

DISSERTATION

Photoinitiatoren für wasserbasierende Dentalformulierungen

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung
des akademischen Grades eines Doktors der technischen Wissenschaften
unter der Leitung von

o. Univ. Prof. Dr. Heinrich Gruber
Institut 163
Institut für Angewandte Synthesechemie

eingereicht an der Technischen Universität Wien
Fakultät für Technische Chemie

von

DI Gerald Ullrich
9725146
Zillingtalerstraße 9, 7035 Steinbrunn

Wien, im Dezember 2005

Herrn o. Univ. Prof. Dr. H. Gruber, möchte ich an dieser Stelle für die Möglichkeit danken, am Institut für angewandte Synthesechemie meine Dissertation durchzuführen.

Herrn Dr. Robert Liska danke ich für die ausgezeichnete Betreuung während meiner Arbeit am Institut, seine Unterstützung und Freundschaft.

Der Firma IVOCLAR-VIVADENT danke ich für ihre finanzielle Unterstützung, die interessante Problemstellung, die engagierten Diskussionsbeiträge und für das ausgezeichnete Feedback.

Mein Dank gilt auch allen meinen Kolleginnen und Kollegen, die mich in meiner Arbeit unterstützt und zu einem angenehmen Arbeitsklima beigetragen haben. Freundschaften sind entstanden, die die Zeit überdauern werden.¹¹⁵

Mein ganz spezieller Dank gilt meinen Eltern Gabriela und Robert, die mir das Chemiestudium ermöglicht und mich immer vorbehaltlos unterstützt haben.

Wahrscheinlich bin ich noch vielen anderen Leuten zu großem Dank verpflichtet, doch möchte ich mich an dieser Stelle besonders bei meiner Freundin Kerstin bedanken, die sich mit dem großen Zeitbedarf den das Verfassen dieser Arbeit benötigte abgefunden hat, und immer für mich da war.

KURZFASSUNG

Es ist bekannt, dass die Photoreaktivität von Campherchinon-Amins systemen, welche üblicherweise als Photoinitiatoren in der Dentaltechnik eingesetzt werden, in wässrig sauren selbstätzenden Dentaladhäsiven auf einen Bruchteil ihrer ursprünglichen Reaktivität abfällt. Im Zuge von reaktionsmechanistischen Untersuchungen wurde das polare Medium Wasser als ausschlaggebender Grund für die niedrige Reaktivität aromatischer Amine gefunden. Bei Photo-DSC Untersuchungen alternativer Cointiatoren erwiesen sich aromatische Thiole, Thioharnstoffe und N-Phenylglycin (NPG) als äußerst reaktiv. Die geringe Lagerstabilität NPG enthaltender Formulierungen wurde durch Synthese und Einsatz von Derivaten mit elektronenziehenden Substituenten in p-Position am Aromaten deutlich verbessert, während die Reaktivität dieser Formulierungen auf hohem Niveau gehalten wurde.

Zusätzlich wurden aufgrund ihrer Absorption im sichtbaren Spektralbereich Titanocene und Bisacylphosphinoxide als Vertreter von Typ I Photoinitiatoren in wässrig saurer Adhäsivformulierung getestet. Aufgrund der viel versprechenden Ergebnisse bezüglich Reaktivität und Lagerstabilität, jedoch geringer Löslichkeit des kommerziell erhältlichen Bisacylphosphinoxides Irgacure 819, wurden neue oligoethylenglycolsubstituierte Derivate synthetisiert und untersucht. Neben guter Löslichkeit und Lagerstabilität der neuen Bisacylphosphinoxide wurde die Reaktivität dieser Verbindungen in wässrig saurer Formulierung signifikant erhöht. Zusätzlich wurde der Einfluss des Substitutionsmusters auf das Polymerisationsverhalten sowohl in polaren und wässrigen Formulierungen als auch in hydrophoben Systemen untersucht.

ABSTRACT

Aromatic amines are known to give very poor performance as cointiators for camphorquinone in the photopolymerization of acidic aqueous dental primer formulations. Photo-DSC investigations using alternative cointiators proved the suitability of aromatic thioles, thioureas and N-Phenylglycine (NPG) derivatives for this purpose. It was demonstrated that the generally poor photoreactivity of aromatic amines such as 4-dimethylaminobenzoate has to be assigned to the presence of water and not to the acidity of the formulation. The poor storage stability of NPG containing formulations was significantly improved by derivatives containing electron withdrawing substituents in the para-position of the aromatic moiety, while keeping the photoreactivity on a very high level.

Additionally commercially available titanocenes and bisacylphosphine oxides were investigated as suitable Type I photoinitiators. Due to the promising results on photoreactivity and storage stability of the commercially available derivative Irgacure 819, new oligo(ethylene glycole) substituted bisacylphosphine oxides were synthesized and investigated. Beside good solubility and significantly increased reactivity in aqueous acidic formulations, sufficient storage stability was found. Additionally, the influence of the type of substitution on the photopolymerization behavior in aqueous, hydrophilic and hydrophobic resins was discussed.

Inhaltsverzeichnis

		Seite	
Einleitung		1	
Problemstellung		18	
Allgemeiner Teil		20	
Experimenteller Teil		108	
		Allg.	Exp.
1.	Stand der Technik	20	
1.1.	Typ II Cointiatoren für Campherchinon	20	
1.2.	Typ I Photoinitiatoren	28	
2.	Typ II Photoinitiatoren	31	108
2.1.	Prüfung alternativer Cointiatoren für Campherchinon	32	
2.2.	Thioharnstoffe und Thiole	35	108
2.2.1.	Aromatische Thiole	37	
2.2.2.	Thioharnstoffderivate	39	108
2.2.2.1.	Synthese von Tetraallylthioharnstoff (1)		108
2.3.	N-Phenylglycine	47	109
2.3.1.	Reaktionsmechanistische Untersuchungen	48	
2.3.1.1.	Variation des Wassergehaltes	48	
2.3.1.2.	Variation des pH-Wertes	51	
2.3.1.3.	Mechanistische Überlegungen zu Typ II Photoinitiatoren	54	
2.3.2.	Synthese von NPG-Derivaten	61	109
2.3.2.1.	p-substituierte NPG Derivate (2-4)	61	109
2.3.2.2.	N,N-Diphenylglycin (6)	61	111
2.3.2.2.1.	Synthese von N,N-Diphenylaminoessigsäurenitril (5)		111
2.3.2.2.2.	Synthese von N,N-Diphenylglycin (6)		112
2.3.2.3.	α -Dimethyl substituierte NPG Derivate (7-10)	63	113
2.3.3.	Untersuchungen zu den p-substituierten NPG Derivaten 2-4 und 6	64	
2.3.4.	Untersuchungen zu den α-Dimethyl-NPG Derivaten 7-10	66	

3.	Typ I Photoinitiatoren	70	117
3.1.	Prüfung ausgewählter Typ I Photoinitiatoren	71	
3.1.1.	Titanocene	71	
3.1.2.	Bisacylphosphinoxide	73	
3.2.	Synthese hydrophiler Bisacylphosphinoxide	76	117
3.2.1.	Synthese der Säurechloride	79	117
3.2.1.1.	Synthese von 2,4,6-Trimethylbenzoesäurechlorid (17)	79	117
3.2.1.2.	Synthese von 4-[2-(2-Methoxy-ethoxy)-ethoxy]-2,6-dimethylbenzoesäure-chlorid (18)	80	118
3.2.1.2.1.	Synthese von 2-Bromo-5-[2-(2-methoxy-ethoxy)-ethoxy]-1,3-dimethylbenzol (19)		118
3.2.1.2.2.	Synthese von 4-[2-(2-Methoxy-ethoxy)-ethoxy]-2,6-dimethyl-benzoesäure (20)		119
3.2.1.2.3.	Synthese von 4-[2-(2-Methoxy-ethoxy)-ethoxy]-2,6-dimethyl-benzoesäurechlorid (18)		121
3.2.1.3.	Synthese von 3-[2-(2-Methoxy-ethoxy)-ethoxymethyl]-2,4,6-trimethyl-benzoyl chlorid (21)	82	122
3.2.1.3.1.	Synthese von 3-Chlormethyl-2,4,6-trimethylbenzoesäure (22)		122
3.2.1.3.2.	Synthese von 3-[2-(2-Methoxy-ethoxy)-ethoxymethyl]-2,4,6-trimethylbenzoesäure (23)		123
3.2.1.3.3.	Synthese von 3-[2-(2-Methoxy-ethoxy)-ethoxymethyl]-2,4,6-trimethylbenzoesäure chlorid (21)		125
3.2.1.4.	Synthese von 3-(2-Allyloxy-ethoxymethyl)-2,4,6-trimethylbenzoesäurechlorid (25)	84	126
3.2.1.4.1.	Synthese von 3-(2-Allyloxy-ethoxymethyl)-2,4,6-trimethyl-benzoesäure (26)		126
3.2.1.4.2.	Synthese von 3-(2-Allyloxy-ethoxymethyl)-2,4,6-trimethyl-benzoesäurechlorid (25)		127
3.2.2.	Synthese der Phosphine	85	129
3.2.2.1.	Synthese von 4-Methoxy-P,P-dichlorphenylphosphin (27)	85	129
3.2.2.2.	Versuche zur Synthese von 4-[2-(2-Methoxy-ethoxy)-ethoxy]-P,P-dichlor phenylphosphin (28)	86	130
3.2.2.2.1.	Synthese von [2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]-benzol (29)		130
3.2.2.2.2.	Synthese von 1-Brom-4-[2-(2-methoxy-ethoxy)-ethoxy]-benzol (30)		131
3.2.2.3.	Synthese von 4-[2-(2-Methoxy-ethoxy)-ethoxy]-phenylphosphin (31)	89	132
3.2.2.3.1.	Synthese von {4-[2-(2-Methoxy-ethoxy)-ethoxy]-phenyl}-phosphonsäure-diethyl-ester (32)		132

3.2.2.3.2.	Synthese von 4-[2-(2-Methoxy-ethoxy)-ethoxy]-phenyl-phosphin (31)		134
3.2.2.4.	Synthese von Dilithiumphenylphosphin (33)	91	135
3.2.3.	Kopplungen zu hydrophilen Bisacylphosphinoxiden 11-16	91	136
3.2.3.1.	Synthese von Bis-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphin-oxid (BAPO)		136
3.2.3.2.	Synthese von Bis-{4-[2-(2-methoxy-ethoxy)-ethoxy]-2,6-dimethyl-benzoyl}-phenylphosphinoxid (12)		137
3.2.3.3.	Synthese von Bis-{3-[2-(2-methoxy-ethoxy)-ethoxymethyl]-2,4,6-trimethyl-benzoyl}-phenylphosphinoxid (13)		139
3.2.3.4.	Synthese von Bis-[3-(2-Allyloxy-ethoxymethyl)-2,4,6-trimethylbenzoyl]-phenylphosphinoxid (16)		141
3.2.3.5.	Synthese von Bis-(2,4,6-trimethyl-benzoyl)-4-methoxy-phenylphosphinoxid (15)		143
3.2.3.6.	Synthese von Bis-(2,4,6-trimethyl-benzoyl)-4-[2-(2-Methoxy-ethoxy)-ethoxy]-phenylphosphinoxid (11)		145
3.2.3.7.	Synthese von Bis-{3-[2-(2-methoxy-ethoxy)-ethoxymethyl]-2,4,6-trimethyl-benzoyl}-4-[2-(2-Methoxy-ethoxy)-ethoxy]-phenylphosphinoxid (14)		147
3.3.	Prüfung der neuen Bisacylphosphinoxide	97	
3.3.1.	Löslichkeit	97	
3.3.2.	UV-VIS Spektroskopie	98	
3.3.3.	Photo-DSC	100	
3.3.4.	Lagerstabilitätsuntersuchungen	105	
4.	Prüfungsmethoden	107	149
4.1.	UV-Vis Spektroskopie		149
4.2.	Photo- DSC		151
4.3.	Löslichkeitsuntersuchungen		155
4.4.	Lagerstabilitätsuntersuchungen		156
	Material, Geräte, Analysen		158
	Zusammenfassung		161
	Abkürzungen		167
	Literaturverzeichnis		169

Einleitung

Bis Anfang der neunziger Jahre war es selbstverständlich, dass eine Zahnfüllung mit Amalgam gelegt wurde. Es war bekannt, dass diese Füllungen Quecksilber enthalten, welches jedoch darin so fest gebunden ist, dass man eine Freisetzung des Quecksilbers lange Zeit nicht analytisch nachweisen konnte. Erst die Einführung moderner Geräte zur Spurenanalytik ermöglichte, die aus den Füllungen freigesetzten Quecksilbermengen analytisch zu erfassen. Da die Giftigkeit von Quecksilber bekannt war, breitete sich wachsende Besorgnis um die Unbedenklichkeit dieser Füllungen aus. Aus diesem und auch aus ästhetischen Gründen bevorzugten viele Patienten andere Füllungsmaterialien für ihre Zähne.

Setzt man sich mit der Frage nach einem idealen Füllungswerkstoff zur Reparatur zerstörter Zahnhartsubstanz auseinander, so ist es sinnvoll zunächst die Eigenschaften der natürlichen Zahnhartsubstanz¹ zu betrachten (Abbildung 1).

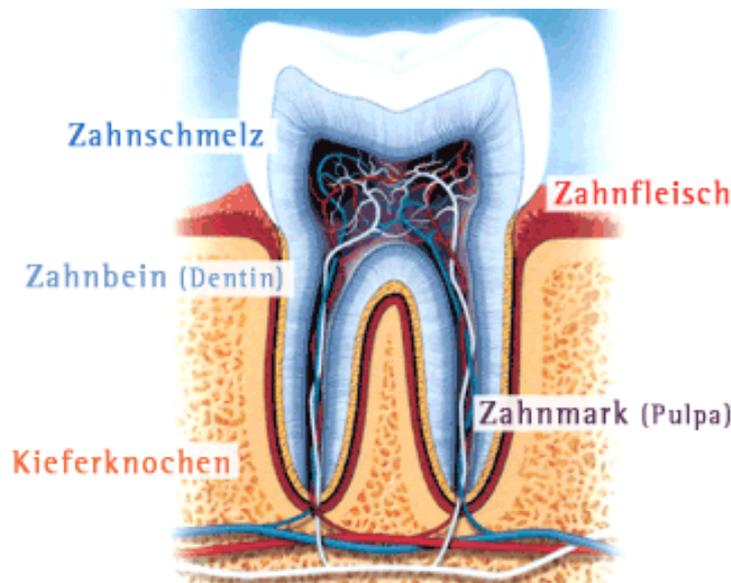


Abbildung 1: Aufbau eines Zahnes

Zahnschmelz besteht aus fast 100% anorganischem Material: Hydroxylapatitkristalle, (basisches Calciumphosphat) über Kollagenfasern miteinander verklebt. Daraus folgt zwar eine hohe mechanische Festigkeit, jedoch haben die Calciumphosphatkristalle

nur eine relativ geringe Säurestabilität. Das Dentin besteht im Wesentlichen aus den gleichen Bausteinen wie der Zahnschmelz. Anatomisch unterscheidet sich das Dentin vom Schmelz nur durch das Vorhandensein winziger Kanälchen die mit Dentinflüssigkeit gefüllt sind. (Abbildung 2)

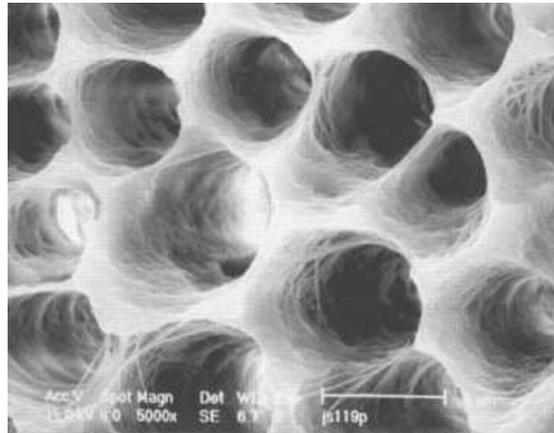


Abbildung 2: Dentinkanälchen, aufgenommen mittels Elektronenmikroskop

Das Füllmaterial sollte die natürliche Zahnhartsubstanz möglichst gleichwertig ersetzen können, darüber hinaus möglichst viele der folgenden Eigenschaften aufweisen:¹

- Geringe Säurelöslichkeit
- Ausreichende Festigkeit, um den Kaukräften lange Zeit Widerstand leisten zu können
- Abriebfestigkeit, damit die äußere Form der Füllung nicht verloren geht
- Die Kavität randspaltfrei füllen, damit keine Bakterien eindringen und Sekundär-Karies hervorrufen
- Zahnfarben, damit die Füllung optisch nicht von der restlichen Zahnschmelz zu unterscheiden ist
- Leichte und schnelle Verarbeitbarkeit
- Ausreichende Bioverträglichkeit
- Bei Raumtemperatur plastisch verformbar und im Mund aushärtbar
- Geringer Preis

Genau die Tatsachen, dass Amalgamfüllungen nicht zahnfarben sind, dadurch unästhetisch wirken und dass sie wie bereits oben erwähnt in ihrer Bioverträglichkeit umstritten sind, haben die dentaltechnische Forschung dazu bewegt, neue Füllmaterialien zu entwickeln:

Ormocere:

Ormocere sind eine der neuesten Entwicklungen auf dem Gebiet der zahnärztlichen Füllwerkstoffe auf Polymerbasis.² Bei Ormoceren handelt es sich um einen Verwandten des Silikons. Die Matrix wird durch Hydrolyse und Kondensation von Silanen gewonnen. Es entsteht ein räumlich verzweigtes Si-O-Netzwerk mit einer organischen Gruppe pro Si-Atom ($\text{RSiO}_{1,5}$). Durch Verwendung von polymerisierbaren Funktionalitäten als „organische Gruppe“ wie z.B.: Methacrylatgruppen, lässt sich die entstandene Substanz wie ein normales Monomer polymerisieren. Vorteile der Ormocere (Abbildung 3) sind geringe Polymerisationsschrumpfung, gute Abriebfestigkeit sowie eine geringe Löslichkeit von Restmonomeren.

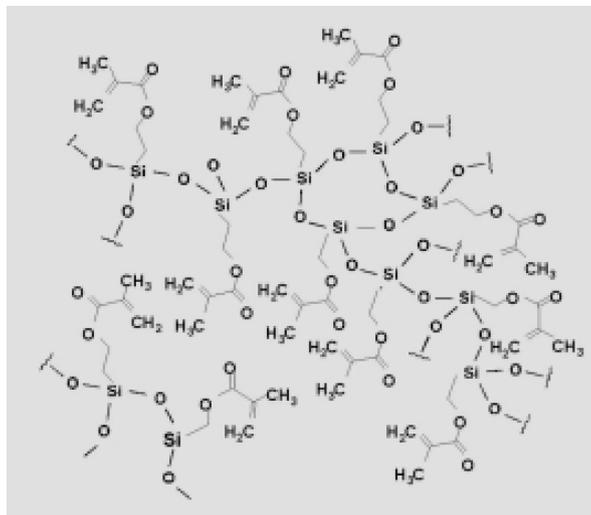


Abbildung 3: Schematische Darstellung eines Ormocer-Monomers

Glasionomerzemente:

Die Ausgangsbestandteile einer Füllung aus Glasionomerzement sind eine wässrige Lösung von organischen Säuren (haupts. Polyacrylsäure) und ein fluoridhaltiges Aluminiumsilikatglas, welches im Sauren mehrwertige Ionen abgibt. Durch Reaktion

dieser Ionen mit den Säuregruppen entsteht ein ionisches Netzwerk, in das die Glaspartikel und auch die Apatitkristalle der angrenzenden Zahnhartsubstanz eingebaut werden. Die freiwerdenden Fluoridionen lagern sich auch in die umliegende Zahnhartsubstanz ein und bewirken somit eine Erhöhung ihrer Kariesresistenz. Nachteile der Glasionomerzemente sind Feuchtigkeitsempfindlichkeit, eine niedrige Festigkeit und niedrigere Lebensdauer im Vergleich zu den anderen Füllwerkstoffen.

Polymermodifizierte Glasionomerzemente:

Um die Empfindlichkeit gegen zuviel oder zuwenig Feuchtigkeit eines Glasionomerzementes zu vermindern, wird dem Zement ein Monomer zugesetzt, das in einer radikalischen Reaktion polymerisiert werden kann. Das auf diese Art gebildete Polymernetzwerk entsteht schneller als das des Glasionomermaterials. Vorteile sind eine raschere und effizientere Härtung, Nachteile eine erhöhte Schrumpfung des Materials bei der Härtung.

Compomere:

Eine neuere Variante der polymermodifizierten Glasionomerzemente sind Compomere. Die Paste enthält zum Unterschied zu den Glasionomerzementen kein Wasser. Erst nach der Polymerisation diffundiert Wasser aus der Mundhöhle in das Compomer und startet die Glasionomerreaktion. Vorteile gegenüber herkömmlichen Glasionomerzementen sind eine erhöhte Festigkeit und längere Lebensdauer.

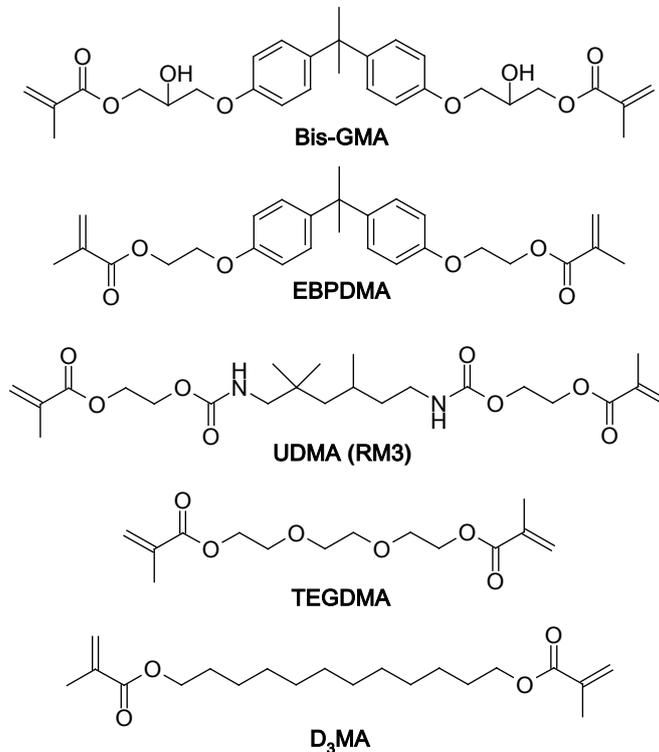
Neben Ormoceren, Glasionomerzementen, polymermodifizierten Glasionomerzementen und Compomeren sind **Composites** die am häufigsten eingesetzten Füllmaterialien.

Dental-Composite sind Verbundwerkstoffe bestehend aus einer flüssigen organischen Phase (Matrix) und anorganischen Füllstoffen.

Die organische Matrix basiert im Allgemeinen auf Methacrylaten,³ wobei Bis-GMA (Bisphenol A - diglycidylmethacrylat), ethoxyliertes Bis-GMA (EBPDMA),

Urethandimethacrylat (UDMA), Dodecandioldimethacrylat (D₃MA) und Triethylenglycoldimethacrylat (TEGDMA) die wichtigsten Vertreter sind:

Matrix:



Durch radikalische Polymerisation wird ein dreidimensionales Netzwerk aufgebaut. Die Auswahl der Monomere beeinflusst stark die Reaktivität, Viskosität, und Schrumpfung, ebenso wie die mechanischen Eigenschaften, Wasseraufnahme, und Quellverhalten des gehärteten Polymers.

Das anorganische Füllmaterial kann eingeteilt werden in Macro- oder Minifiller auf Basis von gemahlenem Glas, Microfiller auf Basis von hochdisperssem SiO₂, aber auch Hybridmaterialien.

Der Wunsch nach besserer Haftung der hydrophoben Dentalcomposites an der hydrophilen hauptsächlich anorganischen Zahnhartsubstanz bewegte die Forschung dazu Adhäsive zu entwickeln die eine starke Verbindung zwischen Zahn und Füllung bewerkstelligen sollten.

In herkömmlichen Adhäsivsystemen wurde bis vor kurzer Zeit, um zusätzlich auch eine physikalische Verankerung zu schaffen durch Auftragen von 30-40%iger Phosphorsäure die Oberfläche aufgeraut und dadurch besser benetzbar gemacht. Danach wurde sie mit einem dünnflüssigen ungefüllten Monomergemisch, dem Primer, bestrichen. Die Primermonomere gelangten in die Mikroretentionen und verankerten sich dort, wo sie gemeinsam mit dem Composite auspolymerisiert wurden.

Der Primer enthielt Monomere mit zwei funktionellen Gruppen: einer Methacrylatgruppe (Verbindung zum Kunststoff) und einer reaktiven Gruppe, die eine chemische Bindung mit dem Dentin eingeht (Abbildung 4). Das Dentinkollagen enthält funktionelle Gruppen wie Hydroxygruppen (-OH), Carboxylgruppen (-COOH), Amingruppen (-NH₂) Amidgruppen (-CONH₂) und Calciumionen (Ca²⁺). Reaktive Gruppen der Primermonomere sind z.B. Carbonsäuren, Säurechloride, Carboxylsäureanhydride, Isocyanate, Aldehyde und Ketone.

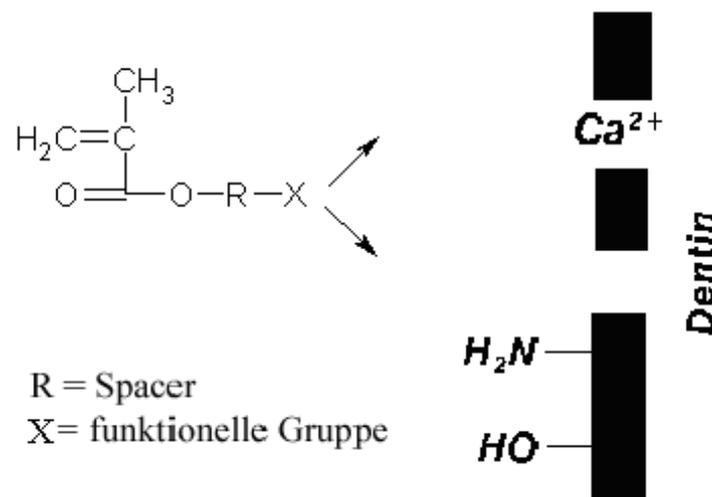


Abbildung 4: Primer-Monomer mit zwei funktionellen Gruppen

Zu den neueren Entwicklungen auf dem Gebiet der Adhäsivtechnik zählen selbstständige Adhäsive. Als Monomere für derartige Primerformulierungen⁴ werden neben Vernetzern unter anderem polymerisierbare Phosphorsäure- bzw. Phosphonsäurederivate (10-Methacryloyloxydecyl dihydrogen phosphat bzw.

Methacryloyloxyethyl phenyl hydrogen phosphonat) eingesetzt, welche über starke ionische Wechselwirkungen an die Zahnhartsubstanz gebunden werden und die Verbindung zum Compositematerial herstellen.⁵ So wird eine gute Affinität zur hydrophilen Zahnhartsubstanzoberfläche und zum hydrophoben Compositematerial erreicht.

Als vernetzende Monomere werden unter anderem Bisphenol-A glycidyl methacrylat (Bis-GMA), Glycerol dimethacrylat (GDMA) und Triethylenglycoldimethacrylat (TEGDMA) eingesetzt, um einerseits die Polymerisationsreaktivität und andererseits die mechanischen Eigenschaften der Adhäsivschicht zu verbessern.

Um höchste Kompatibilität zur Zahnschicht zu gewährleisten aber auch aus Biokompatibilitätsgründen wird für selbstätzende Enamel-Dentin Adhäsive in erster Linie Wasser als Lösungsmittel verwendet. In Abbildung 5 ist die Zusammensetzung einer typischen selbstätzenden Adhäsivformulierung dargestellt.

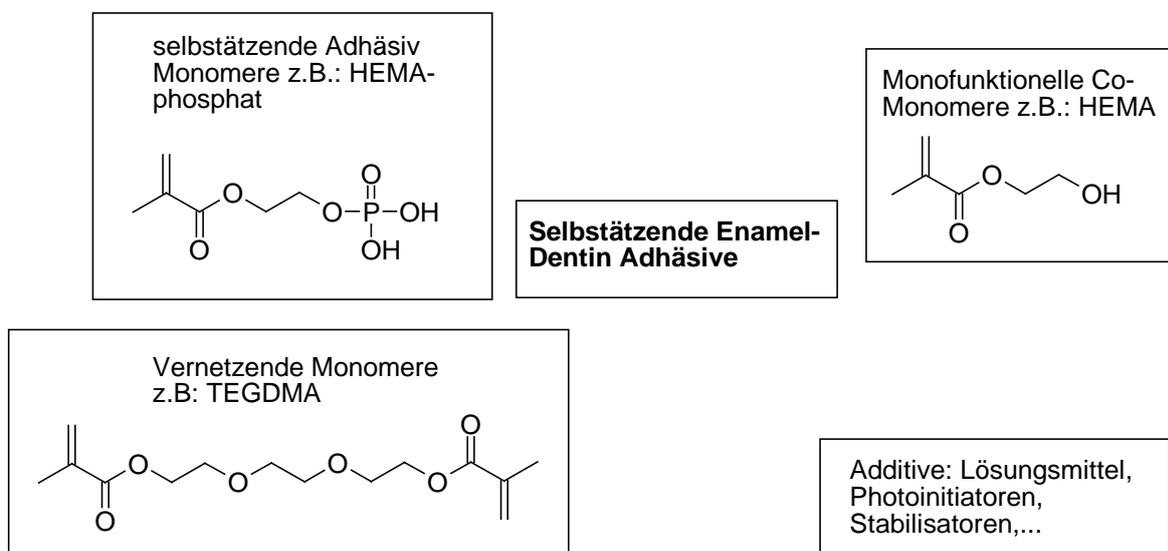


Abbildung 5: Aktueller Aufbau eines selbstätzenden Adhäsivs

Um die Applikation dieser Formulierungen für den Anwender (Zahnarzt) so einfach wie möglich zu gestalten, werden die oft mehrkomponentigen Formulierungen immer häufiger durch sogenannte „Einflaschenadhäsive“ ersetzt, wodurch allerdings im

Bereich der Haltbarkeit und Lagerstabilität dieser Formulierungen neue Probleme entstehen.

Im Falle von sogenannten „Einflaschenadhäsiven“ kommt es durch den Einsatz wässrig saurer Komponenten zu hydrolytischen Abbaureaktionen der üblicherweise eingesetzten Monomere. Vor allem Esterfunktionalitäten in den Monomeren werden gespalten und die Formulierungen in ihren Grundeigenschaften dramatisch verändert. Aus diesem Grund wurden neue Monomere entwickelt, welche ausreichende hydrolytische Stabilität unter wässrig sauren Bedingungen aufweisen.^{6,7} Hierzu kommen Phosphonsäurederivate wie Ethyl-2-[4-(dihydroxyphosphoryl)-2-oxabutyl]acrylat (EAEPA) und 2,4,6-Trimethylphenyl 2-[4-(dihydroxyphosphoryl)-2-oxabutyl]acrylat (MAEPA) zum Einsatz, wobei MAEPA aufgrund seiner sterischen Eigenschaften die größere Hydrolysestabilität aufweist. (Abbildung 6)

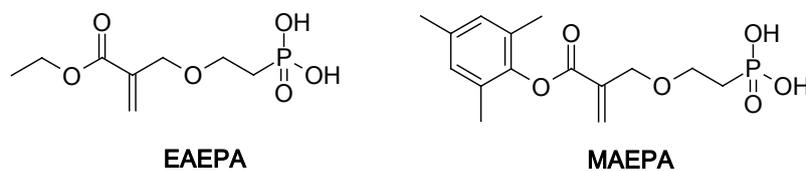


Abbildung 6: Hydrolysestabile Phosphonsäuren

Als neue hydrolysestabile Vernetzer wurden anstatt der herkömmlichen Methacrylsäureester spezielle Bisacrylamide wie N,N'-Dimethyl-1,2-bis(acrylamido)hexan (DMBAAH), N,N'-Dimethyl-1,2-bis(acrylamido)propan (DMBAAP) und N,N'-Diethyl-1,2-bis(acrylamido)propan (DEBAAP) synthetisiert. (Abbildung 7) Neben ihrer außerordentlich hohen Hydrolysestabilität besitzen diese auch ausgezeichnete Bioverträglichkeit.

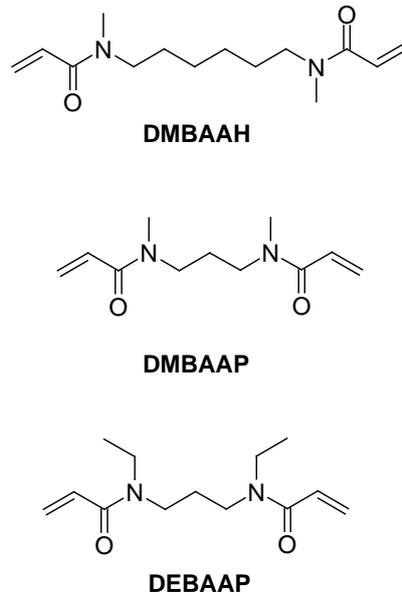


Abbildung 7: Hydrolysestabile Bisacrylamide

Als Lösungsmittel kommt wie in den oben beschriebenen herkömmlichen Adhäsivformulierungen hauptsächlich Wasser zum Einsatz, wobei dessen Gehalt in den Formulierungen bis zu 40 % ausmacht.

Zur Polymerisation der Dentalkomposite und auch der selbstätzenden Adhäsive werden heute vorwiegend lichthärtende Systeme verwendet.

Der Photoinitiator, als *UV bzw. VIS -aktive Komponente* eine wichtige Schlüsselverbindung solcher Formulierungen, wandelt die aufgenommene Strahlungsenergie in chemische Energie um und löst durch Radikalbildung die Polymerisation aus. In der für Zahnfüllungen eingesetzten Matrix werden durchschnittlich etwa 0.5 – 2.5 Gewichtsprozent an Photoinitiatoren eingesetzt.⁸

Grundsätzlich unterscheidet man bei Photoinitiatoren monomolekulare Spalter (Typ I) und bimolekulare Typen (Typ II).⁹

Bei Typ I Photoinitiatoren erfolgt meist direkt neben einer aromatischen Carbonylgruppe eine homolytische Bindungsspaltung, sodass ein Arylcarbonylradikal die Polymerisation startet. Die wichtigsten Vertreter dieser Gruppe (Abbildung 8)¹⁰

sind Benzoinether (I), Dialkoxyacetophenone (II), Hydroxyalkylphenone (III), Benzoylphosphinoxide (IV), und Morpholinoketone (V).

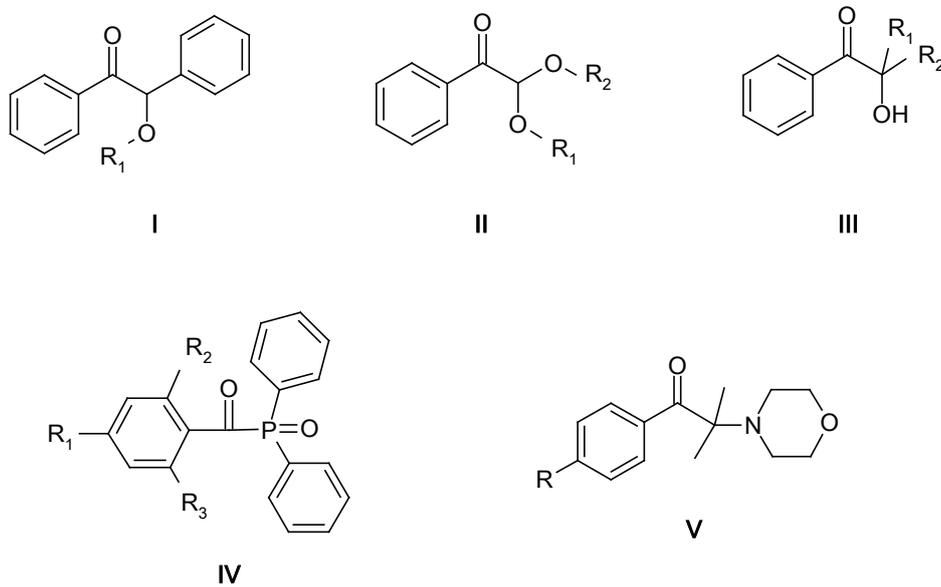


Abbildung 8: Typ I Photoinitiatoren

Für den Einsatz in der Dentaltechnik sind aufgrund ihrer auch im sichtbaren Bereich des Lichts liegenden Absorption vor allem Bisacylphosphinoxide und Titanocene von Bedeutung. Einen ausgezeichneten aktuellen Überblick über Photoinitiatoren im sichtbaren Bereich gibt J. F. Rabek.¹¹

Abbildung 9 zeigt das typische Zerfallsschema des Bisacylphosphinoydes Irgacure 819 (BAPO).

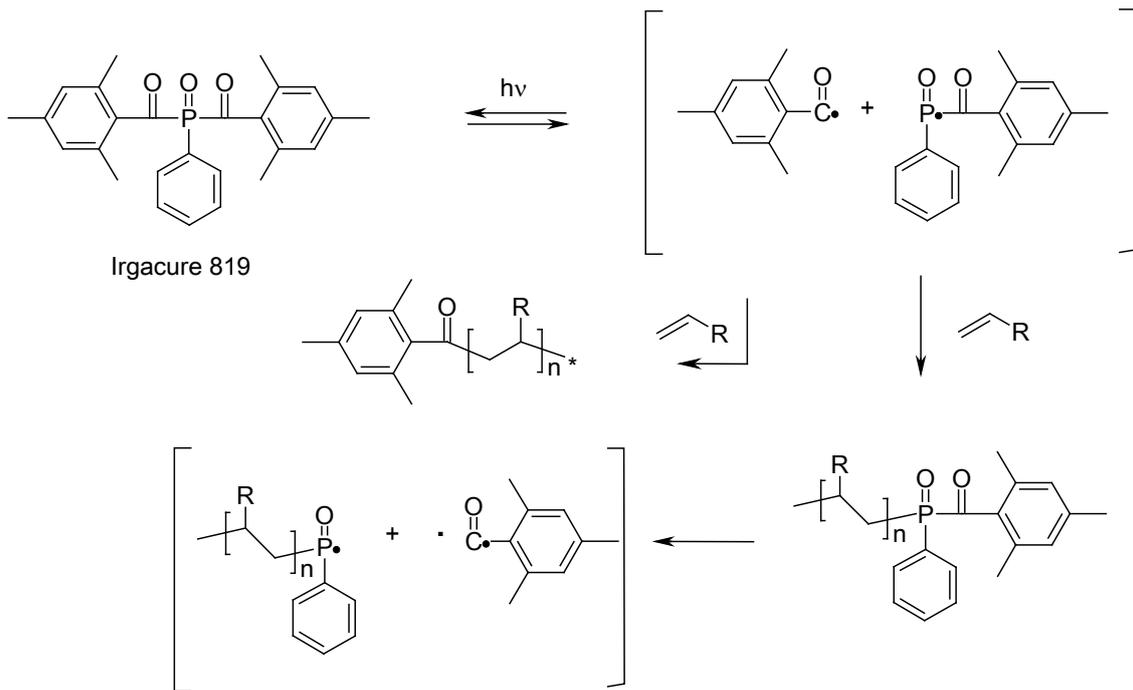


Abbildung 9: Reaktionsschema für die Initiierung der Photopolymerisation mit Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phenylphosphinoxid (Irgacure 819)

Wie in Abbildung 9 zu sehen ist, zerfallen Bisacylphosphinoxide in zwei Stufen, wobei pro Initiatormolekül vier Radikale generiert werden, die jeweils mit Monomeren reagieren können. Aufgrund dieses Mechanismus sind BAPO-Initiatoren äußerst effizient.¹²

Titanocene reagieren durch Spaltung der Ti-Ar Bindung unter Ausbildung äußerst reaktiver Titanyl- bzw. Phenylradikale. Abbildung 10 zeigt die photochemische Spaltung eines Titanocens.

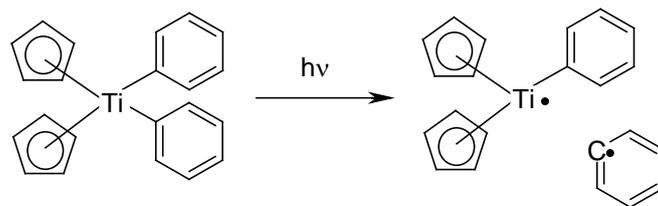


Abbildung 10: Photochemische Spaltung eines Titanocens

Unsubstituierte Acyl- und Bisacylphosphinoxide aber auch Titanocene weisen eine deutliche Instabilität in polaren Medien auf, jedoch sind für beide Substanzgruppen bereits geeignet modifizierte hydrolysestabile Formen kommerziell erhältlich. Im Falle der Acyl- und Bisacylphosphinoxide wurde Hydrolysestabilität durch eine sterische Abschirmung der labilen PO-CO Bindung erreicht, bei Titanocenen durch Einführung von Fluor-Substituenten.¹³ (Abbildung 11)

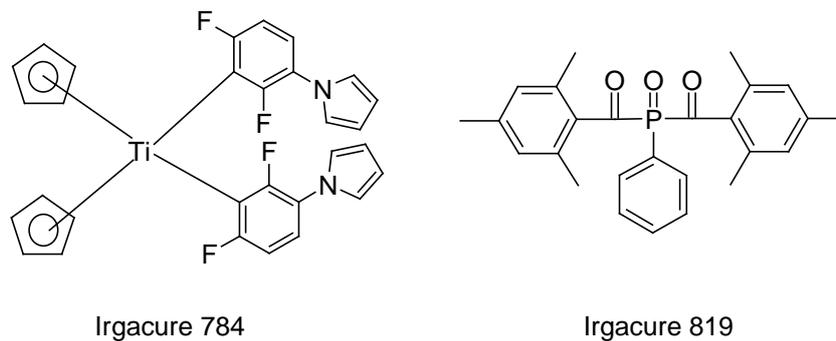


Abbildung 11: Kommerzielle Typ I Photoinitiatoren

Photoinitiatoren, die durch Elektron-Protontransferreaktion oder direkte Wasserstoffabstraktion Radikale bilden, gehören zum Typ II, da sie bimolekular reagieren. Hierfür wird Wasserstoff auf das energetisch angeregte Keton übertragen. Die entsprechenden Photoinitiatoren sind in Abbildung 12 dargestellt, z.B. Benzophenon (VIII), Campherchinon (CQ) Thioxanthon (IX), Antrachinon (X), Xanthone (XI), Benzile (XIV) und Ketocoumarine (XV).

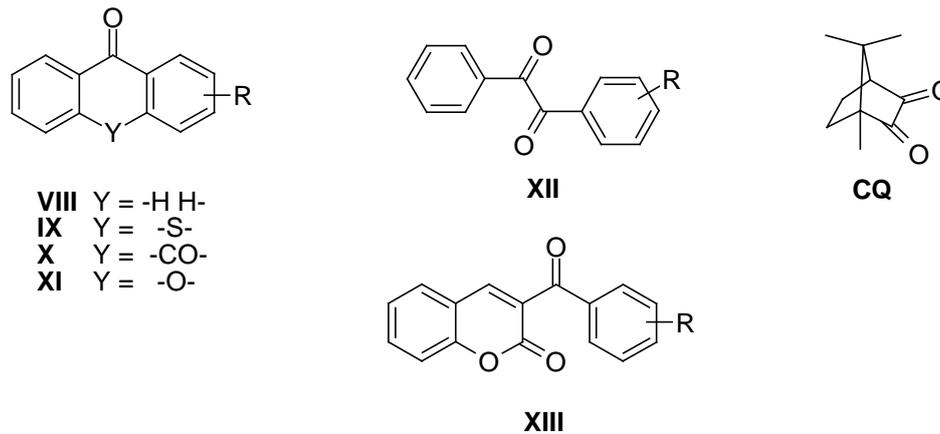


Abbildung 12: Typ II Photoinitiatoren

Im Falle von Elektron-Protontransferreaktionen dienen als Elektronendonoren Amine oder Schwefelverbindungen aber auch Alkohole und Ether, die ein Elektron unter Bildung von 2 Radikationen an den Photoinitiator abgeben können und in einem 2. Schritt durch Protonentransfer Radikale ergeben. Abbildung 13 zeigt diesen Mechanismus anhand des Systems von Campherchinon – N,N-Dimethylaminobenzoessäureethylester, welches in Composite-Zahnfüllungen hauptsächlich als Initiatorsystem eingesetzt wird. Die Initiierung der Polymerisation erfolgt ausschließlich über das Amin basierende Radikal.

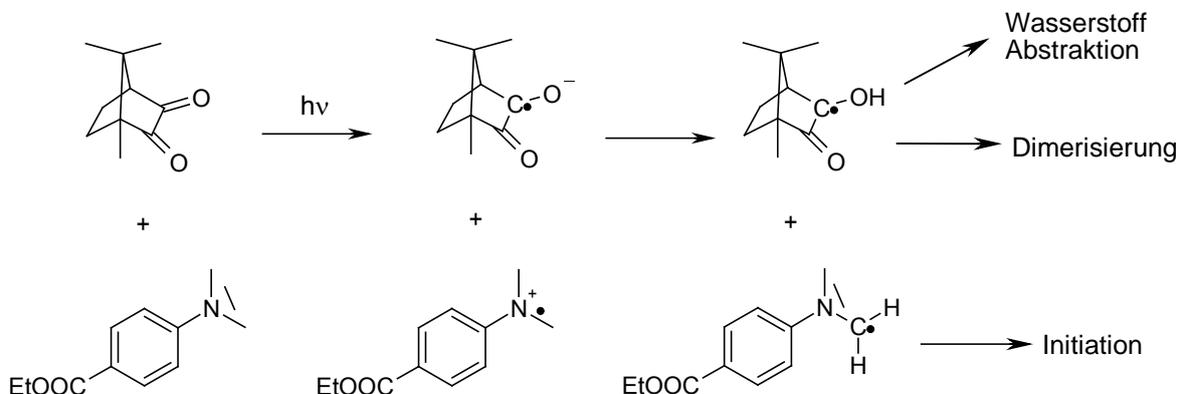


Abbildung 13: Elektronenübertragung und Protonentransfer von N,N-Dimethylaminobenzoessäureethylester auf Campherchinon

Wie oben beschrieben besteht für Typ II Photoinitiatoren allerdings auch die Möglichkeit über direkte Wasserstoffabstraktion (meist C-H neben Heteroatomen wie N, S, O), entweder von einem bestimmten Coinitiator aber auch vom Monomer oder der wachsenden Polymerkette, Radikale zu generieren. Abbildung 14 zeigt diesen Mechanismus einer direkten H-Abstraktion durch Campherchinon.

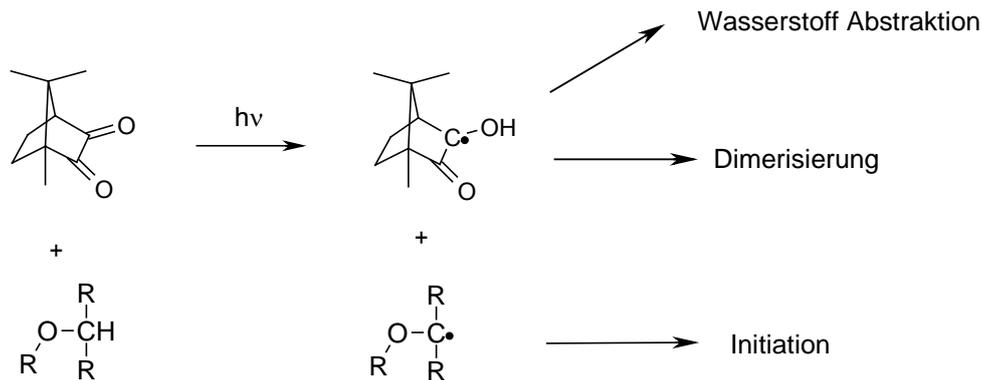


Abbildung 14: Direkte Wasserstoffabstraktion geeigneter Wasserstoffe durch Campherchinon

Aufgrund der Absorption im sichtbaren Lichtbereich und der geringen Toxizität stellen Typ II Photoinitiatoren mit Campherchinon die große Mehrheit im Einsatzgebiet der Dentaltechnik.

Als Coinitiatoren werden üblicherweise tertiäre Amine eingesetzt. Daneben sind aber noch zahlreiche weitere Verbindungen wie Ether, Thioether, Thiole, Harnstoffe, Thioharnstoffe, Phosphine, Phosphite, Sulfinsäuren, Sulfinsäureester, Sulfone, Barbitursäurederivate, 1,3-Diketone u.v.m bekannt.^{14,15}

Photoinitiatoren in selbstätzenden Adhäsiven

Beim Einsatz in selbstätzenden wässrigen Enamel-Dentinadhäsiven werden einige Anforderungen an den Photoinitiator gestellt.

- **Löslichkeit und Kompatibilität** sowohl im wässrigen System als auch in der Formulierung nach Entfernung des Wassers
- **Hydrolyse und Lagerstabilität**
- **hohe Reaktivität**
- **Absorption im sichtbaren Bereich** des UV-VIS Spektrums
- geringe Flüchtigkeit
- Geringe Toxizität

Nachteile von Typ II Photoinitiatoren

Typ II Photoinitiatoren sind aufgrund ihrer Bimolekularität besonders durch das umgebende Medium beeinflusst, was sich bei ihrem Einsatz in wässrigem und saurem Medium stark auswirken kann.

So ist bekannt, dass CQ-Aminsysteme in saurer wässriger Formulierung, wie es bei selbstätzenden Enamel-Dentinadhäsiven der Fall ist, eine stark reduzierte Reaktivität aufweisen. In der Literatur wird dies durch eine Protonierung desamins in saurem Medium erklärt,¹⁶ was einerseits zu verringerter Reaktivität und andererseits oftmals zu frühzeitiger Gelierung der Formulierung führt. Ausserdem könnte dieser Reaktivitätsverlust durch den Lösungsmittel Käfig Effekt hervorgerufen werden, wobei gerade in wässrigem Milieu Elektron-Protontransfersysteme (CQ/DMAB) durch ihre geladenen Zwischenstufen besonders beeinflusst werden. Die intermediär gebildeten Radikationen können durch das umliegende Wasser in der Formulierung gut solvatisiert werden, wodurch der für die Bildung der initiiierenden Aminradikale notwendige Protonentransfer unterdrückt wird. (Abbildung 15)

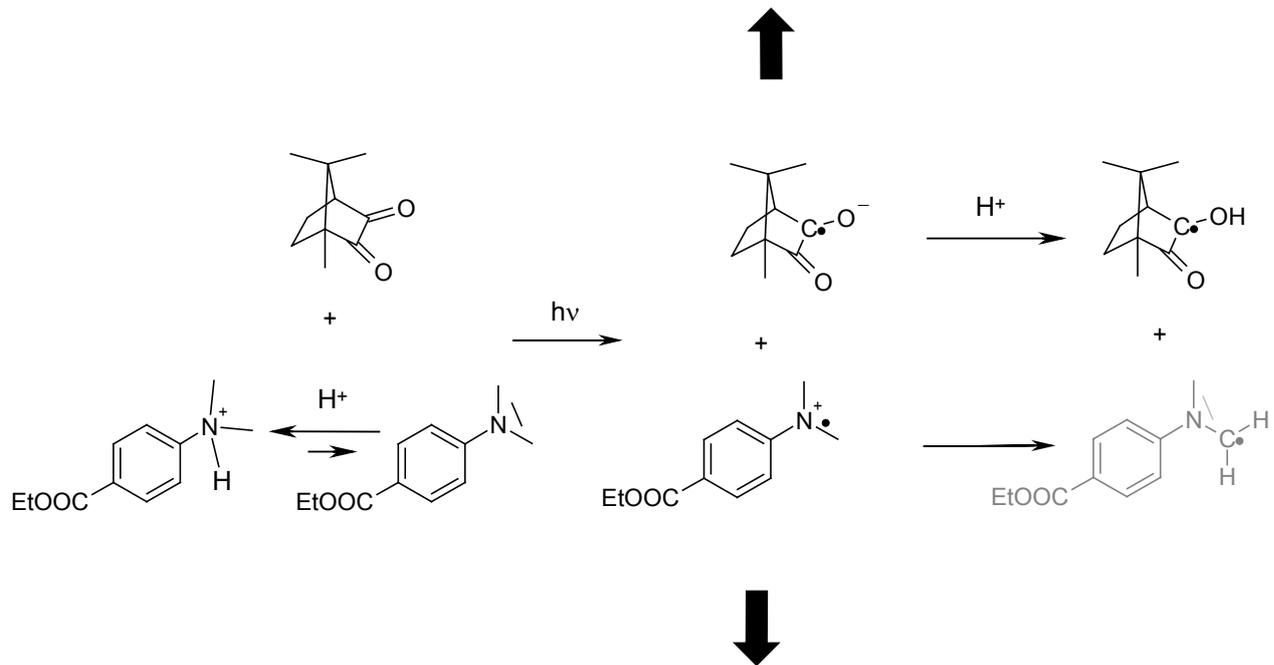


Abbildung 15: Protonierung des Amins in saurem Medium und Solvatisierung der geladenen Zwischenstufen

Versuche durch Anpassung der Aminkonzentration die geringe Reaktivität dieser Systeme zu verbessern wurden bereits beschrieben, wobei aber nur wenig zufrieden stellende Ergebnisse erhalten wurden.

Nachteile von Typ I Photoinitiatoren

Bereits in sauren wässrigen Dental-Adhäsiven eingesetzte Typ I Photoinitiatoren wie z.B.: Acylphosphonate und Acylphosphinoxide besitzen neben ihrer bekannten geringen Hydrolysestabilität nur geringe Absorption im sichtbaren Bereich des Lichts, was sie für den Einsatz in Kombination mit üblichen Dental-LED-Polymerisationslampen weniger geeignet macht.¹⁷

Beim Einsatz von Bisacylphosphinoxiden und Titanocenen, deren Absorption weiter in den sichtbaren Spektralbereich fällt, ist aufgrund ihrer äußerst apolaren Eigenschaften mit Löslichkeitsproblemen in den wässrigen Adhäsiv-Formulierungen zu rechnen. Zusätzlich sind für diese Substanzen keinerlei Daten vorhanden die einen Einsatz in wässrig saurem Medium beschreiben. Hydrolytische Abbaureaktionen wären gerade in diesem Einsatzgebiet zu erwarten.

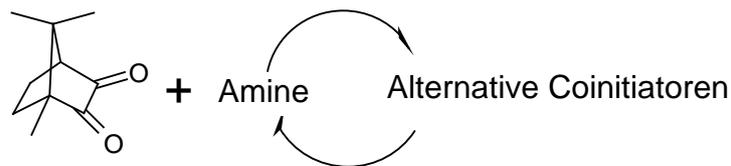
Aufgrund der geringen Reaktivität von bimolekularen Typ II CQ-Amin Photoinitiatorsystemen und der geringen Löslichkeit bzw. Stabilität geeigneter Typ I Photoinitiatoren ist es bisher noch nicht gelungen effiziente Photopolymerisation von sauren wässrigen Adhäsiven zu erreichen.

Problemstellung

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Synthese und Prüfung von neuen Photoinitiatorsystemen für wässrige selbstätzende Dentalformulierungen.

Es ist bekannt, dass die Photoreaktivität von Campherchinon-Aminsystemen, welche üblicherweise als Photoinitiatoren in der Dentaltechnik eingesetzt werden, in wässrig sauren selbstätzenden Dentaladhäsiven auf einen Bruchteil ihrer ursprünglichen Reaktivität abfällt.

Aus diesem Grund sollten alternative Cointiatoren zu tertiären Aminen gefunden werden.



Weiters sollte durch geeignete Modifikation reaktiver Cointiatoren sowohl deren Lagerstabilität als auch Reaktivität optimiert werden.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung von monomolekularen Typ I Photoinitiatoren auf Basis von Bisacylphosphinoxiden und Titanocenen hinsichtlich auf ihren Einsatz in sauren wässrigen Adhäsivformulierungen. Die zu erwartende schlechte Löslichkeit dieser Substanzen in wässrigem Medium sollte durch Synthese geeigneter hydrophil modifizierter Derivate verbessert werden.

Die Eignung der Photoinitiatoren für den Einsatz in wässrig sauren Dentaladhäsiven sollte nach folgenden Kriterien überprüft werden.

- UV-VIS Absorption
- Löslichkeit
- Reaktivität
- Lagerstabilität

Allgemeiner Teil

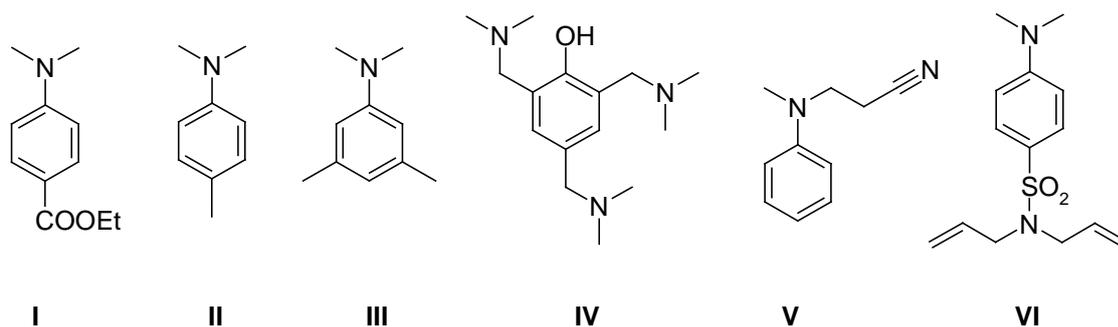
1. Stand der Technik

Zur Darstellung eines genauen Überblickes über die in der Dentaltechnik zum Einsatz kommenden Photoinitiatoren wird im Folgenden auf die verschiedenen Cointiatoren für Campherchinon (CQ) und auf den Einsatz von Bisacylphosphinoxiden und Titanocenen eingegangen. Besonderes Augenmerk liegt dabei auf deren Verwendung in sauren und wässrigen Systemen.

1.1. Typ II Cointiatoren für Campherchinon

Tertiäre Amine

Die am häufigsten eingesetzten Cointiatoren für CQ stellen sicher aromatische Amine dar. Einen Vergleich der Reaktivität üblicherweise eingesetzter Amincointiatoren in einem Dental-Harzsystem aus Bis-GMA und Triethylenglycoldimethacrylat mit Campherchinon als Initiator gibt R.E. Kerby.¹⁸ Weitere in der Literatur häufig beschriebene aromatische Amine sind in Abbildung 16 dargestellt.

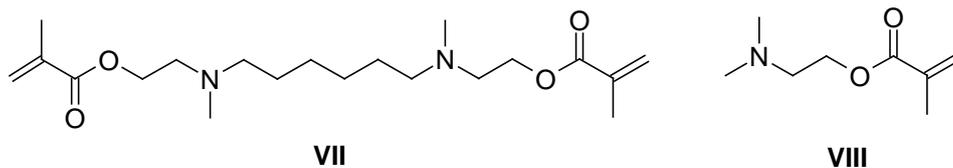


- I:** 4-Dimethylaminobenzoesäureethylester (DMAB)^{19,20,21,22,23,24,25}
II: N,N-Dimethyl-p-toluidin^{21,26,27} **III:** N,N,3,5-Tetramethylanilin²⁶
IV: 2,4,6-Tris(dimethylaminomethyl)phenol **V:** N,N-(Cyanoethyl)-methylanilin
VI: Dimethylaminobenzolsulfonsäurediallylamid^{28,29}

Abbildung 16: Cointiatoren auf Basis tert. Amine

4-Dimethylaminobenzoessäureethylester (DMAB) ist sicher der am häufigsten eingesetzte Cointiator für CQ, er ersetzte die früher oft in Kombination eingesetzten Amine II und III. IV wurde aufgrund seiner besonderen Struktur als Cointiator für CQ eingesetzt um hochvernetzte Polymere mit geringer Schrumpfung zu erhalten. V wurde in Kombination mit einer PI-Mischung aus Phenylpropandion und CQ eingesetzt, wobei durch die Kombination der beiden Typ II Photoinitiatoren bessere Farbeigenschaften der gehärteten Formulierungen erhalten wurden. Dimethylaminobenzolsulfonamide, insbesondere das Diallylamid VI, wurden als Cointiatoren für CQ beschrieben, die sich neben ihrer eigentlichen Funktion als Cointiator zusätzlich adhäsionsverbessernd auf das Gesamtsystem auswirken.

Um die Migrationsstabilität des Cointiators in der Dentalmatrix zu verbessern, wurden verschiedene polymerisierbare Amine synthetisiert. (Abbildung 17)



VII: N,N'-Dimethyl-N,N'-di(methacryloxyethyl)-1,6-hexandiamin (NDMH)³⁰

VIII: 2-(N,N-Dimethylamino)ethyl methacrylat (DMAEMA)^{27,31}

Abbildung17: Polymerisierbare Cointiatoren

N-Phenyl-Aminosäuren

Der wichtigste Vertreter der N-Phenyl-Aminosäuren, N-Phenylglycin (Abbildung 18, IX) ist einer der effizientesten Cointiatoren für photoreduzierbare Farbstoffe.³² N-Phenylglycin und die strukturell verwandte 3-Indolessigsäure (Abbildung 18, X) wurden unter anderem auch in Kombination mit Coumarin als Initiator beschrieben.³³ Auch wurde die Verwendung von N-Phenylglycin des Öfteren in Zusammenhang mit phosphatgruppenhaltigen Monomeren und Campherchinon erwähnt.³⁴⁻³⁷ Kucybala et al. beschreiben N-Phenylglycin als effizienten Cointiator für Campherchinon und

dessen Vorteil der besseren Bioverträglichkeit im Vergleich zu den herkömmlich eingesetzten Aminen.³⁸

N-Phenyliminodiessigsäure (Abbildung 18, XI) wurde als geeigneter Cointiator für Campherchinon beschrieben, der zusätzlich als “self-etching primer” geeignet ist. Durch die stark komplexierende Wirkung der Iminodiessigsäuregruppe ist **XI** wie EDTA im Stande Ca^{2+} Ionen zu binden, wodurch eine Verankerung an die Zahnhartsubstanz erreicht werden kann.³⁹

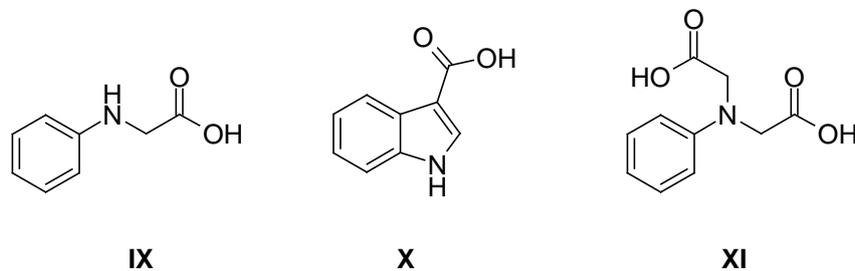


Abbildung 18: N-Phenylaminosäuren

Ein limitierender Faktor beim Einsatz von N-Phenyl-Aminosäuren als Cointiatoren ist deren thermische Instabilität und daraus resultierende spontane Gelierung der Einsatzformulierungen.^{40,41,42}

Thioharnstoffe

Der Einsatz von Thioharnstoffen in Kombination mit Campherchinon wurde in der Literatur bereits des Öfteren beschrieben. Besonders häufige Erwähnung findet Allylthioharnstoff (Abbildung 19) sowohl in Dental-Journalen^{43,44} als auch in Patenten.⁴⁵

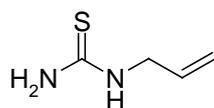


Abbildung 19: Allylthioharnstoff

Diketon-Thioharnstoff Photoinitiatorsysteme wurden auch in säuregruppenhaltigen Monomeren bereits patentiert,^{46,47} wobei speziell der Einsatz von Allylthioharnstoff in Kombination mit CQ auch in Formulierungen beschrieben wurde, welche saure Monomere auf Basis von Phosphaten und Phosphonaten beinhalten.⁴⁸

In der Literatur wurden verschiedene Reaktionsmechanismen beschrieben, wobei Allylthioharnstoff sowohl als Elektronendonator⁴⁹ als auch als Wasserstoffdonor⁵⁰ genannt ist.

Thiole und Thioether

Neben tertiären Aminen gehören Thiole zu den effizientesten Cointiatoren und würden sicher weit verbreitet eingesetzt werden, wäre da nicht die unangenehme Eigenschaft der Geruchsbelästigung. Der Einsatz weniger flüchtiger Thiole wie Mercaptobenzimidazol (MBI) (Abbildung 20, XII) als Cointiatoren für Campherchinon auch in phosphorsäurehaltigen Monomeren wurde bereits beschrieben.⁵¹

m-Mercaptobenzoessäurederivate und Thiosalicylsäure (Abbildung 20, XIII und XIV), ebenfalls wenig flüchtige aromatische Thiole,⁵² wurden in Kombination mit Campherchinon beschrieben, wobei durch Ihren Einsatz im Vergleich zu aromatischen Aminen größere Schichtdicken polymerisiert werden konnten. Die Literatur beschreibt eine deutlich verbesserte Lagerstabilität der Formulierungen bei der Verwendung von Thiolen gegenüber Amins systemen.⁵³

Wobei aromatische Amine wie DMAB bekannter Weise über Elektronen-Protonentransfer mit Campherchinon reagieren, kann beim Einsatz von Thiolen als Cointiator der Wasserstoff auch direkt abstrahiert werden.

Dadurch entstehen keine geladenen Zwischenstufen, welche durch das umliegende Medium beeinflusst werden, sondern direkt die reaktiven Radikale (siehe Einleitung).

Zu welchem Teil das jeweilige Thiol über Elektronen-Protonentransfer oder direkte H-Abstraktion reagiert, hängt von seiner Struktur ab. So wird zum Beispiel beschrieben, dass Mercaptobenzimidazol (MBI) vorwiegend über Elektronentransfer

reagiert, aber es im Fall von Mercaptobenzoxazol auch zu direkter H-Abstraktion kommt.⁵⁴

Auch Thioether können als Typ II Coinitiatoren fungieren, wobei von Andrejwska et al. besonders hohe Reaktivitäten für cyclische Thioether wie z.B. 2,4,6-Trimethyl-1,3,5-trithian (Abbildung 20, XV) beschrieben wurden.⁵⁵ Hier wird der Wasserstoff neben dem Heteroatom direkt durch das angeregte Keton abstrahiert und die reaktiven Radikale generiert.⁵⁶

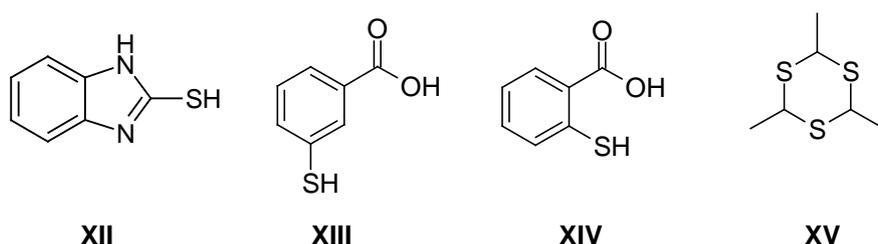


Abbildung 20: Mercaptobenzimidazol, Mercaptobenzoensäuren und 2,4,6-Trimethyl-1,3,5-trithian

Sulfinate

Arylsulfinate (Abbildung 21) sind bekannt als einer der effizientesten Coinitiatoren für photoreduzierbare Farbstoffe.⁵⁷ Einer der größten Nachteile welcher ihren Einsatz deutlich limitiert ist die Eigenschaft dieser stark nucleophilen Salze Michael Additionen mit Acrylat-Doppelbindungen einzugehen und so ihre Aktivität zu verlieren. Durch einen hohen pH Wert konnte dieser Effekt jedoch verhindert werden.⁵⁸

Auch Kombinationen von Campherchinon, Aminen und aromatischen Sulfinsäuresalzen in Gegenwart von Monomeren auf Phosphorsäurebasis wurden bereits des Öfteren beschrieben.^{47,59,60} Es wird erwähnt dass die eingesetzten Sulfite mit dem Monomer erst kurz vor der Anwendung gemischt werden dürfen.

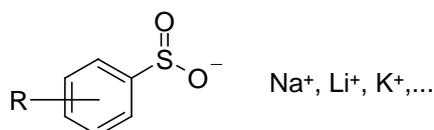


Abbildung 21: Arylsulfinate

Barbitursäurederivate

Barbitursäure und ihre Alkylderivate (Abbildung 22) finden ebenfalls Erwähnung als Cointiatoren für Campherchinon,⁶¹ wobei ihr Einsatz auch in Monomeren mit Carbonsäurefunktionalitäten⁶² beschrieben wurde.

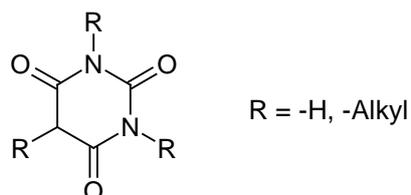


Abbildung 22: Barbitursäurederivate

Auch in phosphorsauren Monomeren wurden effiziente Initiatorsysteme unter Verwendung von 1,3,5-Trimethylbarbitursäure und Campherchinon beschrieben. Es gilt allerdings zu beachten, dass aus Stabilitätsgründen die Barbitursäure erst kurz vor der Anwendung mit dem Monomer gemischt wird. Über den Reaktionsmechanismus der Barbitursäurederivate als Cointiatoren wurden bisher noch keine Angaben gemacht.

1,2,4-Trimethoxybenzol

Auch 1,2,4-Trimethoxybenzol wurde in der Vergangenheit bereits als Cointiator für Campherchinon getestet. Es wird von vergleichbaren Gelzeiten wie beim Einsatz von 4-Dimethylaminobenzoesäureethylester berichtet.⁶³ Allerdings erfolgte hier der Einsatz von 1,2,4-Trimethoxybenzol in kombinierten, sowohl radikalisch als auch kationisch polymerisierbaren Hybridsystemen.

Halomethyltriazine und Trialkylborane

Weitere in der Literatur beschriebene Cointiatoren für Campherchinon sind Halomethyltriazine⁶⁴ und Trialkylborane (Abbildung 23, XVI und XVII), wobei auch

der Einsatz von Vertretern beider Substanzgruppen unter phosphorsauren Bedingungen beschrieben wurde.^{37,65,66}

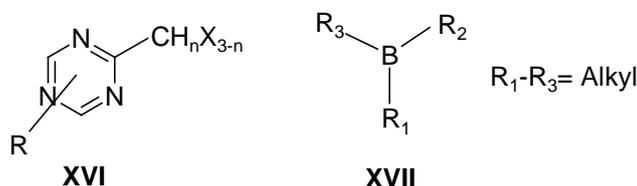


Abbildung 23: Halomethyltriazine und Trialkylborane

Der Einsatz von Boranen in Systemen bestehend aus Campherchinon und N-Phenylglycin wurde ebenfalls beschrieben, wobei durch den Zusatz von Boranen die Reaktivität dieser Systeme deutlich gesteigert werden konnte.⁶⁷ Als limitierender Faktor beim Einsatz von Alkylboranen wirkt deren generell geringe Stabilität.

Oniumsysteme

Eigentlich finden Iodonium und Sulfonium Salze ihr größtes Einsatzgebiet in der kationischen Polymerisation verschiedenster Harzsysteme, wobei die Initiierung sowohl durch direkte Anregung als auch über sogenannte Photosensitizer erfolgen kann. Dabei ist ihre Reaktivität als Initiatoren für die kationische Polymerisation zu einem großen Teil vom jeweiligen Anion abhängig welches bei der Spaltung die initiierende Säure bildet.

Ein weiterer Spaltungsmechanismus ist speziell im Fall von Diaryliodoniumverbindungen relevant. Freie Radikale besitzen die Fähigkeit Iodoniumsalze zu reduzieren und dadurch zu spalten. In der Literatur werden neben Radikalen, gebildet aus Typ I Reaktionen oder thermischen Spaltungen auch Vertreter erwähnt, welche bei Typ II Reaktionen entstehen.

Auch Radikale die üblicherweise keine polymerisationsinitiierende Wirkung besitzen, können über Elektronenabgabe die Spaltung von Iodoniumverbindungen auslösen. In

Abbildung 24 ist der Mechanismus für die radikalisch initiierte Spaltung von Aryliodoniumsalzen dargestellt:

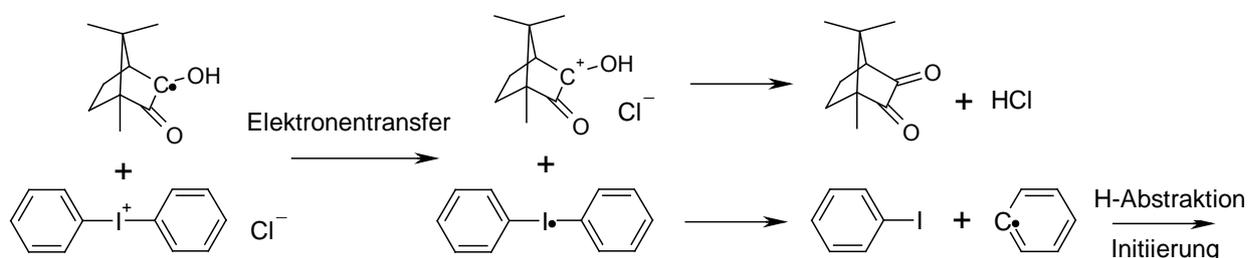


Abbildung 24: Photoredox induzierte Spaltung von Diphenyliodoniumchlorid

Aufgrund dieses Reaktionsmechanismus sind 3-Komponentenmischungen von Typ II Photoinitiatoren mit Iodoniumverbindungen besonders reaktiv. Das entstandene Hydroxycampherradikal terminiert nicht die Polymerisation sondern generiert in einem weiteren Schritt mit dem Oniumsalzen ein reaktives Phenylradikal, gleichzeitig wird der Photoinitiator regeneriert.

Selbiges gilt natürlich auch für klassische Farbstoff und Keton basierende Typ II Photoinitiatoren. Für rein radikalisch härtende Systeme können ohne Reaktivitätseinbußen auch Chloride als Gegenion eingesetzt werden. In Kombination mit Diphenyliodoniumchlorid wurden Benzophenon und Benzoylenchinoxalin beschrieben.⁶⁸

In der Patentliteratur finden 3-Komponentenmischungen von Iodoniumsalzen mit unterschiedlichen Elektronendonoren wie Campherchinon und anderen Farbstoffen Erwähnung.¹⁴ Von einer langen Liste an Donoren weisen nach tertiären Aminen vor allem Tetraalkylthioharnstoffderivate die größte Reaktivität auf, welche durch Iodoniumsalze nochmals um etwa 25% beschleunigt werden konnten. In einem neueren Patent wird auch explizit eine Formulierung mit Campherchinon und Diphenyliodoniumsalzen beschrieben.⁶⁹

1.2. Typ I Photoinitiatoren

Titanocene

Titanocene sind monomolekular reagierende Photoinitiatoren deren entscheidende Hauptabsorptionsbande im Bereich von 400-550 nm liegt. Um für die Verwendung als Photoinitiator ausreichende Stabilität zu gewährleisten, mussten Fluor substituierte Derivate synthetisiert werden. In Abbildung 25 ist der Einfluss der Fluorsubstitution auf die Stabilität von Titanocenen dargestellt.

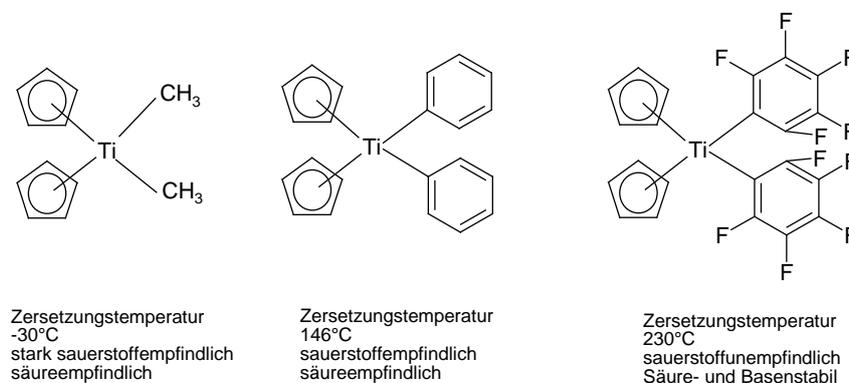


Abbildung 25: Einfluss der Fluorsubstitution auf die Stabilität von Titanocenen

Der Einsatz von Titanocenen in der Dentaltechnik wurde bereits mehrfach erwähnt,^{70,71} wobei der ausgezeichnete Photobleaching Effekt dieser Verbindungen die Härtung größerer Schichtdicken ermöglicht.⁷² Auch ein verbesserter post-cure Effekt von Titanocen enthaltenden Formulierungen im Vergleich zu Campherchinon wurde beschrieben.⁷³

Weiteren Einsatz in Dentalmaterialien finden Titanocene in Kombination mit Diaryliodoniumverbindungen⁷⁴ aber auch zusammen mit N-Phenylglycin, was als besonders effiziente Mischung beschrieben wurde.⁷⁵ Ein Einsatz in sauren Monomeren wurde bisher noch nicht beschrieben.

Mono- und Bisacylphosphinoxide

Der Einsatz von Mono- und Bisacylphosphinoxiden in Dentalmatrizes wurde bereits öfters beschrieben.^{76- 83} In unsubstituierter Form sind sie sehr solvolyseinstabil, insbesondere in wässrigem Medium. Allerdings ist eine drastische Verbesserung der Stabilität zu beobachten, wenn sterisch anspruchsvolle Reste direkt neben den hydrolyseempfindlichen Carbonylzentren eingeführt werden (Abbildung 26).⁹

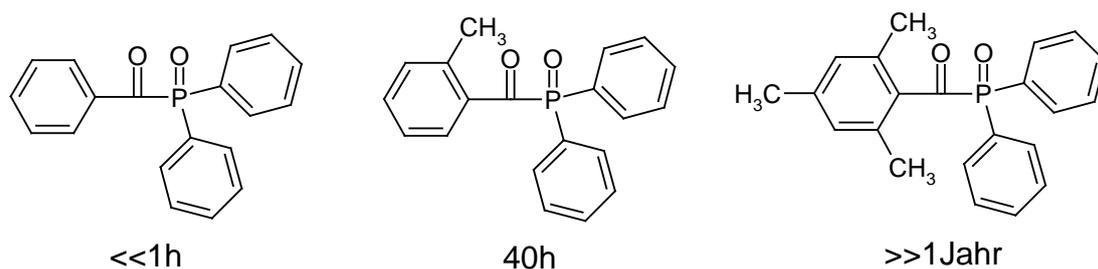


Abbildung 26: Halbwertszeiten der Lagerstabilität von Acylphosphinoxiden in Methanol/Wasser 2:1

Bisacylphosphinoxide eignen sich besonders für den dentaltechnischen Einsatz, da deren Absorption in den sichtbaren Spektralbereich hineinreicht. Durch die Konjugation zwischen der Phosphonylgruppe und der C-Atome der benachbarten Carbonylgruppen ist die Absorptionsbande des für die α -Spaltung wichtigen $n-\pi^*$ -Übergangs zu noch höheren Wellenlängen verschoben.

Sowohl bei Mono- als auch Bisacylphosphinoxiden tritt während dem Photopolymerisationsprozess „Photobleaching“ auf. Durch diese hervorragenden Eigenschaften sind Bisacylphosphinoxide besonders für die Härtung von dickeren Schichten mit einem hohen Anteil an Pigmenten oder Füllstoffen geeignet, wie es bei Füllmaterialien in der Dentaltechnik der Fall ist.

Bei kommerziell erhältlichen Derivaten (Abbildung 27), darunter auch Irgacure 819, dienen Methyl- bzw. Methoxygruppen zur sterischen Abschirmung der Carbonylfunktionalität, um deren Hydrolysesensitivität zu reduzieren und die Lagerstabilität zu verbessern.

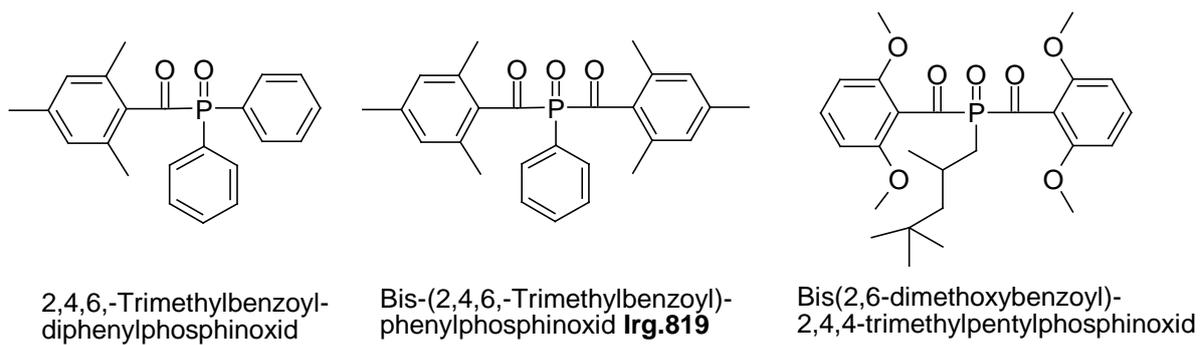


Abbildung 27: Kommerzielle Acylphosphinoxid Photoinitiatoren

2. Typ II Photoinitiatoren

Zur Photopolymerisation von Dentalformulierungen werden hauptsächlich Typ II Photoinitiatoren auf Basis von CQ mit tertiären Aminen als Coinitiatoren eingesetzt. Aufgrund der bekannten geringen Reaktivität und Lagerstabilität von CQ-Amin Photoinitiatoren in wässrig sauren Enamel-Dentinadhäsiven war es von Interesse auch andere in der Literatur genannte Coinitiatoren für CQ zu testen, um ihre Reaktivität zu untersuchen.

Als Harzsystem wurde für alle Reaktivitäts- als auch Lagerstabilitätsuntersuchungen, sofern diese in polymerisierbarer Matrix durchgeführt wurden, ein saures wässriges Einflaschenadhäsiv verwendet, wie es auch in der Dentaltechnik zum Einsatz kommt. In Abbildung 28 ist dessen genaue Zusammensetzung dargestellt.

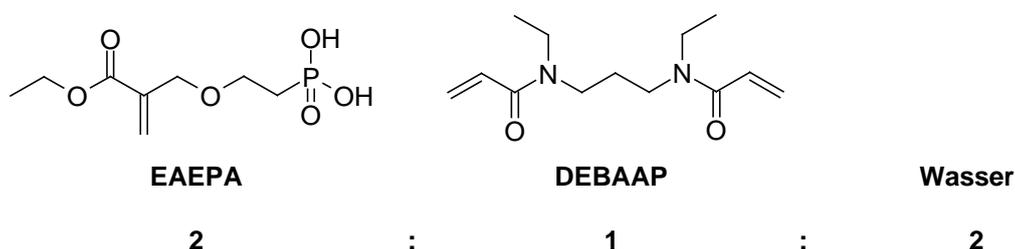


Abbildung 28: Zusammensetzung (wt%) der wässrig sauren Standard-Testformulierung

Für diese erste Versuchsreihe wurden verschiedene Vertreter der im Stand der Technik genannten Coinitiatoren für CQ ausgewählt und ihre Reaktivität mittels Photo-DSC (siehe Kapitel 4.2. Photo-DSC) überprüft. Außerdem wurden Untersuchungen ternärer Gemische unter Verwendung von Diphenyliodoniumchlorid (DIC) durchgeführt, um den in der Literatur^{14,27} beschriebenen reaktionssteigernden Effekt beim Einsatz in Verbindung mit Typ II Photoinitiatoren zu überprüfen.

2.1. Prüfung alternativer Cointiatoren für Campherchinon

Für die Photo-DSC Untersuchungen der Cointiatoren wurden jeweils äquimolare Lösungen von Campherchinon mit den anschließend angeführten Verbindungen in der wässrig sauren Adhäsivformulierung (EAEPA : DEBAAP : Wasser = 2 : 1 : 2) hergestellt. Die Initiatorkonzentration betrug 22 $\mu\text{mol/g}$ Harzmischung, was einer 0.8 gewichtsprozentigen Lösung des Referenzsystems (CQ / DMAB) entspricht. Als Strahlungsquelle diente eine, für den zahnärztlichen Gebrauch bestimmte Dentallampe der Firma VIVADENT $\lambda = 400\text{-}500\text{ nm}$.

In Tabelle 1 sind die getesteten Initiatoren und in Abbildung 29 und Tabelle 2 die Ergebnisse aller photoreaktiven Formulierungen dargestellt.

Tabelle 1: Photo-DSC alternativer Cointiatoren für Campherchinon

Probe	CI	Struktur	Probe	CI	Struktur
A	DMAB		E	Tetramethylthioharnstoff	
B	NPG		F	Mercaptobenzimidazol (MBI)	
C	Natriumbenzolsulfinat		G	1,3-Dimethylbarbitursäure	
D	Allylthioharnstoff		H	2-Thiobarbitursäure	

Tabelle 2: Photo-DSC Cointiatoren

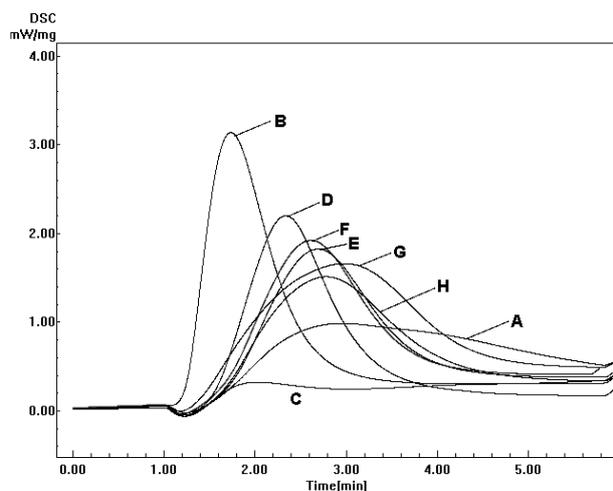


Abbildung 29: Photo-DSC Cointiatoren

CI	t_{\max} [s]	$R_p \times 10^{-3}$ [mol/(L*s)]	DBC [%]
A	118	2	29
B	44	15	67
C	63	0	1
D	80	11	65
E	102	8	54
F	99	8	59
G	120	6	61
H	107	6	54

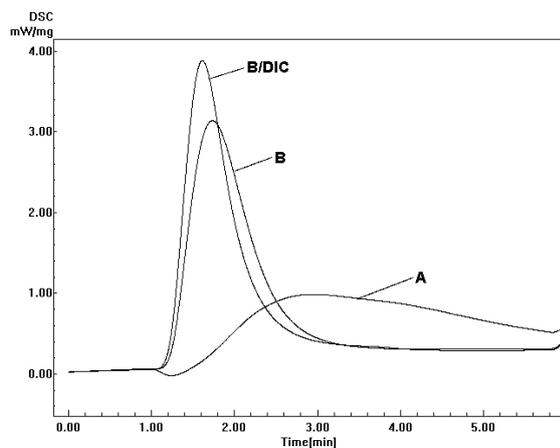
Wie aus Abbildung 29 klar ersichtlich zeigt NPG (Formulierung **B**) in der sauren Adhäsivmischung die bei weitem beste Performance. Durchaus deutlich bessere Reaktivitäten als das herkömmliche System CQ/DMAB (**A**) zeigen noch die Thioharnstoffderivate Allylthioharnstoff (**D**) und Tetramethylthioharnstoff (**E**) aber auch Mercaptobenzimidazol (**F**), 1,3-Dimethylbarbitursäure (**G**) und 2-Thiobarbitursäure (**H**). Die laut Literatur zu erwartende Reaktivität des Benzolsulfinsäuresalzes (**C**) konnte im vorliegenden Primersystem nicht bestätigt werden. Der erhaltene geringe Doppelbindungsumsatz des Referenzsystems (**A**) ist auf die mit 5 min begrenzte Bestrahlungsdauer der Dentallampe zurückzuführen, wobei innerhalb dieses Zeitraumes die Photopolymerisation dieser Formulierung noch nicht beendet war.

Die weiteren untersuchten Verbindungen wie Tetramethylguanidin, EDTA, Ascorbinsäure, 1,2,4-Trimethoxybenzol, Tetramethylharnstoff, Tributylphosphin, 1,3-Cyclohexandion, und 2-Dimethylaminobenzoessäure sind in Tabelle 1 nicht angeführt, da sie im Photo-DSC Test keine Reaktivität aufwiesen. Eine Cointiator freie Formulierung wurde ebenfalls getestet, wobei keine Reaktivität gefunden wurde.

Um den in der Literatur^{14,27} beschriebenen reaktivitätssteigernden Effekt von Diphenyliodoniumchlorid (DIC) zu untersuchen wurde NPG auch in äquimolarer Kombination mit DIC getestet.

In Abbildung 30 werden die erhaltenen DSC-Graphen von NPG mit und ohne equimolarem Zusatz von Diphenyliodoniumchlorid mit Probe A (DMAB) verglichen.

Tabelle 3: NPG mit und ohne DIC



CI	t_{\max} [s]	$R_p \times 10^{-3}$ [mol/(L*s)]	DBC [%]
A	118	2	29
B	44	15	67
B/DIC	37	20	72

Abbildung 30: Photo-DSC Cointiatoren mit DIC

Bei Betrachtung von Abbildung 30 und Tabelle 3 wird der erwähnte reaktivitätssteigernde Effekt von Diphenyliodoniumverbindungen auf Typ II Photopolymerisationsreaktionen sehr deutlich. Sämtliche Reaktivitätsparameter (t_{\max} , R_p , DBC) wurden eindeutig verbessert.

Aufgrund der hohen Reaktivität von NPG, Thioharnstoffen und Thiolen sollten genauere Untersuchungen dieser Substanzklassen die Stabilität dieser Verbindungen in wässrig sauren Formulierungen offen legen, und eventuell Möglichkeiten ergeben, um ihre Reaktivität in saurer wässriger Formulierung weiter zu erhöhen.

2.2. Thioharnstoffe und Thiole

Aufgrund der im Vergleich zum Referenzsystem CQ/DMAB beachtlich hohen Reaktivität der getesteten Thioharnstoffe und Thiole sollten auch noch weitere Derivate auf Reaktivität und Lagerstabilität in der wässrig sauren Adhäsivformulierung getestet werden.

Lynch et al. beschreiben den Einsatz von Tetraallylthioharnstoff (**1**) in „high speed“ photopolymerisierbaren Materialien,⁸⁴ weshalb dieses Derivat synthetisiert und neben N,N'-Diallylthioharnstoff in wässrig saurer Formulierung getestet wurde.

Zahlreiche Berichte in der Literatur erwähnen den Einsatz von aromatischen Thiolen wie Mercaptobenz- oxa,- thia- und imidazol (Abbildung 31: MBO, MBT, MBI) als Cointiatoren zur Photopolymerisation verschiedenster Harzformulierungen. Krongaunz et al.⁸⁵ und Andrzejewska et al.⁸⁶ beschreiben den Einsatz dieser Thiole als effiziente Cointiatoren in Verbindung mit Campherchinon. Aus diesen Gründen sollten MBO und MBT ebenfalls getestet werden.

Bei einem strukturellen Vergleich der genannten aromatischen Thiole und Thioharnstoffen zeigt sich folgende Ähnlichkeit (Abbildung 31). Durch tautomere Wasserstoffverlagerung von der Thiol-Gruppe zum benachbarten Stickstoff werden im Fall von MBI der korrespondierende Thioharnstoff, bei MBO und MBT diesem ähnliche Strukturen gebildet.

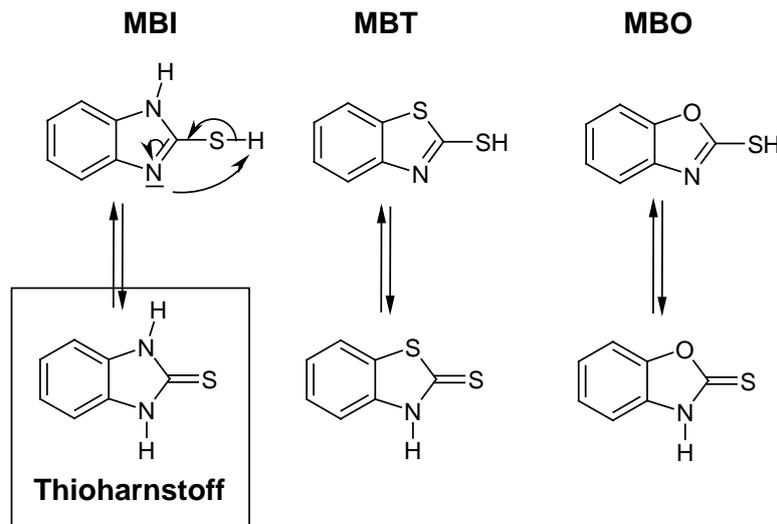


Abbildung 31: MBI, MBT, MBO und ihre Tautomere Formen

In der Literatur ist dieses Gleichgewicht oftmals zitiert. Laut Pramanick et al.⁸⁷ dominiert in wässriger Lösung unter stark aziden Bedingungen die Thiolform. Die Thioharnstoffform überwiegt hingegen über einem pH-Wert von 3.5.

Es ist daher anzunehmen, dass Thioharnstoffe in saurer wässriger Umgebung als Thiole vorliegen und die gemessene Reaktivität zumindest zu einem gewissen Teil auf das Vorhandensein einer Thiolform im wässrig sauren Medium zurückzuführen ist. Aufgrund dieser Annahme sollten auch die oben genannten Thiole eine hohe Reaktivität in der Adhäsivformulierung aufweisen.

Weitere reaktive Thiole wurden von Sasaki et al. beschrieben. In ihren Patenten erwähnen sie die Verwendung von Mercaptobenzoensäuren in Kombination mit Campherchinon. Beschriebene Vorteile dieser Verbindungen beim Einsatz in diversen Formulierungen sind exzellente Lagerstabilität, geringe Verfärbungen und ausgezeichnete mechanischen Eigenschaften.

Aufgrund der Ergebnisse aus dem Reaktivitätsscreening der Cointiatoren und den angeführten Daten aus der Literatur sollten die genannten Schwefel Verbindungen

bezüglich ihrer Reaktivität und Lagerstabilität in wässrig saurer Adhäsivformulierung genauer untersucht werden.

2.2.1. Aromatische Thiole

Reaktivität

Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeiten von Thioharnstoffen (in saurer Umgebung Thioharnstoff-Thiol Gleichgewicht) und Thiolen und ihrer Erwähnung als effiziente Cointiatoren^{85,86} wurden Mercaptobenzoxazol -thiazol und -imidazol (MBO, MBT, MBI) in saurer wässriger Formulierung getestet. In diese Versuchsreihe miteinbezogen wurden aufgrund ebenfalls guter Ergebnisse in der Literatur auch 2- und 3-Mercaptobenzoessäure (2-MBS, 3-MBS).

In nachfolgender Abbildung 32 und Tabelle 4 sind die Ergebnisse der Photo-DSC Messungen der aromatischen Thiole im Vergleich zu den Systemen CQ/DMAB und CQ/NPG dargestellt.

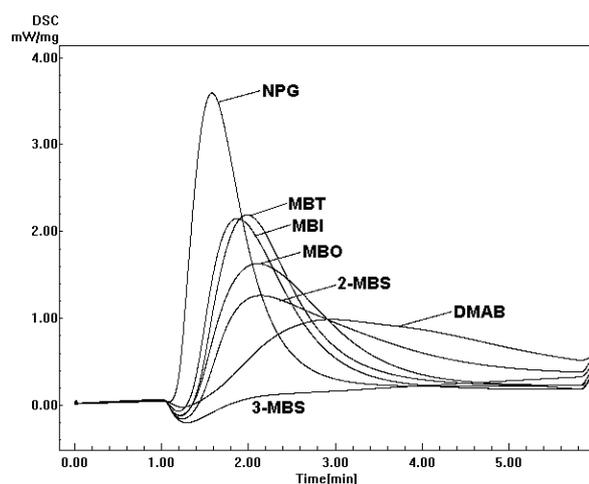


Abbildung 32: Photo-DSC aromat. Thiole

Tabelle 4: Photo-DSC aromat. Thiole

CI	t_{\max} [s]	$R_p \times 10^{-3}$ [mol/(L*s)]	DBC [%]
NPG	37	19	70
DMAB	118	3	32
MBT	62	10	59
MBI	52	11	60
MBO	61	8	59
2-MBS	69	5	45
3-MBS	_*	_*	_*

*keine Reaktivität detektiert

Wie aus Abbildung 32 und Tabelle 4 deutlich ersichtlich, erreichten MBO, MBT und MBI beträchtliche Reaktivitäten im Vergleich zu CQ/DMAB. 2-Mercaptobenzoessäure liegt in der Reaktivität auch noch über der des Referenzsystems. 3-Mercaptobenzoessäure hingegen weist keinerlei Reaktivität in der Adhäsivformulierung auf.

Diese Ergebnisse bestätigen deutlich die erwartete Reaktivität der getesteten Thiole auch in wässrig saurer Formulierung. Die im Vergleich zu CQ-DMAB signifikant gesteigerte Reaktivität ist vermutlich auf Unterschiede im Reaktionsmechanismus der Cointiatoren mit CQ zurückzuführen.

Wobei aromatische Amine wie DMAB bekannter Weise über Elektronen-Protonentransfer mit Campherchinon reagieren, kann beim Einsatz von Thiolen als Cointiator der Wasserstoff auch direkt abstrahiert werden. Dadurch entstehen keine geladenen Zwischenstufen welche durch das umliegende Medium beeinflusst werden, sondern direkt die reaktiven Radikale (siehe Einleitung). Zu welchem Teil das jeweilige Thiol über Elektronen-Protonentransfer oder direkte H-Abstraktion reagiert, hängt von seiner Struktur ab. So wird zum Beispiel beschrieben, dass bei Hexaarylbisimidazol-Thiolsystemen MBI vorwiegend über Elektronentransfer reagiert, aber es im Fall von MBO auch zu direkter H-Abstraktion kommt.

Lagerstabilität

Für die Untersuchung der Lagerstabilität wurden die auch für die Photo-DSC Untersuchungen verwendeten Formulierungen verschlossen bei 42°C im Trockenschrank gelagert und nach 7 Tagen ihre Photoreaktivität überprüft. In Abbildung 33 sind exemplarisch die DSC-Graphen von MBO und MBT nach 0 und 7 Tagen Lagerzeit bei 42°C dargestellt.

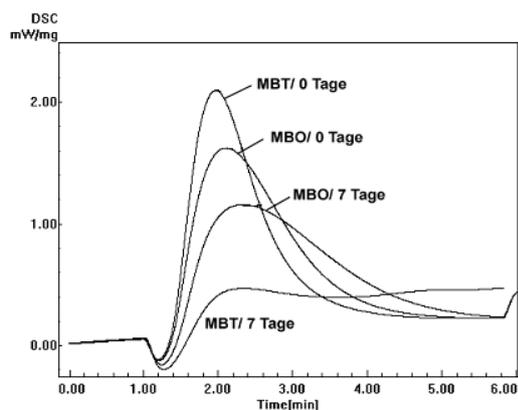


Abbildung 33: arom. Thiole Lagerstabilität

Tabelle 5: Photo-DSC arom. Thiole Lagerstabilität

CI	t_{\max} [s]	$R_p \times 10^{-3}$ [mol/(L*s)]	DBC [%]
MBT	62	10	59
MBT/7T	-*	-*	-*
MBO	61	8	59
MBO/7T	80	5	53

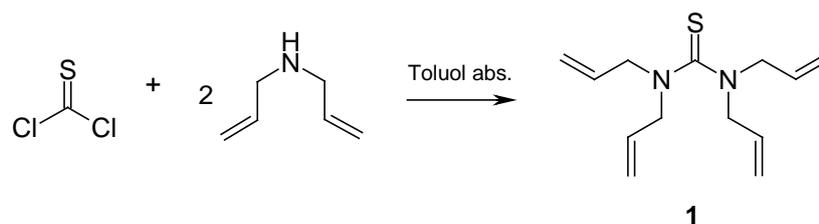
*keine Reaktivität detektiert

Bei Betrachtung der Ergebnisse in Abbildung 33 und Tabelle 5 zeigt sich ein deutlicher Reaktivitätsabbau während der Lagerung. Nach 7 Tagen zeigte nur noch die MBO enthaltende Formulierung Photoreaktivität. Diese hatte allerdings bereits 40% ihrer ursprünglichen Reaktivität verloren.

Der Grund für den Reaktivitätsverlust dieser Verbindungen ist vermutlich in einer thermischen Michael-Addition der Thiole an die in der Formulierung vorhandenen aktivierten Doppelbindungen zu sehen, wodurch der jeweilige Cointiator der Photopolymerisation entzogen wird.

2.2.2. Thioharnstoffderivate

Um die von Lynch et al. beschriebene hohe Photoreaktivität von Tetraallylthioharnstoff (1) zu überprüfen, sollte dieses Derivat synthetisiert und in die anschließenden Reaktivitätsuntersuchungen miteinbezogen werden.



Für die Herstellung von **1** wurde Thiophosgen mit Diallylamin (4.6 Äq.) in Toluol bei 0°C umgesetzt und nach mehrstündigem Erhitzen auf Rückfluss die erhaltene Suspension filtriert. Durch Kugelrohrdestillation und anschließende säulenchromatographische Reinigung des erhaltenen Rohprodukts wurde Tetraallylthioharnstoff (**1**) mit einer Ausbeute von 66% d. Th. in Form eines farblosen Öles gewonnen.

Reaktivität

Um den Einfluss der Anzahl der Substituenten auf die Photoreaktivität der Allylthioharnstoffe zu untersuchen, wurden Allylthioharnstoff (AT), Diallylthioharnstoff (DAT), und Tetraallylthioharnstoff (**1**) als Cointiatoren getestet. Für die Photo-DSC Untersuchungen wurden jeweils äquimolare Lösungen von Campherchinon mit den jeweiligen Cointiatoren in der wässrig sauren Primermischung hergestellt. Die Initiatorkonzentration betrug 22 µmol/g Harzmischung.

In Tabelle 6 und Abbildung 34 werden die Reaktivitäten von AT, DAT und **1** mit DMAB und NPG verglichen:

Tabelle 6: Photo-DSC Ergebnisse Allylthioharnstoffe

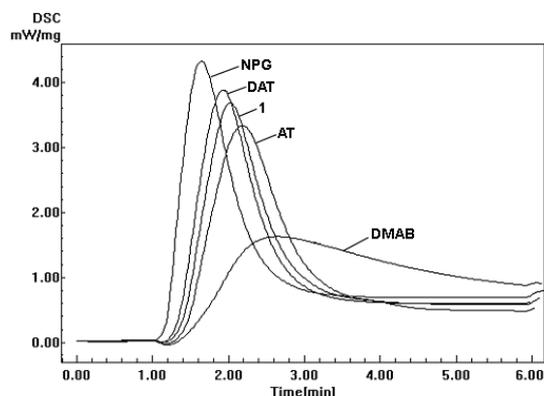
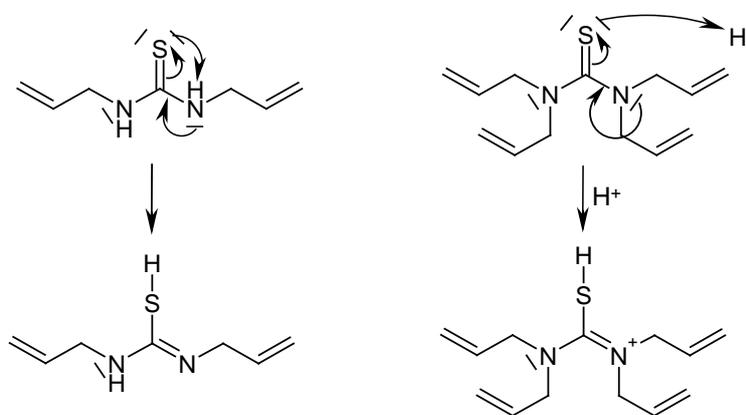


Abbildung 34: Photo-DSC Allylthioharnstoffderivate

CI	t_{\max} [s]	$R_p \times 10^{-3}$ [mol/(L*s)]	DBC [%]
DMAB	101	4	45
NPG	40	19	82
AT	71	15	83
DAT	56	18	82
1	61	16	82

Betrachtet man die erhaltenen Ergebnisse liegt die Reaktivität der Allylthioharnstoffe genau zwischen NPG und dem Referenzsystem. Durch Mehrfachsubstitution des Grundkörpers konnte zusätzliche Reaktivität erreicht werden, was an der gesteigerten Reaktivität von DAT im Vergleich zu AT zu sehen ist.

Das Vorhandensein einer freien NH-Gruppe scheint für die Photoreaktivität wichtig zu sein. Der Grund für die höhere Reaktivität von DAT im Vergleich **1** ist wahrscheinlich in einer im Gleichgewicht zum jeweiligen Thioharnstoff stehenden Thiolform zu sehen. Im Falle von DAT kann die Thiolform direkt ausgebildet werden, wohingegen man für **1** eine Protonierung des Schwefelatoms nur durch das umliegende saure Medium erreicht (Abbildung 35).

Abbildung 35: Tautomerie bei Diallyl- und Protonierung bei Tetraallylthioharnstoff (**1**)

Generell gesehen scheint die Fläche unter der Exothermen, welche dem Doppelbindungsumsatz entspricht mit ca. 83% einen Grenzwert zu haben, da in keinem der getesteten Systeme ein höherer Wert erreicht wird. Alle Derivate zeigen hier einen praktisch identischen DBC.

Lagerstabilität

Zur Untersuchung der Lagerstabilität der Formulierungen wurden die für die Photo-DSC Untersuchungen hergestellten Lösungen (0.022 mmol PI/g Primer) in verschlossenen Analysenröhrchen im Trockenschrank bei 42°C unter Lichtausschluss gelagert und deren optischer Zustand täglich kontrolliert. Reaktivitätskontrolle per Photo-DSC der Formulierungen nach 20 Tagen zeigte analog zu den getesteten Thiolen bei allen Allylthioharnstoffderivaten vollständigen Reaktivitätsverlust.

Sollte die Reaktivität der Thioharnstoffe einer im sauren Medium vorliegenden Thiolform zu Grunde liegen, ist auch hier eine thermische Reaktion dieser Funktionalität mit dem Monomer wahrscheinlich, wodurch es analog zu den getesteten Thiolen zu einem Reaktivitätsverlust der Formulierung kommt.

Mechanistische Untersuchungen

Durch Untersuchung von Tetramethylthioharnstoff bzw. Tetraallylthioharnstoff (**1**) in saurer und neutraler Formulierung können Einflüsse von pH-Wert auf die Reaktivität am besten gezeigt werden. Insbesondere sollte durch diese Untersuchungen die tatsächlich reaktive Spezies detektiert werden. Sollte die Reaktivität dieser Substanzen nur in saurem Medium gegeben sein, wäre diese eindeutig auf eine in saurer Formulierung vorhandene protonierte Spezies (Thiol) zurückzuführen.

Um den Einfluss des pH-Werts auf die Photopolymerisation zu untersuchen wurden jeweils Tetramethylthioharnstoff (TMT) bzw. Tetraallylthioharnstoff (**1**) in äquimolarer Kombination mit CQ in folgenden Formulierungen eingesetzt (Tabelle 7) und getestet.

Tabelle 7: Zusammensetzung der Testformulierungen

Formulierung	EAIPA [g]	DEBAAP [g]	H ₂ O [g]
s	0.4	0.2	0.4
n		0.6	0.4

In der nachfolgenden Abbildung (36) sind die DSC Ergebnisse von TMT und **1** sowohl in saurer (s) als auch in neutraler (n) Formulierung dargestellt.

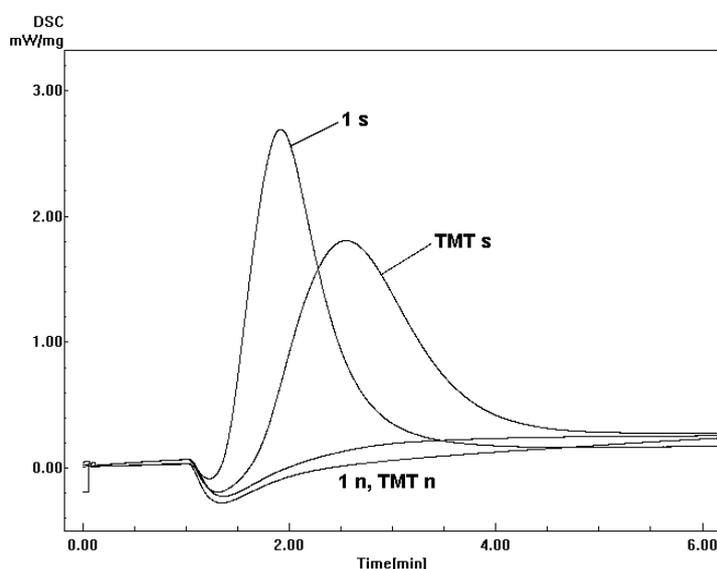


Abbildung 36: Reaktivitätsvergleich **1** und TMT
in saurer (s) und neutraler (n) Formulierung

Bei Betrachtung von Abbildung 36 erkennt man deutlich, dass beide Cointiatoren in der sauren Formulierung definierte Photoreaktivität aufweisen, welche allerdings beim Einsatz in neutraler Formulierung verschwindet.

Infolge dieser Ergebnisse kann tatsächlich auch für tetrasubstituierte Thioharnstoffe in wässrig saurer Formulierung eine protonierte „Thiolform“ angenommen werden (Abbildung 37). Da diese Protonierung in neutralem Medium nicht auftritt, wurde hier keine Reaktivität detektiert.

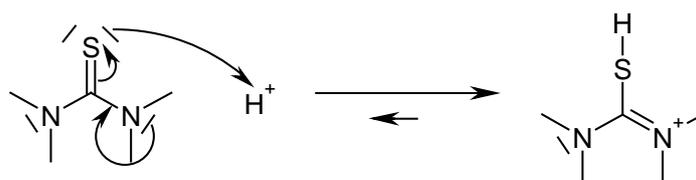


Abbildung 37: Protonierung von Tetramethylthioharnstoff in saurem Medium

Durch die Annahme einer Thiolform unter wässrig sauren Bedingungen kann somit auch die geringe Lagerstabilität der Formulierungen erklärt werden. Analog zu den anderen getesteten Thioharnstoffen und Thiolen ist auch hier mit einer Addition an die in der Formulierung vorhandenen Doppelbindungen zu rechnen.

NMR-Untersuchungen saurer Tetramethylthioharnstoff enthaltender Formulierungen

Durch NMR spektroskopische Untersuchungen soll die Reaktion von tetrasubstituierten Thioharnstoffen in sauren Monomeren endgültig aufgeklärt werden. Für die Untersuchungen wurden äquimolare Mengen von Tetramethylthioharnstoff und saurem Monomer (EAEPA) sowohl in wässriger als auch wasserfreier Formulierung für einen Zeitraum von 7 Tagen bei 42°C im Trockenschrank gelagert, wobei vor und nach der Lagerung ^1H -NMR-Spektren aufgenommen wurden. In Tabelle 8 sind die genauen Zusammensetzungen der untersuchten Formulierungen dargestellt.

Tabelle 8: Formulierungen zur NMR Untersuchung
der Reaktion von TMT mit EAEPA

Formulierung	TMT [g]	EAEPA [g]	H ₂ O [g]
A	1.32	2.38	2.38
B	1.32	2.38	

Nachfolgend sind die Spektren der ursprünglichen Formulierung **B** (Abbildung 38) und der des Reaktionsgemisches **B** nach 7 Tagen dargestellt. (Abbildung 39) Die von der wässrigen Mischung **A** aufgenommenen Spektren entsprachen im Wesentlichen

denen des wasserfreien Systems **B**, mit dem Unterschied der Verschiebung der Bande der phosphorsauren Wasserstoffe und Auftreten eines breiten H₂O Signals.

Zur genauen Bestimmung der Signalzu- bzw. abnahmen wurde eine Kalibrierung der Integrale vorgenommen. Hierfür wurden den Protonen der Ethylestergruppe (g, h) die Werte 200 und 300 zugeordnet, den Protonen (c) der Wert 200, da sich diese durch die Reaktion von EAEPa und TMT nicht veränderten. Somit konnten die reaktionsbedingten Änderungen in den Spektren einfach verfolgt werden.

Bei Betrachtung der beiden ¹H-Spektren sieht man sofort eine deutliche Abnahme der beiden Signale der Doppelbindungsprotonen in EAEPa (e und f) jeweils um den Betrag 25 (1H). Auch die der Doppelbindung benachbarte CH₂ Gruppe (d) verliert dadurch an Signalintensität (-44, 2H). In beiden Fällen ist also der Betrag der Signaländerung gleich, was auf eine Reaktion der Doppelbindung während der Lagerzeit hindeutet.

Entstanden ist hingegen ein deutliches Singulett bei 3.35 ppm (i) wobei das Integral (286) ziemlich genau 12 Protonen entspricht. Diese entsprechen den 12 identischen Protonen von TMT, die durch die Anbindung an die Doppelbindung bezüglich ihrer chemischen Umgebung verändert wurden.

Durch diese Ergebnisse wird die Vermutung einer Addition von TMT in saurer Formulierung an die Doppelbindung bekräftigt, wodurch auch eine Erklärung für die geringe Lagerstabilität von tertasubstituierten Thioharnstoffen gefunden wurde.

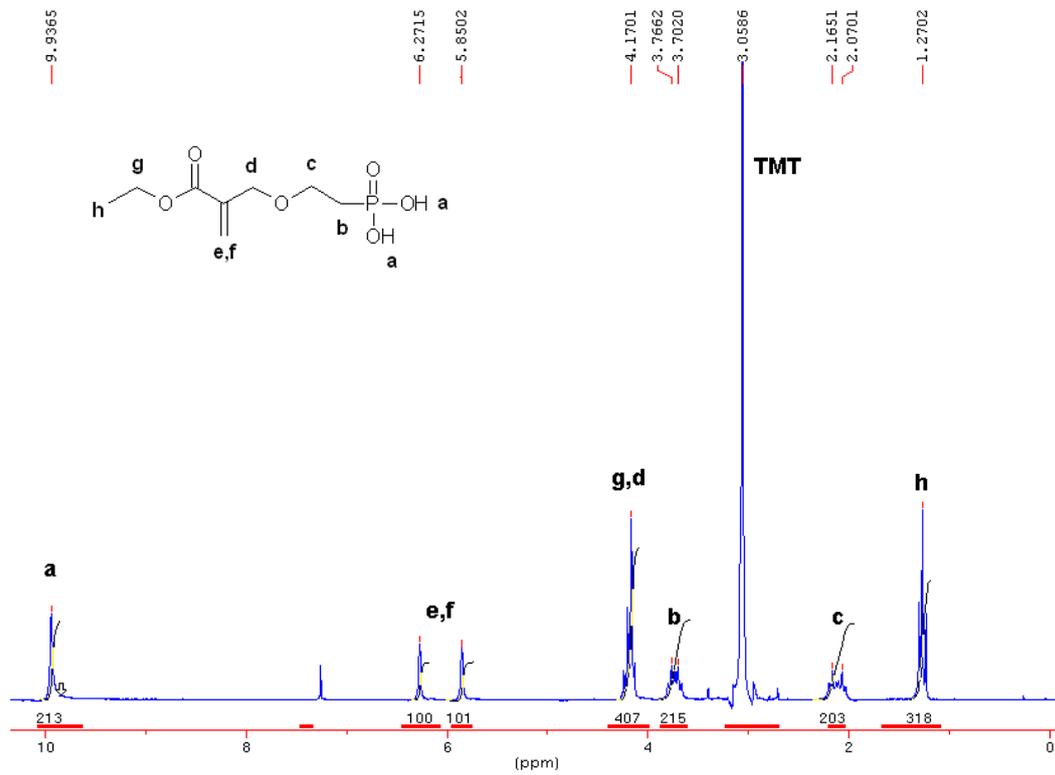


Abbildung 38: Formulierung B

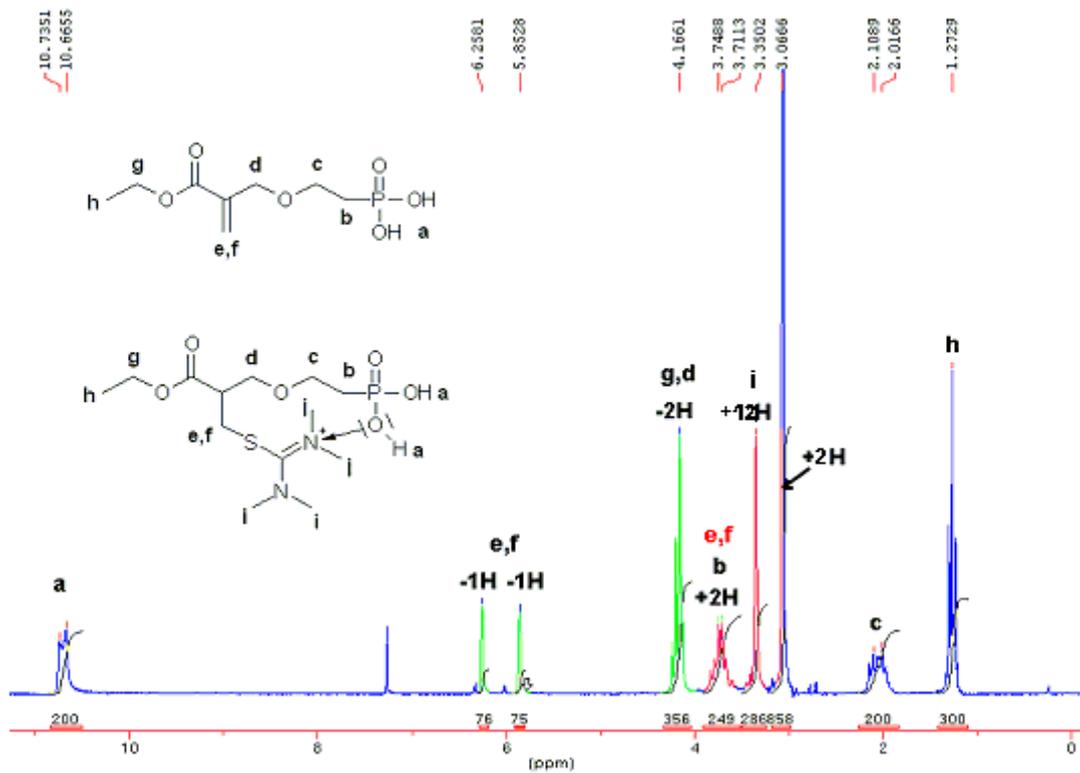


Abbildung 39: Reaktionsmischung nach 7 Tagen

2.3. N-Phenylglycine

Aufgrund der außerordentlich hohen Reaktivität in den Vorversuchen und aufgrund des speziellen Reaktionsmechanismus⁸⁸ als CI für Typ II Initiatoren war es von großem Interesse NPG als Coinitiator für CQ genauer zu untersuchen. (Abbildung 40)

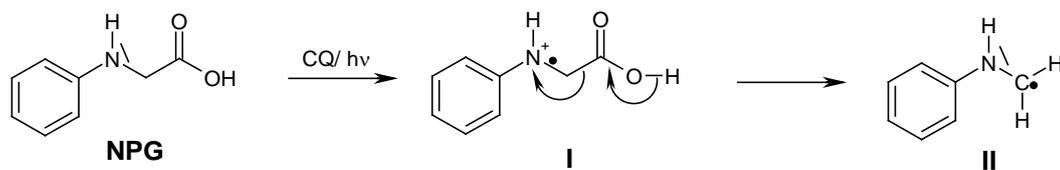


Abbildung 40: Photoreaktion von CQ/ NPG

Betrachtet man den Photoreaktionsmechanismus von NPG, kommt es analog zu anderen CQ-Amin Systemen beim ersten Reaktionsschritt zu einer Elektronentransferreaktion zum angeregten Initiator.

Bei herkömmlichen CQ-Aminsystemen (siehe Kapitel Einleitung) steht diese Reaktion im Gleichgewicht mit der entsprechenden Rückreaktion zu den Ausgangsverbindungen, dem sogenannten „Backelectrontransfer“. Erst nach dem für die Radikalbildung entscheidenden Protonentransfer kann eine Polymerisation initiiert werden.

NPG hingegen, ist befähigt, sofort nach erfolgtem Elektrontransfer sein Proton der Carbonsäurefunktionalität ins umliegende Medium abzugeben, und durch Decarboxylierung werden sofort die reaktiven Radikale gebildet. Ein Protonentransfer wie bei anderen CQ-Amin Systemen ist demnach nicht von entscheidender Bedeutung.

Aus den Vorversuchen zu den Coinitiatoren für CQ deutlich ersichtlich, dürfte sich dieser besondere Reaktionsmechanismus von NPG speziell im Fall des Einsatzes in wässrig saurer Formulierung positiv bemerkbar machen. Photo-DSC Vergleichsuntersuchungen der Typ II Systeme CQ/DMAB, CQ/NPG unter Variation des Wassergehalts bzw. unter Variation des pH-Werts sollten die verantwortlichen

Gründe einerseits für die geringe Reaktivität herkömmlicher CQ-Amin Systeme und andererseits für die um ein Vielfaches höhere Reaktivität von NPG in wässrig saurer Formulierung offen legen. Als Referenzsystem diene wie bereits in den vorangegangenen Untersuchungen für diese Untersuchungen das üblicherweise eingesetzte PI-System CQ/DMAB.

2.3.1. Reaktionsmechanistische Untersuchungen

2.3.1.1. Variation des Wassergehaltes

Zuerst wurden Reaktivität und Lagerstabilität von NPG und DMAB in Adhäsivformulierungen unterschiedlichen Wassergehalts bestimmt. Ausgehend von der bereits in den Coinitiatoruntersuchungen verwendeten Standardformulierung (40% H₂O; 20% DEBAAP; 40% EAEPA) ergaben sich folgende Mischungen. Der Gehalt des sauren Monomers EAEPA wurde dabei konstant gehalten.

Tabelle 9: Formulierungen mit unterschiedlichem Wassergehalt

Formulierung	W1	W2	W3	W4	W5	W6
H₂O	40 %	30 %	20 %	10 %	5 %	0 %
DEBAAP	20 %	30 %	40 %	50 %	55 %	60 %
c_{DB-D} * [mmol/g]	1.68	2.52	3.36	4.20	4.62	5.04
EAEPA	40 %	40 %	40 %	40 %	40 %	40 %
c_{DB-E} ** [mmol/g]	1.68	1.68	1.68	1.68	1.68	1.68
c_{PI} [mmol/g]	0.022	0.026	0.029	0.033	0.035	0.037

*Doppelbindungskonzentration DEBAAP in mmol / g Formulierung

**Doppelbindungskonzentration EAEPA in mmol / g Formulierung

Ausgehend von der ersten Formulierung ($c(\text{PI}) = 22\mu\text{mol} / \text{g}$) war es für diese Versuchsreihe wichtig die Photoinitiatorenkonzentration anzupassen, da mit sinkendem Wassergehalt die Konzentration der polymerisierbaren Komponenten

steigt. Es erschien sinnvoll die Initiatorkonzentration proportional zur Anzahl der polymerisierbaren Gruppen von Versuch zu Versuch anzugleichen. Wie bereits erwähnt war der Anteil der aciden Komponente EAEPA in allen Formulierungen identisch, um den pH-Wert ($\text{pH} = 1.8\text{-}2.4$) der Formulierungen möglichst konstant zu halten. Die hergestellten Formulierungen sind in der Tabelle 9 zusammengefasst.

Einfluss auf die Reaktivität:

Die oben angeführten Formulierungen wurden unter Luft mittels Dentallampe bestrahlt und die DSC-Verläufe aufgezeichnet. In der nachfolgenden Tabelle 10 sind die erhaltenen Ergebnisse für jeden Versuch einzeln, und in den Abbildungen 41 und 42 die dazugehörigen DSC Kurven für jedes Photoinitiatorsystem dargestellt.

Tabelle 10: Photo-DSC Ergebnisse: Variation des Wassergehalts

DMAB	t_{\max} [s]	$R_p \cdot 10^{-3}$ [$\text{mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$]	DBC [%]	NPG	t_{\max} [s]	$R_p \cdot 10^{-3}$ [$\text{mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$]	DBC [%]
W1	116	4	43	W1	39	18	69
W2	93	9	74	W2	38	25	89
W3	62	16	86	W3	33	29	88
W4	37	26	81	W4	28	30	73
W5	23	30	70	W5	29	28	70
W6	21	25	67	W6	32	21	59

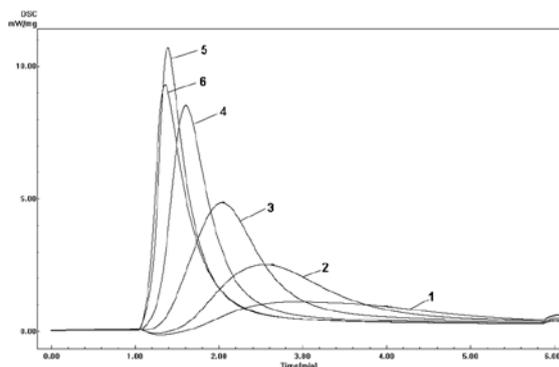


Abbildung 41: Photo-DSC Ergebnisse DMAB

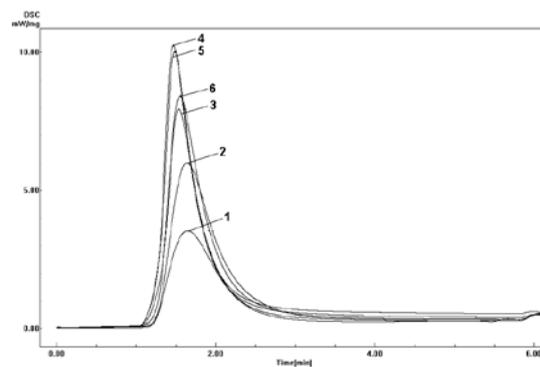


Abbildung 42: Photo-DSC Ergebnisse NPG

Um die beiden Initiatorsysteme besser vergleichen zu können, wurden die erhaltenen Verläufe der einzelnen Reaktivitätsparameter t_{\max} , R_p und DBC im Folgenden in Abhängigkeit des Wassergehalts dargestellt (Abbildung 43).

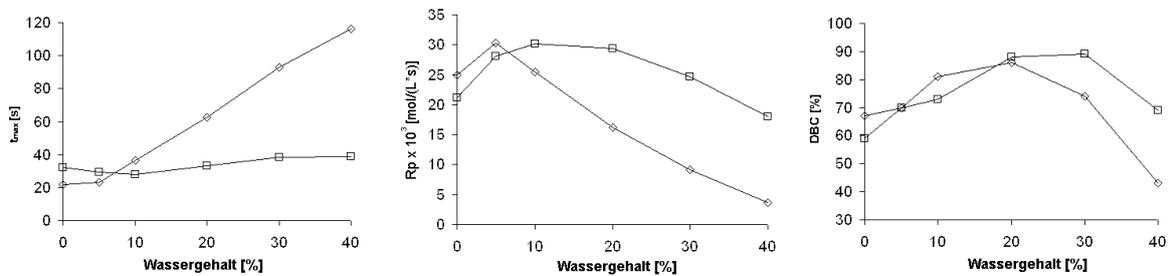


Abbildung 43: Photo-DSC: t_{\max} , R_p und DBC in Abhängigkeit vom Wassergehalt: CQ/NPG -□-, and CQ/DMAB -◇-.

Aus Abbildung 43 wird deutlich, dass beide Coinitiatoren in Formulierungen geringen Wassergehalts die Polymerisation mit größeren Raten (R_p) initiieren. Die größte Polymerisationsrate (R_p) wurde für beide Coinitiatoren bei 5-10% Wassergehalt gefunden, was höchstwahrscheinlich durch einen Verdünnungseffekt im Vergleich zur lösungsmittelfreien Formulierung zu erklären ist.

Eine Erhöhung des Wassergehalts wirkte sich auf R_p von DMAB deutlich stärker aus als auf NPG. Auch t_{\max} stieg signifikant für DMAB bei größer werdendem Wassergehalt, t_{\max} von NPG hingegen blieb hier nahezu unbeeinflusst bei Werten von deutlich unter 40 s. Erst bei Wassergehalten von weniger als 10% ist das DMAB System schneller. Der größte DBC wurde für Formulierungen mit Wassergehalten von 20-30% erhalten, wobei sich auch hier wieder der stärkere Einfluss des Wassergehalts auf die DMAB enthaltenen Formulierungen äußert. Generell kann gesagt werden, dass für die Photopolymerisation der vorliegenden sauren Primermischung N-Phenylglycinderivate deutlich besser geeignet sind. Ihre im Vergleich zu 4-Dimethylaminbenzoesäureester hohe Reaktivität tritt insbesondere bei Mischungen mit höheren Wassergehalten auf.

Einfluss auf die Lagerstabilität:

Hierfür wurden sowohl die inhibitorfreien NPG-Formulierungen als auch die Referenzformulierungen (CQ/DMAB) W1-W6 unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur gelagert und ihr Zustand morgens und abends visuell kontrolliert. Nach 16 Stunden war bei allen NPG enthaltenden Formulierungen spontane thermische Gelierung eingetreten.

2.3.1.2. Variation des pH-Wertes

In dieser Versuchsreihe sollte der pH-Wert durch verschieden hohe Anteile an EAEPA variiert, der Wassergehalt der Gesamtformulierung jedoch konstant gehalten werden. Ausgehend von Formulierung P1 (30% H₂O; 30% DEBAAP; 40% EAEPA) ergeben sich folgende Zusammensetzungen (Tabelle 11):

Tabelle 11: Formulierungen mit unterschiedlichen pH-Werten

Formulierung	P1	P2	P3	P4	P5
H₂O	30%	30%	30%	30%	30%
DEBAAP	30%	50%	60%	65%	70%
c_{DB-D}* [mmol/g]	2.52	4.20	5.04	5.46	5.88
EAEPA	40%	20%	10%	5%	0%
c_{DB-E}** [mmol/g]	1.68	0.84	0.42	0.21	0
c_{PI} [mmol/g]	0.026	0.026	0.026	0.026	0.026
pH-Wert	1.4	2.1	2.6	3.1	7.0

*Doppelbindungskonzentration DEBAAP in mmol / g Formulierung

**Doppelbindungskonzentration EAEPA in mmol / g Formulierung

Einfluss auf die Reaktivität

Die oben angeführten Formulierungen wurden ebenfalls unter Luft mittels Dentallampe bestrahlt und die DSC-Verläufe aufgezeichnet. In der nachfolgenden Tabelle 12 sind die erhaltenen Ergebnisse für jeden Versuch einzeln und in den Abbildungen 44 und 45 graphisch dargestellt.

Tabelle 12: DSC Ergebnisse: Variation des pH-Werts

DMAB	t_{\max} [s]	$R_p 10^{-3}$ [mol L ⁻¹ s ⁻¹]	DBC [%]	NPG	t_{\max} [s]	$R_p 10^{-3}$ [mol L ⁻¹ s ⁻¹]	DBC [%]
P1	93	9	74	2	38	25	89
P2	103	7	63	7	45	18	78
P3	109	7	70	8	49	16	66
P4	121	6	60	9	56	14	73
P5	150	2	29	10	71	7	55

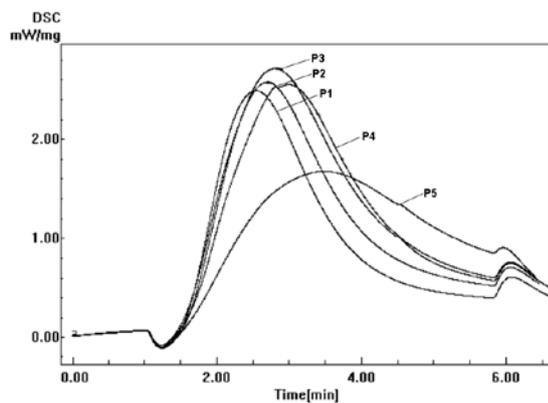


Abbildung 44: Photo-DSC Ergebnisse DMAB

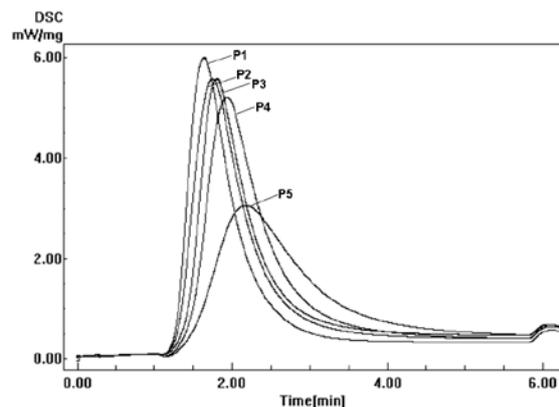
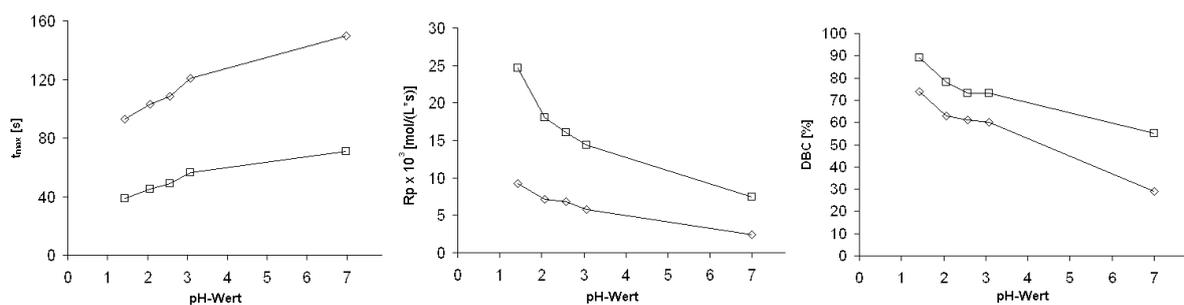


Abbildung 45: Photo-DSC Ergebnisse NPG

Um die beiden Initiatorsysteme besser vergleichen zu können, sind die erhaltenen Verläufe der einzelnen Reaktivitätsparameter t_{\max} , R_p und DBC im Folgenden in Abhängigkeit des pH-Wertes dargestellt (Abbildung 47)

Abbildung 46: Photo-DSC: t_{\max} , R_p und DBC in Abhängigkeit vom pH-Wert: CQ/NPG -□-, and CQ/DMAB -◇-.

Aus Abbildung 44 und 45 ist deutlich ersichtlich, dass N-Phenylglycin in allen getesteten Formulierungen eine bessere Performance aufweist als DMAB. Erstaunlicherweise auch in der EAEPa freien, neutralen Formulierung P5. Generell betrachtet sinkt bei beiden Systemen die Reaktivität mit kleiner werdendem EAEPa Anteil. Der Grund dafür ist im höheren Vernetzungsgrad der Formulierungen mit größerem Anteil des difunktionellen Monomers DEBAAP zu sehen. Es scheint hier so, als ob die deutlich schlechtere Performance von DMAB nicht an der „sauren“ Komponente EAEPa liegt sondern im hohen Wassergehalt der eingesetzten Formulierung zu suchen ist.

Einfluss auf die Lagerstabilität

Hierfür wurden sowohl die für die Photo-DSC Untersuchungen hergestellten NPG-Formulierungen als auch die Referenzformulierungen (CQ/DMAB) unter Lichtausschluss bei 24°C gelagert und ihr Zustand visuell kontrolliert. Nach 16 Stunden war bei allen EAEPa enthaltenden NPG Formulierungen Gelierung eingetreten. Die EAEPa freie neutrale Formulierung P5 gelierte erst nach 6 Tagen.

Ausgehend von diesen Ergebnissen ist zu vermuten, dass die „saure“ Komponente EAEPa die spontane Radikalbildung von NPG katalysiert und somit die Gelierung der Formulierungen zusätzlich beschleunigt.

Für eine genauere Interpretation der Ergebnisse aus den beiden vorangegangenen Versuchsreihen, sollten die Reaktionsmechanismen der beiden Coinitiatoren näher betrachtet werden.

2.3.1.3. Mechanistische Überlegungen zu Typ II Photoinitiatoren

Ein großer Nachteil von Typ II Initiatorsystemen liegt in ihrer meist bimolekularen Reaktionsweise. Dadurch sind sie in ihrer Reaktion drastisch durch verschiedenste Einflüsse beeinträchtigt. Diffusion und Lösungsmittelpolarität sind zwei der wichtigsten. Aufgrund der Versuchsergebnisse mit aromatischen Aminen, die generell als sehr effiziente Cointiatoren in Kombination mit Campherchinon gelten, und deren schlechtes Abschneiden (außer NPG) in der wässrig sauren Adhäsivformulierung, stellt sich die Frage nach dem ausschlaggebenden Grund.

Alle Ergebnisse aus den oben beschriebenen Untersuchungen deuten darauf hin, dass die geringe Reaktivität von DMAB nicht an der Azidität sondern am hohen Wassergehalt der selbstätzenden Adhäsivformulierung liegt.

Ein einfacher Photo-DSC Test in dem das Wasser in der Standard Formulierung (40% EAEP, 20% DEBAAP, 40% Wasser) durch Ethanol substituiert ist, sollte diese Annahme bestätigen. In Abbildung 47 ist der Verlauf der Messungen (CQ/DMAB-Primer) mit Wasser bzw. Ethanol als 3. Komponente im Vergleich zum System CQ/NPG dargestellt.

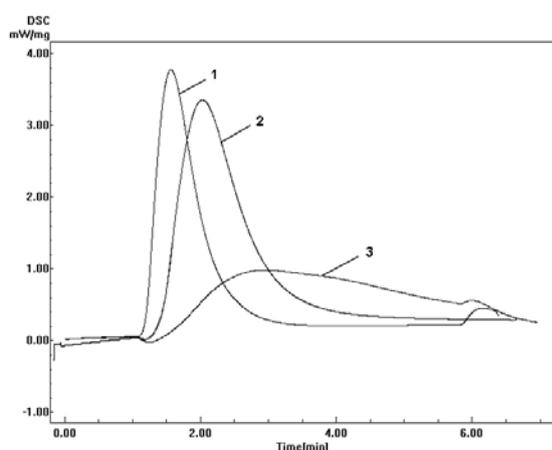


Abbildung 47: Reaktivitätsvergleich CQ/DMAB in der standard Adhäsivformulierung unter Verwendung verschiedener Lösungsmittel

Tabelle 13: DSC Vergleich DMAB / Wasser /EtOH

CI	t_{\max} [s]	$R_p \times 10^{-3}$ [mol/(L*s)]	DBC [%]
1	37	19	70
2	64	15	73
3	118	3	32

- 1... CQ/N-Phenylglycin / Primer mit H₂O
- 2... CQ/DMAB / Primer mit EtOH
- 3... CQ/DMAB / Primer mit H₂O

Auch durch diese Versuchsreihe (Abbildung 47) konnte bestätigt werden, dass der ausschlaggebende Grund für die geringe Reaktivität von DMAB in wässrig saurer Formulierung (3) das sehr polare Medium Wasser ist. Mit sinkender Polarität des Lösungsmittels (Wasser wurde durch Ethanol ersetzt) steigt auch wieder die Photoreaktivität der Formulierung.

Das in der Literatur beschriebene Phänomen des Lösungsmittelkäfigs⁹ könnte als Modell zur Erklärung der erhaltenen Ergebnisse dienen:

Im Falle von Typ II Initiatorsystemen bilden Initiator und Cointiator einen angeregten Komplex, welcher dann entweder durch direkte H-Abstraktion oder Elektron-Proton Transfer (im Fall der aromatischen Amine) und somit Radikalbildung wieder aufgelöst wird.

Im Fall des Elektron-Protontransfers bilden sich nach dem Elektronenübergang geladene Zwischenstufen (Radikalkation und Radikalanion) welche anschließend über Protonentransfer Ihre Ladungen ausgleichen und die reaktiven Radikale bilden. Nachfolgend ist dieser Mechanismus für CQ/DMAB dargestellt (Abbildung 48).

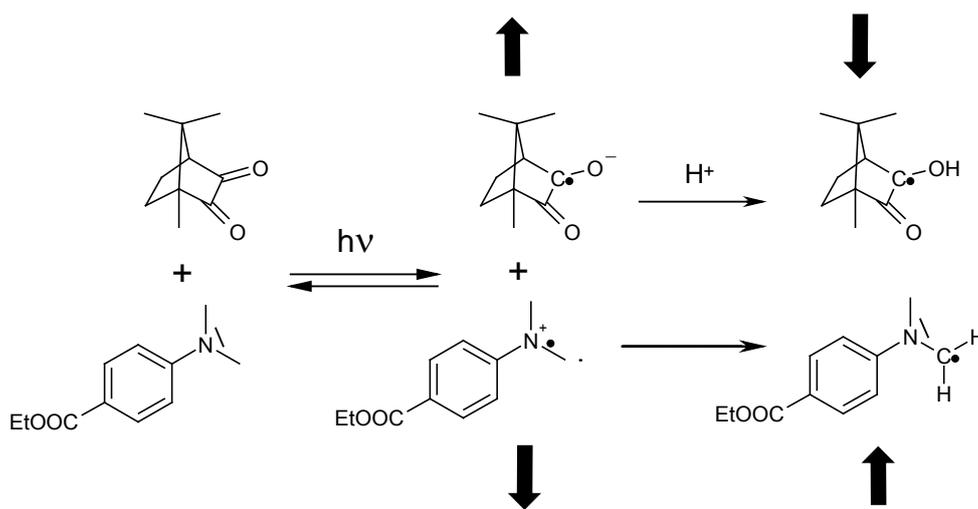


Abbildung 48: Elektronenübertragung und Protonentransfer von DMAB auf CQ

Durch die dicken Pfeile sollen Diffusionstendenzen im wässrigen Medium verdeutlicht werden. Nach Bildung der geladenen Zwischenstufen kommt es in beiden Systemen zu

einer Solvatisierung der geladenen Spezies und so zu einer Separierung voneinander. Im Falle CQ/DMAB müssen diese geladenen Intermediate zur Generierung der reaktiven ungeladenen Radikale wieder zueinander diffundieren, was jedoch durch gute Solvatisierung in Wasser erschwert wird. Gelingt dies dennoch, so entstehen 2 ungeladene Radikale, die im wässrigen Lösungsmittelkäfig schlecht auseinander diffundieren können.

Zusätzlich ist anzunehmen, dass das nach dem Elektronentransfer gebildete CQ-Radikalanion durch das umliegende Medium protoniert wird, und dadurch der für eine Initiierung notwendige Protonentransfer vom Amin gehindert ist.

Phenylglycin hingegen kann nach erfolgtem Elektronentransfer leicht das Proton seiner Säuregruppe ins umliegende Medium abgeben und durch darauf folgende Decarboxylierung das reaktive Radikal generieren (Abbildung 49). Das negativ geladene CQ-Radikal bekommt aus der aziden Formulierung ein Proton zum Ladungsausgleich. Ein Protonentransfer wie bei herkömmlichen CQ-Aminsystemen ist hier nicht von entscheidender Bedeutung.

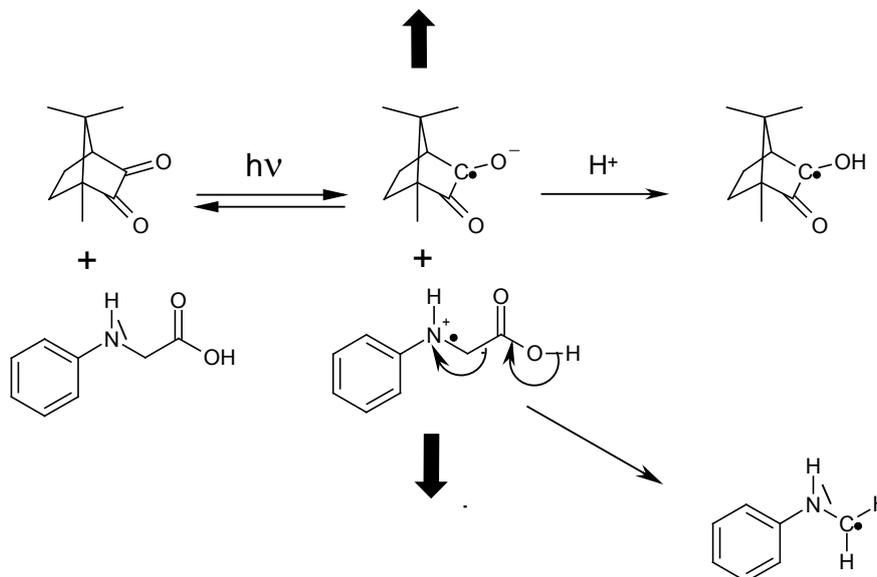


Abbildung 49: Elektronenübertragung und Protonentransfer von NPG auf CQ

Durch diesen speziellen Reaktionsmechanismus besitzt NPG auch in wässrigem Medium hohe Effizienz. Eine Protonierung der aromatischen Aminofunktionalität von

DMAB dürfte nur einen geringen Beitrag zu dessen Reaktivitätseinbruch in saurer wässriger Formulierung stellen. Der ausschlaggebende Grund für die geringe Reaktivität von DMAB ist wahrscheinlich in einer Solvatisierung der geladenen Zwischenstufen durch das wässrige Medium zu sehen.

Bestätigt wird diese Vermutung auch indirekt durch die erhaltenen guten Reaktivitäten der Thioharnstoffe und Thiole als Cointiatoren für CQ in wässrig saurer Formulierung. Da diese zumindest zu einem Teil über direkte Wasserstoffabstraktion die reaktiven Radikale bilden, bleibt ihre Reaktivität aufgrund nicht entstehender solvatisierbarer, geladener Zwischenstufen auch in wässrig saurem Medium erhalten.

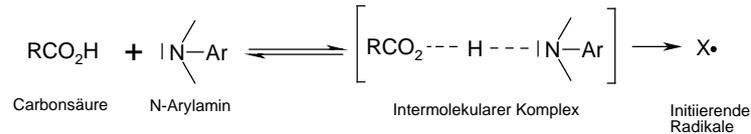
Aus den beschriebenen Versuchsergebnissen und dem mechanistischen Vergleich zwischen NPG und DMAB geht deutlich hervor, dass für die Photopolymerisation in wässrigen Medien NPG eindeutig DMAB als Cointiator vorzuziehen ist. Wäre da nicht die beobachtete Neigung zur spontanen thermischen Gelierung von NPG hältigen Formulierungen, wäre NPG auch in anwenderfreundlichen Einkomponenten-Adhäsivformulierungen mit großem Reaktivitätsvorteil einsetzbar.

Spontane Gelierung von Amin-haltigen Formulierungen

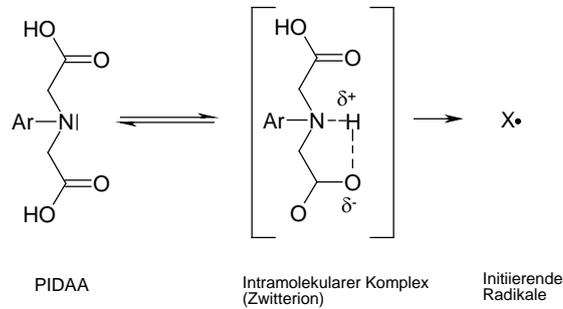
Frühere Untersuchungen bestätigen, dass es durch Interaktion von Carbonsäuren und aromatischen Aminen, speziell im Fall von NPG (hier sind Amin und Carbonsäurefunktionalität in einem Molekül vereint) zur spontanen Gelierung von Acryl-Monomeren kommen kann, was sich negativ auf die Lagerstabilität der Formulierungen auswirkt.^{39,40,41,42} Es wurden bereits verschiedene Mechanismen für die spontane thermische Gelierung von N-Arylaminoessigsäure enthaltenden Harzformulierungen beschrieben.

Code et al.³⁹ beschreiben die Gelierung von Systemen mit Amin-Cointiatoren im Journal Dental Materials als Folge von inter- bzw. intramolekularen Wechselwirkungen zwischen Carboxylgruppen und den Arylaminogruppen der Cointiatoren (Abbildung 50).

Intermolekular

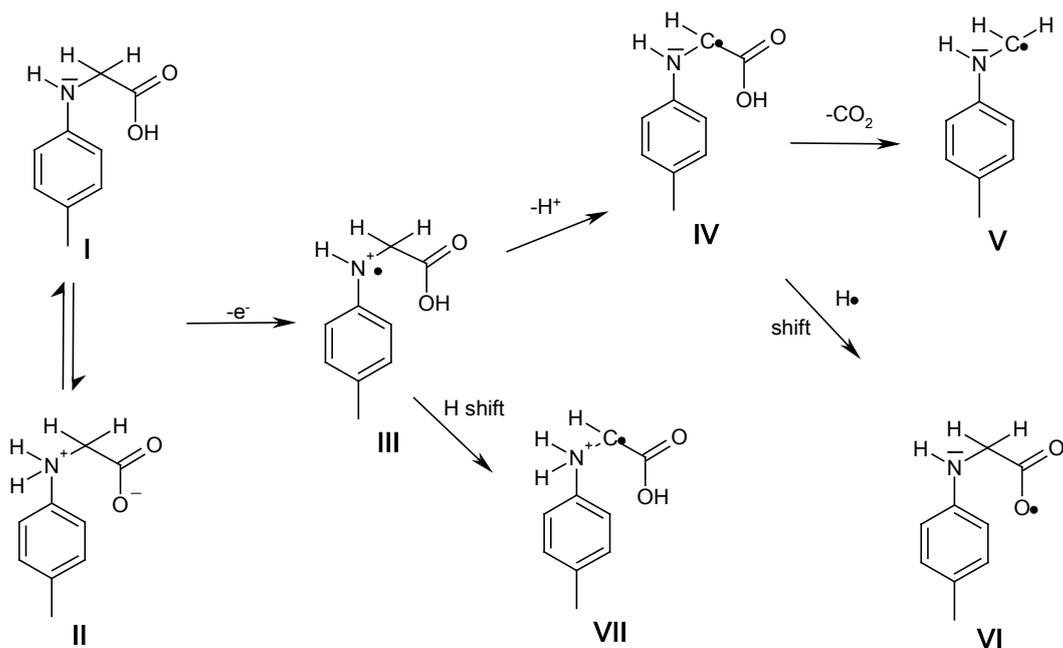


Intramolekular

**Abbildung 50:** Mechanismus thermische Gelierung: Code et al.³⁹

PIDAA: Phenyliminodiessigsäure

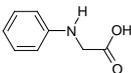
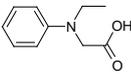
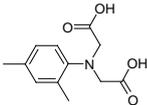
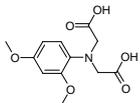
Farahani et al. beschreiben diesen Mechanismus für N-Toluoylglycin (Abbildung 51), wobei in jedem Fall die reaktiven Radikale über eine H-Wanderung oder Protonenabgabe des α -C Atoms generiert werden. Eine Substitution der α -C Wasserstoffe würde diesen Reaktionsmechanismus blockieren.

**Abbildung 51:** Mechanismus thermische Gelierung: Farahani et al.

Generelle Tendenzen der Auswirkung verschiedener NPG-Substituenten auf die spontane thermische Gelierung von Harzsystemen lassen sich aus einem Patent herauslesen, welches sich diese Eigenschaft der N-Phenylglycinderivate zu Nutze macht.

Markiewitz et al.⁸⁹ untersuchten das radikalische Polymerisationsverhalten verschiedener Harzsysteme unter Verwendung verschieden substituierter N-Arylaminoessigsäuren und -diessigsäuren. In einer der beschriebenen Versuchsreihen wurden die in Tabelle 14 dargestellten Verbindungen in einer Formulierung bestehend aus 2 g Acrylamid und 8 ml Wasser gelöst, und bei Raumtemperatur die Zeit bis zur eintretenden Gelierung bestimmt.

Tabelle 14: Gelierzeiten von Acrylamid in Methanol unter Verwendung unterschiedlicher NPG Derivate

Initiator	Konzentration*	Gelierzeit
	0.5%	17 h
	0.2%	14 h
	0.2%	14 h
	0.2%	1 h

*Basierend auf der Gesamtmasse der Formulierung

Aus Tabelle 14 ist deutlich erkennbar, dass besonders elektronenschiebende Substituenten wie z.B.: Methoxygruppen oder aliphatische Reste in den Positionen 2 und 4 am Aromaten eine Beschleunigung der Gelierung bewirken. Auch direkt am Stickstoffatom bewirken aliphatische elektronenschiebende Reste wie Ethylgruppen eine Beschleunigung der Gelierungsreaktion.

Nun ergeben sich für eine mögliche Lösung des Problems der geringen Lagerstabilität NPG enthaltender Formulierungen verschiedene Ansatzpunkte. Möglich wäre einerseits eine Einführung elektronenziehender Substituenten in den Positionen ortho oder para zum Stickstoffatom in NPG (siehe oben), andererseits ergibt sich bei Betrachtung des thermischen Mechanismus in Abbildung 51 die Möglichkeit, durch Substitution der α -CH₂-Wasserstoffe, welche für die photochemische Reaktion von untergeordneter Bedeutung sind (Abbildung 49), den postulierten thermischen Reaktionsmechanismus zu blockieren.

Aus diesem Grund sollte neben der Synthese und Prüfung von p-elektronenabziehend modifizierten NPGs versucht werden, an der α -Methylengruppe wie in Abbildung 52 beschrieben, dimethylierte Derivate zu synthetisieren. Auch hier waren Derivate mit elektronenabziehenden Substituenten in p-Stellung am Aromaten von Interesse.



Abbildung 52: p-substituierte NPGs und α -Dimethyl-NPGs

Da wie in Tabelle 14 beschrieben N-Alkylsubstituenten die Lagerstabilität von NPG Derivaten verringerten, sollte auch N,N-Diphenylglycin (Abbildung 53) synthetisiert werden. Durch Einführung einer weiteren Arylgruppe wäre unter Umständen mit einer verbesserten Lagerstabilität zu rechnen. Zusätzlich zeigte N,N-Diphenylglycin in Studien von Kucybala et al.³⁸ und Linden et al.⁹⁰ gute Coinitiatoreigenschaften.

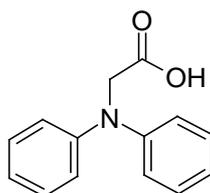
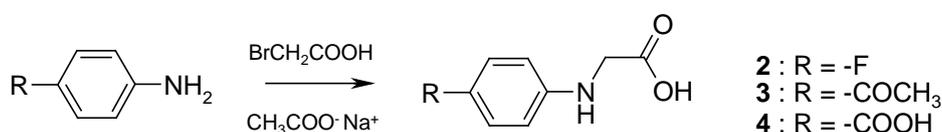


Abbildung 53: N,N-Diphenylglycin

2.3.2. Synthese von NPG-Derivaten

2.3.2.1. p-Substituierte NPG Derivate (2-4)

Die Synthesen von (4-Fluor-phenylamino)-essigsäure (**2**), (4-Acetyl-phenylamino)-essigsäure (**3**) und 4-(Carboxymethyl-amino)-benzoesäure (**4**) sollten nach Literatur⁹¹ durch Umsetzung des jeweiligen aromatischen Amins mit Bromessigsäure erfolgen. (Schema 1)

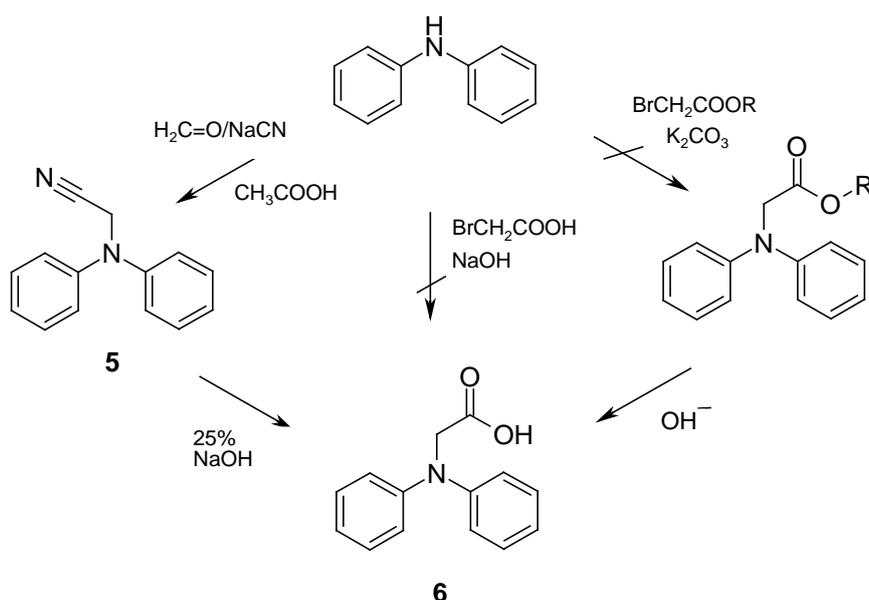


Schema 1: Synthese der p-substituierten NPGs **2-4**

Dafür wurde das jeweilige Anilinderivat mit 1 Äq. Bromessigsäure und 2 Äq. Natriumacetat in Wasser bei erhöhter Temperatur umgesetzt. Nach extraktiver Aufarbeitung wurden die Produkte **2**, **3** und **4** als farblose bis leicht gelbliche Feststoffe mit Ausbeuten von 9%, 31% und 25 % d. Th. gewonnen. Auf Optimierung der Reaktionsbedingungen und Aufarbeitung wurde aufgrund für die weiteren Versuche ausreichenden Mengen an **2**, **3** und **4** verzichtet.

2.3.2.2. N,N-Diphenylglycin (**6**)

Für die Synthese von N,N-Diphenylglycin (**6**) wurden in der Literatur mehrere Wege beschrieben. Diese sind im nachfolgenden Syntheschema zusammengefasst (Schema 2).



Schema 2: Synthesewege für N,N-Diphenylglycin (**6**)

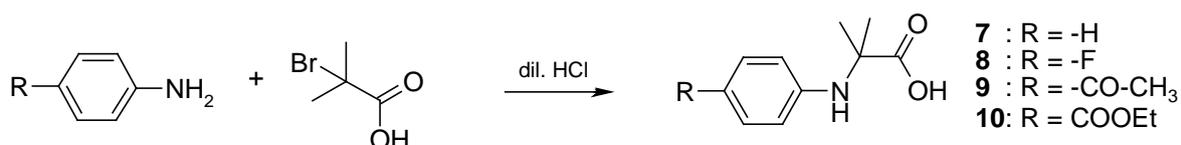
Srivastava et al. beschreiben die direkte Synthese aus Diphenylamin, Bromessigsäure und NaOH in den verschiedensten Lösungsmitteln als kurze Reaktionen am Wasserbad.^{92,93} Reaktionsversuche in den Lösungsmitteln Methanol, Aceton und DMF wurden durchgeführt. Auch unter Verwendung eines großen Überschusses Bromessigsäure (bis zu 5 Äquivalente) konnte **6** nicht auf direktem Weg synthetisiert werden.

Aus diesem Grund sollte die Reaktion entweder über die Zwischenstufe des Esters oder Nitrils erfolgen. Diese Reaktionsansätze erfolgten parallel, wobei die direkte N-Alkylierung mittels Bromessigsäuremethylester ebenfalls nicht erfolgreich war.

Die von Chow et al.⁹⁴ beschriebene Umsetzung von Diphenylamin mit 1.1 Äq. Formaldehyd und 1 Äq. Natriumcyanid in Essigsäure bei 60°C zum Diphenylaminoessigsäurenitril (**5**) gelang mit einer Ausbeute von 56% d. Th. Die anschließende Hydrolyse zu N,N-Diphenylglycin (**6**) erfolgte durch 25% wässrige NaOH. Das Endprodukt **6** wurde nach extraktiver Aufarbeitung in Form grünlich-weißer Kristalle mit einer Ausbeute von 70% d. Th. gewonnen. Bei der Synthese war darauf zu achten, dass keine metallischen Gegenstände verwendet werden, da **6** hervorragend mit Metallionen durch Bildung intensiv-blauer Komplexe reagierte.

2.3.2.3. α -Dimethyl substituierte NPG Derivate (7-10)

Für die Synthese der α -dimethyl substituierten NPG Derivate **7-10** sollten die jeweiligen aromatischen Amine mit Bromisobuttersäure in verdünnter Salzsäure umgesetzt werden. (Schema 3) Dieser immer wieder zitierte Syntheseweg wurde erstmals von C. A. Bischoff⁹⁵ mit Anilin durchgeführt.



Schema 3: Synthese der α -Dimethyl NPGs **7-10**

Hierfür wurden das jeweilige Anilinderivat und 0.5 Äq. Bromisobuttersäure in verdünnter Salzsäure auf Rückfluss erhitzt, wobei nach extraktiver Aufarbeitung und Umkristallisieren aus Ethanol die Produkte **7-10** mit Ausbeuten von 9-15 % d.Th. in Form weißer bis leicht gefärbter Feststoffe erhalten wurden. Es ist wahrscheinlich, dass aufgrund der schlechten DC-Detektierbarkeit von Bromisobuttersäure die Reaktion zu früh abgebrochen wurde und deshalb die Ausbeuten so gering ausfielen. Für die weiteren Untersuchungen waren ausreichende Mengen der Produkte **7-10** vorhanden, sodass auf eine Optimierung der Versuchsbedingungen verzichtet wurde.

2.3.3. Untersuchungen zu den p-substituierten NPG Derivaten 2-4 und 6

Zur Untersuchung des Einflusses verschiedener elektronenabziehender Substituenten auf die Reaktivität und Lagerstabilität von NPG Derivaten sollten die synthetisierten Derivate **2-4** und N,N-Diphenylglycin (**6**) per Photo-DSC in wässrig saurer Adhäsivformulierung untersucht und der Zustand der Formulierungen über einen gewissen Zeitraum visuell kontrolliert werden.

Reaktivität

Für die Photo-DSC Untersuchungen wurden jeweils äquimolare Lösungen von Campherchinon mit den anschließend angeführten Verbindungen in der wässrig sauren Adhäsivformulierung bestehend aus EAEPa, DEBAAP und Wasser (2:1:2) hergestellt. Die Initiatorkonzentration betrug 22 $\mu\text{mol/g}$ Harzmischung.

In Tabelle 15 und Abbildung 54 werden die Photo-DSC Ergebnisse der NPG Derivate mit denen von CQ/DMAB verglichen.

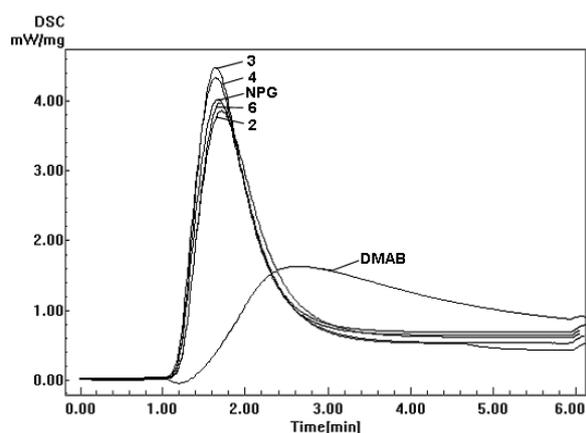


Abbildung 54: Photo-DSC, 2-4 und 6

Tabelle 15: Photo-DSC, 2-4 und 6

CI	t_{\max} [s]	$R_p \times 10^{-3}$ [mol/(L*s)]	DBC [%]
DMAB	99	4	45
NPG	40	19	82
2	43	18	83
3	39	21	85
4	39	20	79
6	42	19	80

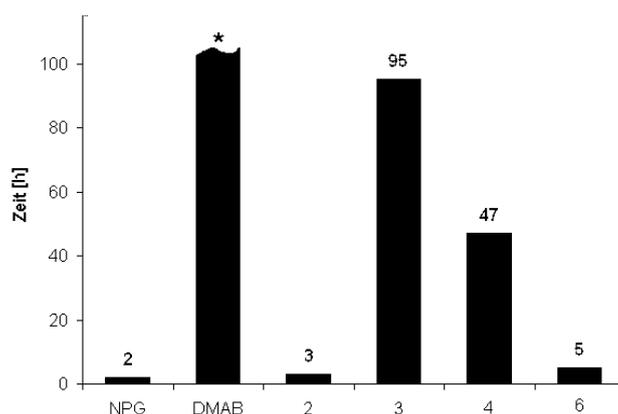
Wie aus Tabelle 15 und Abbildung 54 deutlich sichtbar, zeigten Verbindungen mit mesomer- elektronen-abziehenden funktionellen Gruppen in p-Position (**3** und **4**) eine etwas gesteigerte Reaktivität im Vergleich zu NPG. Das Fluor Atom in Verbindung **2**

brachte nicht die erwartete Reaktivitätssteigerung im Vergleich zu den anderen getesteten Derivaten. Offensichtlich ist dafür besonders ein –M Effekt des p-Substituenten ausschlaggebend, welcher durch das F-Atom nicht ausgebildet wird. N,N-Diphenylglycin **6** zeigt wie bereits von Linden beschrieben, nahezu die gleiche Reaktivität wie N-Phenylglycin.

Generell betrachtet besitzen alle getesteten N-Phenylglycinderivate in der sauren wässrigen Adhäsivformulierung eine weitaus höhere Reaktivität als das Referenzsystem (CQ/DMAB).

Lagerstabilität

Zur Untersuchung der Lagerstabilität wurden die für die Photo-DSC Untersuchungen verwendeten Proben der Verbindungen **2-4** und **6** in verschlossenen Analysenröhrchen unter Lichtausschluss bei 42°C im Trockenschrank gelagert und visuell ihr Zustand zu Beginn stündlich und nach 2 Tagen Lagerzeit täglich kontrolliert. Referenzformulierungen von DMAB und NPG wurden ebenfalls wie beschrieben untersucht. Die Zeit bis zur eintretenden thermischen Gelierung wurde gemessen und die Ergebnisse in nachfolgender Abbildung 55 dargestellt.



*keine Gelierung innerhalb von 50 Tagen

Abbildung 55: Lagerstabilitätsergebnisse NPGs **2-6** als CI

Aus Abbildung 55 ist klar ersichtlich, dass die Einführung elektronenziehender Substituenten eine deutliche Verbesserung der Lagerstabilität der getesteten Formulierungen brachte.

Der $-I$ Effekt des F-Substituenten hatte dabei nur einen geringen Einfluss, $-M$ Substituenten verlängerten die Lagerzeit bis zur eingetretenen thermischen Gelierung dramatisch. Die Acetylgruppe in Verbindung **3** verlängerte die Lagerzeit der Formulierung sogar um mehr als das 30-fache.

Diarylsubstitution wie in Verbindung **6** hatte nur einen geringen Effekt auf die Lagerstabilität der Formulierung. Die DMAB enthaltende Formulierung zeigte keine thermische Gelierung innerhalb von 50 Tagen.

2.3.4. Untersuchungen zu den α -Dimethyl-NPG Derivaten 7-10

Zur Untersuchung des Einflusses einer Dimethylsubstitution des α -C Atomes in NPG Derivaten auf deren Reaktivität und Lagerstabilität, wurden die synthetisierten Derivate **7-10** per Photo-DSC in wässrig saurer Adhäsivformulierung untersucht und der Zustand der Formulierungen über einen gewissen Lagerzeitraum bei 42°C im Dunkeln visuell kontrolliert.

Reaktivität

Für die Photo-DSC Untersuchungen wurden jeweils äquimolare Lösungen von Campherchinon mit den anschließend angeführten Verbindungen in der wässrig sauren Adhäsivformulierung bestehend aus EAEPA, DEBAAP und Wasser (2:1:2) hergestellt. Die Initiatorkonzentration betrug 22 $\mu\text{mol/g}$ Harzmischung.

In Tabelle 16 und Abbildung 56 werden die Photo-DSC Ergebnisse der α -dimethyl-NPG Derivate **7-10** mit den Ergebnissen von DMAB und NPG verglichen.

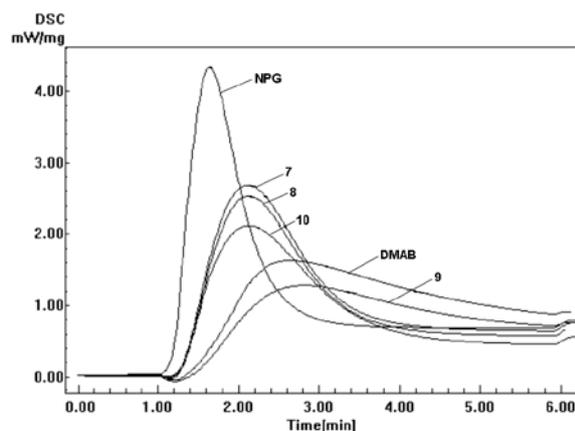
Tabelle 16: Photo-DSC α -Dimethyl-NPGs 7-10

Abbildung 56: Photo-DSC 7-10

CI	t_{\max} [s]	$R_p \times 10^{-3}$ [mol/(L*s)]	DBC [%]
DMAB	99	4	45
NPG	40	19	82
7	67	11	76
8	68	11	73
9	109	3	31
10	68	9	73

Wie aus Tabelle 16 und Abbildung 56 sofort ersichtlich, brachte die Einführung der beiden Methyl-Gruppen im Vergleich zu den unsubstituierten Derivaten einen erheblichen Reaktivitätsverlust.

Die Reaktivitäten von **7** und **8** fallen auf ca. 60% verglichen mit N-Phenylglycin. Erstaunlicherweise verlieren die p-Carbonyl Derivate **9** und **10** in der Reihe mit steigendem elektronisch abziehendem Substituenten noch mehr an Reaktivität, genau konträr zu den Ergebnissen der zuvor getesteten „klassischen“ NPGs.

Die allgemein bedeutend schlechtere Reaktivität der Dimethylglycine lässt sich wahrscheinlich auf eine niedrigere Reaktivität des sterisch anspruchsvolleren Radikals **II** zurückführen (Abbildung 57). Nicht nur geänderte sterische Eigenschaften, sondern auch ein +I Effekt, der beiden Methylgruppen, die das Radikal stabilisieren, könnte ein Grund für eine geringere Reaktivität des Radikals **II** sein.

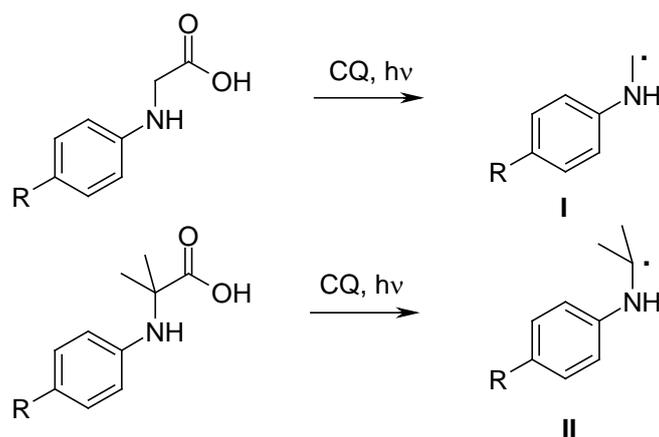


Abbildung 57: Radikale aus NPG und α -Dimethyl-NPG Derivaten

Lagerstabilität

Zur Untersuchung der Lagerstabilität wurden die für die Photo-DSC Untersuchungen verwendeten Proben der Verbindungen **7-10** in verschlossenen Analysenröhrchen unter Lichtausschluss bei 42°C im Trockenschrank gelagert und ihr Zustand zu Beginn stündlich, nach 2 Tagen Lagerzeit täglich kontrolliert. Referenzformulierungen von DMAB und NPG wurden ebenfalls wie beschrieben untersucht. Die Zeit bis zur eintretenden thermischen Gelierung wurde gemessen und die Ergebnisse in nachfolgender Abbildung 58 dargestellt.

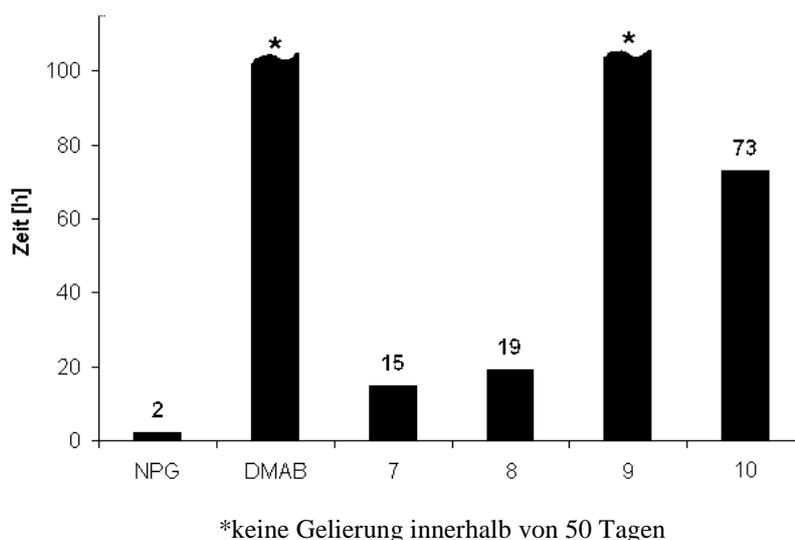


Abbildung 58: Lagerstabilitätsergebnisse NPGs **7-10** als CI

Bei Betrachtung der Ergebnisse in Abbildung 58 ist deutlich sichtbar, dass eine Modifikation über α -Methylgruppen kein geeigneter Weg ist die spontane Gelierung der Formulierungen komplett zu unterdrücken. Die Lagerstabilität der Verbindungen **7** und **8** konnte von 2 auf 15-19 Stunden verbessert werden. Die Verbindungen mit -M Substituenten zeigten auch hier eine deutlich gesteigerte Lagerstabilität. Die **7** bzw. DMAB enthaltenden Formulierungen zeigten innerhalb von 50 Tagen keine thermische Gelierung.

3. Typ I Photoinitiatoren

Aufgrund der geringen Photoreaktivität von CQ-Amin basierenden Typ II Photoinitatorsystemen in wässrig saurer Formulierung und der beschriebenen Lagerstabilitätsprobleme von NPG bzw. Thiol und Thioharnstoff Cointiatoren, wurden im Rahmen dieser Arbeit auch Typ I Photoinitiatoren für den Einsatz in diesem Medium in Betracht gezogen.

Durch die Verwendung von monomolekularen direkt spaltenden Typ I Photoinitiatoren sollte das bereits beschriebene Phänomen des „Lösungsmittelkäfigs“ und der Solvatisierung geladener Zwischenstufen durch das umliegende wässrige Medium nicht ins Gewicht fallen.

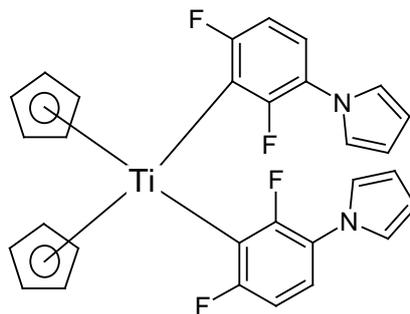
Wichtigstes Kriterium für die Auswahl geeigneter Typ I Initiatoren war aufgrund des Einsatzes in Dentalformulierungen eine Absorption im sichtbaren Spektralbereich des Lichts, was von Titanocen, Acyl- und Bisacylphosphinoxid Photoinitiatoren erfüllt wird.

Obwohl von beiden Substanzklassen eine schlechte Löslichkeit in wässrigen Adhäsivformulierungen zu erwarten ist, und ihre Instabilität gegenüber protischen Lösungsmitteln bekannt ist, sollten Photo-DSC Versuchsreihen unter Variation des Wassergehalts bzw. der Initiatorkonzentration per Photo-DSC durchgeführt werden, um ihre Reaktivität und Einsatztauglichkeit in sauren wässrigen Adhäsivsystemen abzuschätzen.

3.1. Prüfung ausgewählter Typ I Photoinitiatoren

3.1.1. Titanocene

Als geeignetes Derivat für die ersten Untersuchungen wurde das fluorsubstituierte kommerziell erhältliche Derivat Irgacure 748 mittels Photo-DSC getestet.



Irgacure 784

Abbildung 59: Kommerziell erhältliches fluoriertes Titanocen

Bereits bei den ersten Löseversuchen in der wässrig sauren Formulierung machte sich die erwartete schlechte Löslichkeit von Irgacure 748 bemerkbar. In der angestrebten PI-Konzentration von 22 $\mu\text{mol} / \text{g}$ Formulierung, war das Titanocen nicht löslich. Aus diesem Grund wurden in einer Versuchsreihe Formulierungen mit verschiedenem Wassergehalt untersucht, um so einen Grenzgehalt an einsetzbarem Wasser und die entsprechende Photoreaktivität zu bestimmen.

Für die Reaktivitätsuntersuchungen des Titanocens Irgacure 784 wurde dieses in einer sauren wasserfreien Formulierung bestehend aus EAEPa und DEBAAP (2:1) in einer Konzentration von 22 $\mu\text{mol} / 0.6 \text{ g}$ vorgelöst und schrittweise Wasser bis zur Wiederausfällung des Photoinitiators zugegeben. In nachfolgender Tabelle 17 sind die genauen Zusammensetzungen der untersuchten Formulierungen zusammengefasst.

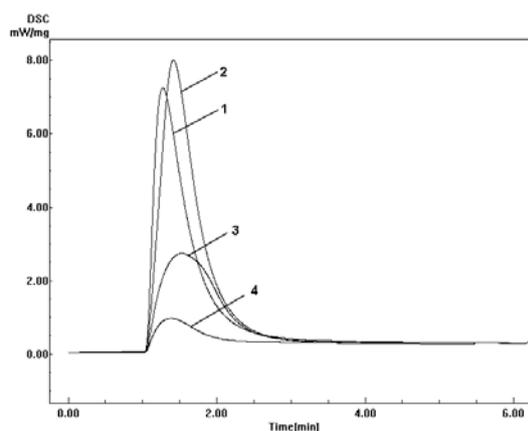
Tabelle 17: Zusammensetzungen der Testformulierungen

Formulierung	EAEPA [g]	DEBAAP [g]	Wasser [g]	Wassergehalt [%]
1	0.40	0.20	0	0
2	0.40	0.20	0.042	7
3	0.40	0.20	0.078	12
4	0.40	0.20	0.120	17

Die erhaltenen Photo-DSC Ergebnisse sind im Anschluss sowohl tabellarisch (Tabelle 18) als auch graphisch dargestellt (Abbildung 60).

Tabelle 18: Photo-DSC Titanocene
unter Variation des Wassergehalts

Formulierung	t_{\max} [s]	$R_p \times 10^{-3}$ [mol/(L*s)]	DBC [%]
1	15	28	79
2	25	30	85
3	32	9	47
4	25	3	15

**Abbildung 60:** Photo-DSC Titanocene
unter Variation des Wassergehalts

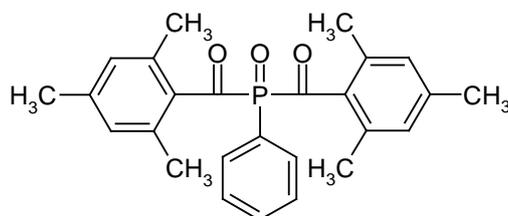
Aus Abbildung 60 deutlich ersichtlich fällt die Reaktivität mit steigendem Wassergehalt drastisch. Einzige Ausnahme in diesem Trend ist ein Reaktivitätsanstieg von Formulierung 1 (0 % Wasser) auf 2 (7 % Wasser). Dies dürfte an einer deutlichen Viskositätserniedrigung liegen, die in diesem Bereich auftritt.

Aufgrund des starken Reaktivitätseinbruchs mit steigendem Wassergehalt scheiden Titanocene als mögliche Photoinitiatoren für den Einsatz in wässrigen Formulierungen aus.

3.1.2. Bisacylphosphinoxide

Die zweite im sichtbaren Spektralbereich absorbierende Substanzklasse unter den Typ I Photoinitiatoren stellen Acylphosphinoxide bzw. Bisacylphosphinoxide dar, wobei letztere Klasse aufgrund der größeren Rotverschiebung und Reaktivität zu bevorzugen ist. In unsubstituierter Form werden sie insbesondere in wässrigem Medium als sehr solvolyseinstabil beschrieben. Allerdings ist eine drastische Verbesserung der Stabilität zu beobachten, wenn sterisch anspruchsvolle Reste direkt neben den hydrolyseempfindlichen Carbonylzentren eingeführt werden (siehe Stand der Technik, Abbildung 26). Ob auch eine ausreichende Stabilität in wässrig sauren Formulierungen gegeben ist, wurde noch nicht beschrieben.

Um die generelle Eignung von Bisacylphosphinoxiden für die Photopolymerisation von wässrig sauren Adhäsivformulierungen zu testen, sollte in einer ersten Photo-DSC Versuchsreihe das kommerziell erhältliche Bisacylphosphinoxid Irgacure 819 in weiterer Folge als BAPO (Abbildung 61) bezeichnet getestet werden.



Irgacure 819

Abbildung 61: Irgacure 819, BAPO

Jedoch zeigte sich bereits bei den ersten Löserversuchen in der sauren wässrigen Formulierung die geringe Löslichkeit des kommerziell erhältlichen BAPO. Aus diesem Grund wurde der Photoinitiator in steigenden Konzentrationen in den Harzkomponenten (EAIPA und DEBAAP 2:1) vorgelöst und anschließend Wasser (40%) zugegeben. In Konzentrationen bis 2 mg/g Formulierung (\equiv 22% der üblichen Initiatorkonzentration) war BAPO vollständig löslich, darüber wurde der

Photoinitiator bei Wasserzugabe wieder gefällt. In nachfolgender Tabelle 19 sind alle Angaben zu den Formulierungen dargestellt.

Tabelle 19: Photo-DSC Konzentrationsreihe BAPO

Formulierung	Einwaage PI [mg]	[$\mu\text{mol/gHarz}$]	%*
a	0.5	1.2	5
b	1.0	2.4	11
c	1.5	3.6	16
d	2.0	4.8	22
CQ/DMAB	3.66/4.25	22	100
CQ/NPG	3.66/3.33	22	100

*Prozentueller Anteil an eingesetztem Initiator im Vergleich zur Standardkonzentration der Referenz

Die Photo-DSC Untersuchungen wurden wie in Kapitel 4.2. beschrieben durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Abbildung 62 zusammengefasst.

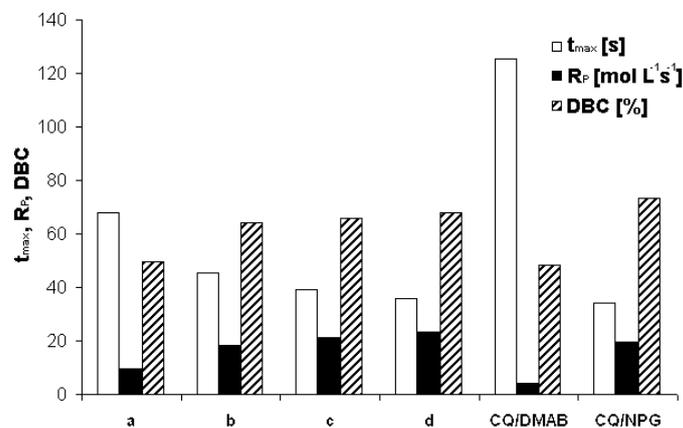


Abbildung 62: Photo-DSC Konzentrationsreihe BAPO

Wie aus Abbildung 62 klar ersichtlich ist, weist bereits ca. 1/20 des Typ I Initiators BAPO im Vergleich zur üblicherweise eingesetzten Initiatorkonzentration an CQ/DMAB, eine wesentlich größere Photoreaktivität auf. Die Performance vom nicht lagerstabilen aber sehr reaktiven System CQ/N-Phenylglycin wird bereits bei 1/5 der

normalerweise eingesetzten Photoinitiatorkonzentration erreicht und sogar leicht übertroffen.

Generell betrachtet führte jede Erhöhung der PI Konzentration zu einer Steigerung der Reaktivität (ausgedrückt in t_{\max} , R_p und DBC). Daher ist es von Interesse, falls eine ausreichende Lagerstabilität gefunden wird, hydrophile und somit lösliche Derivate zu synthetisieren.

Lagerstabilität

Um die Stabilität von BAPO in wässrig saurer Formulierung zu überprüfen, wurden analog zu den bereits durchgeführten Lagerstabilitätsuntersuchungen die für die Photo-DSC vorbereiteten Formulierungen (b, d) nach 24 Tagen Lagerung bei 42°C im Dunkeln unter Lichtausschluss abermals auf ihre Reaktivität überprüft. (Tabelle 20, Abbildung 63)

Tabelle 20: Lagerstabilität BAPO in wässrig saurer Adhäsivformulierung

Formulierung	t_{\max} [s]	$R_p \times 10^{-3}$ [mol/(L*s)]	DBC [%]
b 0*	46	18	64
b24**	46	18	63
d 0*	36	23	68
d 24**	37	23	69

* Lagerzeit 0 Tage

** Lagerzeit 24 Tage

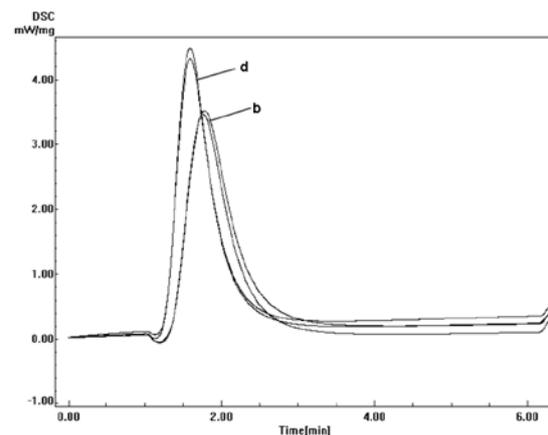


Abbildung 63: Lagerstabilität BAPO in wässrig saurer Adhäsivformulierung

Aus Tabelle 20 und Abbildung 63 wird deutlich, dass nach 24 Tagen Lagerung in unstabiler wässriger Primermischung keinerlei Reaktivitätsverlust auftritt. Auch andere optische Veränderungen bzw. thermische Gelierung wurden nicht beobachtet.

3.2. Synthese hydrophiler Bisacylphosphinoxide

Durch geeignete Modifikationen soll die Kompatibilität von Bisacylphosphinoxiden zu wässrigen Systemen, nicht aber die Reaktivität der Photoinitiatoren beeinträchtigt werden.⁹⁶ Heutzutage werden verschiedene Strategien angewandt um hydrophobe Moleküle wasserlöslich zu machen.

In den meisten Fällen werden ionische Gruppen wie z.B. quartäre Ammoniumsalze oder Sulfonsäure-Natriumsalze eingeführt, um eine Kompatibilität mit wässrigen Systemen zu erreichen. Abbildung 64 zeigt einige Beispiele von Photoinitiatoren, die bereits entsprechend für wasserbasierende Systeme modifiziert wurden, und bereits erfolgreich in der Industrie eingesetzt werden:⁹⁷

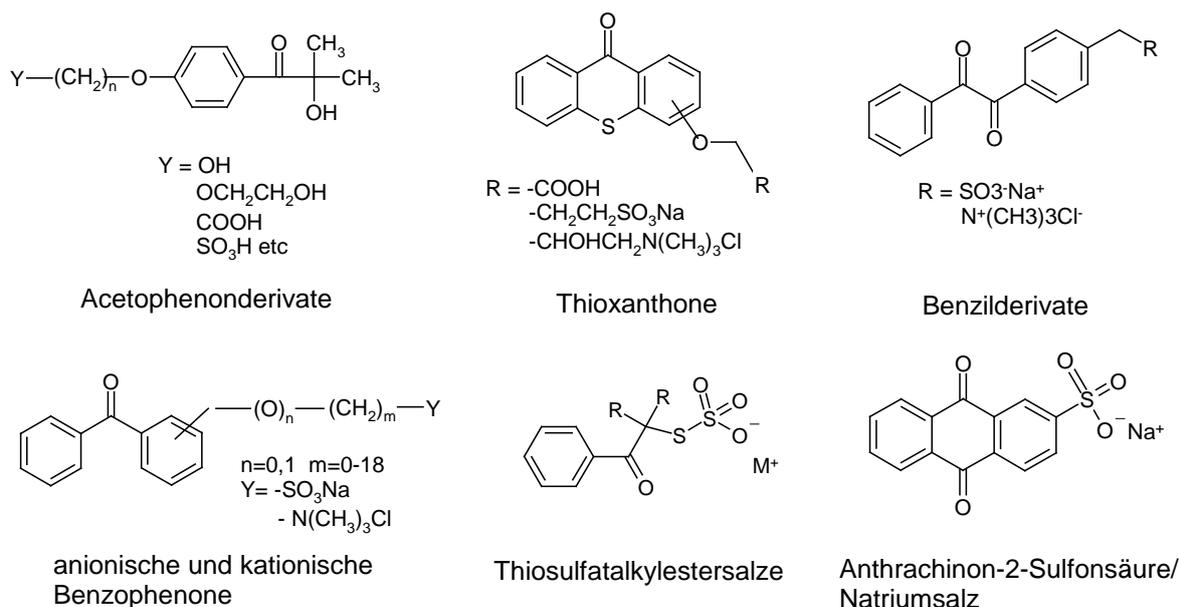


Abbildung 64: wasserlösliche Photoinitiatoren

Auch die Einführung von längeren Oligoethylenglykolresten bringt die gewünschten Eigenschaften. Die Vorteile von nichtionischen Derivaten sind gute Löslichkeit sowohl in organischen Lösungsmitteln als auch in wässrigen Formulierungen. Zusätzlich ist die Löslichkeit derartig modifizierter Verbindungen pH-unabhängig.

Aus diesen Gründen und der chemischen Inertheit dieser Substituenten bei der Bisacylphosphinoxidsynthese wurden Oligoethylenglycolsubstituenten an Bisacylphosphinoxiden ausgewählt. Prinzipiell gäbe es mehrere geeignete Substitutionspositionen in denen Oligoethylenglycolreste möglich sind. Die mit R^1 - R^4 markierten Stellen wurden für die vorliegende Arbeit ausgewählt (Abbildung 65).

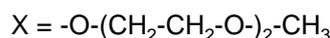
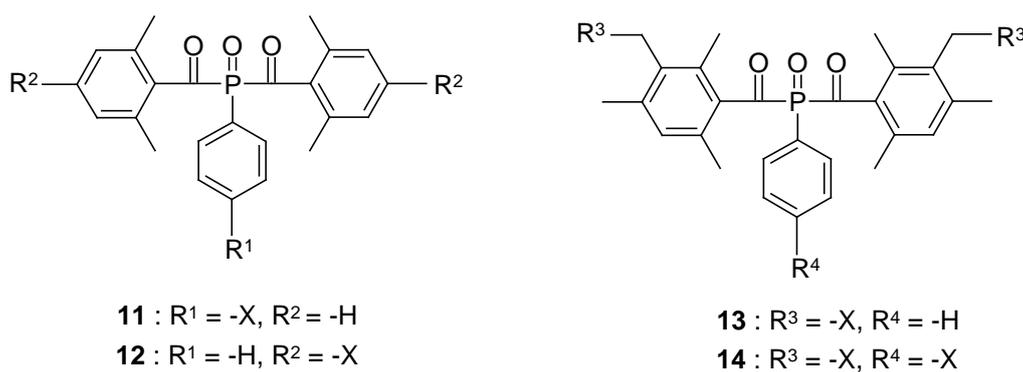
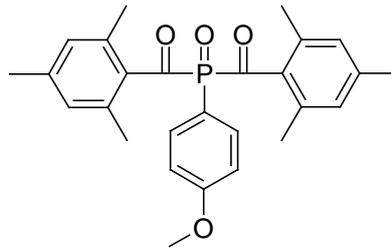


Abbildung 65: Positionen zur Einführung hydrophiler Substituenten.

Durch Alkoxysubstituenten in den Positionen R^1 und R^2 ist mit einer veränderten Reaktivität des Systems zu rechnen. Die freien Elektronenpaare der Substituenten können hier direkt mit den π -Elektronen der Aromaten wechselwirken. Ob sich diese Wechselwirkungen im Bezug auf die Reaktivität oder Lagerstabilität des Systems positiv oder negativ auswirken, sollte untersucht werden.

Durch Chlormethylierung des für die weitere Synthese wichtigen Precursors Mesitylencarbonsäure wäre eine Substitution in Position R^3 möglich. Hier wäre im Gegensatz zu R^1 und R^2 mit keiner Beeinträchtigung der Reaktivität durch die elektronischen Eigenschaften der Substituenten zu rechnen.

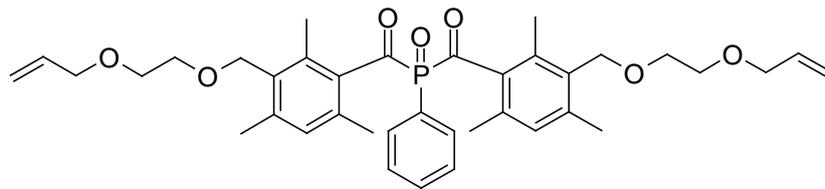
Zusätzlich sollte Bis-(2,4,6-trimethyl-benzoyl)-4-methoxyphenyl-phosphinoxid (**15**) als einfach zugängliche Modellsubstanz synthetisiert werden um etwaige Effekte der –O-R Substituenten studieren zu können. (Abbildung 66)



15

Abbildung 66: Bis-(2,4,6-trimethyl-benzoyl)-4-methoxyphenyl-phosphinoxid (15)

Um die Migration des PIs aus der polymerisierten Adhäsivmatrix zu verhindern, sollte auch ein hydrophiles, polymerisierbares Bisacylphosphinoxid synthetisiert werden. (Abbildung 67).

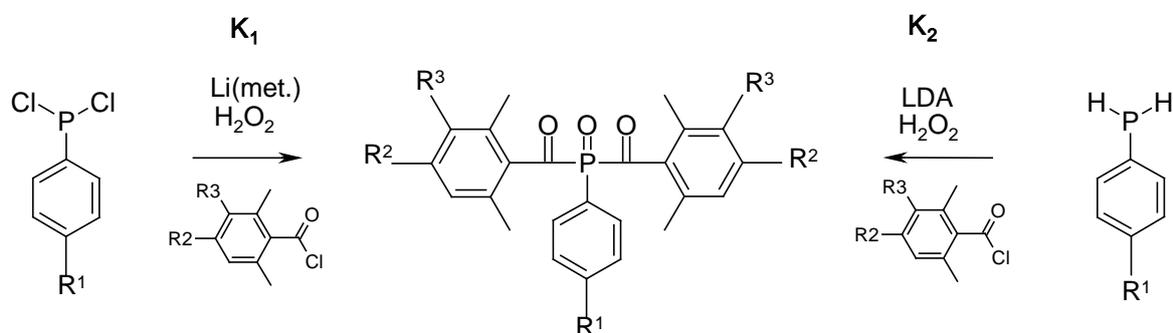


16

Abbildung 67: Polymerisierbares Bisacylphosphinoxid 16

Generell können Bisacylphosphinoxide über mehrere Wege synthetisiert werden. Sämtliche Synthesemethoden sind aus der Patentliteratur bekannt und mussten daher mit Vorbehalt behandelt werden. Patent DE 3443221⁹⁸ und DE 19708294⁹⁹ beschreiben die Synthese via Phenylphosphin, welches über Li-organische Reaktion und anschließend durch Kopplung mit dem entsprechenden Säurechlorid umgesetzt wird. Das entstehende Bisacylphosphin wird anschließend mit H₂O₂ zum Phosphinoxid umgesetzt. (Schema 4, K2)

Eine weitere, zu bevorzugende Methode wird in Patent WO 0032612¹⁰⁰ beschrieben. Hier wird von den weniger giftigen, weniger empfindlichen und auch günstigeren Dichlorophosphinderivaten ausgegangen. Diese werden mit elementarem Lithium zum entsprechenden Dilithiumorganyl umgesetzt und anschließend wie oben beschrieben gekoppelt und oxidiert (Schema 4, K1). Die Umsetzung von Dichlorophosphinen mit elementarem Lithium wurde auch von Rahman et al.¹⁰¹ und Bloomfield et al.¹⁰² beschrieben.

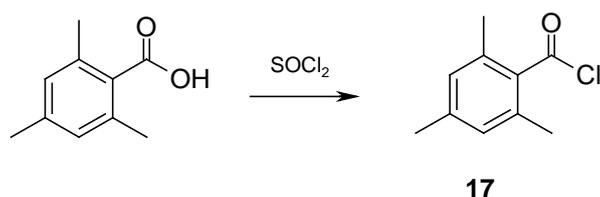


Schema 4: Synthesemethoden für Bisacylphosphinoxide

3.2.1. Synthese der Säurechloride

3.2.1.1. Synthese von 2,4,6-Trimethylbenzoesäurechlorid (17)¹⁰³

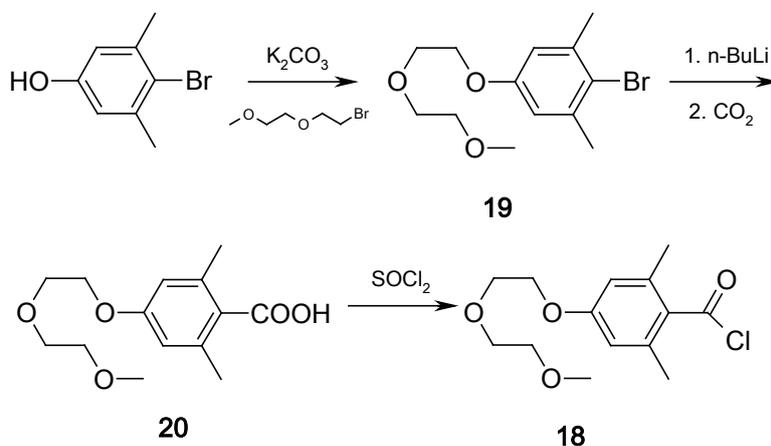
Die Synthese von 2,4,6-Trimethylbenzoesäurechlorid (17) erfolgte in Anlehnung an Leino et al.¹⁰³



2,4,6-Trimethylbenzoesäure wurde mit Thionylchlorid (2 Äquivalente) 15 h bei Siedetemperatur unter Argon gerührt, überschüssiges Thionylchlorid wurde am Rotationsverdampfer entfernt und das Produkt **17** durch Vakuumdestillation als leicht gelbliche Flüssigkeit in einer Ausbeute von 93% d. Th. erhalten.

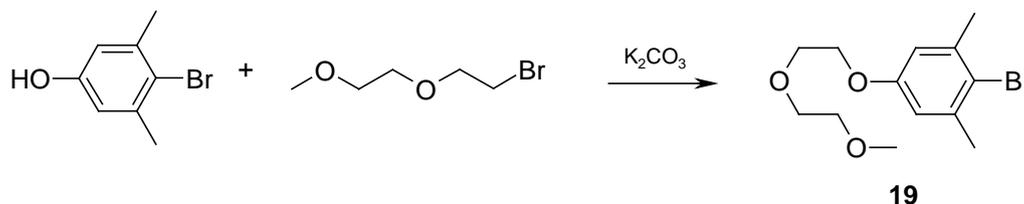
3.2.1.2. Synthese von 4-[2-(2-Methoxy-ethoxy)-ethoxy]-2,6-dimethyl-benzoesäurechlorid (**18**)¹⁰⁴

Durch Veretherungsreaktion von 4-Brom-3,5-dimethyl-phenol mit 1-Brom-2-(2-methoxyethoxy)ethan sollte zuerst das hydrophile Bromid **19** hergestellt werden. Dieses kann anschließend durch metallorganische Reaktion und Umsetzung mit festem Kohlendioxid in die entsprechende Carbonsäure **20** übergeführt werden. Die Synthese des Säurechlorides **18** ist analog Ganster¹⁰⁴ durch Umsetzung von **20** mittels Thionylchlorid möglich (Schema 5).



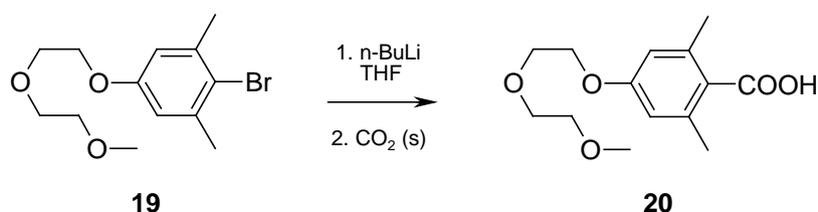
Schema 5: Synthese von **18**

Die Synthese von 2-Brom-5-[2-(2-methoxy-ethoxy)-ethoxy]-1,3-dimethyl-benzol (**19**) erfolgte in Anlehnung an Yamazaki et al.¹⁰⁵ wobei 4-Brom-3,5-dimethyl-phenol und 1-Brom-2-(2-methoxyethoxy)ethan mit 2 Äq. K_2CO_3 in absolutem Aceton drei Tage auf Rückfluss erhitzt wurden.



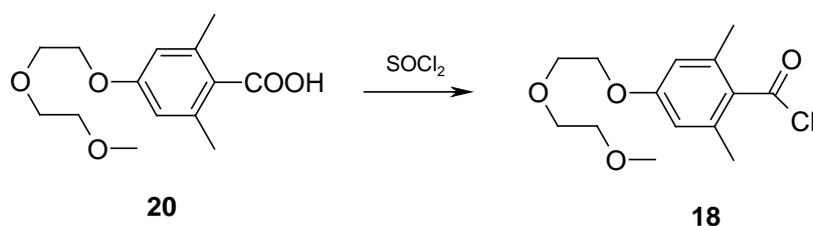
Nach extraktiver Aufarbeitung wurde Produkt **19** säulenchromatographisch von den Nebenprodukten getrennt und in Form eines leicht gefärbten Öles mit einer Ausbeute von 75% d.Th. gewonnen.

In Anlehnung an Ganster¹⁰⁴ wurde anschließend durch Reaktion eines großen Überschusses an n-BuLi (4 Äq.) **19** metalliert und durch Zugabe von Trockeneis im Überschuss das gewünschte Produkt **20** hergestellt.



Aufgrund des für die vollständige Lithierung notwendigen Überschusses an n-BuLi wurde als Nebenprodukt Pentansäure gebildet. Die beiden Säuren wurden basisch extrahiert und säulenchromatographisch getrennt. **20** wurde in Form eines hellgelben Öles mit einer Ausbeute von 82% d. Th. gewonnen.

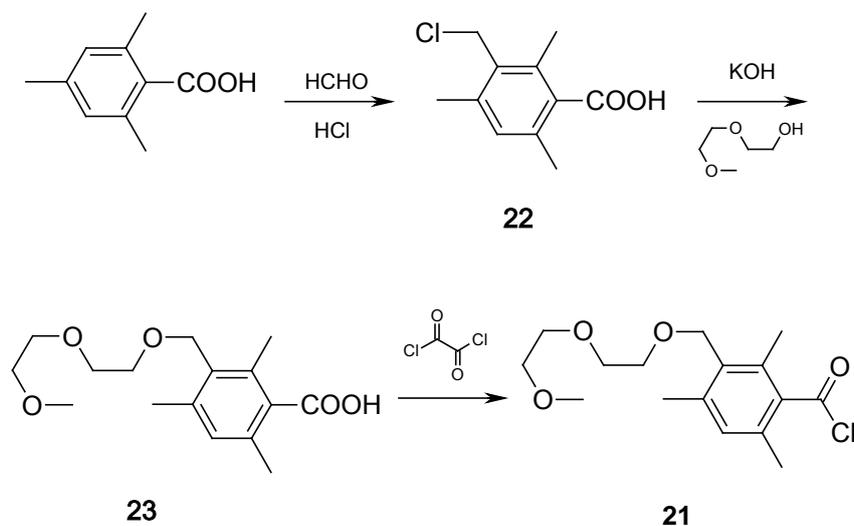
Zum Abschluss der Synthese wurde **20** mit 5 Äq. Thionylchlorid für 10 h auf Rückfluss erhitzt und anschließend das überschüssige Thionylchlorid mittels Rotationsverdampfer abgezogen. Produkt **18** wurde am Hochvakuum getrocknet um Thionylchloridreste zu entfernen.



Das Säurechlorid **18** wurde über ^{13}C -NMR identifiziert und ohne weitere Reinigung für die anschließende Kopplung eingesetzt.

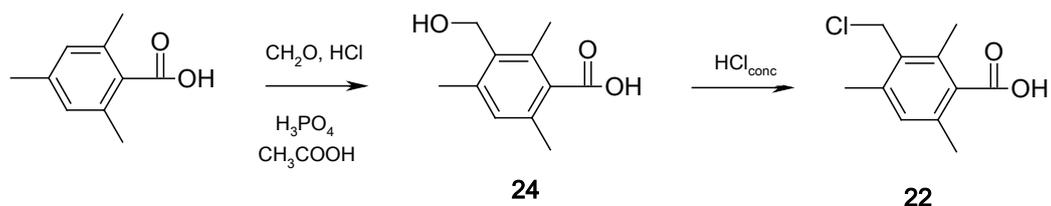
3.2.1.3. Synthese von 3-[2-(2-Methoxy-ethoxy)-ethoxymethyl]-2,4,6-trimethylbenzoylchlorid (**21**)¹⁰⁴

Durch Chlormethylierung¹⁰⁶ von Mesitylencarbonsäure und anschließende Veretherung von **22** mit Diethylenglycolmonomethylether in Anlehnung an Sulzbacher et al.¹⁰⁷ sollte Carbonsäure **23** hergestellt werden. Anschließend kann dieses Produkt analog Ganster¹⁰⁴ mittels Oxalylchlorid in das entsprechende Säurechlorid **21** übergeführt und zur Kopplung mit Dichlorphenylphosphin eingesetzt werden. (Schema 6)

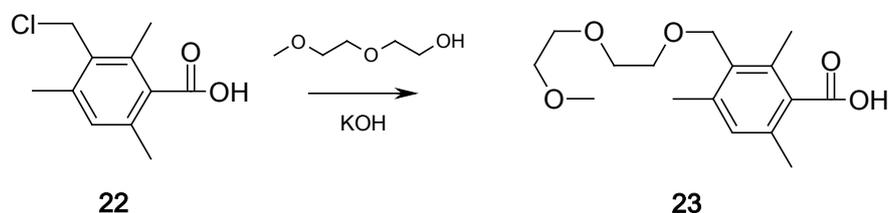


Schema 6: Synthese von **21**

Analog Stewart et al.¹⁰⁶ wurden 2,4,6-Trimethylbenzoesäure, 3.3 Äq. Paraformaldehyd, konz. HCl, konz. H₃PO₄ und Eisessig über Nacht bei erhöhter Temperatur gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung basisch aufgearbeitet wobei das Rohprodukt vollständig in 3-Hydroxymethyl-2,4,6-trimethylbenzoesäure (**24**) umgewandelt wurde.

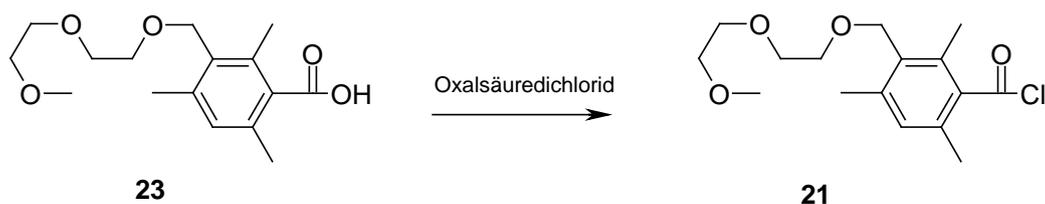


Nach Abdampfen des Lösungsmittels und anschließende Behandlung mit kalter konzentrierter HCl und Ether wurde das hydroxymethylierte **24** in das chlormethylierte Produkt **22** übergeführt und dieses als weißes Pulver in einer Ausbeute von 66% d.Th. gewonnen.



Für die Synthese von **23** wurden die Edukte bei Raumtemperatur in einem großen Überschuss an Diethylglycolmonomethylether gelöst und erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend mit Wasser verdünnt und angesäuert wobei nach Extraktion mit Methylenchlorid und Abdestillieren des übrig gebliebenen Diethylglycolmonomethylethers Säure **23** als gelbes, hochviskoses Öl mit einer Ausbeute von 93% gewonnen wurde.

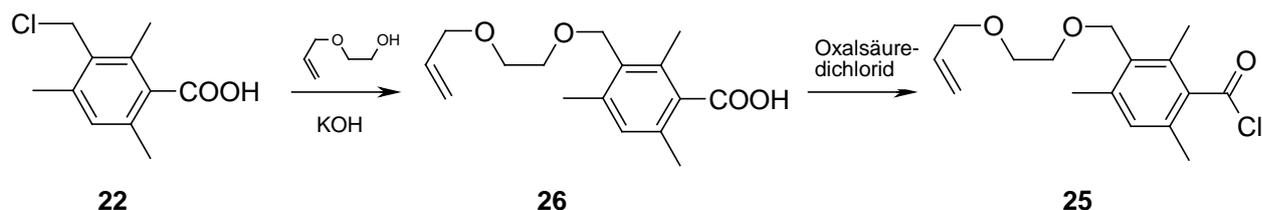
In Anlehnung an Ganster¹⁰⁴ wurde das Säurechlorid **21** unter milden Bedingungen über die Reaktion mit 5 Äq. Oxalylchlorid in Toluol und DMF als Katalysator dargestellt.



Nach 3 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel abgezogen und das Produkt **21** am Hochvakuum getrocknet. Es wurde über ^{13}C -NMR identifiziert und ohne weitere Reinigung zur Kopplung mit **33** eingesetzt.

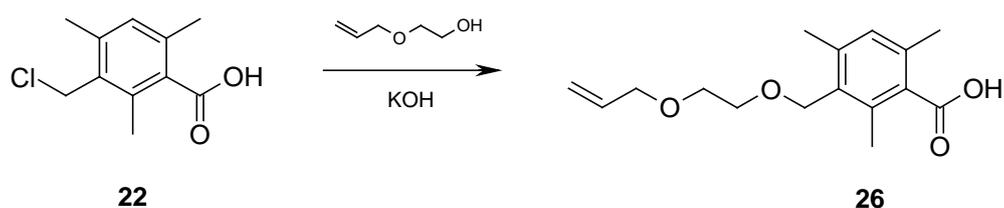
3.2.1.4. Synthese von 3-(2-Allyloxy-ethoxymethyl)-2,4,6-trimethyl-benzoesäurechlorid (**25**)

Ausgehend von 3-Chlormethyl-2,4,6-trimethylbenzoesäure **22** sollte die Synthese von 3-(2-Allyloxy-ethoxymethyl)-2,4,6-trimethyl-benzoesäurechlorid **25** in Anlehnung an die oben beschriebenen Synthese von **21** durchgeführt werden. (Schema 7)



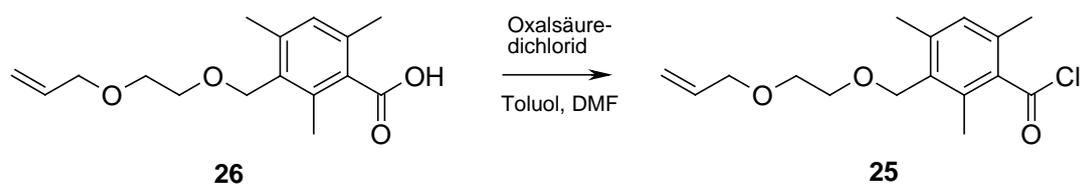
Schema 7: Synthese von **25**

Für die Synthese der Säure **26** wurden **22** und 3.1 äq. getrocknete KOH unter Stickstoffatmosphäre mit einem großen Überschuss an 2-Allyloxyethanol umgesetzt.



Nach extraktiver Aufarbeitung wurden vom Rohprodukt verbliebene Reste an 2-Allyloxyethanol destillativ abgetrennt und das Produkt durch mehrmaliges Digerieren des Rückstandes mit Hexan extrahiert. Derivat **26** wurde in Form eines farblosen wachsartigen Feststoffes mit einer Ausbeute von 87% d. Th. gewonnen.

Die Darstellung des Säurechlorides **25** erfolgte analog der Synthese von **21** durch Umsetzung von **26** mit Oxalsäuredichlorid.

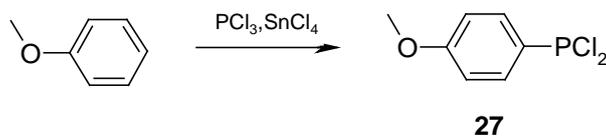


3-(2-Allyloxy-ethoxymethyl)-2,4,6-trimethyl-benzoesäure (**26**) wurde unter Argonatmosphäre in Toluol/DMF mit Oxalsäuredichlorid umgesetzt. Anschließend wurden Lösungsmittel und Oxalsäuredichlorid am Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand am Hochvakuum getrocknet. Das Säurechlorid **25** wurde als gelbes Öl mit einer Ausbeute von 87% d. Th. gewonnen.

3.2.2. Synthese der Phosphine

3.2.2.1. Synthese von 4-Methoxy-P,P-dichlorphenylphosphin (**27**)

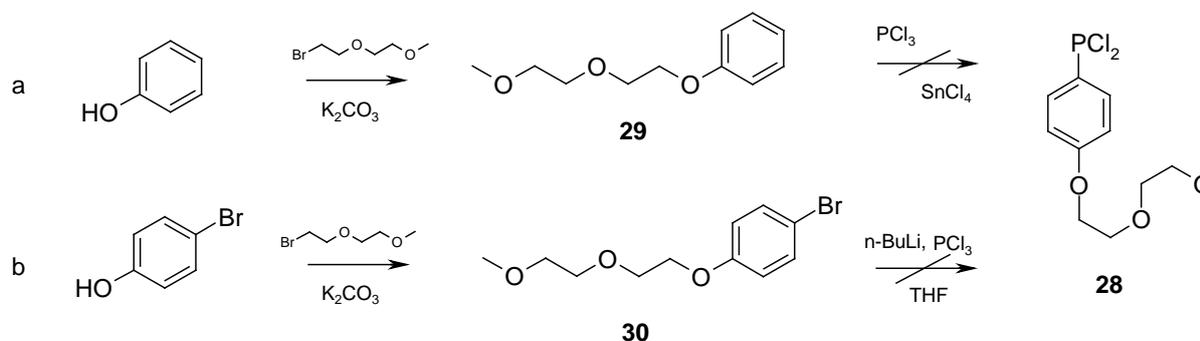
Die Synthese von 4-Methoxy-P,P-dichlorphenylphosphin (**27**) erfolgte analog Miles et al.¹⁰⁸ durch Umsetzung von Anisol mit PCl_3 .



Hierfür wurde Anisol mit 3 äq. PCl_3 und katalytischen Mengen SnCl_4 auf Rückfluss erhitzt und alle 12 bis 15 Stunden weiteres SnCl_4 zugegeben. Nach 3 Tagen wurden unverbrauchtes PCl_3 und nicht umgesetztes Anisol bei niedrigen Temperaturen abdestilliert und Produkt **27** in Form eines blassgelben Öles mit einer Ausbeute von 54% d. Th. gewonnen.

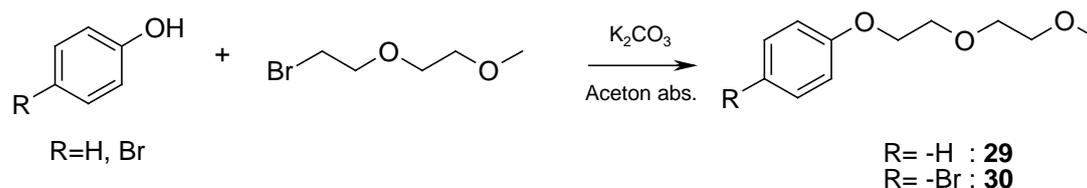
3.2.2.2. Versuche zur Synthese von 4-[2-(2-Methoxy-ethoxy)-ethoxy]-P,P-dichlorphenylphosphin (**28**)

Aufgrund der gelungenen Synthese von 4-Methoxy-P,P-dichlorphenylphosphin (**27**) analog Miles et al.¹⁰⁸ sollte die Synthese des hydrophilen Dichlorphenylphosphins (**28**) zuerst auf die gleiche Weise versucht werden (Schema 8, a). Eine weitere in der Literatur beschriebene Methode zur Darstellung aromatischer Dichlorphenylphosphine ist die Reaktion des geeignet substituierten Brombenzols mit $n\text{-BuLi}$ und PCl_3 (Schema 8, b).¹⁰⁹



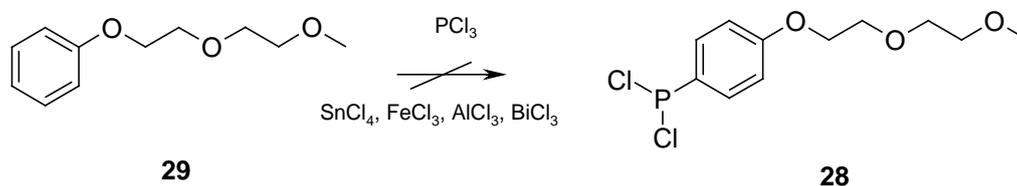
Schema 8: Synthesewege für **28**

Die für diese beiden Reaktionen notwendigen Vorstufen **29** und **30** konnten analog Yamazaki et al.¹⁰⁵ durch Reaktion geeigneter Phenole mit 1-Bromo-2-(2-methoxyethoxy)-ethan hergestellt werden. Dazu wurden analog Literatur¹⁰⁵ ein Äquivalent des jeweiligen Phenols, 1.2 Äquivalente 1-Bromo-2-(2-methoxyethoxy)-ethan und 2 Äquivalente Kaliumcarbonat für 3 Tage in trockenem Aceton auf Rückfluss erhitzt.



Reaktionskontrollen mittels Dünnschichtchromatographie zeigten im Verlaufe der Reaktion eine immer fortschreitendere Abnahme am jeweils eingesetzten Phenol. Nach Extraktion und säulenchromatographischer Reinigung wurden [2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]-benzol (**29**) mit einer Ausbeute von 73% d. Th. und 1-Brom-4-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]-benzol (**30**) mit einer Ausbeute von 76% d. Th. als klare hochviskose Flüssigkeiten erhalten.

Versuche der Synthese von 28 via Friedel-Crafts Reaktion (Schema 8, Weg a)



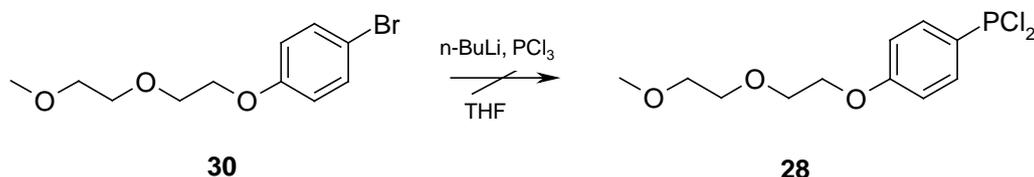
Zuerst wurde die Darstellung von 4-[2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy]-P,P-dichlorphenylphosphin (**28**) durch Umsetzung von [2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]-benzol (**29**) und PCl_3 versucht. In der Literatur wurden für derartige Reaktionen verschiedene Katalysatoren verwendet. Miles et al.¹⁰⁸ beschreiben die Verwendung von SnCl_4 welches für die Synthese von 4-Methoxy-P,P-dichlorphenylphosphin (**27**)

bereits erfolgreich eingesetzt werden konnte, und Umsetzungen mit FeCl_3 . Simeon et al.¹¹⁰ erwähnen AlCl_3 und BiCl_3 als effektive Katalysatoren.

Mit allen beschriebenen Katalysatoren wurden Reaktionsversuche durchgeführt. Hierfür wurde unter Argonatmosphäre [2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]-benzol (**29**) in einem großen Überschuss PCl_3 auf Rückfluss erhitzt, der jeweilige Katalysator zugegeben und für 24 h gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden bei sämtlichen Umsetzungen neben nicht umgesetztem Edukt nur schwer lösliche Zersetzungsprodukte erhalten, welche nicht weiter gereinigt bzw. charakterisiert werden konnten.

Aus diesem Grund sollte die Synthese auf metallorganischem Weg in Anlehnung an Whitesides et al.¹⁰⁹ durchgeführt werden.

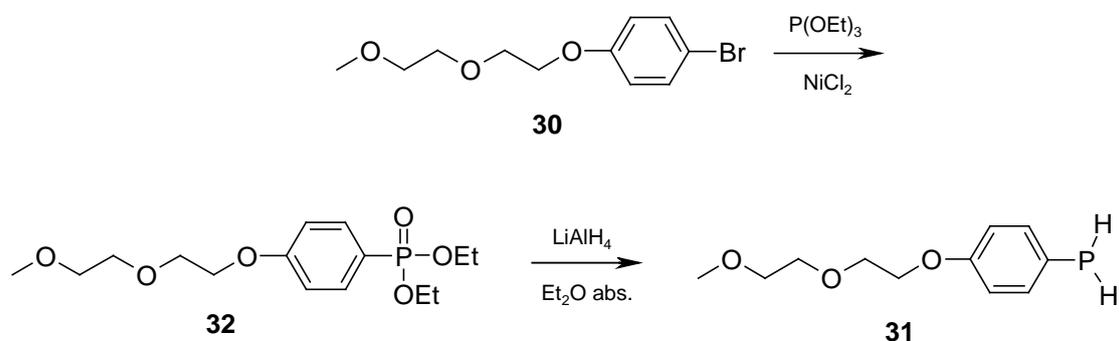
Versuche der Synthese von 28 via metallorganische Reaktion (Schema 8, Weg b)¹⁰⁹



1-Brom-4-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)benzol (**30**) wurde unter Argonatmosphäre in wasserfreiem THF gelöst und auf -78°C gekühlt. Nach Zugabe von 1 äq. BuLi wurde für weitere 60 min bei dieser Temperatur gerührt und anschließend auf Raumtemperatur erwärmt. Die erhaltene Lösung wurde dann mit einer Spritze in eine Lösung von 5 äq. PCl_3 in wasserfreiem THF langsam zugetropft, um durch einen ständigen Überschuss an PCl_3 Mehrfachsubstitutionen zu unterbinden. Die Lösung wurde dann unter Argon für 24 h gerührt. Nachdem GC – MS Kontrollen kein Edukt-signal mehr zeigten, wurde die gelbe Suspension durch einen Spritzenfilter filtriert und das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Jegliche Versuche das Rohprodukt analog zur Literatur¹⁰⁹ destillativ zu reinigen schlugen aufgrund des hohen Siedepunkts und mangelnder Stabilität (Oxidation, Hydrolyse) fehl.

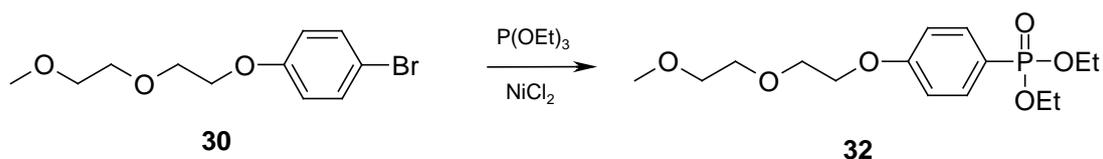
3.2.2.3. Synthese von 4-[2-(2-Methoxy-ethoxy)-ethoxy]-phenyl-phosphin (31)

Aufgrund der Probleme mit der Synthese des Dichlorphenylphosphins **28** wurde beschlossen, die Synthese des gewünschten Bisacylphosphinoxides **11** über das freie Phosphin **31** zu realisieren. (Schema 4, K₂). Die Synthese des Phosphins **31** sollte analog Literatur⁹⁹ über das bereits synthetisierte Bromid **30** erfolgen. Dieses kann dann mit Triethylphosphit und NiCl₂ zum Phosphonsäureester¹¹¹ **32** und anschließend durch dessen Reduktion mittels Lithiumaluminiumhydrid zum Phosphin **31** umgesetzt werden. (Schema 9)



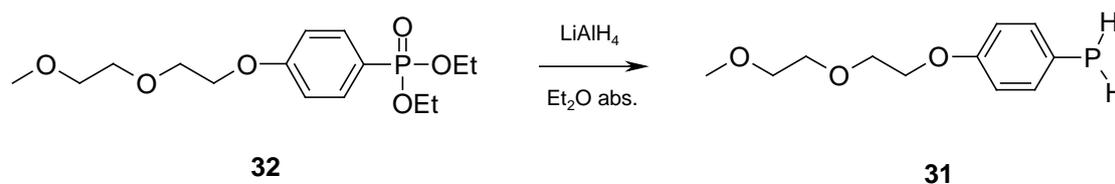
Schema 9: Synthese von **31**

Durch eine Arbuzov-Reaktion wurde aus dem Bromid **30** analog Literatur¹¹¹ Phosphonsäurediethylester **32** hergestellt. Hierbei wirkt Nickelchlorid als Katalysator, Triethylphosphit bildet damit einen ungesättigten Komplex, welcher im Verlauf der Reaktion eine koordinative Bindung zum Arylhalogenid ausbildet und die Substitution dadurch aktiviert.



Dazu wurden ein Äquivalent 1-Bromo-4-[2-(2-methoxy-ethoxy)-ethoxy]-benzol (**30**), wasserfreies Nickelchlorid als Katalysator und 2.5 Äquivalente Triethylphosphit bei 160°C (Ölbad) umgesetzt. Nach extraktiver Aufarbeitung und vollständiger Entfernung des Lösungsmittels wurde das bisher noch nicht beschriebene Produkt durch Kugelrohrdestillation gereinigt. Bei 192°C und 0.05 mbar wurde **32** mit 75% d. Th. erhalten.

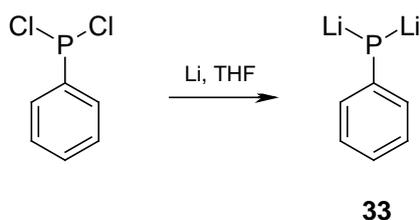
Die Umsetzung zu 4-[2-(2-Methoxy-ethoxy)-ethoxy]-phenyl-phosphin (**31**) erfolgte unter strengstem Sauerstoffausschluss. Besonders bei der Aufarbeitung der Reaktionsmischung musste jeder Schritt unter Argonatmosphäre durchgeführt werden.



Ein Äquivalent des zuvor hergestellten {4-[2-(2-Methoxy-ethoxy)-ethoxy]-phenyl}-phosphonig-säurediethylesters (**32**) wurde nach Literatur^{99,112} mit Lithiumaluminiumhydrid in abs. Ether bei 0°C reduziert und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach tropfenweiser Hydrolyse mit entgastem Wasser und entgaster 10%iger NaOH wurde unter strengstem Luftausschluss das ausgefallene Hydroxid abfiltriert. Die etherische Lösung wurde eingengt und am Hochvakuum getrocknet. Es wurde das rohe Phenylphosphin **31** in einer Ausbeute von 75% d.Th. gewonnen. Auf weitere Reinigung wurde analog Leppard et al.⁹⁹ verzichtet und das bisher in der Literatur noch nicht beschriebene Phosphin **31** aufgrund seiner äußerst großen Sauerstoffempfindlichkeit direkt zur Kopplungsreaktion eingesetzt.

3.2.2.4. Synthese von Dilithiumphenylphosphin (33)

Dilithiumphenylphosphin (**33**) wurde für alle im Anschluss beschriebenen Kopplungsreaktionen nach K_1 (Schema 4) benötigt und als Lösung in abs. THF direkt eingesetzt.

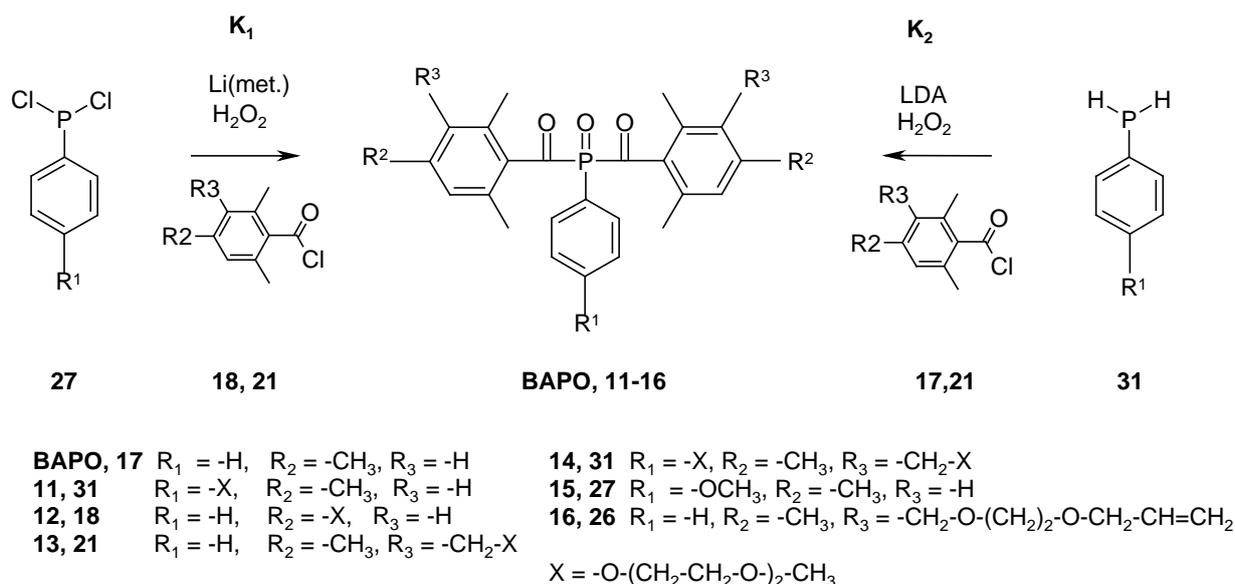


Für die Herstellung dieser Lösung wurden elementares Lithium (5 Äquivalente) und Naphthalin als Katalysator unter Lichtschutz bei Raumtemperatur mit P,P-Dichlorphenylphosphin umgesetzt. Die Suspension wurde 4 h bei Raumtemperatur intensiv gerührt und anschließend die nunmehr fast schwarze Lösung von den noch verbleibenden Li-Stückchen abgetrennt. Für die anschließende Umsetzung wurde die erhaltene Lösung von Dilithiumphenylphosphin (**33**) in einen mit Argon gespülten Kolben überführt.

3.2.3. Kopplungen zu hydrophilen Bisacylphosphinoxiden 11-16

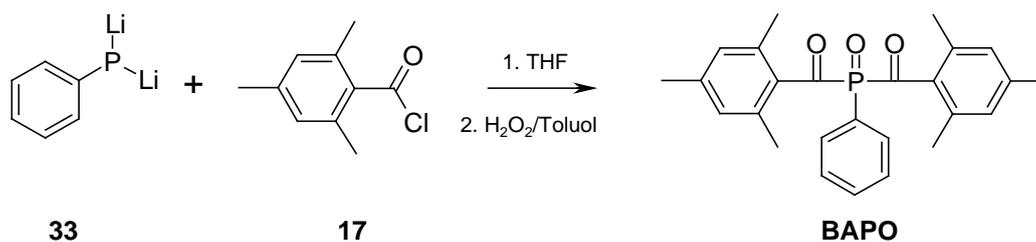
Für die Synthese von **12**, **13**, **15** und **16** sollten die jeweiligen Dichlorphenylphosphine analog Literatur¹⁰⁰ über den Kopplungsweg K_1 (Schemata 4, 10) mit elementarem Lithium in wasserfreiem THF metalliert und mit den entsprechenden Säurechloriden gekoppelt und anschließend mit H_2O_2 oxidiert werden.

Die Synthesen von **11** und **14** sollten aufgrund der Schwierigkeiten bei der Darstellung des hydrophilen Dichlorphenylphosphins **28** über das freie Phenylphosphin **31** nach Kopplungsweg K_2 (Schemata 4, 10) durchgeführt werden.⁹⁹



Schema 10: Kopplungsreaktionen zu den Bisacylphosphinoxiden

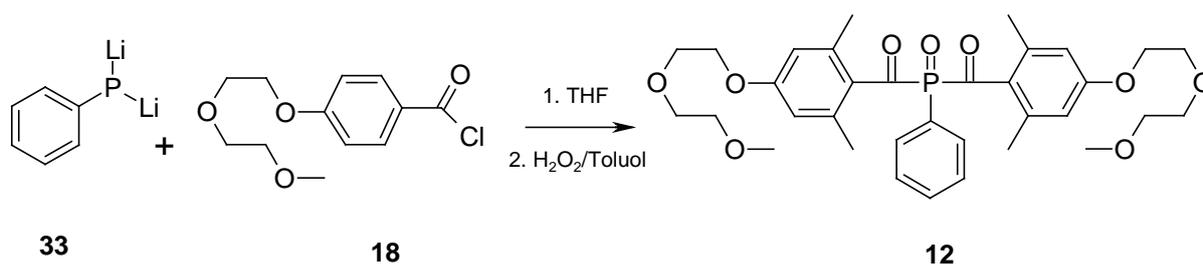
Um das für die anschließende Synthese der hydrophilen Bisacylphosphinoxide notwendige „Know How“ zu erlangen, sollte zuerst die in Patent WO 0032612¹⁰⁰ beschriebene Synthese des kommerziell erhältlichen Bisacylphosphinoxids BAPO durchgeführt werden. Die nach Ganster¹⁰⁴ optimierte Synthese ist nachfolgend beschrieben.



2,4,6-Trimethylbenzoesäurechlorid (**17**) (2.2 Äquivalente) gelöst in absolutem, entgastem THF wurde zum oben beschriebenen Lithiumreagens **33** unter Argon langsam bei RT unter Rühren zugetropft und für weitere 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer unter Argon abdestilliert, der Rückstand in entgastem Toluol aufgenommen und mit Wasserstoffperoxid (35%, 1 Äquivalent) oxidiert. Nach extraktiver Aufarbeitung und säulenchromatographischer

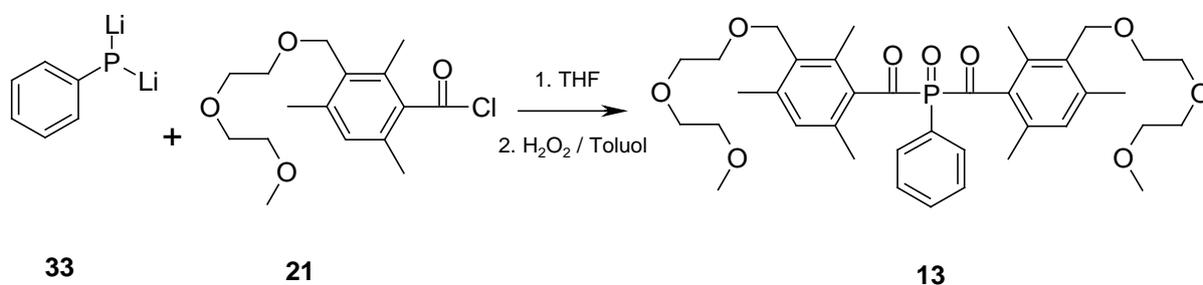
Reinigung wurde Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphinoxid (BAPO) mit einer Ausbeute von 48% d. Th. in Form gelber Kristalle erhalten.

Die Synthese von Bis-{4-[2-(2-methoxy-ethoxy)-ethoxy]-2,6-dimethyl-benzoyl}-phenylphosphinoxid (**12**) erfolgte nach Ganster¹⁰⁴ wobei **33** und **18** miteinander gekoppelt wurden.



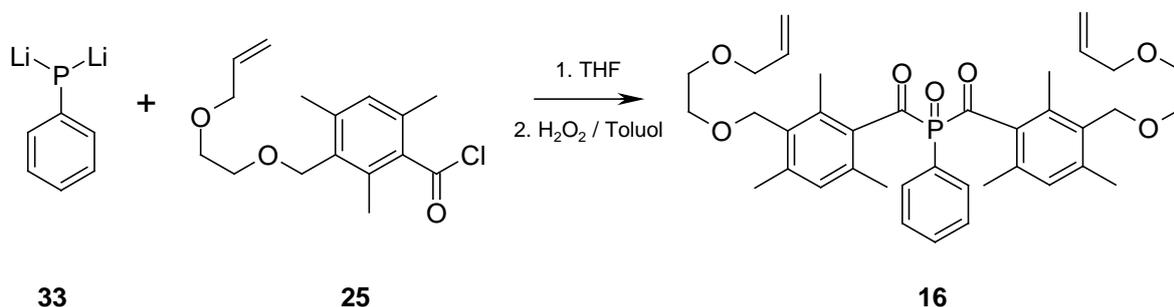
Für die Darstellung von **12** wurden 2.2 Äquivalente Säurechlorid **18** gelöst in absolutem, entgasten THF unter Lichtschutz zu **33**, unter Argon und unter Rühren langsam zugetropft und für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer unter Argon abdestilliert, der Rückstand in Toluol aufgenommen und mit Wasserstoffperoxid langsam oxidiert. Nach 30 min intensivem Rühren und Kühlen auf RT wurde die Lösung extraktiv aufgearbeitet. Das Produktgemisch wurde säulenchromatographisch aufgetrennt und **12** in Form eines hoch viskosen, gelben Öls mit einer Ausbeute von 20% d. Th. gewonnen.

Die Darstellung des Bisacylphosphinoxides **13** erfolgte analog der oben beschriebenen Synthese von **12**.¹⁰⁴

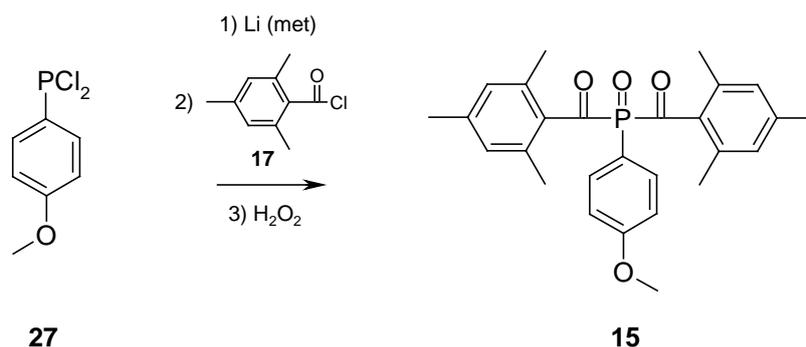


Unter Verwendung von **33** und 2.5 Äquivalenten Säurechlorid **21** wurde **13** in Form eines viskosen, gelben Öls mit einer Ausbeute von 22% d. Th. gewonnen.

Die Darstellung des Bisacylphosphinoxides **16** erfolgte ebenfalls analog der oben beschriebenen Synthese von **12**, wobei unter Verwendung von **33** und 1.5 Äquivalenten Säurechlorid **25**, die bisher in der Literatur noch nicht beschriebene Verbindung **16** in Form eines viskosen, gelben Öls mit einer Ausbeute von 24 % d. Th. gewonnen wurde.

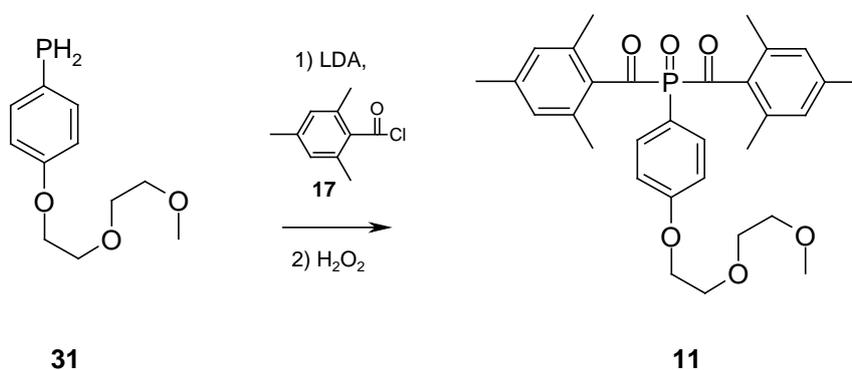


Für die Synthese von **15** wurde analog zur Herstellung der oben beschriebenen Bisacylphosphinoxide 4-Methoxy-P,P-Dichlorphenylphosphin (**27**) mit 4.5 Äquivalenten Lithium umgesetzt.



Die erhaltene metallorganische Verbindung wurde mit 2.2 Äquivalenten Mesitylencarbonsäurechlorid **17** zum entsprechenden Bisacylphosphin gekoppelt, welches dann mit 1 äq. H_2O_2 zum Bisacylphosphinoxid **15** oxidiert wurde. Der Photoinitiator **15** wurde nach säulenchromatographischer Reinigung mit einer Ausbeute von 42% d. Th. in Form eines gelben Feststoffs gewonnen.

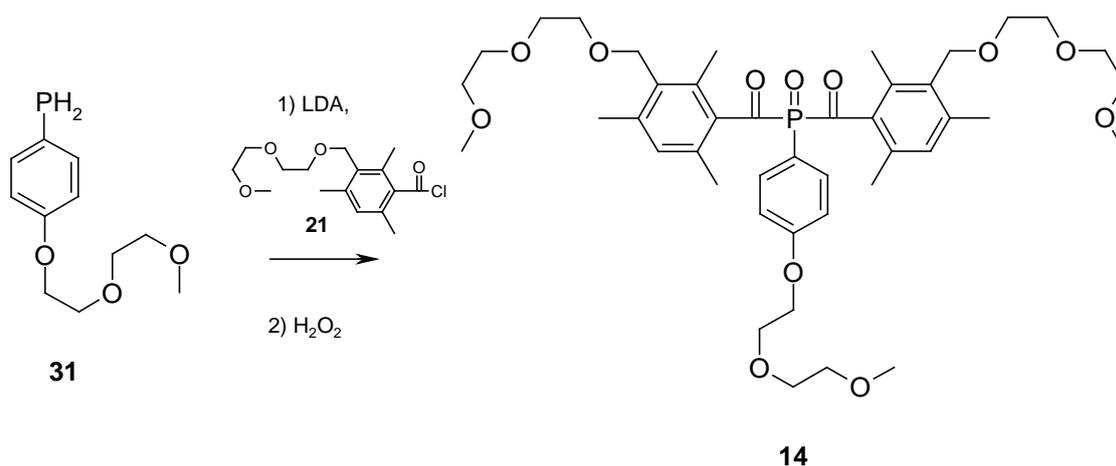
Die Synthese von Bis-(2,4,6-trimethyl-benzoyl)-4-[2-(2-methoxy-ethoxy)-ethoxy]-phenylphosphinoxid (**11**) wurde aufgrund der schwierigen Zugänglichkeit der P,P-Dichlorphenylphosphins **28** über Kupplung mit dem freien Phosphin **31** durchgeführt. (Schema 10, K2)



Zur Synthese von **11** wurde das nicht weiter gereinigte Phosphin **31** aus der oben beschriebenen Synthese eingesetzt. 2 Äquivalente LDA wurden mit einer Lösung bestehend aus Phosphin **31** und 2 Äquivalenten 2,4,6-Trimethylbenzoesäurechlorid

(17) umgesetzt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde der verbliebene Rückstand in Toluol tropfenweise mit 1 äq. 35% H_2O_2 Lösung oxidiert. Nach extraktiver Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung wurde die bisher noch nicht beschriebene Verbindung **11** in Form eines gelben Feststoffs mit einer Ausbeute von 42% d. Th. gewonnen.

Da bereits beide Ausgangsprodukte **21** und **31** vorhanden waren, sollte **14** als letztes hydrophiles Derivat hergestellt werden. Durch eine verbesserte Solubilisierung der generierten Mesityloyl-Radikale wäre zusätzlich eine gesteigerte Reaktivität zu erwarten.



Zur Synthese von **14** wurde das nicht weiter gereinigte Phosphin **31** aus der oben beschriebenen Synthese eingesetzt. 2.2 Äquivalente LDA wurden mit einer Lösung bestehend aus Phosphin **31** und 2 Äquivalenten **21** umgesetzt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde der verbliebene Rückstand in Toluol tropfenweise mit 1 äq. 35% H_2O_2 Lösung oxidiert. Nach extraktiver Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung wurde die bisher noch nicht beschriebene Verbindung **14** in Form eines gelben sehr viskosen Öls in einer nicht optimierten Ausbeute von 3% d. Th. gewonnen

3.3. Prüfung der neuen Bisacylphosphinoxide

3.3.1. Löslichkeit

Bestimmung der Löslichkeiten in reinem Wasser

Aufgrund der schlechten Löslichkeit von BAPO wurden die Löslichkeiten der neuen Photoinitiatoren zuerst in reinem Wasser bestimmt und mit der von BAPO verglichen. Als Bestimmungsmethode wurde HPLC gewählt. Die genaue Versuchsbeschreibung dafür ist in Kapitel 4.3. „Löslichkeitsuntersuchungen“ angeführt. Aufgrund der Untersuchungen als Gradientenmessung ausgehend von Laufmittel Wasser, Acetonitril = 97% : 3% nach 3% : 97% konnte auch die erhaltene Retentionszeit als Indikator für die Polarität der neuen Bisacylphosphinoxide herangezogen werden. In Tabelle 21 sind die Untersuchungsergebnisse zusammengefasst.

Tabelle 21: Löslichkeiten von Bapo, **15** und **11-13** in Wasser

PI	Retentionszeit [min]	Löslichkeit [mg/L]
BAPO	23.00	<0.2
15	22.89	<0.2
11	22.17	1.03
12	19.81	2.11
13	20.86	1.50

Verglichen mit den Löslichkeitsdaten aus der Literatur für wasserverträgliche PIs konnten nur sehr geringe Wasserlöslichkeiten für die neuen Bisacylphosphinoxide gefunden werden. Nichtsdestotrotz besitzen die hydrophil modifizierten Derivate **11-13** deutliche Löslichkeit in reinem Wasser, worin die Referenzsubstanzen **BAPO** und **15** praktisch unlöslich sind.

Die größeren Löslichkeiten der Verbindungen **12** und **13** im Vergleich zu **11** können durch das Vorhandensein der doppelten Anzahl hydrophiler Gruppen erklärt werden.

Wie aus Tabelle 21 ersichtlich, können diese Schlussfolgerungen auch über die erhaltenen Retentionszeiten der einzelnen Substanzen gezogen werden.

Bestimmung der Löslichkeiten in der sauren wässrigen Adhäsivformulierung

Obwohl in reinem Wasser nur äußerst geringe Löslichkeiten für die neuen Verbindungen gefunden wurden, waren erste Lösungsversuche in wässrig saurer Primerformulierung sofort erfolgreich. Die hydrophil modifizierten Verbindungen **11-14** waren alle in der üblicherweise eingesetzten PI-Konzentration von 22 $\mu\text{mol} / \text{g}$ Formulierung löslich, was eine Verbesserung um das Fünffache im Vergleich zu BAPO bedeutet. Es kann angenommen werden, dass die Löslichkeit der neuen Derivate **11-14** sogar noch größer ist.

3.3.2. UV-VIS Spektroskopie

Um eine schnelle Abschätzung des Absorptionsverhaltens der neuen Derivate **11-13** und **15** zu erhalten, und um Rückschlüsse auf eventuelle Unterschiede in ihrer Photoreaktivität ziehen zu können, wurden Lösungen der Verbindungen **11-13**, **15** und BAPO in Acetonitril (5×10^{-3} bis 5×10^{-6} mol/L) hergestellt und untersucht. Die genaue Versuchsbeschreibung der UV-VIS spektroskopischen Untersuchungen ist in Kapitel 4.2. UV-VIS Spektroskopie angeführt.

In nachfolgender Abbildung 68 sind die UV-VIS Absorptionsspektren der untersuchten Verbindungen dargestellt.

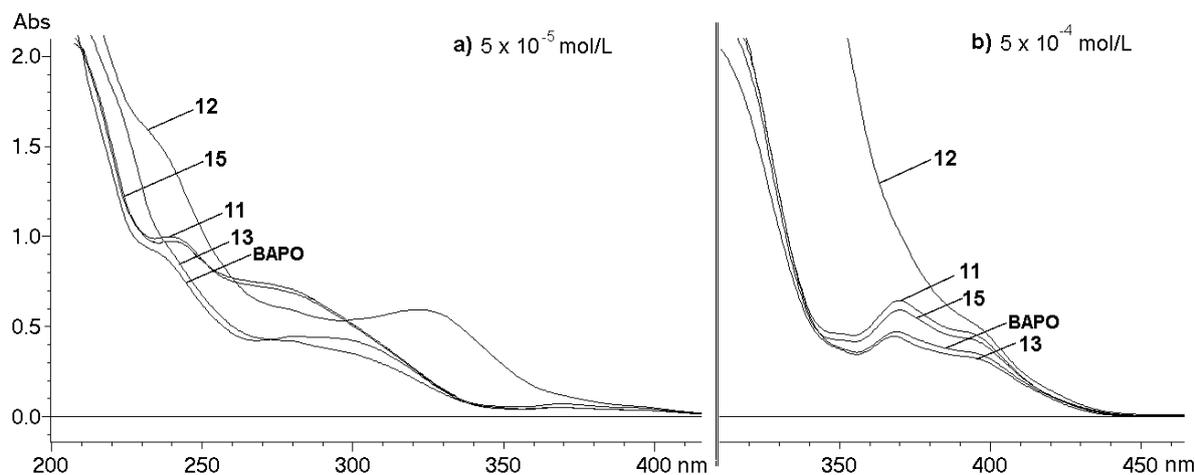


Abbildung 68: UV-VIS Spektren von BAPO und **11-13** und **15** in Acetonitril

Die für die α -Spaltung und Radikalbildung von Bisacylphosphinoxiden verantwortlichen Spin-verbotenen (kleine Extinktionskoeffizienten) $n-\pi^*$ Übergänge befinden sich im Bereich zwischen 360-450 nm. $\pi-\pi^*$ Übergänge dieser Verbindungen befinden sich im Bereich unter 350 nm. Diese sind für die Bildung der reaktiven Radikale von untergeordneter Bedeutung.

Bei Betrachtung der dargestellten Absorptionsverläufe konnte deutlich der Einfluss der verschiedenen Substitutionsmuster auf das Absorptionsverhalten der einzelnen Verbindungen beobachtet werden. Wie erwartet hatte eine Substitution über einen Methylenspacer wie in **13** nur einen vernachlässigbaren Einfluss auf das Absorptionsverhalten im Vergleich zu BAPO über den gesamten Spektralbereich. Wurde ein Alkoxy-Substituent wie in **11** bzw. **15** am Aromaten in p-Position zur P=O Bindung eingeführt, kam es zu einer deutlichen Erhöhung (ca. 35%) des Extinktionskoeffizienten des für die Spaltung relevanten $n-\pi^*$ Überganges bei ca. 370 nm. Ein Shift des $n-\pi^*$ Überganges zu größeren Wellenlängen wurde nicht beobachtet. Die Einführung der Alkoxy-substituenten in p-Position am Benzoyl-Chromophor wie bei Verbindung **12** führte zu einem deutlichen Rotshift und einer Erhöhung der Absorption im $\pi-\pi^*$ Bereich wodurch es sogar zu einer Überlappung mit dem $n-\pi^*$

Bereich kommt. Auch hier konnte kein deutlicher Einfluss auf die Lage des $n-\pi^*$ Überganges beobachtet werden.

3.3.3. Photo-DSC

Zur Reaktivitätsuntersuchung der neuen Bisacylphosphinoxide wurden Photo-DSC Messungen durchgeführt. Um möglichst anwendungsnahe Bedingungen zu simulieren, wurde als polymerisierbare Matrix die standardmäßig eingesetzte wässrig saure Primerformulierung verwendet. Die genaue Versuchsbeschreibung der Photo-DSC Messungen ist in Kapitel 4.2. „Photo-DSC“ angeführt.

Um den Einfluss der unterschiedlichen Substitutionsmuster der Derivate auf die Photoreaktivität zu untersuchen, wurde aufgrund der geringen Löslichkeit von BAPO und **15** eine erste Versuchsreihe mit einer verringerten Initiatorkonzentration von 4.4 $\mu\text{mol} / \text{g}$ Formulierung durchgeführt.

In einer zweiten Versuchsreihe wurden die neuen löslichen Derivate **11-14** in der üblicherweise eingesetzten Konzentration von 22 $\mu\text{mol} / \text{g}$ Formulierung mit den Systemen CQ/DMAB und CQ/NPG verglichen. Die erhaltenen DSC Graphen sind übereinandergelegt in den Abbildungen 69a und 69b dargestellt. Die Ergebnisse für die einzelnen Reaktionsparameter t_{max} , R_{P} und DBC sind numerisch in Tabelle 22 und als Balkendiagramme in Abbildung 70a und 70b ersichtlich.

Tabelle 22: Photo-DSC Ergebnisse in wässrig saurer Adhäsivformulierung

Primer 4.4 $\mu\text{mol/g}$	t_{max} [s]	R_{P} [$\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$]	DBC [%]	Primer 22 $\mu\text{mol/g}$	t_{max} [s]	R_{P} [$\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$]	DBC [%]
CQ/DMAB	254	1	10	CQ/DMAB	108	2	25
BAPO	44	15	56	CQ/NPG	35	19	73
15	38	17	58	11	16	37	73
11	22	33	71	12	37	23	73
12	35	23	67	13	20	34	77
13	19	30	71	14	35	23	74

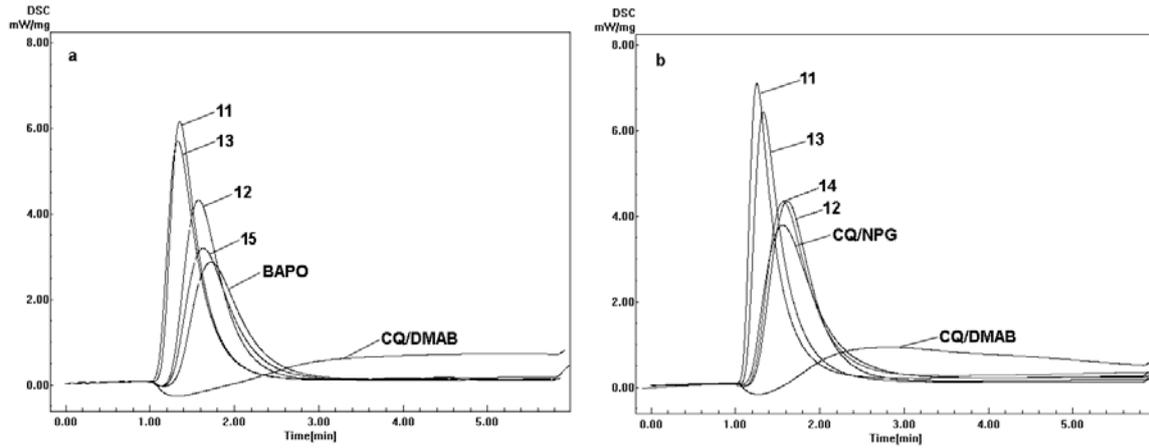


Abbildung 69: Photo-DSC: wässrig saure Adhäsivformulierung a: 4.4 $\mu\text{mol/g}$ and b: 22 $\mu\text{mol/g}$ PI

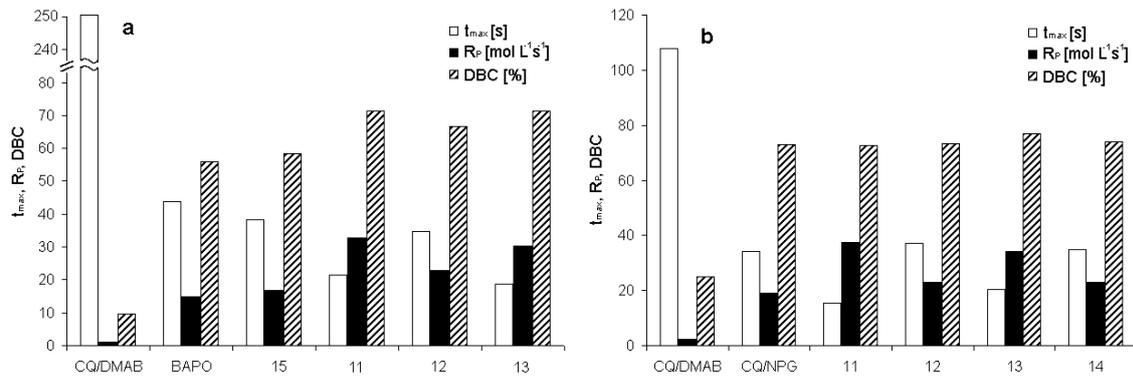


Abbildung 70 Photo-DSC Ergebnisse a: 4.4 $\mu\text{mol/g}$ and b: 22 $\mu\text{mol/g}$ PI.

Bei Betrachtung der Versuchreihe 1 (niedrige Initiatorkonzentration) ist deutlich erkennbar, dass die Photopolymerisation während der limitierten Bestrahlungszeit (Geräteseitig auf 5 min; siehe Kapitel 4.2. Photo-DSC) mittels CQ/DMAB unvollständig war. Beim Einsatz von Bisacylphosphinoxiden reichte die Bestrahlungszeit hingegen bei weitem aus. Verbindung **15** wies nahezu dieselbe Reaktivität wie BAPO auf, was auf einen nur geringen Einfluss des Methoxysubstituenten in dieser Position schließen lässt.

Der Grund für die leicht verringerte t_{max} könnte der erhöhte $n-\pi^*$ Extinktionskoeffizient von **15** im Vergleich zu BAPO (siehe UV-Vis Spektroskopie) sein.

Die Verwendung der hydrophil modifizierten Derivate **11** und **13** führte zu einer signifikant erhöhten Reaktivität. Nicht nur t_{\max} und R_p konnten um einen Faktor von 2 verbessert werden, auch der Doppelbindungsumsatz wurde von 58% auf über 70% gesteigert.

Der Grund für diese deutliche Reaktivitätssteigerung liegt offensichtlich am Vorhandensein hydrophiler Gruppen und der dadurch verbesserten Kompatibilität mit dem wässrigen Monomersystem. Elektronische Einflüsse dürften hier nur eine untergeordnete Rolle spielen, da **11** im Vergleich zu **15** bzw. **13** im Vergleich zu BAPO deutlich höhere Reaktivitäten aufweisen. Durch die Verwendung von Verbindung **12** konnte ebenfalls eine gesteigerte Reaktivität erhalten werden, doch fiel diese Steigerung nicht so drastisch aus wie für die Verbindungen **11** und **13**. Ein Grund dafür könnte der Rot-shift des π - π^* Überganges und die daraus folgende Überlappung mit dem n - π^* Übergang sein (siehe UV-VIS Spektroskopie), für welchen nun weniger Photonen für die α -Spaltung vorhanden sind.

Bei Erhöhung der Initiatorkonzentration auf üblicherweise eingesetzte 22 $\mu\text{mol/g}$ in der BAPO und **15** nicht mehr vollständig löslich sind, konnte die Photoreaktivität der Formulierungen noch um ein weiteres Stück gesteigert werden. Beim Vergleich der hydrophil modifizierten Derivate **11-14** ließen sich ähnliche Tendenzen wie bei der ersten Versuchsreihe beobachten. Wichtig ist hier zu bemerken, dass eine Mehrfachsubstitution wie in **14** wahrscheinlich aufgrund des deutlich erhöhten Molekulargewichts zu keiner weiteren Reaktivitätssteigerung führte, und **14** aus diesen Gründen nicht weiter untersucht wurde. Die Reaktivitäten beider CQ-Amin Referenzsysteme blieben deutlich hinter denen der hydrophilen Bisacylphosphinoxide **11-14**.

Aufgrund dieser herausragenden Ergebnisse in wässrig saurer Formulierung sollten noch zwei weitere Photo-DSC Versuchreihen in wasserfreien Monomeren unterschiedlicher Polarität durchgeführt werden. Durch diese Untersuchungen sollte geklärt werden, zu welchem Grad die gesteigerte Reaktivität von **11-13** vom

Substitutionsmuster und dem daraus resultierenden Absorptionsverhalten bzw. von der verbesserten Löslichkeit und gesteigerten Mobilität der Verbindungen abhängt.

Für diese Untersuchungen wurden als apolares Monomer Laurylacrylat (LA) und als polares Monomer 2-(2-Ethoxyethoxy)ethylacrylat (EEEE) gewählt. Die Konzentration der Photoinitiatoren war wieder 4.4 mmol / g Formulierung um die erhaltenen Ergebnisse mit den vorangegangenen Versuchsreihen vergleichen zu können.

Die Ergebnisse für die einzelnen Reaktionsparameter t_{\max} , R_p und DBC sind numerisch in Tabelle 23 und als Balkendiagramme in Abbildung 71a und 71b dargestellt.

Tabelle 23: Photo-DSC Ergebnisse: EEEA und LA

EEEE 4.4 $\mu\text{mol/g}$	t_{\max} [s]	R_p [$\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$]	DBC [%]	LA 4.4 mmol/g	t_{\max} [s]	R_p [$\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$]	DBC [%]
CQ/DMAB	73	1	17	CQ/DMAB	40	3	25
BAPO	33	13	57	BAPO	19	13	53
15	28	13	54	15	18	14	55
11	28	15	61	11	18	13	50
12	28	13	55	12	17	14	54
13	29	11	44	13	20	10	43

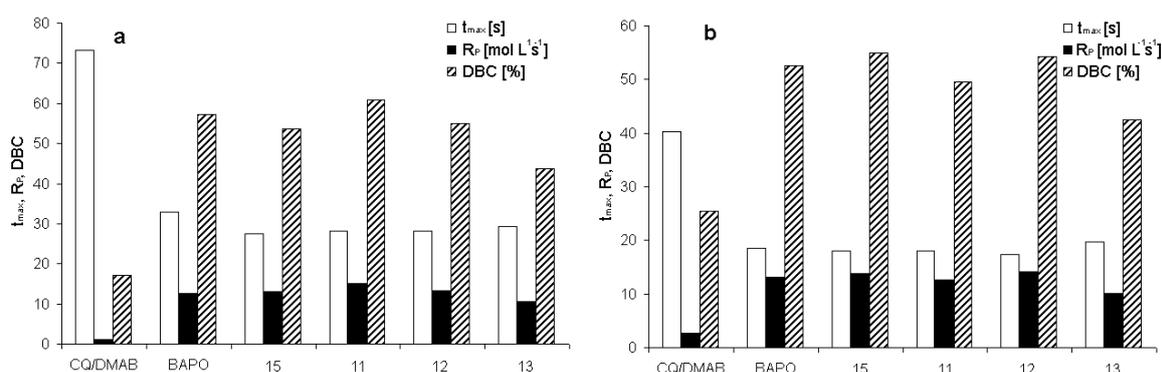


Abbildung 71: Photo-DSC Ergebnisse: a: EEEA; b: LA mit 4.4 $\mu\text{mol/g}$ PI.

Auch im hydrophoben Monomer LA weist **15** eine im Vergleich zu BAPO etwas gesteigerte Reaktivität auf, welche auch hier auf den erhöhten Extinktionskoeffizient des $n-\pi^*$ Überganges von **15** zurückgeführt werden kann. Die etwas verringerte Reaktivität von **11** könnte durch dessen höheres Molekulargewicht und dadurch

verringerte Mobilität speziell im hydrophoben Monomer erklärt werden. Verbindung **12** zeigt in diesem Medium ähnliche Reaktivität wie die weitaus kleineren Moleküle BAPO und **15**. Scheinbar dürfte sich ein Substitutionsmuster wie in **12** in apolarem Medium positiv auf das Photoinitiationsverhalten auswirken. Dieser Effekt scheint in diesem Fall sogar das größere Molekulargewicht und dadurch geringere Mobilität von **12** zu kompensieren.

Colley et al.¹¹³ beschrieben eine um 30% gesteigerte Quenchrate von Hydroxy-substituierten Benzoylradikalen mit Acrylaten im Vergleich zu unsubstituierten Benzoylradikalen, was die oben beschriebenen Beobachtungen erklären könnte.

Verbindung **13** wiederum weist wahrscheinlich aufgrund seines großen Molekulargewichtes und daraus resultierender geringerer Mobilität in apolarem Medium geringere Reaktivität auf.

Im hydrophilen Monomer EEEA konnten ähnliche Tendenzen beobachtet werden. Zusätzlich beginnt sich hier der Einfluss der gesteigerten Polarität bereits auszuwirken. Eine leicht gesteigerte Mobilität der hydrophilen Radikale kann bereits beobachtet werden, **11** und **12** besitzen hier vergleichbare Reaktivität wie die Referenzsysteme BAPO und **15**. Die etwas geringere Reaktivität von **13** ist wahrscheinlich auch hier auf das große Molekulargewicht und damit geringe Mobilität zurückzuführen.

Zusammenfassend kann die hohe Reaktivität der Derivate **11-13** in wässriger Formulierung auf die gesteigerte Mobilität der Initiatoren und der gebildeten Radikale zurückgeführt werden. Die erstaunlicherweise geringere Reaktivität von **12** in der wässrigen Formulierung steht im Kontrast zu den Ergebnissen die für das apolare LA erhalten wurden. Eine Solvatisierung des hydrophilen Substituenten könnte den elektronenschiebenden Effekt der Alkoxygruppe auf den Aromaten reduzieren und so auch die Reaktivität des gebildeten Radikals. Im Falle des methylen-überbrückten Systems **13** kann sich dieser Effekt nicht direkt auf die Radikalreaktivität auswirken, die aufgrund hervorragender Mobilität im wässrigen System vorhandene Reaktivität bleibt erhalten.

3.3.4. Lagerstabilitätsuntersuchungen

Zur Lagerstabilitätsuntersuchung der hydrophilen Bisacylphosphinoxide wurden 4.4 μmol PI in einer monomerfreien wässrig sauren Formulierung bestehend aus Acetonitril : Wasser = 2:1 gelöst und mit ein paar Tropfen Phosphorsäure ein pH-Wert von 1.7 eingestellt. Die Formulierungen wurden bei 42°C für 90 Tage im Dunkeln gelagert und in regelmäßigen Intervallen Proben gezogen. Die PI Konzentration der Proben wurde per HPLC untersucht. Zur Berechnung der Abbaurate (R_D , $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$) wurde für jeden PI eine lineare Regression der via HPLC erhaltenen Peakflächen durchgeführt. In Abbildung 72 ist die Abnahme der PI Konzentration von **11-13** und BAPO über einen Zeitraum von 90 Tagen dargestellt.

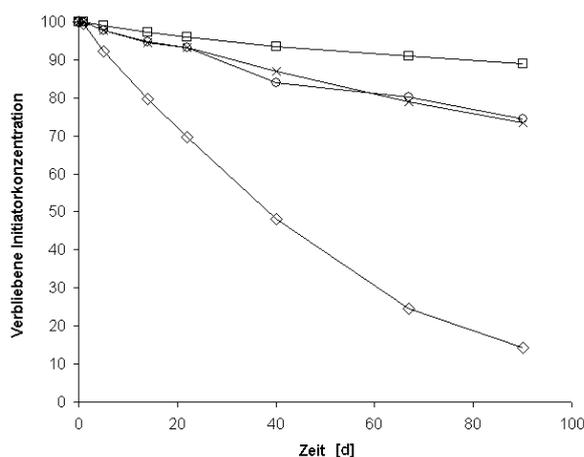


Abbildung 72: Hydrolytischer Abbau der PIs: (□) **11**, (◇) **12**, (○) **13**, and (×) BAPO

Aus Abbildung 72 geht deutlich eine Abhängigkeit des hydrolytischen Abbaus vom Substitutionsmuster des jeweiligen Bisacylphosphinoxids hervor.

Wie erwartet zeigt das über einen Methylenspacer substituierte Derivat **13** nahezu gleiche Abbaurate ($R_d = 126 * 10^{-12} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$) wie BAPO ($R_d = 131 * 10^{-12} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Nach einer Lagerzeit von 90 Tagen verblieben deutlich mehr als 70% der Substanzen BAPO und **13** unzersetzt.

Alkoxy substitution am Benzoylrest wie in **12** verringerte die Lagerstabilität ($R_d = 500 * 10^{-12} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$) dramatisch. Der mesomere Effekt der $-O-R$ Gruppe scheint den nukleophilen Angriff an der Carbonylgruppe und damit den hydrolytischen Abbau von **12** zu erleichtern. Nach 90 Tagen Lagerzeit verblieben nur 14% der ursprünglich eingesetzten Substanz.

Im Falle von **11** konnte ein positiver Effekt der $-O-R$ Substitution auf die Hydrolyseempfindlichkeit der Substanz **11** beobachtet werden ($R_d = 54 * 10^{-12} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Nach einer Lagerzeit von 90 Tagen verblieben 89% der ursprünglich eingesetzten Verbindung unverändert.

Ähnliche Tendenzen konnten auch unter praxisnahen Bedingungen beobachtet werden. DBC und R_p von BAPO, **11** bzw. **13** enthaltenden Formulierungen reduzierten sich innerhalb von 90 Tagen Lagerung bei 42°C nur um maximal 10%. In derselben Zeit halbierte sich R_p einer **12** beinhaltenden Formulierung und der DBC verringerte sich um 30%.

4. Prüfungsmethoden

Um die Eignung der jeweiligen Verbindungen als Photoinitiatoren zu testen, wurden folgende Eigenschaften betrachtet:

- UV- VIS- Absorption
- Löslichkeit in der Einsatzformulierung
- Photoreaktivität mittels Photo- DSC
- Lagerstabilität der Einsatzformulierung

Die *UV-VIS- Spektroskopie* gibt einen ersten Aufschluss über die Lage und Größe der Absorptionsmaxima. In vielen Fällen können dadurch direkt Rückschlüsse auf die Photoreaktivität der getesteten Verbindungen gezogen werden.

Aufgrund der speziellen Anwendung in wässrigem Medium stellt die *Löslichkeit des Photoinitiators* eines der wichtigsten Kriterien für dessen erfolgreichen Einsatz dar.

Eine sehr praxisnahe Überprüfung stellt die *Photo- DSC- Messung* dar, die einen raschen Aufschluss über die Photoinitiatoraktivität gibt. Ausgedrückt wird dies durch die Zeit bis zum Erreichen des Wärmeflussmaximums (t_{\max}), den Doppelbindungsumsatz (DBC: Double Bond Conversion) und die Polymerisationsrate (R_p). Durch wiederholte Photo-DSC Messung von ein und derselben Probe in regelmäßigen Zeitintervallen, kann auch deren *Lagerstabilität* ermittelt werden.

Die genaue Versuchsdurchführung und Auswertung der Ergebnisse ist für die einzelnen Prüfungsmethoden im entsprechenden Kapitel im Experimentellen Teil beschrieben.

Ausbeute: 6.99 g (66% d. Th., 90% d. Lit.⁸⁴) farbloses, hochviskoses Öl

$C_{13}H_{20}N_2S$

MW: 236.38 g/mol

DC (PE : EE = 30 : 1)

$R_f = 0.63$

Kp.: $125^\circ\text{C} / 5 \times 10^{-2}$ mbar (Lit.: $105\text{-}108^\circ\text{C} / 0.4$ Torr)

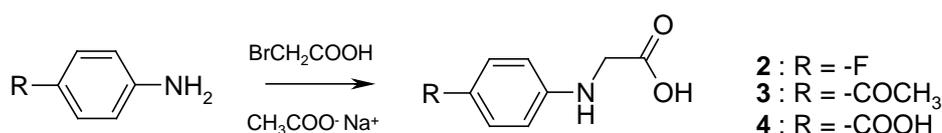
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 5.94-5.74 (m, 4H, $\text{H}_2\text{C}=\underline{\text{CH}}-\text{CH}_2-$), 5.11-5.21 (m, 8H, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\underline{\text{CH}_2}-$), 4.09 (d, 8H, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-$, $J=5.89$ Hz)

MS (m/z): 236, 235, 221, 195, 181, 140 121, 96. 81, 56;

2.3. N-Phenylglycine

2.3.2. Synthese von NPG-Derivaten

2.3.2.1. p-Substituierte NPG Derivate (2-4)⁹¹



Ansätze:

Verb.	Amin	Bromessigsäure	Natriumacetat	Wasser
2	Fluoranilin, 3.0 g (27 mmol)	3.75 g (27 mmol)	4.43 g (54 mmol)	20 ml
3	4-Aminoacetophenon 1.0 g (7.4 mmol)	1.03 g (7.4 mmol)	1.21 g (14.8 mmol)	4 ml
4	4-Aminobenzoesäure 1.0 g (7.3 mmol)	1.01 g (7.3 mmol)	1.21 g (14.8 mmol)	4 ml

Für die Synthese der NPG-Derivate **2-4** wurde das jeweilige Amin mit 1 äq. Bromessigsäure und 2 äq. Natriumacetat in Wasser für 1h bei 70-80°C gerührt und nach Abkühlen über Nacht im Kühlschrank stehen gelassen. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, in 4N NaOH gelöst die Lösung mit Ether gewaschen um noch vorhandenes Edukt abzutrennen. Anschließend wurde vorsichtig mit HCl angesäuert (pH = 2-4) und mit Ethylacetat extrahiert. Der nach Abdampfen des Lösungsmittels verbliebene Rückstand wurde in kaltem Ether digeriert und am Hochvakuum getrocknet.

(4-Fluor-phenylamino)-essigsäure (2)

Ausbeute: 0.40 g (9% d. Th., 23% d. Lit.⁹¹) farbloser Feststoff

$C_8H_8FNO_2$

MW: 169.16 g/mol

DC (PE : EE = 1 : 1)

$R_f = 0.25$ (schleifend)

Mp: 139-140°C (Lit.:⁹¹ 140°C)

1H -NMR (d_6 -DMSO) δ (ppm): 6.95-6.85 (m, 2H, Ar-H^{2,6}), 6.56-6.49 (m, 2H, Ar-H^{3,5}), 3.75 (s, 2H, -N-CH₂-)

(4-Acetyl-phenylamino)-essigsäure (3)

Ausbeute: 0.45 g (31% d. Th.) gelblich-weisser Feststoff

$C_{10}H_{11}NO_3$

MW: 193.20 g/mol

DC (PE : EE = 1 : 1)

$R_f = 0.23$ (schleifend)

Mp: 216-219°C

1H -NMR ($CDCl_3$) δ (ppm): 7.40 (d, 2H, Ar-H^{3,5}, $J=5.57$ Hz), 6.22 (d, 2H, Ar-H^{2,6}, $J=5.57$ Hz), 3.53 (s, 2H, -N-CH₂-), 2.09 (s, 3H, -CH₃)

4-(Carboxymethyl-amino)-benzoesäure (4)

Ausbeute: 0.36 g (25% d. Th.) bräunlich weißer Feststoff

$C_9H_9NO_4$

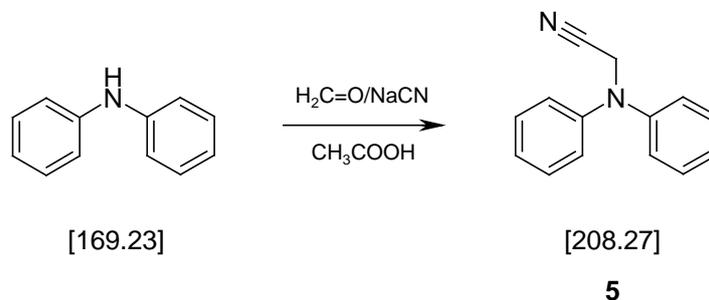
MW: 193.20 g/mol

DC (PE : EE = 1 : 1)

$R_f = 0.10$ (stark schleifend)

Mp: 254-255°C

1H -NMR ($CDCl_3$) δ (ppm): 7.67 (d, 2H, Ar- $H^{3,5}$, $J=8.29Hz$), 6.56 (d, 2H, Ar- $H^{2,6}$, $J=8.29Hz$), 3.87 (s, 2H, -N- CH_2 -)

2.3.2.2. N,N-Diphenylglycin (6)**2.3.2.2.1. Synthese von N,N-Diphenylaminoessigsäurenitril (5)⁹⁴**

Ansatz:	5.07 g	(30 mmol)	Diphenylamin
	2.68 g	(33 mmol)	Formaldehydlösung (37%/H ₂ O)
	1.47 g	(30 mmol)	Natriumcyanid
	20 ml		Essigsäure

Diphenylamin und Natriumcyanid wurden in einem 3-Halsrundkolben bestückt mit Rückflusskühler, Glasstopfen und Gummiseptum vorgelegt, und Formaldehydlösung gelöst in Essigsäure innerhalb von 10 min zugetropft. Nach 3-stündigem Rühren bei einer Ölbadtemperatur von 60°C wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 1N

NaOH neutralisiert. Die neutralisierte Reaktionslösung wurde mit Ether/Ethylacetat = 1:1 (3×150 ml) extrahiert und die vereinigten organischen Extrakte mit ges. NaHCO₃ Lösung (2×150 ml) und Wasser (1×200 ml) ausgeschüttelt. Die organischen Extrakte wurden mit Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel mittels Rotationsverdampfer abgedampft. Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt.

Ausbeute: 3.49 g (56% d. Th., 140% d. Lit.⁹⁴) farblose Kristalle

C₁₄H₁₂N₂

MW: 208.27 g/mol

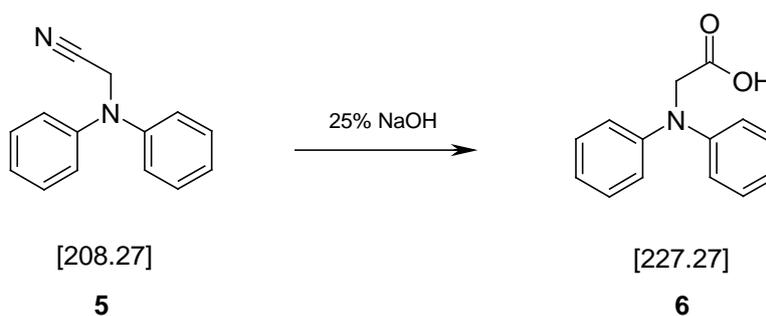
DC (PE : EE = 10 : 1)

R_f = 0.40

Mp: 50-51°C, (Lit.: 50-53 °C)

¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm): 7.40-7.32 (m, 4H, Ar-H^{3,3;5,5}), 7.15-7.04 (m, 6H, Ar-H^{2,2;4,4;6,6}), 4.52 (s, 2H, -N-CH₂-)

2.3.2.2.2. Synthese von N,N-Diphenylglycin (6)



Ansatz:	0.50 g	(2.4 mmol)	Diphenylaminoessigsäurenitril (5)
	1.20 ml		NaOH (25%)
	2.0 ml		Methanol

Diphenylaminoacetonitril (**5**) und NaOH wurden in einen 25 ml 3-Halskolben eingewogen und nach einstündigem Rühren unter Rückfluss Methanol mittels Einwegspritze zugegeben. Danach wurde für weitere 2 Stunden unter Rückfluss gerührt. Die erhaltene klare Lösung wurde auf Wasser (30 ml) gegossen und mit Ethylacetat extrahiert (2×30 ml). Die wässrige Phase wurde mit HCl conc. tropfenweise angesäuert (pH = 3-6) und mit Ethylacetat (3×50 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden mit Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel abgedampft. Das erhaltene Rohprodukt wurde in Hexan umkristallisiert. Es ist bei der Aufarbeitung darauf zu achten, dass das Produkt **6** nicht mit Metallionen in Kontakt kommt, da es sich dadurch unter Bildung intensiv blau-grüner Komplexe verfärbt.

Ausbeute: 0.38 g (70% d. Th.) farblose Kristalle.

C₁₄H₁₃NO₂

MW: 227.27 g/mol

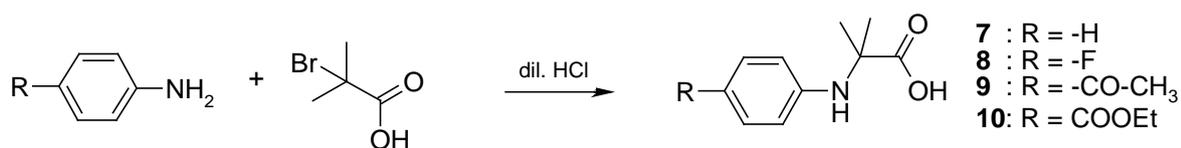
DC (PE : EE = 5 : 2)

R_f = 0-0.25 stark schleifend

Mp: 111-113°C, (Lit: 113°C¹¹⁴)

¹H-NMR (d₆-DMSO) δ (ppm): 11.39 (bs, 1H, -COOH), 7.38-7.30 (m, 4H, Ar-H^{3,3',5,5'}), 7.08-7.04 (m, 6H, Ar-H^{2,2',4,4',6,6'}), 4.54 (s, 2H, -N-CH₂-)

2.3.2.3. α-Dimethyl substituierte NPG Derivate (**7-10**)⁹⁵



Ansätze:

Verb.	Amin	Bromisobuttersäure
7	Anilin 3.36 g (36 mmol)	3.0 g (18 mmol)
8	Fluoranilin 4.01 g (36 mmol)	3.0 g (18 mmol)
9	4-Aminoacetophenon 4.88 g (36 mmol)	3.0 g (18 mmol)
10	4-Aminobenzoesäureethylester 5.96 g (36 mmol)	3.0 g (18 mmol)

Für die Synthese der Verbindungen **7-10** wurden das jeweilige Amin und Bromisobuttersäure in 7.2 ml Wasser unter Erwärmen gelöst und nach langsamer Zugabe von 1.8 ml 0.1 N HCl auf Rückfluss erhitzt. Der Reaktionsverlauf wurde per DC kontrolliert, und nach Verschwinden der Bromisobuttersäure (DC) die Reaktion abgebrochen. Die Reaktionsmischung wurde auf ges. NaHCO₃ Lösung gegossen (39 ml) und mit Ethylacetat (2×100 ml) extrahiert um noch verbliebenes Anilin-Derivat abzutrennen. Die wässrige Phase wurde vorsichtig tropfenweise mit konzentrierter HCl angesäuert (pH = 3-6) und mit Ethylacetat extrahiert (3×50 ml) Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Die erhaltenen Rohprodukte wurden in Ethanol umkristallisiert.

2-Methyl-2-phenylamino-propionsäure (7)

Ausbeute: 0.46 g (14% d. Th.) leicht gefärbter Feststoff

C₁₀H₁₃NO₂

MW: 179.22 g/mol

DC (PE : EE = 2 : 1)

R_f = 0.22 schleifend

Mp: 180-183°C, (Lit: 184-185°C⁹⁵)

¹H-NMR (d₆-DMSO) δ (ppm): 9.10 (bs, 1H, -COOH), 7.12-7.05 (m, 2H, Ar-H^{3,5}), 6.60-6.51 (m, 3H, Ar-H^{2,4,6}), 1.47 (s, 6H, -CH₃).

2-(4-Fluor-phenylamino)-2-methyl-propionsäure (8)

Ausbeute: 0.28 g (8% d. Th.) leicht gefärbter Feststoff

$C_{10}H_{12}FNO_2$

MW: 197.21 g/mol

DC (PE : EE = 2 : 1)

$R_f = 0.21$ schleifend

Mp: 172-174°C

1H -NMR (d_6 -DMSO) δ (ppm): 9.10 (bs, 1H, -COOH), 7.05-6.85 (m, 2H, Ar-H^{3,5}), 6.55-6.45 (m, 2H, Ar-H^{2,6}), 1.44 (s, 6H, -CH₃).

^{13}C NMR (d_6 -DMSO) δ (ppm): 177.5 (COOH), 156.8, 152.2 (1C, Ar-C), 143.4, (1C, Ar-C), 115.3, 114.9 (1C, Ar-C), 114.8, 114.6 (1C, Ar-C), 56.3 (Ar-N-C \equiv), 25.8 (-CH₃)₂.

2-(4-Acetyl-phenylamino)-2-methyl-propionsäure (9)

Ausbeute: 0.56 g (14% d. Th.) leicht gefärbter Feststoff

$C_{12}H_{15}NO_3$

MW: 221.26 g/mol

DC (PE : EE = 2 : 1)

$R_f = 0.13$ schleifend

Mp: 212-213°C

1H -NMR (d_6 -DMSO) δ (ppm): 7.76-7.72 (d, 2H, Ar-H^{2,6}, J= 8.30 Hz), 6.56-6.52 (d, 2H, Ar-H^{3,5}, J= 8.30 Hz), 2.43 (s, 3H, -CO-CH₃), 1.50 (s, 6H, CH₃).

^{13}C NMR (d_6 -DMSO) δ (ppm): 195.3 (-CO-CH₃), 176.8 (COOH), 151.0, 130.2, 125.1, 112.2 (4C, Ar-C), 56.1 (Ar-N-C \equiv), 26.0 (-CO-CH₃), 25.7 (-CH₃)₂.

Elementaranalyse für $C_{12}H_{15}NO_3$: berechnet: C, 65.14%; H, 6.83%; N, 6.33%;
gefunden: C, 64.97%; H, 6.61%; N, 6.18%;

4-(1-Carboxy-1-methyl-ethylamino)-benzoesäure-ethylester (10)

Ausbeute: 0.57 g (13% d. Th.) leicht gefärbter Feststoff

$C_{13}H_{17}NO_4$

MW: 251.28 g/mol

DC (PE : EE = 2 : 1)

$R_f = 0.32$ leicht schleifend

Mp: 154-156°C

1H -NMR (d_6 -DMSO) δ (ppm): 7.75-7.71 (d, 2H, Ar-H^{2,6}, J= 8.57 Hz), 6.59-6.54 (d, 2H, Ar-H^{3,5}, J= 8.57 Hz), 4.24 (q, 2H, -CH₂-CH₃, J= 7.00Hz), 1.51 (s, 6H, CH₃), 1.29 (t, 3H, -CH₂-CH₃, J= 7.00Hz),

^{13}C NMR (d_6 -DMSO) δ (ppm):, 176.9 (COOH), 166.0 (-CO-O-C₂H₅), 151.0, 130.8, 116.6, 112.5 (4C, Ar-C), 59.8 (-CH₂-CH₃), 56.2 (Ar-N-C \equiv), 25.8 (-CH₃)₂, 14.5 (-CH₂-CH₃)

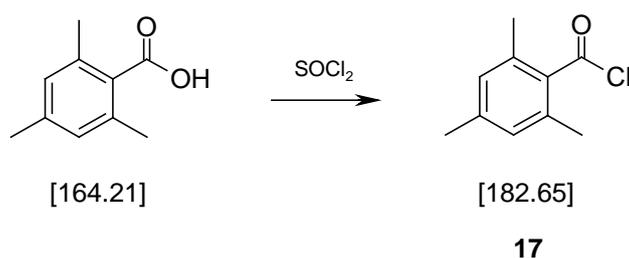
Elementaranalyse für $C_{13}H_{17}NO_4$: berechnet: C, 62.14%; H, 6.82%; N, 5.57%;
gefunden: C, 61.94%; H, 6.55%; N, 5.45%;

3. Typ I Photoinitiatoren

3.2. Synthese hydrophiler Bisacylphosphinoxide

3.2.1. Synthese der Säurechloride

3.2.1.1. Synthese von 2,4,6-Trimethylbenzoesäurechlorid (17)¹⁰³



Ansatz:	10.0 g	(61 mmol)	2,4,6-Trimethylbenzoesäure
	14.5 g	(122 mmol)	Thionylchlorid

2,4,6-Trimethylbenzoesäure wurde mit Thionylchlorid 15 h bei Siedetemperatur unter Argon gerührt und anschließend überschüssiges Thionylchlorid am Rotationsverdampfer entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde durch Vakuumdestillation gereinigt.

Ausbeute: 10.39 g (93% d. Th.) leicht gefärbte Flüssigkeit

$C_{10}H_{11}OCl$

MW: 182.65 g/mol

Kp: 90-95°C / 5 mbar Lit.: 103°C / 10 Torr

1H -NMR (d_6 -DMSO) δ (ppm): 6.90 (s, 2H, Ar-H^{3,5}), 2.39 (s, 6H, -CH₃), 2.32 (s, 3H, -CH₃)

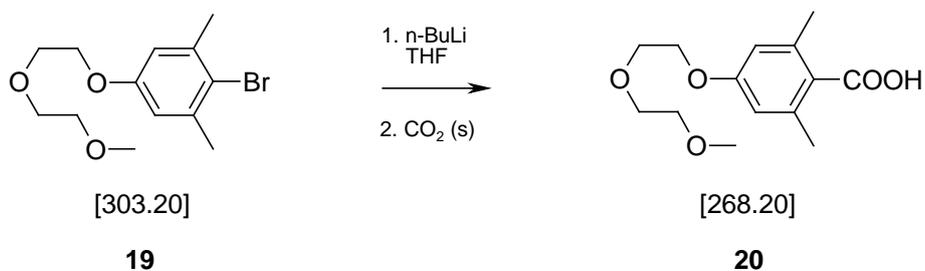
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 6.66 (s, 2H, Ar-H^{4,6}), 4.12 (t, 2H, -O-CH₂-, J = 4.89 Hz), 3.38 (t, 2H, -O-CH₂-, J = 4.89 Hz), 3.70 (m, 2H, -O-CH₂-), 3.59 (m, 2H, -O-CH₂-), 3.39 (s, 3H, -O-CH₃), 2.36 (s, 6H, 2 \times -CH₃)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 157.35 (Ar-C⁵), 139.16 (Ar-C^{1,3}, 2C), 118.52 (Ar-C²), 114.66 (Ar-C^{4,6}, 2C), 72.08, 70.88, 69.86, 67.61 (-O-CH₂-, 4C), 59.26 (-O-CH₃), 24.18 (2 \times -CH₃)

IR (cm^{-1}): 2930, 2881, 1585, 1468, 1457, 1321, 1173, 1111, 1078, 1019, 853;

Elementaranalyse für C₁₃H₁₉O₃Br: berechnet: C, 51.50%; H, 6.32%; gefunden: C, 51.83%; H, 6.10%.

3.2.1.2.2. Synthese von 4-[2-(2-Methoxy-ethoxy)-ethoxy]-2,6-dimethyl-benzoesäure (**20**)



Ansatz:	1.00 g	(3.30 mmol)	2-Bromo-5-[2-(2-methoxy-ethoxy)-ethoxy]-1,3-dimethyl-benzol (19)
	6.35 ml	(13.19 mmol)	n-BuLi (2.02M)
	5 g		Trockeneis
	30 ml		THF wasserfrei

In einem 100 ml Dreihalskolben unter Argonatmosphäre wurde 2-Bromo-5-[2-(2-methoxy-ethoxy)-ethoxy]-1,3-dimethyl-benzol (**19**) gelöst in wasserfreiem THF auf

-78°C gekühlt und n-BuLi bei dieser Temperatur zugetropft. Nach 30 min. Rühren bei -78°C wurde portionsweise Trockeneis zugegeben. Nach schnellem Aufwärmen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung mit 10%iger NaOH-Lösung (2×10 ml) extrahiert. Die wässrige Phase wurde mit konzentrierter HCl sauer gestellt und das Produkt mit Ethylacetat (3×20 ml) extrahiert. Nach der Trocknung der organischen Phasen mit Na₂SO₄ wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen und das Produkt **20** säulenchromatografisch (PE:EE = 6:1) gereinigt.

Ausbeute: 0.721 g (82% d. Th.) leicht gelb gefärbtes Öl

C₁₄H₂₀O₅ MW: 268.20 g/mol

DC (PE:EE=6:1) R_f = 0.31

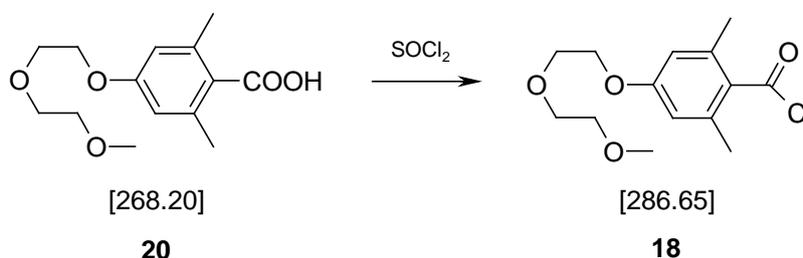
¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm): 6.60 (s, 2H, Ar-H^{3,5}), 4.14 (t, 2H, -O-CH₂-, J = 4.89 Hz), 3.85 (t, 2H, -O-CH₂-, J = 4.89 Hz), 3.72 (m, 2H, -O-CH₂-), 3.59 (m, 2H, -O-CH₂-), 3.40 (s, 3H, -O-CH₃), 2.42 (s, 6H, -CH₃)

¹³C-NMR (CDCl₃) δ (ppm): 174.70 (-COOH), 159.62 (Ar-C⁴), 139.04 (Ar-C^{2,6}, 2C), 124.49 (Ar-C¹), 114.15 (Ar-C^{3,5}, 2C), 71.90, 70.71, 69.61, 67.20 (-O-CH₂-, 4C), 59.08 (-O-CH₃), 21.11 (-CH₃).

IR (cm⁻¹): 2931, 2881, 1719, 1686, 1603, 1457, 1320, 1169, 1137, 1063, 978, 857;

Elementaranalyse für C₁₄H₂₀O₅: berechnet: C, 62.67%; H, 7.51%; gefunden: C, 62.49%; H, 7.51%.

3.2.1.2.3. Synthese von 4-[2-(2-Methoxy-ethoxy)-ethoxy]-2,6-dimethylbenzoesäurechlorid (**18**)



Ansatz: 1.17 g (4.37mmol) 4-[2-(2-Methoxy-ethoxy)-ethoxy]-2,6-dimethyl-benzoesäure (**20**)

 2.6 g (21.86 mmol) Thionylchlorid

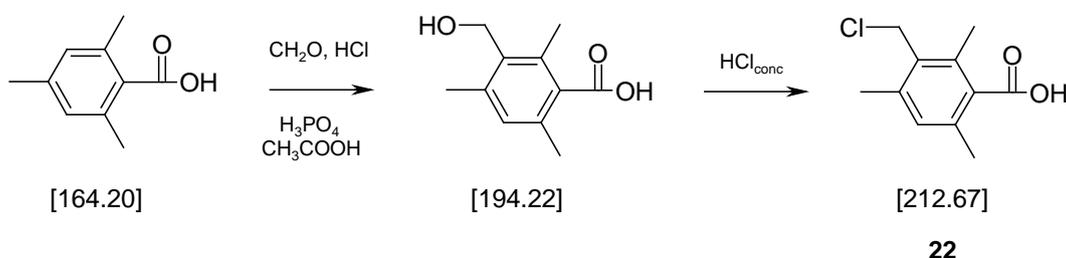
7 wurde mit Thionylchlorid unter Argon vorgelegt und für 10 h auf Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde das überschüssige Thionylchlorid am Vakuum abgezogen. Produkt **8** wurde am Hochvakuum getrocknet um Thionylchloridreste zu entfernen. Das Säurechlorid **18** wurde über ^{13}C -NMR identifiziert und ohne weitere Reinigung für die anschließenden Reaktionen eingesetzt.

^1H -NMR (CDCl_3) δ (ppm): 6.59 (s, 2H, Ar- $\text{H}^{3,5}$), 4.13 (t, 2H, -O- CH_2 -, $J = 4.55$ Hz), 3.84 (t, 2H, -O- CH_2 -, $J = 4.55$ Hz), 3.71 (m, 2H, -O- CH_2 -), 3.56 (m, 2H, -O- CH_2 -), 3.39 (s, 3H, -O- CH_3), 2.38 (s, 6H, - CH_3)

^{13}C -NMR (CDCl_3) δ (ppm): 170.34 (-COCl), 160.03 (Ar- C^4), 135.87 (Ar- $\text{C}^{2,6}$, 2C), 131.94 (Ar- C^1), 114.03 (Ar- $\text{C}^{3,5}$, 2C), 71.90, 70.73, 69.55, 67.34 (-O- CH_2 -, 4C), 59.09 (-O- CH_3), 20.05 (- CH_3).

3.2.1.3. Synthese von 3-[2-(2-Methoxy-ethoxy)-ethoxymethyl]-2,4,6-trimethylbenzoylchlorid (21)

3.2.1.3.1. Synthese von 3-Chlormethyl-2,4,6-trimethylbenzoesäure (22)



Ansatz:	10.00 g	(66 mmol)	2,4,6-Trimethylbenzoesäure
	6.64 g	(221 mmol)	Paraformaldehyd
	8 ml		Eisessig
	5 ml		H ₃ PO ₄ 88%
	26 ml		HCl, konzentriert

2,4,6-Trimethylbenzoesäure, Paraformaldehyd, konz. HCl, konz. H₃PO₄ und Eisessig wurden in einem 250 ml Rundkolben mit Rückflusskühler vorgelegt und über Nacht bei 85°C intensiv gerührt. Danach wurde das Gemisch mit 150 ml Wasser verdünnt und vorsichtig mit 1M NaHCO₃ basisch gestellt. Die Suspension wurde filtriert und das Filtrat mit konzentrierter HCl sauer gestellt. Das intermediär entstehende hydroxymethylierte Produkt wurde mit Ethylacetat (3×200 ml) extrahiert und die vereinigten Extrakte bis zur Trockene eingedampft. Der verbliebene Rückstand wurde in 200ml Ether aufgenommen und mit 200 ml konzentrierter HCl geschüttelt. Durch langsames Abdampfen des Ethers wurde das Produkt **22** auskristallisiert und über eine Glassinternutsche abfiltriert. Die Reinigung erfolgte durch Umkristallisieren aus Acetonitril.

Ausbeute: 8.56 g (66% d. Th.) weißes Pulver

$C_{11}H_{13}O_2Cl$

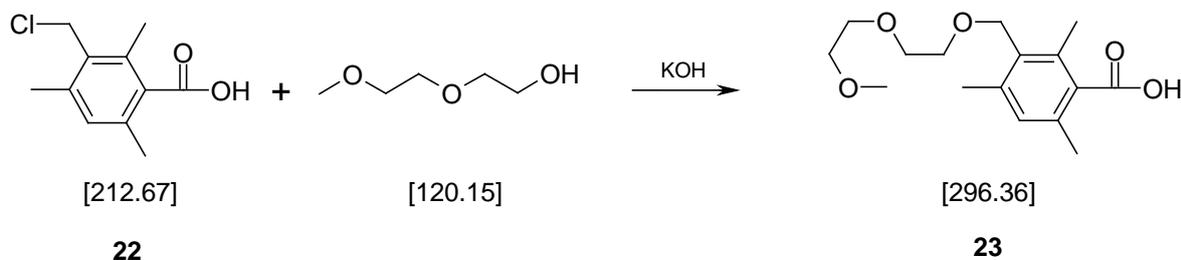
MW: 212.67 g/mol

DC (PE:EE=3:1 + Ameisensäure)

 $R_f = 0.59$ Mp.: 198-201°C (Lit¹⁰⁶: 200-201.5°C)

¹H-NMR (d₆-DMSO) δ (ppm): 13.17 (bs, 1H, COOH), 6.98 (s, 1H, Ar-H), 4.78 (s, 2H, Cl-CH₂-), 2.35 (s, 3H, -CH₃), 2.30 (s, 3H, -CH₃), 2.21 (s, 3H, -CH₃).

3.2.1.3.2. Synthese von 3-[2-(2-Methoxy-ethoxy)-ethoxymethyl]-2,4,6-trimethylbenzoesäure (23)



Ansatz:	1.98 g	(9.32 mmol)	3-Chlormethyl -2,4,6-trimethylbenzoesäure (22)
	26 ml		Diethylenglycolmonomethylether, wasserfrei
	1.83 g	(32.61 mmol)	KOH, getrocknet

In einem 50ml Rundkolben wurden die Edukte bei Raumtemperatur in einem großen Überschuss an Diethylenglycolmonomethylether gelöst. Die erhaltene klare Lösung wurde innerhalb von 30 min auf 65°C erhitzt, wobei sich ein weißer Niederschlag bildete. Das Reaktionsgemisch wurde mit 20 ml Wasser verdünnt und mit 1N HCl vorsichtig angesäuert. Das Produkt **13** wurde mit Methylchlorid (3×10 ml) extrahiert und das Lösungsmittel am Vakuum wieder abgezogen. Da durch Extraktion nur ein kleiner Teil des Diethylenglycolmonomethylethers entfernt werden konnte, wurde der

Großteil bei 4-5 mbar und 55°C abdestilliert und noch verbleibende Reste am Hochvakuum bei 60°C über Nacht entfernt.

Ausbeute: 2.54g (93% d. Th.) gelbes, hochviskoses Öl

$C_{16}H_{24}O_5$

MW: 296.36 g/mol

DC (PE:EE = 1:1+Ameisensäure)

$R_f = 0.24$

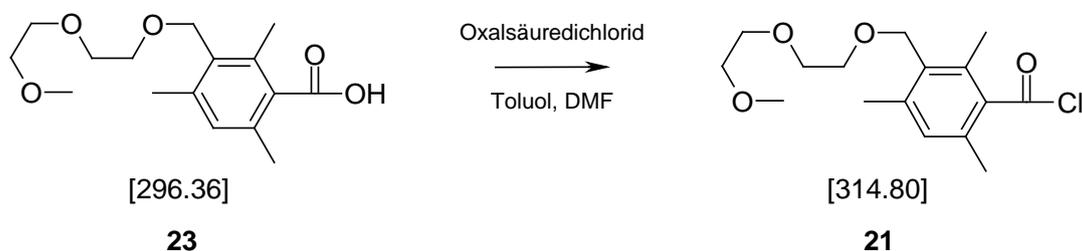
1H -NMR ($CDCl_3$) δ (ppm): 9.03 (bs, 1H, COOH), 6.90 (s, 1H, Ar-H), 4.58 (s, 2H, Ar-CH₂-O-), 3.67 (s, 4H, -O-CH₂-), 3.65 – 3.62 (m, 2H, -O-CH₂-), 3.57 – 3.52 (m, 2H, -O-CH₂-), 3.38 (s, 3H, -O-CH₃), 2.42, 2.38, 2.33 (s, Ar-CH₃).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$) δ (ppm): 175.00 (-COOH), 139.67, 135.02, 134.55, 132.20, 130.05, 130.01 (Ar-C, 6×C), 72.03 (Ar-CH₂-O-), 70.85(-O-CH₂-), 70.59 (-O-CH₂-), 69.51 (-O-CH₂-), 67.12 (-O-CH₂-), 59.17 (-O-CH₃), 19.93, 19.83, 16.79 (Ar-CH₃).

IR (cm^{-1}): 2973, 2926, 1726, 1605, 1448, 1366, 1366, 1218, 1206, 1163, 1092, 1037, 868;

Elementaranalyse für $C_{16}H_{24}O_5$: berechnet: C, 64.84%; H, 8.16%; gefunden: C, 65.12%; H, 8.01%.

3.2.1.3.3. Synthese von 3-[2-(2-Methoxy-ethoxy)-ethoxymethyl]-2,4,6-trimethylbenzoesäure chlorid (**21**)¹⁰⁴



Ansatz:	1.06 g	(3.57 mmol)	3-[2-(2-Methoxy-ethoxy)-ethoxymethyl]-2,4,6-trimethylbenzoesäure (23)
	1,55 ml	(17.85 mmol)	Oxalylchlorid 98%
	10 ml		Toluol, wasserfrei
	1 Tropfen		DMF, wasserfrei

In einem 25ml-Rundkolben wurde unter Argon 3-[2-(2-Methoxy-ethoxy)-ethoxymethyl]-2,4,6-trimethylbenzoesäure (**23**) in Toluol gelöst und ein Tropfen DMF zugegeben. Anschließend wurde Oxalsäuredichlorid langsam und vorsichtig zugetropft, wobei die Lösung stark aufschäumte. Nach 3 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen und das Produkt **21** am Hochvakuum getrocknet. Es wurde über ¹³C-NMR eindeutig identifiziert und ohne weitere Reinigung für die anschließenden Synthesen eingesetzt.

¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm): 6.90 (s, 1H, Ar-H), 4.56 (s, 2H, Ar-CH₂-O-), 3.67 (s, 4H, -O-CH₂-), 3.65 – 3.61 (m, 2H, -O-CH₂-), 3.56 – 3.51 (m, 2H, -O-CH₂-), 3.38 (s, 3H, -O-CH₃), 2.42, 2.38, 2.33 (s, Ar-CH₃).

Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer verblieb eine ölige Flüssigkeit. Restliches 2-Allyloxyethanol wurde destillativ (1 mbar, 75°C) abgetrennt und das verbliebene Öl durch mehrmaliges Digerieren mit Hexan extrahiert. Die vereinigten Extrakte ergaben nach dem Einengen 3-(2-Allyloxy-ethoxymethyl)-2,4,6-trimethyl-benzoesäure (**26**) in Form eines farblosen wachsartigen Feststoffes.

Ausbeute: 7.73 g (87% d. Th.) wachsartiger Feststoff (hygroskopisch)

$C_{16}H_{22}O_4$

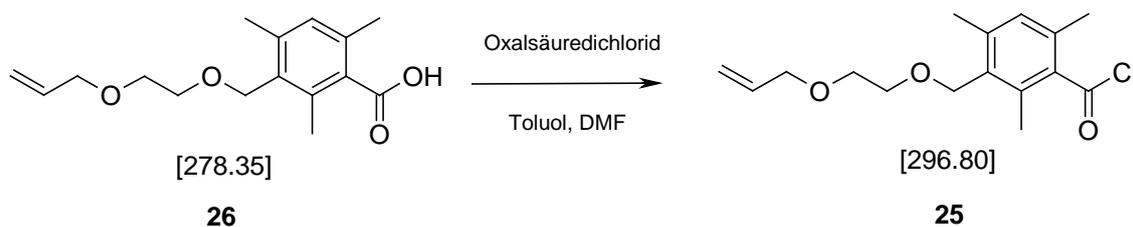
MW: 278.35 g/mol

DC ($CHCl_3$: MeOH = 99 : 1)

$R_f = 0.59$

1H -NMR ($CDCl_3$) δ (ppm): 10.28 (s, 1H, -COOH), 6.90 (s, 1H, Ar-H), 5.98-5.82 (m, 1H, =CH-), 5.22-5.20 (m, 2H, $H_2C=$), 4.60 (s, 2H, - CH_2 -O-), 4.04-4.01 (d, 2H, - CH_2 -O-), 3.65-3.63 (d, 4H, $2 \times -CH_2$ -O-), 2.43-2.34 (s, 9H, $3 \times -CH_3$)

3.2.1.4.2. Synthese von 3-(2-Allyloxy-ethoxymethyl)-2,4,6-trimethylbenzoesäurechlorid (**25**)



Ansatz:	7.73 g	(27.8 mmol)	3-(2-Allyloxy-ethoxymethyl)-2,4,6-trimethyl-benzoesäure (26)
	11.8 ml	(135.9 mmol)	Oxalsäuredichlorid
	77 ml		Toluol
	0.1 ml		Dimethylformamid (DMF)

3-(2-Allyloxy-ethoxymethyl)-2,4,6-trimethyl-benzoesäure (**26**) wurde in einem Einhalskolben vorgelegt, dieser mittels Gummiseptum verschlossen und mit Argon gespült. Toluol und DMF wurden mittels Einwegspritze zugegeben. Durch vorsichtiges Zutropfen von Oxalsäuredichlorid wurde die Reaktion gestartet. Nach 30 Minuten war die Umsetzung quantitativ. Ausgefallene Nebenprodukte wurden unter Argon mittels Umkehrfritte abgetrennt und schließlich Lösungsmittel und verbliebenes Oxalsäuredichlorid am Rotationsverdampfer abgezogen. Der gelbe ölige Rückstand wurde im Hochvakuum getrocknet und ohne weitere Reinigung für die anschließenden Synthesen eingesetzt.

Ausbeute: 7.15 g (87% d. Th.) gelbes Öl

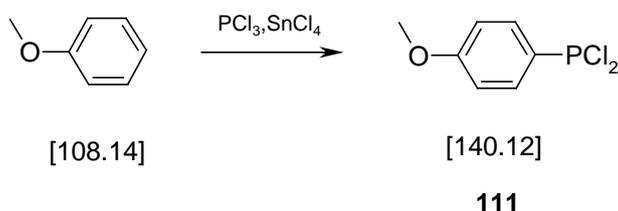
$C_{16}H_{21}ClO_3$

MW: 296.80 g/mol

1H -NMR ($CDCl_3$) δ (ppm): 6.91 (s, 1H, Ar-H⁵), 5.90-5.84 (m, 1H, =CH-), 5.32-5.15 (dd, 2H, CH₂=), 4.57 (s, 2H, -CH₂-O-), 4.03-4.00 (d, 2H, -CH₂-O-), 3.66-3.64 (s, 4H, 2x -CH₂-O-), 2.43-2.33 (s, 9H, -CH₃)

3.2.2. Synthese der Phosphine

3.2.2.1. Synthese von 4-Methoxy-P,P-dichlorphenylphosphin (**27**)¹⁰⁸



Ansatz:	10.8 g	(100 mmol)	Anisol
	41.2 g	(300 mmol)	Phosphortrichlorid
	6 ml		Zinntetrachlorid (kat.)

Anisol wurde mit PCl_3 und 2 ml SnCl_4 auf Rückfluss erhitzt und nach 18 h bzw. 42 h jeweils weitere 2 ml Zinntetrachlorid zugegeben. Nach 3 Tagen wurden unverbrauchtes PCl_3 und nicht umgesetztes Anisol bei niedrigen Temperaturen abdestilliert und Produkt **27** durch Vakuumdestillation bei 95-110°C und 5×10^{-2} mbar gereinigt.

Ausbeute: 11.33 g (54% d. Th., 60% d. Lit.) farblose Flüssigkeit

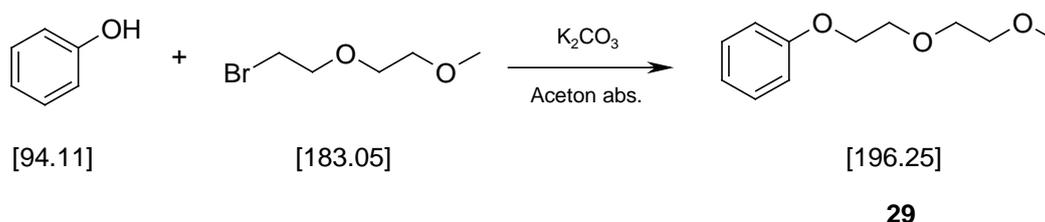
$\text{C}_7\text{H}_9\text{OP}$ MW: 140.12 g/mol

Kp.: 95-110°C / 0.05 mbar (Lit.: 74-78°C / 0.05 Torr)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 7.92-7.83 (m, 2H, Ar-H), 7.07-7.02 (m, 2H, Ar-H), 3.89 (s, 3H, -O- CH_3)

3.2.2.2. Versuche zur Synthese von 4-[2-(2-Methoxy-ethoxy)-ethoxy]-P,P-dichlorphenylphosphin (28)

3.2.2.2.1. Synthese von [2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]-benzol (29)¹⁰⁵



Ansatz:	2.0 g	(21.5 mmol)	Phenol
	4.67 g	(25.5 mmol)	1-Brom-2-(2-methoxyethoxy)-ethan
	5.87 g	(42.5 mmol)	K ₂ CO ₃ (wasserfrei)
	20 ml		Aceton (vorgetrocknet)

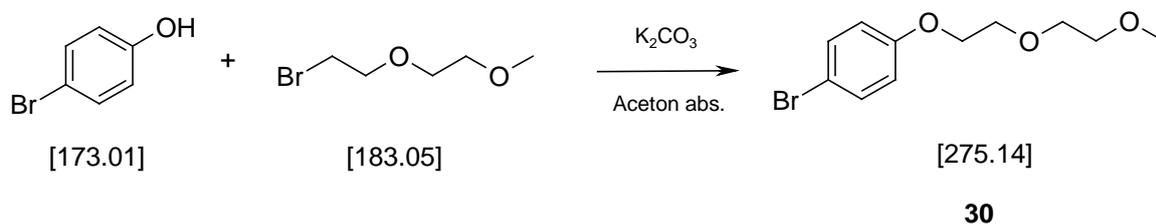
Phenol, 1-Brom-2-(2-methoxy-ethoxy)-ethan und Kaliumcarbonat wurden, analog Literatur für 3 Tage in trockenem Aceton auf Rückfluss erhitzt. Der Umsatz wurde mittels Dünnschichtchromatographie kontrolliert wobei die fortschreitende Abnahme an Phenol herangezogen wurde. Danach wurde das Reaktionsgemisch bis zur Trockene eingedampft und in 50 ml Ethylacetat aufgenommen. Nach Extraktion mit 2N NaOH (2×20 ml) und Rückextraktion der wässrigen Phase mit Ethylacetat (2×50 ml) wurden die vereinigten organischen Extrakte mit Natriumsulfat getrocknet und bis zur Trockene eingeeengt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (PE:EE = 15:1) wurde 1-Brom-4-[2-(2-methoxy-ethoxy)-ethoxy]-benzol (**29**) gewonnen.

Ausbeute: 3.11g (73% d. Th.) farbloses Öl

C₁₁H₁₆O₃ MW: 196.25 g/mol
 DC (PE:EE = 2:1) R_f = 0.55

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 7.31-7.23 (m, 2H, Ar-H^{3,5}), 6.98-6.90 (m, 3H, Ar-H^{2,4,6}), 4.17-4.12 (m, 2H, -O-CH₂-), 3.88-3.83 (m, 2H, -O-CH₂-), 3.75-3.70 (m, 2H, -O-CH₂-), 3.60-3.55 (m, 2H, -O-CH₂-), 3.39 (s, 3H, -CH₃).

3.2.2.2.2. Synthese von 1-Brom-4-[2-(2-methoxy-ethoxy)-ethoxy]-benzol (**30**)¹⁰⁵



Ansatz:	3.14 g	(18.2 mmol)	4-Bromphenol
	3.33 g	(18.2 mmol)	1-Brom-2-(2-methoxyethoxy)-ethan
	5.02 g	(36.4 mmol)	K_2CO_3 (wasserfrei)
	18 ml		Aceton (vorgetrocknet)

4-Bromphenol, 1-Brom-2-(2-methoxy-ethoxy)-ethan und Kaliumcarbonat wurden analog Literatur für 3 Tage in trockenem Aceton auf Rückfluss erhitzt. Der Umsatz wurde mittels Dünnschichtchromatographie kontrolliert wobei die fortschreitende Abnahme an 4-Bromphenol herangezogen wurde. Danach wurde das Reaktionsgemisch bis zur Trockene eingedampft und in 50 ml Ethylacetat aufgenommen. Nach Extraktion mit 2N NaOH (2×20 ml) und Rückextraktion der wässrigen Phase mit Ethylacetat (2×50 ml) wurden die vereinigten organischen Extrakte mit Natriumsulfat getrocknet und bis zur Trockene eingengt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (PE:EE = 4:1) wurde 1-Brom-4-[2-(2-methoxy-ethoxy)-ethoxy]-benzol (**30**) als langsam bei -18°C kristallisierender Feststoff (bei Raumtemperatur farbloses Öl) gewonnen.

Ausbeute: 3.87g (77% d. Th.) farbloses Öl

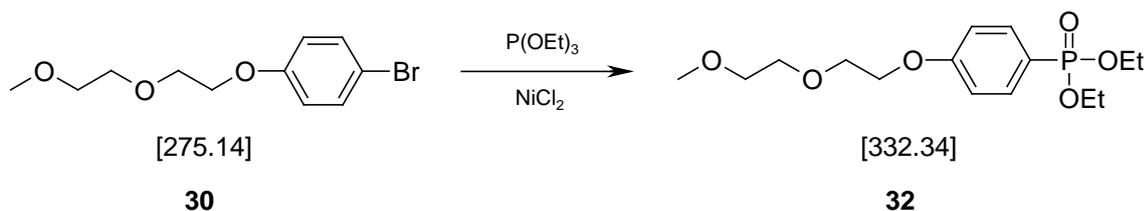
$C_{11}H_{15}BrO_3$ MW: 275.14 g/mol

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

1H -NMR ($CDCl_3$) δ (ppm): 7.36 (d, 2H, Ar-H^{3,5}, J = 8.90 Hz), 6.79 (d, 2H, Ar-H^{2,6}, J = 8.90 Hz), 4.08-4.12 (m, 2H, -O-CH₂-), 3.82-3.87 (m, 2H, -O-CH₂-), 3.68-3.73 (m, 2H, -O-CH₂-), 3.55-3.59 (m, 2H, -O-CH₂-), 3.38 (s, 3H, -CH₃)

3.2.2.3. Synthese von 4-[2-(2-Methoxy-ethoxy)-ethoxy]-phenyl-phosphin (31)

3.2.2.3.1. Synthese von {4-[2-(2-Methoxy-ethoxy)-ethoxy]-phenyl}-phosphonsäurediethyl-ester (32)¹¹¹



Ansatz:	11.2 g	(40.7 mmol)	1-Brom-4-[2-(2-methoxy-ethoxy)-ethoxy]-benzol (30)
	16.9 g	(101.8 mmol)	Triethylphosphit
	0.9 g	(6.9 mmol)	NiCl ₂ (wasserfrei)

In einem Dreihalskolben mit Minidestillationsaufsatz wurde unter Argonatmosphäre, zu einer Suspension von 1-Bromo-4-[2-(2-methoxy-ethoxy)-ethoxy]-benzol (**30**) und wasserfreiem Nickelchlorid als Katalysator bei 170-180°C (Ölbad) Triethylphosphit langsam zugegeben. Bei der Zugabe färbte sich die Lösung unter exothermer Reaktion intensiv blau und das entstehende Ethylbromid wurde abdestilliert. Anschließend wurde bei 170°C über Nacht gerührt. Die Reaktionslösung wurde in Ethylacetat (100

ml) aufgenommen und mit ges. NaHCO₃ Lösung (2x 50 ml) extrahiert. Die vereinigten wässrigen Extrakte wurden mit Ethylacetat rückextrahiert (2x50 ml) und die vereinigten organischen Phasen mit Natriumsulfat getrocknet. Nach vollständiger Entfernung des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wurde das Rohprodukt durch Kugelrohrdestillation gereinigt. Bei 192°C und 0.05 mbar wurde dann **32** in Form einer klaren Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute: 10.08 g (75% d. Th.) farbloses Öl

C₁₅H₂₅O₆P MW: 332.34 g/mol

DC (CHCl₃:MeOH= 20:1) R_f= 0.38

Kp.: 192°C (0.05 mbar)

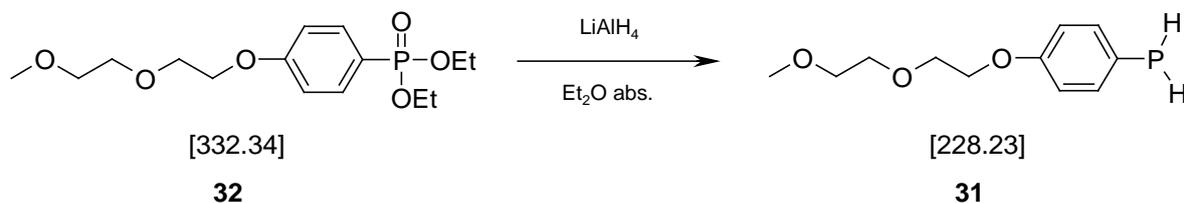
¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm): 7.60-7.66 (m, 2H, Ar-H^{2,6}), 6.88-6.93 (m, 2H, Ar-H^{3,5}), 3.98-4.11 (m, 6H, O-CH₂-, 2x -CH₂-CH₃), 3.78-3.80 (m, 2H, -CH₂-), 3.63-3.65 (m, 2H, -CH₂-), 3.49-3.51 (m, 2H, -CH₂-), 3.31 (s, 3H, -CH₃), 1.23 (m, 6H, 2x -CH₂-CH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃) δ (ppm): 161.73 (Ar-C, J_(P-C)= 3.35 Hz), 133.37 (Ar-C, J_(P-C)= 11.54 Hz), 119.30 (Ar-C, J_(P-C)= 194.64), 114.25 (Ar-C, J_(P-C)= 16.00 Hz), 71.56, 70.44, 69.19, 67.14 (-CH₂-CH₂-O-), 61.53 (-O-CH₂-CH₃, J_(P-C)= 5.21), 58.70 (-O-CH₃), 15.99 (-O-CH₂-CH₃, J_(P-C)= 4.84)

³¹P-NMR (CDCl₃): δ (ppm) 21.17 (P=O).

IR (cm⁻¹): 2984, 2882, 1601, 1508, 1459, 1391, 1245, 1132, 1111, 1050, 1021, 955, 834, 796, 758, 682, 576, 538.

Elementaranalyse für C₁₅H₂₅O₆P: berechnet: C, 54.21%; H, 7.58%; gefunden: C, 54.44%; H, 7.33%.

3.2.2.3.2. Synthese von 4-[2-(2-Methoxy-ethoxy)-ethoxy]-phenyl-phosphin (**31**)⁹⁹

Ansatz:	3.02 g	(9.1 mmol)	{4-[2-(2-Methoxy-ethoxy)-ethoxy]-phenyl}-phosphonsäurediethyl ester (32)
	1.04 g	(27.3 mmol)	Lithiumaluminiumhydrid
	30 ml		Diethylether abs.

Lithiumaluminiumhydrid wurde in abs. Ether unter Argon suspendiert und mittels Eisbad auf 0°C gekühlt. Bei dieser Temperatur wurde das in trockenem, entgastem Ether gelöste Edukt (**32**) durch ein Septum mittels Spritze zugegeben. Mit zunehmender Reaktionsdauer war die Bildung eines gelben Feststoffes zu beobachten. Die Suspension wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit entgastem Wasser (1ml) und entgaster 10%iger NaOH (1ml) und nochmals mit entgastem Wasser (3ml) tropfenweise bei 0°C (Eisbad) hydrolysiert. Nach Absaugen des ausgefallenen Feststoffes über eine mit Argon gespülte Umkehrfritte, und Nachwaschen mit entgastem Ether wurde die etherische Lösung unter Luftausschluss eingengt und am Hochvakuum getrocknet. 1.53 g Phosphin wurden in Form eines farblosen Öls erhalten. Es wurde darauf geachtet, die Synthese des Phosphins **31** und die darauf folgende Kopplung zeitlich so zu koordinieren, dass **31** nicht länger als 1 Tag unter Argon gelagert werden musste. Durch diese Vorgangsweise konnte ein möglichst von Oxidationsprodukten freies Phosphin für die anschließende Kopplung eingesetzt werden. Auf weitere Reinigung wurde analog zu Leppard et al.⁹⁹ verzichtet und das Phosphin **31** direkt zur Kopplungsreaktion eingesetzt.

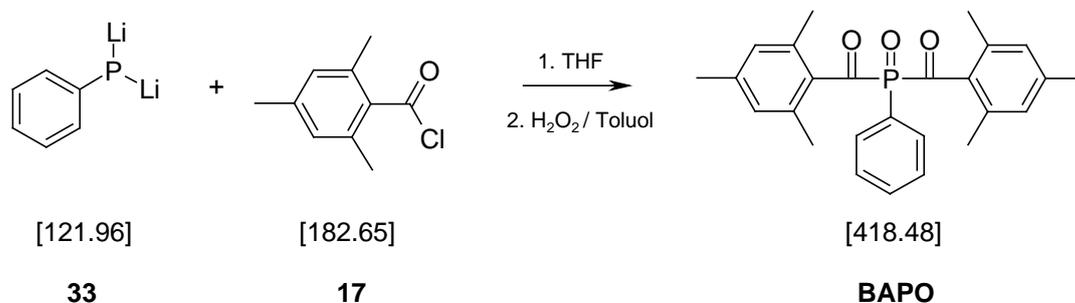
Ausbeute: 1.53 g (75% d. Th.) farbloses Öl

C₁₁H₁₇O₃P

MW: 228.23 g/mol

3.2.3. Kopplungen zu hydrophilen Bisacylphosphinoxiden 11-16

3.2.3.1. Synthese von Bis-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphinoxid (BAPO)¹⁰⁰



Ansatz:	2.0 g	(10.95 mmol)	2,4,6-Trimethylbenzoesäurechlorid (17)
	12 ml	(4.97 mmol)	Dilithiumphenylphosphin-Lösung (33)
	10 ml		THF abs., entgast
	10 ml		Toluol
	0.48 ml	(4.97 mmol)	H ₂ O ₂ -Lösung (35%)

2,4,6-Trimethylbenzoesäurechlorid (**17**) gelöst in absolutem, entgastem THF wurde zum oben beschriebenen Lithiumreagens **33** unter Argon langsam bei RT unter Rühren zugetropft und für weitere 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer unter Argon abdestilliert, der Rückstand in entgastem Toluol aufgenommen und Wasserstoffperoxid-Lösung (35%) zugetropft. Nach 30 min intensivem Rühren und Kühlen auf RT wurde die Lösung mit 50 ml Wasser und 50 ml Ethylacetat verdünnt, mit ges. Natriumhydrogencarbonatlösung (2×50 ml) extrahiert, die vereinigten wässrigen Lösungen mit Ethylacetat (2×50 ml) extrahiert und die vereinigten organischen Extrakte mit Na₂SO₄ getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer und säulenchromatographischer Reinigung

(PE : EtOAc = 5:1) wurde Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphinoxid (BAPO) in Form gelber Kristalle erhalten.

Ausbeute: 1.0 g (48% d. Th.) hellgelbe Kristalle

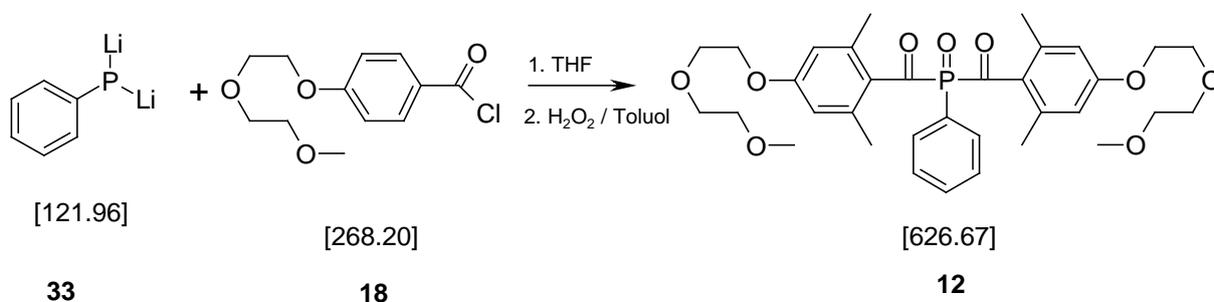
$C_{26}H_{27}O_3P$ MW: 418.48 g/mol

DC (PE : EE = 5 : 1) $R_f = 0.37$

Mp.: 129-131°C (Lit.:¹⁰⁰ 131-132°C)

1H -NMR ($CDCl_3$) δ (ppm): 7.93-7.84 (m, 2H, P-Ar-H^{2,6}), 6.57-6.36 (m, 3H, P-Ar-H^{3,4,5}), 6.78 (m, 4H, O=C-Ar-H^{3,3;5,5}), 2.24 (s, 6H, -CH₃), 2.15 (s, 12H, -CH₃).

3.2.3.2. Synthese von Bis-{4-[2-(2-methoxy-ethoxy)-ethoxy]-2,6-dimethylbenzoyl}-phenylphosphinoxid (**12**)¹⁰⁴



Ansatz:	1.08 g	(3.78 mmol)	4-[2-(2-Methoxy-ethoxy)-ethoxy]-2,6-dimethyl-benzoylchlorid (18)
	4.2 ml	(1.72 mmol)	Dilithiumphenylphosphin-Lösung (33)
	0.167 ml	(1.72 mmol)	H ₂ O ₂ (35%)
	3 ml		THF, wasserfrei, entgast
	5 ml		Toluol

Säurechlorid **18** gelöst in absolutem, entgasten THF wurde unter Lichtschutz zum oben beschriebenen Lithiumreagens **33**, unter Argon und intensivem Rühren langsam zugetropft und für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer unter Argon abdestilliert, der Rückstand in Toluol aufgenommen und H₂O₂ unter intensivem Rühren zugetropft. Dabei wurde ein Farbumschlag von hellbraun auf gelb beobachtet. Nach 30 min intensivem Rühren und Kühlen auf Raumtemperatur wurde die Lösung mit 5 ml Wasser und 5 ml Ethylacetat verdünnt, mit gesättigter NaHCO₃-Lösung (3×10 ml) gewaschen, die vereinigten wässrigen Lösungen mit Ethylacetat (3×10 ml) extrahiert und die vereinigten organischen Lösungen mit Na₂SO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wurde das Produktgemisch säulenchromatographisch (EE:Ameisensäure = 100:1) aufgetrennt.

Ausbeute: 216 mg (20% d. Th.) hoch viskoses gelb gefärbtes Öl

C₃₄H₄₃O₉P

MW: 626.67 g/mol

DC (EE:Ameisensäure=100:1))

R_f = 0.50

¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm): 7.90 – 7.81 (m, 2H, -P-Ar-H), 7.56 – 7.36 (m, 3H, -P-Ar-H), 7.26 (s, 4H, O=C-Ar-H), 4.10 (t, 4H, -O-CH₂-, J = 4.82 Hz), 3.82 (t, 4H, -O-CH₂-, J = 4.82 Hz), 3.71 (m, 4H, -O-CH₂-), 3.56 (m, 4H, -O-CH₂-), 3.38 (s, 6H, -O-CH₃), 2.17 (s, 12H, -CH₃)

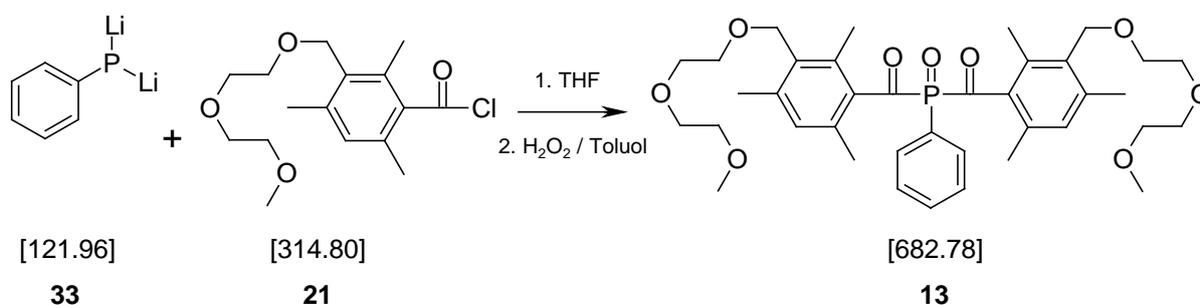
¹³C-NMR (CDCl₃) δ (ppm): 215.5 (-C=O; J_(P-C)= 62.15 Hz), 160.56 (Ar-C), 138.35 (Ar-C, J_(P-C)=0.67 Hz), 132.96 (Ar-C, J_(P-C)=2.61 Hz), 132.30 (Ar-C, J_(P-C)=7.82 Hz), 131.51 (Ar-C, J_(P-C)=43.17 Hz), 128.61 (Ar-C, J_(P-C)=11.16 Hz), 126.16 (Ar-C, J_(P-C)=75.18 Hz), 114.35 (Ar-C), 72.04 (-O-CH₂-), 70.89 (-O-CH₂-), 69.69 (-O-CH₂-), 67.38 (-O-CH₂-), 59.20 (-O-CH₃), 20.32 (-CH₃).

³¹P-NMR (CDCl₃) δ (ppm): 8.31 (P=O)

IR (cm⁻¹): 2931, 2879, 1670, 1654, 1597, 1457, 1316, 1198, 1156, 1107, 1068, 974, 856

Elementaranalyse für C₃₄H₄₃O₉P: berechnet: C, 65.16%; H, 6.92%; gefunden: C, 65.31%; H, 7.14%.

3.2.3.3. Synthese von Bis-{3-[2-(2-methoxy-ethoxy)-ethoxymethyl]-2,4,6-trimethyl-benzoyl}-phenylphosphinoxid (**13**)¹⁰⁴



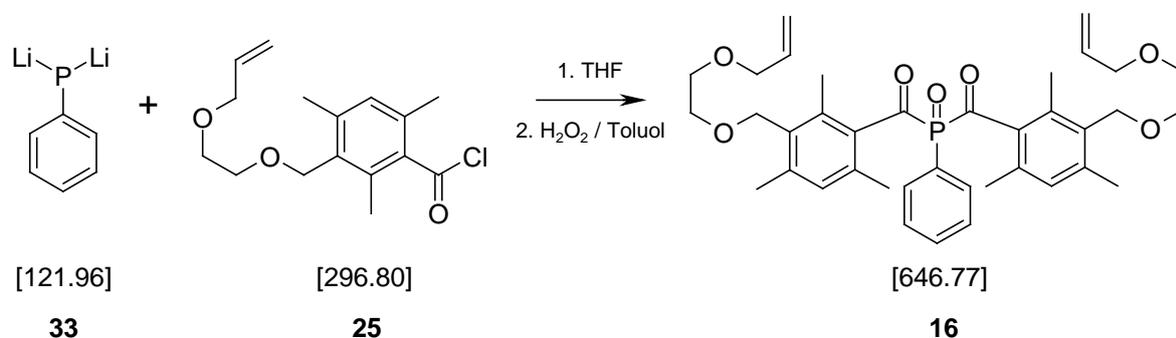
Ansatz:	3.1 ml	(1.27 mmol)	Dilithiumphenylphosphin-Lösung (33)
	1.000 g	(3.18 mmol)	3-[2-(2-Methoxy-ethoxy)-ethoxymethyl]-2,4,6-trimethylbenzoylchlorid (21)
	0.124 ml	(1.27 mmol)	H ₂ O ₂ , (35%)
	3 ml		THF, absolut, entgast
	5 ml		Toluol, absolut

Säurechlorid **21** gelöst in absolutem, entgasten THF wurde unter Lichtschutz zum oben beschriebenen Lithiumreagens **33**, unter Argon und intensivem Rühren langsam zutropft und für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, wobei die Lösung

IR (cm⁻¹): 2930, 2874, 1726, 1676, 1655, 1598, 1457, 1438, 1380, 1352, 1290, 1204, 1100, 1029, 937, 868.

Elementaranalyse für C₃₈H₅₁O₉P: berechnet: C, 66.85%; H, 7.53%; gefunden: C, 66.69%; H, 7.64%.

3.2.3.4. Synthese von Bis-[3-(2-Allyloxy-ethoxymethyl)-2,4,6-trimethylbenzoyl]-phenylphosphinoxid (16)



Ansatz:	38.6 ml	(16 mmol)	Dilithiumphenylphosphin-
			Lösung (33)
	7.15 g	(24 mmol)	3-(2-Allyloxy-ethoxymethyl)-2,4,6-
			trimethyl-benzoesäurechlorid (25)
	15 ml		THF abs., entgast
	20 ml		Toluol
	1.56 g		H ₂ O ₂ Lösung (35%)

Säurechlorid **25** gelöst in absolutem, entgasten THF wurde unter Lichtschutz zum oben beschriebenen Lithiumreagens **33**, unter Argon und intensivem Rühren langsam zutropft und für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, wobei die Lösung langsam heller wurde. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer unter Argon abdestilliert, der Rückstand in 20 ml Toluol aufgenommen und durch langsames Zutropfen von Wasserstoffperoxidlösung unter intensivem Rühren oxidiert. Dabei erwärmte sich das Reaktionsgemisch stark (Kühlung im Wasserbad). Nach 20 Minuten

wurde das Reaktionsgemisch in 300 ml Ethylacetat aufgenommen. Die organische Phase wurde mit gesätt. Natriumhydrogencarbonatlösung (2×50 ml) gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit Ethylacetat (2×50 ml) rückextrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter Kochsalzlösung extrahiert und nach dessen Abtrennung mit Natriumsulfat getrocknet.

Die Reinigung des Rohprodukts erfolgte säulenchromatographisch wobei als Laufmittelgemisch Petrolether : Ethylacetat = 1:1 verwendet wurde.

Ausbeute: 1.9 g (24% d. Th.) viskoses gelbes Öl

$C_{35}H_{47}PO_7$

MW: 646.77 g/mol

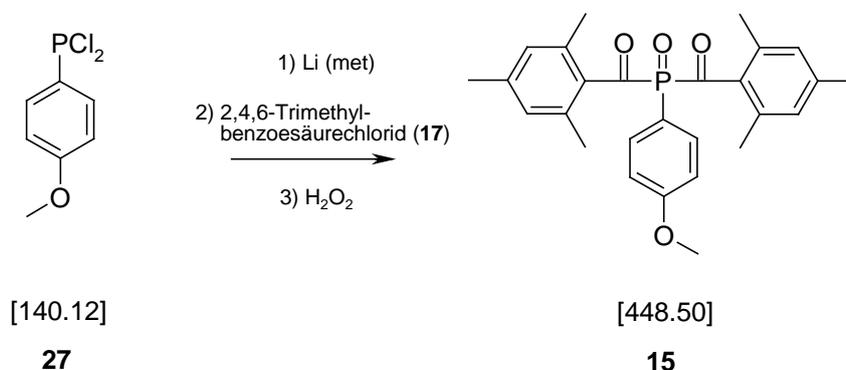
DC (PE:EE= 1:1)

$R_f = 0.42$

1H -NMR: ($CDCl_3$) δ (ppm): 7.86-7.81 (m, 2H, Ar-H), 7.51-7.38 (m, 3H, Ar-H), 6.83 (s, 2H, Ar-H), 5.97-5.78 (m, 2H, 2x =CH-), 5.28-5.12 (m, 4H, 2x $CH_2=$), 4.48 (s, 4H, 2x Ar- CH_2 -O-), 3.99-3.96 (d, 4H, 2x =CH- $\underline{CH_2}$ -O-), 3.53 (bs, 8H, 4x - CH_2 -O-), 2.33 (s, 6H, 2x Ar- CH_3), 2.17 (s, 6H, 2x Ar- CH_3), 2.08 (s, 6H, 2x Ar- CH_3).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$) δ (ppm): 216.15 (-C=O, $J_{(P-C)}=58.80$ Hz), 141.15 (Ar-C), 136.62 (Ar-C, $J_{(P-C)}=40.56$), 136.21 (Ar-C), 135.47 (- $\underline{CH_2}$ = CH_2), 132.84 (Ar-C, $J_{(P-C)}=2.23$ Hz), 132.49 (Ar-C), 132.09 (Ar-C, $J_{(P-C)}=8.19$ Hz), 130.63 (Ar-C), 130.81 (Ar-C), 128.47 (Ar-C, $J_{(P-C)}=11.16$), 125.69 (Ar-C, $J_{(P-C)}=75.74$), 117.00 (=CH₂), 72.15 (- $\underline{CH_2}$ - $CH_2=$), 69.55, 69.15 66.42 (-O- $\underline{CH_2}$ -), 19.90, 19.36, 17.09 (Ar- CH_3).

3.2.3.5. Synthese von Bis-(2,4,6-trimethyl-benzoyl)-4-methoxyphenyl-phosphinoxid (15)



Ansatz:	0.26 g	(1.24 mmol)	4-Methoxy-P,P-
			dichlorphenylphosphin (27)
	0.5 g	(2.74 mmol)	2,4,6-Trimethylbenzoe-
			säurechlorid (17)
	35 mg	(4.98 mmol)	Lithium
	5 mg	(0.04 mmol)	Naphthalin
	23 ml		Tetrahydrofuran abs.
	10 ml		Toluol (abs.)
	0.12 ml	(1.24 mmol)	H ₂ O ₂ -Lösung (35%)

Elementares Lithium wurde direkt in einen Einhalskolben (unter Argon) mit Rührstäbchen eingewogen. Der Kolben wurde mittels Gummiseptum verschlossen, und THF abs. (5 ml) über eine Spritze zugegeben. 5 mg Naphthalin wurden in etwas THF gelöst und ebenfalls zugetropft. Danach wurde für 10 Minuten intensiv gerührt (Schwarzfärbung der Suspension) und schließlich 4-Methoxy-P,P-Dichlorphenylphosphin (**27**, gelöst in 3 ml THF) unter intensivem Rühren langsam zugetropft. Aufgrund der großen Exothermie der Reaktion wurde gegebenenfalls mittels Wasserbad gekühlt. Um das nicht umgesetzte Lithium zu entfernen, wurde die schwarze Lösung mittels Spritze und Kanüle in einen trockenen, argongespülten

Kolben übergeführt und das Säurechlorid (gelöst in 5 ml THF abs.) langsam unter intensivem Rühren zugetropft. Nach Ende der Zugabe wurde noch eine Stunde weitergerührt und anschließend das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt.

Der Rückstand wurde in 10 ml Toluol aufgenommen und durch langsames Zutropfen von Wasserstoffperoxidlösung unter intensivem Rühren oxidiert, wobei sich das Reaktionsgemisch erwärmte (Kühlung im Wasserbad). Nach 20 Minuten wurde das Reaktionsgemisch in 30 ml Ethylacetat aufgenommen. Die organische Phase wurde mit gesätt. Natriumhydrogencarbonatlösung (2×15 ml) gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit Ethylacetat (2×20 ml) rückextrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Brine extrahiert und nach dessen Abtrennung mit Natriumsulfat getrocknet.

Die Reinigung des Rohprodukts erfolgte säulenchromatographisch wobei als Laufmittelgemisch Petrolether:Ethylacetat = 5:1 verwendet wurde.

Ausbeute: 0.23 g (42% d. Th.) gelber Feststoff

$C_{27}H_{29}PO_4$

MW: 448.50 g/mol

DC (PE:EE= 5:1)

$R_f = 0.14$

Mp.: 127-128°C

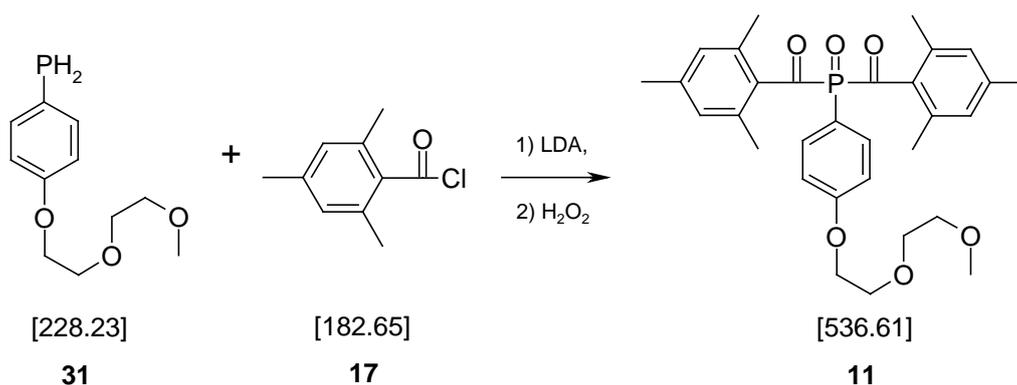
1H -NMR (CDCl₃) δ (ppm): 7.83-7.73 (m, 2H, Ar-H), 6.95- 6.89 (m, 2H, Ar-H), 6.79 (s, 4H, Ar-H), 3.84 (s, 3H, O-CH₃), 2.25 (s, 6H, 2x Ar-CH₃), 2.15 (s, 12H, 4x Ar-CH₃)

^{13}C -NMR (CDCl₃) δ (ppm): 216.81 (-C=O $J_{(P-C)} = 61.41$ Hz), 163.37 (Ar-C, $J_{(P-C)} = 3.34$ Hz), 140.91 (Ar-C), 135.69 (Ar-C, $J_{(P-C)} = 41.68$), 135.43 (Ar-C), 134.10 (Ar-C, $J_{(P-C)} = 9.30$ Hz), 128.92 (Ar-C), 116.10 (Ar-C, $J_{(P-C)} = 82.62$), 114.26 (Ar-C, $J_{(P-C)} = 12.28$ Hz), 55.37 (-O-CH₃), 21.23, 19.62 (Ar-CH₃).

^{31}P -NMR (CDCl₃) δ (ppm): 8.82 (P=O).

IR (cm⁻¹): 2975, 2933, 1740, 1677, 1657, 1594, 1503, 1448, 1298, 1266, 1217, 1200, 1186, 1149, 1104, 1026, 960, 938, 904, 852, 834, 802, 729, 695, 683, 619, 570, 527

3.2.3.6. Synthese von Bis-(2,4,6-trimethyl-benzoyl)-4-[2-(2-methoxy-ethoxy)-ethoxy]-phenylphosphinoxid (11)



Ansatz:	1.53 g	(6.70 mmol)	4-[2-(2-Methoxy-ethoxy)-ethoxy]-phenyl-phosphin (31)
	1.36 g	(13.41 mmol)	Diisopropylamin (wasserfrei)
	7.45 ml	(13.41 mmol)	n-BuLi (1.8 N in Hexan)
	2.45 g	(13.41 mmol)	2,4,6-Trimethylbenzoylchlorid (17)
	0.67 ml		Wasserstoffperoxidlösung (35%)
	50 ml		THF abs. entgast
	30 ml		Toluol

LDA wurde in wasserfreiem, entgastem THF (35 ml) bei -20 bis -10°C hergestellt und bei -50°C zu einer gerührten Lösung bestehend aus Phosphin **31** und 2,4,6-Trimethylbenzoesäurechlorid (ebenfalls in entgastem und wasserfreiem THF (15 ml)) langsam zutropft. Anschließend wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der verbliebene Rückstand wurde in Toluol tropfenweise mit 35% H₂O₂ Lösung oxidiert. Nach 20 Minuten wurde das Reaktionsgemisch in 100 ml Ethylacetat aufgenommen. Die organische Phase

wurde mit gesätt. Natriumhydrogencarbonatlösung (2×50 ml) gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit Ethylacetat (2×50 ml) rückextrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter Kochsalzlösung extrahiert und mit Natriumsulfat getrocknet.

Die Reinigung des Rohprodukts erfolgte säulenchromatographisch wobei als Laufmittelgemisch Petrolether : Ethylacetat = 2:1 verwendet wurde.

Ausbeute: 1.51g (42% d. Th.) gelber schwer kristallisierbarer Feststoff

$C_{31}H_{37}O_6P$ MW: 536.61 g/mol

DC (PE:EE = 2:1) $R_f = 0.10$

Mp.: 74-77°C

1H -NMR ($CDCl_3$) δ (ppm): 7.79-7.70 (m, 2H, Ar-H), 6.95-6.89 (m, 2H, Ar-H), 6.78 (s, 4H, Ar-H), 4.16-4.13 (m, 2H, $-CH_2-$), 3.87-3.85 (m, 2H, $-CH_2-$), 3.71-3.65 (m, 2H, $-CH_2-$), 3.61-3.59 (m, 2H, $-CH_2-$), 3.39 (s, 3H, $-CH_3$), 2.25 (s, 6H, $-CH_3$), 2.15 (s, 12H, $-CH_3$)

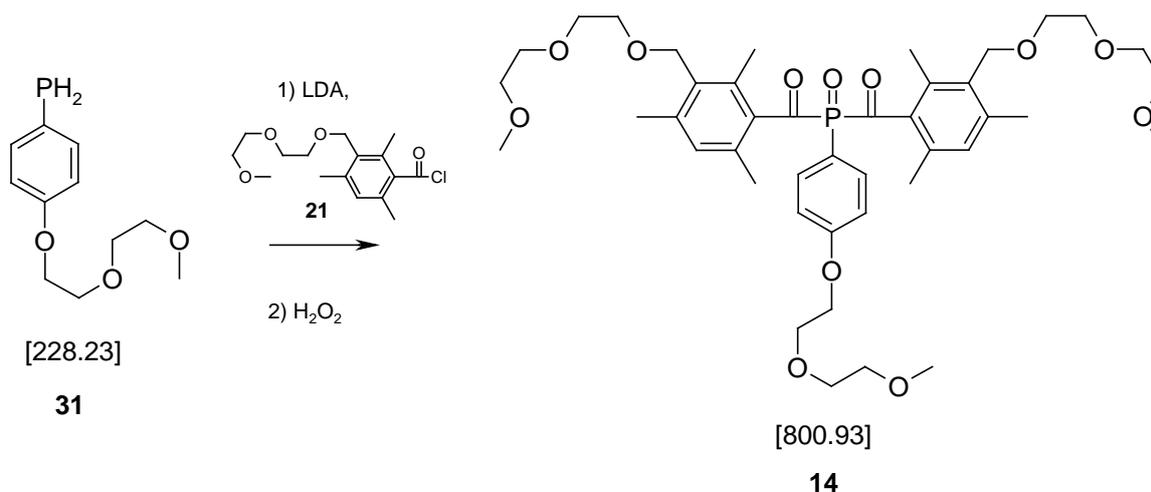
^{13}C -NMR ($CDCl_3$) δ (ppm): 216.97 ($-C=O$, $J_{(P-C)} = 61.40$ Hz), 162.59 (Ar-C, $J_{(P-C)} = 2.98$ Hz), 140.90 (Ar-C), 135.69 (Ar-C, $J_{(P-C)} = 41.68$), 135.40 (Ar-C, $J_{(P-C)} = 0.74$), 134.02 (Ar-C, $J_{(P-C)} = 8.93$ Hz), 128.95 (Ar-C), 116.29 (Ar-C, $J_{(P-C)} = 82.24$), 114.78 (Ar-C, $J_{(P-C)} = 11.91$ Hz), 71.86, 70.81, 69.48, 67.46 ($-CH_2-\underline{CH_2}-O-$), 59.11 ($-O-CH_3$), 21.18, 19.60 (Ar- CH_3)

^{31}P -NMR ($CDCl_3$) δ (ppm): 8.75 (P=O).

IR (cm^{-1}): 2975, 2932, 1741, 1680, 1661, 1595, 1501, 1450, 1367, 1321, 1298, 1263, 1218, 1187, 1142, 1131, 1104, 1049, 962, 935, 904, 854, 833, 802, 729, 701, 662, 623, 571, 527.

Elementaranalyse für $C_{31}H_{37}O_6P$: berechnet: C, 69.39%; H, 6.95%; gefunden: C, 69.26%; H, 6.87%.

3.2.3.7. Synthese von Bis-{3-[2-(2-methoxy-ethoxy)-ethoxymethyl]-2,4,6-trimethyl-benzoyl}-4-[2-(2-Methoxy-ethoxy)-ethoxy]-phenylphosphinoxid (14)

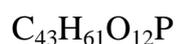


Ansatz:	0.89 g	(3.91 mmol)	4-[2-(2-Methoxy-ethoxy)-ethoxy]-phenyl-phosphin (110)
	0.87 g	(8.60 mmol)	Diisopropylamin (wasserfrei)
	4.78 ml	(8.60 mmol)	n-BuLi (1.8 N in Hexan)
	2.70 g	(8.60 mmol)	21
	0.68 ml		Wasserstoffperoxidlösung (35%)
	50 ml		THF abs. entgast
	30 ml		Toluol

LDA wurde in wasserfreiem, entgastem THF (35 ml) bei -20 bis -10°C hergestellt und bei -50°C zu einer gerührten Lösung bestehend aus Phosphin **31** und **21** (ebenfalls in entgastem und wasserfreiem THF (15 ml)) langsam zugegeben. Anschließend wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer

entfernt. Der verbliebene Rückstand wurde in Toluol tropfenweise mit 35% H_2O_2 Lösung oxidiert. Nach 20 Minuten wurde das Reaktionsgemisch in 100 ml Ethylacetat aufgenommen. Die organische Phase wurde mit gesätt. Natriumhydrogencarbonatlösung (2×50 ml) gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit Ethylacetat (2×50 ml) rückextrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter Kochsalzlösung extrahiert und mit Natriumsulfat getrocknet. Die Reinigung des Rohprodukts erfolgte säulenchromatographisch wobei als Laufmittelgemisch Ethylacetat : Essigsäure = 1:1 verwendet wurde.

Ausbeute: 0.22g (3% d. Th.) gelbes hochviskoses Öl



MW: 800.93 g/mol

DC (EE : AcOH = 1 : 1)

$R_f = 0.40$

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 7.38-7.29 (m, 2H, Ar-H), 6.79-6.75 (m, 2H, Ar-H), 6.70 (s, 2H, Ar-H), 4.46 (s, 4H, Ar- $\text{CH}_2\text{-O-}$), 4.10-4.06 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 3.85-3.82 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 3.70-3.68 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 3.61-3.54 (m, 18H, $-\text{CH}_2\text{-O-}$), 3.39 (s, 3H, $-\text{O-CH}_3$), 3.37 (s, 6H, $-\text{O-CH}_3$), 2.33 (s, 6H, $-\text{CH}_3$), 2.16 (s, 6H, $-\text{CH}_3$), 2.08 (s, 6H, $-\text{CH}_3$).

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 8.67 (P=O).

4. Prüfungsmethoden

4.1. UV-Vis Spektroskopie

Die Messung des UV-VIS-Spektrums 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 Bezug zum Emissionsspektrum der UV-Lampe bzw. im Falle von pigmentierten Systemen.

Der für die Durchhärtung interessante Bereich liegt im allgemeinen zwischen 250 und 500 nm. Starke Lichtabsorption, gekennzeichnet von einem zahlenmäßig großen Extinktionskoeffizienten, muss nicht notwendigerweise eine hohe photochemische Quantenausbeute bedeuten. Auch kann zu starke Lichtabsorption eine Durchhärtung des Films verhindern wenn schon in den obersten Schichten der UV-Initiator auch als Filter wirkt. Aus den Spektraldaten kann daher nicht immer direkt auf die Effizienz des Photoinitiators geschlossen werden, die Ermittlung der Absorptionskurven 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 der vorliegenden Arbeit wurde Acetonitril verwendet, welches eine Durchlässigkeitsgrenze von etwa 200nm aufweist. Eine zusätzliche wichtige Eigenschaft ist, dass Acetonitril auch bei der Bestrahlung von 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 (1) über das Lambert-Beer'sche Gesetz berechnen.

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

ε Extinktionskoeffizient [dm^2/mol]

d durchstrahlte Schichtdicke [dm]

c Konzentration des PI [mol/l]

A Absorption

Die Konzentrationen der hergestellten und vermessenen PI-Lösungen betragen 5×10^{-3} -
 5×10^{-6} mol/l.

4.2. Photo- DSC

Die Photo- DSC Messung dient zur raschen Abschätzung der Aktivität eines Photoinitiators im jeweiligen Harzsystem. Das Verfahren basiert auf Messung der Temperaturdifferenz zwischen einer mit Photoinitiator versetzten Probe und einer Referenzprobe mittels eines Differential Scanning Calorimeter (DSC). Bei gleichzeitiger Bestrahlung mit einer Lichtquelle (Dentallampe) 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 kann der Doppelbindungsumsatz (DBC) bzw. die Polymerisationsrate (R_p) berechnet werden.

Die dabei erhaltenen Ergebnisse können naturgemäß nur für Verbindungen verglichen werden, die mit derselben Messanordnung geprüft wurden, da z.B. bei verschiedenen Geräten der Wärmeübergang von der Probe zur Messzelle unterschiedlich verzögert wird. Einflüsse wie Tageslicht, Raumtemperatur, UV-Lampenleistung sowie Prüfgerätezustand beeinflussen ebenfalls die Messung. Exakte Aussagen lassen sich daher nur durch relative Vergleiche mit Standards treffen.

Photo- DSC Messungen unter anwendungsnahen Bedingungen

Aufgrund des speziellen Einsatzgebietes der synthetisierten Photoinitiatoren sollten diese unter möglichst praxisnahen Bedingungen getestet werden.

- Als Strahlungsquelle diente eine, für den zahnärztlichen Gebrauch bestimmte Dentallampe der Firma VIVADENT (Astralis 3; Art No.: 556021) $\lambda = 400-500$ nm. Die Lichtintensität an der Spitze des Lichtleiters wurde mittels OPTILUX RADIOMETER (Model 100) gemessen und betrug 420 mW/cm^2 .

- Für Standardmessungen zur Reaktivitätskontrolle der Photoinitiatoren wurde als Harzsystem ebenfalls eine in der Dentaltechnik verwendete wässrig saure Adhäsiv-Monomermischung aus den Komponenten EAEPa, DEBAAP und Wasser (2:1:2) verwendet (pH=1.7). Die genauen physikalischen Daten der Adhäsivformulierung sind unter dem Punkt Auswertung angeführt.
- Die PI Konzentration für alle Messungen, wenn nicht anders angeführt, betrug 22 $\mu\text{mol/g}$ Formulierung, was einer in der Dentaltechnik üblicherweise eingesetzten Konzentration des PI Systems CQ/DMAB von 0.8 Masse% entspricht.
- Alle Messungen wurden unter Luft durchgeführt.

Versuchsordnung:

Als Photo-DSC Messgerät diente ein speziell modifiziertes DSC Gerät der Firma Shimadzu (siehe Kapitel: Material Geräte Analysen).

Durch Aufsetzen eines präzisionsgefrästen Aluminiumzylinders auf die Probenkammer des DSC Gerätes wurde gewährleistet, dass das Ende des Lichtleiters, welcher durch die sich am oberen Ende des Zylinder befindliche passgenaue Öffnung eingeführt wurde, immer im gleichen Abstand (32.0 mm) zur Probe fixiert war. Die genaue Versuchsanordnung ist in der nachfolgenden Abbildung 73 genau dargestellt.

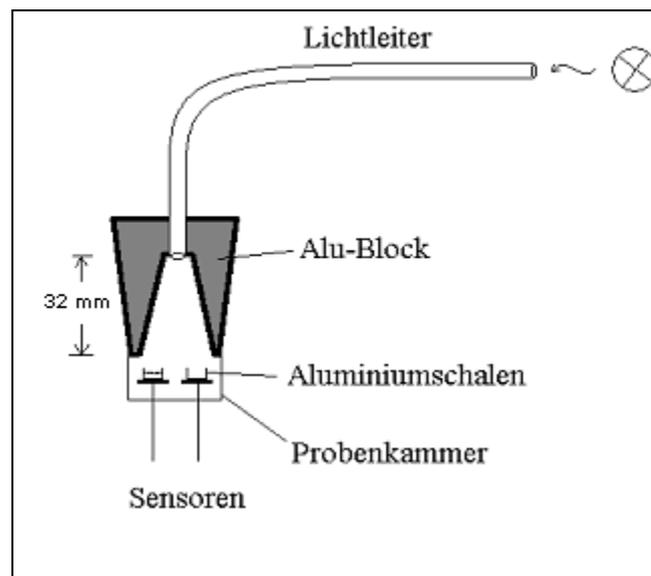


Abbildung 73: Photo-DSC Versuchsanordnung

Vor jeder Messserie wurde ein Abgleich der beiden Thermosensoren durch manuelle Justierung der Dentallampe durchgeführt. Eine Wärmedifferenz von 0.2 mW zwischen den Sensoren wurde dabei als vernachlässigbar angesehen.

Versuchsdurchführung:

Es wurden von jedem Photoinitiator jeweils 22 μmol in ein Analysenröhrchen eingewogen, und mit der wässrig sauren Adhäsivformulierung auf 1.00 g aufgefüllt. Unter leichtem Erwärmen wurde der Photoinitiator gelöst. In einem DSC- Schälchen aus Aluminium wurden schließlich ca. 7.5-10 mg der Formulierung genau eingewogen und dieses Schälchen auf den rechten Sensor der Messzelle gesetzt. Ein leeres Schälchen am linken Sensor diente als Referenz. Nach Abdecken der Messzelle durch einen speziell für diesen Zweck angefertigten Aluminiumzylinder und Aufsetzen der Dentallampe wurde die Aufzeichnung des DSC- Gerätes gestartet. Nach Ablauf von 1.0 Minuten wurde mit der Bestrahlung begonnen. Nach Ablauf der voreingestellten maximalen Bestrahlungsdauer von 5 Minuten (bedingt durch die Bauart der Lampe) wurde die Messung beendet.

Auswertung:

Mittels Computer wurde der Zeitpunkt des Wärmeflussmaximums t_{max} (entspricht der Zeit bis zum Erreichen der größten Polymerisationsrate in [s]), die Fläche des Peaks ΔH_p (entspricht der frei gewordenen Polymerisationswärmemenge in [J/g]) und die Höhe des Peaks h in [mW/mg] bestimmt (Abbildung 74).

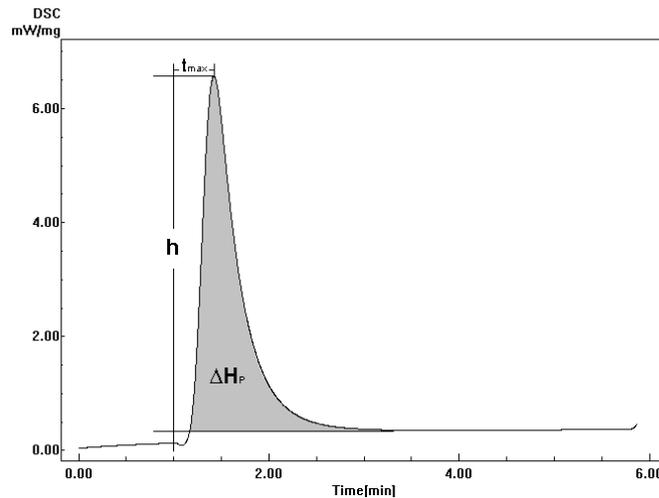


Abbildung 74: Photo-DSC Auswertung

Der Doppelbindungsumsatz DBC (double bond conversion) der Formulierung wurde direkt aus der frei gewordenen Polymerisationswärmemenge ΔH_P unter Verwendung von Formel 1 berechnet. ΔH_{0P} [J/g] steht für die theoretisch erreichbare maximale Wärmemenge für 100% Doppelbindungsumsatz. Diese wurde unter Verwendung der theoretischen Polymerisationswärmen ΔH_{0D} und ΔH_{0E} [J/mol], den Molekulargewichten M_D und M_E [g/mol] und den prozentuellen Anteilen P_D [%] and P_E [%] der einzelnen Monomere nach Formel 2 berechnet.

$$DBC = \frac{\Delta H_P}{\Delta H_{0P}} \quad (1)$$

$$\Delta H_{0P} = \frac{\Delta H_{0D}}{M_D} * \frac{P_D}{100} + \frac{\Delta H_{0E}}{M_E} * \frac{P_E}{100} \quad (2)$$

Aus der Höhe des exothermen Peaks h [mW/mg] wurde die Polymerisationsrate (R_p) [$\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$] unter Verwendung von Formel 3 berechnet. Die Dichte ρ der jeweiligen Formulierung wurde mittels Pyknometer bestimmt.

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

Alle für die Auswertung der Photo-DSC Untersuchungen notwendigen physikalischen Daten des Harzsystems sind in nachfolgender Tabelle 24 angegeben.

Tabelle 24: Physikalische Daten der wässrig sauren Adhäsivformulierung und Einzelkomponenten

Formulierung	Anteil [%]	ΔH_{0P} [J/mol]	M_w [g/mol]	ρ [g/l]	pH-Wert
EAEPA	40	62900	238	1300	sauer*
DEBAAP	20	120600	238	1030	neutral*
Wasser	40	0	18	1000	7.0
Gesamt	100	207 [J/g]	-	1124	1.7

* Angabe definitionsgemäß nur in wässrigen Systemen sinnvoll.

4.3. Löslichkeitsuntersuchungen

Um eine schnelle Auskunft über die Einsatztauglichkeit eines Photoinitiators in wässrig saurer Formulierung zu erhalten, musste dessen Löslichkeit in diesem Medium bestimmt werden.

Dafür wurden die zu untersuchenden Photoinitiatoren in verschiedenen Konzentrationen in Analysenröhrchen eingewogen und in den Adhäsivmonomeren EAEPA und DEBAAP (2 : 1) vorgelöst. Anschließend erfolgte die Zugabe von Wasser (40%), wobei durch visuelle Kontrolle die gerade noch lösliche PI-Konzentration in der Formulierung ermittelt wurde.

Aufgrund der schlechten Löslichkeit von kommerziell erhältlichen Bisacylphosphinoxiden in der wässrig sauren Adhäsivformulierung, wurden die Löslichkeiten der neuen Photoinitiatoren auch in reinem Wasser bestimmt, und mit der Löslichkeit des kommerziell erhältlichen Derivates Irgacure 819 (BAPO) verglichen. Als Untersuchungsmethode dienten HPLC-Gradientenmessungen. Über zuvor angefertigte Kalibrationsgeraden wurde die Löslichkeit in reinem Wasser bestimmt.

Versuchsdurchführung

Zur Anfertigung der Kalibrationsgeraden wurde von jedem getesteten Photoinitiator eine Stammlösung hergestellt wobei ca. 10 mg PI in einen Messkolben genau eingewogen und auf 10 ml aufgefüllt wurden. Die erhaltene PI-Lösung wurde danach in mehreren Schritten bis auf eine Konzentration von 1 mg / l verdünnt, und alle erhaltenen Lösungen per HPLC untersucht.

Die HPLC Analysen wurden auf einem HPLC-Analysensystem mit einer hydrophoben „reversed face“ Kieselgelsäule und einem Wasser / Acetonitril Gradienten als mobile Phase durchgeführt. Die Detektion erfolgte über einen Dioden Array Detektor. Die Auswertung der Substanzpeaks erfolgte per Computer, die dafür herangezogene Wellenlänge war 300 nm. Zur Ermittlung der Kalibrationsgeraden wurden die jeweils erhaltenen Peakflächen gegen die aufgegebenen Konzentrationen aufgetragen.

Zur Untersuchung der Wasserlöslichkeit wurden jeweils ca. 10 mg eines jeden zu untersuchenden PIs in Analysenröhrchen eingewogen, 1 ml HPLC-grade Wasser zugesetzt und die Röhrchen fest verschlossen. Die Proben wurden für 20 min. bei 30°C in ein Ultraschallbad gestellt und danach filtriert. Abschließend wurden die Filtrate per HPLC vermessen und die PI-Konzentration über die angefertigten Kalibrationsgeraden bestimmt.

4.4. Lagerstabilitätsuntersuchungen

Aufgrund des speziellen Einsatzgebietes der wässrig sauren Adhäsivformulierung, bevorzugt als anwenderfreundliches Einkomponentensystem, war es von besonderem Interesse die Lagerstabilität von PI enthaltenden Systemen zu untersuchen. Dabei war neben einer zeitlich beständigen Photoreaktivität auch die Gesamtlagerstabilität der Einsatzformulierung von großer Wichtigkeit.

Zur Bestimmung der Lagerstabilität des gesamten Adhäsivsystems wurden die für die Photo-DSC Untersuchungen verwendeten Proben in verschlossenen Analysenröhrchen unter Lichtausschluss bei 42°C im Trockenschrank gelagert. Während der Lagerung

wurde ihr physikalischer Zustand in regelmäßigen Abständen bezüglich thermischer Gelierung visuell kontrolliert. Zusätzlich wurden diese Proben in ebenfalls regelmäßigen Zeitabständen per Photo-DSC auf ihre verbleibende Photoreaktivität überprüft.

Aufgrund der bekannten Hydrolyseempfindlichkeit von Bisacylphosphinoxiden wurden zur Lagerstabilitätsuntersuchung der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten neuen hydrophilen Derivate auch HPLC Untersuchungen in nichtpolymerisierbarer Matrix durchgeführt.

Versuchsdurchführung

Jeweils 4.4 μmol Bisacylphosphinoxid wurden in einem Gemisch aus 0.6 g Acetonitril und 0.4 g Wasser gelöst und anschließend der pH-Wert in Anlehnung an das wässrig saure Adhäsivsystem auf 1.7 eingestellt. Die Formulierungen wurden bei 42°C für 90 Tage im Dunkeln gelagert und in regelmäßigen Intervallen Proben gezogen. Die PI Konzentration der Proben wurde per HPLC untersucht. Zur Berechnung der Abbaurate (R_D , $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$) wurde für jeden PI eine lineare Regression der via HPLC erhaltenen Peakflächen durchgeführt.

Material, Geräte, Analysen

Reagenzien und **Lösungsmittel** wurden, soweit nicht anders angegeben, in der für organische Synthesen üblichen Qualität eingesetzt, die Lösungsmittel zudem vor ihrer Verwendung destilliert. Wasserfreie Lösungsmittel wurden nach den üblichen Verfahren absolutiert (Organikum). Die verwendeten Monomere EAEPa und DEBAAP sowie eine aus EAEPa, DEBAAP und Wasser bestehende PI freie Adhäsivformulierung wurden von der Firma IVOCLAR-VIVADENT bereitgestellt

Die **HPLC Analysen** wurden auf einem Hewlett Packard Series 1100 Chemstation HPLC- Analysensystem mit einer XterraTM MS C₁₈, 5 µm Säule und einem Acetonitril/Wasser Gradienten als mobile Phase durchgeführt, wobei beide Eluenten vorgemischt (je 3 % vol) eingesetzt wurden. Die Detektion erfolgte über einen Dioden Array Detektor. Dieser hat den Vorteil, dass er zu jedem Zeitpunkt des Chromatogrammes ein UV-Vis Spektrum aufnimmt, was wiederum die Identifikation der Signale erleichtert. Alle Messungen wurden nach der im Folgenden beschriebenen Methode durchgeführt, wobei für die Auswertung der Peakflächen 300 nm als Messwellenlänge herangezogen wurde.

Flow [mL / min]	0.8
Injektionsvolumen [µL]	10
Säulenofen Temperatur [°C]	30
Start	3 min 97 % H ₂ O
Gradient	20 min auf 97 % MeCN
Nachlaufzeit	5 min auf 97 % MeCN
Rückstellzeit	5 min auf 97 % H ₂ O
Post Run [min]	6

Alle **GC-MS-Messungen** wurden auf einem **HP 5890A.Gas Chromatograph** mit **5970 Series Mass Selective Detectore** mit **HP 7673A Automatic Sampler** mit einer **SPB-5 Säule** (60m x 0.25mm) der Firma **Supelco** aufgenommen.

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

Die chemische Verschiebung wird in ppm angegeben (s = Singlett, d = Duplett, t = Triplet, q = Quartett, m = Multiplett, dd = Duplett auf Duplett, bs = breites Signal); als Lösungsmittel wurden Deuteriochloroform (CDCl₃) und deuteriertes Dimethylsulfoxid (DMSO) verwendet. Deuterierungsgrade 99.5% bzw. 99.8%.

³¹P-NMR-Spektren wurden auf einem BRUKER Avance DRX 400 FT-NMR-spectrometer aufgenommen.

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

Schichtdicke	1 cm
Wellenlängenbereich	500- 200 nm
Scan speed	200 nm/s
Lampenwechsel	350 nm

Alle **Infrarot – Spektren** wurden auf einem Biorad FTS 135 FTIR Spektrometer mit Golden Gate ATR Einheit aufgenommen.

Die **Schmelzpunkte** wurden auf einem Zeiss Axioskop Mikroskop mit einem Heizaufsatz der Firma Leitz bestimmt und sind unkorrigiert.

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

Für **Dünnschichtchromatogramme** (DC) wurden DC-Alufolien beschichtet mit Kieselgel 60 F₂₅₄ der Firma Merck verwendet.

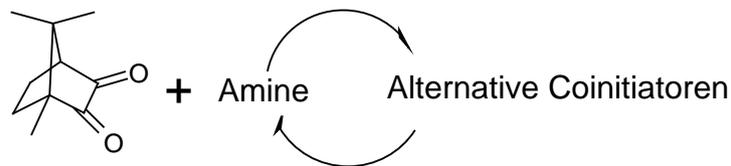
Alle **Photo-DSC-Messungen** wurden auf einem **DSC-50** Gerät der **Fa. Shimadzu** durchgeführt. Die UV-VIS Strahlung wurde durch eine Dentallampe der Firma **VIVADENT** $\lambda = 400\text{-}500$ nm erzeugt.

Die Reaktionen und Analytik der photoreaktiven Verbindungen wurden in einem **Rotlichtlabor** durchgeführt. Dafür wurde eine selbstklebende Folie der Firma ASLAN (C 118 – Art. Nr. 11816) an allen Fenstern und Leuchtstoffröhren angebracht.

Zusammenfassung

Es ist bekannt, dass die Photoreaktivität von Campherchinon-Aminsystemen, welche üblicherweise als Photoinitiatoren in der Dentaltechnik eingesetzt werden, in wässrig sauren selbstätzenden Dentaladhäsiven auf einen Bruchteil ihrer ursprünglichen Reaktivität abfällt.

Aus diesem Grund wurden in dieser Arbeit alternative Coinitiatoren zu tertiären Aminen bezüglich ihrer Einsatztauglichkeit in wässrig sauren Monomerformulierungen evaluiert.



Durch geeignete Modifikation reaktiver Coinitiatoren wurden sowohl deren Reaktivitäten als auch deren Lagerstabilitäten optimiert.

Zusätzlich wurden im Rahmen dieser Arbeit auch monomolekulare Typ I Photoinitiatoren auf Basis von Bisacylphosphinoxiden und Titanocenen für ihren Einsatz in saurer wässriger Formulierung getestet, und die schlechte Löslichkeit dieser Substanzen durch Synthese geeigneter hydrophil modifizierter Derivate verbessert.

Zur praxisorientierten Prüfung wurde die Eignung der Photoinitiatoren für den Einsatz in wässrig sauren Dentaladhäsiven nach folgenden Kriterien überprüft.

- UV-VIS Absorption
- Löslichkeit
- Reaktivität
- Lagerstabilität

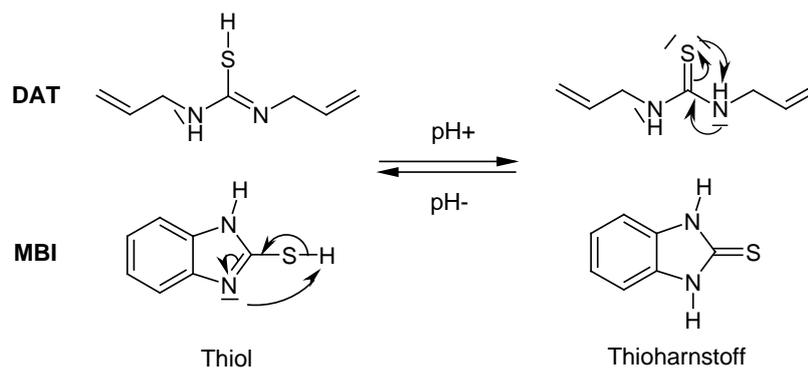
Typ II Photoinitiatoren

Von allen in wässrig saurer Formulierung getesteten Cointiatoren erwiesen sich aromatische Thiole, Thioharnstoffe und N-Phenylglycin (NPG) als die Reaktivsten. Diese Verbindungen wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit näher untersucht.

Thiole und Thioharnstoffe

Durch Reaktivitätsuntersuchungen verschiedener Vertreter beider Substanzklassen konnte die in den Vorversuchen gefundene Reaktivität in wässrig saurem Medium bestätigt werden. Allerdings wurde im Zuge von Lagerstabilitätsuntersuchungen ein vollständiger Reaktivitätsverlust der Formulierungen nach nur kurzer Lagerzeit beobachtet.

Der Grund für die einerseits hohe Reaktivität und andererseits geringe Lagerstabilität beider Substanzgruppen wurde in einer, auch im Falle der Thioharnstoffe, im sauren vorliegenden Thiolform gefunden. Nachfolgend ist dieses Gleichgewicht für die beiden getesteten Verbindungen Diallylthioharnstoff (DAT) und Mercaptobenzimidazol (MBI) dargestellt.



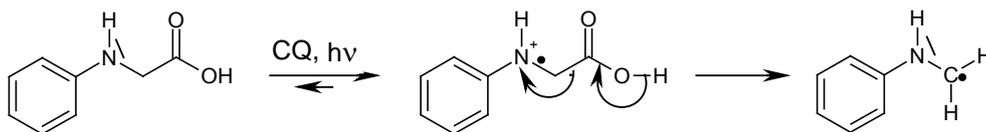
Thiole als Typ II Cointiatoren reagieren bekannter Weise zu einem großen Teil über direkte Wasserstoffabstraktion. Die im Vergleich zu CQ-Aminsystemen gesteigerte Reaktivität konnte auf diesen mechanistischen Unterschied zurückgeführt werden, da es im Fall der direkten Wasserstoffabstraktion zu keiner Solvatisierung geladener Zwischenstufen kommen kann.

Eine Protonierung unter den gegebenen Bedingungen wurde auch für tetrasubstituierte Thioharnstoffe gefunden, welche unter neutralen Bedingungen keine, in der wässrig sauren Adhäsivformulierung jedoch deutliche Photoreaktivität aufwiesen. Durch NMR-spektroskopische Untersuchungen einer Tetramethylthioharnstoff (TMT) enthaltenden Formulierung, wurde als Grund für die geringe Lagerstabilität eine Addition der als Thiol vorliegenden Substanz an die Doppelbindungen der Monomere gefunden. Dadurch wurde der Cointiator dem System entzogen und die Photoreaktivität ging verloren.

N-Phenylglycine

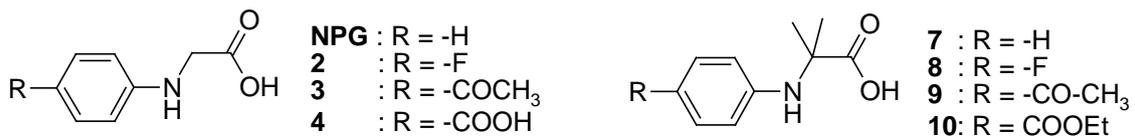
Photo-DSC Untersuchungen von NPG und 4-Dimethylaminobenzoessäureethylester (DMAB) in Formulierungen unterschiedlichen Wassergehaltes und pH-Wertes wurden durchgeführt, und bestätigten die in den Voruntersuchungen beobachteten Reaktivitäten der beiden Substanzen. Es wurde gezeigt, dass die generell niedrigere Photoreaktivität von DMAB auf das Vorhandensein von höheren Wassergehalten in der Formulierung und nicht auf den niedrigen pH-Wert zurückzuführen ist.

Als Erklärung dafür wurde der für NPG als Cointiator spezielle Reaktionsmechanismus herangezogen. Phenylglycin ist befähigt nach erfolgtem Elektronentransfer das Proton seiner Säuregruppe ins umliegende Medium abzugeben und durch darauf folgende Decarboxylierung das reaktive Radikal zu generieren. Ein Protonentransfer wie bei herkömmlichen CQ-Aminsensystemen ist hier nicht von entscheidender Bedeutung.



Im Zuge von Lagerstabilitätsuntersuchungen der getesteten Formulierungen wurde eine deutliche Neigung der NPG enthaltenden Formulierungen zu spontaner thermischer Polymerisation beobachtet.

Durch die Synthese von NPG-Derivaten mit stark elektronenziehenden Substituenten am Aromaten in p-Position konnte die Lagerstabilität der Formulierungen deutlich gesteigert werden, während die Reaktivität auf hohem Niveau gehalten wurde. Insbesondere die Derivate mit mesomer- elektronenziehenden Substituenten **3** und **4** erreichten deutlich höhere Stabilitäten als NPG.



Das zweite Konzept, durch Einführung von zwei α -CH₃-Gruppen den in der Literatur⁴¹ beschriebenen Mechanismus der thermischen Polymerisation vollständig zu unterdrücken, blieb ohne Erfolg. Die gemessene niedrigere Reaktivität der Derivate **7-10** ist durch die nach der Decarboxylierung entstehenden, sterisch anspruchsvolleren Radikale begründet.

Typ I Photoinitiatoren

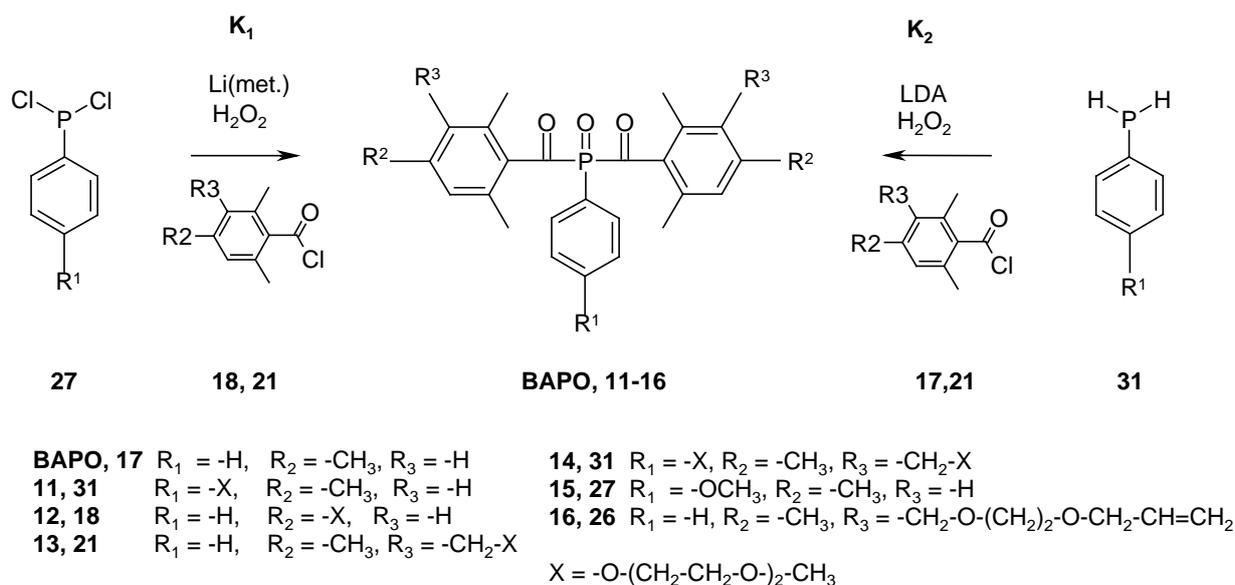
Aufgrund der beschriebenen Lagerstabilitätsprobleme von NPG bzw. Thiol und Thioharnstoff Cointiatoren, wurden im Rahmen dieser Arbeit auch Typ I Photoinitiatoren in wässrig saurer Formulierung getestet. Aufgrund des starken Reaktivitätseinbruchs mit steigendem Wassergehalt schieden Titanocene als mögliche Photoinitiatoren für den Einsatz in wässrigen Formulierungen bereits in den Voruntersuchungen aus.

Bisacylphosphinoxide

Im Zuge von Voruntersuchungen konnte gezeigt werden, dass das kommerzielle Bisacylphosphinoxid Irgacure 819 (BAPO) trotz geringer Löslichkeit in der wässrig sauren Adhäsivformulierung beachtlich hohe Reaktivität aufweist. Obwohl Bisacylphosphinoxide für ihre Hydrolyseempfindlichkeit unter wässrigen

Bedingungen bekannt sind, wurde in saurer wässriger Adhäsivformulierung genügende Stabilität von BAPO gefunden.

Aufgrund der schlechten Löslichkeit von BAPO wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Reihe von neuen Bisacylphosphinoxiden mit hydrophilen Substituenten auf Oligoethylenglykolbasis synthetisiert und diese unter anwendungsnahen Bedingungen geprüft.



UV spektroskopische Untersuchung der neuen Derivate **11** und **15** mit p-Alkoxy substituenten am P-Aromaten zeigte eine deutliche Erhöhung des Extinktionskoeffizienten, jedoch keinen Einfluss auf die Lage des wichtigen n-π* Übergangs. Alkoxy substitution an der Benzoylgruppe wie in **12** führte zu einem deutlichen Rotshift des π-π*-Übergangs und dessen Überlappung mit dem n-π* Übergang. Eine Substitution über einen Methylenspacer wie in **13** hatte keinerlei Einfluss.

Die Wasserlöslichkeit der neuen Verbindungen wurde um einen Faktor von mindestens 5 gesteigert, blieb jedoch bei geringen absoluten Werten von 1-2 mg/l. Trotzdem war in allen Fällen eine ausgezeichnete Löslichkeit in der wässrig sauren Adhäsivformulierung gegeben.

Photo-DSC Untersuchungen in der wässrig sauren Adhäsivformulierung zeigten eine Reaktivitätssteigerung der neuen hydrophilen Derivate um bis zu 100% im Vergleich

zu BAPO bei gleicher Konzentration. Aufgrund der verbesserten Löslichkeit der neuen Bisacylphosphinoxide konnte die Reaktivität der Formulierung durch Erhöhung der Initiatorkonzentration sogar noch deutlicher gesteigert werden. Substitutionsmuster wie in **11** und **13** zeigten dabei die besten Ergebnisse, wohingegen Alkoxy substituenten am Benzoylchromophor wie in **12** die Photoreaktivität herabsetzten. Das größere Molekulargewicht der neuen Verbindungen, und die damit geringere Mobilität in der Formulierung, wirkte sich nur in hydrophoben Formulierungen aus.

Weiters konnte auch ein Effekt des Substitutionsmusters auf die Hydrolyseempfindlichkeit der neuen Verbindungen beobachtet werden. Alkyl substituenten hatten darauf keinen Einfluss, Alkoxy substituenten am P-Aromaten wie in **11** verbesserten die Hydrolysestabilität, im Fall von **12**, wo die Substitution am Benzoylchromophor erfolgte, wurde die Hydrolysestabilität drastisch verschlechtert.

Diese Ergebnisse in Kombination mit der überragenden Reaktivität der Derivate **11** und **13** in wässrig saurer Formulierung empfehlen deren Einsatz besonders in wässrig sauren Adhäsivformulierungen wie sie in der Dentaltechnik zum Einsatz kommen.

Abkürzungen

A	Absorption
AcOH	Essigsäure
Ac ₂ O	Essigsäureanhydrid
BAPO	Bisacylphosphinoxid
Bis-GMA	Bisphenol A - diglycidylmethacrylat
c	Konzentration des PI [mol/l]
CDCl ₃	Deuteriochloroform
CQ	Campherchinon
CI	Coinitiator
DBC	Doppelbindungsumsatz (double bond conversion)
d	durchstrahlte Schichtdicke [dm]
DC	Dünnschichtchromatographie
DEBAAP	N,N'- Diethyl-1,2-bis(acrylamido) propan
DIC	Diphenyliodoniumchlorid
D ₃ MA	Dodecandioldimethacrylat
DMAB	4-Dimethylaminobenzoesäureethylester (Dimethylaminobenzoat)
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSC	Differential Scanning Calorimeter
ε	Extinktionskoeffizient [dm ² /mol]
EAEPA	Ethyl-2-[4-(dihydroxyphosphoryl)-2-oxabutyl]acrylat
EE	Essigsäureethylester (DC)
EEEA	Acrylsäure-2-(2-ethoxy-ethoxy)-ethylester
Et ₂ O	Diethylether
EtOAc	Ethylacetat
EtOH	Ethanol
Fp	Schmelzpunkt
GC-MS	Gaschromatographie-Massenspektroskopie

h	Peakhöhe (DSC)
H	Peakfläche (DSC)
HMPA	Hexamethylphosphorsäureamid
ΔH_p	Polymerisationswärme
ΔH_{0p}	Theoretische Polymerisationswärme
Irg 819	Irgacure 819 (Bis-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphinoxid)
K _p	Siedepunkt
LA	Laurylacrylat
LM	Lösungsmittel
MAPO	Monoacylphosphinoxid
MBI	Mercaptobenzimidazol
MBO	Mercaptobenzoxazol
MBT	Mercaptobenzthiazol
MBS	Mercaptobenzoessäure
MeOH	Methanol
M _w	Molekulargewicht [g/mol]
NMR	Kernresonanzspektroskopie
NPG	N-Phenylglycin
PE	Petrolether
PI	Photoinitiator
PPD	Phenylpropandion
Ref.	Referenzsystem (CQ/DMAB)
RF	Rückfluss
R _p	Polymerisationsrate
TEGDMA	Triethylenglycoldimethacrylat
TAT	Tetraallylthioharnstoff
THF	Tetrahydrofuran
TMT	Tetramethylthioharnstoff
UDMA	Urethandimethacrylat
Verb.	Verbindung

Literaturverzeichnis

- ¹ Albert P.; Dermann K.; Rentsch H.; „*Amalgam und die Alternativen*“ Chemie in unserer Zeit; 2000; **34**; 300-305
- ² Wolter, H.; Storch, W.; Ott, H.; „*New inorganic/organic copolymers (ORMOCERs) for dental applications*“ Mater. Res. Soc. Symp. Proc.; 1994; **364**; 143-149
- ³ Moszner N.; Salz U.; „*New developments of polymeric dental composites*“ Prog. Polym.Sci.; 2000; **26**; 535-576;
- ⁴ Salz, U.; Burtscher, P.; Vogel, K.; Moszner, N.; Rheinberger, V.; „*New adhesive monomers for dental application*“ Polym. Prepr.; 1997, **38** (2), 143-144
- ⁵ Nakabayashi, N.; Pashley, D. H.; „*Hybridization of Dental hard Tissues*“ Quintessence Publishing, Tokyo 1998 p.1
- ⁶ Salz, U.; Zimmermann, J.; Zeuner, F.; Moszner, N.; „*Hydrolytically stable monomers for self-etching enamel-dentin adhesives*“ Polym. Prepr.; 2004; **45** (2); 325-326
- ⁷ Moszner, N., Salz, U., Zimmermann, J.; „*Chemical aspects of self-etching enamel-dentin adhesives: A systematic review*“ Dental Materials; 2005; 21; 895-910
- ⁸ Lindén L. A.; „*Photocuring of Polymeric Dental Materials and Plastic Composite Resins*“ Radiat. Curing Polym. Sci. Technol; 1993; **4**; 396
- ⁹ 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)
- ¹⁰ Fouassier J. P.; „*In Radiation curing in polymer science and technology*“; Elsevier Appl. Sci. Vol.II: Photoinitiating Systems; 717ff; (1993)
- ¹¹ Jakubiak, J.; Rabek, J. F.; „*Photoinitiators for visible light polymerization*“ Polimery; 1999; 7-8; 447-461
- ¹² Rees, M. T. L.; Russel, G. T.; Zammit, M. D.; Davis, T. P.; „*Visible Light Pulsed-OPO-Laser Polymerisation at 450 nm Employing a Bis(acylphosphine oxide) Photoinitiator*“ Macromolecules; 1998; **31**(6); 1763-1772
- ¹³ Angerer, H.; Desobry, V.; Riediker, M.; Proc. Conf. Radiat, Curing Asia; Tokyo, Japan 1988; paper Nr3M06 p461

-
- ¹⁴ Palazzotto, M. C.; Ubel, A. F.; Oxman, J. D.; Ali, Z. M.; “*Addition-polymerizable composition containing a ternary photoinitiator system and its polymerization*”; US Pat. Appl. US 5,545,676 1996
- ¹⁵ Trom, M. C.; Oxman, J. D.; “*Color-changing dental compositions*” US Pat. Appl.; US 6,444,725; 2002
- ¹⁶ Dietliker, K.; “*A Compilation of Photoinitiators Commercially available for UV today*”; 2002, 187, SITA Technology Ltd., London UK
- ¹⁷ Crivello, J. K., Dietliker, K.; “*Photoinitiators for free radical cationic and anionic photopolymerisation.*” In Bradley G, editor. Surface coatings Technology. 2nd ed. New York: Wiley; 1998. p 168ff.
- ¹⁸ Kerby, R. E.; Tiba, A.; Culbertson, B. M.; Schricker, S.; Knobloch, L.; “*Evaluation of tertiary amine co-initiators using differential scanning photocalorimetry*” Journal of Macromolecular Science, Pure and Applied Chemistry; 1999; A36(9); 1227-1239
- ¹⁹ Nie J.; Linden L. A.; Rabek J. F.; Ekstrand J.; „*Photocuring of mono- and di-functional (meth)acrylates with tris[2-(acryloxy)ethyl]isocyanurate*” European Polymer Journal; 1999; **35**; 8; 1491-1500
- ²⁰ Park Y.-J.; Chae K.-H.; Rawls H. R.; “*Development of a new photoinitiation system for dental light-cure composite resins*” Dental Materials; 1999; 15; 2; 120-127
- ²¹ Nie J.; Linden L. A. Rabek J. F.; Ekstrand J.; „*Highly crosslinked networks for dental applications obtained by photocuring of tris[2-(acryloxy)-ethyl]isocyanurate, 2-ethyl-2-(hydroxymethyl)-1,3-propanediol triacrylate, and pentaerythritol triacrylate*” Swed. Acta Odontologica Scandinavica; 1999; **57**; 1; 1-8
- ²² Lekka M. P.; Papagiannoullis L.; Eliades G. C.; Caputo A. A.; “*A comparative in vitro study of visible light-cured sealants*” J. Oral Rehabil.; 1989; 16; 3; 287-299
- ²³ Pfannenstiefel H.; Huebner H.; „*Individual dental castings*“ Ger. Offen.; DE 3240907; 1984
- ²⁴ Ibsen R. L.; Glace W. R.; Jensen P. A.; „*Resins containing peroxide curing agents and photoinitiators for dental composites and porcelain repair materials*”, Eur. Pat. Appl.; EP 95587; 1983
- ²⁵ Linden L. A.; „*Hybrid Photoinitiators based on campherchinone and co-initiators containing amine groups for curing of dental restorative resins with visible light*”

-
- and laser radiation*” *Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications*; 1997, **26**; 2; 91-97
- ²⁶ Davidenko N.; Cohen M.E.; Diaz J. M.; Sastre R. „ *Development of new photopolymerisable sealants*“ *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*; 1998; **9**; 891-903;
- ²⁷ Taira M.; Urabe H.; Hirose T.; Wakasa K.; Yamaki M.; “*Analysis of photoinitiators in visible-light-cured dental composite resins*” *J. Dent Res.*; 1998; **67**; 1, 24-28
- ²⁸ Podszun, W.; Heiliger, L.; Finger, W.; Grunwald, M.; Casser, C.; “*Polymerizable carboxylic acids or anhydrides bearing cyclic carbonate groups for use in adhesives.*” Ger. Offen. DE 19525033; 1997
- ²⁹ Nikaido, T.; Podszun, W.; Muller, M.; Nakabayashi, N.; “*Effect of sulfonamides and 4-MET on adhesion to tooth substrates.*”; *Dental Materials*; 1990; **6**(2); 78-82;
- ³⁰ Nie J.; Bowman C. N.; „*Synthesis and photopolymerisation of N,N'-dimethyl-N,N'-di(methacryloxyethyl)-1,6-hexanediamine as a polymerisable amine coininitiator for dental restorations*” *Biomaterials*; 2002; **23**; 4; 1221-1226
- ³¹ Yoshida K.; Greener E. H.; „*Effect of photoinitiator on degree of conversion of unfilled light-cured resin*” *Japan. J. Dent.*; 1994; **22**; 5; 296-299
- ³² Eaton, D. F.; “*Dye-sensitized photopolymerization: activation by trialkylbenzylstannanes.*” *Photographic Science and Engineering*; 1979; **23**(3), 150-4
- ³³ Specht, D. P.; Houle, C. G.; Farid, S. Y.; “*Photopolymerizable compositions featuring coininitiators.*“ *US Pat. Appl.*; US 4289844; 1981
- ³⁴ Kato, G.; Kakabayashi, N.; “*Effect of phosphoric acid concentration on wet-bonding to etched dentin*” *Dent. Mater.*; 1996; **12**, 250-255
- ³⁵ T. Wang, T. Nikaido; Nakabayashi, N.; “*Photocure bonding agent containing phosphoric methacrylate*” *Dent. Mater.*; 1991; **7**, 59-62
- ³⁶ Miyasaka, K.; Nakabayashi, N.; „*Effect of Phenyl-P/HEMA acetone primer on wet bonding to EDTA-conditioned dentin*“ *Dent. Mater.*; 2001; **17**; 6; 499-503;
- ³⁷ Kato, G.; Nakabajashi, N.; „*The durability of adhesion to phosphoric acid etched, wet dentin substrates*“ *Dent. Mater.*; 1998; **14**; 5; 347-352
- ³⁸ Kucybala, Z.; Pietrzak, M.; Paczkowski, J.; Linden, L. A.; Rabek, J. F.; „*Kinetic studies of a new photoinitiator hybrid system based on campherquinone-N-*

phenylglycine derivatives for laser polymerisation of dental restorative and stereolithographic (3D) formulations“ Pol. Polymer; 1996; **37**; 20; 4585-4591

³⁹ Code, J. E.; Antonucci, J. M.; Bennett, P. S.; Schumacher, G. E.; "Photoactivated dentin bonding with *N*-phenyliminodiacetic acid." Dent. Mater.; 1997; **13**(4), 252-257

⁴⁰ Schumacher, G. E.; Eichmiller, F. C.; Antonucci, J. M.; „*Effects of surface-active resins on dentin/composite bonds*“; Dent. Mater.; 1992, **8**, 278-282

⁴¹ Farahani, M.; Antonucci, J. M.; Phinney, C. S.; Karam, L. R. "Mass spectrometric analysis of polymers derived from *N*-aryl- α -amino acid initiators." J. Appl. Polym. Sci.; 1997; **65**(3); 561-565

⁴² Antonucci, J. M.; Stansbury, J. W.; Farahani, M. J Dent Res 1992, 71, 239.

⁴³ Taira, M.; Urabe, H.; Hirose, T.; Wakasa, K.; Yamaki M.; "Analysis of photo-initiators in visible-light-cured dental composite resins" J. Dent. Res.; 1988; **67**; 24-28

⁴⁴ Taira, M.; Urabe, H.; Wakasa, K.; Yamaki, M.; "Effects of the photo-initiator concentrations on the curing behaviors of Bis-GMA monomer." Hiroshima Daigaku shigaku zasshi; 1989; **21**(2); 382-386

⁴⁵ Nishida, K.; Yamauchi, J.; Komura, I.; Hino, K.; Masuhara, H.; Kadoma, Y. "Photocurable dental compositions with sustained-release of fluoride ion." Jpn. Kokai Tokkyo Koho.; JP 62012706; 1987

⁴⁶ Yamamoto, T.; Arata, M.; Ueki, H.; Tanaka, H.; Tomikawa, T.; Otsuki, H.; "Dental adhesive kit containing polymerizable monomers." Eur. Pat. Appl.; EP 923924; 1999

⁴⁷ JP 63-25562

⁴⁸ Kuraray Co., Ltd., Japan; "Photopolymerizing dental materials" Jpn. Kokai Tokkyo Koho; JP 56120610; 1981

⁴⁹ Oster, G. K.; Oster, G.; „*Photochemical modification of high polymers by visible light*." Polytech. Inst. Brooklyn, Mezhdunarod. Simpozium po Makromol. Khim., Doklady, Moscow; 1960; (Sektsiya 3), 289-292

⁵⁰ Suresh, B. B.; Bhagavanthu, R. K.; Nageswar, S.; "Eosin sensitized photopolymerization of *N,N'*-methylenebisacrylamide in the presence of allyl thiourea: a kinetic study." Journal of Polymer Materials; 1996, **13**(2), 121-125

⁵¹ K. Hini, J. Yamauchi; "Dental compositions comprising a vinyl monomer and a photopolymerization initiator." Eur. Pat. Appl.; EP 155812; 1985

-
- ⁵² Sasaki, I.; Mukai, N.; Ige, H.; Mitsubishi Rayon Co.; Ltd. Tokyo; "*Photopolymerizable Composition*" Eur. Pat. Appl.; EP 0201903; 1983
- ⁵³ Mitsubishi Chemical Industries Co., Ltd., „*Photopolymerizable composition*“ Jpn. Kokai Tokkyo Koho; JP 58019315; 1983
- ⁵⁴ Eaton, D. F.; in *Photoinduced Electron Transfer I*; Mattay, J.; Ed.; Topics in Current Chemistry No. 156, Springer Verlag: Berlin, 1990; p.120
- ⁵⁵ Marciniak, B.; Andrzejewska E.; Hugc, G. L.; J. "*Photoreduction of benzophenone by 2,4,6-trimethyl-1,3,5-trithiane in solution. Laser flash photolysis study*“ Photochem. Photobiol. A; 1998; **112**; 21-28
- ⁵⁶ Andrzejewska, E.; Hug, G. L.; Andrzejewski, M.; Marciniak, B.; "*Trithianes as Coinitiators in Benzophenone-Induced Photopolymerizations*“ Macromolecules; 1999; **32**; 7; 2173 - 2179
- ⁵⁷ Eaton, D. F.; Adv. Photochem. 1986, 13, 427
- ⁵⁸ Miller, L. J.; Margerum, J. D.; Rust, J. B.; Brault, R. G.; Lackner A. M.; "*Photopolymerization Studies. III. Thermal Sensitization and Desensitization Effects*“ Macromolecules; 1974, **7**, 179-187
- ⁵⁹ Blackwell, G. B.; Huang, C. T. "*Dental cements and bone adhesives.*“ Eur. Pat. Appl.; EP 183027; 1986
- ⁶⁰ Wada, T.; Ikemura, K.; Kouro, Y.; Kimoto, K.; Shinno, K. "*Dental adhesive compositions.*“ Eur. Pat. Appl. EP 1066813; 2001
- ⁶¹ Schaefer, R.; "*Photopolymerization of vinyl compounds and photopolymerizable materials.*“ US 4576976; 1986
- ⁶² Finger, W.; „*Dental adhesive*“ Ger. Offen. DE 19701599; 1998
- ⁶³ Oxman, J. D.; Jacobs, D. W. "*Ternary photoinitiator system for curing of epoxy/polyol dental adhesive resins.*“ PCT Int. Appl.; WO 9847047; 1998
- ⁶⁴ Oxman, J.D.; Ubel, F. A., "*One-part visible light-curable dentin enamel adhesive*“ Eur. Pat. Appl. EP 237233; 1987
- ⁶⁵ Zeng, W.; Shimozono, A.; Banba, T.; "*Adhesive composition for dental or surgical treatment.*“ Eur. Pat. Appl.; EP 835646; 1998
- ⁶⁶ Nakabayashi, N.; "*Resin reinforcement of dentin by infiltration of monomers into the dentin at the adhesive interface*“ Shika Zairyo, Kikai; 1982, 1(1),78-81.

-
- ⁶⁷ T. Nikaid, J Jp. Dent. Mater;1989; 8, 862-876
- ⁶⁸ Heller, V.; Heinzig, S.; Mueller, C.; Timpe, H. J.; Papendieck, B.; Mueller, U.; „Initiator system for photopolymerizable materials“ Ger. Offen. DE 3701333; 1987
- ⁶⁹ Zimmermann, M.; “Composition that hardens with visible light and use thereof.” PCT Int. Appl. WO 2001012679; 2001
- ⁷⁰ Research Disclosure No. 31054; Feb 1990; (Ciba-Geigy Ltd.)
- ⁷¹ Maruyama, K.; “Photocurable antistatic coating materials and moldings coated with them.” Jpn. Kokai Tokkyo Koho; JP 07041698;
- ⁷² Finter, J.; Riediker, M.; Rohde, O.; Rotzinger, B. “Photosensitive systems for microlithography based on organometallic photoinitiators.” Makromolekulare Chemie, Macromolecular Symposia; 1989, 24 (Eur. Symp. Polym. Mater., 1987, Pt. 3), 177-187.
- ⁷³ Whitten, D.; Venz, S.; “Titanate initiators for light-cured polymer compositions for dental restoration.” Eur. Pat. Appl.; EP 334338; 1989
- ⁷⁴ Engelbrecht, J.; Groeger, G.; Ziegler, W.; „Photoinitiator systems with titanocene derivative-aryliodonium salt mixtures, polymers therefrom and their use.“ Ger. Offen.; DE 19961355; 2001
- ⁷⁵ Dohd, T.; Watanabe, B.; „Photopolymerizable compositions.“ Eur. Pat. Appl. EP 497552; 1992
- ⁷⁶ Takeshi, S; Masataka, H.; Hideki, K; „Photocurable reparative material for dental use“ PCT Int- Appl. WO 2002005752; 2002
- ⁷⁷ Masataka, H; Kazama, H; „Phtotocurable dental materials“ Jpn. Kokai Tokkyo Koho; JP 2000053519; 2000
- ⁷⁸ Oxman, J. D.; Craig, B. D.; Kalgutkar, R. S. ; Peuker, M. ; Bissinger, P ; „Process for forming dental materials and devices“ PCT Int. Appl.; WO 2004002361; 2004
- ⁷⁹ Guggenberger R.; Lechner G.; Weinmann W.; „Bisacylphosphine oxides as photoinitiators in dental materials“ Polymer Preprints; 1997 (Amer. Chem. Soc., Division of Polymer Chemistry); **38**; 2; 105
- ⁸⁰ Leppard D. J.; James T. L.; Hock N.; Kohler M.; Salathe R.; „Molecular Complexes as photoinitiators“ Eur. Patt. Appl.; EP 826692; 1998

-
- ⁸¹ Jochum P.; Gasser O.; Wanek E.; Guggenberger R.; Ellrich K.; „*Dental mass photopolymerisable with visible light*“ Ger. Offen.; DE 88-3837569 19881104; 1990
- ⁸² Schmitt W.; Jochom P.; Ellrich K.; „*Dental mass cured in two steps*“ Ger. Offen.; DE 3801511 A1 19890727; 1989
- ⁸³ Venz S.; „*Phosphonate initiators for curable dental composites*“ Eur. Pat. Appl.; EP 336417; 1989
- ⁸⁴ Lynch, D. C.; Eastman Kodak Company, New York 14650 (US); “*High speed photopolymeric materials and method of making using the same*” EP 1191394
- ⁸⁵ Krongauz, V. V.; Chawla, C. P.; „*Revisiting aromatic thiols effects on radical photopolymerisation*” Polymer; 2003; 44; 3871-3876
- ⁸⁶ Andrzejewska, E.; Andrzejewski, M.; Socha, E.; Zych-Tomkowiak, D.; “*Effect of polyacid aqueous solutions on photocuring of polymerizable components of resin-modified glass ionomer cements*” Dental Materials; 2003; 19; 501-509
- ⁸⁷ Pramanick, D.; Chatterjee, A. K.; „*Thiourea as transfer agent in the radical polymerization of methyl methacrylate in aqueous solution at 42°C*“ European Polymer Journal; 1980; 16; 9; 895-899
- ⁸⁸ Yamaoka, T.; Zhang, Y-C.; Koseki, K. “*N-Phenylglycine-(thio)xanthene dye photoinitiating system and application to photopolymer for visible laser exposure.*“ J Appl Polym Sci 1989, **38**, 1271-1285.
- ⁸⁹ Markiewitz, K. H.; Restaino, A. J.; (ICI United States, Inc., USA) “*Free radical polymerization employing substituted amino acetic acid derivatives.*“ Ger. Offen.; DE 2715328; 1977
- ⁹⁰ Linden, L. A.; “*Hybrid photoinitiators based on camphorquinone and co-initiators containing amine groups for curing of dental restorative resins with visible light and laser irradiation*” Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications; 1997; **26**; 2; 91-97
- ⁹¹ Tien, N. B.; BUU-Hoi, N. P.; Xuong N. D.; „*Tuberculostatic N-Arylglycines and Derivatives*“ J. Org. Chem.; 1958; 23; 186-188
- ⁹² Hawle, K.; Srivastava, S. K.; “*Synthesis of some New Pharmacophores derived from Imidazole and Benzimidazole*” J. Ind. Chem. Soc.; 1995; **72**; 55-61

- ⁹³ Jain, J.; Srivastava, S. K.; "Synthesis of Novel N-Substituted Phenothiazines and Piperazines as Potential Biologically Active Agents" J. Ind. Chem. Soc.; 1994; 71 691-692
- ⁹⁴ Chow, T. J.; Chung-Wen Ko, R. L.; Tao, Y.-T.; „Photo and electroluminescence of 2-anillo-5-phenylpenta-2,4-dienitrile derivatives" J. Mater. Chem.; 2002; 12; 42-46
- ⁹⁵ Bischoff, C. A.; Mintz, N.; „Über die Derivate der α -Amidonormalbuttersäure" Chem. Ber.; 1892; **25**; 2324
- ⁹⁶ Köhler, M.; Ohngemach, J. Proc. Radtech'88, New Orleans, LA, April 1988, 150-156
- ⁹⁷ Green, W.A.; Timms, A.T.; "Water-soluble photoinitiators." Radiat. Curing Polym Sci Technol 1993, 2, 375-434
- ⁹⁸ Ellrich, K.; Herzig, C.; „Bisacylphosphinoxide, ihre Herstellung und Verwendung" ESPE Fabrik pharmaceutischer Präparate GmbH, 8031 Seefeld DE; DE 3443221; 1986
- ⁹⁹ Leppard, D. G.; Köhler, M., Valet, A.; Ciba Speciality Chemicals Holding INC. CH-4057 Basel; "(Akyphenyl)dibenzoylphosphine oxides for use as photoinitiators." Ger. Offen.; DE 19708294; 1997
- ¹⁰⁰ Leppard, D. G.; Eichenberger, E.; Kaeser, R.; Hug, G.; Schwendimann, U.; Ciba Speciality Chemicals Holding INC. CH-4057 Basel; „Process for Preparing Acylphosphines and Derivatives" PCT Int. Appl.; WO 0032612; 2000
- ¹⁰¹ Safikur, R. M.; Madhumita, M. M.; Mrinal M, M.; Sukumar, M.; "New conducting polymers. 1. Synthesis of a polymer containing phosphorus in the Backbone"; Journal of Polymer Materials; 1989; **6**, 2;
- ¹⁰² Bloomfield, P. R.; Parvin, K.; "Direct preparation of phenylphosphinedilithium" Chemistry & Industry; 1959; 541-542
- ¹⁰³ Leino, R.; Luttikhedde, H. J. G.; Langstedt, L.; Penninkangas, A.; "Indenyl esters as potential electronically modified cyclopentadienyl ligands for transition metal complexes" Tetrahedron Lett. 2002, **43**, 23, 4149-4151
- ¹⁰⁴ Ganster, B.; "Hydrophile Photoinitiatoren für Dentalformulierungen" Diplomarbeit; TU-Wien, Institut für angewandte Synthesechemie; 2005

-
- ¹⁰⁵ Yamazaki, O.; Togo, H.; Nogami, G.; Yokoyama, M.; „*Novel Water-Soluble Organosilane Compounds as a Radical Reducing Agent in Aqueous Media*“ Bull. Chem. Soc. Jpn.; 1997; **70**; 2519-2523
- ¹⁰⁶ Stewart, F. H. C.; „*3-(Chloromethyl)-2,4,6-trimethylbenzoic acid*“ Organic Preparations and Procedures International; 1981; **13**; 2; 116-118
- ¹⁰⁷ Sulzenbacher, M.; Bergmann, E.; „*Dialkyl Ethers of Ethyleneglycol and Diethyleneglycol*“ J. Amer. Chem. Soc.; 1950; **72**; 2795
- ¹⁰⁸ Miles, J. A.; Beeny, M. T.; Ratts, K. W. “*General route to methoxy-substituted arylphosphonous dichlorides via mild Lewis acid catalysts*” J. Org. Chem.; 1975; 40, 3, 343-347
- ¹⁰⁹ Whitesides, G. M.; Eisenhut, M.; Bunting, W. M.; “*Pseudorotation in arylbis(4,4'-dimethyl-2,2'-biphenylene)phosphoranes.*” J. Amer. Chem. Soc. 1974, **96**, 17, 5398-5407
- ¹¹⁰ Simeon, F.; Jaffres, P-A.; Villemin, D.;” *A direct and new convenient oxidation: synthesis of substituted arylphosphonates from aromatics*” Tetrahedron; 1998, **54**, 10111-10118.
- ¹¹¹ Tavs, P. “*Reaction of aryl halides with trialkyl phosphites or dialkyl phenylphosphonites to aromatic phosphonates or phosphinates by nickel salt catalyzed arylation.*” Chem. Ber.; 1970, **103**, 2428-2436.
- ¹¹² Yan, Y.-Y.; RajanBabu, T. V.; “*Highly Flexible Synthetic Routes to Functionalized Phospholanes from Carbohydrates*” J. Org. Chem.; 2000; **65**; 900-906;
- ¹¹³ Colley, C. S.; Grills, D. C.; Besley, N. A.; Jockusch, S.; Matousek, P; Parker, A. W.; Towrie, M.; Turro, N. J.; Gill, P. M. W.; George M. W.; “*Probing the Reactivity of Photoinitiators for Free Radical Polymerization: Time-Resolved Infrared Spectroscopic Study of Benzoyl Radicals*” J. Am. Chem. Soc.; 2002, **124**, 50; 14952-14968.
- ¹¹⁴ Stolle, R.; „*Diphenylaminoacetic acid*“ J. Prakt. Chem. 1914, **90**, 273-275.
- ¹¹⁵ Liska, R.; Seidl, B.; Verdianz, T.; Liska, A.; Schuster, M.; Zimmermann, A.; Petrak, S.; Inführ, R.; Ganster, B.; Pich, C.; Fuss, N.; „*Es war eine wirklich gute Zeit mit Euch, und mir eine Ehre.*“ J. Special. Frien.; 2005; **163**; 407.

Lebenslauf

Name: Dipl. Ing. Gerald Ullrich
Geburtsdatum: 30.05.1979
Geburtsort: Eisenstadt
Nationalität: Österreich
Wohnort: Zillingtalerstraße 9; 7035 Steinbrunn
Telefon: 0699-11691115
E-Mail: gullrich@gmx.net

Ausbildung:

1985 - 1989: Volksschule Steinbrunn
1989 - 1997: BG, BRG, BORG 7000 Eisenstadt, Kurzwiese
30. 05. 1997: Ablegung der Reifeprüfung
1997- 2002: Technische Universität Wien
Studienrichtung: Technische Chemie
Studienzweig : Organische Chemie und Technologie
18. 11. 2002: Abschluss des Studiums der Technischen Chemie mit dem akademischen Grad Dipl. Ing.
12. 2002 - Doktratsstudium der Technischen Chemie an der Technischen Universität Wien mit gleichzeitiger Tätigkeit als Wissenschaftlicher Mitarbeiter in Ausbildung

Berufserfahrung:

2001-2005: Fa. IVOCLAR-VIVADENT, Schaan Liechtenstein
Forschungstätigkeit auf dem Gebiet der Dentaltechnik an der TU Wien im Rahmen der Diplomarbeit und Dissertation

Publikationen:

Diplomarbeit:

1. G. Ullrich: "*Funktionelle Photoinitiatoren für den Einsatz in der Dentaltechnik*"; Betreuer: R. Liska; E163 Institut für Angewandte Synthesechemie, 2002.

Zeitschriftenartikel:

1. G. Ullrich, D. Herzog, R. Liska, P. Burtscher, N. Moszner: "*Photoinitiators with Functional Groups. VII. Covalently Bonded Camphorquinone-Amines*"; Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 42 (2004), S. 4948 - 4963.
2. G. Ullrich, P. Burtscher, U. Salz, N. Moszner, R. Liska: "*Phenylglycine Derivatives as Coinitiators for the Radical Photopolymerization of Acidic Aqueous Formulations*"; Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 44 (2006), S. 115 - 125.
3. R. Liska, G. Ullrich, D. Herzog, P. Burtscher, N. Moszner: "*Activated camphorquinones as photoinitiators*"; Polymer Preprints, 45 (2004), S. 69 - 70.
4. G. Ullrich, B. Ganster, U. Salz, N. Moszner, R. Liska: "*Photoinitiators with functional groups IX: Hydrophilic Bisacylphosphine oxides for acidic aqueous Formulations.*" Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, *in press*

Beiträge in Tagungsbänden:

1. B. Seidl, K. Kalinyaprak-Icten, G. Ullrich, R. Liska: "*New Cross-Conjugated Photoinitiators*"; in: "*RadTech Europe 2005 Conference Proceedings Volume II*", Rad Tech Europe Association, 2005, ISBN 3-87870-330-9, S. 399 - 406.
2. G. Ullrich, S. Jauk, R. Liska: "*How to Avoid the Back Electron Transfer in Type II Photoinitiators*"; in: "*RadTech Europe 2005 Conference Proceedings Volume II*", Rad Tech Europe Association, 2005, ISBN 3-87870-330-9, S. 407 - 414.

3. G. Ullrich, R. Liska, P. Burtscher, U. Salz, N. Moszner: "*Investigation of Phenylglycine Derivatives as Coinitiators*"; in: "*RadTech Europe 2005 Conference Proceedings Volume II*", Rad Tech Europe Association, 2005, ISBN 3-87870-330-9, S. 415 - 422.

Vorträge und Poster (mit Tagungsband-Eintrag):

1. S. Jauk, G. Ullrich, P. Burtscher, N. Moszner, R. Liska: "*New Concepts for Type II Photoinitiators*"; Vortrag: 7th Austrian Polymer Meeting, Graz, Österreich; 04.07.2005 - 06.07.2005; in: "*7th Austrian Polymer Meeting - Final Program*", (2005), S. 41.
2. R. Liska, G. Ullrich, D. Herzog, P. Burtscher, N. Moszner: "*Activated camphorquinones as photoinitiators*"; Poster: 228th ACS National Meeting, Philadelphia, USA; 22.08.2004 - 26.08.2004; in: "*228th ACS Natinal Meeting Meeting Abstract*", (2004), S. POLY-323.
3. G. Ullrich, D. Herzog, P. Burtscher, N. Moszner: "*Covalently bonded Camphorquinone - Amine Photoinitiating Systems*"; Poster: RadTech Europe 2003, Germany, Berlin; 03.11.2003 - 05.11.2003; in: "*RadTech Europe 2003 Conference Proceedings*", (2003), ISBN 3-87870-152-7; S. 1027 - 1033.
4. G. Ullrich, D. Herzog, R. Liska, H. Gruber, P. Burtscher, N. Moszner: "*Synthesis and photoactivity of new camphorquinone derivatives*"; Poster: 6. Austrian Polymer Meeting 21. International H. F. Mark-Symposium, Vienna, Austria; 15.09.2003 - 17.09.2003; in: "*6. Austrian Polymer Meeting 21. International H. F. Mark-Symposium* ", (2003), S. 131.
5. B. Seidl, K. Kalinyaprak-Icten, G. Ullrich, R. Liska: "*New Cross-Conjugated Photoinitiators*";
Poster: RadTech Europe 2005, Barcelona, Spain; 18.10.2005 - 20.10.2005
6. G. Ullrich, S. Jauk, R. Liska, P. Burtscher, N. Moszner: "*How to Avoid the Back Electron Transfer in Type II Photoinitiators*"; Poster: RadTech Europe 2005, Barcelona, Spain; 18.10.2005 - 20.10.2005.

7. G. Ullrich, R. Liska, P. Burtscher, U. Salz, N. Moszner: "*Investigation of Phenylglycine Derivatives as Coinitiators*"; Poster: RadTech Europe 2005, Barcelona, Spain; 18.10.2005 - 20.10.2005.