

DISSERTATION

KOVALENT VERBUNDENE TYP II

PHOTOINITIATOREN FÜR DIE RADIKALISCHE

PHOTOPOLYMERISATION

AUSGEFÜHRT ZUM ZWECHE DER ERLANGUNG DES AKADEMISCHEN GRADES
EINES DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
UNTER DER LEITUNG VON

AO. UNIV. PROF. DR. ROBERT LISKA

E163 - INSTITUT FÜR ANGEWANDTE SYNTHESCHEMIE
BEREICH MAKROMOLEKULARE CHEMIE

EINGEREICHT AN DER TECHNISCHEN UNIVERSITÄT WIEN
FAKULTÄT FÜR TECHNISCHE CHEMIE

VON

DI SIGRID JAUK

ROSA-JOCHMANN-RING 44/1/56

1110 WIEN

WIEN, AM 4. FEBRUAR 2008

Für die Möglichkeit, diese Arbeit am Institut für Angewandte Synthesechemie durchzuführen, bedanke ich mich bei Herrn Univ. Prof. Heinrich Gruber.

Besonderer Dank gilt meinem Betreuer Prof. Robert Liska für die Themenstellung, für die gute Betreuung, Gedankenanstöße und Hilfe und natürlich fürs flotte Korrigieren der Arbeit.

Dem Grazer CIDNPer „Dimi“ Dmytro Neshchadin danke ich für die Untersuchung meiner Proben und für die Hilfe, die dabei erhaltenen Daten richtig zu deuten.

Herzlichen Dank sage ich Prof. Simone Knaus. Als „Institutsansprechstelle“ hat sie stets ein offenes Ohr, schaukelt den Betrieb während rundherum die Wände einstürzen und kümmerte sich um ihre Mitarbeiter ebenso wie um Doppelnippel.

Meinem Laborboy Michael „Höfi“ Höfer, meinen aktuellen und ehemaligen Stockkollegen Lidija Spoljaric-Lukacic, Parichehr Esfandiari, Kadiriye Icten, Sabine Unger, Claudia Pich, Alexander Liska, Stefan Kopeinig und Markus Adelwöhrer sowie den höherstehenden Kollegen danke ich für das nette Arbeitsklima, Ratschläge, Hilfe, Kuchenspenden und die Ablenkung von der Arbeit.

Außerdem hatte ich einige Qualpraktikanten: Max Adelwöhrer, Stefan Baudis, Pari Esfandiari, Sonja Landertshamer und Katrin Fizzor. Ihnen danke ich, dass sie freiwillig zu mir gekommen sind und dass sie mir einen Teil der Arbeit abgenommen haben. Und Kati: Danke fürs Putzen!!!

Meiner Mutter danke ich für ihre Unterstützung während der gesamten Studienzeit und dass sie sich stets um Phönix, Paragon und mich kümmert...

Und natürlich geht ein großes DANKE an Markus! Mit seiner Art die Dinge leicht zu nehmen, lässt er mich nie vergessen, wie schön das Leben ist... auch wenn man voll im Keller ist!

KURZFASSUNG

Typ II Photoinitiatoren (PIs) für die radikalische Polymerisation von Acrylaten bestehen üblicherweise aus einem Chromophor (z.B. Benzophenon (BP), Benzil (BZ), Thioxanthon (TX)) und einem Coinitiator (meist tertiäres Amin). Die Initiierung der Polymerisation erfolgt, indem nach Anregung durch UV-Einstrahlung, ein Elektronentransfer vom Coinitiator zum Chromophor, gefolgt von einem Protonentransfer, stattfindet. Das resultierende Coinitiatorradikal startet im Anschluss die Polymerisation.

Auf Grund ihrer Bimolekularität zeigen die Typ II PIs in hochviskosen Monomerformulierungen und bei Viskositätserschöpfung durch fortschreitende Polymerisation eine Herabsetzung ihrer Initiierungsaktivität durch erschwerte Diffusion. Um dies zu umgehen, wurden über Methylenspacer kovalent verbundene BP-Coinitiator-Systeme hergestellt und UV-Vis-spektroskopisch untersucht. Photo-DSC-Analysen zeigten im Vergleich mit bimolekularen Typ II PIs höhere Doppelbindungsumsätze (DBC) und Polymerisationsraten (R_p).

Die zweite Einschränkung der Aktivität dieser PIs ist darauf begründet, dass parallel zum Protonentransfer, ein deaktivierender Back Elektronen Transfer (BET) stattfindet. Wird die Aminosäure N-Phenylglycin (NPG) als Coinitiator eingesetzt, so ist diese zu photoinduzierter Decarboxylierung nach dem Elektronentransfer fähig, wodurch der BET verhindert wird.

Daher wurden kovalent verknüpfte PIs aus NPG und BP, BZ bzw. TX-Chromophoren hergestellt, UV-Vis-spektroskopisch untersucht und mittels Photo-DSC mit entsprechenden Referenzsubstanzen verglichen. Dabei stellte sich die Verknüpfung aus BP und NPG über einen Methylenspacer als die effektivste heraus. Untersuchungen bezüglich der Initiierungsaktivität in unterschiedlichen PI-Konzentrationen und Monomerformulierungen und unter Stickstoff bzw. Luft wurden angestellt und zeigten dabei hervorragende Werte für den DBC und die R_p im Vergleich zu bimolekularen Referenzsystemen. In Steady-State-Photolyseexperimenten wurden Quantenausbeuten bestimmt. Ein β -phenyloger Spaltungsmechanismus konnte durch Photo-CIDNP-Experimente nachgewiesen werden.

Aufbauend auf diesen Erkenntnissen wurden Optimierungsmöglichkeiten der Photoreaktivität durch Variation der Verknüpfung und Änderung des N-Phenyl-Substituenten sowie Derivatisierung der Säurefunktionalität untersucht.

ABSTRACT

Chromophores like benzophenone (BP), benzile (BZ) and thioxanthone (TX) together with tertiary amines as coin initiators are well-known bimolecular Type II photoinitiating systems for radical polymerization of acrylate based formulations. The initiation results from an electron transfer from the coin initiator to the chromophore, followed by a proton transfer. The resulting coin initiator radical initiates the polymerization.

These bimolecular systems are limited by decreased diffusion ability that especially occurs in high viscous formulations and at higher conversions. To overcome this limitation and to keep the amine in close vicinity to the photoinitiator (PI), the coin initiator was bound (via a methylen spacer) to the chromophore. Several covalently bonded BP-amine systems have been investigated and showed a clearly better performance regarding double bond conversion and polymerization rate (R_p) compared to industrially applied bimolecular PIs.

Moreover a deactivation by back electron transfer (BET) after electron transfer from the lone pair of the amine to the excited ketone occurs preferentially in the solvent cage. By using N-phenyl glycine (NPG) as coin initiator it is possible to overcome this problem. NPG has the ability to react by spontaneous decarboxylation after electron transfer to the excited ketone and therefore BET is prevented.

Photo-DSC investigations of covalently bound BP, BZ and TX - NPG systems showed that BP is the most suitable chromophore. [(4-Benzoyl-benzyl)-phenyl-amino]-acetic acid showed twice the speed (t_{max}) compared to a related bimolecular physical reference mixture and a similar photoreactivity (t_{max}) compared to the industrially applied mixture of BP / triethanol amine in a monofunctional monomer. The R_p was even tripled compared to both reference initiators. Investigations on the influence of PI concentration, monomer formulation and oxygen were carried out. The quantum yield was determined by steady state photolysis and β -phenylogous cleavage mechanism was confirmed by photo-CIDNP.

Based on these investigations, variations on the coin initiator-BP-link and on the glycine coin initiator moiety regarding the aromatic ring as well as the acid functionality were undertaken. With the potassium salt an excellently water soluble Type II PI based on BP and NPG was found.

INHALTSVERZEICHNIS

EINLEITUNG		1	
PROBLEMSTELLUNG		18	
ALLGEMEINER TEIL		20	
EXPERIMENTELLER TEIL		69	
ZUSAMMENFASSUNG		109	
MATERIAL GERÄTE ANALYSEN		113	
ABKÜRZUNGEN		120	
LITERATURVERZEICHNIS		121	
		ALLG	EXP
		TEIL	TEIL
1	Kovalente Verknüpfung von Benzophenon und Amin-Coinitiator	20	69
1.1	Synthese	20	69
1.1.1	Precursor 3- bzw. 4-(Brommethyl)-benzophenon (9) und (10)	20	69
1.1.2	Kupplungsreaktionen zu 1 - 5	21	70
1.1.2.1	<i>(3-Diethylaminomethylphenyl)-phenylmethanon (1), {4-[Methylphenylamino]-methyl}-phenyl}-phenylmethanon (2) und 4-{{(2-Hydroxyethyl)-phenylamino}-methyl}phenyl}- phenylmethanon (3)</i>		70
1.1.2.2	<i>Phenyl-(4-phenylsulfanylmethylphenyl)-methanon (4) und {4- [({2-[4-Benzoylbenzyl)-phenylamino]-ethyl}-phenyl-amino)- methyl}-phenyl}-phenylmethanon (5)</i>		73
1.2	Prüfung der PIs	22	
1.2.1	UV-Vis-Spektroskopie	23	
1.2.2	Photo-DSC-Messungen	24	

2	Kovalent verbundene Pls mit N-Phenylglycin-Coinitiator	26	74
2.1	Synthese	26	74
2.1.1	Precursor 11, 14 und 17	26	74
2.1.1.1	<i>N-Phenylglycinethylester (11)</i>	26	74
2.1.1.2	<i>Benzilprecursor 14</i>	26	75
2.1.1.2.1	1-(4-Methylphenyl)-2-phenylethanon (12)		75
2.1.1.2.2	4-Methylbenzil (13)		76
2.1.1.2.3	4-(Brommethyl)-benzil (14)		77
2.1.1.3	<i>Thioxanthonprecursor 17</i>	27	78
2.1.1.3.1	2-Carboxy-4'-methyldiphenylsulfid (15)		78
2.1.1.3.2	2-Methylthioxanthon (16)		79
2.1.1.3.3	2-(Brommethyl)-thioxanthon (17)		80
2.1.2	Kupplungsreaktion und Verseifung zu 6 - 8	28	81
2.1.2.1	<i>[(4-Benzoyl-benzyl)-phenylamino]-essigsäureethylester (18), {[4-(2-Oxo-2-phenyl-acetyl)-benzyl]-phenylamino}-essigsäureethyl-ester (19) und [(9-Oxo-9H-thioxanthen-2-ylmethyl)-phenyl-amino]-essigsäureethylester (20)</i>		81
2.1.2.2	<i>[(4-Benzoylbenzyl)-phenylamino]-essigsäure (6), {[4-(2-Oxo-2-phenylacetyl)-benzyl]-phenylamino}-essigsäure (7) und [(9-Oxo-9H-thioxanthen-2-ylmethyl)-phenylamino]-essigsäure (8)</i>		83
2.1.3	Referenzsubstanzen 22 und 23	29	85
2.1.3.1	Glycin-Referenz 22	29	85
2.1.3.1.1	N-Methyl-N-phenylaminoacetonitril (21)		85
2.1.3.1.2	N-Methyl-N-phenylglycin (22)		86
2.1.3.2	<i>N-Methyl-N-phenylglycinethylester (23)</i>	29	87
2.2	Prüfung der Pls	30	
2.2.1	UV-Vis-Spektroskopie	30	
2.2.2	Photo-DSC-Messungen	33	
2.2.2.1	<i>Vergleich von 6–8 mit Referenzsubstanzen</i>	33	
2.2.2.2	<i>Konzentrationsabhängigkeit der Photoinitiierungsaktivität</i>	37	
2.2.2.3	<i>Photoinitiierungsaktivität unter Stickstoff und Luft</i>	39	
2.2.2.4	<i>Photoinitiierungsreaktivität in multifunktionellen Systemen</i>	40	

2.2.3	Analyse der Photoprodukte	42	
2.2.3.1	<i>Synthese der nicht polymerisierbaren Modellverbindung t-BAM</i>	43	88
2.2.3.1.1	3,3-Dimethyl-2-oxobutansäure (24)		88
2.2.3.1.2	3,3-Dimethyl-2-oxobutansäuremethylester (25)		89
2.2.3.1.3	3,3-Dimethyl-2-oxobutansäuremethylester (t-BAM)		89
2.2.3.2	<i>Steady State Photolyse</i>	44	
2.2.3.3	<i>Photo-CIDNP</i>	46	
2.2.4	Bestimmung der Quantenausbeute	48	
2.2.4.1	<i>Synthese und Untersuchung der Referenz Phenyl-(4-phenylsulfanylmethylphenyl)-methanon (26)</i>	48	91
2.2.4.2	<i>Bestimmung von I_0 mittels Chemischer Actinometrie</i>	50	
2.2.4.3	<i>Bestimmung von Φ_z</i>	52	
3	Modifizierte Benzophenon-Glycin-Systeme	54	92
3.1	Synthese	55	92
3.1.1	Variation der Verknüpfung	55	92
3.1.1.1	<i>Acridonderivate 27 und 28</i>	55	92
3.1.1.1.1	Aliphatisch substituierter Acridon-Precursor 37		92
3.1.1.1.1.1	<i>2-(4-Tetradecylphenylamino)-benzoesäure (36)</i>		92
3.1.1.1.1.2	<i>2-Tetradecyl-10H-acridin-9-one (37)</i>		93
3.1.1.1.2	Kupplungsreaktion und Verseifung zu 27 und 28		94
3.1.1.1.2.1	<i>(9-Oxo-9H-acridin-10-yl)-essigsäureethylester (38) und (9-Oxo-2-tetradecyl-9H-acridin-10-yl)-essigsäure-ethylester (39)</i>		94
3.1.1.1.2.2	<i>(9-Oxo-9H-acridin-10-yl)-essigsäure (27) und (9-Oxo-2-tetradecyl-9H-acridin-10-yl)essigsäure (28)</i>		96
3.1.1.2	<i>4-Aminobenzophenonderivat 29</i>	56	97
3.1.1.2.1	<i>(4-Benzoylphenylamino)-essigsäureethylester (40)</i>		97
3.1.1.2.2	<i>(4-Benzoylphenylamino)-essigsäure (29)</i>		99
3.1.1.3	<i>Meta-substituiertes BP-Derivat 30</i>	57	99
3.1.1.3.1	<i>[(3-Benzoylbenzyl)-phenylamino]-essigsäureethylester (41)</i>		99
3.1.1.3.2	<i>[(3-Benzoylbenzyl)-phenylamino]-essigsäure (30)</i>		100

3.1.2	Variation des Glycin-Substituenten	58	101
3.1.2.1	<i>N</i> -Methylglycinderivat 31	58	101
3.1.2.1.1	[(4-Benzoylbenzyl)-methylamino]-essigsäuremethylester (42)		101
3.1.2.1.2	[(4-Benzoylbenzyl)-methylamino]-essigsäure (31)		102
3.1.2.2	Acetophenonderivat 32	58	103
3.1.2.2.1	(4-Acetylphenylamino)-essigsäureethylester (43)		103
3.1.2.2.2	[(4-Acetylphenyl)-(4-benzoylbenzyl)-amino]- essigsäureethylester (44)		104
3.1.2.2.3	Synthese von [(4-Acetylphenyl)-(4-benzoylbenzyl)-amino]- essigsäure (32)		105
3.1.3	N-Phenylglycinsalze	59	106
3.1.3.1	<i>K</i> -, <i>Na</i> - und <i>Tetrabutylammonium</i> -Salze von [(4- Benzoylbenzyl)-phenylamino]-essigsäure (33, 34, 35)		106
3.2	Prüfung der Pls	60	
3.2.1	UV-Vis-Spektroskopie	60	
3.2.2	Photo-DSC-Messungen	62	

EINLEITUNG

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

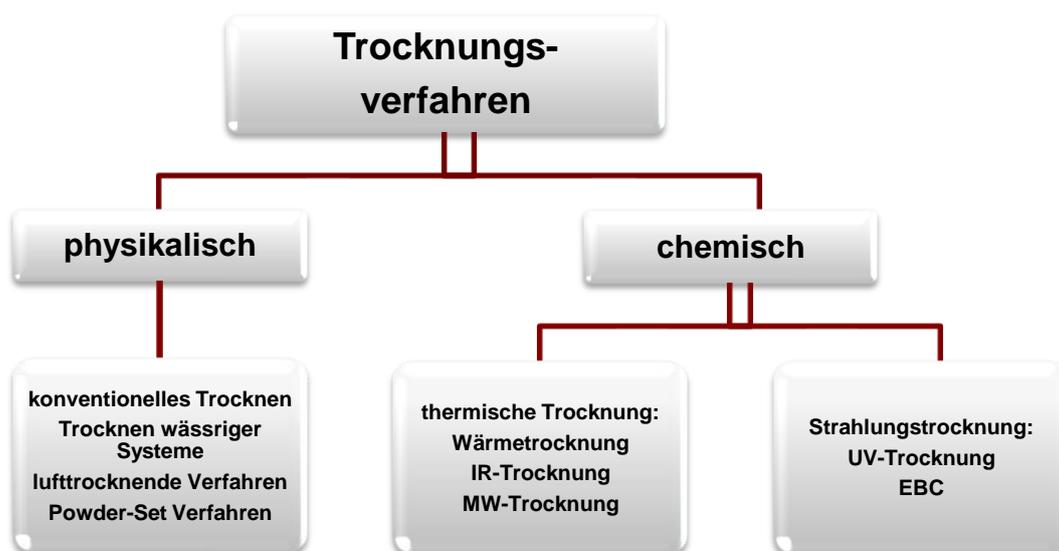


Abbildung 1: Verfahren zur Oberflächenbeschichtung

Bei den physikalischen Trocknungsverfahren sind heute aus Gründen der Umweltfreundlichkeit und Einsparung von Rohstoffen nur mehr das Powder-Set Verfahren und das Trocknen wässriger Systeme von Bedeutung. Althergebrachte Verfahren wie die konventionelle Trocknung durch einfaches Abdampfen des Lösungsmittels^[1] müssen aus Gründen der Umweltbelastung, Rohstoff- und Energieeinsparung anderen physikalischen und chemischen Trocknungsmethoden

weichen. Der positive Beitrag zur Energiebilanz bei der physikalischen Trocknung ist jedoch mit verringertem Produktionsdurchsatz verbunden.

Unter "chemischer Trocknung" versteht man die, durch einen Initiator ausgelöste, Polymerisationsreaktion einer Harzformulierung, welche aus multifunktionellen niedermolekularen und oligomeren Verbindungen mit polymerisationsfähigen Gruppen besteht. Hierzu gehören die oxidative Trocknung (z.B. peroxidkatalysiert) sowie die thermisch- und strahlungsinduzierte Härtung von polymerisationsfähigen Beschichtungen.^[2]

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

Die großen Vorteile der UV-Technologie liegen im geringen Energie- und Platzaufwand, dem lösungsmittelfreien Arbeiten, der hohen Produktivität durch extrem hohe Härtungsgeschwindigkeiten, ausgezeichneten Härtungstiefen^[6] und der verbesserten Lösungsmittelbeständigkeit der Lackoberfläche bzw. den verbesserten mechanischen Eigenschaften des Films.

Diese Vorteile entschieden in der Praxis für den vermehrten Einsatz der UV-Technologie, trotz beträchtlicher Investitionskosten für UV-Anlagen (Quecksilber-Mitteldruck- und Hochdrucklampen), Abschirmvorrichtungen für den Schutz von Augen und Haut und Absaugvorrichtungen für das gebildete Ozon.^[7]

Folgende Auflistung^[8] gibt einen eindrucksvollen Einblick, in welchen Bereichen sich die UV-Technologie etablieren konnte:



Dekorative Schichten

- Bucheinbände, Plakate, Schallplattenhüllen, Strukturierte Dekorbeschichtungen auf PVC-Fußböden, Holz- und Folienlacke, Leder- und Textilbeschichtungen, Künstliche Fingernägel



Schutzschichten

- Kratzschutzbeschichtungen für Polycarbonatfolien und Kunststofflinsen, Hitzebeständige Lacke, Korrosionsschutz, Rückseitenbeschichtungen von Spiegeln, Elektrophoretische Metallacke, Wetter- und Lichtschutzlacke, Schutzlacke für Farbfotos



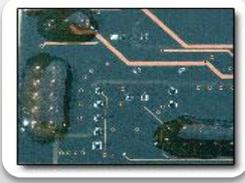
Drucktechnik

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



Optik

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



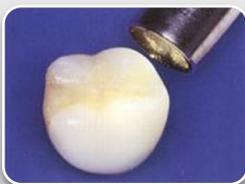
Elektronik

- Haftschichten, Ätzresists, Lötstopplacke für Leiterplatten, Lötacke, Isolierlacke, Einbettmassen, Schutzschichten für Mikroschaltkreise und Fotomasken



Haft- und Trennschichten, Bindemittel

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



Verschiedenes

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

UV-Härtende Lackformulierungen sind "maßgeschneiderte" Systeme, die je nach Anwendungsfall aus folgenden Komponenten bestehen:^[7]

- **Reaktive Oligomere und Polymere**
 ungesättigte Polyester, acryloylierte Polyester, Polyether, Epoxydharze, und Polyurethane

- **Reaktive Verdünner**
 Mono- und Multifunktionelle (Meth)acrylsäureester und Vinylmonomere
 Styrol

- **UV-aktive Verbindungen**
 Photoinitiatoren
 Sensibilisatoren

- **Additive**
 Stabilisatoren, Inhibitoren, Füllstoffe, Weichmacher, Antioxidantien,
 Verlaufshilfsmittel, Netzmittel, Mattierungsmittel, Thixotropierungsmittel,
 Pigmente

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

Für die Einstellung der gewünschten Viskosität und auch als Vernetzer dienen die so genannten reaktiven Verdünner. Sie beeinflussen zusätzlich Vernetzungsgrad, Flexibilität und Elastizität des ausgehärteten Films.^[7,9] Einige gängige Vertreter sind 1,4-Butandioldiacrylat (BDDA), 1,6-Hexandioldiacrylat (HDDA), Trimethylolpropan-triacrylat (TMPTA) und Pentaerythrittri- und tetraacrylat.

Als Additive werden Substanzen zugesetzt, die auch bei konventionellen, physikalisch trocknenden Beschichtungen verwendet werden. Auch Pigmente

werden gegebenenfalls zugesetzt, doch müssen ihre Absorptionsmaxima so gewählt werden, dass sie nicht mit jenen des Photoinitiators zusammenfallen, um so beiden Komponenten ein ausreichendes Maß an absorbierbarem Licht zur Verfügung zu stellen, da ansonsten sowohl Härtung als auch Farbgebung beeinträchtigt werden.

Der Photoinitiator, die Schlüsselverbindung solcher Formulierungen, wandelt die aufgenommene Strahlungsenergie in chemische Energie um und löst durch Radikalbildung die Polymerisation aus.

Die Anforderungen, die an ihn gestellt werden, sind vielfältig:^[10]

- Eine Kompatibilität mit dem copolymerisierbaren System wird vorausgesetzt;
- Er muss im Dunkeln und bei der Lagerung stabil sein;
- Er darf keine negativen Effekte auf die Eigenschaften des entstandenen Polymers haben;
- Seine Initiierungseffizienz muss hoch sein;
- Er muss kostengünstig sein;

Der Polymerisationsprozess läuft in 3 Stufen ab:^[7]

- 1) Bildung des chemisch reaktiven angeregten Zustandes des Initiatormoleküls durch direkte Lichtabsorption bzw. durch Energieübertragung von einem photochemisch angeregten Photosensibilisator^[11]
- 2) Bildung der Startradikale aus dem angeregten Zustand entweder durch
 - Photofragmentierung infolge α - oder β -Spaltung^[12,13]
 - Wasserstoffabstraktion von einem Wasserstoffdonator^[14,15]
 - oder Elektronentransfer mit nachfolgendem Protonentransfer^[16]
- 3) Kettenstart durch Reaktion der Startradikale mit reaktiven Monomeren und Oligomeren^[17,18]

Durch Einwirkung von UV-Strahlung kommt es in den Molekülen zu Anregungsvorgängen. Der Photoinitiator kann entweder direkt die Energie durch Lichtabsorption aufnehmen, oder von einem photochemisch angeregten Photosensibilisator übernehmen (Triplet-Triplet-Transfer). Um ausreichend Energie aufnehmen zu können, müssen die Hauptemissionsbanden der UV-Lampe möglichst gut mit den Absorptionsbanden des Initiators (bzw. Sensibilisators) übereinstimmen. Für die Absorption von Licht benötigt der Photoinitiator chromophore Gruppen (Tabelle 1), meist Mehrfachbindungssysteme mit C=O-Doppelbindungen, die Elektronenübergänge von $\pi-\pi^*$ oder $n-\pi^*$ ermöglichen.^[10]

Tabelle 1: Absorption chromophorer Gruppen

Chromophore Gruppen	λ_{\max} [nm]	λ_{\max} [nm]
	$\pi-\pi^*$	$n-\pi^*$
C=C	170	-
C=O	166	280
C=N	190	300
N=N	-	350
C=S	-	500

Im ersten Schritt geht das im Singulett-Grundzustand (S_0) befindliche Elektron durch Absorption von Strahlung ($h\nu$) in den angeregten Singulettzustand (S_1^*) über.^[19] Dieser kurzlebige Zustand ($<10^{-8}$ s) kann kaum photochemische Reaktionen initiieren. Er kann seine Energie wieder durch Fluoreszenz oder durch strahlungslose Desaktivierung abgeben. Durch "inter system crossing" (ISC) kann der entscheidende Übergang in einen angeregten Triplettzustand (T_1^*) erfolgen (Abbildung 2), von wo das Molekül zu T_1 relaxiert.

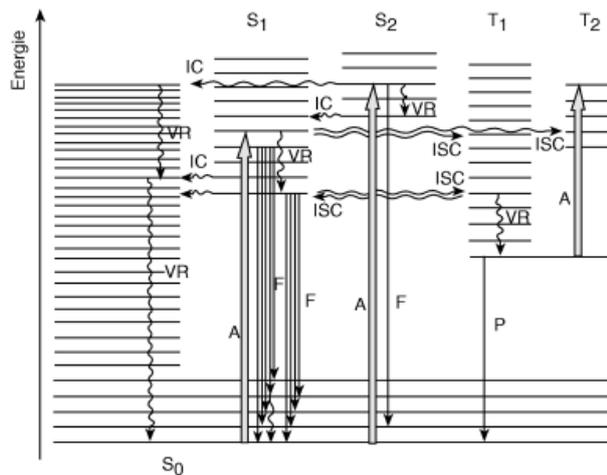


Abbildung 2: Vereinfachtes Jablonski-Diagramm:

A: Absorption, Anregung

F: Fluoreszenz

P: Phosphoreszenz

VR: Vibrationsrelaxation (strahlungslose Desaktivierung)

IC: innere Umwandlung (internal conversion)

ISC: Interkombinationsübergänge (intersystem crossing)

In den Tripletzuständen, die auch durch eine entscheidend längere Lebensdauer gekennzeichnet sind (ca. 10^{-6} s), besitzen die Elektronenpaare gleichgerichteten Spin, wodurch das Molekül Eigenschaften eines Biradikals aufweist. Von diesem Tripletzustand kann Radikalbildung erfolgen, die aber in Konkurrenz zur strahlungslosen Desaktivierung, Phosphoreszenz oder bimolekularen Löschprozessen z.B. durch Sauerstoff oder bestimmte Monomere stehen können. Je langlebiger ein Tripletzustand ist, desto eher ist er für Löschprozesse zugänglich. Dies ist sowohl von Bedeutung bei der UV-Härtung in Gegenwart von Luftsauerstoff ($E_S = 96 \text{ kJ mol}^{-1}$),^[20] als auch bei der UV-Härtung von typischen ungesättigten, Styrol enthaltenden Polyesterharzen, wobei Styrol ($E_T = 258 \text{ kJ mol}^{-1}$)^[21] als Quencher des angeregten Zustandes wirken kann.

Die Bildung von Radikalen erfolgt durch Photofragmentierung. Je nach ihrer Stabilität können die Radikale weiter zerfallen, rekombinieren, Kettenabbruchs- und Übertragungsreaktionen oder aber eine Polymerisation auslösen.^[22]

Photoinitiatormoleküle enthalten mindestens eine aromatisch substituierte Carbonylgruppe,^[23] wobei man grundsätzlich mono- (Typ I) und bimolekulare (Typ II) Zerfallstypen unterscheidet. Zum Typ I zählen die so genannten α - und β -Spalter, zum Typ II die Gruppen der Wasserstoffabstraktoren und Elektronenübergangsinitiatoren.^[10,19]

Bei den α -Spaltern erfolgt direkt neben der Carbonylgruppe eine homolytische Bindungsspaltung, sodass zumeist ein Arylcarbonylradikal die Polymerisation startet. Die wichtigsten Vertreter dieser Gruppe (Abbildung 3)^[24] sind Benzoinether (I), Dialkoxyacetophenone (II), Hydroxyalkylphenone (III), Aminoketone (IV) (wobei die wichtigsten Vertreter Morpholinketone sind), Benzoylphosphinoxide (V) und Benzoyloximester (VI).

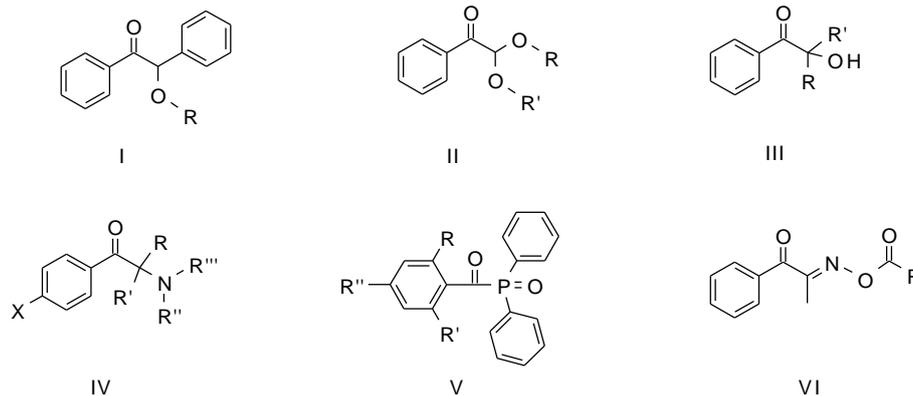


Abbildung 3: Typ I Photoinitiatoren

Voraussetzung für eine α -Spaltung ist entweder das Vorhandensein einer C-X Bindung wie bei Phosphinoxiden,^[24] oder einer aktivierten C-C Bindung z.B.: neben einem Keton. Durch die Stabilisierung des im Übergangszustand gebildeten Ionenpaares durch ein Heteroatom wie Sauerstoff oder Stickstoff am α -Kohlenstoffatom kann die Effizienz der Spaltung erhöht werden (Abbildung 4).^[24]

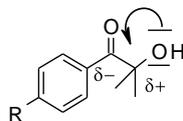


Abbildung 4: C-C Bindung in α -Spalter

Abbildung 5 zeigt das typische Zerfallsschema eines α -spaltenden Typ I Photoinitiators (z.B.: Darocur 1173[®] der Firma Ciba-Geigy: R = R' = Me, X = OH).

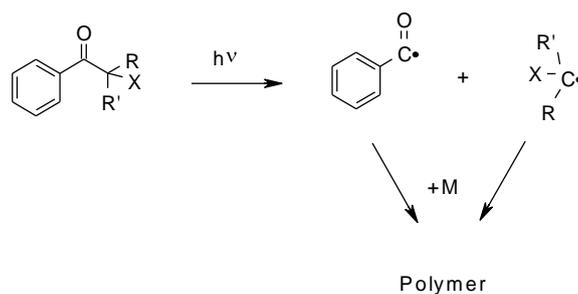


Abbildung 5: α -Spaltung eines Typ I PIs

Zu der Gruppe von β -Spaltern gehören unter anderem α -Halogenketone (z.B.: α -chlorierte Acetophenone) und Ketosulfide. Abbildung 6 zeigt den Zerfall von α -Chloracetophenon.

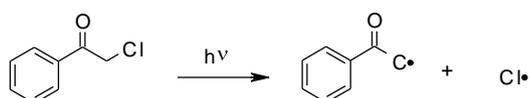


Abbildung 6: α -Chloracetophenon, Typ I PI, β -Spalter

Weiters gehören zu dieser Gruppe von β -Spaltern die so genannten "phenyloger β -Spalter", bei denen der Ort der Photofragmentierung in, durch bestimmte Gruppen - in diesem Fall: Phenyl - vergrößertem Abstand zur Carbonylfunktion, erfolgt. Abbildung 7 zeigt den Zerfall von substituiertem 4-Methylbenzophenon.

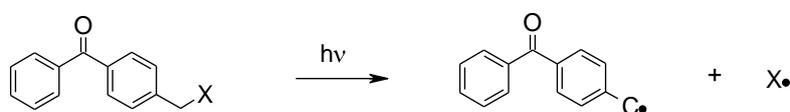


Abbildung 7: 4-Methylbenzophenon, Typ I PI, β -phenyloger-Spalter

Für diese Spaltungen ist es wesentlich, dass die Bindungsenthalpie der entsprechenden Bindung kleiner ist als die Energie des angeregten Zustands^[25] (Tabelle 2). Die ungefähre Triplett-Energie der BP-Derivate liegt bei 289 kJ mol^{-1} .

Tabelle 2: Enthalpien ($\Delta_{(C-X)}$) der BP-CH₂-X Bindungen^[25]

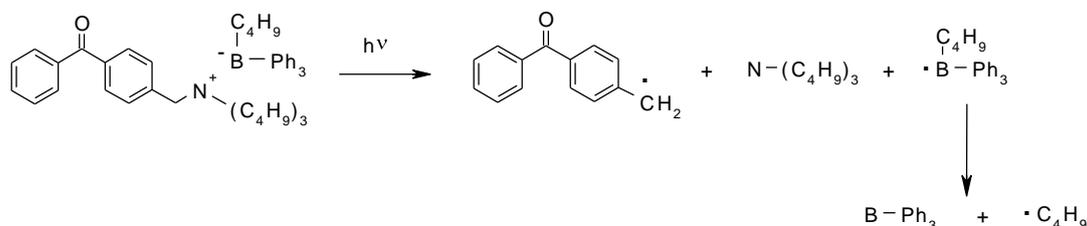
X	$\Delta_{(C-X)}$ [kJ mol ⁻¹]
Br	222
SH	255
SC ₆ H ₅	229 ^[26]
Si	234 ^[27]
Cl	275
N	292 ^[28]
OH	309

Bei 4-Hydroxymethylbenzophenon tritt daher bei herkömmlicher Bestrahlung keine photolytische C-O Spaltung auf. Eine solche konnte für Hydroxy-, -OC₆H₅ und -OCH₃ Derivate nur mittels Zweiphotonenanregung erreicht werden.^[29]

Durch diese Technik konnten auch para-Acetophenon-C-Si(CH₃)₃ Verbindungen gespalten werden.^[27] Beim analogen BP-Si-Derivat konnte diese Spaltung bereits durch herkömmliche UV-Bestrahlung erreicht werden.^[30]

Die photolytische β -phenyloge C-S-Spaltung des entsprechenden 4-Methylbenzophenon-Thiophenol-Derivats wurde von Yamaji^[30] untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass die Spaltung hierbei über den ersten angeregten Triplett-Zustand erfolgte.

β -phenyloge C-N-Spaltungen wurden ebenfalls untersucht, wobei ein boratkomplexiertes Tributylammoniumion als tertiäres Amin photolytisch abgespalten werden konnte (Abbildung 8).^[31,32]

**Abbildung 8:** β -phenyloge C-N-Spaltung

Neueste Studien belegen,^[33] dass β -phenyloge Spaltungen am BP bevorzugt an para-Substituenten - aus dem angeregten Triplettzustand heraus - auftreten.

Photoinitiatoren, die durch Wasserstoffabstraktion Radikale bilden, gehören zum Typ II, da sie bimolekular reagieren, indem Wasserstoff auf das energetisch angeregte Keton übertragen wird. Die entsprechenden Photoinitiatoren^[24] sind in Abbildung 9 dargestellt.

Weitestverbreitet sind, nicht zuletzt wegen ihrer geringen Kosten, die BP-Derivate (VII). Jedoch wurden in den letzten Jahren auch verstärkt andere Chromophore eingesetzt.^[34] Thioxanthon (TX) (VIII) wird besonders in der Vinylpolymerisation bei stark pigmentierten Harzen verwendet, bei denen TiO_2 einen Großteil des eingestrahnten UV-Lichts ausfiltert.

Anthrachinon (IX), Xanthon (X), Dibenzosuberone (XI), Acridon (XII), Benzil (XIII), Ketocoumarin (XIV) und Campherchinon (XV) sind weitere Beispiele für Chromophore. Letzteres ist durch sein Absorptionsverhalten als Initiator im sichtbaren Bereich einsetzbar.

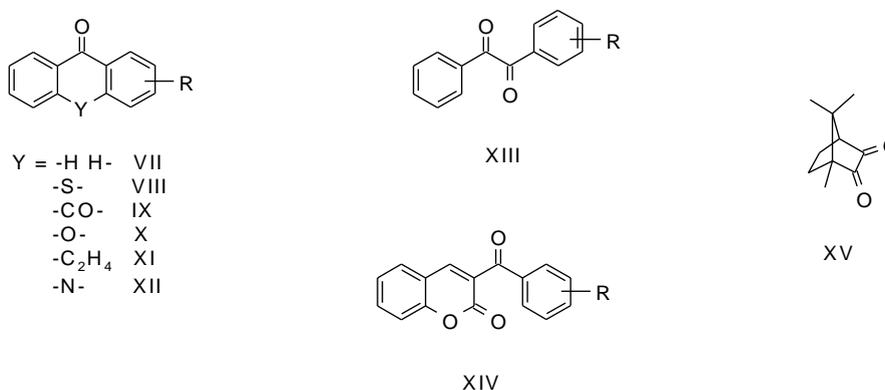


Abbildung 9: Typ II Photoinitiatoren

Wie in Abbildung 10 am Beispiel von Benzophenon dargestellt, können Alkohole und Ether als Coinitiatoren durch direkte Wasserstoffabstraktion Radikale bilden. Zu beachten ist allerdings, dass die direkte Wasserstoffabstraktion nur vom spinverbotenen $n-\pi^*$ Triplett erfolgen kann.^[35,36]

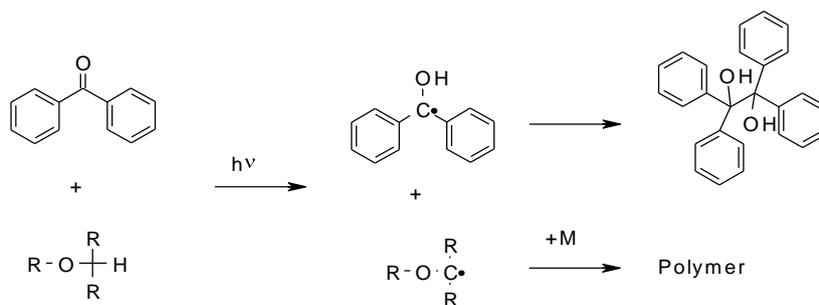


Abbildung 10: Wasserstoffübertagung durch Ether an Benzophenon

Häufig dienen als Elektronendonatoren (sekundäre oder tertiäre) Amine, oder - wegen ihres Geruchs seltener - Schwefelverbindungen, die ein Elektron unter Bildung von 2 Radikationen an den Photoinitiator abgeben können und in einem zweiten Schritt durch Protonentransfer Radikale ergeben. Abbildung 11 zeigt diesen Mechanismus anhand von Amin und Benzophenon.

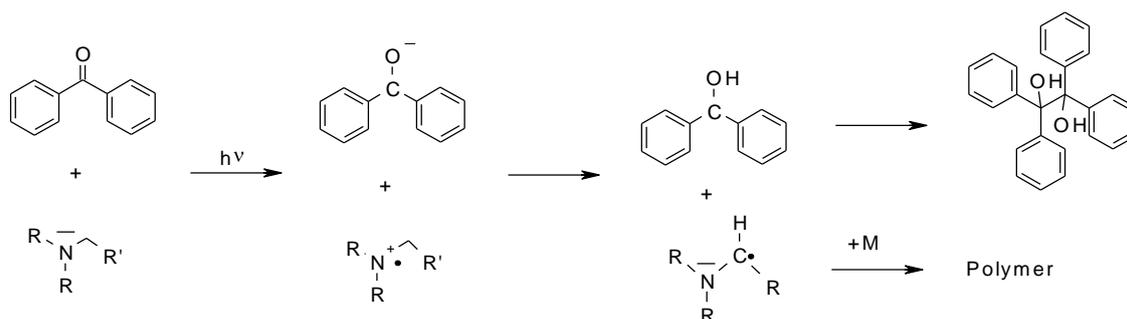


Abbildung 11: Elektronenübertragung und Protonentransfer durch tertiäre Amine auf Benzophenon

Die benzophenonsensitierte Oxidation des tertiärenamins verläuft dabei über einen Elektronentransfer vom Amin zum BP-Triplett-Zustand.^[36,37] Zuerst wird ein Ionenpaar generiert, gefolgt von einer Deprotonierung an der α -Position des Amino-Radikalkations. Dieser Elektronen/Protonentransfer kann sowohl durch Anregung des $n-\pi^*$ als auch des viel intensiveren $\pi-\pi^*$ erfolgen. Die Geschwindigkeitskonstante für den Protonen-Transfer hängt von der Gestalt des Amins ab und liegt im Bereich von 2×10^9 bis $7 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$.^[38] Alternativ kann aber auch ein Back Electron Transfer (BET) der Radikationen als Quenchreaktion auftreten,^[39] wodurch die Initiierungsreaktivität stark negativ beeinflusst wird.

Die Bildung der initiierenden Species – dem α -Aminoalkylradikal - erfolgt mit TX-Chromophor ähnlich.^[40] Auch hier kommt es bei der Ketyl-Radikal-Bildung in TX-Amin-Systemen zur Bildung eines Exciplex oder Ionenpaar-Zwischenzustands.^[41] Die Reaktivität ist nachweislich stark von der Art und Position der Substituenten am TX-Chromophor abhängig,^[42] wobei elektronenspendende Gruppen in para-Position die Lage der π - π^* und n - π^* Anregungszustände besonders beeinflussen.

Bei BZ treten zwei verschiedene, von der eingestrahlten Wellenlänge abhängige Initiierungsmechanismen auf.^[34] Bei Wellenlängen < 330 nm werden durch eine Norrish Typ I Spaltung Benzoyl-Radikale generiert, die dann Wasserstoffatome abstrahieren. Bei eingestrahlten Wellenlängen > 330 nm erfolgt die Wasserstoffabstraktion vom Amin durch den angeregten Triplett-Zustand des BZs.

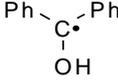
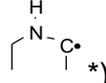
Bekanntlich löst nicht der PI selbst, sondern der Coinitiator, meist ein tertiäres Amin, die Polymerisation aus.^[43,44] Dabei beeinflussen sowohl sterische Effekte (welche bei der Rekombination der Radikale zum Tragen kommen), als auch die Radikalreaktivität gegenüber dem Monomer, sowie die Radikalbildungsrate selbst die Initiierungsaktivität.

Daher kommt den dafür eingesetzten Aminen eine besondere Bedeutung zu. Der Einfluss ihrer Struktur wurde von Valderas et al.^[45] eingehend untersucht. So zeigte sich, dass tertiäre aliphatische Amine effizientere Coinitiatoren als sekundäre wären und Hydroxyalkylamine eine bessere Performance zeigten als die entsprechenden Alkylamine. Im Fall von para-substituierten Anilin-Coinitiatoren sollten elektronenziehende Substituenten die Polymerisationsrate steigern.

Vergleicht man Photoinitiatoren vom Typ I mit denen des Typ II, so benötigen diese eine längere Lebensdauer ihres angeregten Zustands, da hierbei ein Zusammentreffen mit dem Coinitiator essentiell ist. Dies resultiert in einer geringeren Anregungsrate und langsameren Härtung.^[10]

Der dritte Schritt der Photoinitierung ist der Kettenstart durch Reaktion eines Startradikals mit reaktiven Mono- und Oligomeren. In Tabelle 3 sind die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion einiger Radikale mit typischen Monomeren angegeben.

Tabelle 3: Reaktivität verschiedener Radikale (k_{RM} [$10^7 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$])^[46]

							
Styrol	-	3.5×10^{-2}	1.2×10^{-2}	6.0	-	-	-
MMA	9.0×10^{-4}	5.4×10^{-2}	0.9×10^{-2}	6.0	18.0	-	-
Acrylnitril	4.0×10^{-4}	1.6×10^{-2}	2×10^{-2}	2.0	-	-	-
Methylacrylat	-	-	-	-	-	3.2×10^{-2}	1.3×10^{-2}

*) Werte aus ^[47]

Eine Inhibierung der radikalisch induzierten Polymerisation kann durch molekularen Sauerstoff, auf Grund seiner hohen Reaktivität gegenüber Radikalen, eintreten. (Geschwindigkeitskonstante von Reaktion von O_2 mit Kohlenstoffradikalen $> 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Dieser lagert sich an Radikale der wachsenden Polymerkette und führt zum Abbruch des Kettenwachstums.^[48,49] Außerdem kann Sauerstoff, der im biradikalischen Triplettzustand vorliegt, den angeregten Triplettzustand des Pls quenchen und die Produktion der primären Radikale unterbinden.^[10] Während die Typ I Pls äußerst kurzlebige Triplettzustände aufweisen, wirkt sich dieser Inhibierungseffekt besonders bei Einsatz von Typ II Pls und der Photopolymerisation dünner Schichten (wie bei der UV-Aushärtung wegen der geringen Eindringtiefe üblich) aus. O_2 reduziert die Polymerisationsrate, was längere Bestrahlungszeiten erforderlich macht und zu einer Verschlechterung der optischen und Oberflächeneigenschaften führt.

Zahlreiche Methoden wurden entwickelt um die O_2 -Inhibierung zu umgehen; neben der N_2 -Überschichtungsmethode werden beispielsweise Schutzschichten aus transparenten Folien und Paraffinwachsen eingesetzt.^[10]

Außerdem kann durch den Zusatz von Alkylaminen die Sauerstoffinhibierung deutlich reduziert werden (Abbildung 12).

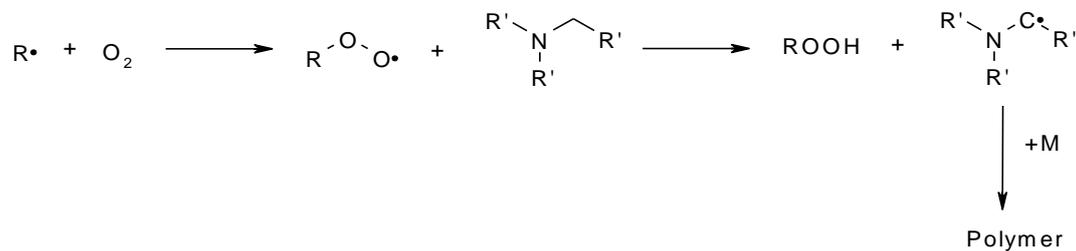


Abbildung 12: Reduktion der Sauerstoffempfindlichkeit der radikalischen Polymerisation durch Amine

Eine weitere Möglichkeit die Sauerstoffinhibierung zu unterbinden, liegt im In-situ-Aufbau von Sauerstoffbarrieren. Dazu können Substanzen eingesetzt werden, die durch photoinduzierte Zersetzung spontan diese Barrieren an der Filmoberfläche aufbauen.

Werden Glycinderivate als Amin-Coinitiatoren eingesetzt, so sind diese zu photoinduzierter Decarboxylierung fähig. Sie sind nicht toxische, nicht allergene und wahrscheinlich nicht mutagene Aminosäuren, welche gesundheitsgefährdende Amine als Coinitiatoren ersetzen könnten.^[50]

Die Radikalbildung erfolgt bei ihnen nach dem in Abbildung 13 gezeigten Mechanismus.

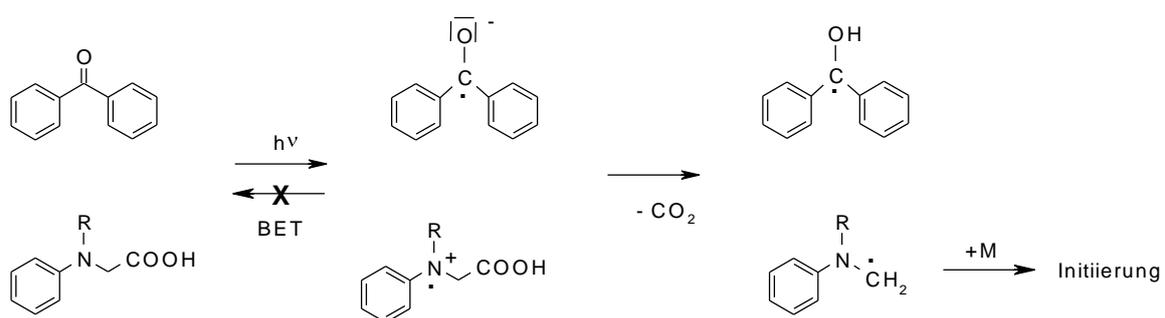


Abbildung 13: Elektronenübertragung, Protonentransfer und Decarboxylierung bei Phenylglycin-Coinitiatoren

Im ersten Schritt wird durch Elektronentransfer ein Radikalion gebildet. Diese Species ist extrem kurzlebig. Anschließend erfolgt in der Hauptreaktion die Decarboxylierung, welche zur Entstehung des α -Aminoalkylradikals führt.^[51]

Untersuchungen bewiesen, dass an N-Methylphenylglycinderivaten die photosensitierte Oxidation am tertiären Amin und nicht an der Carboxylgruppe erfolgt.^[52,53] Im Anschluss tritt die CO₂-Abspaltung auf.

Eine Steigerung der Initiierungsaktivität beruht aber nicht nur auf diesem Effekt, sondern auch darauf, dass durch die Decarboxylierung an der Carboxylgruppe^[54,55] und dem damit verbundenen Abreagieren des Amin-Radikal-Kations der BET weitgehend verhindert werden kann. Gleichzeitig entsteht das reaktive Amino-Radikal, das für die Initiierung verantwortlich ist. (Geschwindigkeits-konstanten für Decarboxylierung von α -Anilincarboxylaten in MeCN: 10⁶ bis 3.6 x 10⁷ s⁻¹) Diese Decarboxylierungsreaktion wird jedoch – sofern sie BP-sensitiert ist - in Gegenwart von Sauerstoff etwas zurückgedrängt.^[53,56] Dies beruht auf Reaktionen des Triplettzustands von Sauerstoff mit der Säure.

Die Decarboxylierung sollte auch bei Verwendung von Glycinsalzen als Coinitiator auftreten. Aus Laser Flash Photolyse Experimenten und aus Steady State Messungen ist nämlich bekannt, dass aus BP-Phenylthioessigsäure Tetrabutylammoniumsalz (PTAA AS) nach photochemischer Anregung das α -Alkylthioradikal (R-S-CH₂·) entsteht, welches effizient eine Polymerisation initiiert.^[37,57] Solche Tetrabutylammoniumsalze wurden bereits auch von verschiedenen Schwefel enthaltenden Aminosäuren hergestellt und als Coinitiatoren mit BP getestet.^[58] In einem postulierten Mechanismus wird hier von einem analogen Elektronentransfer und nachfolgender Decarboxylierung bei der Bildung des initiierenden Radikals ausgegangen.

Neben oben beschriebenen Einschränkungen ist ein großer Nachteil von Typ II Initiatoren deren Bimolekularität. Besonders in hochviskosen Lösungen bzw. bei fortschreitender Polymerisation und damit verbundener Viskositätserhöhung kommt deshalb die diffusionsbegründete Inhibierung der Initiierung in Spiel. Außerdem ist eine geringe Migrationsstabilität gegeben, welche sich besonders bei Anwendungen wie dem Bedrucken von Nahrungsmittelverpackung oder Kinderspielzeug negativ

auswirkt. Dieses Problem kann durch Verwendung von polymeren Photoinitiatoren erreicht werden, welche sowohl Chromophor als auch Amin entweder in der Kette oder als Seitenast enthalten,^[59-62] oder durch die Entwicklung von PIs mit funktionellen Gruppen, die mit dem Monomer reagieren können.

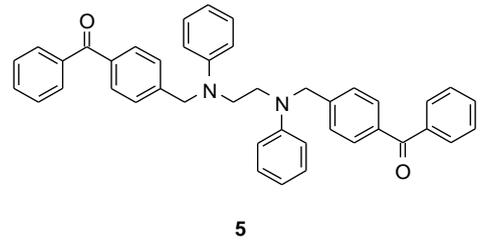
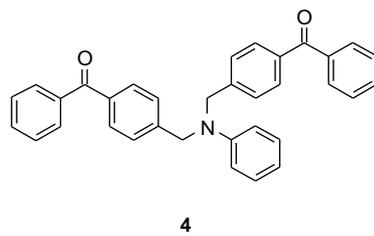
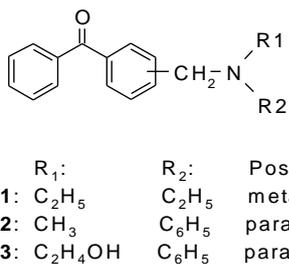
Eine andere Möglichkeit dieses Problem auszuräumen ist, den Coinitiator an den Chromophor zu binden. Der so vorliegende PI dient dann gleichzeitig als Sensitizer und Wasserstoffdonator. Durch die so erreichte Steigerung des Molekulargewichts und den Einbau als initiierende Species in die Polymerkette, kann die Migrationsfähigkeit des PIs gesenkt werden. Durch diese Verlinkung zwischen Coinitiator und Chromophor und der damit verbundenen Nähe der beiden, für die Initiierung nötigen Reaktanden, kann außerdem das Problem der diffusionsbedingten Limitierung umgangen werden.

Einfache alkylamino-substituierte Benzophenone wie das Michlersche Keton wurden bereits genauer untersucht; ebenso wie über Ethoxy- und Propoxyspacer mit BP verlinkte Amine.^[63-65] Dabei zeigte sich, dass sowohl die Spacerlänge als auch die Art der Aminsstitution (acyclisch, aliphatisch und alicyclisch) entschieden die Initiierung beeinflussen. Bei Verwendung von Heterolinkern konnte es durch die Heterosubstitution am Chromophor zu Charge-Transfer-Prozesse zwischen der Carbonylgruppe und dem freien Elektronenpaar und zu einer Verringerung der Quantenausbeute des $n-\pi^*$ Übergangs kommen; Daraus resultierte eine eingeschränkte Photoreaktivität. Eine Verlinkung über einen Methylenspacer wäre daher zu untersuchen.

PROBLEMSTELLUNG

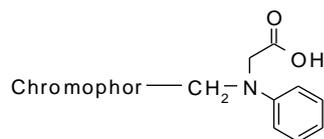
Ziel der vorliegenden Arbeit war es, neue, monomolekulare Typ II Photoinitiatoren (PIs) mit kovalent gebundenen Amin-Coinitiatoren für die radikalische Polymerisation herzustellen. Herkömmlichen Typ II PIs zeigen auf Grund ihrer Bimolekularität, besonders in hochviskosen Monomerformulierungen und bei fortschreitender Polymerisation, eine begrenzte Initiierungsaktivität.

Daher soll im ersten Teil dieser Arbeit die Möglichkeit einer kovalenten Verknüpfung von BP-Chromophor und Amin-Coinitiator untersucht werden. Die Initiierungsaktivität der kovalent verbundenen PIs **1 - 5** soll mit aktuell industriell eingesetzten Typ II PIs verglichen werden.



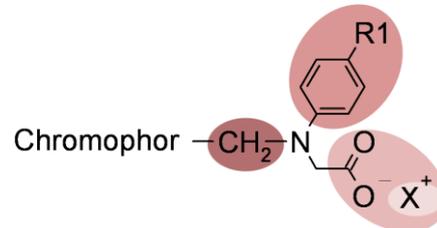
Eine weitere Beeinträchtigung der Photoinitiatorreaktivität von Typ II PIs resultiert aus dem Back-Elektronen-Transfer. Dieser kann jedoch durch Verwendung von Glycin als Coinitiator, durch dessen Decarboxylierungsfähigkeit, verhindert werden.

Im zweiten Teil dieser Arbeit soll daher Phenylglycin kovalent mit unterschiedlichen Chromophoren (Benzophenon, Benzil, Thioxanthon) verbunden werden.



Chromophor: **6** Benzophenon
7 Benzil
8 Thioxanthon

Im letzten Teil dieser Arbeit soll darauf aufbauend, das geeignetste PI-System durch selektive Variation seiner strukturellen Elemente optimiert werden.



Dazu soll

- die kovalente Verknüpfung zwischen Coinitiator und Chromophor im Hinblick auf Spacer und Position untersucht werden;
- anhand von Modifikationen der Phenylstruktur am Glycin, der für hohe Initiierungsaktivität bestgeeignete N-Substituent ermittelt werden;
- durch Herstellung von Glycin-Salzen ein hochreaktiver wasserlöslicher PI synthetisiert werden;

Die Beurteilung der Photoinitiatoren soll über ihr Absorptionsspektrum (UV-Vis-Spektroskopie) und ihre Photoreaktivität (Photo-DSC und Steady State Photolyse Versuche) erfolgen.

ALLGEMEINER TEIL

1 Kovalente Verknüpfung von Benzophenon und Amin-Coinitiator

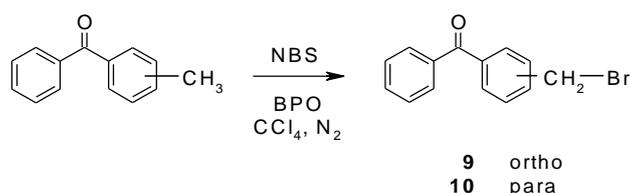
Chromophore, wie Benzophenon (BP), Benzil (BZ) und Thioxanthon (TX) werden in Kombination mit Aminen als Coinitiator als typische effektive bimolekulare Typ II PI-Systeme eingesetzt.^[45] Deren Initiierungsaktivität wird besonders in hochviskosen Polymerisationsformulierungen bzw. bei hohen Umsätzen durch erschwerte Diffusion limitiert. Um dies zu umgehen, sollten diesen bimolekularen Systemen ähnliche, kovalent verknüpfte, BP-basierende PIs hergestellt werden. Da Heterosubstituenten am BP dessen Absorptionsspektrum und somit dessen Photoreaktivität entschieden verändern,^[66] sollte die Verknüpfung über einen Methylenspacer erfolgen.

1.1 Synthese

Die Herstellung der kovalent verknüpften PIs **1**, **2**, **3**, **4** und **5** wurde in Anlehnung an Bochis, Tanaka et al.^[67,68] durch eine Kupplungsreaktion von Brommethylbenzophenon und dem entsprechende Amin durchgeführt.

1.1.1 Precursor **9** und **10**

Die meta- und para-(Brommethyl)-benzophenone **9** und **10** wurden aus 3- bzw. 4-Methylbenzophenon und N-Bromsuccinimid (NBS) mittels Benzoylperoxid (BPO) als Katalysator hergestellt.



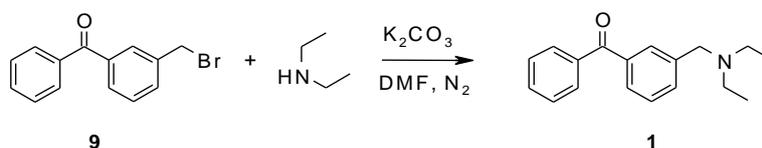
Für **9** wurde 3-Methylbenzophenon äquimolar mit NBS umgesetzt. Der synthetisierte hellgelbe Feststoff bestand zu 69 % aus gewünschtem Produkt **9**, 14% dibromiertem Nebenprodukt und 17 % nicht umgesetztem Edukt und wurde ohne nachfolgende Reinigung weiter umgesetzt.

10 wurde mit einem Verhältnis der Reagenzien 4-Methylbenzophenon und N-Bromsuccinimid von 1.2 : 1 hergestellt. Dabei wurde **10** als Produktgemisch mit dibromiertem Nebenprodukt (7%) und nicht umgesetztem Edukt (26%) erhalten. Eine Verlängerung der Reaktionsdauer oder eine Änderung der Reaktandenverhältnisse führten zu keinem weiteren Anstieg der Ausbeute an gewünschtem, monobromiertem Produkt, sondern erhöhten den Anteil an dibromiertem Nebenprodukt. Nach Reinigung durch Extraktion wurde **10** mit einer Ausbeute von 61 % erhalten, wonach das Produkt mit einer ca. 90 %igen Reinheit weiter umgesetzt wurde.

1.1.2 Kupplungsreaktionen zu 1 - 5

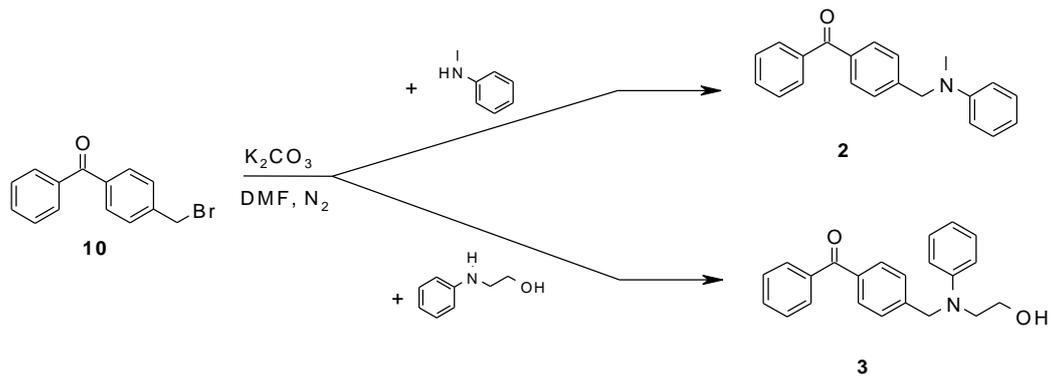
Die zuvor hergestellten Brommethylbenzophenone **9** und **10** wurden in Anlehnung an eine Arbeitsvorschrift von Gaertzen^[69] mit den entsprechenden Aminen gekuppelt.

Das neue, diethyl-substituierte Amin **1** wurde durch eine Kupplungsreaktion aus Diethylamin und einer äquimolaren Menge **9** in absolutem DMF unter Verwendung von Kaliumcarbonat als Säurefänger hergestellt.



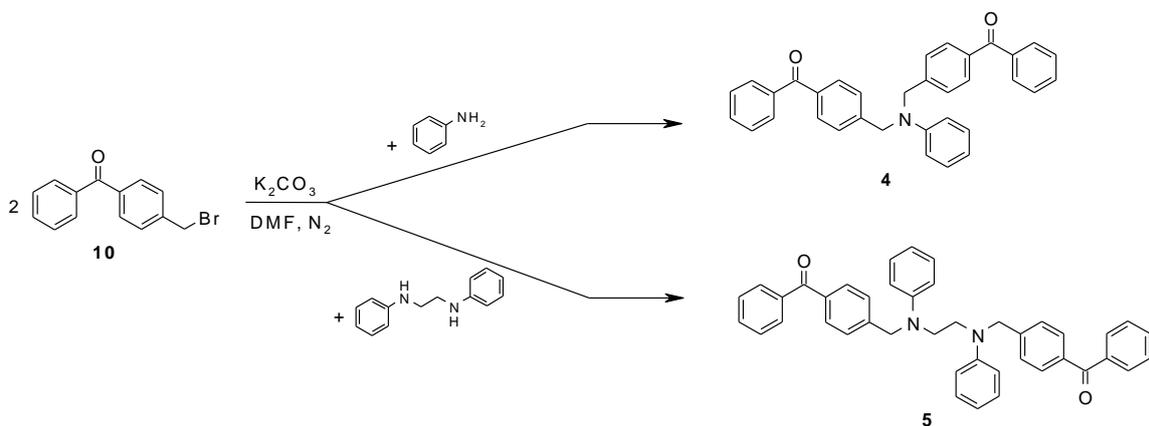
Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch und lieferte das gelbliche Öl **1** in 33 %iger Ausbeute.

Die Synthesen der neuen phenyl-substituierten Amine **2** bzw. **3** erfolgten jeweils durch eine Kupplungsreaktion von **10** mit der äquimolaren Menge des entsprechenden sekundären Amins (N-Methylanilin für **2**; 2-Anilinoethanol für **3**) in absolutem DMF in Gegenwart von ca. 2 Äquivalenten Kaliumcarbonat.



Die Reinigung der Produkte erfolgte säulenchromatographisch, wonach **2** als gelber Feststoff in einer Ausbeute von 78 % und **3** als helle wachsartige Substanz in 47 %iger Ausbeute erhalten wurde.

Für die Herstellung der Pls mit 2 BP-Einheiten **4** bzw. **5** wurden jeweils 2.2 Äquivalente von **10** mit den entsprechenden Aminen (Anilin bzw. 1,2-Dianilinoethan) in absolutem DMF mit Kaliumcarbonat umgesetzt.



Die neuen Verbindungen **4** und **5** wurden säulenchromatographisch gereinigt bzw. umkristallisiert. **4** wurde in 48 %iger Ausbeute als hochviskoses Öl, **5** in 13% d. Th. als äußerst schwerlösliches, hellgelbes, wachsartiges Produkt erhalten.

1.2 Prüfung der Pls

Um die Eignung der kovalent verlinkten Substanzen als Pls zu testen, wurden folgende einfach durchzuführende Methoden ausgewählt:

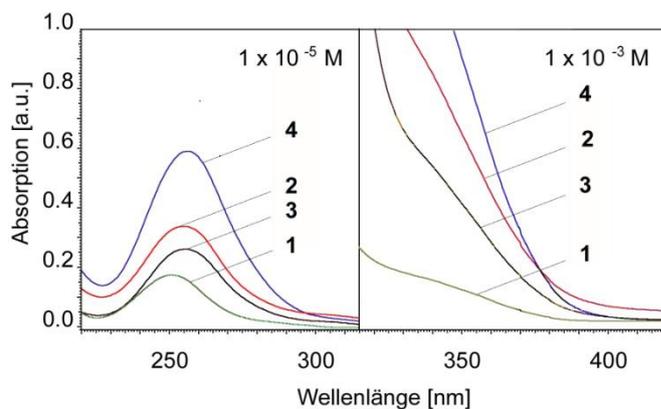
- UV-Vis-Spektroskopie
- Photo-DSC

Mittels der UV-Vis-Spektroskopie werden Absorptionsspektren aufgenommen, aus deren Verlauf Absorptionsmaxima und Extinktionskoeffizienten (ε) ermittelt werden können.

Für eine schnelle Überprüfung der Photoiniatorreaktivität ist eine Messung mittels Photo-DSCs ideal. Ausgedrückt wird die Reaktivität dabei durch die Zeit bis zum Erreichen des Wärmeflussmaximums (t_{\max}), den Doppelbindungsumsatz (DBC: Double Bond Conversion) und die maximale Polymerisationsrate (R_P).

1.2.1 UV-Vis-Spektroskopie

Zunächst war es von Interesse, den Einfluss der kovalenten Verknüpfung zwischen Chromophor und Coinitiator auf die UV-Vis-spektroskopischen Eigenschaften zu untersuchen (Abbildung 14).



PI	λ_{\max} [nm]	$\varepsilon_{\max} \times 10^{-3}$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹]
1	253	17.1
2	255.5	33.7
3	255.5	27.6
4	256.5	59.9

Abbildung 14: UV-Vis Daten von Lösungen von **1**, **2**, **3** und **4** in MeCN

Die Konzentrationen der vermessenen PI-Lösungen betragen 1×10^{-2} bis 1×10^{-5} mol l⁻¹. Auf Grund der ungenügenden Löslichkeit in MeCN und MeOH wurden keine UV-Vis spektroskopischen Untersuchungen an PI **5** durchgeführt.

Die aufgenommenen Spektren zeigten zwei, für BP-Derivate charakteristische Absorptionsbanden: Eine bei ca. 250 nm für den erlaubten π - π^* Übergang und eine deutlich schwächere Schulter zwischen 310 und 350 nm. Diese konnte dem wichtigen Spin-verbotenen n - π^* Übergang zugeordnet werden,^[70] der sich generell durch einen niederen Extinktionskoeffizienten auszeichnet.

Eine deutliche Verschiebung der Absorptionsmaxima im π - π^* Übergang, wie durch Heterosubstituenten am BP hervorgerufen,^[71] wurde wie erwartet durch den, über einen Methylenlinker verbundenen Coinitiator, nicht verursacht. Bei den phenyl-substituierten Aminen **2**, **3** und **4** war im Vergleich zum Diethylderivat **1** ein schwacher bathochromer Effekt im π - π^* Übergangsbereich zu beobachten (Abbildung 14). Dies konnte auf die para-Substitution am BP zurückgeführt werden, da bei Methylbenzophenon ebenfalls eine bathochrome Verschiebung zwischen dem meta- und para-substituiertem Derivat (Maximum bei 254 bzw. 259 nm)^[72] festzustellen war. Der Extinktionskoeffizient des aliphatisch substituierten Amins **1** lag erwartungsgemäß deutlich unter dem, der phenyl-substituierten Verbindungen.

Das mit der Hydroxyethylgruppe modifizierte Amin **3** zeigte im π - π^* und im n - π^* -Übergangsbereich einen deutlich geringeren Extinktionswert als der PI **2** mit dem methylierten Coinitiator-Amin. Dies wurde auf Wechselwirkung der freien Elektronenpaare des Stickstoffs mit der Hydroxygruppe zurückgeführt.

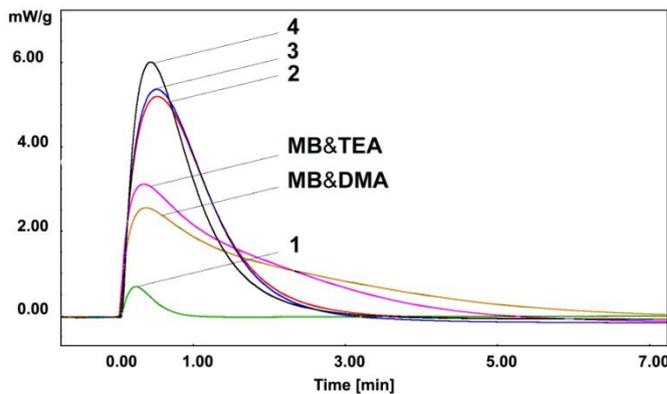
Die UV-Vis-spektroskopischen Daten des Pls **4** zeigten auf Grund der zwei Benzophenonsubstituenten am Amin, erwartungsgemäß sowohl im π - π^* als auch im n - π^* Bereich deutlich höhere Extinktionskoeffizienten.

1.2.2 Photo-DSC-Messungen

Anhand von Vergleichsmessungen mit strukturell ähnlichen, äquimolaren physikalischen Mischungen von Dimethylanilin (DMA) bzw. Triethanolamin (TEA) mit äquimolaren Mengen 4-Methylbenzophenon (MB), sollte die verbessert Initiierung von **1** – **5** auf Grund der kovalenten Verknüpfung gezeigt werden. Diese Referenzinitiatorsysteme stehen im industriellen Einsatz und wurden bereits eingehend bezüglich ihrer Initiierungsaktivität untersucht.^[45]

Die folgenden Photo-DSC-Aufnahmen wurden in Acrylsäure-[2-(2-ethoxyethoxy)-ethylester] (EEEA) unter Stickstoff durchgeführt; die Konzentration der Pls betrug 0.05 mol l⁻¹. Auf Grund der Unlöslichkeit in EEEA konnten keine Photo-DSC-Untersuchungen an PI **5** durchgeführt werden. Die eingesetzten Einwaagen lagen bei 6 ± 0.3 mg. Eingestrahlt wurde gefiltertes UV-Licht der Wellenlänge 320-500 nm mit einer Intensität von 1000 mW cm⁻² an der Lichtleiterspitze.

Abbildung 15 zeigte, dass die Mischungen von **MB** mit **TEA** und **DMA** ähnliche Initiierungsaktivitäten aufwiesen, wobei die Aktivität deutlich unter den Werten der para-verknüpften PIs **2**, **3** und **4** lag. Die R_p s von **2**, **3** und **4** konnten nämlich durch die Verknüpfung gegenüber den physikalischen Mischungen annähernd verdoppelt werden. Anhand der DSC-Kurven war außerdem an den steiler abfallenden Kurven ein deutlich rascherer Ablauf der Polymerisation durch die para-verknüpften PIs zu erkennen, obwohl ihr t_{max} leicht über dem der physikalischen Vergleichsmischungen lag.



PI	t_{max} [s]	DBC [%]	$R_p \cdot 10^3$ [mol l ⁻¹ s ⁻¹]
MB&TEA	21.0	84	39.5
MB&DMA	22.8	84	32.1
1	15.0	32	8.94
2	31.8	90	65.5
3	31.2	91	68.0
4	26.4	84	72.1

Abbildung 15: Photo-DSC-Daten von 0.05 M PI-Lösungen von **1**, **2**, **3**, **4**, **MB&TEA** und **MB&DMA** in EEEA

Eine leicht erhöhte Initiierungsaktivität des Hydroxyalkyl-Coinitiators gegenüber dem Alkyl-Coinitiator wie von Valderrás et al. beschrieben,^[45] war ebenfalls erkennbar.

Die höhere R_p und Reaktivität (t_{max}) von **4** ließen sich dadurch erklären, dass pro Molekül PI zwei BP-Chromophore zur Verfügung standen.

Der in meta-Position kovalent verbundene PI **1** zeigte hingegen überraschenderweise kaum Initiierungseigenschaften und lag in seiner Reaktivität deutlich unter den physikalischen Mischungen.

2 Kovalent verbundene Pls mit N-Phenylglycin-Coinitiator

Da sich N-Phenylglycin (NPG), nicht zuletzt Dank seiner Decarboxylierungsfähigkeit, die den inhibierenden BET unterbinden kann, als Coinitiator bewährt hat,^[51,54,55] sollte dieses kovalent mit verschiedenen Chromophoren (BP, BZ und TX) verbunden werden. Die UV-Vis-spektroskopischen Eigenschaften, sowie die Initiierungsaktivität der neu synthetisierten Pls sollten untersucht werden. Auf Grund dieser Daten sollte der, bezüglich der Photoreaktivität bestgeeignete Chromophor, für die kovalente Verknüpfung mit NPG ermittelt werden.

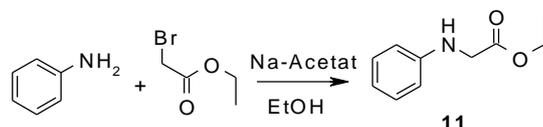
Die Herstellung dieser Initiatoren konnte analog zu Kapitel 1.1.2 über eine Kupplungsreaktion von bromierten Methylderivaten der Chromophore mit N-Phenylglycinethylester (**5**) erfolgen. Anschließend war es möglich, die so erhaltenen Esterderivate durch Verseifung in die freien Säuren umzusetzen.

2.1 Synthese

2.1.1 Precursor 11, 14 und 17

2.1.1.1 N-Phenylglycinethylester (11)

Die Synthese des Glycinethylesters **11** erfolgte durch äquimolare Umsetzung von Anilin und Bromessigsäureethylester mit Natriumacetat^[73]

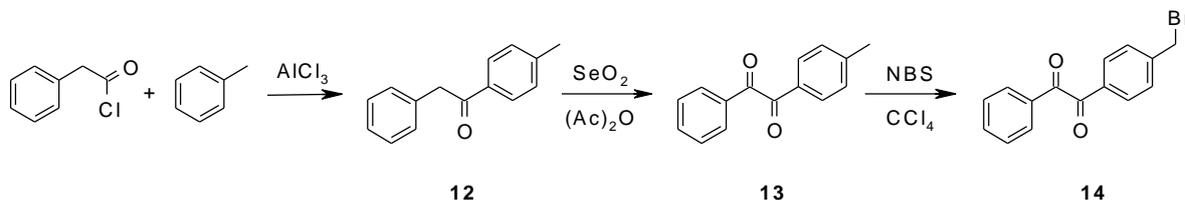


Nach Umkristallisieren wurde das Amin **11** in 94 %iger Ausbeute erhalten.

2.1.1.2 Benzilprecursor 14

Für die Synthese des Benzilprecursors **14** wurde zuerst das Zwischenprodukt **12**^[74] in einer Friedel-Crafts-Acylierung aus Toluol und Phenyllessigsäurechlorid in 95

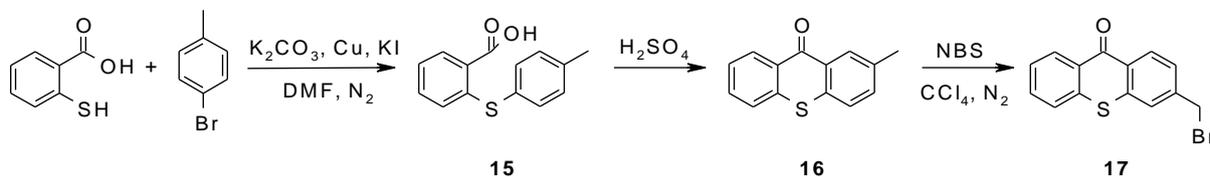
%iger Ausbeute als weißes Pulver hergestellt. Dieses wurde in Essigsäureanhydrid durch Selendioxid zum 4-Methylbenzil (**13**) oxidiert^[75] (gelbe Kristalle in 80 % d. Th.).



Die nachfolgende Bromierung^[76] der Methylgruppe erfolgte mit leichtem Überschuss an NBS in absolutem Tetrachlorkohlenstoff. Neben **14** lagen im erhaltenen Produktgemisch 7% dibromiertes Nebenprodukt und 30 % Edukt vor. Das Rohprodukt wurde ohne Reinigung weiter umgesetzt.

2.1.1.3 Thioxanthonprecursor 17

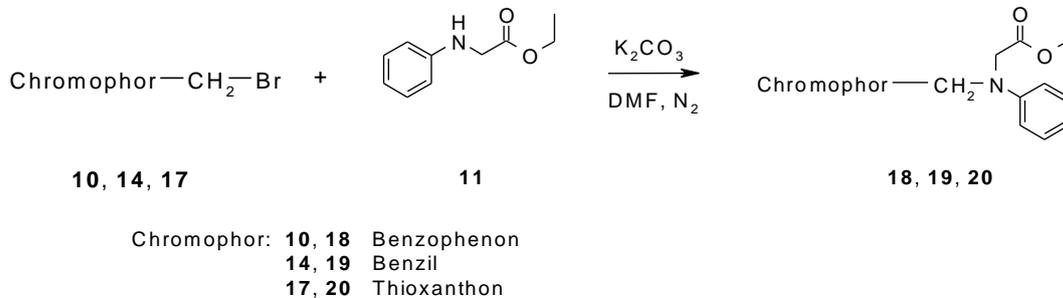
Für die Synthese des Thioxanthonprecursors **17** wurde zuerst o-Thiosalicylsäure und p-Bromtoluol in Gegenwart von Kaliumcarbonat, Kaliumjodid und Kupferbronze in absolutem DMF nach einer Arbeitsvorschrift von Fillippatos^[77] zu **15** umgesetzt, welches als weißes Pulver in 75 %iger Ausbeute erhalten wurde.



Durch anschließende Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure erfolgte der Ringschluss zu 2-Methylthioxanthon (**16**).^[77] Die in 58 %iger Ausbeute erhaltenen orangen Kristalle wurden mit NBS in absolutem Tetrachlorkohlenstoff bromiert.^[78] Das in 60 % theoretischer Ausbeute erhaltene, hellgelbe Pulver **17** war mit 8 % dibromiertem Nebenprodukt und 2 % nicht umgesetztem Edukt verunreinigt und wurde ohne Reinigung weiterverarbeitet.

2.1.2 Kupplungsreaktion und Verseifung zu 6 - 8

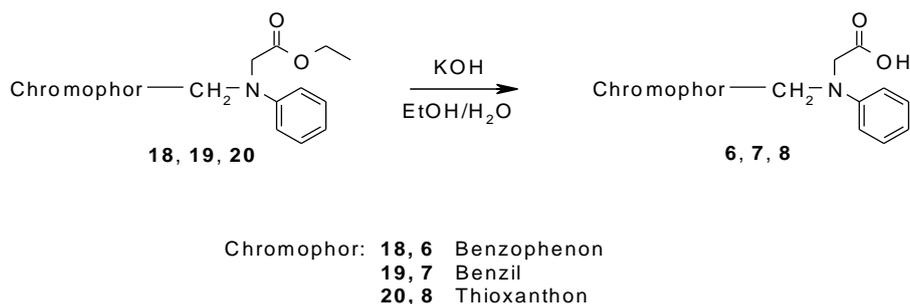
Zunächst wurden die Ethylester **18**, **19** und **20** durch Kupplungsreaktionen der bromierten Methylchromophore **10**, **14** und **17** mit dem NPG-Ethylester **11** in absolutem DMF in Gegenwart von K_2CO_3 als Säurefänger hergestellt.



Der neue BP-NPG-Ethylester **18** konnte nach Feststoffextraktion in 77 %iger Ausbeute als blassgelbe Kristalle gewonnen werden.

Die neuen Produkte **19** und **20** wurden nach säulenchromatographischer Reinigung als hochviskose, gelbe Öle, die bei der Lagerung im Gefrierschrank wachsartig erstarrten, in 34 % bzw. in 19 % der theoretischen Ausbeute erhalten.

Die Synthesen der Säuren **6**, **7** und **8** erfolgten anschließend über eine Verseifung der jeweiligen Ethylester **18**, **19** und **20** in einer Ethanol-Wasser-Mischung unter Verwendung von KOH bei Raumtemperatur, anschließendem Ansäuern und Extraktion.



Die neuen Pls **6**, **7** und **8** konnten in 82 %, 78 % bzw. 68 % der theoretischen Ausbeute gewonnen werden und lagen als hellgelbe pulverförmige Feststoffe vor.

2.1.3 Referenzsubstanzen 22 und 23

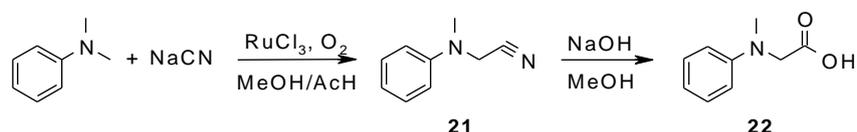
Bei der photochemischen Untersuchung der PIs sollten die neuen, kovalent verknüpften PIs mit ihren entsprechenden bimolekularen Referenzen verglichen werden.

Als Referenz für die kovalent verknüpften PIs **6**, **7** und **8** bzw. deren Ester **18**, **19** und **20** sollten die entsprechenden äquimolaren physikalischen Mischungen von Chromophor und von N-Methylphenylglycin(ethylester) **22** bzw. **23** eingesetzt werden.

Für die BP-basierenden PIs sollte als Referenz, um eine noch bessere Übereinstimmung mit dem kovalent verbundenen PI zu gewährleisten, 4-Methylbenzophenon (**MB**) als Chromophor eingesetzt werden. Die Initiierungsaktivitäten bei der Verwendung von **BP** bzw. **MB** lagen allgemein in der selben Größenordnung.^[79]

2.1.3.1 Glycin-Referenz 22

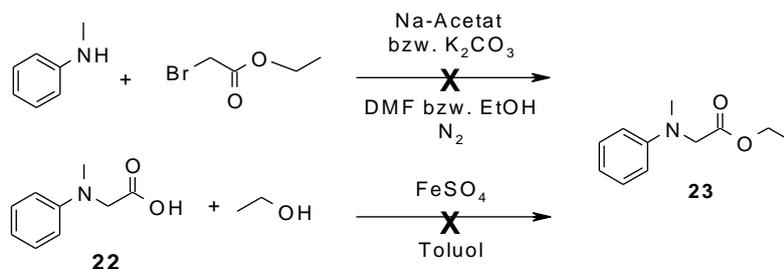
Die Herstellung des Glycins **22** erfolgte als zweistufige Reaktion.^[80]



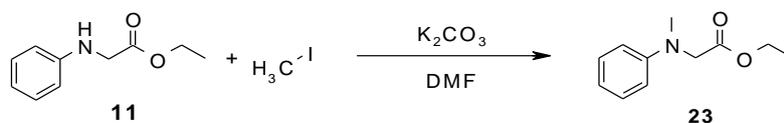
N,N-Dimethylanilin wurde in einer aeroben Rutheniumchlorid-katalysierten Cyanidierung in Methanol / Eisessig zu **21** quantitativ umgesetzt. Die Synthese der Säure **22**, einer beigen wachsartigen Substanz, erfolgte in methanolischer NaOH mit einer Ausbeute von 89 %.

2.1.3.2 Glycinethylester-Referenz 23

Bei den ersten Ansätzen um den Referenz-Ethylester **23** herzustellen, wurde versucht N-Methylanilin mit Bromessigsäureethylester in absolutem DMF (bzw. Ethanol) in Gegenwart eines Säurefängers (Natriumacetat bzw. Kaliumcarbonat) umzusetzen. Da nach jeweils 48 h auf Rückflusstemperatur kein Umsatz erkennbar war, wurden die Reaktionen abgebrochen.



Auch eine von Zhang^[81] beschriebene, durch Eisensulfat katalysierte Veresterung von N-Methyl-N-phenylaminoessigsäure (**22**) mit Ethanol in Toluol zeigte nach einer Woche Erhitzen auf Rückfluss keinen Reaktionsumsatz.

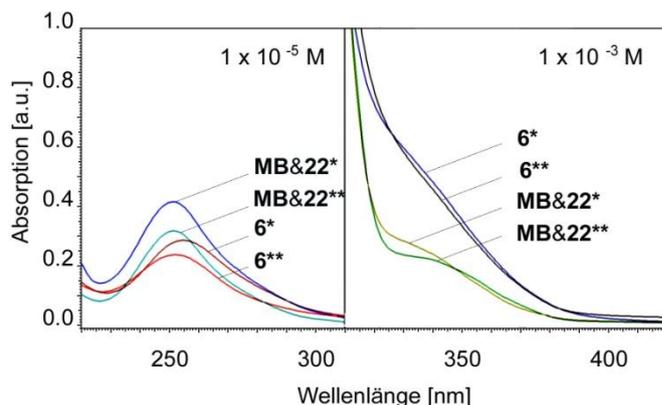


Die Methylierung des Esters **11** mit Methyljodid in DMF mit Kaliumcarbonat als Säurefänger lieferte schließlich **23** in 66 %iger Ausbeute.^[82]

2.2 Prüfung der PIs

2.2.1 UV-Vis-Spektroskopie

Zunächst sollte der Einfluss der kovalenten Verknüpfung über den Methylenspacer und die Art der Übergänge in den Benzophenonderivaten betrachtet werden. Dazu wurden UV-Vis-Spektren von **6** und seiner entsprechenden bimolekularen physikalischen Referenzmischung (**MB&22**) in verschiedenen Lösungsmitteln aufgenommen (Abbildung 16). Die Konzentrationen der hergestellten und vermessenen PI-Lösungen betragen 1×10^{-2} bis $1 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$.



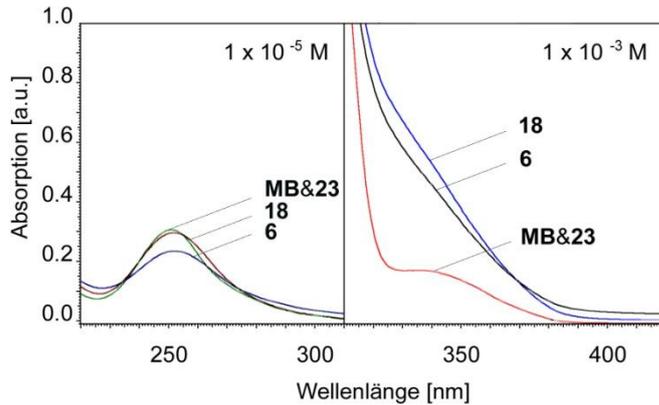
PI	λ_{\max} [nm]	$\epsilon_{\max} \times 10^{-3}$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹]
6**)	252	23.8
6 *)	255	28.7
MB&22**)	251.5	31.8
MB&22 *)	251.5	41.6

Abbildung 16: UV-Vis Daten von Lösungen von **6** und **MB&22** in MeOH (*) und MeCN (**)

Während die physikalische Mischung **MB&22** sowohl in MeOH als auch in MeCN im Bereich des π - π^* Überganges höhere Extinktionskoeffizienten als **6** aufwies, so lagen diese im Bereich des n - π^* Überganges unabhängig vom Lösungsmittel deutlich unter denen, des kovalent verknüpften Initiators. Eine im polaren Methanol zu erwartende hypsochrome Verschiebung im n - π^* Übergang ist schwach erkennbar.^[10]

Bekanntlich erfährt das Maximum des π - π^* Überganges bei kovalenter Verknüpfung von BP-Chromophor und Coinitiator über einen Heterolinker eine deutliche Rotverschiebung^[66] (gegenüber dem nicht verknüpften System). Diese trat jedoch erwartungsgemäß durch den aliphatischen Linker nicht auf.

Betrachtete man die Spektren vom Ethylester **18** und der physikalischen Mischung **MB&23** als Referenz in MeCN, so zeigte sich ein ähnlicher Trend (Abbildung 17). Während die Extinktionskoeffizienten im Bereich des π - π^* Überganges beim bimolekularen Referenzinitiator etwas höher lagen, so lag die Schulter, im für die Initiierung wichtigen n - π^* Übergangsbereich, beim monomolekularen Ester **18** deutlich darüber.

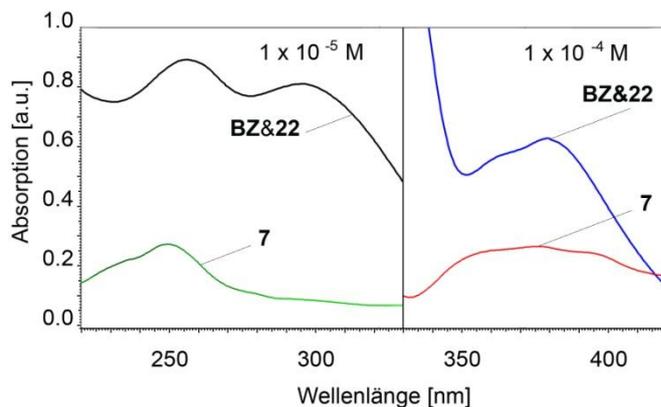


PI	λ_{\max} [nm]	$\epsilon_{\max} \times 10^{-3}$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹]
6	252	23.8
18	251	30.0
MB&23	251	31.0

Abbildung 17: UV-Vis Daten von Lösungen von **6**, **18** und **MB&23** in MeCN

Vergleich man die Säure **6** mit ihrem Ethylester **18**, so verhielten sich die beiden in ihren UV-Vis-Absorptionsvermögen sowohl in der Lage der Absorptionsmaxima, als auch in den jeweiligen Extinktionskoeffizienten nahezu ident. Daher sollten in der Folge hauptsächlich die UV-Vis-Absorptionen der Photoinitiatoren mit der Säurefunktionalität eingehender betrachtet werden.

In Abbildung 18 ist ein Vergleich der UV-Vis-Spektren vom BZ-PI **7** und dessen physikalischer Mischung **BZ&22** in MeCN dargestellt.



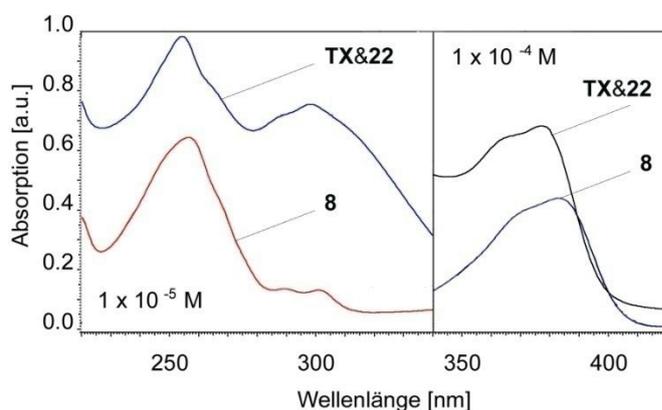
PI	λ_{\max} [nm]	$\epsilon_{\max} \times 10^{-3}$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹]
7	376.5	2.7
	249.5	27.4
BZ&22	379	6.3
	296	81.1
	256	88.9

Abbildung 18: UV-Vis Daten von Lösungen von **7** und **BZ&22** in MeCN

Der kovalent verbundene PI **7** zeigte geringere Absorption als die physikalische Mischung **BZ&22**. Bei beiden Spektren war ein intensiver breiter Absorptionspeak (335 - 420 nm) mit einem für BZ typischen Maximum bei ca. 375 nm erkennbar;

dieser war bei **BZ&22** bis ca. 350 nm von einem π - π^* -Übergang überlagert. Bei **7** war der π - π^* -Peak bei ca. 250 nm hypsochrom verschoben gegenüber dem unsubstituierten BZ der physikalischen Mischung. Außerdem war ein bei **BZ&22** deutlich sichtbares Maximum bei etwa 300 nm bei **7** nur als Schulter zu erahnen.

Abbildung 19 stellt einen Vergleich der Spektren des TX-basierenden PIs **8** und seiner entsprechenden physikalischen Referenz **TX&22** dar.



PI	λ_{\max} [nm]	$\epsilon_{\max} \times 10^{-3}$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹]
8	383	5.1
	301	13.2
	289	13.2
	256.5	63.9
TX&22	377	6.8
	298	75.3
	254.5	98.2

Abbildung 19: UV-Vis Daten von Lösungen von **8** und **TX&22** in MeCN

Der PI **8** zeigte das übliche Absorptionsverhalten für Thioxanthonderivate mit einem schwach bathochrom verschobenen, ausgeprägten, breiten Absorptionspeak von ca. 350 bis 400 nm (Maximum bei ca. 380 nm) und weitere Maxima bei ca. 300, und 254 nm mit etwas geringerer Extinktion als die physikalische Mischung **TX&22**.

2.2.2 Photo-DSC-Messungen

2.2.2.1 Vergleich von 6–8 mit Referenzsubstanzen

Bei diesen Messungen sollten die kovalent verknüpften Initiatoren mit ihren entsprechenden physikalischen Mischungen verglichen werden, um den Einfluss der Verknüpfung auf die Initiierungsaktivität zu demonstrieren. Mit dem Vergleich einer physikalischen Mischung von Chromophor und TEA sollte auch ein Benchmark mit einem industriell eingesetzten Coinitiator ermöglicht werden. Außerdem sollten die freien Säuren **6**, **7** und **8** mit den entsprechenden Estern **18**, **19** und **20** verglichen

werden, um eine mögliche Steigerung der Initiierungsfähigkeit, auf Grund des, durch die Decarboxylierung unterdrückten BETs, zu untersuchen.

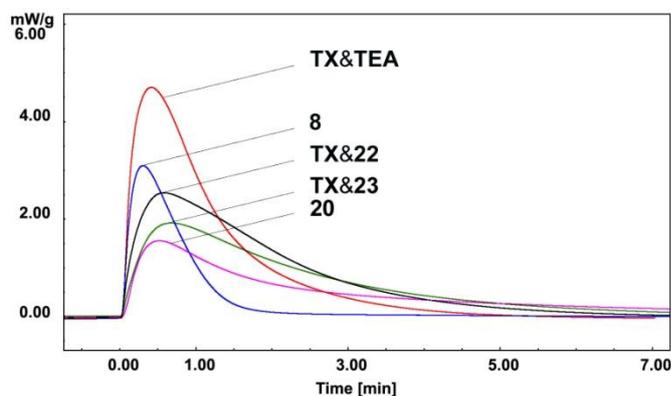
Aus dem Vergleich der Ergebnisse der Photo-DSC-Messungen für die TX- BZ- und BP-Chromophore, sollte der, für die kovalente Verbindung mit NPG - hinsichtlich der Photoinitiierungsaktivität - optimale Sensitizer, gefunden werden.

Die folgenden Versuche wurden mit 0.05 M PI-Lösungen in EEEA, mit gefiltertem UV-Licht (320-500 nm) mit einer Intensität von 1000 mW cm^{-2} an der Lichtleiterspitze durchgeführt.

Kovalent verknüpfte TX-NPG-Initiatoren

Es sollte ein Vergleich des TX-NPG-PI **8** mit dem Ethylester **20** und den physikalischen Mischungen von TX und **22**, **23** sowie **TEA** angestellt werden.

Die neuentwickelten TX-basierenden Initiatoren zeigten gegenüber der Mischung aus **TX&TEA** eine schlechtere Reaktivität (Abbildung 20).



PI	t_{\max} [s]	DBC [%]	$R_p \cdot 10^3$ [$\text{mol l}^{-1} \text{s}^{-1}$]
8	18.6	37	39.4
20	31.2	45	19.2
TX&22	34.8	83	32.1
TX&23	40.8	71	24.2
TX&TEA	25.2	88	59.5

Abbildung 20: Photo-DSC-Daten der 0.05 M PI-Lösungen von **8**, **20**, **TX&22**, **TX&23** und **TX&TEA** in EEEA

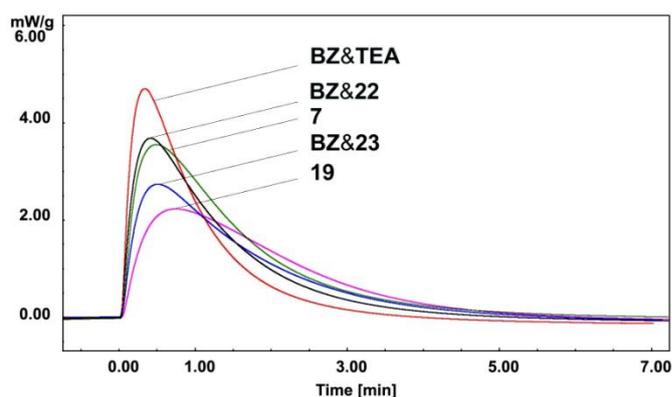
Reaktivitätserhöhungen, hervorgerufen durch die Decarboxylierung der Säuren von **8** und **22**, zeigten sich im Vergleich mit den Ethylesterderivaten **20** und **23**. Sowohl DBC als auch t_{\max} wiesen bei den Säuren bessere Werte auf.

Ein positiver Einfluss der kovalenten Verknüpfung von Chromophor und Coinitiator, welche die diffusionsbegründete Limitierung vermindern sollte, zeigte sich beim Vergleich von **8** mit seiner physikalischen Mischung **TX&22** deutlich. Die R_P von **8** war höher und t_{max} war nur etwa halb so hoch.

Der Ester **20** zeigte zwar auf Grund der räumlichen Nähe von Chromophor und Coinitiator eine schnellere Reaktivität (geringeres t_{max}), konnte aber weder den DBC noch die R_P der physikalischen Mischung **TX&23** erreichen.

Kovalent verknüpfte BZ-NPG-Initiatoren

Um die Initiierungsaktivität des BZ-basierenden PIs **7** zu untersuchen, wurden Vergleichsmessungen mit dem Ester **19** und von physikalischen Referenzmischungen von **BZ** mit **TEA**, **22** und **23** angestellt (Abbildung 21).



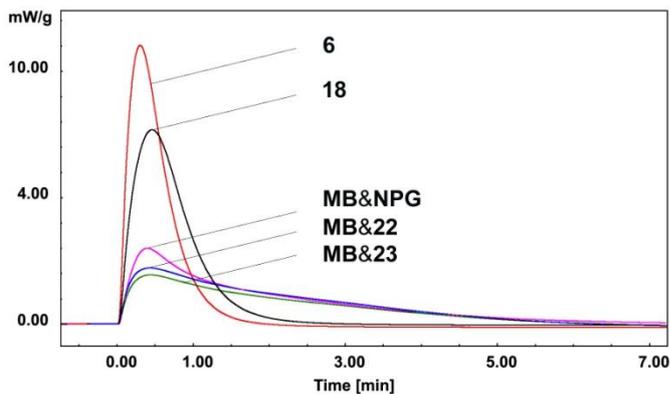
PI	t_{max} [s]	DBC [%]	$R_P \cdot 10^3$ [mol l ⁻¹ s ⁻¹]
7	29.4	88	45.2
19	45.0	74	28.1
BZ&22	25.2	78	46.5
BZ&23	30.6	72	34.4
BZ&TEA	20.4	75	59.6

Abbildung 21: Photo-DSC-Daten der 0.05 M PI-Lösungen von **7**, **19**, **BZ&22**, **BZ&23** und **BZ&TEA** in EEEA

Auch hier zeigte die physikalische Vergleichsmischung mit **TEA** (**BZ&TEA**) die besten Initiierungseigenschaften unter den PIs mit BZ-Chromophor. Die kovalent verknüpften BZ-PIs waren gegenüber ihren physikalischen Mischungen was t_{max} betrifft, unterlegen. Die R_P s bewegten sich jeweils in einem ähnlichen Bereich, beim DBC lagen jedoch die kovalent verbundenen PIs **7** und **19** ca. 5 bzw. sogar 15 % über den entsprechenden physikalischen Mischungen.

Kovalent verknüpfte BP-NPG-Initiatoren

Für die Photo-DSC-Untersuchungen der BP-basierenden PIs sollten die Säure **6** und der Ester **18** miteinander, und außerdem mit ihren entsprechenden physikalischen Mischungen **MB&22** bzw. **23**, sowie mit einer äquimolaren Mischung von **MB** und **NPG** verglichen werden (Abbildung 22).



PI	t_{\max} [s]	DBC [%]	$R_P \cdot 10^3$ [mol l ⁻¹ s ⁻¹]
6	18.0	95	139
18	27.6	94	97.1
MB&23	26.4	70	24.4
MB&22	25.8	79	27.9
MB&NPG	24.0	84	37.8

Abbildung 22: Photo-DSC-Daten der 0.05 m PI-Lösungen von **6**, **18**, **MB&22**, **MB&23** und **MB&NPG** in EEEA

Die Einschränkung der Reaktivität durch diffusionsbedingte Effekte konnte durch die kovalente Verknüpfung nachweislich vermindert werden. Vergleich man die Säure **6** und den Ester **18** mit ihren physikalischen Referenzmischungen, so zeigten erstere sowohl bei der Initiierungsgeschwindigkeit (t_{\max}), als auch beim DBC und der R_P deutlich bessere Werte:

t_{\max} lag bei der Formulierung mit dem PI **6** unter der, der physikalischen Referenzmischung; der DBC lag 15 %punkte höher und die Polymerisationsrate war etwa 5 Mal so hoch.

Der Effekt der Decarboxylierung und damit die Unterbindung des BETs, wurden sichtbar, wenn man die Initiierungsaktivität von **6** und **18** verglich. Der Zeitpunkt bis zum Erreichen des Wärmeflussmaximums lag bei **18** deutlich über dem von **6**, die R_P von **6** war etwa 1.5 Mal so hoch wie die von **18**. Der DBC lag für beide PIs bei hohen 94%.

In etwas geringem Ausmaß war der Decarboxylierungseffekt auch im Vergleich zwischen **MB&22** und **MB&23** erkennbar, wo die Reaktivität (R_P und DBC) des Säure-Coinitiators, etwa 10 % über dem des Ester-Coinitiators lag.

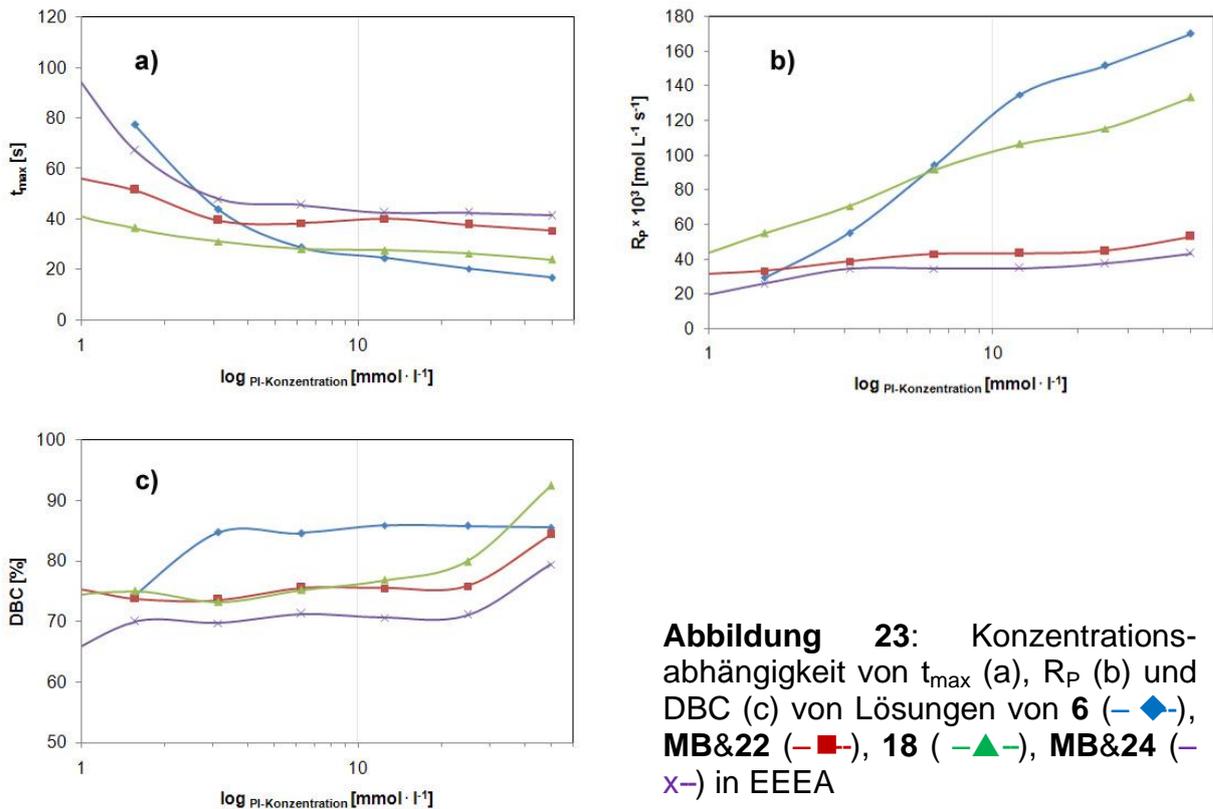
Unter den kovalent verknüpften NPG-PI-Systemen zeigte das, mit dem BP-Chromophor eindeutig die größte Steigerung der Initiierungsaktivität gegenüber der bimolekularen physikalischen Referenzmischung. Daher sollte nun die Photoreaktivität des BP-basierenden PIs **6** genauer untersucht werden. Zuerst sollte der Einfluss der Initiatorkonzentration auf die Initiierungsaktivität ermittelt werden.

2.2.2.2 Konzentrationsabhängigkeit der Photoinitiierungsaktivität

In der industriellen Anwendung liegen die PI-Anteile in Harzmischungen im Bereich von ca. 1 bis 7 Gewichts%. Es war daher von Interesse, wie stark die PI-Aktivitäten der kovalent verbundenen Initiatoren durch die Einsatzkonzentrationen beeinflusst werden würden. Anhand der PIs **18**, **6** und der Referenzmischungen **BP&22** und **BP&23** sollte dies untersucht werden.

Zunächst wurden davon 0.05 M Lösungen in EEEA hergestellt. Davon wurden dann jeweils Konzentrationsreihen mit Verdünnungen von 1 : 1 bis hinunter zu ca. 1 mM Formulierungen hergestellt. Diese wurden mittels Photo-DSCs unter N₂-Atmosphäre mit gefiltertem Licht der Wellenlänge von 250 bis 450 nm und einer Intensität von ca. 1400 mW cm⁻² an der Lichtleiterspitze vermessen.

In Abbildung 23 ist die Abhängigkeit des t_{\max} (a), der R_P (b) und des DBC (c) von der Initiatorkonzentration (**6**, **18**, **MB&22** und **MB&23**) dargestellt.



Während bei hohen Konzentrationen (50 mmol l^{-1}) bei allen PIs der DBC über 75 % lag, fiel dieser, wie zu erwarten war, mit sinkender Initiatorkonzentration bei allen Initiatoren ab. Zwar zeigte die Säure **6** aufgrund ihrer Decarboxylierungsfähigkeit bei Konzentrationen bis zu ca. 2 % einen DBC von ca. 85 %, allerdings fiel dieser darunter deutlich ab. Gleichzeitig stieg der zunächst exzellente Wert von t_{\max} der Säure **6** und lag schließlich sogar unerwarteter Weise über den Werten der physikalischen Mischungen **MB&22** bzw. **23**.

Der Einfluss der kovalenten Bindung war deutlich aus den Werten der R_P ersichtlich. Bei hohen Konzentrationen lag die R_P vom kovalent verbundenen **6** in der drei- bis vierfachen Höhe der, der physikalischen Mischung **MB&22**. Auch der Ester **18** zeigte deutlich bessere Werte als die entsprechende physikalische Mischung **MB&23**. Bei geringeren Konzentrationen fiel jedoch die R_P von **6** ebenso wie die vom Ester **18** deutlich ab. Es war daher anzunehmen, dass bei den Formulierungen mit PIs **6** und **18** parallel zu den intramolekularen Elektronen- und Protonentransfers, diese auch in nicht unbeträchtlichem Ausmaß intermolekular reagieren. Bei geringen Initiatorkonzentrationen wurde letzterer Mechanismus natürlich deutlich erschwert.

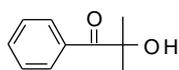
2.2.2.3 Photoinitierungsaktivität unter Stickstoff und Luft

In der industriellen Fertigung ist die Arbeit unter Schutzgas (zum Ausschluss von Sauerstoff) immer mit hohem apparativem Aufwand und damit Kosten verbunden. Deshalb wurde die Reaktivität von PI **6** unter Luft untersucht. Beim als Coinitiator verwendeten NPG kommt es im Zuge der Decarboxylierung zur Freisetzung von CO₂, wodurch eine Schutzgasschicht gegen die Sauerstoffinhibierung direkt an der Probenoberfläche gebildet werden könnte. Allerdings belegen Studien, dass die Decarboxylierungsrate von Phenylglycinen die von BP sensitiert werden, in Gegenwart von Sauerstoff (im Vergleich zu Inertgasatmosphäre) dramatisch sinkt.^[53,56]

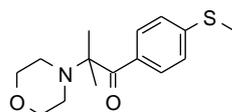
Um die Initiierungseigenschaften des PIs **6** unter O₂-Anwesenheit zu untersuchen, wurden Vergleichsmessungen unter Luft und unter Stickstoffstrom (50 ml min⁻¹) durchgeführt.

Diese wurden in einer Mischung aus drei Monomeren, und zwar 56% Genomer 4312 (trifunktionelles aliphatisches Urethanacrylat, Fa. Rahn), 21 % Miramer M220 (Tripropylenglycoldiacrylat, Fa. Rahn), 21 % Miramer M320 (Glycerolpropoxytriacyrylat, Fa. Rahn) und 2 % vom zu testenden PI durchgeführt.

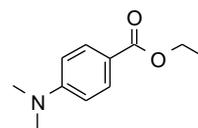
Als Referenzen wurden der kovalent mit N-Methyl-N-phenylamin verknüpfte BP-Initiator **2**, Darocur 1173, Irgacure 907 sowie die physikalischen Mischungen von Dimethylaminobenzoessäureethylester (**DMAB**)&**MB** und **22**&**MB** eingesetzt.



Darocur 1173



Irgacure 907



DMAB

Der Wellenlängenbereich des eingestrahnten, gefilterten Lichts lag bei 250-450 nm bei einer Intensität von 1100 mW cm⁻² an der Lichtleiterspitze.

Die bei den Photo-DSC-Untersuchungen erhaltenen Werte sind in Tabelle 4 aufgelistet.

Tabelle 4: Daten der Photo-DSC Untersuchungen unter N₂ und Luft in Monomermischung der Fa. Rahn mit 2 Gew% PI

PI	t _{max} [s]		DBC [%]		R _P *10 ³ [mol l ⁻¹ s ⁻¹]	
	N ₂	Luft	N ₂	Luft	N ₂	Luft
2	16.2	16.8	91	68	30.2	22.7
6	8.4	9.0	84	83	62.8	59.9
MB&22	11.4	12.0	77	75	52.1	48.7
MB&DMAB	12.0	13.8	88	75	57.8	49.1
Darocur 1173	7.8	9.0	99	94	83.5	70.2
Irgacure 907	8.4	9.0	91	88	78.9	71.5

Während bei Verwendung von PI **2** die R_P und der DBC unter Luft im Vergleich zu N₂ deutlich absanken, blieben die Werte bei Verwendung von der Säure **6** nahezu unverändert. Dies ließ auf Decarboxylierung und Entstehung einer, die Sauerstoffinhibierung verhindernden CO₂-Schutzschicht an der Probenoberfläche, schließen.

Die physikalische Mischung **MB&22** führte allgemein zu einem nur relativ geringen DBC; es trat jedoch in Bezug auf DBC und R_P ebenfalls nur eine geringe Veränderung beim Wechsel von N₂ auf Luft auf.

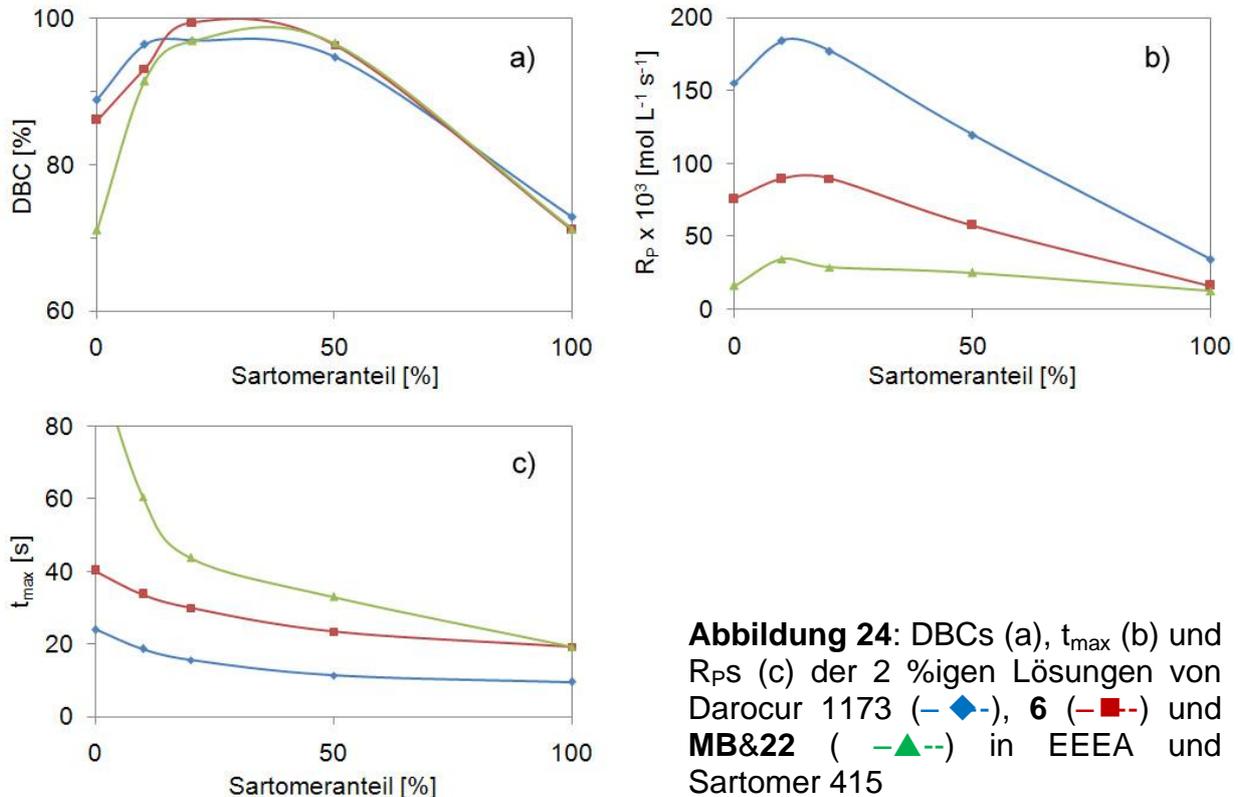
Bei den Referenzen **MB&DMAB**, Darocur 1173 und Irgacure 907 hingegen fielen die Abnahmen den R_P betreffend deutlich stärker aus, sodass die Reaktivität von **6** in diesem System unter Luft nahezu an die kommerziell erhältlichen Initiatoren heranreichte.

Da bei diesen Untersuchungen kein so deutlich ausgeprägter Unterschied in der Reaktivität von **6** und der physikalischen Mischung **MB&22** wie bei den Versuchen mit dem monofunktionellen Modellmonomer EEEA zu erkennen war, sollte die Reaktivität von **6** und der entsprechenden physikalischen Mischung **MB&22** sowie Darocur 1173 in Formulierungen aus unterschiedlichen Mengen an mono- und multifunktionellen Systemen näher untersucht werden.

2.2.2.4 Photoinitiierungsreaktivität in multifunktionellen Systemen

Als Monomere wurden sowohl EEEA und Sartomer 415 – ein ethoxyliertes Trimethylpropantriacylat -, als auch Formulierungen aus beiden mit 10-, 20- und 50%ige Sartomergehalt herangezogen.

Der PI-Gehalt betrug jeweils 2 Gewichts%; es wurde gefiltertes UV-Licht der Wellenlänge 320 bis 500 nm mit einer Intensität von 1000 mW cm^{-2} an der Spitze des Lichtleiters unter N_2 -Atmosphäre eingestrahlt.



Mit den Monomermischungen aus EEEA und Sartomer 415 wurden allgemein höhere DBCs erreicht, als mit den jeweiligen Ausgangsmonomere alleine (Abbildung 24). Mit PI **6** konnte der DBC (bei 20 % Sartomeranteil) laut Photo-DSC-Daten auf nahezu 100 % gesteigert werden. Die physikalische Mischung **MB&22** und Darocur 1173 lagen mit ihren Umsätzen in einem ähnlichen Bereich oder leicht darunter.

Die R_P von Darocur 1173 war gegenüber **6** nahezu doppelt so groß (Abbildung 12b). Für beide PIs fiel sie mit steigendem Sartomeranteil - was gleichzeitig mit einem größeren Vernetzungsgrad und damit früherem Erreichen des Gelpunkts erklärt werden konnte - ab. Dem entsprechend sanken die Werte für t_{\max} mit steigendem Sartomeranteil. Die physikalische Mischung **MB&22** zeigte unabhängig von der Zusammensetzung der Formulierung unter diesen Versuchsbedingungen eine äußerst schlechte Initiierungsaktivität im Vergleich zum kovalent verbundenen PI **6**.

2.2.3 Analyse der Photoprodukte

Durch Steady State Photolyse (SSP) Experimente ist es möglich, aus dem, mit HPLC-Messungen bestimmten Photolyseverlauf, die entsprechenden Raten der Zersetzung ($R_{D,\alpha}$) zu bestimmen. Kalibriert man das System mittels chemischer Actinometrie, so sind die entsprechenden Quantenausbeuten (Φ_z) zugänglich. Im Idealfall können stabile Photoprodukte mittels UV-Vis-Spektroskopie, HPLC und NMR identifiziert werden, um so einen Aufschluss über den Mechanismus zu bekommen. Durch den Einsatz eines nicht polymerisierbaren Monomers, z.B. 3,3-Dimethyl-2-oxobutansäuremethylester (**t-BAM**), werden die gebildeten Radikale abgefangen und durch Analyse der gebildeten Produkte kann auf den Spaltungsmechanismus geschlossen werden.

Die Bildung von Radikalen ist der entscheidende Schritt bei der Photolyse von PIs. Die Radikale können durch unterschiedliche Mechanismen entstehen:

1. Photodissoziation: α - Spaltung (Norrish Typ I Prozess) oder β - Spaltung
2. Intramolekulare γ - Wasserstoffabstraktion (Norrish Typ II Prozess)
3. Intermolekulare Wasserstoffabstraktion
4. Elektronen Transfer mit nachfolgendem Protonentransfer

Die gebildeten Radikale können mit unterschiedlichen spektroskopischen Methoden wie Laser Flash Photolyse (LFP), Elektronenspinresonanz-Spektroskopie (ESR) oder Chemically Induced Dynamic Nuclear Polarization (chem. induzierte dynamische Kernpolarisation; CIDNP) detektiert werden.

Ein anderer Weg ist die Bestrahlung im präparativen Maßstab, wobei im Anschluss die entstandenen Produkte isoliert (säulenchromatographisch oder mittels HPLC) und mittels analytischen Routinemethoden (NMR, UV) identifiziert werden.

Weiters könnten die primär gebildeten Radikale mit stabilen Radikalen oder nicht polymerisierbaren Doppelbindungen abgefangen werden und ebenfalls identifiziert werden. Durch diese Experimente sollte der Mechanismus der Radikalbildung, und, bei Experimenten in Gegenwart von nichtpolymerisierbaren Doppelbindungen, der Mechanismus der Initiierung zugänglich sein.

Aus der Literatur waren verschiedene Quencher wie **TEMPO**^[83], **DPE**^[84]/**DTE**^[85,86] und **t-BAM**^[87,88] (Abbildung 25) bekannt.

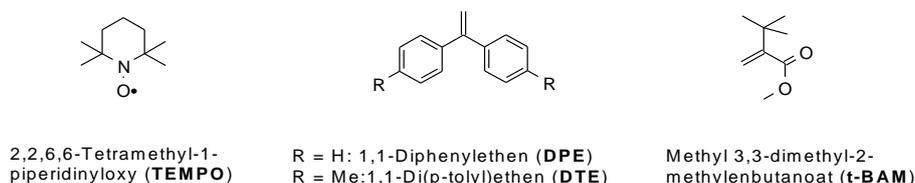


Abbildung 25: Quencher für Radikale

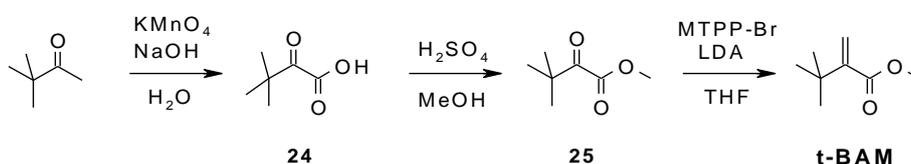
Das kommerziell erhältliche stabile Radikal **TEMPO** reagierte effizient mit Benzoyl- und Nicotinoyl-Radikalen, hingegen konnten keine Produkte mit Hydroxyketyl- und Aminoalkyl-Radikalen gefunden werden. Hierbei entstanden instabile Reaktionsprodukte.

Die nicht polymerisierbaren Doppelbindungen enthaltenden Verbindungen Diphenylethen (**DTE**) und Di-p-tolylethen (**DTE**) repräsentierten eher Styrol als die in der UV-Beschichtung meist eingesetzten Acrylate. Durch ihre niedrige Triplettenergie ($E_{T(DPE)} \sim 247 \text{ kJ mol}^{-1}$) konnten sie den Triplettzustand der meisten PIs quenchen. Daher waren **DPE** und **DTE** für kinetische Untersuchungen nicht einsetzbar.

Der Einsatz des Acrylates **t-BAM** als Radikalfänger wurde zuerst von Dietliker et.al. beschrieben.^[87,88] Der Nachteil dieser Verbindung war ihre aufwendige Synthese, welche jedoch aktuell optimiert werden konnte.^[70]

2.2.3.1 Synthese der nicht polymerisierbaren Modellverbindung **t-BAM**

Die Herstellung von **t-BAM** wurde wie von Seidl beschrieben,^[70] in einer dreistufigen Reaktion durchgeführt. Die Ketosäure **24** wurde durch Oxidation von Pinakolon mit KMnO_4 hergestellt^[89] und nach Destillation in 69 %iger Ausbeute als farblose Flüssigkeit erhalten.



Anschließend wurde **24** mit Schwefelsäure in Methanol zum Ketoester **25** umgesetzt und durch Destillation in 73 %iger Ausbeute als farblose Flüssigkeit gewonnen.

Das sterisch gehinderte Acrylat **t-BAM** wurde dann in einer Wittig Reaktion mit Methyltriphenylphosphoniumbromid (MTPP-Br) und Lithiumdiisopropylamin (LDA) aus **25** hergestellt.^[90] Nach Vakuumdestillation wurde **t-BAM** in 53 %iger Ausbeute als farblose Flüssigkeit rein erhalten.

Als Modellsubstanz für kovalent verbundene BP-Amin-Initiatoren wurde **18** herangezogen, da angenommen wurde, dass **6** auf Grund seiner Decarboxylierungsfähigkeit zu viele Photoprodukte liefern würde.

2.2.3.2 Steady State Photolyse

Um die entstehenden radikalischen Spaltprodukte abzufangen und anschließend identifizieren zu können, wurde die SSP von 1×10^{-3} M Lösung von **18** in Gegenwart von 3.5 Äquivalenten **t-BAM** unter Argonatmosphäre durchgeführt.

Als Lösungsmittel wurde 50 ml MeCN eingesetzt. Unter intensivem mechanischem Rühren wurde die Probe nach Spülen mit Argon, 120 min mit gefiltertem UV-Licht (Wellenlänge 365 nm, Intensität 1400 mW cm^{-2} an der Lichtleiterspitze) bestrahlt. Vor und während der Bestrahlung wurden Proben gezogen (je ca. 0.8 ml). Diese wurden HPLC-chromatographisch aufgetrennt und mittels UV-Vis-Dioden-Array-Detektor wurden die Photolyseprodukte analysiert. In Abbildung 26 wurden die HPLC-Chromatogramme des in MeCN bestrahlten Pls **18** vor und nach 30, 60 und 120 min Photolysezeit dargestellt.

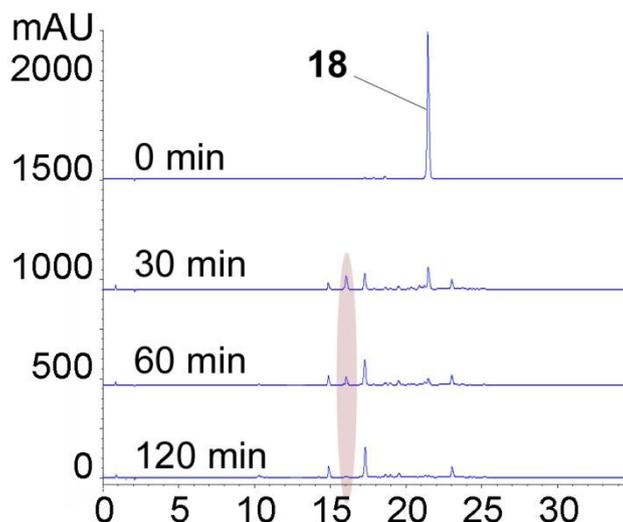
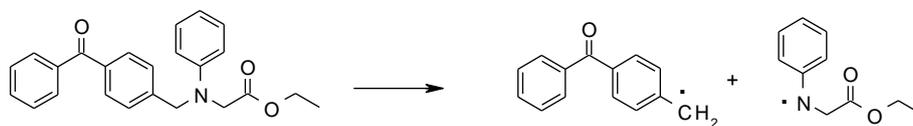


Abbildung 26: SSP von **18** in MeCN: HPLC-Chromatogramme (250 nm) zu verschiedenen Bestrahlungszeiten

Hierbei konnte N-Phenylglycinethylester als Photoprodukt durch Vergleichs-UV-Vis-Spektren und Retentionszeitenvergleich identifiziert werden (farblich in Abbildung 26 hinterlegt). Dazu war anzumerken, dass es sich dabei nur um ein Zwischenprodukt handelte, das erwartungsgemäß während der Photolyse wieder abgebaut wurde, was die Intensitätszunahme des betreffenden Peaks im Chromatogramm (bis zu etwa 30 min Bestrahlungszeit) und die anschließende –abnahme erklärte. Außerdem konnten mittels UV-Vis-Spektren und Retentionszeitenvergleich geringe Mengen an 4-Methylbenzophenon (Retentionszeit 19.4 min) identifiziert werden. Es konnte daher davon ausgegangen werden, dass unter anderem, die in Schema 1 beschriebene Spaltung, bei der Bestrahlung auftrat.



Schema 1: Nachgewiesene photoinduzierte Spaltung von **18**

Diese entspricht einem β -phenylogenen Spaltungsmechanismus, welcher für außergewöhnlich reaktive Initiierungsanregung bekannt ist.^[25,30,33]

2.2.3.3 Photo-CIDNP

Die „chemically induced dynamic nuclear polarization“, „chemisch induzierte dynamische Kernpolarisation“ (CIDNP) erlaubt unter anderem die Untersuchung von extrem schnellen Radikalpaarreaktionen.

Der CIDNP-Effekt gibt sich bei der NMR-Spektroskopie - statt wie üblich als Absorption – als Emission von Radiowellen zu erkennen. Er tritt dann auf, wenn in der Untersuchungssubstanz während der Kernresonanzmessung in Erscheinung tretende Radikale rekombinieren. Die hiermit verbundene Polarisation der Kernspins ist für den Effekt verantwortlich.^[91]

CIDNP der Säure 6

Eine starke Polarisierung der Protonen an beiden CH₂-Gruppen deutete auf eine hohe Spindichte an den entsprechenden Kohlenstoffatomen des reagierenden Radikals. Ein möglicher Grund für diese Art von Polarisierung war eine bimolekulare Wasserstoffabstraktion (Elektronentransfer / Protonentransfer) von der CH₂-Gruppe eines Moleküls auf die Carbonylgruppe eines zweiten Moleküls.

Eine β -Spaltung mit folgender Decarboxylierung war bei dem CIDNP Experiment mit Säure **6** nicht sichtbar, konnte aber keineswegs ausgeschlossen werden.

CIDNP des Esters 18

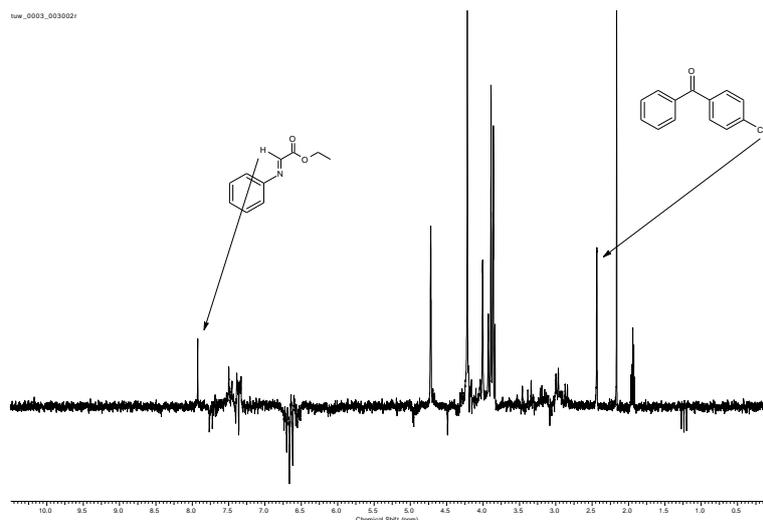
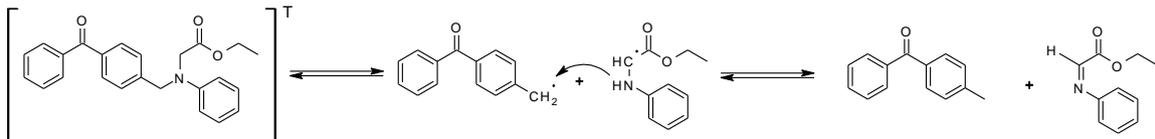


Abbildung 27: CIDNP-Spektrum des Esters 18

Das CIDNP-Spektrum des Esters **18** (Abbildung 27) zeigte eindeutig die Bildung des (Phenylimino)-essigsäureethylesters und des entsprechenden 4-Methylbenzophenons, entstanden durch Radikaldisproportionierung, resultierend aus der β -Spaltung im angeregten Triplettzustand (Schema 2). Die Polarisierung der CH_2 -Protonen deutete ebenfalls auf H-Abstraktion von der Methylengruppe, wie bei Säure **6**, hin.



Schema 2: Durch CIDNP aufgeklärter Mechanismus der β -Spaltung von Ester **18**

CIDNP des Bis-BP-Derivats **4**

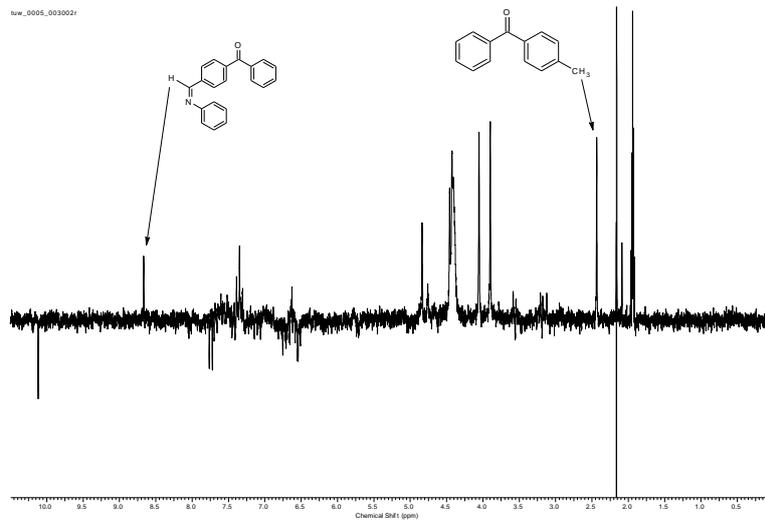


Abbildung 28: CIDNP-Spektrum des Bis-BP-Derivats **4**

Wie beim Ester **18** entstand auch bei den CIDNP-Aufnahmen von PI **4** (Abbildung 28) ein Imin und 4-Methylbenzophenon, was die β -Spaltung aus dem angeregten Triplettzustand und nachfolgende Disproportionierung bewies.

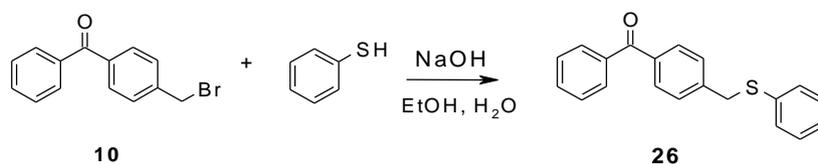
Das Signal bei 10.12 ppm deutete auf ein, bei der Anregung entstandenes, para-substituiertes Aldehyd. NMR-Daten deuteten auf 4-Formylbenzophenon, dessen Bildung jedoch nicht erklärt werden konnte.

2.2.4 Bestimmung der Quantenausbeute

Für Vergleiche der Initiierungsreaktivität und der Quantenausbeute der Zersetzung der PIs sollte zunächst ein – dem Stand der Technik entsprechendes – β -spaltendes, über einen Methylenspacer verknüpftes Benzophenon–Thiophenolderivat^[30] (**26**) hergestellt werden.

2.2.4.1 Synthese und Untersuchung der β -phenylog spaltenden Referenz **26**

Der Versuch das Produkt **26** analog zu den Glycinderivaten aus Thiophenol und **10** in DMF mit 2 Äquivalenten Kaliumcarbonat herzustellen, wurde abgebrochen, da laut DC kein Umsatz erkennbar war.



Die Herstellung von **26** erfolgte aus Thiophenol und einem Äquivalent 4-(Brommethyl)benzophenon (**10**) in einer Ethanol-Wasser-Mischung mit Natriumhydroxid als Säurefänger. Nach Abtrennen des Lösungsmittels konnte das Produkt nicht wie beschrieben^[92] aus Diethylether / n-Pentan umkristallisiert werden. Eine säulenchromatographische Reinigung brachte das Produkt in 58 % der theoretischen Ausbeute.

UV-Vis spektroskopisch zeigte **26** auf Grund von Wechselwirkungen des Substituenten mit dem BP, im π - π^* -Bereich mit einem Maximum bei 256 nm ($\epsilon = 22.1 \times 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), eine leichte bathochrome Verschiebung gegenüber **6**. Das Absorptionsverhalten im n - π^* -Bereich entsprach sowohl in der Lage als auch in der Extinktion dem von **6**.

Reaktivitätsuntersuchungen mittels Photo-DSC (0.05 M in EEEA; 320-500 nm, 1000 mW cm^{-2}) zeigten, dass **26** sowohl als monomolekularer Initiator, als auch als bimolekulares System mit einer äquimolaren Menge TEA als Coinitiator (**26&TEA**) sehr ähnliche Reaktivität wie **6** aufwies.

Die R_{PS} aller drei Systeme lagen in etwa demselben Bereich, der DBC von **6** lag um 12 bzw. 6 %punkte über dem von **26** bzw. **26&TEA**. Bei der Initiierungsgeschwindigkeit (t_{max}) waren die Thiol-enthaltenden PIs leicht im Vorteil.

Der PI **6** zeigte also eine hervorragende Reaktivität, die in dem Bereich von dem aktuell publizierten PI-System^[30] lag.

Die Quantenausbeute der Spaltung (Φ_z) gibt an, zu welchem Anteil die absorbierten Photonen zu photochemischen Reaktionen des Initiators führen. Sie ist somit ein Maß für die Effizienz einer Photoreaktion, in diesem Fall für die Zersetzung, und nimmt üblicherweise Werte zwischen 0 und 1 an. Ausnahmen bilden z.B.: Kettenreaktionen, wo die Absorption eines Photons einen großen Umsatz bewirken kann (Polymerisation).

Die Quantenausbeute lässt sich nach folgender allgemeiner Formel 1 berechnen:

$$\Phi_z = \frac{d[PI]}{dt} \times \frac{1}{I_{abs}} = \frac{R_z}{I_{abs}}$$

Formel 1

R_z Zersetzungsrate [mol l⁻¹ s⁻¹]

I_{abs} Anzahl der pro Volumens- und Zeiteinheit eingestrahlt Photonen [mol l⁻¹ s⁻¹]

Die Anzahl der absorbierten Photonen lässt sich aus der Kenntnis der eingestrahlt Photonen und der Absorption der Photolyselösung ermitteln (Formel 2).

$$\Phi_z = \frac{R_z}{I_0 \times (1 - 10^{-A})}$$

Formel 2

I_0 Anzahl der pro Volumens- und Zeiteinheit eingestrahlt Photonen [mol l⁻¹ s⁻¹]

A Absorption der Photolyselösung

Um also die Quantenausbeute dieser Prozesse zu bestimmen, benötigt man:

- Die Strahlungsintensität I_0
- Absorption der Photolyse A
- Die Zerfallsrate R_Z

2.2.4.2 Bestimmung von I_0 mittels Chemischer Actinometrie:

Um die, in diesen Untersuchungen eingestrahlte Lichtmenge zu bestimmen, bedient man sich der chemischen Actinometrie.^[93] Diese Methode hat den Vorteil, dass der gleiche Versuchsaufbau wie bei der Photolyse verwendet wird und man so die genaue Anzahl der eingestrahlten Photonen pro Zeiteinheit bestimmen kann.

Wegen seiner Einfachheit wurde als Actinometersubstanz o-Nitrobenzaldehyd (NBA) ausgewählt, welches photochemisch zu o-Nitrosobenzoessäure disproportioniert.^[94] Die Quantenausbeute Φ_Z dieser Reaktion beträgt über den Wellenlängenbereich von 300 - 410 nm konstant 0.5. Aus der Photolyse von NBA kann die Rate der Abnahme an Actinometersubstanz $R_{Act,0}$ bestimmt werden, welche mit der Anzahl der Photonen, durch Umformen der Formel 2 die eingestrahlte Intensität der verwendeten Lampe I_0 ergibt (Formel 3).

$$I_0 = \frac{R_{Act,0}}{\Phi_Z \times (1 - 10^{-A})}$$

Formel 3

Bei einer hohen Konzentration von NBA und einem ausreichend langen Lichtweg ist vollständige Absorption des eingestrahlten Lichtes gegeben, wobei der Ausdruck 10^{-A} gegen Null und der Nenner somit gegen Φ_Z geht.

Die Bestrahlungen für die kinetischen Untersuchungen wurden in einem selbst gemachten Photolysekolben mit gefiltertem UV-Licht (Efos Novacure, 365 nm, 1100 mW cm⁻² am Lichtleiterausgang) unter Argon durchgeführt. Vor und während der Bestrahlung wurden in Zeitabständen von 30 Sekunden je ca. 0.8 ml Proben entnommen. Die Reaktionsraten wurden anschließend durch HPLC-Chromatographie mit einem UV-Vis-Dioden-Array-Detektor bestimmt. Um

reproduzierbare Werte zu erhalten war es wichtig, ein möglichst großes Lösungsmittelvolumen im Vergleich zum Probenvolumen zu verwenden. Des Weiteren musste die Lösung über den Zeitraum der Bestrahlung optisch dicht und die Vermischung im Kolben ausreichend gut sein. Zur Auswertung wurden Proben bis zu einer Abnahme der anfänglichen Konzentration von ca. 10 % herangezogen.

In einem Diagramm, in dem die NBA-Konzentration gegen die Zeit aufgetragen war, ergab sich für eine Reaktion 0-ter Ordnung theoretisch eine Gerade, deren negative Steigung der Geschwindigkeitskonstante entsprach. Da allerdings auch das, bei der Photolyse von NBA entstandene Photoprodukt bei 365 nm eine gewisse Absorption zeigte, ergab sich in diesem Fall keine Gerade. Deshalb wurde durch die erhaltenen Datenpunkte eine polynomische Funktion 2. Ordnung gelegt und die Steigung beim Zeitpunkt $t = 0$ s bestimmt. Die actinometrische Messung wurde bei einer Konzentration von 1×10^{-2} M Lösung von NBA in 20 ml MeCN (HPLC grade) durchgeführt, wobei von vollständiger Absorption über die gesamte Bestrahlungsdauer ausgegangen werden konnte. Vorangegangene Versuche zeigten, dass die Zerfallsrate bei optischer Dichtheit der Lösung weitgehend unabhängig von der Anfangskonzentration war. Aus der Trendlinie ergab sich eine Zerfallsrate der Actinometersubstanz $R_{\text{Act},0} = 6.32 \times 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}\text{s}^{-1}$ (Abbildung 29), wodurch mit der Quantenausbeute von 0.5 eine Intensität $I_0 = 1.26 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}\text{s}^{-1}$ ermittelt wurde.

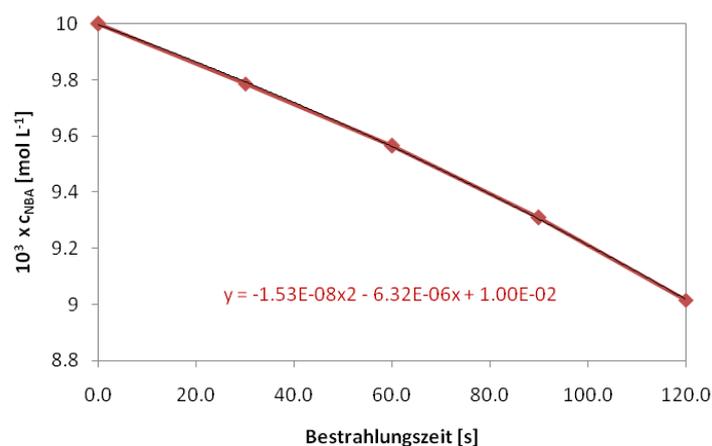


Abbildung 29: Bestrahlungszeitabhängige Konzentrationsabnahme von NBA

2.2.4.3 Bestimmung von Φ_z

Um die Zerfallsraten R_z der PIs bestimmen zu können, musste dieselbe Versuchsanordnung unter denselben Bedingungen wie bei der Bestimmung von $R_{Act,0}$ verwendet werden. Dafür wurden Lösungen der PIs **18**, **6**, **26** und **MB&TEA** in 20 ml MeCN hergestellt. Im zuvor beschriebenen Photolysekolben mit einem Lösungsmittelstand von ca. 4 cm wurde von einer Bestrahlungsdauer von mindestens 3.5 min ausgegangen. Die anfänglichen Konzentrationen der PI-Lösungen wurden mit jeweils $1 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ dementsprechend gewählt, sodass optische Dichtheit über den Verlauf der Bestrahlung gewährleistet werden konnte. In einem Diagramm wurde die PI-Konzentration gegen die Zeit aufgetragen und es wurde wieder eine polynomische Funktion 2. Ordnung gelegt. Deren negative Steigung entsprach der Geschwindigkeitskonstante. Die Zerfallsverläufe, welche zur Berechnung der Zerfallsraten R_z von **18**, **6**, **26** und **MB&TEA** herangezogen wurden, sind in Abbildung 30 dargestellt.

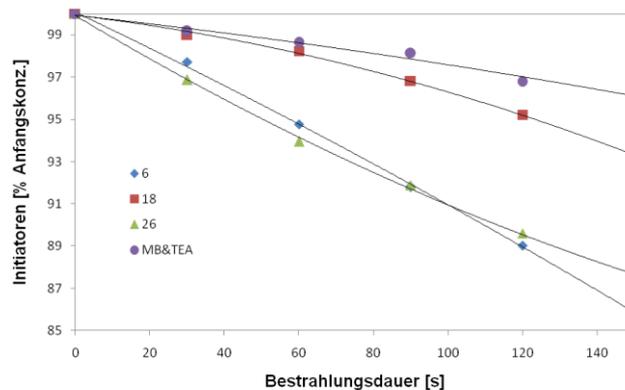


Abbildung 30: Abnahme der Initiatorkonzentration mit der Photolysezeit

Durch Einsetzen des berechneten Wertes für I_0 und der erhaltenen Werte für R_z der verschiedenen Photoinitiatoren (Tabelle 5) in Formel 2, ließ sich die Quantenausbeute berechnen.

Tabelle 5: Zerfallsraten R_z und Quantenausbeuten Φ_z des Zerfalls der PIs

PI	$R_z \times 10^6$ [mol s ⁻¹ l ⁻¹]	Φ_z [mol einstein ⁻¹]
18	2.07	0.16
6	8.68	0.69
26	10.40	0.82
MB&TEA	1.94	0.15

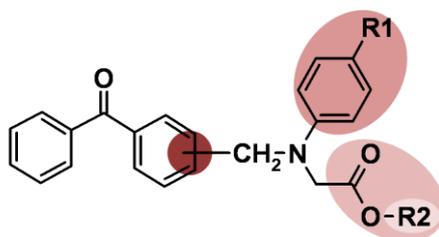
Bei den, durch oben beschriebene Methode erhaltenen Werte für die Quantenausbeute des Zerfalls Φ_z , lag der für **6** wenig unter dem des β -spaltenden **26**.

Wie aus den vorhergegangenen Photo-DSC-Versuchen ersichtlich war, ließ die Bestimmung von Φ_z in MeCN nicht direkt auf das tatsächliche Initiierungsverhalten schließen. Bei den Photo-DSCs zeigte nämlich der kovalent verbundene PI **18** eine deutlich bessere Initiierungsreaktivität als **MB&TEA** im Gegensatz zu einer hier ähnlich niedrig ermittelten Quantenausbeute. Verantwortlich dafür waren Quenchprozesse, Eigenschaften der gebildeten Radikale sowie Monomereigenschaften.^[45]

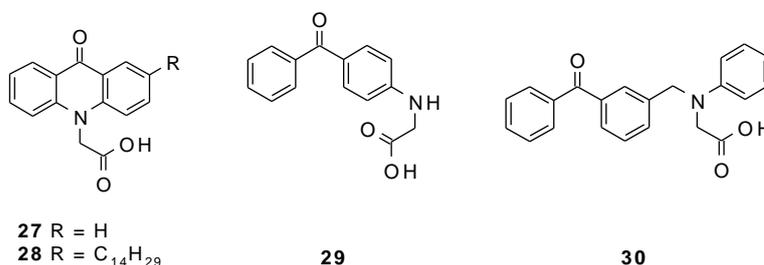
3 Modifizierte Benzophenon-Glycin-Systeme

Aus vorangegangenen Untersuchungen hat sich gezeigt, dass bei dem BP-basierenden PI-System die größte Steigerung durch die kovalente Verbindung des NPG-Coinitiators (PI **6**) im Vergleich zu der entsprechenden physikalischen Mischung erreicht werden konnte.

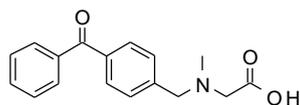
In der Folge sollte die Struktur von **6** - BP in para-Position über Methylenlinker mit NPG-Coinitiator verbunden - durch Variation ihres Aufbaus hinsichtlich der Initiierungsreaktivität optimiert werden:



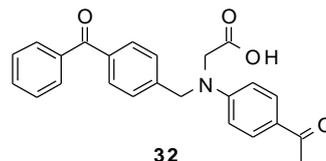
- 1) Zuerst sollten verschiedene Möglichkeiten der Anbindung des Glycin-Coinitiators an BP und deren Einfluss auf die Initiierungsaktivität untersucht werden. Einerseits war es von Interesse, Chromophor und Coinitiator in dem Acridonderivat **27** zu vereinen. Da eine geringe Löslichkeit auf Grund der Acridon-Struktur zu erwarten war, sollte ein besser lösliches Derivat mit aliphatischer Kette am Chromophor **28** ebenfalls hergestellt werden. Als zweite Möglichkeit bot sich eine spacerlose Verknüpfung von Glycin und BP wie in Verbindung **29** an; als dritte eine Variation der Anbindung an BP in meta-Position mit Verbindung **30**.



- 2) In weiterer Folge sollten durch Ersatz des Phenylrings an der Glycineinheit durch eine Methylgruppe (**31**) bzw. durch einen Aceto-Substituenten an demselben (**32**), Einflüsse - durch eventuelle stabilisierende Effekte des Aromaten - auf das Initiierungsverhalten untersucht werden.

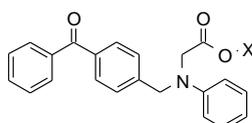


31



32

3) Abschließend sollte die Säurefunktionalität durch Umsetzung zu Salzen modifiziert werden. Damit sollte ein Einsatz des Pls in wässrigen Monomerformulierungen ermöglicht werden.



33: X = K
 34: X = Na
 35: X = ⁺NBu₄

3.1 Synthese

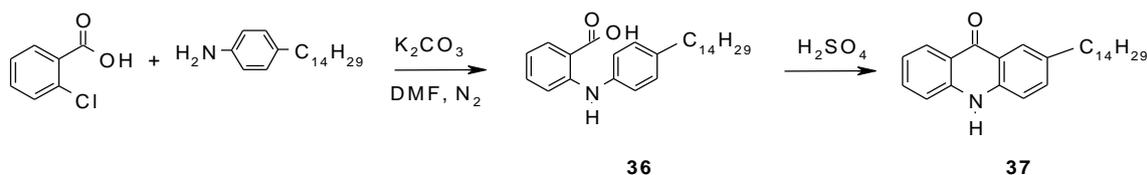
3.1.1 Variation der Verknüpfung

Zuerst sollte die Verknüpfung von BP-Chromophor und Glycin-Coinitiator variiert werden. Dazu wurde zunächst in den Pls **27** und **28** der Chromophor und der NPG-Coinitiator in einem Acridonderivat kombiniert.

3.1.1.1 Acridonderivate **27** und **28**

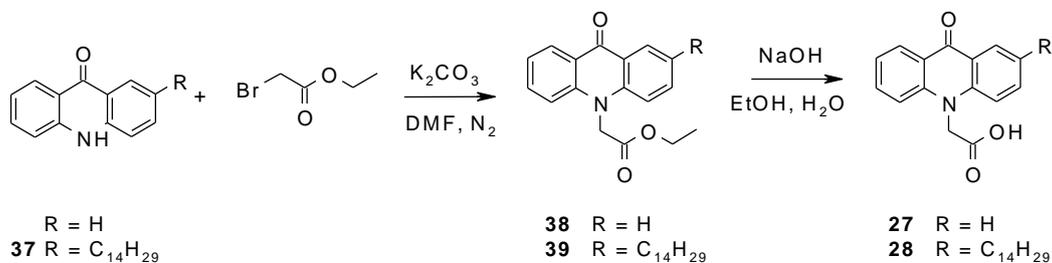
Acridone sind für ihre schlechte Löslichkeit bekannt. Um eine technologische Relevanz der acridon-basierenden Pls trotzdem bieten zu können, wurde zusätzlich zu dem, an der Aromatenstruktur unsubstituierten PI **27**, in Position 4 ein, mit einer Tetradecyleinheit substituiertes Produkte **28**, hergestellt. Diese lange aliphatische Kette sollte die Löslichkeit in den Monomerformulierungen deutlich verbessern.

Als Precursor für PI **28** wurde das aliphatisch substituierte Acridon **37** synthetisiert. Aus 4-Tetradecylanilin und 2-Chlorbenzoesäure wurde dafür in Anlehnung an Szulc et al.^[95] **36** in absolutem DMF, unter Verwendung von Kaliumcarbonat als Säurefänger, in Gegenwart von Kupferoxid, bei 120°C hergestellt. **36** konnte als schwarzer Feststoff durch Extraktion mit Chloroform quantitativ isoliert werden.



Der Ringschluss zum Tetradecylacridon **37** erfolgte bei 100°C in der 20-fachen Menge konzentrierter Schwefelsäure. In Wasser fiel das Produkt als grüner feinpulvriger Niederschlag aus, der mit heißem Essigsäureethylester extrahiert werden konnte. **37** wurde als Feststoff mit 75 %iger Ausbeute erhalten.

Für die Kupplungsreaktionen zu den Acridon-Glycinestern **38** bzw. **39** wurden Acridon bzw. Precursor **37** in absolutem DMF in Gegenwart von Kaliumcarbonat mit Bromessigsäureethylester bei 85°C umgesetzt.^[96,97]



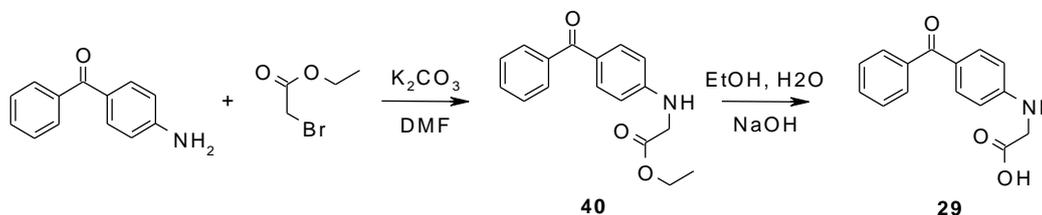
Die Aufarbeitung erfolgte extraktiv wie von Postescu und Csavassy beschrieben.^[98] Der Ethylester **38** wurde durch Umkristallisieren gereinigt und in 83 %iger Ausbeute als hellgelbes Pulver erhalten. Der neue Ethylester **39** wurde säulenchromatographisch gereinigt und als hellgelbes Pulver mit 52 %iger Ausbeute erhalten.

Die Herstellung der Säuren **27** bzw. **28** erfolgte in Ethanol / Wasser in Anwesenheit von Natriumhydroxid bei Raumtemperatur. **27** wurde dabei als gelbes Pulver in 36 %iger Ausbeute hergestellt; die neue Substanz **28** konnte als hellgelbes Pulver in 74 % der Theorie gewonnen werden.

3.1.1.2 4-Aminobenzophenonderivat **29**^[50,79,99]

Eine kovalent verknüpfter PI ohne Spacer zwischen Chromophor und Glycin-Coinitiator sollte ebenfalls auf seine Initiierungseigenschaften hin untersucht werden.

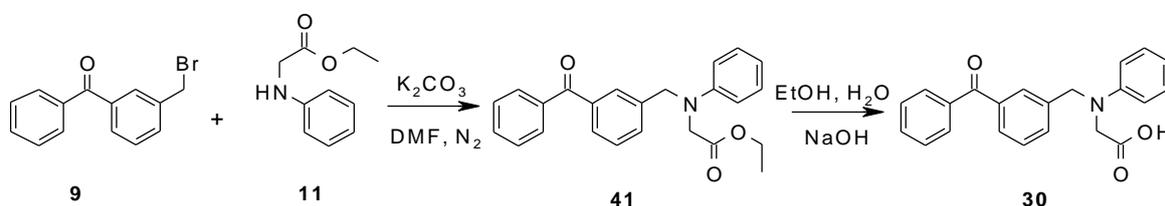
Dafür wurde der Ester **40** aus 4-Aminobenzophenon mit Bromessigsäureethylester unter Verwendung von Kaliumcarbonat als Säurefänger, in absolutem DMF bei 70°C hergestellt. Nach extraktiver Aufarbeitung wurde dieser als hochviskoses hellgelbes Öl in 85 %iger Ausbeute erhalten.



Die Verseifung zu **29** erfolgte mit Natriumhydroxid wobei nach Ansäuern und extraktiver Aufarbeitung das gewünschte Produkt als gelber Feststoff in 71 %iger Ausbeute erhalten wurde.

3.1.1.3 Meta-substituiertes BP-Derivat **30**

Um das zu **6** analoge, meta-verknüpfte Derivat **30** herzustellen, wurde ebenfalls zuerst der entsprechende Ethylester **41** hergestellt.



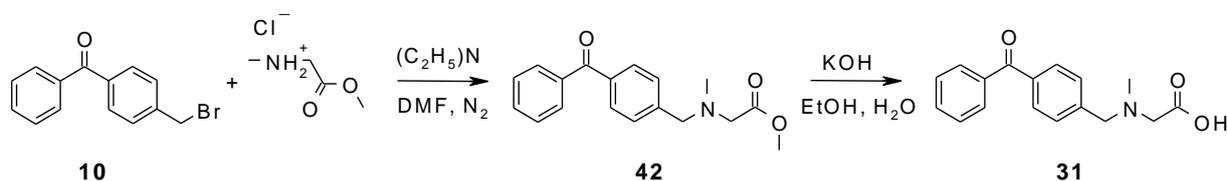
Dafür erfolgte die Kupplung von Precursor **9** mit **11** in absolutem DMF mit Kaliumcarbonat als Säurefänger und führte nach säulenchromatographischer Reinigung zu einer 63 %igen Ausbeute an neuem, hellgelbem, hochviskosem Ethylester **41**. Dieser wurde anschließend mit Kaliumhydroxid verseift und nach Ansäuern und Extraktion als neuer gelber, kristalliner PI **30** erhalten (84 % Ausbeute).

3.1.2 Variation des Glycin-Substituenten

Hier sollte der Einfluss eines stabilisierenden Effekts zwischen einem, bei der photochemischen Anregung entstehenden Radikal oder Radikalkation und dem Aromaten untersucht werden. Dazu wurde zunächst ein, dem PI **6** entsprechendes Derivat synthetisiert, bei dem der Phenylsubstituent am Stickstoff durch eine Methylgruppe ersetzt wurde.

3.1.2.1 N-Methylglycinderivat **31**

Da in der Literatur von Pomdexter et al.^[100] eine, der Herstellung vom Sarcosinderivat **31** ähnliche, Kupplungsreaktion mit Sarcosinmethylester und Benzylchlorid beschrieben war, wurde zunächst versucht, Sarcosinmethylester aus seinem Hydrochlorid freizusetzen. Allerdings gelang eine Isolierung von jenem nicht. Die Umsetzung erfolgte daher in einer „Eintopfreaktion“, bei der Sarcosinmethylester Hydrochlorid in absolutem DMF gelöst wurde, mit Triethylamin der Ester freigesetzt wurde und dann in DMF gelöstes **10** zugetropft wurde.



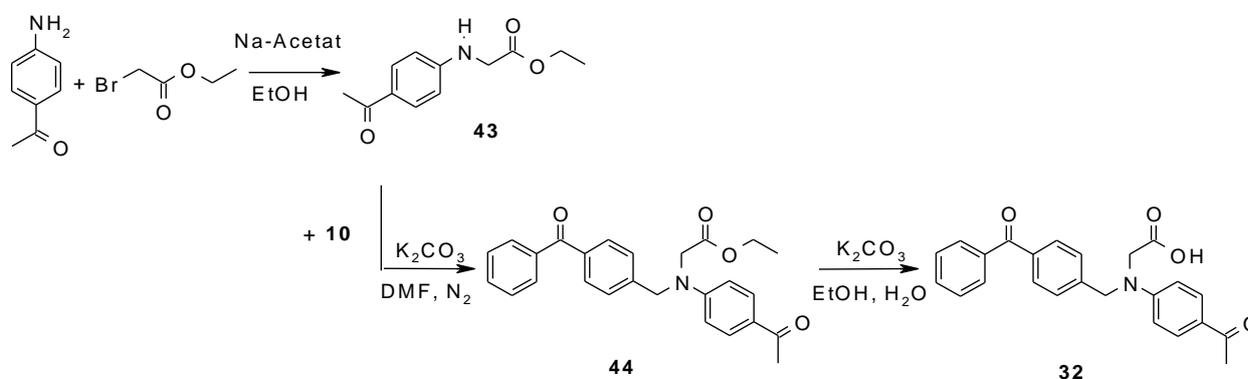
Der neue Methylester (**42**) konnte nach säulenchromatographischer Reinigung in 47 %iger Ausbeute erhalten werden. Die anschließende Verseifung zu der neuen Säure **31** erfolgte mit Kaliumhydroxid mit 73 %iger Ausbeute an wachsartigem Produkt.

3.1.2.2 Acetophenonderivat **32**

Da allgemein bekannt ist, dass Substituenten an der Aromatenstruktur von NPG-Derivaten deren Effektivität als Coinitiatoren entscheidend beeinflussen,^[50] wurde, um einen eventuellen aktivierenden Effekt durch eine elektronenziehende Gruppe zu untersuchen,^[101] der PI **32** mit einer Acetylgruppe in para-Position am Phenylring synthetisiert.

Es wurde erwartet, dass die elektronenziehende Gruppe am Phenylring auf Grund ihres -M-Effekts fähig wäre, das Radikal, das während der photochemischen Anregung entsteht, zu stabilisieren. Daraus folgend, könnte eine β -phenyloge Spaltung erleichtert, und so die Initiierungsaktivität erhöht werden.

Als Acetylphenylamin-Precursor wurde **43** aus 4-Aminoacetophenon und Bromessigsäureethylester in Gegenwart von Natrium-Acetat hergestellt. **43** konnte durch Ausfällen gereinigt werden und wurde als hellbeiger schuppenförmiger Feststoff in 37 % Ausbeute erhalten.

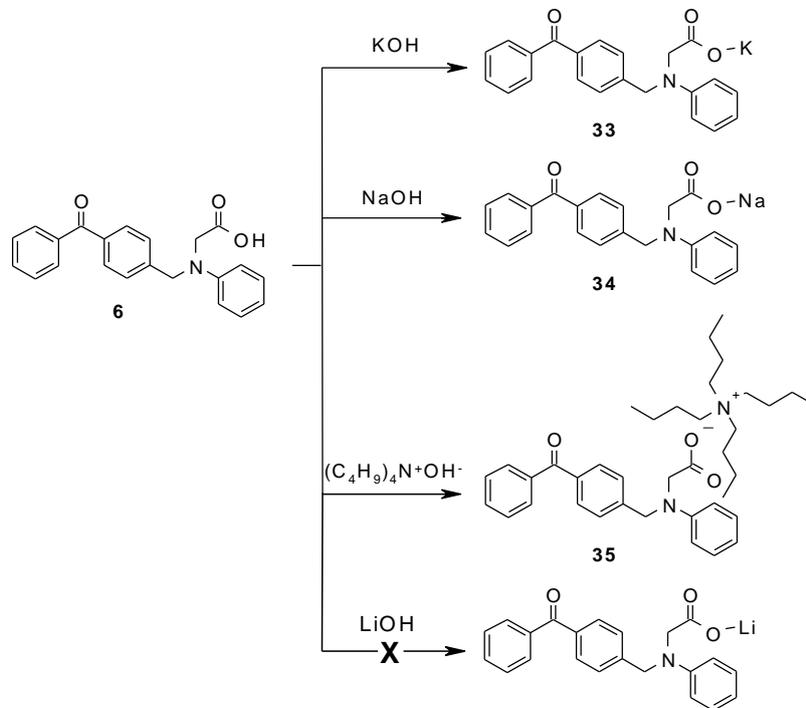


Die Kupplung von **43** mit **10** erfolgte mit Kaliumcarbonat als Säurefänger und brachte nach zweifacher säulenchromatographischer Reinigung den neuen Ethylester **44** in 24 %iger Ausbeute als gelbe, wachsartige Substanz. Die Verseifung erfolgte mit Kaliumcarbonat bei Raumtemperatur, wobei der neue PI **32** in 83 %iger Ausbeute als gelbes Pulver erhalten wurde.

3.1.3 N-Phenylglycinsalze

In Anlehnung an Untersuchungen von ähnlichen BP / (schwefelenthaltende) Aminosäure –PI-Systemen, bei denen die Umwandlung des Cointiators in sein Tetrabutylammoniumsalz die Sensitivität des Systems dramatisch erhöht hatte, ^[37,58] sollte das Kalium- (**33**), das Natrium- (**34**), das Lithium- sowie ein quartäres Ammoniumsalz (**35**) als Säurederivate von **6** hergestellt werden.

Die Herstellung der neuen Salze erfolgte durch Umsetzung von **6** mit der äquimolaren Menge des entsprechenden Hydroxids in Wasser. Nach 20-stündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel abgetrennt und das Salz blieb jeweils als gelber Feststoff in quantitativer Menge zurück.



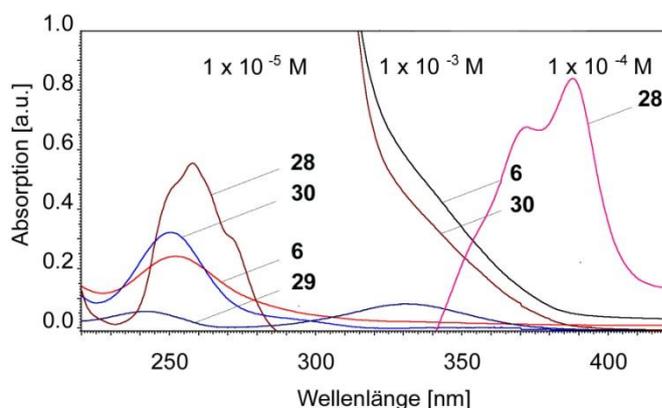
Nur der Versuch auf diese Weise ein Lithiumsalz von **6** herzustellen, scheiterte an der schlechten Löslichkeit von Lithiumhydroxid. Ein heterogener Ansatz musste abgebrochen werden, da auch nach einer Woche Rühren bei 70°C kein Umsatz zum Salz zu erkennen war.

3.2 Prüfung der PIs

3.2.1 UV-Vis-Spektroskopie

Die unterschiedlich verbundenen BP-Glycin-PIs wurden UV-Vis-spektroskopisch untersucht. Dabei wurde das Augenmerk auf Veränderungen, hervorgerufen durch die, bei **28** abgewandelte Chromophorstruktur (Acridon statt BP), und den, bei **29** heterosubstituierten BP-Grundkörper sowie auf den Unterschied des Absorptionsverhalten durch meta- bzw. para-Substitution (**30** bzw. **6**) gelegt.

Das Acridonderivat **27** wurde wegen seiner Unlöslichkeit in Acetonitril und MeOH nicht UV-Vis-spektroskopisch untersucht.



PI	λ_{\max} [nm]	$\epsilon_{\max} \times 10^{-3}$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹]
6	252	23.8
28	396	9.5
	380	6.1
	259.5	53.9
29	242	5.3
	331.5	7.9
30	250.5	31.9

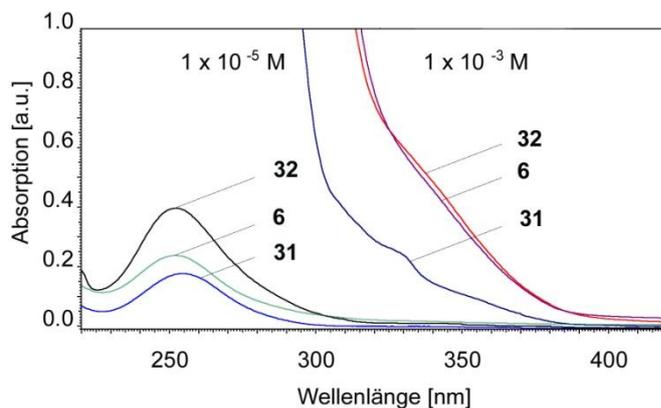
Abbildung 31: UV-Vis Daten von Lösungen von **6**, **28**, **29** und **30** in MeCN

Eine Veränderung der kovalenten Verknüpfungsposition zwischen para **6** und meta **30** führte – abgesehen von einer leichten hypsochromen Verschiebung hervorgerufen durch die meta Substitution (vgl. Abbildung 14, **1**) - zu keiner wesentlichen Veränderung im UV-Vis-Absorptionsverhalten (Abbildung 31). Der meta-verknüpfte PI wies im π - π^* Übergang eine leicht höhere Extinktion auf; im Bereich des n - π^* Übergangs lag diese unter der, des para-substituieren PIs.

Die spacerlose Anbindung des Heteroatoms des Coinitiators an den BP-Grundkörper wie bei PI **29** führte zu einer deutlichen Steigerung der Extinktion im Bereich von 300 bis 400 nm im Vergleich zu methyl-substituiertem BP.^[102] Ein deutlicher Peak mit einem Maximum bei 326 nm wurde auf Grund seiner hohen Extinktion als stark bathochrom verschobener π - π^* Übergang, hervorgerufen durch den Stickstoff-substituierten Aromaten, gedeutet.

Die Kombination von BP-Chromophor und NPG-Coinitiator im Acridonderivat **28** führte zu einer bathochromen Verschiebung und zu den, für die Acridonstruktur üblichen, Absorptionsmaxima im Bereich von 396 und 380 nm mit extrem hohem Extinktionskoeffizienten.^[103] Außerdem zeigte **28** mit einem Maximum bei 259 eine deutliche Rot-Verschiebung im Vergleich zu den BP-Derivaten.

Die Absorptionen des N-phenyl-substituierten PIs **6** wurde dem entsprechenden methyl-substituierten PI **31** und dem acetophenyl-substituierten PI **32** gegenübergestellt (Abbildung 32).



PI	λ_{\max} [nm]	$\epsilon_{\max} \times 10^{-3}$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹]
6	252	23.8
31	254.5	17.7
32	252.5	39.6

Abbildung 32: UV-Vis Daten von Lösungen von **6**, **31** und **32** in MeCN

Die elektronenziehende Acetylgruppe von PI **32** beeinflusste das UV-Absorptionsverhalten hauptsächlich durch eine verstärkte Extinktion des Peaks um 252 nm. Die Absorption im $n-\pi^*$ Übergangsbereich war nahezu ident mit der von **6**

Der methyl-substituierte Coinitiator bei Verbindung **31** verursachte erwartungsgemäß eine deutliche Senkung der Extinktion im Vergleich zu den phenyl-substituierten PIs. Der $n-\pi^*$ Übergang war deutlich schwächer und hypsochrom verschoben; ein Maximum im Verlauf der Schulter war bei 330 nm zu erahnen.

Beim untersuchten Kaliumsalz **33** war keine wesentliche Änderung zum UV-Vis-Spektrum der entsprechenden freien Säure **6** sichtbar.

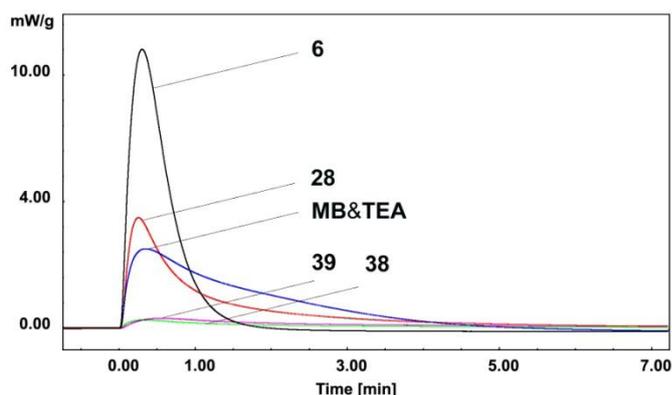
3.2.2 Photo-DSC-Messungen

Die folgenden Untersuchungen der PI-Aktivität von **28–32** wurden mit einer PI-Konzentration von 0.05 mol l^{-1} in EEEA durchgeführt. Für die Anregung der photochemischen Polymerisation wurde gefiltertes Licht der Wellenlänge 320-500 nm mit einer Intensität von 1000 mW cm^{-2} an der Lichtleiterspitze eingestrahlt.

Die Photo-DSC-Untersuchungen sollten zeigen, welchen Einfluss die Änderung der Verknüpfung zwischen BP und Coinitiator, die Änderung des Glycinsubstituenten und die Modifikation der Säure auf das Initiierungsverhalten des kovalent verknüpften PIs bewirkten.

Durch Photo-DSC-Untersuchungen sollte zunächst der Einfluss der spacerlosen Anbindung bzw. der Verknüpfung in meta-Position im Vergleich zu PI **6** auf die Photoreaktivität geprüft werden. Die Verbindung **27** konnte auf Grund ihrer schlechten Löslichkeit in EEEA nicht mittels Photo-DSC untersucht werden.

Zunächst wurden, um einen eventuellen Einfluss der aliphatischen Kette am Acridon (bei Ester **39** und Säure **28**) auf die Initiierungseigenschaften zu untersuchen, die Photo-DSC-Kurven der Ester **38** und **39** und der Säure **28** miteinander verglichen (Abbildung 33). Außerdem wurden diesen, die Photo-DSC-Kurven von **6** und der physikalischen Mischung **MB&TEA** gegenübergestellt.

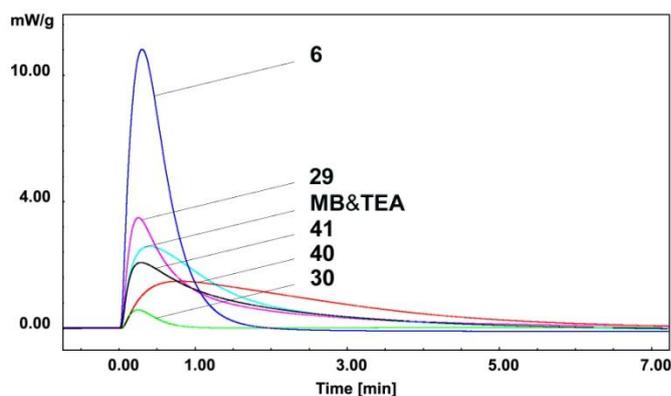


PI	t_{\max} [s]	DBC [%]	$R_p \cdot 10^3$ [mol l ⁻¹ s ⁻¹]
6	18.0	95	139.2
28	15.6	68	55.1
38	34.8	9	4.0
39	21.6	9	3.9
MP&TEA	21.0	84	39.5

Abbildung 33: Photo-DSC-Daten der 0.05 M PI-Lösungen von **6**, **28**, **38**, **39** und **MB&TEA** in EEEA

Die beiden Ester (**38** und **39**) hatten eine annähernd gleiche, äußerst schwache Initiierungsaktivität. Während die Ethylester kaum auf eine Initiierungsaktivität schließen ließen, brachte die Säure **28**, welche vermutlich spontan decarboxylierte, eine äußerst hohe Reaktivität und eine R_p , die über der von der industriell eingesetzten Mischung **MB&TEA** lag. Der DBC lag mit 68 % im guten Mittelfeld der bisher in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen. Im Vergleich zu methylenspacer-verknüpftem **6** war t_{\max} vom Acridonderivat **28** sogar niedriger, allerdings lagen sowohl seine R_p als auch sein DBC deutlich unter denen von **6**.

In weiterer Folge wurden die spacerlos verknüpften BP-Coinitiator-Systeme, nämlich der Ester **40** und die Säure **29**, mit den, über einen Methylenspacer para- (**6**) und meta-verknüpften (**41** und **30**) PIs sowie mit dem industriellen Referenzsystem **MB&TEA** verglichen (Abbildung 34).



PI	t_{\max} [s]	DBC [%]	$R_p \cdot 10^3$ [mol l ⁻¹ s ⁻¹]
6	18.0	95	139.2
29	24.0	75	40.9
30	13.2	18	16.7
40	48.0	83	23.5
41	17.4	62	37.2
MB&TEA	21.0	84	39.5

Abbildung 34: Photo-DSC-Daten der 0.05 M PI-Lösungen von **6**, **29**, **30**, **40**, **41** und **MB&TEA** in EEEA

Die Reaktivität der spacerlos verlinkten Säure **29** lag in der Größenordnung der physikalischen Mischung **MB&TEA**. Der entsprechende Ester **40** erforderte hingegen eine außerordentlich lange Bestrahlungszeit um schlussendlich hohe DBCs zu liefern. Dies wurde auf Charge-Transfer-Wechselwirkungen von Amin und BP zurückgeführt.

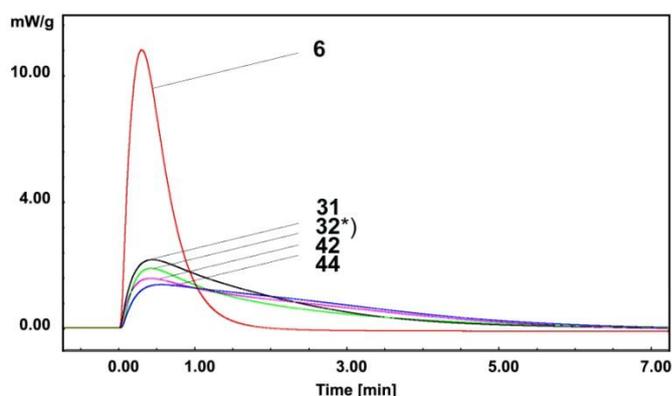
Die Photo-DSC-Untersuchungen des Esters **41** und der Säure **30** – in meta-Position substituierte Derivate – zeigten ebenfalls eine sehr schwache Initiierungswirkung, verglichen mit den para-verknüpften Verbindung **6**. Möglicherweise war diese geringe Reaktivität auf die von Yamaji berichtete, im Vergleich zu para-Substitution eingeschränkte β -phenyloge Spaltung in meta-Position zurückzuführen.^[33] Während der Ester **41** einen vergleichsweise akzeptablen DBC nach ausgedehnter Bestrahlungszeit zeigte, blieb die Reaktivität der Säure **30** sehr nieder. Diese könnte auf intramolekulare Wechselwirkungen der Säure mit der Carbonylgruppe zurückzuführen sein.

Rückblickend konnten auch die schlechten Werte für die Initiierung des meta-verknüpften BP-Diethylamin-PIs **1** (Kapitel 1.2.2), auf die eingeschränkte β -Spaltung^[33] in dieser Position erklärt werden.

Auf Grund dieser Ergebnisse stellte sich eine Anbindung über einen Methylenspacer in para-Position des BPs als optimale Verknüpfung dar.

In Abbildung 35 wurden die Photo-DSCs der Methylglycin-Derivate (Ester **42** und Säure **31**) und der Acetophenylglycin-Derivate (Ester **44** und Säure **32**) mit dem Phenylglycin-Derivat **6** verglichen.

Auf Grund der schlechten Löslichkeit von **32**, konnte davon nur eine 0.005 M Lösung mittels Photo-DSCs untersucht werden.



PI	t_{\max} [s]	DBC [%]	$R_P \cdot 10^3$ [mol l ⁻¹ s ⁻¹]
6	18.0	95	139.2
31	26.4	78	34.1
32*)	25.2	67	29.8
42	25.2	75	24.7
44	33.6	76	21.6

*) 0.005 M Lösung

Abbildung 35: Photo-DSC-Daten der 0.05 M PI-Lösungen von **6**, **31**, **32***), **42** und **44** in EEEA

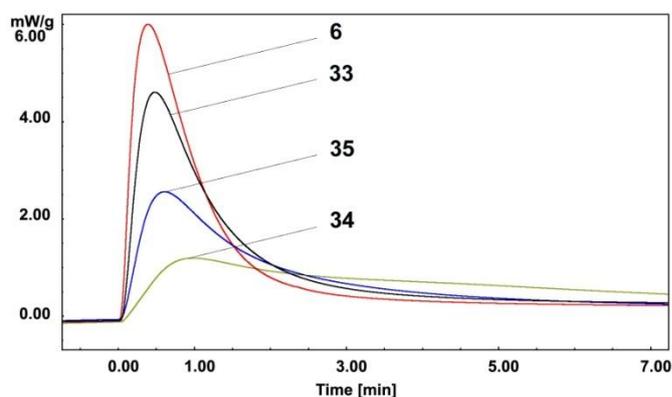
Im Gegensatz zu veröffentlichten Untersuchungen über die Initiierungsaktivität von aceto-substituierten NPGs im Vergleich zu unsubstituierten,^[50,54] konnte unter diesen Versuchsbedingungen keine Steigerung der Photoreaktivität beobachtet werden. Im Vergleich zu **6** zeigten bei Photo-DSC-Untersuchungen die acetophenyl-substituierten Ester **44** und Säure **32** sogar eine ähnlich schlechte Reaktivität (t_{\max} und R_P) wie die methyl-substituierten Ester **42** und Säure **31**. Auch bei diesen PIs lieferten die Säure-Modifikationen bessere Resultate für t_{\max} und R_P als die Ester. Dies wurde wieder auf die Decarboxylierungsfähigkeit des Glycins zurückgeführt. Die DBCs waren alle in einer ähnlichen Größenordnung, wobei ein exakter Vergleich des Ethylesters **44** und der Säure **32** auf Grund der schlechten Löslichkeit letzterer und der daraus resultierenden niedrigeren Initiatorkonzentration, nicht möglich war. Berücksichtigte man, dass nur ein Zehntel der PI-Konzentration bei **32** zum Einsatz

kam, so war die R_p dennoch in derselben Größenordnung und der DBC war nur unwesentlich geringer im Vergleich zum System mit dem Ester **44**.

Nach Analyse und Vergleich der Photo-DSC Werte, wurde N-phenyl-substituiertes Glycin als reaktivster mit BP kovalent verbundener untersuchter Coinitiator gefunden.

Da bei Verwendung von Schwefel-enthaltenden Aminosäuren als Coinitiator für BP-sensitierte PIs eine signifikante Steigerung der Sensitivität des PI-Systems durch Umwandlung in das entsprechende Tetrabutylammoniumsalz gelungen war,^[58] lag es nahe, die Eignung des quartären Tetrabutylammoniumsalzes (**35**) von **6** als PI zu prüfen. Außerdem wurde das Natriumsalz **34** und das Kaliumsalz **33** für den Einsatz als PIs in wässriger Monomerlösung (DEBAAP 95 %ig) untersucht (Abbildung 36).

6 wurde als Referenz gemessen, wobei hier die Konzentration von 0.05 mol l^{-1} für obengenannte Formulierung als oberstes Limit der Löslichkeit angesehen werden konnte.



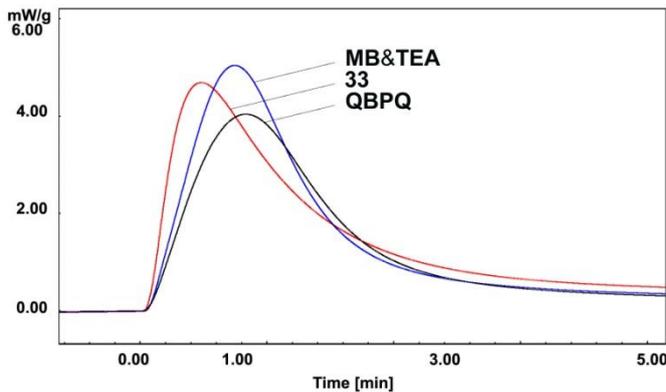
PI	t_{\max} [s]	DBC [%]	$R_p \cdot 10^3$ [mol l ⁻¹ s ⁻¹]
6	23.4	89.5	50.1
33	28.8	80.4	38.4
34	58.8	71.5	9.2
35	36.0	71.4	21.4

Abbildung 36: Photo-DSC-Daten der 0.05 M PI-Lösungen von **6**, **33**, **34** und **35** in DEBAAP (95 %ig)

Das Photo-DSC des ausgezeichnet wasserlöslichen **33** zeigte eine nur wenig niedrigere Aktivität (höheres t_{\max}) als die schwerlösliche Säure **6**. DBC und R_p lagen in annähernd derselben Größenordnung.

Die beiden anderen Salze (besonders die Natriumverbindung **34**) zeigten eine deutlich schlechtere Reaktivität. Die erhoffte Verbesserung der Initiierung durch **35** konnte also nicht erreicht werden. Wie bei Scigalski^[58] konnten auch hier keine Rückschlüsse vom Gegenion auf die Coinitiator-Aktivität gezogen werden.

Des Weiteren wurde der käufliche und industriell eingesetzte wasserlösliche Initiator Quantacure BPQ (**QBPQ**) neben der physikalischen Mischung von **BP&TEA** mit **33** in der wässrigen Formulierung untersucht (Abbildung 37).

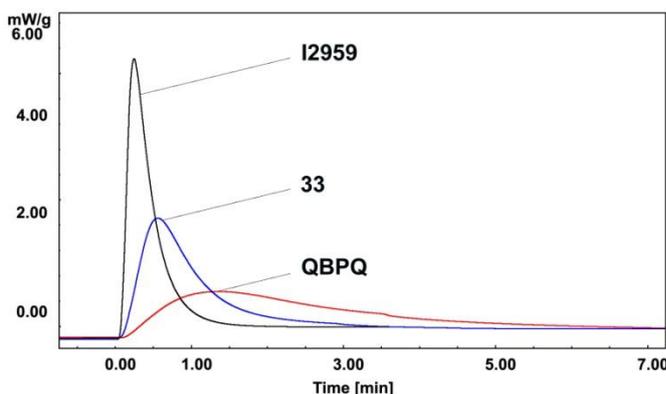


PI	t_{\max} [s]	DBC [%]	$R_p \cdot 10^3$ [mol l ⁻¹ s ⁻¹]
33	28.8	80.4	38.4
MB&TEA	45.0	79.4	41.3
QBPQ	49.8	33.1	

Abbildung 37: Photo-DSC-Daten der 0.05 M PI-Lösungen von **33**, **MB&TEA** und **QBPQ** in DEBAAP (95 %ig)

Auch bei diesem Vergleich zeigte das Kaliumsalz **33** eine ausgezeichnete Initiierungsaktivität; Die R_p lag im Bereich der Referenzen, der DBC lag sogar leicht über und t_{\max} lag deutlich unter dem Wert der Referenzinitiatoren.

Die Initiierungsreaktivität von **33** wurde außerdem noch als 2 %ige Lösung in einer 60 %igen (wässrigen) DEBAAP-Formulierung getestet. Als Referenzen wurden wieder **QBPQ** und der wasserlösliche Initiator Irgacure 2959 (**I2959**) eingesetzt (Abbildung 38).



PI	t_{\max} [s]	DBC [%]	$R_p \cdot 10^3$ [mol l ⁻¹ s ⁻¹]
33	30.6	60	55.4
I2959	15.0	58	132.4
QBPQ	81.6	67	21.2

Abbildung 38: Photo-DSC-Daten der 0.05 M PI-Lösungen von **33**, **I2959** und **QBPQ** in DEBAAP (60 %ig)

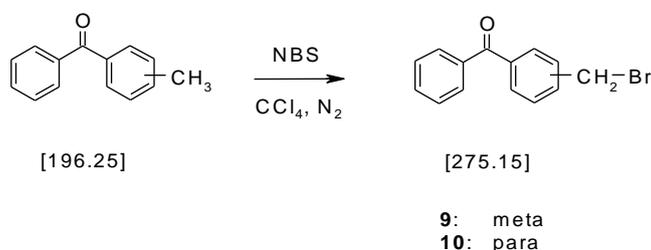
Das Kaliumsalz **33** lag in diesem Monomersystem in seiner Aktivität deutlich unter der R_P von **I2959**; der DBC war in derselben Größenordnung, allerdings war eine deutlich längere Bestrahlungsdauer nötig um diesen zu erreichen. Gegenüber **QBPO** zeigte **33** hingegen sowohl bei t_{max} und in Bezug auf R_P eine deutlich höhere Reaktivität.

EXPERIMENTELLER TEIL

1 Kovalente Verknüpfung von Benzophenon und Amin-Coinitiator

1.1 Synthese

1.1.1 Precursor 3- bzw. 4-(Brommethyl)-benzophenon (9) und (10) ^[67,68]



Ansatz

9	10
3.50 g (17.8 mmol) 3-Methylbenzophenon	5.00 g (25.5 mmol) 4-Methylbenzophenon
3.17 g (17.8 mmol) N-Bromsuccinimid	3.81 g (21.4 mmol) N-Bromsuccinimid
0.15 g Benzoylperoxid 25% Wassergehalt	0.15 g Benzoylperoxid 25% Wassergehalt
60 ml Tetrachlorkohlenstoff	80 ml Tetrachlorkohlenstoff

Durchführung

In einem 250 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler, N₂-Ballon und Septum wurde Methylbenzophenon in CCl₄ unter Stickstoffatmosphäre gelöst und auf Rückfluss erhitzt. N-Bromsuccinimid und Benzoylperoxid wurden zugegeben und für weitere 24 Stunden wurde auf Rückfluss erhitzt.

Nach dem Abkühlen wurde die grünliche Reaktionslösung zwei Mal mit je 60 ml Wasser extrahiert. Die wässrige Phase wurde mit 50 ml Essigsäureethylester

rückextrahiert. Nach dem Trocknen der vereinigten organischen Phasen mit Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgetrennt.

9: Das erhaltene Produktgemisch bestand aus 69% **9**, 14 % 3-(Dibrommethyl)-benzophenon und 17% Edukt.

Ausbeute: 5.00 g hellgelber Feststoff (Produktgemisch)

DC: PE / EE (15:1): $R_F = 0.37$

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ , ppm): 7.85-7.42 (m, 9H, ar-H), 4.56 (s, 2H, CH_2Br);
weilers: 6.72 (s, 1H, CHBr_2); 2.45 (s, 3H, CH_3 -Edukt);

10: Das erhaltene Produktgemisch bestand aus 67% **10**, 7 % 4-(Dibrommethyl)-benzophenon und 26% Edukt und wurde nachfolgend extraktiv gereinigt (PE:EE (20:1)).

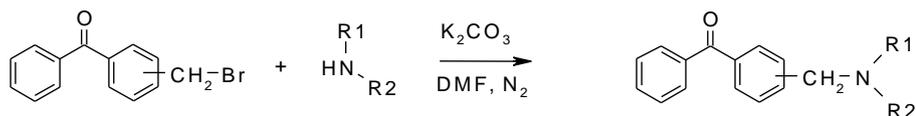
Ausbeute: 3.59 g hellgelber Feststoff (61 % d. Th., 90 %ige Reinheit)

DC: PE / EE (15:1): $R_F = 0.38$

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ , ppm): 7.84- 7.29 (m, 9H, ar-H), 4.45 (s, 2H, CH_2Br);
weilers: 6.72 (s, 1H, CHBr_2); 2.47 (s, 3H, CH_3 -Edukt);

1.1.2 Kupplungsreaktionen zu 1 - 5^[69]

1.1.2.1 (3-Diethylaminomethylphenyl)-phenylethanon (1), {4-[Methylphenyl-amino]-methyl}-phenyl}-phenylmethanon (2) und 4-[[{(2-Hydroxyethyl)-phenylamino]-methyl}phenyl]-phenylmethanon (3)



9 meta
10 para

[275.15]

R_1 : R_2 : Pos.:

1	C_2H_5	C_2H_5	meta	[267.37]
2	CH_3	C_6H_5	para	[301.39]
3	$\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$	C_6H_5	para	[331.42]

Ansatz

32	38	41
2.0 g (7.27 mmol) 3-(Brommethyl)-benzophenon (9)	2.00 g (7.27 mmol) 4-(Brommethyl)-benzophenon (10)	5.00 g (18,17 mmol) 4-(Brommethyl)-benzophenon (10)
0.54 g (7.27 mmol) Diethylamin	0.78 g (7.27 mmol) N-Methylanilin	2.49 g (18.17 mmol) 2-Anilinoethanol
2.00 g (14.54 mmol) Kaliumcarbonat	2.00 g (14.54 mmol) Kaliumcarbonat	4.51g (32.68 mmol) Kaliumcarbonat
5 ml DMF _{abs.}	6 ml DMF _{abs.}	15 ml DMF _{abs.}

Durchführung

Das entsprechende Amin wurde in einem Penicillinfläschchen mit magnetischer Rührung in ca. der Hälfte der angegebenen Menge absolutem DMF gelöst, K₂CO₃ wurde zugegeben und nach Spülen mit Stickstoff und Erwärmen auf 60°C wurde das, im restlichen absolutem DMF heiß gelöste (Brommethyl)-benzophenon langsam zugetropft. Es wurde mehrere Stunden unter Stickstoff bei erhöhter Temperatur gerührt (**32**: 6 h bei 120 °C; **38**; 48 h bei 120 °C; **41**: 24 h bei 85 °C).

Das Reaktionsgemisch wurde nach dem Abkühlen abfiltriert, der in Wasser lösliche Filterkuchen wurde mit ca. 10 ml Diethylether nachgewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden eingedampft. Der Rückstand wurde in CHCl₃ (100 ml) aufgenommen, zwei Mal mit je 40 ml Wasser extrahiert, über Na₂SO₄ getrocknet und zur Trockene eingedampft.

1: Die Reinigung des Produkts erfolgte säulenchromatographisch mittels MPLC (PE:EE mit 20% Triethylamin = 10:1)

Ausbeute: 0.64 g (33% d. Th.) gelbliches Öl

DC: PE / EE (10:1): R_F = 0.47

¹H-NMR (CDCl₃, δ, ppm): 7.82-7.78 (m, 3H, ar-H), 7.64-7.40 (m, 6H, ar-H), 3.62 (s, 2H, arCH₂), 2.52 (q, J=7.1 Hz, 2H, CH₂CH₃), 1.3 (t, J=7.1 Hz, 3H, CH₃);

¹³C-NMR (CDCl₃, δ, ppm): 196.8 (CO), 140.5, 137.7, 137.5, 132.9, 132.3, 130.1, 128.6, 128.1 (ar-C), 57.3 (CH₂ar), 46.7 (CH₂CH₃), 11.8 (CH₃);

C₁₈H₂₁NO: C 80.86%, H 7.92%, N 5.24%; gefunden: C 80.65%, H 7.98%, N 5.44%;

2: Die Reinigung des Produkts erfolgte säulenchromatographisch (PE / EE, Gradient 20:1 bis 1:1)

Ausbeute: 1.70 g (78 %) hellgelber Feststoff

DC: PE / EE (1:5): $R_F = 0.24$

Schmelzpunkt: 41 - 42.5 °C

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ , ppm): 7.84-7.78 (m, 4H, ar-H), 7.62-7.24 (m, 7H, ar-H), 6.81-6.77 (m, 3H, ar-H), 4.65 (s, 2H, CH_2), 3.10 (s, 3H, CH_3);

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , δ , ppm): 170.8 (C=O), 144.5, 141.7, 137.6, 136.4, 132.2, 130.7, 130.0, 129.3, 128.4, 126.5, 118.2, 113.0 (ar-C), 61.0 (CH_2), 41.7 (CH_3);

$\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{NO}$: C 83.69%, H 6.35%, N 4.65%; gefunden: C 83.92%, H 6.50%, N 4.62%;

3: Die Reinigung des Produkts erfolgte säulenchromatographisch. (PE : EE = 2 : 5)

Ausbeute: 2.78 g (47 % d. Th.) hellgelbe wachsartige Substanz

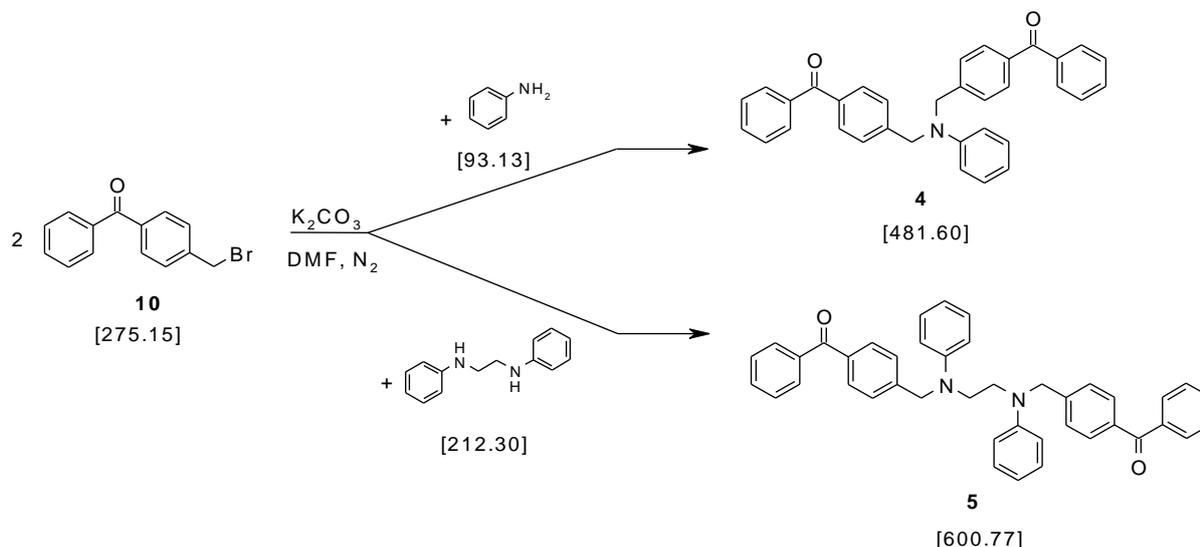
DC: PE / EE (5:2): $R_F = 0.21$

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ , ppm): 7.69-7.64 (m, 4H, ar-H), 7.49-7.32 (m, 3H, ar-H), 7.25-7.07 (m, 4H, ar-H), 6.68-6.60 (m, 3H, ar-H), 4.60 (s, 2H, ar CH_2), 3.79 (t, $J=5.9$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 3.55 (t, $J=5.9$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$);

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , δ , ppm): 196.5 (CO), 148.3, 144.0, 137.6, 136.3, 132.4, 130.6, 130.0, 129.4, 128.3, 126.4, 117.3, 112.8 (ar-C), 60.3 (N CH_2), 55.1 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 53.5 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$);

$\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{NO}_2$: C 79.73%, H 6.39%, N 4.23%; gefunden: C 79.59%, H 6.38%, N 4.33%;

1.1.2.2 Phenyl-(4-phenylsulfanylmethylphenyl)-methanon (4) und {4-[(2-[4-Benzoylbenzyl)-phenylamino]-ethyl]-phenylamino)-methyl]-phenyl}-phenylmethanon (5)



Ansatz

4	5
4.10 (14.92 mmol) 4-(Bromomethyl)-benzophenon (10)	10.00 g (36.34 mmol) 4-(Bromomethyl)-benzophenon (10)
0.63 g (6.78 mmol) Anilin	3.48 g (16.39 mmol) 1,2-Dianilinoethan
6.00 g (34.48 mmol) Kaliumcarbonat	9.00 g (65,22 mmol) Kaliumcarbonat
50 ml DMF _{abs.}	50 ml DMF _{abs.}

Durchführung

Die Synthesen der Amine **4** und **5** erfolgten analog 1.1.2.1 in einem 100 ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Absaughahn, Septum und N_2 -Ballon. Die Reaktionen wurden in 24 h bei 85 °C durchgeführt, die Aufarbeitung erfolgte analog in 400 ml $CHCl_3$ durch Extraktion mit zwei Mal je 100 ml Wasser.

4: Die Reinigung des Produkts erfolgte säulenchromatographisch. (PE : EE = 15 : 1)

Ausbeute: 1.58 g (48 % d. Th.) beiges hochviskoses Öl

DC: PE / EE (5:1): $R_F = 0.32$

1H -NMR ($CDCl_3$, δ , ppm): 7.78-7.74 (m, 8H, ar-H), 7.55-7.33 (m, 10H, ar-H), 7.26-7.18 (m, 2H, ar-H), 6.77-6.73 (m, 3H, ar-H), 4.76 (s, 4H, ar CH_2 N);

^{13}C -NMR (CDCl_3 , δ , ppm): 196.3 (CO), 148.6, 143.5, 137.6, 136.5, 132.4, 130.6, 130.0, 129.4, 128.3, 126.5, 117.5, 112.7 (ar-C), 54.5 (CH_2);
 $\text{C}_{34}\text{H}_{27}\text{NO}_2$: C 84.80%, H 5.65%, N 2.91%; gefunden: C 84.62%, H 5.94%, N 2.72%;

5: Nach dem Trocknen über Na_2SO_4 wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer auf 70 ml eingengt. Der ausfallende Niederschlag wurde abfiltriert und mit Essigsäureethylester gewaschen.

Die Reinigung des Produkts **5** erfolgte durch Umkristallisation in Chloroform.

Ausbeute: 1.27 g (12.9 % d. Th.) hellgelber wachsartiger schwerlöslicher Feststoff
 DC: PE:EE (5:1): $R_F = 0.35$

^1H -NMR (CDCl_3 , δ , ppm): 7.71-7.65 (m, 8H, ar-H), 7.50-7.35 (m, 6H, ar-H), 7.25-7.09 (m, 9H, ar-H), 6.65-6.59 (m, 6H, ar-H), 4.54 (s, 2H, CH_2), 3.65 (s, 2H, CH_2);

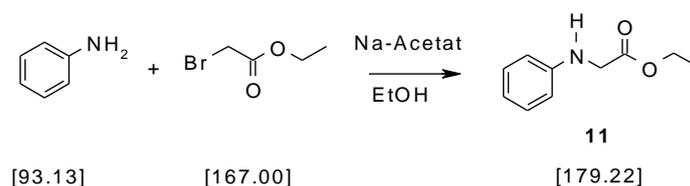
^{13}C -NMR (CDCl_3 , δ , ppm): 196.2 (CO), 147.8, 143.7, 137.6, 136.5, 132.3, 130.6, 130.0, 129.5, 128.3, 126.5, 117.2, 112.3 (ar-C), 54.8 (NCH_2CO), 48.5 (NCH_2ar);
 $\text{C}_{42}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_2$: C 83.97%, H 6.04%, N 4.66%; gefunden: 84.05%, H 6.14%, N 4.52%;

2 Kovalent verbundene PIs mit N-Phenylglycin-Coinitiator

2.1 Synthesen

2.1.1 Precursor 11, 14 und 17

2.1.1.1 N-Phenylglycinethylester (11) ^[73]



Ansatz

10.00 g	(107.4 mmol)	Anilin
11.9 ml	(107.4 mmol)	Bromessigsäureethylester
8.81 g	(107.4 mmol)	Natrium-Acetat (wasserfrei)
3.0 ml		Ethanol abs.

Durchführung

Anilin, Bromessigsäureethylester und Natrium-Acetat wurden in absolutem Ethanol in einem mit einem N₂-Ballon und Rückflusskühler versehenen 50 ml Zweihalskolben bei einer Ölbadtemperatur von 65°C für 14 Stunden gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde abgekühlt, auf 20 ml Wasser gegossen und der dabei entstehende beige Feststoff wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen.

Das Rohprodukt wurde in ca. 150 ml heißem Ethanol gelöst und eine erste Fraktion des N-Phenylglycinethylesters wurde durch Abkühlen und Filtrieren als hellbeiger schuppenförmiger Feststoff gewonnen. Das Filtrat wurde aufkonzentriert, aufgeheizt, wieder abgekühlt und wiederum filtriert. Weiteres Produkt konnte durch ca. zehnmalsiges Wiederholen dieser Aufarbeitungsschritte gewonnen werden.

Ausbeute: 6.45 g (94 % d. Th.) hellbeiger schuppenförmiger Feststoff

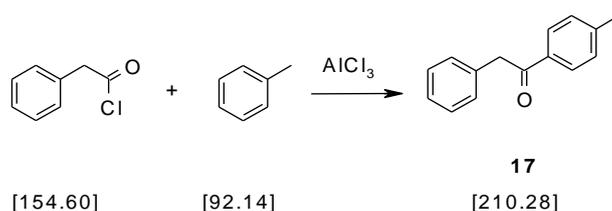
DC: PE / EE (5:1): R_F = 0.58

Schmelzpunkt: 56-58 °C (Lit. 57 °C)^[104]

¹H-NMR (CDCl₃, δ, ppm): 7.15-7.07 (m, 2H, ar-H), 6.71-6.55 (m, 1H, ar-H), 6.53 (d, J=7.6, 2H, ar-H), 4.3 (q, J=7.0, 2H, OCH₂), 3.9 (s, 2H, N-CH₂), 1.3 (t, J=7.0, 3H, CH₃);

2.1.1.2 Benzilderivat 14

2.1.1.2.1 1-(4-Methylphenyl)2-phenylethanon (**12**)^[74]



Ansatz

5.00 g	(32.34 mmol)	Phenyllessigsäurechlorid
4.744 g	(35.58 mmol)	Aluminiumchlorid
20 ml		Toluol _{abs.}

Durchführung

Aluminiumchlorid und Toluol wurden in einem 100 ml Kolben bei 0°C (Eisbad) vorgelegt, Phenylessigsäurechlorid wurde zugetropft und das Reaktionsgemisch wurde für 20 Stunden 5 h bei 0°C, anschließend bei Raumtemperatur gerührt.

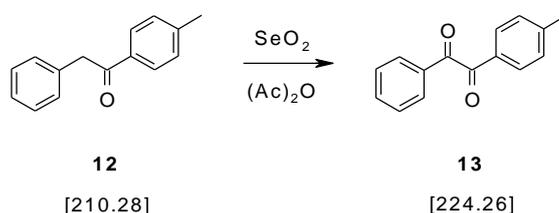
Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf 70 ml Eiswasser geleert und wurde drei Mal mit je 30 ml Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und mit Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abgetrennt.

Ausbeute: 6.43 g (95 % d. Th.) weißer pulverförmiger Feststoff

DC: PE / EE (5:1): R_F = 0.8

Schmelzpunkt: 108-110 °C; Lit: 109.6 – 111.1°C^[105]

¹H-NMR (CDCl₃, δ, ppm): 7.94 (d, J=8.0 Hz, 2H, ar-H), 7.35-7.26 (m, 7H, ar-H), 4.29 (s, 2H, CH₂), 2.43 (s, 3H, CH₃);

2.1.1.2.2 4-Methylbenzil (**13**)^[75]**Ansatz**

4.00 g	(19.02 mmol)	1-(4-Methylphenyl)-2-phenylethanon (12)
3.166 g	(28.53 mmol)	Selendioxid
15 ml		Essigsäureanhydrid

Durchführung

Das Keton **12** wurde in einem 50 ml Reaktionskolben (versehen mit Rückflusskühler und magnetischer Rührung) mit Selendioxid in Essigsäureanhydrid drei Stunden bei einer Ölbadtemperatur von 150°C gerührt. Ausgefallenes Selen wurde abfiltriert, mit Essigsäureanhydrid nachgewaschen und das Filtrat wurde auf 50 ml Wasser

gegossen. Das zweiphasige Reaktionsgemisch wurde erwärmt um Essigsäureanhydrid abzubauen, dabei fiel das Produkt als unlösliche Schmelze an.

Nach dem Abkühlen im Tiefkühlschrank wurde die überstehende Flüssigkeit abdekantiert, das zurückbleibende braune, ölige Produkt wurde in Ethanol gelöst und mit Aktivkohle auf Rückfluss erhitzt. Nach Filtration und Abtrennen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer erhielt man das Produkt als gelbes Öl, das allmählich auskristallisierte.

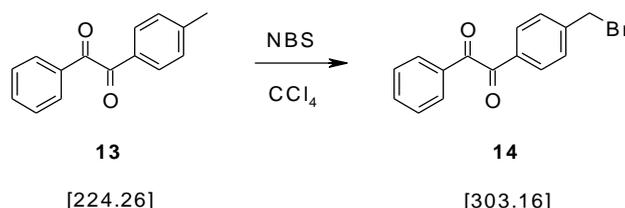
Ausbeute: 3.43 g (80 % d. Th.) gelbe Kristalle

DC: PE / EE (5:1): $R_F = 0.75$

Schmelzpunkt: 28 °C; Lit: 30 – 31 °C^[106]

¹H-NMR (CDCl₃, δ, ppm): 8.00-7.87 (m, 4H, ar-H), 7.65 (m, 1H, ar-H), 7.50 (m, 2H, ar-H), 7.31 (d, J=8.0 Hz, 2H, ar-H), 2.4 (s, 3H, CH₃);

2.1.1.2.3 4-Brommethylbenzil (**14**)^[76]



Ansatz

3.00 g	(13.38 mmol)	4-Methylbenzil (13)
2.540 g	(14.27 mmol)	N-Bromsuccinimid
30 ml		Tetrachlorkohlenstoff.
0.1500 g		Benzoylperoxid 25% Wassergehalt

Durchführung

Die Synthese wurde analog der Bromierung von Methylbenzophenon (Kapitel 1.1.1) mit einer Reaktionszeit von 7 h durchgeführt. Für die Ermittlung des Schmelzpunktes konnte **14** in einer Ausbeute von <10 % durch Umkristallisation mit Petrolether DC-rein erhalten werden.

Ausbeute: 3.84 g Rohprodukt bestehend aus 63% **19**, 7% Dibrommethylbenzil und 30 % **18**

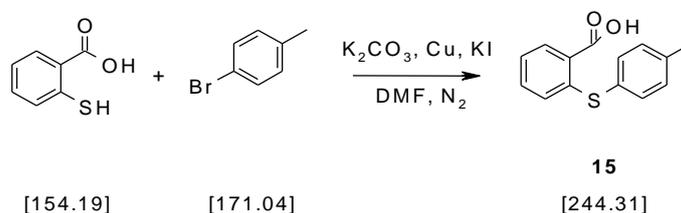
DC: PE / EE (15:1): $R_F = 0.42$

Schmelzpunkt: 62.5 - 65°C; Lit: 66-67 °C^[76]

¹H-NMR (CDCl₃, δ, ppm): 8.00 - 7.31 (m, 9H, ar-H), 4.51 (s, 2H, CH₂); weiters: 6.68 (s, 1H, CHBr₂); 2.45 (s, 3H, CH₃-Edukt);

2.1.1.3 Thioxanthonderivat 17

2.1.1.3.1 2-Carboxy-4'-methyldiphenylsulfid (**15**)^[77]



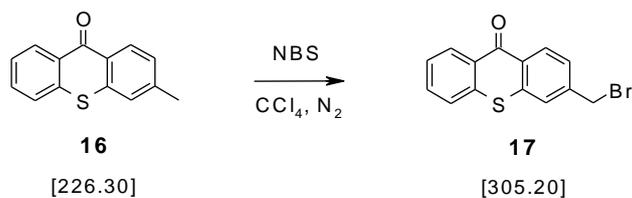
Ansatz

5.00 g	(32.43 mmol)	o-Thiosalicylsäure
11.09 g	(64.86 mmol)	p-Bromtoluol
6.91 g	(50.00 mmol)	Kaliumcarbonat
0.33 g		Kupferbronze (feinstes Pulver)
0.30 g		Kaliumjodid
90 ml		DMF _{abs.}

Durchführung

o-Thiosalicylsäure, p-Bromtoluol, Kaliumcarbonat, Kaliumjodid und Kupferbronze wurden in einem 250 ml Reaktionskolben mit Rückflusskühler und magnetischer Rührung in DMF 18 Stunden auf Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Eiswasser geleert und der ausfallende Feststoff wurde abfiltriert. Das Filtrat wurde drei Mal mit je 50 ml Diethylether extrahiert. Die wässrige Phase wurde mit 1N HCl angesäuert und auf ca. 5° C abgekühlt. Der Niederschlag wurde rasch abfiltriert, mit Wasser gewaschen und das Produkt aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 6.00 g (75 % d. Th.) feines weißes Pulver

2.1.1.3.2. 12-(Brommethyl)-thioxanthon (**17**)^[78]**Ansatz**

7.17 g	(31.68 mmol)	2-Methylthioxanthon (16)
5.64 g	(31.68 mmol)	N-Bromsuccinimid (NBS)
0.60 g		Benzoylperoxid 25% Wassergehalt
150 ml		Tetrachlorkohlenstoff

Durchführung

Die Synthese von **17** wurde analog der Bromierung von Methylbenzophenon (Kapitel 1.1.1) mit einer Reaktionszeit von 24 h durchgeführt. Die Aufarbeitung erfolgte nach einer Vorschrift von Vasiliu^[78]. Dazu wurde die Reaktionslösung auf ca. 70 ml eingengt, das Produkt wurde als Feststoff abfiltriert und gründlich drei Mal mit 50 ml Wasser gewaschen. Um das Trocknen zu erleichtern, wurde das Produkt mit Petrolether nachgewaschen.

Das Produkt wurde ohne Reinigung weiter umgesetzt.

Ausbeute: 5.82 g hellgelber Feststoff

Davon 90% **17**, 8 % 2-(Dibrommethyl)-thioxanthon, und 2% **16**

Schmelzpunkt 192-196 °C (Gemisch); Lit: 198-202 °C^[108] (Reinsubstanz)

DC: PE / EE (15:1): R_F = 0.37

¹H-NMR (CDCl₃, δ, ppm): 8.59 (m, 2H, ar-H); 7.64-7.43 (m, 5H, ar-H), 7.24 (s, 1H, ar-H), 4.59 (s, 2H, CH₂Br); weiters: 6.76 (s, 1H, CHBr₂); 2.47 (s, 3H, CH₃-Edukt);

18: Die Reinigung des Produkts erfolgte durch Lösen des Rohprodukts in ca. 300 ml heißem Petrolether: Der unlösliche Rückstand wurde heiß abdekantiert, das pulverförmige blassgelbe Produkt kristallisiert im Kühlschrank aus und wurde nach dem Abfiltrieren mit kaltem Petrolether nachgewaschen. Das Filtrat wurde auf ca. 300 ml eingeeengt. Damit wurde der zuvor abgetrennte (unlösliche) Rückstand neuerlich heiß extrahiert. Durch mehrmaliges Wiederholen (mind. 10 Mal) der oben beschriebenen Schritte, konnte das Produkt rein gewonnen werden.

Ausbeute: 3.21 g (77 % d. Th.) gelblicher kristalliner Feststoff

DC: PE / EE (5:1): $R_F = 0.33$

Schmelzpunkt: 76 - 78°C

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ , ppm): 7.84-7.80 (m, 4H, ar-H), 7.66-7.44 (m, 5H, ar-H), 7.28-7.21 (m, 2H, ar-H), 6.85-6.68 (m, 3H, ar-H), 4.77 (s, 2H, arCH₂), 4.28 (q, $J=7.2$, 2H, OCH₂), 4.16 (s, 2H, NCH₂CO), 1.30 (t, $J=7.2$, 3H, CH₃);

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , δ , ppm): 196.3 (CO), 170.9 (COO), 148.2, 143.7, 137.6, 136.5, 130.6, 130.0, 129.3, 128.2, 126.5, 118.0, 112.6 (ar-C), 61.1 (CH₂CH₃), 55.8 (NCH₂CO), 52.9 (NCH₂ar), 14.2 (CH₃);

$\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{NO}_3$: C 77.19%, H 6.21%, N 3.75%; gefunden: C 77.05%, H 6.38%, N 3.68%;

19: Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch mittels MPLC (PE : EE = 10:1).

Ausbeute: 1.52 g (34 % d. Th.) hochviskoses gelbes Öl, erstarrte im Kühlschrank wachsartig

DC: PE / EE (1:15): $R_F = 0.13$

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO, δ , ppm): 8.0-7.83 (m, 5H, ar-H), 7.4-7.61 (m, 4H, ar-H), 7.24-7.16 (m, 2H, ar-H), 6.76-6.60 (m, 3H, ar-H), 4.82 (s, 2H, ar-CH₂), 4.40 (s, 2H, NCH₂COO), 4.20 (q, $J=7.2$ Hz, 2H, OCH₂CH₃), 1.27 (t, $J=7.2$ Hz, 3H, CH₃);

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO, δ , ppm): 194.8 (C=O), 194.3 (C=O), 170.7 (COOH), 148.0, 147.6, 135.4, 132.2, 130.9, 129.8, 129.5, 129.4, 128.9, 127.4, 116.8, 112.0 (ar-C), 60.36 (CH₂CH₃), 55.1 (H₂C), 52.9 (H₂C), 14.1 (CH₃);

$\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{NO}_4$: C 74.80%, H 5.77%, N 3.49%; gefunden: C 75.01%, H 5.79%, N 3.49%;

20: Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch mittels MPLC (PE : EE = 10:1).

Ausbeute: 1,48 g (19 % d. Th.) wachsartiges gelbes Produkt

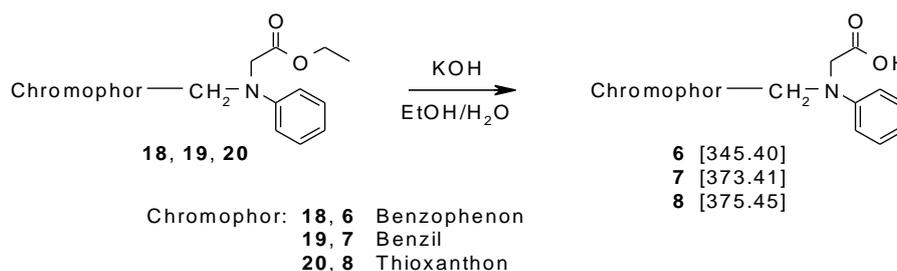
DC: PE / EE (15:1): $R_F = 0.33$

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ , ppm): 8.65-8.56 (m, 4H, ar-C), 7.64-7.53 (m, 5H, ar-H), 7.27-7.18 (m, 2H, ar-H), 6.78-6.69 (m, 3H, ar-H), 4.78 (s, 2H, NCH_2CO), 4.23 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H, OCH_2CH_3), 4.15 (s, 2H, NCH_2), 1.28 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H, CH_3);

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , δ , ppm): 179.8 (COO), 171.0 (C=O), 148.3, 137.5, 137.3, 136.0, 132.3, 131.2, 129.9, 128.3, 128.0, 127.9, 126.5, 126.3, 126.0, 118.0, 112.8 (ar-C), 61.1 ($\text{NH}_2\text{C-O}$), 55.6 (NCH_2), 53.0 ($\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 14.2 (CH_3);

$\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{NO}_3\text{S}$: C 71.44%, H 5.25%, N 3.46%; gefunden: C 71.38%, H 5.37%, N 3.56%;

2.1.2.2 [(4-Benzoylbenzyl)-phenylamino]-essigsäure (6), {[4-(2-Oxo-2-phenylacetyl)-benzyl]-phenylamino}-essigsäure (7) und [(9-Oxo-9H-thioxanthen-2-ylmethyl)-phenylamino]-essigsäure (8)



Ansatz

6	7	8
5.00 g (13.4 mmol) [(4-Benzoylbenzyl)-phenyl-amino]-essigsäure-ethylester (18)	1.20 g (2.49 mmol) {[4-(2-Oxo-2-phenylacetyl)-benzyl]-phenyl-amino}-essigsäureethylester (19)	0.62 g (1.54 mmol) [(9-Oxo-9H-thioxanthen-2-ylmethyl)-phenylamino]-essigsäureethylester (20)
2.63 g (46.9 mmol) KOH	0.49 g (8.72 mmol) KOH	0.30 g (5.38 mmol) KOH
30 ml Ethanol	8 ml Ethanol	5 ml Ethanol
4 ml Wasser	2 ml Wasser	2 ml Wasser

Durchführung

Der entsprechende Essigsäureethylester **18**, **19** bzw. **20** wurde in Ethanol in einem 100 ml Zweihalskolben bzw. Penicillinfläschchen gelöst, in Wasser gelöstes

Kaliumhydroxid wurde zugegeben und die Reaktionslösung wurde 96 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Im Anschluss wurde das Ethanol am Rotationsverdampfer durch Azeotropdestillation abgetrennt. (Dazu wurden 3 mal 30 ml Wasser als Schlepplmittel zugegeben und anschließend auf jeweils ca. 10 ml Flüssigkeit eingengt.) Schließlich wurde die Reaktionslösung mit Wasser auf ca. 120 ml Gesamtvolumen aufgefüllt. Die wässrige Phase wurde dreimal mit je 75 ml Essigsäureethylester extrahiert und anschließend wurde sie mit 0.5 M HCl auf pH 2 gestellt. Die trübe Lösung wurde fünf Mal mit je 100 ml Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer bei 30° C abgetrennt.

Bei der Aufarbeitung von **6** kam es – insbesondere bei Ansätzen mit > 5 g an **18** - beim Ansäuern zum Zusammenballen des ausfallenden Produkts. Dieses konnte jedoch wieder in Essigsäureethylester gelöst und anschließend, wie beschrieben, weiter aufgearbeitet werden.

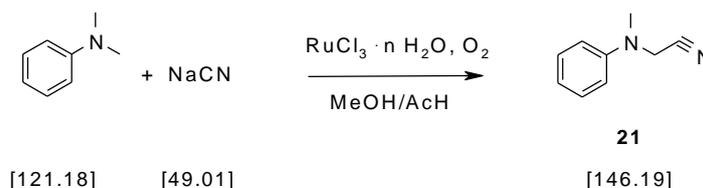
6	7	8
Ausbeute: 3.80 g (82 % d. Th.)	Ausbeute: 0.73 g (78 % d. Th.)	Ausbeute: 0.39 g (68 % d. Th.)
DC: EE / MeOH (5:1): R _F = 0.2	DC: EE / MeOH (5:1): R _F = 0.50	DC: EE / MeOH (5:1): R _F = 0.7
Schmelzpunkt: 111–119°C	Schmelzpunkt: 52-54 °C	Schmelzpunkt:122-126.5°C
¹ H-NMR (DMSO, δ, ppm): 7.82-7.78 (m, 4H, ar-H), 7.52-7.40 (m, 5H, ar-H), 7.24-7.20 (m, 2H, ar-H), 6.85-6.68 (m, 3H, ar-H), 4.73 (s, 2H, arCH ₂), 4.19 (s, 2H, CH ₂ CO);	¹ H-NMR (CDCl ₃ , δ, ppm): 7.99-7.64 (m, 7H, ar-H), 7.55-7.05 (m, 4H, ar-H), 6.72-6.51 (m, 3H, ar-H), 4.54 (s, 2H, arCH ₂ N), 3.99 (s, 2H, CH ₂ COOH);	¹ H-NMR (CDCl ₃ , δ, ppm): 8.53-8.46 (m, 2H, ar-C), 7.62-7.42 (m, 5H, ar-H), 7.14-7.06 (m, 2H, ar-H), 6.64-6.60 (m, 3H, ar-H), 4.71 (s, 2H, NCH ₂ CO), 4.05 (s, 2H, NCH ₂ ar);
¹³ C-NMR (DMSO, δ, ppm): 196.5 (CO), 176.8 (COO), 147.9,143.4, 137.5, 136.5, 132.4, 130.7, 130.0,	¹³ C-NMR (CDCl ₃ , δ, ppm): 194.5 (C=O), 194.0 (C=O), 177.0 (COOH), 147.8, 146.4, 135.0, 132.8, 131.9,	¹³ C-NMR (CDCl ₃ , δ, ppm): 186.9 (COO), 172.8 (C=O), 148.3, 140.2, 137.6, 137.2, 135.8, 132.2, 131.1, 129.7,

129.4, 128.3, 126.5, 118.3, 112.7 (ar-C), 55.7 (NCH ₂ CO), 52.4 (NCH ₂ ar);	130.3, 129.9, 129.1, 127.1, 117.9, 112.4 (ar-C), 55.7 (H ₂ C), 53.2 (H ₂ C);	129.1, 127.5, 127.2, 126.5, 126.2, 126.0, 117.6, 112.6 (ar-C), 55.5 (CH ₂ CO), 52.7 (NCH ₂ ar);
C ₂₂ H ₁₉ NO ₃ : C 76.50%, H 5.54%, N 4.06%; gefunden: C 76.29%, H 5.68%, N 3.71%;	C ₂₃ H ₁₉ NO ₄ : C 73.98%, H 5.13%, N 3.75%; gefunden: C 73.71%, H 5.24%, N 3.52%;	C ₂₂ H ₁₇ NO ₃ S: C 70.38%, H 4.56%, N 3.73%; gefunden: C 70.27%, H 4.34%, N 3.79%;

2.1.3 Referenzsubstanzen 22 und 23

2.1.3.1 Glycin-Referenz (22)

2.1.3.1.1 N-Methyl-N-phenylaminoacetonitril (**21**)^[80]



Ansatz

1.00 g	(8.25 mmol)	N, N-Dimethylanilin	[121.18]
0.49 g	(9.90 mmol)	Natriumcyanid	[49.01]
0.11 g	(0.41 mmol)	Ruthenium-3-chlorid x n H ₂ O	(38-40% Ru; 5 mol%)
12 ml		Methanol / Eisessig (3:1)	

Durchführung

In einem 50 ml Zweihalskolben ausgestattet mit einem Septum und einem Absaughahn mit O₂-Ballon wurden der Rutheniumchloridkatalysator und Natriumcyanid in 8 ml Methanol vorgelegt. Frisch destilliertes N,N-Dimethylanilin (23 mbar, 79°C) wurde zugegeben. Über ein Septum wurden 4 ml Eisessig zugetropft und bei 60 °C wurde für 2 Stunden unter Sauerstoff gerührt.

Danach wurde das Reaktionsgemisch auf 150 ml gesättigte NaHCO₃-Lösung gegossen und mit 150 ml Essigsäureethylester extrahiert. Die organische Phase

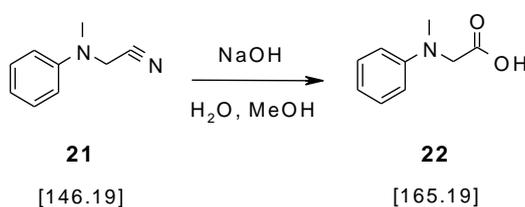
wurde mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Nach Trocknen mit Na₂SO₄ und Abtrennen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer erhielt man das Produkt **21**, welches ohne weitere Reinigung umgesetzt wurde.

Ausbeute: 1.21 g (100 % d. Th.) hellbraune Flüssigkeit

DC: PE / EE (15:1): R_F = 0.11

¹H-NMR (CDCl₃, ppm): 7.36-7.32 (m, 2H, ar-H), 6.93-6.89 (m, 3H, ar-H), 4.20 (s, 2H, CH₂CN), 3.04 (s, 3H, CH₃);

2.1.3.1.2 N-Methyl-N-phenylglycin (**22**)^[80]



Ansatz

0.50 g	(3.42 mmol)	N-Methyl-N-phenylaminoacetonitril (21)
1.20 ml		25%ige wässrige NaOH
1.00 ml		Methanol

Durchführung

Das Acetonitril **21** wurde in einem Penicillinfläschchen mit 1.2 ml 25%iger NaOH eine Stunde bei 110 °C Ölbadtemperatur gerührt. Anschließend wurde 1 ml Methanol zugegeben und weitere zwei Stunden bei dieser Temperatur gerührt.

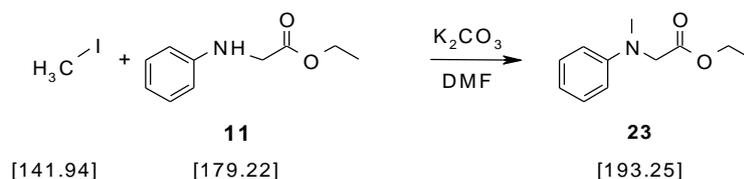
Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf Eiswasser gegossen und drei Mal mit je 100 ml Essigsäureethylester extrahiert. Die abgetrennte wässrige Phase wurde mit 1 N HCl auf einen pH von 4-5 gebracht und drei Mal mit je 100 ml Essigsäureethylester extrahiert. Nach dem Trocknen der organischen Phase über Na₂SO₄ und dem Abtrennen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer erhielt man das reine Produkt **22**.

Ausbeute: 0.50 g (89% d. Th.) hellbeige wachsartige Substanz

DC: MeOH / CHCl₃ (1:20): R_F = 0.1

¹H-NMR (CDCl₃, δ, ppm): 11.11 (b, 1H, COOH), 7.30-7.22 (m, 2H, ar-H), 6.75-6.70 (m, 3H, ar-H), 4.08 (s, 2H, NCH₂), 3.10 (s, 3H, CH₃);

2.1.3.2 *N*-Methyl-*N*-phenylglycinethylester (**23**)^[82]



Ansatz

2.00 g	(11.16 mmol)	<i>N</i> -Phenylglycinethylester (11)
2.08 g	(14.63 mmol)	Methyljodid
2.53 g	(18.35 mmol)	Kaliumcarbonat
10 ml		DMF

Durchführung

Zu einer Lösung von *N*-Phenylglycinethylester (**11**) in DMF wurden Kaliumcarbonat und Methyljodid zugegeben und die Mischung wurde 14 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Das Reaktionsgemisch wurde auf 100 ml Wasser gegossen und drei Mal mit je 80 ml Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter Kochsalzlösung rückextrahiert, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abgetrennt.

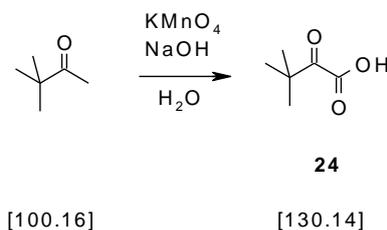
Ausbeute: 1.42g (66 % d. Th.) leicht bräunliche Flüssigkeit

DC: Laufmittel EE / PE (1:5): $R_F = 0.67$

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ , ppm): 7.25-7.17 (m, 2H, ar-H), 6.70-6.65 (m, 3H, ar-H), 4.17 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H, CH_2CH_3), 4.04 (s, 2H, NCH_2), 3.05 (s, 3H, NCH_3), 1.22 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H, CH_3);

2.2.3.1 Synthese der nicht polymerisierbaren Modellverbindung *t*-BAM

2.2.3.1.1 3,3-Dimethyl-2-oxobutansäure (**24**)^[89]



Ansatz

20.25 g	(202 mmol)	Pinakolon
61.60 g	(390 mmol)	KMnO ₄
750 ml		Wasser
16.20g	(405 mmol)	NaOH

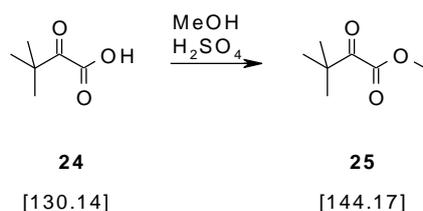
Durchführung

In einem 1000 ml Dreihalskolben mit Thermometer und mechanischer Rührung wurde eine Mischung von NaOH, Wasser und Pinakolon unter starkem Rühren auf 0 °C gekühlt (Eis-NaCl-Bad). Anschließend wurde KMnO₄ portionsweise (Reaktionsgemisch durfte sich dabei nicht erwärmen) innerhalb von 1 h zugegeben. Es wurde für weitere 5 h bei 0 °C und 14 h bei Raumtemperatur gerührt. Aus der Suspension wurde das gebildete MnO₂ abfiltriert; der Kuchen wurde mit Wasser (3 × 50 ml) gewaschen. Das Filtrat wurde unter Kühlung mit konzentrierter HCl (ca. 40 ml) vorsichtig angesäuert (pH ~2). Daraus wurde das Produkt mit Essigsäureethylester (4 × 150 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 100 ml kaltgesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abgetrennt. Durch Vakuumdestillation konnte die Ketosäure als nahezu farblose Flüssigkeit gewonnen werden.

Ausbeute: 18.09 g (69 % d. Th.) blassgelb-rosa Flüssigkeit

Siedepunkt: 77-80 °C / 23 mbar; Lit: 77 °C/17 torr^[89]

¹H-NMR (CDCl₃, δ, ppm): 10.98 (bs, 1H, -OH), 1.33 (s, 9H, (CH₃)₃);

2.2.3.1.2 3,3-Dimethyl-2-oxobutansäuremethylester (**25**)**Ansatz**

18.00 g	(138 mmol)	3,3-Dimethyl-2-oxobutansäure (24)
20.35 g	(207 mmol)	H ₂ SO ₄
110 ml		MeOH

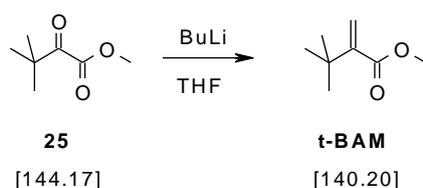
Durchführung

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler und magnetischer Rührung wurde eine Lösung der Ketosäure **24** in MeOH mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt und über Nacht unter Rückfluss gerührt. Die abgekühlte Lösung wurde auf ca. 30 ml eingengt, auf 100 g Eis gegossen und mit Essigsäureethylester (4 × 50 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit kaltgesättigter NaHCO₃-Lösung (3 × 20 ml) und kaltgesättigter NaCl-Lösung (20 ml) gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer vorsichtig abgetrennt. Der Methylester konnte aus dem Rückstand durch Destillation im Vakuum als farblose Flüssigkeit gewonnen werden.

Ausbeute: 14.55 g (73 % d. Th.) farblose Flüssigkeit

Siedepunkt: 57°C / 21 mbar; Lit: 44-45 °C / 12 mmHg^[109]

¹H-NMR (CDCl₃, δ, ppm): 3.86 (s, 3H, CH₃) 1.27 (s, 9H, (CH₃)₃);

2.2.3.1.3 3,3-Dimethyl-2-oxobutansäuremethylester (**t-BAM**)^[90]

Ansatz

2.8 g	(19.4 mmol)	3,3-Dimethyl-2-oxobutansäuremethylester (25)
7.15 g	(20.0 mmol)	Methyltriphenylphosphoniumbromid
2.23 g	(22.0 mmol)	Diisopropylamin
9.0 ml	(20 mmol)	n-BuLi 2.22 mol l ⁻¹
300 ml		Tetrahydrofuran absolut

Durchführung

In einem trockenen 500 ml Dreihalskolben mit Tieftemperaturthermometer, Absaughahn mit N₂-Ballon, Septum und magnetischer Rührung wurde Diisopropylamin in absolutem THF unter Stickstoffatmosphäre gelöst und mit MeOH/N_{2fl.} auf -80 °C gekühlt. Unter Rühren wurde n-BuLi tropfenweise zugegeben. Die Reaktionslösung wurde 10 min bei -80° C weitergerührt, anschließend wurde das Methyltriphenylphosphoniumbromid auf einmal zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 2 Stunden bei -40 °C und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abkühlen der Lösung auf 0 °C wurde der Ketoester, gelöst in 5 ml absolutem THF, zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde weitere 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend durch die vorsichtige Zugabe von 30 ml 1N HCl gequencht. Die wässrige Phase wurde mit Et₂O (4 × 50 ml) extrahiert; die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser (3 × 30 ml) und kaltgesättigter NaCl-Lösung (30 ml) gewaschen. Die organische Phase wurde über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abgetrennt. Der Rückstand wurde mit 10 ml Petrolether versetzt und abfiltriert; der Kuchen wurde mit Petrolether (3 × 10 ml) nachgewaschen. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und **t-BAM** konnte durch Vakuumdestillation gewonnen werden.

Ausbeute: 1.46 g farblose Flüssigkeit (53 % d. Th.)

Siedepunkt: 46 °C / 25 mbar; Lit: 146- 147 °C^[90]

¹H-NMR (CDCl₃, δ, ppm): 5.94 (s, 1H, CH₂), 5.54 (s, 1H, CH₂), 3.74 (s, 3H, OCH₃), 1.21 (s, 9H, (CH₃)₃);

Extrakt wurde am Rotationsverdampfer das Lösungsmittel abgetrennt und das Produkt blieb als Feststoff zurück.

Ausbeute: 5.41 g (75 % d. Th.) grünliches feines Pulver

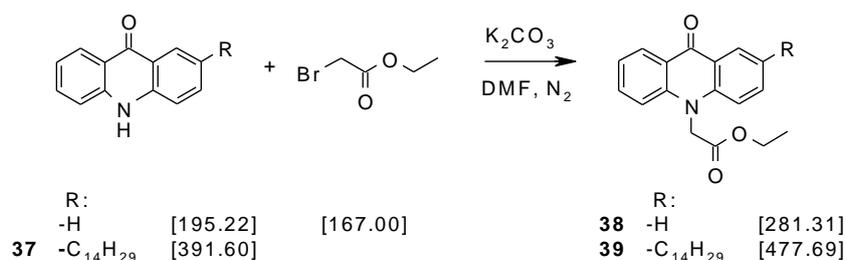
DC: EE / PE (1:5): $R_F = 0.19$

Schmelzpunkt: 175 - 178°C

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO, δ , ppm): 8.32-8.24 (m, 1H, ar-H), 8.05 (s, 1H, ar-H), 7.80-7.51 (m, 4H, ar-H), 7.33-7.21 (m, 1H, ar-H), 2.73 (m, 2H, arCH₂), 1.6 (m, 2H, arCH₂CH₂), 1.32-1.22 (m, 22H, -CH₂-), 0.88 (m, 3H, -CH₃);

3.1.1.1.2 Kupplungsreaktion und Verseifung zu **27** und **28**^[96-98]

3.1.1.1.2.1 (9-Oxo-9H-acridin-10-yl)-essigsäureethylester (**38**) und (9-Oxo-2-tetradecyl-9H-acridin-10-yl)essigsäureethylester (**39**)^[95]



38	39
2.00 g (10.24 mmol) Acridon	2.65 g (6.54 mmol) 2-Tetradecyl-10H-acridin-9-on (37)
3.4 ml (30.66mmol) Bromessigsäureethylester	3.27 g (19.6 mmol) Bromessigsäureethylester
3.80 g (27.50 mmol) Kaliumcarbonat	5.41 g (39.2 mmol) Kaliumcarbonat
30 ml DMF _{abs.}	25 ml DMF _{abs.}

Durchführung

Acridon bzw. **37** wurde in einem 100 ml Zweihalskolben (mit Rückflusskühler, Septum und magnetischer Rührung) in absolutem DMF unter Stickstoffatmosphäre gelöst. K₂CO₃ wurde zugegeben und die Reaktionsmischung wurde 10 Minuten bei einer Ölbadtemperatur von 85°C gerührt. Bromessigsäureethylester wurde zugetropft und es wurde weitere 20 Stunden bei dieser Temperatur gerührt.

38: Das Reaktionsgemisch wurde auf 40 ml Eiswasser geleert und für 10 Minuten im Eisbad gerührt. Der dabei entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, mit 40 ml Eiswasser gewaschen und mit 100 ml Chloroform aus dem Filter herausgelöst. Nach dem Abtrennen von Wasserresten, Trocknen über Na_2SO_4 und dem Abdestillieren des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer, erhielt man das Rohprodukt als hellgelbes Pulver. Dieses wurde in ca. 30 ml heißem Ethanol gelöst. Der unlösliche Rückstand wurde abgetrennt und nach dem Abtrennen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer erhielt man den Ethylester **38**.

Ausbeute: 2.40 g (83.3 % d. Th. = 2,88 g)

DC: MeOH / CHCl_3 (1:40): $R_F = 0.41$

Schmelzpunkt: 179-182°C; Lit: 182-183 °C^[111]

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ , ppm): 8.60 (m, 2H, ar-H), 7.75 (m, 2H, ar-H), 7.39 (m, 4H, ar-H), 5.09 (s, 2H, NCH_2), 4.33 (q, $J=7.0\text{Hz}$, 2H, CH_2CH_3), 1.33 (t, $J=7.0\text{ Hz}$, 3H, CH_3);

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , δ , ppm): 175.8 (C=O), 166.0 (O-C=O), 140.0, 131.8, 125.6, 120.3, 119.5, 111.9 (ar-C), 59.9 (CH_2CH_3), 46.1 ($\text{CH}_2\text{-N}$), 11.9 (CH_3);

39: Nach dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgetrennt, der Rückstand in ca. 200 ml kaltem Wasser aufgenommen und für 48 Stunden im Kühlschrank stehen gelassen. Das entstandene wasserunlösliche Produkt ließ sich nicht durch Filtration abtrennen und wurde daher mit 3 x 150 ml Essigsäureethylester extrahiert. Nach dem Abtrennen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wurde das Produkt als braunes Pulver erhalten. Eine weitere Reinigung des Produktes erfolgte säulenchromatographisch (PE / EE (5:1)).

Ausbeute: 1.63 g (52.2 % d. Th.) hellgelber Feststoff

DC: PE / EE (5:1): $R_F = 0.29$

Schmelzpunkt: 94 - 97°C

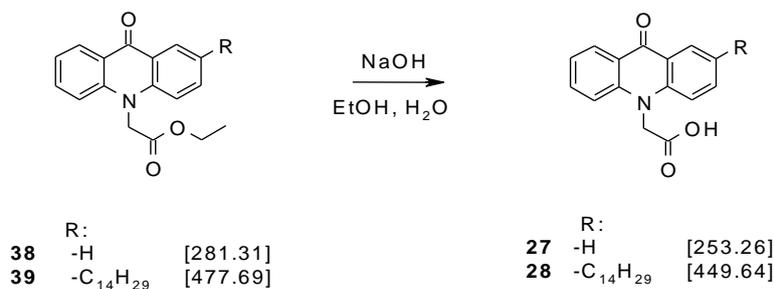
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ , ppm): 8.59 (m, 1H, ar-H), 8.39 (s, 1H, ar-H), 7.77 (m, 1H, ar-H), 7.57 (m, 1H, ar-H), 7.37-7.24 (m, 3H, ar-H), 5.08 (s, 2H, NCH_2), 4.33 (q, $J=7.0\text{ Hz}$, 2H, OCH_2), 2.75 (t, $J=7.0\text{ Hz}$, 2H, ar- CH_2), 1.70 (m, 4H, ar- CH_2CH_2 und $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.35-1.27 (m, 20H, $-\text{CH}_2-$), 0.89 (m, 6H, CH_3);

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , δ , ppm): 178.2 ($\text{ar}_2\text{C=O}$), 168.4 (C=O), 142.2, 140.5, 136.7, 134.9, 133.9, 128.0, 126.8, 122.5, 122.4, 121.6, 114.1, 114.0 (ar-C), 62.2 ($\text{H}_2\text{C-N}$), 48.4

(H₂C-O), 35.0 (ar-CH₂), 31.9 (-CH₂-), 31.4 (-CH₂-), 29.7 (-CH₂-), 29.3 (-CH₂-), 22.6 (-CH₂-), 14.2 (-CH₃), 14.0 (O-CH₂-CH₃);

C₃₁H₄₃NO₃: C 77.95%, H 9.07%, N 2.93%; gefunden: C 77.74%, H 8.99%, N 2.79%;

3.1.1.1.2.2 (9-Oxo-9H-acridin-10-yl)-essigsäure (**27**) und (9-Oxo-2-tetradecyl-9H-acridin-10-yl)essigsäure (**28**)



27	28
1.40g (4.98 mmol) (9-Oxo-9H-acridin-10-yl)-essigsäureethylester (38)	1.00 g (2.09 mmol) (9-Oxo-2-tetradecyl-9H-acridin-10-yl)-essigsäureethylester (39)
0.20 g (5.00 mmol) Natriumhydroxid gelöst in <0.5 ml Wasser	0.21 g (5.25 mmol) Natriumhydroxid gelöst in <0.5 ml Wasser
25 ml Ethanol _{abs.}	10 ml Ethanol _{abs.}

Durchführung

Die Ethylester **38** bzw. **39** wurde in einem 50 ml Zweihalskolben (mit Rückflusskühler und Septum) in absolutem Ethanol unter Stickstoffatmosphäre gelöst. Das in möglichst wenig Wasser gelöste NaOH wurde zugegeben und die Reaktionsmischung wurde 10 Minuten (**27**) bzw. 6 h (**28**) auf Rückfluss erhitzt.

27: Der ausgefallene gelbe Feststoff wurde abfiltriert und wurde mit ca. 40 ml Ethanol gewaschen. Das Natriumsalz wurde mit 50 ml Wasser aus dem Filter gelöst. Wobei nicht umgesetztes Edukt (ca. 400 mg) in der Filternutsche zurückblieb. Beim Ansäuern des Filtrats mit 5%iger HCl fiel ein feiner gelber Niederschlag aus, der abfiltriert wurde.

Ausbeute: 0.45 g (35.7 % d. Th.) gelbes Pulver

Schmelzpunkt: 203 – 208 °C; Lit: 210-220 °C^[112]

¹H-NMR (DMSO, δ, ppm): 8.38 (m, 2H, ar-H), 7.85 (m, 2H, ar-H), 7.70 (m, 2H, ar-H), 7.38 (m, 2H, ar-H), 5.35 (s, 2H, CH₂);

¹³C-NMR (DMSO, δ, ppm): 177.2 (C=O), 170.6 (O-C=O), 142.6, 134.8, 127.1, 122.1, 122.0, 116.3 (ar-C), 48.0 (CH₂);

28: Im Anschluss wurden 300 ml Wasser zur Reaktionslösung zugegeben und diese wurde mit 0.5 N HCl auf einen pH von ca. 2 eingestellt, wobei ein hellgelber Niederschlag ausfiel. Dieser wurde abfiltriert und mit Wasser neutral gewaschen. Um ein einfacheres Trocknen zu ermöglichen wurde der Filterkuchen in Petrolether aufgeschlämmt und das Lösungsmittel abfiltriert. Im Anschluss wurde das Produkt am Rotationsverdampfer getrocknet (Sublimation am Hochvakuum!).

Ausbeute: 0.701 g (74 % d. Th.) gelbliches Pulver

Schmelzpunkt: 172 – 175 °C

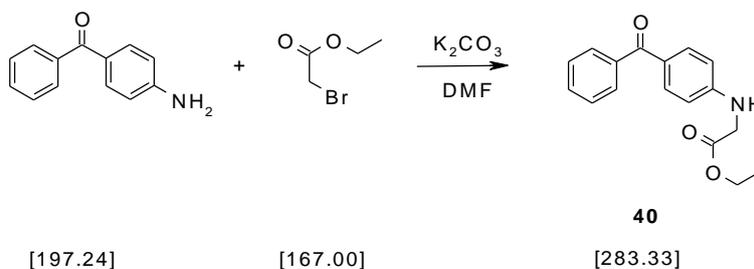
¹H-NMR (DMSO, δ, ppm): 8.31 (m, 1H, ar-H), 8.12 (s, 1H, ar-H), 7.82-7.56 (m, 4H, ar-H), 7.34-7.30 (m, 1H, ar-H), 5.29 (s, 2H, NCH₂), 2.69 (m, 2H, ar-CH₂), 1.60 (m, 2H, CH₂CH₂CH₃), 1.20 (m, 22H, -CH₂-), 0.83 (m, 3H, CH₃);

¹³C-NMR (CDCl₃, δ, ppm): 176.5 (ar₂C=O), 170.0 (C=O), 141.9, 140.4, 135.6, 134.8, 134.0, 126.6, 125.1, 121.2, 121.1, 119.9, 115.7, 115.6 (ar-C), 47.4 (NCH₂), 34.1 (arCH₂), 30.8, 29.0, 28.8, 28.6, 28.5, 22.0 (CH₂), 13.9 (CH₃);

C₂₉H₃₉NO₃: C 77.47%, H 8.74%, N 3.12%; gefunden: C 77.31%, H 8.50%, N 3.34%;

3.1.1.2 4-Aminobenzophenonderivat (29)

3.1.1.2.1 (4-Benzoylphenylamino)-essigsäureethylester (40)^[99]



Ansatz

4.00 g	(20.28 mmol)	4-Aminobenzophenon
3.2 ml	(28.86 mmol)	Bromessigsäureethylester
4.80 g	(34.73mmol)	Kaliumcarbonat
25 ml		DMF abs.

Durchführung

4-Aminobenzophenon, Kaliumcarbonat und Bromessigsäureethylester in DMF wurden unter Stickstoff in einem 50 ml Zweihalskoben 72 h bei einer Ölbadtemperatur von 70°C gerührt.

Die abgekühlte Lösung wurde auf 50 ml Eiswasser gegossen und 10 Minuten im Eisbad gerührt. Ein öliger Niederschlag setzte sich ab, die überstehende Lösung wurde abdekantiert und der Rückstand wurde in 300 ml Essigsäureethylester aufgenommen. Die abdekantierte wässrige Phase wurde mit 50 ml Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden drei Mal mit je ca. 100 ml Wasser extrahiert, die vereinigten wässrigen Phasen wurden drei Mal mit je ca. 80 ml Essigsäureethylester rückextrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abgetrennt.

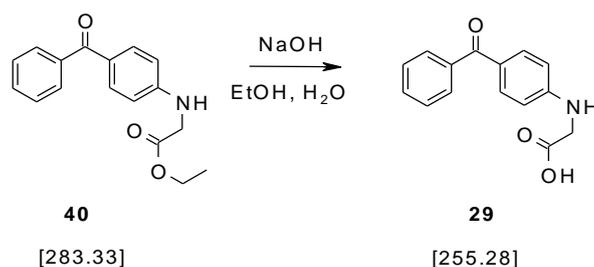
Das Rohprodukt lag als dunkelbrauner öliger Rückstand vor. Mit heißem Petrolether konnte das Reinprodukt aus dem, sich am Gefäßboden absetzenden Öl, extrahiert werden. Die Etherphase wurde anschließend vorsichtig abdekantiert. Dieser Extraktionsschritt wurde ca. acht Mal wiederholt. Die vereinigten Petroletherphasen wurden eingedampft und **40** verblieb als öliger Rückstand.

Ausbeute: 4.88 g (85 % d. Th.) hellgelbes hochviskoses Öl

DC: PE / EE (5:1): R_F = 0.2

¹H-NMR (CDCl₃, δ, ppm): 7.68-7.60 (m, 4H, ar-H), 7.44-7.35 (m, 3H, ar-H), 6.50 (d, J= 8.8 Hz, 2H, ar-H), 4.16 (q, J= 7.1 Hz, 2H, OCH₂), 4.86 (s, 2H, CH₂), 1.21 (t, J= 7.1 Hz, 3H, CH₃);

¹³C-NMR (CDCl₃, δ, ppm): 195.2 (ar₂-CO), 170.3 (COO), 150.8, 138.9, 132.9, 131.3, 129.5, 128.0, 126.9, 111.6 (ar-C), 61.6 (CH₂CH₃), 44.9 (NCH₂), 14.1 (CH₃);

3.1.1.2.2 (4-Benzoylphenylamino)-essigsäure (**29**)^[79]**Ansatz**

2.00 g	(7.06 mmol)	(4-Benzoylphenylamino)-essigsäureethylester (40)
0.70 g	(17.43 mmol)	Natriumhydroxid
8 ml		Ethanol
3 ml		Wasser

Durchführung

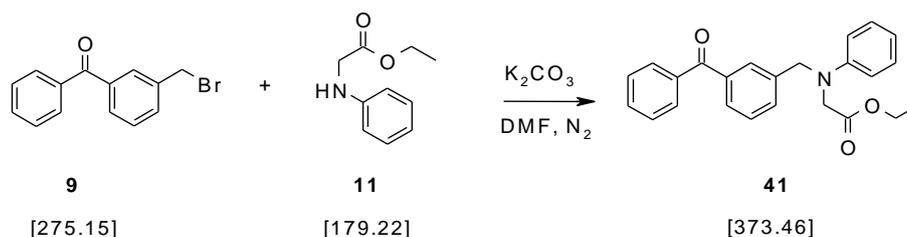
Die Säure **29** wurde wie in Kapitel 2.1.2.2 beschrieben, aus dem Ethylester freigesetzt. Die Reaktion wurde in 90 min unter Rückfluss durchgeführt. Der, nach dem Ansäuern ausfallende Feststoff, wurde abfiltriert und erst mit Wasser, dann mit Petrolether gewaschen.

Ausbeute: 1.27 g (71 % d. Th.) hellgelber Feststoff

DC: PE / EE (5:1): $R_F = 0.17$

Schmelzpunkt: 159-163 °C;

¹H-NMR (CDCl₃, δ, ppm): 7.7 (m, 4H, ar-H), 7.5 (m, 3H, ar-H), 6.6 (d, J=8.6 Hz, 2H, ar-H), 4.0 (s, 2H, CH₂);

3.1.1.3 Meta-substituiertes BP-Derivat 303.1.1.3.1 [(3-Benzoylbenzyl)-phenylamino]-essigsäureethylester (**41**)^[69]

Ansatz

3.07 g	(11.16 mmol)	3-(Brommethyl)-benzophenon (9)
2.00 g	(11.16 mmol)	N-Phenylglycinethylester (11)
3.08 g	(22.32 mmol)	Kaliumcarbonat
6 ml		DMF _{abs.}

Durchführung

Die Synthese von **41** wurde analog zu Produkt **18** (Kapitel 2.1.2.1) in 6 h bei 120 °C durchgeführt. Die Reinigung des Produkts erfolgte säulenchromatographisch (PE / EE = Gradient von 20:1 bis 10:1)

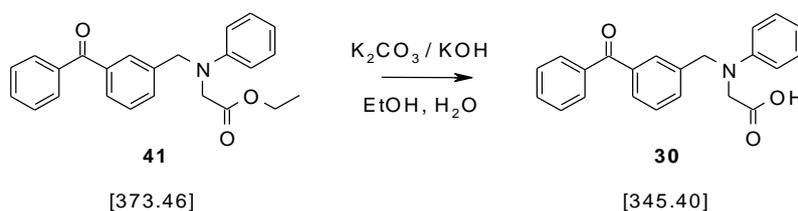
Ausbeute: 3.39 g (63 % d. Th.) hellgelbes hochviskoses Öl

DC: PE / EE (15:1): R_F = 0.37

¹H-NMR (CDCl₃, δ, ppm): 7.81-7.69 (m, 4H, ar-H), 7.57-7.43 (m, 5H, ar-H), 7.28-7.20 (m, 2H, ar-H), 6.84-6.68 (m, 3H, ar-H), 4.75 (s, 2H, arCH₂), 4.22 (q, J=7.1 Hz, 2H, OCH₂), 4.13 (s, 2H, NCH₂CO), 1.27 (t, J=6.8 Hz, 3H, CH₃);

¹³C-NMR (CDCl₃, δ, ppm): 196.3 (CO), 170.9 (COO), 148.2, 143.7, 137.6, 136.5, 130.6, 130.0, 129.3, 128.2, 126.5, 118.0, 112.6 (ar-C), 61.1 (C_HCH₂CH₃), 55.8 (NCH₂CO), 52.9 (NCH₂ar), 14.2 (CH₃);

C₂₄H₂₃NO₃: C 77.19%, H 6.21%, N 3.75%; gefunden: C 76.95%, H 6.30%, N 3.65%;

3.1.1.3.2 [(3-Benzoylbenzyl)-phenylamino]-essigsäure (**30**)**Ansatz**

0.48 g	(1.34 mmol)	[(3-Benzoylbenzyl)-phenylamino]-essigsäureethylester (41)
0.26 g	(4.69 mmol)	KOH
3 ml		Ethanol
0.5 ml		Wasser

Durchführung

Die Verseifungsreaktion zu **30** erfolgte analog zu **6** (Kapitel 2.1.2.2).

Ausbeute: 0.388 g (84 % d. Th.) gelbe Kristalle

DC: EE / MeOH (5:1): $R_F = 0.2$

Schmelzpunkt: 98.5-100 °C

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 7.80-7.67 (m, 4H, ar-H), 7.54-7.41 (m, 5H, ar-H), 7.36-7.21 (m, 2H, ar-H), 6.82-6.63 (m, 3H, ar-H), 4.72 (s, 2H, arCH₂), 4.10 (s, 2H, NCH₂CO);

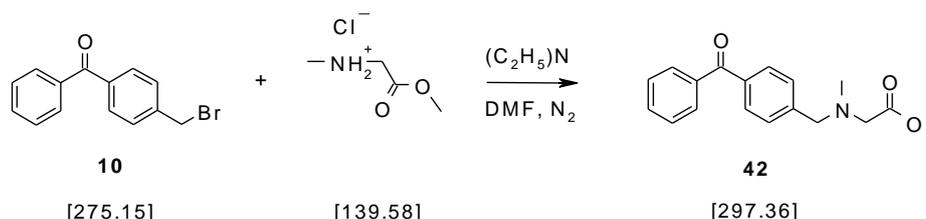
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 196.4 (CO), 174.8 (COO), 138.0, 137.4, 132.5, 131.7, 130.2, 129.4, 128.9, 128.5, 128.1, 118.7, 112.8 (ar-C), 61.1 (NCH₂CO), 55.9 (NCH₂ar);

$\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{NO}_3$: C 76.50%, H 5.54%, N 4.06%; gefunden: C 76.45%, H 5.73%, N 3.94%;

3.1.2 Variation des Glycin-Substituenten

3.1.2.1 N-Methylglycinderivat **31**

3.1.2.1.1 [(4-Benzoylbenzyl)-methylamino]-essigsäuremethylester (**42**)



Ansatz

5.00 g	(18.17 mmol)	4-(Brommethyl)-benzophenon (10)
2.54 g	(18.17 mmol)	Sarcosinmethylester Hydrochlorid
5.52 g	(54.52 mmol)	Triethylamin
15 ml		DMF _{abs.}

Durchführung

Sarcosinmethylester Hydrochlorid wurde in einem 50 ml Rundkolben in 20 ml absolutem DMF gelöst, Triethylamin wurde nach dem Spülen mit Stickstoff zugegeben. Dabei entstand eine Trübung der Lösung. Nach Erwärmen auf 60°C wurde das in 15 ml absolutem DMF heiß gelöste 4-(Brommethyl)-benzophenon langsam zugetropft. Es wurde 24 Stunden bei 80°C gerührt.

Das Lösungsmittel wurde abdestilliert, der Rückstand wurde in Essigsäureethylester (100 ml) aufgenommen, zwei Mal mit je 40 ml Wasser extrahiert, über Na_2SO_4 getrocknet und zur Trockene eingedampft.

Die Reinigung des braunen öligen Rohprodukts erfolgte säulenchromatographisch. (PE / EE 10:1)

Ausbeute: 2.55 g (47 % d. Th.) hellgelbes Öl, das bei ca. 0°C auskristallisierte

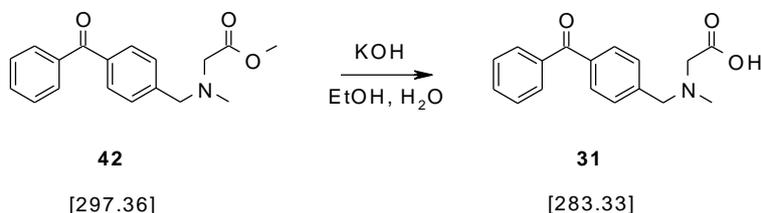
DC: PE / EE (5:1): $R_F = 0.17$

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ , ppm): 7.78-7.65 (m, 4H, ar-H), 7.54-7.18 (m, 5H, ar-H), 3.75 (s, 2H, ar- CH_2), 3.67 (s, 3H, O- CH_3), 3.27 (s, 2H, OC- CH_2), 2.35 (s, 3H, N CH_3);

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , δ , ppm): 196.3 (CO), 171.2 (COO), 143.4, 137.6, 136.5, 132.3, 130.2, 130.0, 129.9, 128.7, 128.2 (ar-C), 60.7 (N CH_2 ar), 57.5 (N CH_2 CO), 51.5 (O CH_3), 42.3 (N CH_3);

$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{NO}_3$: C 72.71%, H 6.44%, N 4.71%; gefunden: C 72.02%, H 6.48%, N 4.57%;

3.1.2.1.2 [(4-Benzoylbenzyl)-methylamino]-essigsäure (**31**)



Ansatz

1.20 g	(4.04 mmol)	[(4-Benzoylbenzyl)-methylamino]essigsäureethylester (42)
0.79 g	(14.12 mmol)	KOH
20 ml		Ethanol
10 ml		Wasser

Durchführung

Die Synthese und Aufarbeitung von **31** erfolgte analog zu Produkt **6** (Kapitel 2.1.2.2) mit einer Reaktionszeit von 24 h bei Raumtemperatur.

Ausbeute: 0.836 g (73 % d. Th.) bräunliche wachsartige Substanz

DC: EE / MeOH (5:1): $R_F = 0.2$

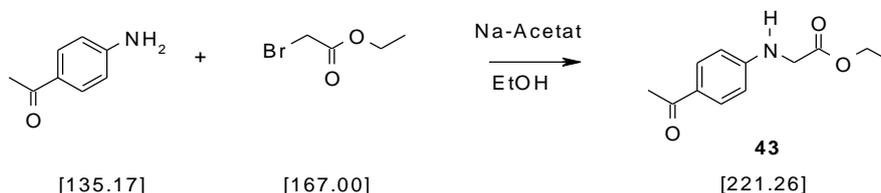
$^1\text{H-NMR}$ (DMSO): 7.78 - 7.70 m, 4H, ar-H), 7.57-7.41 (m, 5H, ar-H), 4.37 (s, 2H, ar-CH₂), 3.66 (s, 2H, CH₂CO), 2.76 (s, 3H, CH₃);

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO, δ , ppm): 195.9 (CO), 176.4 (COO), 138.7, 136.7, 134.0, 132.8, 131.1, 130.6, 130.0, 128.4 (ar-C), 59.3 (NCH₂CO), 57.9 (NCH₂ar), 41.0 (CH₃);

C₁₇H₁₇NO₃: C 72.07%, H 6.05%, N 4.94%; gefunden: C 72.65%, H 6.28%, N 4.74%;

3.1.2.2 Acetophenonderivat 32

3.1.2.2.1 (4-Acetylphenylamino)-essigsäureethylester (**43**)^[73,82,99]



Ansatz

14.60 g	(108.0 mmol)	4-Aminoacetophenon
19.84 g	(118.8 mmol)	Bromessigsäureethylester
10.50g	(128.0 mmol)	Natriumacetat
50 ml		Ethanol _{abs.}

Durchführung

4-Aminoacetophenon, Bromessigsäureethylester und Natriumacetat wurden in Ethanol abs. in einem mit einem N₂-Ballon und Rückflusskühler versehenen 50 ml Zweihalskolben bei einer Ölbadtemperatur von 65°C für 14 Stunden gerührt. Ethanol wurde am Rotationsverdampfer abgetrennt, der Rückstand wurde in ca. 100 ml Essigsäureethylester aufgenommen und dreimal mit je 80 ml Wasser extrahiert. Die organische Phase wurde mit gesättigter NaCl-Lösung rückextrahiert, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abgetrennt.

Anschließend wurde das Produkt aus Ethanol und Wasser umkristallisiert. Dabei wurde das verunreinigte Produkt zuerst in möglichst wenig Ethanol gelöst und dann mit etwa der zehnfachen Menge Wasser ausgefällt. Die überstehende weiße trübe wässrige Phase wurde abdekantiert, das verbleibende braune Öl am Boden wurde wiederum in Ethanol gelöst und das zuvor abdekantierte Wasser wurde zum weiteren Fällen des Produktes wieder zugegeben. Nach 70 Stunden im Kühlschrank fiel das Produkt als hellbeiger Niederschlag aus und konnte abfiltriert werden.

Zur Reinigung konnten mittels Diisopropylether bei Raumtemperatur die Verunreinigungen herausgelöst werden.

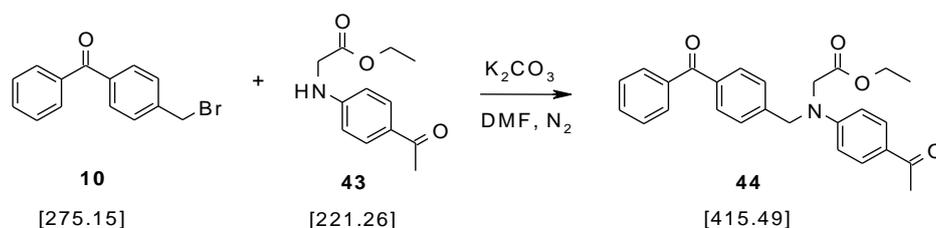
Ausbeute: 4.42 g (37.2 % d. Th.) hellbeiger schuppenförmiger Feststoff

DC: PE / EE (5:2): $R_F = 0.12$

Schmelzpunkt: 56.6-58 °C

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ , ppm): 7.83 (d, $J=8.6$ Hz, 2H, ar-H), 6.56 (d, $J=8.6$ Hz, 2H, ar-H), 4.89 (breit, 1H, NH), 4.24 (q, $J=7.0$ Hz, 2H, CH_2CH_3), 3.94 (d, $J=5.3$ Hz, 2H, N- CH_2), 2.50 (s, 3H, CH_3), 1.30 (t, $J=7.0$ Hz, 3H, CH_2CH_3);

3.1.2.2.2 [(4-Acetylphenyl)-(4-benzoylbenzyl)-amino]-essigsäureethylester (**44**)^[69]



Ansatz

5.00 g	(18.17 mmol)	4-(Bromomethyl)-benzophenon (10)
4.02 g	(18.17 mmol)	(4-Acetylphenylamino)-essigsäureethylester (43)
3.08 g	(22.32 mmol)	Kaliumcarbonat
6 ml		$\text{DMF}_{\text{abs.}}$

Durchführung

Die Kupplungsreaktion zu **44** erfolgte wie in Kapitel 2.1.2.1 für **18** beschrieben in 20 Stunden bei 120°C.

Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (PE / EE = 2:1) gereinigt. Dabei konnte das Produkt mit dem knapp darüber laufenden Nebenprodukt abgetrennt werden. Das so gewonnene, noch leicht verunreinigte Produkt wurde im Anschluss ein zweites Mal mit MeOH / CHCl₃ (1:20) säulenchromatographisch gereinigt.

Ausbeute: 1.81 g (24% d. Th.) gelbe wachsartige Substanz

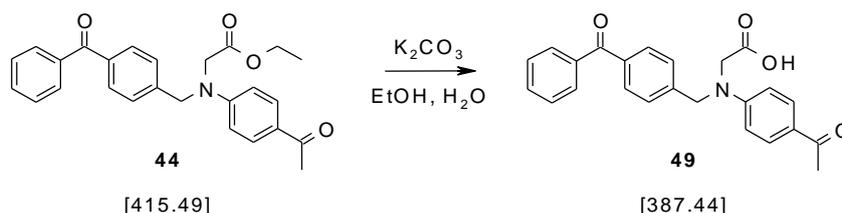
DC: PE / EE (5:2): R_F = 0.1

¹H-NMR (CDCl₃, δ, ppm): 7.79-7.69 (m, 6H, ar-H), 7.44-7.38 (m, 5H, ar-H), 6.59-6.48 (m, 2H, ar-H), 4.74 (s, 2H, ar-CH₂), 4.03-3.87 (m, 4H, NCH₂COOCH₂), 2.43 (s, 3H, OCCH₃), 1.24 (t, J=6.7 Hz, 3H, CH₃);

¹³C-NMR (CDCl₃, δ, ppm): 196.5 (ar₂CO), 196.4 (arCO), 170.3 (COO), 150.8, 145.6, 137.6, 136.7, 132.4, 130.8, 130.4, 130.0, 128.3, 126.4, 113.7, 111.7 (ar-C), 64.6 (CH₂CH₃), 61.5 (NCH₂CO), 45.0 (NCH₂ar), 26.0 (COCH₃), 14.2 (CH₃);

C₂₆H₂₅NO₄: C 75.16%, H 6.06%, N 3.37%; gefunden: C 74.97%, H 6.18%, N 3.48%;

3.1.2.2.3 [(4-Acetylphenyl)-(4-benzoylbzyl)-amino]-essigsäure (**32**)



Ansatz

0.8 g	(1.93 mmol)	[(4-Acetylphenyl)-(4-benzoylbzyl)-amino]-essigsäureethylester (44)
0.38g	(6.74 mmol)	K ₂ CO ₃
30 ml		Ethanol
4 ml		Wasser

Durchführung

Die Synthese und Aufarbeitung von **32** erfolgte analog zu **6** (Kapitel 2.1.2.2 in 96 h bei Raumtemperatur.

Ausbeute: 0.62 g (83 % d. Th.) gelbes Pulver

DC: PE / EE (5:1): $R_F = 0.25$

Zersetzung: 204-209°C

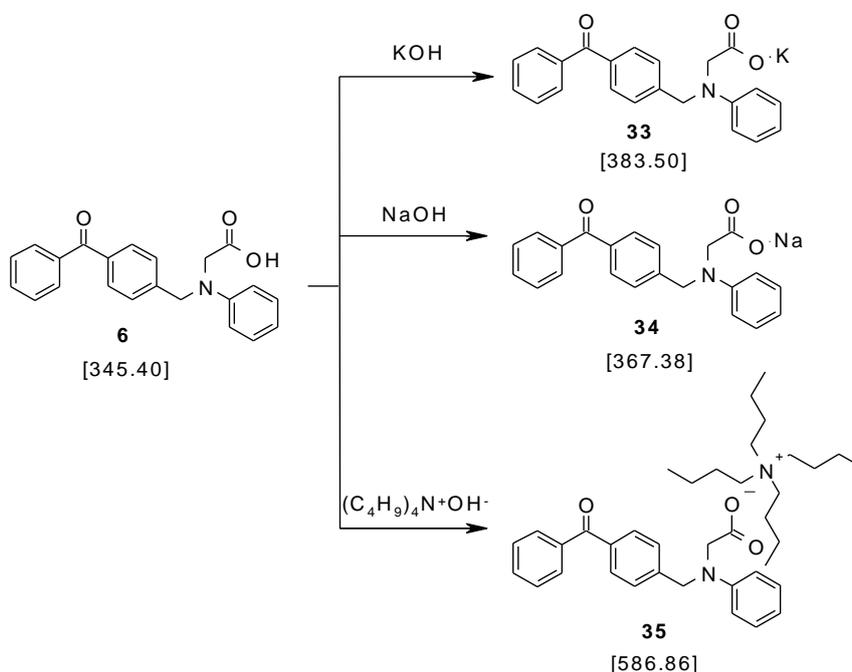
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 7.82-7.71 (m, 6H, ar-H), 7.47-7.39 (m, 5H, ar-H), 6.72–6.50 (m, 2H, ar-H), 4.74 (s, 2H, ar- CH_2), 3.88 (s, 2H, NCH_2CO), 2.47 (s, 3H, OCCH_3);

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 196.5 (ar_2CO), 196.4 (arCO), 176.1 (COO), 147.9, 145.6, 137.6, 136.7, 132.4, 130.8, 130.4, 130.0, 128.3, 126.4, 113.7, 111.7 (ar-C), 55.7 (NCH_2CO), 52.4 (NCH_2ar), 26.0 (COCH_3);

$\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{NO}_4$: C 74.40%, H 5.46%, N 3.62%; gefunden: C 74.93%, H 5.88%, N 3.48%;

3.1.3 N-Phenylglycinsalze

3.1.3.1 *K*-, *Na*-, und Tetrabutylammonium-Salze von [(4-Benzoylbenzyl)-phenyl-amino]-essigsäure (33, 34, 35)^[58]



33	34	35
0.67 g (1.96 mmol) [(4-Benzoylbenzyl)-phenyl- amino]-essigsäure (6)	1.00 g (2.895 mmol) [(4-Benzoylbenzyl)-phenyl- amino]-essigsäure (6)	2.00 g (5.79 mmol) [(4-Benzoylbenzyl)phenyl- amino]-essigsäure (6)
0,11 g (1.96 mmol) KOH	0,116 g (2.895 mmol) NaOH	3,74 g (5.79 mmol) Tetrabutylammonium- hydroxid 40% in H ₂ O
8 ml Wasser	5 ml Wasser	15 ml Wasser

Durchführung

In einem Penicillinfläschchen wurde die Säure **6** in Wasser suspensiert. Das entsprechende Hydroxid – in möglichst geringer Wassermenge gelöst - wurde zugegeben und anschließend wurde 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgetrennt. Zur vollständigen Entfernung des Wassers wurden 3 Mal je ca. 3 ml Toluol als Schlepptmittel zugegeben.

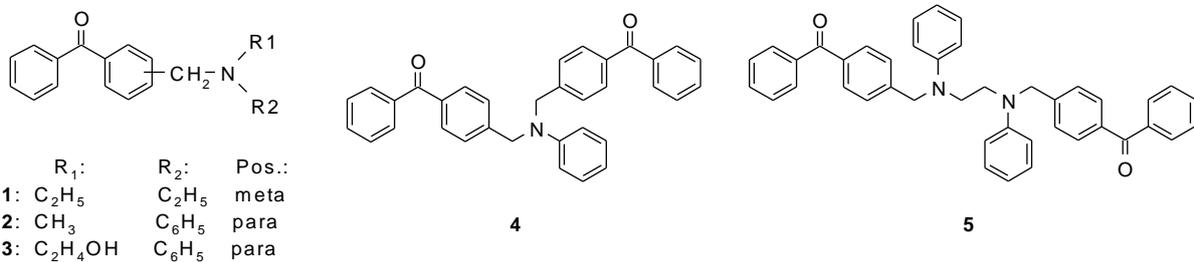
Ansatz

33	34	35
Ausbeute: 0.75 g (100 % d. Th.) gelbe Kristalle	Ausbeute: 1.06 g (100 % d. Th.) hellgelber Feststoff	Ausbeute: 3.39 g (100 % d. Th.) hellgelbe Kristalle
Strukturumwandlung von 61 bis 74°C; Zersetzung über 300°C	Strukturumwandlung bei 98 bis 115°C, Zersetzung über 300°C	Strukturumwandlung bei 95 bis 113°C, Zersetzung ab 290°C

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO, δ , ppm): 7.77-7.67 (m, 5H, ar-H), 7.61-7.53 (m, 4H, ar-H), 7.14-7.06 (m, 2H, ar-H), 6.58-6.54 (m, 3H, ar-H), 4.72 (s, 2H, arCH ₂), 3.94 (s, 2H, CH ₂ CO);	$^1\text{H-NMR}$ (DMSO, δ , ppm): 7.73-7.66 (m, 5H, ar--H), 7.59–7.52 (m, 4H, ar-H), 7.13-7.03 (m, 2H, ar-H), 6.55 (m, 3H, ar-H), 4.65 (s, 2H, arCH ₂), 3.78 (s, 2H, CH ₂ CO);	$^1\text{H-NMR}$ (D ₂ O, δ , ppm): 7.22- 6.88 (m, 11H, ar-H'), 6.41-6.37 (m, 3H, ar-H), 4.49 (s, 2H, ar-CH ₂), 3.79 (s, 2H, CH ₂ CO), 2.91 (m, 6H, (N-CH ₂) ₃), 1.38 (s, 6H, CH ₂), 1.14 (m, 6H, CH ₂), 0.75 (t, J=7.1 Hz, 9H, CH ₃);
$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO, δ , ppm): 196.3 (CO), 171.2 (COO), 149.1, 145.9, 137.6, 135.7, 132.9, 130.3, 130.0, 129.9, 128.9, 127.0, 115.2, 112.2 (ar-C), 55.8 (NCH ₂ CO), 55.1 (NCH ₂ ar);	$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO, δ , ppm): 196.3 (CO), 171.2 (COO), 149.1, 145.9, 137.6, 135.7, 132.9, 130.3, 130.0, 129.9, 128.9, 127.0, 115.9, 112.2 (ar-C), 55.8 (NCH ₂ CO), 55.1 (NCH ₂ ar);	$^{13}\text{C-NMR}$ (D ₂ O, δ , ppm): 197.0 (CO), 178.2 (COO), 148.3, 145.5, 136.8, 135.0, 132.4, 130.2, 129.6, 129.1, 128.1, 126.4, 116.1, 111.7 (ar-C), 57.9 (NCH ₂ CO und NCH ₂ CH ₂), 54.9 (NCH ₂ ar), 23.0(CH ₂ CH ₂ CH ₃), 19.1 (CH ₂ CH ₂ CH ₃), 12.8 (CH ₃);
$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{KNO}_3$: C 68.90%, H 4.73%, N 3.65%; gefunden: C 69.20%, H 4.62%, N 3.22%;	$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{NaNO}_3$: C 71.93%, H 4.94%, N 3.81%; gefunden: C 71.80%, H 5.11%, N 3.49%;	$\text{C}_{38}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{O}_3$: C 77.77%, H 9,27%, N 4,77%; gefunden: C 77.61%, H 8.98%, N 4.38%;

ZUSAMMENFASSUNG

Herkömmliche Typ II Photoinitiatoren (PIs) für die radikalische Polymerisation von Acrylaten zeigen, auf Grund ihrer Bimolekularität, besonders in hochviskosen Monomerformulierungen und bei fortschreitender Polymerisation, eine begrenzte Initiierungsaktivität. Durch kovalente Verknüpfung der beiden Initiator-Komponenten - dem Chromophor und Amincoinitiator - in den PIs **1** bis **5** sollte dieser Nachteil umgangen werden.

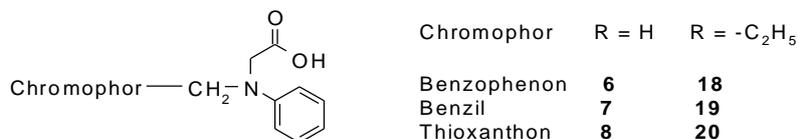


Bei UV-Vis-spektroskopischen Untersuchungen der PIs **1** – **4** (**5** konnte auf Grund mangelnder Löslichkeit nicht näher untersucht werden) wurde, wie angenommen, keine Verschiebung des π - π^* Übergangs durch den aliphatischen Linker beobachtet, was eine, zu Benzophenon (BP) ähnliche Photochemie, erwarten ließ.

Anhand von Photo-DSC Messungen im Modellmonomer Acrylsäure-[2-(2-ethoxyethoxy)-ethylester] (EEEA) wurde die verbesserte Initiierung, auf Grund der kovalenten Verknüpfung, anhand von Vergleichsmessungen, mit entsprechenden physikalischen Mischungen, demonstriert. Die Polymerisationsraten (R_p s) von **2**, **3** und **4** konnten durch die kovalente Verknüpfung gegenüber den physikalischen Mischungen annähernd verdoppelt werden. Der in meta-Position kovalent verbundene PI **1** zeigte hingegen nur geringe Initiierungseigenschaften im Vergleich zur physikalischen Mischung.

Ein weiterer Nachteil der Typ II PIs resultiert aus dem Back Electron Transfer (BET) der Radikationen. Bei Einsatz von N-Phenylglycin (NPG) als Coinitiator kann durch dessen Decarboxylierungsfähigkeit der inhibierende BET unterbunden werden.

Daher wurde im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit, NPG kovalent mit verschiedenen Chromophoren (BP, Benzil (BZ) und Thioxanthon (TX)) verbunden.



Als Referenzen für Untersuchungen an den kovalent verknüpften NPG-substituierten Chromophoren **6**, **7** und **8** wurden die entsprechenden äquimolaren physikalischen Mischungen aus dem Chromophor und N-Methylphenylglycin (**22**) eingesetzt.

Wie erwartet, zeigten die methylen-verbrückten PIs **6** - **8** sehr ähnliche Absorptionsmaxima in den UV-Vis-Spektren, wie die entsprechenden physikalischen Referenzmischungen.

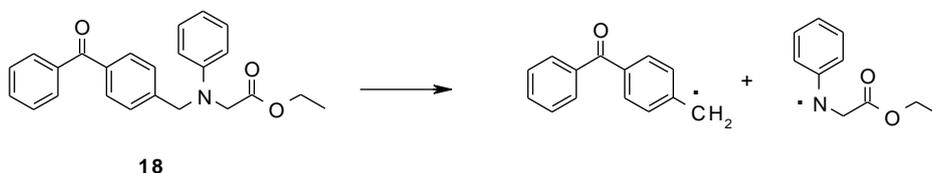
An den Photo-DSC-Untersuchungen zeigten sich durch die kovalente Verknüpfung merkliche Verbesserungen in den R_Ps und Doppelbindungsumsätze (DBC) beim Vergleich der PIs mit den entsprechenden physikalischen Mischungen, wobei der BP-basierende PI **6** überraschenderweise sogar eine 5-fach höhere R_P gegenüber der Referenzmischung zeigte.

Der Anteil, der durch die spontane Decarboxylierung der Säure hervorgerufenen Reaktivitätserhöhung, wurde beim Vergleich der Säuren **6** - **8** mit den entsprechenden Ethylesterderivaten **18** - **20** deutlich. Beispielsweise wurde bei der BP-basierenden Säure **6** die Zeit bis zum Erreichen des Wärmeflussmaximums (t_{max}) deutlich kürzer und die R_P ca. eineinhalbfach so groß, wie beim entsprechenden Ester **18**.

Untersuchungen bezüglich der Konzentrationsabhängigkeit der Photo-initiierungsaktivität zeigten bei hohen Konzentrationen an **6** deutlich bessere Initiierungsparameter, verglichen mit dem Ester **18** und der entsprechenden physikalischen Referenzmischung. Mit abnehmender Konzentration verringerte sich jedoch speziell für den kovalent verbundenen PI **6** aber auch den PI **18** die Reaktivität überproportional, was neben der intramolekularen, auch auf intermolekulare Radikalbildung schließen ließ.

Eine Verringerung der O₂-Inhibierung, durch die Freisetzung von CO₂ nach Bestrahlung der Säure **6**, konnte in multifunktionellen Monomeren mittels Photo-DSC-Untersuchungen belegt werden.

Zur Aufklärung entstehender Photolyseprodukte der kovalent verbundenen BP-Glycin-Initiatoren, wurde der Ethylester **18** als Modellsubstanz herangezogen, da er im Vergleich zur Säure **6** nicht zu spontaner Decarboxylierung befähigt ist und daher zu weniger, dafür aber leichter analysierbaren Photoprodukten führen sollte. Anhand von Steady State Photolyseexperimenten des Ethylesters **18** in Gegenwart des nicht polymerisierbaren Monomers **t-BAM**, wurde unter anderem folgender β -phenyloger Spaltungsmechanismus postuliert, welcher durch Photo-CIDNP-Messungen bestätigt werden konnte:



Die mittels Actinometrie ermittelte Quantenausbeute des Zerfalls Φ_z lag für **6** mit 0.69 im Bereich des aktuell publizierten β -spaltenden Methylbenzophenon-basierenden Thiophenolderivats **26** (0.82). Der Ester **18** zeigte auf Grund, des bei ihm auftretenden, inhibierenden BETs mit 0.16 eine deutlich niedrigere Φ_z , ähnlich einem bimolekularen BP-Amin-System.

Ausgehend vom kovalent über einen Methylenspacer para-verknüpften BP-NPG PI **6** wurden Variationen an der Anbindung von Coinitiator und BP, sowie am Glycin-Substituenten durchgeführt und deren Einfluss auf die Initiierungsaktivität untersucht.

Eine direkte Anbindung des Amincoinitiators an BP in den Acridonderivaten **27** und **28** sowie im 4-Amino-BP-Derivat **29** führte zu veränderter Photochemie durch intensive π - π^* Übergänge im Bereich von ca. 330 bis 400 nm; Gleichzeitig zeigten diese PIs auf Grund von Charge-Transfer-Wechselwirkungen zwischen Amin und BP eine deutlich eingeschränkte Initiierungsaktivität im Vergleich zu **6**.

MATERIAL GERÄTE ANALYSEN

Reagenzien und Lösungsmittel wurden, soweit nicht anders angegeben, in der für organische Synthesen üblichen Qualität eingesetzt. Wasserfreie Lösungsmittel wurden nach den üblichen Verfahren absolutiert (Organikum).

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 gefilterte UV-Strahlung im Wellenlängenbereich 250- 450 nm bzw. 365 nm wurde mit einer 100 W Quecksilberdampfampe der Firma Novacure erzeugt. Gefiltertes UV-Licht der Wellenlänge 320-500 nm wurde mittels eines Omnicure Series 2000 Spot Curing Systems mit einer Intensität von 1000 mW cm⁻² an der Lichtleiterspitze erzeugt. Dies entsprach einer Intensität von 8 mW cm⁻² auf der Oberfläche der bestrahlten Probe. Das Licht wurde mittels eines Lichtleiters über einen selbstgemachten Aluminium Block der Messung zugeführt.^[113]

Die Photo-DSC Messung dient zur raschen Abschätzung der Aktivität eines Pls in einem speziellen Harzsystem. Mit diesem Verfahren können mit geringen Probenmengen industriell eingesetzte Bestrahlungen simuliert werden. Das Verfahren basiert auf Messung der Temperaturdifferenz zwischen einer, mit PI versetzten Probe, und einer Referenzprobe mittels eines Differential Scanning Calorimeters (DSC). Bei gleichzeitiger Bestrahlung mit UV-Licht, eingebracht über einen Lichtleiter, erwärmt sich das, mit Initiator versetzte System (Probe) durch die einsetzende Polymerisation in weitaus stärkerem Maße, als die Referenz (leeres DSC-Schälchen oder bereits ausgehärtete Probe). Dies führt zu einer Temperaturdifferenz zwischen Referenz- und Probensensor. Nach dem Abklingen der Polymerisationsreaktion wird die überschüssige Energie der Probe abgegeben, wobei sich die Temperaturen der beiden Sensoren wieder angleichen. Die Temperaturdifferenz ist proportional einer Wärmestromdifferenz, angegeben in mW, welche durch Kalibrierung des Systems zugänglich wird.

Zu beachten ist, dass die erhaltenen absoluten Werte nur für Messungen am selben Gerät vergleichbar sind, wobei selbst dann verschiedene Parameter wie Leistung der UV-Lampe und Zustand des Gerätes die Messung von bekannten Referenzverbindungen am selben Tag notwendig machen.

Für bei Photo-DSC-Analysen eingesetzte Monomere muss gelten, dass sie keine signifikante thermische Reaktivität zeigen und eine so geringe Flüchtigkeit haben, dass ihre Verdampfung während der Messung als nicht existent angesehen werden kann. Als Monomerformulierung für die Untersuchung der Initiatoraktivitäten wurde – sofern nicht anders angegeben – das polare monofunktionelle Modellmonomer Acrylsäure-[2-(2-ethoxyethoxy)-ethylester] (EEEEA) verwendet.

Es wurde eine Lösung (1 ml) bestimmter Konzentration des zu untersuchenden Initiators in einem gewünschten Harz angefertigt. Verdünnungsreihen wurden mittels Eppendorfpipetten bei niedrig viskosen Harzen hergestellt.

In zwei DSC-Schälchen aus Aluminium wurden, unter Berücksichtigung der optimalen Signalhöhe, etwa 6 +/- 0.3 mg Initiatorlösung genau eingewogen und das leichtere Schälchen auf den rechten Sensor der Messzelle gesetzt. Ein leeres Schälchen am linken Sensor diente als Referenz. Nach dem Aufsetzen des Alublocks und dem Einführen des Lichtleiters in die dafür vorgesehene Bohrung wurde die Kammer 5 min lang mit Stickstoff gespült. Bei Messungen an Luft entfiel dieser Schritt. Nach dem Starten der Aufzeichnung des DSC-Gerätes wurde nach Ablauf von 1 Minute mit der Bestrahlung begonnen und nach maximal 15 min oder nach Konstanz des DSC-Signals die Messung abgebrochen. Anschließend wurde die Messung mit der 2. Probe wiederholt, wobei diesmal die bereits auspolymerisierte erste Probe als Referenz diente.

Die Aktivität eines PIs kann nun aus drei Parametern der DSC Kurve abgelesen werden: Der Zeit bis zum Wärmeflussmaximum (t_{\max} [s]), der Höhe des Peaks (h [mW mg^{-1}]), die der R_P entspricht und der Fläche unter dem Peak (H_P [J g^{-1}]), die der frei gewordenen Polymerisationswärmemenge entspricht (Abbildung 39).

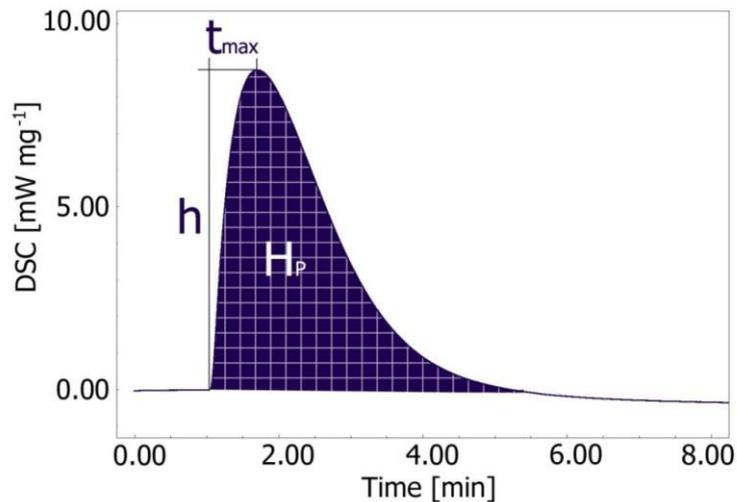


Abbildung 39: Photo-DSC Kenngrößen

Über die Fläche des Peaks lässt sich mit der literaturbekannten theoretischen Polymerisationswärme des Harzes der Doppelbindungsumsatz (DBC = Double Bond Conversion) nach folgender Formel berechnen:

$$\text{DBC} = \frac{\Delta H_P \times (w_{H1} \times M_{H1} + w_{H2} \times M_{H2} + \dots)}{(\Delta H_{0,P1} \times w_{H1} \times A_{H1} + \Delta H_{0,P2} \times w_{H2} \times A_{H2} + \dots)} \times 100 \quad \text{Formel 4}$$

ΔH_P Polymerisationswärme [J g^{-1}] (Fläche des Peaks)

M_{Hx} Molekulargewicht des Harzes x

$\Delta H_{0,Px}$ Theoretische Polymerisationswärme des Harzes x (bei unbekanntem Acrylatgruppen 80000 J/mol angenommen)

w_{Hx} Gewichtsanteil des Harzes x

A_{Hx} Anzahl der Acrylatgruppen

Die verwendeten Daten können Tabelle 6 entnommen werden.

Tabelle 6: Bei Photo-DSC-Aufnahmen eingesetzte Harze

Monomer	M_{Hx} [g mol ⁻¹]	$\Delta H_{0,Px}$ [J mol ⁻¹]	A_{Hx}	ρ_{Hm} [g cm ⁻³]
EEEA	188.22	80500	1	1.016
DEBAAP	238	120600	2	0.942
Sartomer 415	1176	80500	3	1.11
Miramer 220	~ 300	80000 ^{*)}	2	1.04
Miramer 320	428	80000 ^{*)}	3	1.09
Genomer 4312	~ 1200	80000 ^{*)}	3	1.14

^{*)} angenommener Wert

Für ein rein eingesetztes monofunktionelles Harz vereinfacht sich die Formel zu:

$$DBC = \frac{\Delta H_P \times M_H}{\Delta H_{0,P}} \times 100 \quad \text{Formel 5}$$

Aus der Peakhöhe, der theoretischen Polymerisationswärme und der Dichte der Harze lässt sich die maximale Polymerisationsrate R_P wie folgt berechnen (wobei bei Harzmischungen unbekannter Dichte der Einfachheit angenommen wurde, dass sich die Dichten additiv verhalten):

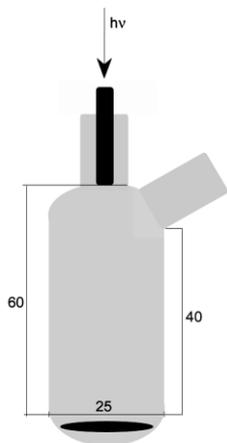
$$R_P = \frac{h \times \rho_{Hm}}{(\Delta H_{0,P1} \times w_{H1} \times A_{H1} + \Delta H_{0,P2} \times w_{H2} \times A_{H2} + \dots)} \quad \text{Formel 6}$$

h Höhe des Peaks [mW mg⁻¹]

ρ_{Hm} Dichte der Harzmischung

Wiederum vereinfacht sich diese Formel bei dem Einsatz eines reinen monofunktionellen Harzes zu:

$$R_P = \frac{h \times \rho}{\Delta H_{0,P}} \quad \text{Formel 7}$$



Die **Steady-State-Photolyse**-Untersuchungen wurden in einem 100 ml Zweihalskolben bzw. bei geringen Lösungsmittelmengen (20 ml) in einem selbst gemachten Photolysekolben (Abbildung 40) durchgeführt. Nach intensivem Spülen mit Argon wurde über ein Quickfit, welches mit einem Quarzfenster verschlossen war, die Lösung (bei 20 ml ca. 40 mm Füllhöhe) mittels eines Lichtleiters bestrahlt, während über einen seitlich angebrachten NS 14 Schliff die Proben (jeweils ca. 0.8 ml) nach gewissen Bestrahlungszeiten gezogen wurden.

Abbildung 40: Die Photolyselösungen hatten jeweils eine Ausgangs-PI-Konzentration von $1 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$. Die Photolyse von **18** mit **t-BAM** wurde mit einer Konzentration an **t-BAM** von $3.5 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ mit gefiltertem UV-Licht (Efos Novacure, 365 nm, mit Intensitäten von 1400 mW cm^{-2}) durchgeführt; die Bestrahlungen für die Ermittlung der Quantenausbeute erfolgten mit einer Intensität von 1100 mW cm^{-2} an der Lichtleiterspitze.

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 Chromatogramms ein UV-Vis-Spektrum aufnimmt, was wiederum die Identifikation der Signale erleichtert. In Tabelle 7 wurden die Daten der Methode angegeben.

Tabelle 7: Parameter der verwendeten HPLC- Methode

Flow [ml min^{-1}]	0.8
Injektionsvolumen [μl]	10
Säulenofen Temperatur [$^{\circ}\text{C}$]	30
Start	3 min 97 % H ₂ O
Gradient	20 min auf 97 % MeCN
Nachlaufzeit	7 min auf 97 % MeCN
Rückstellzeit	5 min auf 97 % H ₂ O

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

Schichtdicke	1 cm
Wellenlängenbereich	600- 200 nm
Scangeschwindigkeit	200 nm s ⁻¹
Lampenwechsel bei	350 nm

Die Lage des Absorptionsspektrums eines Pls ist eines der wichtigsten Auswahlkriterien. Um möglichst effizient zu arbeiten, sollte das Absorptionsspektrum gut mit dem Emissionsspektrum der, bei der Härtung verwendeten Lichtquelle, übereinstimmen.

Der für die Durchhärtung interessante Bereich liegt im Allgemeinen zwischen 250 und 500 nm. Starke Lichtabsorption, gekennzeichnet von einem zahlenmäßig großen Extinktionskoeffizienten ϵ , muss nicht notwendigerweise eine hohe photochemische Quantenausbeute bedeuten. Auch kann zu starke Lichtabsorption, das Durchhärten des Films verhindern, wenn schon in den obersten Schichten der UV-Initiator auch als Filter wirkt. Aus den Spektraldaten kann daher nicht direkt auf die Effizienz des Pls geschlossen werden, die Ermittlung der Absorptionskurven ist jedoch für die Auswahl der richtigen Lichtquelle von Bedeutung.

Geeignete Lösungsmittel für die UV-Vis-Spektroskopie müssen drei Grundvoraussetzungen erfüllen:

1. Die Pls müssen darin vollständig löslich sein.
2. Das Lösungsmittel darf im gewählten Wellenlängenbereich keine Absorption zeigen.
3. Das Lösungsmittel darf die Substanz chemisch nicht verändern.

Als Lösungsmittel für die Untersuchungen wurde Acetonitril (MeCN) und Methanol (MeOH) verwendet. Beide besitzen eine Durchlässigkeitsgrenze von etwa 210 nm. Durch Messung von Konzentrationsreihen können Lage und Extinktionskoeffizient der wichtigsten Übergänge bestimmt werden. Der Extinktionskoeffizient lässt sich nach Formel 8 über das Lambert- Beer'sche Gesetz berechnen.

$$A = \epsilon \times d \times c$$

Formel 8

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

Messungen wurden an 1×10^{-2} bis 1×10^{-5} M PI-Lösungen durchgeführt.

Die **Photo-CIDNP-Aufnahmen** wurden auf einem Bruker 200MHz Avance DPX Spektrometer, ausgestattet mit einem CIDNP-Probenkopf, durchgeführt. Als Strahlungsquelle diente eine Hamamatsu LC4 Hochdruck-Hg-Lampe. Die folgende Pulssequenz führte zu den beobachteten ^1H -CIDNP Spektren, welche von Hintergrund-NMR-Signalen überlagert wurden:

Vorsättigung(waltz16) – Lampenblitz (300 ms)- 30° RF-Puls($1.75\mu\text{s}$) – Aufnahme.

Wegen des relativ langen Blitzsignals, konnten nicht alle Hintergrund-NMR-Signale völlig unterdrückt werden. Daher wurde die CIDNP Polarisierungen als Differenz zwischen den CIDNP- und den entsprechenden NMR-Spektren ermittelt.

0.5-1mg Probe wurden in Acetonitril- d_3 gelöst und 10 min mit Argon gespült, um vor der Messung Sauerstoff zu eliminieren.

Die **^1H - NMR- und ^{13}C -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, m = Multiplet, dd = Duplett auf Duplett, bs = breites Signal); als Lösungsmittel wurden Deuteriochloroform (CDCl_3) und deuteriertes Dimethylsulfoxid (DMSO) mit einem Deuterierungsgrad von mindestens 99.5 % verwendet.

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.

Die Reaktionen und Analytik der photoreaktiven Verbindungen wurden in einem **Gelblichtlabor** bzw. unter **Lichtschutz** (Ummantelung mit Alufolie) durchgeführt.

ABKÜRZUNGEN

A	Absorption	IPA	Isopropanol
BET	Back electron transfer	λ	Wellenlänge
BP	Benzophenon	LDA	Lithiumdiisopropylamid
BZ	Benzil	LM	Lösungsmittel
n-BuLi	n-Butyllithium	MB	4-Methylbenzophenon
c	Konzentration	MeCN	Acetonitril
CDCl ₃	Deuteriochloroform	MeOH	Methanol
d	Schichtdicke	M _H	Mittleres Molekulargewicht des Harzes
DC	Dünnschichtchromatographie	MPLC	Medium Pressure Liquid Chromatography
DEBAAP	N-[3-(aryloylethylamino)-propyl]-N-ethylacrylamid	MW	Molekulargewicht
DHP	Polymerisationswärme	NBA	o-Nitrobenzaldehyd
DH _{0P}	Theoretische Polymerisationswärme	NMR	Kernresonanzspektroskopie
DIPE	Diisopropylether	NPG	N-Phenylglycin
DMA	Dimethylanilin	ϕ_Z	Quantenausbeute d. Zerfalls
DMF	Dimethylformamid	PE	Petrolether
DMSO	Dimethylsulfoxid	PI(s)	Photoinitiator(en)
DSC	Differential Scanning Calorimetry	QBPQ	Quantacure BPQ
ε	Extinktionskoeffizient	R _P	Polymerisationsrate
EE	Essigsäureethylester	R _Z	Zerfallsrate
EEEA	Acrylsäure-[2-(2-ethoxy-ethoxy)-ethylester	S	Singlett
Et ₂ O	Diethylether	t	Zeit
EtOH	Ethanol	t _{max}	Zeitpunkt des Wärmeflussmaximums
IP	Isopropanol	T	Triplett
h	Peakhöhe (DSC)	t-BAM	3,3-Dimethyl-2-methylenbutanoat
HPLC	High Performance Liquid Chromatography	TEA	Triethanolamin
I ₀	Intensität eingestrahletes Licht	THF	Tetrahydrofuran
I _{abs}	Intensität absorbiertes Licht	TX	Thioxanthon
		UV	Ultraviolet
		X&Y	äquimolare Mischung aus X u. Y

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Rehse, G.; *"Development of inks"*; Farbe und Lack, (1970), **76**(12), 1222-1225;
- [2] Herz, C. P.; Eichler, J.; Neisius, K. H.; Ohngemach, J.; *"UV Radiation curing, Part 2"*; Kontakte, (1980), **3** 15 - 20;
- [3] Bett, S. J.; Dworjany, P. A.; Garnett, J. L.; *"UV and EB [electron beam] curing"*; J. Oil Colour Chem. Assoc., (1990), **73** 446 - 453;
- [4] Allen, N. S.; Edge, M.; *"UV and electron beam curing"*; J. Oil Colour Chem. Assoc., (1990), **73**(11), 438 - 445;
- [5] Senich, G. A.; Florin, R. E.; *"Radiation curing of coatings"*; JMS-Rev. Macromol. Chem. Phys.; C, **24**(2), 239 - 324
- [6] Anonym; *"Wirtschaftlichkeit und Sicherheit entscheiden über UV-Trocknung"*; Farbe und Lack, (1976), **82**(2), 973 - 996;
- [7] Kirchmayr, R.; Berner, G.; Rist, G.; *"Photoinitiators for UV curing of paints"*; Farbe und Lack, (1980), **86**(3), 224 - 230;
- [8] Bäumer, W.; *"Selection criteria for photoinitiators"*; Kontakte (1989), **3** 42 - 49;
- [9] Shahidi, I. K.; Powanda, T. M.; *"Ultraviolet curing. Review of the technology"*; Am. Ink Maker, (1975), **53**(1), 20 - 26;
- [10] Dietliker, K.; *"Chemistry & Technology of UV & EB Formulations for coatings, inks & paints"*; SITA Technology Ltd., 1991; Vol. III.
- [11] Davis, M. J.; Doherty, J.; Godfrey, A. A.; Green, P.; *"The UV-curing behavior of some photoinitiators and photoactivators"*; J. Oil Col. Chem. Assoc., (1978), **61**(7), 256 - 263;
- [12] Pappas, S. P.; *"Photochemical aspects of UV-Curing"*; Progr. Org. Coatings, (1974), **2**(4), 333 - 347
- [13] Knistle, J. F.; *"Polymerization by UV radiation. II. Free radical homopolymerization in liquid systems"*; J. Rad. Curing, (1974), **1** 2;
- [14] Ledwith, A.; *"Photoinitiation by aromatic carbonyl compounds"*; J. Oil Col. Chem. Assoc., (1976), **59**(5), 157-165;
- [15] Osborn, C. L.; *"Photoinitiation Systems and their role in UV-curable coatings and inks"*; J. Rad. Curing., (1976), **3** 3;
- [16] Davidson, R. S.; Orton, S. P.; *"Photo-induced electron-transfer reactions. Fragmentation of 2-aminoethanols"*; Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, (1974), **6** 209-210;
- [17] McGinnis, V. D.; Dusek, J. M.; *"Comparative kinetics of ultraviolet curable coating systems"*; J. Paint Technology, (1974), **46**(589), 23 - 30;
- [18] Oster, G.; Yang, N.-L.; *"Photopolymerization of vinyl monomers"*; Chemical Reviews, (1968), **68**(2), 125-151;
- [19] Gruber, H. F.; *"Photoinitiators for free radical Polymerisation"*; Prog. Polym. Sci., (1992), **17**(6), 953-1044;
- [20] Becker, H. G. O.; *"Intermolekulare Desaktivierung und Aktivierungsprozesse"*, 1991; Vol. 91.
- [21] Crosby, P. M.; Dyke, J. M.; Metcalfe, J.; Rest, A. J.; Salisbury, K.; Sodeau, J. R.; *"The triplet state of styrenes"*; J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2, (1977), 182-185;
- [22] Bonamy, A.; Fouassier, J. P.; Loughnot, D. J.; Green, P. N.; *"Novel and efficient water-soluble Photoinitiators for polymerisation"*; J. Polym. Sci.: Polym. Lett., (1982), **20** 315-320;
- [23] Vrancken, A.; *"Mechanism of the radiation hardening and drying of coatings and printing inks"*; Farbe und Lack, (1977), **83** 171

- [24] Fouassier, J. P.; "Radiation curing in polymer science and technology"; Elsevier Appl. Sci. Vol.II: Photoinitiating Systems, (1993), 717ff;
- [25] Yamaji, M.; Suzuki, A.; Ito, F.; Tero-Kubota, S.; Tobita, S.; Marciniak, B.; "A new-type photoreaction of a carbonyl compound Part 2. Photoinduced ω -bond dissociation in *p*-halomethylbenzophenone studied by time-resolved EPR technique and laser flash photolysis"; Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, (2005), **170** 253-259;
- [26] Yamaji, M.; Inomata, S.; Nakajima, S.; Akiyama, K.; Tero-Kubota, S.; Tobita, S.; Marciniak, B.; "Time-resolved EPR and laser photolysis investigations of photoinduced ω -bond dissociation in an aromatic carbonyl compound having triplet π, π^* character"; Chemical Physics Letters, (2006), **417** 211-216;
- [27] Cai, X.; Sakamoto, M.; Hara, M.; Inomata, S.; Yamaji, M.; Tojo, S.; Kawai, K.; Endo, M.; Fujisuka, M.; Majima, T.; "Homolytic cleavage of C-Si bond of *p*-trimethylsilylmethylacetophenone upon stepwise two-photon excitation using two-color two-laser flash photolysis"; Chemical Physics Letters, (2005), **407** 402-406;
- [28] Shah, B. K.; Neckers, D. C.; "Triplet Energy Distribution in Photoinitiators Containing Two Dissociable Groups"; J. Org. Chem., (2002), **67** 6117-6123;
- [29] Cai, X.; Sakamoto, M.; Yamaji, M.; Fujisuka, M.; Majima, T.; "C-O-Bond Cleavage of Benzophenone Substituted by 4-CH₂OR (R=C₆H₅ and CH₃) with stepwise Two-Photon Excitation"; J. Phys. Chem. A, (2005), **109** 5989-5994;
- [30] Yamaji, M.; Inomata, S.; Nakajima, S.; Akiyama, K.; Tobita, S.; Marciniak, B.; "Photoinduced ω -bond Dissociation in the Higher Excited Singlet (S₂) and Lowest Triplet (T₁) States of a Benzophenone Derivative in Solution"; J. Phys. Chem. A, (2005), **109** 3843-3848;
- [31] Sarker, A. M.; Kaneko, Y.; Nikolaitchik, A. V.; Neckers, D. C.; "Photoinduced Electron-Transfer Reactions: Highly Efficient Cleavage of C-N Bonds and Photogeneration of Tertiary Amines"; J. Phys. Chem. A, (1998), **102**;
- [32] Hassoon, S.; Sarker, A.; Rodgers, M. A. J.; Neckers, D. C.; "Photochemistry of (Benzophenonylmethyl)-tri-*n*-butylammonium Triphenylbutylborate: Inter- and Intra-Ion-Pair Electron Transfer Photoreduction"; J. Am. Chem. Soc., (1995), **117** 11369-11370;
- [33] Yamaji, M.; Ogasawara, M.; Kikuchi, K.; Nakajima, S.; Tero-Kubota, S.; Marciniak, B.; Nozaki, K.; "Photoinduced ω -bond dissociation of *m*-halomethylbenzophenones studied by laser photolysis techniques and DFT calculations. Substituted position effects"; Phys. Chem. Chem. Phys., (2007), **9** 3268-3275;
- [34] Corrales, T.; Catalina, F.; Peinado, C.; Allen, N. S.; "Free radical macrophotoinitiators: an overview on recent advances"; Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, (2003), **159** 103-114;
- [35] Becker, H. G. O. In *Einführung in die Photochemie*; DVW, Ed. 1991, p 358.
- [36] Cohen, S. G.; Parola, A.; Parsons-Jr., G. H.; "Photoreduction by Amines"; Chemical Reviews, (1973), **73**(2), 141-161;
- [37] Paczkowski, J.; "Electron-Transfer Photoinitiators of Free Radical Polymerization. The Effect of Co-initiator structure on photoinitiation ability"; Research Signpost: Trivandrum, India 2006.
- [38] Peters, K. S.; Kim, G.; "Characterization of Solvent and Deuterium Isotope Effects on Nonadiabatic Proton Transfer in the Benzophenone/*N,N*-Dimethylaniline Contact Radical Ion Pair"; J. Phys. Chem. A., (2004), **108**(14), 2598-2606;
- [39] Brimage, D. R. G.; Davidson, R. S.; "Photoreactions of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons with *N*-Aryl-glycines"; Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1: Organic and Bio-Organic Chemistry, (1973), **5** 496-499;
- [40] Anderson, D. G.; Davidson, R. S.; Elvery, J. J.; "Thioxanthenes: their fate when used as photoinitiators"; Polymer, (1996), **37**(12), 2477-2484;
- [41] Yates, S. F.; Schuster, G. B.; "Photoreduction of triplet thioxanthone by amines: charge transfer generates radicals that initiate polymerization of olefins"; 1984, (J. Org. Chem.), **49**(18), 3349-3356;

- [42] Neumann, M. G.; Gehlen, M. H.; Encinas, M. V.; Allen, N. S.; Corrales, T.; Peinado, C.; Catalina, F.; "Photophysics and photoreactivity of substituted thioxanthenes"; J. Chem. Soc., Faraday Trans., (1997), **93** 1517 - 1521;
- [43] Hageman, H. J.; "Photoinitiators and photoinitiation. Part 12. The aromatic ketone/tert-amine type-II photoinitiation system. Identification of the initiating species"; Macromol. Rapid Commun., (1997), **18**(5), 443 - 449;
- [44] Clarke, S. R.; Shanks, R. A.; "Factors Affecting the Ultraviolet-Initiated Polymerization of Vinyl Monomers"; Journal of Macromolecular Science, Part A, (1982), **17**(1), 77 - 85;
- [45] Valderas, C.; Bertolotti, S.; Previtali, C. M.; Encinas, M. V.; "Influence of the Amine Structure on the Polymerization of Methyl Methacrylate Photoinitiated by Aromatic Ketone/Amine"; Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, (2002), **40** 2888-2893;
- [46] Fouassier, J. P.; Handbook, P., Ed.; John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1999, p 176.
- [47] Lalevee, J.; Gigmes, D.; Bertin, D.; Graff, B.; Allonas, X.; Fouassier, J. P.; "Comparative reactivity of aminyl and aminoalkyl radicals"; Chemical Physics Letters, (2007), **438** 346-350;
- [48] Maillard, B.; Ingold, K. U.; Scaiano, J. C.; "Rate constants for the reactions of free radicals with oxygen in solution"; J. Am. Chem. Soc., (1983), **105**(15), 5095 - 5099;
- [49] Decker, C.; Jenkins, A. D.; "Kinetic Approach of O₂ Inhibition in Ultraviolet- and Laser-Induced Polymerizations"; Macromolecules, (1985), **18** 1241-1244;
- [50] Kucybala, Z.; Pietrzak, M.; Paczkowski, J.; "Kinetic studies of a new photoinitiator hybrid system based on camphorquinone-N-phenylglycine derivatives for laser polymerization of dental restorative and stereolithographic (3D) formulations"; Polymer, (1996), **37**(20), 4585-4591;
- [51] Hug, G. L.; Bonifai, M.; Asmus, K.-D.; Armstrong, D. A.; "Fast Decarboxylation of Aliphatic Amino Acids Induced by 4-Carboxybenzophenone Triplets in Aqueous Solutions. A Nanosecond Laser Flash Photolysis Study"; J. Phys. Chem. B, (2000), **104**(28), 6674 - 6682;
- [52] Su, Z.; Mariano, P. S.; Falvey, D. E.; Yoon, U. C.; Oh, S. W.; "Dynamics of Anilinium Radical α -Heterolytic Fragmentation Process. Electrofugal Group, Substituent, and Medium Effects on Desilylation, Decarboxylation, and Retro-Aldol Cleavage Pathways"; J. Am. Chem. Soc., (1998), **120** 10676-10686 (+Supporting Information);
- [53] Davidson, R. S.; Steiner, P. R.; "Photosensitized decarboxylation of carboxylic acids by benzophenone and quinones"; Journal of the Chemical Society [Section] C: Organic, (1971), **9** 1682-1689;
- [54] Kucybala, Z.; Pietrzak, M.; Osmanska, K.; Paczkowski, J.; "Mechanistic and Kinetic Study of Free Radical Polymerization Photoinitiated by Xanthene Dye - N-Phenylglycine Derivatives Photoredox Pairs"; Polish J. Chem., (2005), **79** 851-866;
- [55] Yamaoka, T.; Zhang, Y.-C.; Koseki, K. i.; "N-phenylglycine-(thio)xanthene dye photoinitiating system and application to photopolymer for visible laser exposure"; Journal of Applied Polymer Science, (1989), **38**(7), 1271 - 1285
- [56] Davidson, R. S.; Harrison, K.; Steiner, P. R.; "Photosensitized decarboxylation of carboxylic acids by aromatic ketones"; Journal of the Chemical Society [Section] C: Organic, (1971), **20** 3480-3482;
- [57] Wrzyszczycki, A.; Filipiak, P.; Hug, G. L.; Marciniak, B.; Paczkowski, J.; "Photoinduced Electron Transfer Polymerization. 4. 4-Carboxybenzophenone-Sulfur-Containing Carboxylic Acids Photoredox Pairs as a Photoinitiating System for Free-Radical Polymerization"; Macromolecules, (2000), **41**(26), 1577 - 1582;
- [58] Scigalski, F.; Kryszak, M.; Jedrzejewska, B.; Paczkowski, J.; "Onium Salts of Amino Acids as Co-Initiators in Photoinduced Free-Radical Polymerization"; Macromolecular Materials and Engineering, (2006), **291** 1179-1184;
- [59] Jiang, X.; Yin, J.; "Polymeric Photoinitiator Containing In-Chain Thioxanthone and Coinitiator Amines"; Macromol. Rapid Commun., (2004), **25** 748-752;
- [60] Jiang, X.; Xu, H.; Yin, J.; "Polymeric amine bearing side-chain thioxanthone as a novel photoinitiator for photopolymerization"; Polymer, (2004), **45** 133-140;

- [61] Angiolini, L.; Caretti, D.; Carlini, C.; Corelli, E.; Fouassier, J. P.; Morlet-Savary, F.; "Photosensitizer / photoinitiator interactions in copolymeric systems bearing side-chain thioxanthone and α -morpholino acetophenone moieties"; *Polymer*, (1995), **36**(21), 4055-4060;
- [62] Angiolini, L.; Caretti, D.; Corelli, E.; Carlini, C.; "Copolymeric Systems with Pendant Thioxanthone and α -Morpholinoacetophenone Moieties as Photosensitizing and Photoinitiating Agents for UV-Curable Pigmented Coatings"; *Journal of Applied Polymer Science*, (1995), **55** 1477-1488;
- [63] Allen, N. S.; Lam, E.; Howells, E. M.; "Photochemistry and Photopolymerization activity of novel 4-alkylamino benzophenone initiators - Synthesis, characterization, spectroscopic and photopolymerization activity"; *Eur. Polym. J.*, (1990), **26**(12), 1345-1353;
- [64] Allen, N. S.; Lam, E.; Kotecha, J. L.; Green, W. A.; Timms, A.; Navaratnam, S.; Parsons, B. J.; "Photochemistry of novel 4-alkylamino benzophenone initiators: a conventional laser flash photolysis and mass spectrometry study"; *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, (1990), **54** 367-388;
- [65] Mateo, J. L.; Bosch, P.; Catalina, F.; Sastre, R.; "Novel Dialkylaminoalkyl- and Dialkylaminoalkoxy-Benzophenones as Polymerization Photoinitiators. II. Photocalorimetric Study on Photoinitiated Polymerization of Butyl and Lauryl Acrylates"; *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, (1992), **30** 829-834;
- [66] Jauk, S.; Liska, R.; "Photoinitiator with Functional Groups, 8a Benzophenone with Covalently Bound Phenylglycine"; *Macromolecular Rapid Communications*, (2005), **26** 1687-1692;
- [67] Bochis, R. J.; John C. Chabala, E. H.; Peterson, L. H.; Barash, L.; Beattie, T.; Brown, J. E.; Graham, D. W.; Waksmunski, F. S.; Tischler, M.; Joshua, H.; Smith, J.; Colwell, L. F.; Wyvratt, M. J.; Fisher, M. H.; "Benzylated 1,2,3-triazoles as anticoccidiostats"; *J. Med. Chem.*, (1991), **34** 2843-2852;
- [68] Tanaka, A.; Terasawa, T.; Hagihara, H.; Sakuma, Y.; Ishibe, N.; Sawada, M.; Tekasugi, H.; Tanaka, H.; "Inhibitors of acyl-CoA:cholesterol O-acyltransferase (ACAT). Part 1; Identification and structure-activity relationships of a novel series of substituted N-alkyl-N-biphenylmethyl-N'-arylureas"; *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, (1998), **6** 15-30;
- [69] Gaertzen, O.; Buchwald, S. L.; "Palladium-Catalyzed Intramolecular α -Arylation of α -Amino Acid Esters"; *J. Org. Chem.*, (2002), **67** 465-475;
- [70] Seidl, B., Dissertation TU-Wien, 2005.
- [71] Mateo, J. L.; Bosch, P.; Catalina, F.; Sastre, R.; "Novel Dialkylaminoalkyl- and Dialkylaminoalkoxy-Benzophenones as Photoinitiators of Polymerization. Photochemical Characteristics and Radical Efficiencies"; *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, (1991), **29** 1955-1961;
- [72] Kaplan, R.; Parton, H. N.; Vaughan, J.; "4-Alkyldiphenylketimine Hydrochlorides and Related Ketones"; *J. Am. Chem. Soc.*, (1953), **75**(17), 4341-4341;
- [73] Anderson, W. K.; Bhattacharjee, D.; Houston, D. M.; "Design, synthesis, antineoplastic activity, and chemical properties of bis(carbamate) derivatives of 4,5-bis(hydroxymethyl)imidazole"; *J. Med. Chem.*, (1989), **32**(1), 119-127;
- [74] Lütjens, H.; Zickgraf, A.; Figler, H.; Linden, J.; Olsson, R. A.; Scammells, P. J.; "2-Amino-3-benzoylthiophene Allosteric Enhancers of A1 Adenosine Agonist Binding: New 3, 4-, and 5-Modifications"; *J. Med. Chem.*, (2003), **46**(10), 1870-1877;
- [75] Hatt, H. H.; Pilgrim, A.; Hurran, W. J.; "The Preparation of Diaryl- α -Diketones"; *J. Chem. Soc.*, (1936), 93-96;
- [76] Krieg, B.; Manecke, G.; "Synthese von Bis-1,2-diketonen mit Vinylenbrücken"; *Chem. Ber.*, (1968), **101**(4), 1480-1484;
- [77] Fillipatos, E.; Papadaki-Valiraki, A.; Roussakis, C.; Verbist, J.-F.; "Synthesis and Antitumor Activity of Some New 2-Chloroethylnitrosoureas"; *Arch. Pharm. (Weinheim)* (1993), **326** 451-456;
- [78] Vasiliu, G.; Rasanu, N.; Maior, O.; "Thioxanthone derivatives. Syntheses based on 2-bromomethylthioxanthone"; *Rec Chim. (Bucharest)* (1968), **19**(10), 561-565;

- [79] Kabatc, J.; Kucybala, Z.; Pietrzak, M.; Scigalski, F.; Paczkowski, J.; "Free radical Polymerization initiated via photoinduced intermolecular electron transfer process: Kinetic study"; *Polymer*, (1999), **40** 735-745;
- [80] Murahashi, S.-I.; Komiyama, N.; Terai, H.; Nakae, T.; "Aerobic Ruthenium-Catalyzed Oxidative Cyanation of Tertiary Amines with Sodium Cyanide"; *J. Am. Chem. Soc.*, (2003), **125** 15312-15313;
- [81] Zhang, G.-S.; "Fe₂(SO₄)₃ xH₂O catalytic esterification of aliphatic carboxylic acids with alcohols"; *Synthetic communications*, (1998), **28**(7), 1159-1162;
- [82] Tanaka, N.; Tamai, T.; Mukaiyama, H.; Hirabayashi, A.; Muranaka, H.; Akahane, S.; Miyata, H.; Akahane, M.; "Discovery of Novel N-Phenylglycine Derivatives as Potent and Selective 3-Adrenoceptor Agonists for the Treatment of Frequent Urination and Urinary Incontinence "; *J. Med. Chem.*, (2001), **44** 1436-1445;
- [83] Hageman, H. J.; Overeem, T.; "Photoinitiators and photoinitiation. 4. Trapping of primary radicals from photoinitiators by 2,2,6,6-tetramethylpiperidinoxyl"; *Macromol. Chem., Rapid Commun.*, (1981), **2**(12), 710 - 724;
- [84] Groenenboom, C. J.; Hageman, H. J.; Overeem, T.; Weber, A. J. M.; "Photoinitiators and photoinitiation. 3. Comparison of the photodecompositions of *a*-methoxy- and α,α -dimethoxydeoxybenzoin in 1,1-diphenylethylene as model substrate"; *Makromol. Chem.*, (1982), **183**(2), 281-292;
- [85] Hageman, H. J.; "1,1-Di(*p*-tolyl)ethylene: a versatile radical scavenger"; *Eur. Polym. J.*, (1999), **35** 991-996;
- [86] Baxter, J. E.; Davidson, R. S.; Hageman, H. J.; Overeem, T.; "Photoinitiators and photoinitiation 8. The photoinduced cleavage of acylphosphine oxides: identification of the initiating radicals using a model substrate"; *Makromol. Chem.*, (1988), **189**(12), 2769 - 2780;
- [87] Desobry, V.; Dietliker, K.; Huesler, R.; Rutsch, W.; Loeliger, H.; "New developments in radical and cationic photopolymerization"; *Polymers Paint Colour Journal*, (1988), **178** 913-921;
- [88] Desobry, V.; Dietliker, K.; Huesler, R.; Rutsch, W.; Loeliger, H.; "New developments in radical and cationic photopolymerization. Part I. Radical photopolymerization"; *Polymers Paint Colour Journal*; (Suppl.), (1988), 125-138;
- [89] Koch, C.-J.; Simonyiová, S.; Pabel, J.; Kärtner, A.; Polborn, K.; Wanner, K. T.; "Asymmetric Synthesis with 6-*tert*-Butyl-5-methoxy-6-methyl-3,6-dihydro-2H-1,4-oxazin-2-one as a New Chiral Glycine Equivalent: Preparation of Enantiomerically Pure -Tertiary and -Quaternary -Amino Acids"; *Eur. J. Org. Chem.*, (2003), **2003**(7), 1244-1263;
- [90] Wenkert, E.; Greenberg, R. S.; Kim, H.-S.; "204. The Reaction of 1,3-Butadiene with Ethyl Diazopyruvate. Synthesis of Salicylates and of Nezucone"; *Helv. Chim. Acta*, (1987), **70** 2159-2165
- [91] Römpp Online, G. T. V., Ed.; Georg Thieme Verlag KG: 2006.
- [92] BayerAG; Heine, H.-G.; Rosenkranz, H.-J.; Rudolf, H. Thiomethylierte Benzophenone DT 2155000 1973
- [93] Kuhn, H. J.; Braslavsky, S. E.; Schmidt, R.; "Chemical Actinometry (IUPAC Technical Report)"; *Pure Appl. Chem.*, (2004), **76**(12), 2105 - 2146;
- [94] Willett, K. L.; Hites, R. A.; "Chemical actinometry: using *o*-nitrobenzaldehyde to measure light intensity in photochemical experiments"; *J. Chem. Ed.*, (2000), **77**(7), 900 - 902;
- [95] Szulc, Z.; Mlochowski, J.; Paulus, J.; "Synthesis of Carbocyclic Derivatives of 9 (10H)-Acridone, 9H-Carbazole and 10 H-Phenothiazine 5,5-Dioxide as Potential Immunomodulating Agents"; *Journal f. prakt. Chemie*, (1988), **330**(6), 1023-1029;
- [96] Conn, M. M.; Deslongchamps, G.; Mendoza, J. d.; Jr., J. R.; "Convergent functional groups. 13. High-affinity complexation of adenosine derivatives within induced binding pockets "; *J. Am. Chem. Soc.*, (1993), **115**(9), 3548-3557;
- [97] Galan, A.; de Mendoza, J.; Toiron, C.; Bruix, M.; Deslongchamps, G.; Julius Rebek, J.; "A Synthetic Receptor for Dinucleotides"; *J. Am. Chem. Soc.*, (1991), **113** 9424-9425;

- [98] Postescu, I. D.; Csavassy, G.; "Synthesis and bromination of *N*-(2-phenylthiazol-4-yl-methyl)acridone"; Journal für Praktische Chemie, (1977), **319**(2), 347-352;
- [99] Gawinecki, R.; Kolehmainen, E.; Kucybaa, Z.; Omiaowski, B.; Kauppinen, R.; "Predominance of resonance over polar effects on ¹H, ¹³C and ¹⁵N NMR substituent chemical shifts in *N*-arylglycines"; Magn. Reson. Chem., (1998), **36**(11), 848 - 854;
- [100] Pomdexter, G. S.; Owens, D. A.; Dolan, P. L.; Woo, E.; "The Use of 2-Oxazolidinones as Latent Aziridine Equivalents. 2. Aminoethylation of Aromatic Amines, Phenols, and Thiophenols"; J. Org. Chem., (1992), **57** 6257-6265;
- [101] Ullrich, G.; Burtscher, P.; Salz, U.; Moszner, N.; Liska, R.; "Phenylglycine Derivatives as Coinitiators for the Radical Photopolymerization of Acidic Aqueous Formulations"; Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, (2005), **44** 115-125;
- [102] Singh, A. K.; Ramakrishna, G.; Ghosh, H. N.; Palit, D. K.; "Photophysics and Ultrafast Relaxation Dynamics of the Excited States of Dimethylaminobenzophenone"; J. Phys. Chem. A, (2004), **108**(14), 2583-2597;
- [103] Dadabhoy, A.; Faulkner, S.; Sammes, P. G.; J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2, (2002), **2** 348 - 357;
- [104] Spence, T. W. M.; Tennant, G.; "The chemistry of nitro-compounds. Part II. The scope and mechanism of the base-catalysed transformations of some *NN*-disubstituted *o*-nitrobenzamides"; J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, (1972), 97 - 102;
- [105] Feldstein, A.; VanderWerf, C. A.; "The Lithium Aluminum Hydride Reduction of *p*-Substituted Stilbene Oxides "; J. Am. Chem. Soc., (1954), **76**(6), 1626 - 1631;
- [106] Veenstra, G. E.; Zwanenburg, B.; "The use of sulfines in nucleophilic acylation reactions "; Tetrahedron, (1978), **34**(10), 1585 - 1592
- [107] Luedersdorf, R.; Martens, J.; Pakzad, B.; Praefcke, K.; "Organic sulfur compounds. XXIII. Organic photochemistry, XIV. Photoreactions of sulfinyl-substituted derivatives of carboxylic acids, thiocarboxylic acids, and a selenocarboxylic acid in solution; light-induced acid cleavages, formation of heterocyclic compounds, and photosubstitutions"; Justus Liebigs Annalen der Chemie, (1977), **11-12** 1992-2017;
- [108] Loskutov, V. A.; Shelkovnikov, V. B.; "Synthesis of hexafluorophosphates of 9-oxo-10-(4-heptyloxyphenyl)thioxanthenium"; Russian Journal of Organic Chemistry, (2006), **42**(2), 298-301;
- [109] Crawford, J. W. C.; Swift, S. D.; "The polymerizability of methyl *a*-tert-butylacrylate"; Journal of the Chemical Society, (1952), 1220-1223;
- [110] Blanca, M. B.-D.; Yamamoto, C.; Okamoto, Y.; Biali, S. E.; Kost, D.; "Resolution an Rotational Barriers of Quinolinone and Acridone Sulfenamide Derivatives: Demonstation of the *S*-*N* Chiral Axis"; J. Org. Chem., (2000), **65** 8613-8620;
- [111] Miosga, N.; Roemer, W.; Letsch, G.; "Fluorimetric characterization and TLC of some acridanone derivatives"; Pharmazie, (1985), **40**(11), 800-801;
- [112] Miosga, N.; Roemer, W.; "Chemical-analytical characterization and determination of 10-carboxymethyl-9-acridinone"; Pharmazie, (1986), **41**(5), 326 - 328;
- [113] Liska, R.; Herzog, D.; "New photocleavable structures. II. -Cleavable photoinitiators based on pyridines"; J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., (2004), **42**(3), 752-764;