

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 720 760**

51 Int. Cl.:

C07F 9/50	(2006.01)
C07F 9/53	(2006.01)
C07F 9/572	(2006.01)
C07F 9/655	(2006.01)
C07F 9/58	(2006.01)
C08F 2/50	(2006.01)
C08F 218/08	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.09.2013 PCT/EP2013/070378**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **10.04.2014 WO14053455**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.09.2013 E 13771462 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.01.2019 EP 2903995**

54 Título: **Un procedimiento para la preparación de acilofosfanos**

30 Prioridad:

01.10.2012 EP 12006822
18.07.2013 EP 13003616

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.07.2019

73 Titular/es:

ETH ZÜRICH (100.0%)
ETH Transfer Rämistrasse 101
8092 Zürich, CH

72 Inventor/es:

GRÜTZMACHER, HANSJÖRG y
MÜLLER, GEORGINA

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 720 760 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Un procedimiento para la preparación de acilofosfanos

La presente invención se refiere a un procedimiento versátil y altamente eficiente para la preparación de mono -y bis-acilofosfanos, así como para sus correspondientes óxidos o sulfuros. La invención se refiere además a nuevos fotoiniciadores que se pueden obtener por dicho procedimiento.

Los fotoiniciadores, en particular óxidos mono- y bis-acilofosfanos, que llevan adicionales sustituyentes funcionalizados han captado una importante atención comercial ya que los fotoiniciadores, que son ajustables con respecto a la longitud de onda en la que se produce una escisión fotoinducida o que son vinculables a otros aditivos, tales como sensibilizadores, estabilizantes o agentes tensioactivos para evitar la migración, por ejemplo, en el envasado de alimentos, son altamente deseables.

Durante la última década se han publicado muchos enfoques para lograr estos objetivos.

El documento EP 1 135 399 A divulga un procedimiento para la preparación de mono- y bis-acilofosfanos y sus respectivos óxidos y sulfuros comprendiendo el procedimiento las etapas de hacer reaccionar monohalofosfanos o dihalofosfanos, sustituidos, con un metal alcalino o una combinación de magnesio y litio, en su caso, en presencia de un catalizador, haciendo reaccionar además los fosfanos metalados resultantes con haluros de ácidos carboxílicos y, finalmente, oxidando los mono- o bis-acilofosfanos resultantes con azufre u oxidantes que transfieren oxígeno.

Del documento WO05/014605A se conoce la preparación de bis-acilofosfanos a través de un procedimiento que comprende las etapas de, en primer lugar, hacer reaccionar monohalofosfanos o dihalofosfanos con un metal alcalino en un disolvente en presencia de una fuente de protones y luego hacer reaccionar los fosfanos obtenidos de ese modo con haluros de ácidos carboxílicos.

El documento WO2006/056541A divulga un procedimiento para la preparación de bis-acilofosfanos, comprendiendo el procedimiento las etapas de reducción de fósforo elemental o trihaluros fosforosos $P(Hal)_3$ con sodio para obtener el fosfuro de sodio Na_3P , añadiendo a continuación alcoholes estéricamente voluminosos para obtener el fosfuro de sodio $NaPH_2$, haciendo reaccionar dicho fosfuro de sodio con dos equivalentes de un haluro de ácido carboxílico para obtener bis-acilofosfanos de sodio y, finalmente, haciendo reaccionar dichos bis-acilofosfanos de sodio con agentes electrófilos para obtener bis-acilofosfanos.

El documento WO2006/074983A divulga un procedimiento para la preparación de bis-acilofosfanos mediante, en primer lugar, la reducción catalítica de monocloro- o dicloro-fosfinas con hidrógeno a una temperatura de 20 a 200 °C bajo presión en presencia de una amina alifática terciaria o un amina aromática en un solvente aprótico para obtener los correspondientes fosfanos exentos de halógenos y, posteriormente, haciendo reaccionar dichos fosfanos con haluros de ácidos carboxílicos para obtener mono-o bis-acilofosfanos.

Sin embargo, para la variación del sustituyente o sustituyentes no acilos en el átomo de fósforo, los procedimientos antes mencionados requieren

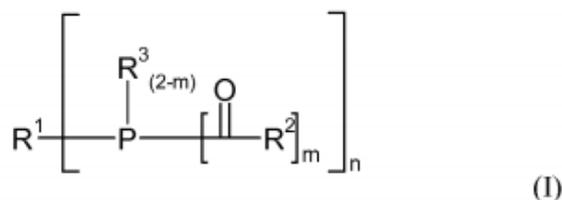
- el empleo inicial de un mono- o di-halofosfano orgánico que ya lleva dichos sustituyente o sustituyentes en una primera etapa de reducción o metalación que disminuye significativamente la variabilidad de los posibles modelos de sustitución, o
- si, por ejemplo, se emplean fosfanos de sodio $NaPH_2$, el uso de compuestos electrófilos que llevan una funcionalidad reactiva de halógeno en el sustituyente que se introducirá, que hace estos procedimientos comercialmente menos atractivos.

Los siguientes documentos WO 2011/003772 A1; Podlahova et al, Collection of Czechoslovak Chemical Communications, vol. 48, N.º 9, 1983, pág. 2604-2608; Kostyanovskii et al, Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Springer Nueva York LLC, vol 31, n.º 7, 1982, pág. 1433 - 1441; Khairullin et al, Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Springer Nueva York LLC, vol 21, n.º 9, 1972, pág. 1997 - 2000; Jokusch et al, JACS, vol 120, n.º 45, 1998, pág. 11773-11777 y Lindner et al, Zeitschrift für Naturforschung, Teil B, Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, vol. 33B, n.º 12, 1978, pág.1457-1460 divulgan varios compuestos que llevan una funcionalidad acilo enlazada al átomo de fósforo central. Sin embargo, en los documentos mencionados nada se dice con respecto a un procedimiento versátil para su preparación o compuestos útiles como fotoiniciadores multifuncionales que permiten la reticulación en sistemas fotocurables.

El capítulo "Organische Phosphorverbindungen" en Sasse "Methoden der organischen Chemie", 1663, Houben-Weyl, G. Thieme Verlag Stuttgart describe la adición de olefinas con deficiencia de electrones como acrilonitrilo a fosfina (PH_3) en presencia de catalizadores fuertemente alcalinos. No se hace ahora referencia a la adición de acilofosfinas y el experto en la técnica es muy consciente de que las acilofosfinas experimentan descomposición cuando se exponen a medios fuertemente alcalinos.

Como consecuencia, seguía existiendo la necesidad de un procedimiento altamente eficiente y versátil para preparar mono- o bis-acilofosfanos funcionalizados, así como sus respectivos óxidos y sulfuros.

Se ha encontrado ahora un procedimiento para la preparación de compuestos de fórmula (I):



en donde

n es 1

5 m es 1 o 2,

R¹ es un sustituyente de fórmula (IIa)



en donde

10 (1) y (2) indican la numeración del átomo de carbono por el que C₍₁₎ está enlazado al átomo de fósforo central representado en la fórmula (I) y

Z es un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en -CN, -NO₂, -(CO)H, -(CO)R⁸, -(CO)OH, -(CO)OR⁸, -(CO)NH₂, -(CO)NH(R⁸), -(CO)N(R⁸)₂, -(SO₂)R⁸, -(PO)(R⁸)₂, -(PO)(OR⁸)₂, -(PO)(OR⁸)(R⁸) o heteroarilo

R⁶ y R⁷ cada sustituyente, de forma independiente, es hidrógeno, Z o R⁸ y

15 R⁸ independientemente de otros sustituyentes R⁸ que puedan estar presentes en el sustituyente de fórmula (IIa) es alquilo, alqueniilo o arilo o dos sustituyentes R⁸ independientemente de si ambos forman parte de un sustituyente Z o pertenecen a diferentes sustituyentes seleccionados de Z, R⁶ y R⁷ juntos son alcanodiilo o alqueniodiilo o, alternativamente, donde dos sustituyentes -(CO)R⁸ están presentes dentro del sustituyente de fórmulas (IIa) están juntos -O- o -NR⁴-,

en el que los sustituyentes alquilo, alqueniilo, arilo, alcanodiilo y alqueniodiilo son

- o ninguna o una vez, dos veces o más de dos veces interrumpidos por grupos funcionales no sucesivos seleccionados del grupo que consisten en:

25 -O-, -S-, -SO₂-, -SO-, -SO₂NR⁴-, NR⁴SO₂-, -NR⁴-, -CO-, -O(CO)-, (CO)O-, -O(CO)O-, -NR⁴(CO)NR⁴-, NR⁴(CO)-, -(CO)NR⁴-, -NR⁴(CO)O-, -O(CO)NR⁴-, -Si(R⁵)₂-, -OSi(R⁵)₂-, -OSi(R⁵)₂O-, -Si(R⁵)₂O-,

y

- o ninguna o, adicional o alternativamente, una vez, dos veces o más de dos veces interrumpidos por los residuos bivalentes seleccionados del grupo que consiste en heterociclodilo, y arildiilo,

35 y

- o ninguna o, adicional o alternativamente, una vez, dos veces o más de dos veces sustituidos por sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en:

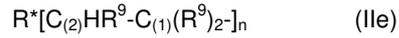
40 oxo, hidroxí, halógeno, ciano, azido, arilo C₆-C₁₄, alcoxi C₁-C₈, alquil(C₁-C₈)-tio, -SO₃M, -COOM, PO₃M₂, -PO(N(R⁵)₂)₂, PO(OR₅)₂, -SO₂N(R⁴)₂, -N(R₄)₂, -CO₂N(R⁵)₂, -COR⁴, -OCOR⁴, -NR⁴(CO)R⁵, -(CO)OR⁴, -NR⁴(CO)N(R⁴)₂, -Si(OR⁵)_y(R⁵)_{3-y}, -OSi(OR⁵)_y(R⁵)_{3-y} con y = 1, 2 o 3, y preferiblemente también -N(R⁴)₃⁺An⁻, o

o R¹ es un sustituyente de fórmulas (IIb), (IIc), (IId) o (IIe)

45 -C₍₁₎R⁶₂-N(R⁸)₂ (IIb)

-C₍₁₎R⁶₂-NH(R⁸) (IIc)

-(C₍₁₎=O)-NHR⁸ (IId)

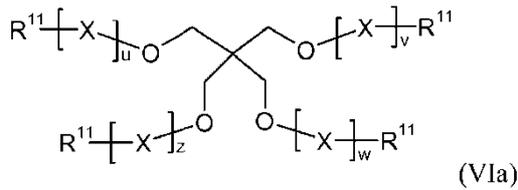


en donde

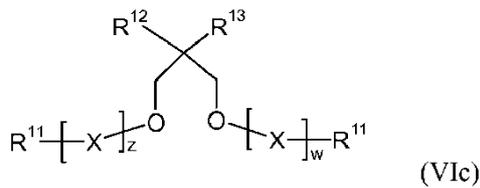
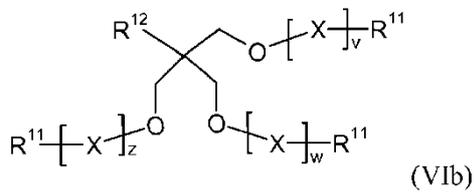
(1) indica el átomo de carbono enlazado al átomo de fósforo central representado en la fórmula (I) y

5 en la que en la fórmula (IIe)

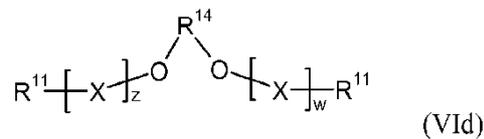
R* es un sustituyente de fórmula (VIa) o (VIb) o (VIc) o (VI d) o (VIe)



10



15



en donde

en la fórmula (VIa), n es 1, 2, 3 o 4

en la fórmula (VIb), n es 1, 2 o 3

20 en la fórmula (VIc) y VI(d), n es 1 o 2

en la fórmula (VIe), n es 1

y en donde

n de los sustituyentes R¹¹

25

son $-C_{(1)}H_2-C_{(2)}HR^{15}-(C=O)-$, en donde (1) indica la numeración del átomo de carbono por lo que cada uno de los n átomos de carbono C₍₁₎ está enlazado al átomo de fósforo central representado en la fórmula (I) y R¹¹ está enlazado a X en el carbono del carbonilo y en donde R¹⁵ es hidrógeno o metilo

y los sustituyentes R¹¹ restantes, si los hay, son hidrógeno o $C_{(1)}H_2=C_{(2)}HR^{15}-(C=O)-$,

ES 2 720 760 T3

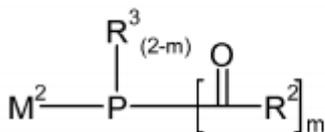
- cada X se selecciona, de forma independiente, del grupo que consiste en
 $-OCH_2-CH_2-$, $-OCH(CH_3)-CH_2-$, $-OCH_2-CH(CH_3)-$, $-OCH_2-C(CH_3)_2-$, $-O-C(CH_3)_2-CH_2-$, y
- u, v, w y z se seleccionan independientemente de 0 o un número entero de 1 a 20, preferiblemente 0 o un número entero de 1 a 10, más preferiblemente cero o un número entero de 1 a 5.
- 5 En otra forma de realización u, v, w y z son todos 0
- zz se selecciona de un número entero de 1 a 100, preferiblemente un número entero de 2 a 100, más preferiblemente un número entero de 3 a 20.
- R^{12} y R^{13} se seleccionan, de forma independiente, del grupo que consiste en hidrógeno o arilo C_6-C_{14} o alquilo C_1-C_{18}
- 10 R^{14} es alcanodiilo C_2-C_{18} o X_2 en donde X_2 se selecciona, de forma independiente, del grupo que consiste en $-CHR^{16}-CH_2-(O-CHR^{16}-CH_2-)_f-O-(CHR^{16}CH_2)-$, $-CH_2-CHR^{16}-(O-CH_2-CHR^{16}-)_f-O-(CHR^{16}CH_2)-$, con f siendo 0 o un número entero de 1 a 20 y siendo R^{16} metilo o hidrógeno.
- R^{30} se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno o arilo C_6-C_{14} o alquilo C_1-C_{18} , por lo que hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, ter-butilo y fenilo son los preferidos, e hidrógeno, metilo y etilo son aún más preferidos.
- 15 y
- R^2 y R^3 son, independientemente el uno del otro, arilo o heterociclilo, alquilo o alqueniilo en los que los anteriormente mencionados alquilo y alqueniilo sustituyentes de R_2 y R_3 son
- o ninguna, o una vez, dos veces o más de dos veces interrumpidos por grupos funcionales no sucesivos seleccionados del grupo que consiste en:

$-O-$, $-NR^4$, $-CO-$, $-OCO-$, $-O(CO)O-$, $NR^4(CO)-$, $-NR^4(CO)O-$, $O(CO)NR^4-$, $-NR^4(CO)NR^4-$,

y
 - o ninguna o, adicional o alternativamente, una vez, dos veces o más de dos veces interrumpidos por los residuos bivalentes seleccionados del grupo que consiste en heterociclo-diilo, y arildiilo,

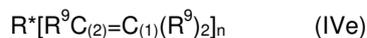
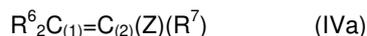
y
 - o ninguna o, adicional o alternativamente, una vez, dos veces o más de dos veces sustituidos por sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en:

oxo, hidroxilo, halógeno, ciano, arilo C_6-C_{14} heterociclilo, alcoxi C_1-C_8 , alquil(C_1-C_8)-tio, $-COOM$, $-SO_3M$, $-PO_3M_2$, $-SO_2N(R^4)_2$, $-NR^4SO_2R^5$, $-N(R^4)_2-$, $-N^+(R^4)_3An^-$, $-CO_2N(R^4)_2$, $-COR^4-$, $-OCOR^5$, $-O(CO)OR^5$, $NR_4(CO)R^4$, $-NR^4(CO)OR^4$, $O(CO)N(R^4)_2$, $-NR^4(CO)N(R^4)_2$,
- por lo que en todas las fórmulas donde se utiliza
- R^4 se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C_1-C_8 , arilo C_6-C_{14} , y heterociclilo o $N(R^4)_2$ como un todo es un heterociclilo que contiene N,
- 40 R^5 se selecciona independientemente del grupo que consiste en alquilo C_1-C_8 , arilo C_6-C_{14} , y heterociclilo o $N(R^5)_2$ como un todo es un heterociclo que contiene N
- M es hidrógeno, o 1/q equivalentes de un ion metálico con valencia q o es un ion amonio o un ion guanidinio o un ion amonio orgánico primario, secundario, terciario o cuaternario, en particular aquellos de fórmula $[N(\text{alquilo } C_1-C_{18})_sH_t]^+$ en donde s es 1, 2 o 3 y t es (4-s), y
- 45 An^- es 1/p equivalentes para un anión con valencia p,
- comprendiendo el procedimiento al menos la etapa de hacer reaccionar compuestos de fórmula (III)



(III)

con compuestos de las fórmulas (IVa), (IVb), (IVc), (IVd) o (IVe)



en donde en fórmulas (III) y (IVa) a (IVf)

(1), (2), R^2 , R^3 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^* , R^{**} , n, m, An^- y Z tienen el mismo significado que el descrito para las fórmulas (I) y (IIa) a (IIf) anteriores y

10 en donde en la fórmula (III)

M^2 es hidrógeno, o 1/q equivalentes de un ion metálico con valencia q o es un ion amonio o un catión heterociclililo, un ion guanidinio o un ion amonio orgánico primario, secundario, terciario o cuaternario, en particular los de fórmula $[N(\text{alquilo } C_1-C_{18})_sH_t]^+$ en donde s es 1, 2 o 3 y t es (4-s) y

en los que si M^2 es hidrógeno la reacción se lleva a cabo en presencia de una base.

15 En una forma de realización, donde M^2 es 1/q equivalentes de un ion metálico con valencia q o un ion amonio orgánico cuaternario o un catión heterociclililo un ácido, para protonar los intermedios, después de la reacción, se añade preferiblemente un ácido con una pKa de 5 o menos a 25 °C medida en agua o en un sistema de referencia acuoso.

20 Los compuestos de fórmula (I) pueden ser funcionalizados adicionalmente por operaciones estándar tales como alquilaciones, sustituciones nucleófilas, protonaciones con ácidos, desprotonaciones con bases, seguidas opcionalmente por intercambio iónico y similares para obtener otros compuestos de fórmula (I).

En los ejemplos se proporcionan más detalles.

25 El alcance de la invención abarca todas las combinaciones de definiciones, parámetros e ilustraciones de sustituyentes expuestos antes y a continuación, ya sea en general o dentro de áreas de preferencia o formas de realización preferidas, con unas y otras, es decir, también cualquiera de las combinaciones entre las áreas particulares y las áreas de preferencia.

Cuando se utilicen en el presente documento, los términos "que incluyen", "por ejemplo", "como" y "similar" se piensan en el sentido de "que incluyen pero sin limitarse a" o "por ejemplo sin limitación", respectivamente.

30 Tal como se utiliza en el presente documento, y a menos que se indique específicamente lo contrario, **arilo** significa sustituyentes aromáticos carbocíclicos, por lo que dichos sustituyentes aromáticos carbocíclicos están no sustituidos o sustituidos por hasta cinco sustituyentes idénticos o diferentes por ciclo. Por ejemplo y preferentemente, los sustituyentes se seleccionan del grupo que consiste en flúor, bromo, cloro, yodo, nitro, ciano, formilo o formilo protegido, hidroxilo o hidroxilo protegido, alquilo C_1-C_8 , haloalquilo C_1-C_8 , alcoxi C_1-C_8 , haloalcoxi C_1-C_8 , arilo C_6-C_{14} , en particular fenilo y naftilo, di(alquil C_1-C_8)-amino, alquil (C_1-C_8)-amino, CO(alquilo C_1-C_8), OCO(alquilo C_1-C_8),
35 NHCO(alquilo C_1-C_8), N(alquilo C_1-C_8)CO(alquilo C_1-C_8), CO(arilo C_6-C_{14}), OCO(arilo C_6-C_{14}), NHCO(arilo C_6-C_{14}), N(alquilo C_1-C_8)CO(arilo C_6-C_{14}), COO-(alquilo C_1-C_8), COO-(arilo C_6-C_{14}), CON(alquilo C_1-C_8)₂ o CONH(alquilo C_1-C_8), CO₂M, CONH₂, SO₂NH₂, SO₂N(alquilo C_1-C_8)₂, SO₃M y PO₃M₂.

40 En una forma de realización preferida, los sustituyentes aromáticos carbocíclicos son no sustituidos o sustituidos por hasta tres sustituyentes idénticos o diferentes por ciclo seleccionados del grupo que consiste en flúor, cloro, ciano, alquilo C_1-C_8 , haloalquilo C_1-C_8 , alcoxi C_1-C_8 , haloalcoxi C_1-C_8 , arilo C_6-C_{14} , en particular fenilo.

En una forma de realización más preferida, los sustituyentes aromáticos carbocíclicos son no sustituidos o sustituidos por hasta tres sustituyentes idénticos o diferentes por ciclo seleccionados del grupo que consiste en flúor, alquilo C_1-C_8 , perfluoroalquilo C_1-C_8 , alcoxi C_1-C_8 , perfluoroalcoxi C_1-C_8 , y fenilo.

45 Las definiciones dadas anteriormente, que incluyen sus áreas de preferencia, también se aplican análogamente a los sustituyentes **arildiilo** y **aril-n-ilo**. Los sustituyentes arilo preferidos son sustituyentes arilo C_6-C_{14} , más preferiblemente fenilo, naftilo, fenantrenilo y antraceno. El término C_6-C_{14} indica que el número de átomos de carbono del respectivo sistema de anillos aromáticos carbocíclicos es de 6 a 14. Los modelos de sustitución posibles y preferidos mencionados anteriormente son igualmente aplicables.

50 Tal como se utiliza en el presente documento y a menos que se indique específicamente lo contrario, **heterociclilo** significa sustituyentes alifáticos heterocíclicos, aromáticos o mixtos alifáticos y aromáticos en los que ninguno, uno, dos o tres átomos de la cadena principal por ciclo, pero al menos un átomo de la cadena principal en todo el sistema es un heteroátomo seleccionado del grupo que consiste en nitrógeno, azufre y oxígeno que son no sustituidos o

sustituídos por hasta cinco sustituyentes idénticos o diferentes por ciclo, por lo que los sustituyentes se seleccionan del mismo grupo indicado anteriormente para sustituyentes aromáticos carbocíclicos que incluyen las áreas de preferencia.

- 5 Los sustituyentes heterociclilo y sustituyentes heteroarilo preferidos son, respectivamente, piridinilo, oxazolilo, tiofenilo, benzofuranilo, benzotiofenilo, dibenzofuranilo, dibenzotiofenilo, furanilo, indolilo, piridazinilo, pirazinilo, imidazolilo, pirimidinilo y quinolinilo, no sustituidos o sustituidos con uno, dos o tres sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en flúor, alquilo C₁-C₈, perfluoroalquilo C₁-C₈, alcoxi C₁-C₈, perfluoroalcoxi C₁-C₈, y fenilo.

Las definiciones dadas anteriormente, incluyendo sus áreas de preferencia, también se aplican análogamente a cationes **heterociclilio** y **heteroarilio** y los sustituyentes bivalentes heterociclo-diilo y heteroarildiilo.

- 10 Los cationes heterociclilio preferidos son cationes N-(alquilo C₁-C₈)imidazolilo o piridinilo.

Como se utiliza en el presente documento, y a menos que se indique específicamente lo contrario, **formilo protegido** es un sustituyente formilo que está protegido por transformación a un aminor, acetal o un acetal aminor mixto, por el que los aminorales, acetales y acetales aminorales mixtos son o acíclicos o cíclicos.

Por ejemplo, y preferentemente, formilo protegido es 1,1-(2,4-dioxociclopentanodiilo).

- 15 Como se utiliza en el presente documento, y a menos que se indique específicamente lo contrario, **hidroxilo protegido** es un radical hidroxilo que está protegido por transformación a un cetal, acetal o un acetal aminor mixto, por lo que los aminorales, acetales y acetales aminorales mixtos son acíclicos o cíclicos. Un ejemplo específico de hidroxilo protegido es tetrahidropiranilo (O-THP).

- 20 Tal como se utiliza en el presente documento, y a menos que se indique específicamente lo contrario, **alquilo**, **alcanodiilo**, **alquenilo**, **alquenodiilo**, **alcan-n-ilo** y **alquen-n-ilo** son de cadena lineal, cíclica, ya sea en parte o en su totalidad, ramificada o no ramificada.

- 25 El término **alquilo C₁-C₁₈** indica que el sustituyente alquilo de cadena lineal, cíclica, ya sea en parte o en su totalidad, ramificada o no ramificada, contiene de 1 a 18 átomos de carbono excluyendo los átomos de carbono de los sustituyentes opcionalmente presentes en el sustituyente alquilo C₁-C₁₈. Lo mismo se aplica análogamente a **alcanodiilo**, **alquenilo**, **alquenodiilo**, **alcan-n-ilo** y **alquen-n-ilo** y otros sustituyentes que tienen un número indicado de átomos de carbono.

Para evitar dudas, el término alquenilo significa un sustituyente que comprende al menos un doble enlace carbono-carbono, independientemente de su ubicación dentro del sustituyente de cadena lineal, cíclica, ya sea en parte o en su totalidad, ramificada o no ramificada.

- 30 Ejemplos específicos de alquilo C₁-C₄ son metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo y ter-butilo. Ejemplos adicionales de alquilo C₁-C₈ son n-pentilo, ciclohexilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo e isooctilo. Ejemplos adicionales de alquilo C₁-C₁₈ son norbornilo, adamantilo, n-decilo, n-dodecilo, n-hexadecilo y n-octadecilo.

- 35 Ejemplos específicos de sustituyentes de alcanodiilo C₁-C₈ son metileno, 1,1-etileno, 1,2-etileno, 1,1-propileno, 1,2-propileno, 1,3-propileno, 1,1-butileno, 1,2-butileno, 2,3-butileno y 1,4-butileno, 1,5-pentileno, 1,6-hexileno, 1,1-ciclohexileno, 1,4-ciclohexileno, 1,2-ciclohexileno y 1,8-octileno.

Ejemplos específicos de sustituyentes alcoxi C₁-C₄ son metoxi, etoxi, isopropoxi, n-propoxi, n-butoxi y ter-butoxi. Un ejemplo adicional para alcoxi C₁-C₈ es ciclohexiloxi.

Ejemplos específicos de alquenilo C₂-C₁₈ y sustituyentes de alquenilo C₂-C₈ son alilo, 3-propenilo y buten-2-ilo.

- 40 Como se ha utilizado anteriormente en el presente documento, **haloalquilo C₁-C₈** y **haloalcoxi C₁-C₈** son sustituyentes **alquilo C₁-C₈** y **alcoxi C₁-C₈** que son una vez, más de una vez o completamente sustituidos por átomos de halógeno. Los sustituyentes que están completamente sustituidos por flúor se denominan **perfluoroalquilo C₁-C₈** y **perfluoroalcoxi C₁-C₈**, respectivamente.

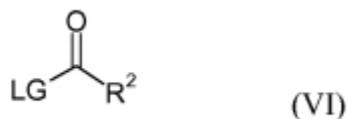
Ejemplos específicos de sustituyentes haloalquilo C₁-C₈ son trifluorometilo, 2,2,2-trifluoroetilo, clorometilo, fluorometilo, bromometilo, 2-bromoetilo, 2-cloroetilo, nonafluorobutilo y n-perfluorooctilo.

- 45 El procedimiento según la invención requiere el empleo de compuestos de fórmula (III). Tales compuestos se pueden preparar de cualquier manera conocida per se, por ejemplo y preferiblemente por las etapas de:

- A) poniendo en contacto fósforo elemental con un metal alcalino o alcalinotérreo opcionalmente en presencia de un catalizador o un activador en un disolvente para obtener fosfuros metálicos M³P, en donde M³ es un metal alcalino o 1/2 equivalente de un alcalinotérreo, por lo que los fosfuros suelen estar presentes en una forma polimérica y, por lo tanto, en ocasiones se denominan polifosfuros
- 50 B) añadiendo, opcionalmente, una fuente de protones, opcionalmente en presencia de un catalizador o un activador para obtener dihidrogenofosfuros metálicos M³PH₂ que pueden depender de la fuente de protones existente como complejos;

C) haciendo reaccionar dichos dihidrogenofosfuros bien con

- dos equivalentes de haluros de ácido de fórmula (VI)



para obtener compuestos de fórmula (III) en donde m es 2

- en primer lugar con un equivalente de haluro ácido de fórmula (VI)

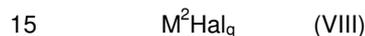
y posteriormente con un equivalente de fórmula (VII)



o viceversa

para obtener compuestos de fórmula (III) en donde m es 1

y, en la medida en que M^3 difiere de M^2 , reacción adicional con cualquiera de las sales metálicas de fórmula (VIII),



en donde q indica la valencia del ion metálico M^2

o ácidos de fórmula (IX)



en donde An es 1/p equivalentes de un anión con valencia p

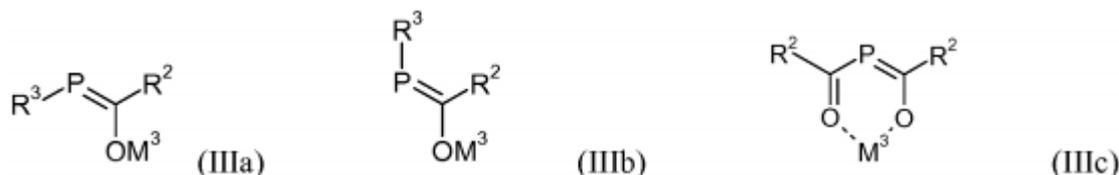
por lo que en las fórmulas (III), (IV), (V), (VI), (VII) y (VIII)

R^2 , R^3 , m y M^2 tienen el mismo significado dado anteriormente para la fórmula (I) y

LG indica un grupo saliente, preferiblemente cloro, bromo o yodo o alquilsulfoniloxi C_1-C_8 .

Alternativamente, los compuestos de fórmula (III) con $m = 1$ se preparan, por ejemplo y preferiblemente, mediante la etapa de poner en contacto fosfinas H_2PR^3 , con un equivalente de haluro ácido de fórmula (VI) en presencia de dos equivalentes de una base, o poniendo en contacto fosfuros M^3HPR^3 con un equivalente de haluro ácido de fórmula (VI) y, en la medida en que M^3 difiere de M^2 , reacción adicional con cualquiera de las sales metálicas de fórmula (VIII), por lo que en las fórmulas (III), (IV), (V), (VI), (VII) y (VIII), R^2 , R^3 , m y M^2 tienen el mismo significado indicado anteriormente para la fórmula (I) y LG indica un grupo saliente, preferiblemente cloro, bromo o yodo o alquilsulfoniloxi (C_1-C_8).

Para evitar dudas, los compuestos de fórmula (III) representados anteriormente también abarcarán sus isómeros de fórmulas (IIIa), (IIIb) y (IIIc) que suelen estar presentes y observables en solución y estado sólido:



La fórmula (III) representada anteriormente también abarcará dímeros, trímeros y complejos agregados superiores, así como complejos solvatos u otros compuestos en donde el Metal está complejado de los compuestos representados en ello.

Sus isómeros de fórmulas (IIIa), (IIIb) y (IIIc) que suelen estar presentes y observables en solución y estado sólido:

En una forma de realización, en compuestos de fórmulas (IVa) e (I), siendo R^1 un sustituyente de fórmula (IIa)

ES 2 720 760 T3

n es 1 y m es 1 o 2, preferiblemente 2 y

Z es un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en -CN, $-(CO)R^8$, $-(CO)OR^8$, $-(CO)N(R^8)_2$, $-(SO_2)R^8$, $-(PO)(R^8)_2$, $-(PO)(OR^8)_2$, $-(PO)(OR^8)(R^8)$, o 2-piridilo

R^6 y R^7 independientemente entre sí son hidrógeno, Z o R^8 y

5 R^8 independientemente de otros sustituyentes R^8 que puedan estar presentes en el sustituyente de fórmula (IIa) es alquilo C_1-C_4 , alquenilo C_2-C_4 o arilo C_6-C_{14} o dos sustituyentes R^8 independientemente de si ambos forman parte de un sustituyente Z o pertenecen a diferentes sustituyentes seleccionados de Z, R^6 y R^7 juntos son alcanodiilo C_1-C_4 o alquendiilo C_2-C_4 o, alternativamente, donde dos sustituyentes $-(CO)R^8$ están presentes dentro del sustituyente de fórmulas (IIa) son juntos -O- o $-NR^4-$,

10 en los que los sustituyentes alquilo C_1-C_4 , alquenilo C_2-C_4 , alcanodiilo C_1-C_4 y alquendiilo C_2-C_4 son

- ninguna o una vez interrumpidos por grupos funcionales no sucesivos seleccionados del grupo que consiste en:

15 -O-, $-NR^4-$, -CO-, -O(CO)-, (CO)O- u -O(CO)O-,

y

- o ninguna o, adicional o alternativamente, una vez, dos veces o más de dos veces sustituidos por sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en:

25 oxo, hidroxilo, halógeno, ciano, arilo C_6-C_{14} , alquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 , alquenilo C_2-C_4 , $PO(OR^5)_2$, $-N(R^4)_2$, $-CO_2N(R^5)_2$, $-Si(OR^5)_y(R^5)_{3-y}$, $-OSi(OR^5)_y(R^5)_{3-y}$ con $y = 1, 2$ o 3 , y preferiblemente también $-N(R^4)_3^+An^-$,

En otra forma de realización, en compuestos de fórmulas (IVa) y (I), siendo R^1 un sustituyente de fórmula (IIa)

n es 1 y m es 1 o 2, preferiblemente 2 y

Z es un sustituyente seleccionado del grupo constituido por -CN, $-(CO)R^8$, $-(CO)OR^8$, $-(CO)N(R^8)_2$, $-(SO_2)R^8$, $-(PO)(R^8)_2$, $-(PO)(OR^8)_2$, o 2-piridilo

30 R^6 es hidrógeno

R^7 es hidrógeno, Z o R^8 y

35 R^8 independientemente de otros sustituyentes R^8 que puedan estar presentes en el sustituyente de fórmula (IIa), es alquilo C_1-C_4 , alquenilo C_2-C_4 o dos sustituyentes R^8 independientemente de si ambos forman parte de un sustituyente Z o pertenecen a diferentes sustituyentes seleccionados de Z, R^6 y R^7 juntos son alcanodiilo C_1-C_4 o alquendiilo C_2-C_4 o, alternativamente, donde dos sustituyentes $-(CO)R^8$ estén presentes dentro del sustituyente de fórmulas (IIa) están juntos -O- o $-NR^4-$,

en los que los sustituyentes alquilo C_1-C_4 , alquenilo C_2-C_4 , alcanodiilo C_1-C_4 y alquendiilo C_2-C_4 son

- o ninguna o una vez interrumpidos por grupos funcionales no sucesivos seleccionados del grupo que consisten en:

40 -O-, $-NR^4-$, -CO-

y

- o ninguna o, adicional o alternativamente, una vez, dos veces o más de dos veces sustituidos por sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en:

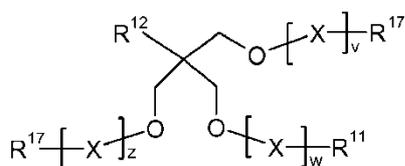
45 oxo, hidroxilo, alcoxi C_1-C_4 , alquenilo C_2-C_4 , $PO(OR^5)_2$, $-N(R^4)_2$, $-CO_2N(R^5)_2$, $-Si(OR^5)_y(R^5)_{3-y}$, $-OSi(OR^5)_y(R^5)_{3-y}$ con $y = 1, 2$ o 3 , y preferiblemente también $-N(R^4)_3^+An^-$,

50 En otra forma de realización, en los compuestos de fórmulas (IVa) y (I), siendo R^1 un sustituyente de fórmula (IIa)

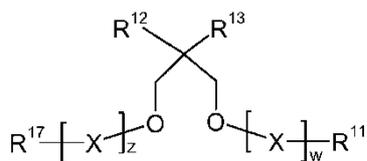
n es 1 y m es 1 o 2, preferiblemente 2 y

Z es un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en -CN, $-(CO)OR^8$, $-(SO_2)R^8$, $-(PO)(R^8)_2$, $-(PO)(OR^8)_2$, o 2-piridilo

R^6 es hidrógeno

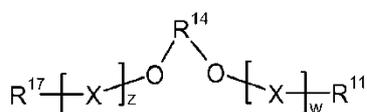


(VIIf)

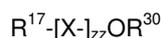


(VIIc)

5



(VIId)



(VIle)

en donde

- 10 los sustituyentes R^{17} son cada uno de ellos, de forma independiente, seleccionados preferiblemente de forma idéntica del grupo que consiste en hidrógeno o $C_{(1)}H_2=C_{(2)}HR^{15}-(C=O)-$,

Compuestos específicos de fórmula (VIIa) son pentaeritritol mono-, di-, tri- o tetra-acrilado o -metacrilado o mezclas de los mismos o sus análogos etoxilados o propoxilados o mixtos etoxilados y propoxilados

- 15 Compuestos específicos de fórmula (VIIb) son trimetilolpropano mono-, di- o tri-acrilados o -metacrilados o glicerol mono-, di- o tri-acrilado o -metacrilado o mezclas de los mismos o sus análogos etoxilados o propoxilados o mixtos etoxilados y propoxilados. Otros ejemplos 1,3-propanodioldiacrilato y 1,3-butanodioldiacrilato.

Compuestos específicos de fórmula (VIIc) son 1,3-butanodioldiacrilato, 1,5-pentanodioldiacrilato, 1,6-hexanodioldiacrilato, di- o tri-acrilato de glicerol, di- o poli-acrilatos de alcoholes de azúcares como sorbitol, manitol, diglicerol, treitol, eritrol, polietilenglicoles, epoxi(met)acrilatos, uretano(met)acrilatos y policarbonato(met)acrilatos.

- 20 Compuestos específicos de fórmula (VIId) son 1,2-propanodioldiacrilato, 1,4-butanodioldiacrilato, 1,5-pentanodioldiacrilato, 1,6-hexanodioldiacrilato, mono-, di- o poli-acrilatos de alcoholes de azúcares como sorbitol, manitol, diglicerol, treitol, eritrol y polietilenglicoles.

Compuestos específicos de fórmula (VIle) son ésteres acrílicos o metacrílicos de monometil- o monoetil-éteres de polietilenglicoles o de polipropilenglicoles en donde zz es un número entero de 2 a 100, preferiblemente de 3 a 20.

- 25 Los compuestos de fórmulas (VIa) a (VIId) son particularmente útiles como fotoiniciadores multifuncionales que tienen capacidades de reticulación y enlace muy valiosas que antes no se conocían.

- 30 Compuestos de fórmulas (VIa) a (VIId) donde al menos uno de u, v, z, e y no es cero y esos compuestos de fórmula (VIe) son particularmente útiles como fotoiniciadores que tienen (además de ello) alta eficiencia, así como buenas capacidades emulsionantes que permite utilizarlos como fotoiniciadores en polimerizaciones en emulsión con un rendimiento superior.

En una forma de realización, en los compuestos de fórmulas (I) y (III)

m es 1 o 2, preferiblemente 2 y

R^2 es arilo C_6-C_{14} o heterociclilo o

es alquilo C_1-C_{18} o alquenilo C_2-C_{18}

- 35 que son o ninguna, o una vez, dos veces o más de dos veces interrumpidos por grupos funcionales no sucesivos seleccionados del grupo que consiste en:

ES 2 720 760 T3

$-O-$, $-NR^4-$, $-N^+(R^4)_2An^-$, $-CO-$, $NR^4(CO)-$, $-NR^4(CO)O-$, $(CO)NR^4-$,

y que están o nada o, adicional o alternativamente, una vez, dos veces o más de dos veces sustituidos por sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en:

5 halógeno, ciano, arilo C_6-C_{14} ; heterociclilo, alquilo C_1-C_8 , alcoxi C_1-C_8 , alquil(C_1-C_8)-tio, alquenilo C_2-C_8 , arilalquilo(C_4-C_{15}), $-COOM$, $SO_2N(R^3)_2-$, $N(R^4)_2-$, $-N^+(R^4)_3An^-$, $-CO_2N(R^4)_2$,

en los que

R^4 se selecciona, de forma independiente, del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C_1-C_8 , arilo C_6-C_{14} , arilalquilo(C_7-C_{15}) y heterociclilo o $N(R^4)_2$ como un todo es un heterociclo que contiene N o $N^+(R^4)_2An^-$ y $N^+(R^4)_3An^-$ como un todo es o contiene un heterociclo catiónico que contiene N con un contraión,

10 R^5 se selecciona, de forma independiente, del grupo que consiste en alquilo C_1-C_{18} , arilo C_6-C_{14} , arilalquilo(C_7-C_{15}) y heterociclilo o $N(R^5)_2$ como un todo es un heterociclo que contiene N o $N^+(R^5)_2An^-$ y $N^+(R^5)_3An^-$ como un todo es o contiene un heterociclo catiónico que contiene N con un contraión,

M es hidrógeno, litio, sodio, potasio, medio equivalente de calcio, zinc o hierro(II), o un tercio de equivalente de aluminio(III) o es un ion amonio o un ion amonio orgánico primario, secundario, terciario o cuaternario, y

15 An^- es 1/p equivalentes de un anión con valencia p.

En otra forma de realización, en compuestos de fórmulas (I) y (III)

m es 2,

R^2 es arilo C_6-C_{14} , preferiblemente mesitilo o 2,6-dimetoxifenilo, más preferiblemente mesitilo.

En una forma de realización, en compuestos de fórmula (I), M^2 es hidrógeno o sodio.

20 El procedimiento se lleva a cabo típicamente añadiendo los compuestos de fórmulas (IVa) a (IVf) bien puros o disueltos o suspendidos en un disolvente, a un compuesto puro de fórmula (III) o a una solución o suspensión del mismo y, cuando M^2 es hidrógeno, la base. De este modo se forma una mezcla de reacción.

Alternativamente, el procedimiento se lleva a cabo añadiendo el compuesto de fórmula (III) bien puro o disuelto o suspendido en un disolvente y, cuando M^2 es hidrógeno, la base a un compuesto puro de fórmula (IVa) a (IVf) o una solución o suspensión de la misma. De este modo se forma una mezcla de reacción.

25 El tiempo de reacción está típicamente en el intervalo de 5 min a 24 horas, preferiblemente de 30 min a 12 horas.

Disolventes adecuados son aquellos que o no reaccionan o prácticamente no reaccionan en la formación de nuevos enlaces covalentes con los compuestos de las fórmulas (III) y (IVa) a (IVf) empleados en la reacción.

Tales disolventes incluyen

30

- disolventes aromáticos como benceno, tolueno y xilenos isómeros,
- éteres como dietiléter, metil ter-butyl éter, tetrahidrofurano, dioxano, dimetoxietano, dietoxietano y éteres de glicoles superiores;
- mono-, di- o tri-alcoholes o eteralcoholes C_1-C_8 como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, glicerol, glicol, 1,4-butanodiol, dietilenglicol o trietilenglicol,

35

- amidas como dimetilformamida,
- sulfonas como tetraetilensulfona,
- ésteres como acetato de etilo y
- agua o
- mezclas de los disolventes antes mencionados

40 Es bastante sorprendente que la reacción se pueda llevar a cabo en agua, ya que esto permite realizar el procedimiento de una forma respetuosa con el medioambiente.

La cantidad de disolvente no es crítica en absoluto y sólo está limitada por aspectos comerciales, ya que tienen que ser retirados si los compuestos finalmente fueran aislados. Por lo general, la cantidad de disolvente se elige de tal manera que el producto final sea completamente soluble en el disolvente orgánico.

45 Para facilitar la energía de la mezcla de reacción mediante, por ejemplo, agitadores estándar, en la mezcla de reacción se introducen agitadores y/o elementos de mezclado estáticos.

Aunque no es necesario, la mezcla también puede ser apoyada usando dispositivos de dispersión de fuerza elevada tales como, por ejemplo, sonotrodos de ultrasonidos u homogeneizadores de alta presión.

El procedimiento puede realizarse de forma discontinua o de forma continua.

Un intervalo típico y preferido de la temperatura de reacción para llevar a cabo el procedimiento es de -30 °C a 120 °C, preferiblemente de -10 a 80 °C e incluso más preferiblemente de 0 a 40 °C.

Es evidente para los expertos en la técnica, que cuando la temperatura de reacción deseada está por encima de la temperatura de ebullición a 1013 hPa del disolvente empleado, la reacción se lleva a cabo a suficiente presión.

- 5 Un intervalo de presión de reacción típico y preferido para llevar a cabo el procedimiento es de 50 hPa a 10 MPa, preferiblemente de 500 hPa a 1 MPa e incluso más preferiblemente de 800 hPa a 1,2 MPa. Lo más preferiblemente la reacción se lleva a cabo a presión ambiental.

- 10 Durante la reacción se forman los compuestos de fórmula (I). Si M^2 es $1/q$ equivalentes de un ion metálico con valencia q o un ion de amonio cuaternario orgánico o un catión heterociclillo, se forman sales de compuestos de fórmula (I) que están cubiertas también por esta invención. En este caso, se añade un ácido después de la reacción para obtener compuestos de fórmula (I). Los ácidos adecuados son aquellos que tienen una pK_a de 7 o menos, preferiblemente 5 o menos, más preferiblemente 2 o menos a 25 °C medida en agua.

Ejemplos de ácidos adecuados incluyen cloruro de hidrógeno en dietiléter, ácido sulfúrico, ácidos carboxílicos como ácido fórmico y ácido acético.

- 15 Si M^2 es hidrógeno, la reacción se lleva a cabo en presencia de base. Cuando además de los compuestos de fórmula (III) donde M^2 es hidrógeno se utilizan compuestos adicionales de fórmula (III) donde M^2 no es hidrógeno los últimos compuestos pueden servir como una base sin la necesidad de añadir otras bases

- 20 La cantidad de base no es crítica y podría estar en el intervalo de 0,0001 a 100 equivalentes mol con respecto a los compuestos de fórmula (III), preferiblemente en el intervalo de 0,001 a 10 equivalentes mol, más preferiblemente en el intervalo de 0,05 a 1 equivalentes mol y aún más preferiblemente en el intervalo de 0,05 a 0,5 equivalentes mol.

- 25 Bases adecuadas incluyen amoníaco, aminas primarias, secundarias o terciarias tales como trietilamina, trietanolamina y DBN, compuestos N-heteroaromáticos tales como piridinas o quinolinas no sustituidas o sustituidas, alcoholatos como metóxido, etóxido y ter-butóxido de litio, sodio y potasio, amidas como la diisopropilamida de litio, hidróxidos como hidróxido de litio, sodio y potasio y carbonatos como carbonato de litio, sodio y potasio. Los carbonatos e hidróxidos se emplean preferiblemente cuando se utiliza agua como disolvente.

En una forma de realización, las bases se retiran de la mezcla de reacción después de la reacción añadiendo un ácido, preferiblemente los ácidos definidos anteriormente, y retirando las sales formadas de ese modo por sedimentación y decantación, filtración o centrifugación, preferiblemente por filtración.

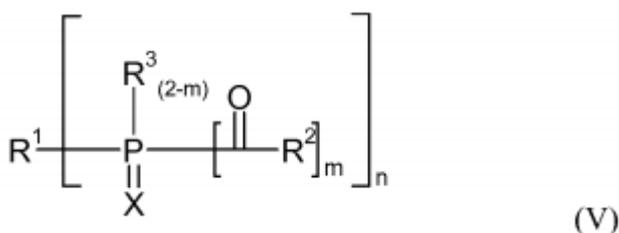
- 30 La relación molar de compuestos de fórmula (IVa) a (IVe) frente a los de fórmula (III) depende del número entero n , es decir, el número de grupos acilofosfinos que estarán finalmente presentes en los compuestos de fórmula (I). Típicamente de 0,8 a 1,2 mol de compuestos de fórmula (III) se emplean por grupo acilofosfino para ser introducidos, preferiblemente de 0,9 a 1,0 mol.

- 35 Los compuestos en donde R^1 es un sustituyente de fórmula (IIe) definido anteriormente y que puede obtenerse por la reacción según la invención son novedosos. Por lo tanto, otro aspecto de la invención se refiere a dichos compuestos específicos novedosos anteriormente mencionados de fórmula (I) definido anteriormente.

El modelo de sustitución preferido divulgado anteriormente para los compuestos de fórmula (I), en donde R^1 es un sustituyente de fórmula (IIe), es igualmente aplicable aquí.

Un ejemplo específico es: bisacrilato-mono-[3-(bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfino)propanoato] de trimetilpropano

- 40 Los compuestos de la fórmula (I) son particularmente útiles como materiales precursores para los compuestos de fórmula (V)



en donde

R^1 , R^2 , R^3 , n y m tienen el mismo significado descrito para la fórmula (I) anterior, que incluye las mismas áreas de preferencia y

- 45 X es oxígeno o azufre, preferiblemente oxígeno

Los compuestos de fórmula (V) en donde R¹ es un sustituyente de fórmula (Ile) definido anteriormente son también novedosos. Por lo tanto, otro aspecto de la invención se refiere a dichos compuestos novedosos específicos de fórmula (V).

5 El modelo de sustitución preferido divulgado anteriormente para los compuestos de fórmula (I) en donde R¹ es un sustituyente de fórmula (Ile) es análogamente aplicable aquí.

Un ejemplo específico es: bisacrilato-mono-[3-(bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fosforil)propanoato] de trimetilolpropano.

10 Los compuestos de fórmula (V) pueden obtenerse por reacción de compuestos de fórmula (I) con un agente oxidante para obtener compuestos de fórmula (V) donde X es oxígeno o un agente sulfurizante para obtener compuestos de fórmula (V) donde X es azufre de una manera bien conocida por los expertos en la técnica y, por ejemplo, divulgados en el documento WO2006/056541.

Agentes oxidantes adecuados son: peróxido de hidrógeno, que se emplea preferiblemente como solución acuosa, por ejemplo, con 30 % en peso, peróxidos orgánicos como *ter*-butilhidroperóxido; oxígeno, por ejemplo, en forma de aire, o hipoclorito de sodio.

Agentes sulfurizantes adecuados son: azufre elemental o polisulfuros orgánicos.

15 En una forma de realización, la oxidación o sulfurización se lleva a cabo en los mismos medios de reacción del procedimiento para la preparación de compuestos de fórmula (I), es decir, como una reacción directa.

La principal ventaja del procedimiento según la invención es que permite la síntesis eficiente y de alto rendimiento de compuestos de fórmulas (I) y (V) con una cierta variedad de grupos funcionales que no están fácilmente disponibles a través de rutas conocidas.

20 Los compuestos de fórmula (V) son particularmente útiles como fotoiniciadores. Por lo tanto, otro aspecto de la invención se refiere a un procedimiento de polimerización fotoiniciada en particular para la polimerización de monómeros polimerizables en donde se emplean compuestos de fórmula (V).

25 Estos procedimientos son particularmente útiles para la preparación de nanopartículas de polímero, recubrimientos, adhesivos, tintas y materiales para pintar. Por lo tanto, la invención se refiere además a nanopartículas de polímero, recubrimientos, adhesivos, tintas y materiales para pintar que se pueden obtener por dicho procedimiento.

La invención se ilustra más detalladamente con los ejemplos sin limitarse a ellos.

Ejemplos:

I Preparación de materiales precursores

1) Preparación bis(mesitoil)fosfuro de sodio

30 En un matraz Schlenk de pared gruesa de 100 ml equipado con un tapa de rosca de teflón, se pusieron juntos sodio (1,73 g, 0,075 mmol, 3 eq.) y fósforo rojo (0,78 g, 0,025 mmol, 1 eq.) en condiciones inertes. Se añadió un agitador magnético recubierto de vidrio y se condensaron 20 ml de amoníaco en el matraz, enfriándose con hielo seco/acetona a -78 °C. Posteriormente se añadió dimetoxietano (DME) (20 ml) y el matraz se cerró y se calentó hasta temperatura ambiente. Después de 90 min, agitando a temperatura ambiente se observó un cambio de color de azul a amarillo oscuro y después de otros 30 min, el color se tornó intensamente amarillo. La presión en el recipiente de reacción fue de 7 a 8 bar. La mezcla de reacción se enfrió hasta -40 °C. El matraz de Schlenk, que tenía ahora una presión de 1 bar, se abrió y se añadió *ter*-butanol (3,71 g, 0,05 mol, 2 eq.). La mezcla de reacción se calentó a temperatura ambiente durante un período de dos horas. Finalmente, el disolvente se eliminó por completo en vacío a temperatura ambiente. El aceite restante se disolvió en DME (40 ml). Se añadió gota a gota cloruro de mesitoilo (9,15 g, 0,05 mol, 2 eq.).

35 i) Aislamiento del producto en condiciones secas: La mezcla de reacción se agitó durante una hora a temperatura ambiente, el precipitado de cloruro sódico se separó mediante filtración y el disolvente se evaporó en vacío. El producto microcristalino puro se puede obtener disolviendo el bis(mesitoil)fosfuro de sodio en DME y precipitación con *n*-hexano (rendimiento: 5,89 g, 67,7 %).

45 ii) Trabajar con agua desgasificada: La mezcla de reacción se mezcló con 100 ml de agua destilada desgasificada. Después de agitar la solución hasta que el cloruro de sodio se disolvió por completo, la mezcla de reacción se extrajo tres veces con 50 ml de tolueno. Después de retirar el tolueno en vacío, queda el producto puro. Puede contener pequeñas cantidades de agua, que puede eliminarse por completo mediante destilación azeotrópica con tolueno. El producto se disuelve en tolueno y el disolvente se retira luego de nuevo en vacío. Este procedimiento debe repetirse dos o tres veces. El rendimiento es el mismo que para el procedimiento a).

50 T_r: 208 °C (se descompone).

RMN (Resonancia Magnética Nuclear) de ³¹P (101,25 MHz): δ = 84,1 ppm (br.).

2) Preparación de bis(mesitoil)fosfano (HP(COMes)₂)

El fosfano se obtuvo añadiendo una cantidad equimolar de ácido hidroclicórico en éter (2 M) al compuesto obtenido según el ejemplo 1, filtrando el cloruro de sodio resultante y evaporando el disolvente en vacío.

3) Preparación de mesitoilfenilfosfuro de sodio

- 5 El fosfano PhPH₂ se preparó según el procedimiento descrito por Grützmacher et al. CHIMIA 2008, 62, N.º 1/2. Se preparó una solución de PhPH₂ (0,38 ml, 3,46 mmol) y NaO^tBu (0,67 g, 6,92 mmol, 2 eq.) en tolueno (10 ml) en un matraz de Schlenk de 50 ml bajo una atmósfera de argón. Posteriormente, a la solución a 0 °C se añadió gota a gota cloruro de mesitoilo (0,58 ml, 3,46 mmol, 1 eq.). La mezcla de reacción se dejó calentar a T_a y se agitó durante 2 h, el precipitado de cloruro sódico se separó mediante filtración y el disolvente se retiró en vacío para producir un sólido de color amarillo pálido (0,79 g, 2,84 mmol, 82 %).
- 10 RMN de ³¹P {¹H} (101,3 MHz, C₆D₆, 298 K): δ = 49,8 (isómero (E)), 83,1 (isómero (Z)) ppm.

II Preparación de acilofosfanos y sus óxidos

Procedimiento general para la preparación de acilofosfanos a partir de fosfinas y fosfuros

- 15 Se preparó una solución del fosfano o fosfuro y opcionalmente trietilamina en dimetoxietano (DME) o tetrahidrofurano (THF) en un matraz de Schlenk de 50 ml bajo una atmósfera inerte de argón (primera solución). Posteriormente, se añadió lentamente una solución de un compuesto seleccionado de los de fórmulas (IVa) a (IVe) en DME o THF o el compuesto puro (en adelante denominado comúnmente segunda solución). Después de agitar durante doce horas a temperatura ambiente, se añadió una solución 2 M de ácido hidroclicórico en dietiléter en una cantidad equimolar para neutralizar la trietilamina. La mezcla de reacción se agitó durante otra hora a temperatura ambiente, antes de que el disolvente fuera retirado bajo presión reducida. El residuo sólido se disolvió en tolueno y el precipitado insoluble de trietilamina hidroclicórico fue separado por filtración. El volumen de la solución se redujo en vacío a la mitad de su volumen y en capas con la mitad del volumen restante de hexano. El sólido cristalino obtenido se recogió y se secó bajo alto vacío durante doce horas.
- 20

Procedimiento general para la preparación de óxidos de acilofosfano

- 25 El oxidante se añadió a una solución del acilofosfano en tolueno y la mezcla de reacción se agitó enérgicamente a temperatura ambiente durante doce horas bajo atmósfera inerte (argón) y exclusión de luz en un matraz de Schlenk de 50 ml. Posteriormente, el disolvente se retiró bajo presión reducida. El producto resultante se recrystalizó en el seno de un disolvente polar en capas con un disolvente no polar y almacenamiento a -15 ° con exclusión de la luz. El precipitado se recogió mediante filtración y se secó en vacío durante doce horas.

30 4a) 3-((bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfin)metil)-dihidrofuran-2,5-diona

Primera solución: HP(COMes)₂ (3 g, 9,19 mmol) y trietilamina (0,92 mmol) en DME (20 ml)

Segunda solución: anhídrido itacónico (1,03 g, 9,19 mmol) en DME (10 ml)

Cantidad de tolueno: 40 ml

Rendimiento: 3,87 g, 96 % teórico.

- 35 RMN de ³¹P {¹H} (121,5 MHz, C₆D₆, 298 K): δ = 48,7 ppm

4b) 3-((bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fosforil)metil)-dihidrofuran-2, 5-diona

Acilofosfano: 1,019 g (2,32 mmol) de compuesto obtenido según el ejemplo 4a

Cantidad de tolueno: 15 ml

Oxidante: hidropéroxido de ter-butilo (0,465 ml, 1,1 eq, 2,56 mmol, 5,5 M en decano)

- 40 Recristalización: a partir de 7 ml de tolueno en capas con hexano (2 ml)

Rendimiento: 0,85 g, 81 % teórico.

RMN de ³¹P {¹H} (81 MHz, C₆D₆, 298 K): δ = 22,5 ppm

4c) Ácido 2-((bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fosforil)metil)succínico

Acilofosfano: 1,58 g (3,60 mmol) de compuesto obtenido según el ejemplo 4a

- 45 Cantidad de tolueno: 20 ml

Oxidante: peróxido de hidrógeno acuoso (0,82 ml, 2,2 eq, 7,93 mmol, 30 %)

Recristalización: en el seno de 35 ml de éter dietílico en capas con hexano (2 ml)

Rendimiento: 1,53 g, 90 % teórico.

RMN de ³¹P {¹H} (121,5 MHz, C₆D₆, 298 K): δ = 24,0 ppm

- 50 5a) 3-(bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfin)pirrolidin-2,5-diona

Primera solución: HP(COMes)₂ (0,5 g, 1,53 mmol) y trietilamina (0,15 mmol) en DME (3 ml)

Segunda solución: maleimida (149 mg, 1,53 mmol) en DME (2 ml)

Cantidad de tolueno: 20 ml

Rendimiento: 0,63 g, 97 % teórico.

- 55 RMN de ³¹P {¹H} (121,5 MHz, THF-d₈, 298 K): δ = 71,7 ppm

- 5b) 3-(bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fosforil)pirrolidin-2,5-diona
- Acilofosfano: 500 mg (1,18 mmol) de compuesto obtenido según el ejemplo 5a
 Cantidad de tolueno: 10 ml
 Oxidante: hidroperóxido de ter-butilo (0,24 ml, 1,1 eq, 1,30 mmol, 5,5 M en decano)
 5 Recristalización: ninguna, pero lavando con hexano (3 x 7 ml)
 Rendimiento: 0,475 g, 92 % teórico.
 RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ (202,5 MHz, THF-d8, 298 K): $\delta = 25,2$ ppm
- 6a) 3-(bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfin)propanonitrilo
- Primera solución: HP(COMes)₂ (0,5 g, 1,53 mmol) y trietilamina (0,15 mmol) en DME (5 ml)
 10 Segunda solución: acrilonitrilo puro (0,1 ml, 1,53 mmol)
 Cantidad de tolueno: 7 ml
 Rendimiento: 0,57 g, 99 % teórico.
 RMN de ^{31}P (162 MHz, THF-d8, 298 K): $\delta = 49,9$ ppm ($t, {}^2J_{\text{PH}} = 11,91$ Hz)
- 6b) 3-(bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fosforil)propanonitrilo
- 15 Acilofosfano: 418 mg (1,10 mmol) de compuesto obtenido según el ejemplo 6a
 Cantidad de tolueno: 5 ml
 Oxidante: peróxido de hidrógeno acuoso (0,13 ml, 1,1 eq, 1,21 mmol, 30 %)
 Recristalización: en el seno de 10 ml de tolueno en capas con hexano (5 ml)
 Rendimiento: 0,37 g, 85 % teórico.
 20 RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ (202,5 MHz, C₆D₆, 298 K): $\delta = 23,3$ ppm
- 7a) 3-((bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfin)metil)-dihidrofuran-2(3H)-ona
- Primera solución: HP(COMes)₂ (3 g, 9,19 mmol) y trietilamina (0,92 mmol) en DME (30 ml)
 Segunda solución: α -metileno- γ -butirolactona pura (0,805 ml, 9,19 mmol)
 Cantidad de tolueno: 40 ml
 25 Rendimiento: 3,71 g, 95 % teórico.
 RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ (121,5 MHz, THF-d8, 298 K): $\delta = 49,1$ ppm
- 7b) 3-((bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fosforil)metil)-dihidrofuran-2(3H)-ona
- Acilofosfano: 1,118 g (2,63 mmol) de compuesto obtenido según el ejemplo 7a
 Cantidad de tolueno: 10 ml
 30 Oxidante: hidroperóxido de ter-butilo (0,53 ml, 1,1 eq, 2,90 mmol, 5,5 M en decano)
 Recristalización: en el seno de 4 ml de tolueno en capas con hexano (3 ml)
 Rendimiento: 0,95 g, 82 % teórico.
 RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ (202,5 MHz, C₆D₆, 298 K): $\delta = 25,6$ ppm
- 8a) di-(2-(bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfin)etil)-sulfona
- 35 Primera solución: HP(COMes)₂ (1,455 g, 4,46 mmol) y trietilamina (0,45 mmol) en DME (15 ml)
 Segunda solución: divinilsulfona pura (0,223 ml, 2,23 mmol)
 Cantidad de tolueno: 40 ml
 Rendimiento: 3,4 g, 99 % teórico.
 RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ (121,5 MHz, THF-d8, 298 K): $\delta = 53,3$ ppm
- 40 8b) di-(2-(bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fosforil)etil)-sulfona
- Acilofosfano: 1,257 g (1,63 mmol) de compuesto obtenido según el ejemplo 8a
 Cantidad de tolueno: 15 ml
 Oxidante: peróxido de hidrógeno acuoso (0,37 ml, 2,2 eq, 3,59 mmol, 30 %)
 Recristalización: ninguna, pero lavando con hexano (3 x 7 ml)
 45 Rendimiento: 1,25 g, 96 % teórico.
 RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ (162 MHz, C₆D₆, 298 K): $\delta = 23,0$ ppm
- 9a) ((bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfin)etil)-fenil-sulfona
- Primera solución: HP(COMes)₂ (0,5 g, 1,53 mmol) y trietilamina (0,15 mmol) en DME (3 ml)
 Segunda solución: fenilvinilsulfona (258 mg, 1,53 mmol) en DME (2ml)
 50 Cantidad de tolueno: 20 ml
 Rendimiento: 0,71 g, 94 % teórico.
 RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ (121,5 MHz, THF-d8, 298 K): $\delta = 50,0$ ppm
- 9b) ((bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fosforil)etil)-fenil-sulfona
- Acilofosfano: 0,31 g (0,63 mmol) de compuesto obtenido según el ejemplo 9a

ES 2 720 760 T3

- Cantidad de tolueno: 5 ml
 Oxidante: peróxido de hidrógeno acuoso (0,071 ml, 2,2 eq, 0,69 mmol, 30 %)
 Recristalización: ninguna, pero lavando con hexano (3 x 5 ml)
 Rendimiento: 0,29 g, 90 % teórico.
- 5 RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ (202,5 MHz, C_6D_6 , 298 K): $\delta = 22,9$ ppm
- 10a) 2-(bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfin)etilfosfonato de dietilo
- Primera solución: HP(COMes)₂ (1,03 g, 3,16 mmol) y trietilamina (0,32 mmol) en DME (10 ml)
 Segunda solución: vinilfosfonato de dietilo puro (0,485 ml, 3,16 mmol)
 Cantidad de tolueno: 40 ml
- 10 Rendimiento: 1,38 g, 89 % teórico, aceite de color amarillo
 RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ (121,5 MHz, THF-d8, 298 K): $\delta = 30,6$ ppm (d, $J_{\text{PP}} = 55,35$ Hz), 57,05 ppm (d, $J_{\text{PP}} = 55,35$ Hz)
- 10b) 2-(bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fosforil)etilfosfonato de dietilo
- Acilofosfano: 0,89 g (1,81 mmol) de compuesto obtenido según el ejemplo 10a
 Cantidad de tolueno: 10 ml
- 15 Oxidante: peróxido de hidrógeno acuoso (0,21 ml, 2,2 eq, 2,00 mmol, 30 %)
 Recristalización: ninguna, pero lavando con hexano (3 x 7 ml)
 Rendimiento: 90 % teórico.
 RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ (80 MHz, tolueno, 298 K): $\delta = 24,44$ ppm (d, $J_{\text{PP}} = 57,6$ Hz), 29,18 ppm (d, $J_{\text{PP}} = 57,6$ Hz)
- 11a) 3-(bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfin)propanoato de metilo
- 20 Primera solución: HP(COMes)₂ (514 mg, 1,57 mmol) y trietilamina (0,16 mmol) en DME (5 ml)
 Segunda solución: metilacrilato puro (0,142 ml, 1,57 mmol)
 Nota: La reacción se llevó a cabo a 40 °C durante doce horas
 Cantidad de tolueno: 6 ml
 Rendimiento: 0,63 g, 98 % teórico.
- 25 RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ (121,5 MHz, THF-d8, 298 K): $\delta = 50,5$ ppm
- 11b) 3-(bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fosforil)propanoato de metilo
- Acilofosfano: 0,33 g (0,79 mmol) de compuesto obtenido según el ejemplo 11a
 Cantidad de tolueno: 5 ml
- 30 Oxidante: hidroperóxido de ter-butilo (0,16 ml, 1,1 eq, 0,87 mmol, 5,5 M en decano)
 Recristalización: en el seno de 7 ml de tolueno en capas con hexano (2 ml)
 Rendimiento: 0,32 g, 95 % teórico, aceite de color amarillo después lavado final adicional con 3 x 5 ml de hexano y secado
 RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ (202,5 MHz, C_6D_6 , 298 K): $\delta = 26,5$ ppm
- 12a) 3-(bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfin)propanoato de 3-(trimetoxisilil)propilo
- 35 Primera solución: HP(COMes)₂ (3 g, 9,19 mmol) y trietilamina (0,92 mmol) en DME (30 ml)
 Segunda solución: 3-(acrilóiloxi)propiltrimetoxi-silano puro (2,032 ml, 9,19 mmol)
 Nota: la reacción se llevó a cabo a 60 °C durante doce horas
 Cantidad de tolueno: 6 ml
- 40 Rendimiento: 4,79 g, 93 % teórico, aceite amarillo después lavado final adicional con 3 x 7 ml de hexano y secado
 RMN de ^{31}P (121,5 MHz, THF-d8, 298 K): $\delta = 52,1$ ppm (t, $^2J_{\text{PH}} = 11,48$ Hz)
- 12b) 3-(bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fosforil)propanoato de 3-(trimetoxisilil)propilo
- Acilofosfano: 2,67 g (4,76 mmol) de compuesto obtenido según el ejemplo 12a
 Cantidad de tolueno: 20 ml
- 45 Oxidante: peróxido de hidrógeno acuoso (0,54 ml, 2,2 eq, 5,24 mmol, 30 %)
 Recristalización: ninguna, pero lavando con hexano (3 x 8 ml)
 Rendimiento: 87 % teórico.
 RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ (121,5 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta = 25,8$ ppm
- 13a) 2-((bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfin)metil)succinato de dimetilo
- Primera solución: HP(COMes)₂ (3 g, 9,19 mmol) y trietilamina (0,92 mmol) en DME (20 ml)
 Segunda solución: itaconato de dimetilo (1,454 g, 9,19 mmol) en DME (10 ml)
 Nota: La reacción se llevó a cabo a 60 °C durante doce horas
 Cantidad de tolueno: 40 ml
- 50 Rendimiento: 4,19 g, 94 % teórico, aceite de color amarillo después lavado final adicional con 3 x 7 ml de hexano y secado
 RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ (162 MHz, THF-d8, 298 K): $\delta = 49,4$ ppm
- 55 13b) 2-((bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fosforil)metil)succinato de dimetilo

ES 2 720 760 T3

- Acilofosfano: 3,72 g (0,77 mmol) de compuesto obtenido según el ejemplo 13a
 Cantidad de tolueno: 25 ml
 Oxidante: peróxido de hidrógeno acuoso (0,87 ml, 2,2 eq, 0,85 mmol, 30 %)
 Recristalización: ninguna, pero lavando con hexano (3 x 7 ml)
 5 Rendimiento: 97 % teórico.
 RMN de ^{31}P { ^1H } (121,5 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta = 25,5$ ppm
- 14a) 3-(bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfin)propanoato de vinilo
- Primera solución: $\text{HP}(\text{COMes})_2$ (2 g, 6,13 mmol) y trietilamina (0,61 mmol) en DME (20 ml)
 Segunda solución: acrilato de vinilo puro (0,64 ml, 6,13 mmol)
 10 Cantidad de tolueno: 30 ml
 Rendimiento: 2,55 g, 98 % teórico.
 RMN de ^{31}P { ^1H } (121,5 MHz, C_6D_6 , 298 K): $\delta = 51,9$ ppm
- 14b) 3-(bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fosforil)propanoato de vinilo
- Acilofosfano: 3,72 g (0,77 mmol) de compuesto obtenido según el ejemplo 13a
 15 Cantidad de tolueno: 25 ml
 Oxidante: oxígeno secado sobre pentóxido de fósforo se pasó lentamente a través de la solución agitada
 Recristalización: en el seno de tolueno (3 ml) en capas con hexano (1 ml)
 Rendimiento: 88 % teórico.
 RMN de ^{31}P { ^1H } (121,5 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta = 24,8$ ppm
- 20 15a) N,N-metilen-(bis-(bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfin)propanoamida)
- Primera solución: $\text{HP}(\text{COMes})_2$ (2,87 g, 8,78 mmol) y trietilamina (0,88 mmol) en DME (30 ml)
 Segunda solución: N,N-metilen-bis-acrilamida pura (0,690 g, 0,5 eq, 4,39 mmol)
 Nota: La reacción se llevó a cabo a 50 °C durante doce horas
 Cantidad de tolueno: 60 ml
 25 Rendimiento: 3,484 g, 99 % teórico, sólido de color amarillo, después lavado final adicional con 3 x 8 ml de hexano y secado
 RMN de ^{31}P { ^1H } (121,5 MHz, THF-d8, 298 K): $\delta = 50,5$ ppm, 50,7 ppm
- 15b) N,N-metilen-bis-(bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fosforil)propanoamida)
- Acilofosfano: 2,98 g (3,70 mmol) de compuesto obtenido según el ejemplo 15a
 30 Cantidad de tolueno: 15 ml
 Oxidante: peróxido de hidrógeno acuoso (0,84 ml, 2,2 eq, 8,14 mmol, 30 %)
 Recristalización: ninguna, pero lavar con hexano (3 x 10 ml)
 Rendimiento: 2,55 g, 82 % teórico.
 RMN de ^{31}P { ^1H } (202,5 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta = 26,8$ ppm
- 35 16a) 2-(2-(bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfin)etil)-piridina
- Primera solución: $\text{HP}(\text{COMes})_2$ (3,15 g, 9,64 mmol) en DME (30 ml)
 Nota: Trietilamina no se añadió ya que la propia vinilpiridina sirve como base
 Segunda solución: 2-vinilpiridina pura (1,04 ml, 9,64 mmol)
 Nota: La reacción se llevó a cabo a 50 °C durante doce horas
 40 Cantidad de tolueno: 60 ml
 Rendimiento: 3,83 g, 92 % teórico, sólido de color amarillo, después lavado final adicional con 3 x 5 ml de hexano y secado
 RMN de ^{31}P { ^1H } (202,5 MHz, DME, 298 K): $\delta = 52,44$ ppm
- 16b) 2-(2-(bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fosforil)etil)-piridina
- 45 Un matraz Schlenk de 50 ml fue cargado con $\text{HP}(\text{COMes})_2$ (0,76 g, 2,33 mmol), que fue suspendido en H_2O (10 ml) bajo una atmósfera de argón. Posteriormente, a la solución se añadió 2-vinilpiridina pura (0,25 ml, 1 eq, 2,33 mmol). La mezcla de reacción se dejó en agitación a temperatura ambiente durante 12 h. La formación del producto de adición 2-(2-(bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfin)etil)-piridina fue confirmada por espectroscopía de RMN ^{31}P ($\delta = 50,1$ ppm). La solución se ajustó a un valor de pH de 7 añadiendo NH_4Cl (76 mg, 0,61 eq, 1,42 mmol). Además, a la
 50 solución se añadió H_2O_2 acuoso. Después de un tiempo de reacción de 12 h a T_a , la mezcla de reacción se trató extrayendo con diclorometano (2 x 5 ml). Las fases orgánicas fueron combinadas, secadas sobre Na_2SO_4 y el disolvente fue eliminado en vacío para producir un sólido de color amarillo (0,87 g, 1,98 mmol, 85 %).
 RMN de ^{31}P { ^1H } (101,3 MHz, D_2O , 298 K): $\delta = 24,4$ ppm.
- 16c) 2-(2-(bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fosforil)etil)-piridina
- 55 Acilofosfano: 339 mg (0,79 mmol) de compuesto obtenido según el ejemplo 16a
 Cantidad de tolueno: ninguna, disolvente empleado en su lugar: DME (5 ml)

ES 2 720 760 T3

Oxidante: hidroperóxido de ter-butilo (0,16 ml, 1,1 eq, 0,86 mmol, 5,5 M en decano)

Recristalización: ninguna, pero lavado con hexano (3 x 5 ml)

Rendimiento: 0,34 g, 97 % teórico.

RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ (101,3 MHz, C_6D_6 , 298 K): $\delta = 27,1$ ppm

5 17) 3-(bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fosforil)-N-(1,3-dihidroxi-2-(hidroximetil)propan-2-il)propanamida

Primera solución: HP(COMes)₂ (500 mg, 1,53 mmol) y trietilamina (0,15 mmol) en DME (5 ml)

Segunda solución: 2-acrilamido-2-hidroximetil-1,3-propanodiol puro (268 mg, 1,53 mmol)

Nota: la reacción se llevó a cabo a 50 °C durante veinticuatro horas

Cantidad de tolueno: 15 ml

10 Rendimiento: no determinado, la solución de tolueno se empleó directamente para la oxidación

Oxidante: peróxido de hidrógeno acuoso (0,17 ml, 1,1 eq, 1,68 mmol, 30 %)

Recristalización: ninguna, pero lavado con hexano (3 x 3 ml)

Rendimiento: 0,68 g, 86 % teórico.

RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ (121,5 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta = 26,1$ y 25,9 ppm

15 18) (bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fosforil)-N-ciclohexilformamida

Primera solución: HP(COMes)₂ (1,098 g, 3,36 mmol) y trietilamina (0,17 mmol) en DME (8 ml)

Segunda solución: isocianato de ciclohexilo puro desgasificado (0,43 ml, 3,36 mmol)

Nota: La reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente durante dos horas

Cantidad de tolueno: 10 ml

20 Rendimiento: no determinado, la solución de tolueno se empleó directamente para la oxidación

Oxidante: hidroperóxido de ter-butilo (0,35 ml, 1,1 eq, 3,6 mmol, 5,5 M en decano)

Recristalización: ninguna

Rendimiento: 1,43 g, 91 % teórico.

RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ (202,5 MHz, THF-d₈, 298 K): $\delta = 0,1$ ppm

25 19a) N-((bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfin)metil)-N,N-dimetilamina

Primera solución: NaP(COMes)₂ (434 mg, 1,12 mmol) en THF (5 ml)

Segunda solución: cloruro de N,N-dimetilmetileniminio (105 mg, 1,12 mmol) en THF (1 ml, suspensión)

Cantidad de tolueno: 20 ml, se separó cloruro de sodio por filtración

Rendimiento: 372 mg, 87 % teórico, sólido de color amarillo, después lavado final adicional con 3 x 1 ml de hexano y secado

30 RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ (162 MHz, THF, 298 K): $\delta = 39,6$ ppm

19b) Triflato de N-((bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfin)metil)-N,N,N-trimetilamonio

Un matraz Schlenk de 20 ml fue cargado con la fosfina obtenida según el ejemplo 19a) (151 mg, 0,39 mmol), que se disolvió en THF (4 ml). Posteriormente, el triflato de metilo (45,3 μl , 0,39 mmol) en THF (5 ml) se añadió gota a gota a la solución agitada. Después de un tiempo de reacción de 2 h a T_a , el disolvente fue retirado bajo presión reducida. El residuo sólido se disolvió en una mezcla de etanol (5 ml) y acetonitrilo (2 ml). Posteriormente, el oxígeno se pasó lentamente a través de la solución en agitación a T_a durante 1 h. El disolvente fue retirado en vacío y el sólido de color amarillo pálido obtenido fue recristalizado en el seno de diclorometano. El producto se secó bajo alto vacío durante doce horas para producir 196 mg (0,35 mmol, 89 % teórico.).

40 RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ (101,3 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta = 10,3$ ppm

20) 3-(fenil(2,4,6-trimetilbenzoil)fosforil)propanoato de metilo

Se preparó una solución de NaPPh(COMes)₂ (30 mg, 0,11 mmol) preparada según el ejemplo 3 en DME (0,5 ml) en un tubo de RMN. Posteriormente, se añadió una solución de éter dietílico en ácido hidroclicórico (65 μl , 0,13 mmol, 1,2 eq, 2 M). Después de mezclar, la solución se concentró bajo presión reducida. El residuo sólido de color blanco de HPPh(COMes) se disolvió en DME (0,5 ml). Se registró un espectro de RMN de ^{31}P para observar los desplazamientos químicos de la forma enol y ceto de HPPh(COMes) $\delta = 49,90$ ppm (s) y $\delta = -20,11$ ppm (d, $J_{\text{PH}} = 235$ Hz) respectivamente.

45 A la solución se añadieron acrilato de metilo (19,5 μl , 0,22 mmol, 2 eq.) y trietilamina (5 μl , 0,04 mmol, 33 % en mol), que luego se calentó a 60 °C durante doce horas. La formación del producto fue confirmada por espectroscopía de RMN de ^{31}P $\delta = 11,12$ ppm (101,3 MHz, DME, 298 K).

Finalmente, a la solución se añadió peróxido de hidrógeno acuoso (17 μl , 0,16 mmol, 1,5 eq, 30 %) y se mezcló durante una hora. Se obtuvo el producto deseado, que podía confirmarse mediante espectroscopía de RMN de ^{31}P .

RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ (202,5 MHz, DME, 298 K): $\delta = 27,9$ ppm

21) 2-(2-(fenil-(2,4,6-trimetilbenzoil)fosforil)etil)-piridina

55 Se preparó una solución de NaPPh(COMes) (30 mg, 0,11 mmol) preparada según el ejemplo 3 en DME (0,5 ml) en un tubo de RMN. Posteriormente, se añadió una solución de éter dietílico en ácido hidroclicórico (65 μl , 0,13 mmol, 1,2 eq, 2 M). Después de mezclar, la solución se concentró bajo presión reducida. El residuo sólido blanco de HPPh(COMes) se disolvió en DME (0,5 ml). Se registró un espectro de RMN de ^{31}P para observar los cambios

químicos de las formas enol y ceto de HPPh(COMes) $\delta = 49,90$ ppm (s) y $\delta = -20,11$ ppm (d, $J_{PH} = 235$ Hz) respectivamente.

2-vinilpiridina (23 μ l, 0,22 mmol, 2 eq.) y se añadió a la solución, que luego se calentó a 60 °C durante doce horas. La formación del producto fue confirmada mediante espectroscopía de RMN de ^{31}P $\delta = 14,65$ ppm (202,5 MHz, DME, 298 K).

Finalmente, peróxido de hidrógeno acuoso (17 μ l, 0,16 mmol, 1,5 eq, 30 %) se añadió a la solución y se mezcló durante una hora. Se obtuvo el producto deseado, que podía confirmarse mediante espectroscopía de RMN de ^{31}P . RMN de ^{31}P { 1H } (202,5 MHz, DME, 298 K): $\delta = 29,4$ ppm.

22) Di-(2-(fenil-(2,4,6-trimetilbenzoil)fosforil)etil)-sulfona

Una solución de NaPPh(COMes) (30 mg, 0,11 mmol) preparada según el ejemplo 3) en DME (0,5 ml) se preparó en un tubo de RMN. Posteriormente, se añadió una solución de éter dietílico en ácido hidrocórico (65 μ l, 0,13 mmol, 1,2 eq, 2 M). Después de mezclar, la solución se concentró bajo presión reducida. El residuo sólido de color blanco de HPPh(COMes) se disolvió en DME (0,5 ml). Se registró un espectro de RMN de ^{31}P para observar los desplazamientos químicos de las formas enol y ceto de HPPh(COMes) $\delta = 49,90$ ppm (s) y $\delta = -20,11$ ppm (d, $J_{PH} = 235$ Hz) respectivamente.

Sulfona de divinilo (5,4 μ l, 0,06 mmol, 0,5 eq.) y se añadió a la solución, que luego se calentó a 60 °C durante doce horas. La formación del producto fue confirmada por espectroscopía de RMN de ^{31}P $\delta = 11,66$ ppm (202,5 MHz, DME, 298 K).

Finalmente, a la solución se añadió peróxido de hidrógeno acuoso (17 μ l, 0,16 mmol, 1,5 eq, 30 %) y se mezcló durante una hora. Se obtuvo el producto deseado, que podía confirmarse mediante espectroscopía de RMN de ^{31}P . RMN de ^{31}P (202,5 MHz, DME, 298 K): $\delta = 26,4$ ppm.

23) Éster 2-(2-etoxietoxi)etilo del ácido 3-(bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fosforil)propanoico

Bis(mesitoil)fosfano (HP(COMes)₂, 3,916 g, 12 mmol) se disolvió en DME (40 ml) bajo argón y acrilato de 2-(2-etoxietoxi)etilo (2,259 g, 12 mmol, 1 eq.) y se añadió NEt₃ (0,17 ml, 1,2 mmol, 10 %). La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 12 h antes de que se añadiera HCl (2 M en éter dietílico, 0,6 ml, 1,2 mmol, 0,1 eq.) gota a gota a 0 °C. La mezcla se agitó durante 30 min y luego DME fue retirado bajo presión reducida. El residuo se disolvió en tolueno (20 ml) y trietilamina hidrocórico precipitada fue retirada por filtración. Posteriormente, se añadió peróxido de hidrógeno acuoso (30 %, 0,8 ml, 2,2 eq.) bajo exclusión de la luz durante un período de 15 minutos a 0 °C. Posteriormente, la mezcla de reacción se agitó durante 6 h. La solución amarilla resultante se concentró y se disolvió en 20 ml de THF y se secó sobre Na₂SO₄. Después de la filtración, el disolvente se retiró bajo vacío durante 12 h para producir 5,437 g (10,25 mmol, 85,4 %) de un aceite de color amarillo. RMN de ^{31}P { 1H } (121,5 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 25,09.

24) Óxido de bis-(3-[2-(2-etoxietoxi)etoxicarbonil]-propil-(2,4,6-trimetilbenzoil)-fosfina

Fósforo rojo (P₄, 0,248 g, 2 mmol) y naftaleno (0,104 g, 0,8 mmol, 0,1 eq.) se suspendieron en 10 ml de DME. Las piezas de sodio recién cortadas (Na, 0,552 g, 24 mmol, 3 eq.) se añadieron posteriormente a la suspensión. La mezcla se agitó durante 12 horas, luego ^tBuOH (1,61 ml, 16 mmol, 2 eq.) en 5 ml de DME se añadió gota a gota a la mezcla a 0 °C. La suspensión negra resultante se agitó durante 2 horas adicionales. Posteriormente, se añadió etilcarboxilato de mesitilo (1,78 ml, 8,8 mmol, 1,1 eq.) y reaccionó a 60 °C durante 16 h para dar Na[HP-CO(Mes)]. A esta suspensión de color amarillo, HCl (2 M en éter dietílico, 12 ml, 24 mmol, 3 eq.) se añadió gota a gota a 0 °C y la mezcla de reacción se agitó durante 30 min. Posteriormente, el disolvente y todos los volátiles fueron retirados bajo presión reducida.

El residuo se disolvió de nuevo en DME (10 ml) y a 0 °C se añadieron acrilato de 2-(2-etoxietoxi)etilo (3,0 ml, 16 mmol, 2 eq.) y 1,5-diazabicyclo-[4,3,0]-non-5-eno (DBN, 0,1 ml, 0,8 mmol, 10 %). La mezcla se calentó a temperatura ambiente y se agitó durante 1 h. Luego se añadió HCl (2 M en éter dietílico, 0,4 ml, 0,8 mmol, 0,1 eq.) gota a gota a 0 °C y la mezcla se agitó durante 30 min antes de DME y todos los volátiles fueron retirados bajo presión reducida. El residuo se disolvió en tolueno (25 ml) y las sales precipitadas fueron separadas por filtración. Posteriormente, se añadió peróxido de hidrógeno acuoso (30 %, 1,9 ml, 2,3 eq.) bajo exclusión de la luz durante un período de 15 minutos a 0 °C y la mezcla se agitó durante 1 h. La solución amarillenta resultante se concentró y se disolvió en 50 ml de diclorometano y se secó sobre Mg₂SO₄. Después de la filtración se retiró el disolvente y el residuo se secó durante 12 h en vacío para producir 3,679 g (6,43 mmol, 80,3 %) de un aceite de color ligeramente amarillo. RMN de ^{31}P { 1H } (121,5 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 38,5.

25a) Tris-[3-(bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fosforil)propanoato] de trimetilolpropano

Se preparó una solución de HP(COMes)₂ (3,031 g, 9,29 mmol, 3 eq.) y NEt₃ (94 μ l, 0,93 mmol, 0,3 eq.) en DME (30 ml) en un matraz de Schlenk de 100 ml. Después de la adición de triacrilato de trimetilolpropano (0,834 ml, 3,10 mmol, 1 eq.), la solución se agitó a temperatura ambiente durante 12 h. Una solución de HCl en éter dietílico (0,5 ml, 0,93 mmol, 0,3 eq.) y la mezcla de reacción se agitó durante 1 h a temperatura ambiente. El disolvente se eliminó en vacío, se añadió tolueno (15 ml) y el precipitado de cloruro de trietilamonio se separó mediante filtración. Después de la adición de peróxido de hidrógeno acuoso (3,2 ml, 30,66 mmol, 3,3 eq, 30 % en peso) a 0 °C, la mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 12 h. El disolvente se retiró en vacío, el sólido residual se disolvió en éter dietílico (50 ml) y se secó sobre Na₂SO₄. Después de la filtración, el disolvente se retiró bajo presión reducida para obtener un sólido de color amarillo (3,531 g, 2,70 mmol, 87 %, M = 1309,39 g/mol).

RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ (121,49 MHz, C_6D_6 , 298 K): $\delta = 26,62$ ppm; UV/VIS λ [nm] = 240 (despl.), 291, 362, 394; IR ν [cm^{-1}]; ESI MS $[\text{M} + \text{NH}_4]^+$ $m/z = 1340,5753$, medido 1340,5735; T_f 79 °C.

25b) Una mezcla de tris-[3-(bis(2,4,6-trimetilbenzoi)-fosforil)-propanoato] de trimetilolpropano, monoacrilato-bis-[3-(bis(2,4,6-trimetilbenzoi)-fosforil)-propanoato] de trimetilolpropano y bisacrilato-mono-[3-(bis(2,4,6-trimetilbenzoi)-fosforil)-propanoato] de trimetilolpropano

Una solución de $\text{HP}(\text{COMes})_2$ (150 mg, 0,460 mmol, 1,5 eq.) y NEt_3 (7 μl , 0,05 mmol, 0,15 eq.) en 1,2-dimetoxietano (DME, 1,5 ml) se preparó en un matraz de Schlenk de 100 ml. Después de la adición de triacrilato de trimetilolpropano (82 μl , 0,306 mmol, 1 eq.), la solución se agitó a temperatura ambiente durante 12 h. Una solución de HCl en éter dietílico (25 μl , 0,05 mmol, 0,15 eq.) y la mezcla de reacción se agitó durante 1 h a temperatura ambiente. El disolvente se retiró bajo vacío, se añadió tolueno (1,5 ml) y el precipitado de cloruro de trietilamonio se separó mediante filtración. El disolvente se retiró bajo vacío, el sólido residual se disolvió en DME (3 ml) y se pasó aire seco a través de la solución durante 20 minutos antes de agitar la solución durante 3 h a temperatura ambiente. Después de la retirada del disolvente bajo presión reducida, el residuo sólido de color amarillo se secó bajo alto vacío durante 2 h para obtener la mezcla de producto deseada (243 mg, 93 %).

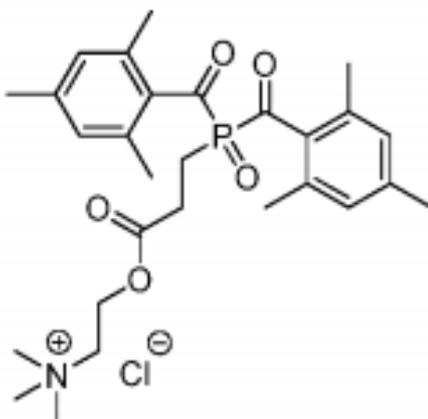
RMN de ^{31}P (101,3 MHz, THF, 298 K): $\delta = 25,22, 25,26, 25,38$ ppm.

26) 2-(bis(2,4,6-trimetilbenzoi)fosfin)fumarato de dimetilo y 2-(bis(2,4,6-trimetilbenzoi)fosfin)maleato de dimetilo

En un tubo de RMN se disolvió $\text{HP}(\text{COMes})_2$ (21 mg, 0,064 mmol, 1 eq.) en DME (0,5 ml). A la solución se añadieron trietilamina (1 μl , 11 % en mol) y dicarboxilato de dimetilacetileno (7,9 μl , 0,064 mmol, 1 eq.). Después de mezclar durante 30 minutos se registró un espectro de RMN de ^{31}P .

RMN de ^{31}P (121,49 MHz, DME, 298 K) δ [ppm] = 56,93 (d, $^3J_{\text{PH}(\text{cis})} = 21,87$ Hz) y 59,72 (d, $^3J_{\text{PH}(\text{trans})} = 14,58$ Hz)

27) Cloruro de 3-(bis(2,4,6-trimetilbenzoi) fosforil)propanoil-oxietiltrimetilamonio



En un matraz de Schlenk de 100 ml se suspendió $\text{HP}(\text{COMes})_2$ (1,19 g, 3,65 mmol, 1 eq.) en agua desgasificada, destilada (10 ml). A la suspensión se añadió NEt_3 (50 μl , 0,365 mmol, 0,1 eq.) seguido de cloruro de 2-acriloxietiltrimetilamonio (1 ml, 3,65 mmol, 1 eq, 80 % en peso en agua). El matraz se mantuvo por primera vez en un baño de ultrasonidos a 40 °C durante 2 h. Posteriormente, la mezcla de reacción se dejó en agitación a temperatura ambiente durante 12 h. Se añadió ácido hidrocórico concentrado acuoso (33 μl , 0,1 eq, 37 % en peso) para ajustar el pH a aproximadamente de 5 a 6. Después de la adición de peróxido de hidrógeno acuoso (0,38 ml, 3,65 mmol, 1 eq, 30 % en peso) a 0 °C, la mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 12 h. El precipitado de color amarillo obtenido se recogió mediante filtración y se secó bajo alto vacío durante 4 h (primera fracción, 0,359 g, 18 %). La solución restante se concentró en vacío y el sólido residual se recrystalizó en el seno de etanol. Se obtuvo un sólido de color amarillo (segunda fracción, 1,17 g, 60 %, $M = 536,04$ g/mol). Rendimiento total: 78 %.

RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ (101,3 MHz, H_2O , 298K): 25,33 ppm.

Ejemplos 28 a 31: Polimerizaciones en emulsión y polimerizaciones en masa

Polimerizaciones en masa (BP)

Una solución del fotoiniciador (PI) (0,1 % en mol) en el monómero (estireno (S), acetato de vinilo (VA)) se preparó en un tubo de cuarzo desgasificado sellado con un septo. La muestra fue irradiada con luz UV bajo agitación enérgica durante 1,5 h a temperatura ambiente. Los polímeros obtenidos se lavaron con metanol y se secaron bajo alto vacío durante 1 h.

Polimerizaciones en emulsión (EP)

En un tubo de cuarzo sellado con septo se mezclaron 12 ml de solución de SDS desgasificado (1,7 % en peso) y el

ES 2 720 760 T3

(PI 0,14 % en mol). Posteriormente, se añadió el monómero y la suspensión se agitó enérgicamente durante 15 min. La muestra fue irradiada con luz UV durante 1,5 h, antes de precipitar el polímero con metanol.

La irradiación UV se llevó a cabo para todos los ejemplos 28 a 31 con una lámpara de presión de vapor de mercurio (Heraeus TQ 150, 150 W) dentro de un tubo de inmersión de cuarzo, que se sumergió en un baño de disolvente con temperatura controlada.

Resultados:

Ej.	PI según el Ej.:	M (PI) [mg]	monómero	V (monómero) [ml]	Rendimiento [%]
28 (EP)	7a	10,8	S	2	74,7
29 (EP)	4c	11,4	S	2	84,7
30 (BP)	5b	14,5	VA	3	63,6
31 (BP)	8b	26,9	VA	3	77,6

El polímero del ejemplo 29 no era soluble en cloroformo de DMF y, por lo tanto, no podía caracterizarse mediante cromatografía de exclusión por tamaño (SEC).

10 Ejemplos 32 a 34: Polimerizaciones en emulsión

La cantidad dada de fotoiniciador se mezcló con agua destilada desgasificada (10 ml para la polimerización en emulsión exenta de tensioactivos, SFEP) o solución SDS (2 ml, 10 % en peso) y estireno (1 ml) en un vial de vidrio de 15 ml. La suspensión obtenida se agitó enérgicamente durante 15 minutos antes de la irradiación. La mezcla fue posteriormente irradiada con luz LED azul durante 1,5 h mientras se agitaba, para producir una dispersión de poliestireno en agua. Los experimentos de irradiación con luz LED azul se realizaron en la cavidad de un cilindro de aluminio (d = 12 cm, h = 25 cm) equipado con una tira de LED autoadhesiva de 5 m ($\lambda_{\text{máx.}} = 465 \text{ nm}$, 60 LED por metro) conectada a una unidad de alimentación.

Resultados:

Ej.	PI según el Ej.:	M (PI) [mg]	Resultado:
32 (SDS)	18	11,2 (1,23 % en peso)	Látex de poliestireno blanco
33 (SDS)	19b	11,5 (1,49 % en peso)	Látex de poliestireno blanco
34 (SFEP)	23	149 (16,4 % en peso)	Látex de poliestireno blanco, DLS: $Z_{\text{med}} = 127 \text{ nm}$, PDI = 0,19

20 DLS = Dispersión dinámica de luz, PDI = Índice de polidispersidad

Ejemplos 35 a 39: Polimerizaciones en masa

El fotoiniciador (PI) se disolvió en el monómero (acrilato de n-butilo, BA o diacrilato de 1,6-hexanodiol, HDDA) y la solución se transfirió a un plato de vidrio redondo de tal manera que el fondo del plato estaba cubierto por el líquido. La mezcla fue posteriormente irradiada desde arriba a temperatura ambiente con una lámpara de presión de vapor de mercurio (Heraeus TQ 150, 150 W) dentro de un tubo de inmersión de cuarzo, que se sumergió en un baño de disolvente con temperatura controlada para 1,5 h (ejemplo 39: 2 h).

Resultados:

Ej.	PI según el ej.	M (PI) [mg]	monómero M	V (M) [ml]	Caracterización del polímero
35	25a	42 (2,5 % en peso)	BA	1,5	Polímero incoloro similar a un gel, hinchable en THF
36	14b	19,7 (1,76 % en peso)	BA	1,5	Polímero incoloro similar a un gel, insoluble en THF
37	15b	42 (2,5 % en peso)	BA	1,5	Polímero incoloro similar a un gel, hinchable en THF
38	25b	42 (2,5 % en peso)	BA	1,5	Polímero incoloro similar a un caucho, insoluble en THF
39	25a	30 (0,59 % en peso)	HDDA	5	Polímero sólido, frágil, incoloro, insoluble in THF

Ejemplos 40 y 41: Polimerizaciones en solución

5 Una solución del monómero (1,5 ml) y el fotoiniciador (PI) en el disolvente se preparó en un vial de vidrio de 15 ml sellado con un septo, bajo una atmósfera de argón. La solución fue irradiada con luz LED azul como se describe por los ejemplos 32 a 34 durante 2 horas (ej. 40) o 1,5 horas (ex. 41) mientras se agita.

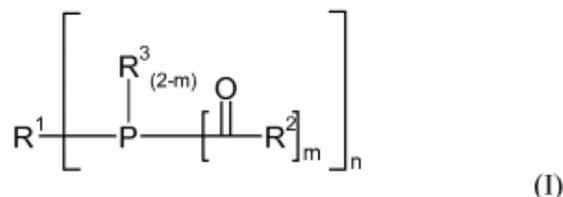
Resultados:

Ej.	PI según el ej.	M (PI) [mg]	Monómero M	V (M) [ml]	Disolvente	Caracterización del polímero
40	23	42 (2,5 % en peso)	BA	1,5	DME (2 ml)	Polímero incoloro similar a gel
41	27	42 (2,5 % en peso)	AETMACL	2,3	Agua (5 ml)	Polímero soluble en agua

AETMACL: Cloruro de 2-acriloxi-etil-tri-metil-amonio (80 % en H₂O)

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de compuestos de la fórmula (I):

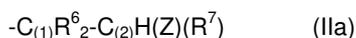


en donde

5 n es 1

m es 1 o 2,

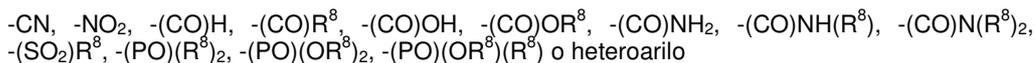
R¹ es un sustituyente de fórmula (IIa)



en donde

10 (1) y (2) indican la numeración del átomo de carbono en el que C₍₁₎ está enlazado al átomo de fósforo central representado en la fórmula (I) y

Z es un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en



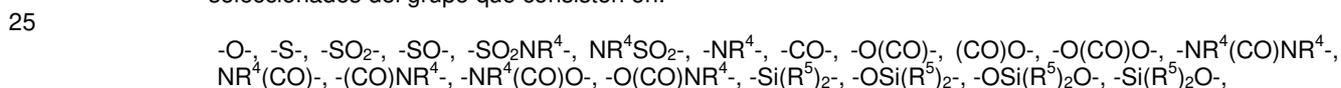
15 **R⁶** y **R⁷** cada sustituyente, de forma independiente, es hidrógeno, Z o **R⁸** y

R⁸ independientemente de otros sustituyentes **R⁸** que puedan estar presentes en el sustituyente de fórmula (IIa) es alquilo, alquenoilo o arilo o dos sustituyentes **R⁸** independientemente de si ambos son parte de un sustituyente Z o pertenecen a diferentes sustituyentes seleccionados de Z, **R⁶** y **R⁷** juntos son alcanodiilo o alqueno-diilo o, alternativamente, donde dos sustituyentes **-(CO)R⁸** están presentes dentro del sustituyente de fórmula (IIa) están juntos **-O-** o **-NR⁴⁻**,

20

en los que los sustituyentes alquilo, alquenoilo, arilo, alcanodiilo y alqueno-diilo son

- o ninguna o una vez, dos veces o más de dos veces interrumpidos por grupos funcionales no sucesivos seleccionados del grupo que consisten en:

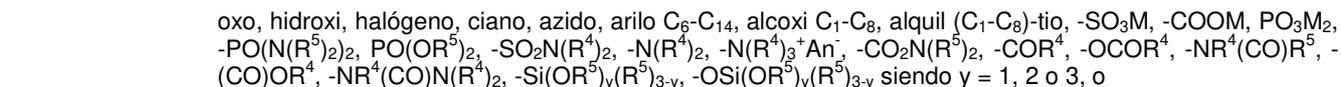


30 y

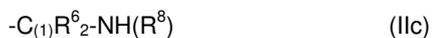
- o ninguna o, adicional o alternativamente, una vez, dos veces o más de dos veces interrumpidos por los residuos bivalentes seleccionados del grupo que consiste en heterociclodilo, y arildiilo,

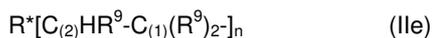
y

- o ninguna o, adicional o alternativamente, una vez, dos veces o más de dos veces sustituidos por sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en:



40 **o R¹** es un sustituyente de fórmulas (IIb), (IIc), (II d) o (IIe)

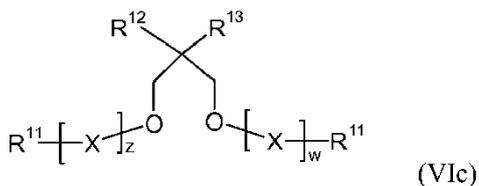
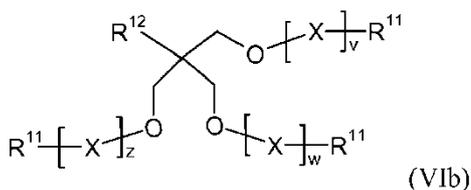
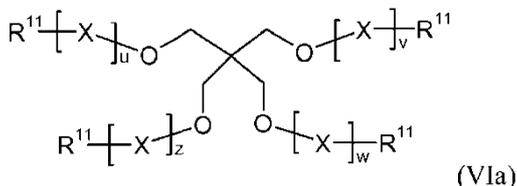




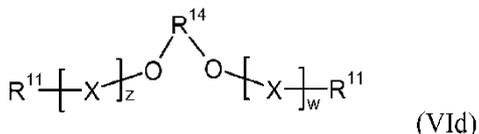
en donde

(1) indica el átomo de carbono enlazado al átomo de fósforo central representado en la fórmula (I) y en el que en la fórmula (IIe)

5 R^* es un sustituyente de fórmula (VIa) o (VIb) o (VIc) o (VI d)



10



15 en donde, en cada una de las fórmulas (VIa) a (VI e) n es 1

y en donde

20 n de los sustituyentes R^{11} son $-C_{(1)}H_2-C_{(2)}HR^{15}-(C=O)-$, en donde (1) indica la numeración del átomo de carbono en el que cada uno de los n átomos de carbono $C_{(1)}$ está enlazado al átomo de fósforo central representado en la fórmula (I) y R^{11} está enlazado a X en el carbono del carbonilo y en donde R^{15} es hidrógeno o metilo

y los sustituyentes R^{11} restantes, si los hay, son hidrógeno o $C_{(1)}H_2=C_{(2)}HR^{15}-(C=O)-$,

cada X se selecciona, de forma independiente, del grupo que consiste en

$-OCH_2-CH_2-$, $-OCH(CH_3)-CH_2-$, $-OCH_2-CH(CH_3)-$, $-OCH_2-C(CH_3)_2-$, $-O-C(CH_3)_2-CH_2-$, y

25 u, v, w y z se seleccionan independientemente de 0 o un número entero de 1 a 20, preferiblemente 0 o un número entero de 1 a 10, más preferiblemente cero o un número entero de 1 a 5.

zz se selecciona de un número entero de 1 a 100, preferiblemente un número entero de 2 a 100, más preferiblemente un número entero de 3 a 20.

R^{12} y R^{13} se seleccionan, de forma independiente, del grupo que consiste en hidrógeno o arilo C_6-C_{14} o

alquilo C₁-C₁₈

R¹⁴ es alcanodiilo C₂-C₁₈ o X₂ en donde X₂ se selecciona, de forma independiente, del grupo que consiste en -CHR¹⁶-CH₂-(O-CHR¹⁶-CH₂)_f-O-(CHR¹⁶CH₂)-, -CH₂-CHR¹⁶-(O-CH₂-CHR¹⁶-)_f-O-(CHR¹⁶CH₂)-, con f siendo 0 o un número entero de 1 a 20 y siendo R¹⁶ metilo o hidrógeno y

5 R³⁰ se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno o arilo C₆-C₁₄ o alquilo C₁-C₁₈, en el que hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, ter-butilo y fenilo son los preferidos, e hidrógeno, metilo y etilo son incluso más preferidos.

y

R² y R³ son, independientemente el uno del otro, arilo o heterociclilo, alquilo o alqueniilo

10 en los que los anteriormente mencionados sustituyentes alquilo y alqueniilo de R₂ y R₃ son

- o ninguna, o una vez, dos veces o más de dos veces interrumpidos por grupos funcionales no sucesivos seleccionados del grupo que consiste en:

15 -O-, -NR⁴-, -CO-, -OCO-, -O(CO)O-, NR⁴(CO)-, -NR⁴(CO)O-, O(CO)NR⁴-, -NR⁴(CO)NR⁴-,

y

- o ninguna o, adicional o alternativamente, una vez, dos veces o más de dos veces interrumpidos por los residuos bivalentes seleccionados del grupo que consiste en heterociclodilo, y arildiilo,

20 y

- o ninguna o, adicional o alternativamente, una vez, dos veces o más de dos veces sustituidos por sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en:

25 oxo, hidroxilo, halógeno, ciano, arilo C₆-C₁₄; heterociclilo, alcoxi C₁-C₈, alquil(C₁-C₈)-tio, -COOM, -SO₃M, -PO₃M₂, -SO₂N(R⁴)₂, -NR⁴SO₂R⁵, -N(R⁴)₂-, -N⁺(R⁴)₃An⁻, -CO₂N(R₄)₂, -COR⁴-, -OCOR⁵,
30 -O(CO)OR⁵, NR⁴(CO)R⁴, -NR⁴(CO)OR⁴, O(CO)N(R⁴)₂, -NR⁴(CO)N(R⁴)₂,

en los que en todas las fórmulas donde se utiliza

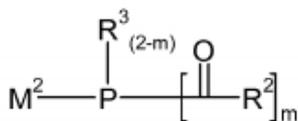
R⁴ se selecciona, independientemente, del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C₁-C₈, arilo C₆-C₁₄, y heterociclilo o N(R⁴)₂ como un todo es un heterociclilo que contiene N,

35 R⁵ se selecciona, independientemente, del grupo que consiste en alquilo C₁-C₈, arilo C₆-C₁₄, y heterociclilo o N(R⁵)₂ como un todo es un heterociclo que contiene N

M es hidrógeno, o 1/q equivalentes de un ion metálico con valencia q o es un ion amonio o un ion guanidinio o un ion amonio orgánico primario, secundario, terciario o cuaternario, en particular aquellos de fórmula [N(alquilo C₁-C₁₈)_sH]⁺ en donde s es 1, 2 o 3 y t es (4-s) y

An⁻ es 1/p equivalentes a un anión con valencia p,

40 comprendiendo el procedimiento al menos la etapa de hacer reaccionar compuestos de fórmula (III)



(III)

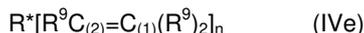
con compuestos de las fórmulas (IVa), (IVb), (IVc), (IVd) o (IVe)

R⁶₂C_{(1)=C(2)}(Z)(R⁷) (IVa)

45 R⁶₂C_{(1)=N⁺(R⁸)₂An⁻} (IVb)

R⁶₂C_{(1)=NR⁸} (IVc)

R⁸-NCO (IVd)



en donde en fórmulas (III) y (IVa) a (IVe)

(1), (2), R^2 , R^3 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^* , n , m , An^- y Z tienen el mismo significado que se describe para las fórmulas (I) y (IIa) a (IIe) anteriores y

5 en donde en la fórmula (III)

M^2 es hidrógeno, o $1/q$ equivalentes de un ion metálico con valencia q o es un ion amonio o un catión heterocicliilo, un ion guanidinio o un ion amonio orgánico primario, secundario, terciario o cuaternario, en particular los de fórmula $[N(\text{alquilo } C_1-C_{18})_sH]_t^+$ en donde s es 1, 2 o 3 y t es (4- s) y

en el que si M^2 es hidrógeno la reacción se lleva a cabo en presencia de una base.

10 2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en donde

R^8 independientemente de otros sustituyentes R^8 que puedan estar presentes en el sustituyente de fórmula (IIa) a (IId) es alquilo, alqueniilo o arilo o dos sustituyentes R^8 independientemente de si ambos forman parte de un sustituyente Z o pertenecen a diferentes sustituyentes seleccionados de Z , R^6 y R^7 juntos son alcanodiilo o alquendiilo o, alternativamente, donde dos sustituyentes $-(CO)R^8$ están presentes dentro del sustituyente de fórmula (IIa) son juntos $-O-$ o $-NR^4-$,

15

en el que los sustituyentes alquilo, alqueniilo, arilo, alcanodiilo y alquendiilo son

- o ninguna o una vez, dos veces o más de dos veces interrumpidos por grupos funcionales no sucesivos seleccionados del grupo que consisten en:

20

$-O-$, $-S-$, $-SO_2-$, $-SO-$, $-SO_2NR^4-$, NR^4SO_2- , $-NR^4-$, $-CO-$, $-O(CO)-$, $(CO)O-$, $-O(CO)O-$, $-NR^4(CO)NR^4-$, $NR^4(CO)-$, $-(CO)NR^4-$, $-NR^4(CO)O-$, $-O(CO)NR^4-$, $-Si(R^5)_2-$, $-OSi(R^5)_2-$, $-OSi(R^5)_2O-$, $-Si(R^5)_2O-$,

y

25

- o ninguna o, adicional o alternativamente, una vez, dos veces o más de dos veces interrumpidos por los residuos bivalentes seleccionados del grupo que consiste en heterociclodiiilo, y arildiilo,

y

30

- o ninguna o, adicional o alternativamente, una vez, dos veces o más de dos veces sustituidos por sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en:

35

oxo, hidroxilo, halógeno, ciano, azido, arilo C_6-C_{14} , alcoxi C_1-C_8 , alquil (C_1-C_8) -tio, $-SO_3M$, $-COOM$, PO_3M_2 , $-PO(N(R^5)_2)_2$, $PO(OR^5)_2$, $-SO_2N(R^4)_2$, $-N(R^4)_2$, $-CO_2N(R^5)_2$, $-COR^4$, $-OCOR^4$, $-NR^4(CO)R^5$, $-(CO)OR^4$, $-NR^4(CO)N(R^4)_2$, $-Si(OR^5)_y(R^5)_{3-y}$, $-OSi(OR^5)_y(R^5)_{3-y}$ con $y = 1, 2$ o 3

en la fórmula (IIe),

R^9 independientemente entre sí, son hidrógeno, alquilo, alqueniilo o arilo o dos sustituyentes R^9 , independientemente de si ambos están enlazados a $C_{(2)}$ o no, están juntos alcanodiilo o alquendiilo

en el que los anteriormente mencionados sustituyentes alquilo, alqueniilo, alcan-n-ilo y alquen-n-ilo de R^9 son

40

- o ninguna o una vez, dos veces o más de dos veces interrumpidos por grupos funcionales no sucesivos seleccionados del grupo que consiste en:

45

$-O-$, $-S-$, $-SO_2-$, $-SO-$, $-SO_2NR^4-$, NR^4SO_2- , $-NR^4-$, $-CO-$, $-O(CO)-$, $(CO)O-$, $-O(CO)O-$, $-NR^4(CO)NR^4-$, $NR^4(CO)-$, $-(CO)NR^4-$, $-NR^4(CO)O-$, $-O(CO)NR^4-$, $-Si(R^5)_2-$, $-OSi(R^5)_2-$, $-OSi(R^5)_2O-$, $-Si(R^5)_2O-$,

y

50

- o ninguna o, adicional o alternativamente, una vez, dos veces o más que dos veces interrumpida por residuos bivalentes seleccionados del grupo que consiste en heterociclo-diilo, y arildiilo,

y

55

- o ninguna o, adicional o alternativamente, una vez, dos veces o más de dos veces sustituidas por sustituyentes seleccionados del grupo consistente en:

oxo, hidroxilo, halógeno, ciano, azido, arilo C_6-C_{14} , alcoxi C_1-C_8 , alquil (C_1-C_8) -tio, $-SO_3M$, $-COOM$, PO_3M_2 , $-PO(N(R^5)_2)_2$, $PO(OR^5)_2$, $-SO_2N(R^4)_2$, $-N(R^4)_2$, $-N^+(R^4)_3An^-$, $-CO_2N(R^5)_2$, $-COR^4$, $-OCOR^4$,



3. Un procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en donde si M^2 son $1/q$ equivalentes de un ion metálico con valencia q o a un ion amonio orgánico cuaternario o un catión heterociclilo, se añade un ácido, preferiblemente un ácido con una pKa de 5 o menos a 25 °C medido en agua o un sistema acuoso de referencia después de la reacción para protonar los intermedios.

4. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde en los compuestos de fórmulas (I) y (III)

m es 1 o 2, preferiblemente 2 y

R^2 es arilo $\text{C}_6\text{-C}_{14}$ o heterociclilo o

es alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ o alqueno $\text{C}_2\text{-C}_{18}$

en el que los sustituyentes anteriormente mencionados alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ o alqueno $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ de R^2 son o ninguna, o una vez, dos veces o más de dos veces interrumpidos por grupos funcionales no sucesivos seleccionados del grupo que consiste en:



y que están o ninguna o, adicional o alternativamente, una vez, dos veces o más de dos veces sustituidos por sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en:

halógeno, ciano, arilo $\text{C}_6\text{-C}_{14}$; heterociclilo, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_8$, alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_8$, alquil($\text{C}_1\text{-C}_8$)-tio, alqueno $\text{C}_2\text{-C}_8$, arilalquilo($\text{C}_4\text{-C}_{15}$), $-\text{COOM}$, $\text{SO}_2\text{N}(\text{R}^3)_2$, $\text{N}(\text{R}^4)_2$, $\text{N}^+(\text{R}^4)_3\text{An}^-$, $-\text{CO}_2\text{N}(\text{R}^4)_2$,

en el que

R^4 se selecciona, de forma independiente, del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_8$, arilo $\text{C}_6\text{-C}_{14}$, arilalquilo($\text{C}_7\text{-C}_{15}$) y heterociclilo o $\text{N}(\text{R}^4)_2$ como un todo es un heterociclo que contiene N o $\text{N}^+(\text{R}^4)_2\text{An}^-$ y $\text{N}^+(\text{R}^4)_3\text{An}^-$ como un todo es o contiene un heterociclo catiónico que contiene N con un contraanión,

R^5 se selecciona, de forma independiente, del grupo que consiste en alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{18}$, arilo $\text{C}_6\text{-C}_{14}$, arilalquilo($\text{C}_7\text{-C}_{15}$) y heterociclilo o $\text{N}(\text{R}^5)_2$ como un todo es un heterociclo que contiene N o $\text{N}^+(\text{R}^5)_2\text{An}^-$ y $\text{N}^+(\text{R}^5)_3\text{An}^-$ como un todo es o contiene un heterociclo catiónico que contiene N con un contraanión,

M es hidrógeno, litio, sodio, potasio, medio equivalente de calcio, zinc o hierro(II), o un tercio de equivalente de aluminio(III) o es un ion amonio o un ion amonio orgánico primario, secundario, terciario o cuaternario, y

An^- es $1/p$ equivalentes de un anión con valencia p .

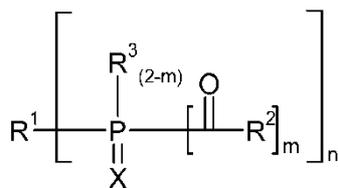
5. Un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, en donde

m es 2,

R^2 es arilo $\text{C}_6\text{-C}_{14}$, preferiblemente mesitilo o 2,6-dimetoxifenilo, más preferiblemente mesitilo.

6. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el procedimiento se lleva a cabo en agua.

7. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde los compuestos de fórmula (I) se hacen reaccionar con un agente oxidante o un agente sulfurizante para obtener compuestos de fórmula (V)



(V)

en donde

$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, n$ y m tienen el mismo significado descrito para la fórmula (I) en las reivindicaciones 1 a 6

X es oxígeno o azufre.

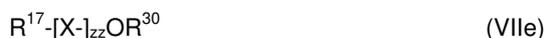
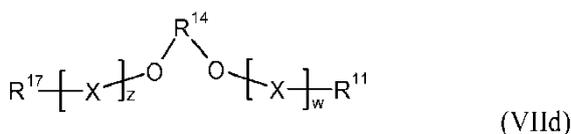
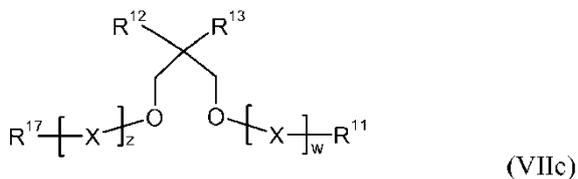
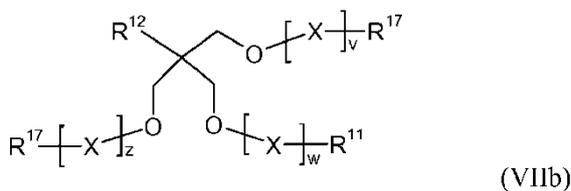
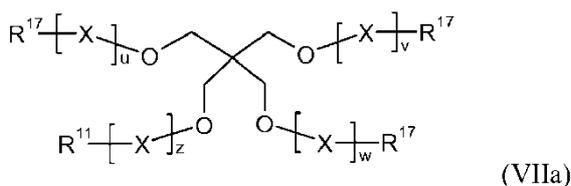
8. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde los compuestos de fórmula (III) se

hacen reaccionar con

los siguientes compuestos de fórmulas (IVa):

- ésteres alquilo C₁-C₁₈ de ácido acrílico o ácido metacrílico,
- sulfonas α-insaturadas
- lactonas α-insaturadas
- fosfonatos de alquilo C₁-C₈ α-insaturados
- ésteres alquilo C₁-C₈ de ácido crotonico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico y ácido cinámico
- anhídridos de ácido maleico y ácido itacónico

o los siguientes compuestos específicos de fórmula (IVe), es decir, los compuestos de fórmulas (VIIa) a (VIIe)



en donde

los sustituyentes R¹⁷ son cada uno de ellos, independientemente, preferiblemente seleccionados de forma idéntica del grupo que consiste en hidrógeno o C₍₁₎H₂=C₍₂₎HR¹⁵-(C=O)-, y

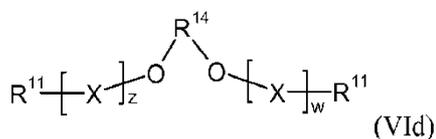
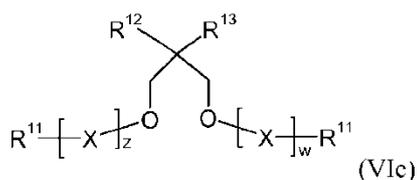
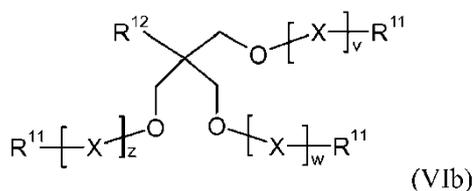
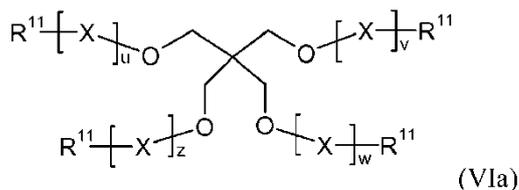
u, v, z, w, X, R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴ y R¹⁵ tienen el mismo significado definido en la reivindicación 1 para las fórmulas (VIa) a (VIe).

9. Compuestos descritos en la fórmula (I) de la reivindicación 1 en donde

R¹ es un sustituyente de fórmula (IIe)

m es 1 o 2, preferiblemente 2 y

R* es sustituyente de fórmula (VIa) o (VIb) o (VIc) o (VI d) o (VIe)



en donde en cada una de las fórmulas (VIa) a (VIe) n es 1

y en donde

10 n de los sustituyentes R^{11} son $-C_{(1)}H_2-C_{(2)}HR^{15}-(C=O)-$, en donde (1) indica la numeración del átomo de carbono en el que cada uno de los n átomos de carbono $C_{(1)}$ está enlazado al átomo de fósforo central representado en la fórmula (I) y R^{11} está enlazado a X en el carbono carbonilo y en donde R^{15} es hidrógeno o metilo

y el resto de los sustituyentes R^{11} , si los hay, son hidrógeno o $C_{(1)}H_2=C_{(2)}HR^{15}-(C=O)-$,

15 cada X se selecciona, de forma independiente, del grupo que consiste en

$-OCH_2-CH_2-$, $-OCH(CH_3)-CH_2-$, $-OCH_2-CH(CH_3)-$, $-OCH_2-C(CH_3)_2-$, $-O-C(CH_3)_2-CH_2-$, y

u, v, w y z se seleccionan, de forma independiente, de 0 o un número entero de 1 a 20, preferiblemente 0 o un número entero de 1 a 10, más preferiblemente cero o un número entero de 1 a 5.

zz se selecciona de un número entero de 1 a 100, preferiblemente un número entero de 2 a 100, más preferiblemente un número entero de 3 a 20.

20 R^{12} y R^{13} se seleccionan, de forma independiente, del grupo que consiste en hidrógeno o arilo C_6-C_{14} o alquilo C_1-C_{18}

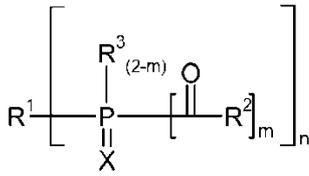
R^{14} es alcanodiilo (C_2-C_{18}) o X_2 en donde X_2 se selecciona, de forma independiente, del grupo que consiste en $-CHR^{16}-CH_2-(O-CHR^{16}-CH_2)_f-O-(CHR^{16}CH_2)-$, $-CH_2-CHR^{16}-(O-CH_2-CHR^{16}-)_f-O-(CHR^{16}CH_2)-$, siendo f 0 o un número entero de 1 a 20 y siendo R^{16} metilo o hidrógeno.

25 R^{30} se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno o arilo C_6-C_{14} o alquilo C_1-C_{18} , en el que hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, ter-butilo y fenilo son los preferidos, e hidrógeno, metilo y etilo son incluso más preferidos.

10. El siguiente compuesto según la reivindicación 9:

Bisacrilato-mono-[3-(bis(2,4,6-trimetilbenzoi)fosfin)propanoato] de trimetilpropano.

30 11. Compuestos de fórmula (V)



(V)

en donde

R^1 , R^2 , R^3 , n y m tienen el mismo significado descrito para la fórmula (I) de la reivindicación 9 y

X es oxígeno o azufre, preferiblemente oxígeno.

5 12. El siguiente compuesto según la reivindicación 11:

Bisacrilato-mono-[3-(bis(2,4,6-trimetilbenzoi)fosforil)propanoato] de trimetilolpropano.

13. Uso de Compuestos según las reivindicaciones 11 y 12 como fotoiniciadores.