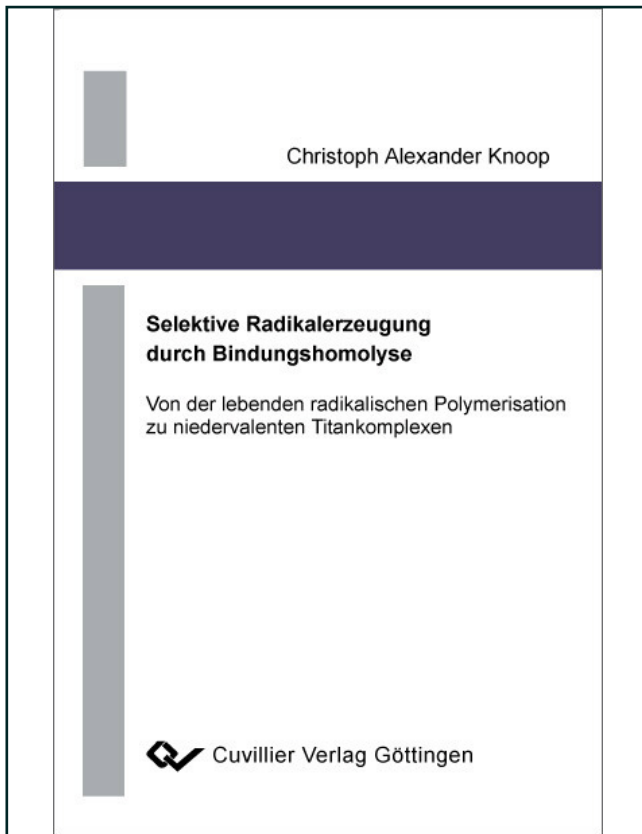




Christoph Knoop (Autor)

**Selektive Radikalerzeugung durch
Bindungshomolyse**

Von der lebenden radikalischen Polymerisation zu
niedervalenten Titankomplexen



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/1827>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,
Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>

Inhaltsverzeichnis

1	ZUSAMMENFASSUNG	1
2	SUMMARY	5
3	EINLEITUNG	7
3.1	Radikalische Polymerisation	8
3.2	Kontrollierte Radikalische Polymerisation	10
3.2.1	<i>Iniferter</i> -Konzept	12
3.2.2	Additions-Fragmentierungs-Kettentransfer-Konzept (<i>RAFT, MADIX</i>)	14
3.2.3	Atomtransfer-Polymerisation (<i>ATRP</i>)	17
3.2.4	Nitroxid-vermittelte Polymerisation (<i>NMP</i>)	20
4	AUFGABENSTELLUNG	31
5	SYNTHESE DER ALKOXYAMININITIATOREN	33
6	POLYMERISATIONSREAKTIONEN	39
6.1	Styrolpolymerisationen	39
6.2	Acrylatpolymerisationen	46
6.3	Herstellung von Copolymeren	49
7	KINETISCHE UNTERSUCHUNGEN	51
7.1	Bestimmung der Homolyserate	52
7.2	Zersetzung der Nitroxide	55
7.3	Thermische Stabilität der Alkoxyamine	57
7.4	Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante der Rekombination	59
8	SIMULATION DER POLYMERISATIONEN	61

9	SELEKTIVE RADIKALERZEUGUNG DURCH BINDUNGSHOMOLYSE	69
10	NIEDERVALENTES TITAN IN DER ORGANISCHEN SYNTHESE	75
10.1	Reduktive radikalische Öffnung von Epoxiden	78
10.2	Halogenabstraktion durch Titankomplexe	83
10.3	Erzeugung von Ketylradikalen zur Pinakolkupplung	85
11	ANWENDUNG DER REAGENZIEN IN DER PINAKOLKUPPLUNG	89
11.1	Synthese der Cyclohexadiene	90
11.2	Ergebnisse der Pinakolkupplungen	93
12	BERECHNUNG DER BINDUNGSENERGIEN	103
13	EXPERIMENTELLER TEIL	107
13.1	Allgemeine Abkürzungen	107
13.2	Geräte, Reagenzien, Lösungsmittel und Arbeitstechniken	108
13.3	Alkoxyaminsynthese	111
13.4	Polymerisationen	126
13.5	Synthese der Cyclohexadiene	127
13.6	Synthese der Titankomplexe	130
13.7	Pinakolkupplungen	132
13.8	Synthese des Zyklisierungsvorläufers	134
14	LITERATURVERZEICHNIS	135