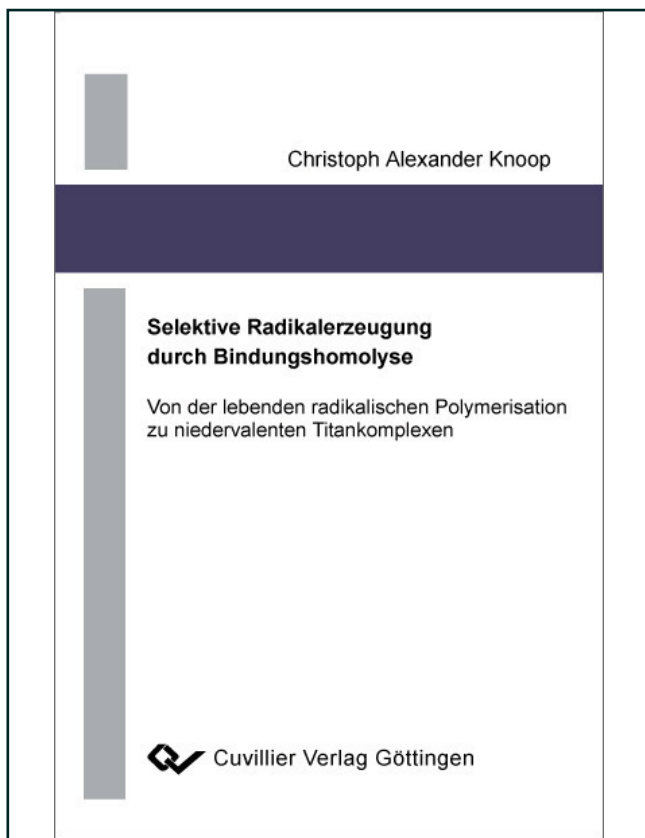




Christoph Knoop (Autor)

**Selektive Radikalerzeugung durch
Bindungshomolyse**

Von der lebenden radikalischen Polymerisation zu
niedervalenten Titankomplexen



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

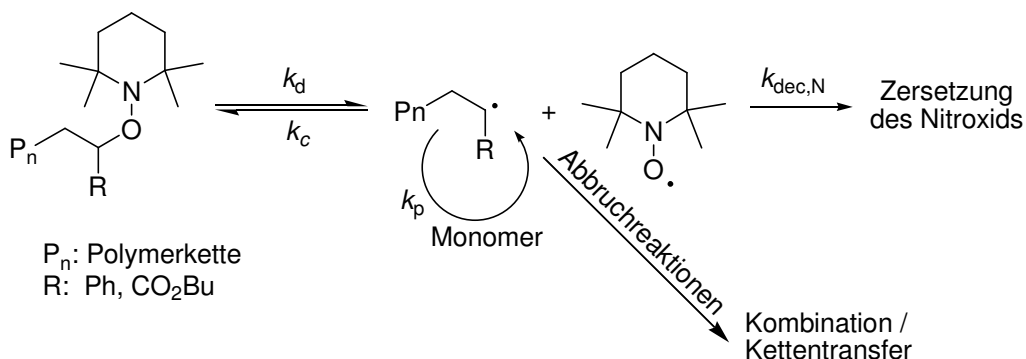
Copyright:

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

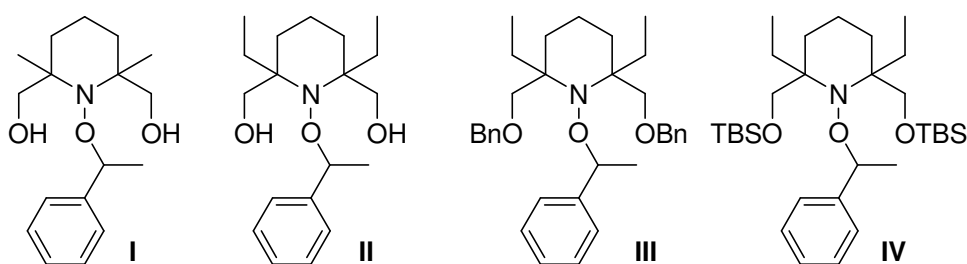
Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>

1 Zusammenfassung

Die vorliegende Doktorarbeit besteht aus zwei unabhängigen Projekten, die sich jeweils mit synthetischen Fragestellungen beschäftigen. Im ersten Teil findet sich die Synthese neuer, hoch effizienter Regulatoren für die kontrollierte radikalische Polymerisation. Die wichtigsten Teilreaktionen der Nitroxid-vermittelten Polymerisation sind nachstehend beschrieben.



Die Geschwindigkeitskonstante der Bindungshomolyse k_d , die Geschwindigkeitskonstante der Kombinationsreaktion k_c sowie die Zersetzung des Nitroxids $k_{dec,N}$ lassen sich direkt durch die Struktur der Nitroxide beeinflussen. Dabei wurden sowohl sterische als auch elektronische Einflüsse variiert und eine große Zahl neuer Nitroxide bzw. Alkoxyamine synthetisiert und in der Polymerisation eingesetzt.



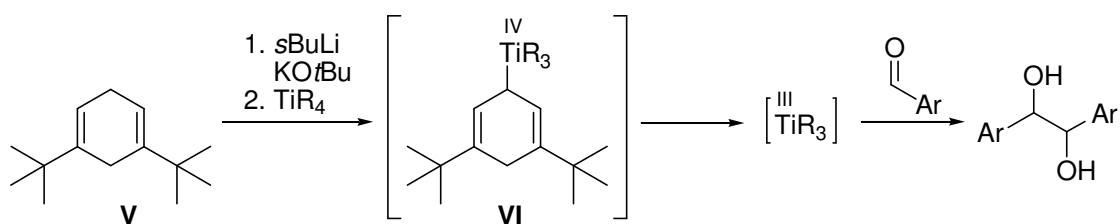
Im Rahmen dieser Arbeiten konnte durch kinetische Untersuchungen gezeigt werden, dass Wasserstoffbrückendonatoren, wie die Alkoholfunktionen der Dirole **I** und **II**, zwar zu einer Beschleunigung der Homolyserate führen, aber im Gegenzug die Stabilität der Nitroxide abnimmt (großes $k_{dec,N}$) und damit die Kontrolle über die Polymerisation vor allem bei langen Reaktionszeiten und niedrigen Regulatorkonzentrationen zu wünschen lässt. Die Veretherung der Dirole führt zu stabilen Nitroxiden, die im Polymerisationsverlauf keinen Verlust an Kontrolle erleiden, wobei der von den Schutzgruppen ausgehende sterische Druck den hier fehlenden beschleunigenden Einfluss der Wasserstoffbrücken kompensiert. Die

beiden Alkoxyamine **III** und **IV** gehören daher zu den effizientesten Regulatoren, die derzeit in der Literatur bekannt sind.

In umfangreichen spektroskopischen Untersuchungen konnten die oben genannten kinetischen Parameter für die Nitroxid-vermittelte radikalische Polymerisation von Styrol und *n*-Butylacrylat bestimmt werden. Deren Einfluss auf die Polymerisationsreaktionen wurde in einer späteren Arbeit in systematischen Untersuchungen auch mit Hilfe von Computersimulationen bestätigt. Im Rahmen dieser Simulationen konnte ein komplexes Modell auf diesen Fall angepasst werden, mit dem sich die Polymerisation vollständig beschreiben lässt. Alle experimentell erfassten Parameter konnten in der Simulation mit einer beeindruckenden Genauigkeit bestätigt werden.

In unserer Arbeitsgruppe konnte durch weitere Untersuchungen gezeigt werden, dass die Erhöhung des sterischen Drucks in den α -Positionen zur Nitroxid-Funktionalität einen wesentlichen Einfluss auf die Effizienz der Regulatoren hat.

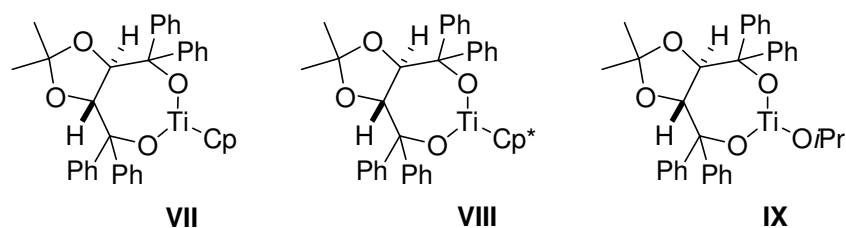
Im zweiten Themenabschnitt wurde nach einer Methode zur selektiven Erzeugung niedervalenter Titan Komplexe gesucht. Seit einiger Zeit werden in unserer Gruppe heteroatomzentrierte Radikale aus den entsprechenden Cyclohexadienylheteroatom-Verbindungen erzeugt. Vor allem bei der Erzeugung von Silylradikalen ist diese Methode sehr gut einsetzbar. Ziel dieses Projektes war die Übertragung dieses Konzeptes von Nichtmetallverbindungen auf Übergangsmetallkomplexe. Um die ionische Allylierungsreaktion solcher Cyclohexadienyl-Titan Verbindungen zu unterdrücken, wurden die γ -Positionen der Cyclohexadiene durch sterisch anspruchsvolle *tert*-Butylgruppen abgeschirmt (**V**).



In den beschriebenen Methoden zur Erzeugung von niedervalentem Titan werden in der Regel die Metallkomplexe in höheren Oxidationsstufen eingesetzt und durch Zugabe eines Co-Reduktionsmittels, meistens eines unedlen Metalls wie Zink oder Mangan, *in situ* reduziert. Dies ist in unserem Falle nicht notwendig. Wir haben erste Untersuchungen am Beispiel von Titan(III)-vermittelten Reaktionen, wie der Pinakolkupplung aromatischer Aldehyde zu 1,2-Diolen, durchgeführt. Ausgehend von **V** konnten durch etablierte Titan(IV)-Chemie verschiedene Cyclohexadienyl-Titan Verbindungen analog zu Komplex

VI dargestellt werden. Diese konnten erfolgreich als Quelle von Titan(III)–Komplexen eingesetzt werden.

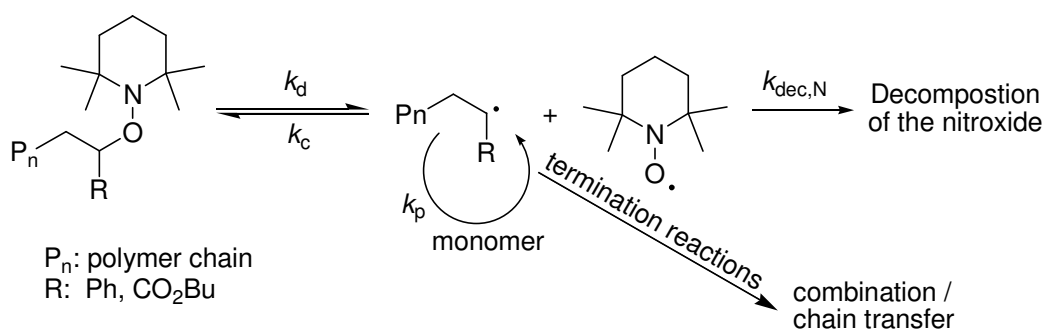
Dabei konnten wir zeigen, dass diese bisher nur zur Erzeugung von Nichtmetallradikalen angewendete Methode in der Tat auch für niedervalente Metallkomplexe einsetzbar ist. Nachfolgende reduktive Kupplungsreaktionen zu Pinakolderivaten lassen sich ohne den Zusatz eines Co–Reduktionsmittels durchführen. Darüber hinaus gelang auf diesem Wege die Synthese verschiedener neuer chiraler Titan(III)–TADDOL Komplexe (**VII–IX**). In der Pinakolkupplung wurden die besten Ergebnisse mit dem Komplex **VII** erzielt.



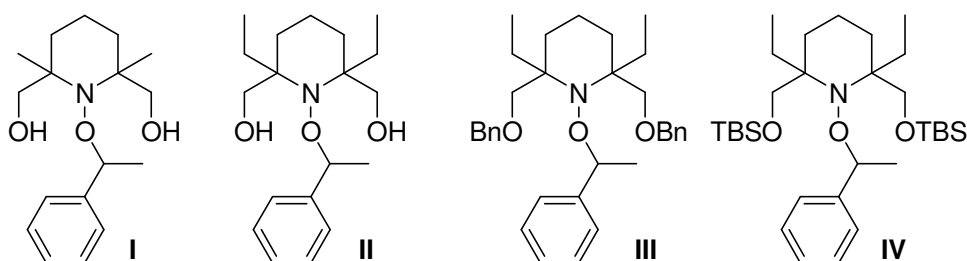
Anstrengungen, die Bindungshomolyse von **VI** und damit die Bildung des Titan(III)–Komplexes mittels UV–Vis Spektroskopie kinetisch zu erfassen, schlugen leider aufgrund messtechnischer Probleme fehl. Allerdings gelang es, die experimentellen Ergebnisse durch Berechnungen zur Bindungsenergie der Ti–C-Bindung der verschiedenen Cyclohexadienyl–Titan(IV)–Komplexe, die von der Arbeitsgruppe von *Prof. Grimme* durchgeführt wurden, zu untermauern. Die Berechnungen sind in guter Übereinstimmung mit unseren experimentellen Befunden und bestätigen unser generelles Konzept.

2 Summary

The first part of this thesis deals with the synthesis of new, highly efficient initiators/regulators for the controlled, or living, free radical polymerization. The most important reactions taking place during a Nitroxide-Mediated Polymerization (NMP) are summarized in the scheme below.



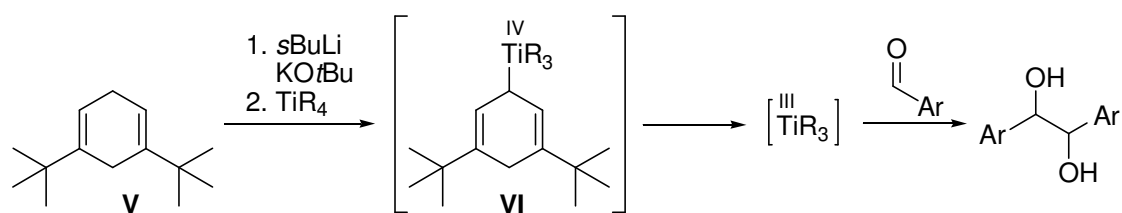
The homolysis rate constant (k_d), the rate constant for the combination of the nitroxide and the transient radical (k_c) and the rate constant for the decomposition of the nitroxide ($k_{dec,N}$) are directly related to the structure of the nitroxide. Steric effects as well as electronic interactions were varied and several new nitroxides and alkoxyamines were synthesized and tested in the controlled/living free radical polymerization.



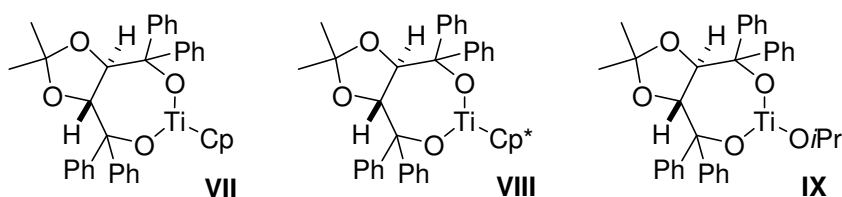
In this work, kinetic experiments were conducted to corroborate that intramolecular hydrogen-bonding leads to an acceleration of the homolysis rate (e.g. for diols **I** and **II**). However, this bonding also leads to a destabilization of these nitroxides (big $k_{dec,N}$), which eventually results in less controlled polymerizations, especially over longer reaction times. Importantly, the etherification of these alcohols provides stable nitroxides, whose corresponding alkoxyamines **III** and **IV** are among the most efficient regulators known in the literature. Using spectroscopic methods, we were able to determine the most important kinetic parameters for the NMP of styrene and *n*-butyl acrylate that are mediated by alkoxyamines **I-IV**. The impact of the structure and concentration of the alkoxyamines during the polymerization were systematically studied. Moreover, we were able to use

simulation to estimate kinetic parameters of our Nitroxide–Mediated Polymerizations. The results of these simulations were in excellent agreement with the experimental results.

In the second part of this thesis, we were looking for a new method for the selective generation of low–valent titanium complexes. We have previously shown that functionalized cyclohexadienes can be used for the generation of heteroatom–centered radicals. This method was successfully applied for the generation of silyl radicals and also for amidyl radicals. The goal of this project was the adoption of this general concept for the generation of low–valent transition metal complexes. To suppress a possible ionic reaction at the γ -position of the cyclohexadiene, these positions were blocked by sterically demanding *tert*-butyl groups (**V**). We have conducted initial experiments by using titanium(III)–complexes for the reductive dimerization of aromatic aldehydes into 1,2–diols. Starting from **V**, we were able to synthesize several complexes, such as **VI**, applying well established titanium(IV) chemistry. These complexes were successfully used as a source of titanium(III)–complexes.



The reductive dimerization of aldehydes to form pinacol derivatives is possible in the absence of a co–reductand by applying our method. Moreover, we were able to synthesize several new chiral titanium(III)–TADDOL complexes (**VII–IX**) that have not been accessible by known methods so far. The best results for the enantioselective pinacol coupling were obtained using complex **VII**.



Attempts to determine the rate constant for the Ti–C–bond homolysis which is the rate at which the titanium(III)–complexes are generated were not successful by UV–Vis spectroscopy. However, it was possible to underline the experimental results with theoretical calculations which were conducted by the group of *Prof. Grimme*. They were able to calculate the bond energy for the Ti–C–bond that is cleaved homolytically during the reaction. The results of these calculations are in good agreement with our experimental findings and thus further support our concept.

3 Einleitung

In den letzten beiden Jahrhunderten erlangten synthetische Kunststoffe eine immer noch steigende Bedeutung in unserem täglichen Leben. Während zunächst die Modifikation natürlicher Polymere wie z.B. Cellulose im Vordergrund stand, verlagerte sich die Entwicklung immer mehr hin zu künstlichen Produkten. Ein Beispiel ist die Entwicklung der Gummireifen für Kraftfahrzeuge, die auf *Goodyear* zurückgeht. Allerdings beruhten diese immer noch auf dem Naturprodukt Kautschuk. Der erste synthetische Kunststoff wurde Anfang des 20. Jahrhunderts von dem belgischen Chemiker *Baekeland* entwickelt und unter dem Namen *Bakelite* vermarktet.^[1] Dieses Produkt basiert auf einem Phenol-Formaldehyd Harz und fand breite Anwendung z.B. in der Produktion von elektrischen Geräten wie Telefonen.

Die chemische Struktur dieser Materialien war zu dieser Zeit aber noch immer unverstanden. Es wurde von einer Assoziation kleiner durch „Partialkräfte“ zusammengehaltener organischer Moleküle ausgegangen, die man als „physikalische Moleküle“ bezeichnete. Erst durch Arbeiten von *Staudinger*, für die er 1953 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet wurde, konnte der molekulare Aufbau durch kovalente Bindungen aufgeklärt werden. Durch seine Untersuchungen konnten auch die Eigenschaften von Polymeren durch intermolekulare Wechselwirkungen zwischen Molekülen mit einem hohen Molekulargewicht erklärt werden.^[2] In diesem Zusammenhang führte er den Begriff Makromolekül ein.^[3] Weitere wichtige Entwicklungen auf dem Gebiet der Makromoleküle waren die Erforschung von koordinierenden Polymerisationskatalysatoren durch *Ziegler*^[4] und *Natta*,^[5] die für ihre Untersuchungen 1963 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet wurden, sowie die Arbeiten von *Flory* über die physikalischen Eigenschaften von Makromolekülen, für die er 1974 den Nobelpreis erhielt.^[6]

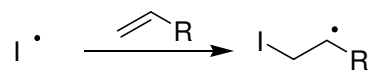
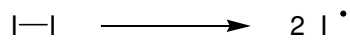
Inzwischen haben Polymere sowohl in unserem täglichen Leben als auch als Produkt im Portfolio der chemischen Industrie einen großen Stellenwert erlangt. Mit einem Produktionswert von 23.1 Mrd. € (entspricht 20.4 %) stellen Polymere nach Fein- und Spezialchemikalien den zweitgrößten Bereich dar (Stand 2005).^[7] In den letzten Jahren ist dabei ein starker Anstieg zu verzeichnen. Dies und der sich stetig erweiternde Anwendungsbereich stellen immer neue Herausforderungen an die chemische Forschung in diesem Segment.

3.1 RADIKALISCHE POLYMERISATION

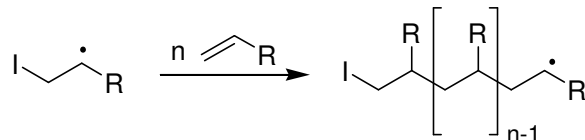
Eine besondere Rolle bei der Herstellung von Polymeren spielt die radikalische Polymerisation von Olefinen, da diese Technik industriell eine weite Verbreitung gefunden hat. So werden nahezu 50 % der großtechnisch dargestellten Polymere auf diesem Wege hergestellt. Die größten Vorteile sind die geringen Anforderungen an Reinheit und Trockenheit der Monomere und Lösungsmittel, was den apparativen Aufwand deutlich reduziert. Darüber hinaus ist es möglich, die Polymerisation in einer wässrigen Matrix als Suspensions- oder Emulsionspolymerisation durchzuführen, was die Abführung der Reaktionswärme sehr erleichtert. Das Problem der starken Exothermie der radikalischen Polymerisation, die die Reaktion im industriellen Maßstab nur schwer kontrollierbar macht, ist damit lösbar.

Ein Nachteil ist allerdings die große Uneinheitlichkeit (Polydispersität) des so erhaltenen Polymers. Die Ursache hierfür lässt sich bei der Betrachtung des Reaktionsmechanismus erkennen (Schema 1).^[8]

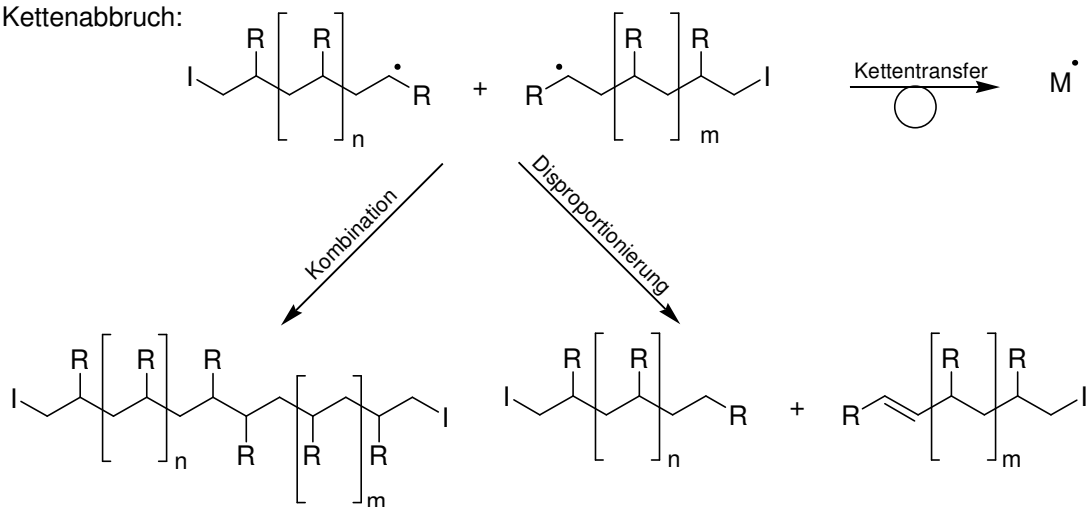
Kettenstart:



Kettenwachstum:



Kettenabbruch:



Schema 1: Mechanismus der radikalischen Polymerisation.

Die Initiierung erfolgt durch einen Initiator (I-I), der entweder thermisch oder durch Redoxprozesse zu den Initiatorradikalen (I^\bullet) zerfällt. Hier eignen sich z.B. Azobisisobutyronitril (AIBN) oder *Dibenzoylperoxid* (DBPO) für die thermische oder photochemische Initiierung oder Fe^{2+}/H_2O_2 zur Redoxinitiierung. Diese addieren an das Monomer und tragen damit die Kette. Im Folgenden können mehrere Nebenreaktionen auftreten. Zum einen kann das Radikal von der wachsenden Kette durch H-Abstraktion auf ein Monomer oder ein Lösungsmittelmolekül übertragen werden. Damit kann zwar eine neue Kette gestartet werden, die andere Kette ist aber inaktiv. Außerdem kommt es zu Kettenabbruchreaktionen, wie der Kombination zweier wachsender Ketten, die zur Erhöhung des Molekulargewichts führt, sowie zur Disproportionierung, die zur Erniedrigung des durchschnittlichen Molekulargewichts führt. Beide Abbruchreaktionen tragen also zu einer Verbreiterung der Molekulargewichtsverteilung (MWD)¹ bei und führen damit zu einer geringen Kontrolle über das Molekulargewicht des Polymers. Besonderes Augenmerk ist auf die Kombination zweier Radikale zu richten, da diese Reaktion nahezu diffusionskontrolliert verläuft ($k \approx 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Aufgrund der Tatsache, dass die Radikalkonzentration in die Reaktionsgeschwindigkeit der Kombination im Quadrat eingeht, spielt diese Nebenreaktion bei hohen Konzentrationen an Radikalen eine entscheidende Rolle.

Eine wichtige Voraussetzung für eine kontrollierte radikalische Polymerisation ist daher, die Konzentration an freien Radikalen im Verlauf der Reaktion so niedrig wie möglich zu halten. Dadurch werden Terminierungsreaktionen zwischen zwei Radikalen weitestgehend unterdrückt. Hierzu wurden im Verlauf der letzten 25 Jahre einige viel versprechende Ansätze vorgeschlagen, die inzwischen eine weite Verbreitung in der universitären und industriellen Forschung gefunden haben. Im Folgenden sollen die Entwicklung der kontrollierten oder lebenden radikalischen Polymerisation sowie die wichtigsten Konzepte zur Durchführung dieser Reaktion vorgestellt und erläutert werden.

¹ Unter der MWD versteht man den Quotienten aus dem Gewichtsmittel M_w und dem Zahlenmittel M_n des Molekulargewichtes. Aus theoretischen Überlegungen ergibt sich für die freie radikalische Polymerisation eine untere Grenze für die MWD von 1.5.^[9] Dieser Wert wird allerdings praktisch nie erreicht, da immer beide Abbruchreaktionen nebeneinander auftreten und diese wie oben erwähnt gegenläufige Effekte haben. Die MWD wird häufig durch den *Polydispersitätsindex* (PDI) angegeben. Dieser Begriff ist gleichbedeutend und wird ebenso definiert.