



Christian Georg Wetter (Autor)
**Der Persistent Radical Effect in der organischen
Synthese und in der Polymerchemie**

Christian Georg Wetter

Der "Persistent Radical Effect"
in der organischen Synthese und in der
Polymerchemie



Cuvillier Verlag Göttingen

<https://cuvillier.de/de/shop/publications/3045>

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	4
3	Einleitung	7
3.1	Zinnfreie Radikalchemie.....	8
3.1.1	Reaktionen mit Zinn in katalytischen Mengen, spezielle Aufarbeitungsmethoden und modifizierte Zinnhydride.....	8
3.1.2	Alternative Reduktionsmittel.....	9
3.2	Der „Persistent Radical Effect“.....	11
3.2.1	Frühe Beispiele.....	12
3.2.2	Übergangsmetallvermittelte Prozesse.....	16
3.2.3	Metallfreie Reaktionen.....	21
3.2.4	Umweltfreundliche Isomerisierungen von Alkoxyaminen.....	25
4	Aufgabenstellung	33
5	Neue sterisch anspruchsvolle Nitroxide	35
5.1	Herstellung der Nitroxide.....	36
5.2	Synthese der entsprechenden Alkoxyamine.....	46
5.3	Untersuchungen in 5- <i>exo</i> -Cyclisierungen.....	48
5.4	Kinetische Untersuchungen.....	50
6	Intermolekulare Additionen	56
6.1	Synthese der Alkoxyamine.....	57
6.2	Additionsreaktionen.....	62
6.3	Kaskadenreaktionen.....	66
6.3.1	Additions-/Eliminierungsreaktionen.....	66
6.3.2	Additions-/Cyclisierungsreaktionen.....	68
6.4	<i>N-O</i> -Bindungsspaltung.....	69
7	Mikrowellenvermittelte Reaktionen	71
7.1	Einleitung.....	71
7.2	Additionsreaktionen: Mikrowellenvermitteltes und konventionelles Erhitzen im Vergleich.....	75
7.3	Schwierige Cyclisierungen.....	78
8	Nitroxidvermittelte lebende radikalische Polymerisation	81

8.1	Einleitung	81
8.1.1	Das Iniferter-Konzept.....	81
8.1.2	Reversible Additions-/Fragmentierungspolymerisation	83
8.1.3	Radikalische Atomtransfer-Polymerisation	84
8.1.4	Nitroxidvermittelte freie radikalische Polymerisation	85
8.2	Synthese der Regulatoren.....	87
8.3	Polymerisationsexperimente	89
8.3.1	Vergleich der verschiedenen Regulatoren in der Styrolpolymerisation..	90
8.3.2	Acrylatpolymerisation.....	94
8.3.3	Aufbau von Diblock- und Triblockcopolymeren.....	95
8.4	C-O-Bindungshomolyse und thermische Stabilität von Alkoxyaminen.....	100
9	Ausblick.....	103
10	Experimenteller Teil	105
10.1	Abkürzungen	105
10.2	Geräte, Reagenzien, Lösungsmittel	106
10.3	Neue sterisch anspruchsvolle Nitroxide.....	108
10.3.1	Herstellung der Nitroxide.....	108
10.3.2	Synthese der entsprechenden Alkoxyamine.....	114
10.3.3	Isomerisierungsreaktionen	117
10.4	Intermolekulare Additionen	119
10.4.1	Synthese der Alkoxyamine.....	119
10.4.2	Additionsreaktionen	121
10.4.3	Additions-/Eliminierungsreaktionen	130
10.4.4	N-O-Bindungsspaltungen.....	132
10.5	Mikrowellenvermittelte Radikalreaktionen	133
10.5.1	Additionsreaktionen	133
10.5.2	Schwierige Cyclisierungen.....	135
10.6	Nitroxidvermittelte lebende freie radikalische Polymerisation	140
10.6.1	Synthese der Regulatoren.....	140
10.6.2	Durchführung der Polymerisationsexperimente.....	145
11	Literaturverzeichnis.....	146