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-*exo*-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 *N*-*O*-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