

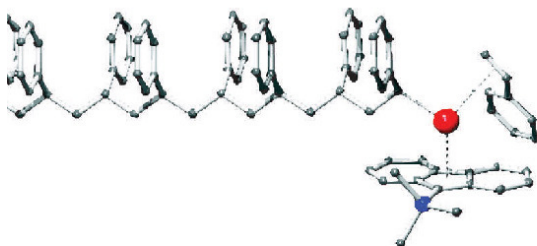


Florian Feil (Autor)

Stereoselektive anionische Polymerisation von Styrol mit heteroleptischen Erdalkaliinitiatoren

Stereoselektive anionische Polymerisation
von Styrol mit heteroleptischen
Erdalkaliinitiatoren

Florian Feil



Cuvillier Verlag Göttingen

<https://cuvillier.de/de/shop/publications/3405>

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	Einleitung und Aufgabenstellung.....	1
1.1	Einleitung	1
1.2	Aufgabenstellung und Vorgehensweise	4
2	Homoleptische Erdalkalikomplexe	6
2.1	Syntheserouten zu homoleptischen Erdalkalikomplexen.....	6
2.2	Erdalkalihalogenide.....	7
2.3	Polymerisationsaktive homoleptische Erdalkalikomplexe und Alkalikomplexe.....	8
2.4	Passive homoleptische Erdalkalikomplexe und Alkalikomplexe	17
3	Heteroleptische Erdalkalikomplexe	44
3.1	Eigenschaften von polymerisationsaktiven heteroleptischen Erdalkalikomplexe	44
3.2	Syntheserouten zu heteroleptischen Erdalkalikomplexen.....	45
3.3	Umsetzung von reaktiven homoleptischen Calciumkomplexen mit C-H-aciden Organylen	46
3.4	Umsetzung von (DMAT) ₂ Sr·(THF) ₂ mit C-H-aciden Organylen.....	48
3.5	Umsetzung von aktiven mit passiven Calciumkomplexen	49
3.6	Umsetzung von aktiven mit passiven Strontiumkomplexen.....	49
3.7	Heteroleptische Calciumkomplexe	50
3.8	Heteroleptische Strontiumkomplexe.....	58
3.9	Diskussion	61
4	Polymerisationen mit homoleptischen Calciuminitiatoren in Lösung.....	63
4.1	Polymerisationsaktive homoleptische Calciumverbindungen	63
4.2	Standardpolymerisationsbedingungen	63
4.3	Polymerisationen von Styrol mit (DMAT) ₂ Ca·(THF) ₂	64
4.4	Polymerisationen von Styrol mit (Ph(TMS) ₂ C) ₂ Ca·(THF) ₂	78
4.5	Polymerisationen von Styrol mit (DMAM) ₂ Ca·(THF) ₂	79
4.6	Polymerisationen von Styrol mit (<i>p</i> - <i>tert</i> -Bu-Bn) ₂ Ca·(THF) ₄	84
4.7	Diskussion	85
5	Polymerisationen mit heteroleptischen Calciuminitiatoren in Lösung	86
5.1	Mögliche Auswirkungen des passiven Liganden auf die Stereoselektivität	86
5.2	Durchführung der Polymerisationen mit heteroleptischen Calciuminitiatoren.....	88
5.3	Polymerisationen von Styrol mit heteroleptischen Amid- und Alkoxid-Komplexen ...	88
5.4	Polymerisationen von Styrol mit heteroleptischen Cp-Komplexen.....	91
5.5	Polymerisationen von Styrol mit einem heteroleptischen (9-Neopentyl-fluorenyl)- Komplex	94
5.6	Polymerisationen von Styrol mit heteroleptischen 9-TMS-FI-Komplexen	95
5.7	Diskussion	97
6	Untersuchung der Polymerisationsbedingungen	99
6.1	Mögliche Auswirkungen der Polymerisationsbedingungen	99
6.2	Zweistufige Polymerisation von Styrol mit (DMAT)(9-TMS-FI)Ca·(THF)	99
6.3	NMR-spektroskopische Untersuchung der Polymerisation von Styrol mit (DMAT)(9-TMS-FI)Ca·(THF).....	100
6.4	NMR-spektroskopische Untersuchung der Polymerisation von Styrol mit [(DMA)(9-TMS-FI)Ca] ₂	101
6.5	Zeitabhängige Polymerisation von Styrol mit (DMAT)(9-TMS-FI)Ca·(THF).....	102

6.6	Temperaturabhängigkeit der Polymereigenschaften.....	103
6.7	Polymerisation von Styrol mit (DMAT)(9-TMS-Fl)Ca·(THF) in Benzol	105
6.8	Abhängigkeit der Polymereigenschaften von der Styrolkonzentration (0.1 bis 1 M).....	105
6.9	Abhängigkeit der Polymereigenschaften von der Styrolkonzentration (2.5 bis 10 M).....	107
6.10	Temperaturabhängigkeit der Polymereigenschaften bei Massepolymerisationen	109
6.11	Massepolymerisationen von Styrol mit (DMAT)(9-TMS-Fl)Ca·(THF) und (DMAT)(9-TMS-Fl)Ca	112
6.12	Massepolymerisation von Styrol mit (DMAM)(9-TMS-Fl)Ca·(THF)	115
6.13	Abhängigkeit der Polymereigenschaften von der Initiatorkonzentration in Masse	115
6.14	Massepolymerisationen von Styrol mit [(DMA)(9-TMS-Fl)Ca] ₂ mit 4 bis 32 Äquivalenten THF	116
6.15	Polymerfraktionierung	118
6.16	Zuordnung der Pentaden, Hexaden und Heptaden.....	119
6.17	Triaden-Test	125
6.18	Diskussion	126
7	Massepolymerisationen mit verschiedenen Calciuminitiatoren.....	128
7.1	Vorgehen und Wahl der Liganden	128
7.2	Massepolymerisationen von Styrol mit (DMAT) ₂ Ca·(THF) ₂	128
7.3	Massepolymerisationen mit verschiedenen heteroleptischen Calciuminitiatoren	130
7.4	Massepolymerisation von Styrol mit ACp ⁻ als passivem Liganden	133
7.5	Massepolymerisationen mit sterisch anspruchsvollen 9-Fluorenylderivaten als passiven Liganden	134
7.6	Polymerisationen mit asymmetrischen passiven Liganden.....	136
7.7	Diskussion	140
8	Styrol/Isopren-Copolymerisationen mit Calciuminitiatoren.....	141
8.1	Allgemeines zu anionischen Copolymerisationen	141
8.2	Homopolymerisationen von Isopren	141
8.3	Polymerisation von Styrol mit (DMAT) ₂ Ca·(THF) ₂ nach Start mit Isopren	144
8.4	Statistische Copolymerisation von Isopren und Styrol mit (DMAT) ₂ Ca·(THF) ₂	144
8.5	Blockcopolymerisationen von Isopren und Styrol mit [(DMA)(9-TMS-Fl)Ca] ₂	145
8.6	Diskussion	147
9	Polymerisationen mit Strontiuminitiatoren	148
9.1	Mögliche Eigenschaften von Strontiuminitiatoren	148
9.2	Polymerisationen von Styrol mit (DMAT) ₂ Sr·(THF) ₂	148
9.3	Polymerisationen von Styrol mit heteroleptischen Strontiuminitiatoren	152
9.4	Polymerisationen von Styrol mit Mischungen aus (DMAT) ₂ Sr·(THF) ₂ und (DMAT) ₂ Ca·(THF) ₂	157
9.5	Diskussion	158
10	Zusammenfassung	159
10.1	Synthese von homoleptischen Erdalkalikomplexen.....	159
10.2	Synthese von heteroleptischen Erdalkalikomplexen.....	160
10.3	Polymerisationen	161

11	Experimenteller Teil	164
11.1	Allgemeines.....	164
11.2	Präparative Vorschriften	166
11.3	NMR-Experimente.....	181
11.4	Polymerisationen.....	199
Anhang A: Berechnung der Geschwindigkeitskonstante der Kettenwachstumsreaktion		233
Anhang B: Kristallstrukturdaten		235
Anhang C: ¹H-NMR-Spektren einiger Verbindungen		251
Literaturverzeichnis		259
Faltblatt: Abkürzungen und Strukturformeln einiger Liganden		