

BestMasters

Friederike Adams

Gruppentransfer- polymerisation von Michael-Monomeren

Untersuchung von C_1 -symmetrischen
Komplexen



Springer Spektrum

BestMasters

Mit „BestMasters“ zeichnet Springer die besten Masterarbeiten aus, die an renommierten Hochschulen in Deutschland, Österreich und der Schweiz entstanden sind. Die mit Höchstnote ausgezeichneten Arbeiten wurden durch Gutachter zur Veröffentlichung empfohlen und behandeln aktuelle Themen aus unterschiedlichen Fachgebieten der Naturwissenschaften, Psychologie, Technik und Wirtschaftswissenschaften.

Die Reihe wendet sich an Praktiker und Wissenschaftler gleichermaßen und soll insbesondere auch Nachwuchswissenschaftlern Orientierung geben.

Friederike Adams

Gruppentransfer- polymerisation von Michael-Monomeren

Untersuchung von C₁-symmetrischen
Komplexen

 Springer Spektrum

Friederike Adams
München, Deutschland

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom 01.01.2015 bis zum 30.06.2015 am WACKER-Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie der Fakultät für Chemie an der Technischen Universität München unter der Betreuung von Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Bernhard Rieger angefertigt.

BestMasters
ISBN 978-3-658-13573-7 ISBN 978-3-658-13574-4 (eBook)
DOI 10.1007/978-3-658-13574-4

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Springer Spektrum
© Springer Fachmedien Wiesbaden 2016

Das Werk einschließlich aller seiner Teile ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung, die nicht ausdrücklich vom Urheberrechtsgesetz zugelassen ist, bedarf der vorherigen Zustimmung des Verlags. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Bearbeitungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronischen Systemen.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Der Verlag, die Autoren und die Herausgeber gehen davon aus, dass die Angaben und Informationen in diesem Werk zum Zeitpunkt der Veröffentlichung vollständig und korrekt sind. Weder der Verlag noch die Autoren oder die Herausgeber übernehmen, ausdrücklich oder implizit, Gewähr für den Inhalt des Werkes, etwaige Fehler oder Äußerungen.

Gedruckt auf säurefreiem und chlorfrei gebleichtem Papier

Springer Spektrum ist Teil von Springer Nature
Die eingetragene Gesellschaft ist Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH

Danksagung

An erster Stelle gilt mein spezieller Dank Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. Bernhard Rieger für die Möglichkeit, meine Masterarbeit an seinem Lehrstuhl anfertigen zu dürfen.

Zusätzlich danke ich ganz besonders Peter Altenbuchner und Alexander Kronast für die exzellente Betreuung meiner Arbeit, die sie immer mit viel Engagement und Spaß betreut haben. Nicht nur durch ihre fachliche Kompetenz und den Ehrgeiz, mit dem sie meine Arbeit vorangetrieben haben, sondern auch durch die Offenheit für alle Fragen und Anliegen tragen beide zu einem großen Teil zum Erfolg meiner Arbeit bei.

Des Weiteren gilt mein Dank Dr. Carsten Troll, Dr. Alexander Pöthig und Ulrike Ammari für die ausgezeichnete Organisation meiner Arbeit und die Durchführung wichtiger Messungen, was mir die Erstellung meiner Arbeit erheblich erleichtert hat. Benedikt Soller, Patrick Werz, Tobias Helbich, Maximilian Knaus und allen weiteren Doktoranden und Masteranden am Lehrstuhl danke ich ebenfalls, da alle jederzeit hilfsbereit waren und für eine positive Atmosphäre gesorgt haben, denn schlechte Laune kommt an diesem Lehrstuhl nie auf.

Außerdem möchte ich mich ganz herzlich bei Qian Sun, Simon Kaiser und Christina Schwarzenböck für die schöne gemeinsame Zeit im Labor bedanken, da sie sowohl in den Pausen als auch nach einem anstrengenden Tag - und auch an Laborwochenenden - immer für gute Stimmung gesorgt haben.

Einen nicht unwesentlichen Anteil am Erfolg meiner Arbeit tragen meine Eltern, da ich ohne die Unterstützung während der Masterarbeit und des gesamten Studiums wohl niemals die Möglichkeit gehabt hätte, in München studieren und mein Studium mit dieser Masterarbeit abschließen zu können. Zuletzt möchte ich all denen danken, die mich in jeglicher Art und Weise unterstützt haben und die trotzdem meine schlechte Laune während dieser Zeit immer ertragen mussten. Ihr seid die Besten!

Friederike Adams

Abstract

The rare earth metal-mediated group-transfer-polymerization with 2-aminoalkoxy-bis(phenolate)yttrium trimethylsilylmethyl complexes is one of the first examples of REM-GTP with non-metallocene systems. These catalysts showed moderate to high activities in group transfer polymerizations of polar monomers, but without inducing tacticity. Similar complexes with steric alterations were synthesized to evaluate the possibility of stereospecific polymerization of 2-vinylpyridine, diethylvinylphosphate and *N,N*-dimethylacrylamide. Also the change of the metal center from yttrium to lutetium was investigated with regard to the influence of the metal radius on the activity and initiator efficiency. Mechanistic studies in the polymerization of 2-vinylpyridine revealed that all tested catalyst systems follow a living type group-transfer-polymerization allowing precise molecular-weight control with very narrow molecular-weight distributions. The asymmetric catalyst $[(\text{ONOO})^{\text{tBu,tBu,CPh}_3}\text{Y}(\text{CH}_2\text{TMS})(\text{THF})]$ is able to produce isotactic-enriched P2VP with narrow molecular-weight distributions at ambient conditions. NMR-statistical investigations pointed out an enantiomorphic site control-propagation mechanism for the stereospecific polymerization of 2-vinylpyridine. C(sp³)-H bond activation with 2,4,6-collidine and 2,3,5,6-tetramethylpyrazine is utilized with symmetric and asymmetric catalysts to enhance activity and initiator efficiencies.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung.....	V
Abstract.....	VII
Schemenverzeichnis.....	XI
Abbildungsverzeichnis.....	XIII
Tabellenverzeichnis.....	XIX
Abkürzungsverzeichnis.....	XXI
1 Einleitung.....	1
2 Theoretischer Teil.....	3
2.1 Gruppentransferpolymerisation.....	3
2.1.1 Biscyclopentadienyl-artige Komplexe.....	3
2.1.2 Nicht-Metalocen Katalysatoren.....	7
2.2 Radikalische und anionische Polymerisation von 2-Vinylpyridin.....	12
2.3 C-H-Bindungsaktivierung über σ -Bindungsmetathese.....	13
2.4 Taktizitätsbestimmung und Mechanismusaufklärung.....	20
3 Zielsetzung.....	27
4 Ergebnisse und Diskussion.....	31
4.1 Synthese der Katalysatorstrukturen.....	31
4.1.1 Ligandensynthese.....	31
4.1.2 Komplexsynthese.....	35
4.2 Lanthanoid-medierte σ -Bindungsmetathese.....	38
4.3 Seltenerdmetall-katalysierte Gruppentransferpolymerisation.....	56

4.3.1	Kinetische Studien und Aktivitätsvergleiche.....	56
4.3.2	Taktizitätsbestimmung.....	70
4.3.3	Thermische Untersuchung der erhaltenen Polymere.....	86
5	Zusammenfassung und Ausblick.....	89
6	Experimenteller Teil.....	101
6.1	Allgemeine Arbeitsvorschriften.....	101
6.2	Synthese des symmetrischen protonierten Liganden $H_2(ONOO)^{tBu}$	106
6.3	Synthese der unsymmetrischen Liganden.....	107
6.3.1	Vorstufen.....	107
6.3.2	Allgemeine Synthesevorschrift der Liganden $H_2(ONOO)^R$	111
6.4	Komplexsynthese.....	115
6.4.1	Allgemeine Synthesevorschrift für die Precursorherstellung.....	116
6.4.2	Allgemeine Synthesevorschrift zur Katalysatorherstellung.....	117
6.5	C-H-Bindungsaktivierung von Heteroaromaten.....	122
6.6	Kristallographische Daten.....	127
6.6.1	$(ONOO)^{tBu}Y((4,6\text{-dimethylpyridin-2-yl)methyl})(THF)$ (40).....	127
6.6.2	$[(ONOO)^{tBu}Y(THF)]_2((\text{dimethylpyrazin-diy})\text{dimethyl})$ (41).....	129
	Literaturverzeichnis.....	131

Schemenverzeichnis

Schema 1:	Organolanthanoid-induzierte Polymerisation von Methylmethacrylat.....	4
Schema 2:	Polymerisation von Diethylvinylphosphonat (DEVP)	6
Schema 3:	Neue Yttrium-Komplexe.....	9
Schema 4:	2-Aminoalkoxybis(phenolat)-Yttrium-Komplexe	10
Schema 5:	Angenommener Mechanismus der GTP von 2VP.....	11
Schema 6:	H-H- (a), C-H (b) und C-C (c)-Aktivierungen durch d ⁰ -Übergangsmetallkomplexe über σ -Bindungsmetathese.....	15
Schema 7:	Intermolekulare C-H-Aktivierung von Methan, über Isotopenmarkierung nachgewiesen.....	15
Schema 8:	Synthese des dimeren Bis(<i>N,N'</i> -bis-(trimethylsilyl)benzamidinato) yttrium-Ethynyl-Komplexes	16
Schema 9:	Synthese von Bis(alkoxysilylamido)yttrium-pyridyl- und picolyl-Komplexen.....	17
Schema 10:	Endfunktionalisierte Polymerisation von 2VP mit C-H-bindungsaktivierten Yttrium-Komplexen.....	17
Schema 11:	Synthese von Cp ₂ Y(CH ₂ (C ₅ H ₂ Me ₂ N)) über σ -Bindungsmetathese mit 2,4,6-Trimethylpyridin und Seltenerd-Metallocenen.	19
Schema 12:	<i>Mannich</i> -Reaktion zur Synthese des symmetrischen Liganden	31
Schema 13:	Allgemeine Synthese eines unsymmetrisch substituierten Liganden durch nukleophile Substitution.	32
Schema 14:	Syntheseroute für die Darstellung von 27.....	33
Schema 15:	Synthese der Komplexe (ONOO) ^R Ln(CH ₂ TMS)(THF)	36
Schema 16:	Synthese der dimeren Struktur [(ONOO) ^{Me, CMe₂Ph} Y(CH ₂ TMS)] ₂	37
Schema 17:	Synthese der Metallprecursor 33 und 34 über zweistufige Synthese ausgehend vom Lanthanoid(III)chlorid.....	37
Schema 18:	Synthese von LiCH ₂ TMS durch Halogen-Metall-Austausch	38

Schema 19: Synthese von Komplex 40 und 41 durch C-H-Bindungsaktivierung von Pyridinderivaten mit Komplex 7.....	39
Schema 20: Synthese von Komplex 42 und 43 durch C-H-Bindungsaktivierung von Pyridinderivaten über σ -Bindungsmetathese von Komplex 35.....	52

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Angenommener Mechanismus und 8-gliedriger zyklischer Übergangszustand der Polymerisation von MMA	5
Abbildung 2: MMA und neuartige Monomere für die GTP.....	7
Abbildung 3: Organokatalytische Gruppentransferpolymerisation.....	8
Abbildung 4: En-diamido-Yttrium-Komplex 6 für die Polymerisierung von 2VP nach <i>Mashima et al.</i>	9
Abbildung 5: Blockcopolymere aus 2VP (1. Block) und IPOx, DEVP und DMAA (2. Block).....	12
Abbildung 6: Zwei <i>in situ</i> gebildete C-H-aktivierte Yttrium-Komplexe 16 und 17 mit Pyridinderivaten als Initiatoren nach <i>Mashima et al.</i>	18
Abbildung 7: Vergleich der Initiation von <i>Michael</i> -Monomeren <i>via</i> 6-Elektronen- und 8-Elektronen-Prozess.....	19
Abbildung 8: Mögliche Stereokonfigurationen in <i>meso</i> - und <i>racemischen</i> Verknüpfungen.....	21
Abbildung 9: Auswirkungen eines Stereofehlers auf die Polymersequenz bei isotaktischer Kettenend- und Komplexkontrolle und die daraus resultierende Auswirkungen auf die Triaden- und Pentaden-Verhältnisse im NMR-Spektrum.....	23
Abbildung 10: Aromatische quartäre ¹³ C-NMR-Resonanz eines isotaktischen-syndiotaktischen Stereoblock-P2VP	25
Abbildung 11: Carbonyl- ¹³ C-NMR-Resonanz von Poly(<i>N,N</i> -dimethylacrylamid) in CDCl ₃	26
Abbildung 12: 2-Aminoalkoxybis(phenolat)-Yttrium-Katalysatoren der allgemeinen Form (ONOO) ^{R1,R2,R3,R4} Y(CH ₂ TMS)(THF) mit unsymmetrisch substituierten Liganden.	27
Abbildung 13: 2-Aminoalkoxybis(phenolat)-Lutetium-Komplex (ONOO) ^{Bu} Lu(CH ₂ TMS) (THF).	28

Abbildung 14: C-H-Bindungsaktivierung von Collidin und Tetramethylpyrazin mit 2-Aminoalkoxybis(phenolat)lanthanoid-Komplexen <i>via</i> σ -Bindungsmetathese.	29
Abbildung 15: Unsymmetrische Liganden der Form $H_2(ONOO)^{R1,R2,R3,R4}$	32
Abbildung 16: Sekundäre Amine und Methylbromid-Verbindungen	34
Abbildung 17: Isolierte Komplexe $(ONOO)^R Ln(CH_2TMS)(THF)$	36
Abbildung 18: 1H -NMR-Kinetik zur C-H-Bindungsaktivierung von 2,4,6-Trimethylpyridin (Collidin) mit Komplex 7	41
Abbildung 19: 1H -NMR-Spektrum von $(ONOO)^{tBuY}((4,6\text{-dimethylpyridin-2-yl)methyl})(THF)$ (40) in C_6D_6	43
Abbildung 20: Kristallstruktur von $(ONOO)^{tBuY}((4,6\text{-dimethylpyridin-2-yl)methyl})(THF)$ (40).....	44
Abbildung 21: Bindungslängen des (4,6-Dimethylpyridin-2-yl)methyl-Initiators des Komplexes 40.....	46
Abbildung 22: 1H -NMR-Spektrum von $[(ONOO)^{tBuY}(THF)]_2((\text{dimethylpyrazin-diy})\text{dimethyl})$ (41) in C_6D_6	47
Abbildung 23: Kristallstruktur des bimetallichen Komplexes $[(ONOO)^{tBuY}(THF)]_2((\text{dimethylpyrazin-diy})\text{dimethyl})$ (41).....	48
Abbildung 24: Bindungslängen des Dimethylpyrazin-diyldimethyl-Initiators des Komplex 41.....	50
Abbildung 25: 1H -NMR-Kinetik zur C-H-Bindungsaktivierung von 2,4,6-Trimethylpyridin (Collidin) mit Komplex 35.....	53
Abbildung 26: Über C-H-Bindungsaktivierung synthetisierte Komplexe	55
Abbildung 27: Komplexe 7 und 36-38, die in der Polymerisation von 2-Vinylpyridin untersucht wurden.	56
Abbildung 28: Umsatzkurve für Katalysatoren 7 und 36-38 für die Polymerisation von 2VP.....	57

Abbildung 29: Lineares Wachstum der absoluten Molaren Massen als eine Funktion des Monomer-Umsatzes für die Katalysatoren 7, 36, 37 und 38.....	59
Abbildung 30: Komplexe 7, 40 und 41, die in der Polymerisation von 2-Vinylpyridin untersucht wurden.	60
Abbildung 31: (Rechts) Umsatzkurve für Katalysatoren 7, 40 und 41 für die Polymerisation von 2VP. (Links) Lineares Wachstum der absoluten Molaren Massen als eine Funktion des Monomer-Umsatzes.....	61
Abbildung 32: Komplexe 36, 40 und 44, die in der Polymerisation von 2-Vinylpyridin untersucht wurden	62
Abbildung 33: Umsatzkurve für Katalysatoren 36, 40 und 44 für die Polymerisation von 2VP.....	63
Abbildung 34: Komplexe 7, 35, 40 und 42, die in der Polymerisation von 2-Vinylpyridin untersucht wurden.	64
Abbildung 35: (Rechts) Umsatzkurve für Katalysatoren 7, 35 , 36 und 42 für die Polymerisation von 2VP. (Links) Lineares Wachstum der absoluten Molaren Massen als eine Funktion des Monomer-Umsatzes.....	65
Abbildung 36: Komplexe 7, 35, 36, 40 und 41, die in der Polymerisation von DMAA untersucht wurden.	67
Abbildung 37: Aromatische quartäre ^{13}C -NMR-Resonanzen mit angegebenen Anteilen für die Triaden <i>mm</i> (i), <i>mr</i> (h) und <i>rr</i> (s) für Poly(2-vinylpyridin) hergestellt durch die Katalysatoren 7 und 9	71
Abbildung 38: Aromatische quartäre C_2 -Resonanz im ^{13}C -NMR-Spektrum von Poly(2-vinylpyridin) für die asymmetrischen Katalysatoren 36 und 38	73
Abbildung 39: Aromatische quartäre C_2 -Resonanz im ^{13}C -NMR-Spektrum von Poly(2-vinylpyridin) für den asymmetrischen Katalysator 37.....	74

Abbildung 40: Aufspaltungsmuster im ^{13}C -NMR-Spektrum der C_2 -Resonanzfrequenz von P2VP, hergestellt mit $(\text{ONOO})^{\text{tBu, rBu, CPh}_3}\text{Y}(\text{CH}_2\text{TMS})(\text{THF})$	76
Abbildung 41: ^{13}C -NMR-Spektren des Carbonyl-Kohlenstoffatoms von PDMAA produziert mit Katalysator 40 und 41 bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$	80
Abbildung 42: ^{13}C -NMR-Spektren des Carbonyl-Kohlenstoffatoms von PDMAA produziert mit Katalysator 41 bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$, $-20\text{ }^\circ\text{C}$ und $0\text{ }^\circ\text{C}$	82
Abbildung 43: ^{13}C -NMR-Spektren des Carbonyl-Kohlenstoffatoms von PDMAA produziert mit Katalysator 45 und 41	83
Abbildung 44: ^{31}P -NMR-Spektren von DEVP hergestellt mit Komplexen 36, 40 und 37.	86
Abbildung 45: DSC-Messungen von PDMAA-Proben A und B mit unterschiedlicher Taktizität. ($0\text{-}350\text{ }^\circ\text{C}$; 10 K/Min).	87
Abbildung 46: C_1 -symmetrische Komplexe 36-38 mit unterschiedlichem Substitutionsmuster.	89
Abbildung 47: Lutetium-Komplex $(\text{ONOO})^{\text{tBu}}\text{Lu}(\text{CH}_2\text{TMS})(\text{THF})$ (35).	90
Abbildung 48: Synthese von Komplex 40 und 41 durch C-H-Bindungsaktivierung von Pyridinderivaten.	91
Abbildung 49: Synthese von Komplex 42 und 44 durch C-H-Bindungsaktivierung von Pyridinderivaten.	92
Abbildung 50: Aromatische quartäre C_2 -Resonanz im ^{13}C -NMR-Spektrum von Poly(2-vinylpyridin) für den asymmetrischen Katalysator 37	95
Abbildung 51: ^{13}C -NMR-Spektren des Carbonyl-Kohlenstoffatoms von PDMAA produziert mit Katalysator 45 und 41	96
Abbildung 52: ^{31}P -NMR-Spektren von DEVP hergestellt mit Komplexen 36, 40 und 37	97
Abbildung 53: Synthese des Lutetium-Komplexes 45 und C-H-Bindungsaktivierung von Collidin zu Komplex 46.	98

Abbildung 54: Synthese des Komplex 47 über C-H-Bindungsaktivierung und mögliche Blockcopolymerstruktur aus 2VP und DMAA hergestellt mit Komplex 47.....	99
---	----