
Syntheses of Azaborine Polymers and Optimisation of Precursor Syntheses



Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

vorgelegt von

Birk Thiedemann

Kiel 2017

1. Gutachterin:	Prof. Dr. Anne Staubitz
2. Gutachter:	Prof. Dr. Ulrich Lüning
Tag der mündlichen Prüfung:	26.01.2017
Zum Druck genehmigt:	30.01.2017

gez. Prof. Dr. Natascha Oppelt, Dekanin

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von
Prof. Dr. Anne Staubitz
in der Zeit vom 09. November 2012 bis zum 17. November 2016
am Otto Diels-Institut für Organische Chemie
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
und
am Institut für Organische und Analytische Chemie
der Universität Bremen
angefertigt.

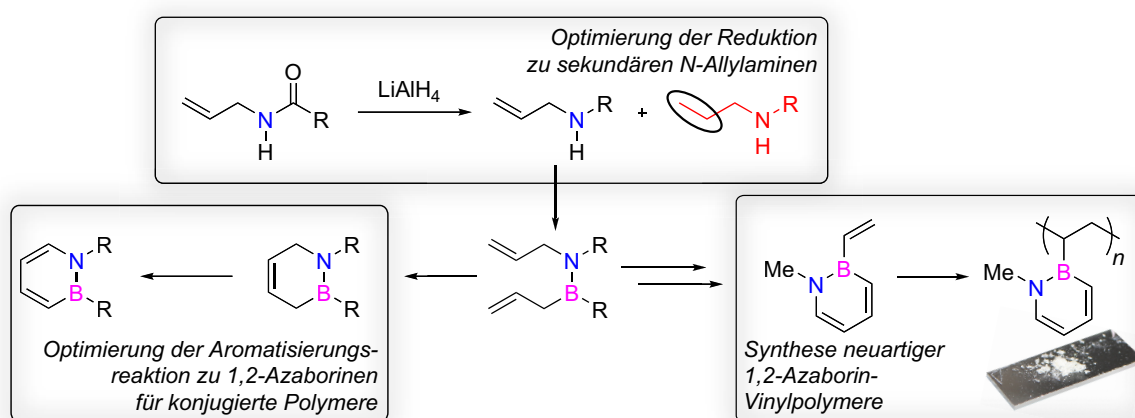
Hiermit erkläre ich, Birk Thiedemann, an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe. Inhalt und Form dieser Arbeit sind, abgesehen von der Beratung durch meine Betreuerin Prof. Dr. Anne Staubitz, durch mich eigenständig erarbeitet und verfasst worden. Die Arbeit entstand unter Einhaltung der Regeln guter wissenschaftlicher Praxis der Deutschen Forschungsgemeinschaft. Weder die gesamte Arbeit noch Teile davon habe ich an anderer Stelle im Rahmen eines Prüfungsverfahrens eingereicht. Dies ist mein erster Prüfungsversuch.

Kiel, den 30.01.2017

(Birk Thiedemann)

Kurzzusammenfassung

Eine essentielle Komponente für die Synthese von 1,2-Azaborinen ist sekundäres Allylamin. Um dieses herzustellen, ist die Reduktion von Allylamiden mit Hilfe von Lithiumaluminiumhydrid eine gängige Methode. Die Anwendung von literaturbekannten Vorschriften führte allerdings zu einem Angriff auf die nicht aktivierte, unpolare Doppelbindung. Daraus resultierte ein Problem in der Separation von Produkt und Nebenprodukt. In Folge dessen wurden eine detaillierte Untersuchung des Mechanismus und eine Optimierung der Reaktionsbedingungen für die Synthese von Allylaminen durchgeführt.

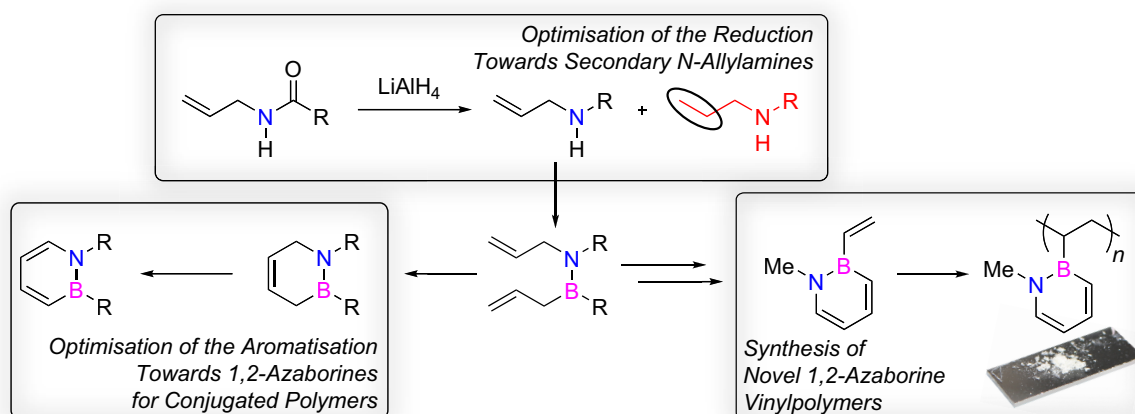


Bei der Synthese der Monomere für konjugierte 1,2-Azaborin-Polymere stellte sich die Aromatisierung (oxidative Dehydrogenierung) zu 1,2-Azaborinen als Nadelöhr-Reaktion mit mäßiger Umsetzung heraus. Eine Optimierung der Reaktionsbedingungen führte zwar zur Verbesserung der Umsetzung, aber durch die schnelle Desaktivierung durch den Arylbromid-Substituent auch zur Limitierung von Palladium als Katalysator dieser Reaktion.

Da allerdings die Aromatisierung zum N-methylierten Azaborin zu einer nahezu vollständigen Umsetzung führte und eine erfolgreiche Isolierung ermöglichte, konnte das N-Methyl-B-vinylazaborin synthetisiert werden. Eine anschließende freie radikalische Polymerisation ergab ein neuartiges Poly(vinylazaborin) – ein neues B-N-Analogon von Polystyrol. Darüber hinaus wurde das erste Copolymer seiner Art durch die Copolymerisation mit dem C-C-Analogon (2-Methylstyrol) erfolgreich hergestellt. Ein sorgfältiger Vergleich der Polymere mit Hilfe von NMR-Spektroskopie, Thermogravimetrie, dynamischer Differenzkalorimetrie, Gel-Permeations-Chromatographie, UV/Vis-Spektroskopie und IR-Spektroskopie zeigte signifikante Unterschiede der Eigenschaften.

Abstract

On the route to 1,2-azaborines, secondary allylamines were needed as starting materials. For the syntheses of these allylamines, the reduction of allylamides by lithium aluminium hydride is a common method. However, the application of reported procedures led to an unexpected attack of the unactivated nonpolar double bond and, consequently, to a separation problem of product and by-product. Therefore, an in-depth investigation of the mechanism and an optimisation of the reaction conditions were performed.



Towards the synthesis of monomers for conjugated 1,2-azaborine polymers, the aromatisation (oxidative dehydrogenation) to 1,2-azaborines emerged to be the bottleneck reaction with only moderate conversion. Consequently, an optimisation of the reaction conditions was performed which led to an improvement, but also revealed inherent limitations due to a fast catalyst deactivation by the aryl bromide substituent.

Since the aromatisation to the N-methylated azaborine led to nearly full conversion and a feasible isolation, N-methyl-B-vinylazaborine was successfully synthesised. A following free radical polymerisation resulted in a novel poly(vinylazaborine) – a new B-N analogue of polystyrene. Furthermore, a copolymerisation with the C-C analogue (2-methylstyrene) led to the first copolymer of its type. A thorough comparison of the polymers by NMR spectroscopy, thermogravimetry, differential scanning calorimetry, gel permeations chromatography, UV-Vis spectroscopy and infrared spectroscopy showed significant differences of their physical and chemical properties.