

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN  
Department Chemie  
WACKER-Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie

# **Dinukleare Zinkkatalysatoren für die Copolymerisation von Epoxiden und Kohlenstoffdioxid**

**Stefan Kissling**

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät Chemie der Technischen Universität München  
zur Erlangung des akademischen Grades eines

**Doktors der Naturwissenschaften**

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr.-Ing. K.-O. Hinrichsen  
Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. Dr. h.c. B. Rieger  
2. Univ.-Prof. Dr. F. E. Kühn  
3. Univ.-Prof. Dr. A. Greiner, Universität Bayreuth  
(schriftliche Beurteilung)  
Univ.-Prof. Dr. T. Nilges (mündliche Prüfung)

Die Dissertation wurde am 04.08.2015 bei der Technischen Universität München eingereicht  
und durch die Fakultät für Chemie am 12.11.2015 angenommen.

*Some people want it to happen, some wish it would happen, others make it happen.*

- *Michael Jordan*

## I Danksagung

Zuallererst möchte ich Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. B. Rieger für die herzliche Aufnahme an seinem Lehrstuhl und die interessante Themenstellung danken. Ebenfalls danke ich ihm für sein großes Interesse an meiner Arbeit sowie für die vielen Anregungen und Diskussionen.

Bei allen Mitarbeitern des WACKER-Lehrstuhls für Makromolekulare Chemie bedanke ich mich für das angenehme und produktive Arbeitsklima und für die Hilfsbereitschaft bei der Benutzung der Geräte sowie bei Fragen und Problemen. Carsten Troll danke ich speziell für die Organisation des Lehrstuhls und die Hilfsbereitschaft bei technischen Fragen.

Ein besonderer Dank gilt meinem ehemaligen Laborpartner Dr. Maximilian Lehenmeier für die schöne Zeit im Labor, die Betreuung meiner Masterarbeit, die vielen hilfreichen Diskussionen damals wie heute und die oftmals amüsanten Unterhaltungen.

Des Weiteren gilt der Dank meinen ständigen Begleitern im Studium, meinen Lehrstuhlkollegen Peter Altenbuchner (schön waren die Konferenzreisen), Richard Reithmeier, Ignaz Höhle, Patrick Werz, Alexander Kronast, Benedikt Soller, Philipp Pahl, Nicole Zollbrecht und meiner Laborpartnerin Marina Reiter. Eine bessere Arbeitsatmosphäre kann ich mir nicht vorstellen. Hoffentlich werden nach Prag, Istanbul und Budapest in Zukunft noch weitere Wochenendtrips folgen.

Auch unseren Mann für alle Probleme und Fragestellungen am Lehrstuhl Dr. Sergei Vagin möchte ich erwähnen. Danke für deine Bereitschaft, bei allen technischen und analytischen Fragestellungen mit Rat und Tat zur Seite zu stehen.

Ebenso gilt den Partnern im BMBF-Projekt „CO<sub>2</sub> als Polymerbaustein“ mein Dank. Besonders hervorheben möchte ich die Vertreter der BASF SE Dr. Anna Brym, Dr. Peter Deglmann und Dr. Uwe Seemann.

Zuletzt möchte ich mich ganz besonders bei meinen Eltern und Geschwistern für ihre Unterstützung während des gesamten Studiums und der Promotion bedanken.

## II Publikationsliste

Teile dieser Arbeit wurden in wissenschaftlichen Artikeln veröffentlicht:

1. S. Kissling, P. T. Altenbuchner, M. W. Lehenmeier, P. Deglmann, U. Seemann, B. Rieger, *Chem. Comm.* **2015**, 51, 4579-4582, *Dinuclear Zinc Catalysts with Unprecedented Activities for the Copolymerization of Cyclohexene Oxide and CO<sub>2</sub>*.
2. S. Kissling, P. T. Altenbuchner, E. Herdtweck, M. W. Lehenmeier, P. Deglmann, U. Seemann, B. Rieger, *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 8148-57, *Mechanistic Aspects of a Highly Active Dinuclear Zinc Catalyst for Copolymerization of Epoxides and CO<sub>2</sub>*.
3. S. Kissling, P. T. Altenbuchner, Teemu Niemi, Timo Repo, B. Rieger, Buchkapitel in *Zinc-catalyzed Transformation of Carbon Dioxide and Polymerizations* (Eds.: S. Ententhaler, X.-F. Wu), **2015**, (8), p. 179-206. Wiley-VCH, Weinheim, ISBN 978-3-527-33598-5.
4. M. W. Lehenmeier, S. Kissling, P. T. Altenbuchner, C. Bruckmeier, P. Deglmann, A.-K. Brym, B. Rieger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 9821-9826, *Flexibly tethered dinuclear zinc catalysts: A solution to the entropy problem in CO<sub>2</sub>/epoxide copolymerization catalysis?*.
5. P. Altenbuchner, S. Kissling, B. Rieger, Buchkapitel in *Transformation and Utilization of Carbon Dioxide* **2014**, pp. 163-200 (Eds.: B. M. Bhanage, M. Arai), Springer Berlin Heidelberg, ISBN: 978-3-642-44987-1.
6. P. T. Altenbuchner, B. Soller, S. Kissling, T. Bachmann, A. Kronast, S. Vagin, B. Rieger, *Macromolecules* **2014**, 47, 7742-7749, *Versatile 2-Methoxyethylamino-bis(phenolate)-Yttrium Catalysts: Catalytic Precision Polymerization of Polar Monomers via Rare Earth Metal-Mediated Group Transfer Polymerization*.
7. M. Reiter, P. T. Altenbuchner, S. Kissling, B. Rieger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 1766-1774, *Amine-bis(phenolato)cobalt(II) Catalysts for the Formation of Organic Carbonates from Carbon Dioxide and Epoxides*.
8. P. T. Altenbuchner, A. Kronast, S. Kissling, S. I. Vagin, E. Herdtweck, A. Pöthig, P. Deglmann, R. Loos, B. Rieger, *Chem. Eur. J.* **2015**, DOI: 10.1002/chem.201501156, *Mechanistic Investigations of the Stereoselective Rare Earth Metal-Mediated Ring-Opening Polymerization of  $\beta$ -Butyrolactone*.
9. S. Kissling, M. W. Lehenmeier, B. Rieger, Abstracts of Papers, 248th ACS National Meeting, San Francisco, CA, United States **2014**, August 10-14, *Flexibly Tethered Dinuclear Zinc Complexes for Copolymerization of CO<sub>2</sub> and Epoxides*.

### III Abkürzungsverzeichnis

BDI	$\beta$ -Diketiminat
CCS	Carbon Capture and Storage
CHC	Cyclohexencarbonat
CHO	Cyclohexenoxid
d	Tage
EPA	Environmental Protection Agency
ESI-MS	Elektronenspray Ionisations-Massenspektrometrie
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl
GPC	Gelpermeationschromatographie
h	Stunde
KZ	Koordinationszahl
Me	Methyl
Mio	Millionen
MPa	Megapascal
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie
PO	Propylenoxid
PC	Propylencarbonat
PCHC	Poly(cyclohexencarbonat)
PDI	Polydispersitätsindex
PPC	Poly(propylencarbonat)
PPNCl	Bis(triphenylphosphoranyliden)ammoniumchlorid
PPO	Poly(propylenoxid)
PO	Propylenoxid
ppm	Parts per million
t	Tonne
$T_g$	Glasübergangstemperatur
THF	Tetrahydrofuran
TOF	Turnover Frequency
TON	Turnover Number
TS	Übergangszustand

## IV Inhaltsverzeichnis

I	Danksagung.....	1
II	Publikationsliste .....	1
III	Abkürzungsverzeichnis .....	1
IV	Inhaltsverzeichnis.....	1
1	Einleitung.....	1
1.1	Kohlenstoffdioxidemission – Ursachen, Wirkungen und Strategien .....	1
1.2	Chemische Prozesse zur Nutzung von Kohlenstoffdioxid.....	6
1.3	Polycarbonate auf der Basis von CO <sub>2</sub> .....	8
1.3.1	Poly(propylencarbonat) vs. Poly(cyclohexencarbonat).....	9
1.3.2	Synthese der Monomere .....	9
1.3.3	Eigenschaften CO <sub>2</sub> -basierter Polycarbonate.....	12
1.4	Mechanistische Betrachtung der Epoxid/CO <sub>2</sub> -Copolymerisation.....	15
1.5	Historische Entwicklung verschiedener Katalysatorsysteme.....	20
1.5.1	Heterogene Katalysatoren .....	20
1.5.2	Homogene Katalysatoren .....	22
2	Aufgabenstellung .....	30
3	Ergebnisse und Diskussion .....	32
3.1	Kinetische Untersuchungen zur CHO/CO <sub>2</sub> -Copolymerisation.....	32
3.1.1	Vervollständigung des Geschwindigkeitsgesetzes .....	33
3.1.2	Theoretische Berechnungen zur CHO/CO <sub>2</sub> -Copolymerisation.....	36
3.2	Von hochaktiven zu superaktiven Katalysatoren.....	39
3.3	Kristallographische Daten.....	45
3.4	Aufklärung des Katalyseverhaltens bei der PO/CO <sub>2</sub> -Copolymerisation .....	47
3.4.1	Experimentelle Ergebnisse .....	47
3.4.2	Theoretische Berechnungen .....	53
3.5	Strukturvariationen als Weg zu neuen Zinkkatalysatoren für die Copolymerisation von Epoxiden und CO <sub>2</sub> .....	62

---

3.5.1	Veränderung der überbrückenden Einheit.....	62
3.5.2	Variation des Zentralmetalls.....	65
3.5.3	Dinukleare Katalysatoren mit sterischen und elektronischen Variationen.....	67
3.6	Copolymerisation von Epoxid und CO <sub>2</sub> mit den neu synthetisierten dinuklearen Zinkkomplexen .....	74
3.6.1	CHO/CO <sub>2</sub> -Copolymerisation.....	75
3.6.2	PO/CO <sub>2</sub> -Copolymerisation .....	77
3.7	Einblicke in die Flexibilität der Komplexe .....	79
3.7.1	Theoretische Berechnungen .....	79
3.7.2	NMR-Untersuchungen .....	80
4	Zusammenfassung .....	84
5	Summary.....	89
6	Ausblick.....	94
7	Experimenteller Teil .....	96
7.1	Allgemeiner Teil .....	96
7.2	Spezieller Teil .....	99
7.2.1	Quantenchemische Methoden .....	99
7.2.2	Synthese der dinuklearen $\beta$ -Diketiminatozinkkomplexe .....	100
7.2.3	Durchführung der Copolymerisationen.....	132
7.2.4	Bestimmung der Aktivierungsenergien nach Arrhenius .....	140
8	Literaturverzeichnis .....	145

# 1 Einleitung

Im Zuge der Diskussion über die Klimaerwärmung erfährt das Treibhausgas Kohlenstoffdioxid und dessen Auswirkung auf das Weltklima großes mediales, gesellschaftliches und politisches Interesse. Bereits Anfang 2014 hat sich das Europäische Parlament für eine 40%-ige Reduzierung der CO<sub>2</sub>-Emissionen unter den Wert von 1990 bis zum Jahre 2030 ausgesprochen.<sup>[1]</sup> Dieses Vorhaben der EU bekräftigte Angela Merkel erst kürzlich in ihrer Regierungserklärung zum Europäischen Rat.<sup>[2]</sup> Die Umweltbehörde EPA der USA veröffentlichte einen Verordnungsentwurf zur deutlichen Verringerung des Ausstoßes von Treibhausgasen bis zum gleichen Jahr.<sup>[3]</sup> Ziel ist, der stetig ansteigenden CO<sub>2</sub>-Konzentration in unserer Atmosphäre und somit dem Treibhauseffekt entgegenzuwirken.<sup>[4]</sup> Es gilt Konzepte zu entwickeln, die ein modernes Leben bei gleichzeitiger Minderung der CO<sub>2</sub>-Emissionen ermöglichen.<sup>[5-7]</sup> Hier ist im Besonderen auch die Möglichkeit der stofflichen Nutzung für die chemische Synthese von nützlichen Produkten zu nennen. Obwohl eine Kompensation der weltweiten Emission dadurch bei weitem noch nicht realisierbar ist, stellt die chemische Nutzung von CO<sub>2</sub> eine interessante Verwendung dar. Insbesondere die Forschung nach Katalysatoren zur Herstellung effizienter industrieller Prozesse steht hierbei im Mittelpunkt.<sup>[8]</sup>

## 1.1 Kohlenstoffdioxidemission – Ursachen, Wirkungen und Strategien

Die heutige Gesellschaft ist geprägt durch immense Anforderungen der Bevölkerung an die Infrastruktur und Mobilität sowie die Verfügbarkeit jeglicher Verbrauchs- und Gebrauchsgüter. Eine Gewährleistung dieses Standards ist eng verbunden mit der Verbrennung fossiler Brennstoffe wie Kohle, Erdöl und Erdgas. Insbesondere nach dem Beschluss, auf Kernenergie zur Stromerzeugung zu verzichten, ist die Energiegewinnung direkt mit der Kohlenstoffdioxidemission gekoppelt. Im Zuge des Verlangens nach besseren Lebensstandards begann mit Einsetzen der Industrialisierung im 19. Jahrhundert der kontinuierliche Anstieg der CO<sub>2</sub>-Konzentration in der Atmosphäre. Bis heute stieg diese von zwischenzeitlichen 317 ppm im Jahre 1960 auf über 400 ppm CO<sub>2</sub> in der Atmosphäre an (Abbildung 1).<sup>[9]</sup> Bis Ende des Jahrhunderts wird ein Anstieg auf 600 bis 800 ppm erwartet.<sup>[10-11]</sup>

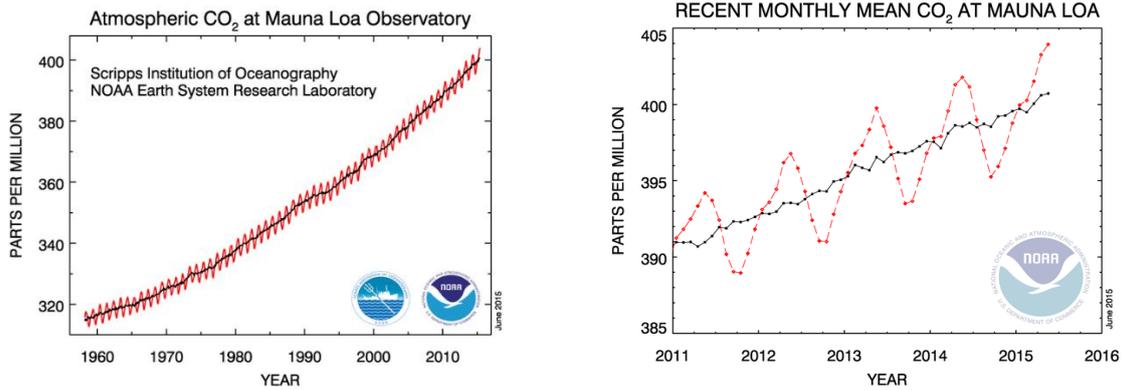


Abbildung 1: Entwicklung der atmosphärischen CO<sub>2</sub>-Konzentration von 1960 - 2015 (links) und 2011 - 2015 (rechts)<sup>[9]</sup>

Die steigende Sonnenaktivität galt in der Vergangenheit oftmals als Grund für die Klimaerwärmung. Diese hatte über das vergangene Jahrtausend hinweg auch einen großen Anteil daran. Allerdings zeigt die Sonnenaktivität innerhalb der letzten 50 Jahre eine geringfügig abnehmende Tendenz, weshalb heutzutage der Anstieg der Treibhausgase als Hauptursache für die globale Klimaerwärmung angesehen wird.<sup>[12]</sup> Der Treibhauseffekt kommt dadurch zu Stande, dass die kurzwellige Sonnenstrahlung relativ ungehindert auf den Erdboden trifft. Die Erdoberfläche absorbiert diese Strahlung beim Auftreffen und reflektiert sie als langwellige Wärmestrahlung (Abbildung 2).

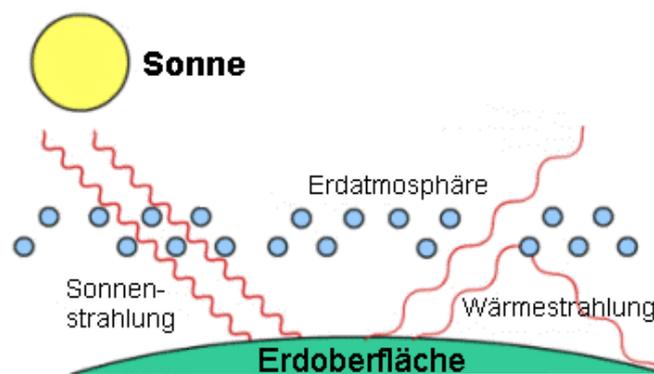


Abbildung 2: Vereinfachte Darstellung des Treibhauseffektes (Treibhausgase in blau)<sup>[13]</sup>

Diese Strahlung wird durch Spurengase in der Atmosphäre absorbiert und teils zur Erde zurück thermalisiert, wodurch die durchschnittliche Temperatur auf unserem Planeten +15 °C beträgt. Ohne diesen Effekt betrüge die Temperatur ungefähr -18 °C auf der Erdoberfläche. Der natürliche Treibhauseffekt wird durch anthropogen erzeugte Treibhausgase wie Wasserdampf, Methan oder Kohlenstoffdioxid verstärkt, weshalb sich die Erdatmosphäre infolge höherer

CO<sub>2</sub>-Konzentrationen weiter erwärmt. Forscher gelang es mittlerweile erstmals nach eigenen Angaben den aufheizenden Einfluss von Kohlenstoffdioxid auf die Erde direkt zu messen.<sup>[14]</sup> Sollte sich am Anstieg der Treibhausgase nichts verändern, verschieben sich beispielsweise die Vegetationszonen und der Meeresspiegel steigt an, was weitreichende Auswirkungen auf Küstenregionen hat.

Kohlenstoffdioxid darf dennoch nicht nur als Klimasünder dargestellt werden. Einerseits benötigen Pflanzen Kohlenstoffdioxid zur Photosynthese bzw. Energiegewinnung, wobei essentieller Sauerstoff entsteht. Andererseits verdeutlichten *Lacis et al.* die Bedeutung von Kohlenstoffdioxid in der Atmosphäre. Danach stellt es das wichtigste klimarelevante Treibhausgas in der Erdatmosphäre dar. Zusammen mit anderen Gasen wie Ozon, Stickoxiden, Fluorchlorkohlenwasserstoffen und Methan liegt es unter den vorliegenden klimatischen Bedingungen als nicht-kondensierendes Gas vor. Diese bewirken 25% des gesamten Treibhauseffektes und haben somit großen Anteil an der Aufrechterhaltung einer stabilen Temperaturstruktur in der Atmosphäre. Erst dadurch wird ein konstantes Wasserdampf-Level in der Atmosphäre ermöglicht, welches die restlichen 75% des Treibhauseffektes ausmacht. Weitere Berechnungen lassen darauf schließen, dass ohne diesen Anteil an nicht-kondensierenden Gasen unser Planet nach 50 Jahren von einer Eisschicht bedeckt wäre.<sup>[15]</sup> Dies zeigt die Bedeutung eines gesunden Mittelmaßes an CO<sub>2</sub> in der Atmosphäre. Um dies trotz hoher CO<sub>2</sub>-Emissionen erreichen zu können, gibt es unterschiedliche Ansätze.

Das Protokoll von Kyoto zum Rahmenübereinkommen der Vereinten Nationen über Klimaänderungen aus dem Jahre 1997 beinhaltet Maßnahmen dieser Entwicklung zum Schutz des Klimas entgegenzuwirken. In diesem, in 2005 in Kraft getretenen Abkommen, verpflichteten sich alle Mitgliedsstaaten, verbindliche Werte für den Ausstoß von Treibhausgasen einzuhalten. In den vergangenen Jahren nahm jedoch insbesondere durch steigendes Wirtschaftswachstum in Schwellenländern wie Brasilien, Mexiko, Russland, Indien und China, der Bedarf an fossilen Brennstoffen weiter ungebremst zu. Eine Lösung des Problems ist deshalb nicht in Sicht. Umso erfreulicher ist das angekündigte Ziel der USA, ihre Emissionen bis 2030 um 30 Prozent gegenüber 2005 zu verringern. Um die hohe Lebensqualität im Zuge dieser Entwicklung weiter zu ermöglichen, ist es notwendig, effizientere Prozesswege in der Industrie zu finden. Ebenso wird der Einfluss von erneuerbaren und regenerativen Energiequellen in Zukunft zunehmen.<sup>[16]</sup> Da jedoch derzeit der ansteigende Energiebedarf dadurch bei weitem nicht gedeckt werden kann, werden fossile Brennstoffe für die Energiegewinnung auch in Zukunft von großer Bedeutung sein. Folglich wird CO<sub>2</sub> weiterhin in großen Mengen auf industriellem Wege freigesetzt werden. Um diesem Problem entgegenzuwirken, besteht zum einen die Möglichkeit der

Abtrennung und Speicherung des freiwerdenden Kohlenstoffdioxids. Zum anderen kann  $\text{CO}_2$  als billiger Rohstoff für chemische Umsetzungen dienen.

Zunächst wird auf die Abtrennung und Speicherung mit Hilfe des CCS-Prozesses (Carbon Capture and Storage) eingegangen. Dieses Verfahren sieht die technische Abspaltung von  $\text{CO}_2$  vor, das bei großen industriellen Prozessen, im Bergbau und besonders bei Kraftwerken anfällt. Als Abscheidetechnologie kommen in erster Linie drei Varianten in Frage: Post-Combustion, Oxyfuel-Verfahren und Pre-Combustion. Beim Post-Combustion geschieht die Abscheidung aus dem Rauchgasstrom nach dem Verbrennungsprozess durch eine Aminwaschlösung. Im Oxyfuel-Verfahren wird der Brennstoff mit reinem Sauerstoff verbrannt, wobei ein Rauchgas entsteht, das einen hohen Anteil an  $\text{CO}_2$  enthält. Restlicher Wasserdampf wird relativ einfach durch Kondensation abgetrennt, wodurch sich ein hochkonzentrierter  $\text{CO}_2$ -Strom ergibt. Beim Pre-Combustion erfolgt die Abscheidung von Kohlenstoffdioxid bereits vor der Verbrennung durch Kohlevergasung. Dabei führt die Reaktion der Kohle mit Sauerstoff und Wasser bei hohen Temperaturen zu einem Gemisch, das hauptsächlich aus Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Kohlenstoffdioxid besteht. Nach der katalysierten Umwandlung von Kohlenmonoxid mit Wasserdampf zu Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff ist der anfallende Wasserstoff für die Stromerzeugung nützlich. Bei allen Verfahren wirken sich die zusätzlich benötigten Energiemengen negativ auf den Wirkungsgrad des Kraftwerkes aus.

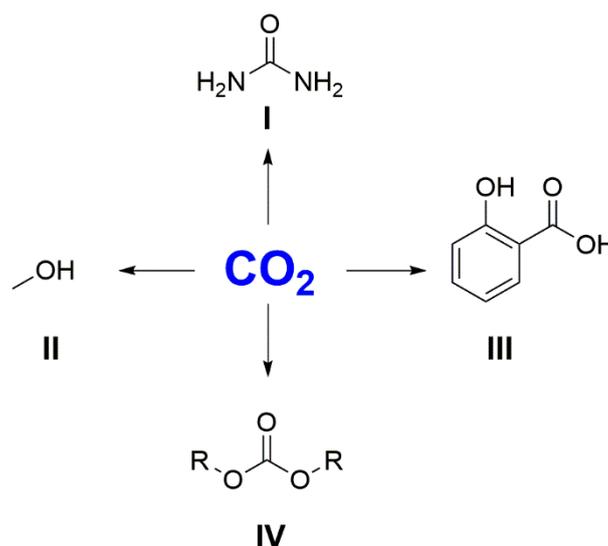
Nach der Abspaltung von  $\text{CO}_2$  folgt der Transport und die, auf einen langen Zeitraum ausgelegte, geologische Einlagerung in unterirdischen Lagerungsstätten. Dafür bieten sich in erster Linie tiefe Sedimentschichten an, deren Poren mit Salzwasser gefüllt sind. Ab einer Tiefe von ca. 800 m verdichtet sich das Kohlenstoffdioxid so stark, dass es im überkritischen Zustand bleibt. Da es aufgrund des Joule-Thomson-Effekts bei  $70\text{ °C}$  und 150 bar verpresst werden muss, entsteht ein großes Gefahrenpotential, weshalb die CCS-Methode oftmals kritisch gesehen wird. Es besteht die Möglichkeit, dass verdrängtes Salzwasser durch geologische Störungsstellen aufsteigt und so in das Grundwasser gelangt. Das gleiche kann aufgrund der hohen Drücke mit giftigen herausgelösten Schwermetallen passieren. Bildet Kohlenstoffdioxid mit dem vorhandenem Wasser Kaltwassergeysire, so gelangen nicht nur Schwermetalle schnell an die Oberfläche, sondern es entstehen auch sehr hohe Konzentrationen des Gases an der Erdoberfläche, welches dann nicht nur treibhauswirksam ist, sondern eine toxikologische Gefahr für Mensch und Umwelt darstellt. Welche Ausmaße solch eine schlagartige Erhöhung der  $\text{CO}_2$ -Konzentration annehmen kann, zeigte sich 1986 am Nyos-See in Kamerun, bei dem 1700 Menschen ihr Leben ließen.<sup>[17]</sup>

Eine höhere  $\text{CO}_2$ -Konzentration in unserer Atmosphäre hat allerdings nicht nur auf die globale Erwärmung Auswirkung. Langfristig besteht die Gefahr der Übersäuerung der Weltmeere. Etwa die Hälfte des anthropogenen  $\text{CO}_2$ -Ausstoßes binden die Ozeane<sup>[18]</sup>, ein Effekt, der zu einer messbaren Absenkung des pH-Wertes führt.<sup>[19]</sup> Zusätzlich dazu wirkt sich die steigende Temperatur eines Meeres negativ auf die  $\text{CO}_2$ -Aufnahmekapazität aus. Eine mögliche Versauerung kann z.B. schwerwiegende Folgen für Korallenriffe haben, da eine geringere Menge an gebundenem  $\text{CO}_2$  in Form von Kalk vorliegt und dies den Lebensraum zahlreicher maritimer Organismen auf lange Sicht gefährdet.<sup>[20]</sup>

Eine relativ risikofreie Herangehensweise liegt in der chemischen Nutzung von  $\text{CO}_2$ . Als ungiftiger, billiger und reichlich vorhandener  $\text{C}_1$ -Baustein findet es bereits in mehreren Prozessen Anwendung.<sup>[21-22]</sup> Jedoch ermöglicht die Verwertung von  $\text{CO}_2$  als chemischem Rohstoff wegen der aktuell hohen  $\text{CO}_2$ -Emissionen keine Kompensation der globalen Klimaerwärmung. So stehen 200 Millionen Tonnen verwertetem  $\text{CO}_2$  pro Jahr einer aktuellen anthropogenen Emission von etwa 32 Milliarden Tonnen gegenüber.<sup>[21, 23]</sup> Der relativ geringe chemische Umsatz ist eine Folge der thermodynamischen Stabilität von  $\text{CO}_2$ , weshalb der Forschungsschwerpunkt auf der Synthese von geeigneten Katalysatoren liegt.<sup>[5, 24]</sup>

## 1.2 Chemische Prozesse zur Nutzung von Kohlenstoffdioxid

Eine Möglichkeit zur Überwindung der thermodynamischen Stabilität von Kohlenstoffdioxid besteht in der Zufuhr von Energie in Form von Licht, elektrischer Energie oder Wärme. Des Weiteren kommen hochreaktive Substrate in der Reaktion mit Kohlenstoffdioxid zum Einsatz. Meist erfolgt die Aktivierung mit Hilfe eines geeigneten Katalysators, der die Aktivierungsbarriere der Reaktion herabsetzt. In der Industrie hat sich bisher die Synthese von Harnstoff, Methanol, Salicylsäure, anorganischen Carbonaten und Pigmenten aus  $\text{CO}_2$  durchgesetzt (Abbildung 3).

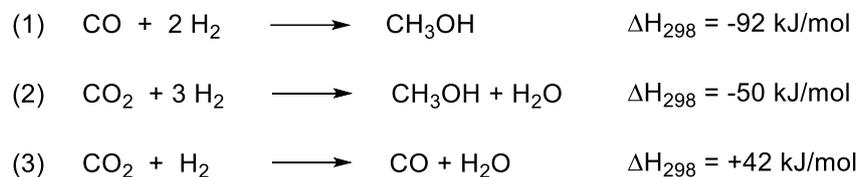


**Abbildung 3:** Vorhandene großindustrielle Prozesse zur  $\text{CO}_2$ -Verwertung (I: Harnstoff, II: Methanol, III: Salicylsäure, IV: Carbonate)

Nachdem die BASF 1913 in Ludwigshafen die erste kommerzielle Fabrik zur Ammoniaksynthese mittels des Haber-Bosch-Verfahrens in Betrieb genommen hatte, folgte 1922 die erste Produktionsanlage von Harnstoff. Harnstoff wird dabei aus Kohlenstoffdioxid und Ammoniak bei hohen Drücken über das Zwischenprodukt Ammoniumcarbamat gewonnen. Dieser Prozess nimmt heutzutage mit einer Jahresproduktion von rund 165 Mio t den größten Teil der  $\text{CO}_2$ -Verwertung ein (Verbrauch  $\text{CO}_2$ : ca. 121 kt/Jahr).<sup>[25]</sup>

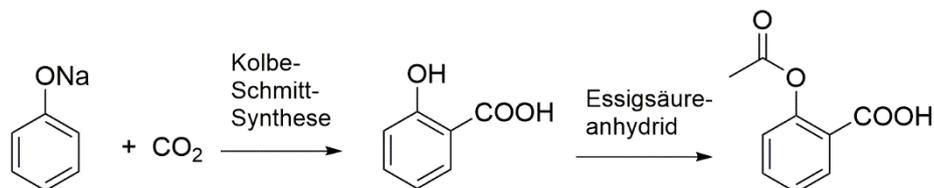
Die klassische Methanolsynthese basiert auf der Verwendung von Synthesegas, welches aus unterschiedlichen Mischungen an Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff besteht.<sup>[26]</sup> Ausgehend von Synthesegas wird anschließend Methanol synthetisiert (Schema 1). Während Reaktion (1) und (2) exotherm verlaufen, handelt es sich bei Reaktion (3) um einen endothermen Vorgang, der einer Umkehr der Wassergas-Shift-Reaktion entspricht. Das dabei entstehende Kohlenstoffmonoxid kann erneut mit Wasserstoff zu Methanol umgesetzt werden. Bei allen Reaktionen

handelt es sich um Gleichgewichtsreaktionen, weshalb der Prozess im Fall von (1) und (2) nach Chatelier hohe Drücke erfordert. Als heterogener Katalysator findet meist ein Gemisch aus Zink- und Chromoxid in einem Stoffmengenverhältnis von etwa 70:30 (Lurgi-Methanolsynthese) Anwendung.<sup>[27]</sup> Die Jahresproduktion an Methanol beträgt rund 60 Mio t (Verbrauch CO<sub>2</sub>: ca. 6 kt/Jahr).<sup>[23, 27]</sup>



**Schema 1:** Synthese von Methanol

Bereits 1874 entdeckte Hermann Kolbe die Synthese von Salicylsäure aus Kohlenstoffdioxid und Natriumphenolat (Schema 2). Die hohe *ortho*-Selektivität ist dem Chelateffekt des Natriums zuzuschreiben. Durch Reaktion der gewonnenen Salicylsäure mit Essigsäureanhydrid wird Acetylsalicylsäure hergestellt, besser bekannt als Aspirin<sup>®</sup>. Die jährliche Produktion beläuft sich auf ungefähr 20 kt.<sup>[25]</sup>



**Schema 2:** Synthese von Acetylsalicylsäure

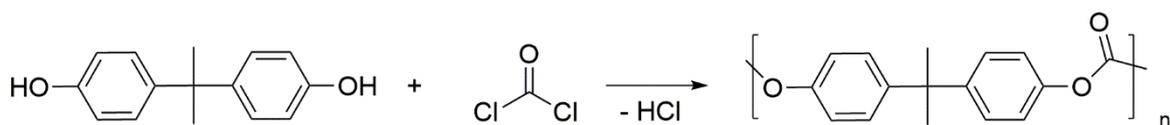
Einen weiteren großen Absatzmarkt stellen die Carbonate dar. Dabei erfolgt die Unterscheidung zwischen anorganischen und organischen (zyklischen und linearen) Carbonaten. Der gegenwärtige Markt für anorganische Carbonate wird mit bis zu 200 Mio t/Jahr beziffert, wobei Calciumcarbonat mit 114 Mio t/Jahr gefolgt von Natriumcarbonat (15 Mio t/Jahr) den größten Teil einnimmt.<sup>[25]</sup> Ursprünglich wurden lineare Carbonate mit Hilfe von Phosgen hergestellt. Aufgrund der hohen Toxizität von Phosgen werden mittlerweile andere Ausgangsstoffe wie CO<sub>2</sub>, Harnstoff oder CO/O<sub>2</sub> eingesetzt. Die Synthese auf der Basis von CO<sub>2</sub> und Alkoholen stellt dabei den umweltfreundlichsten Prozess dar.<sup>[28]</sup>

Li-Ionen-Batterien besitzen relativ hohe Zellspannungen, bei denen wässrige Elektrolyte nicht stabil sind. Besser geeignet als Lösemittel sind organische Carbonate mit großem

elektrochemischem Stabilitätsbereich, da sie sich bei den benötigten Bedingungen nicht zersetzen. Der Vorteil von zyklischen Carbonaten (Propylencarbonat, Ethylencarbonat) liegt in der hohen Dielektrizitätskonstante, wodurch das Leitsalz ( $\text{LiPF}_6$ ) darin eine gute Löslichkeit aufweist. Aufgrund der relativ hohen Viskosität finden sie meist Einsatz in Kombination mit linearen Carbonaten (Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat). Neben den genannten zyklischen und linearen Carbonaten stehen die seit mehreren Jahrzehnten erforschten linearen Polycarbonate auf der Basis von  $\text{CO}_2$  und verschiedenen Epoxiden an der Schwelle zur großindustriellen Produktion.<sup>[29]</sup>

### 1.3 Polycarbonate auf der Basis von $\text{CO}_2$

Die klassische Synthese aromatischer Polycarbonate basiert auf der Polykondensation von Bisphenol-A und Phosgen (Schema 3). Die Polymere finden sich in zahlreichen Anwendungen in unterschiedlichsten Lebensbereichen, wie z.B. in optischen Medien, im Automobilbau und in der Medizin, wieder.<sup>[22]</sup> Verschiedene Studien demonstrierten bereits eindrucksvoll die gesundheitlichen Risiken, die von Bisphenol-A ausgehen.<sup>[30]</sup> Phosgen ist bei der Verarbeitung aufgrund seiner Toxizität mit Vorsicht zu handhaben.

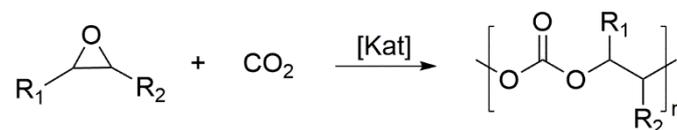


**Schema 3:** Synthese von Polycarbonaten auf der Basis von Bisphenol-A und Phosgen

Folglich stellen gesundheitlich unbedenkliche Synthesewege ein großes Interessengebiet dar. Eine Möglichkeit bietet die Herstellung von aliphatischen Polycarbonaten durch die Copolymerisation von Epoxiden mit Kohlenstoffdioxid. In der Literatur sind dazu besonders die Synthese von Poly(cyclohexencarbonat) aus Cyclohexenoxid und  $\text{CO}_2$  und die Bildung von Poly(propylencarbonat) aus Propylenoxid und  $\text{CO}_2$  beschrieben.<sup>[22, 31-32]</sup> Bei diesen Reaktionen haben sich seit der Jahrtausendwende große Fortschritte ergeben, was sich auch am Interesse verschiedener Chemiekonzerne zeigt.<sup>[8, 33]</sup> Aus industrieller Sicht zieht die Bildung von Poly(propylencarbonat) die größere Aufmerksamkeit auf sich.

### 1.3.1 Poly(propylencarbonat) vs. Poly(cyclohexencarbonat)

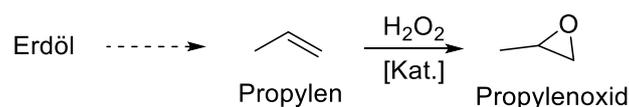
Aus ökonomischer Sicht gilt Poly(propylencarbonat) aufgrund der großindustriellen Verfügbarkeit von Propylenoxid und der Polymereigenschaften als interessantester Kunststoff unter den CO<sub>2</sub>-basierten Polycarbonaten (Schema 4). Sowohl heterogene als auch homogene Katalysatoren sind in der Literatur für diese Copolymerisation beschrieben, wobei aktuelle Forschungsarbeiten ihren Fokus vermehrt auf die homogene Katalyse legen.<sup>[22, 32]</sup> Viele der dazu bekannten Strukturen, insbesondere Zink-basierte, katalysieren die Bildung von Poly(cyclohexencarbonat), jedoch nicht die Reaktion von PO und CO<sub>2</sub>. Aus wissenschaftlicher Sicht ist die Bedeutung von PCHC zur Quantifizierung der erzielten Aktivitäts- und Selektivitätsfortschritte ebenfalls bedeutsam.



**Schema 4:** Synthese von Polycarbonaten durch die Copolymerisation von Epoxiden mit Kohlenstoffdioxid

### 1.3.2 Synthese der Monomere

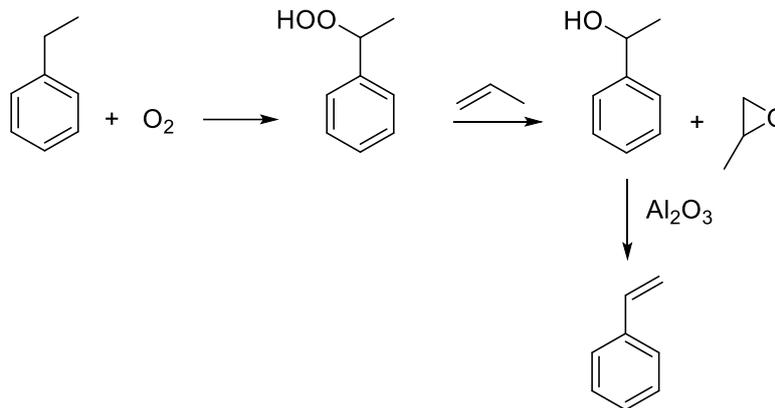
Propylenoxid findet vor allem als Baustein bei der Synthese von Polyurethanen, Propylenglycolen und Glycolethern Verwendung.<sup>[34]</sup> Die Jahresproduktion beträgt rund 7,5 Mio t und erfolgt vorwiegend durch das etablierte „Hydrogen-Peroxide-to-Propylene-Oxide“-Verfahren (HPPO).<sup>[34]</sup> In diesem großindustriellen Prozess oxidiert Wasserstoffperoxid Propen bei moderatem Druck unter Verwendung eines silicatgeträgerten Titankatalysators zum Epoxid. Das Verfahren gilt als ökologisch unbedenklich, da Wasser als einziges großvolumiges Nebenprodukt entsteht (Schema 5).



**Schema 5:** Synthese von Propylenoxid nach dem HPPO-Verfahren

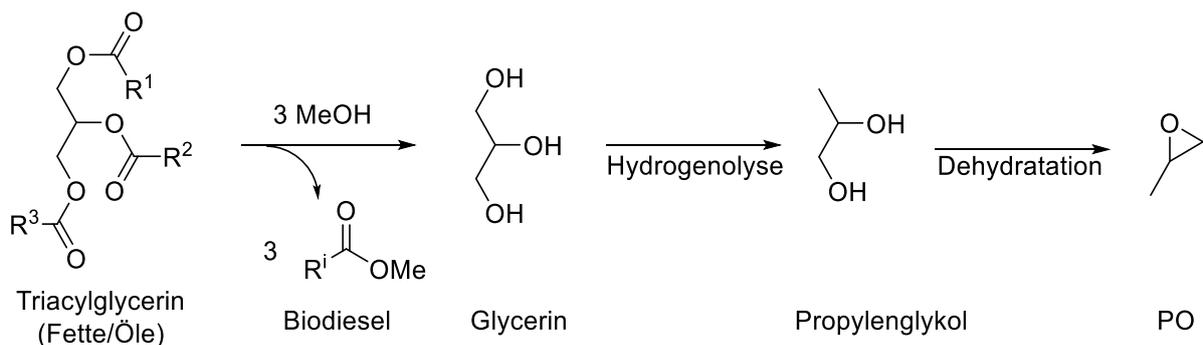
Eine weitere Herstellungsmethode stellt das Oxiran-Verfahren (Prileschajew-Reaktion) dar (Schema 6).<sup>[35]</sup> Ausgehend von Ethylbenzol wird durch Oxidation mit Sauerstoff das Peroxid erhalten, welches mit Propen zu Phenylalkohol und Propylenoxid reagiert. Durch Umsetzung

des Alkohols mit Aluminiumoxid besteht die Option, unter Wasserabspaltung Styrol zu erhalten.



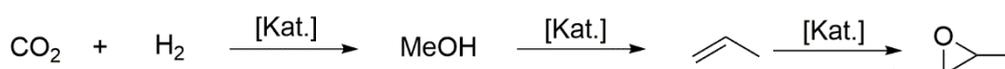
**Schema 6:** Synthese von Propylenoxid nach dem Oxiran-Verfahren<sup>[35]</sup>

Der industrielle Vorgängerprozess, das Chlorhydrin-Verfahren, wird heutzutage auch noch angewandt, wenngleich mit deutlich abnehmender Tendenz. Hierbei wird Propen mit Chlorgas und Wasser zu einem Isomergemisch umgesetzt, aus welchem sich durch Zugabe von Kalkmilch ( $Ca(OH)_2$ ) Propylenoxid freisetzt. Nachteilig an diesem Verfahren ist der große Verbrauch an Chlorgas und das Entstehen großer Mengen chlorierter Abfallprodukte wie Calciumchlorid, die das Abwasser belasten. Zusätzlich dazu ist es möglich, das Monomer nachhaltig über die Herstellung von Bio-Diesel zu generieren. Dabei werden pflanzliche Fette mit Methanol versetzt und das entstehende Glycerin durch katalysierte Hydrogenolyse zum Propylenglykol und über eine finale Dehydratation zu Propylenoxid umgewandelt (Schema 7).<sup>[36-37]</sup> Wichtig ist in diesem Zusammenhang die Erwähnung der ethischen Brisanz aufgrund der Verwendung von Nahrungsmitteln für die Gewinnung von Treib- bzw. Rohstoffen.



**Schema 7:** Gewinnung von Propylenoxid ausgehend von pflanzlichen Fetten

Ein völlig auf nachhaltigen Rohstoffen basierter Syntheseweg ist in Schema 8 abgebildet. Wie bereits in Abschnitt 1.2 erwähnt, gibt es die Möglichkeit, Methanol auf katalytischem Wege unter Verwendung von Wasserstoff aus Kohlenstoffdioxid in einer exothermen Reaktion zu erhalten. Als Katalysator kommen dabei auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  geträgerte, mit Kupfer gemischte, ZnO-Partikel zum Einsatz. Stammt der dazu verwendete Wasserstoff aus erneuerbaren Energien, so kommt es bei diesem Verfahren zu keiner direkten  $\text{CO}_2$ -Freisetzung. Die anschließende Bildung des Propens geschieht über eine komplexe Zeolith-katalysierte Reaktion. Zuletzt erfolgt die Bildung des Propylenoxids über das HPPO-Verfahren.<sup>[26, 38]</sup> Weitere Herstellungsverfahren unterliegen im Rahmen dieser Arbeit keiner Beachtung.<sup>[36, 39-40]</sup>



**Schema 8:** Herstellung von Propylenoxid auf Basis von  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$

Möglichkeiten zur Synthese von Cyclohexenoxid basieren ebenfalls auf unterschiedlichen Epoxidierungen. Durchführbar ist beispielsweise die homogen katalysierte Reaktion mit Persäuren.<sup>[41]</sup> Wird Cyclohexenoxid auf heterogenem Wege hergestellt, so basieren die Katalysesysteme in erster Linie auf Molybdän<sup>[42-45]</sup> oder Ruthenium<sup>[46]</sup>. Außerdem sind bereits Organokatalysatoren in der Literatur beschrieben.<sup>[47]</sup>

### 1.3.3 Eigenschaften CO<sub>2</sub>-basierter Polycarbonate

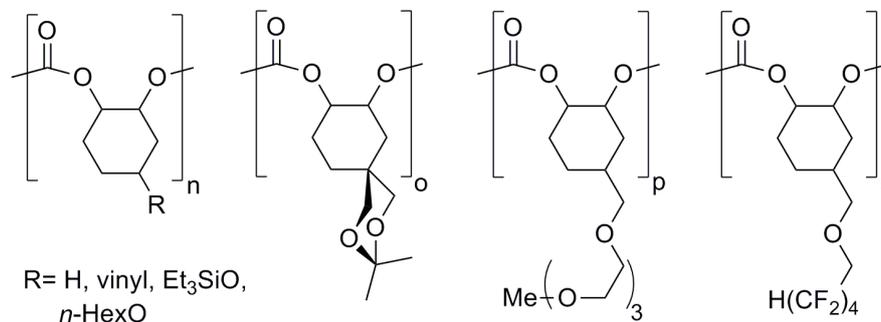
Poly(propylencarbonat) ist ein amorpher Thermoplast, der interessante Eigenschaften wie biologische Abbaubarkeit, hohe Transparenz, UV-Stabilität und Steifigkeit besitzt (Abbildung 4, links).<sup>[6-7, 48]</sup> Generell hängen die Eigenschaften vom Molekulargewicht, der Polydispersität, dem Carbonatanteil in der Polymerkette und von der Mikrostruktur des Polymers ab.<sup>[49-50]</sup>



**Abbildung 4:** Poly(propylencarbonat) (links) und Poly(cyclohexencarbonat) (rechts)

Aufgrund dieser unterschiedlichen Polymerzusammensetzungen verändern sich die Materialeigenschaften (z.B. Young's Modulus, Zugfestigkeit und Glasübergangstemperatur). Bei Poly(propylencarbonat) nimmt die Bruchdehnung mit bis zu 1200% sehr hohe Werte an. Die Glasübergangstemperatur ist relativ niedrig und beträgt zwischen 25 °C und 46 °C.<sup>[6, 51]</sup> Je nach Polymer kann sich dadurch das Young-Modul von 200 - 1000 MPa ( $T_g = 30$  °C) bis auf 700 - 1400 MPa ( $T_g = 40$  °C) verändern. Das sind Werte, die mit denen von Poly(propylen) vergleichbar sind.<sup>[6]</sup> Zur Erreichung einer möglichst hohen Erweichungstemperatur werden Head-Tail-Verknüpfungen bevorzugt. Diese resultieren aus aufeinander folgenden S<sub>N</sub>2-Epoxidöffnungen (siehe Abschnitt 1.4).<sup>[6]</sup> Als Nachteil von Poly(propylencarbonat) stellte sich bei höheren Temperaturen der Abbau der Polymerketten zu zyklischem Propylencarbonat heraus. Außerdem zeigte sich, dass Katalysatorreste den Kettenabbau induzieren können, weshalb die Abtrennung vor der Weiterverarbeitung der Polymerprobe unabdingbar ist.<sup>[52-56]</sup> Neben dem geringeren Massenanteil von CO<sub>2</sub> ist im Fall von Poly(cyclohexencarbonat) die hohe Sprödigkeit des Polymers ein großes Problem. Die Glasübergangstemperatur variiert je nach Art der Polymerketten zwischen 105 °C und 120 °C. Neueste Untersuchungen bereiten mittlerweile mit der Synthese von *iso*-taktischem Poly(cyclohexencarbonat) den Weg zu semikristallinen, thermoplastischen Materialien. Diese Forschungsarbeiten machen Hoffnung,

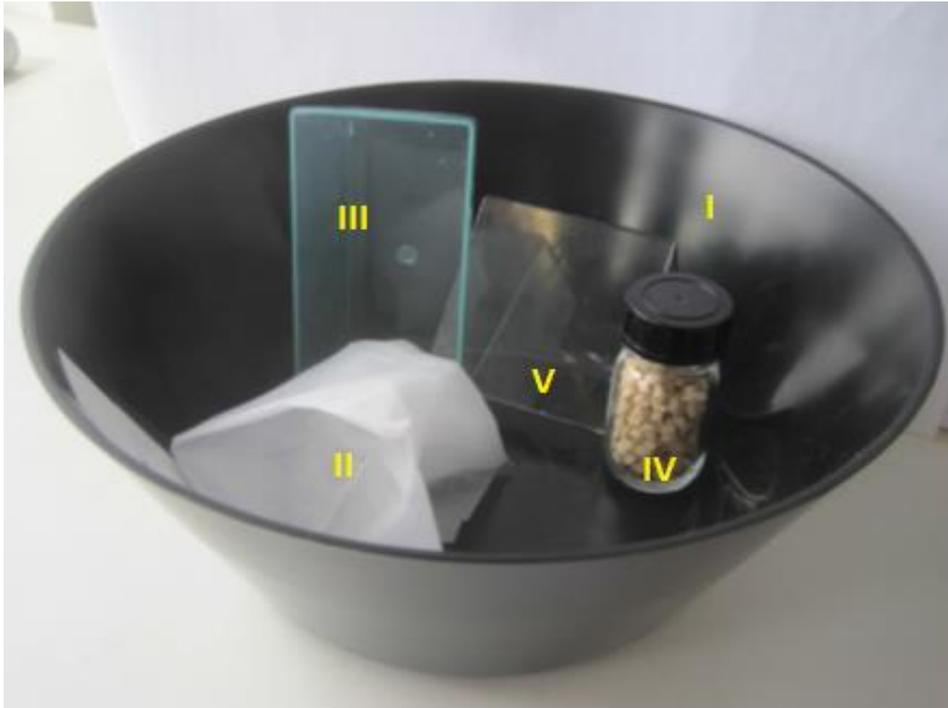
hochselektive Katalysatorsysteme für die Synthese neuer CO<sub>2</sub>-basierter Polycarbonate mit verbesserten thermischen und mechanischen Eigenschaften zu entdecken.<sup>[57]</sup> Insbesondere die Bildung von kristallinem Poly(propylencarbonat) ist dabei eine interessante Herausforderung, da sich dadurch das Anwendungsspektrum des Polymers womöglich deutlich erweitern ließe. Im Jahre 2013 wurde eine Studie über die Synthese von isotaktischem Poly(chloropropylencarbonat) veröffentlicht, das mit einer Glasübergangstemperatur von 42 °C und einem Schmelzpunkt T<sub>m</sub> von 108 °C einen semikristallinen Thermoplasten darstellt.<sup>[58]</sup> Eine weitere Möglichkeit zur Verbesserung der Eigenschaften der Polycarbonate besteht im Einbau von verschiedenen Monomeren wie Epichlorhydrin<sup>[59]</sup>, Styroloxid<sup>[60]</sup>, Schwefeldioxid<sup>[61]</sup>, Aziridin oder in der Synthese von Blockcopolymeren. *Coates et al.* setzten hierzu verschiedene Cyclohexenoxid-Derivate ein und konnten damit die Bildung von Blockcopolymeren mit geschützten Alkoholen sowie lipophilen, hydrophilen und fluorophilen Eigenschaften realisieren (Abbildung 5).<sup>[62]</sup>



**Abbildung 5:** Copolymerisation von funktionalisiertem Cyclohexenoxid mit CO<sub>2</sub><sup>[62]</sup>

Die gleiche Arbeitsgruppe veröffentlichte eine Studie über die Terpolymerisation von Cyclohexenoxid, Vinylcyclohexenoxid und CO<sub>2</sub>. Die effektive Vernetzung der Olefingruppen durch den Grubb's Katalysator der zweiten Generation ergab eine Erhöhung der Glasübergangstemperatur von anfänglich 114 °C auf 194 °C bei einem Vernetzungsanteil von 76%.<sup>[63]</sup> Auf solchen Post-Modifikationen beruhen Forschungsarbeiten von *Frey et al.*, in denen Propylenoxid-Derivate in der Polymerisation verwendet wurden, um funktionelle Gruppen in die Seitenketten zu integrieren, die eine weitere Umsetzung ermöglichen.<sup>[64-67]</sup> Außerdem wurden verschiedene Lactone und Anhydride als Comonomere eingesetzt.<sup>[68-74]</sup>

Erfolgreich getestet wurde bereits die Verwendung von Poly(propylencarbonat) als Blendkomponente in Kombination mit anderen Biopolymeren wie Poly(milchsäure) und Poly(hydroxybutyrat). Dabei gelang es, diese Blendmischungen durch Extrusion erfolgreich zu verschiedenen Gebrauchsgegenständen zu verarbeiten (Abbildung 6).<sup>[75]</sup>



**Abbildung 6:** Produzierte Gegenstände mit Poly(propylencarbonat) als Blendkomponente: I: PHB-PPC-Schüssel, II: Ecoflex(biologisch abbaubarer Polyester)-PPC-Folie, III: PLA-PPC-Kühlschrankeinlage, IV: PPC-Holzmehl, V: PPC in Reinform

Für die Entwicklung eines großindustriellen Prozesses spielt neben den Eigenschaften des Polymers die Verfügbarkeit von sehr aktiven und selektiven Katalysatoren eine entscheidende Rolle. Nur dadurch kann eine wirtschaftlich effiziente Produktion garantiert werden. Folglich stehen die Weiterentwicklung bekannter Katalysatoren und die Suche nach neuen Systemen im Fokus aktueller Forschungsarbeiten.

### 1.4 Mechanistische Betrachtung der Epoxid/CO<sub>2</sub>-Copolymerisation

Es bestehen grundlegende Unterschiede zwischen der mechanistischen Aufklärung von heterogenen und homogenen Katalysatoren. Eine Beschreibung heterogener Systeme ist allgemein sehr schwierig, da oftmals die Struktur der reaktiven Zentren nicht exakt geklärt ist und Analysen am Festkörper wesentlich aufwändiger sind. Für heterogene Systeme gelang *Rieger et al.* im Jahre 2011, die Bedeutung einer Interaktion zweier Zink-Zentren für die Katalyse der Copolymerisation nachzuweisen.<sup>[76]</sup> Bei der homogenen Katalyse erleichtert die Möglichkeit der Reaktionskontrolle durch *in situ* IR-Spektroskopie die Mechanismusaufklärung erheblich.

Zunächst wird auf die unterschiedlichen Reaktionswege bei der Copolymerisation von Epoxiden und CO<sub>2</sub> genauer eingegangen. Der Bildung des Polycarbonats stehen die Depolymerisation zum zyklischen Nebenprodukt (V und VI) und der konsekutive Einbau von Epoxid-Einheiten (IV) gegenüber (Abbildung 7). Verschiedene auf Zink basierte Systeme lassen auf einen bimetallic Mechanismus schließen.<sup>[7, 77-78]</sup> Dieser Katalysezyklus beinhaltet die Vorkoordination des Epoxides an einem der aktiven Zentren (I), wodurch das relativ schwach nukleophile Carbonatkettenende das Epoxid angreifen kann (II).

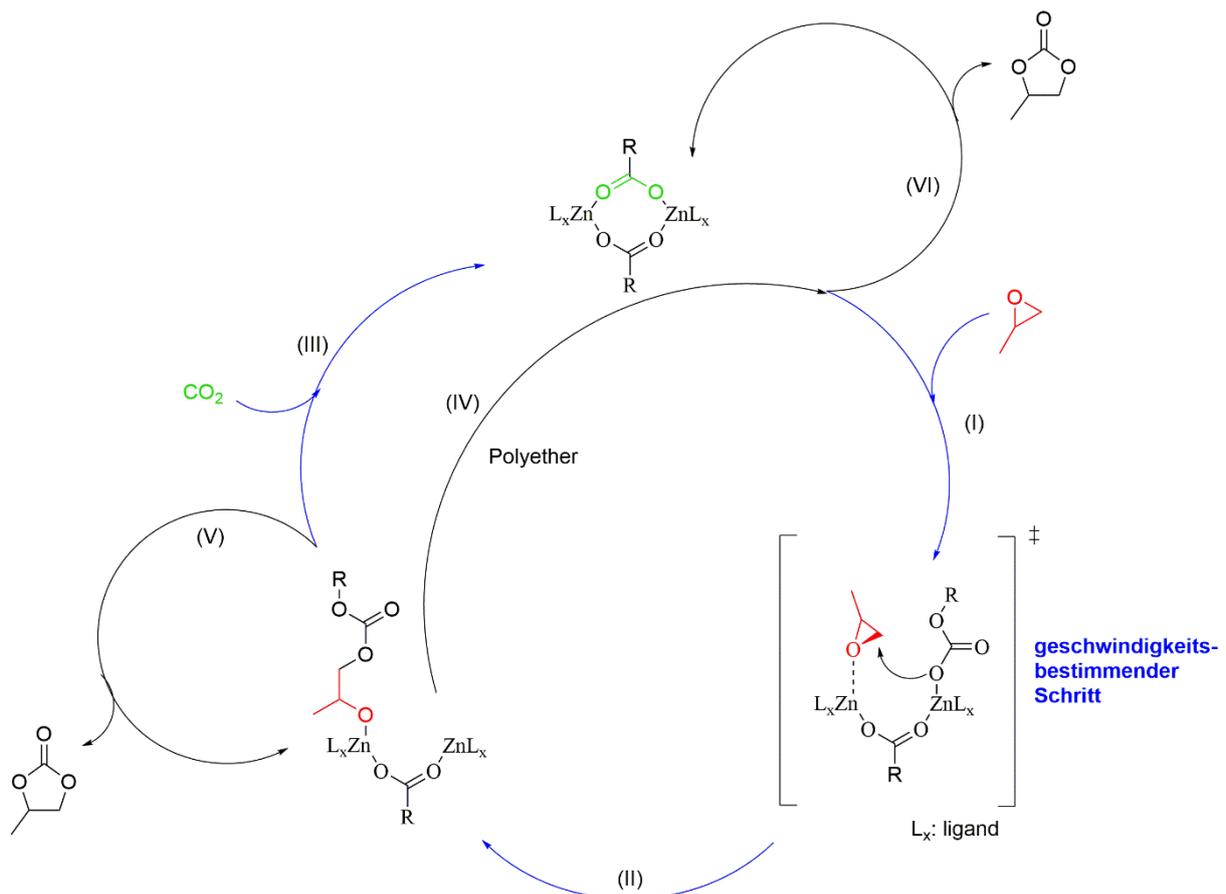
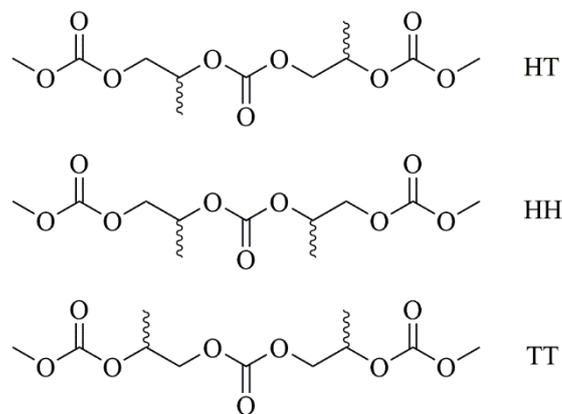


Abbildung 7: Vorgeschlagener Mechanismus für die Copolymerisation von Propylenoxid und CO<sub>2</sub>

Diese Ringöffnung wurde in der Literatur bisher als der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Copolymerisation von Epoxiden und CO<sub>2</sub> beschrieben.<sup>[77, 79]</sup> Durch die Koordination des Propylenoxids an das Metall steigt dessen Elektrophilie, sodass die mäßig nukleophile, terminale Carbonateinheit die Ringöffnung bewerkstelligt. Generell bestehen bei unsymmetrischen Epoxiden zwei mögliche Angriffspositionen. Im Falle einer S<sub>N</sub>2-artigen Reaktion ist die sterisch weniger gehinderte Seite, bei Propylenoxid folglich die unsubstituierte Position, bevorzugt. Ein anderes Verhalten ist bei stark Lewis-aciden Metallen zu beobachten. Hier kann die Ringöffnung von Propylenoxid bereits vor einem nukleophilen Angriff allein durch das Metall erfolgen. Bei diesem S<sub>N</sub>1-artigen Verlauf ist das System bestrebt, die entstehende positive Ladung zu stabilisieren. Sie wird sich daher an der höher substituierten, methylierten Position anordnen, an welcher anschließend das Carbonatende angreift. Diese regioselektive Unterscheidung führt im Polymer, je nach Angriffsposition, zu unterschiedlichen Produkten. Die möglichen isomeren Strukturen sind in Abbildung 8 zu betrachten.

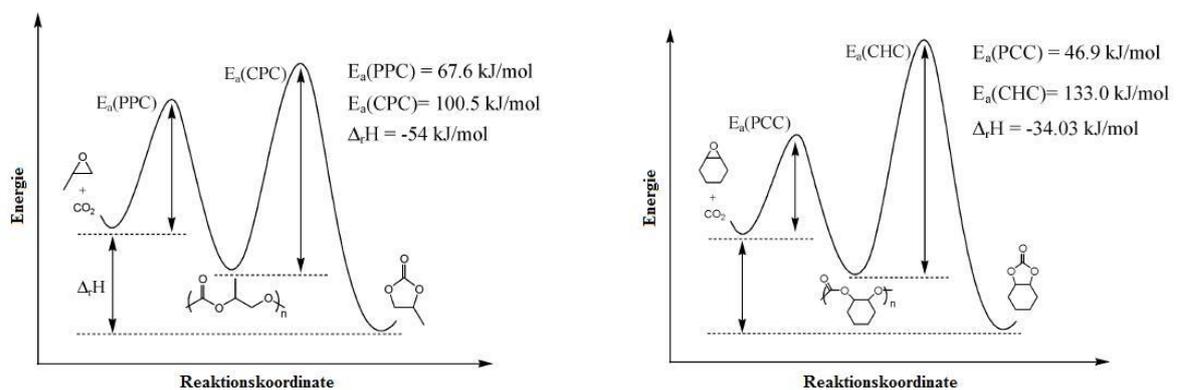


**Abbildung 8:** Mögliche Verknüpfungen im Polymer (H = Head, T = Tale)

Nach erfolgter Ringöffnung folgt in Schritt (III) die CO<sub>2</sub>-Insertion bevor der Zyklus von neuem beginnt. Eine mögliche Nebenreaktion stellt der konsekutive Einbau eines weiteren Epoxidmoleküls (IV) dar, wodurch Etherseinheiten im Polymer entstehen, die die Glasübergangstemperaturen verringern. Ein aufeinanderfolgender Einbau von Kohlenstoffdioxid wurde bisher aus thermodynamischen Gründen nicht beobachtet.<sup>[31]</sup> Außerdem kann das Polymer durch Depolymerisation zu zyklischen Carbonaten abgebaut werden. Dies kann ausgehend vom Alkoxykettenende durch nukleophilen Angriff am vorangehenden Carbonylkohlenstoff (V) oder vom Carbonatkettenende aus erfolgen (VI). Gewöhnlich nimmt die Tendenz zur Bildung des thermodynamisch stabileren, zyklischen Nebenprodukts bei höheren Temperaturen zu. Auch metallgebundene Kettenenden können die

Depolymerisation bewirken, wobei hierbei die Aktivierungsenergie erhöht ist. Eine starke Bindung der Polymerkette an das Metallzentrum wirkt dem Abbau entgegen. Die Stärke der Bindung wird durch die Lewis-Acidität des Metalls bestimmt.

*Darensbourg et al.* beschrieben die Energiewerte der Copolymerisation von PO/CO<sub>2</sub> und CHO/CO<sub>2</sub> durch Kinetikmessungen.<sup>[80]</sup> Die Aktivierungsenergie zur Bildung von Poly(propylencarbonat) (67,6 kJ/mol) ist dabei im Vergleich zu Poly(cyclohexencarbonat) (46,9 kJ/mol) deutlich höher. Ergänzend dazu zeigt sich bei Betrachtung der Depolymerisation, dass diese bei der Copolymerisation von Propylenoxid mit CO<sub>2</sub> einen deutlich größeren Energiegewinn liefert (54 kJ/mol im Vergleich zu 34 kJ/mol) (Abbildung 9).



**Abbildung 9:** Energiediagramm für die Bildung von PPC vs. cPC (links) und PCHC vs. cCHC (rechts) nach *Darensbourg et al.*<sup>[80]</sup>

*Rieger et al.* betrachteten diese Tatsache anhand experimenteller und theoretischer Untersuchungen an einem dinuklearen Zinkkomplex.<sup>[81]</sup> Erste experimentelle Versuche deuteten darauf hin, dass es sich um eine schnelle Depolymerisation im Fall der Propylencarbonateinheit in der Polymerkette handelt. Berechnungen der Ringspannung von Propylenoxid und Cyclohexenoxid schließen eine thermodynamische Bevorzugung eines der beiden Oxirane in der Reaktion mit Kohlenstoffdioxid aus. Weitere Untersuchungen des kompletten Katalysezyklus zeigten, dass der Unterschied zwischen Cyclohexenoxid und Propylenoxid in der größeren Labilität des Propylensubstrates gegenüber Depolymerisation besteht. Die Bildung des zyklischen Nebenproduktes ist bei Propylenoxid fünfmal schneller als das Kettenwachstum. Für Cyclohexenoxid ist die Propagation dagegen 10 000 mal schneller als der Abbau (Abbildung 10).<sup>[81]</sup> Es zeigt sich, dass das Katalysatorsystem energetisch optimal ausbalanciert sein muss, um hohe Polymerisationsraten für die gewünschte Copolymerisation zu erzielen.

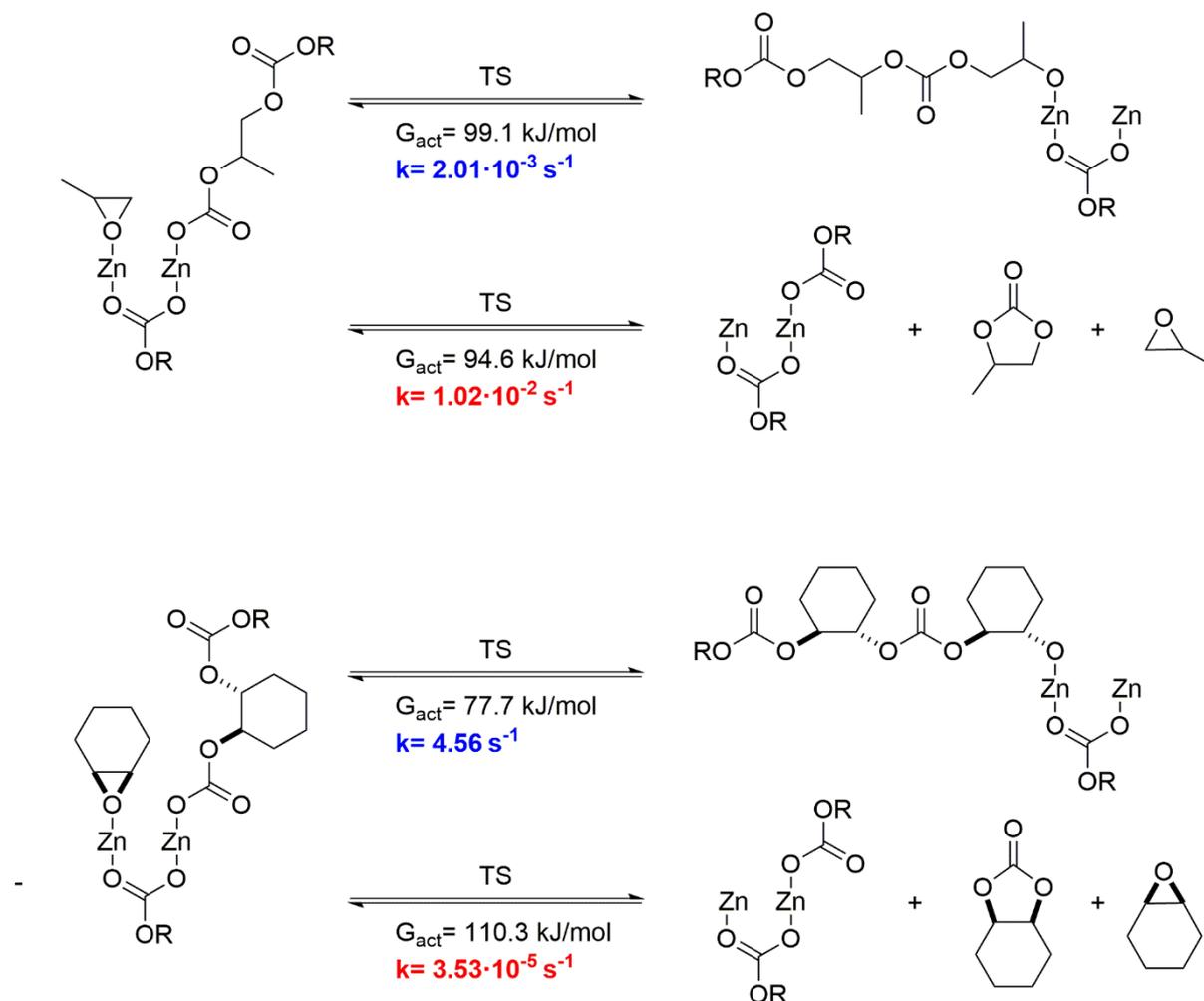


Abbildung 10: Berechnete Ratenkonstanten und freie Gibbs-Energien für die Copolymerisation von CO<sub>2</sub> mit Epoxiden<sup>[81]</sup>

Ein weiteres Problem besteht darin, dass das Reaktionsgemisch im Zuge der Polymerisation zu viskos wird und deshalb Diffusionsprobleme auftreten. Folglich ist der Monomertransport zum aktiven Zentrum gehemmt. Beim Einsatz von Lösemittel besteht wiederum die Möglichkeit, dass aufgrund der geringeren Katalysator- und Monomerkonzentration die Aktivität verringert wird. Dies trifft insbesondere auf Systeme zu, welchen ein bimetallischer Mechanismus zu Grunde liegt. Durch die Verknüpfung zweier aktiver Zentren innerhalb eines Ligandengerüsts kann dieser Problematik entgegen gewirkt werden.<sup>[82]</sup>

Darüber hinaus besteht die Möglichkeit eines Kettentransfers. Hierbei wird ein Proton von im Reaktionsgemisch vorhandenen Wasser oder Alkoholen auf das Kettenende übertragen, wodurch sich das Molekulargewicht im Vergleich zum theoretisch berechneten Wert verringert.<sup>[32]</sup> Auf der anderen Seite ist die Nukleophilie von protonierten Kettenenden zu gering um die Depolymerisation zu initiieren. All diese Faktoren sind bei der Auswertung der

---

analytischen Daten des Polymers und bei der Suche nach effizienten Katalysatoren für die jeweilige Copolymerisation von Bedeutung.

## 1.5 Historische Entwicklung verschiedener Katalysatorsysteme

*Inoue et al.* berichteten 1969 erstmals von der Copolymerisation von CO<sub>2</sub> und Epoxiden. Sie verwendeten ein heterogenes Gemisch aus ZnEt<sub>2</sub> und Wasser im Verhältnis 1:2 bei einem CO<sub>2</sub>-Druck von 20-50 bar sowie einer Reaktionstemperatur von 80 °C und erhielten eine geringe Menge an niedermolekularem Poly(propylencarbonat).<sup>[83-84]</sup> Diese Entdeckung war der Startschuss für eine Vielzahl an neuen heterogenen und homogenen Katalysatoren, die auf unterschiedlichen Metallen (z.B. Cr, Co, Zn, Al) basieren. Die folgenden Abschnitte handeln von den Vor- und Nachteilen der bedeutendsten Systeme.

### 1.5.1 Heterogene Katalysatoren

Nach der Entdeckung durch *Inoue et al.* folgte die Synthese von diprotischen Substraten wie Dihydroxyphenolen<sup>[85]</sup>, Dicarbonsäuren<sup>[86]</sup> und primären Aminen<sup>[87]</sup>, die in Kombination mit ZnEt<sub>2</sub> in der Copolymerisation von Propylenoxid und Kohlenstoffdioxid Einsatz fanden. Zudem verwendeten *Kuran et al.* di- und triprotische Phenolverbindungen (Resorcinol und Pyrogallol).<sup>[88-89]</sup> Die Experimente zur PO/CO<sub>2</sub>-Copolymerisation ergaben, dass mit monoprotischen Molekülen ausschließlich zyklisches Carbonat und mit di- bzw. triprotischen das Polymer erhalten wurde.<sup>[88-92]</sup> Einen Meilenstein erreichten *Soga et al.* durch die Synthese eines heterogenen Katalysators, welcher durch Fällungsreaktion aus Zn(OH)<sub>2</sub> mit verschiedenen Dicarbonsäuren entstand. Mit dieser Klasse konnte eine deutliche Aktivitätssteigerung bei 30 bar CO<sub>2</sub> erzielt werden.<sup>[90]</sup> Als reaktivstes System für die Bildung von PPC stellten sich hierbei die Zinkglutarate heraus. Der Vorteil dieser heterogenen Katalysatoren liegt in der einfachen Herstellung und Handhabung sowie der niedrigen Toxizität. Nachteilig ist die geringe Dichte an aktiven Zentren und die damit verbundenen hohen Katalysatormengen. Nichtsdestotrotz ist dieses System aus industrieller Sicht weiterhin sehr relevant.<sup>[6, 22, 32]</sup> Im Jahr 2000 gelang *Zheng et al.* die Kristallstruktur von Zinkglutaraten zu bestimmen und dadurch genauere Einblicke in die Struktur der aktiven Zentren zu erhalten.<sup>[93]</sup> Im Kristallgitter sind die Zinkatome tetraedrisch durch vier Carboxylgruppen koordiniert, wobei die Glutaratliganden entweder in einer bent oder extended Form angeordnet sind (Abbildung 11).

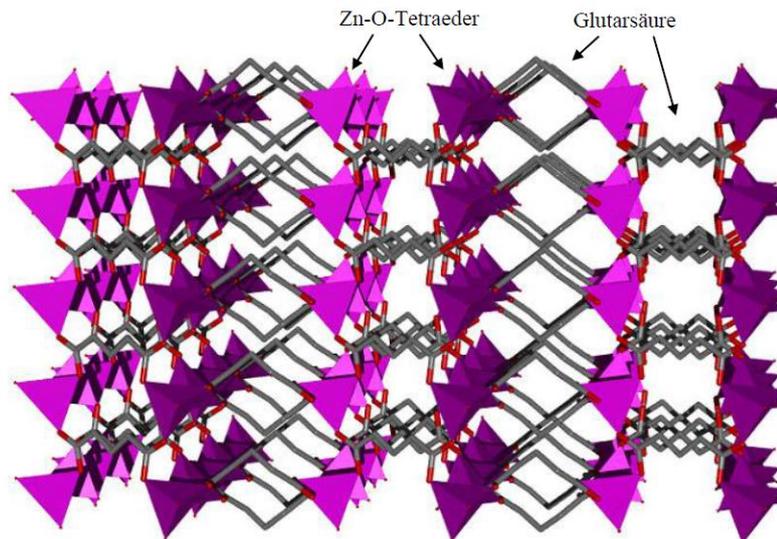


Abbildung 11: Röntgenstruktur von Zinkcarboxylaten<sup>[93]</sup>

Diese Anordnung ermöglicht die Reaktion nur auf der Oberfläche der Zinkpartikel. Versuche, die Aktivität durch Kugelmahlen, Variation des Rührvorgangs oder durch die Einführung von oberflächenvergrößernden Substraten zu erhöhen, erbrachten nicht die erwünschte Aktivitätssteigerung.<sup>[76]</sup> Rieger *et al.* konnten durch weitere Untersuchungen in Bezug auf höhere und niedrigere Homologen, wie Zinkadipat, -pimelat und -succinat, kombiniert mit theoretischen Berechnungen belegen, dass für diese heterogenen Systeme ein spezifischer Metall-Metall-Abstand für hohe Copolymerisationsaktivitäten von großer Bedeutung ist. Anhand der Kristallstrukturen ergab sich ein optimaler Zn-Zn-Abstand zwischen 4,6 und 4,8 Å. Diese Ergebnisse ließen bereits auf einen bimetallichen Reaktionsmechanismus bei der Copolymerisation von CO<sub>2</sub> und Propylenoxid schließen.<sup>[76]</sup> Um tiefere Einblicke in den Katalysemechanismus zu erhalten, liegt das Augenmerk vergangener und aktueller Forschungsarbeiten auf homogenen Katalysatoren.

## 1.5.2 Homogene Katalysatoren

Neben heterogenen Systemen entwickelten *Inoue et al.* 1987 den ersten single-site Katalysator, der auf einem Tetraphenylporphyrin-Gerüst basiert und Aluminium als Zentralmetall enthält. Obgleich die Aktivitäten sehr gering waren, gelang damit die erste lebende Copolymerisation von Epoxiden mit  $\text{CO}_2$  zum entsprechenden alternierenden Polycarbonat mit einer engen Molekulargewichtsverteilung (ca. 1,1).<sup>[94-99]</sup> Nachdem die Aktivitäten auch für weitere Aluminium-basierte Systeme gering blieben<sup>[31]</sup>, lag der Fokus einige Jahre später auf Chrom- und Cobaltkomplexen. Der große Nachteil ist dabei die deutlich höhere Toxizität im Vergleich zu anderen Zentralmetallen wie Zink, Aluminium oder Magnesium. Viele dieser Forschungsarbeiten basieren auf den Ergebnissen von *Jacobsen et al.* zur chiralen Ringöffnung von Epoxiden mit Cobaltsalenen.<sup>[100-103]</sup> Verschiedene Arbeitsgruppen befassten sich daraufhin mit diesen Systemen und deren Anwendbarkeit in der Copolymerisation von Epoxiden und  $\text{CO}_2$ . So veröffentlichten *Coates et al.* 2003 den ersten Cobaltkatalysator für die Copolymerisation von Propylenoxid und  $\text{CO}_2$ . Dieser hatte zwar mit TOF-Werten bis  $70 \text{ h}^{-1}$  ebenso relativ geringe Aktivitäten, jedoch bildete sich Poly(propylencarbonat) mit einer 99%-igen Carbonatverknüpfung (Abbildung 12).<sup>[104]</sup>

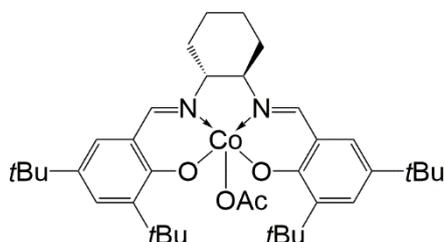
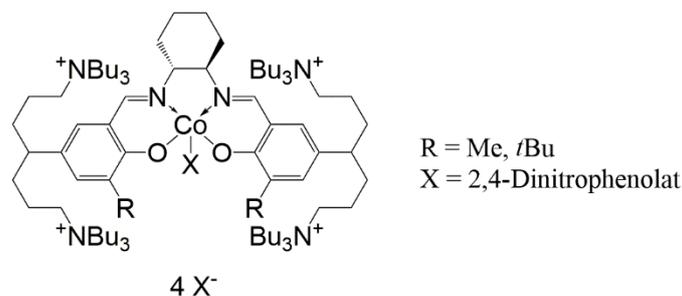


Abbildung 12: Cobalt-Salen-Komplex für die Copolymerisation von PO und  $\text{CO}_2$  <sup>[104]</sup>

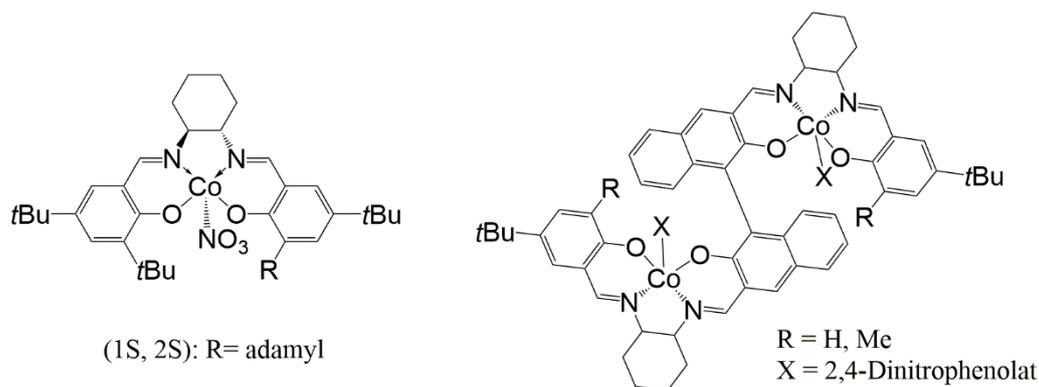
Folgearbeiten beschäftigten sich mit dem Einfluss verschiedener Initiatoren auf die Copolymerisation. Bereits der Einsatz von  $\text{PPNCl}$  und Pentafluorbenzoat als Initiator erhöhte die TOF bis auf  $620 \text{ h}^{-1}$ . Inspiriert durch die großen Auswirkungen der eingesetzten axialen Gruppen folgte die Zugabe verschiedener Cokatalysatoren zur Copolymerisation.<sup>[105-107]</sup> Generell stellten sich ionische Verbindungen, die aus einem sterisch anspruchsvollen Kation bestehen, als effizienter heraus.<sup>[107]</sup> Während der Copolymerisation kann das Kation an das freie anionische Kettenende binden und somit die Depolymerisation unterdrücken. Dies wurde ebenso bei weiteren Komplexen gezeigt, in denen der Cokatalysator im Ligandengerüst kovalent angebracht ist. Dadurch sollte zusätzlich die räumliche Nähe der Polymerkette zum aktiven Zentrum sichergestellt werden.<sup>[107-109]</sup> *Nozaki et al.* veröffentlichten dazu einen Komplex mit





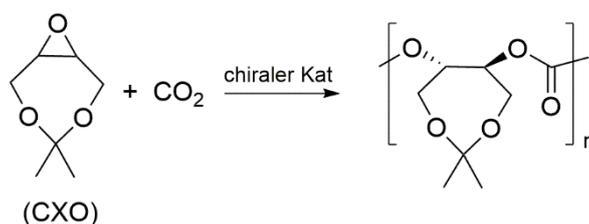
**Abbildung 14:** Hochaktiver Cobalt-Salen-Katalysator für die PO/CO<sub>2</sub>-Copolymerisation<sup>[114-115]</sup>

Als Gründe für den Aktivitätssprung werden in der Literatur zwei Aspekte aufgeführt. Einerseits unterdrückt die Interaktion mit den ionischen Gruppen die Depolymerisation der wachsenden Polymerkette, andererseits wird diese in der Nähe des Metallzentrums gehalten. IR- und NMR-spektroskopische Untersuchungen lassen auf ein ungewöhnliches Koordinationsmuster schließen, da im Protonenspektrum ein zweiter Satz an Signalen zu erkennen ist. Die Annahme besagt, dass nicht mehr die Stickstoffatome des Imingerüsts das Zentralatom koordinieren, sondern die Gegenanionen der quartären Ammoniumgruppen. Dies führe zu einem monometallischen Mechanismus, bei dem die Vorkoordination in unmittelbarer Nähe zur wachsenden Polymerkette am selben Zentralatom stattfinden könne.<sup>[115]</sup> Die genauen Gründe für die hohe Aktivität sind indessen noch nicht endgültig geklärt. Das Molekulargewicht beträgt bis zu 285000 g/mol, wobei noch ungefähr 26 ppm Cobalt im isolierten Polymer vorhanden sind. Dieser Anteil lässt sich durch Filtration über Silicagel weiter reduzieren. Trotz dieser hohen Aktivitäten werden dadurch die gewünschten ökonomischen Anforderungen für die Entwicklung eines industriellen Herstellungsprozesses nicht erfüllt. Aktuelle Forschungsarbeiten beschäftigen sich zusätzlich mit der Herstellung von taktischen Polycarbonaten. Erste Erfolge erzielten *Lu et al.* mit der Synthese von isotaktischem Poly(cyclohexencarbonat). Durch Verwendung eines binären Katalysatorsystems aus einem unsymmetrischen, enantiomerenreinen Salen-Co(III)-Komplex und PPNCI (Abbildung 15, links) gelang bei der Copolymerisation die enantioselective Ringöffnung des Epoxid (RR:SS = 98:2). Mit einem hohen Schmelzpunkt von 216 °C stellt dieses isotaktische PCHC einen typischen semikristallinen Thermoplasten dar.<sup>[57]</sup>



**Abbildung 15:** Enantiomerenreine Co(III)-Katalysatoren zur Synthese von semikristallinem PCHC

Bei der Copolymerisation von Cyclopentenoxid und CO<sub>2</sub> konnte durch einen enantiomerenreinen, dinuklearen Co(III)-Salen-Komplex eine 99%-ige S,S-Selektivität erzielt werden. Dabei sind beide Saleneinheiten über eine starre Biphenyleinheit verbunden (Abbildung 15, rechts).<sup>[116]</sup> Das gleiche Katalysatorsystem katalysiert ebenfalls mehrere *meso*-3,5-Dioxoepoxide mit CO<sub>2</sub> zu komplett alternierenden, isotaktischen Copolymeren. So gelang die asymmetrische Copolymerisation von CO<sub>2</sub> und 4,4-Dimethyl-3,5,8-trioxobicyclo[5.1.0]octan (CXO) zum entsprechenden Polycarbonat mit einer Enantioselektivität von über 99% für die S,S-Konfiguration. Der semikristalline Thermoplast besitzt einen Schmelzpunkt von 242 °C bei einer Glasübergangstemperatur von 140 °C im Fall des ataktischen Analogons (Abbildung 16).<sup>[117]</sup>

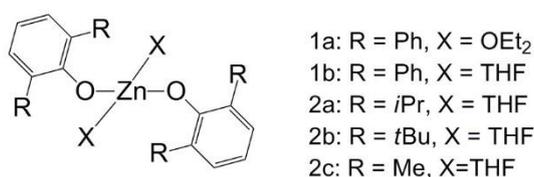


**Abbildung 16:** Asymmetrische Copolymerisation zu semikristallinem, CO<sub>2</sub>-basierten Copolymer

Die resultierenden semikristallinen Thermoplaste ermöglichen aufgrund ihrer verbesserten Eigenschaften (Glasübergangs- und Schmelztemperatur) die Erschließung neuer Anwendungsgebiete, wobei durch die Variation und Kombination verschiedener Epoxide die Eigenschaftsprofile der Polymere weiter optimiert werden können.

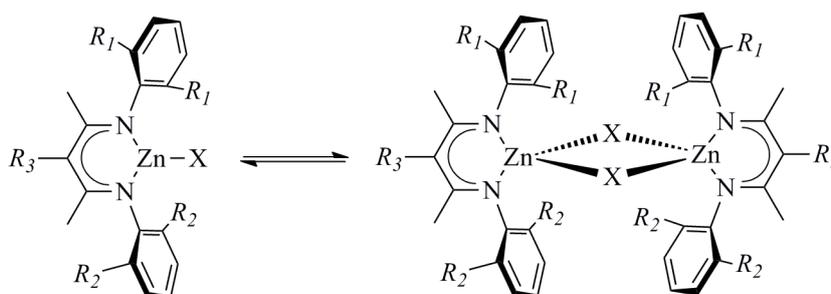
### 1.5.2.1 Homogene Zink-Katalysatoren für die Copolymerisation von CO<sub>2</sub> und Epoxiden

*Darensbourg et al.* gelang im Jahre 1995 die Anwendung von Zinkphenoxid-Komplexen für die Copolymerisation von CO<sub>2</sub> und Epoxiden. Diese mononuklearen Komplexe katalysieren die Bildung von Poly(cyclohexencarbonat), wobei die Reaktion von PO und CO<sub>2</sub> vermehrt das zyklische Nebenprodukt ergibt. Terpolymerisationen von Cyclohexenoxid, Propylenoxid und CO<sub>2</sub> sind ebenfalls durchführbar (Abbildung 17).<sup>[118-123]</sup>



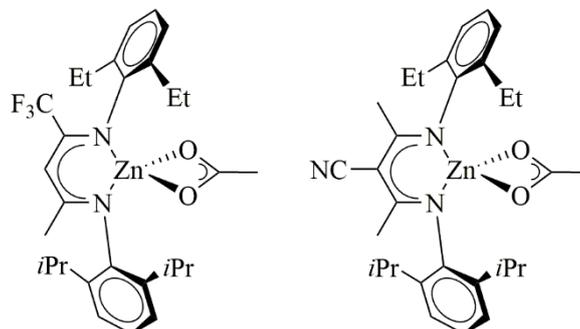
**Abbildung 17:** Erste aktive Zinkphenoxide für die CO<sub>2</sub>/Epoxid-Copolymerisation nach *Darensbourg et al.*

Einen weiteren Durchbruch in der Synthese von CO<sub>2</sub>-basierten Polycarbonaten erzielten *Coates et al.* mit der Einführung von  $\beta$ -Diketiminato (BDI)-Zn(II)-Komplexen.<sup>[77, 124-128]</sup> Diese mononuklearen Strukturen bilden in Lösung ein Gleichgewicht zwischen einer mononuklearen und einer dinuklearen Spezies aus (Abbildung 18). Kinetische Untersuchungen ergaben, dass es sich um einen dinuklearen Polymerisationsmechanismus handelt, wobei die Ordnung im Katalysator je nach Gleichgewicht zwischen 1,0 und 1,8 variiert. Als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt erwies sich die Ringöffnung des Epoxids. Bereits geringe sterische und elektronische Variationen lösen dabei große Aktivitätssprünge in der Copolymerisation von Cyclohexenoxid und CO<sub>2</sub> aus. So bewirkt die Veränderung von R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> = Et, R<sub>3</sub> = H zu R<sub>1</sub> = Me, R<sub>2</sub> = *i*Pr, R<sub>3</sub> = CN eine Steigerung der TOF-Werte von 239 h<sup>-1</sup> auf 2290 h<sup>-1</sup>.



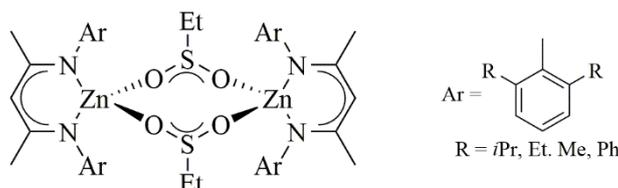
**Abbildung 18:** Monomer/Dimer-Gleichgewicht der  $\beta$ -Diketiminato-Zink-Komplexe<sup>[77]</sup>

Die Einführung elektronenziehender Gruppen ermöglichte zudem die Synthese von Katalysatoren für die Copolymerisation von Propylenoxid und CO<sub>2</sub> (Abbildung 19), obgleich die Aktivitäten mit 235 h<sup>-1</sup> gering ausfielen.



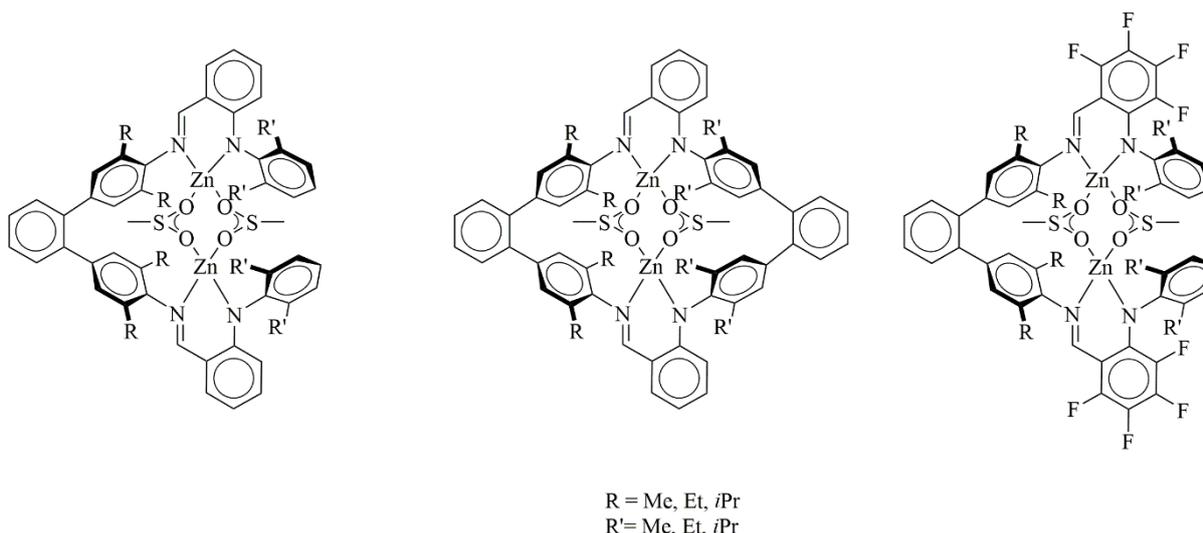
**Abbildung 19:** Aktive BDI-Zink-Katalysatoren für die PO/CO<sub>2</sub>-Copolymerisation<sup>[129]</sup>

Während die anfänglich veröffentlichte Synthese noch die Problematik der Bildung und Abtrennung von Nebenprodukten besaß, gelang es *Rieger et al.* mit der Einführung von Alkylsulfonato-Gruppen, den Liganden quantitativ zum Komplex umzusetzen.<sup>[130]</sup> Die neuen Initiatoren führten mit TOF-Werten von über 200 h<sup>-1</sup> zu hochmolekularem Poly(cyclohexencarbonat) (50000 g/mol) (Abbildung 20).



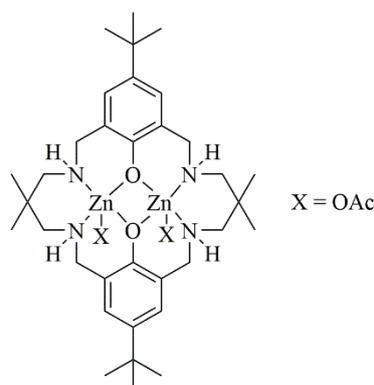
**Abbildung 20:** Ethylsulfonato-überbrückte aktive BDI-Zink-Katalysatoren für die CHO/CO<sub>2</sub>-Copolymerisation

*Lee et al.* nutzten diese Ethylsulfonato-Gruppen zur Herstellung dinuklearer Anilido-Aldimin-Komplexen. Dabei konnten offene und geschlossene Strukturen synthetisiert werden, wobei im offenen Komplex der Zn-Zn-Abstand 4,69 Å und im geschlossenen 4,88 Å beträgt (Abbildung 21). Aktiv für die Copolymerisation von CHO und CO<sub>2</sub> ist nur die offene Struktur, was als Folge der besseren Zugänglichkeit der aktiven Zentren beschrieben ist. Die TOFs belaufen sich auf rund 200 h<sup>-1</sup>.<sup>[131]</sup> Die Einführung elektronenziehender Substituenten verhelfen bei relativ geringen Katalysator/Epoxid-Verhältnissen von 1:50000 zu einer Steigerung der TOF bis auf 2860 h<sup>-1</sup>, was zum damaligen Zeitpunkt der höchste Werte unter den Zink-basierten Systemen war (Abbildung 21, rechts).<sup>[132]</sup>



**Abbildung 21:** Dinukleare Anilido-Aldimin-Komplexe: offene Struktur (links), geschlossene Struktur (Mitte), perfluorierte Struktur (rechts)<sup>[131-132]</sup>

*Williams et al.* veröffentlichten 2009 einen dinuklearen Zinkkatalysator basierend auf einem reduzierten Robsonligandengerüst (Abbildung 22). Dieser katalysiert die CHO/CO<sub>2</sub>-Copolymerisation bereits bei 1 bar CO<sub>2</sub>-Druck (TOF = 25 h<sup>-1</sup>) mit einem Carbonatanteil von über 99%.

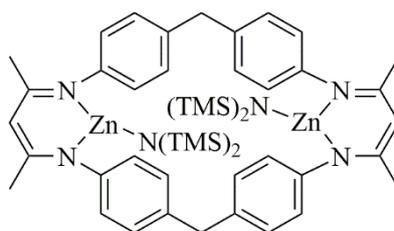


**Abbildung 22:** Bimetallischer Zinkkatalysator für die CHO/CO<sub>2</sub>-Copolymerisation nach *Williams et al.*<sup>[79, 133]</sup>

Die Bestimmung des Geschwindigkeitsgesetzes ließ erneut darauf schließen, dass die Ringöffnung des Epoxides den ratenlimitierenden Schritt darstellt und folglich bei typischen Prozessbedingungen eine Steigerung des CO<sub>2</sub>-Druckes nicht zu höheren Aktivitäten führt. Weitere Untersuchungen durch *Rieger et al.* zeigten, dass das Katalysatorsystem inaktiv für die PO/CO<sub>2</sub>-Copolymerisation ist und weder eine irreversible Substratbindung von Propylenoxid noch von zyklischem Propylencarbonat für die Inaktivität verantwortlich ist. Terpolymerisationen mit unterschiedlich eingesetzten Monomerkonzentrationen an CHO und PO deuteten im Fall von Propylenoxid auf eine deutlich schnellere Depolymerisation hin als

mit Cyclohexenoxid (Abbildung 10 auf Seite 18). Theoretische Berechnungen bestätigten die höhere Anfälligkeit von Propylenoxid-Substraten hin zur Depolymerisation.<sup>[81]</sup>

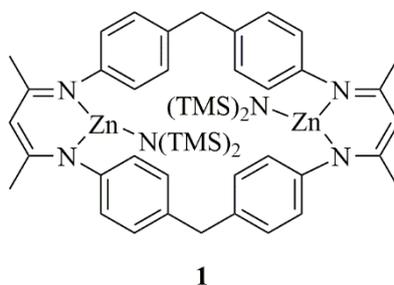
Erst kürzlich entwickelte dieselbe Arbeitsgruppe einen hochaktiven, dinuklearen Zinkkomplex für die Copolymerisation von Cyclohexenoxid und CO<sub>2</sub> (Abbildung 23). Dieser katalysiert die Bildung von Poly(cyclohexencarbonat) mit sehr hohen TOF-Werten (knapp über 9000 h<sup>-1</sup>) bei einem Carbonatanteil in der Polymerkette von nahezu 100%. Zusätzlich zeigte sich im Bereich der Epoxid/CO<sub>2</sub>-Copolymerisation zum ersten Mal eine Veränderung des Geschwindigkeitsgesetzes in Abhängigkeit vom angelegten CO<sub>2</sub>-Druck. Dabei befand sich bei Drücken von 5 bis 25 bar der geschwindigkeitsbestimmende Schritt erstmals bei der CO<sub>2</sub>-Insertion. Bei höheren Drücken von 25 bis 45 bar handelte es sich wieder um das altbekannte Gesetz, nach dem die Ringöffnung der entscheidende Schritt im Katalysezyklus ist. Es wird vermutet, dass die flexible Verbindung der beiden Zinkeinheiten den kooperativen Schritt der Ringöffnung so stark beschleunigt, dass dadurch eine Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitsgesetze hervorgerufen wird, was bei allen bisher veröffentlichten Zinkkatalysatoren für die CO<sub>2</sub>/Epoxid-Copolymerisation nicht der Fall war.<sup>[7, 48]</sup> Untersuchungen hinsichtlich einer Aktivität für die PO/CO<sub>2</sub>-Copolymerisation ergaben im Handautoklav jedoch nur Umsätze unter 1%. Die Aufklärung dieses Verhaltens gelang im Rahmen dieser Arbeit.

**1****Abbildung 23:** Hochaktiver Zinkkatalysator für die CHO/CO<sub>2</sub>-Copolymerisation<sup>[7]</sup>

## 2 Aufgabenstellung

Die Verwendung von Kohlenstoffdioxid als ungiftigen, billigen und in großen Mengen verfügbaren C<sub>1</sub>-Baustein ermöglicht es, aus einem Abfallprodukt einen wirtschaftlichen Nutzen zu ziehen. Daneben lässt sich durch die stoffliche Nutzung die Erdölabhängigkeit in der Zukunft verringern. Ein möglicher Verwendungszweck besteht in der Herstellung von CO<sub>2</sub>-basierten Polycarbonaten, wobei aus industrieller Sicht Poly(propylencarbonat) aus Propylenoxid und CO<sub>2</sub> aufgrund seiner Eigenschaften und der besseren Verfügbarkeit von Propylenoxid das interessanteste Polymer darstellt.<sup>[22, 48]</sup> Allerdings weisen nur wenige Katalysatoren für diese Copolymerisation eine hohe Aktivität auf. Meistens katalysieren sie die Umsetzung von Cyclohexenoxid und CO<sub>2</sub>, weshalb sich ein Großteil der Publikationen mit dem daraus resultierenden Poly(cyclohexencarbonat) beschäftigt. Neben Cobalt-basierten Komplexen nimmt die Entwicklung von Katalysesystemen, die auf relativ ungiftigen Metallen beruhen, einen hohen Stellenwert ein. Zink als katalytisch aktive Spezies hat herausragende Vorteile gegenüber anderen Übergangsmetallen. Neben niedrigen Kosten und ökologischer Unbedenklichkeit führt es zu farblosen Polymeren.<sup>[32, 134]</sup>

Erst kürzlich veröffentlichten *Rieger et al.* einen dinuklearen Zinkkatalysator für die Copolymerisation von Epoxiden und CO<sub>2</sub> (Abbildung 24). Im Gegensatz zu allen bisherigen Katalysatorsystemen variiert bei diesem der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in Abhängigkeit vom angelegten CO<sub>2</sub>-Druck. Es wird davon ausgegangen, dass die flexiblen Methylenheiten die Ringöffnung des Epoxides so stark begünstigen, dass bis dahin nie erreichte Aktivitäten für die CHO/CO<sub>2</sub>-Copolymerisation erhalten werden.<sup>[7]</sup>



**Abbildung 24:** Dinuklearer Zinkkatalysator für die Copolymerisation von Cyclohexenoxid und CO<sub>2</sub> nach *Rieger et al.*<sup>[7]</sup>

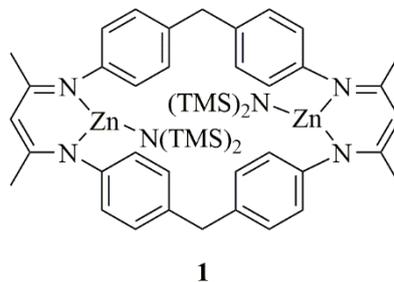
Zusätzlich dazu entstand in Vorarbeiten ein analoger Komplex mit elektronenziehenden Gruppen<sup>[135]</sup>, dessen Aktivität jedoch erst in jeweils einem Testexperiment untersucht wurde. Während dieses im Fall der CHO/CO<sub>2</sub>-Copolymerisation auf eine weitere Steigerung der Aktivität hindeutete, ergaben erste Untersuchungen hinsichtlich einer Aktivität für die

Copolymerisation von Propylenoxid und CO<sub>2</sub> für beide Komplexe Umsätze unter 1%. Neben intensiven kinetischen Untersuchungen dieser Komplexe bezüglich der CHO/CO<sub>2</sub>-Copolymerisation galt es, die Ursachen dieser geringen Aktivitäten im Fall der PO/CO<sub>2</sub>-Copolymerisation aufzuklären. Eine Ergänzung fanden die experimentellen Ergebnisse durch quantenchemische Rechnungen der BASF SE. Ausgehend von den neu erlangten mechanistischen Einblicken war es das Ziel, neue dinukleare Komplexe mit unterschiedlichen sterischen und elektronischen Einflüssen zu synthetisieren. Auf diesem Weg sollten letztendlich neue hochaktive Katalysatoren für die Copolymerisation von Epoxiden mit CO<sub>2</sub> entdeckt werden.

### 3 Ergebnisse und Diskussion

#### 3.1 Kinetische Untersuchungen zur CHO/CO<sub>2</sub>-Copolymerisation

In vorherigen Arbeiten begann bereits die Bestimmung des Geschwindigkeitsgesetzes für die Copolymerisation von Cyclohexenoxid und CO<sub>2</sub> mit Komplex **1**.<sup>[135]</sup>



**Abbildung 25:** Dinuklearer Zinkkatalysator für die Copolymerisation von Cyclohexenoxid und CO<sub>2</sub> nach Rieger *et al.*<sup>[7]</sup>

Dabei stellte sich heraus, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt vom angelegten CO<sub>2</sub>-Druck abhängt. Bei Drücken von 5-25 bar CO<sub>2</sub> lag dieser bei der CO<sub>2</sub>-Insertion und somit im Fall der CO<sub>2</sub>/Epoxid-Copolymerisation erstmals nicht bei der Ringöffnung des Epoxids. Bei höheren Drücken stellte letztere wieder den ratenlimitierenden Schritt dar. Die Bestimmung der Ordnung in Bezug auf den Katalysator erfolgte bisher nur bei 10 bar CO<sub>2</sub>. Da sich das Geschwindigkeitsgesetz bei höheren Drücken ändert, war die Untersuchung auch unter diesen Bedingungen notwendig.

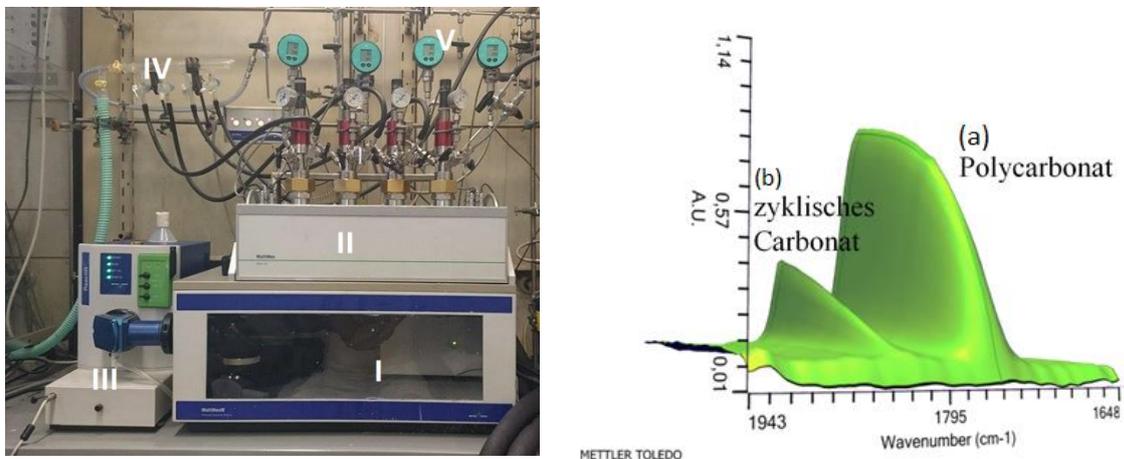
$$\begin{aligned}
 r &= k \cdot [CHO]^0 \cdot [CO_2]^1 \cdot [Kat]^1 && \text{für 5 bis 25 bar CO}_2 \\
 r &= k \cdot [CHO]^1 \cdot [CO_2]^0 \cdot [Kat]^n && \text{für 25 bis 45 bar CO}_2
 \end{aligned}$$

**Formel 1:** Unvollständiges Geschwindigkeitsgesetz für die CHO/CO<sub>2</sub>-Copolymerisation mit Komplex **1**

Die Ergebnisse wurden anschließend durch theoretische Berechnungen ergänzt und erweitert.

### 3.1.1 Vervollständigung des Geschwindigkeitsgesetzes

Zur vollständigen Klärung des Geschwindigkeitsgesetzes von Komplex **1** wurde ein MultiMax Autoklavensystem zur Durchführung von ATR/IR Spektroskopie verwendet (Abbildung 26). Anhand der Carbonylschwingung des Polycarbonats kann die Reaktion direkt mitverfolgt werden.



**Abbildung 26:** Darstellung des MultiMax Autoklavensystems; links: I: MultiMaxIR, II: Reaktor-Block (4 x 50 mL), III: IR- Spektrometer, IV: Schlenkline, V: CO<sub>2</sub>-Zufuhr; rechts: Beispiel eines Spektrums

In Abbildung 26 ist links das vier Autoklaven umfassende *in situ* IR System abgebildet. Die Messung der C=O-Schwingung erfolgt dabei durch ein unten im Druckreaktor befindliches Diamantfenster. Durch mehrfache interne Reflektion wird der IR-Strahl 12 µm in das Reaktionsgemisch hineingelenkt, bevor er auf den Detektor trifft. Dabei tritt die Carbonylschwingung des Polymers bei ca. 1750 cm<sup>-1</sup> (in Abbildung 26 als (a) markiert) auf und unterscheidet sich somit deutlich von der typischen Wellenlänge des zyklischen Nebenprodukts (1800 cm<sup>-1</sup>, (b)). Dadurch besteht die Möglichkeit, die Reaktionsordnung bezogen auf den Katalysator zu bestimmen, um herauszufinden, ob ein oder mehrere Katalysatormoleküle am Katalysezyklus beteiligt sind. Zur Bestimmung der Reaktionsordnung wurden unterschiedliche Katalysatorkonzentrationen bei ansonsten konstant bleibenden Bedingungen eingesetzt (hoher Überschuss an Epoxid-Molekülen; Temperatur T = 100 °C, 30 bar CO<sub>2</sub>).

Es kann folgende allgemeine Ratengleichung aufgestellt und entsprechend umgeformt werden (Formel 2).

$$Rate = \text{Ratenkonstante } k \cdot [CO_2]^n \cdot [Epoxid]^m \cdot [Kat]^p$$

**Formel 2:** Allgemeine Ratengleichung zur katalysierten Copolymerisation von Epoxiden und CO<sub>2</sub>

Um ein Verfälschen der Ergebnisse durch eine geänderte Epoxidkonzentration oder zu hohe Viskositäten zu vermeiden, werden nur die Anfangssteigungen der einzelnen Versuche bei Umsätzen kleiner als 5% in die Auswertung miteinbezogen. Unter der Annahme, dass die Epoxid- und CO<sub>2</sub>-Konzentration in diesem Bereich konstant ist, werden diese in einer Konstanten  $k'$  zusammengefasst (Formel 3).

$$Rate = k' \cdot [Kat]^p$$

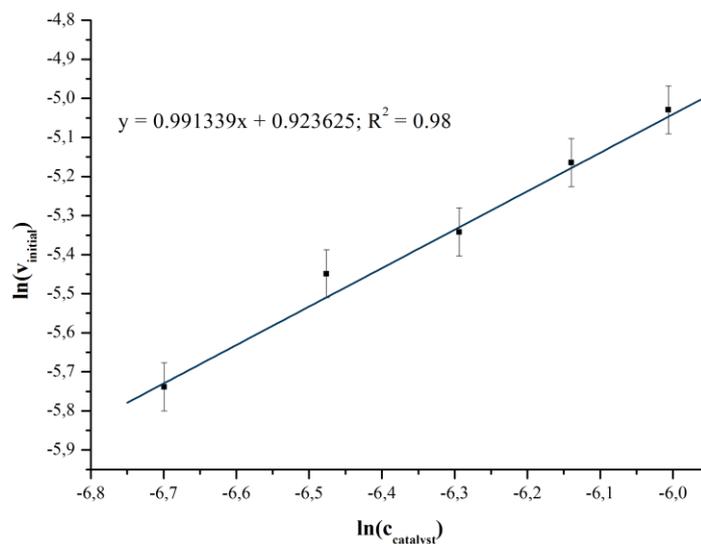
**Formel 3:** Modifizierte Ratengleichung für konstante CO<sub>2</sub>- und Epoxid-Konzentrationen, Umsatz <5%

Durch doppellogarithmische Auftragung der Anfangsgeschwindigkeit gegen die Katalysatorkonzentration erfolgt die Bestimmung der Ordnung des Katalysators bei 30 bar CO<sub>2</sub> letztlich durch Ermittlung der Steigung (Formel 4).

$$\ln(Rate) = \ln(k') + p \cdot \ln([Kat])$$

**Formel 4:** Linearisierung des Geschwindigkeitsgesetzes

Die logarithmische Auftragung liefert folgendes Diagramm:



**Abbildung 27:** Doppellogarithmische Auftragung zur Bestimmung der Katalysator-Ordnung für Komplex 1 bei 30 bar CO<sub>2</sub>

Für Komplex **1** ergibt sich demnach auch im zweiten geschwindigkeitsbestimmenden Regime eine Reaktionsordnung von eins. Die Thematisierung der Unterschiede der Geschwindigkeitsgesetze für die Katalysesysteme nach *Coates et al.* und *Rieger et al.* erfolgte bereits in Abschnitt 1.5.2.1.<sup>[77]</sup>

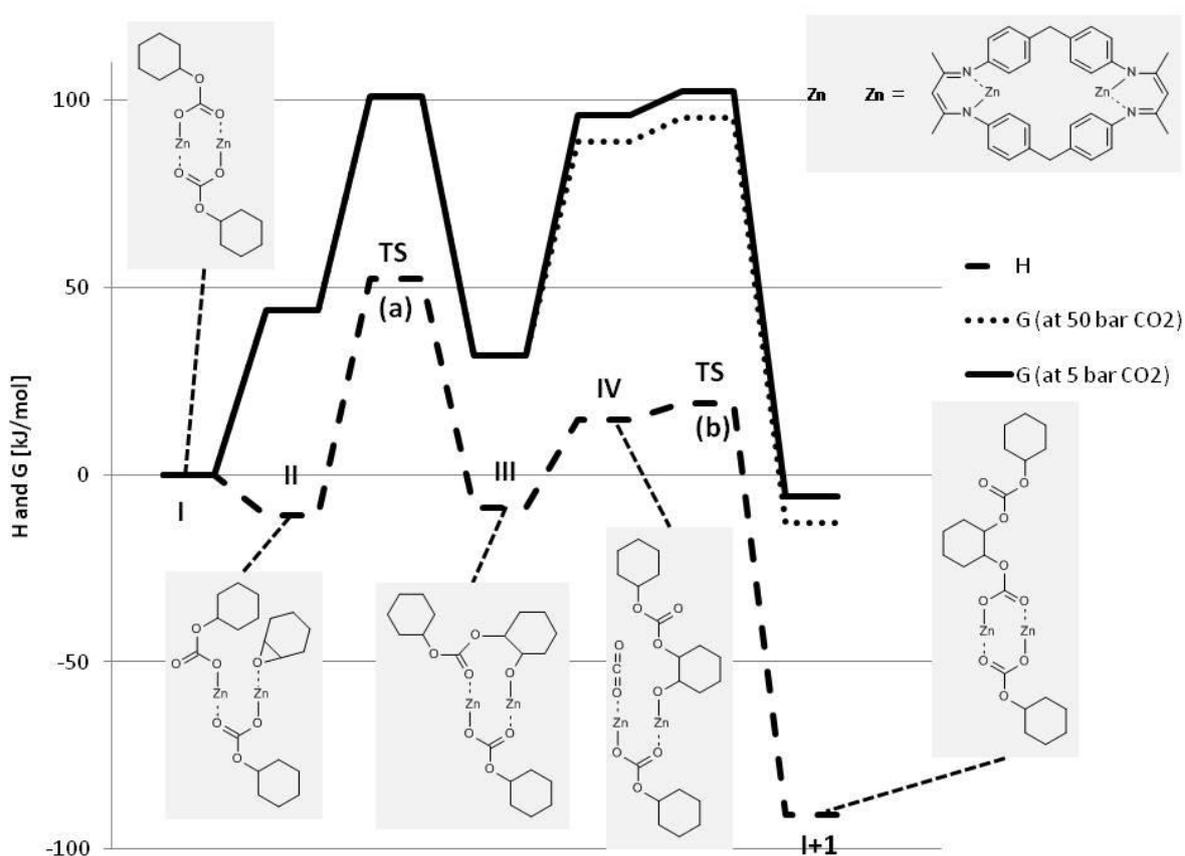
Coates:	$r = k \cdot [CHO]^1 \cdot [CO_2]^0 \cdot [Kat]^{1-1,8}$	für 10 bar CO <sub>2</sub>
Rieger:	$r = k \cdot [CHO]^0 \cdot [CO_2]^1 \cdot [Kat]^1$	für 5 bis 25 bar CO <sub>2</sub>
	$r = k \cdot [CHO]^1 \cdot [CO_2]^0 \cdot [Kat]^1$	für 25 bis 45 bar CO <sub>2</sub>

**Formel 5:** Vergleich der Geschwindigkeitsgesetze für die CHO/CO<sub>2</sub>-Copolymerisation mit dem Komplex nach *Coates et al.* und *Rieger et al.*

In Anbetracht der bisherigen und in der Literatur veröffentlichten Ergebnisse, wonach es sich bei dieser Polymerisation um einen bimetalischen Mechanismus handelt<sup>[22]</sup>, kann davon ausgegangen werden, dass beide Zinkatome innerhalb des Katalysatormoleküls **1** an der Kettenpropagation kooperativ beteiligt sind.

### 3.1.2 Theoretische Berechnungen zur CHO/CO<sub>2</sub>-Copolymerisation

Bisherige Ergebnisse lassen für die CHO/CO<sub>2</sub>-Copolymerisation mit Komplex **1** auf ein vom CO<sub>2</sub>-Druck abhängiges Geschwindigkeitsgesetz schließen. Um weitere Einblicke in die mechanistischen Abläufe der Katalyse zu erhalten, erfolgte die experimentelle Bestimmung der Aktivierungsenergien  $E_a$  der beiden potentiellen geschwindigkeitsbestimmenden Schritte nach Arrhenius. Dr. Peter Deglmann von der BASF SE führte hierzu detaillierte theoretische Berechnungen durch. Alle DFT-Rechnungen (B3-LYP/def2-TZVP||BP86/SV(P)) wurden mit enthalpischen und entropischen Korrekturen sowie dem COSMS-RS Solvationsmodell vollzogen.<sup>[136]</sup> Als Lösungsmittel wurde Toluol bei einer Temperatur von 100 °C und CO<sub>2</sub>-Drücken von 5 und 50 bar verwendet. Der komplette Katalysezyklus ist in Schema 9 dargestellt.



**Schema 9:** Enthalpie- und Gibbs freies Energieprofil für die CHO/CO<sub>2</sub>-Copolymerisation katalysiert durch Komplex **1**, bei einer Temperatur von 100 °C und CO<sub>2</sub>-Drücken von 5 bzw. 50 bar.

Unter der Annahme, dass die Aktivierung des Katalysators auf beiden Seiten des Komplexes stattfinden kann und wird, wurde der κ<sup>2</sup>,κ<sup>2</sup>-Dicarbonato-Komplex **I** als Startpunkt der Reaktion gewählt. Anschließend folgen die Bildung der freien Koordinationsstelle und die Vorkoordina-

tion des Epoxids (**II**). Die Bindung ist exotherm, jedoch bei Betrachtung der freien Gibbs Energie aus Gründen der Entropie nicht bevorzugt. Also Nächstes folgt der nukleophile Angriff des Kettenendes am Epoxid über den Übergangszustand **TS(a)**, dessen Enthalpie 52,3 kJ/mol über dem Ausgangszustand liegt. Dieser Wert sollte sich in einer Bestimmung der Aktivierungsenergie nach Arrhenius  $E_a$  widerspiegeln. Die gesamte zu überbrückende Energie beträgt 101,0 kJ/mol. Die folgende Insertion von koordiniertem  $\text{CO}_2$  (**IV**) durch den nukleophilen Angriff des Alkoxidkettenendes führt über den Übergangszustand **TS(b)** zum Abschluss des Katalysezyklus.

Bei Betrachtung von Schema 9 fällt auf, dass sämtliche Alkoxidspezies ein deutlich höheres  $\Delta G$  aufweisen als der Dicarbonatozustand zu Beginn des Zyklus. Folglich muss auch die Aktivierungsenergie der Kohlenstoffdioxidinsertion in Bezug auf **I** berechnet werden. Es ergibt sich eine Enthalpie  $H$  von 19,2 kJ/mol. Experimentell ermittelte Aktivierungsenergien nach Arrhenius liegen bei 8,8 kJ/mol (10 bar) und 35,9 kJ/mol (30 bar). Im Vergleich zu den berechneten Werten zeigen diese somit den gleichen Trend (Tabelle 1). Die experimentellen und berechneten Werte stellen für solch große Moleküle in Lösung unter Beachtung typischer Fehler quantenchemischer Rechnungen immer noch eine gute Übereinstimmung dar.

**Tabelle 1:** Ermittelte Aktivierungsenthalpien und Gibbs freie Energien der Ringöffnung und  $\text{CO}_2$ -Insertion

[kJ/mol]	Ringöffnung	$\text{CO}_2$ -Insertion
$\Delta H$ (experimentell)	35,9	8,8
$\Delta H$ (berechnet)	52,3	19,2
$\Delta G$ (berechnet)	101,0	95,3 – 102,4

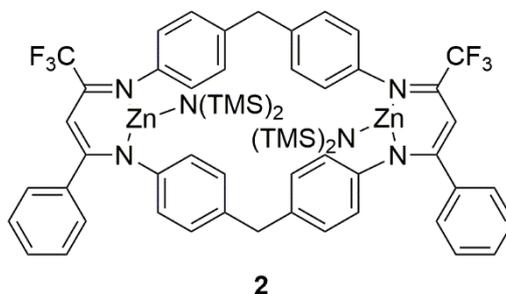
Auf den ersten Blick erscheint es verwunderlich, dass zwei elementare Schritte mit solch unterschiedlichen Aktivierungsenergien geschwindigkeitsbestimmend sein können. Die Betrachtung der freien Aktivierungsenthalpie liefert die Erklärung. Den Ruhezustand bildet in allen Fällen die Dicarbonatospezies **I**, weshalb die Ringöffnung eine bimolekulare Reaktion ist, weil das Oxiran in die koordinierte Polymerkette eingebaut werden muss. Im Fall der  $\text{CO}_2$ -Insertion handelt es sich um eine termolekulare Reaktion, da ausgehend vom Grundzustand **I** zusätzlich das Kohlenstoffdioxidmolekül insertiert wird. Daraus folgt, dass der Entropieanteil an der freien Aktivierungsenthalpie für die Insertion höher ist als für die Ringöffnung. Für die Ringöffnung beträgt der Unterschied 50 kJ/mol, bei der  $\text{CO}_2$ -Insertion sogar 80 kJ/mol.

Dadurch befinden sich beide zu überwindenden Übergangszustände auf einem ähnlichen Energieniveau (ca. 100 kJ/mol) und sind demnach gleich schwer zu durchlaufen. Dies ist in Übereinstimmung mit der Beobachtung des Wechsels des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts bei Änderung des CO<sub>2</sub>-Drucks. Der erste Teil des Katalysezyklus ist druckunabhängig, weshalb das Energieniveau konstant bei 101,0 kJ/mol liegt. Im Gegensatz dazu kann im zweiten Teil das Energieniveau des Übergangszustandes für die CO<sub>2</sub>-Insertion bei einem hohen Druck von 50 bar abgesenkt werden (95,3 kJ/mol) (gepunktete Linie in Schema 9). Unter diesen Bedingungen stellt die Ringöffnung den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar. Bei einem niedrigen Druck von 5 bar CO<sub>2</sub> bildet sich die Alkoxidspezies in einem vorgelagerten Gleichgewicht, um anschließend die ratenbestimmende CO<sub>2</sub>-Insertion **TS(b)** (102,4 kJ/mol) einzugehen (durchgezogene Linie in Schema 9). Die theoretischen Berechnungen bestätigen einen Wechsel des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes und liefern dazu eine Erklärung aus energetischer Sicht.

Bei der Betrachtung der einzelnen Zn-Zn-Abstände im Komplex während des Katalysezyklus deutet sich eine hohe Flexibilität des Katalysators an. Der synthetisierte Komplex **1** ergab einen berechneten Zink-Zink Abstand von 7,77 Å (kristallographische Messungen lieferten einen Wert von 7,70 Å, siehe Abschnitt 3.3). Alle weiteren Abstände im Katalysezyklus sind eindeutig kleiner, zeigen jedoch eine Variation von mehr als 1 Å. Die folgenden Abstände sind sowohl für die Zwischenstufen als auch für die Übergangszustände berechnet: **I** 4,50 Å, **II** 5,66 Å, **TS(a)** 5,31 Å, **III** 5,29 Å, **IV** 5,40 Å und **TS(b)** 4,92 Å. Aufgrund dieser Werte besteht die Annahme, dass die flexible Brücke es jedem Übergangszustand ermöglicht, die optimale Geometrie einzunehmen. Zusätzliche energetische Barrieren durch ein steifes Ligandengerüst werden dadurch umgangen und der entropische Vorteil durch die Verknüpfung beider BDI-Zn-Einheiten wird voll ausgeschöpft. All diese Faktoren führen zur erhaltenen Beschleunigung der Ringöffnung des Epoxids und dadurch zu hohen Aktivitäten, die mit diesem Katalysator erzielt werden können.

### 3.2 Von hochaktiven zu superaktiven Katalysatoren

Als Nächstes folgte die Untersuchung eines weiteren dinuklearen Zinkkomplexes hinsichtlich der Aktivität und Selektivität in der Copolymerisation von Kohlendioxid mit Cyclohexenoxid bzw. Propylenoxid (Abbildung 28).<sup>[137]</sup> In der Literatur ist vielfach eine Aktivitätssteigerung durch die Einführung von elektronenziehenden Gruppen beschrieben worden.<sup>[81, 122, 126, 138-139]</sup> Begründet wird dies mit der resultierenden stärkeren Lewis-Acidität der Metallzentren, wodurch eine effizientere Vorkoordinierung der Epoxide möglich sei. Angewandt auf den neuen Komplex **2** ergab dies die Hoffnung auf eine erneute Aktivitätssteigerung. Wie in der Aufgabenstellung erwähnt, stammt dieser Komplex noch aus vorherigen Arbeiten, wurde jedoch nur jeweils in einem Experiment für PO/CO<sub>2</sub> und CHO/CO<sub>2</sub> getestet.<sup>[135]</sup> Folglich waren weitere kinetische Untersuchungen nötig.



**Abbildung 28:** Dinuklearer Zinkkatalysator mit elektronenziehenden Gruppen für die Epoxid/CO<sub>2</sub>-Copolymerisation<sup>[137]</sup>

Zuerst erfolgte die Copolymerisation von Cyclohexenoxid und CO<sub>2</sub> bei einem CO<sub>2</sub>-Druck von 1 bar mit Komplex **1** und **2** (Tabelle 2). Komplex **1** ergab dabei bereits eine Aktivität von 410 h<sup>-1</sup>, die sich durch Einsatz von Komplex **2** bei den gleichen Bedingungen mehr als verdoppelte (940 h<sup>-1</sup>). In Bezug auf Aktivitäten bei 1 bar CO<sub>2</sub> übertrifft dies bei weitem das bisher aktivste System von *Williams et al.*, das eine TOF von 25 h<sup>-1</sup> bei einem Carbonatanteil im Polymer von über 99% liefert.<sup>[133]</sup>

**Tabelle 2:** Copolymerisation von Cyclohexenoxid und CO<sub>2</sub> mit Katalysator **1** und **2** bei 1 bar CO<sub>2</sub>

Kat.	TON <sup>[b]</sup>	TOF <sup>[c]</sup> [h <sup>-1</sup> ]	%PCHC	%Umsatz <sup>[d]</sup>
1	410	410	85	10
2	940	940	47	23

[a] Copolymerisationen wurden in einem vorgewärmten Handautoklav für 60 min bei 100 °C, 1 bar CO<sub>2</sub> und einem Katalysator/Epoxid-Verhältnis von 1/4000 ohne Lösemittel durchgeführt. [b] Die Turnover Number wird durch Division der Molmenge des umgesetzten Epoxids durch die Molmenge des eingesetzten Katalysators berechnet. [c] Turnover Frequenz (TOF = TON/Zeit) [d] Umsatz bezogen auf die gesamte Menge an umgesetztem Epoxid.

Allerdings verringerte sich bei Verwendung von Komplex **1** bzw. **2** der Anteil an Carbonatverknüpfungen in der Polymerkette auf 85% bzw. 47%. Die Betrachtung der jeweiligen postulierten Geschwindigkeitsgesetze liefert eine Erklärung für dieses Verhalten. Während bei *Williams et al.* die Ringöffnung des Epoxids den ratenbestimmenden Schritt darstellt, befindet sich dieser bei Komplex **1** bei geringen Drücken bei der CO<sub>2</sub>-Insertion. Die berechnete Annahme, dass bei Komplex **2** ein ähnliches Geschwindigkeitsgesetz vorherrscht, liefert eine Erklärung für den geringen Carbonatanteil. Der große Unterschied von Komplex **1** zu **2** ist eine Folge der stärkeren Tendenz zur Bildung des Homopolymers im Fall von Komplex **2**. Die geringen Umsätze nach 60 min entstehen durch die Stabilität des Sechsrings und die größere sterische Hinderung bei der Polymerisation im Vergleich zu Propylenoxid. Die Aktivitäten sind in Tabelle 3 angegeben.

**Tabelle 3:** Homopolymerisation von Cyclohexenoxid mit Katalysator **1** und **2**

Kat.	TON <sup>[b]</sup>	TOF <sup>[c]</sup> [h <sup>-1</sup> ]	%Umsatz <sup>[d]</sup>
1	40	40	1
2	210	210	5

[a] Polymerisationen wurden in einem Druckschlenkkolben für 60 min bei 100 °C und einem Katalysator/Epoxid-Verhältnis von 1/4000 ohne Lösemittel durchgeführt. [b] Die Turnover Number wird durch Division der Molmenge des umgesetzten Epoxids durch die Molmenge des eingesetzten Katalysators berechnet. [c] Turnover Frequenz (TOF = TON/Zeit) [d] Umsatz bezogen auf die gesamte Menge an umgesetztem Epoxid.

Es folgen die Ergebnisse für die CHO/CO<sub>2</sub>-Copolymerisationen mit Komplex **1** und **2** bei höheren Drücken, wobei dieses Mal die Ermittlung der TOF-Werte aufgrund der hohen Aktivitäten in einem separaten Experiment im IR-Autoklav durchgeführt wurde (Tabelle 4). Die Beobachtung des Verlaufs der Copolymerisation geschah über die Entwicklung der IR-

Schwingung der Carbonylgruppe des Poly(cyclohexencarbonats). Nach Abflachung des Signals kam es durch rasches Ablassen des CO<sub>2</sub>-Drucks und Zugabe von Methanol zum Abbruch der Reaktion. Die verstrichene Zeit diente zur TOF-Bestimmung des Katalysators. Daher unterscheiden sich die TOF-Werte von den bisher veröffentlichten Werten, da zur Bestimmung nach Definition nur der lineare Anfangsbereich herangezogen wurde. Dies entspricht dem Bereich der maximalen Steigung bzw. des maximalen Umsatzes pro Zeitintervall.<sup>[7]</sup> Verglichen zu bisherigen Daten kommt es zu deutlich höheren Werten, da sich die Diffusionslimitierung durch die kürzeren Reaktionszeiten minimierte. Um eine bessere Vergleichbarkeit zu gewährleisten, erfolgte zunächst die genaue Untersuchung von Komplex **1** (Versuche 1 und 2).<sup>[137]</sup>

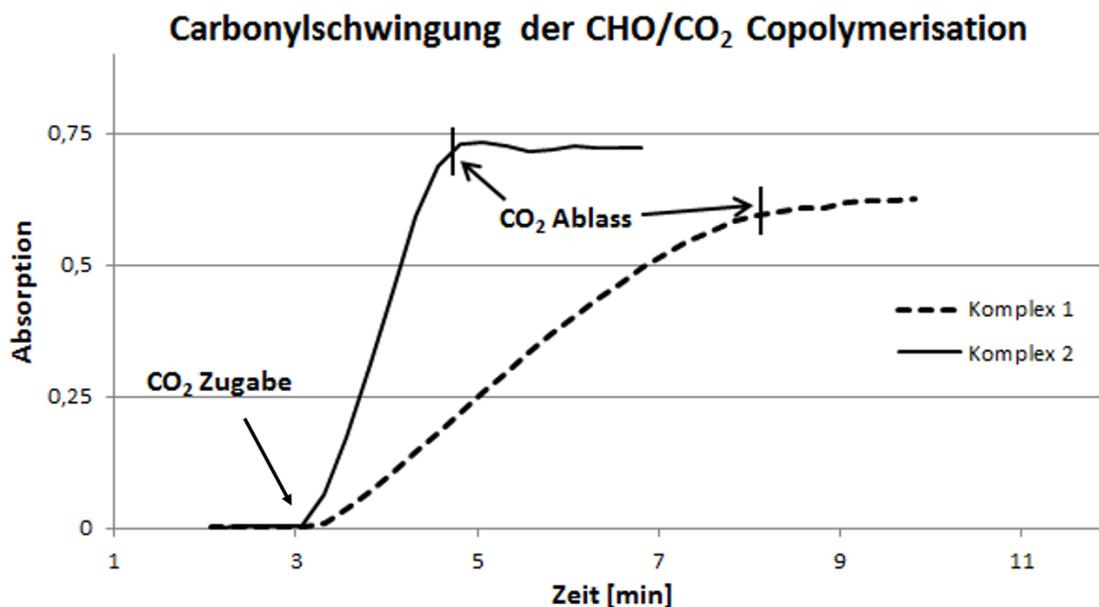
**Tabelle 4:** Copolymerisation von Cyclohexenoxid und CO<sub>2</sub> mit Komplex **1** und **2**

Versuch	Kat.	CO <sub>2</sub> [bar]	TON <sup>[b]</sup>	TOF <sup>[c]</sup> [h <sup>-1</sup> ]	%PCHC <sup>[d]</sup>	%Um- satz <sup>[e]</sup>	Mn <sup>[f]</sup> [g/mol]	PDI [M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> ]
1	1	10	1800	14800	91	45	130000	1,6
2	1	30	3000	23300	95	74	230000	1,5
3	2	10	2800	41000	70	70	105000	1,7
4	2	30	3500	80300	67	87	130000	1,8
5	2	40	3700	85500	65	91	210000	1,8
6 <sup>[g]</sup>	2	30	3700	95500	83	92	350000	1,6
7 <sup>[h]</sup>	2	10	4720	29600	81	59	280000	1,6
8 <sup>[h]</sup>	2	30	6740	155000	88	85	280000	1,7

[a] Copolymerisationen wurden in einem vorgewärmten Reaktor mit Online-ATR-IR-Messungen für 20 min bei 100 °C und einem Katalysator/Epoxid-Verhältnis von 1/4000 in einer Toluol/Cyclohexenoxid Mischung (jeweils 5 mL) durchgeführt.

[b] Die Turnover Number wurde durch Division der Molmenge des umgesetzten Epoxids durch die Molmenge des eingesetzten Katalysators berechnet. [c] Die Turnover Frequenz (TOF = TON/Zeit) wurde anhand der durch *in situ* IR-Spektroskopie ermittelten Zeitspanne der linearen Anfangssteigung bestimmt. [d] Berechnet durch die relativen Integrale bei  $\delta = 4,65$  (Polycarbonat),  $\delta = 4,0 - 4,1$  ppm (cyclisches Carbonat) und  $\delta = 3,4 - 3,6$  ppm (Polyether). [e] Umsatz bezogen auf die gesamte Menge an umgesetztem Epoxid. [f] Bestimmt durch Gelpermeationschromatographie, kalibriert durch einen Polystyrol-Standard in Tetrahydrofuran [g] 7,5 mL Toluol [h] Katalysator/Epoxid Verhältnis von 1/8000

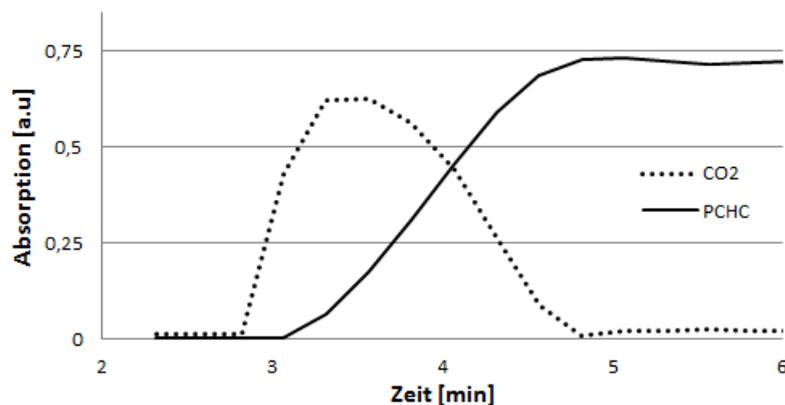
Die in unserer Publikation aus dem Jahre 2013 veröffentlichten Aktivitäten fallen aufgrund starker Viskositätszunahme im Laufe der Copolymerisation geringer aus.<sup>[7]</sup> Dies bestätigen die neu ermittelten maximalen TOF-Werte von 23300 h<sup>-1</sup>. Sowohl für Komplex **1** als auch **2** zeigte sich eine rapide Abflachung der Steigung der C=O-Vibrationsschwingung bereits nach wenigen Minuten (Abbildung 29).<sup>[137]</sup>



**Abbildung 29:** Verlauf der C=O-Schwingung bei der Bildung von Poly(cyclohexencarbonat) durch *in situ* IR-Spektroskopie mit Katalysator 1 und 2 (Experiment 2 und 4 in Tabelle 4)

In den Vergleichsexperimenten mit Komplex 2 konnten bereits deutliche Aktivitätssteigerungen erzielt werden. Die TOF wurde bei einem CO<sub>2</sub>-Druck von 10 bar und ansonsten gleichen Bedingungen bereits auf über 40000 h<sup>-1</sup> erhöht. Aufgrund der Annahme, dass die Copolymerisation mit Komplex 2 nach einem ähnlichen Geschwindigkeitsgesetz wie bei Komplex 1 abläuft, müssten die Experimente bis zu einem bestimmten CO<sub>2</sub>-Druck zu einer weiteren Aktivitätssteigerung führen. Dies zeigte sich in Experiment 4 in einer Erhöhung der Turnover-Frequenz auf 80300 h<sup>-1</sup>. Eine erneute Druckerhöhung führte zu keinem weiteren nennenswerten Aktivitätssprung. Womöglich stellt bei diesem Druck wiederum die Ringöffnung des Epoxids den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar.

Auffällig ist, dass der Carbonatanteil in den Polymerketten bei den Versuchen 3 bis 5 bis auf 65% sinkt. Dies ist mit der schnellen Viskositätszunahme im Reaktionsmedium zu erklären. Unmittelbar nach Zugabe von CO<sub>2</sub> beginnt die Reaktion (keine Initiationszeit) und sämtliches CO<sub>2</sub> wird, wie in Abbildung 30 gut zu erkennen ist, für den Einbau in die Alkoxidkettenenden verbraucht. Aufgrund der wachsenden Polymerketten wird das Reaktionsgemisch viskoser. Gleichzeitig ist die Diffusion der Gasmoleküle zu den aktiven Zentren limitiert, weshalb es zum konsekutiven Einbau von Cyclohexenoxid kommt. Bereits durch die Erhöhung der Lösemittelmenge verbesserte sich nicht nur die Aktivität, sondern auch die Selektivität bezüglich der Carbonatverknüpfungen (Versuch 6). Beides kann den verbesserten Diffusionsbedingungen zugeschrieben werden.

in situ IR Spektroskopie der CHO/CO<sub>2</sub> Copolymerisation

**Abbildung 30:** Verlauf der Carbonylschwingungen bei der CHO/CO<sub>2</sub>-Copolymerisation mit Komplex 2 (Versuch 4 in Tabelle 4)

Da die Turnover Number ebenfalls durch die Viskosität begrenzt wird, wurden noch Versuche mit kleineren Katalysator/Epoxid-Verhältnissen von 1/8000 durchgeführt (Versuche 7 und 8). Dabei gelang es, sie nahezu zu verdoppeln. Mögliche Deaktivierungen durch restliches Wasser im Reaktionsgemisch aus Toluol und Cyclohexenoxid und eine limitierte Diffusion wirken einem vollständigen Umsatz entgegen. Allerdings macht sich bei Betrachtung der TOF ein beträchtlicher Aktivitätssprung bemerkbar. Mit TOF-Werten von bis zu 155000 h<sup>-1</sup> konnten im Bereich der CO<sub>2</sub>-basierten Polycarbonate, die bei weitem höchsten Werte bis dato erzielt werden.<sup>[137]</sup> In Abbildung 31 ist das Reaktionsprodukt bei einer Reaktionszeit von 1,5 min (Versuch 8) nach Öffnen des IR-Autoklaves dargestellt. Die durch den Liganden gelb gefärbte Masse lässt sich durch sorgfältiges Fällern in MeOH entfärben.



**Abbildung 31:** CHO/CO<sub>2</sub>-Copolymerisation mit Komplex 2 nach 1,5 min mit den Bedingungen aus Versuch 8

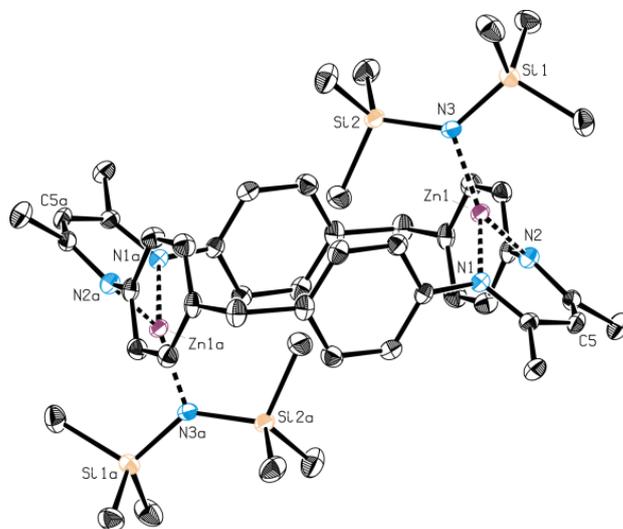
In unserer Publikation aus dem Jahre 2013 wird behauptet, dass eine weitere Verringerung der Aktivierungsbarriere für die Ringöffnung des Epoxids für eine Aktivitätserhöhung notwendig sei. Mit Komplex **2** und den eingeführten, elektronenziehenden Gruppen ist dies eindrucksvoll gelungen. Durch die stärkere Lewis-Acidität und das Beibehalten der notwendigen Flexibilität des Ligandengerüsts werden TOF-Werte erzielt, welche die bisherigen um ein Vielfaches übertreffen.

Zusätzlich erfolgte die Bestimmung der Molekulargewichte der synthetisierten Polymere. Bei allen Proben ergab sich eine monomodale Verteilung und die Synthese von hochmolekularen Polymeren mit Molekulargewichten von bis zu 350000 g/mol war möglich. Es werden leicht verbreiterte PDIs erhalten (1,5 bis 1,8). Dieses Verhalten wird in erster Linie der hohen Polymerisationsgeschwindigkeit zugeschrieben. Dazu zeigte sich bei den Experimenten keine Initiationszeit, wodurch die Copolymerisation in der flüssig-gasförmigen Grenzschicht unmittelbar bei Zugabe von CO<sub>2</sub> beginnt. Dies hat eine ungleichmäßige Copolymerisation innerhalb des Reaktionsmediums zur Folge und führt zu einer Verbreiterung der Polydispersitäten.<sup>[137]</sup>

Obwohl Poly(cyclohexencarbonat) derzeit aus industrieller Sicht von geringem Interesse ist, stellt dieses Katalysatorsystem einen imposanten Fortschritt im Bereich der CO<sub>2</sub>/Epoxid-Copolymerisation dar. Ähnliche Aktivitäten bei der Verwendung von anderen Epoxiden, wie Propylenoxid, würde die Verwirklichung eines großvolumigen, effizienten Prozesses realistisch machen. Folglich stand das katalytische Verhalten im Fall der Copolymerisation von Propylenoxid und CO<sub>2</sub> anschließend im Fokus. Zunächst gelang es allerdings, die Kristallstruktur von Komplex **1** zu bestimmen, womit dessen angenommene Struktur verifiziert werden konnte.

### 3.3 Kristallographische Daten

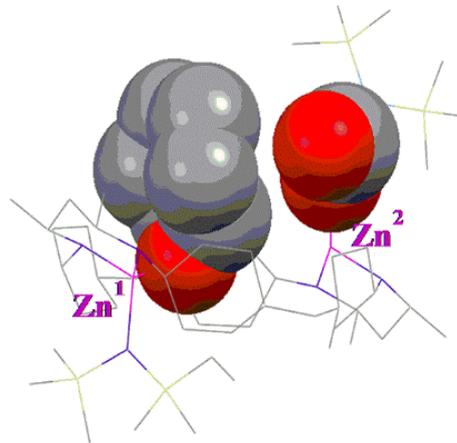
Der dinukleare Zinkkomplex **1** wurde nach Literaturvorschrift synthetisiert.<sup>[7]</sup> Anschließend wurde eine gesättigte Lösung in Toluol hergestellt. Langsames Eindiffundieren von Diethylether in die Komplexlösung lieferte geeignete Einkristalle.



**Figur 1:** Kristallstruktur des dinuklearen Zinkkomplexes **1**

Die Messung der Kristallstruktur ergab, dass die Zinkatome im Festkörper trivalent durch die jeweiligen Stickstoffatome und den Initiator koordiniert sind. Die Koordination resultiert in einer verzerrten trigonal-planaren Geometrie. Die Zn–N-Bindungen des symmetrischen  $\beta$ -Diketiminatokomplexes liegen beide in einem ähnlichen Bereich (Zn1–N1 1,952 Å bzw. Zn1–N2 1,960 Å). Im Gegensatz dazu ist die Zn–N Bindung der Bis(trimethylsilylamido)-Gruppe mit 1,882 Å aufgrund elektrostatischer Wechselwirkungen deutlich kürzer.<sup>[140]</sup> Vergleichbare literaturbekannte mononukleare Komplexe besitzen ähnliche Zn–N Koordinationsabstände.<sup>[141–143]</sup> Wie bei den verwandten, in der Literatur beschriebenen, Komplexen ist der Winkel Si(1)–N(3)–Si(2) mit 131,28° erweitert, wobei die Deformation stärker ausfällt.<sup>[141]</sup> Die beiden Bis(trimethylsilylamido)zink-Gruppen sind in einer trans-Position zueinander angeordnet, wobei sich beide N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Einheiten näherungsweise in einer orthogonalen Anordnung (82,5°) zur Ebene, die durch drei Stickstoffatome festgelegt wird, befinden. Dieses Erkenntnis wirft die Frage auf, ob eine Interaktion beider Zentren bei der Katalyse überhaupt möglich ist. Um dies genauer zu betrachten, wurde die Struktur mit der Kraftfeld-Methode weiter untersucht. In Abbildung 32 ist die Koordination von Cyclohexenoxid an Zn<sup>1</sup> gezeigt, das sich ideal in die sich ergebene Bindungstasche einfügt. An Zn<sup>2</sup> koordiniert das Carbonato-Ende nach der CO<sub>2</sub>-Insertion in die Zn–N-Bindung. Es lässt sich

eine Orientierung eines Sauerstoffatoms der Carbonatogruppe in Richtung der CH-Gruppe des aktivierten CHO-Moleküls erkennen. Dadurch ergibt sich eine Anordnung beider Reaktionspartner, die für den nukleophilen Rückseitenangriff und damit für die Ringöffnung des Epoxids optimal ist.



**Abbildung 32:** Anwendung der Kraftfeld-Methode und Simulation eines koordinierten Epoxid- und CO<sub>2</sub>-Moleküls.

Beide Zinkzentren befinden sich leicht verschoben zur Ebene des sechsgliedrigen Ringchelates. Der Abstand von Zn(1) zur N(1)-N(2)-C(5)-Ebene beträgt 0,713 Å; analog für Zn(2). Dies ist gegensätzlich zur nahezu planaren Geometrie bei analogen, mononuklearen Komplexen.<sup>[144]</sup> Außerdem sind die Phenylgruppen etwas verdreht angeordnet, um mehr räumliche Freiheit für die Initiationsgruppen auf beiden Seiten zu bieten. Dazu veröffentlichten wir kürzlich einen berechneten Zn-Zn-Abstand von 7,77 Å. Wie Abschnitt 3.1.2 erwähnt, ergab die kristallographische Auswertung mit einem Abstand von 7,70 Å eine hohe Übereinstimmung.<sup>[7]</sup>

### 3.4 Aufklärung des Katalyseverhaltens bei der PO/CO<sub>2</sub>-Copolymerisation

Aus vorherigen Arbeiten war bereits bekannt, dass Komplex **1** nur geringe Aktivitäten in der PO/CO<sub>2</sub>-Copolymerisation liefert. Ein erster Probeversuch mit Komplex **2** ergab ein ähnliches Bild.<sup>[135]</sup> Weitere Versuche im Handautoklav hinsichtlich einer Aktivität für die Bildung von Poly(propylencarbonat) ergaben bei den verwendeten Bedingungen ebenfalls Umsätze unter 1%. Folglich galt es an dieser Stelle, dieses doch überraschende Verhalten genauer zu untersuchen, um tiefere Einblicke in das Reaktionsverhalten der Komplexe in der Copolymerisation von Propylenoxid und CO<sub>2</sub> zu gewinnen. Diese Ergebnisse sollten neben einer Erklärung für die geringen Umsätze, auch neue Konzepte für die weitere Katalysatorentwicklung liefern.

#### 3.4.1 Experimentelle Ergebnisse

Zunächst wurden alle NMR-Spektren der erhaltenen Polymere genauer betrachtet. Dabei zeigte sich, dass in jedem Spektrum die Signale für Poly(propylencarbonat), Poly(propylenoxid) und zyklisches Propylencarbonat eindeutig erkennbar sind (Abbildung 33).

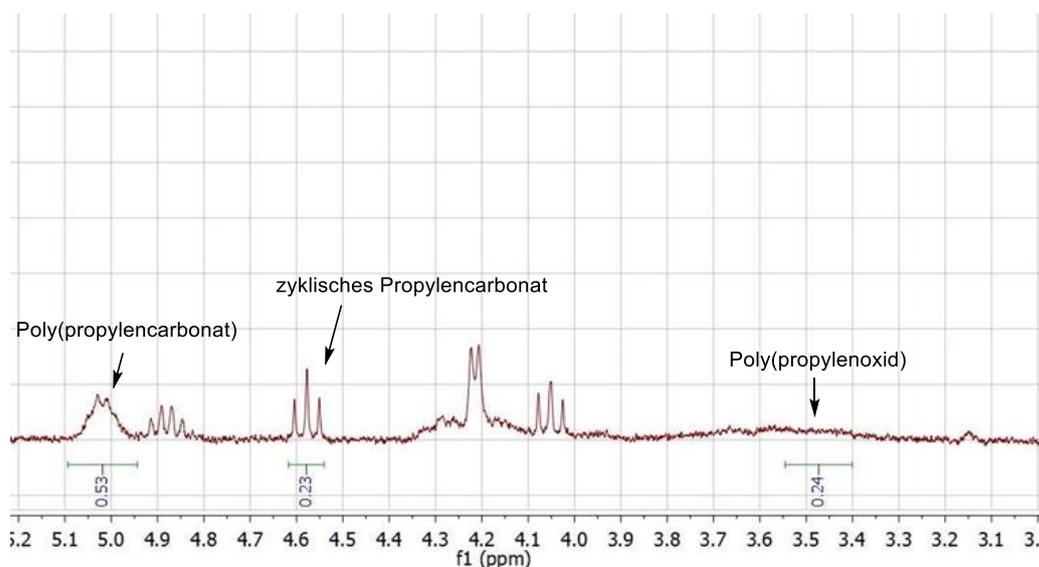


Abbildung 33: Beispielhaftes NMR-Spektrum für die PO/CO<sub>2</sub>-Copolymerisation mit Komplex **1**

Aufgrund geringer Mengen an zyklischem Nebenprodukt erfolgte anfangs die Untersuchung des Einflusses von Propylencarbonat auf die Copolymerisation von Cyclohexenoxid mit CO<sub>2</sub> (Tabelle 5).

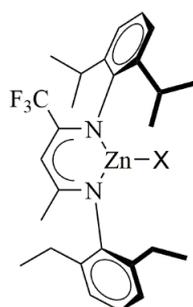
**Tabelle 5:** Copolymerisation von Cyclohexenoxid und CO<sub>2</sub> mit unterschiedlichen Mengen an zyklischem Propylencarbonat

Äq. cPC <sup>[b]</sup>	0	50	100	250	500	1000
TOF [h <sup>-1</sup> ] <sup>[c]</sup>	5900	5820	1000	320	60	0

[a] Copolymerisationen wurden in einem vorgewärmten Handautoklav für 15 min bei 100 °C, 30 bar CO<sub>2</sub> und einem Katalysator/Epoxid-Verhältnis von 1/4000 ohne Lösemittel durchgeführt. [b] Äquivalente an cPC in Bezug auf den Katalysator [c] Die Turnover Number wurde durch Division der Molmenge des umgesetzten Epoxids durch die Molmenge des eingesetzten Katalysators berechnet. TOF = TON/Zeit

An den Ergebnissen lässt sich ein beträchtlicher Einfluss auf die Polymerisationsrate mit steigenden Mengen an cPC erkennen. Aufgrund der hohen Basizität des Carbonylkohlenstoffes des zyklischen Carbonats kann dieses an das Metallzentrum koordinieren und somit die Koordination des Oxirans inhibieren. Eine mögliche reversible Hinderung wäre deshalb denkbar.<sup>[81]</sup> Allerdings wurden in den PO/CO<sub>2</sub>-Copolymerisationen mit den Komplexen **1** und **2** nur sehr geringe Umsätze erzielt. Die Bildung dieser kleinen Mengen an Propylencarbonat sollte keine größeren Auswirkungen auf die Aktivität haben, da messbare Aktivitätsänderungen erst ab 50 Äquivalente an zyklischem Carbonat auftraten (Tabelle 5). Diese Mengen wurden in den durchgeführten Copolymerisationen nicht erreicht, weshalb das Auftreten von Propylencarbonat als Ursache für die geringe Aktivität ausgeschlossen wird.

*Coates et al.* beschrieben in ihrer Veröffentlichung die Copolymerisation von PO und CO<sub>2</sub> durch Komplex **3a** (Abbildung 34).<sup>[129]</sup> Um ein Initiierungsproblem mit den N(TMS)<sub>2</sub>-Gruppen aus unseren Katalysatoren ausschließen zu können, wurde der analoge Komplex mit N(TMS)<sub>2</sub> als Initiierungsgruppe synthetisiert (**3b**). Mit Komplex **3a** wurde eine maximale TOF von 235 h<sup>-1</sup> für die PO/CO<sub>2</sub>-Copolymerisation veröffentlicht.<sup>[129]</sup> Die Experimente mit Komplex **3b** ergaben bei den gleichen Bedingungen zwar geringere Polymerisationsraten, jedoch zeigt sich deutlich, dass die Initiierung der Synthese von Poly(propylencarbonat) möglich ist (TOFs bis zu 120 h<sup>-1</sup> mit **3b**).<sup>[135]</sup>

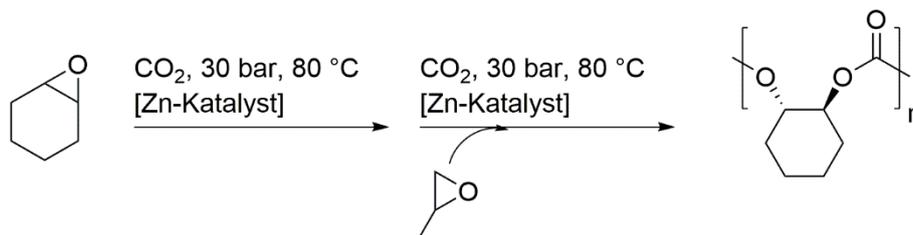


**3a:** X = OAc - Coates et al.

**3b:** X = N(TMS)<sub>2</sub> - Rieger et al.

**Abbildung 34:** Aktiver mononuklearer Zinkkomplex für die PO/CO<sub>2</sub>-Copolymerisation mit N(TMS)<sub>2</sub> als Initiatorgruppe

Anschließend wurden Copolymerisationen mit konsekutiv durchgeführter Zugabe der Epoxide unternommen. Begonnen wurde mit drei Experimenten mit variierenden CHO/PO-Verhältnissen, wobei zuerst die Copolymerisation von CHO und CO<sub>2</sub> erfolgte. Nach 15 min wurde die Reaktion im Aceton-Trockeneisbad abgekühlt und das CO<sub>2</sub> abgelassen, bevor die Zugabe von PO und die erneute Einstellung des CO<sub>2</sub>-Druckes erfolgte (Schema 10).



**Schema 10:** Schematische Darstellung der konsekutiven Copolymerisationen mit Komplex **1**, erst CHO/CO<sub>2</sub>, dann PO/CO<sub>2</sub>

Alle Ansätze hatten gemeinsam, dass ausschließlich Poly(cyclohexencarbonat) im NMR-Spektrum nach Beendigung der Reaktion zu sehen war. Je nach eingesetzten Mengen an PO bzw. CHO variierten die Ausbeuten dabei (Tabelle 6). Dies deutet ebenfalls darauf hin, dass es sich nicht um ein Initiationsproblem handeln kann, da sich die initiiierende N(TMS)<sub>2</sub>-Gruppe durch das Wachsen der PCHC-Kette immer weiter vom aktiven Zentrum entfernt. Dadurch verschwindet der Einfluss des Starters auf das wachsende Kettenende.

**Tabelle 6:** Konsekutiv durchgeführte Copolymerisationen mit Komplex **1**, erst CHO/CO<sub>2</sub>, dann PO/CO<sub>2</sub>

Äq. PO	Äq. CHO	%Umsatz <sup>[b]</sup>
1000	3000	53
2000	2000	18
3000	1000	4

[a] Äquivalente bezogen auf den Katalysator (m(Kat) = 6,0 mg), Copolymerisationen wurden in einem Handautoklav bei 80 °C und 30 bar CO<sub>2</sub> in 2,5 mL Toluol durchgeführt. [b] Umsatz bezogen auf die gesamte Menge an umgesetztem Epoxid

In Kombination mit den Ergebnissen mit Komplex **3b** kann somit eine selektive Initiation für die Copolymerisation von Cyclohexenoxid und CO<sub>2</sub> mit N(TMS)<sub>2</sub> als Initiator ausgeschlossen werden.

Als Nächstes folgte die umgedreht konsekutiv ausgeführte Copolymerisation. Begonnen wurde mit der Copolymerisation von PO und CO<sub>2</sub>, gefolgt von CHO und CO<sub>2</sub>. In diesem Experiment

lag der Umsatz ebenfalls unter 1%. Folglich scheint der Katalysator im ersten Polymerisationsschritt (System PO/CO<sub>2</sub>) deaktiviert zu werden, da sich sonst Poly(cyclohexencarbonat) hätte bilden müssen.

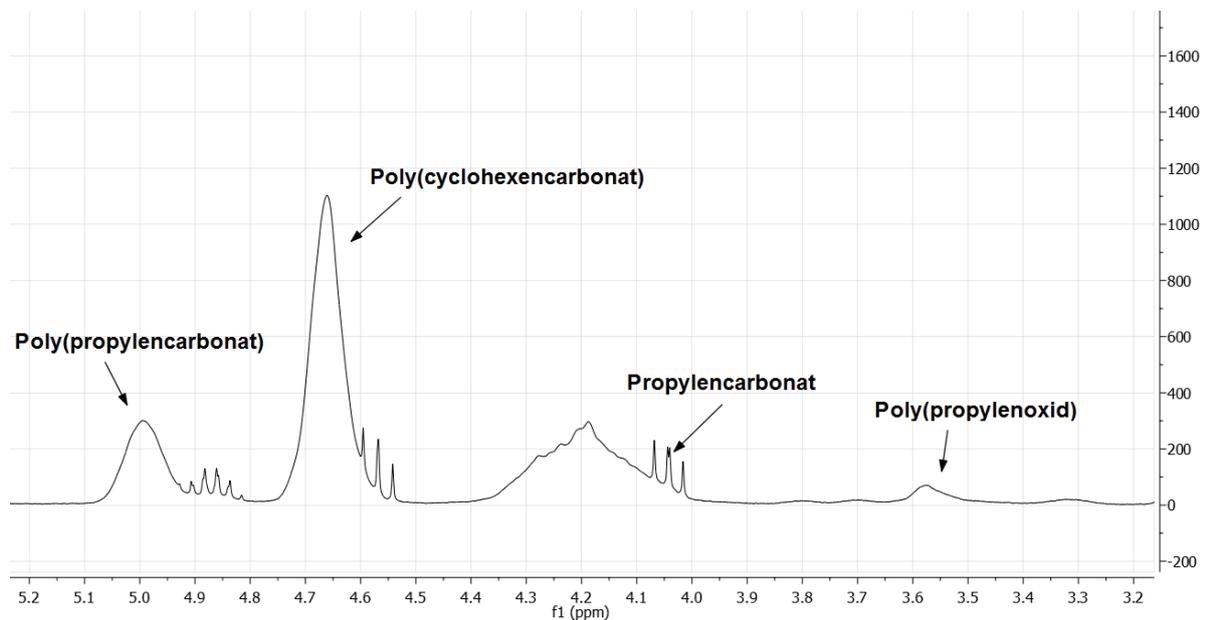
Die Homopolymerisation von Propylenoxid lieferte folgendes Ergebnis (Tabelle 7):

**Tabelle 7:** Homopolymerisation von Propylenoxid mit Katalysator **1**

Kat/Epoxid	TON <sup>[b]</sup>	%Umsatz <sup>[c]</sup>
1/1000	180	18
1/4000	30	3

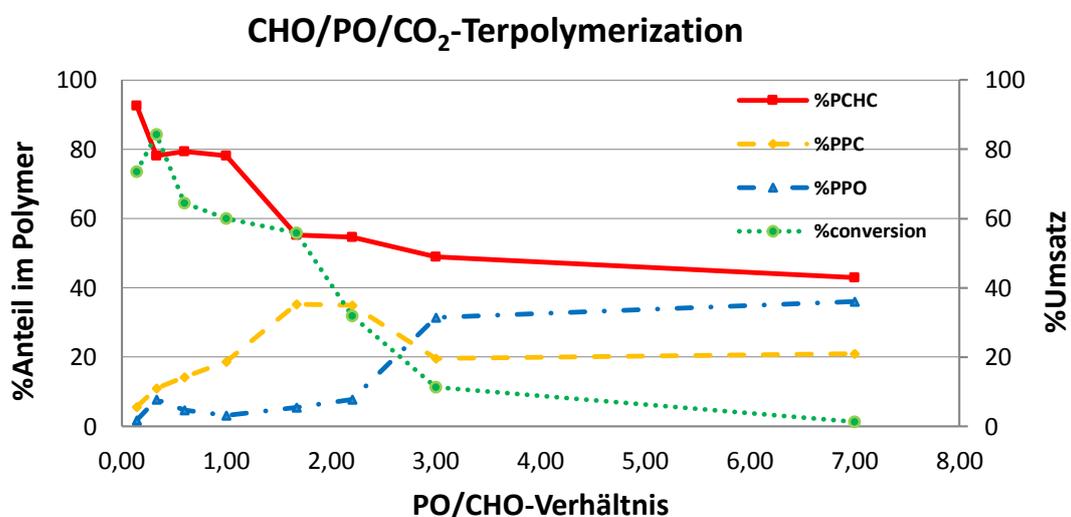
[a] Homopolymerisationen wurden in einem Druckschlenkkolben bei 80 °C für 5 h in einem 1:1-Verhältnis (v/v=1/1) von Toluol und Propylenoxid durchgeführt. [b] Die Turnover Number wurde durch Division der Molmenge umgesetzten Epoxids durch die Molmenge des eingesetzten Katalysators berechnet. [c] Umsatz bezogen auf die gesamte Menge an umgesetztem Epoxid

Wie Tabelle 7 zu entnehmen ist, katalysiert Komplex **1** die Polymerisation von Propylenoxid zum Homopolymer. Demzufolge bildet der Katalysator mit Propylenoxid keine inaktive Spezies, da der weitere Einbau von PO-Einheiten möglich ist. Die bisherigen Ergebnisse deuteten auf eine Inaktivierung des Katalysators durch Kontakt mit Propylenoxid und CO<sub>2</sub> hin. Um weitere Erkenntnisse zu erhalten, wurden Terpolymerisationen durchgeführt. Dazu wurde sowohl CHO als auch PO bereits zu Beginn der Polymerisation in den Reaktor gegeben. Das entscheidende Resultat besteht darin, dass der Einbau von Propylenoxid, insbesondere in Form von Propylencarbonat-Einheiten, in die Polymerkette möglich ist (Abbildung 35).



**Abbildung 35:** NMR Spektrum für die Terpolymerisation von CHO, PO und CO<sub>2</sub> mit Komplex **1** (PO = 1,19 mL, CHO = 0,8 mL, PO/CHO = 2,20, 2,5 mL Toluol, 1 h, 80 °C, 30 bar CO<sub>2</sub>)

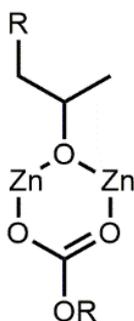
Der Anteil an Propylencarbonateinheiten im Polymer hängt stark vom Verhältnis PO/CHO zu Beginn der Terpolymerisation ab und erreicht ein Maximum von 38% (PO/CHO = 1,67). Mit zunehmender Menge an Cyclohexenoxid verringert sich der PO-Anteil erwartungsgemäß im Polymer. Bei zu hohen anfänglichen PO-Konzentrationen nimmt aufgrund der überwiegenden Deaktivierung durch PO und CO<sub>2</sub> der Umsatz deutlich ab. Die Menge an zyklischem Propylencarbonat steigt mit der Bildung von Poly(propylencarbonat).



**Diagramm 1:** CHO/PO/CO<sub>2</sub>-Terpolymerisationen mit Komplex **1** (Anteile und Umsatz bestimmt durch NMR-Spektroskopie)

Ebenso nimmt mit höherem PO-Anteil die Bildung von Etherverknüpfungen zu, wobei hier zu beachten ist, dass die Bildung von Poly(propylenoxid) schwer von der Bildung von Poly(cyclohexenoxid) im NMR-Spektrum zu unterscheiden ist. Da sich bei der CHO/CO<sub>2</sub>-Copolymerisation eine 99-%ige Carbonatverknüpfung ergibt, wird davon ausgegangen, dass es sich hierbei um Propylenoxid-Einheiten in der Polymerkette handelt.

Zusammengefasst führen alle durchgeführten Experimente zu der Erkenntnis, dass Komplex **1** mit Propylenoxid und Kohlenstoffdioxid eine Spezies bildet, die sich in einem thermodynamischen Zustand befindet, der für weitere Insertionsreaktionen zu stabil ist. Abbildung 36 zeigt einen Strukturvorschlag. Zur Verifizierung wurden theoretische Berechnungen durchgeführt.



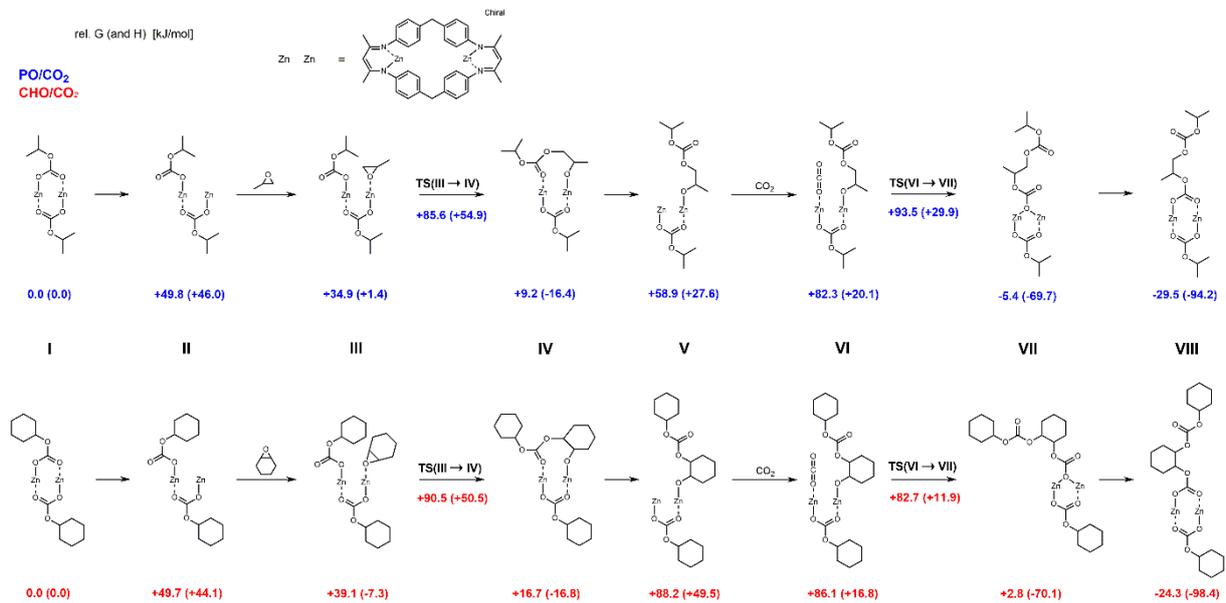
**Abbildung 36:** Strukturvorschlag zur Deaktivierung von Komplex **1** in der PO/CO<sub>2</sub>-Copolymerisation

### 3.4.2 Theoretische Berechnungen

Mit dem Ziel, ein tieferes Verständnis für die im letzten Kapitel ermittelten Ergebnisse zu erhalten, wurden in Kooperation mit der BASF SE (Dr. Deglmann) erneut quantenchemische Berechnungen durchgeführt. Dabei kam die in Abschnitt 3.1.2 beschriebene Methode mit kleinen Veränderungen zum Einsatz. Die Reaktionstemperatur entsprach der der experimentellen Durchführungen (80 °C). Weitere Anpassungen betrafen die energetischen Verschiebungen angewandt auf die B3-LYP-Ergebnisse sowie entropische Korrekturen (hierbei explizit für die PO- und CHO-Copolymerisation mit CO<sub>2</sub> berechnet). Für jede Spezies (Intermediate und Übergangszustände) werden die Enthalpien H und die freien Gibbs-Energien G angegeben.<sup>[145]</sup>

#### 3.4.2.1 Katalysezyklus

Da bei der PO/CO<sub>2</sub>-Copolymerisation der gleiche Mechanismus wie im Fall von CHO und CO<sub>2</sub> angenommen wird, wurde erneut vom  $\kappa^2, \kappa^2$ -Dicarbonatokomplex **I** als Ausgangsspezies ausgegangen. Über die Bildung der freien Koordinationsstelle (**II**) folgt die Vorkoordination des Epoxids (**III**), gefolgt von der Ringöffnung (**TS III**→**IV**). Dieser Schritt ist bei der CHO/CO<sub>2</sub>-Copolymerisation bei ausreichend hohen Drücken geschwindigkeitsbestimmend. Verbindung **IV** kann anschließend seine neutralen Donoreigenschaften aufgeben, um eine freie CO<sub>2</sub>-Bindungsstelle zu generieren. Das gebundene CO<sub>2</sub> wird nun nukleophil durch das Alkoxidkettende angegriffen (**TS VI**→**VII**). Im Fall von geringen Drücken kann dieser Schritt bei der CHO/CO<sub>2</sub>-Copolymerisation ebenfalls ratenbestimmend sein. Als Abschluss des Zyklus bildet sich aus **VII** erneut eine Dicarbonatospezies (**VIII**). Ein Vergleich der Katalysezyklen von PO und CHO ist in Schema 11 abgebildet.



**Schema 11:** Vergleich der berechneten freien Gibbs-Energien und Enthalpien der Intermediate und Übergangszustände bei der PO/CO<sub>2</sub>- und CHO/CO<sub>2</sub>-Copolymerisation.

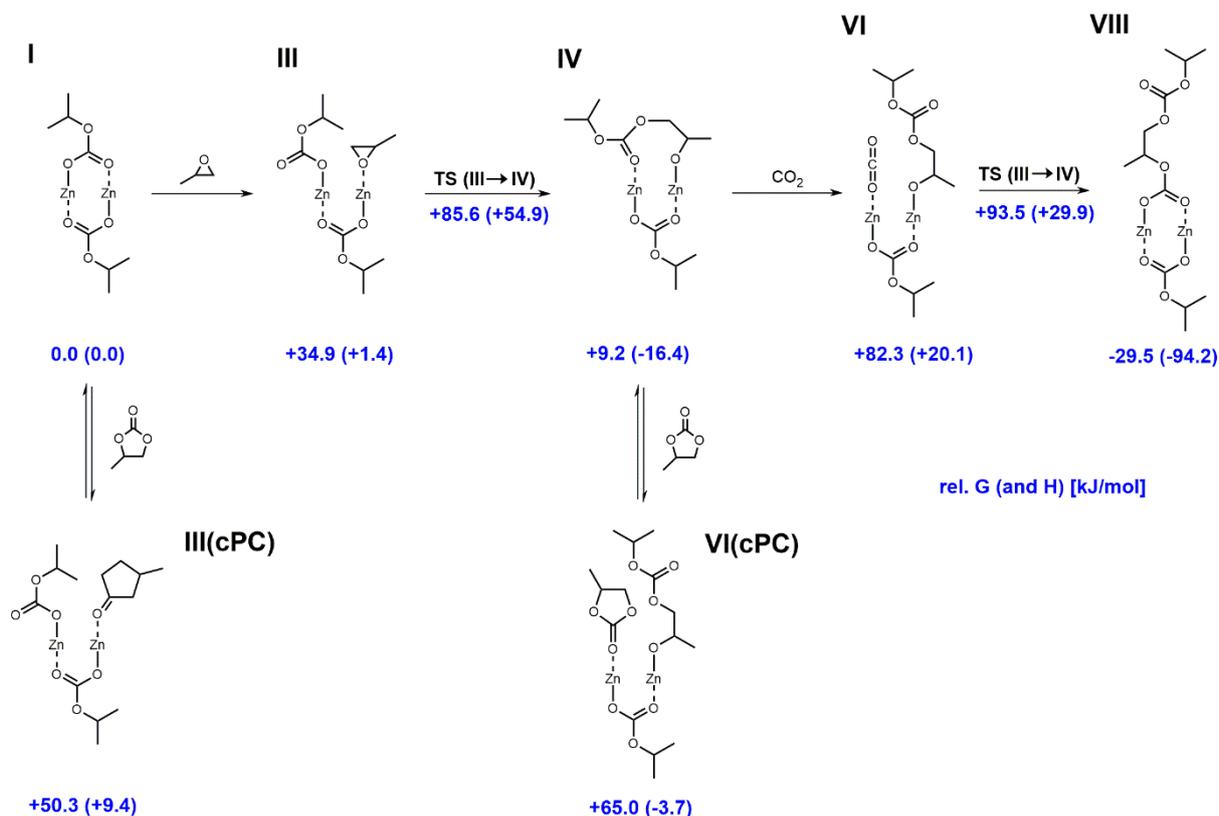
Die in Schema 11 angegebenen freien Gibbs-Energien lassen den Schluss zu, dass auf Grundlage der berechneten Werte kein großer Unterschied bei den jeweiligen Copolymerisationen (PO/CO<sub>2</sub> und CHO/CO<sub>2</sub>) vorhanden sein sollte. Auch bei der Copolymerisation von PO und CO<sub>2</sub> ergeben sich für die Übergangszustände der Ringöffnung und CO<sub>2</sub>-Insertion ähnlich zu überbrückende Energien von +85,6 kJ/mol bzw. +93,5 kJ/mol. Folglich kann in Abwesenheit von Nebenreaktionen ebenfalls von einem Geschwindigkeitsgesetz ausgegangen werden, das vom CO<sub>2</sub>-Druck abhängt. Da sich die maximal zu überwindenden Aktivierungsbarrieren beider Zyklen in einem ähnlichen Bereich befinden, sollten beide Systeme für die jeweilige Copolymerisation grundsätzlich aktiv sein.



Dissoziation generiert simultan zur verkürzten Polymerkette das zyklische Nebenprodukt (**TS BBAIk-II**→**BBAIk-III**). Im Gegensatz zu dieser Addition-Eliminierungs-Reaktion verläuft die Depolymerisation ausgehend vom Carbonatokettenende nach einem  $S_N2$ -Mechanismus. Dabei erfolgt der nukleophile Angriff am  $sp^3$ -C-Atom durch Intermediat **BBCarb-I**, woraus unmittelbar das zyklische Propylencarbonat entsteht. Vom energetischen Gesichtspunkt aus betrachtet verlaufen die Depolymerisationsprozesse thermodynamisch sehr günstig. Die freie Gibbs-Energie von **BBCarb-III** beträgt  $-46,3$  kJ/mol und ist somit exergonischer als die Copolymerisation (ca.  $-30$  kJ/mol). Ausgehend von den berechneten Werten kann die Depolymerisation von der Alkoxid- und Carbonatospezies erfolgen. Die Aktivierungsbarrieren von ca. 100 kJ/mol befinden sich in einem kompetitiven Bereich zur Copolymerisation (ca. 90 kJ/mol). Dieses Ergebnis bestätigt somit die mögliche Bildung kleiner Mengen an zyklischem Propylencarbonat bei den experimentell durchgeführten Copolymerisationen (Abbildung 33).

### 3.4.2.3 Zyklisches Carbonat als Ligand

Eine weitere Erklärung für die geringen Aktivitäten könnte in der Inhibierung durch Propylencarbonat liegen, vorausgesetzt dieses Nebenprodukt bindet unter exergonen Bedingungen an den Katalysator. Deshalb wurden die Stabilitäten der entsprechenden Verbindungen berechnet (Schema 13). Bei Betrachtung der Ergebnisse wird klar, dass **III(cPC)** und **VI(cPC)** nicht die erforderliche thermodynamische Stabilität aufweisen, um für die Verringerung der Aktivität im Fall der PO/CO<sub>2</sub>-Copolymerisation verantwortlich zu sein. Dies stimmt ebenfalls mit der im vorherigen Abschnitt erwähnten Tatsache überein, dass geringe Mengen (unter 50 Äq.) keinen Einfluss auf die Aktivität bei der CHO/CO<sub>2</sub>-Copolymerisation haben.



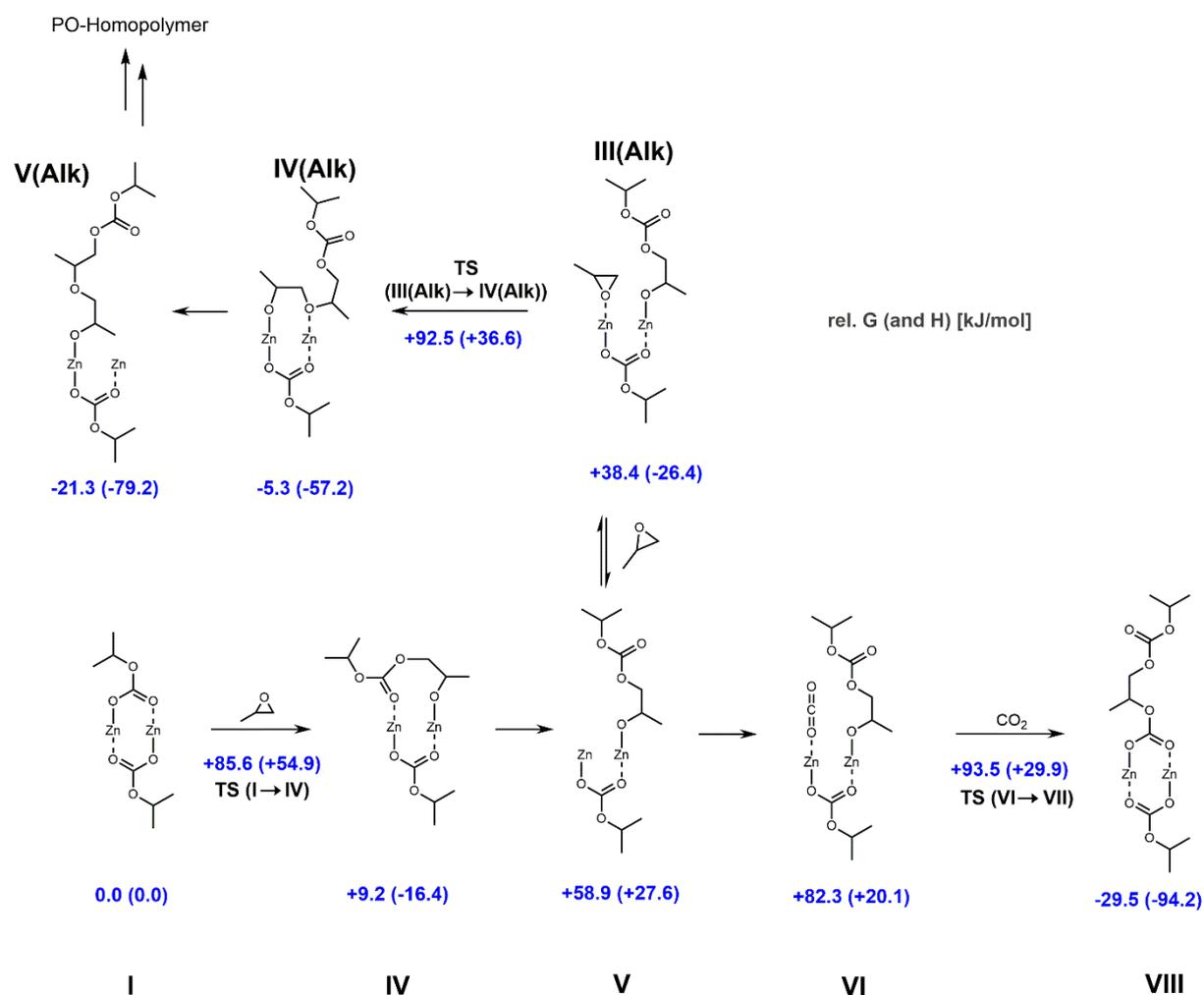
**Schema 13:** Berechnete freie Gibbs-Energien (G) und Enthalpien (H) für die Katalysator-Komplexierung durch zyklisches Propylencarbonat bei der PO/CO<sub>2</sub>-Copolymerisation

### 3.4.2.4 PO-Homopolymerisation

Die Tatsache, dass die CO<sub>2</sub>-Insertion den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt bei der PO/CO<sub>2</sub>-Copolymerisation (Schema 11) darstellen müsste, lässt aus theoretischer Sicht die Frage aufkommen, ob die Möglichkeit der Homopolymerisation von Propylenoxid aufgrund der geringeren Aktivierungsbarriere besteht. Durch experimentelle Untersuchungen konnte bereits gezeigt werden, dass die Homopolymerisation von Propylenoxid möglich ist. Der zu dieser Annahme gehörige Reaktionszyklus ist im folgenden Schema 14 dargestellt.

Ausgegangen wird wiederum von der Dicarbonatospezies **I**, in die ein Epoxidmolekül insertiert wird. Anschließend koordiniert ein weiteres Epoxidmolekül oder ein CO<sub>2</sub>-Molekül an das zur Polymerkette benachbarte Zinkatom. Die CO<sub>2</sub>-Koordination stellt dabei mit +23,4 kJ/mol einen stark endergonischen Vorgang dar (**V**→**VI**), während aus enthalpischer Sicht ein Energiegewinn von ca. 10 kJ/mol verzeichnet werden kann. Im Gegensatz dazu verläuft die Koordination des Epoxids mit 54,0 kJ/mol stark exotherm (**V**→**Alk(III)**), weshalb das Gleichgewicht auf die Seite der Epoxidkoordination verschoben ist. Im Vergleich zur nahezu barrierefreien CO<sub>2</sub>-Insertion (**VI**→**VIII**) wird durch den Gewinn von 54,0 kJ/mol die

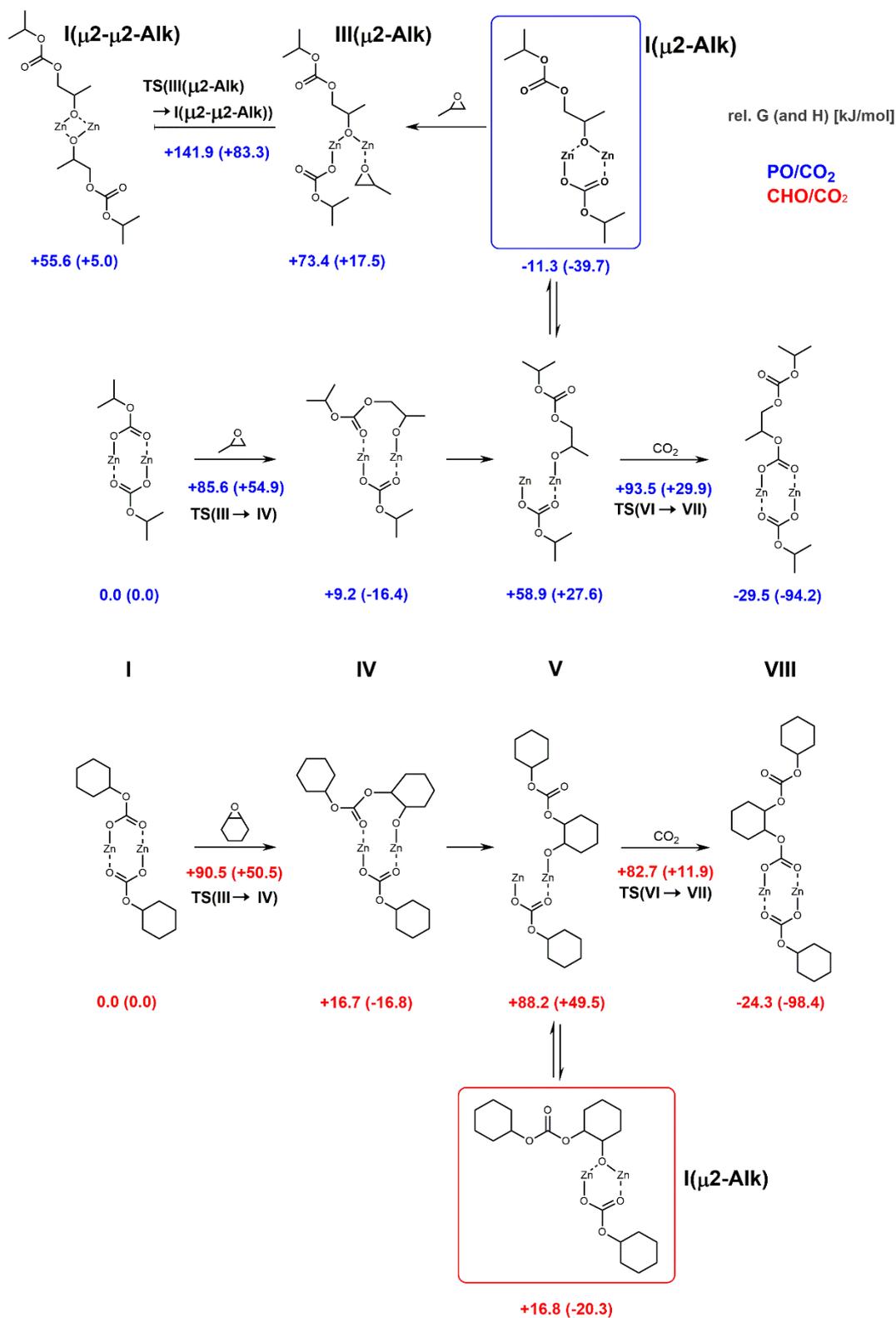
intrinsisch höhere Aktivierungsbarriere für die nach einem S<sub>N</sub>2-Mechanismus ablaufende Ringöffnung kompensiert. Die experimentellen Ergebnisse können somit bestätigt werden.



**Schema 14:** Berechnete freie Gibbs-Energien (G) und Enthalpien (H) für die PO-Homopolymerisation als Konkurrenzreaktion zur PO/CO<sub>2</sub>-Copolymerisation

### 3.4.2.5 $\mu^2$ -Alkoxidspezies

In weiteren Berechnungen konnte letztendlich für die PO/CO<sub>2</sub>-Copolymerisation eine thermodynamische Senke verifiziert werden (Schema 15).

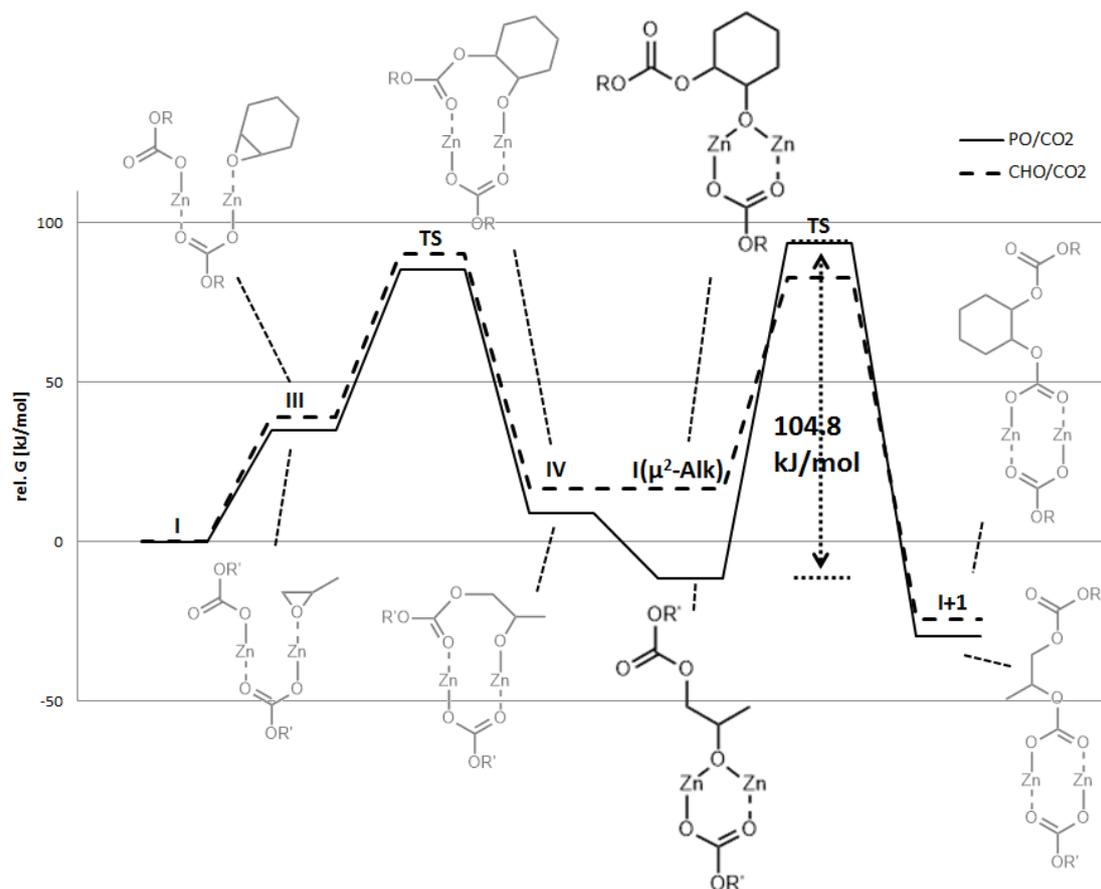


**Schema 15:** Berechnete freie Gibbs-Energien (G) und Enthalpien (H) für die Bildung der  $\mu^2$ -Alkoxidspezies bei der Epoxid/CO<sub>2</sub>-Copolymerisation

Ausgehend von **V** kann sich bei der PO/CO<sub>2</sub>-Copolymerisation ein sechsgliedriges Intermediat **I(μ<sup>2</sup>-Alk)** bilden, das eine beträchtlich geringere freie Gibbs-Energie als die Ausgangsspezies **I** aufweist (-11,3 kJ/mol). Folglich stellt dieses Intermediat den Ruhezustand des Katalysezyklus dar, weshalb alle weiteren Aktivierungsbarrieren in Bezug auf diesen Zustand betrachtet werden müssen. Dies hat für den ratenbestimmenden Übergangszustand **TS VI→VII** aus Schema 11 eine Erhöhung der Aktivierungsbarriere auf 104,8 kJ/mol zur Folge, im Vergleich zu 65,9 kJ/mol bei der CHO/CO<sub>2</sub>-Copolymerisation. Als Folge daraus ergeben sich deutlich verringerte Polymerisationsaktivitäten. Ausgehend von **I(μ<sup>2</sup>-Alk)** sind weitere Reaktionswege denkbar, die jedoch aufgrund hoher freier Gibbs-Energien keine Rolle spielen sollten (**III(μ<sup>2</sup>-Alk)** und **I(μ<sup>2</sup>-μ<sup>2</sup>-Alk)**). Bei der Copolymerisation von CHO und CO<sub>2</sub> konnte auch ein sechsgliedriger Zustand identifiziert werden, der jedoch aufgrund sterischer Abstoßung mit einer freien Gibbs-Energie von +16,8 kJ/mol deutlich instabiler ist und sich deshalb in keiner thermodynamischen Senke befindet.

In Abbildung 37 sind die entscheidenden Intermediate und Übergangszustände graphisch dargestellt. Nach der einmaligen Ringöffnung des Epoxids bildet sich eine Alkoxid-Carbonatospezies (**I(μ<sup>2</sup>-Alk)**), die im Fall der PO/CO<sub>2</sub> Copolymerisation der Ruhezustand des Katalysezyklus ist. Die benötigte Aktivierungsbarriere für die folgende CO<sub>2</sub>-Insertion ist im Vergleich zur CHO/CO<sub>2</sub>-Copolymerisation dadurch deutlich erhöht, 104,8 kJ/mol stehen einem Wert von 65,9 kJ/mol gegenüber.

Es kann der Schluss gefasst werden, dass **I(μ<sup>2</sup>-Alk)** im System PO/CO<sub>2</sub> unter den gegebenen Bedingungen thermodynamisch zu stabil ist und keine weiteren Insertionen mehr stattfinden, sobald sich das sechsgliedrige Intermediat gebildet hat. Die Reaktion kommt dadurch komplett zum Erliegen und es werden nur sehr geringe Umsätze erzielt. Die theoretischen Berechnungen bestätigen somit die experimentellen Ergebnisse dahingehend, dass der Katalysator durch die Kombination aus Propylenoxid und Kohlenstoffdioxid deaktiviert wird. Demzufolge muss das neue Komplexsystem die Destabilisierung dieses stabilen Intermediats in der Copolymerisation von PO und CO<sub>2</sub> bewirken.



**Abbildung 37:** Graphische Darstellung der freien Gibbs-Energien für die Copolymerisation von PO/CO<sub>2</sub> und CHO/CO<sub>2</sub> (R = Cyclohexyl, R' = *i*-Propyl)

### 3.5 Strukturvariationen als Weg zu neuen Zinkkatalysatoren für die Copolymerisation von Epoxiden und CO<sub>2</sub>

Theoretische Berechnungen zeigten, dass der Zn-Zn-Abstand von Komplex **1** während des Katalysezyklus um mehr als 1 Å variiert. Durch diese Eigenschaft ist der Katalysator mutmaßlich in der Lage, bei der CHO/CO<sub>2</sub>-Copolymerisation für jeden Zustand den optimalen Abstand einzustellen und die benötigten Aktivierungsenergien zu verringern. Im Folgenden sollten weitere Komplexstrukturen mit unterschiedlichen elektronischen und sterischen Eigenschaften synthetisiert werden, um bei der PO/CO<sub>2</sub>-Copolymerisation die Bildung des thermodynamisch zu stabilen Zustands zu verhindern.

#### 3.5.1 Veränderung der überbrückenden Einheit

Erste Zielstrukturen sind in Abbildung 38 dargestellt. Während bei Komplex **4** die Überbrückung komplett wegfällt, ersetzen in Komplex **5** sterisch anspruchsvolle Fluorenylgruppen die Methylenbrücken.

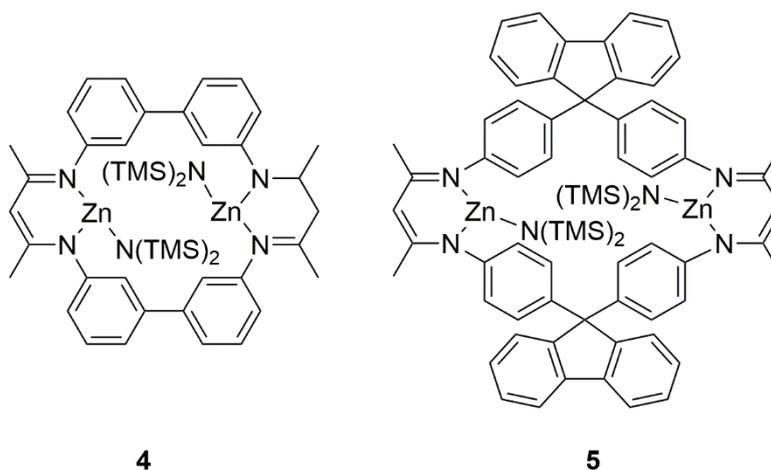
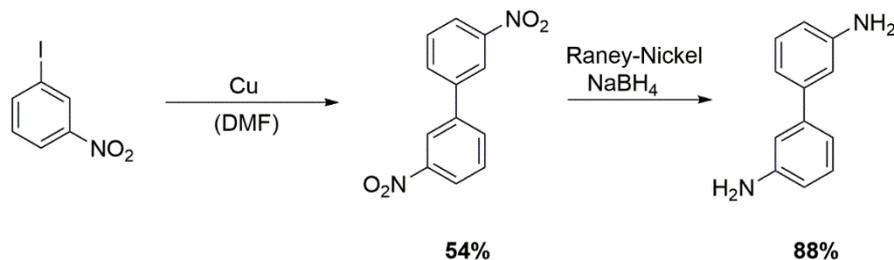


Abbildung 38: Dinukleare Zinkkomplexe **4** und **5** mit variierender Überbrückung

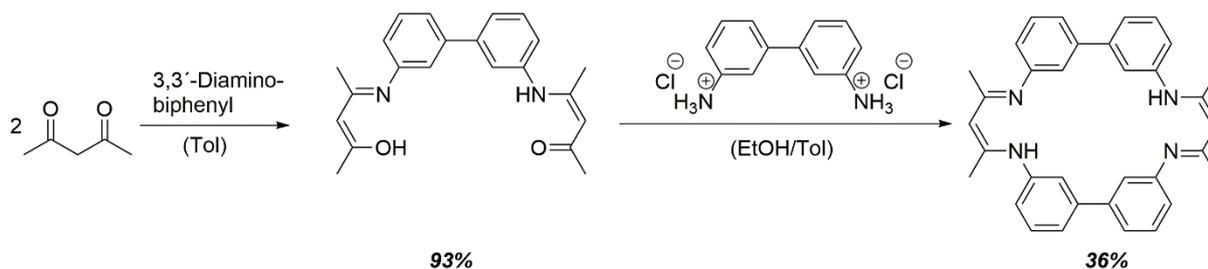
Da das entsprechende Diamin zur Kondensation mit Acetylaceton bis dahin nicht literaturbekannt war, gestaltete sich die Synthese von Komplex **4** aufwändig. Sie gelang letztlich ausgehend von 3-Nitroanilin mittels Kupfer-vermittelter Kreuzkupplungsreaktion zu 3,3'-Dinitrobiphenyl. Das Produkt wurde nach Umkristallisation aus Chloroform in Form farbloser Kristalle erhalten. Im weiteren Verlauf der Synthese erfolgte die Untersuchung diverser Methoden zur Reduktion aromatischer Nitroverbindungen zu den entsprechenden Anilinen. Als effizienteste Variante stellte sich die Reduktion mit Natriumborhydrid unter

Verwendung katalytischer Mengen an Raney-Nickel heraus. Zur Aufreinigung wurde das Rohprodukt mit heißem Ethanol gelöst. Beim Abkühlen fiel aus der Lösung das Produkt als reines, weißes Pulver aus (Schema 16).



**Schema 16:** Synthese des nicht literaturbekannten 3,3'-Diaminobiphenyl

Die erste Kondensationsreaktion fand mit Acetylaceton in Toluol am Wasserabscheider statt, um das Gleichgewicht auf die Produktseite zu verschieben. Die Folgereaktion zum fertigen Makrozyklus gelang letztendlich in einem Gemisch aus Ethanol und Toluol (Schema 17). Die Komplexierung wurde mit *Bis[bis(trimethylsilyl)amido]zink* durchgeführt.



**Schema 17:** Syntheseroute für den Liganden ohne Brücke zwischen beiden BDI-Einheiten

Die erste Synthesestufe zu Komplex **5** wurde ausgehend von 4,4'-Fluorenyldiylanilin durch Kondensation mit Acetylaceton erfolgreich bewerkstelligt. Eine Vielzahl an unterschiedlichen Ansätzen zur Bildung des Makrozyklus war nötig. Auffällig bei den Versuchen mit Methanol anstelle von Ethanol war die deutliche Verbesserung des Produktanteils im Reaktionsgemisch. Methanol ist ein polarerer Alkohol als Ethanol, weshalb in einem weiteren Experiment Hexafluorisopropanol (HFIP) als Lösemittel verwendet wurde, da dieses eine noch größere Polarität besitzt. Bereits das ESI-MS-Spektrum deutete auf eine starke Verbesserung der Produktselektivität hin. Nach Aufarbeitung konnte das Produkt durch Umkristallisation in Toluol als gelbe, kristalline Substanz isoliert werden. Zuletzt erfolgte analog die Komplexierung, wobei, im Unterschied zu den bisherigen Komplexen **1** und **2**, deutlich mehr Toluol zum Lösen des Liganden nötig war.

In Tabelle 8 ist ein Auszug der Ergebnisse der Copolymerisationen von Cyclohexenoxid und CO<sub>2</sub> angegeben.

**Tabelle 8:** Copolymerisation von CHO und CO<sub>2</sub> mit Komplex 4 und 5

Versuch	Kat.	CO <sub>2</sub> [bar]	TON <sup>[b]</sup>	%PCHC <sup>[c]</sup>	%Umsatz <sup>[d]</sup>
1	4	10	60	34	1,5
2	4	40	80	40	1,9
3 <sup>[e]</sup>	5	10	560	97	14
4 <sup>[e]</sup>	5	30	890	99	22

[a] Copolymerisationen wurden in einem vorgewärmten Reaktor für 20 min bei 100 °C und einem Katalysator/Epoxid-Verhältnis von 1/4000 in einer Toluol/Cyclohexenoxid Mischung (1/1 v/v) durchgeführt. [b] Die Turnover Number wurde durch Division der Molmenge des umgesetzten Epoxids durch die Molmenge des eingesetzten Katalysators berechnet. [c] Berechnet durch die relativen Integrale bei  $\delta = 4,65$  (Polycarbonat),  $\delta = 4,0 - 4,1$  ppm (cyclisches Carbonat) und  $\delta = 3,4 - 3,6$  ppm (Polyether). [d] Umsatz bezogen auf die gesamte Menge an umgesetztem Epoxid [e] Reaktionszeit  $t = 60$  min

Bei Betrachtung der Ergebnisse werden die geringen Aktivitäten für Komplex 4 und 5 deutlich, welche möglicherweise von einer geringeren Flexibilität herrühren. Genauere Untersuchungen bezüglich der Beweglichkeit von Komplex 5 folgen in Abschnitt 3.7. Zusätzlich schränken bei Komplex 5 die sterisch anspruchsvollen Fluorenylgruppen die Zugänglichkeit der aktiven Zentren ein. Für Komplex 1 wurde bereits ausführlich die Abhängigkeit des Geschwindigkeitsgesetzes vom angelegten CO<sub>2</sub>-Druck diskutiert. Bei beiden Komplexen (4 und 5) konnte mit diesen Versuchen ebenfalls eine Aktivitätssteigerung bei höheren Drücken erzielt werden. Dies deutet entweder auf einen Wechsel des Geschwindigkeitsgesetzes bei ähnlichen energetischen Verhältnissen hin oder darauf, dass bei den verwendeten Drücken die CO<sub>2</sub>-Insertion geschwindigkeitsbestimmt ist. Auch dass der Carbonatanteil mit höheren Drücken steigt, ist in der Literatur bereits mehrfach beschrieben.<sup>[22]</sup>

Als Nächstes erfolgte die Untersuchung der Komplexe 4 und 5 für die Copolymerisation von Propylenoxid und CO<sub>2</sub>. Alle durchgeführten Experimente erbrachten jedoch die gleichen Resultate. Wieder wurden Umsätze unter 1% erhalten. Es konnte somit keine Verbesserung durch die bisherigen Variationen an der überbrückenden Einheit erzielt werden.

### 3.5.2 Variation des Zentralmetalls

Eine andere Möglichkeit stellte die Veränderung des Zentralmetalls (Abbildung 39) dar. Interessante Arbeiten hierzu gehen auf das Jahr 2012 zurück, als ein dinuklearer Katalysator mit Magnesium als aktivem Zentrum (Abbildung 22, Mg anstelle von Zn) veröffentlicht wurde. Dieser katalysiert die Umsetzung von CHO und CO<sub>2</sub> zu einem komplett alternierenden Polymer mit einer Turnover Frequenz von 730 h<sup>-1</sup> und ist somit aktiver als das Zinkanalogon (TOF von 140 h<sup>-1</sup> bei den gleichen Bedingungen).<sup>[146]</sup> Magnesium ist das am acht-häufigsten vorkommende Element auf der Erde, biokompatibel und dazu verhältnismäßig billig sowie ungiftig. Neben der Tendenz, die Oxidationsstufe +II einzugehen, ist der Ionenradius ebenfalls ähnlich zu dem von Zink. Mg(+II) besitzt mit 0,71 Å einen etwas kleineren Ionenradius als Zn(+II) (0,74 Å, beides für KZ = 4).<sup>[134]</sup> Cadmium, ebenso wie Zink in der 12. Gruppe des Periodensystems, besitzt mit 0,92 Å einen deutlich größeren Ionenradius und wurde auch in Betracht gezogen, obwohl Cadmiumkomplexe für diese Copolymerisation kaum in der Literatur beschrieben sind. *Darensbourg et al.* publizierten verschiedene Phenoxidkomplexe, die jedoch mit Cadmium anstelle von Zink inaktiv für die Epoxid/CO<sub>2</sub>-Copolymerisation waren.<sup>[121]</sup> Ziel war es, den Basisliganden aus Komplex **1** mit diesen Metallen zu komplexieren und anschließend die Auswirkungen auf die Copolymerisationen zu testen.

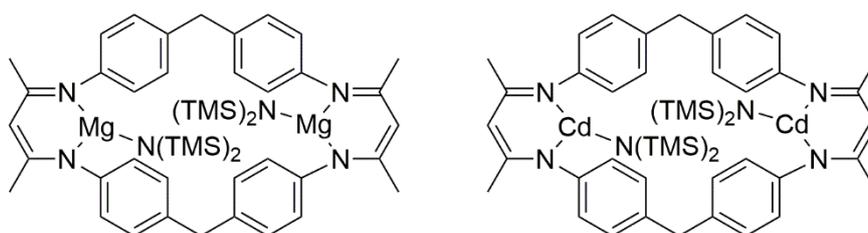


Abbildung 39: Analoge dinukleare Zinkkomplexe mit Mg bzw. Cd als Zentralmetall

Die Komplexe wurden analog zum Ausgangskomplex **1** synthetisiert, wobei das Komplexierungsreagenz Mg(N(TMS)<sub>2</sub>) erst herzustellen war. Die Synthese geschah mittels *n*-Dibutylmagnesium und Hexamethyldisilazan. Im Fall des Cadmium-Reagenz (Cd(N(TMS)<sub>2</sub>)) erfolgte die Synthese ausgehend von Cadmium(II)iodid und Natrium-*bis*(hexamethylsilyl)amid, gefolgt von einer Destillation.

Bei der Synthese des Mg-Komplexes fiel dessen hohe Empfindlichkeit auf, die sich bereits bei der Aufnahme des NMR-Spektrums zeigte. Die Acidität von Chloroform genügte zum Fällen eines orangefarbenen, unlöslichen Niederschlages, sodass die NMR-Spektren in Benzol aufgenommen werden mussten. Auch Spuren von Wasser führten zu diesem Ergebnis.

Beide Komplexe wurden in der Copolymerisation von CHO/CO<sub>2</sub> und PO/CO<sub>2</sub> getestet. Die Versuche mit dem Cadmiumkomplex zeigten keinerlei Aktivität. Dies entsprach den Ergebnissen mit den Phenoxidkomplexen von *Darensbourg et al.* Bei der CHO/CO<sub>2</sub>-Copolymerisation mit der Magnesium-Variante verringerte sich die TOF beträchtlich auf 100 h<sup>-1</sup>. Ebenso nahm der Anteil an Carbonatverknüpfungen bis auf ein Maximum von 25% ab. Die Umsätze in der Copolymerisation von PO und CO<sub>2</sub> waren erneut unter 1%. Die hohe Empfindlichkeit des Komplexes gegenüber restlichem Wasser in den Epoxiden ist sicherlich ein Mitgrund für die Verringerung der Aktivitäten. Außerdem verändern sich womöglich die elektronischen Eigenschaften hin zu einer ungenügenden Voraktivierung der Epoxide.

### 3.5.3 Dinukleare Katalysatoren mit sterischen und elektronischen Variationen

Da die ersten Veränderungen im Komplex nicht die gewünschten Auswirkungen zeigten, sollten noch weitere (sowohl symmetrische als auch unsymmetrische) Strukturen mit verändertem Ligandengerüst synthetisiert werden. Die erste Zielverbindung war Komplex **6**, bei dem nur eine Überbrückung aus einer sterischen anspruchsvollen Gruppe besteht (Abbildung 40). Zusätzlich bestand durch die Einführung elektronenziehender Gruppen ebenso die Hoffnung, den Lewis-aciden Charakter der Metallzentren zu erhöhen und damit die Katalyse effizienter zu gestalten.<sup>[122, 138-139, 147]</sup>



**6**

**Abbildung 40:** Dinuklearer Zinkkomplex **6** für die CHO/CO<sub>2</sub>-Copolymerisation

Aufgrund früherer Syntheserfahrung mit dem hochaktiven Komplex **2** wurde die Synthese von Komplex **6** zunächst analog durchgeführt (Abbildung 41). Dabei kondensiert im ersten Schritt das entsprechende Diamin mit Acetophenon zum Imin. Parallel dazu erfolgt die Synthese zum Diimin mit Triphenylphosphin, Trifluoressigsäure, Triethylamin und Tetrachlorkohlenstoff.<sup>[148]</sup> Ausfällen des Produkts mit MeOH aus einer hochkonzentrierten Dioxanlösung ergab reines Produkt in Form eines gelben Pulvers. Zur anschließenden Komplexierung wurde der Ligand in Toluol gelöst und mit dem Zn-Reagenz zur Reaktion gebracht. Auffällig dabei war, dass es sich während der Komplexierung um eine Lösung handelte, während die Löslichkeit des Feststoffs nach dem Waschvorgang mit Pentan stark abnahm.

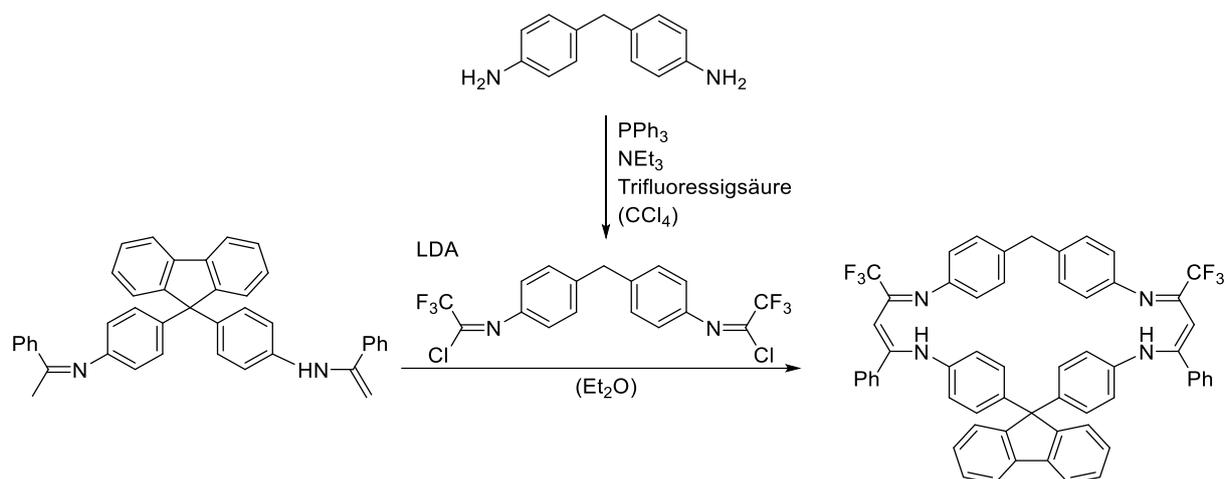


Abbildung 41: Syntheseroute des Liganden für Komplex 6

Die Synthese von Komplex **7** verlief analog (Abbildung 42). Hierzu musste Oxydianilin mit Acetophenon umgesetzt werden. Nach erfolgtem Ringschluss ließ sich das orange-gelbe, pulverige Produkt durch Waschen mit heißem Aceton isolieren. Nach erfolgreicher Komplexierung war damit ein weiterer dinuklearer Komplex mit einer anderen Überbrückungseinheit verfügbar. Während eine Überbrückung weiterhin aus einer Methyleneinheit besteht, sollte die Einführung einer Oxo-Überbrückung zu einer geringeren Flexibilität und veränderten elektronischen Eigenschaften führen.

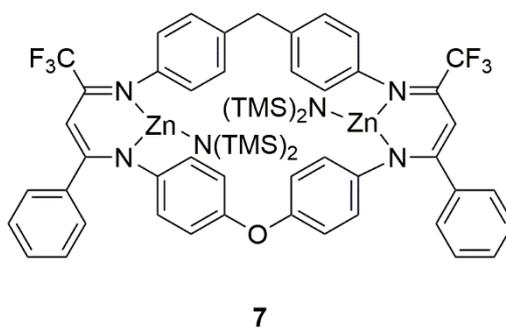
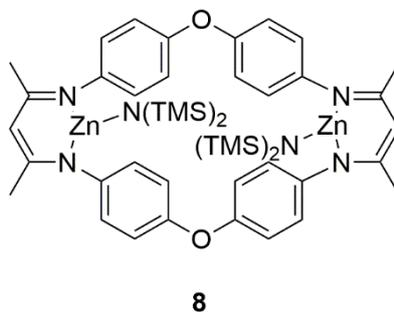


Abbildung 42: Dinuklearer Zinkkomplex 7

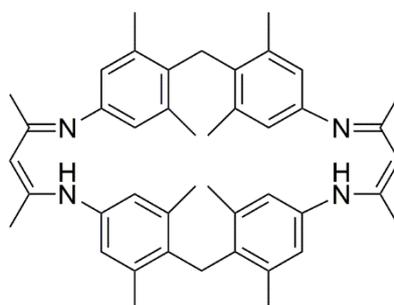
Um weitere Veränderungen in das Ligandengerüst zu integrieren, wurden beide Methyleneinheiten durch eine Sauerstoffüberbrückung ersetzt (**8**, Abbildung 43). Aufgrund des Bindungswinkels von ca.  $105^\circ$  und der zwei vorhandenen freien Elektronenpaaren ist bei dieser Verbindung von einer Verringerung der Flexibilität auszugehen. Die Synthese erfolgt zunächst wie bei Komplex **1**. Problematisch erwies sich jedoch die Aufarbeitung des zweiten Kondensationsschrittes. Das ausgefallene gelbe Pulver ließ sich beim Extrahieren mit

Dichlormethan erst durch Verwendung einer kleinen Menge an Diazabicycloundecen deprotonieren und dadurch in Lösung bringen. Nach Waschen mit heißem Toluol fiel das reine Produkt aus dem Filtrat als gelbes Pulver aus. Die Komplexierung erfolgte analog zu den bisherigen Verbindungen.



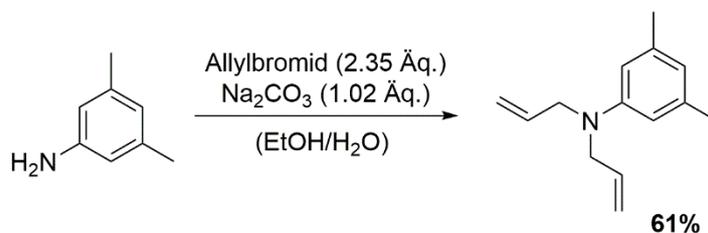
**Abbildung 43:** Dinuklearer Zinkkomplex **8** mit doppelter Sauerstoffüberbrückung

Zuletzt sollte ein weiterer Ansatzpunkt zur Veränderung der sterischen Eigenschaften des Liganden betrachtet werden. Als Zielstruktur wurde zunächst der folgende Ligand mit Methylsubstituenten anvisiert (Abbildung 44):



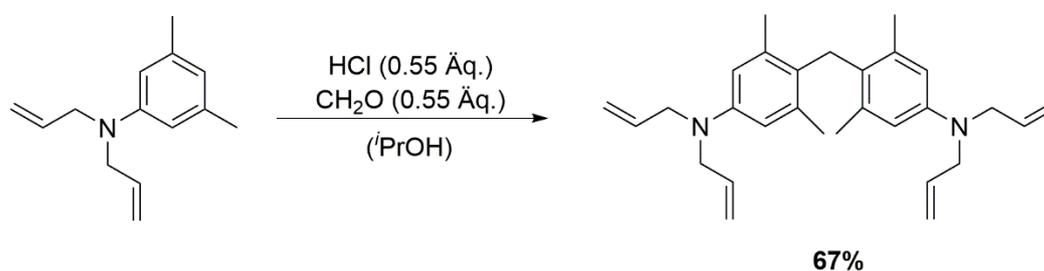
**Abbildung 44:** Ligand mit erhöhtem sterischen Anspruch

Da das entsprechende Diamin kommerziell nicht erhältlich war, musste zunächst ein Syntheseweg für die nicht literaturbekannte Verbindung gefunden werden. *Li et al.* hatten gezeigt, dass es möglich ist, zweifach *N*-Alkylierte Aniline und deren Derivate mit TMEDA unter Cu(II)-Katalyse über eine Methylenbrücke zu koppeln. Bei der Suche nach spaltbaren Alkylschutzgruppen für Amine lag die Verwendung der Allylfunktion nahe. Es folgte die Herstellung von *N,N*-Diallyl-3,5-xylidin in Anlehnung an eine Synthesevorschrift von *Jones et al.* (Schema 18).<sup>[149-150]</sup> Säulenchromatographische Aufreinigung des Reaktionsproduktes lieferte das allylierte Amin als gelbliches Öl.



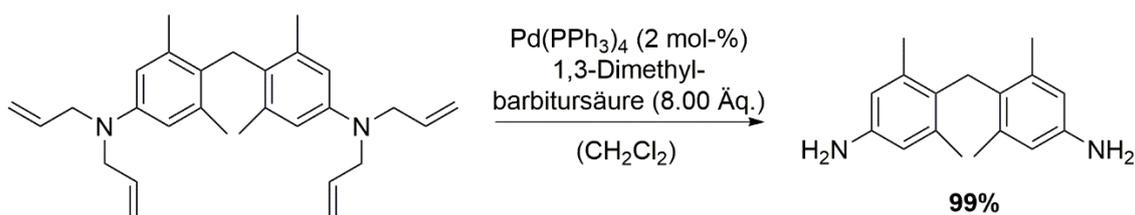
**Schema 18:** Synthese des allylierten Amins

Die folgende Kupplung wurde zunächst nach einer Vorschrift aus einem Patent, in dem methylierte und ethylierte aromatische Amine gekoppelt werden, durchgeführt.<sup>[151]</sup> Durch Umkristallisation in Methanol gelang es, die Synthese deutlich effizienter zu gestalten. Das Produkt fiel dabei in Form langer, leicht rosafarbener Kristalle aus (Schema 19).



**Schema 19:** Synthese des allylgeschützten Diamins

Die finale Entschützung zum gewünschten Diamin erfolgte Palladium(0)-katalysiert unter Verwendung von *N,N*-Dimethylbarbitursäure als Allylfänger. Dabei stellte sich heraus, dass bereits 2 mol%-Kat für eine quantitative Umsetzung genügen. Zusätzlich erwies sich die extractive Aufarbeitung als die wirkungsvollste (Schema 20).

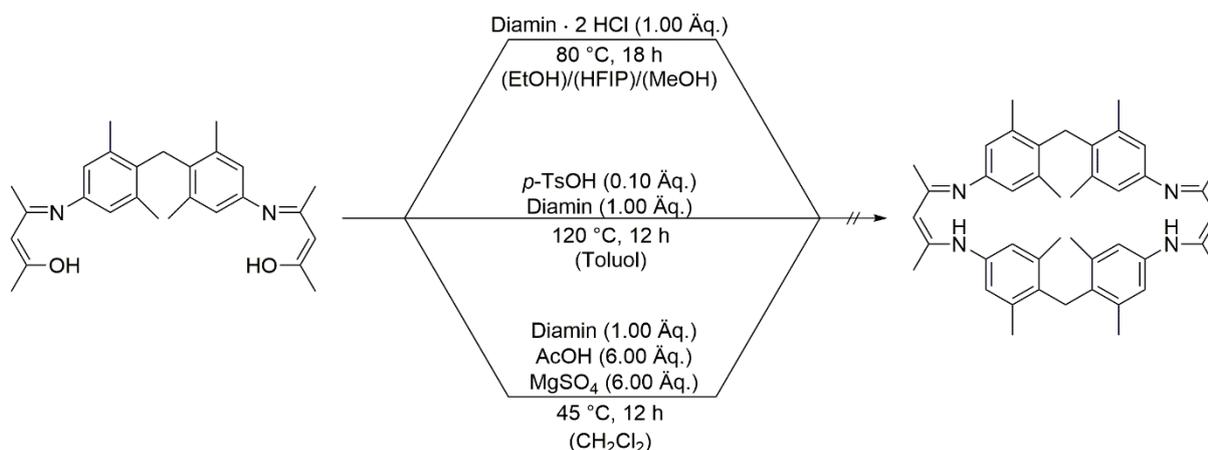


**Schema 20:** Entschützung zum methylenverbrückten Diamin

Die Entschützung ähnelt dabei der Tsuji-Trost-Reaktion.<sup>[152]</sup> Nach Protonierung des Amins durch die Dimethylbarbitursäure bildet sich ein  $\eta^3$ - $\pi$ -Allylkomplex mit Palladium aus und das gewünschte Amin wird frei. Durch einen nukleophilen Angriff der deprotonierten Säure am Allylkomplex wird das Palladium(0) regeneriert.

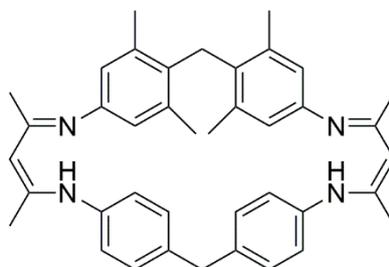
Das nicht literaturbekannte Diamin ließ sich über eine dreistufige Syntheseroute, ausgehend von 3,5-Xylidin, in einer Gesamtausbeute von 41% herstellen.

Zur Synthese des fertigen, symmetrischen Makrozyklus erfolgte zunächst die Kondensation des Diamins mit Acetylaceton. Dieser Reaktionsschritt konnte erfolgreich mit hoher Reinheit durchgeführt werden. Die anschließende Umsetzung zum Makrozyklus gestaltete sich deutlich schwieriger. Die hierzu unternommenen Reaktionsansätze sind in Schema 21 zusammengefasst.



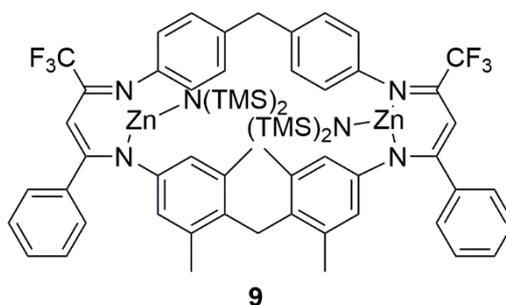
**Schema 21:** Erfolgreiche Ansätze zur Makrozyklisierung

Sämtliche Experimente zur Bildung des Makrozyklus ergaben kein Produkt. Möglicherweise verhindert der sterische Anspruch der Methylsubstituenten die weitere Kondensation. Versuche, den unsymmetrischen Liganden zu isolieren, waren ebenfalls nicht erfolgreich, auch wenn das ESI-MS-Spektrum auf kleine Produktanteile hindeutete (Abbildung 45).



**Abbildung 45:** Unsymmetrischer Ligand

Komplex **9** stellte die nächste Zielstruktur dar, da hierzu der Syntheseweg aus Abbildung 41 eingesetzt werden konnte (Abbildung 46).



**Abbildung 46:** Dinuklearer Zinkkomplex mit integrierten Methylgruppen im überbrückenden Methylendianilin-Gerüst

Nach Kondensation des Diamins mit Acetophenon erfolgte die Umsetzung mit dem entsprechenden Trifluoroacetimidoylchlorid zum fertigen Zyklus. Die Aufreinigung war durch heißes Waschen mit Aceton möglich. Nachdem mit Pentan gewaschen wurde, entstand ein nahezu vollständig unlöslicher Feststoff. Löslichkeitsexperimente in Toluol, Benzol, THF, Diethylether, Pentan, Chloroform, Dimethylsulfoxid, Tetrachlorethan und Dichlormethan schlugen fehl. Auch durch Erhitzen gelang es nicht, den Komplex in Lösung zu bringen. Basierend auf diesen Ergebnissen wurde versucht, den Komplex direkt nach Entfernung des Lösemittels mit einem koordinierenden Lösemittel (Diethylether) zu waschen, um eine Koordination an die Metallzentren zu ermöglichen und damit eine bessere Löslichkeit zu gewährleisten. Auch mit dieser Methode bildete sich ein unlösliches Produkt. Da alle Aufreinigungsversuche nicht die erhoffte Auswirkung zeigten, wurde die elementare Zusammensetzung des braunen Feststoffs bestimmt. Die erhaltenen Werte bestätigten, dass es sich um eine Verbindung mit der gewünschten Atomzusammensetzung handelte.

Es wurde die Hypothese aufgestellt, dass der sterische Anspruch des Liganden in Kombination mit dem voluminösen Zinkreagenz dazu führt, dass dieses nicht mehr in die Koordinations-taschen passt. Womöglich ergibt sich dadurch eine einfache Koordination des Zinkreagenzes mit dem Liganden und es bildet sich ein unlösliches Koordinationspolymer. Der Grund für die geringfügig bessere Löslichkeit des Rohproduktes könnte darin liegen, dass das bei der Komplexierung frei werdende Disilazan an die Zinkatome koordiniert und dadurch die Bildung des Koordinationsmusters teilweise unterdrückt. Durch das Waschen wird das Disilazan entfernt und der Komplex fällt durch die Bildung des Koordinationspolymers in eine thermodynamische Senke. Diese mögliche Struktur ist in Abbildung 47 dargestellt.

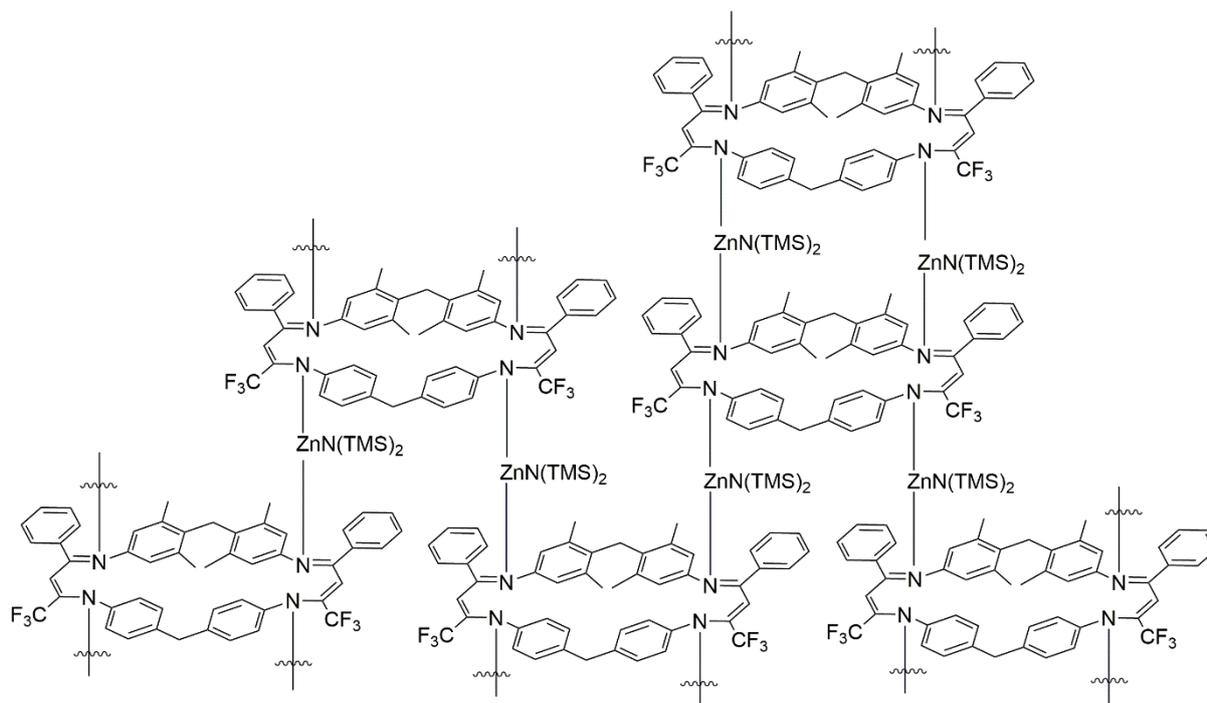
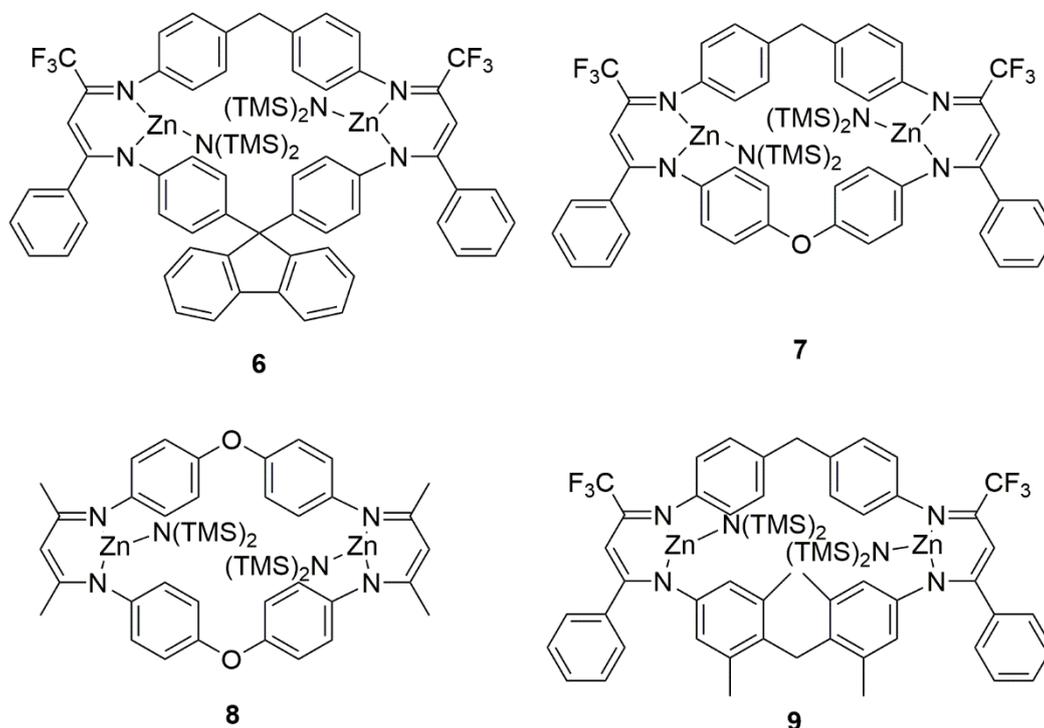


Abbildung 47: Ausschnitt aus der angenommenen Koordinationspolymerstruktur

### 3.6 Copolymerisation von Epoxid und CO<sub>2</sub> mit den neu synthetisierten dinuklearen Zinkkomplexen

Abbildung 48 zeigt einen Überblick über die im vorherigen Abschnitt neu synthetisierten dinuklearen Zinkkomplexe:



**Abbildung 48:** Zusammenfassung der neu synthetisierten dinuklearen Zinkkomplexe

Zu erwähnen ist nochmals, dass insbesondere Komplex **9**, vermutlich aufgrund der Bildung eines Koordinationspolymers, unlöslich in allen gängigen Lösemitteln sowie in den verwendeten Epoxiden PO und CHO ist. Experimente hinsichtlich einer Aktivität in der Copolymerisation von CO<sub>2</sub> mit Cyclohexenoxid bzw. Propylenoxid lieferten keine Umsätze. Basierend auf der Annahme, dass sich Komplex **9** im nicht aufgereinigten Zustand noch überwiegend als (leicht lösliches) Monomer vorliegt, wurde das Verhalten beim Einsatz in der Copolymerisation ebenso untersucht (Tabelle 9 und 11). Bei Betrachtung der Tabellen 9 bis 12 ist anzumerken, dass die genaue Bestimmung der TON aufgrund der geringen Ausbeuten und der damit verbundenen hohen prozentualen Fehlern problematisch ist.

### 3.6.1 CHO/CO<sub>2</sub>-Copolymerisation

Zunächst erfolgte die Untersuchung aller Komplexe in der Copolymerisation von CHO und CO<sub>2</sub>. Auffällig bei allen durchgeführten Experimenten war die Tatsache, dass die Aktivitäten im Vergleich zu Ausgangskomplex **1** deutlich gesunken waren und sich geringe Umsätze ergaben. Im Fall von Komplex **6** und **9** kann dies eine Folge der schlechten Löslichkeit und der aus sterischen Gründen verminderten Zugänglichkeit der aktiven Zentren sein (Tabelle 9).

**Tabelle 9:** Ausgewählte Experimente zur Copolymerisation von CHO und CO<sub>2</sub> mit Katalysator **6** und **9**

Komplex	CO <sub>2</sub> -Druck [bar]	Toluol [mL]	Zeit [h]	TON	%PCHC <sup>[c]</sup>	%Umsatz <sup>[d]</sup>
6	10	2,5	2	60	24	1
6	30	-	2	90	67	2
6	30	2,5	2	50	58	1
6	30	-	1	40	33	1
9 <sup>[e]</sup>	30	-	2	60	22	3

[a] Copolymerisationen wurden in einem vorgewärmten Handautoklav bei 100 °C und einem Katalysator/Epoxid-Verhältnis von 1/4000 durchgeführt; V(Cyclohexenoxid) = 2,5 mL [c] Berechnet durch die relativen Integrale bei  $\delta = 4,65$  (Polycarbonat),  $\delta = 4,0 - 4,1$  ppm (cyclisches Carbonat) und  $\delta = 3,4 - 3,6$  ppm (Polyether). [d] Umsatz bezogen auf die gesamte Menge an umgesetztem Epoxid [e] Katalysator wurde als Rohprodukt eingesetzt. Einwaagen wurden mittels <sup>1</sup>H-NMR Spektroskopie ungefähr ermittelt.

In Tabelle 10 ist eine Auswahl an verschiedenen Experimenten für die Copolymerisation von CHO und CO<sub>2</sub> mit den Komplexen **7** und **8** angegeben. Diese Komplexe ließen sich unter den gegebenen Bedingungen nahezu vollständig bei Raumtemperatur lösen. Allerdings fällt auf den ersten Blick auf, dass bei den verwendeten Bedingungen auch mit diesen Komplexen deutlich geringere Umsätze erzielt wurden. Die geometrischen und auch die elektronischen Veränderungen scheinen zu unvorteilhaften Bedingungen für die CHO/CO<sub>2</sub>-Copolymerisation zu führen. Womöglich haben auch die Sauerstoffüberbrückungen als potentiell koordinierende Einheit negative Auswirkungen auf die Reaktion. Experimente mit Reaktionszeiten über 16 Stunden verbesserten die Ausbeuten nicht.

**Tabelle 10:** Ausgewählte Experimente zur Copolymerisation von CHO und CO<sub>2</sub> mit Katalysator **7** bzw. **8**

Komplex	CO <sub>2</sub> -Druck [bar]	Toluol [mL]	Zeit [h]	TON	%PCHC <sup>[c]</sup>	%Umsatz <sup>[d]</sup>
7	10	-	1	350	8	9
7	30	-	1	280	27	7
7	30	-	16	200	30	6
7 <sup>[e]</sup>	10	-	1	200	34	7
7 <sup>[e]</sup>	30	-	1	285	80	10
8	30	-	2	25	84	<1
8	30	2,5	2	35	78	<1
8	30	2,5	16	25	17	<1

[a] Copolymerisationen wurden in einem vorgewärmten Reaktor bei 100 °C und einem Katalysator/Epoxid-Verhältnis von 1/4000 durchgeführt; V(Cyclohexenoxid) = 2,5 mL [c] Berechnet durch die relativen Integrale bei  $\delta = 4,65$  (Polycarbonat),  $\delta = 4,0 - 4,1$  ppm (cyclisches Carbonat) und  $\delta = 3,4 - 3,6$  ppm (Polyether). [d] Umsatz bezogen auf die gesamte Menge an umgesetzttem Epoxid [e] Katalysator/Epoxid-Verhältnis von 1/3000

Mit den neuen Komplexen wurden somit keine effizienteren Katalysatoren für die Copolymerisation von Cyclohexenoxid und CO<sub>2</sub> gefunden. Unter Einbeziehung aller bisher synthetisierten dinuklearen Systeme scheint die zweifache Methylenüberbrückung beider BDI-Einheiten für die Copolymerisation von essentieller Bedeutung zu sein (Abbildung 49). Komplex **9** erfüllt diese Bedingung zwar, bildet jedoch aufgrund des Platzmangels bei der Komplexierung Koordinationspolymere.

**Abbildung 49:** Doppelte Methylenüberbrückung als essentielle Notwendigkeit für hohe Aktivitäten in der CHO/CO<sub>2</sub>-Copolymerisation

### 3.6.2 PO/CO<sub>2</sub>-Copolymerisation

In Abschnitt 3.4 wurde bereits ausführlich auf die Problematik der sehr geringen Aktivitäten in der PO/CO<sub>2</sub>-Copolymerisation mit Komplex **1** eingegangen. Die kinetischen Untersuchungen mit den Komplexen **6-9** ergaben folgendes Ergebnis:

**Tabelle 11:** Experimente zur Copolymerisation von PO und CO<sub>2</sub> mit Katalysator **2, 6, 7, 8** und **9**

Komplex	CO <sub>2</sub> -Druck [bar]	T [°C]	Toluol [mL]	Zeit [h]	TON	%PPC <sup>[c]</sup>	%cPC <sup>[c]</sup>	%Umsatz <sup>[d]</sup>
2	30	70	2,5	2	20	48	25	<1
6	30	60	-	1	50	78	7	1
6	30	70	2,5	1	30	25	35	<1
7	10	60	-	1	15	43	16	<1
7	30	40	-	1	30	74	18	<1
7	30	60	-	1	25	16	5	<1
8	40	70	-	2	20	33	27	<1
8	40	70	-	16	30	25	22	<1
8	30	60	-	2	20	14	9	<1
9 <sup>[e]</sup>	30	100	-	2	125	67	5	3

[a] Copolymerisationen wurden in einem vorgewärmten Handautoklav bei 100 °C und einem Katalysator/Epoxid-Verhältnis von 1/4000 durchgeführt; V(Cyclohexenoxid) = 2,5 mL [c] Berechnet durch die relativen Integrale bei  $\delta = 4,65$  (Polycarbonat),  $\delta = 4,0 - 4,1$  ppm (cyclisches Carbonat) und  $\delta = 3,4 - 3,6$  ppm (Polyether). [d] Umsatz bezogen auf die gesamte Menge an umgesetztem Epoxid [e] Katalysator wurde als Rohprodukt eingesetzt, Einwaagen wurden über <sup>1</sup>H-NMR Spektroskopie ungefähr ermittelt.

Auch die neuen Komplexe **6-9** waren also nicht in der Lage die Copolymerisation zu Poly(propylencarbonat) in hohen Umsätzen zu katalysieren. Die Verlängerung der Reaktionszeit auf 16 Stunden erbrachte auch keine Verbesserung. Somit konnte mit den bisher durchgeführten Variationen kein dinuklearer Zinkkomplex gefunden werden, der die PO/CO<sub>2</sub>-Copolymerisation mit den gewünschten Anforderungen ermöglicht. Es liegt die Annahme nahe, dass sich bei den verwendeten Bedingungen auch mit diesen Komplexen ein stabiles Intermediat ausbildet und dadurch die Umsätze bei allen Versuchen sehr gering bleiben. Bereits bei der Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten (siehe 1.4) für die Epoxid/CO<sub>2</sub>-Copolymerisation mit Hilfe des

Katalysators nach *Williams et al.*, zeigte sich die Notwendigkeit eines perfekt ausgelegten Katalysesystems.<sup>[81]</sup> Die neuen Resultate deuten ebenso auf ein sehr enges energetisches Fenster für einen aktiven Katalysator für die Copolymerisation von Propylenoxid und CO<sub>2</sub> hin. Bei den in Abschnitt 3.4.1 beschriebenen Terpolymerisationen stellte sich heraus, dass der Einbau von Propylenoxid mit Komplex **1** in Form von Propylencarbonat-Einheiten in die Polymerkette möglich ist. Positiv an diesen Ergebnissen ist die Tatsache, dass unter bestimmten Bedingungen die Bildung von Poly(propylencarbonat) möglich zu sein scheint. Es bedarf weitere Untersuchungen und Modifikationen des Liganden, um diese Reaktion mit besseren Ausbeuten zu realisieren. Mögliche Varianten und Strategien zur Synthese eines hochaktiven Katalysators für die Copolymerisation von Propylenoxid und CO<sub>2</sub> werden im Ausblick (Kapitel 6) diskutiert.

### 3.7 Einblicke in die Flexibilität der Komplexe

#### 3.7.1 Theoretische Berechnungen

In Tabelle 12 sind für Komplex **1** die Zn-Zn-Abstände aller Intermediate und Übergangszustände des gesamten Katalysezyklus (PO/CO<sub>2</sub> und CHO/CO<sub>2</sub>) angegeben. Diese ermittelte erneut Dr. P. Deglmann (BASF SE) durch quantenchemische Berechnungen (Tabelle 12). Zustände, die keine Überbrückung beider Seiten beinhalten, bevorzugen offensichtlich Abstände im Bereich von 5,5 Å. Im bisher angenommenen Ausgangszustand **1** verringert sich dieser Abstand um ungefähr 1 Å (zwei  $\kappa^2$ -Carbonatliganden und zwei Zinkzentren bilden einen Achtring). Noch kürzere Abstände ergeben sich für die  $\mu^2$ -Alkoxidliganden sowie für den sechsgliedrigen Zustand, der im Fall der PO/CO<sub>2</sub>-Copolymerisation jegliche Weiterreaktionen verhindert (**VII**). Diese Variation steht in Kontrast zum System von *Williams et al.*, bei dem die Abstände ungefähr 3,1 Å betragen und während der Copolymerisation aufgrund des Ligandengerüsts nur minimal abweichen. Für Komplex **1** wird im Festkörper dagegen eine Entfernung von 7,77 Å (berechneter Wert: 7,70 Å) der beiden Zinkatome erhalten. Folglich kommt die Flexibilität durch die berechneten Werte für die einzelnen Zustände innerhalb des Katalysezyklus eindrucksvoll zum Ausdruck.

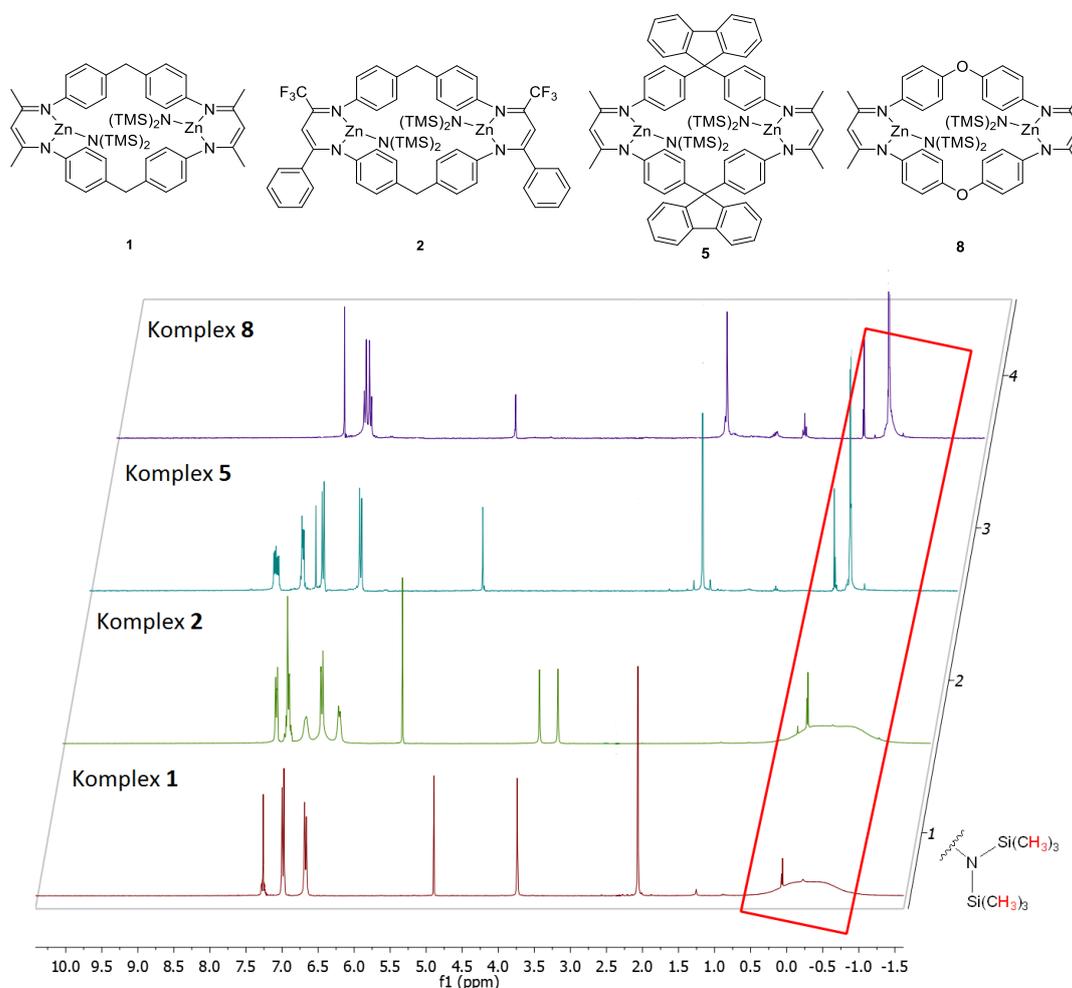
**Tabelle 12:** Zn-Zn-Abstände der Intermediate und Übergangszustände innerhalb des Katalysezyklus mit Komplex **1** (Vgl. Schema 11)

Spezies	d(Zn-Zn) [Å]	
	PO/CO <sub>2</sub>	CHO/CO <sub>2</sub>
I	4,50	4,50
II	5,57	5,59
III	5,62	5,66
TS III→IV	5,32	5,31
IV	5,32	5,29
V	5,40	5,38
VI	5,39	5,40
TS VI→VII	4,97	4,92
VII	3,80	3,80
I( $\mu^2$ -Alk)	3,58	3,57
I( $\mu^2$ - $\mu^2$ -Alk)	3,17	–

Die Berechnung jeder möglichen Struktur erfolgte nur für Komplex **1**, weshalb weitere Untersuchungen nötig waren, um genauere Aussagen über die Flexibilitäten machen zu können. Hierzu empfahlen sich NMR-spektroskopische Messungen.

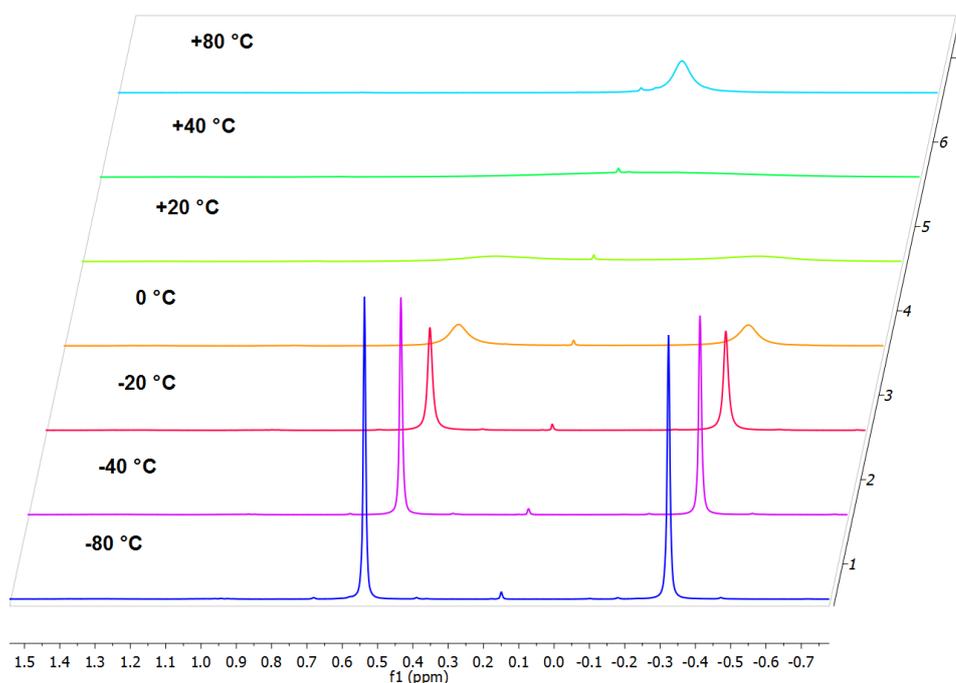
### 3.7.2 NMR-Untersuchungen

Die Betrachtung aller NMR-Spektren der Komplexe lieferte einen deutlichen Unterschied. Während die Protonen der Initiatoren der hochaktiven Strukturen ein sehr breites Signal bilden (Komplex **1** und **2** in Abbildung 50, rot markiert), ergibt sich für die Komplexe mit geringen Aktivitäten ein enges Singulett. Hierfür sind die Spektren von Komplex **5** und **8** angegeben (Komplexe **6**, **7** und **9** verhalten sich analog).



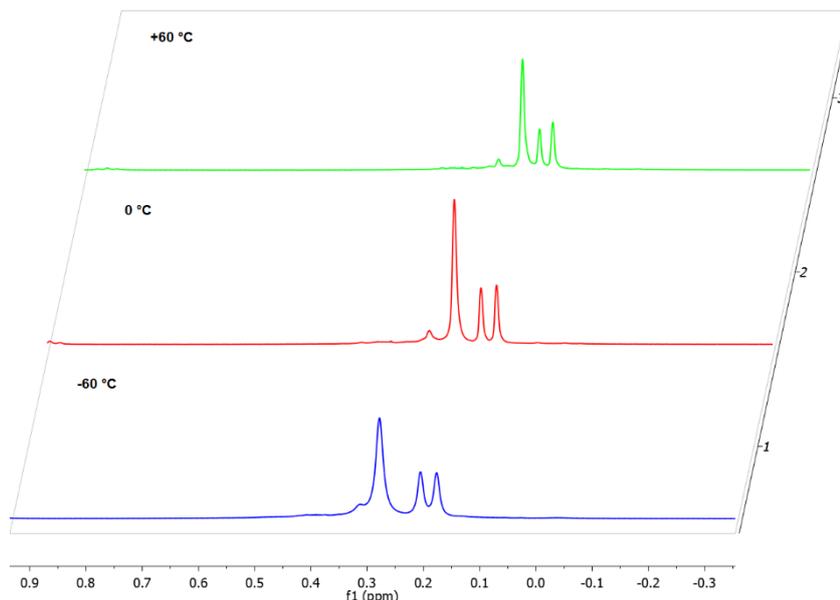
**Abbildung 50:** Vergleich der NMR-Spektren von Komplex **1**, **2**, **5** und **8** in Chloroform (in Rot: Bereich der Protonen der Initiatoren)

Dieses Verhalten könnte eine Folge der größeren Beweglichkeit von Komplex **1** und **2** sein. Das Signal links daneben entsteht durch die Reaktion mit restlichem Wasser zum entsprechenden Siloxan und Silazan. Um präzisere Rückschlüsse ziehen zu können, wurden Tief- und Hochtemperaturmessungen mit den Komplexen **1** und **5** durchgeführt. Es zeigt sich, dass sich aus dem breiten Signal bei Komplex **1** mit steigender Temperatur ein schärferes Signal bildet. Bei tiefen Temperaturen lässt sich dieses Signal aufsplitten und es bilden sich zwei Singulett mit einem Integral von jeweils 18 (Abbildung 51).



**Abbildung 51:** NMR-spektroskopische Hoch- und Tieftemperaturmessungen von Komplex **1** in Toluol

Im Gegensatz dazu verbleibt das Protonensignal der  $N(\text{TMS})_2$ -Gruppen in Komplex **5** unverändert (Abbildung 52). Die chemische Verschiebung der Signale für Hexamethyldisilazan und -siloxan ändern sich im Vergleich zu Abbildung 50, da mit Toluol ein anderes Lösemittel verwendet wurde. Die Spektren verdeutlichen die unterschiedlichen Rotationsmöglichkeiten des Initiators. Es besteht die Annahme, dass die sterisch anspruchsvollen Fluorenylgruppen in Komplex **5** zu einer Konformation führen, in der die  $N(\text{TMS})_2$ -Gruppen bei sämtlichen Temperaturen frei rotieren können. Die relativ flexiblen Methylenüberbrückungen führen womöglich zu einer Hinderung der freien Rotation der Protonen der  $N(\text{TMS})_2$ -Gruppen. Erst bei höheren Temperaturen kann das Signal als Mittelwert aus den Rotationszuständen bestimmt werden, wodurch ein schärferes Singulett entsteht.



**Abbildung 52:** NMR-spektroskopische Hoch- und Tieftemperaturmessungen von Komplex **5** in Toluol

Bedeutsame Erkenntnisse liefern dazu die Protonen der Aromaten. Anzumerken sind die drei Singulets neben den Dubletts, die dem Lösemittel Toluol zuzuordnen sind (Abbildung 53 und 54). Bei Komplex **1** ergeben sich bei Raumtemperatur zwei Dubletts, welche mittels HSQC- und HMBC-Messungen den entsprechenden Protonen zugeordnet werden konnten. Das stärker tieffeldverschobene Dublett (6,9 ppm) ist den in *ortho*-Position zur Methylenbrücke befindlichen Protonen zuzuschreiben. Bei höheren Temperaturen ergibt sich eine bessere Auflösung der Aromatensignale. Wird die Temperatur dagegen bis auf  $-80\text{ °C}$  verringert, so resultiert ein Dublett mit Integral acht und zwei sehr breite Signale bei einer Verschiebung von 6,35 ppm und 7,31 ppm kommen zum Vorschein. Diese weisen jeweils ein Integral von vier auf. Messungen bei noch tieferen Temperaturen könnten diese Signale noch besser auflösen. Zur genauen Zuordnung der Signale zu den zugehörigen Protonen müssen weitere 2D-NMR-Messungen bei tiefen Temperaturen erfolgen. Bei Komplex **5** war die Aufnahme eines  $^{13}\text{C}$ -Spektrums für die 2D-NMR-Messungen aufgrund der zu geringen Löslichkeit nicht möglich. Die temperaturabhängigen  $^1\text{H}$ -NMR-Messungen ergaben im Vergleich zu Komplex **1** eine deutlich geringere Abhängigkeit der Signalgruppen von der angelegten Temperatur (Abbildung 54). Die Kombination der durchgeführten NMR-Messungen könnte somit auf eine größere Moleküldynamik in Komplex **1** hinweisen.

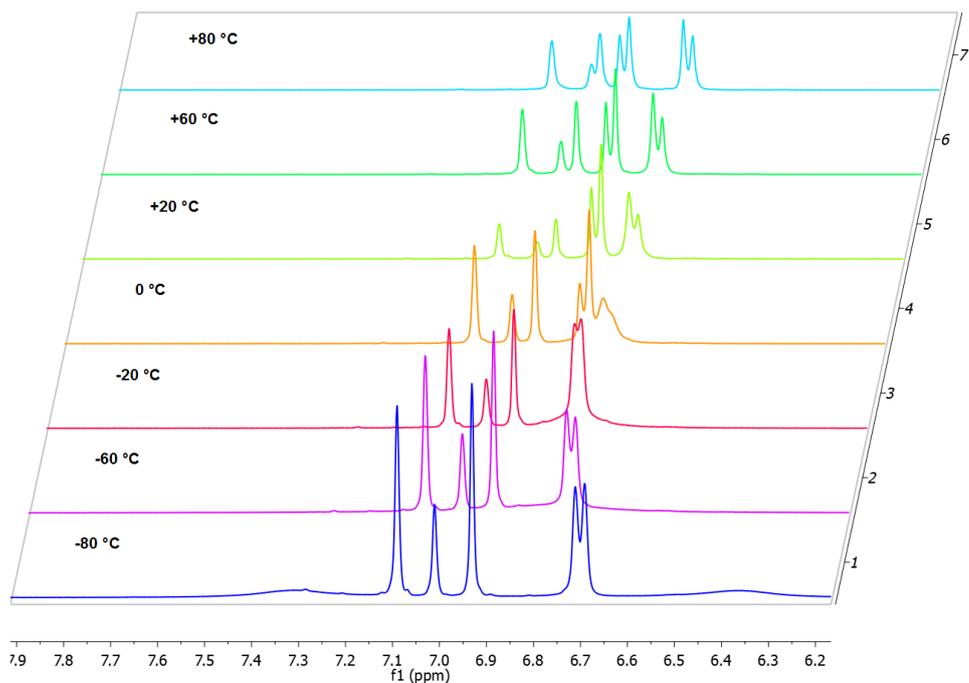


Abbildung 53: NMR-spektroskopische Hoch- und Tieftemperaturmessungen von Komplex 1 in Toluol (Aromatenbereich)

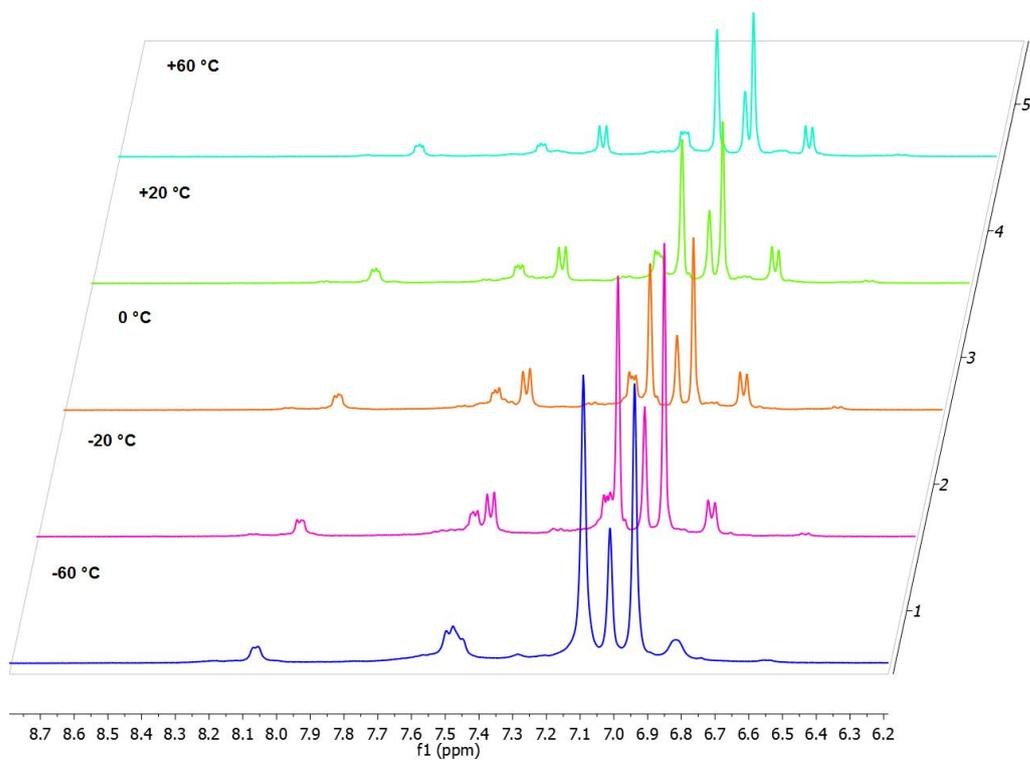


Abbildung 54: NMR-spektroskopische Hoch- und Tieftemperaturmessungen von Komplex 5 in Toluol (Aromatenbereich)

## 4 Zusammenfassung

Weltweite Forschungsaktivitäten der letzten Jahrzehnte demonstrieren das Potenzial von Kohlenstoffdioxid als wertvoller Kohlenstoffquelle für eine Reihe chemischer Produkte. Eine sehr vielversprechende Produktklasse stellen aliphatische Polycarbonate dar, die durch Copolymerisation von Epoxiden mit Kohlendioxid hergestellt werden. Die Polymere besitzen interessante Eigenschaften, wie biologische Abbaubarkeit, UV-Stabilität, hohe Transparenz und Steifigkeit.<sup>[22, 48]</sup> Die beiden Hauptvertreter in diesem Gebiet sind Poly(cyclohexencarbonat) und Poly(propylencarbonat), welches aus industrieller Sicht aufgrund der großindustriellen Verfügbarkeit von Propylenoxid und der Materialeigenschaften von größerem Interesse ist. Die hauptsächlichen Probleme bei einer phosgenfreien Synthese aus CO<sub>2</sub> liegen in der thermodynamischen Stabilität von Kohlenstoffdioxid, weshalb Bedingungen geschaffen werden müssen, die eine Umsetzung zu nützlichen Produkten erlauben. Die Verwendung von hochreaktiven Epoxiden in Kombination mit einem geeigneten Katalysator bietet die Möglichkeit, die Aktivierungsbarriere der Reaktion herabzusetzen. Über die vergangenen Jahre hinweg wurde eine Reihe definierter Katalysatorsysteme veröffentlicht, deren Eigenschaften bisher den ökonomischen Anforderungen eines industriellen Prozess nicht genügen.<sup>[7, 22, 77-78, 123]</sup> Die meisten Systeme basieren auf den Zentralatomen Cobalt und Zink, wobei Zink katalytisch herausragende Vorteile gegenüber anderen Übergangsmetallen hat. Neben den geringen Kosten sprechen auch die gute Umweltverträglichkeit und die Farblosigkeit der Ionen für die Verwendung von Zink in der katalytischen Herstellung von Polymeren.<sup>[32, 104, 153]</sup> Erst kürzlich gelang unserer Arbeitsgruppe die Synthese des ersten dinuklearen Zinkkomplexes, der einen Wechsel des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes von der Ringöffnung des Epoxids zur CO<sub>2</sub>-Insertion in der Cyclohexenoxid/Kohlendioxid-Copolymerisation zur Folge hat (Abbildung 55).<sup>[7]</sup>

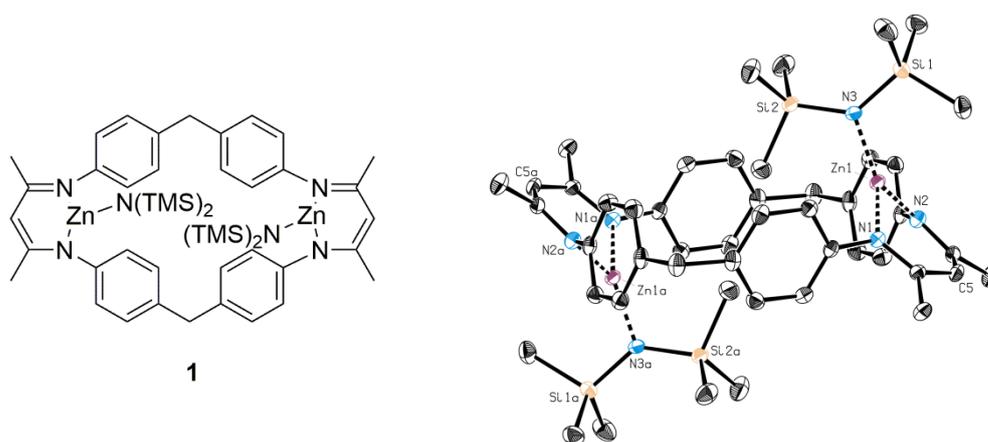


Abbildung 55: (Kristall-)Struktur des aktiven dinuklearen Zinkkatalysators

Zu Beginn dieser Arbeit wurde das Geschwindigkeitsgesetz von Komplex **1** für die Copolymerisation von Cyclohexenoxid und CO<sub>2</sub> vervollständigt. Auch bei höheren Drücken zeigte sich eine Ordnung von eins für den Katalysator. Es kann davon ausgegangen werden, dass beide Zinkatome innerhalb eines Katalysator-Moleküls an der Kettenpropagation kooperativ beteiligt sind.

$$r = k \cdot [CHO]^0 \cdot [CO_2]^1 \cdot [Kat]^1 \quad \text{für 5 bis 25 bar CO}_2$$

$$r = k \cdot [CHO]^1 \cdot [CO_2]^0 \cdot [Kat]^1 \quad \text{für 25 bis 45 bar CO}_2$$

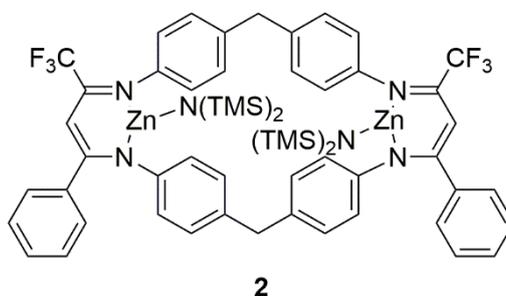
**Formel 6:** Vollständiges Geschwindigkeitsgesetz für die CHO/CO<sub>2</sub>-Copolymerisation mit Komplex **1**

Um die mechanistischen Abläufe der CHO/CO<sub>2</sub>-Copolymerisation genauer zu untersuchen, wurde die jeweilige Aktivierungsenergie der geschwindigkeitsbestimmenden Schritte nach Arrhenius bestimmt. Es ergab sich eine deutlich höhere Enthalpie für die Ringöffnung als für die CO<sub>2</sub>-Insertion (35,9 kJ/mol bei 30 bar im Vergleich zu 8,8 kJ/mol bei 10 bar), weshalb sich anfangs die Frage stellte, wie beide Schritte trotzdem geschwindigkeitsbestimmend sein können. Aus quantenchemischen Berechnungen geht hervor, dass die freie Gibbs-Energie für beide Übergangszustände ca. 100 kJ/mol beträgt. Da die Ringöffnung einen bimolekularen, die CO<sub>2</sub>-Insertion dagegen einen termolekularen Prozess in diesem Katalysezyklus darstellt, wird die geringere Aktivierungsenthalpie der CO<sub>2</sub>-Insertion durch einen höheren entropischen Anteil ausgeglichen. In Abhängigkeit des angelegten CO<sub>2</sub>-Druckes verschiebt sich der Übergangszustand für die CO<sub>2</sub>-Insertion zu geringeren bzw. höheren Werten. Im Fall von Drücken über 25 bar CO<sub>2</sub> ist der Übergangszustand der Ringöffnung der höchste Punkt im G-Profil und somit geschwindigkeitsbestimmend. Somit wurde der Wechsel des ratenbestimmenden Schrittes in Abhängigkeit vom angelegten CO<sub>2</sub>-Druck bestätigt.

Ein interessanter Faktor stellt bei diesem Katalysatorsystem die flexible Verbindung zwischen beiden aktiven Zentren dar. Theoretische Berechnungen deuten auf eine hohe Bandbreite an Zn-Zn-Abständen hin, die es jedem Übergangszustand erlaubt eine optimale Geometrie einzunehmen. Dadurch scheint der entropische Vorteil durch die flexible Verknüpfung beider Zn-Einheiten optimal ausgeschöpft zu sein, wodurch hohe Aktivitäten in der Copolymerisation von CHO und CO<sub>2</sub> erzielt werden.<sup>[7]</sup> Zusätzlich gelang es durch die erhaltene Kristallstruktur, die angenommene Struktur zu verifizieren. Es handelt sich um einen dinuklearen Zinkkomplex, bei dem sich jedes Zinkatom in einer trivalenten Koordinationssphäre befindet.

Als nächstes wurde ein weiterer dinuklearer Zinkkomplex für kinetische Untersuchungen in der CHO/CO<sub>2</sub>-Copolymerisation herangezogen (Abbildung 56). Konnte mit Komplex **1** bereits

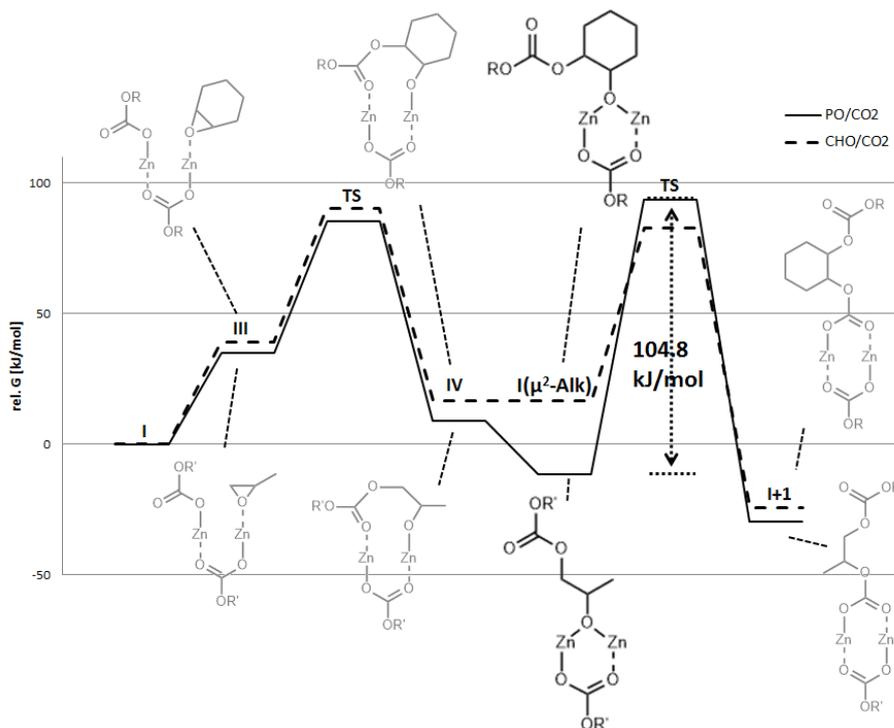
eine Erhöhung der Turnover Frequenz auf  $23300 \text{ h}^{-1}$  erzielt werden (bisher lag die höchste Polymerisationsrate bei  $2860 \text{ h}^{-1}$ ), so wurde diese mit Komplex **2** mit einer TOF von  $155000 \text{ h}^{-1}$  noch deutlich übertroffen. Damit werden die mit Abstand höchsten Aktivitäten im Bereich der Copolymerisation von Epoxiden mit  $\text{CO}_2$  erhalten. Zusätzlich dazu können mit bis zu  $350000 \text{ g/mol}$  hochmolekulare Polymere synthetisiert werden.



**Abbildung 56:** Ultrahochaktiver dinuklearer Zinkkatalysator für die Copolymerisation von Cyclohexenoxid und  $\text{CO}_2$

Im Fall der Copolymerisation von Propylenoxid und  $\text{CO}_2$  ergaben sich sowohl für Komplex **1** als auch **2** im Handautoklaven Umsätze unter 1%. Es galt somit dieses Verhalten näher zu untersuchen und aufzuklären. Experimentelle Untersuchungen lassen darauf schließen, dass der Katalysator durch Propylenoxid und  $\text{CO}_2$  deaktiviert wird. One-Pot-Terpolymerisationen aus Cyclohexenoxid, Propylenoxid und  $\text{CO}_2$  ergaben eindeutig den Einbau von Propylenoxid in Form von Propylencarbonat-Einheiten in die Polymerkette. Dies demonstriert, dass die Bildung von Poly(propylencarbonat) grundsätzlich möglich sein müsste. Weitere quantenchemische Berechnungen bestätigen letztendlich die aus den experimentellen Ergebnissen hervorgegangene Annahme, dass das System PO und  $\text{CO}_2$  den Katalysator deaktiviert. Es konnte eine thermodynamisch sehr stabile Spezies identifiziert werden, die in Abbildung 57 als **I- $\mu^2$ -Alk** markiert ist. Die benötigte Aktivierungsbarriere für die folgende  $\text{CO}_2$ -Insertion beträgt im Fall der Copolymerisation von Propylenoxid und  $\text{CO}_2$   $104,8 \text{ kJ/mol}$ , im Vergleich zu einem Wert von  $65,9 \text{ kJ/mol}$  in der  $\text{CHO}/\text{CO}_2$ -Copolymerisation. In diesem System nimmt dieser Zustand aufgrund sterischer Einflüsse durch das anspruchsvolle Cyclohexyl-Rückgrat ein energetisch höheres Niveau ein, wodurch weitere Insertionsschritte möglich sind. Im Gegensatz dazu befindet sich die Alkoxid-Carbonatspezies im PO/ $\text{CO}_2$ -System in einer energetischen Senke, weshalb die komplette Katalyse zum Erliegen kommt, sobald jedes Komplexmolekül diesen Zustand erreicht.

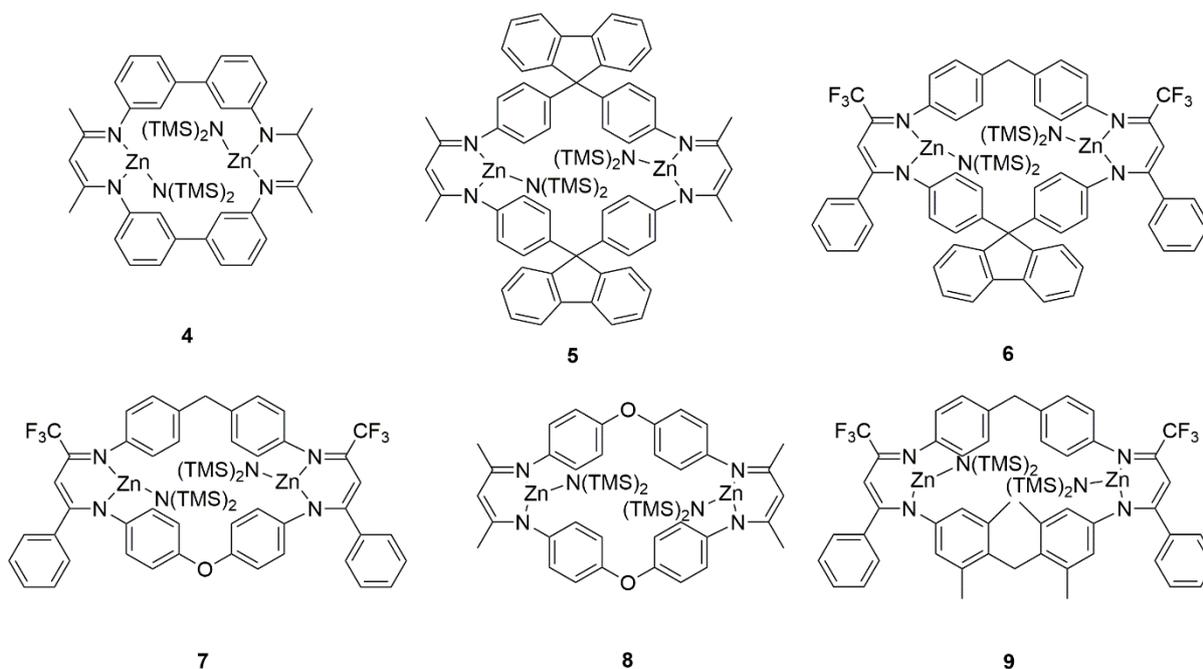
Diese thermodynamische Senke muss im Fall der Propylenoxid/Kohlenstoffdioxid-Copolymerisation umgangen bzw. energetisch angehoben werden, um einen hochaktiven Katalysator zu erhalten.



**Abbildung 57:** Graphische Darstellung der freien Gibbs-Energien für die Copolymerisation von PO/CO<sub>2</sub> und CHO/CO<sub>2</sub> (R = Cyclohexyl, R' = *i*-Propyl)

Es galt im Weiteren, basierend auf den bisherigen Ergebnissen neue Zielstrukturen auszumachen, um diese Reaktion mit höheren Aktivitäten zu ermöglichen. Folgende, in Abbildung 58 gezeigte, Strukturen konnten in diesem Zuge neu synthetisiert werden. Durch Komplex **4** und **5** konnte anfangs die Bedeutung der Überbrückung durch die Methylenheiten demonstriert werden. Sowohl durch die großen sterischen Fluorenylgruppen (Komplex **5**) als auch durch eine direkte Verknüpfung der Phenylringe (Komplex **4**) verringerten sich die Aktivitäten bei der Copolymerisation von Cyclohexenoxid und CO<sub>2</sub> deutlich (TOF = 25 - 800 h<sup>-1</sup>). Alle übrigen Komplexe führten bei dieser Copolymerisation zu Aktivitäten zu einer maximalen TOF von 350 h<sup>-1</sup>. Allgemein kann der Schluss gezogen werden, dass für hohe Aktivitäten in der CHO/CO<sub>2</sub>-Copolymerisation die Methylenbrücke auf beiden Seiten von essentieller Bedeutung zu sein scheint, da einzig Komplex **1** und der hochaktive Komplex **2** diese beinhalten. Im Fall von Komplex **9** entstehen bei der Komplexsynthese Koordinationspolymere, die in sämtlichen Lösemitteln unlöslich sind.

In der Copolymerisation von Propylenoxid und CO<sub>2</sub> konnte mit den Komplexen **4-9** keine Verbesserung erzielt werden. Sämtliche Ansätze führten zu Umsätzen unter 3%.

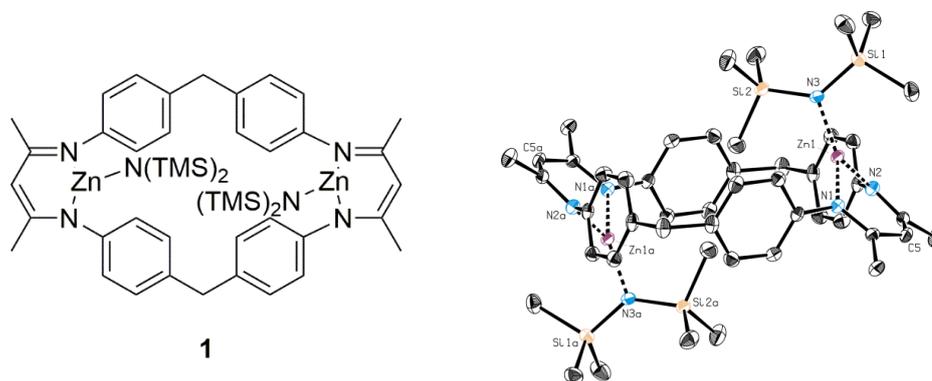


**Abbildung 58:** Neu synthetisierte dinukleare Zinkkomplexe für die Copolymerisation von Epoxiden und CO<sub>2</sub>

Außerdem wurden die analogen Verbindungen zu Komplex **1** mit Magnesium und Cadmium als Zentralmetall synthetisiert. Beide Komplexe ergaben jedoch auch keine Verbesserung in Bezug auf die Aktivität in der Copolymerisation der Epoxide mit CO<sub>2</sub>. Um erste genauere Einblicke in die Flexibilität der Strukturen zu erhalten, wurden von Komplex **1** und **5** NMR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Diese Ergebnisse liefern erste Hinweise, die auf eine höhere Moleküldynamik in Komplex **1** im Vergleich zu Komplex **5** schließen lassen. Zusammengefasst stellen alle bisher durchgeführten Variationen der Überbrückung in Kombination mit unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften nicht den erfolgsbringenden Weg dar. Aufgrund der ausgebliebenen hohen Aktivitäten kann die Vermutung aufgestellt werden, dass das energetische Fenster für eine aktive Katalyse der PO/CO<sub>2</sub>-Copolymerisation sehr klein ist. Darauf deuten auch die Experimente im System CHO/CO<sub>2</sub> hin, bei dem der Großteil der Strukturen nur geringe Aktivitäten aufweist. Insbesondere die Terpolymerisationen mit Komplex **1** zeigen jedoch, dass es grundsätzlich möglich ist PO in Form von Propylencarbonat-Einheiten in die Kette einzubauen. Diese Erkenntnis stärkt die Zuversicht für zukünftige Forschungsarbeiten, um einen hochaktiven Katalysator für die Poly(propylencarbonat)-Synthese zu finden.

## 5 Summary

World-wide research activities over the last decade have demonstrated that carbon dioxide is a valuable carbon source for a series of chemical products. One very promising class of products is aliphatic polycarbonates, synthesized by the copolymerization of epoxides and CO<sub>2</sub>. These polymers exhibit astonishing properties such as biodegradability, UV-stability, high transparency and stiffness. The main representatives are poly(cyclohexene carbonate) and poly(propylene carbonate). The latter one is due to the large industrial availability of propylene oxide and its material properties of higher interest. The problem of this copolymerization reaction is the high thermostability of carbon dioxide, wherefore conditions have to be created to enable a conversion to valuable products. One possibility to decrease the activation barrier depicts the usage of highly reactive epoxides in combination with specific catalysts. Many well-defined catalyst systems have been published over the last years. However, the development of an economic production process is still hampered by the insufficient availability of efficient catalysts. Most systems are based on cobalt and zinc as catalytically active center. Zinc has tremendous advantages as it is an economic and ecofriendly element providing ions that do not lead to colored polymer products. Recently, our group was able to synthesize the first dinuclear zinc complex for the CHO/CO<sub>2</sub> copolymerization which shows a shift of the rate determining step from the epoxide ring opening to CO<sub>2</sub> insertion (scheme 1).



**Scheme 1:** Highly active dinuclear zinc complex **1** for CHO/CO<sub>2</sub>-copolymerization (left); crystal structure of **1** (right)

At the beginning of this thesis, the rate law of complex **1** for the copolymerization of cyclohexene oxide and CO<sub>2</sub> was completed. The order in catalyst was determined to be one at a pressure of 30 bar CO<sub>2</sub>. It can be assumed that both zinc atoms are cooperatively involved in the process of chain propagation.

$$r = k \cdot [CHO]^0 \cdot [CO_2]^1 \cdot [Kat]^1 \quad \text{for 5 to 25 bar } CO_2$$

$$r = k \cdot [CHO]^1 \cdot [CO_2]^0 \cdot [Kat]^1 \quad \text{for 25 to 45 bar } CO_2$$

**Formula 1:** Complete rate law for the copolymerization of CHO and CO<sub>2</sub> with complex **1**

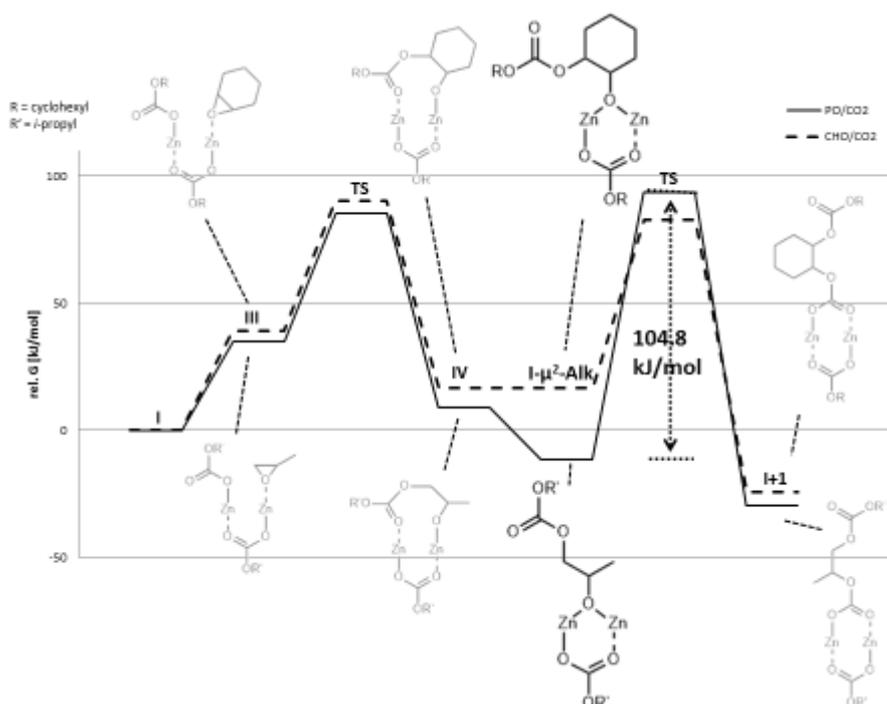
The next step involved getting deeper insights into the mechanism. Therefore, an Arrhenius plot was applied to determine the activation enthalpies of both rate limiting steps. This resulted in a remarkably higher enthalpy for the ring opening step compared to the CO<sub>2</sub> insertion (35.9 kJ/mol at 30 bar vs. 8.8 kJ/mol at 10 bar). At a first glance, it appears surprising that elementary steps with such dissimilar activation energies can both be rate limiting. However, this is a consequence of Gibbs free activation energies depending on both activation enthalpies and activation entropies. As ring opening is in this catalytic cycle a bimolecular process compared to a trimolecular one in case of CO<sub>2</sub> insertion, the lower activation enthalpy of the CO<sub>2</sub> insertion is compensated by a higher entropic impact. The transition state of the CO<sub>2</sub> insertion is shifted downward or upward depending on the applied CO<sub>2</sub> pressure. In case of CO<sub>2</sub> pressures above 25 bar the transition state of the epoxide ring opening is the highest point of the G profile and therefore rate limiting. Furthermore, DFT calculations lead to a large range of Zn-Zn distances within the catalytic cycle. This fact possibly allows every transition state to adopt optimal structures and thus avoids additional barriers from catalyst rigidity, which means that the entropic benefit from not having to group two β-diketiminato zinc units together is fully exploited. As a consequence, high activities in CHO/CO<sub>2</sub> copolymerization are achieved. Additionally, the assumed structure of our dinuclear catalyst is verified by crystallographic data. It is a dinuclear complex in which both zinc centers are trivalently coordinated. Subsequently, an already existing dinuclear zinc complex of our chair was applied in the CHO/CO<sub>2</sub> copolymerization (scheme 2).<sup>[154]</sup>



**Scheme 2:** Ultra-highly active dinuclear zinc catalyst for the copolymerization of CHO and CO<sub>2</sub>

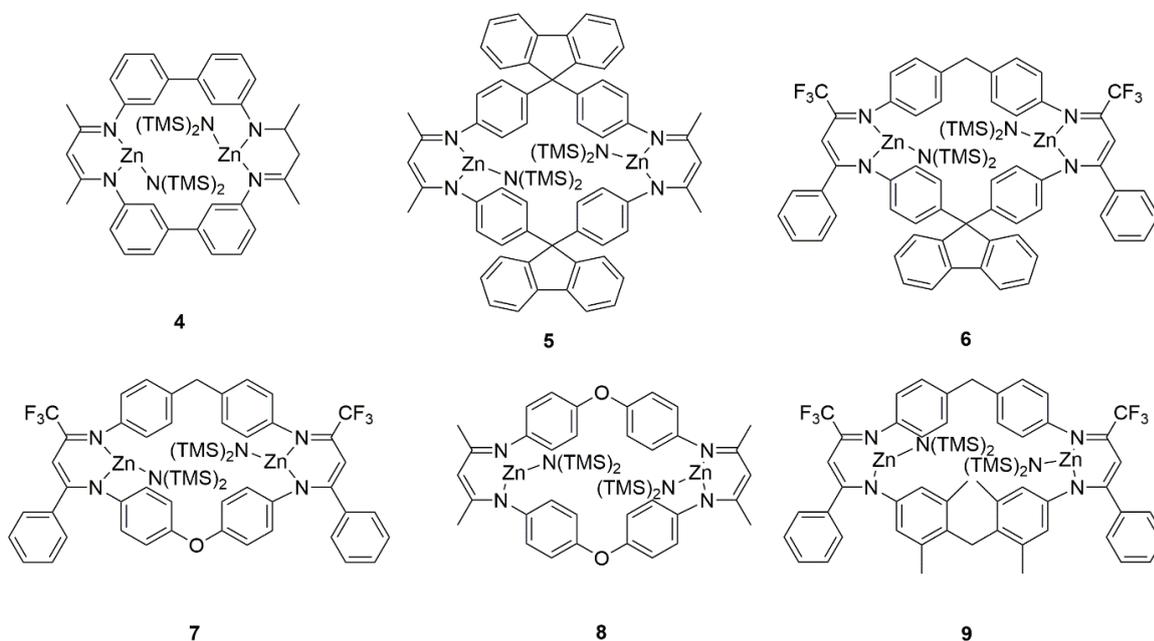
Applying catalyst **1** already yielded a turnover frequency of 23300 h<sup>-1</sup> compared to a highest TOF of 2860 h<sup>-1</sup> by then. This value was increased up to 155000 h<sup>-1</sup> with catalyst **2**. Apparently,

activation barriers are further reduced by the incorporation of electron-withdrawing groups and by far the highest polymerization rates in the research field of epoxide/ $\text{CO}_2$  copolymerization are observed. In addition to that, high molecular weights up to 350000 g/mol are received. Applying complex **1** or **2** in the copolymerization of propylene oxide and  $\text{CO}_2$  resulted in conversions below 1%. In order to investigate and clarify this partly surprising fact further experiments were done. The results provided first indications towards a catalyst deactivation by propylene oxide and  $\text{CO}_2$ . As a next step, terpolymerization experiments with CHO, PO and  $\text{CO}_2$  were carried out. NMR studies definitively demonstrated the conversion of propylene oxide, in particular also to propylene carbonate units into the polymer chains. Therefore, in principle the formation of poly(propylene carbonate) should be possible. Further quantum chemical calculations confirmed the assumption and verified the deactivation process by propylene oxide and  $\text{CO}_2$ . A thermodynamic sink could be identified (**I- $\mu^2$ -Alk**, scheme 3). The required activation barrier for the following  $\text{CO}_2$  insertion is in case of PO/ $\text{CO}_2$  104.8 kJ/mol, compared to 65.9 kJ/mol for the CHO/ $\text{CO}_2$  system. In the latter the similar species is due to steric repulsion not stable enough to play a role as rate lowering thermodynamic sink. On the contrary, this alkoxy-carbonato-intermediat represents a thermodynamic sink, which stops the catalysis. The formation of this species has to be circumvented in order to receive a highly active catalyst for the production of poly(propylene carbonate).



**Scheme 3:** Diagrammed Gibbs free energy (G) and enthalpy (H) profile for PO/ $\text{CO}_2$  and CHO/ $\text{CO}_2$  copolymerization

Apart from more active catalysts for CHO/CO<sub>2</sub> copolymerization the focus of further catalyst research was on preventing the formation of the highly stable species in case of PO/CO<sub>2</sub> copolymerization by variation of the steric and electronic properties of the catalyst. In the course of these investigations a variety of different structures were successfully synthesized (scheme 4).



**Scheme 4:** New dinuclear zinc complexes for the copolymerization of epoxides and CO<sub>2</sub>

At first, complex **4** and **5** demonstrated the importance of the flexible methylene tether. Steric demanding fluorenyl groups as well as a direct link between both phenyl groups led to a drastic activity decrease of the CHO/CO<sub>2</sub> copolymerization (TOF = 25 to 800 h<sup>-1</sup>). The residual complexes also turned out to be less active with turnover frequencies below 350 h<sup>-1</sup>. Considering all complexes, it can be concluded that for these catalytic systems a flexible methylene bridge on both sides seems to be essential for high activities in the copolymerization of CHO and CO<sub>2</sub>. In case of complex **9**, in the course of the complexation process coordination polymers are formed which are insoluble in all common solvents.

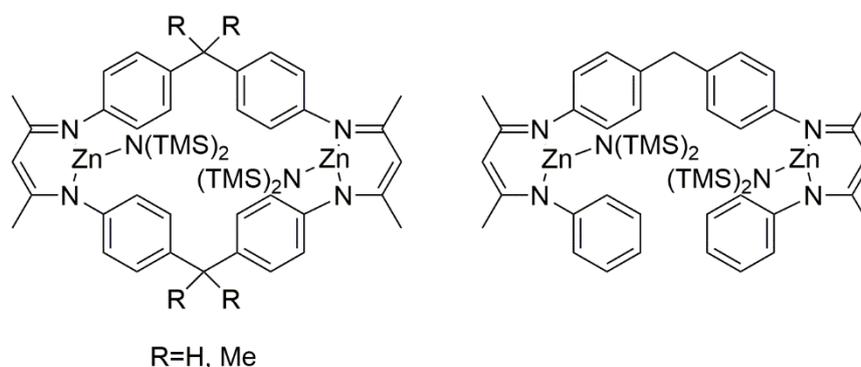
At last all complexes were tested in the copolymerization of propylene oxide and CO<sub>2</sub>. It was proved that even the application of the new structures did not improve the conversion. Besides, the analog compounds to complex **1** with magnesium and cadmium as the metal centers also do not lead to higher activities for the copolymerization of epoxides and CO<sub>2</sub>. NMR-spectroscopic investigations of complex **1** and **5** provided closer insights into the flexibility of

the structures. These results provide initial indications towards a higher molecular dynamic of complex **1** compared to **5**.

On the basis of all results, it can be assumed that the energetic window for an active catalyst in the PO/CO<sub>2</sub> copolymerization is very limited. The catalysts used for copolymerization of CHO and CO<sub>2</sub> show the same results as the bigger part reveals very low conversions. However, terpolymerization reactions with complex **1** demonstrate that the incorporation of propylene oxide as propylene carbonate units into the polymer chain is in principle possible. These findings strengthen the confidence to find a highly active catalyst for the formation of poly(propylene carbonate) in the near future.

## 6 Ausblick

Durch die bisherigen Veränderungen am Ligandengerüst wurde lediglich eine extrem hohe Polymerisationsrate für die CHO/CO<sub>2</sub>-Copolymerisation erreicht. Um die Aktivitäten bei der PO/CO<sub>2</sub>-Copolymerisation zu erhöhen, muss die Bildung der hochstabilen thermodynamischen Spezies verhindert werden. Hierzu sind in den folgenden Abbildungen neue Strukturmöglichkeiten angegeben. Durch die Einführung einer oder mehrerer Methylgruppen in die Überbrückung sollte sich die Flexibilität geringfügig verändern, wodurch bereits die Bildung eines hochstabilen Zustandes verhindert werden könnte (Abbildung 59, links). Das Problem der Komplexierung, wie bei Komplex **9**, sollte aufgrund der größeren Entfernung zur Koordinationstasche nicht auftreten. Interessant zu untersuchen wären ebenso Komplexe, bei denen die Überbrückung nur auf einer Seite vorhanden ist (Abbildung 59, rechts). Anzumerken ist eine mögliche Rotation um die N-Aryl-Bindung, die eine Interaktion beider Zinkzentren aufgrund der räumlichen Entfernung verhindern könnte. Sollte dies umgangen werden, so stellen diese Systeme eine vielversprechende Alternative dar.



**Abbildung 59:** Mögliche Zielstrukturen für die weitere Katalysatorforschung

Des Weiteren stellt der Einbau von kleineren Initiatorgruppen in den Komplex eine Option dar, um die Bildung von Koordinationspolymeren durch sterisch anspruchsvolle Liganden zu umgehen. Ebenso sollte die Initiation der Copolymerisation genauer betrachtet werden, um neue Einblicke in den Mechanismus zu erlangen.

Eine weitere Möglichkeit bietet die Variation des Rückgrates, welches bisher auf Acetylaceton basierte. Durch Verwendung von beispielsweise Tropolon könnte der analoge symmetrische Komplex hergestellt werden. Die Einbettung der katalytischen Zentren in einen starren konjugierten 5-Ring, anstelle eines 6-Ringes, könnte die Bildung einer inaktiven Spezies verhindern.

In der Literatur lassen sich dazu folgende Verbindungen finden, bei denen zunächst eine Überbrückung über eine Diaminoalkylkette erfolgreich durchgeführt wurde (Abbildung 60).

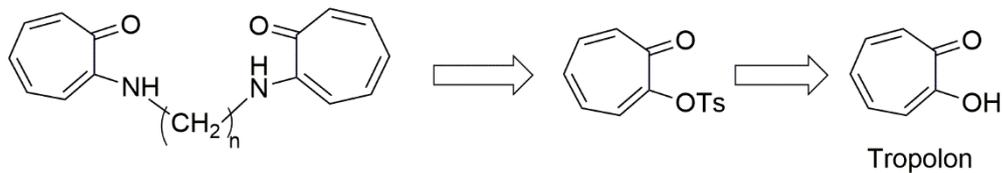


Abbildung 60: Neue Synthesebausteine für die zukünftige Katalysatorentwicklung<sup>[155]</sup>

Anschließend folgt die Umsetzung der Keto-Gruppen mit Dimethylsulfat zum entsprechenden Dimethylether, bevor die Reaktion mit einem weiteren Diamin zum fertigen Makrozyklus erfolgt.<sup>[155]</sup> Literaturbekannt sind dazu mononukleare Komplexe mit Zink als Zentralmetall.<sup>[156]</sup> Durch eine Verlängerung der Überbrückung, was z.B. im Fall von Methylendianilin der Fall wäre, könnte die Synthese von trivalent koordinierten, dinuklearen Zinkkomplexen möglich sein (Abbildung 61). Ähnlich wäre ausgehend von der in blau markierten Verbindung die Synthese unsymmetrischer Liganden denkbar. Folglich wäre die Herstellung vieler neuer Strukturen möglich, die für die CO<sub>2</sub>/Epoxid-Copolymerisation getestet werden könnten.

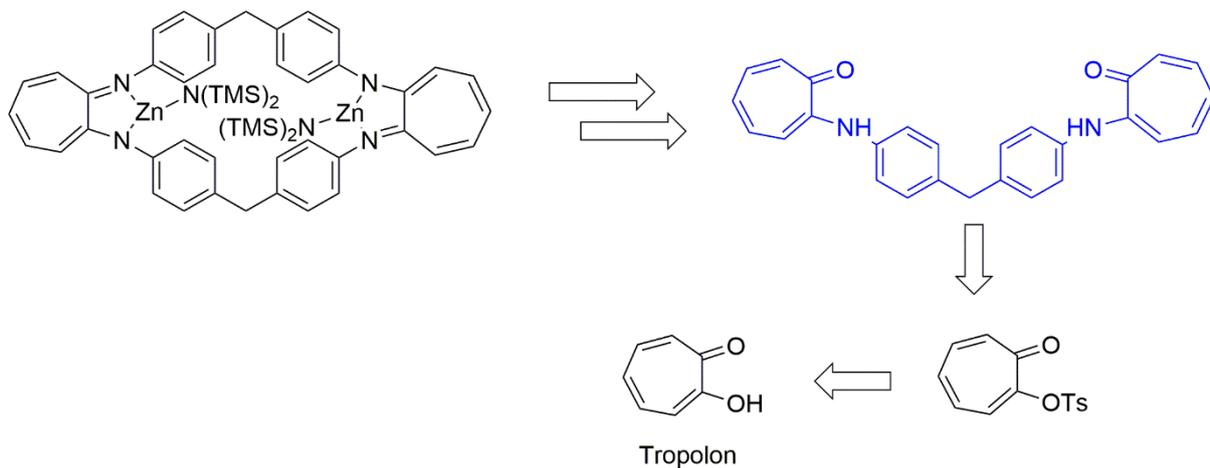


Abbildung 61: Neue Komplexstruktur auf der Basis von Tropolon

## 7 Experimenteller Teil

### 7.1 Allgemeiner Teil

Alle Reaktionen mit luft- oder feuchtigkeitsempfindlichen Reagenzien wurden unter Schlenkbedingungen mit Argonatmosphäre in absolutierten Lösungsmitteln (siehe unten) durchgeführt.

#### *Lösungsmittel*

Absolutierte Lösungsmittel für den Einsatz in feuchtigkeitsempfindlichen Reaktionen wurden nach Standardverfahren<sup>[157]</sup> getrocknet und unter Argonatmosphäre aufbewahrt bzw. frisch destilliert eingesetzt.

CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde über Phosphorpentoxid getrocknet und anschließend destilliert. THF, Et<sub>2</sub>O, Pentan, Toluol wurden aus einer Lösungsmitteltrocknungsanlage der Firma *MBraun* (Typ: MB SPS) bezogen.

#### *Reagenzien*

Kommerziell erhältliche Reagenzien wurden falls nicht anders erwähnt wie geliefert ohne weitere Reinigung direkt eingesetzt. Epoxide wurden über CaH<sub>2</sub> gerührt und anschließend destilliert.

#### *Kernresonanzspektroskopie (NMR)*

Kernresonanzspektren wurden an einem Burker AV 300 aufgenommen. Die Angabe der chemischen Verschiebung erfolgt in  $\delta$ -Werten (ppm) und bezieht sich auf den Restprotonengehalt des verwendeten Lösungsmittels (CDCl<sub>3</sub>: <sup>1</sup>H, s, 7.26 ppm, <sup>13</sup>C, t, 77.0 ppm, DMSO-d<sub>6</sub>: <sup>1</sup>H, quin, 2.50 ppm, <sup>13</sup>C, t, 39.4 ppm, DCM-d<sub>2</sub>: <sup>1</sup>H, t, 5.32 ppm, <sup>13</sup>C, quin, 53.8 ppm, Tce-d<sub>2</sub>: <sup>1</sup>H, s, 5.91 ppm, <sup>13</sup>C, t, 74.2 ppm).

Kopplungskonstanten *J* sind als Mittelwerte der experimentell gefundenen Werte in Hz angegeben. Für die Signalmultiplizitäten werden folgende Abkürzungen verwendet: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, hep = Heptett, m = Multiplett, virt = virtuell, br = breit.

Sofern die Zuordnung der Kohlenstoff- und Protonensignale in den Spektren unter Bezugnahme der Nummerierung erfolgt, ist die jeweilige Nummerierung im Kohlenstoffgerüst angedeutet. Die Nummerierung orientiert sich an der systematischen Nomenklatur.

### *Infrarotspektroskopie (IR)*

Die Aufnahme von IR-Spektren erfolgte mit einem *Bruker* Vertex 70-Spektrometer (Drift, KBr-Pressling). Die Intensitäten wurden mit folgenden Abkürzungen versehen: w: schwach, m: mittel, s: stark, br: breit.

Online ATR-IR-Messungen wurden an einem MultiMaxIR RB04-50 mit angeschlossenem ReactIR der Firma *Mettler und Toledo* durchgeführt.

### *Elementaranalyse (EA)*

Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Labor des anorganisch-chemischen Instituts der Technischen Universität München an einem Vario EL der *Fa. Elementar* durchgeführt.

### *Massenspektroskopie (MS)*

Gaschromatographie gekoppelte Massenspektren wurden an einem Agilent 5973 Network Mass Selective Detector (Elektronenstoßionisation, EI, 70 eV) mit vorgeschaltetem Gaschromatographen (Agilent 6890 mit der Säule HP5 (30 m, 95% Dimethylpolysiloxan, 5% Diphenylpolysiloxan, Schichtdicke: 25-50  $\mu\text{m}$ ), Trägergas: Helium) aufgenommen.

Elektronenstoß Ionisation (EI) Massenspektren wurden an einem MAT 8200 der *Fa. Finnigan* (EI, 70 eV) gemessen.

Elektronenspray-Ionisation-Massenspektrometrie (ESI) wurden an einem Gerät der Firma *Varian* (LCMS 500) mit einer Flussrate von 50  $\mu\text{l}/\text{min}$  Isopropanol gemessen.

### *Gelpermeationschromatographie (GPC)*

Für die Gelpermeationschromatographie wurde eine GPC 50 der Firma *Varian* verwendet (HPLC-Pumpe Mod. 510). Als Detektoren dienten ein RI-Detektor und ein Viskositäts-Detektor. Die verwendeten Säulen waren mit PLgel 5  $\mu\text{m}$  (mixed B 60 cm). Als Eluent diente Tetrahydrofuran. Die Kalibrierung erfolgte anhand von Poly(styrol)standards und die Auswertung mithilfe einer Auswertesoftware (CIRUS).

### *Dünnschichtchromatographie (DC)*

Für die Dünnschichtchromatographie dienten vorgefertigte mit Kieselgel beschichtete Platten der Firma *Roth* (Polygram SIL G/UV<sub>254</sub>). Die Detektion der Signale erfolgte durch Anfärben mit Kaliumpermanganatlösung und anschließender Wärmebehandlung.

*Säulenchromatographie*

Für die Säulenchromatographie wurde Kieselgel der Firma *Acros* (Korngröße 0.060 - 0.200 mm, 60 Å) in 50-100fachem Überschuss, bezogen auf die Masse der zu trennenden Substanz, eingesetzt.

## 7.2 Spezieller Teil

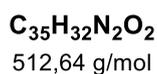
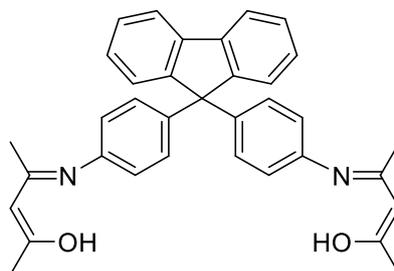
### 7.2.1 Quantenchemische Methoden

Alle Berechnungen mit dem Becke-Perdew-86 Funktional<sup>[158-160]</sup> (BP86) werden mit dem Programmpaket TURBOMOLE<sup>[48]</sup> mit einer effektiven RI-J Näherung durchgeführt.<sup>[159]</sup> Dies schließt ebenfalls alle Strukturoptimierungen mit SV(P)<sup>[161]</sup> Basissatz in Kombination mit der Näherung eines elektrischen Leiters (dielektrische Konstante  $\epsilon=\infty$ ) nach dem Lösungsmodell COSMO mit ein.<sup>[162]</sup> Thermodynamische Funktionen werden nach dem Standard der statistischen Thermodynamik bei einer Temperatur von 60 °C berechnet. Aufgrund der Größe der betrachteten Spezies wird nur das Konformer mit der geringsten Energie berücksichtigt. Da Systeme mit 80-100 Atomen typischerweise sehr geringe Energievibrationen aufweisen, führt die Näherung der unabhängigen Schwingungseigenzustände innerhalb der harmonischen Näherung zu Artefakten. Anstelle kleinere Modelle zu verwenden, werden die entropischen Anteile der Schwingungseigenzustände berechnet. Die Lösung der Moleküle wurde mit Hilfe der COSMO-RS-Methode durchgeführt.<sup>[163]</sup> Dies bedeutet eine genaue Betrachtung der elektrostatischen Effekte der intermolekularen Wechselwirkungen für die Mehrkomponentensysteme.<sup>[164]</sup> Dadurch werden weitere Rechnungen auf dem BP86 Level mit einem TZVP<sup>[165]</sup> Basissatz nötig, wobei in beiden Fällen eine gasförmige und elektrisch leitende Umgebung berücksichtigt werden muss. Daher wird Toluol als Modellsystem gewählt, obwohl die Lösung aus dem entsprechenden Comonomer Propylenoxid oder Cyclohexenoxid relevanter wäre. Für die bessere Vergleichbarkeit aller Experimente wird die gleiche Umgebung gewählt.

Für die Betrachtung chemischer Mechanismen werden genauere DFT Rechnungen mit dem M06-Funktionsal<sup>[166]</sup> durchgeführt. Hierfür wurde das Programmpaket NWChem verwendet.<sup>[140, 167]</sup> Als Basissatz wurde def2-TZVP<sup>[140]</sup> benutzt.

Die Berechnungen mit der HF-Methode wurden mit dem Programmpaket GAUSSIAN 03 durchgeführt. Genauer wird die RHF Methode mit 6-31+G(d,p) Basissatz verwendet.

## 7.2.2 Synthese der dinuklearen $\beta$ -Diketiminatozinkkomplexe

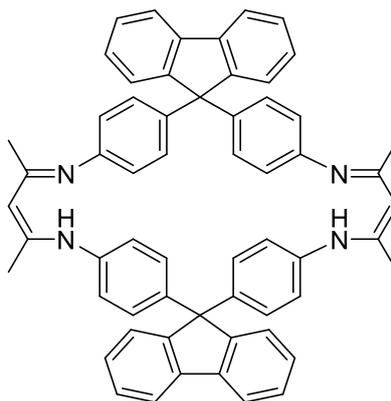


4,4'-Fluorenyldiylanilin (2,50 g, 7,17 mmol, 1,0 Äq.) wird in Toluol (30 mL) gelöst und mit Acetylaceton (1,47 mL, 14,35 mmol, 2,0 Äq.) sowie *p*-Toluolsulfonsäure (0,12 g, 0,72 mmol, 0,1 Äq.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 3 h bei 115 °C am Wasserabscheider gerührt. Nun wird mit gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und Methylenchlorid extrahiert. Das Lösemittel wird i.V. entfernt und es wird ein gelber Feststoff erhalten (6,8 g, 92%). Des Feststoff wird ohne weitere Aufreinigung verwendet.

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 293 K):**  $\delta$  [ppm] = 12.37 (s, 2H), 7.23 (m, 8H), 7.00 (m, 8H), 5.13 (s, 2H), 2.04 (s, 6H), 1.91 (s, 6H).

**<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 293 K):**  $\delta$  [ppm] = 196.2, 160.1, 150.7, 142.8, 140.1, 137.4, 128.8, 127.9, 127.7, 126.0, 124.2, 120.4, 97.8, 64.6, 29.2, 20.0.

**EA (für C<sub>35</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>):** berechnet [%]: C 82.00, H 6.29, N 5.46  
gemessen [%]: C 82.10, H 6.45, N 5.15

Bd(Fluorenyl)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>

**C<sub>60</sub>H<sub>48</sub>N<sub>4</sub>**  
825,07 g/mol

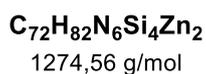
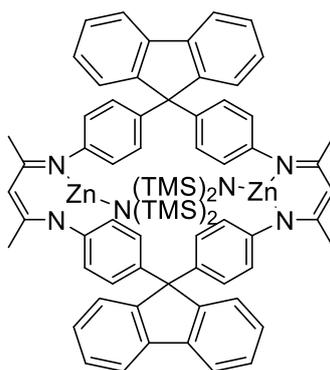
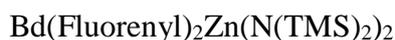
Bd(Fluorenyl)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/2 (1,00 g, 1,71 mmol, 1,0 Äq.) wird in Hexafluorisopropanol<sub>abs.</sub> (8 mL) gelöst und mit 4,4'-(9H-Fluoren-9,9-diyl)dibenzylammoniumchlorid (0,72 g, 1,71 mmol, 1,0 Äq.) versetzt und über Nacht bei 60 °C gerührt. Das Lösemittel wird i.V entfernt und der Rückstand in Methylenchlorid gelöst. Das Amin wird dabei durch Zugabe von gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung durch Extraktion freigesetzt. Das Lösemittel wird entfernt und der Rückstand erneut in wenig Methylenchlorid (5 mL) aufgenommen. Der ausfallende gelbe Feststoff wird abfiltriert und zuletzt in Toluol umkristallisiert. Das Produkt wird als gelber Feststoff erhalten (0,48 g, 34%).

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, THF, 293 K):** δ [ppm] = 14.68 (s, 2H), 7.86 (m, 4H), 7.62 (m, 4H), 7.35 (m, 8H), 7.06 (m, 8H), 6.86 (m, 8H), 4.83 (s, 2H), 2.07 (s, 12H).

**<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, THF, 293 K):** Löslichkeit zu gering

**EA (für C<sub>60</sub>H<sub>48</sub>N<sub>4</sub> + 2 Toluol):** berechnet [%]: C 88.06, H 6.39, N 5.55  
gemessen [%]: C 88.10, H 6.35, N 5.71

**Masse (ESI):** 413 g/mol [M]<sup>2+</sup>, 825 g/mol [M]<sup>+</sup>

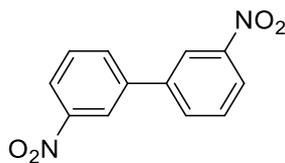


$\text{Bd(Fluorenyl)}_2\text{H}_2$  (0,19 g, 0,23 mmol, 1,0 Äq.) wird in Toluol (30 mL) gelöst, anschließend wird *Bis[bis(trimethylsilyl)amido]zink* (0,18 mL, 0,46 mmol, 2,0 Äq.) zugegeben und über Nacht bei 90 °C gerührt. Das Lösemittel wird i.V. getrocknet und der Feststoff mit Pentan gewaschen. Es wird ein gelber Feststoff (0,24 g, 83%) erhalten. Rücksprache mit dem EA-Labor ergab, dass nach Angaben des Herstellers eine Abweichung des Stickstoffwertes bis 0,5 im Rahmen des Messfehlers liegt.

**$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 293 K):**  $\delta$  [ppm] = 7.80 (m, 8H), 7.42 (m, 8H), 7.14 (m, 8H), 6.62 (m, 8H), 4.93 (s, 2H), 1.88 (s, 12H), -0.17 (s, 36H).

**EA (für  $\text{C}_{72}\text{H}_{82}\text{N}_6\text{Si}_4\text{Zn}_2$ ):** berechnet [%]: C 67.85, H 6.48, N 6.59  
gemessen [%]: C 66,27, H 6.33, N 6.18

## 3,3'-Dinitro-1,1'-biphenyl



244,21 g/mol

Kupferpulver (44,56 g, 0,70 mol, 5,8 Äq.) und 1-Iodo-3-nitrobenzol (30,00 g, 0,12 mol, 1,0 Äq) werden in DMF<sub>abs.</sub> (45 mL) suspendiert und bei 180 °C für 1,5 h gerührt. Nach Abkühlung auf RT wird mit heißem Chloroform extrahiert. Das Lösemittel wird i.V. entfernt. Nun wird in Chloroform umkristallisiert. Es wird ein farbloses Pulver erhalten (8,10 g, 56%).

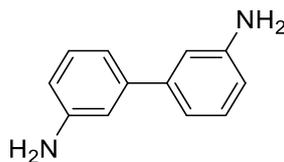
**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 293 K):** δ [ppm] = 8.50 (m, 2H, *C-H*), 8.30 (m, 2H, *C-H*), 7.97 (m, 2H, *C-H*), 7.71 (m, 2H, *C-H*).

**<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 293 K):** δ [ppm] = 149.0, 140.5, 133.2, 130.4, 123.5, 122.3.

**EA (für C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>):** berechnet [%]: C 59.02, H 3.30, N 11.47

gemessen [%]: C 58.98, H 3.24, N 11.37

## [1,1'-Biphenyl]-3,3'-diamin



**C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>**  
184,24 g/mol

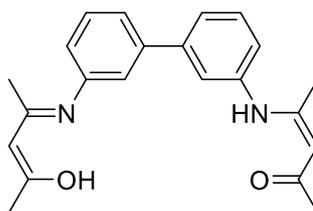
3,3'-Dinitro-1,1'-biphenyl (2,30 g, 9,42 mmol, 1,0 Äq.) wird in MeOH<sub>abs.</sub> (60 mL) suspendiert. Anschließend wird Raney-Nickel (0,11 g, 0,94 mmol, 0,1 Äq.) zugegeben und auf 50 °C erhitzt. Nun wird NaBH<sub>4</sub> (1,78 g, 47,10 mmol, 5,0 Äq.) portionsweise (0,10 g) über einen Zeitraum von 2 h zugefügt und über Nacht bei RT gerührt. Anschließend wird mit Wasser und Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über NaSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösemittel i.V. entfernt. Das Produkt wird durch Aufnahme in heißem Ethanol als weißer Feststoff ausgefällt (1,53 g, 88%).

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 294 K):** δ [ppm] = 7.26 (m, 2H, C-H), 7.03 (m, 2H, C-H), 6.88 (m, 2H, C-H), 6.68 (m, 2H, C-H), 3.75 (s, 4H, NH<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 294 K):** δ [ppm] = 147.8, 130.9, 127.0, 123.4, 114.4, 95.4.

**EA (für C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>):** berechnet [%]: C 59.02, H 3.30, N 11.47  
gemessen [%]: C 58.98, H 3.24, N 11.37

(Z)-4-((3'-(((2E,3Z)-4-Hydroxypent-3-en-2-yliden)amino)-[1,1'-biphenyl]-3-yl)amino)pent-3-en-2-on, BdH<sub>2</sub>/2



**C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**  
348,45 g/mol

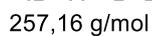
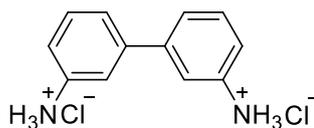
3,3-Diaminobiphenyl (4,20 g, 22,80 mmol, 1,0 Äq.) wird in Toluol (20 mL) gelöst und mit Acetylaceton (4,56 g, 45,54 mmol, 2,0 Äq.) sowie *p*-Toluolsulfonsäure (0,39 g, 2,28 mmol, 0,1 Äq.) versetzt. Nun wird für 19 h bei 130 °C gerührt, bevor mit gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung extrahiert (4 × 25 mL) wird. Die organischen Phasen werden über NaSO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösemittel wird i.V. entfernt. Nun wird mit *n*-Hexan (3 × 30 mL) gewaschen und zuletzt getrocknet (7,40 g, 93%).

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K):** δ [ppm] = 12.55 (s, 2H, NH), 7.40 (m, 4H, C-H), 7.29 (s, 2H, C-H), 7.10 (m, 2H, C-H), 5.22 (s, 2H, CH), 2.11 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.04 (s, 6H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K):** δ [ppm] = 196.5, 160.1, 141.5, 139.4, 129.7, 124.3, 124.0, 123.5, 98.0, 29.4, 20.1.

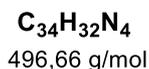
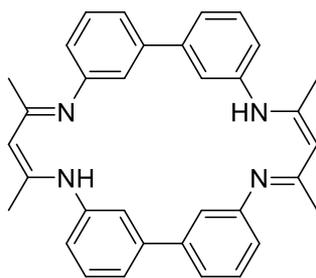
**EA (für C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>):**      berechnet [%]: C 75.83, H 6.94, N 8.04  
gemessen [%]: C 74.45, H 6.72, N 7.86

## [1,1'-Biphenyl]-3,3'-diammoniumchlorid



3,3'-Diaminobiphenyl (3,10 g, 16,81 mmol, 1,0 Äq.) wird in Dichlormethan gelöst (30 mL). Konzentrierte Salzsäure (1,29 g, 35,30 mmol, 2,1 Äq.) wird tropfenweise zugegeben. Die Reaktionsmischung wird für 20 min bei RT gerührt und anschließend abfiltriert. Der weiße Feststoff wird i.V. getrocknet (3,69 g, 85%) und ohne weitere Aufarbeitung eingesetzt.

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 295 K):** [ppm] = 10.28 (s, 6H,  $\text{NH}_3$ ), 7.67 – 7.52 (m, 6H,  $\text{C-H}$ ), 7.44 – 7.34 (m, 2H,  $\text{C-H}$ ).

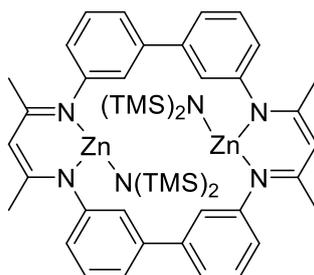
BdH<sub>2</sub>

BdH<sub>2</sub>/2 (0,63 g, 1,81 mmol, 1,0 Äq.) wird bei 50 °C in Ethanol (23 mL) komplett gelöst. Anschließend wird ein Wasserabscheider angebracht und mit Toluol gefüllt, so dass 2 mL in das Reaktionsgemisch fließen. Erst dann wird [1,1'-Biphenyl]-3,3'-diammoniumchlorid (0,47 g, 1,81 mmol, 1,0 Äq.) zur orangefarbenen Lösung zugegeben. Nun wird bei 110 °C über Nacht gerührt. Danach wird die Suspension abgekühlt und zentrifugiert, um den orangefarbenen Feststoff abzutrennen. Der Feststoff wird mit gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und Dichlormethan extrahiert. Zuletzt wird in Toluol umkristallisiert und ein weißer Feststoff erhalten (0,27 g, 29%).

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K):** δ [ppm] = 13.48 (s, 2H, NH), 7.35 (m, 4H, C-H), 7.29 (m, 8H, C-H), 7.04 – 6.98 (m, 4H, C-H), 4.90 (s, 2H, CH), 2.14 (s, 12H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K):** δ [ppm] = 159.6, 146.0, 141.93, 129.1, 121.6, 120.3, 98.2, 21.2.

**EA (für C<sub>34</sub>H<sub>32</sub>N<sub>4</sub>):**                    berechnet [%]: C 82.22, H 6.49, N 11.28  
    gemessen [%]: C 81.68, H 6.55, N 11.16



946,18 g/mol

BdH<sub>2</sub> (0,10 g, 0,20 mmol, 1,0 Äq.) wird in Toluol gelöst (20 mL) und bei RT mit Bis[bis(trimethylsilyl)amido]zink (0,16 ml, 0,40 mmol, 2,0 Äq) versetzt. Die gelbe Suspension wird über Nacht auf 90 °C erhitzt. Anschließend wird das Lösemittel i.V. entfernt und der Rückstand mit Pentan (2 × 10 mL) gewaschen. Nach Trocknung wird ein gelbes Pulver erhalten (0,07 g, 37%). Trotz mehrstündigem Trocknen bei 80 °C i.V. war die rückstandlose Entfernung des Lösemittels Pentan nicht möglich. Die Menge an restlichem Lösemittel konnte anhand des NMR-Spektrums ermittelt und in die Berechnung der Werte für die Elementaranalyse miteinbezogen werden (siehe berechnet\*). Zusätzlich war eine geringe Menge an Hexamethyldisiloxan durch Reaktion mit Wasser im NMR-Spektrum sichtbar. Rücksprache mit dem EA-Labor ergab, dass nach Angaben des Herstellers eine Abweichung des Stickstoffwertes bis 0,5 im Rahmen des Messfehlers liegt.

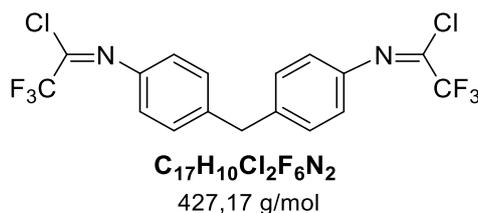
**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K):** δ [ppm] = 7.40 (m, 8H, CH), 7.12 (m, 4H, C-H), 6.99 (m, 4H, C-H), 4.83 (s, 2H, C-H), 1.83 (s, 12H, CH<sub>3</sub>), -0.20 (s, 36H, Si-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 294 K):** δ [ppm] = 167.4, 149.7, 142.2, 129.4, 126.2, 124.1, 123.4, 77.4, 23.7, 5.0.

**EA (für C<sub>46</sub>H<sub>66</sub>N<sub>6</sub>Si<sub>4</sub>Zn<sub>2</sub>):** berechnet [%]: C 58.39, H 7.03, N 8.88

**EA (für C<sub>46</sub>H<sub>66</sub>N<sub>6</sub>Si<sub>4</sub>Zn<sub>2</sub>+0.5 Ether+0.5 Siloxan):** berechnet\* [%]: C 58.17, H 7.68, N 7.90  
gemessen [%]: C 57.80, H 6.98, N 7.59

## N',N''-(4,4'-Methylen-bis(4,1-phenylen))bis(2,2,2-trifluoroacetimidoylchlorid)



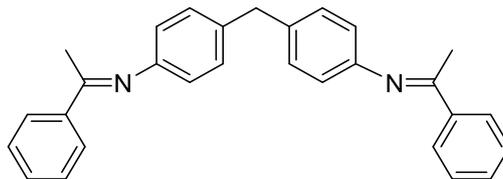
Triphenylphosphin (34,60 g, 131,92 mmol, 4,8 Äq.), Triethylamin (7,40 mL, 54,97 mmol, 2,0 Äq) werden in Tetrachlormethan (150 mL) gelöst. Nun wird bei 0 °C Trifluoressigsäure (3,27 mL, 43,97 mmol, 1,6 Äq.) zugegeben und das Reaktionsgemisch für 30 min gerührt. Danach wird 4,4-Diaminodiphenylmethan (5,45 g, 37,48 mmol, 1,0 Äq.) zugegeben. Anschließend wird über Nacht am Rückfluss erhitzt, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand in Hexan (150 mL) aufgenommen, filtriert und mit Hexan (4 × 20 mL) gewaschen. Das Lösemittel im Filtrat wird entfernt. Zuletzt wird das Rohprodukt i.V. destilliert (190 °C, 1·10<sup>-1</sup> mbar). Dieses kristallisiert über Nacht als weißer Feststoff (5,1 g, 32%) aus.

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K):** δ [ppm] = 7.33 – 7.24 (m, 4H), 7.16 – 7.08 (m, 4H), 4.06 (s, 2H).

**<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K):** δ [ppm] = 141.7, 140.4, 131.4 (q, <sup>2</sup>J = 43.0 Hz), 129.8, 121.6, 117.1 (q, <sup>1</sup>J = 277.0 Hz), 41.2.

**EA (für C<sub>17</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>2</sub>F<sub>6</sub>N<sub>2</sub>):** berechnet [%]: C 47.80, H 2.36, N 6.56  
gemessen [%]: C 47.71, H 2.28, N 6.41

(N,N')-4,4'-Methylen-bis(N-(1-phenylethyliden)anilin)



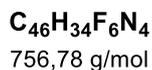
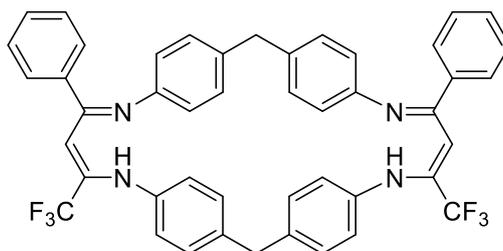
**C<sub>29</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>**  
402,54 g/mol

4,4-Diaminodiphenylmethan (6,00 g, 30,2 mmol, 1,0 Äq.) wird in Dichlormethan (150 mL) gelöst. Nun wird Acetophenon (7,03 mL, 60,3 mmol, 2,0 Äq.) und Molekularsieb (3 Å) zugegeben und für drei Tage bei RT stehen gelassen. Nach Filtration wird das Lösemittel i. V. entfernt. Der Rückstand wird in siedendem Ethanol aufgenommen und heiß filtriert. Das beim Abkühlen ausfallende gelbe Produkt wird zuletzt abfiltriert und getrocknet (6,50 g, 54%).

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 293 K):** δ [ppm] = 7.96 (m, 4H), 7.45 (m, 6H), 7.20 (m, 4H), 6.74 (m, 4H), 3.98 (s, 2H), 2.25 (s, 6H).

**<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 293 K):** δ [ppm] = 165.63, 139.68, 136.40, 130.58, 129.61, 128.61, 127.31, 119.71, 40.96, 17.60.

**EA (für C<sub>29</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>):**            berechnet [%]: C 86.53, H 6.51, N 6.96  
    gemessen [%]: C 86.14, H 6.61, N 7.04



*n*-BuLi (15,90 mL, 39,75 mmol, 4,0 Äq.) wird bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  in THF (40 mL) mit Diisopropylamin (5,59 mL, 39,75 mmol, 4,0 Äq.) versetzt. Nach zwei Stunden wird das Reaktionsgemisch mit (N,N')-4,4'-Methylen-*bis*(N-(1-phenylethylidene)anilin) (4,00 g, 9,94 mmol, 1,0 Äq.) versetzt. Nach 16 Stunden wird bei RT N',N''-(4,4'-Methylen-*bis*(4,1-phenylen))*bis*(2,2,2-trifluoroacetimidoylchlorid) (4,24 g, 9,94 mmol, 1,0 Äq.) zugegeben. Nach weiteren zwei Stunden bei RT wird die Reaktion durch Zugabe von gesättigter  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung abgebrochen. Anschließend wird mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels i.V. wird der Rückstand erst in heißem Aceton aufgenommen. Der beim Abkühlen des Filtrats ausfallende Niederschlag wird in siedendem Acetonitril gelöst. Nach Filtration fällt das Produkt als gelber Feststoff aus (0,15 g, 2%).

**$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 295 K):**  $\delta$  [ppm] = 12.76 (s, 2H), 7.44 – 7.50 (m, 4H), 7.30 – 7.40 (m, 6H), 7.15 (d,  $^3J = 8.3$  Hz, 4H), 6.84 – 6.78 (m, 8H), 6.52 (d,  $^3J = 8.3$  Hz, 4H), 5.58 (s, 2H), 3.83 (s, 2H), 3.62 (s, 2H).

**$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 295 K):**  $\delta$  [ppm] = 158.7, 149.9, 149.5, 144.4, 139.4, 138.8, 138.4, 135.8, 129.9, 129.3, 128.8, 128.8, 128.5, 123.5, 122.0, 94.2, 41.9, 41.0.

**EA (für  $\text{C}_{46}\text{H}_{34}\text{F}_6\text{N}_4$ ):**      berechnet [%]: C 73.01, H 4.53, N 7.40  
   gemessen [%]: C 72.60, H 4.46, N 7.63

**Masse (ESI):** 757 g/mol  $[\text{M}+\text{H}]^+$



Bdm(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (0,20 g, 0,26 mmol, 1,0 Äq.) wird in Toluol (20 mL) gelöst, anschließend wird *Bis[bis(trimethylsilyl)amido]zink* (0,21 mL, 0,53 mmol, 2,0 Äq.) zugegeben und über Nacht bei 90 °C gerührt. Nun wird das Lösemittel i. V. entfernt und mit Pentan gewaschen (2 × 5 mL). Zuletzt wird der Feststoff komplett i. V. bei 60 °C getrocknet (0,18 g, 57%).

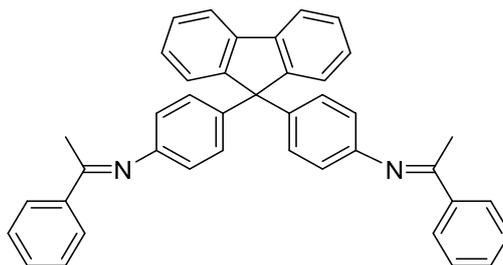
**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K):** δ [ppm] = 7.45 (m, 4H), 7.38 – 7.21 (m, 6H), 7.03 (m, 4H), 6.81 (m, 8H), 6.58 (m, 4H), 5.70 (s, 2H), 3.80 (s, 2H), 3.54 (s, 2H), –0.27 (s br, 36H)

**<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K):** δ [ppm] = 169.7, 145.7, 144.6, 139.5, 138.7, 138.3, 130.5, 130.0, 129.2, 128.9, 128.4, 124.9, 123.6, 41.8, 4.86

**EA (für C<sub>58</sub>H<sub>68</sub>F<sub>6</sub>N<sub>6</sub>Si<sub>4</sub>Zn<sub>2</sub>):** berechnet [%]: C 57.75, H 5.68, N 6.97

gemessen [%]: C 55.81, H 6.09, N 6.89

## N,N'-((9H-Fluoren-9,9-diyl)bis(4,1-phenylen))bis(1-phenylethan-1-imin)



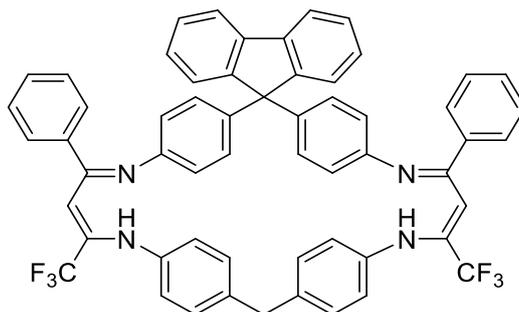
**C<sub>41</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>**  
552,72 g/mol

4,4'-(9H-Fluoren-9,9-diyl)dianilin (2,00 g, 5,70 mmol, 1,0 Äq.) wird in Dichlormethan<sub>abs.</sub> (100 mL) gelöst. Anschließend wird Acetophenon (7,98 mL, 68,4 mmol, 12 Äq.) und Molsieb (3 Å) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für vier Tage bei RT stehen gelassen. Nach Filtration wird das Lösemittel i. V. entfernt, wodurch ein orangefarbener Feststoff erhalten wird. Dieser wird mit *i*-PrOH gründlich über Nacht gewaschen (2,91 g, 92%).

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K):** δ [ppm] = 7.95 (m, 4H), 7.80 (m, 2H), 7.45 (m, 8H), 7.32 (m, 4H), 7.21 (m, 4H), 6.70 (m, 4H), 2.24 (s, 6H).

**EA (für C<sub>41</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>):** berechnet [%]: C 89.10, H 5.84, N 5.07  
gemessen [%]: C 88.95, H 6.09, N 4.96

**Masse (ESI):** 553.0 g/mol [M]<sup>+</sup>

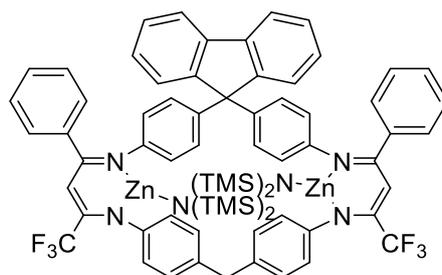
Bdm(Fluorenyl)(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>

**C<sub>58</sub>H<sub>40</sub>F<sub>6</sub>N<sub>4</sub>**  
906,98 g/mol

*n*-BuLi (2,92 mL, 7,3 mmol, 6,0 Äq., 2,5 M in Hexan) wird bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  in THF (20 mL) mit Diisopropylamin (1,03 mL, 7,3 mmol, 6,0 Äq.) versetzt. Nach zwei Stunden wird das Reaktionsgemisch mit *N,N'*-((9*H*-Fluoren-9,9-diyl)*bis*(4,1-phenylen))*bis*(1-phenylethan-1-imin) (0,67 g, 1,22 mmol, 1,0 Äq.) versetzt. Anschließend wird nach weiteren 90 min *N,N'*-(4,4'-Methylen-*bis*(4,1-phenylen))*bis*(2,2,2-trifluoroacetimidoylchlorid) (0,52 g, 1,22 mmol, 1,0 Äq.) zugegeben und für weitere 105 min gerührt. Nun wird die Reaktion durch Zugabe von gesättigter NH<sub>4</sub>Cl-Lösung abgebrochen. Die organische Phase wird mit gesättigter NH<sub>4</sub>Cl-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels i. V. wird der Rückstand in wenig Dioxan gelöst und mit MeOH ausgefällt. Zuletzt wird der gelbe Feststoff abfiltriert und getrocknet (0,18 g, 19%).

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K):**  $\delta$  [ppm] = 12.48 (s, 2H), 7.67 (m, 2H), 7.09 – 7.32 (m, 20H), 6.83 (m, 8H), 6.46 (m, 4H), 5.45 (s, 2H), 3.92 (s, 2H).

**EA (für C<sub>58</sub>H<sub>40</sub>F<sub>6</sub>N<sub>4</sub>):** berechnet [%]: C 76.81, H 4.45, N 6.18  
gemessen [%]: C 76.33, H 4.47, N 6.23

Bdm(Fluorenyl)(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Zn(N(TMS)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>

1356,47 g/mol

Bdm(Fluorenyl)(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (0,10 g, 0,11 mmol, 1,0 Äq.) wird in Toluol (20 mL) gelöst, anschließend wird *Bis[bis(trimethylsilyl)amido]zink* (0,09 mL, 0,22 mmol, 2,0 Äq.) zugegeben und über Nacht bei 90 °C gerührt. Die klare Lösung wird nun i. V. getrocknet und mit Pentan gewaschen. Es wird ein brauner Feststoff erhalten (0,13 g, 87%).

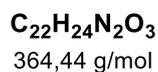
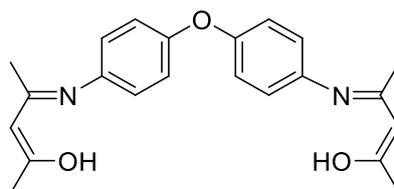
**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K):** δ [ppm] = 7.65 (m, 2H), 7.07 – 7.14 (m, 14H), 6.97 (m, 6H), 6.81 (m, 6H), 6.59 (m, 6H), 5.53 (s, 2H), 3.97 (s, 2H), –0.25 (s, 36H).

**<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K):** Löslichkeit zu gering

**EA (für C<sub>48</sub>H<sub>36</sub>F<sub>6</sub>N<sub>4</sub>):** berechnet [%]: C 61.98, H 5.50, N 6.20

**EA (für C<sub>48</sub>H<sub>36</sub>F<sub>6</sub>N<sub>4</sub> + 1 Toluol):** berechnet\*[%]: C 63.84, H 5.71, N 5.80

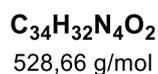
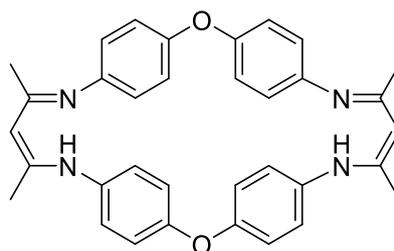
gemessen [%]: C 61.21, H 5.23, N 5.65

Bd(Ether)H<sub>2</sub>/2

4,4'-Oxydianilin (2,00 g, 10,0 mmol, 1,0 Äq.) wird in Toluol (35 mL) gelöst und mit Acetylaceton (2,05 mL, 20,0 mmol, 2,0 Äq.) und *p*-TsOH (0,17 g, 1,0 mmol, 0,1 Äq.) versetzt. Nun wird das Reaktionsgemisch für 3 h bei 125 °C am Wasserabscheider gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch mit gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen. Das Lösungsmittel wird i.V. entfernt und der Rückstand in Hexan resuspendiert. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und getrocknet (9,51 g, 90%).

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K):** δ [ppm] = 12.37 (s, 2H), 7.00 (m, 8H), 5.13 (s, 2H), 2.04 (s, 6H), 1.91 (s, 6H).

**<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K):** δ [ppm] = 196.3, 160.7, 155.0, 134.2, 126.7, 119.40, 97.6, 29.3, 19.90.

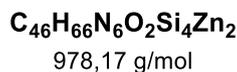
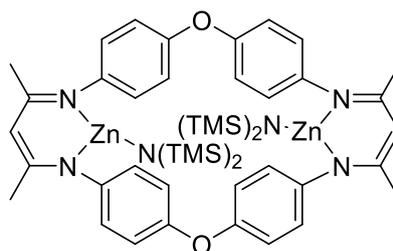


$\text{Bd(Ether)}_2\text{H}_2/2$  (5,00 g, 13,70 mmol, 1,0 Äq.) und das Hydrochlorid von 4,4'-Oxydianilin (3,75 g, 13,70 mmol, 1,0 Äq.) werden in Ethanol (70 mL) gelöst. Anschließend wird auf 80 °C erhitzt und über Nacht gerührt. Der gelbe Niederschlag wird abfiltriert. Das Amin wird mit DBU (5 – 10 mL) freigesetzt und mit Methylenchlorid extrahiert. Nach Waschen mit siedendem Toluol fällt aus dem Filtrat ein gelber Feststoff (0,8 g, 11%) aus. Die Abweichung des Stickstoffwertes liegt im Bereich des, vom Hersteller angegebenen, Messfehlers.

**$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz, THF, 295 K):**  $\delta$  [ppm] = 12.70 (s, 2H), 6.90 (s, 16H), 4.85 (s, 2H), 1.95 (s, 12H).

**$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz, THF, 295 K):** Löslichkeit zu gering

**EA (für  $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_2$ ):** berechnet [%]: C 77.25, H 6.10, N 10.60  
gemessen [%]: C 77.09, H 6.11, N 10.22.



$\text{Bd(Ether)}_2/\text{H}_2$  (0,10 g, 0,19 mmol, 1,0 Äq.) wird in Toluol gelöst, anschließend wird *Bis[bis(trimethylsilyl)amido]zink* (0,15 mL, 0,38 mmol, 2,0 Äq.) zugegeben und über Nacht bei 90 °C gerührt. Die klare Lösung wird i.V. getrocknet mit Ether gewaschen. Es wird ein gelber Feststoff (0,13 g, 70%) erhalten. Trotz mehrstündigem Trocknen bei 80 °C i.V. war die rückstandlose Entfernung des Lösemittels nicht möglich. Die Menge an restlichem Lösemittel konnte anhand des entsprechenden NMR-Spektrums ermittelt und in die Berechnung miteinbezogen werden (siehe berechnet\*).

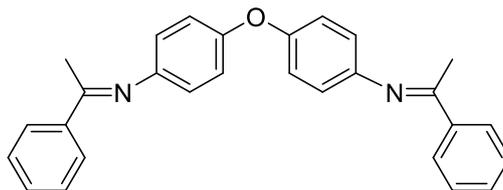
**$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 292 K):**  $\delta$  [ppm] = 6.90 (m, 16H), 4.87 (s, 2H), 1.93 (s, 12H), -0.31 (s, 36H).

**$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 292 K):**  $\delta$  [ppm] = 168.2, 155.2, 144.3, 126.2, 119.7, 23.9, 4.8.

**EA (für  $\text{C}_{46}\text{H}_{66}\text{N}_6\text{O}_2\text{Si}_4\text{Zn}_2$ ):** berechnet [%]: C 56.48, H 6.80, N 8.59

**EA (für  $\text{C}_{46}\text{H}_{66}\text{N}_6\text{O}_2\text{Si}_4\text{Zn}_2 + 0.5$  Ether):** berechnet\* [%]: C 56.79, H 7.05, N 8.28  
gemessen [%]: C 55.84, H 6.47, N 8.04

(1E,1'E)-N,N'-(Oxy-bis(4,1-phenylen))bis(1-phenylethan-1-imin)

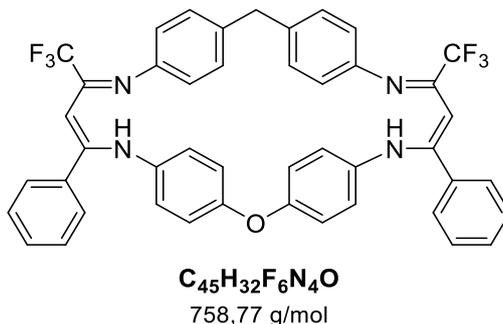


**C<sub>28</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O**  
404,51 g/mol

4,4'-Oxydianilin (3,00 g, 15,0 mmol, 1,0 Äq.) wird in Dichlormethan<sub>abs.</sub> (100 mL) gelöst. Anschließend wird Acetophenon (18,01 mL, 149,9 mmol, 10,0 Äq.) und Molsieb (3 Å) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für vier Tage bei RT stehen gelassen. Nach Filtration wird das Lösemittel i.V. entfernt und mit Isopropanol über Nacht gewaschen (2,91 g, 92%).

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K):** δ [ppm] = 7.97 (m, 4H), 7.44 (m, 6H), 7.02 (m, 4H), 6.80 (m, 4H), 2.28 (s, 6H).

**EA (für C<sub>28</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O):** berechnet [%]: C 83.14, H 5.98, N 6.93  
gemessen [%]: C 83.11, H 5.96, N 6.97

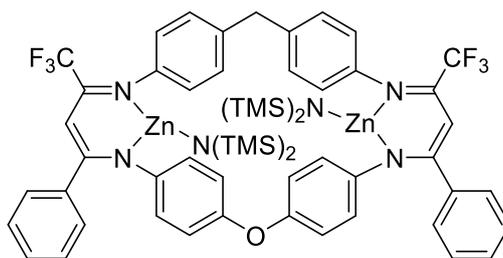
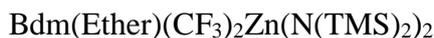
Bdm(Ether)(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>

*n*-BuLi (2,37 mL, 5,93 mmol, 8,0 Äq., 2,5 M in Hexan) wird bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  in THF (20 mL) mit Diisopropylamin (0,83 mL, 5,93 mmol, 8,0 Äq.) versetzt. Nach zwei Stunden wird das Reaktionsgemisch mit (1*E*,1'*E*)-*N,N'*-(Oxy-*bis*(4,1-phenylen))*bis*(1-phenylethan-1-imin) (0,30 g, 0,74 mmol, 1,0 Äq.) versetzt. Nach weiteren 120 min wird *N,N'*-(4,4'-Methylen-*bis*(4,1-phenylen))*bis*(2,2,2-trifluoroacetimidoylchlorid) (0,32 g, 0,74 mmol, 1,0 Äq.) zugegeben und für weitere 120 min gerührt. Nun wird die Reaktion durch Zugabe von gesättigter NH<sub>4</sub>Cl-Lösung abgebrochen. Die organische Phase wird mit gesättigter NH<sub>4</sub>Cl-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Lösemittels i.V. wird der Rückstand in heißem Aceton aufgenommen. Nach Filtration fällt das Produkt beim Abkühlen aus dem Filtrat als gelber Feststoff aus. Dieser wird abfiltriert und getrocknet (0,30 g, 53%).

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K):**  $\delta$  [ppm] = 12.48 (s, 2H), 7.30 (m, 10H), 7.12 (m, 4H), 6.88 (m, 4H), 6.63 (m, 8H), 5.48 (s, 2H), 3.95 (s, 2H).

**EA (für C<sub>45</sub>H<sub>32</sub>F<sub>6</sub>N<sub>4</sub>O):**      berechnet [%]: C 71.23, H 4.25, N 7.38  
    gemessen [%]: C 70.38, H 4.40, N 7.26

**Masse (ESI):** 759.6 g/mol [M+H]<sup>+</sup>



Bdm(Ether)(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> (0,17 g, 0,22 mmol, 1,0 Äq.) wird in Toluol (20 mL) gelöst, anschließend wird *Bis[bis(trimethylsilyl)amido]zink* (0,18 mL, 0,44 mmol, 2,0 Äq.) zugegeben und über Nacht bei 90 °C gerührt. Die klare Lösung wird i.V. getrocknet. Der zurückbleibende gelbe Feststoff wird mit Ether gewaschen und zuletzt getrocknet (0,21 g, 70%). Trotz mehrstündigem Trocknen bei 80 °C i.V. war die rückstandlose Entfernung des Lösemittels nicht möglich. Die Menge an restlichem Lösemittel konnte anhand des entsprechenden NMR-Spektrums ermittelt und in die Berechnung der Werte für die Elementaranalyse miteinbezogen werden (siehe berechnet\*).

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 292 K):** δ [ppm] = 7.14 (m, 20H), 6.70 (m, 8H), 5.57 (s, 2H), 4.04 (s, 2H), -0.27 (s, 36H).

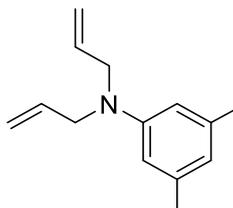
**<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 292 K):** δ [ppm] = 4.8, 40.7, 93.3, 118.5, 119.2, 124.8, 126.6, 128.7, 128.9, 129.5, 138.3, 139.5, 143.3, 144.9, 172.3

**EA (für C<sub>57</sub>H<sub>66</sub>F<sub>6</sub>N<sub>6</sub>OSi<sub>4</sub>Zn<sub>2</sub>):** berechnet [%]: C 56.66, H 5.51, N 6.96

**EA (für C<sub>46</sub>H<sub>66</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>Zn<sub>2</sub> + 0.5 Ether):** berechnet\* [%]: C 56.90, H 5.75, N 6.75

gemessen [%]: C 55.95, H 5.76, N 6.57

## N,N-Diallyl-3,5-dimethylanilin



**C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>N**  
201,31 g/mol

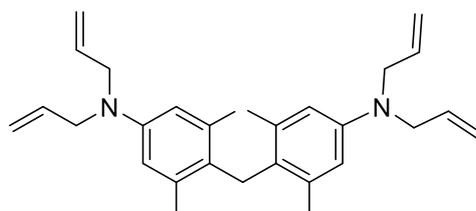
Es wird 3,5-Xylidin (18,7 mL, 0,15 mol, 1,00 Äq.), Allylbromid (30,5 mL, 0,35 mol, 2,35 Äq.) sowie Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (16,2 g, 0,15 mmol, 1,00 Äq.) in 340 mL EtOH und 120 mL H<sub>2</sub>O gelöst. Die resultierende braune Lösung wird 12 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 × 200 mL) extrahiert, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel i.V. entfernt. Das erhaltene braune Öl wird säulenchromatographisch aufgereinigt (auf Kieselgel gezogen, SiO<sub>2</sub>, Pentan/EtOAc = 90:1 → 70:1). Das allylierte Amin (16,1 g, 54%) wird als gelbliches Öl isoliert.

DC: R<sub>f</sub> = 0,64 (Pentan/EtOAc = 20:1) [UV, I<sub>2</sub>].

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K):** δ [ppm] = 6.18 – 6.53 (m, 3H, ArH), 5.67 – 6.10 (m, 2H, Vinyl-CH), 4.98 – 5.30 (m, 4H, Vinyl-CH<sub>2</sub>), 3.70 – 4.05 (m, 4H, Allyl-CH<sub>2</sub>), 2.26 (s, 6H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K):** δ [ppm] = 21.9, 52.7, 110.4, 116.0, 118.5, 134.3, 138.8, 149.0.

**EA (für C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>N):**                    berechnet [%]: C 83.53, H 9.51, N 6.96  
    gemessen [%]: C 83.36, H 9.54, N 6.84

4,4'-Methylen-*bis*(N,N-diallyl-3,5-dimethylanilin)

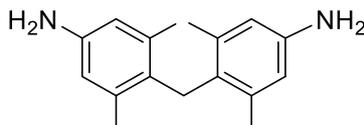
**C<sub>29</sub>H<sub>38</sub>N<sub>2</sub>**  
414,64 g/mol

N,N-Diallyl-3,5-dimethylanilin (9,67 g, 48,0 mmol, 1,8 Äq.) wird in Isopropanol (100 mL) gelöst und tropfenweise mit konzentrierter HCl (2,20 mL, 26,4 mmol, 1,0 Äq.) versetzt. Zu der Lösung wird Formalin (1,97 mL, 37% in H<sub>2</sub>O, 26,4 mmol, 1,0 Äq.) gegeben und anschließend 12 h bei RT gerührt. Die Reaktion wird durch Zugabe von gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (80 mL) beendet. Der dabei gebildete bräunliche Feststoff wird abfiltriert und mit Wasser (3 × 10 mL) gewaschen. Abschließende Umkristallisation aus MeOH liefert das allylgeschützte Diamin (6,65 g, 61%) als leicht rosafarbenen, kristallinen Feststoff.

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K):** δ [ppm] = 6.36 (s, 4H, ArH), 5.67 – 6.05 (m, 4H, Vinyl-CH), 4.95 – 5.38 (m, 8H, Vinyl-CH<sub>2</sub>), 3.67 – 4.05 (m, 10H, CH<sub>2</sub> + Allyl-CH<sub>2</sub>), 2.10 (s, 12H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K):** δ [ppm] = 21.6, 30.0, 52.7, 113.1, 116.0, 126.9, 134.7, 137.6, 146.6.

**EA (für C<sub>29</sub>H<sub>38</sub>N<sub>2</sub>):**            berechnet [%]: C 84.01, H 9.24, N 6.76  
    gemessen [%]: C 83.91, H 9.36, N 6.80

4,4'-Methylen-*bis*(3,5-dimethylanilin)

**C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>**  
254,38 g/mol

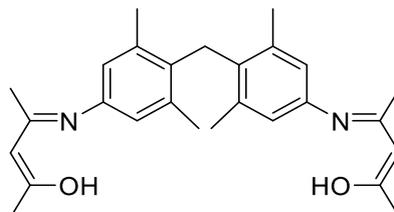
4,4'-Methylen-*bis*(*N,N*-diallyl-3,5-dimethylanilin) (7,70 g, 18,6 mmol, 1,0 Äq.), *N,N*-Dimethylbarbitursäure (23,2 g, 149 mmol, 8,0 Äq.) und Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0,43 g, 0,37 mmol, 0,02 Äq.) werden in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (150 mL) gelöst und 6 h unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktionslösung wird anschließend mit gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (1 × 80 mL) gewaschen und die wässrige Phase mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2 × 80 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit HCl (0,50 M, 2 × 100 mL) extrahiert. Die somit erhaltene wässrige Lösung des Aminhydrochlorids wird mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 × 100 mL) gewaschen und anschließend mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ein pH-Wert von 9 eingestellt. Der resultierende Niederschlag wird in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen. Die organische Phase wird mit Wasser (1 × 50 mL) gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und filtriert. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird das Diamin (4,69 g, 99%) als orangefarbener Feststoff erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 295 K):** δ [ppm] = 6.16 (s, 4H, ArH), 4.61 (s, 4H, NH<sub>2</sub>), 3.67 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.92 (s, 12H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 293 K):** δ [ppm] = 21.1, 30.1, 115.7, 128.8, 137.9, 143.7.

**EA (für C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>):** berechnet [%]: C 80.27, H 8.72, N 11.01

gemessen [%]: C 80.29, H 8.73, N 10.88

Bdm(Me)<sub>4</sub>H<sub>2</sub>/2

**C<sub>27</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**  
418,58 g/mol

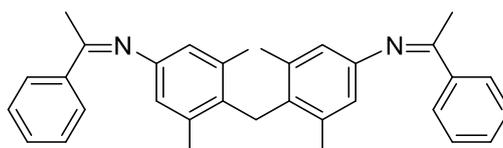
Es wird 4,4'-Methylen-*bis*(3,5-dimethylanilin) (2,00 g, 7,86 mmol, 1,0 Äq.) in Toluol (50 mL) gelöst und mit Acetylaceton (1,62 mL, 15,7 mmol, 2,0 Äq.) sowie *para*-Toluolsulfonsäure (0,14 g, 0,79 mmol, 0,1 Äq.) versetzt. Es wird 4 h unter Rückfluss am Wasserabscheider gerührt und anschließend nach Abkühlung auf RT mit gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (1 × 50 mL) gewaschen. Die organische Phase wird separiert, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und filtriert. Nach Entfernung des Lösungsmittels i.V. wird der ölige Rückstand in Hexan (50 mL) resuspendiert, sodass das Produkt ausfällt. Filtration und Trocknung liefert das Imin (2,73 g, 83%) als gelblichen Feststoff.

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 293 K):** δ [ppm] = 12.37 (bs, 2H, OH), 6.73 (s, 4H, ArH), 5.14 (s, 2H, Vinyl-CH), 4.00 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.09 (s, 12H, CH<sub>3</sub>), 2.07 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.97 (s, 6H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 293 K):** δ [ppm] = 20.0, 21.1, 29.2, 31.0, 97.3, 124.9, 135.2, 136.3, 137.8, 160.6, 195.9.

**EA (für C<sub>27</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>):** berechnet [%]: C 77.48, H 8.19, N 6.69  
gemessen [%]: C 77.28, H 8.19, N 6.77

(1Z,1'Z)-N,N'-(Methylen-*bis*(3,5-dimethyl-4,1-phenylen))*bis*(1-phenylethan-1-imin)



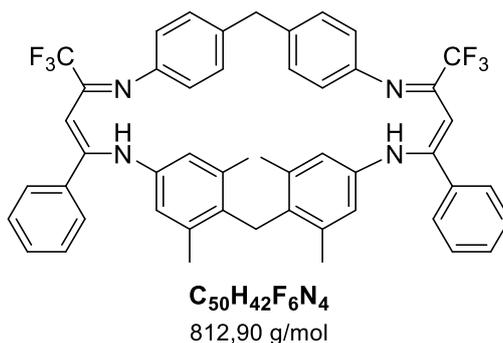
**C<sub>33</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>**  
458,65 g/mol

4,4'-Methylen-*bis*(3,5-dimethylanilin) (5,95 g, 23,4 mmol, 1,0 Äq.) und Acetophenon (27,3 mL, 234 mmol, 10,0 Äq.) werden in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (150 mL) gelöst und 10 Tage über Molekularsieb (3 Å) bei RT stehen gelassen. Nach Filtration wird das Lösungsmittel sowie überschüssiges Acetophenon i.V. entfernt und das resultierende Öl in Hexan resuspendiert. Erneute Filtration liefert einen Feststoff, aus dem durch Umkristallisation aus EtOH das Diimin (4,96 g, 46%) als gelblicher Feststoff isoliert wird.

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 293 K):** δ [ppm] = 7.87 – 8.09 (m, 4H, PhH), 7.34 – 7.55 (m, 6H, PhH), 6.47 (s, 4H, ArH), 4.08 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.27 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.17 (s, 12H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 293 K):** δ [ppm] = 17.5, 21.2, 30.9, 119.6, 127.3, 128.4, 130.5, 133.1, 137.7, 139.7, 149.0, 165.4.

**EA (für C<sub>33</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>):** berechnet [%]: C 86.42, H 7.47, N 6.11  
gemessen [%]: C 86.36, H 7.53, N 6.16

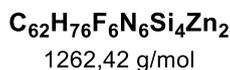
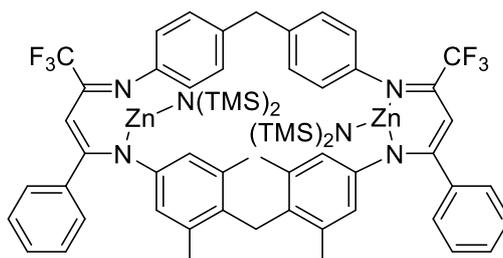
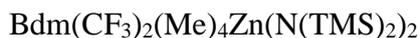
Bdm(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Me)<sub>4</sub>H<sub>2</sub>

Diisopropylamin (2,45 mL, 17,4 mmol, 4,0 Äq.) wird in THF (100 mL) bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gelöst. Bei dieser Temperatur wird *n*-BuLi (6,98 mL, 2,50 M in Hexan, 17,4 mmol, 4,0 Äq.) langsam zutropft und zur Bildung von LDA 2 h gerührt. Nach der Zugabe des Imins (2,00 g, 4,36 mmol, 1,0 Äq.) wird über einen Zeitraum von 2 h hinweg auf RT erwärmt und anschließend N',N''-(4,4'-Methylen-*bis*(4,1-phenylen))*bis*(2,2,2-trifluoroacetimidoylchlorid) (1,86 g, 4,36 mmol, 1,0 Äq.) zugegeben. Nach einer weiteren Reaktionszeit von 2 h wird die Reaktion durch Zugabe von gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (80 mL) beendet. Das Reaktionsgemisch wird mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 × 100 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden mit H<sub>2</sub>O (1 × 80 mL), gesättigter NH<sub>4</sub>Cl-Lösung (1 × 80 mL) und erneut mit H<sub>2</sub>O (1 × 80 mL) gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und filtriert. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand mit siedendem Aceton (2 × 150 mL) für jeweils 3 h unter Rühren gewaschen. Filtration und Trocknung liefert das Produkt (0,98 g, 28%) als orangefarbenen Feststoff.

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 293 K):**  $\delta$  [ppm] = 12.39 (bs, 2H, NH), 7.30 – 7.38 (m, 6H, PhH), 7.23 – 7.30 (m, 4H, PhH), 7.17 (d, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 4H, ArH), 6.92 (d, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 4H, ArH), 6.30 (s, 4H, ArH), 5.48 (s, 2H, Vinyl-CH), 3.98 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.78 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.82 (s, 12H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 293 K):**  $\delta$  [ppm] = 20.9, 30.7, 40.9, 92.8, 119.0 (q, <sup>1</sup>J = 289.3 Hz), 120.7, 123.4, 128.4, 128.5, 129.1, 129.3, 133.6, 136.5, 136.6, 137.2, 137.8, 146.2, 152.0 (q, <sup>2</sup>J = 26.8 Hz), 158.4.

**EA (für C<sub>50</sub>H<sub>42</sub>F<sub>6</sub>N<sub>4</sub>):** berechnet [%]: C 73.88, H 5.21, N 6.89  
gemessen [%]: C 73.19, H 5.44, N 7.19



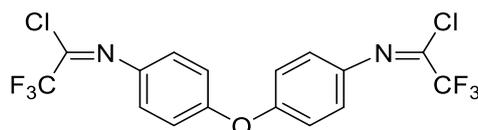
$\text{Bdm}(\text{CF}_3)_2(\text{Me})_4\text{H}_2$  (0,10 g, 123  $\mu\text{mol}$ , 1,0 Äq.) wird in Toluol (20 mL) gelöst und anschließend *Bis[bis(trimethylsilyl)amido]zink* (0,095 mg, 246  $\mu\text{mol}$ , 2,0 Äq.) zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von 12 h bei 90 °C wird das Lösungsmittel i. V. entfernt. Waschen mit  $\text{Et}_2\text{O}$  liefert die unlösliche Verbindung als Koordinationspolymer. Die  $^1\text{H}$ -NMR Daten stammen aus dem verunreinigten, besser löslichen Produkt. Die Aufnahme eines  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums war basierend auf der begrenzten Löslichkeit nicht möglich.

**$^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 293 K):**  $\delta$  [ppm] = 7.08 – 7.20 (m, 12H, ArH), 6.97 – 7.05 (m, 6H, ArH), 6.41 (s, 4H, ArH), 5.55 (s, 2H, Vinyl-CH), 4.00 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.75 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.81 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ), -0.25 (s, 36H, Si- $\text{CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 293 K):** Löslichkeit zu gering

**EA (für  $\text{C}_{62}\text{H}_{76}\text{N}_6\text{F}_6\text{Si}_4\text{Zn}_2$ ):** berechnet [%]: C 58.99, H 6.07, N 6.66  
gemessen [%]: C 60.13, H 5.71, N 6.32

(1E,1'E)-N',N''-(Oxy-bis(4,1-phenylen))bis(2,2,2-trifluoroacetimidoylchlorid)



**C<sub>16</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>F<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O**

429,14 g/mol

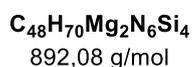
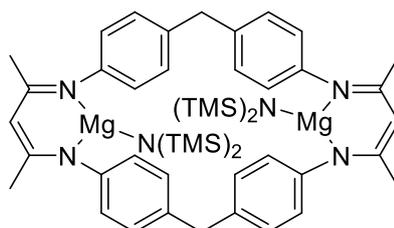
Triphenylphosphin (34,6 g, 131,9 mmol, 4,8 Äq.), Triethylamin (7,62 mL, 54,97 mmol, 2,0 Äq.) werden in Tetrachlormethan (150 mL) gelöst. Nun wird bei 0 °C Trifluoressigsäure (3,27 mL, 44,0 mmol, 1,6 Äq.) zugegeben und das Reaktionsgemisch für 30 Min gerührt. Danach wird 4,4'-Oxydianilin (5,50 g, 27,48 mmol, 1,0 Äq.) zugegeben. Anschließend wird über Nacht unter Rückfluss erhitzt, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mit Hexan (4 × 150 mL) gewaschen. Das Filtrat wird getrocknet und zuletzt das Rohprodukt destilliert (200 °C, 1,2 · 10<sup>-1</sup> mbar). Dieses kristallisiert über Nacht als gelblicher Feststoff (4,8 g, 41%) aus.

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K):** δ [ppm] = 7.23 (m, 4H), 7.08 (m, 4H).

**<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K):** δ [ppm] = 156.4, 138.6, 130.1 (q, <sup>2</sup>J = 43.2 Hz), 123.8, 119.5, 116.0 (q, <sup>1</sup>J = 277.0 Hz).

**EA (für C<sub>16</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>F<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O):** berechnet [%]: C 44.78, H 1.88, N 6.53

gemessen [%]: C 44.95, H 1.92, N 6.39



BdmH<sub>2</sub> (0,40 g, 0,65 mmol, 1,0 Äq.) wird in Toluol (20 mL) gelöst und anschließend *Bis[bis(trimethylsilyl)amido]magnesium* (0,48 g, 1,30 mmol, 2,0 Äq.) zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von 12 h bei 90 °C wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Waschen mit Pentan liefert das Produkt als gelben Feststoff (0,35 g, 60%).

Die Bestimmung der EA ist unbedingt unter Schlenkbedingungen durchzuführen.

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 293 K):** δ [ppm] = 7.00 (m, 8H), 6.63 (m, 8H), 4.90 (s, 2H), 3.74 (s, 4H), 2.06 (s, 12H), -0.32 (s, 36H).

**<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 293 K):** δ [ppm] = 4.4, 23.1, 42.0, 99.2, 124.1, 128.9, 138.7, 145.7, 166.7.

**EA (für C<sub>48</sub>H<sub>70</sub>Mg<sub>2</sub>N<sub>6</sub>Si<sub>4</sub>):** berechnet [%]: C 64.63, H 7.91, N 9.42

gemessen [%]: C 65.27, H 8.19, N 9.44

$$\text{Cd}(\text{N}(\text{TMS})_2)_2$$

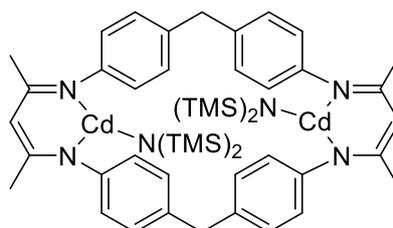
$\text{CdI}_2$  (4,00 g, 10,92 mmol, 1,0 Äq.) wird in Diethylether (20 mL) gelöst und mit  $\text{NaN}(\text{TMS})_2$  (4,01 g, 21,84 mmol, 2,0 Äq.) versetzt. Anschließend wird über Nacht bei 40 °C gerührt. Nun wird die Lösung abgetrennt und der Feststoff mit Ether ( $2 \times 10$  mL) gewaschen. Die gesammelten organischen Phasen werden i. V. getrocknet und zuletzt destilliert ( $1,6 \cdot 10^{-1}$  mbar, 93 °C). Das Produkt wird als leicht gelbliche Lösung erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 292 K):**  $\delta$  [ppm] = 0.09 (s, 36H).

**$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 293 K):**  $\delta$  [ppm] = 5.81.

**EA (für  $\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{CdN}_2\text{Si}_4$ ):** berechnet [%]: C 33.27, H 8.38, N 6.47

gemessen [%]: C 32.56, H 8.39, N 6.46

$$\text{BdmCd}(\text{N}(\text{TMS})_2)_2$$


**$\text{C}_{48}\text{H}_{70}\text{Cd}_2\text{N}_6\text{Si}_4$**   
1068,29 g/mol

$\text{BdmH}_2$  (0,40 g, 0,65 mmol, 1,0 Äq.) wird in Toluol (20 mL) gelöst und anschließend mit *Bis[bis(trimethylsilyl)amido]cadmium* (0,56 g, 1,30 mmol, 2,0 Äq.) versetzt. Nach einer Reaktionszeit von 12 h bei 90 °C wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Waschen mit Ether liefert das Produkt als gelben Feststoff (0,31 g, 45%).

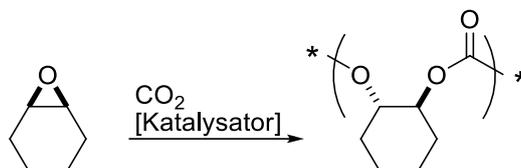
**$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 293 K):**  $\delta$  [ppm] = 7.00 (m, 8H), 6.60 (m, 8H), 4.70 (s, 2H), 3.72 (s, 4H), 2.06 (s, 12H), -0.24 (s, 36H).

**EA (für  $\text{C}_{48}\text{H}_{19}\text{Cd}_2\text{N}_6\text{Si}_4$ ):** berechnet [%]: C 53.97, H 6.60, N 7.87

gemessen [%]: C 53.44, H 6.30, N 7.57

## 7.2.3 Durchführung der Copolymerisationen

### 7.2.3.1 Vorschrift für die Copolymerisation von Cyclohexenoxid und Kohlenstoffdioxid



Dinuklearer Zinkkatalysator (in den Verdünnungen Katalysator/Epoxid [mol/mol]: 1/1000, 1/2000, 1/4000, 1/8000, 1/10000) wird in Cyclohexenoxid (2,5 mL, 24,8 mmol, 1,0 Äq. oder 5,0 mL, 49,6 mmol, 1,0 Äq.) und Toluol (0-15 mL) gelöst. Es wird der CO<sub>2</sub>-Druck (10, 30, 40 bar) im Handautoklav bzw. im IR-Reaktor eingestellt. Der vorgewärmte Reaktor wird nun auf die gewünschte Temperatur (80, 90, 100, 110 °C) geheizt. Nach der Reaktion wird diese durch die Zugabe von Methanol (1,0 mL) und Salzsäure (10,0 mL, 1,0 M) abgebrochen. Anschließend wird das Reaktionsgemisch mit Dichlormethan herausgelöst und getrocknet. Nach Trocknung i.V. bei 80 °C wird ein Roh-NMR zur Bestimmung der Ausbeute genommen. Zuletzt wird das in wenig Dichlormethan gelöste Polymer in Methanol gefällt und in einem Vakuumtrockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Poly(cyclohexencarbonat)

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 292 K): δ [ppm] = 4.58 (s, 39H), 4.44 – 4.25 (m, 1H), 1.30 – 2.04 (m, 166H).

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 292 K): δ [ppm] = 153.3, 153.9, 52.30, 24.6, 19.6.

Charakteristische Signale der Nebenprodukte

*Cis*-Cyclohexencarbonat:

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 292K): δ [ppm] = 3.99 (m, 2 H).

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 292 K): δ [ppm] = 137.7.

Polyetherbindungen

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 292 K): δ [ppm] = 3.36 (s, br, 2 H).

### 7.2.3.2 Vorschrift für die CHO/CO<sub>2</sub>-Copolymerisation zur Bestimmung der Katalysatorordnung

Dinuklearer Zinkkatalysator (in den Verdünnungen Katalysator/Epoxid [mol/mol]: 1/2000, 1/2300, 1/2700, 1/3200, 1/4000) wird in Cyclohexenoxid (2,5 mL, 24,8 mmol, 1,0 Äq.) und Toluol (2,5 mL) gelöst. Nun wird das Reaktionsgemisch in den vorgeheizten Autoklaven gegeben und der CO<sub>2</sub>-Druck (30 bar) im IR-Autoklav eingestellt. Nach der Reaktion wird diese durch die Zugabe von Methanol (1,0 mL) und Salzsäure (10,0 mL, 1,0 M) abgebrochen. Anschließend wird das Reaktionsgemisch mit Dichlormethan herausgelöst und getrocknet. Nach Trocknung i.V. bei 80 °C wird ein Roh-NMR zur Bestimmung der Ausbeute genommen. Zuletzt wird das in wenig Dichlormethan gelöste Polymer in Methanol gefällt und in einem Vakuumtrockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

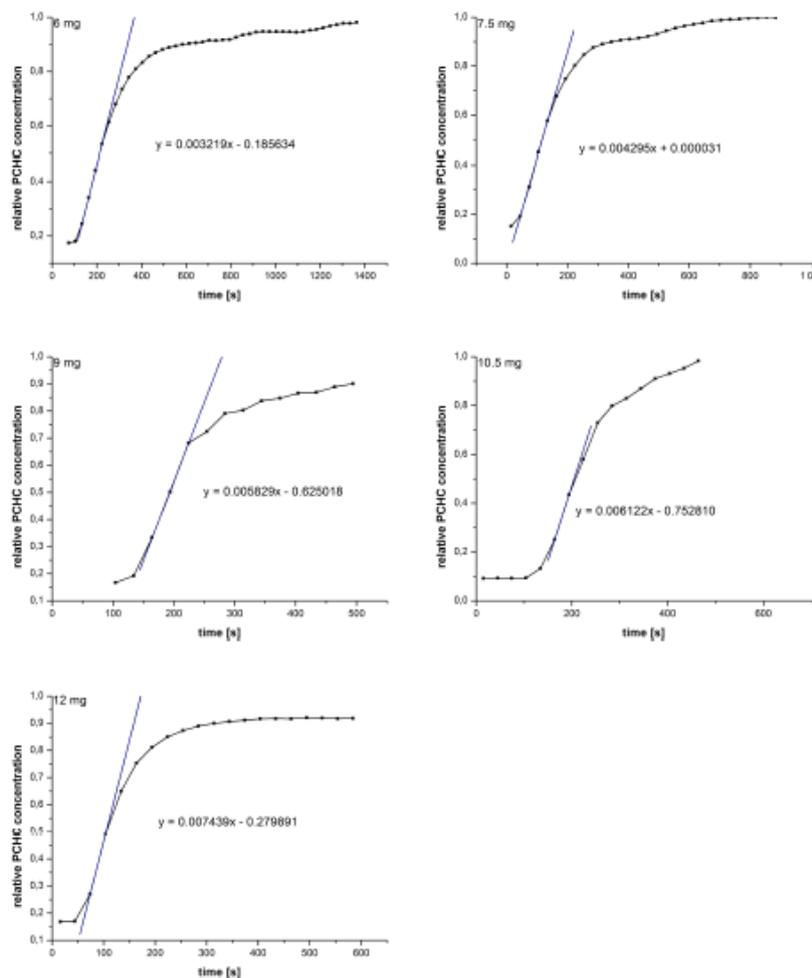
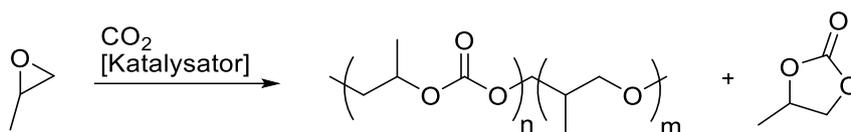


Abbildung 62: *In situ* IR-Copolymerisationen mit unterschiedlichen Katalysatorkonzentrationen

### 7.2.3.3 Vorschrift für die PO/CO<sub>2</sub>-Copolymerisation



Dinuklearer Zinkkatalysator (in den Verdünnungen Katalysator/Epoxid [mol/mol]: 1/1000, 1/4000) wird in Propylenoxid (2,5 mL, 35,7 mmol, 1,0 Äq.) und Toluol (0 – 2,5 mL) gelöst. Es wird der CO<sub>2</sub>-Druck (10, 30 und 40 bar) im Autoklav eingestellt. Der vorgewärmte Reaktor wird nun auf die gewünschte Temperatur (40, 60, 80 °C) geheizt. Nach der Reaktion wird diese durch die Zugabe von Methanol (1,0 mL) und Salzsäure (10,0 mL, 1,0 M) abgebrochen. Anschließend wird das Reaktionsgemisch mit Dichlormethan herausgelöst und getrocknet. Nach Trocknung i.V. bei 80 °C wird ein Roh-NMR zur Bestimmung der Ausbeute genommen. Zuletzt wird das in wenig Dichlormethan gelöste Polymer in Methanol gefällt und in einem Vakuumtrockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Poly(propylencarbonat)

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 292 K):** δ [ppm] = 5.04 (bs, 1H, CH), 4.32 – 4.05 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.30 (d, <sup>3</sup>J = 5.7 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 292 K):** δ [ppm] = 154.4 – 154.9, 72.3 – 72.6, 69.2 – 69.5, 16.3 – 16.5.

Charakteristische Signale der Nebenprodukte:

Propylencarbonat

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 292 K):** δ [ppm] = 4.82 (sext, 1H, CH, <sup>3</sup>J = 6.72 Hz), 4.52 (t, 1H, CH<sub>2</sub>), 3.98 (dd, 1H, CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 7.27 Hz, <sup>2</sup>J = 1.04 Hz), 1.44 (d, 3H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J = 6.24 Hz).

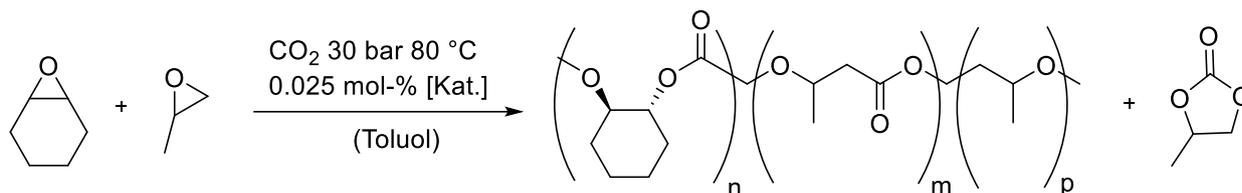
**<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 292 K):** δ [ppm] = 155.1, 73.6, 70.8, 19.7.

Polyetherbindungen

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 292 K):** δ [ppm] = 3.50 (bs, 3H).

**<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 292 K):** δ [ppm] = 73.0 – 76.0, 17.2 – 18.8.

### 7.2.3.4 Vorschrift für die Terpolymerisation von Propylenoxid, Cyclohexenoxid und CO<sub>2</sub>

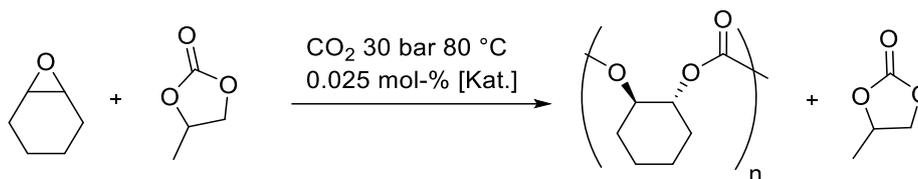


Der Katalysator nach *Rieger et al.* (6,0 mg, 0,0062 mmol, 0,025 mol-% bezogen auf die Summe der Molmengen der Epoxide) wird in Toluol (2,5 mL) gelöst und die gewünschte Menge an Cyclohexenoxid und Propylenoxid zugegeben. Der Reaktor wird auf 80 °C erwärmt und unter den geforderten CO<sub>2</sub>-Druck (30 bar) gesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 1 h wird diese durch die Zugabe von Methanol (1,0 mL) und Salzsäure (10,0 mL, 1,0 M) abgebrochen. Anschließend wird das Reaktionsgemisch in Dichlormethan gelöst und getrocknet. Nach Trocknung i. V. bei 80 °C wird ein Roh-NMR zur Bestimmung der Ausbeute genommen. Zuletzt wird das in wenig Dichlormethan gelöste Polymer in Methanol gefällt und in einem Vakuumtrockenschrank bis zu einem konstanten Gewicht getrocknet.

**Tabelle 13:** Zusammenfassung der eingesetzten Mengen für die Terpolymerisationen

Verhältnis PO/CHO	Propylenoxid in mL, (mmol)	Cyclohexenoxid in mL, (mmol)
0,5/3,5	0,22 (3,08)	2,18 (21,56)
1/3	0,43 (6,16)	1,87 (18,48)
1,5/2,5	1,08 (15,40)	0,93 (9,24)
1/1	0,86 (12,32)	1,25 (12,32)
2,5/1,5	1,08 (15,40)	0,93 (9,24)
2,75/1,25	1,19 (16,94)	0,78 (7,70)
3/1	1,29 (18,48)	0,62 (6,16)
3,5/0,5	1,51 (21,56)	0,31 (3,08)
1/10	4,31 (61,59)	0,62 (6,16)

### 7.2.3.5 Vorschrift für die Copolymerisation von Cyclohexenoxid und CO<sub>2</sub> in Anwesenheit von zyklischem Propylencarbonat



Der Katalysator nach *Rieger et al.* (6,0 mg, 0,0062 mmol, 0,025 mol-%) wird in Cyclohexenoxid (2,5 mL, 24,71 mmol, 1,0 Äq.) gelöst und die gewünschte Menge an Propylencarbonat (0, 0,028, 0,052, 0,120, 0,261, 0,521  $\mu$ L) zugegeben. Der vorgewärmte Reaktor wird auf 100 °C erwärmt und der CO<sub>2</sub>-Druck (30 bar) wird eingestellt. Die Reaktion wird nach 15 min durch Zugabe von Methanol (1,0 mL) und Salzsäure (10,0 mL, 1,0 M) abgebrochen. Anschließend wird das Reaktionsgemisch in Dichlormethan gelöst und getrocknet. Nach Trocknung i.V. bei 80 °C wird ein Roh-NMR zur Bestimmung der Ausbeute genommen. Zuletzt wird das in wenig Dichlormethan gelöste Polymer in Methanol gefällt und in einem Vakuumtrockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

**Tabelle 14:** Zusammenfassung der eingesetzten Mengen für die CHO/CO<sub>2</sub>-Copolymerisation mit cPC

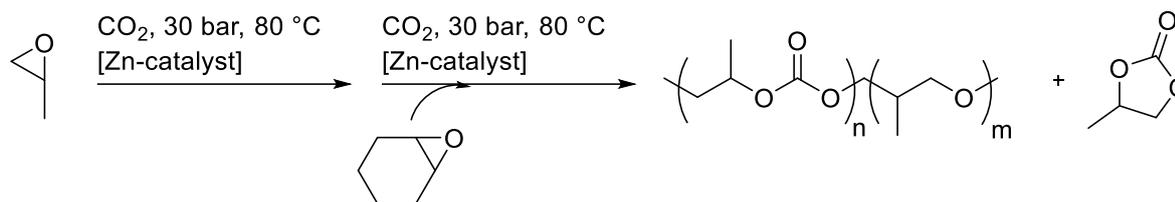
Menge an cPC in $\mu$ l, (mol-%)
0 (0)
0,026 (1,25)
0,052 (2,5)
0,120 (6,25)
0,261 (12,5)
0521 (25)

Zyklisches Propylencarbonat

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 292 K):**  $\delta$  [ppm] = 4.82 (sext, 1H, CH, <sup>3</sup>J = 6.72 Hz) 4.52 (t, 1H, CH<sub>2</sub>), 3.98 (dd, 1H, CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 7.27 Hz, <sup>2</sup>J = 1.04 Hz), 1.44 (d, 3H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J = 6.24 Hz);

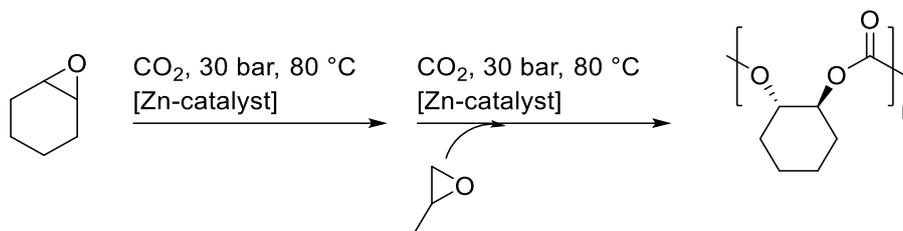
**<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 292 K):**  $\delta$  [ppm] = 155.1, 73.6, 70.8, 19.7.

### 7.2.3.6 Vorschrift für die Copolymerisation von Cyclohexenoxid und CO<sub>2</sub> nach Inkubation mit Propylenoxid und CO<sub>2</sub>



Der Katalysator nach *Rieger et al.* (6,0 mg, 0,0062 mmol, 0,025 mol-%) wird in Toluol (2,5 mL) gelöst und mit Propylenoxid (0,86 mL, 12,32 mmol, 1,0 Äq.) versetzt. Der Autoklav wird in das vorgewärmte Ölbad bei 80 °C gegeben und der CO<sub>2</sub>-Druck (30 bar) eingestellt. Nach 30 min wird der Handautoklav im Trockeneisbad gekühlt und das CO<sub>2</sub> abgelassen. Cyclohexenoxid (1,25 mL, 12,32 mmol, 1,0 Äq.) wird im Ar-Gegenstrom zugegeben und der Autoklav erneut in das 80 °C heiße Ölbad gestellt. Nun wird der CO<sub>2</sub>-Druck (30 bar) erneut eingestellt. Nach einer weiteren Reaktionszeit von 2 h wird die Reaktion durch Zugabe von Methanol (1,0 mL) und Salzsäure (10,0 mL, 1,0 M) abgebrochen. Anschließend wird das Reaktionsgemisch in Dichlormethan gelöst und getrocknet. Nach Trocknung i.V. bei 80 °C wird ein Roh-NMR zur Bestimmung der Ausbeute genommen.

### 7.2.3.7 Vorschrift für die Copolymerisation von Propylenoxid und CO<sub>2</sub> nach Inkubation mit Cyclohexenoxid und CO<sub>2</sub>

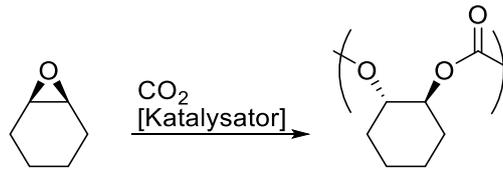


Der Katalysator nach *Rieger et al.* (6,0 mg, 0,0062 mmol, 0,025 mol-%) wird in Toluol (2,5 mL) gelöst und mit Cyclohexenoxid versetzt. Der Autoklav wird in das vorgewärmte Ölbad bei 80 °C gegeben und der CO<sub>2</sub>-Druck (30 bar) eingestellt. Nach 30 min wird der Handautoklav im Trockeneisbad gekühlt und das CO<sub>2</sub> abgelassen. Propylenoxid wird im Ar-Gegenstrom zugegeben und der Autoklav wird erneut in das 80 °C heiße Ölbad gestellt. Nun wird der CO<sub>2</sub>-Druck (30 bar) eingestellt. Nach einer weiteren Reaktionszeit von 2 h wird die Reaktion durch Zugabe von Methanol (1,0 mL) und Salzsäure (10,0 mL, 1,0 M) abgebrochen. Anschließend wird das Reaktionsgemisch in Dichlormethan gelöst und getrocknet. Nach Trocknung i.V. bei 80 °C wird ein Roh-NMR zur Bestimmung der Ausbeute genommen. Zuletzt wird das in wenig Dichlormethan gelöste Polymer in Methanol gefällt und in einem Vakuumtrockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

**Tabelle 15:** Verhältnisse der eingesetzten Epoxidmengen für die konsekutiv durchgeführten Copolymerisationen (CHO/CO<sub>2</sub> → PO/CO<sub>2</sub>).

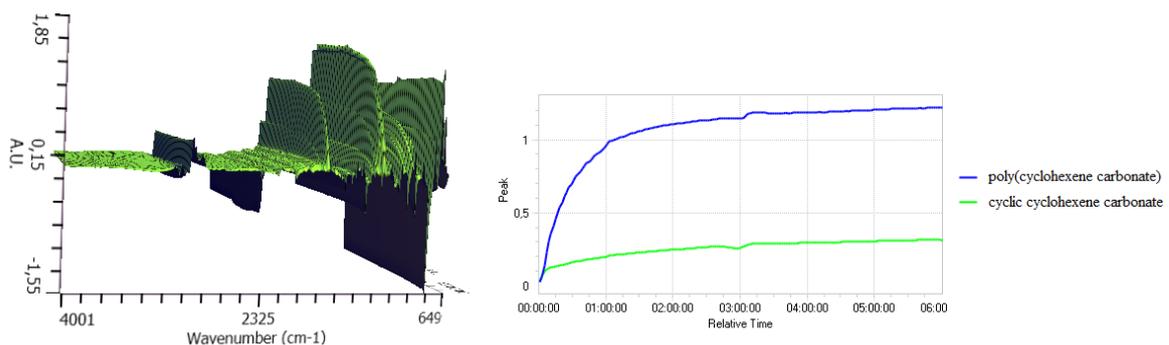
Verhältnis PO/CHO	CHO in mL, (mmol)	PO in mL, (mmol)
1/3	0,62 (6,16)	1,29 (18,48)
1/1	1,25 (12,32)	0,86 (12,32)
3/1	1,87 (18,48)	0,43 (6,16)

### 7.2.3.8 Vorschrift für die Copolymerisation von CO<sub>2</sub> und Cyclohexenoxid mit online ATR-IR-Spektroskopie



Dinuklearer Zinkkatalysator (in den Katalysator/Epoxid-Verhältnissen: 1/2000 bis 1/10000) wird in Cyclohexenoxid (2,5 mL, 24,8 mmol, 1,0 Äq. oder 5,0 mL, 49,6 mmol, 1,0 Äq.) und Toluol (2,5 -15 mL) gelöst. Der Reaktor wird eine Stunde vor der Reaktion mit der gewünschten Temperatur (80, 90, 100, 110 °C) inkubiert. Der Autoklav wird nach Zugabe des Reaktionsgemisches unter den gewünschten CO<sub>2</sub> Druck (10, 30 und 40 bar) gesetzt. Die Rührerdrehzahl beträgt 500 rpm. Die Reaktion wird durch die Zugabe von Methanol (1,0 mL) und Salzsäure (10,0 mL, 1,0 M) abgebrochen. Anschließend wird mit Methylenchlorid extrahiert und die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet. Nach Filtration und der Entfernung des Lösungsmittels wird das Polycarbonat in einem Vakuumtrockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Beispiel für ein *in situ* IR Spektrum:



**Schema 22:** IR-Spektren von der Copolymerisation von Cyclohexenoxid und CO<sub>2</sub> (links), die Signalprofile von Poly(cyclohexencarbonat) und Cyclohexencarbonat (rechts).

## 7.2.4 Bestimmung der Aktivierungsenergien nach Arrhenius

Dinuklearer Zinkkatalysator **1** (6,0 mg, 0,0062 mmol, 0,025 mol-%) wird in Cyclohexenoxid (2,5 mL, 24,8 mmol, 1,0 Äq.) und Toluol (2,5 mL) gelöst. Der Reaktor wurde eine Stunde vor der Reaktion mit der gewünschten Temperatur (90, 100, 110 °C) inkubiert. Der Autoklav wird nach Zugabe des Reaktionsgemisches unter den gewünschten CO<sub>2</sub> Druck (10 bzw 30 bar) gesetzt. Die Rührerdrehzahl beträgt 500 rpm. Die Reaktion wird durch die Zugabe von Methanol (1,0 mL) und Salzsäure (10,0 mL, 1,0 M) abgebrochen. Anschließend wird mit Methylenchlorid extrahiert und die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet. Nach Filtration und dem Entfernen des Lösungsmittels wird das Polycarbonat in einem Vakuumtrockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Bestimmung der Aktivierungsenergie nach Arrhenius bei 10 bar CO<sub>2</sub>-Druck

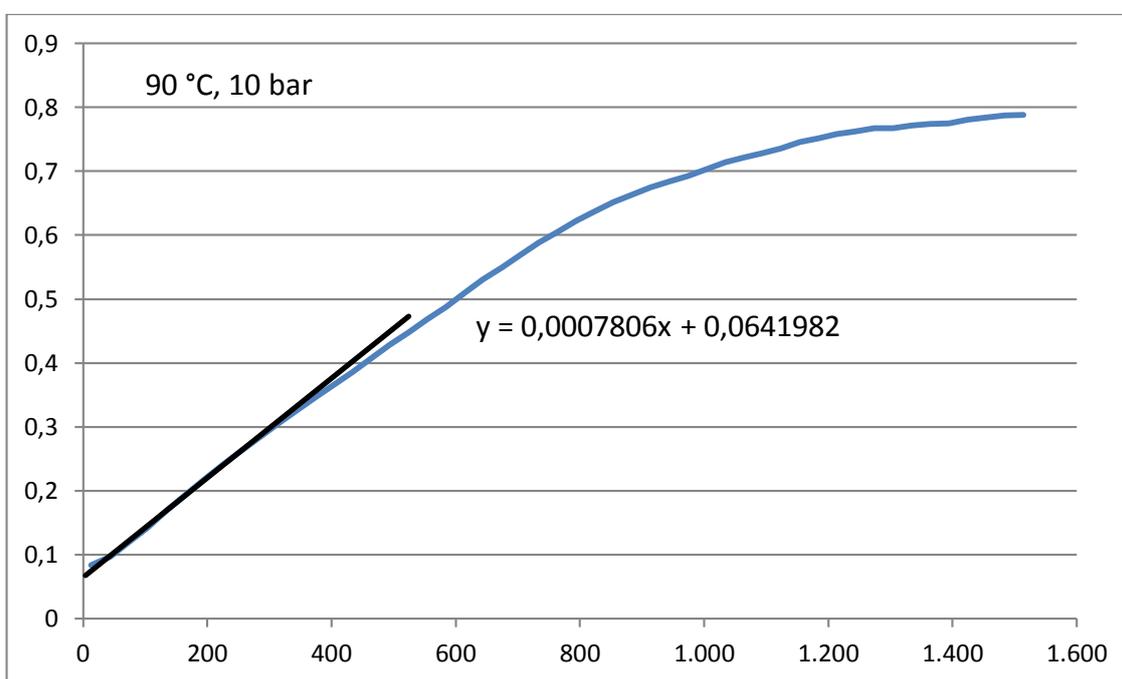


Abbildung 63: IR-Spektrum für die Bestimmung der Aktivierungsenergie: 90 °C und 10 bar

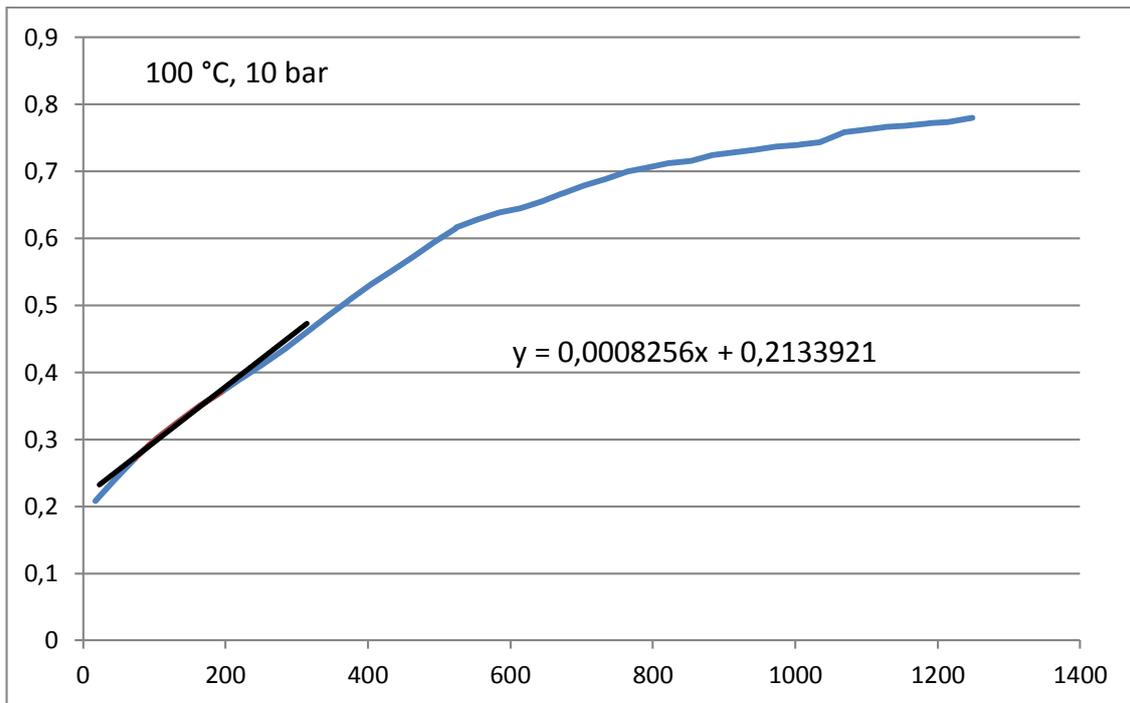


Abbildung 64: IR-Spektrum für die Bestimmung der Aktivierungsenergie: 100 °C und 10 bar

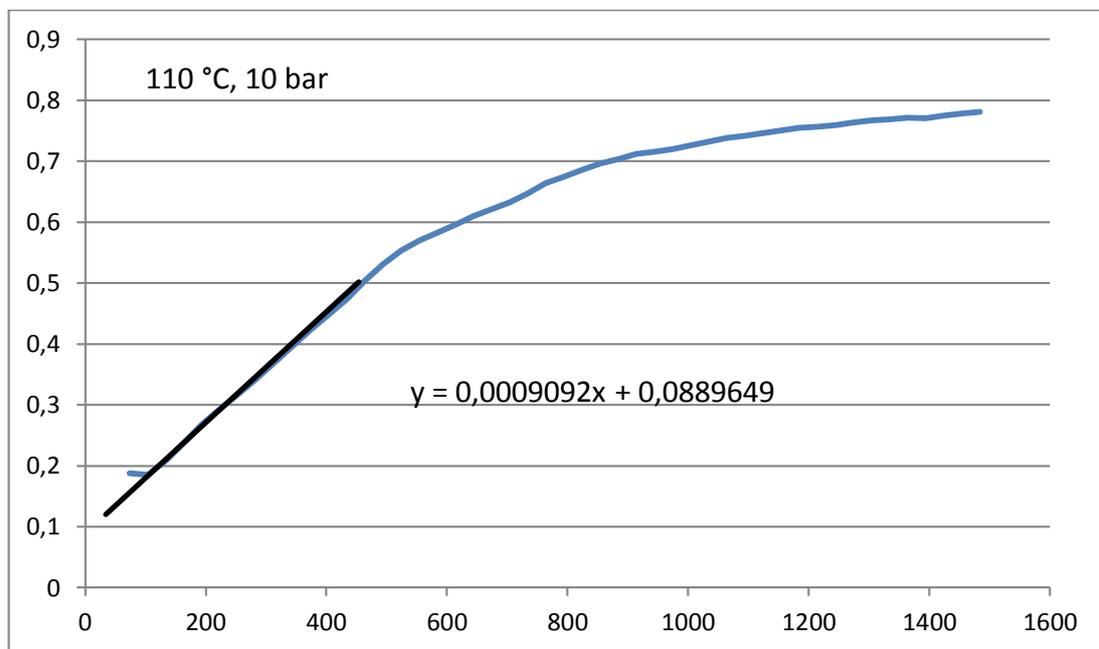


Abbildung 65: IR-Spektrum für die Bestimmung der Aktivierungsenergie: 110 °C und 10 bar

Auftragung von  $\ln k$  gegen  $1/T$ :

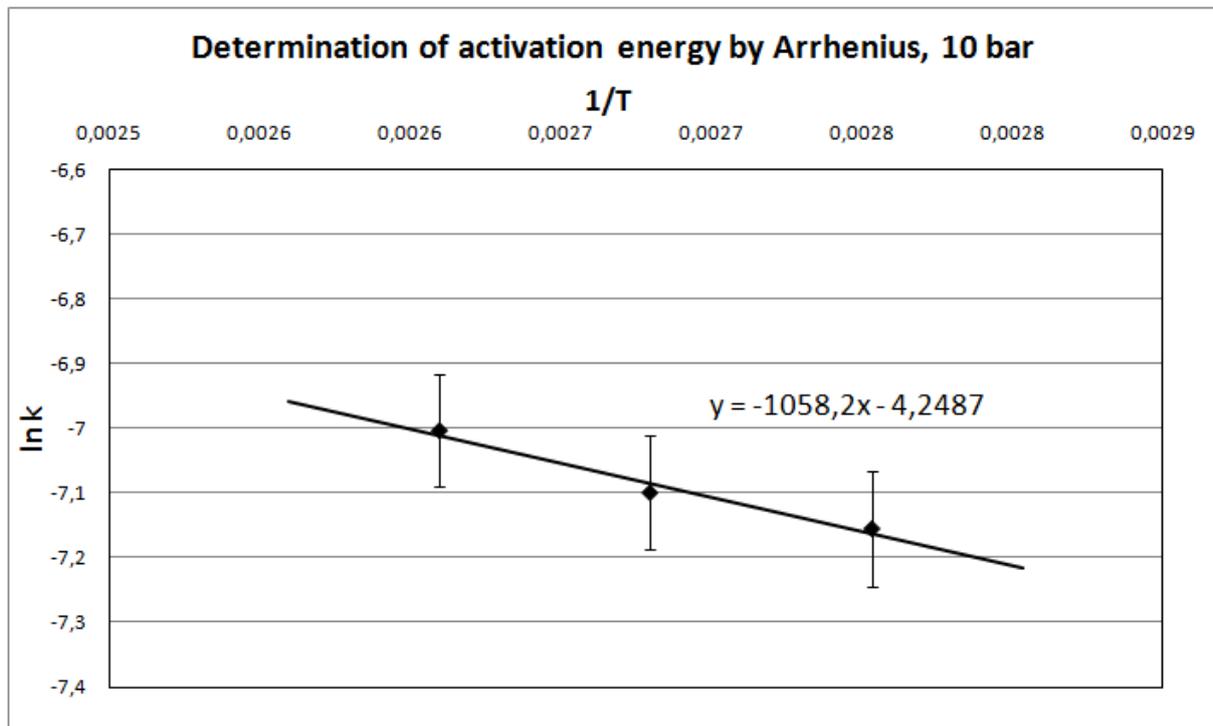


Abbildung 66: Auftragung von  $\ln k$  gegen  $1/T$  für 10 bar  $\text{CO}_2$

Aktivierungsenergie für die  $\text{CO}_2$ -Insertion: **8,80 kJ**

Bestimmung der Aktivierungsenergie nach Arrhenius bei 30 bar CO<sub>2</sub>-Druck

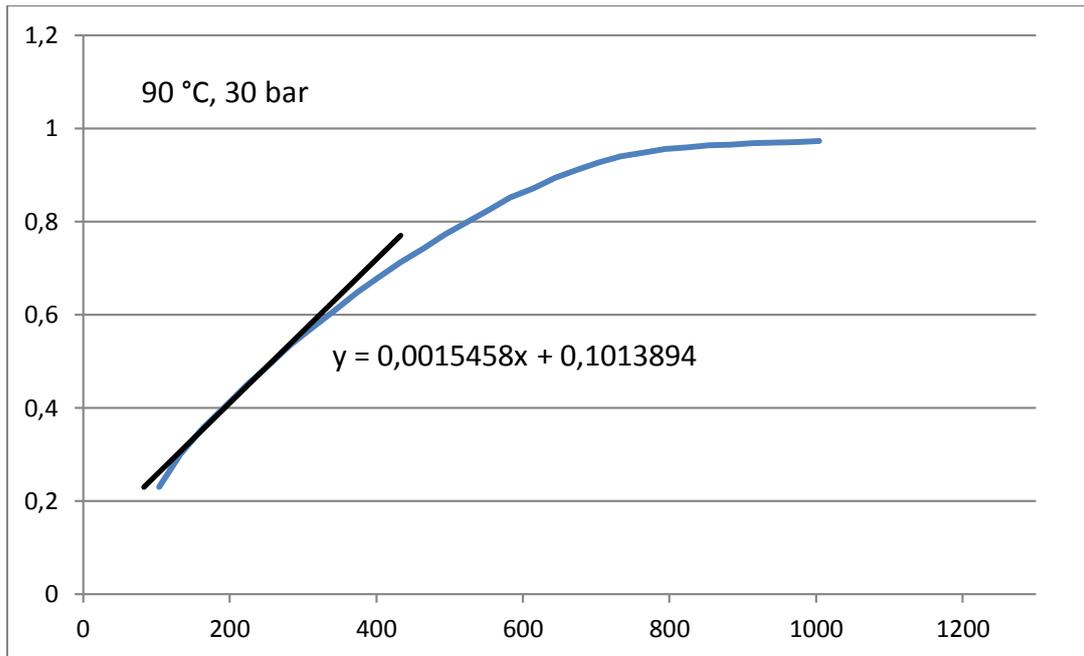


Abbildung 67: IR-Spektrum für die Bestimmung der Aktivierungsenergie: 90 °C und 30 bar

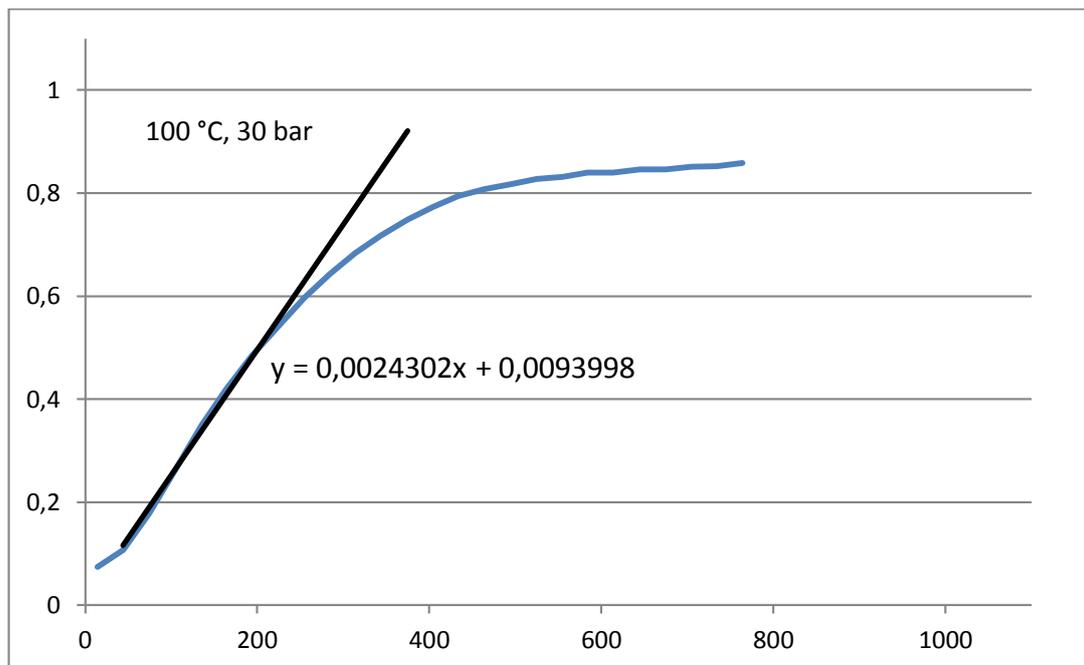


Abbildung 68: IR-Spektrum für die Bestimmung der Aktivierungsenergie: 100 °C und 10 bar

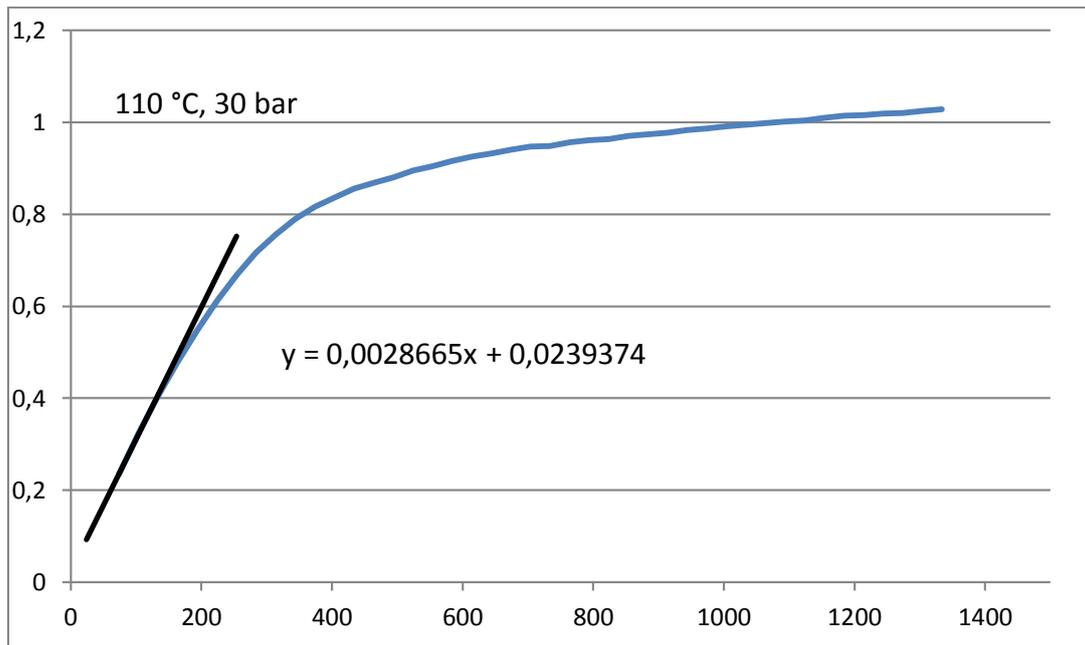


Abbildung 69: IR-Spektrum für die Bestimmung der Aktivierungsenergie: 90 °C und 110 bar

Auftragung von  $\ln k$  gegen  $1/T$ :

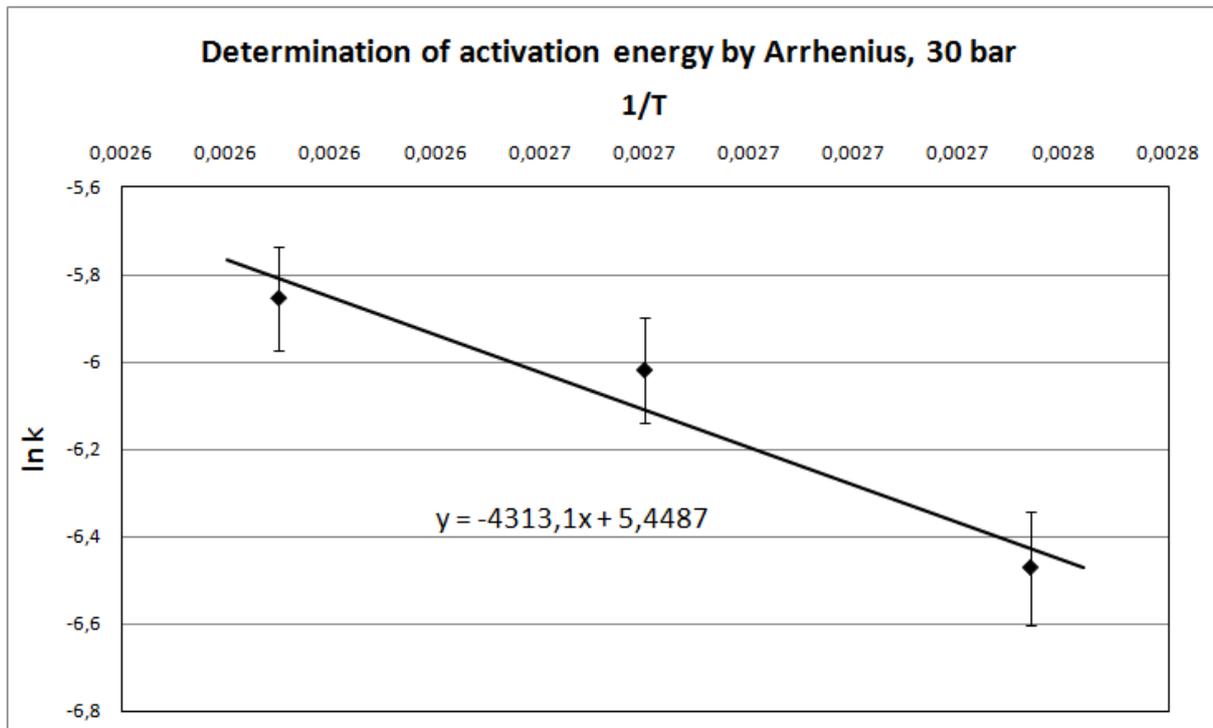


Abbildung 70: Auftragung von  $\ln k$  gegen  $1/T$  für 30 bar  $\text{CO}_2$

Aktivierungsenergie für die Ringöffnung des Epoxids: **35,86 kJ/mol**

## 8 Literaturverzeichnis

- [1] Süddeutsche Zeitung, *EU-Kommission enttäuscht mit Klimaschutz-Plänen*, <http://www.sueddeutsche.de/wirtschaft/plaene-der-eu-kommission-zur-energie-wende-ein-bisschen-klimaschutz-1.1868922> (Stand: 18. Dezember 2014).
- [2] Regierungserklärung von Bundeskanzlerin Merkel zum Europäischen Rat am 19. und 20. März 2015, [http://www.bundesregierung.de/Webs/Breg/DE/Aktuelles/Regierungserklaerungen/\\_node.html](http://www.bundesregierung.de/Webs/Breg/DE/Aktuelles/Regierungserklaerungen/_node.html) (Stand: 20. März 2015).
- [3] Die Zeit, *Obama will CO<sub>2</sub>-Ausstoß von Kraftwerken deutlich senken*, <http://www.zeit.de/politik/2014-2006/barack-obama-kraftwerke-austoss-co2012-usa>, (Stand: 20. Januar 2015).
- [4] United States Environmental Protection Agency, <http://www.epa.gov/climatechange/science/>, (Stand: 10. Dezember 2014).
- [5] M. Aresta, in *Carbon Dioxide as Chemical Feedstock*, Wiley-VHC Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2010**.
- [6] G. A. Luinstra, *Polym. Rev.* **2008**, *48*, 192-219.
- [7] M. W. Lehenmeier, S. Kissling, P. T. Altenbuchner, C. Bruckmeier, P. Deglmann, A.-K. Brym, B. Rieger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9821-9826.
- [8] Novomer Inc., [http://www.novomer.com/?action=CO<sub>2</sub>](http://www.novomer.com/?action=CO2) (Stand: 17. September 2014)
- [9] Earth System Research Laboratory, <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/> (Stand: 01. Juli 2015).
- [10] A. Knohl, E. Veldkamp, *Nature* **2011**, *475*, 177-178.
- [11] S. J. Davis, K. Caldeira, H. D. Matthews, *Science* **2010**, *329*, 1330-1333.
- [12] M. Lockwood, *Proc. R. Soc. A.* **2008**, *464*, 1387-1404.
- [13] <http://www.klimawandel-verstehen.de/assets/images/Treibhauseffekt-kv.gif>, (Stand: 21. Januar 2015).
- [14] D. R. Feldman, W. D. Collins, P. J. Gero, M. S. Torn, E. J. Mlawer, T. R. Shippert, *Nature* **2015**, doi:10.1038/nature14240.
- [15] A. A. Lacis, G. A. Schmidt, D. Rind, R. A. Ruedy, *Science* **2010**, *330*, 356-359.
- [16] D. P. Schrag, *Science* **2007**, *315*, 812-813.

- [17] *Killer-Seen: Lautloser Tod aus der Tiefe*,  
<http://www.spiegel.de/wissenschaft/natur/killer-seen-lautloser-tod-aus-der-tiefe-a-540201.html> (Stand: 16. Dezember 2014).
- [18] L. C. Sabine, *Science* **2004**, *305*, 367-371.
- [19] R. A. Feely, **2004**, *305*, 362-366.
- [20] U. Riebesell, I. Zondervan, B. Rost, P. D. Tortell, R. E. Zeebe, F. M. M. Morel, *Nature* **2000**, *407*, 364-367.
- [21] M. Aresta, A. Dibenedetto, *Dalton Trans.* **2007**, *28*, 2975-2992.
- [22] S. Klaus, M. W. Lehenmeier, C. E. Anderson, B. Rieger, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 1460-1479.
- [23] M. Aresta, A. Dibenedetto, A. Angelini, *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization* **2013**, *3-4*, 65-73.
- [24] M. Cokoja, C. Bruckmeier, B. Rieger, W. A. Herrmann, F. E. Kuehn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8510-8537.
- [25] M. Aresta, A. Dibenedetto, A. Angelini, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 1709-1742.
- [26] W. Kuckshinrichs, P. Markewitz, J. Linssen, P. Zapp, M. Peters, B. Köhler, T. E. Müller, W. Leitner, *Weltweite Innovationen bei der Entwicklung von CCS-Technologien und Möglichkeiten der Nutzung und des Recyclings von CO<sub>2</sub>*, Vol. 60, Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich, **2010**.
- [27] F. Asinger, *Methanol - Chemie- und Energierohstoff - Die Mobilisation von Kohle*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Aachen, **1986**.
- [28] M. Aresta, M. J. Galatola, *Cleaner Prod.* **1999**, *7*, 181-185.
- [29] K. Xu, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4303-4417.
- [30] J. D. Meeker, S. Ehrlich, L. T. Thomas, D. L. Wright, A. M. Calafat, A. T. Trisini, X. Ye, R. Hauser, *Reprod. Toxicology* **2010**, *30*, 532-539.
- [31] G. W. Coates, D. R. Moore, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6618-6639.
- [32] D. J. Darensbourg, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2388-2410.
- [33] Bayer MaterialScience, *Vom Klimasünder zum nützlichen Rohstoff*,  
<http://www.materialscience.bayer.com/de/media/special/features/co2-projects.aspx>  
(Stand: 17. September 2014).
- [34] A. Kreimeyer, P. Eckes, C. Fischer, H. Lauke, P. Schuhmacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 2-20.
- [35] R. F., Y. Traa, M. Oldiges, H. K. Weber, *Nachr. Chem.* **2010**, *58*, 350-361.
- [36] Z. Yu, L. Xu, Y. Wei, Y. Wang, Y. He, Q. Xia, X. Zhangad, Z. Liu, *Chem. Commun.* **2009**, 3934-3936.

- [37] H. Liu, S. Wang, *Catal. Lett.* **2007**, *117*, 62-67.
- [38] M. Stöcker, *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, *29*, 3-48.
- [39] S. A. Hauser, M. Cokoja, F. E. Kühn, *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3*, 552-561.
- [40] V. Russo, R. Tesser, E. Santacesaria, M. Di Serio, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52*, 1168-1178.
- [41] M. Quenard, V. Bonmarin, H. Gelbard, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 2237-2238.
- [42] K. Ambroziak, R. Pelech, E. Milchert, T. Dziembowska, Z. Rozwadowski, *J. Mol. Catal. A :Chem.* **2004**, *211*, 9-16.
- [43] S. V. Kotov, T. Kolev, M. G. Georgieva, *J. Mol. Catal. A :Chem.* **2003**, *195*, 83-94.
- [44] S. Tangestaninejad, V. Mirkhani, M. Moghadam, G. Grivani, *Cat. Commun.* **2007**, *8*, 837-844.
- [45] A. Rezaeifard, R. Haddad, M. Jafarpour, M. Hakimi, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10036-10039.
- [46] C. D. Giovanni, L. Vaquer, X. Sala, J. Benet-Buchholz, A. Llobet, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 4335-4345.
- [47] D. Limnios, C. G. Kokotos, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 4270-4276.
- [48] P. Altenbuchner, S. Kissling, B. Rieger, in *Transformation and Utilization of Carbon Dioxide* (Eds.: B. M. Bhanage, M. Arai), Springer Berlin Heidelberg, **2014**, pp. 163-200.
- [49] J. K. Varghese, S. J. Na, J. H. Park, D. Woo, I. Yang, B. Y. Lee, *Polym. Degrad. Stab.* **2010**, *95*, 1039-1044.
- [50] L. C. Du, Y. Z. Meng, S. J. Wang, S. C. Tjong, *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *92*, 1840-1846.
- [51] Y. Qin, X. Wang, *Biotechnol. J.* **2010**, *5*, 1164-1180.
- [52] C. Barreto, E. Hansen, S. Fredriksen, *Polym. Degrad. Stab.* **2012**, *97*, 893-904.
- [53] W. Kuran, P. Gorecki, *Makromol. Chem.* **1983**, *184*, 907-912.
- [54] P. Gorecki, W. Kuran, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* **1985**, *23*, 299-304.
- [55] M. H. Chisholm, D. Navarro-Llobet, Z. Zhou, *Macromolecules* **2002**, *35*, 6494-6504.
- [56] D. J. Darensbourg, S.-H. Wei, S. J. Wilson, *Macromolecules (Washington, DC, U. S.)* **2013**, *46*, 3228-3233.
- [57] G.-P. Wu, W.-M. Ren, Y. Luo, B. Li, W.-Z. Zhang, X.-B. Lu, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 5682-5688.
- [58] G.-P. Wu, W.-M. Ren, L. Yi, B. Li, W.-Z. Zhang, X. B. Lu, *Macromolecules* **2013**, *46*, 2128-2133.

- [59] G.-P. Wu, S.-H. Wei, W.-M. Ren, X.-B. Lu, T.-Q. Xu, D. J. Darensbourg, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 15191-15199.
- [60] G.-P. Wu, S.-H. Wei, X.-B. Lu, W.-M. Ren, D. J. Darensbourg, *Macromolecules (Washington, DC, U. S.)* **2010**, *43*, 9202-9204.
- [61] D. J. Darensbourg, S. J. Wilson, A. D. Yeung, *Macromolecules* **2013**, *46*, 8102-8110.
- [62] J. G. Kim, C. D. Cowman, A. M. LaPointe, U. Wiesner, G. W. Coates, *Macromolecules* **2011**, *44*, 1110-1113.
- [63] A. E. Cherian, F. C. Sun, S. S. Sheiko, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11350-11351.
- [64] P. Boehm, A. Fischer, o. Frey, *Polymer Preprints* **2010**, *51*, 166.
- [65] J. Hilf, A. Phillips, H. Frey, *Polym. Chem.* **2014**, *5*, 814.
- [66] J. Hilf, H. Frey, *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, DOI: 10.1002/marc.201300425.
- [67] J. Hilf, H. Frey, *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, *34*, 150-155.
- [68] S. Liu, H. Xiao, K. Huang, L. Lu, Q. Huang, *Polym. Bull. (Heidelberg, Ger.)* **2006**, *56*, 53-62.
- [69] Y. Liu, K. Huang, D. Peng, H. Wu, *Polymer* **2006**, *47*, 8453-8461.
- [70] Y. Hwang, J. Jung, M. Ree, H. Kim, *Macromolecules* **2003**, *36*, 8210-8212.
- [71] L. Lu, K. Huang, *Polym. Internat.* **2005**, *54*, 870-874.
- [72] S. Liu, J. Wang, K. Huang, Y. Liu, W. Wu, *Polym. Bull. (Heidelberg, Ger.)* **2011**, *66*, 327-340.
- [73] G.-P. Wu, D. J. Darensbourg, X.-B. Lu, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17739-17745.
- [74] J.-F. Zhang, W.-M. Ren, X.-K. Sun, Y. Meng, B.-Y. Du, X.-H. Zhang, *Macromolecules (Washington, DC, U. S.)* **2011**, *44*, 9882-9886.
- [75] D. J. Darensbourg, S. J. Wilson, *Green Chem.* **2012**, *14*, 2665-2671.
- [76] S. Klaus, M. W. Lehenmeier, E. Herdtweck, P. Deglmann, A. K. Ott, B. Rieger, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13151-13161.
- [77] D. R. Moore, M. Cheng, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11911-11924.
- [78] M. R. Kember, P. D. Knight, P. T. Reung, C. K. Williams, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 949-951.
- [79] F. Jutz, A. Buchard, M. R. Kember, S. B. Fredriksen, C. K. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 17395-17405.
- [80] D. J. Darensbourg, J. C. Yarbrough, C. Ortiz, C. C. Fang, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7586-7591.

- [81] M. W. Lehenmeier, C. Bruckmeier, S. Klaus, J. E. Dengler, P. Deglmann, A.-K. Ott, B. Rieger, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 8858-8869.
- [82] S. Klaus, S. I. Vagin, M. W. Lehenmeier, P. Deglmann, A.-K. Brym, B. Rieger, *Macromolecules* **2011**, *44*, 9508-9516.
- [83] S. Inoue, H. Koinuma, T. Tsuruta, *J. Polym. Sci., Part B* **1969**, *7*, 287-292.
- [84] S. Inoue, H. Koinuma, T. Tsuruta, *Makromol. Chem.* **1969**, *130*, 210-220.
- [85] M. Kobayashi, Y. L. Tang, T. Tsuruta, S. Inoue, *Makromol. Chem.* **1973**, *169*, 69-81.
- [86] M. Kobayashi, S. Inoue, T. Tsuruta, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1973**, *11*, 2383-2385.
- [87] S. Inoue, M. Kobayashi, H. Koinuma, T. Tsuruta, *Makromol. Chem.* **1972**, *155*, 61-73.
- [88] W. Kuran, J. Skupinska, S. Pasynekiewicz, *Makromol. Chem.* **1976**, *177*, 1283-1292.
- [89] W. Kuran, J. Skupinska, S. Pasynekiewicz, *Makromol. Chem.* **1977**, *178*, 2149-2158.
- [90] K. Soga, E. Imai, I. Hattori, *Polym. J.* **1981**, *13*, 407-410.
- [91] W. Kuran, A. Rokicki, *Makromol. Chem.* **1979**, *180*, 2153-2161.
- [92] W. Kuran, T. Listos, *Macromol. Chem. Phys.* **1994**, *195*, 977-984.
- [93] Y. Q. Zheng, J. L. Lin, H. L. Zhang, *Z. Kristallogr. - New Cryst. Struct.* **2000**, *215*, 535-536.
- [94] T. Aida, M. Ishikawa, S. Inoue, *Macromolecules* **1986**, *19*, 8-13.
- [95] T. Aida, S. Inoue, *Macromol. Chem. Rapid. Commun.* **1980**, *1*, 677-680.
- [96] T. Aida, S. Inoue, *Macromolecules* **1981**, *14*, 1162-1166.
- [97] T. Aida, R. Mizuta, Y. Yoshida, S. Inoue, *Macromol. Chem.* **1981**, *182*, 1073-1079.
- [98] T. Aida, S. Inoue, *Macromolecules* **1982**, *15*, 682-684.
- [99] N. Takeda, S. Inoue, *Die Makromolekulare Chemie* **1978**, *179*, 1377-1381.
- [100] K. B. Hansen, J. L. Leighton, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10924-10925.
- [101] R. H. Konsler, J. Karl, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10780-10781.
- [102] M. H. Wu, K. B. Hansen, E. N. Jacobsen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2012-2014.
- [103] L. P. C. Nielsen, C. P. Stevenson, D. G. Blackmond, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1360-1362.
- [104] Z. Qin, C. M. Thomas, S. Lee, G. W. Coates, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5484-5487.
- [105] C. T. Cohen, T. Chu, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10869-10878.
- [106] X.-B. Lu, Y. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3574-3577.

- [107] X.-B. Lu, L. Shi, Y.-M. Wang, R. Zhang, Y.-J. Zhang, X.-J. Peng, Z.-C. Zhang, B. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1664-1674.
- [108] H. Sugimoto, S. Inoue, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 5561-5573.
- [109] K. Nakano, T. Kamada, K. Nozaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7274-7277.
- [110] J. E. Seong, S. J. Na, A. Cyriac, B.-W. Kim, B. Y. Lee, *Macromolecules* **2010**, *43*, 903-908.
- [111] W.-M. Ren, Z.-W. Liu, Y.-Q. Wen, R. Zhang, X.-B. Lu, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11509-11518.
- [112] E. K. Noh, S. J. Na, S. S. S.-W. Kim, B. Y. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8082-8083.
- [113] S. S. J. K. Min, J. E. Seong, S. J. Na, B. Y. Lee, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 7306-7309.
- [114] J. Yoo, S. J. Na, H. C. Park, A. Cyriac, B. Y. Lee, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 2622-2630.
- [115] J. Na Sung, S. Sujith, A. Cyriac, E. Kim Bo, J. Yoo, K. Kang Youn, J. Han Su, C. Lee, Y. Lee Bun, *Inorg Chem* **2009**, *48*, 10455-10465.
- [116] Y. Liu, W.-M. Ren, X. B. Lu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 11594-11598.
- [117] Y. Liu, M. Wang, W.-M. Ren, K.-K. He, Y.-C. Xu, J. Liu, X. B. Lu, *Macromolecules* **2014**, *47*, 1269-1276.
- [118] R. L. Geerts, J. C. Huffman, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 1803-1805.
- [119] D. J. Darensbourg, M. W. Holtcamp, *Macromolecules* **1995**, *28*, 7577-7579.
- [120] D. J. Darensbourg, B. L. Mueller, C. J. Bischoff, S. S. Chojnacki, J. H. Reibenspies, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2418-2424.
- [121] D. J. Darensbourg, S. A. Niezgoda, M. W. Holtcamp, J. D. Draper, J. H. Reibenspies, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4690-4698.
- [122] D. J. Darensbourg, J. R. Wildeson, J. C. Yarbrough, J. H. Reibenspies, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12487-12496.
- [123] D. J. Darensbourg, M. W. Holtcamp, G. E. Struck, M. S. Zimmer, S. A. Niezgoda, P. Rainey, J. B. Robertson, J. D. Draper, J. H. Reibenspies, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 107-116.
- [124] M. Cheng, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11018-11019.
- [125] M. Cheng, N. A. Darling, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *Chem. Commun.* **2000**, 2007-2008.
- [126] D. R. Moore, M. Cheng, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 2599-2602.

- [127] S. D. Allen, D. R. Moore, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 683, 137-148.
- [128] C. M. Byrne, S. D. Allen, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 11404-11405.
- [129] S. D. Allen, D. R. Moore, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 14284-14285.
- [130] R. Eberhardt, M. Allmendinger, G. A. Luinstra, B. Rieger, *Organometallics* **2003**, 22, 211-214.
- [131] B. Y. Lee, H. Y. Kwon, S. Y. Lee, S. J. Na, S.-i. Han, H. Yun, H. Lee, Y.-W. Park, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 3031-3037.
- [132] T. Bok, H. Yun, B. Y. Lee, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 4228-4237.
- [133] M. R. Kember, P. D. Knight, P. T. R. Reung, C. K. Williams, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 931-933.
- [134] N. Wiberg, E. Wiberg, A. F. Holleman, in *Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Vol. 102*, Walter de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [135] M. W. Lehenmeier, Dissertation: "*Synthese zweikerniger Zinkkatalysatoren zur Copolymerisation von Kohlenstoffdioxid und Epoxiden*", TU München **2012**.
- [136] P. Deglmann, I. Müller, F. Becker, A. Schäfer, K.-D. Hungenberg, D. Weiß, *Macromol. React. Eng.* **2009**, 3, 469-515.
- [137] S. Kissling, M. W. Lehenmeier, P. T. Altenbuchner, A. Kronast, M. Reiter, P. Deglmann, U. Seemann, B. Rieger, *Chem. Commun.* **2015**, 1, 4579-4582.
- [138] P. P. Pescarmona, M. Taherimehr, *Cat. Sci. & Techn.* **2012**, 2, 2169-2187.
- [139] M. R. Kember, A. J. P. White, C. K. Williams, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 9535-9542.
- [140] M. Biyikal, K. Löhnwitz, N. Meyer, M. Dochnahl, P. W. Roesky, S. Blechert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 1070-1081.
- [141] F. Drouin, P. O. Oguadinma, T. J. J. Whitehorne, R. E. Prud'homme, F. Schaper, *Organometallics* **2010**, 29, 2139-2147.
- [142] M. Cheng, D. R. Moore, J. J. Reczek, B. M. Chamberlain, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 8738-8749.
- [143] A. P. Dove, V. C. Gibson, E. L. Marshall, A. J. P. White, D. J. Williams, *Dalton Trans.* **2004**, 4, 570-578.
- [144] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Ohm, M. Haser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 242, 652-660.

- [145] S. Kissling, P. T. Altenbuchner, M. W. Lehenmeier, E. Herdtweck, P. Deglmann, U. Seemann, B. Rieger, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 8148-8157.
- [146] M. R. Kember, C. K. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15676-15679.
- [147] C. Koning, J. Wildeson, R. Parton, B. Plum, P. Steeman, D. J. Darensbourg, *Polymer* **2001**, *42*, 3995-4004.
- [148] K. Tamura, H. Mizukami, K. Maede, H. Watanabe, K. Uneyama, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 32-35.
- [149] L. Zhang, C. Peng, D. Zhao, Y. Wang, H.-J. Fu, Q. Shen, J.-X. Li, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 5928-5930.
- [150] L. Li, W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10707-10713.
- [151] S. Clunas, J. M. D. Strory, J. E. Rickard, D. Horsley, C. R. Harrington, C. M. Wischik, Patent WO2010/067078 A2, **2004**.
- [152] B. M. Trost, T. J. Fullerton, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 292-294.
- [153] M. R. Kember, A. Buchard, C. K. Williams, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 141-163.
- [154] M. Lehenmeier, Technische Universität München (Munich), **2012**.
- [155] P. J. Chenier, J. A. Halfen, T. L. Raguse, A. E. Rich, K. E. Splan, K. Yoshioka, T. R. Hoye, *Synthetic Commun.* **2001**, *31*, 487-503.
- [156] L. H. Doerrer, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2554-2563.
- [157] D. D. Perrin, W. L. F. Amarengo, D. R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals, Vol. 2nd ed.*, Pergamon Press, Oxford, **1980**.
- [158] S. Mang, A. I. Cooper, M. E. Colclough, N. Chauhan, A. B. Holmes, *Macromolecules* **2000**, *33*, 303-308.
- [159] J. P. Perdew, *Physical Review B* **1986**, *33*, 8822-8824.
- [160] P. Deglmann, I. Mueller, F. Becker, A. Schaefer, K.-D. Hungenberg, H. Weiss, *Macromol. React. Eng.* **2009**, *3*, 496-515.
- [161] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Ohm, M. Haser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *242*, 652-660.
- [162] A. Klamt, G. Schuurmann, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1993**, 799-805.
- [163] A. Schafer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829-5835.
- [164] A. D. Becke, *Physical Review A* **1988**, *38*, 3098-3100.
- [165] A. Schafer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571-2577.
- [166] A. Klamt, F. Eckert, *Fluid Phase Equilib.* **2000**, *172*, 43-72.
- [167] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215-241.