

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Department Chemie

WACKER-Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie

**Synthese von mono- und dinuklearen Lewis-aciden
Zinkkatalysatoren für die Copolymerisation von CO₂ und Epoxiden**

Marina Reiter

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

Doktors der Naturwissenschaften

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: apl. Prof. Dr. Wolfgang Eisenreich

Prüfer der Dissertation:

1. Prof. Dr. Dr. h. c. Bernhard Rieger
2. Prof. Dr. Tom Nilges
3. Prof. Dr. Gerhard Erker (schriftliche Beurteilung)
3. Prof. Dr. Fritz E. Kühn (mündliche Prüfung)

Die Dissertation wurde am 14.02.2017 bei der Technischen Universität München eingereicht und
durch die Fakultät für Chemie am 19.04.2017 angenommen.

„Man muss nichts im Leben fürchten, man muss nur alles verstehen.“

- Marie Curie

I Danksagung

Zuerst möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Rieger für die Möglichkeit bedanken, diese Arbeit in seinem Arbeitskreis anfertigen zu dürfen. Vielen Dank für das Interesse an meiner Arbeit, für die Inspiration und die anregenden Diskussionen.

Carsten Troll danke ich für sein stets offenes Ohr bei Fragen und Problemen und seiner Organisation rund um den Lehrstuhl. Weiterhin gebührt Dr. Sergei Vagin mein großer Dank für die zahlreichen Reparaturen am ESI-MS und Hilfestellungen jeglicher Art zu jeder Zeit.

Ich bedanke mich bei allen derzeitigen und ehemaligen Mitarbeitern des WACKER-Lehrstuhls für Makromolekulare Chemie für das positive und hilfsbereite Klima während meiner kompletten Zeit am Lehrstuhl. Besonders hervorheben möchte ich dabei die Mumbai-Gruppe, Peter Altenbuchner, Stefan Kissling, Patrick Werz, Ignaz Höhnlein, Alex Kronast, Tobi Helbich, Nicole Zollbrecht, Bene Soller, Arzu Angi, sowie die Makromädels Christina Schwarzenböck und Rike Adams und NoSiSü, Martin Machat, Markus Pschenitza, Philipp Pahl und Daniel Wendel. Danke für all eure Ideen zu meinem Thema, für die vielen Kuchenpausen, Wiesnbesuche und sonstigen Feierabendbeschäftigungen!

Ein Dank geht auch noch an meinen Kooperationspartner Oliver Hauenstein, mit dem die Zusammenarbeit einfach, unkompliziert und effizient war. Außerdem möchte ich all meinen Studenten und vor allem meinem Masterstudenten Sebastian Kernbichl für ihre Unterstützung danken.

Zum Schluss möchte ich meiner Familie und meinen Freunden danken, dass sie mich am Wochenende stets aufmuntern konnten, wenn eine Laborwoche nicht so erfolgreich war, und dass sie mich in all meinen Zielen unterstützt haben. Zuallerletzt: Danke Richard, dass du immer für mich da bist, dir meine Sorgen, mein Genörgel oder positiven Laborschilderungen anhörst, mir dabei immer den richtigen Rat gibst und stets an meiner Seite bist!

II Publikationsliste

Teile dieser Arbeit wurden in wissenschaftlichen Artikeln veröffentlicht:

- S. Kissling, M. W. Lehenmeier, P. T. Altenbuchner, A. Kronast, M. Reiter, P. Deglmann, U. B. Seemann, B. Rieger, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 4579-4582. „Dinuclear zinc catalysts with unprecedented activities for the copolymerization of cyclohexene oxide and CO₂.“
- M. Reiter*, P. T. Altenbuchner*, S. Kissling, E. Herdtweck, 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.“
- O. Hauenstein, M. Reiter, S. Agarwal, B. Rieger, A. Greiner, *Green Chem.* **2016**, *18*, 760-770. „Bio-based polycarbonate from limonene oxide and CO₂ with high molecular weight, excellent thermal resistance, hardness and transparency.“
- A. Kronast*, M. Reiter*, P. T. Altenbuchner, C. Jandl, A. Pöthig, B. Rieger, *Organometallics* **2016**, *35*, 681-685. „Electron-Deficient β -Diiminato-Zinc-Ethyl Complexes: Synthesis, Structure, and Reactivity in Ring-Opening Polymerization of Lactones.“
- M. Reiter, A. Kronast, S. Kissling, B. Rieger, *ACS Macro Lett.* **2016**, *5*, 419-423. „In Situ Generated ABA Block Copolymers from CO₂, Cyclohexene Oxide, and Poly(dimethylsiloxane)s.“
- M. Reiter, A. Kronast, B. Rieger, Abstracts of Papers, *251st ACS National Meeting & Exposition 2016*, San Diego. „Chain transfer polymerization of carbon dioxide, cyclohexene oxide and poly(dimethyl)siloxanes utilizing zinc based catalysts.“
- M. Reiter, S. Vagin, A. Kronast, C. Jandl, B. Rieger, *Chem. Sci.* **2017**, DOI:10.1039/C6SC04477H. „A Lewis acid β -diiminato-zinc-complex as all-rounder for co- and terpolymerisation of various epoxides with carbon dioxide.“

III Inhaltsverzeichnis

I Danksagung	3
II Publikationsliste	4
III Inhaltsverzeichnis	5
IV Abkürzungsverzeichnis.....	7
1 Einleitung.....	9
1.1 Herstellung der Monomere.....	12
1.1.1 Propylenoxid.....	12
1.1.2 Cyclohexenoxid.....	13
1.1.3 Limonenoxid	13
1.2 Eigenschaften der Polycarbonate.....	14
1.2.1 Makrolon®	14
1.2.2 Poly(propylencarbonat).....	15
1.2.3 Poly(cyclohexencarbonat) und dessen Terpolymere	16
1.3 Übersicht und historische Entwicklung der Katalysatoren	17
1.3.1 Heterogene Katalysatoren und die Anfänge der homogenen Katalyse	17
1.3.2 Zinkkatalysatoren für die Herstellung von Poly(cyclohexencarbonat)	19
1.3.3 Cobalt- und Chrombasierte Komplexe für die Copolymerisation von PO und CO ₂	22
1.3.4 Verschiedene Katalysatoren für die Copolymerisation von LO und CO ₂	24
1.4 Mechanismus der Copolymerisation.....	25
2 Aufgabenstellung.....	30
3 Dinukleare BDI Zink basierte Katalysatoren zur Copolymerisation von Propylenoxid und Kohlendioxid.....	33
4 Synthese von halb-offenen, verbrückten, dinuklearen Zinkkatalysatoren und deren Aktivität bezüglich der Copolymerisation von Kohlenstoffdioxid und Epoxiden.	37
5 Electron-Deficient β -Diiminato-Zinc-Ethyl Complexes: Synthesis, Structure, and Reactivity in Ring-Opening Polymerization of Lactones.....	40
5.1 Bibliographische Daten.....	40
5.2 Erlaubnis des Verlages zur Veröffentlichung des Manuskripts als Teil dieser Doktorarbeit.....	41
5.3 Zusammenfassung.....	42
5.4 Originalmanuskript.....	43
6 In Situ Generated ABA Block Copolymers from CO ₂ , Cyclohexene Oxide, and Poly(dimethylsiloxane)s	48
6.1 Bibliographische Daten.....	48

III Inhaltsverzeichnis

6.2 Erlaubnis des Verlages zur Veröffentlichung des Manuskripts als Teil dieser Doktorarbeit.....	49
6.3 Zusammenfassung.....	50
6.4 Originalmanuskript.....	51
7 Bio-based polycarbonate from limonene oxide and CO ₂ with high molecular weight, excellent thermal resistance, hardness and transparency	56
7.1 Bibliographische Daten.....	56
7.2 Erlaubnis des Verlages zur Veröffentlichung des Manuskripts als Teil dieser Doktorarbeit.....	57
7.3 Zusammenfassung.....	58
7.4 Originalmanuskript.....	59
8 A Lewis acid β -diiminato-zinc-complex as all-rounder for co- and terpolymerisation of various epoxides with carbon dioxide	70
8.1 Bibliographische Daten.....	70
8.2 Erlaubnis des Verlages zur Veröffentlichung des Manuskripts als Teil dieser Doktorarbeit.....	71
8.3 Zusammenfassung.....	72
8.4 Originalmanuskript.....	73
9 Chemoselektive Synthese von AB, BA, ABA Block- und statistischen Terpolymeren aus BBL, Epoxiden und Kohlendioxid.....	80
10 Zusammenfassung und Ausblick	90
11 Summary.....	94
12 Appendix.....	97
12.1 Experimenteller Teil für Kapitel 3, 4 und 9.....	97
12.1.1 Allgemeine Methoden	97
12.1.2 Technische Daten der verwendeten Geräte	97
12.1.3 Allgemeine Versuchsvorschrift für die Copolymerisation von CO ₂ und Epoxide, sowie die Terpolymerisation von BBL, CO ₂ und Epoxide und ROP von BBL.....	99
12.1.4 Versuchsvorschriften für Vorstufen, Liganden und Komplexe.....	102
12.2 Supporting Information des Manuskripts “Electron-Deficient β -Diiminato-Zinc-Ethyl Complexes: Synthesis, Structure, and Reactivity in Ring-Opening Polymerization of Lactones” ...	115
12.3 Supporting Information des Manuskripts “In Situ Generated ABA Block Copolymers from CO ₂ , Cyclohexene Oxide, and Poly(dimethylsiloxane)s”	124
12.4 Supporting Information des Manuskripts “Bio-based polycarbonate from limonene oxide and CO ₂ with high molecular weight, excellent thermal resistance, hardness and transparency“	138
12.5 Supporting Information des Manuskripts “A Lewis acid β -diiminato-zinc-complex as all-rounder for co- and terpolymerisation of various epoxides with carbon dioxide”	148
13 Literaturverzeichnis.....	183

IV Abkürzungsverzeichnis

Å	Ångström (10^{-10} m)
A	Jahr
Äq	Äquivalente
BBL	β-Butyrolacton
BDI	β-Diketiminato
CHO	Cyclohexenoxid
cPC	cyclisches Propylencarbonat
CPO	Cyclopentenoxid
D	Tag
DSC	Dynamische Differenzkalometrie
ECH	Epichlorhydrin
ESI-MS	Elektronenspray Ionisation Massenspektrometrie
Et	Ethyl
EtOAc	Ethylacetat
Et ₂ O	Diethylether
Fa	Firma
GPC	Gelpermeationschromatographie
H	Stunde
HPPO	Hydrogen Peroxide to Propylene Oxide
LDA	Lithiumdiisopropylamid
LO	Limonenoxid
MTO	Methanol to Olefins Prozess
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie
OO	Octenoxid
PCPC	Poly(cyclopentenoxid)
PCHC	Poly(cyclohexenoxid)
PDI	Polydispersitätsindex
PDMS	Poly(dimethylsiloxan)
PE	Polyethylen
PET	Polyethylenterephthalat
PHA	Polyhydroxyalkanoat
PHB	Poly(hydroxybutyrat)
PLA	Polylactid

IV Abkürzungsverzeichnis

PO	Propylenoxid
PP	Poly(propylen)
PPC	Poly(propylencarbonat)
PPNCl	<i>Bis</i> (triphenylphosphoranyliden)ammoniumchlorid
PPO	Poly(propylenoxid)
PLimC	Poly(limonencarbonat)
PSC	Poly(styrolcarbonat)
RT	Raumtemperatur
SO	Styroloxid
SAPO	silicium-, aluminium-, phosphorbasierendes Molekularsieb
TBACl	Tetrabutylammoniumchlorid
T _d	Zersetzungstemperatur
T _g	Glasübergangstemperatur
TGA	Thermogravimetrische Analyse
Thf	Tetrahydrofuran
TOF	Turn over frequency [h ⁻¹]
TON	Turnover number
T _m	Schmelzpunkt
ZnGA	Zinkglutarate

1 Einleitung

Von der Einwegflasche aus Polyethylenterephthalat (PET), dem Joghurtbecher aus Polylactid (PLA) oder Polystyrol (PS), der CD aus Polycarbonat (PC), bis hin zur Plastiktüte aus Polypropylen (PP) oder Polyethylen (PE), sind Kunststoffe in unserem Leben allgegenwärtig. Der weltweite Kunststoffbedarf stieg innerhalb der letzten zehn Jahre kontinuierlich von 230 Mio. Tonnen auf 322 Mio. Tonnen in 2015.¹ Hierbei stellen die Verpackungsindustrie mit 39.9%, das Bauwesen mit 19.7% und die Automobilbranche mit 8.9% die bedeutendsten Industriezweige dar (Abbildung 1).¹



Abbildung 1: Verbrauch an Kunststoffen in unterschiedliche Segmente unterteilt.¹

Trotz der Vielfalt an unterschiedlichen Kunststoffen, die sich meist in ihren Eigenschaften wie Dichte, Formbarkeit, Härte, Elastizität, Wärmeformbeständigkeit, chemische Beständigkeit und Temperaturbeständigkeit unterscheiden, basieren die meisten von ihnen auf dem fossilen Energieträger Erdöl. Neben der wachsenden Erdölknappheit, stellt die sehr lange Lebensdauer aufgrund fehlender Bioabbaubarkeit einen großen Nachteil dar. Um die Abhängigkeit von diesem begrenzt verfügbaren Rohstoff zu reduzieren, liegt ein Schwerpunkt der aktuellen Forschung in der Entwicklung von Biokunststoffen, sowie auf der Verwendung des ungiftigen, nicht brennbaren C₁-Bausteines CO₂. Biokunststoffe können in zwei Kategorien unterteilt werden: Biobasierte Materialien werden gänzlich aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt, müssen jedoch nicht zwingend biologisch abbaubar sein. Daneben gibt es biologisch abbaubare Kunststoffe, die meist auch aus nachwachsenden Rohstoffen synthetisiert werden, und zusätzlich durch natürlich vorkommende Mikroorganismen wie Bakterien, Pilze oder Algen zu Kohlenstoffdioxid und Wasser abgebaut werden können.²⁻⁴ Vertreter der bioabbaubaren Polymere sind beispielsweise PLA, Polyhydroxyalkanoate (PHA), Polybutylensuccinat (PBS) oder Ecoflex®. PET und PE hingegen gehören zu den biobasierten Polymeren und können bereits aus Bio-Ethanol hergestellt werden.⁴⁻⁶ Ecoflex® ist ein kompostierbarer Polyester, der 1998 von der BASF entwickelt wurde und aus den Monomeren 1,4-Butandiol, Adipinsäure und Terephthalsäure hergestellt wird.⁵ Die verschiedenen gewünschten mechanischen

1 Einleitung

und thermischen Eigenschaften können durch die unterschiedlichen Bio-Polymere bereits sehr gut abgedeckt werden, wie Abbildung 2 verdeutlicht.^{6,7} Dennoch gibt es Kunststoffe wie PP, PE-HD oder Makrolon®, deren Eigenschaften kommerziell erhältliche Bio-Polymere bisher noch nicht bieten können. Ein möglicher Lösungsansatz für dieses Problem liegt in der Herstellung von Polycarbonaten aus CO₂ und Epoxiden, deren Polymereigenschaften sehr vielversprechend erscheinen. Die Synthese mehrerer Epoxide auf bio-basierterem Wege oder unter Verwendung von CO₂ ist bereits möglich, und außerdem wird auch in der Polymerisation Kohlenstoffdioxid als Rohstoff verwendet (Schema 1).^{8,9} Poly(propylencarbonat) (PPC) und modifiziertes Poly(limonencarbonat) (PLimC) sind dabei zusätzlich Beispiele für bioabbaubare Polycarbonate.^{10,11}

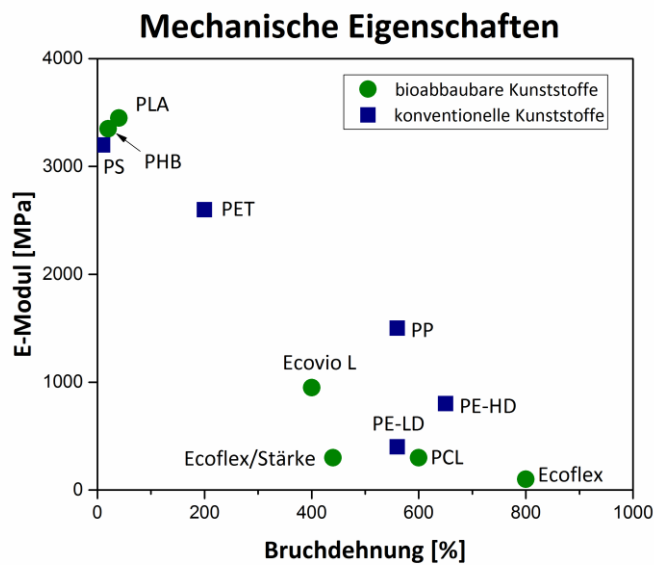
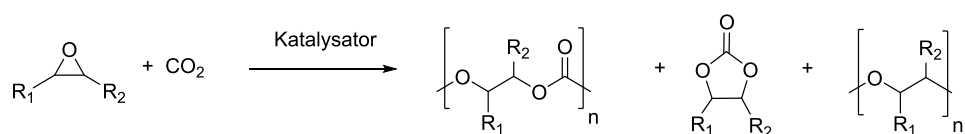


Abbildung 2: E-Modul und Bruchdehnung von bioabbaubaren Kunststoffen im Vergleich zu konventionellen Kunststoffen.^{6,7}

Kohlenstoffdioxid als C₁-Baustein wird bisher großtechnisch für die Herstellung des Düngemittels Harnstoff (155·10⁶ t/a), und für die Produktion von Methanol (6·10⁶ t/a), Salicylsäure (Aspirin) (0,06·10⁶ t/a) und cyclischem Carbonat (0,04·10⁶ t/a) eingesetzt.^{12,13} Da CO₂ extrem reaktionsträge ist, muss diese Trägheit durch Energieeintrag oder durch geeignete Katalysatoren überwunden werden. Wissenschaftliche Bemühungen fokussieren sich derzeit unter anderem auf die Herstellung von Polycarbonaten (Schema 1)^{12, 14-16}, sowie auf die Reduktion von CO₂ zu Kohlenstoffmonoxid, Ameisensäure, Methanol oder Methan mit Hilfe von Licht, elektrischer Energie oder Wärme.^{17,18} Die Menge der Firmen, die sich bereits mit der Herstellung von PPC beschäftigen, zeigt, dass das Projekt der Copolymerisation von CO₂ und Epoxiden bereits in der Industrie Einsatz findet.



Schema 1: Alternierende Copolymerisation von Epoxiden mit CO₂.¹⁶

1 Einleitung

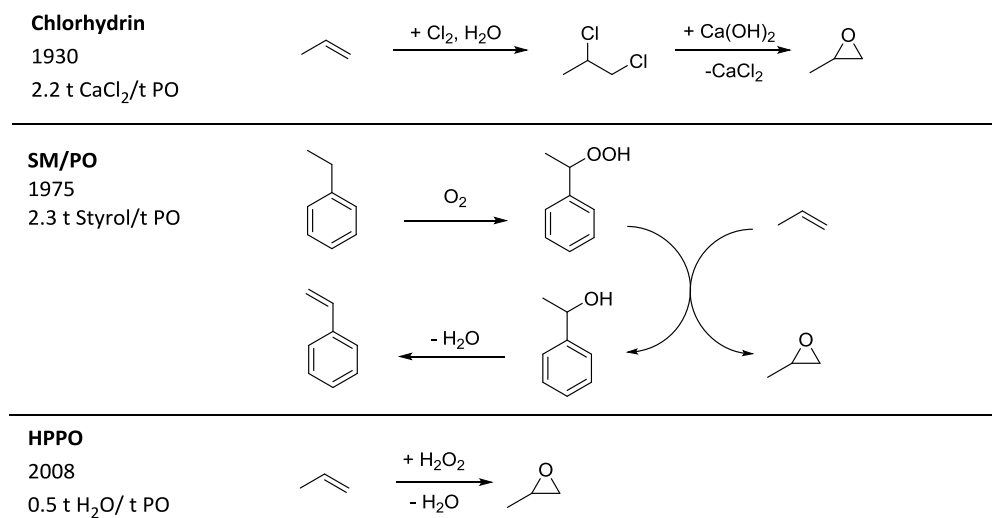
Seit 2013 hat beispielsweise die Firma Novomer die erste großvolumige Produktion von Poly(propylencarbonat) Polyolen in Betrieb, mit der über 7 Tonnen des aus 43% CO₂ bestehenden Materials hergestellt wird.¹⁹ Die komplette Converge® Polyol Technologie von Novomer wurde erst kürzlich (11.2016) für 100 Mio US Dollar an Saudi Aramco verkauft, um deren Produktion von Polyurethanen nachhaltiger und umweltverträglicher zu gestalten, ohne dabei ihre Wettbewerbsfähigkeit bei den Kosten zu verlieren.²⁰ Weiterhin werden unter den Namen OPAC® 25 für Poly(ethylencarbonat) (PEC), OPAC® 40 für PPC und OPAC® 130 für Poly(cyclohexencarbonat) (PCHC) Polycarbonate vom Konzern Empower Materials in den USA vertrieben.²¹ Auch Firmen wie das norwegische Unternehmen Norner, die BASF, oder SK Innovation haben sich seit einigen Jahren intensiv mit der Entwicklung der Polycarbonate aus CO₂ beschäftigt.²²⁻²⁵ Desweiteren hat auch Covestro im Juni 2016 eine Anlage in Dormagen mit einer Kapazität von 5000 t/a in Betrieb genommen, um Polyole aus CO₂ und Propylenoxid zu gewinnen und somit bis zu 20% Erdöl in der Produktion zu sparen.²⁶

1 Einleitung

1.1 Herstellung der Monomere

1.1.1 Propylenoxid

In den 1930er Jahren wurde das Chlorhydrin-Verfahren zur Herstellung von Propylenoxid (PO) aus Propen, Wasser und Chlor entwickelt, wobei die benötigte unterchlorige Säure *in situ* erzeugt wird (Schema 2).^{8,27} Aufgrund der hohen Abwasserbelastung durch das Nebenprodukt Calciumchlorid und zusätzlichen Kosten für die Edukte Chlor und Calciumhydroxid wurde intensiv nach einem Ersatzverfahren gesucht. Schließlich etablierte sich 1975 die Prileschajew-Reaktion als wirtschaftlich attraktiver Weg für die PO Herstellung, in der ausgehend von Ethylbenzol (Styrolmonomer) und Sauerstoff, Propen zu Propylenoxid reagiert. Jedoch fallen auch in dieser Reaktion pro Tonne PO 2.3 Tonnen Styrol und 1.6 Tonnen Abwasser an.²⁸ Erst das HPPO-Verfahren („Hydrogen-Peroxide-to-Propylene-Oxide“) ermöglicht seit 2008 eine Produktion von PO im großen Maßstab, wobei als Abfallprodukt lediglich 0.5 Tonnen Wasser entstehen. Als Oxidationsmittel wird wässriges Wasserstoffperoxid verwendet und Titan-dotiertes Silicalit-1 (Zeolith mit einer Porengröße von 0.55 nm) dient als Katalysator.²⁹ Auf diese Weise werden heutzutage *ca.* 7.5 Millionen t/a Propylenoxid hergestellt.⁸ Schema 2 bietet eine Übersicht der Synthese von PO mit den jeweils anfallenden Nebenprodukten von 1930 bis heute.

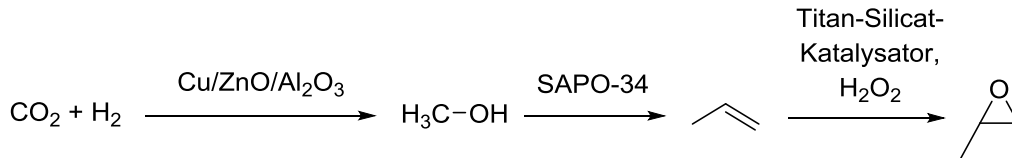


Schema 2: Historische Entwicklung der technischen Verfahren zur Herstellung von Propylenoxid.⁸

Eine Möglichkeit PO auf bio-basiertem Weg herzustellen, besteht in der Synthese aus Glycerin, welches als Abfallprodukt in der Bio-Diesel Produktion anfällt. Glycerin ist bekannt dafür mit Wasserstoff zu 1,2-Propandiol und Wasser zu reagieren. Mit Hilfe von Alkali-geladenem Siliciumdioxid wird schlussendlich Propylenoxid hergestellt.³⁰ Es ist jedoch auch möglich PO aus Kohlenstoffdioxid herzustellen (Schema 3). In einem ersten Schritt wird aus CO₂ und Wasserstoff durch auf Al₂O₃

1 Einleitung

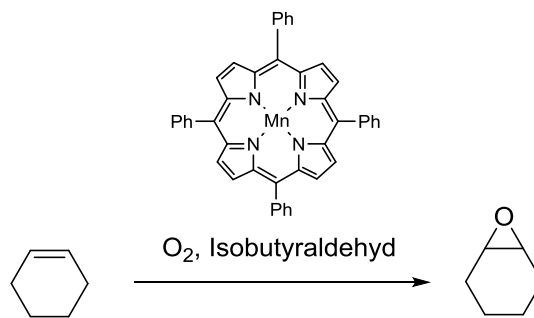
geträgerten, mit Kupfer gemischten, ZnO Partikeln Methanol produziert.³¹ Anschließend wird dieses im MTO-Prozess (Methanol to Olefins) zu Propen umgewandelt. Als Katalysator wird SAPO-34 verwendet, ein silicium-, aluminium- und phosphorbasiertes Molekularsieb mit einer Porengröße von 4 Å.³² Nach dem bereits bekannten HPOO Verfahren wird aus Propen Propylenoxid hergestellt. Dadurch besteht PPC zu 79 Gew. % aus CO₂.



Schema 3: Herstellung von Propylenoxid aus CO₂, H₂ und H₂O₂.

1.1.2 Cyclohexenoxid

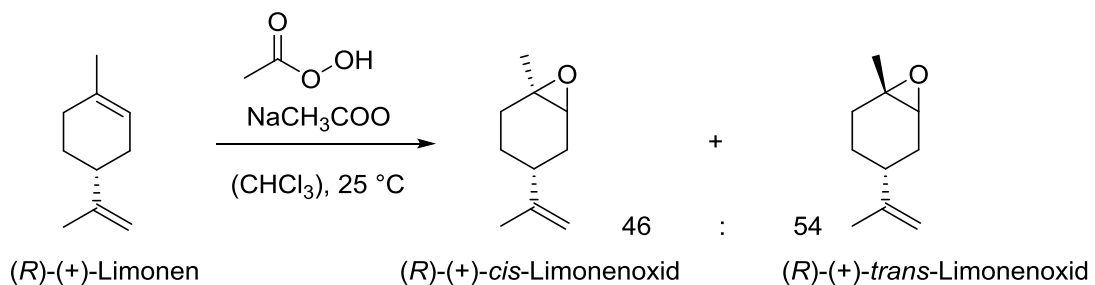
Cyclohexenoxid wird meist aus Cyclohexen durch Epoxidierung mit Persäuren hergestellt. Analog zur Produktion von PO, kann auch CHO durch Oxidation mit Wasserstoffperoxid synthetisiert werden, jedoch zeigen vor allem Metallporphyrin-Komplexe mit Metallen wie Mangan höhere Aktivität für die katalytische Oxidation von Cyclohexen mit Sauerstoff (Schema 4).³³



Schema 4: Katalytische Oxidation von Cyclohexen mit einem Manganporphyrinkomplex.³³

1.1.3 Limonenoxid

Limonenoxid wird im großen Maßstab über eine säurekatalysierte Oxidation von Limonen mit beispielsweise Peroxyessigsäure gewonnen (Schema 5).³⁴ (*R*)-(+)-Limonen kann aus den Schalen von Zitrusfrüchten extrahiert werden und ist somit ein Abfallprodukt, das in großen Mengen anfällt (*ca.* 70 kt·a⁻¹) und dabei nicht in Konkurrenz mit der Nahrungsmittelproduktion steht.⁹



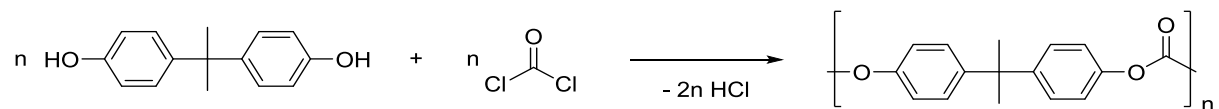
Schema 5: Oxidation von Limonen mittels Peroxyessigsäure.

1 Einleitung

1.2 Eigenschaften der Polycarbonate

1.2.1 Makrolon®

Makrolon® ist die Markenbezeichnung für eines der weitest verbreiteten Polycarbonate der Firma Bayer AG bzw. Covestro, synthetisiert aus Bisphenol A und Phosgen (Schema 6).



Schema 6: Polykondensation von Bisphenol A und Phosgen zu Makrolon®.

Dieses Polycarbonat zeichnet sich durch Merkmale wie Durchsichtigkeit, hohe Festigkeit, Schlagzähigkeit, Härte, sowie Bruch- und Splitterfestigkeit aus.³⁵ Makrolon® weist nach Koning *et al.* einen Glasübergangspunkt von 148 °C, ein E-Modul zwischen 2000 - 2800 MPa und eine Bruchdehnung von 5 - 75% auf.³⁶ Außerdem ist es selbstlöschend und die Bruchigkeitstemperatur liegt unterhalb von -100 °C. Dies sind wichtige Eigenschaften für Anwendungen im medizinischen Bereich (3%), der Automobilbranche (12%) oder im Bereich der optischen Datenträger (21%) (Abbildung 3).³⁷ Eine weitere positive Eigenschaft von Makrolon® ist die geringe Leitfähigkeit von elektrischen Strom, weshalb es auch im elektronischen Bereich (20%) als Gehäuse für Handys, Monitore, Computer, Kameras, Elektrorasierer und vieles mehr Anwendung findet.³⁸

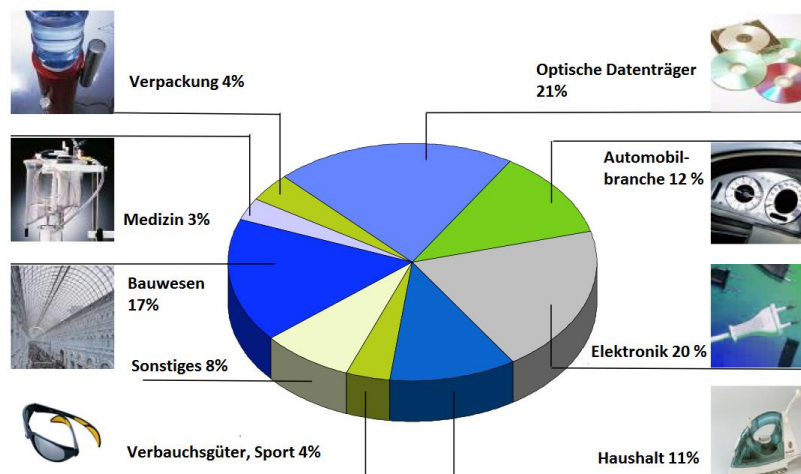


Abbildung 3: Gebräuchliche Anwendungen von Makrolon®.³⁷

1 Einleitung

1.2.2 Poly(propylencarbonat)

Poly(propylencarbonat) besitzt bedingt durch einen niedrigen T_g von 25-40 °C, ein E-Modul von 200 - 1900 MPa, einer hohen Bruchdehnung bei hohen Molmassen, UV-Stabilität, hoher Transparenz und Bioabbaubarkeit einzigartige thermoplastische Eigenschaften.³⁹⁻⁴¹ Das Eigenschaftsprofil von PPC wird dabei vorwiegend von der Zusammensetzung des Polymers und der Molmasse bestimmt. Etherverknüpfungen beispielsweise senken den Glasübergangspunkt (T_g) deutlich herab, wobei eine alternierende Mikrostruktur im Polymer (Head-to-Tail Content hoch) zu einem T_g von ca. 40 °C führt (Abbildung 4).

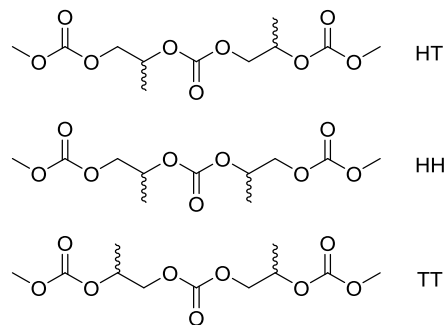


Abbildung 4: Verschiedene Mikrostrukturen von PPC.

Ein deutliches Problem von PPC neben dem sehr niedrigen T_g besteht darin, dass es schon bei Temperaturen zwischen 150 °C und 180 °C beginnt in das Back-Biting Produkt, cyclisches Propylencarbonat, zu zerfallen.^{42, 43} Durch Katalysatorreste im Polymer findet diese unerwünschte Reaktion sogar bevorzugt statt.^{44, 45} Aus diesen Gründen ist eine industrielle Verarbeitung des Polymers mit einem Extruder nicht möglich. Die in der Literatur oftmals beschriebene Zersetzungstemperatur (T_d) zwischen 230 – 260 °C kommt womöglich dadurch zustande, dass schon ein wesentlicher Anteil an cPC entstanden ist, und bei diesen hohen Temperaturen (Siedepunkt cPC beträgt 240 °C) die Desorption des cPC von der Oberfläche beginnt. Erst diese Desorption führt zu einem Massenverlust, der aussagekräftig mittels thermogravimetrischer Analyse (TGA) gemessen werden kann. Niedermolekulares PPC verliert sehr viel früher an Masse, da die Konzentration an Endgruppen höher ist und cPC somit schneller entsteht.⁴⁶ So bildet alternierendes PPC mit hohen Molmassen von >330 kDa eine gute Ausgangsbasis, da in diesem Polymer selbst bei 200 °C noch kein Zerfall zu cPC beobachtet werden kann.^{40, 47} Da cyclisches Propylencarbonat auch als Weichmacher fungiert, bewirken bereits 15 Gew. % eine Senkung der Glasübergangstemperatur auf 7.5 °C.¹¹ Studien haben gezeigt, dass durch End-Capping mit beispielsweise Acetylchlorid, Anhydriden oder Chlorsilanen die Zersetzung zu cPC deutlich verringert werden kann und diese Moleküle PPC stabilisieren. Außerdem kann die Glasübergangstemperatur, wie auch die Zersetzungstemperatur, durch Terpolymerisation mit anderen Epoxiden verändert werden (siehe Kapitel 1.2.3).⁴⁸⁻⁵¹

1.2.3 Poly(cyclohexencarbonat) und dessen Terpolymere

Poly(cyclohexencarbonat) (PCHC) weist im Gegensatz zu PPC einen hohen Glasübergangspunkt von *ca.* 115 °C auf und wird aufgrund einer Bruchdehnung von *ca.* 0.5 - 1% als sehr sprödes Material eingestuft.^{36, 52} Der große Vorteil von PCHC gegenüber PPC ist die hohe Glasübergangstemperatur und hohe Zersetzungstemperatur von 240 °C, da der Abbau zu cyclischem Cyclohexencarbonat thermodynamisch ungünstiger ist.^{36, 53} Auch bei diesem Polycarbonat hängen T_g und T_d von der Molmasse des Polymers ab.^{36, 54} Ein großer Fortschritt gelang Lu *et al.*, der mit Hilfe eines chiralen, unsymmetrischen Co(III)salen Katalysators semi-kristallines, isotaktisches PCHC synthetisieren konnte.^{55, 56} Dieses Polymer weist abhängig vom Molekulargewicht einen Schmelzpunkt (T_m) zwischen 216 - 272 °C auf.^{55, 56} Auch mit Hilfe von Zinkkatalysatoren ist es möglich isotaktisches PCHC mit bis zu 94% ee herzustellen.⁵⁷ Aufgrund von unerwünschten mechanischen Eigenschaften, hohen Monomerpreisen und dem niedrigen CO₂-Gehalt im Polymer liegt bisher kein industrielles Interesse vor. Vielversprechend scheint der Ansatz der Terpolymerisation mit anderen Monomeren, speziell mit Propylenoxid. Bereits 1995 realisierte Darenbourg *et al.* die Synthese von Terpolymeren aus CHO, PO und CO₂, jedoch benötigte er harsche Bedingungen von 55 bar CO₂ und zudem lange Reaktionszeiten von 69 Stunden.⁴⁸ Niedrige Molgewichte, ein hoher Etheranteil und breite PDIs wurden erzielt, wobei die resultierenden Polymere weder auf thermische, noch auf mechanische Eigenschaften untersucht wurden. Aktivitäten, sowie Selektivitäten konnten jedoch mit Hilfe von (Salan)CrCl oder ionischen Cobalt(III)salen Komplexen gesteigert werden. Untersuchungen der Terpolymere mit unterschiedlichen Zusammensetzungen zeigten, dass der Glasübergangspunkt variabel zwischen 52 – 115 °C einstellbar ist, und dabei die Zersetzungstemperatur immer über 210 °C bleibt.⁴⁹⁻⁵² Detaillierte mechanische Untersuchungen stehen noch aus. Ein Katalysator, der Zugang zu mehreren Terpolymeren aus verschiedenen Epoxiden und CO₂ ermöglicht, wurde bisher noch nicht veröffentlicht. Denn nicht nur Terpolymere aus PO/CHO/CO₂ können zu den gewünschten Polymereigenschaften führen, sondern auch eine Kombination aus anderen Epoxiden, wie beispielsweise Limonenoxid oder Styroloxid, könnte interessant sein.

Zusätzlich gibt es Studien zu Terpolymerisationen von CHO, funktionalisiertem CHO und CO₂, die nach Quervernetzung zu Nanopartikeln führten, sowie zur Einführung von geschützten Alkoholen, lyophilen, hydrophilen oder fluorophilen Eigenschaften.^{58, 59} Interessant ist auch die Möglichkeit, kommerziell erwerbliche Monomere wie ϵ -Caprolacton oder Anhydride *in situ* in die Polycarbonatstruktur zu inkorporieren.^{54, 60, 61} Bisher gibt es nur wenig Katalysatoren, die in der Lage sind neben der Copolymerisation von CO₂ und Epoxiden auch Ring-Öffnungspolymerisation (ROP) von Lactonen oder Lactiden zu katalysieren.^{53, 81}

1 Einleitung

1.3 Übersicht und historische Entwicklung der Katalysatoren

1.3.1 Heterogene Katalysatoren und die Anfänge der homogenen Katalyse

Der Ursprung der Copolymerisation von CO_2 und Epoxiden liegt in der Entdeckung der Aktivität von ZnEt_2 mit H_2O für die Herstellung von Poly(propylencarbonat) durch Inoue *et al.* 1969.^{62, 63} Untersucht wurden auch andere mono-, di- und triprotische Verbindungen in Kombination mit ZnEt_2 , jedoch lieferten alle Systeme nur sehr geringe Aktivität, und teilweise geringe Selektivität für PPC.⁶⁴⁻⁶⁶ Einen großen Schritt erzielte Soga *et al.* mit der Entwicklung eines katalytischen Systems aus $\text{Zn}(\text{OH})_2$ und Glutarsäure, wodurch erstmals eine Aktivität von 1.1 h^{-1} erreicht wurde.⁶⁷ Aus industrieller Sicht ist dieses System bis heute noch von großer Bedeutung, da Zink(II)-carboxylate leicht zu synthetisieren, einfach in der Handhabung, ungiftig und kostengünstig sind und zudem zu einem hoch-molekularen Polymer führen.⁶⁸ Die Strukturaufklärung der Zink-Glutarate (Zn-GA) mittels Einkristalldiffraktometrie zeigte, dass vier Carboxylatgruppen ein Zinkzentrum tetraedrisch umgeben und dadurch das Monomer nicht in das Innere diffundieren kann.⁶⁹ Die Reaktion findet demnach nur an der Oberfläche der Zinkcarboxylate statt, weshalb versucht wurde diese durch Veränderung der Rührgeschwindigkeit, Ball-Milling, dem Einbau von Additiven wie SiO_2 oder Postmodifikationen zu vergrößern (Abbildung 5).^{69, 70}

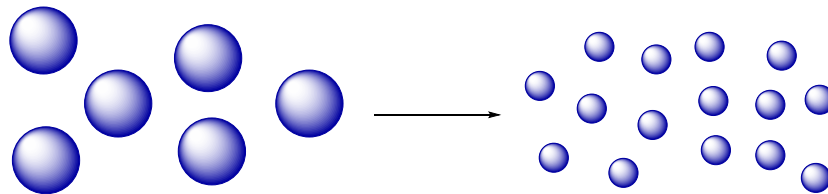


Abbildung 5: Steigerung der Oberfläche durch Verkleinerung der Katalysatorteilchen.

Diese Bemühungen resultierten lediglich in einer minimal gesteigerten Aktivität. Darüberhinaus ist die aktive Spezies dieser heterogenen Systeme schwer zu bestimmen. Die Solid-State Strukturen der Zinkcarboxylate lieferten allerdings die wichtige Erkenntnis, dass ein Zink-Zink Abstand von 4.6 - 4.8 Å optimal für die Bildung von PPC (Abbildung 6) ist.⁶⁹

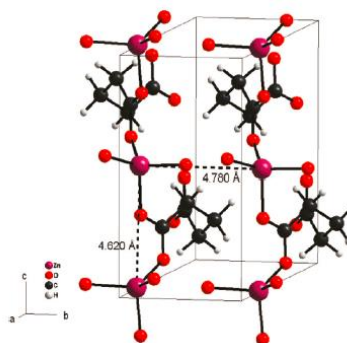


Abbildung 6: Vergrößerte Ansicht des Zn–Zn Abstand in Zn-GA.⁶⁹

1 Einleitung

Die Entwicklung homogener Katalysatoren für die Copolymerisation von CO₂ und Epoxiden startete 1978 mit einem Aluminium-Tetraphenylporphyrin Komplex, ebenfalls entdeckt durch die Gruppe um Inoue (Abbildung 7A).⁷¹ Seitdem wurde eine Bandbreite an homogenen Katalysatoren entwickelt, wobei sich die Wahl der Liganden auf Porphyrin, Phenoxid, β-Diketiiminato und Salentypen konzentriert (Abbildung 7). Als Metallzentrum kommen Magnesium, Cobalt, Chrom, Zink, Aluminium, Kupfer oder Cadmium zum Einsatz.⁷²⁻⁷⁷

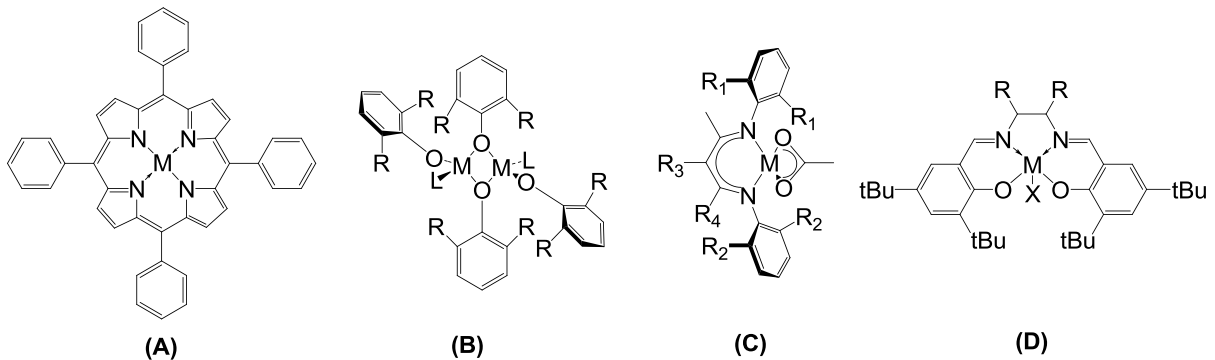


Abbildung 7: Vertreter homogener Katalysatoren für die Copolymerisation von CO₂ und Epoxiden. (A: Porphyrin B: Phenoxid C: β-Diketiminato BDI, D: Salen, M = Mg, Co, Al, Zn, Cr, Cd.)⁷⁸

1.3.2 Zinkkatalysatoren für die Herstellung von Poly(cyclohexencarbonat)

Obwohl Propylenoxid im Vergleich zu Cyclohexenoxid ein wesentlich kostengünstigeres und damit industriell relevanteres Monomer darstellt, wird CHO oftmals verwendet, um eine generelle Aktivität für die Copolymerisation von CO_2 und Epoxiden nachzuweisen. Aufgrund der Ringspannung im Cyclohexanring ist es leichter möglich dieses nach der Koordination am Katalysator zu öffnen.⁷⁶ Außerdem ist die Aktivierungsenergie für die Bildung von cyclischen Cyclohexencarbonat ausgehend vom Polycarbonat sehr hoch.⁷⁹ Im Vergleich dazu ist diese Barriere bei der Copolymerisation von CO_2/PO relativ gering, weshalb vor allem bei hohen Reaktionstemperaturen oft ein signifikanter Anteil an cPC beobachtet wird. Eine ausführliche Diskussion folgt in Teil 1.4. Im Jahr 1995 publizierten Darenbourg *et al.* Zinkphenoxid-Liganden (Abbildung 7B), komplexiert an Cadmium oder Zink, für die Herstellung von cyclischen Carbonaten, PCHC, und Terpolymeren aus PO/CHO und CO_2 mit relativ geringer Aktivität.^{48, 80} Ein großer Schritt gelang Coates *et al.* mit der Entwicklung von β -Diketiminato-Zinkkomplexen (Abbildung 7C).⁸¹ Als symmetrische Variante ($\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{Et}$ oder *iPr*) liefern diese TOFs bis zu 250 h^{-1} für die Synthese von Poly(cyclohexencarbonat). Unsymmetrisch und mit einer elektronenziehenden Cyano-Gruppe als Rest R_3 wird Poly(propylencarbonat) mit hoher Selektivität für Polycarbonat bei Raumtemperatur generiert.^{81, 82} Wie Abbildung 8 zeigt, liegen BDI-Zinkkomplexe als Feststoff meist dimerisiert vor, wohingegen sich in Lösung ein Gleichgewicht zwischen Monomer und Dimer einstellt. Dieses hängt von sterischen und elektronischen Faktoren, sowie von Temperatur und Konzentration ab. Nachgewiesen wurde dies mittels Röntgenkristallstrukturanalyse und $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie.⁸³ Der Zink-Zink Abstand der Dimere entscheidet stark über die Aktivität der Katalysatoren. Schwach verknüpfte Dimere entstehen durch die Kombination aus Ethyl und *iso*-Propylresten am Anilingerüst, stark verknüpfte Dimere hingegen durch sterisch nicht anspruchsvolle, kleine Methylreste. Eine starke Bindung führt dabei zum vollständigen Verlust der Aktivität, während eine schwache Verknüpfung zur Bildung eines optimalen Zink-Zink Abstandes und höheren TOFs führt.⁸³

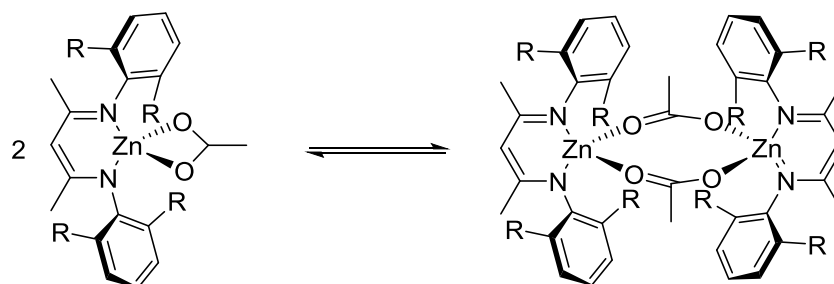
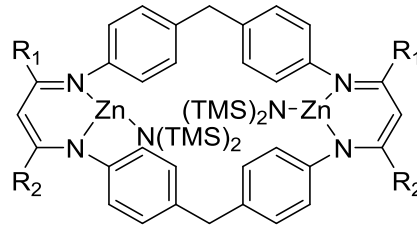


Abbildung 8: Gleichgewicht der BDI Zink Komplexe, BDI = β -Diketiminato.¹⁷

1 Einleitung

Rieger *et al.* ist es 2013 mit Hilfe eines flexibel verknüpften bidentaten BDI Liganden gelungen die zwei Zinkzentren in eine günstige und flexible Position zueinander zu bringen (Abbildung 9). Dies resultierte in einer hohen TOF für die Copolymerisation von CHO und CO₂. Im Jahr 2015 gelang es schließlich die Aktivität durch die Einführung von elektronenziehenden CF₃ Gruppen auf 155 000 h⁻¹ zu steigern.



Komplex 1: R₁ = R₂ = H
Komplex 2: R₁ = CF₃, R₂ = Ph

Abbildung 9: Zweikernige BDI basierte Zinkkomplexe mit hoher Aktivität für die Copolymerisation von CHO/CO₂.⁷⁴

Anhand von *in situ* IR Monitoring in einem Autoklaven wurden die Reaktionsordnungen für das Monomer, Kohlenstoffdioxid und Katalysator 1 bestimmt und in folgendem Geschwindigkeitsgesetz zusammengefasst:

$$r = k \cdot [\text{CHO}]^0 \cdot [\text{CO}_2]^1 \cdot [\text{Katalysator}]^1 \quad \text{5-25 bar CO}_2 \quad (1)$$

$$r = k \cdot [\text{CHO}]^1 \cdot [\text{CO}_2]^0 \cdot [\text{Katalysator}]^1 \quad \text{25-45 bar CO}_2 \quad (2)$$

Der postulierte bimetallische Mechanismus für die Copolymerisation von CHO/CO₂ mit Zinkkatalysatoren stimmt mit der experimentell bestimmten Reaktionsordnung von 1 für den dinuklearen Katalysator 1 überein. In früheren Publikationen wurde die Ringöffnung des Epoxides als ratenbestimmenden Schritt ermittelt.^{83,84} Für diesen verbrückten Komplex trat eine Verschiebung des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes von der Ringöffnung zur Insertion von Kohlenstoffdioxid bei geringen Drücken auf.⁷⁴ Katalysator 2 liefert bereits bei einem niedrigen Druck von 1 bar CO₂ Aktivitäten bis 940 h⁻¹ mit einer moderaten Selektivität für PCHC (CO₂ Insertion ist ratenbestimmend bei niedrigen Drücken, weshalb Etherverknüpfungen beobachtet werden).⁸⁵

Ein weiteres makrozyklisches Ligandensystem zur Komplexierung an Zink, Magnesium, Cadmium oder Cobalt wurde von Williams *et al.* synthetisiert (Abbildung 10).^{72, 86, 87} Mit diesen Katalysatoren ist es möglich Poly(cyclohexencarbonat) mit TOFs von 20 - 620 h⁻¹ und hoher Selektivität für PCHC je nach Metallzentrum bei 1 bar CO₂ herzustellen. 2012 gelang es unter Verwendung von Katalysator 4c 10 und sogar 30 Äquivalente Wasser als Kettenübertragungsreagenz einzusetzen. Die meisten Komplexe verlieren unter Anwesenheit von Wasser ihre Aktivität, da eine Zersetzung zum Liganden erfolgt. Es

1 Einleitung

wurden zweifach Hydroxy-terminierte Polycarbonate, sog. Polyole, hergestellt, die vor allem als Baustein für Polyurethane in der Industrie Verwendung finden.⁷²

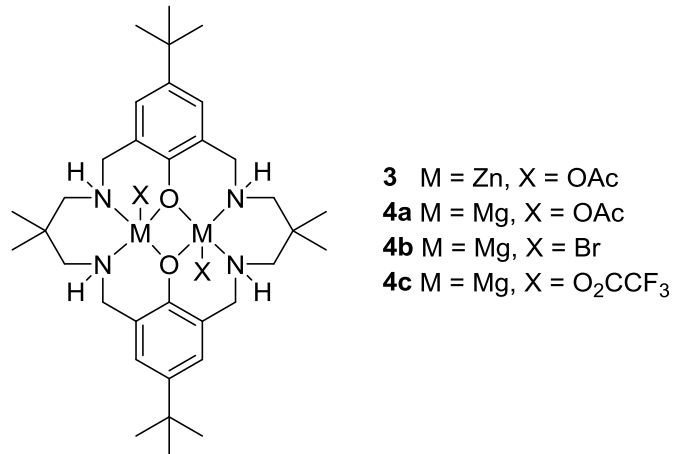


Abbildung 10: Makrozyklisches Robson-Typ Ligandensystem zur Komplexierung an Co, Zn, Mg oder Cd.

Neben der oben vorgestellten Systeme sind auch Salen- und Porphyrinkomplexe aktiv für die Copolymerisation von CHO und CO₂. Da sie meist eine ebenso gute Aktivität für die Herstellung von PPC aufweisen, werden sie detailliert im nächsten Kapitel vorgestellt.

1 Einleitung

1.3.3 Cobalt- und Chrombasierte Komplexe für die Copolymerisation von PO und CO₂

Chrom und Cobalt basierte Salenkomplexe (Abbildung 7D) zeigen häufig hohe Aktivitäten für die Copolymerisation von CO₂/PO. 1995 stellten Jacobson *et al.* Chrom(III)salenkomplexe für die Copolymerisation von verschiedenen Epoxiden und CO₂ vor und präsentierten ein Jahr später detailliertere mechanistische Studien hierzu.^{88, 89} Seitdem wurde dieses System intensiv untersucht und verbessert, allerdings liegt das Problem dieser Katalysatoren in der Notwendigkeit eines Co-Katalysators und in der Giftigkeit von Chrom.^{76, 90-92} 2003 tauschten Coates *et al.* das Metall und untersuchten Cobalt(III)salenkatalysatoren auf ihre Aktivität in der Herstellung von Poly(proylencarbonat) (Abbildung 11).⁹³ Erst bei hohen CO₂-Drücken von 50 bar und niedrigen Temperaturen liefert dieses Katalysatorsystem TOFs im Bereich von 17-81 h⁻¹.⁹³ Wird Katalysatorsystem **5** mit einer elektronenziehenden axialen Gruppe versehen und ein Anion eines quarternären Ammoniumsalzes, wie Tetrabutylammoniumchlorid (TBACl), zugegeben, kann die TOF bei 10 bar (R = ^tBu) auf 243 h⁻¹ verbessert werden. 2006 haben Lu *et al.* die Auswirkungen auf die Variation des Diamingerüsts, der Substituentengruppe am Salenligand, der axialen X-Gruppe und den Einsatz verschiedener nukleophiler Co-Katalysatoren (R₄NY, PPNY, N-Methylimidazol, etc) untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass ein räumlich anspruchsvolles Salen-Ligandengerüst, eine axiale Gruppe mit geringer Abgangswahrscheinlichkeit und ein großes ionisches Ammoniumsalz oder eine sterisch gehinderte, organische Base mit geringer Koordinationsfähigkeit zu hohen Aktivitäten führen. Katalysator **5** (R = ^tBu) erreicht mit einer axialen 2,4-Dinitrophenoxygruppe und *Bis*(triphenylphosphin)iminiumchlorid (PPNCl) als nukleophilen Cokatalysator eine TOF von 1400 h⁻¹ bei 40 °C und 20 bar.

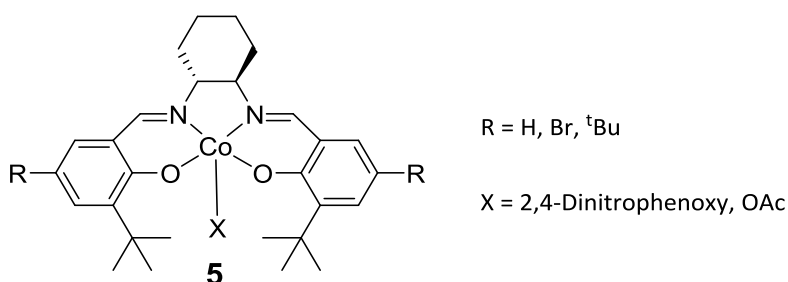


Abbildung 11: SalenCo(III)-Katalysator mit R = H, Br, ^tBu; X = 2,4-Dinitrophenoxy, OAc.

Durch Einführung eines Piperidinarms in die Salenstruktur gelang es Nozaki *et al.* erstmals einen binären Katalysator **6** zu synthetisieren.⁹⁴ Durch die Verankerung der quarternären Ammoniumsalzeinheit im Ligandengerüst, kann diese die anionisch wachsende Polymerspezies protonieren und in der Nähe des Katalysators halten. Auf diese Weise wird die Depolymerisation gehemmt (Abbildung 12).

1 Einleitung

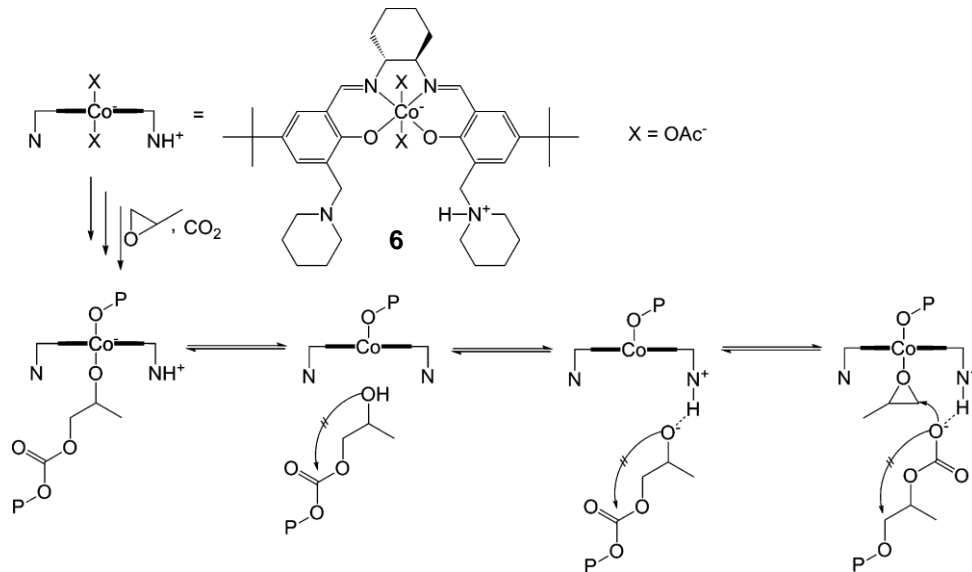


Abbildung 12: Mechanismus für das Kettenwachstum von Poly(propylencarbonat), katalysiert durch einen Cobalt(salen)komplex mit Piperidinarmen.⁷⁸

Dieses binäre Konzept hat Lee *et al.* aufgegriffen und quarternäre Ammoniumsalzeinheiten in den Katalysator eingeführt (Abbildung 13). Durch den Austausch des *ortho*-Substituenten von der sterisch anspruchsvollen *tert*-Butylgruppe zu einer Methylgruppe konnte Lee *et al.* schließlich den bisher aktivsten Katalysator **7** für die Copolymerisation von CO₂/PO mit einer TOF von 26.000 h⁻¹ (M_n = 208 kg/mol, PDI = 1.20, >99%) synthetisieren.⁹⁵

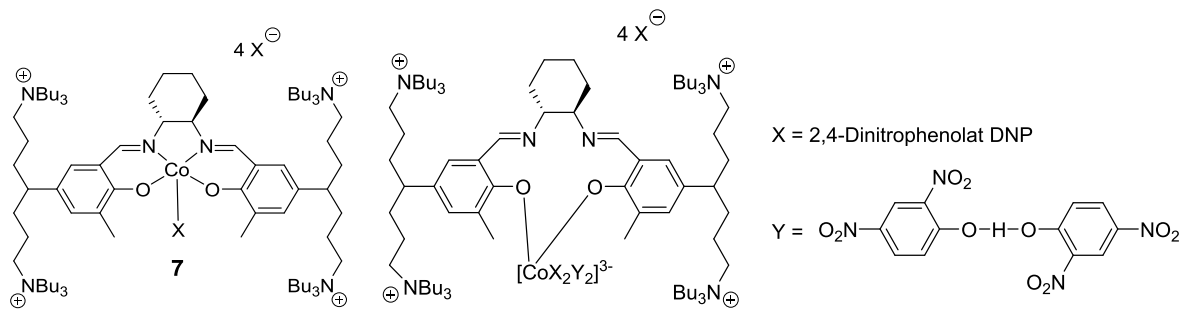


Abbildung 13: links: Salenkomplex mit vier verankerten Ammoniumsalzeinheiten **7**, rechts: postulierter Bindungsmechanismus von binär verlinkten Salenkomplexen.⁹⁶

1.3.4 Verschiedene Katalysatoren für die Copolymerisation von LO und CO₂

Bereits 2004 stellten Coates *et al.* fest, dass BDI-Zn(OAc) Komplex **8** nicht nur Aktivität für die Copolymerisation von CHO oder PO mit CO₂ aufweist, sondern auch das biobasierte Monomer Limonenoxid mit einer TOF von 33 h⁻¹ (Abbildung 14) copolymerisieren kann.⁹⁷ Es wurde gezeigt, dass in dieser Reaktion sehr selektiv nur *trans*-Limonenoxid umgesetzt wird und Temperaturen oberhalb 35 °C oder Drücke über 40 bar CO₂ die Aktivität des Katalysators negativ beeinträchtigen. Bereits ab 50 °C wird nicht nur *trans*-LO am sterisch ungehinderten Kohlenstoffatom angegriffen, sondern *cis*-LO wird axial am chiralen Zentrum attackiert. Diese Reaktion ist jedoch sterisch gehindert, folglich kinetisch gehemmt, weshalb es bei 50 °C lediglich zu einem geringen Umsatz kommt.

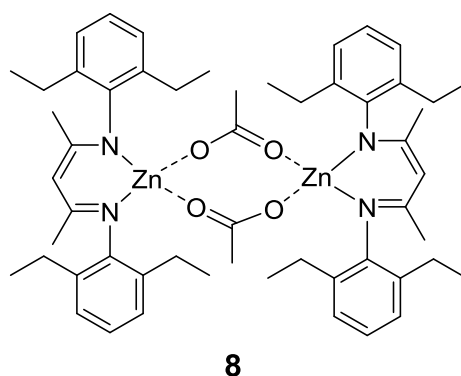


Abbildung 14: BDI-Zinkkomplex mit Ethylresten am Anilingerüst, verknüpft über einen Acetatinitiator.

Erst 2015 gelang Poly(limonencarbonat) wieder in den allgemeinen Fokus, als mittels Röntgenpulverbeugung gezeigt werden konnte, dass eine 1:1 Mischung aus amorphem Poly(*R*-Limonencarbonat) und amorphem Poly(*S*-Limonencarbonat) zu teilkristallinem Polymer führt.⁹⁸ In diesem Zuge wurde auch die NTMS₂ Gruppe als geeigneter Initiator für die Herstellung von Poly(limonencarbonat) eingeführt. Im selben Jahr präsentierte Kleij *et al.* einen Amino-triphenolat basierten Aluminiumkomplex **9** in Kombination mit PPnCl als Co-Katalysator für die Copolymerisation von LO/CO₂ und eine detaillierte DFT Analyse über den Ursprung der Stereoregularität (Abbildung 15). Beide Isomere (*cis*- und *trans*-LO) können vom Chloridanion mit sehr geringer Aktivität geöffnet werden, wobei die DFT Rechnungen ergaben, dass das Epoxid am wahrscheinlichsten am chiralen C-Atom des *cis*-LO angegriffen wird. Dies führt zu einer Inversion der Konfiguration am resultierenden Polycarbonat (Siehe Kapitel 1.4).⁹⁹

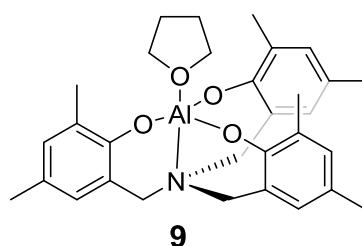


Abbildung 15: Amino-triphenolat Aluminiumkomplex **9** von Kleij *et al.*⁹⁹

1.4 Mechanismus der Copolymerisation

Im folgenden Abschnitt wird näher auf den Mechanismus der Copolymerisation von CO₂ und Epoxiden eingegangen, wobei das Hauptaugenmerk auf die Verwendung von Zinkkatalysatoren gelegt wird. Die Copolymerisation von CO₂ und Epoxiden wird in drei grundlegende Abschnitte unterteilt: Initiation, Propagation und Terminierung.¹⁰⁰ Zusätzlich können durch Spuren von Alkoholresten oder Wasser Kettentransferreaktionen beobachtet werden.¹⁰⁰⁻¹⁰²

Für BDI-Zinkkatalysatoren wird ein bimettallischer Initiations- und Propagationsmechanismus postuliert.^{74, 79, 83} Allgemein wird zwischen monometallischem, bimettallischem und binärem Initiationsweg unterschieden, wie in Abbildung 16 verdeutlicht wird. Beim monometallischen Initiationsweg (A) fungiert das am Metallzentrum gebundene Nukleophil als Initiator und öffnet das Epoxid. Muss ein externer Co-Katalysator, meist Moleküle wie DMAP, PPNCI oder Tetrabutylammoniumhalogenide, hinzugefügt werden, um den nukleophilen Angriff am Epoxid zu starten, so spricht man von einem binären Initiationsweg (B). Ist kein Co-Katalysator vorhanden, so kann auch das an einem zweiten Metallzentrum gebundene Nukleophil als Initiator nach einem bimettallischen Mechanismus (C) fungieren. Im ersten Schritt der Copolymerisation wird das Epoxid an ein Zinkzentrum koordiniert. Dies ist ein wichtiger Punkt, da ohne die Präkoordination die Initiatorgruppe oder später die propagierende Kette nicht nukleophil genug für einen Angriff wäre.¹²

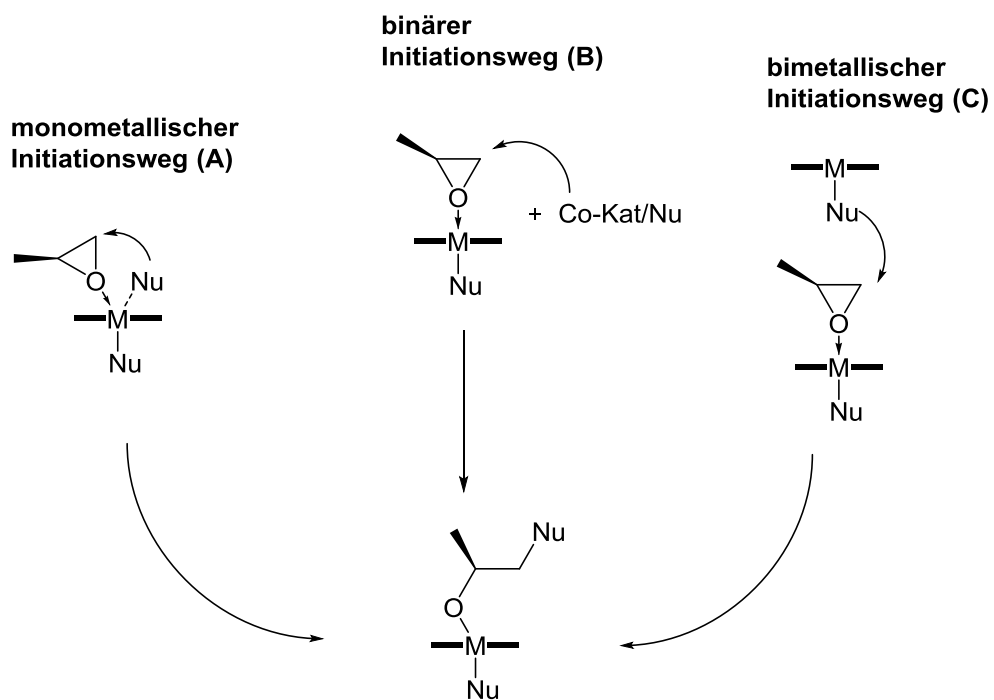
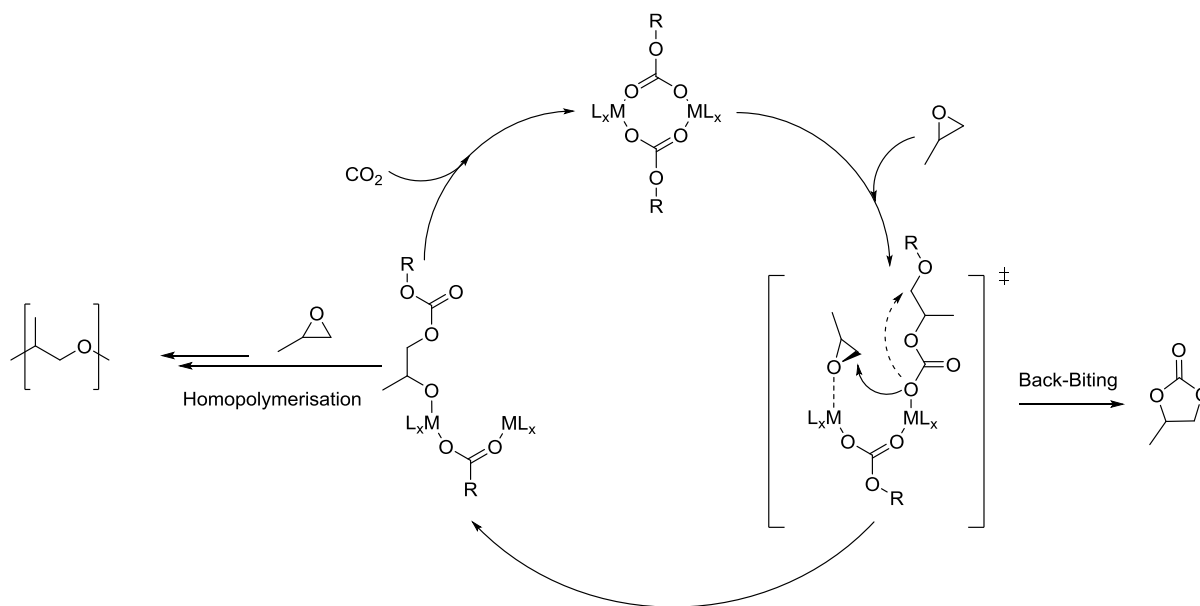


Abbildung 16: Initiationsmechanismen: A) monometallisch B) binär C) bimettallisch .⁷⁸

1 Einleitung

Anschließend greift die Initiatorgruppe eines benachbarten Zinkkomplexes das Epoxid an und öffnet es. Bei unsymmetrischen Epoxiden, wie beispielsweise Propylenoxid, ist ein nukleophiler Angriff an der unsubstituierten Position meist begünstigt. Das Alkoholat wird an das Zink gebunden und CO₂ wird danach in die Zn–O Bindung inseriert. Das Carbonatoende greift nun das vorkoordinierte Epoxid des benachbarten Zinks an, wobei sich CO₂ Insertion und Epoxidöffnung abwechseln, um die Polymerkette zu bilden (Schema 7).^{78, 79, 100, 103}



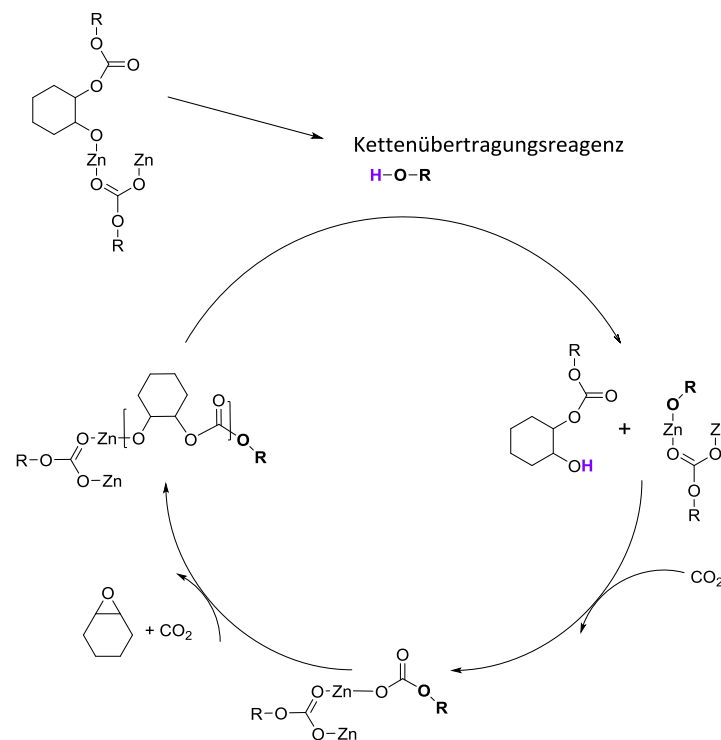
Schema 7: Bimetallischer Katalysezyklus für die Copolymerisation von CO₂/PO und Nebenreaktion zum Homopolymer oder cyclischem Carbonat.⁷⁸

Zusätzlich zur Hauptreaktion können auch Nebenreaktionen wie die Depolymerisation zum cyclischen Carbonat oder Homopolymerisation des Epoxides auftreten. Theoretische Berechnungen haben ergeben, dass die Aktivierungsbarriere für die Bildung von cyclischem Carbonat ausgehend von einem anionischen Carbonatoende den niedrigsten Wert annimmt.¹⁰³ Terminiert wird die Polymerisation meist durch Entfernen des Kohlendioxids aus dem System und sauer/wässrigen Bedingungen, wodurch die Kette von überschüssigem Katalysator getrennt wird.

Oftmals ist die Copolymerisation von CO₂ und Epoxiden lebend, weshalb die Zugabe von protischen Molekülen wie Alkoholen zu einem schnellen Austausch des Protons mit der wachsenden Polymerkette, dem sogenannten Kettentransfer, führt (Schema 8).¹⁰⁰ Duchateau *et al.* untersuchten 2005 die Endgruppen von PCHC, synthetisiert mit einem BDI-ZnOMe oder BDI-ZnOEt Katalysator von Coates *et al.* und einem *Bis*(phenoxy)Zinkkatalysator von Darensbourg *et al.*¹⁰¹ Es zeigte sich, dass MALDI-TOF Massenspektroskopie eine starke Analysemethode für den Nachweis von Endgruppen ist und dabei meist zu einem tieferen Mechanismusverständnis führt. Alkohole wie Ethanol sind in der Lage als Kettenübertragungsreagenz zu fungieren und diese Endgruppen können mittels

1 Einleitung

Massenspektroskopie nachgewiesen werden. Auch Lee *et al.* haben sich 2010 dieses Verhalten zu Nutze gemacht und verschiedene polymere Diolen wie Poly(ethylenglykol), Poly(propylenglykol), Poly(caprolacton) oder Poly(tetrahydrofuran) durch Kettenübertragungsreaktionen in die PPC Polymerkette eingebaut.¹⁰² Wenn BDI-Zinkkatalysatoren in Kontakt mit Diolen kommen, besteht jedoch immer die Möglichkeit zur Verbrückung und sogar zur Bildung von polymeren Strukturen.^{81, 85} Dieses Verhalten wurde bisher nicht näher untersucht, ist jedoch wichtig für die Verwendung von Diolen für die Kettentransferpolymerisation mit Zinkkatalysatoren.



Schema 8: Reaktion der Polymerkette mit einem Alkohol als Kettenübertragungsreagenz.¹⁰⁰

Wird die Herstellung von Poly(cyclohexencarbonat) und Poly(propylencarbonat) verglichen, so kann für viele Katalysatorsysteme sowohl eine deutlich höhere Aktivität für PCHC, als auch eine bessere Selektivität in Bezug auf den Polycarbonatanteil festgestellt werden. Darenbourg *et al.* berechneten bereits 2003 mit Hilfe kinetischer Daten aus *in situ* IR Spektroskopie die Aktivierungsenergie für die Copolymerbildung, sowie die Bildung von cyclischem Carbonat (Abbildung 17) durch ein Chrom-Salen Derivat.⁷⁶ Es stellte sich heraus, dass PCHC aufgrund einer um 20.7 kJ/mol niedrigeren Aktivierungsbarriere wesentlich einfacher synthetisiert werden kann. Während der Kopplungsreaktion von CO₂ und PO liegt der Unterschied zwischen Polycarbonat und cyclischem Propylencarbonat lediglich bei 33 kJ/mol, die Differenz bei der CO₂/CHO Copolymerisation mit über 85 kJ/mol jedoch deutlich höher. Weiterführende Studien von Rieger *et al.* haben 2011 gezeigt, dass ausgehend von einer PPC Kette an einem dinuklearen Zinkkatalysator Polymerpropagation mit 4.5 kJ/mol mehr

1 Einleitung

Aktivierungsenergie beansprucht, als die Depolymerisation zum cyclischen Carbonat. Im Vergleich dazu benötigt während der Copolymerisation von CHO/CO₂ nicht die Polymerfortpflanzung, sondern die Bildung des cyclischen Cyclohexencarbonats 32.6 kJ/mol mehr Energie, um aufzutreten.⁵³ Deshalb wird häufig das Backbiting zu cyclischen Propylencarbonat beobachtet, jedoch eher selten die Bildung von cyclischen Cyclohexencarbonat.

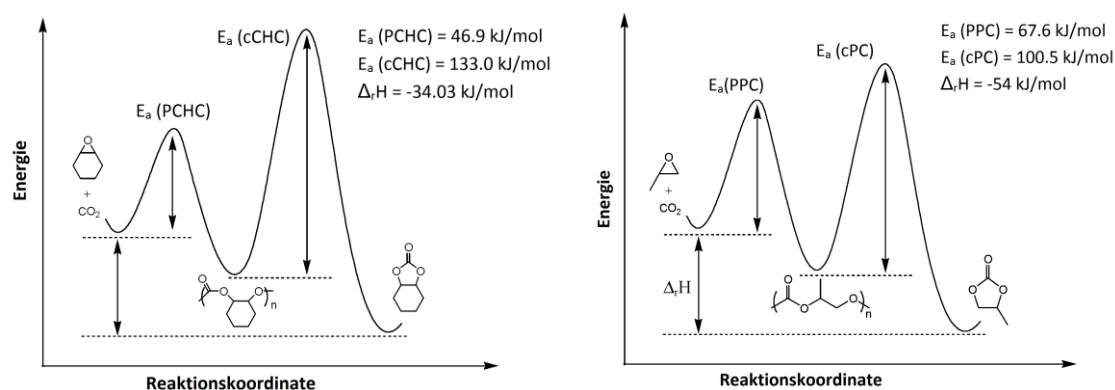


Abbildung 17: Energiediagramm für die Bildung von PPC vs. cPC (links) und PCHC vs. cCHC (rechts).⁷⁶

Vor kurzem wurden von Kleij *et al.* ausführliche DFT Berechnungen bezüglich der Copolymerisation von CO₂ und Limonenoxid veröffentlicht.⁹⁹ In Abbildung 18 sind die beiden Isomeren, (+)-*trans*- und *cis*-Limonenoxid, dargestellt, die bisher kommerziell nur als Mischung verfügbar sind.¹⁰⁴

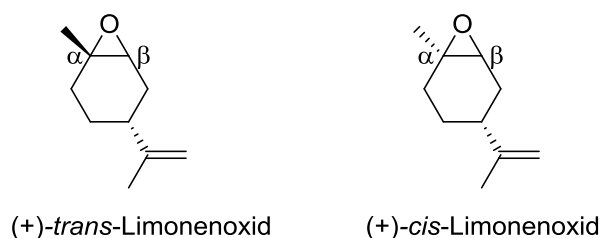
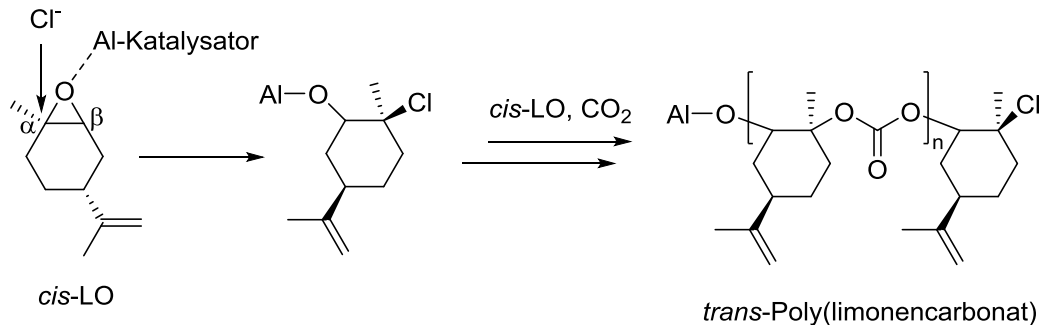


Abbildung 18: (+)-*trans*- und (+)-*cis*-Limonenoxid, erhältlich bei Sigma-Aldrich.¹⁰⁴

Im Zweikomponenten System aus einem Amino-*triphenolat*-Aluminiumkatalysator und PPNCI erfolgt die Initiation über den nukleophilen Angriff des Chloridanions am vorkoordinierten Limonenoxid. Dabei können beide Isomere jeweils am α- oder β-Kohlenstoffatom angegriffen werden (Schema 9). Die Berechnungen zeigen, dass eine Öffnung des Epoxides am α-C-Atom des *cis*-LO am wenigsten Energie benötigt. Auch für *trans*-LO gilt, dass eine Öffnung an der sterisch gehinderten α-Position günstiger ist als an der β-Position. Eine Attacke am chiralen Kohlenstoffatom des *cis*-LO hat jedoch eine

1 Einleitung

Inversion der Konfiguration und damit die Bildung von *trans*-Polylimonencarbonat zur Folge (Schema 9).⁹⁹ Bei einer Öffnung in β -Position des LO wird die Ausgangskonfiguration im resultierenden Polymer erhalten, da während des nukleophilen Angriffs kein chirales Zentrum involviert ist.



Schema 9: Nukleophiler Angriff des Cl^- am Epoxid, der zur Inversion der Konfiguration im Polymer führt.⁹⁹

Da für BDI-Zinkkatalysatoren der Initiationsweg bimetallich verläuft und kein Co-Katalysator benötigt wird, ist hier die Wahrscheinlichkeit eines nukleophilen Angriffs am chiralen Kohlenstoffatom aufgrund des sterischen Anspruchs des Ligandensystems am Komplex stark gehindert. Bei geringen Temperaturen wird deshalb nur das *trans*-Isomer an der β -Position angegriffen. Experimentelle Ergebnisse in Kombination mit Einkristalldiffraktometrie haben gezeigt, dass bei höheren Temperaturen die Wahrscheinlichkeit steigt, dass *cis*-LO am α -C-Atom geöffnet wird. Jedoch ist dies aufgrund der Sterik eine langsame Reaktion, die zu geringer Gesamtaktivität führt.⁹⁷

2 Aufgabenstellung

Hochaktive Zinkkatalysatoren für die Copolymerisation von CO₂ und Epoxiden wie Propylenoxid und Limonenoxid sind für Wissenschaft und Industrie interessant, da diese Komplexe nicht giftig, ökologisch unbedenklich und kostengünstig sind und folglich nicht vom Polymer abgetrennt werden müssen. Obwohl das bisher aktivste System für die Herstellung von Poly(propylencarbonat) auf einem Cobaltsalenkomplex basiert und auch chrombasierte Katalysatoren gute Aktivitäten zeigen, liegen die Vorteile von Zink als Metallzentrum gegenüber den giftigen Metallen Cobalt und Chrom für diese Polymerisation klar auf der Hand. Voraussetzung ist, dass die Aktivität der Komplexe noch weiter gesteigert wird, sodass zum einen hohe Molmassen erzielt werden können und zum anderen nur Spuren an Zinkresten im Polymer verbleiben. Einen großen Fortschritt konnten 2015 Rieger *et al.* mit flexibel verknüpften dinuklearen BDI-Zn-Katalysatoren erzielen, die sehr hohe TOFs für die Herstellung von PCHC zeigen und das resultierende Polymer gleichzeitig Molmassen von 350 kDa aufweist (Abbildung 19).⁸⁵

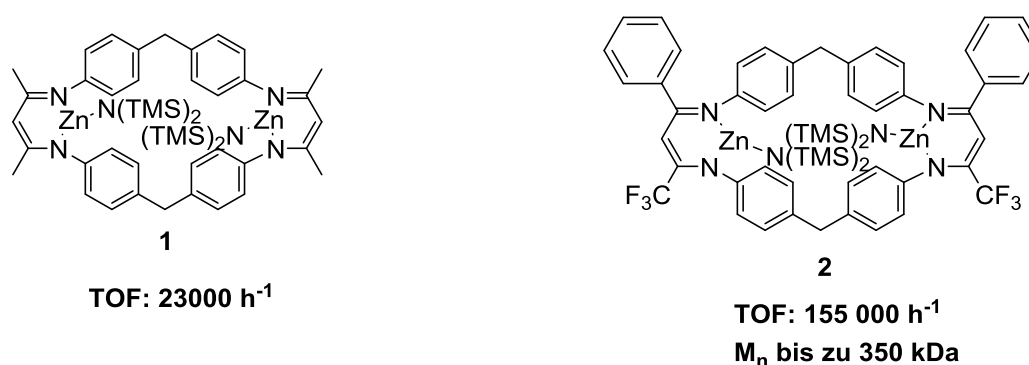


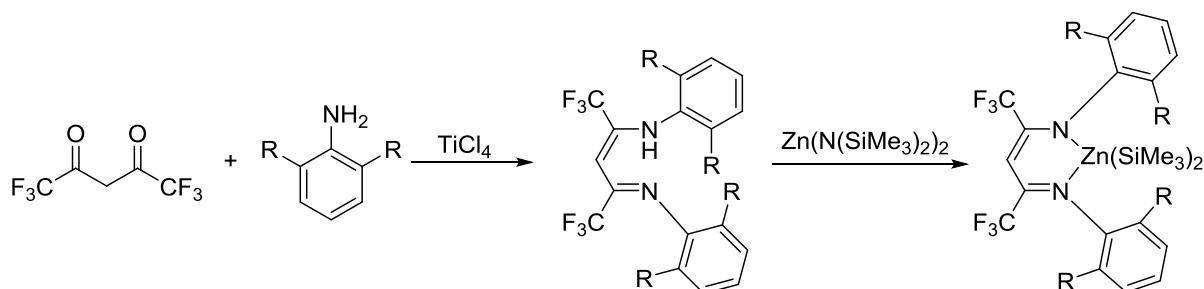
Abbildung 19: links: Dinuklearer BDI-Zn-Katalysator **1**, publiziert 2013; rechts: Dinuklearer BDI-Zn-Katalysator **2** mit zwei elektronenziehenden Resten im Ligandengerüst, publiziert 2015.^{74, 85}

Das Prinzip der Aktivitätssteigerung durch Einführung elektronenziehender Gruppen im Ligandengerüst, soll im Rahmen dieser Arbeit aufgegriffen werden. Zunächst werden die dinuklearen Komplexe (Abbildung 19) im Detail auf ihre Fähigkeit, PO und CO₂ zu polymerisieren, untersucht. Das Screening von Temperatur, CO₂-Druck, Lösemittel und Gesamtvolumen des Autoklaven ist dabei essentiell. Basierend auf diesen Ergebnissen sollen mögliche Modifizierungen der Komplexe ermittelt werden.

Zusätzlich wird der Einfluss auf die Aktivität bezüglich Copolymerisation von CO₂ und Epoxiden von monometallischen Zinkkomplexen, deren Lewis-Acidität durch zwei elektronenziehende Reste am Acetylacetonatgerüst gesteigert wird, evaluiert. Durch eine Kondensationsreaktion von Hexafluoroacetylaceton mit verschiedenen substituierten Anilinen und TiCl₄ wird der Zugang zu

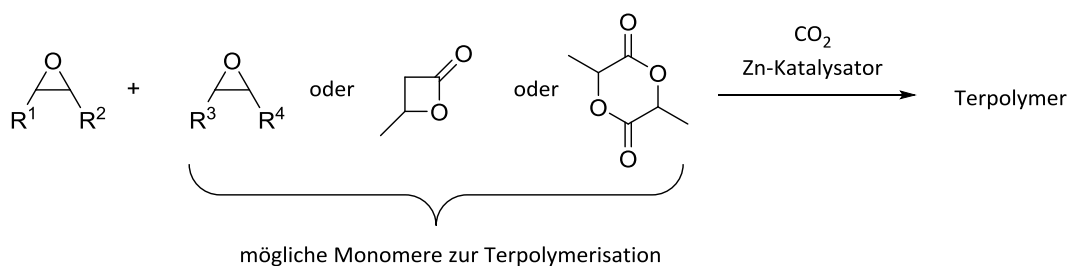
2 Aufgabenstellung

unterschiedlichen Liganden ermöglicht. Diese können mit einem Zinkprecursor zu den entsprechenden Komplexen umgesetzt werden (Schema 10). Die Variation der Reste am Anilin kann auch Einfluss auf die Reaktivität und Selektivität bezüglich der Copolymerisation verursachen.



Schema 10. Mögliche Syntheseroute für Lewis acide BDI-Zn-N(SiMe₃)₂ Katalysatoren mit unterschiedlichen Resten (R = Me, Et, *iso*-Pr) an 2, 6 Position des Anilins.

Da PCHC bereits erfolgreich mit hohen TOFs hergestellt werden kann, gilt es außerdem unvorteilhafte Eigenschaften wie Sprödigkeit durch geeignete Verfahren zu verändern. Terpolymerisation von verschiedenen Epoxiden und CO₂ könnte hierbei ein Schlüssel darstellen, wobei dazu ein Katalysator benötigt wird, der für mehrere Epoxide und CO₂ aktiv ist. Bisher sind die meisten Katalysatoren lediglich zur Copolymerisation von einem Monomer mit CO₂ fähig. Weiterhin kann auch Terpolymerisation eines Epoxides mit Kohlendioxid und Lactiden oder Lactonen zu einem Polymer mit neuen, wünschenswerten Eigenschaften führen (Schema 11). Dazu müssen bestehende Komplexe zunächst auf ihre Fähigkeit zur Ring-Öffnungspolymerisation von beispielsweise β -Butyrolacton oder Lactid untersucht werden.



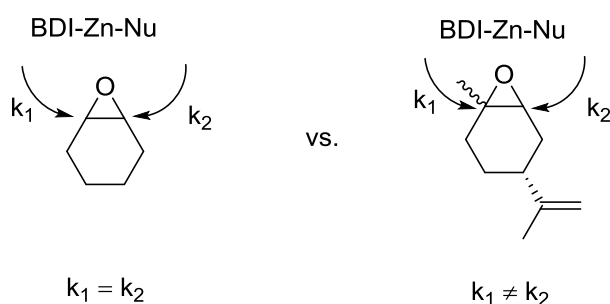
Schema 11. Terpolymerisation eines Epoxides mit anderen Monomeren wie BBL, Lactid, oder einem anderen Epoxid und CO₂ mit Hilfe eines Zinkkatalysators.

Eine weitere Möglichkeit, die Sprödigkeit von PCHC auszugleichen, stellt Kettentransferpolymerisation mit protischen Verbindungen dar. Zinkkatalysatoren wurden bisher nur auf ihre Fähigkeit untersucht, einwertige Alkohole als Kettenübertragungsreagenz einzusetzen.¹⁰¹ Kommerziell erhältliches Poly(dimethylsiloxan), welches als weicher Block zu verbesserten Polymereigenschaften führen könnte, weist jedoch meist zwei Hydroxyenden auf. Da BDI-Zinkkatalysatoren mit Alkoholen zur

2 Aufgabenstellung

Verbrückung neigen^{53, 81}, und mehrwertige protische Verbindungen zu einer polymeren Katalysatorstruktur und damit womöglich zur Deaktivierung führen könnten^{53, 81}, muss hier ein geeigneter Katalysator gefunden werden, dessen Interaktion mit Alkoholen möglichst gering ist, um somit die Protonierung der propagierenden Polymerkette zu ermöglichen (Schema 8).

Ein Hauptaugenmerk dieser Arbeit liegt zudem auf der Untersuchung des nur wenig erforschten Monomers Limonenoxid und des dazugehörigen Poly(limonencarbonat)es, welches aufgrund seiner Biobasiertheit und großvolumigen Produzierbarkeit bei geeigneten Polymereigenschaften für die Industrie relevant werden könnte. Detaillierte mechanistische Untersuchungen der Copolymerisation von CO₂/LO bilden hierbei den Grundstein, um genauere Einblicke über die Vorgänge zu erhalten und einen aktiveren Katalysator zu realisieren. Im Vergleich zum symmetrischen Cyclohexenoxid, weist Limonenoxid eine sterisch anspruchsvolle Methylgruppe am Epoxidring auf. Ein nukleophiler Angriff am Epoxidring ist demnach vom sterischen Anspruch des Nucleophils oder der propagierenden Polymerkette beeinflusst.



Schema 12. Nukleophiler Angriff am Cyclohexenoxid (links) vs. Limonenoxid (rechts).

Der genaue Einfluss des Monomers kann durch die Bestimmung des Geschwindigkeitsgesetzes für diese Copolymerisation bestimmt werden. In vielen Copolymerisationen führt auch Temperaturerhöhung zu einer Aktivitätssteigerung. Coates *et al.* haben bereits gezeigt, dass bei 50 °C das *cis*-Isomer des LO angegriffen wird und diese Reaktion kinetisch gehemmt ist.⁹⁷ Jedoch haben Kleij *et al.* bei hohen Temperaturen und langen Reaktionszeiten auch nur geringen Umsatz zu PLimC beobachten können, obwohl das Chloridanion in diesem Fall temperaturunabhängig an der sterisch gehinderten Position angreift.⁹⁹ Deshalb stellt die Untersuchung der Vorgänge bei Temperaturen über 50 °C einen weiteren Teil dieser Doktorarbeit dar.

3 Dinukleare BDI Zink basierte Katalysatoren zur Copolymerisation von Propylenoxid und Kohlendioxid

In den Doktorarbeiten von Stefan Kissling und Maximilian Lehenmeier wurden dinukleare β -Diiminato Zinkkatalysatoren entwickelt und deren Aktivität bezüglich der Copolymerisation von Cyclohexenoxid und CO_2 untersucht. Es stellte sich heraus, dass die Einführung von elektronenziehenden CF_3 Gruppen eine erhebliche Aktivitätssteigerung zur Folge hat.^{74, 85} Die in Abbildung 20 dargestellten Katalysatoren stellen mit einer TOF von bis zu 155.000 h^{-1} (Katalysator 2) die aktivsten Systeme zur Herstellung von Poly(cyclohexencarbonat) dar.⁸⁵ Rieger *et. al* konnte 2011 zeigen, dass ein Zink-Zink Abstand für die Copolymerisation von Propylenoxid und CO_2 von $4.6 - 4.8 \text{ \AA}$ ideal ist.⁶⁹ Im Rahmen der vorliegenden Arbeit ist es gelungen eine Kristallstruktur für Komplex 2 durch Kristallisation in Dichlormethan bei $-35 \text{ }^\circ\text{C}$ zu erhalten. Der Zn–Zn Abstand beträgt 8.00 \AA , wobei jedoch theoretische Berechnungen für Katalysator 1 (Zn–Zn, 7.77 \AA) ergaben, dass sich die Zink-Zentren in diesen verbrückten Komplexen während der Copolymerisation bei hohen Temperaturen stark annähern können ($4.50 - 5.66 \text{ \AA}$).¹⁰³

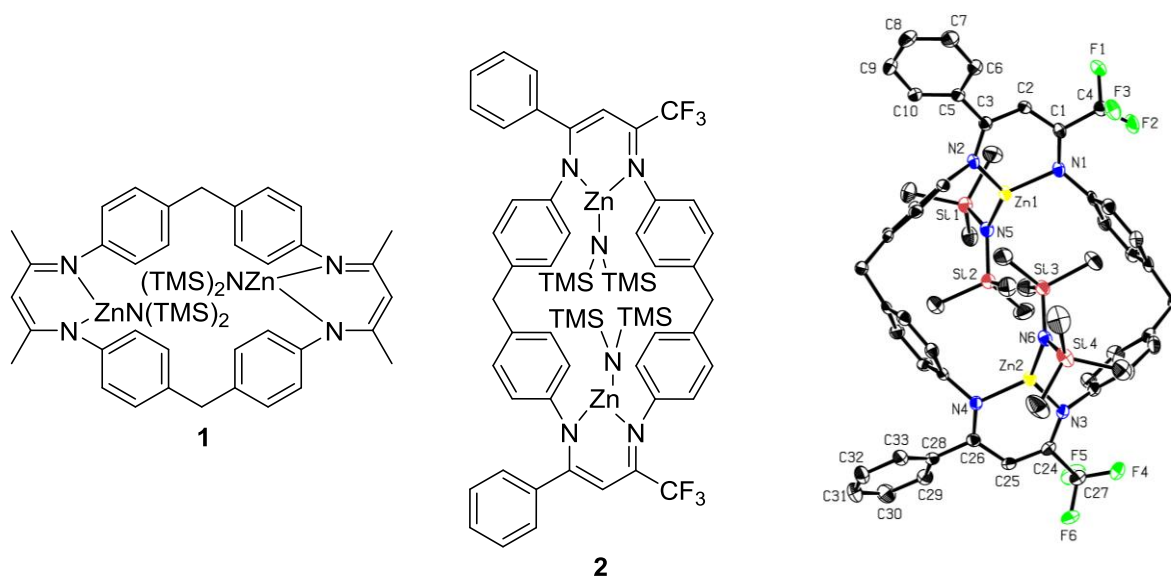


Abbildung 20: links: Dinuklearer Zinkkomplex 1; mitte: Komplex 2 mit elektronenziehenden Resten am BDI-Liganden; rechts: ORTEP Darstellung von 2 mit Ellipsoiden, abgebildet bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit (Bindungslängen und Winkel können Kapitel 12.1.4 entnommen werden).

2015 konnte anhand von experimentellen Versuchen und theoretischen Berechnungen bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$, unter Verwendung von Katalysator 1 und $10 - 30 \text{ bar CO}_2$ gezeigt werden, dass während der Copolymerisation von CO_2 und PO ein 6-gliedriger Übergangszustand aus Carbonato-terminierter

3 Dinukleare BDI Zink basierte Katalysatoren zur Copolymerisation von Propylenoxid und Kohlendioxid

Kette, Katalysator und Alkoxid-terminierter Kette entsteht, für dessen Überwindung eine hohe Energie von 104.8 kJ/mol nötig ist (Abbildung 21).¹⁰³ Anhand dieser Ergebnisse wurde die Inaktivität von Katalysator 1 für die Herstellung von PPC unter den vorliegenden Bedingungen erklärt. Im Gegensatz dazu ist die Energie, die für den erneuten Einbau von CO₂ nach dem 6-gliedrigen Übergangszustand in der CHO/CO₂ Copolymerisation benötigt wird, wesentlich geringer (Abbildung 21), weshalb der dinukleare Katalysator hochaktiv für die PCHC Synthese ist.

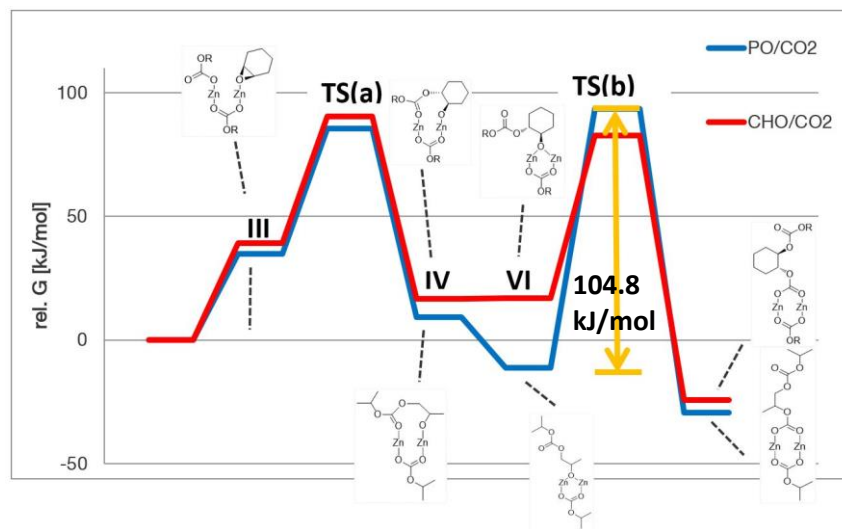


Abbildung 21: Graphische Darstellung der freien Gibbs-Energien für die Copolymerisation von PO/CO₂ und CHO/CO₂.¹⁰³

Um nun die energetische Senke dieser Copolymerisation zu überwinden und damit die Propagation voranzutreiben, wurden Reaktionsparameter wie CO₂ Druck, Temperatur, Katalysatorkonzentration, Gesamtvolumen der Reaktion und Lösemittel verändert. Um die Konzentration an Kohlenstoffdioxid in der Reaktionslösung zu erhöhen, wurden alle Polymerisationen in einem 75 mL Autoklaven, statt in einem 135 mL Reaktor durchgeführt. In einem ersten Experiment bei 80 °C wurden 40 bar CO₂ (statt 30 bar) und ein Epoxid zu Katalysator Verhältnis von 1000:1 verwendet (Tabelle 1, Eintrag 1). So konnte die Wahrscheinlichkeit verringert werden, dass der Katalysator durch Restmengen von Wasser gequenchet wird. Dabei konnte ein Umsatz von 35%, eine TOF von 55 h⁻¹ bei geringer Selektivität für Polycarbonat (9 %) erzielt werden. Eine Erhöhung der Temperatur auf 100 °C führte zu einer TOF von 500 h⁻¹ und einem gesteigerten PPC-Anteil von 25% (Tabelle 1, Eintrag 2). Werden tiefere Temperaturen als 80 °C verwendet entsteht nur noch geringfügig Polymer, selbst bei einer Reaktionszeit von über 20 Stunden (Tabelle 1, Eintrag 3 + 4). Zusätzlich bewirkt auch ein geringeres Katalysatorloading geringe bis gar keine Aktivität (Tabelle 1, Eintrag 5 + 6). Ein wichtiger Parameter in der Copolymerisation von PO und CO₂ mit dem vorliegenden Katalysator ist außerdem das Gesamtvolumen im Reaktor. Der Siedepunkt von Propylenoxid liegt bei 34 °C, weshalb bei einer Reaktionstemperatur von 80 - 100 °C ein Teil des PO in der Gasphase vorliegt. Durch das Volumen der

3 Dinukleare BDI Zink basierte Katalysatoren zur Copolymerisation von Propylenoxid und Kohlendioxid

Tabelle 1: Copolymerisation von CO₂ und PO unter verschiedenen Reaktionsbedingungen mit Katalysator 1 und 2.

Eintrag	Epoxid:[1]	T/ [°C]	Druck / [bar]	Gesamt- volumen / [mL] ^a	Zeit / [h]	Ausbeute / [%]	TOF / [h ⁻¹]	[PPC]:[cPC] :[PPO] ^b
1	1000:1	80	40	10	6	35	55	9:71:20
2	1000:1	100	40	10	1	50	500	25:53:22
3	1000:1	40	40	10	20	<1	-	-
4	1000:1	60	40	10	20	5	n.d.	10:77:13
5	2000:1	100	40	10	3.5	5	25	42:40:18
6	4000:1	100	40	10	20	-	-	-
7	1000:1	100	40	5	20	-	-	-
8	1000:1	100	30	10	1	45	450	43:40:17
9	1000:1	100	20	10	1	40	400	47:29:24
10	1000:1	100	10	10	1	20	200	52:13:35
11	1000:1	100	1 ^a	5	1	10	n.d.	5:5:90
12	1000:1	100	1 ^a	10	20	50	n.d.	21:3:77
13 ^c	1000:1	100	40	10	1	65	650	26:57:17
14 ^{c,d}	1000:1	100	40	10	0.33	80	2400	32:38:30

^aGesamtvolumen besteht aus 50% PO und 50% Toluol; ^bBestimmt durch ¹H-NMR Spektroskopie; ^cKatalysator 2 wurde verwendet; ^dToluol wurde durch cyclisches Propylencarbonat ersetzt.

Lösung, die Menge an PO und die Größe des Reaktors lässt sich das Gleichgewicht zwischen Epoxid in Gasphase und Epoxid in flüssiger Phase beeinflussen. Der Partialdruck des PO wiederum wirkt sich allerdings auch auf die Menge an CO₂ aus, das in der flüssigen Phase gelöst wird. Ein Experiment mit 5 mL Gesamtvolumen statt 10 mL hat gezeigt, dass die Halbierung des Volumens zum Verlust der Aktivität führt. Weitere Auswirkungen des CO₂ Druckes wurden in den Experimenten 8 - 12 untersucht. So verringert sich die TOF von 450 h⁻¹ bei 30 bar CO₂ bis hin zu 200 h⁻¹ bei 10 bar CO₂. Bei 1 bar CO₂ (100 mL Druckschlenkkolben) nehmen die Aktivität und der Gesamtumsatz sehr stark ab, wobei gleichzeitig auch die Menge an Etherverknüpfungen rasant steigt. Dies war zu erwarten, da 2015 bereits berichtet wurde, dass Katalysator 1 fähig ist Propylenoxid zum Poly(propylenoxid) zu polymerisieren.¹⁰³ Auch bei der Copolymerisation von PO/CO₂ hilft es die Lewis-Acidität des Zinkzentrums durch elektronen-ziehende Gruppen zu erhöhen. So kann mit Katalysator 2 unter gleichen Bedingungen wie mit Katalysator 1 die Aktivität von 500 h⁻¹ auf 650 h⁻¹ gesteigert werden (Tabelle 1, Eintrag 13). Die Copolymerisation wurde in einem Autoklaven mit *in situ* IR Monitoring durchgeführt, mit dessen Hilfe die Carbonylschwingung des Polycarbonates (1750 cm⁻¹), des cyclischen Carbonates (1815 cm⁻¹) und von CO₂ (2350 cm⁻¹) simultan und während der kompletten Reaktion detektiert werden kann (Abbildung 22a + b). Während der Messung war deutlich ersichtlich, dass eine gewisse Menge an cyclischem Carbonat zu einer spontanen Aktivitätssteigerung führt

3 Dinukleare BDI Zink basierte Katalysatoren zur Copolymerisation von Propylenoxid und Kohlendioxid

(Abbildung 22c). Deshalb wurde cPC statt Toluol als Lösemittel verwendet. CPC ist stark polar und siedet erst bei einer hohen Temperatur von 240 °C. Dadurch trägt es zusätzlich dazu bei, dass mehr Propylenoxid und mehr CO₂ in der flüssigen Phasen vorliegen. Die TOF konnte auf ungefähr 2400 h⁻¹ gesteigert werden, wobei jedoch das Aufheizen des Reaktors die Reaktionszeit erheblich verlängerte (Abbildung 22d). Ein Referenzexperiment hat gezeigt, dass Katalysator 2 nicht in der Lage ist cPC durch Ring-Öffnung unter den vorliegenden Bedingungen zu polymerisieren.

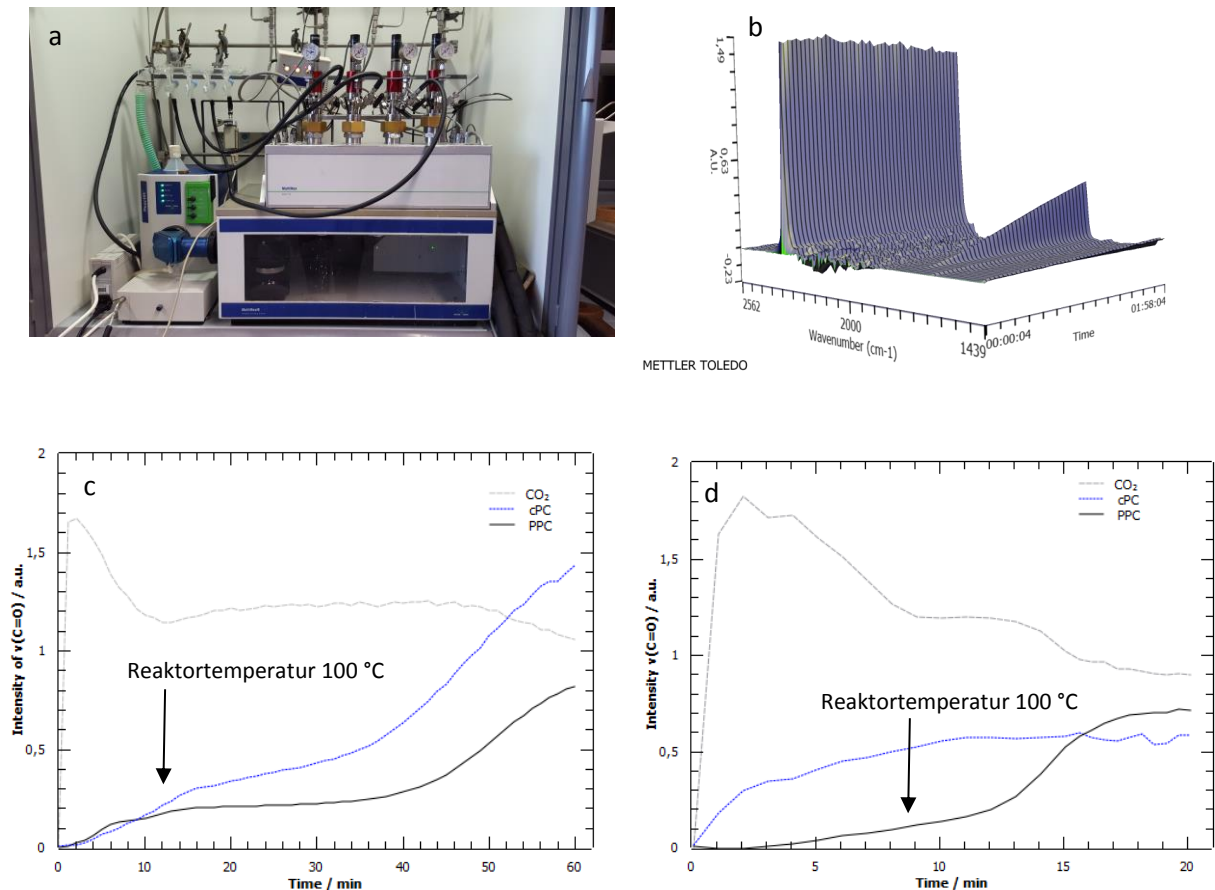


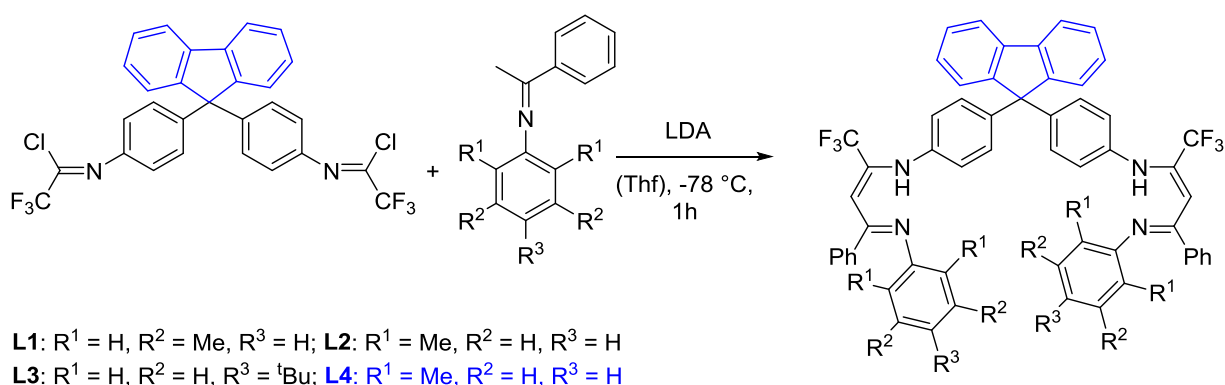
Abbildung 22: a) Mettler Toledo Multimax Autoklav, mit *in situ* IR Monitoring; b) 3D Ansicht des zeitlichen Verlaufs der Carbonylschwingungen von CO₂ und Polycarbonat; c) Entstehung und Abnahme der Carbonylschwingung von PPC; cPC und CO₂ als Funktion der Intensität gegen die Zeit in Minuten mit Toluol als Lösemittel d) Entstehung und Abnahme der Carbonylschwingung von PPC, cPC und CO₂ als Funktion der Intensität gegen die Zeit in Minuten mit cPC als Lösemittel.

Diese Ergebnisse beweisen, dass es möglich ist, die Reaktionsbedingungen so anzupassen, dass der 6-gliedrige Übergangszustand überwunden werden kann. Jedoch kann bei solch hohen Reaktionstemperaturen die Bildung von cPC nicht vermieden werden und da der Katalysator auch fähig ist das Epoxid selbst zu polymerisieren, findet sich im Polymer zusätzlich ein hoher Anteil an Etherverknüpfungen wieder. Die Verfolgung der Reaktion mit *in situ* IR Spektroskopie ist eine aussagekräftige Methode, welche Details über die Selektivität der Reaktion und die tatsächliche Aktivität bietet.

4 Synthese von halb-offenen, verbrückten, dinuklearen Zinkkatalysatoren und deren Aktivität bezüglich der Copolymerisation von Kohlenstoffdioxid und Epoxiden.

4 Synthese von halb-offenen, verbrückten, dinuklearen Zinkkatalysatoren und deren Aktivität bezüglich der Copolymerisation von Kohlenstoffdioxid und Epoxiden.

Ein weiterer Ansatz, die energetische Senke während der Copolymerisation von CO₂ und PO zu überwinden, liegt in der Synthese neuer Katalysatorstrukturen. Die Idee dahinter ist, einen dinuklearen Katalysator zu entwickeln, der die zwei Zinkzentren über eine einzelne Brücke verknüpft, und somit die Polymerkette nicht in den 6-gliedrigen Übergangszustand zwingt, sondern durch einen variablen Zn–Zn Abstand die Möglichkeit einer weiteren CO₂ Insertion ermöglicht. Die geeigneten Liganden wurden dazu in einer Klickreaktion aus den entsprechenden Iminen und Lithiumdiisopropylamid (LDA) synthetisiert (Schema 13). Dabei besteht die Brücke zum einen aus einer CH₂-Verknüpfung und zum anderen aus einem sterisch anspruchsvollen Fluorenylgruppe. Die Edukte wurden durch eine Kondensationsreaktion eines Anilinderivates und Acetophenon hergestellt, sowie in einer Reaktion in der das Diamin, NEt₃, PPh₃, Trifluoressigsäure und Tetrachlorkohlenstoff miteinander reagieren.⁷⁴



Schema 13: Synthese von halb-offenen, Lewis-aciden Ligandensystemen mittels LDA.

Anschließend wurden die Liganden mit Zn(N(SiMe₃)₂)₂ in Toluol unter Rückfluss erhitzt. Vier verschiedene Komplexe konnten isoliert und mittels NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert werden (Abbildung 24). Für Komplex 1 ist es gelungen Kristalle aus einer -35 °C kalten Toluol Lösung zu erhalten und die räumliche Struktur mittels Einkristalldiffraktometrie aufzuklären (Abbildung 23). Jedes der Zinkzentren liegt in einer verzerrt tetraedrischen Geometrie vor, wobei der Zn–NTMS₂ Abstand mit 1.8723 (11) Å zu der Bindung von 1.8731 (19) Å im analogen zweifach verbrückten Zinkkatalysator 2 passt. Ein gravierender Unterschied zwischen den zwei Katalysatoren liegt jedoch im Zn–Zn Abstand, da dieser für den halb-offenen Komplex 10 10.16 Å und für Katalysator 2 lediglich 8.00 Å beträgt. In beiden Fällen zeigen die NTMS₂ Initiatorgruppen zueinander, sodass die sterisch anspruchsvollen Anilinreste und die Phenylreste am Acetylacetonatgerüst voneinander

4 Synthese von halb-offenen, verbrückten, dinuklearen Zinkkatalysatoren und deren Aktivität bezüglich der Copolymerisation von Kohlenstoffdioxid und Epoxiden.

wegzeigen können und nicht kollidieren. Jedoch bewirken die großen Initiatorgruppen im halboffenen Komplex, dass sich die Zinkzentren weiter entfernen.

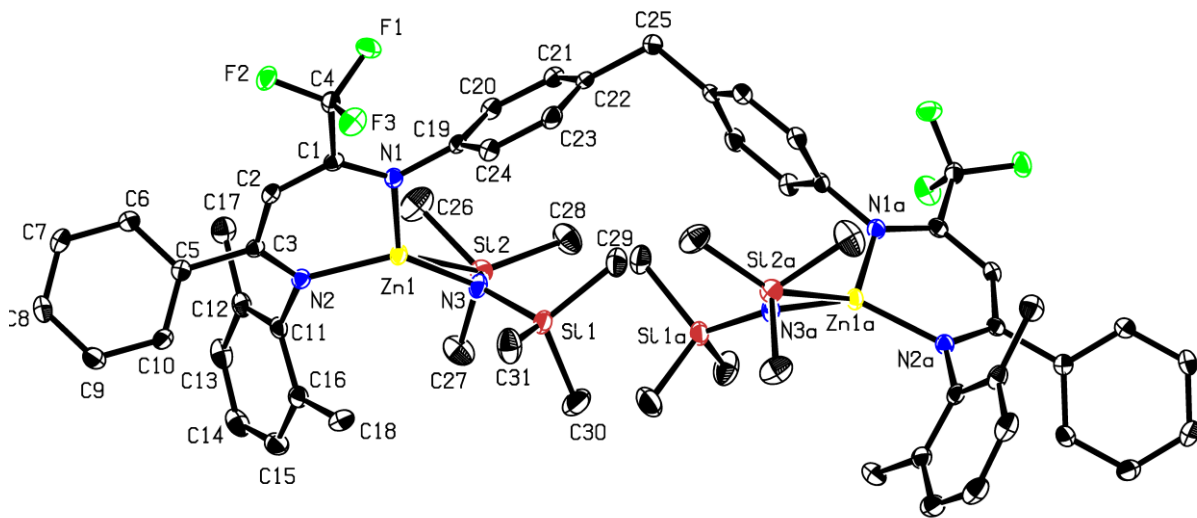


Abbildung 23: ORTEP Darstellung von Katalysator 10 (Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit entfernt) mit Ellipsoiden, abgebildet bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit (Bindungslängen und Winkel sind in Kapitel 11 aufgelistet).

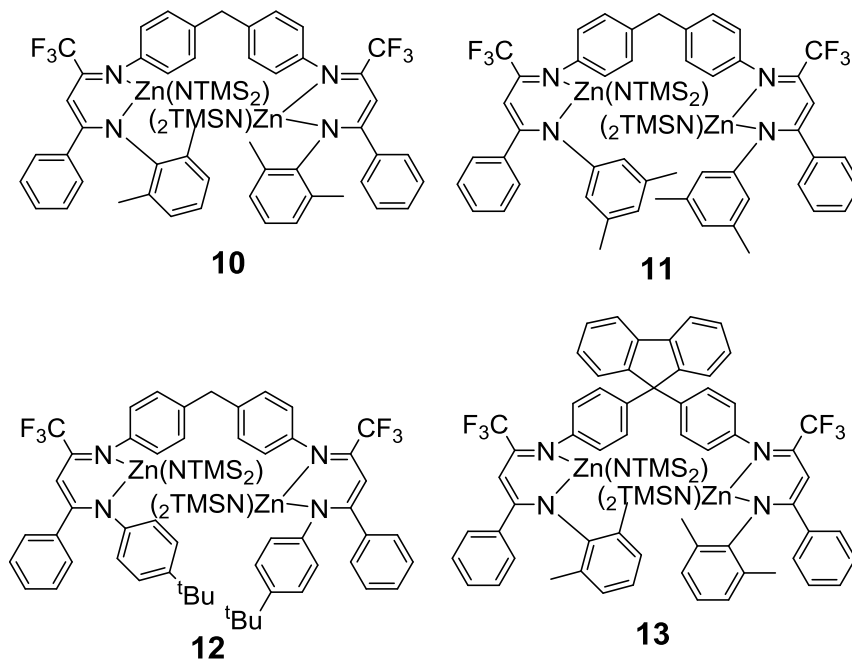


Abbildung 24: Verschiedene halboffene, Lewis-acide Zink-Komplexe zur Copolymerisation von CO₂ und Epoxiden.

Alle vier Katalysatoren wurden auf ihre Aktivität bezüglich der Copolymerisation von CHO/CO₂ und PO/CO₂ untersucht. Wie aus Tabelle 2 hervorgeht, zeigen die Komplexe nur moderate TONs für die Herstellung von PCHC und unter den gegebenen Bedingungen so gut wie keine Aktivität für PPC. Die Kristallstruktur von Komplex 10 lässt erkennen, dass der Abstand der beiden Zinkzentren sehr groß ist,

4 Synthese von halb-offenen, verbrückten, dinuklearen Zinkkatalysatoren und deren Aktivität bezüglich der Copolymerisation von Kohlenstoffdioxid und Epoxiden.

weshalb womöglich ein bimetallischer Copolymerisationsmechanismus eingeschränkt ist. Diese Vermutung wird durch die Tatsache unterstützt, dass Komplex 4 den besten Gesamtumsatz für PCHC erzielte, da in diesem Molekül die Zinkzentren aufgrund der großen und starren Fluorenylbrücke näher zusammengehalten werden. Weiterhin benötigt eine Poly(propylencarbonat) Kette wesentlich weniger Platz als eine PCHC Kette, weshalb ein großer Zn–Zn Abstand noch ungünstiger ist.

Tabelle 2: Copolymerisation von CHO/CO₂ und PO/CO₂ mit Katalysatoren 10-13.

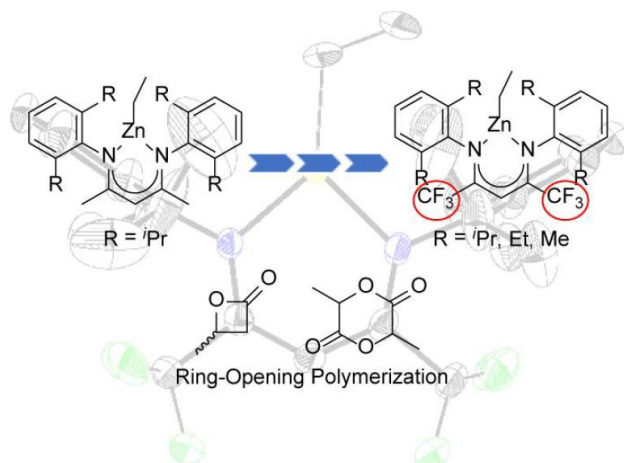
Katalysator	Epoxid	[Epoxid] / [Kat]	T / [°C]	Zeit / [h]	Druck / [bar]	Ausbeute/ [%]	TON	PC:cPC:PE[%] ^a
10	PO	1000	100	16	40	<1	3	15:52:34
10	CHO	2000	100	16	30	35	700	93:05:02
11	PO	1000	100	16	40	1	15	21:30:49
11	CHO	2000	100	16	30	3	55	70:03:28
12	PO	1000	100	16	40	1	10	16:37:48
12	CHO	2000	100	16	30	2	40	32:00:68
13	PO	1000	100	16	40	2	25	19:32:49
13	CHO	2000	100	16	30	50	1000	94:06:00

^aBestimmt anhand von ¹H-NMR Spektroskopie.

Die Katalysatoren wurden auch auf ihre Aktivität bezüglich der Copolymerisation von LO/CO₂ getestet, wobei in keinem Fall eine Reaktion beobachtet werden konnte.

5 Electron-Deficient β -Diiminato-Zinc-Ethyl Complexes: Synthesis, Structure, and Reactivity in Ring-Opening Polymerization of Lactones

5.1 Bibliographische Daten




Status:	Online veröffentlicht: 17. Februar 2016
Journal:	Organometallics (Issue 35, pp 681-685)
Verlag:	ACS Publications
Artikel Typ:	Article
DOI:	10.1021/acs.organomet.5b00983
Autoren:	Alexander Kronast*, <u>Marina Reiter*</u> , Peter T. Altenbuchner, C. Jandl, A. Pöthig und Bernhard Rieger


* Gleichmaßen beigetragen

A. Kronast, M. Reiter, P. T. Altenbuchner, C. Jandl, A. Pöthig and B. Rieger, *Organometallics* **2016**, *35*, 681-685. – Reproduced by permission of the American Chemical Society.

5 Electron-Deficient β -Diiminato-Zinc-Ethyl Complexes: Synthesis, Structure, and Reactivity in Ring-Opening Polymerization of Lactones

5.2 Erlaubnis des Verlages zur Veröffentlichung des Manuskripts als Teil dieser Doktorarbeit

 **Copyright Clearance Center**  **RightsLink**[®] [Home](#) [Create Account](#) [Help](#) 

 **ACS Publications** Most Trusted. Most Cited. Most Read. **Title:** Electron-Deficient β -Diiminato-Zinc-Ethyl Complexes: Synthesis, Structure, and Reactivity in Ring-Opening Polymerization of Lactones

Author: Alexander Kronast, Marina Reiter, Peter T. Altenbuchner, et al

Publication: Organometallics

Publisher: American Chemical Society

Date: Mar 1, 2016

Copyright © 2016, American Chemical Society

[LOGIN](#)

If you're a **copyright.com** user, you can login to RightsLink using your copyright.com credentials. Already a **RightsLink** user or want to [learn more?](#)

PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms & Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from (COMPLETE REFERENCE CITATION). Copyright (YEAR) American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any other uses, please submit a new request.

[BACK](#)

[CLOSE WINDOW](#)

Copyright © 2016 [Copyright Clearance Center, Inc.](#) All Rights Reserved. [Privacy statement](#). [Terms and Conditions](#).
Comments? We would like to hear from you. E-mail us at customercare@copyright.com

5.3 Zusammenfassung

In dieser Veröffentlichung wird die detaillierte Synthese und Analytik von drei verschiedenen substituierten, Lewis-aciden β -Diketiminato Liganden und den entsprechenden Zinkkomplexen beschrieben. Diese unterscheiden sich an den jeweiligen 2,6 Positionen des Anilins, wobei Methyl (III), Ethyl (II) und *iso*-Propylgruppen (I) verwendet wurden. Anhand von Einkristalldiffraktometrie wurde die räumliche Struktur der Komplexe aufgeklärt und dargestellt. Es zeigten sich leichte Abweichungen in der Koordination des Zinkzentrums an den drei Lewis-aciden Liganden im Vergleich zu einem bereits von Coates *et al.* veröffentlichten Komplex ohne CF_3 Gruppen.⁸¹ In allen Fällen nimmt das Metallzentrum jedoch eine verzerrt trigonal-planare Umgebung ein. Anschließend wurden die Komplexe I-III bezüglich ihrer Aktivität für die Ringöffnungspolymerisation von (*rac*)- β -Butyrolacton und (*rac*)-Lactid getestet. Alle Katalysatoren erzielten vollen Umsatz für die Herstellung von Poly(hydroxybutyrat) innerhalb von 16 Stunden wobei Molmassen und PDI stark variierten. Weiterhin wurde die Herstellung von Polylactid untersucht. Interessanterweise zeigt Komplex I kaum Umsatz für PLA, da vermutlich die sterisch anspruchsvollen *iso*-Propylgruppen die Koordination des Lactids erschweren. Die anderen zwei Komplexe waren jedoch aktiv, wobei eine Abhängigkeit der Polymermikrostruktur von den *ortho*-Substituenten zu beobachten war.

Electron-Deficient β -Diiminato-Zinc-Ethyl Complexes: Synthesis, Structure, and Reactivity in Ring-Opening Polymerization of Lactones

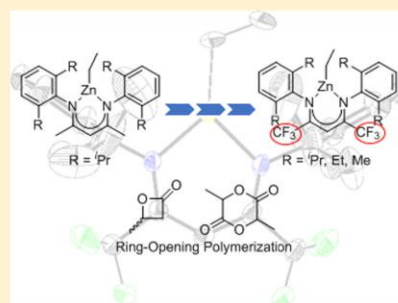
Alexander Kronast,^{†,§} Marina Reiter,^{†,§} Peter T. Altenbuchner,[†] Christian Jandl,[‡] Alexander Pöthig,[‡] and Bernhard Rieger^{*,†}

[†]WACKER-Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie, Technische Universität München, Lichtenbergstraße 4, 85747 Garching bei München, Germany

[‡]Zentralinstitut für Katalysatorforschung, Technische Universität München, Ernst-Otto-Fischer Straße 1, 85747 Garching bei München, Germany

Supporting Information

ABSTRACT: A series of β -diiminato zinc(II) complexes bearing two electron-withdrawing trifluoromethyl groups in the pentane ligand backbone were successfully isolated ((BDI^{CF₃}-I)H = [CH(CCF₃NC₆H₄-2,6-CH(CH₃)₂)₂]; (BDI^{CF₃}-II)H = [CH(CCF₃NC₆H₄-2,6-C₂H₅)₂], and (BDI^{CF₃}-III)H = [CH(CCF₃NC₆H₄-2,6-CH₃)₂]). The solid-state structures illustrate differences in the ligation of the Zn atom compared to a literature known BDI-ZnEt complex. All catalysts show good activities in the ring-opening polymerization of the cyclic ester (*rac*)- β -butyrolactone (BL), whereas only BDI^{CF₃}-II-ZnEt and BDI^{CF₃}-III-ZnEt are active initiators for the polymerization of (*rac*)-lactide (LA).



Ring-opening polymerization of cyclic esters offers an easy access to biodegradable polyester structures.^{1–5} Cheap, available, and biocompatible metal-based initiators are of high interest as a postpolymerization removal of the catalyst is not necessary. Zinc(II) as a colorless metal ion and not dispensable trace element is applied as ligated catalyst center with a plethora of different ligands in the ring-opening polymerization of cyclic esters as well as in the copolymerization of carbon dioxide and epoxides. Among these ligands, the class of β -diiminato (BDI) structures assumes a special position due to its ease in accessibility and variability.^{6–20} The BDI as bidentate ligand bearing one delocalized negative charge was originally reported by Holm and co-workers.²¹ It has been synthesized with a multitude of substituents and metal ions all over the periodic table.^{22–24}

Electron-withdrawing substituents have been introduced by different groups into BDI or BDI related catalyst structures, primarily to increase the Lewis acidity of the metal center and thereby the activity of the catalyst for the copolymerization of carbon dioxide and epoxide and the ring-opening polymerization (ROP) of lactones.^{12,25} Tolman and co-workers extensively investigated the effect of electron-withdrawing groups on different catalysts for the ROP of cyclic esters, revealing opposing trends on activity for salen- and aminobisphenolate-based Al catalysts.^{26–28}

BDI ligands based on a 1,1,1,5,5,5-hexafluoro-acetylacetonone are scarcely reported in the literature and, to our knowledge, not applied to Zn(II) metal ions and ring-opening polymer-

ization catalysts until now.^{29–33} BDI^{CF₃}-I complexes of Cu(I) and Ti(IV) are some of these rare examples. The BDI^{CF₃}-I-Cu(I)-CO complex was tested in oxidation experiments comparing the reactivity of different BDI ligated Cu(I) complexes in correlation with the increased Lewis acidity of the metal center.³⁰ The group of Hill et al. discovered a double μ -F-bridged Ca dimeric complex bearing BDI^{CF₃}-I ligands at each Ca(II)-center, observing an intramolecular C–F-bond activation during synthetic procedures.³⁴ A BDI^{CF₃}-I analogue bearing unsubstituted phenyl moieties at the nitrogen atoms was used to increase the activity in the Ti(IV)-catalyzed polymerization of ethylene.³³ Although there are few examples for the use of 1,1,1,5,5,5-hexafluoro-acetylacetonone-based BDI ligands in the literature, the influence of two electron-withdrawing CF₃-groups on BDI-based initiators for the ring-opening polymerization of cyclic esters is still a white spot on the map.

Herein, we present the synthesis, characterization, and application of BDI^{CF₃}-Zn-Ethyl complexes as highly active initiators for the ROP of BL and LA. Aniline moieties of different steric demand were applied and revealed interesting differences in activity and stereoselectivity especially for LA.

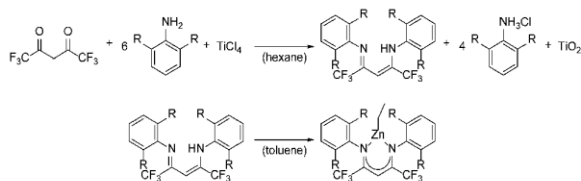
Syntheses. The preligands BDI^{CF₃}-H (I–III) can be synthesized by a modified literature procedure.²⁹ Because of

Received: December 2, 2015

Published: February 17, 2016

the low boiling point of 1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentadione, a simple acid-catalyzed condensation using a Dean–Stark apparatus to remove the produced water is not applicable. Rather, the reaction was performed by creating a reactive condensation mixture of the corresponding aniline and titanium tetrachloride. The amine forms a mixture of amido–titanium and imido–titanium species, as it was characterized for other amines in the reaction with titanium tetrachloride.^{35,36} Six equivalents of the amine have to be used for the double condensation with hexafluoro-acetylacetone as well as for the removal of HCl and the accompanied titanium dioxide precipitation driving the reaction to product formation (Scheme 1).

Scheme 1. Ligand and Complex Synthesis for BDI^{CF₃}-I-ZnEt (R = *i*Pr), BDI^{CF₃}-II-ZnEt (R = Et), and BDI^{CF₃}-III-ZnEt (R = Me)



The reaction of 1 equiv of the preligand BDI^{CF₃}-H (I–III) with an excess of 1.5 equiv of diethyl zinc in toluene at 100 °C over adjusted reaction times gave the complexes BDI^{CF₃}-I-ZnEt (I), BDI^{CF₃}-II-ZnEt (II) and BDI^{CF₃}-III-ZnEt (III) in quantitative yields after removal of the solvent, byproduct (ethane), and surplus metal precursor *in vacuo*. The highly moisture- and air-sensitive complexes can be recrystallized from toluene at –35 °C to obtain crystals in single-crystal X-ray diffraction (SC-XRD) quality (Figures 1–3).

An ORTEP style representation of the solid-state structure of I is given in Figure 1, including selected bond lengths and

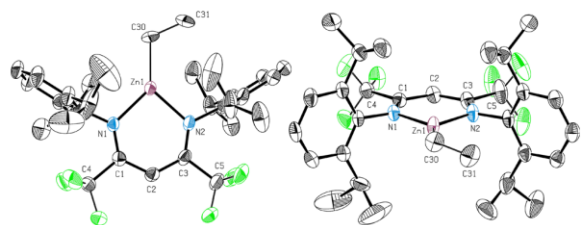


Figure 1. ORTEP style representation of I (hydrogen atoms omitted for clarity) with ellipsoids drawn at the 50% probability level. Disordered groups are indicated by thin bonds. Selected bond lengths (Å) and bond angles (deg): Zn1–N1 1.982(2), Zn1–N2 1.982(2), Zn1–C30 1.963(15), N1–Zn1–N2 94.28(8), N2–Zn1–C30 131.1(6), N1–Zn1–C30 134.4(6).

angles. Zn complexes of sterically less demanding BDI ligands are well-known to tend to the formation of dimeric structures in the case of alkoxide or amide ligands. This μ -bridging can be hampered through the choice of diethyl zinc as metal precursor, whereby I crystallizes in its monomeric form comparable to a BDI-ZnEt complex known in the literature (BDI-1-ZnEt).⁷ The metal center has a trigonal-planar coordination geometry with a Zn1–C30 bond length matching the value for BDI-1-ZnEt (1.963 Å) bearing methyl instead of trifluoro-methyl groups in

the pentane backbone. The Zn1–N1 and Zn1–N2 bond lengths are exactly equal with a value of 1.982(2) Å, and the metal is in plane with the ligand. The phenyl rings are almost perpendicular to the coordination plane.

The molecular structure of II is depicted in Figure 2. The 2,6-diethylphenyl moieties show little influence on the solid-

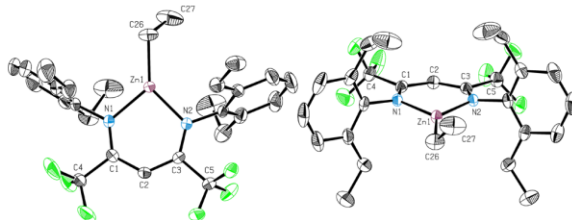


Figure 2. ORTEP style representation of II (hydrogen atoms omitted for clarity) with ellipsoids drawn at the 50% probability level. Selected bond lengths (Å) and bond angles (deg): Zn1–N1 1.985(2), Zn1–N2 1.975(2), Zn1–C26 1.947(2), N1–Zn1–N2 95.21(6), N2–Zn1–C26 136.08(8), N1–Zn1–C26 128.70(8).

state structure compared to I. The metal core adopts a similar distorted trigonal-planar geometry with a shortening of the Zn1–C26 bond to 1.947(2) Å. The Zn1–N1 (1.985(1) Å) and Zn1–N2 (1.975(1) Å) bonds show a slight difference in length in contrast to I. The N1–Zn1–C26 angle (128.70(8)°) and the N2–Zn1–C26 angle (136.08(8)°) show a larger difference between the two values in comparison to I.

In the solid-state structure of complex III, the Zn1–N1 (1.971(2) Å) and Zn1–N2 (1.969(2) Å) bonds differ only within their standard deviation, whereas the difference is 0.036 Å for BDI-1-ZnEt (Figure 3). The metal center adopts a

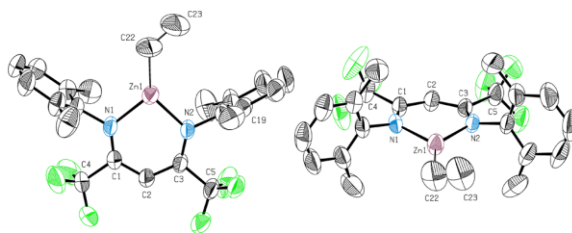


Figure 3. ORTEP style representation of III (hydrogen atoms omitted for clarity) with ellipsoids drawn at the 50% probability level. Disordered groups are indicated by thin bonds. Selected bond lengths (Å) and bond angles (deg): Zn1–N1 1.971(2), Zn1–N2 1.969(2), Zn1–C22 1.94(1), N1–Zn1–N2 95.24(9), N2–Zn1–C22 135.9(4), N1–Zn1–C22 128.8(4).

distorted trigonal-planar surrounding as in I and II. The Zn atom sits slightly above the mean plane of the ligand defined by N1, N2, C1, C2, C3 (0.183 Å), and the phenyl rings of the aniline moieties are almost aligned perpendicular to this plane and span angles of 89.4° and 82.5°. The N(1)–Zn1–C(22) angle (136.3(3)°) is slightly increased in comparison to BDI-1-ZnEt (133.9°), whereas, correspondingly, the N2–Zn1–C22 angle (128.4(3)°) is decreased. The crystals of compound III fragmented at low temperatures and, therefore, had to be measured at 200 K, causing a lower quality than for the other samples. A detailed discussion of further values will, therefore, be omitted, but it can be seen that there are no significant differences to the other structures.

Polymerization Results. Complexes I–III were tested in the ring-opening polymerization (ROP) of the cyclic esters (*rac*)- β -butyrolactone (BL) and (*rac*)-lactide (LA). Whereas II and III were active initiators in the polymerization of BL and LA, I was only active in the ring-opening polymerization of BL. This may be mainly attributed to sterical reasons, as the demanding *iso*-propyl groups in I hamper the coordination of the bulkier LA monomer. In comparison to BDI-1-ZnEt with the same substitution pattern, the bulkier CF₃ groups align the phenyl moieties almost vertically to the N1–Zn1–N2 plane and hamper rotational freedom around the *N*-phenyl bonds. This way, the nucleophilic attack of the attached initiator or alkoxide chain end at the monomer cannot proceed or is energetically unfavored.

The polymerizations of BL using the new initiators I–III show higher activities in comparison with (BDI-1-ZnEt) as an analogue of I, a living character (see Figure S2), and were observed via *in situ* IR (see Figure S1) (Table 1). Comparable

Table 1. Polymerization Results for the Polymerization of BL Using Complexes I–III and BDI-1-ZnEt^{37a}

entry	catalyst	conv. ^b	$M_{n,theo}$ ^c	$M_{n,exp}$ ^d	PD ^d	P_r ^e
1	BDI-1-ZnEt	>99	51.6	99.3	1.3	52
2	I	>99	51.6	66.6	1.2	52
3	II	>99	51.6	107.3	1.7	54
4	III	>99	51.6	120.8	1.8	53

^aReactions performed with $M = 17.4$ mmol, cat. = 29.0 μ mol at 60 °C in 5.0 g of toluene in an *in situ* IR autoclave. ^b[%] Conversion determined by ¹H NMR spectroscopy. ^c $M_{n,theo}$ [kg mol⁻¹]. ^d $M_{n,exp}$ [kg mol⁻¹] and PD determined by GPC in CHCl₃ versus polystyrene standards. ^e P_r is the probability of racemic linkages between monomer units and is determined by ¹³C NMR resonances of the carbonyl C atom.

to these results of increasing the catalyst activity by decreasing the electron density around the metal center, similar effects for salen-based Al initiators were found.²⁷ Under consideration of these investigations, the activity in ROP of cyclic esters of BDI-based Zn catalysts can be accelerated via introducing electron-withdrawing groups in the ligand backbone. Although all initiators indicate no stereoselectivity in the polymerization studies, activity trends can be deduced from the obtained experimental results. The lower the sterical demand of the substituent, the higher the resulting activity. Moreover, the obtained polymers point out a high degree of control during the polymerization, resulting in narrow PDs from 1.2 (I) to 1.8 (III).

The cyclic diester LA can also be successfully ring-opened by II and III (Table 2). After 20 h polymerization time, nearly quantitative conversion (>95%) of LA was observed, whereas the literature example shows only 83% conversion. The PD is comparable to literature results with (BDI-1-ZnEt) (2.1). The polymer microstructure was under closer scrutiny, as literature examples show a dependency of the heterotacticity on the aniline substituents. Lower sterical demand in the *ortho* position was found to reduce the control in stereoselectivity to heterotactic polymer.³⁷ Thus, the substitution pattern affects the possibility to control the monomer enchainment. This trend can also be transferred to our results, which mirrors in a drop from 66% heterotactic linkages for II (R = ethyl) to 60% for III (R = methyl).

Table 2. Polymerization Results for the Polymerization of LA Using Complexes I–III and BDI-1-ZnEt^{37a}

entry	catalyst	conv. ^b	$M_{n,theo}$ ^c	$M_{n,exp}$ ^d	PD ^d	P_r ^e
5	BDI-1-ZnEt	83	24.9	9.3	2.1	84
6	I	7	2.0	n.d.	n.d.	n.d.
7	II	96	27.7	18.8	2.1	66
8	III	95	27.4	13.1	2.1	60

^aReactions performed with $M = 3.20$ mmol, cat. = 16.0 μ mol at 25 °C in 10.64 g of dichloromethane. ^b[%] Conversion determined by ¹H NMR spectroscopy. ^c $M_{n,theo}$ [kg mol⁻¹]. ^d $M_{n,exp}$ [kg mol⁻¹] and PD determined by GPC in CHCl₃ versus polystyrene standards. ^e P_r is the probability of racemic linkages between monomer units and is determined by homodecoupled ¹H NMR resonances of the methine H atom.

CONCLUSION

We successfully introduced a new class of bis-CF₃-substituted β -diiminate Zn catalysts as initiators for the ring-opening polymerization of cyclic esters. The literature unknown preligands (BDI^{CF₃}-I)H and (BDI^{CF₃}-II)H were synthesized and effectively ligated the zinc-ethyl metal precursor to the active catalysts in quantitative yields. The structure of the complexes in the solid state was elucidated using SC-XRD measurements. The resulting catalysts I–III were tested in the ring-opening polymerization of cyclic esters BL and LA and showed an increase in activity in comparison to the literature known BDI-1-ZnEt. The improved activity originates from enhanced Lewis acidity of the metal center and thereby the activation of the coordinated lactone. The activity in the ROP of BL was observed using *in situ* IR measurements, revealing I as the most active zinc-ethyl-based initiator. II and III were also highly active in the ROP of LA and showed a high dependency of the resulting polymer microstructure on the phenyl substituents in the *ortho* position of the aniline moiety, resulting in different degrees of heterotactic PLA.

EXPERIMENTAL SECTION

General. All reactions containing air- and/or moisture-sensitive compounds were performed under dry argon using standard Schlenk or glovebox techniques. All chemicals were purchased from Aldrich, ABCR, or Acros. Solvents were obtained from an MBraun MB-SPS-800 solvent purification system.

Monomers were dried over calcium hydride and distilled prior to polymerization. NMR spectra were recorded on a Bruker AVIII-300 and AVIII-500 Cryo spectrometer. ¹H NMR spectroscopic chemical shifts δ are reported in ppm relative to tetramethylsilane and calibrated to the residual proton signal of the deuterated solvent. Deuterated solvents were obtained from Sigma-Aldrich and dried over 3 Å molecular sieves. ESI-MS analytical measurements were performed in acetonitrile solutions on a Varian 500 MS spectrometer. Gel permeation chromatography (GPC) analysis was performed on a Varian PL-GPC 50. As eluent, chloroform (HPLC grade) with 1.5 g L⁻¹ tetrabutylammonium tetrafluoroborate was used. Polystyrene standards were used for calibration. Elemental analysis was performed at the microanalytical laboratory of the Department of Inorganic Chemistry at the Technical University of Munich.

Ligand Synthesis. The ligands are synthesized according to a modified literature procedure for (BDI^{CF₃}-I)H.²⁹

N-((2*Z*,4*Z*)-4-((2,6-Diisopropylphenyl)imino)-1,1,1,5,5,5-hexafluoropent-2-en-2-yl)-2,6-diisopropylaniline ((BDI^{CF₃}-I)H).¹ *N*-((2*Z*,4*Z*)-4-((2,6-Diethylphenyl)imino)-1,1,1,5,5,5-hexafluoropent-2-en-2-yl)-2,6-diethylylaniline ((BDI^{CF₃}-II)H). 2,6-Diethylaniline (6.25 mL, 40.2 mmol, 8.40 equiv) was diluted in 40 mL of dry hexane under argon. A solution of TiCl₄ (1.44 mL, 13.1 mmol, 2.70 equiv) in 7 mL of dry hexane was added dropwise to a stirred solution of 2,6-

diethylaniline at 0 °C, while immediately a dense brown precipitate was formed. The mixture was left to stir for 2 h at 80 °C. After cooling to room temperature, 1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentanedione (0.67 mL, 4.78 mmol, 1.00 equiv) was added, and the mixture was stirred at 90 °C overnight. TiO₂ was removed by filtration, and the yellow solution was washed with water and brine. After hexane was removed *in vacuo*, MeOH was added to the oily residue, whereby yellow crystals (1.38 g, 2.93 mmol, 61%) were obtained overnight at 5 °C.

Anal. Calcd for C₂₂H₂₈F₆N₂: C, 63.82; H, 6.00; N, 5.95. Found: C, 63.77; H, 6.13; N, 5.95. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 11.74 (br s, 1H, NH), 7.19–7.06 (m, 6H, H_{Aromat}), 5.86 (s, 1H, CH), 2.62–2.43 (m, 8H, CH₂), 1.18 (t, ³J = 7.6 Hz, 12H, CH₃). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, 298 K) δ (ppm) = 150.7 (q, ²J_{CF} = 29.5 Hz, NC(CF₃)CHC(CF₃)N), 139.41 (C_{Aromat}), 136.94 (C_{Aromat}), 126.40 (C_{Aromat}), 125.71 (C_{Aromat}), 119.1 (¹J_{CF} = 281 Hz, NC(CF₃)CHC(CF₃)N), 87.04 (NC(CF₃)CHC(CF₃)N), 24.32 (CH₂CH₃), 14.12 (CH₃CH₃).

N-((2*Z*,4*Z*)-4-((2,6-Dimethylphenyl)imino)-1,1,1,5,5,5-hexafluoro-pent-2-en-2-yl)-2,6-dimethylaniline ((BDI^{CF₃}-III)H). 2,6-Dimethylaniline (6.10 mL, 49.5 mmol, 6.00 equiv) was diluted in 30 mL of dry hexane under argon. A solution of TiCl₄ (1.99 mL, 18.15 mmol, 2.20 equiv) in 7 mL of dry hexane was added dropwise to a stirred solution of 2,6-dimethylaniline at 0 °C, while immediately a dense brown precipitate was formed. The mixture was left to stir for 2 h at 80 °C. After cooling to room temperature, 1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentanedione (1.15 mL, 8.25 mmol, 1.00 equiv) was added, and the mixture was stirred at 90 °C overnight. TiO₂ was removed by filtration, and the yellow solution was washed with water and brine. After hexane was removed *in vacuo*, MeOH was added to the oily residue, whereby yellow crystals (1.12 g, 2.70 mmol, 33%) were obtained overnight at 5 °C.

Anal. Calcd for C₂₁H₂₀F₆N₂: C, 60.87; H, 4.86; N, 6.76. Found: C, 60.80; H, 5.11; N, 6.73. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 11.89 (br s, 1H, NH), 7.11–7.06 (m, 6H, H_{Aromat}), 5.92 (s, 1H, CH), 2.19 (s, 12H, CH₃). ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃, 298 K) δ (ppm) = 151.06 (q, ²J_{CF} = 29.7 Hz, NC(CF₃)CHC(CF₃)N), 140.80 (C_{Aromat}), 131.44 (C_{Aromat}), 127.96 (C_{Aromat}), 126.03 (C_{Aromat}), 118.94 (¹J_{CF} = 283.5 Hz, NC(CF₃)CHC(CF₃)N), 86.83 (NC(CF₃)CHC(CF₃)N), 18.37 (ArCH₃).

Complex Synthesis. 1.00 equiv of the ligand and 1.50 equiv of a 1 M ZnEt₂ solution were dissolved in dry toluene and stirred at 100 °C under an inert atmosphere for 3 days. After cooling to room temperature, the solvent was removed under vacuum, and a pure yellow solid was obtained.

Complex I. Yield 80%. Anal. Calcd for C₃₁H₄₀F₆N₂Zn: C, 60.05; H, 6.50; N, 4.52. Found: C, 59.76; H, 6.21; N, 4.54. ¹H NMR (300 MHz, C₆D₆, 298 K): δ (ppm) = 7.10–7.01 (m, 6H, H_{Aromat}), 6.19 (s, 1H, CH), 3.04–2.90 (m, 4H, CH), 1.21 (d, ³J = 6.7 Hz, 12H, CH₃), 1.16 (d, ³J = 6.7 Hz, 12H, CH₃), 0.66 (t, ³J = 8.1 Hz, 3H, CH₃), 0.16 (q, ³J = 8.1 Hz, 2H, CH₂). ¹³C NMR (75 MHz, C₆D₆, 298 K) δ (ppm) = 155.7 (q, ²J_{CF} = 26.5 Hz, NC(CF₃)CHC(CF₃)N), 142.2 (C(CH₃)(Me)₂), 140.9 (C–N, aromatic C), 127.2 (C_{Aromat}), 123.92 (C_{Aromat}), 120.3 (¹J_{CF} = 285.0 Hz, NC(CF₃)CHC(CF₃)N), 86.0 (NC(CF₃)CHC(CF₃)N), 29.0 (MeCHMe), 24.7 (MeCHMe), 23.0 (MeCHMe), 11.0 (ZnCH₂CH₃), 0.6 (ZnCH₂CH₃).

Complex II. Yield 85%. Anal. Calcd for C₂₇H₃₂F₆N₂Zn: C, 57.51; H, 5.72; N, 4.97. Found: C, 57.63; H, 5.74; N, 5.02. ¹H NMR (300 MHz, C₆D₆, 298 K): δ (ppm) = 7.06–6.96 (m, 6H, H_{Aromat}), 6.21 (s, 1H, CH), 2.53–2.39 (m, 8H, CH₂), 1.09 (t, ³J = 7.6 Hz, 12H, CH₃), 0.70 (t, ³J = 8.1 Hz, 3H, CH₃), 0.11 (q, ³J = 8.1 Hz, 2H, CH₂). ¹³C NMR (75 MHz, C₆D₆, 298 K) δ (ppm) = 155.7 (q, ²J_{CF} = 28.0 Hz, NC(CF₃)CHC(CF₃)N), 143.6 (C_{Aromat}), 136.3 (C_{Aromat}), 126.7 (C_{Aromat}), 126.1 (C_{Aromat}), 120.1 (¹J_{CF} = 281.3 Hz, NC(CF₃)CHC(CF₃)N), 85.8 (NC(CF₃)CHC(CF₃)N), 24.8 (CH₂CH₃), 14.2 (CH₂CH₃), 11.3 (ZnCH₂CH₃), –1.7 (ZnCH₂CH₃).

Complex III. Yield 82%. Anal. Calcd for C₂₃H₂₄F₆N₂Zn: C, 54.40; H, 4.76; N, 5.52. Found: C, 54.21; H, 4.96; N, 5.46. ¹H NMR (300 MHz, C₆D₆, 298 K): δ (ppm) = 6.90 (s, 6H, H_{Aromat}), 6.18 (s, 1H, CH), 2.03 (s, 12H, ArCH₃), 0.73 (t, ³J = 9.0 Hz, 3H, CH₃), 0.09 (q, ³J = 9.0 Hz, 2H, CH₂). ¹³C NMR (126 MHz, C₆D₆, 298 K) δ (ppm) =

155.55 (q, ²J_{CF} = 27.2 Hz, NC(CF₃)CHC(CF₃)N), 144.66 (C_{Aromat}), 130.48 (C_{Aromat}), 128.20 (C_{Aromat}), 126.01 (C_{Aromat}), 119.70 (q, ¹J_{CF} = 286.2 Hz, NC(CF₃)CHC(CF₃)N), 85.61 (NC(CF₃)CHC(CF₃)N), 18.33 (ArCH₃), 10.87 (ZnCH₂CH₃), –3.40 (ZnCH₂CH₃).

General Polymerization Procedure for (rac)- β -Butyrolactone. A solution of the respective catalyst (29.0 μ mol, 1 equiv) was dissolved in 5.0 g of toluene and transferred in a mechanically stirred 30 mL steel autoclave with an *in situ* IR diamond window and preheated to the polymerization temperature (60 °C). (rac)-BL (1.50 g, 17.4 mmol, 600 equiv) was added to the catalyst solution, and the polymerization progress was monitored via *in situ* IR. After the reaction is at a standstill, as no more increase of the polymer carbonyl stretching is observed, a small aliquot was taken to determine the conversion using ¹H NMR spectroscopy. The polymerization was quenched by addition of hydrous chloroform. The polymer was precipitated by the addition of 50 mL of an Et₂O/pentane (1:1) mixture and dried under vacuum to constant weight.

General Polymerization Procedure for (rac)-Lactide. (rac)-Lactide (0.461 g, 3.20 mmol, 200 equiv) was dissolved in 9.0 g of dichloromethane. A solution of the respective catalyst (16.0 μ mol, 1 equiv) in 1.64 g of dichloromethane was prepared and added to the lactide solution. After 20 h stirring at room temperature, a small aliquot was taken to determine the conversion using ¹H NMR spectroscopy. The polymerization was quenched by addition of hydrous methanol. Afterward, the polymer was precipitated by the addition of 50 mL of an Et₂O/pentane (1:1) mixture and dried under vacuum to constant weight.

■ ASSOCIATED CONTENT

📄 Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.organomet.5b00983.

Crystallographic data for complexes I–III (CIF)

Experimental procedures, *in situ* IR data, GPC data, NMR data for microstructure determination of PHB and PLA, and SC-XRD data (CCDC 1439897–1439899) (PDF)

■ AUTHOR INFORMATION

✉ Corresponding Author

*E-mail: rieger@tum.de. Tel: +49-89-289-13570. Fax: +49-89-289-13562.

👥 Author Contributions

§These authors contributed equally.

📝 Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank BASF SE for financial support. The authors thank Richard Reithmeier for proofreading the manuscript.

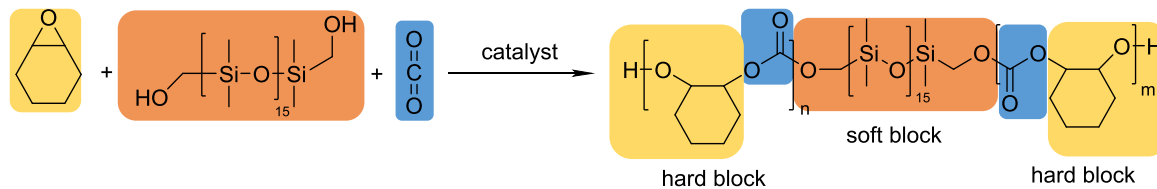
■ REFERENCES

- (1) Thomas, C. M. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 165.
- (2) Dechy-Cabaret, O.; Martin-Vaca, B.; Bourissou, D. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 6147.
- (3) Bouyahyi, M.; Ajellal, N.; Kirillov, E.; Thomas, C. M.; Carpentier, J.-F. *Chem.–Eur. J.* **2011**, *17*, 1872.
- (4) Coulembier, O.; Degée, P.; Hedrick, J. L.; Dubois, P. *Prog. Polym. Sci.* **2006**, *31*, 723.
- (5) Altenbuchner, P. T.; Kronast, A.; Kissling, S.; Vagin, S. I.; Herdtweck, E.; Pöthig, A.; Degmann, P.; Loos, R.; Rieger, B. *Chem.–Eur. J.* **2015**, *21*, 13609.
- (6) Cheng, M.; Attygalle, A. B.; Lobkovsky, E. B.; Coates, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11583.

- (7) Cheng, M.; Moore, D. R.; Reczek, J. J.; Chamberlain, B. M.; Lobkovsky, E. B.; Coates, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8738.
- (8) Dunn, E. W.; Coates, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11412.
- (9) Ovitt, T. M.; Coates, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4072.
- (10) Rieth, L. R.; Moore, D. R.; Lobkovsky, E. B.; Coates, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 15239.
- (11) Kissling, S.; Altenbuchner, P. T.; Lehenmeier, M. W.; Herdtweck, E.; Deglmann, P.; Seemann, U. B.; Rieger, B. *Chem.–Eur. J.* **2015**, *21*, 8148.
- (12) Kissling, S.; Lehenmeier, M. W.; Altenbuchner, P. T.; Kronast, A.; Reiter, M.; Deglmann, P.; Seemann, U. B.; Rieger, B. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 4579.
- (13) Lehenmeier, M. W.; Kissling, S.; Altenbuchner, P. T.; Bruckmeier, C.; Deglmann, P.; Brym, A.-K.; Rieger, B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 9821.
- (14) Wang, Y.; Zhao, W.; Liu, D.; Li, S.; Liu, X.; Cui, D.; Chen, X. *Organometallics* **2012**, *31*, 4182.
- (15) Mou, Z.; Liu, B.; Wang, M.; Xie, H.; Li, P.; Li, L.; Li, S.; Cui, D. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 11411.
- (16) Darensbourg, D. J.; Karroonnirun, O. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 2360.
- (17) Darensbourg, D. J.; Karroonnirun, O. *Macromolecules* **2010**, *43*, 8880.
- (18) Williams, C. K.; Breyfogle, L. E.; Choi, S. K.; Nam, W.; Young, V. G.; Hillmyer, M. A.; Tolman, W. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11350.
- (19) Sarazin, Y.; Schormann, M.; Bochmann, M. *Organometallics* **2004**, *23*, 3296.
- (20) Darensbourg, D. J.; Choi, W.; Richers, C. P. *Macromolecules* **2007**, *40*, 3521.
- (21) Parks, J. E.; Holm, R. H. *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 1408.
- (22) Bourget-Merle, L.; Lappert, M. F.; Severn, J. R. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3031.
- (23) Chisholm, M. H.; Gallucci, J. C.; Phomphrai, K. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8004.
- (24) Lazarov, B. B.; Hampel, F.; Hultsch, K. C. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 2367.
- (25) Allen, S. D.; Moore, D. R.; Lobkovsky, E. B.; Coates, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14284.
- (26) Miranda, M. O.; DePorre, Y.; Vazquez-Lima, H.; Johnson, M. A.; Marell, D. J.; Cramer, C. J.; Tolman, W. B. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 13692.
- (27) Ding, K.; Miranda, M. O.; Moscato-Goodpaster, B.; Ajellal, N.; Breyfogle, L. E.; Hermes, E. D.; Schaller, C. P.; Roe, S. E.; Cramer, C. J.; Hillmyer, M. A.; Tolman, W. B. *Macromolecules* **2012**, *45*, 5387.
- (28) Alcazar-Roman, L. M.; O'Keefe, B. J.; Hillmyer, M. A.; Tolman, W. B. *Dalton Trans.* **2003**, 3082.
- (29) Carey, D. T.; Cope-Eatough, E. K.; Vilaplana-Mafe, E.; Mair, F. S.; Pritchard, R. G.; Warren, J. E.; Woods, R. J. *Dalton Trans.* **2003**, 1083.
- (30) Hill, L. M. R.; Gherman, B. F.; Aboelella, N. W.; Cramer, C. J.; Tolman, W. B. *Dalton Trans.* **2006**, 4944.
- (31) Radwan, Y. K.; Maity, A.; Teets, T. S. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 7122.
- (32) Schreiber, D. F.; Ortin, Y.; Müller-Bunz, H.; Phillips, A. D. *Organometallics* **2011**, *30*, 5381.
- (33) Tang, L.-M.; Duan, Y.-Q.; Li, X.-F.; Li, Y.-S. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 2023.
- (34) Barrett, A. G. M.; Crimmin, M. R.; Hill, M. S.; Hitchcock, P. B.; Procopiou, P. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 6339.
- (35) Nielson, A. J. *Inorg. Chim. Acta* **1988**, *154*, 177.
- (36) Zambrano, C. H.; Profilet, R. D.; Hill, J. E.; Fanwick, P. E.; Rothwell, I. P. *Polyhedron* **1993**, *12*, 689.
- (37) Chamberlain, B. M.; Cheng, M.; Moore, D. R.; Ovitt, T. M.; Lobkovsky, E. B.; Coates, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3229.

6 In Situ Generated ABA Block Copolymers from CO₂, Cyclohexene Oxide, and Poly(dimethylsiloxane)s

6 In Situ Generated ABA Block Copolymers from CO₂, Cyclohexene Oxide, and Poly(dimethylsiloxane)s

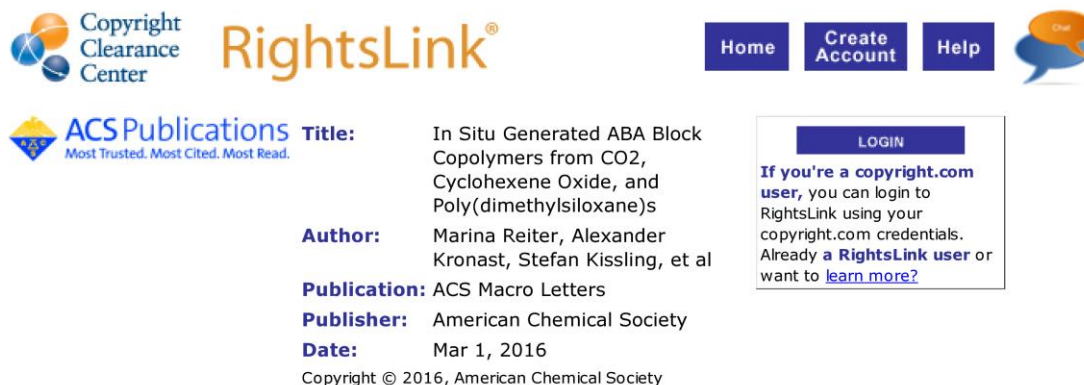


6.1 Bibliographische Daten

Status:	Online veröffentlicht: 04.03.2016
Journal:	Macroletters (Issue 5 (3), pp 419-423)
Verlag:	ACS Publications
Artikel Typ:	Letter
DOI:	10.1021/acsmacrolett.6b00133
Autoren:	<u>Marina Reiter</u> , Alexander Kronast, Stefan Kissling, und Bernhard Rieger

M. Reiter, A. Kronast, S. Kissling and B. Rieger, *ACS Macro Letters* **2016**, *5*, 419-423. – Reproduced by permission of the American Chemical Society.

6.2 Erlaubnis des Verlages zur Veröffentlichung des Manuskripts als Teil dieser Doktorarbeit



The screenshot shows the RightsLink interface. At the top left is the Copyright Clearance Center logo. To its right is the RightsLink logo. Further right are navigation buttons for Home, Create Account, and Help, along with a chat icon. Below the logos is the ACS Publications logo with the tagline "Most Trusted. Most Cited. Most Read." The main content area displays the following information:

Title: In Situ Generated ABA Block Copolymers from CO₂, Cyclohexene Oxide, and Poly(dimethylsiloxane)s

Author: Marina Reiter, Alexander Kronast, Stefan Kissling, et al

Publication: ACS Macro Letters

Publisher: American Chemical Society

Date: Mar 1, 2016

Copyright © 2016, American Chemical Society

On the right side, there is a LOGIN button and a text box that reads: "If you're a copyright.com user, you can login to RightsLink using your copyright.com credentials. Already a RightsLink user or want to learn more?"

PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms & Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from (COMPLETE REFERENCE CITATION). Copyright (YEAR) American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any other uses, please submit a new request.

BACK

CLOSE WINDOW

6.3 Zusammenfassung

Diese Veröffentlichung beschreibt die Verwendung von zwei Lewis-aciden mononuklearen Zinkkatalysatoren BDI^{CF₃}-ZnEt mit Ethyl (1) oder *iso*-Propylresten (2) in 2,6-Position des Anilingerüsts. Die Komplexe wurden zum ersten Mal auf ihre Aktivität bezüglich der Copolymerisation von CO₂ und CHO getestet. Dabei stellte sich heraus, dass Ethylreste im Rückgrat des Komplexes zu einer hohen TOF von 4800 h⁻¹ und hoher Selektivität für Carbonatverknüpfungen (91 %) führen, während sterisch anspruchsvolle *iso*-Propylreste eine deutlich niedrigere Aktivität (570 h⁻¹) und eine Tendenz für Etherverknüpfungen (66 %) verursachen. In einer Kettenübertragungsreaktion wurde ein kleines Siloxanmolekül A (1,1,3,3,3-Pentamethyldisiloxanyl)methanol als Proof-of-Principle Molekül verwendet. Je mehr Äquivalente von A eingesetzt wurden, desto kleiner wurden die Molmassen des siloxanterminierten PCHCs, wobei theoretisch berechnete und experimentell mittels GPC bestimmte Werte gut übereinstimmten. Zusätzlich wurde die Endgruppe mittels ESI-MS detektiert. Zum Vergleich wurden nicht nur die BDI^{CF₃}-ZnEt Katalysatoren verwendet, sondern auch ein flexibel verknüpfter dinuklearer BDI-Zink Komplex, sowie ein monometallischer BDI-Zinkkomplex ohne elektronenziehende Gruppen im Backbone. Die Reaktion mit Molekül A war mit allen Katalysatoren erfolgreich. Anschließend wurde Poly(dimethylsiloxan) mit einer Molmasse von *ca.* 1300 g/mol als Kettenübertragungsreagenz eingesetzt. Die Referenzsysteme waren nicht in der Lage in Anwesenheit des PDMS Polymer zu bilden, stattdessen wurden sie aufgrund einer Reaktion mit dem PDMS selbst gequenchet. Nur die Lewis-aciden Katalysatoren 1 und 2 mit der Ethyl-Initiatorgruppe waren aufgrund ihrer Reaktionsträgheit mit Alkoholen in der Lage ABA Block Copolymere *in situ* in der Polymerisation von CHO, CO₂ und PDMS zu generieren. Nachgewiesen wurde die Inkorporation des PDMS durch ESI-MS, GPC und NMR Spektroskopie. Je höher der Anteil an PDMS im Gesamtpolymer, umso niedriger ist der Glasübergangspunkt des Polymers. Zusätzlich können auch Etherverknüpfungen, die gezielt durch den Einsatz des *iso*-Propylkatalysators eingebaut werden können, den T_g erheblich verringern.

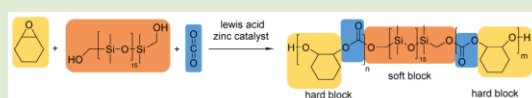
In Situ Generated ABA Block Copolymers from CO₂, Cyclohexene Oxide, and Poly(dimethylsiloxane)s

Marina Reiter, Alexander Kronast, Stefan Kissling, and Bernhard Rieger*

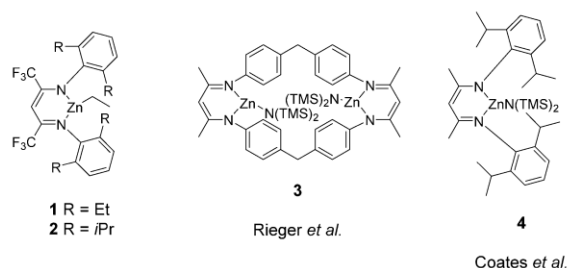
WACKER-Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie, Technische Universität München, Lichtenbergstraße 4, 85748 Garching, Germany

Supporting Information

ABSTRACT: Chain-transfer polymerization reactions with siloxanes, CO₂, and cyclohexene oxide have been conducted, utilizing two β -diiminate (BDI) zinc-based catalysts, BDI^{CF₃}(1)-ZnEt and BDI^{CF₃}(2)-ZnEt ((BDI^{CF₃}(1))H = [CH(CCF₃NC₆H₄-2,6-C₂H₅)₂] and (BDI^{CF₃}(2))H = [CH(CCF₃NC₆H₄-2,6-CH(CH₃)₂)₂]). The correlation between equivalents of siloxane and the corresponding molecular masses and glass transition temperatures is exhibited. Furthermore, the in situ preparation of ABA block copolymers from carbon dioxide, cyclohexene oxide, and α,ω -bis(hydroxymethyl)poly(dimethylsiloxane)s is presented. This reaction was found to strongly relate to a robust Lewis acid catalyst like the outlined complexes. The polymer properties can be tuned by varying the amount of chain-transfer agent or changing the catalyst. The resulting polymer structures and incorporation of siloxanes were revealed by ²⁹Si NMR spectroscopy, ¹H NMR spectroscopy, ESI-MS, GPC, and DSC.



Aliphatic polycarbonates, derived from carbon dioxide and epoxides, have drawn considerable attention in recent decades owing to their durability, biodegradability, high transparency, heat resistance, and gas permeability.^{1–5} Thus, they are proposed as alternatives to petrochemicals in automotive, medical, and electronics industries. Poly(cyclohexene carbonate) (PCHC), especially, is brittle and has a high glass transition temperature (T_g).^{6,7} To modify the T_g , decomposition temperature and brittleness, terpolymerization of different epoxides and carbon dioxide,^{8–13} and ring-opening polymerization of lactides or esters combined with copolymerization of epoxides/CO₂ were studied.^{14–19} However, chain-transfer polymerization is a promising way to connect different types of polymers to create polycarbonate polyols with defined molecular weights and different material characteristics.^{20–24} Low-molecular-weight polycarbonates with terminal hydroxyl groups can be used, for example, in polyurethane production. These polymers are used in the manufacturing of foams, adhesives, coatings, and synthetic fibers.^{24,25} In a key study, in situ formation of ABA or AB block copolymers from propylene oxide, CO₂, and chain-transfer agents such as adipic acid, poly(ethylene glycol), poly(propylene glycol), or polycaprolactone, catalyzed by an ionic cobalt salen complex, was shown.²¹ Focusing on the copolymerization of cyclohexene oxide and CO₂, no dihydroxy-terminated molecules or polymers have been reported as chain-transfer agents to the best of our knowledge (only small molecules, e.g., water or ethanol).^{22,26} The most active catalyst for the production of PCHC relies on a β -diiminate (BDI) ligand and zinc as metal center (Chart 1).^{27–29} As the main disadvantage of PCHC is brittleness, the intention was to incorporate poly(dimethylsiloxane)s (PDMSs) into PCHC. PDMSs have a very low glass transition temperature of

Chart 1. Catalysts 1–4 for Copolymerization of CO₂ and Cyclohexene Oxide

about -120 °C, are stable over a broad temperature range and under UV light, and are nontoxic and hydrophobic.^{30–32} Early attempts to combine polycarbonate and PDMS were achieved solely via postmodification of poly(bisphenol A carbonate) (PC) with PDMS or the synthesis of PC–PDMS blends.^{33,34} Herein, we report the chain-transfer polymerization of carbon dioxide, cyclohexene oxide, and polysiloxanes with BDI-Zn catalysts. The resulting polycarbonate polyols were characterized by NMR spectroscopy, electrospray ionization mass spectroscopy (ESI-MS), gel-permeation chromatography (GPC), and differential scanning chromatography (DSC).

In general, PDMSs are known to be sensitive to backbiting or combination reactions (condensation) with other PDMS chains, forming water as a side product. As BDI-Zn catalysts decompose in the presence of water, an alternative to common

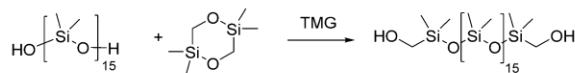
Received: February 17, 2016

Accepted: March 4, 2016

Published: March 7, 2016

PDMS must be found. Recently, the synthesis of α,ω -bis(hydroxymethyl)-poly(dimethylsiloxane)s, called carbinol-telechelic PDMSs, was presented by our group via reaction of bis(hydroxyl)-terminated PDMSs with equimolar amounts of 2,2,5,5-tetramethyl-1,4-dioxane-2,5-disilacyclohexane (Scheme 1).³⁵ In contrast to bis(hydroxyl)-terminated PDMSs,

Scheme 1. Synthesis of α,ω -Bis(hydroxymethyl)poly(dimethyl-siloxane)s with 1,1,3,3-Tetramethylguanidine (TMG) as Catalyst

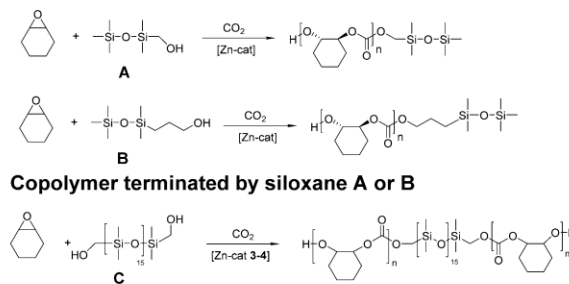


carbinol-telechelic PDMSs are stable over a long-term and do not tend to form cyclic siloxanes or water via backbiting or recombination reactions.

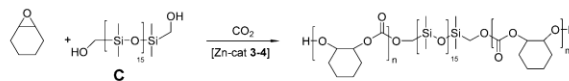
The formation of PCHC is predominantly catalyzed by zinc-based catalysts, where the ligands rely on phenoxides, β -diiminates, or macrocyclic Robson-type structures.^{27,28,36–38} Particularly, BDI-Zn catalysts exhibit higher activities for the coupling reaction of CO₂ and epoxides if the Lewis acidity of the zinc center increases by introducing electron-withdrawing groups into the ligand backbone.^{27,39} Recently, we described the synthesis of BDI^{CF₃}(1)-ZnEt and BDI^{CF₃}(2)-ZnEt (Chart 1) and their activity toward the ring-opening polymerization of (*rac*)-butyrolactone and (*rac*)-lactide.⁴⁰ For the first time, these catalysts were tested for copolymerization of CHO and CO₂ by performing experiments in an in situ IR autoclave (Figure S1 and Table S1). Catalyst 1 yielded a TOF of 4800 h⁻¹, a selectivity for carbonate linkages of 91%, and molecular weights up to 102 kg/mol with a narrow PDI of 1.3 (Table S1, entry 2). Hence, catalyst 1 is highly effective for the formation of PCHC. In contrast, catalyst 2 was found to be less active with a TOF of 570 h⁻¹, with the formation of ether linkages being favored. A molecular weight of 49 kg/mol was obtained with a PDI of 2.2 (Table S1, entry 1). However, the analogue to complex 2 without electron-withdrawing CF₃ groups was completely inactive for copolymerization of CO₂ and CHO.³⁷ As complex 2 promotes formation of ether linkages, homopolymerization of CHO catalyzed by 2 (100 °C, 1 h, CHO/2, 1000:1) was also performed. Poly(cyclohexene oxide) with a *M_n* of 51 kg/mol and a TON of 50 was obtained.

To verify that hydroxymethyl siloxanes act as chain-transfer agents in the copolymerization of CO₂ and cyclohexene oxide, molecule A was synthesized by reaction of trimethylsilanol and 0.5 equiv of 2,2,5,5-tetramethyl-1,4-dioxane-2,5-disilacyclohexane. The results of the copolymerizations with molecule A (Scheme 2) are summarized in Table 1. Complexes 1 and 2 are able to catalyze this chain-transfer polymerization under appropriate conditions (pressure, solvent, time, and temperature were adjusted for the respective catalyst). As reference systems, the dinuclear zinc-based catalyst 3 and the monometallic zinc-based catalyst 4 were synthesized according to literature^{28,41} and tested in chain-transfer polymerizations with siloxane A. Particularly, catalysts 1 and 3 exhibited good yields and high selectivity for carbonate linkages. Therefore, the amount of A was varied from 10 to 30 or 10 to 80 equiv depending on the catalyst. All obtained polymers have a narrow monomodal GPC distribution curve. The molecular weights decrease as the [A]/[catalyst] ratio increase, as expected for an immortal polymerization. *M_n* was measured by GPC and was consistent with

Scheme 2. Synthesis of Siloxane-Terminated Copolymers and PCHC/PDMS Triblock Copolymers



Copolymer terminated by siloxane A or B



PCHC-PDMS-PCHC block copolymer

molecular weights determined by ¹H NMR spectroscopy. ESI-MS studies, ²⁹Si NMR spectroscopy, and ¹H NMR spectroscopy of a low-molecular-weight polymer (Table 1, entry 5) revealed the polymers' molecular structure, which is presented in Scheme 2 (Figures S2–S4). To determine whether increasing the chain length between the siloxane unit and hydroxyl function influences the chain-transfer polymerization, molecule B with an *n*-propyl linkage between the siloxane unit and the OH terminus was synthesized by a hydrosilylation reaction of allyl alcohol and pentamethyldisiloxane with Karstedt's catalyst.⁴² Copolymerization of CHO, CO₂, and 20 equiv of B (compared to the catalyst) resulted in a polymer terminated by B with a molecular weight of about 6900 g/mol (Table 1, entry 6). This value is similar to the results of copolymerization of CHO and CO₂ and 20 equiv of A (Table 1, entry 2), indicating that A and B are effective chain-transfer agents. As the preliminary tests utilizing siloxanes A and B were successful, copolymerization experiments with catalysts 1 and 2 (Table 2) and the dihydroxy-terminated carbinol-telechelic PDMS were performed. The polysiloxane has a molecular weight of about 1300 g/mol according to ¹H NMR spectroscopy. With increasing amounts of carbinol-telechelic PDMS, a trend to lower molecular weights was observed, which provides the opportunity for a controlled polymer synthesis with a defined molecular weight. Both methods for the determination of molecular weight, NMR spectroscopy and GPC, are subject to error; therefore, in Table 2, both values are listed in each case. The selectivity for carbonate or ether linkages differed, catalyst 1 reaching up to 98% carbonate content (Table 2, entry 4), whereas catalyst 2 forms up to 70% ether linkages (Table 2, entry 9). Further polymer analysis by DSC showed that low-molecular-weight polymers in particular (Table 2, entries 4–6, 9) had extremely low *T_g*s. An ABA block NMR copolymer with a molecular weight of 2800 g/mol showed a *T_g* of 37 °C (Table 2, entry 4). Glass transition temperatures are known to strongly depend on the molecular weight of a polymer. However, a *T_g* of 85 °C for PCHC terminated by A with almost the same molecular weight of 2500 g/mol (Table 1, entry 4) could be determined. This is a difference of almost 50 °C, which can clearly be attributed to the presence of carbinol-telechelic PDMS. Where the polymer had some ether content, the difference was almost 100 °C, although molecular masses were in the same range (Table 2, entry 9). Additionally, no phase separation was observed, as only one *T_g* was found for all the polymers via DSC. DSCs of PCHC–PDMS blends showed always two different *T_g*s at

Table 1. Chain-Transfer Polymerizations with CO₂/CHO/Siloxane A (Entries 1–5, 7–12) or CO₂/CHO/Siloxane B (Entry 6) Catalyzed by Complexes 1–4

entry	catalyst	chain-transfer agent	[CTA]/[cat]	selectivity ^c (%)	TON ^f	M _n ^g (g·mol ⁻¹) (GPC)	M _n ^h (g·mol ⁻¹) (¹ H NMR)	PDI ^g	T _g ⁱ (°C)
1 ^a	1	A	10	96:04:00	650	12100	13000	1.1	102
2 ^a	1	A	20	96:04:00	700	6900	8900	1.2	97
3 ^a	1	A	40	95:05:00	750	3500	4000	1.2	93
4 ^a	1	A	60	94:06:00	750	2400	2500	1.2	85
5 ^{a,j}	1	A	80	92:08:00	800	1300	1800	1.2	66
6 ^a	1	B	20	95:04:01	700	6900	7000	1.3	n.d. ^k
7 ^b	2	A	10	53:44:01	330	3300	3300	1.2	75
8 ^c	3	A	10	93:07:00	900	25500	23000	1.5	107
9 ^c	3	A	20	99:01:00	900	12200	12700	1.3	111
10 ^c	3	A	25	99:01:00	900	8800	8800	1.2	106
11 ^{c,j}	3	A	30	82:18:00	50	n.d.	600	n.d.	n.d.
12 ^d	4	A	10	90:00:10	150	4800	5400	1.2	105

^aReaction conditions: 40 bar, 50 °C, 1000:1, neat CHO, 1 h. ^bReaction conditions: 40 bar, 100 °C, 1000:1, 2.5 mL toluene, 2 h. ^cReaction conditions: 30 bar, 100 °C, 1000:1, 2.5 mL toluene, 1 h. ^dReaction conditions: 30 bar, 100 °C, 500:1, 2.5 mL toluene, 2 h. ^e[PCHC]/[PCHO]/[cCHC], assigned by the relative integrals of the signals at $\delta = 4.65$ ppm (polycarbonate), $\delta = 3.5$ – 3.6 ppm (polyether), and $\delta = 4$ – 4.08 ppm (cyclic carbonate). ^fThe turnover number (TON) is the ratio of the number of moles of epoxide consumed to the number of moles of catalyst. ^gDetermined by GPC, calibrated with polystyrene standards in tetrahydrofuran. ^hDetermined by ¹H NMR spectroscopy. ⁱGlass transition temperature obtained from DSC. ^jNot precipitated due to good solubility in MeOH. ^kn.d. = not determined.

Table 2. Synthesis of ABA Block Copolymers from CO₂/CHO/ α,ω -bis(hydroxymethyl)poly(dimethylsiloxane)s Catalyzed by Complex 1 (Entries 1–6) and Complex 2 (Entries 7–9)^a

entry	catalyst	chain-transfer agent	[CTA]/[cat]	selectivity ^b (%)	TON ^c	M _n ^d (g·mol ⁻¹) (GPC)	M _n ^e (g·mol ⁻¹) (¹ H NMR)	M _n ^f (g·mol ⁻¹) (theoretical)	PDI ^d	T _g ^g (°C)
1	1	C	5	96	700	18000	22000	17900	1.2	107
2	1	C	10	95	750	10300	12000	11000	1.2	91
3	1	C	20	96	800	5800	6500	6700	1.2	80
4	1	C	30	98	500	2700	3800	3600	1.3	37
5	1	C	40	88	400	1200	2700	2700	1.3	20
6 ^h	1	C	50	93	150	1200	1500	1700	1.5	-87
7	2	C	5	46	650	18300	n.d. ⁱ	n.d.	1.3	86
8	2	C	10	43	650	8500	n.d.	n.d.	1.2	67
9 ^h	2	C	20	30	300	2600	n.d.	n.d.	1.2	-12

^aReaction conditions: 40 bar, 50 °C, 1000:1, neat CHO (2.5 mL), 1 h. ^bSelectivity for polycarbonate, which is assigned by the relative integrals of the signals at $\delta = 4.65$ ppm (polycarbonate), $\delta = 4$ – 4.08 ppm (cyclic carbonate), and $\delta = 3.5$ – 3.6 ppm (polyether); no cyclic carbonate was formed in these block copolymerization reactions. ^cThe TON is calculated by the number of moles of consumed epoxide divided by the moles of catalyst. ^dDetermined by GPC, calibrated with polystyrene standards in tetrahydrofuran. ^eDetermined by ¹H NMR spectroscopy (3.90–3.65 ppm corresponds to an integral of 4H (–OCH₂Si(Me)₂O–)). ^fCalculated: M_n = [(1000: ([CTA C] + 1)) · 142 g/mol · (TON:1000)] + 1300 g/mol. ^gGlass transition temperature obtained from DSC. ^hNot precipitated due to good solubility in MeOH. ⁱn.d. = not determined.

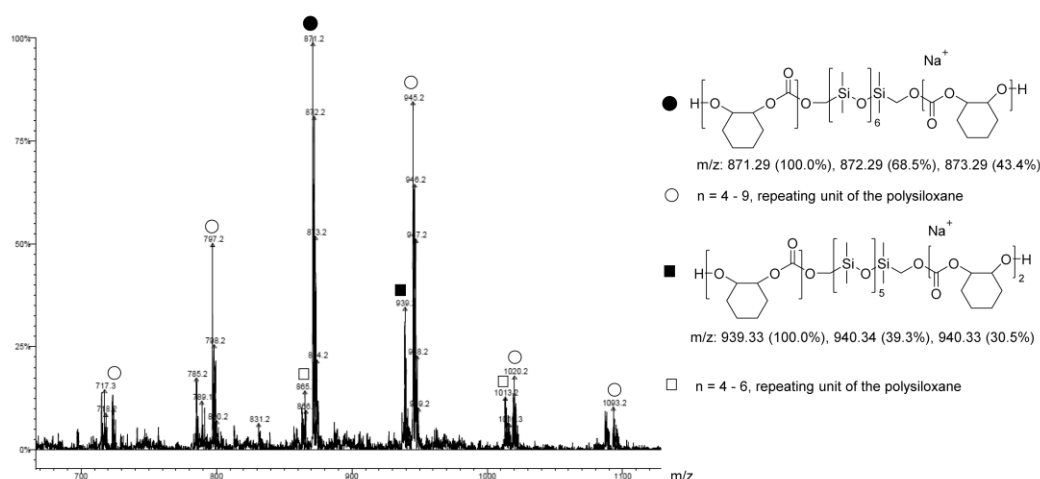


Figure 1. ESI-MS of ABA polycarbonate-polysiloxane-polycarbonate polymer (Table 2, entry 6).

−120 °C for PDMS and 50–100 °C for PCHC, depending on the molecular weight of the polycarbonate (Table S2).

However, it remains to be proven that these material properties were not caused by a polymer blend of PCHC and PDMS. Hence, ESI-MS investigations were performed (Figure 1), which showed that the oligomer series comprises [17(OH) + 142*n* (repeating unit PCHC) + 14(CH₂) + 74*n* (repeating unit polysiloxane [SiMe₂O]_{*n*}) + 72 (SiMe₂CH₂) + 142*n* (repeating unit PCHC) + 17(OH) + 23(Na⁺)]. The carbinol-telechelic PDMS did not have a single repeating unit but showed a molecular weight distribution (*n* = 6–11) in the ESI-MS. Hence, there are signals for different PCHC units (repeating unit of 142 g/mol) visible for an ABA block copolymer and additional signals for different chain lengths of the carbinol-telechelic PDMS (Figure 1, blank circles). Figure 1 is clear evidence that the polymer is 2-fold hydroxyl-terminated and is an ABA block copolymer. In the ¹H NMR spectrum (Figure S5), the terminal CH₂ group of the carbinol-telechelic PDMS in the ABA block copolymer (Table 2, entry 6) could be clearly assigned to a multiplet from 3.89 to 3.79 ppm (this was confirmed by COSY and HSQC NMR, Figures S6 and S7). The shift of this CH₂ group from 3.24 ppm (original PDMS) to 3.89–3.79 ppm (PDMS in the polymer) indicates that the linkage between the polysiloxane and the polycarbonate must be a carbonate and not an ether unit (Figure S5), which was verified by ESI-MS (Figure 1). Additionally, in the ²⁹Si NMR spectra, the signal for the terminal silicon of PDMS at 3.27 ppm disappeared and a new signal appeared at 1.57 ppm, which could be attributed to the incorporated PDMS (Figure S8). Incorporation of the carbinol-telechelic PDMS was thus confirmed via ²⁹Si, ¹H, COSY, and HSQC NMR spectroscopy, DSC, GPC, and ESI-MS.

Unexpectedly, reference systems 3 and 4 showed no activity for this chain-transfer polymerization, as no polymer at all was formed. Only catalysts 1 and 2 could produce the desired block copolymers in situ from CO₂, cyclohexene oxide, and the carbinol-telechelic PDMS. This lack of activity by catalysts 3 and 4 was further investigated via NMR spectroscopy (Figures S9–S11). About 10 mg of catalyst 4 was dissolved in 0.5 mL of CDCl₃, and after adding an excess of carbinol-telechelic PDMS, ¹H NMR was performed (Figure S9, 5 min, 30 min, 2.5 h, 19 h). Complex 4 immediately reacted with the polysiloxane and two new species were formed. After 19 h, the complex decomposed to the ligand and an unknown species. This can be attributed to a stable and unreactive molecule with PDMS bound to a zinc center instead of an N(TMS)₂ group, as no signals remained to be attributed to a zinc-coordinated N(TMS)₂ group. This experiment was also undertaken with a previously reported BDI^(CH₃)(2)-ZnEt catalyst, which is inactive for copolymerization of CO₂/CHO but has an ethyl group bound to the zinc center, as in complexes 1 and 2 (Figure S13).³⁷ In this case, again, an unknown species was formed, and after 20 h, the solution consisted of free ligand, the original catalyst, and an unidentified species (about 60%). When the same experiment was repeated with complex 3, it was found that after adding an excess of carbinol-telechelic PDMS, the whole solution instantly formed a solid block, insoluble in all tested solvents. Probably, the dinuclear catalyst “polymerized” with the carbinol-telechelic PDMS, as both components have two reactive sites (Figure S12). Only complex 2 did not interact with the polysiloxane, even after 1 day (Figure S11). Complex 1 started to decompose to the

corresponding ligand (due to protic impurities), but did not interact further with the polysiloxane (Figure S10).

In summary, we successfully tested catalysts 1 and 2 in the copolymerization of CO₂ and CHO. It was shown that a one-pot synthesis of ABA diblock copolymers from CO₂, CHO, and carbinol-telechelic PDMS is possible. This reaction is only catalyzed by catalysts 1 and 2, as confirmed via ¹H NMR measurements. The obtained low-molecular-weight polycarbonate-polyols exhibited very low glass transition temperatures, which is clearly a result of the amount of integrated PDMS. Furthermore, the incorporation of the polysiloxane was confirmed using several analytical methods, such as ²⁹Si, ¹H, COSY, HSQC NMR spectroscopy, and ESI-MS. Finally, we could determine the molecular structure of the obtained polymers by the mentioned analytical methods. The fact that these ABA block copolymers are 2-fold hydroxyl-terminated offers possibilities for further research in industrial applications such as the production of polyurethanes.

■ ASSOCIATED CONTENT

📄 Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acsmacrolett.6b00133.

Experimental procedures and further analytical data and characterization data for polymers (PDF).

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: rieger@tum.de.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

We thank Richard O. Reithmeier and Peter T. Altenbuchner for support with the preparation of this paper.

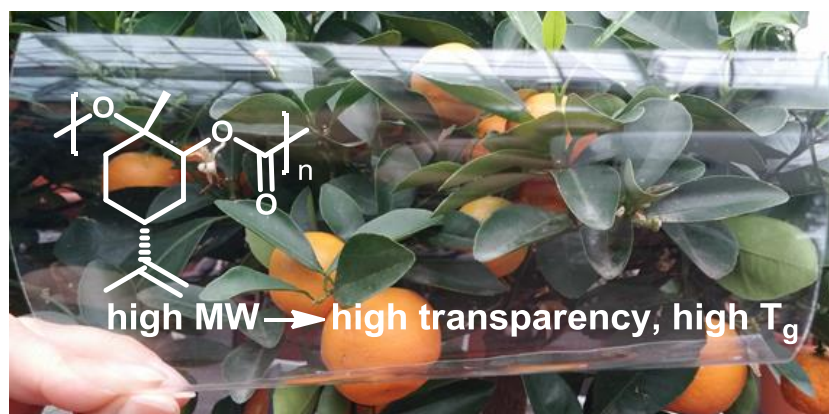
■ REFERENCES

- Luinstra, G. A.; Borchardt, E. *Polym. Rev.* **2008**, *48*, 192.
- Rieger, B.; Künkel, A.; Coates, G. W. *Synthetic Biodegradable Polymers*; Springer, 2012.
- Luinstra, G. A.; Borchardt, E. *Adv. Polym. Sci.* **2011**, *245*, 29.
- Lu, X.-B.; Darensbourg, D. J. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1462.
- Coates, G. W.; Moore, D. R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 6618.
- Thorat, S. D.; Phillips, P. J.; Semenov, V.; Gakh, A. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *89*, 1163.
- Koning, C.; Wildeson, J.; Parton, R.; Plum, B.; Steeman, P.; Darensbourg, D. J. *Polymer* **2001**, *42*, 3995.
- Hilf, J.; Schulze, P.; Seiwert, J.; Frey, H. *Macromol. Rapid Commun.* **2014**, *35*, 198.
- Hilf, J.; Phillips, A.; Frey, H. *Polym. Chem.* **2014**, *5*, 814.
- Kim, J. G.; Cowman, C. D.; LaPointe, A. M.; Wiesner, U.; Coates, G. W. *Macromolecules* **2011**, *44*, 1110.
- Darensbourg, D. J.; Poland, R. R.; Strickland, A. L. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2012**, *50*, 127.
- Shi, L.; Lu, X.-B.; Zhang, R.; Peng, X.-J.; Zhang, C.-Q.; Li, J.-F.; Peng, X.-M. *Macromolecules* **2006**, *39*, 5679.
- Liu, Q.; Zou, Y.; Bei, Y.; Qi, G.; Meng, Y. *Mater. Lett.* **2008**, *62*, 3294.
- Kember, M. R.; Copley, J.; Buchard, A.; Williams, C. K. *Polym. Chem.* **2012**, *3*, 1196.
- Paul, S.; Zhu, Y.; Romain, C.; Brooks, R.; Saini, P. K.; Williams, C. K. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 6459.

- (16) Van Zee, N. J.; Coates, G. W. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 6322.
- (17) Jeske, R. C.; Rowley, J. M.; Coates, G. W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 6041.
- (18) Luinstra, G. A.; Haas, G. R.; Molnar, F.; Bernhart, V.; Eberhardt, R.; Rieger, B. *Chem. - Eur. J.* **2005**, *11*, 6298.
- (19) Hwang, Y.; Jung, J.; Ree, M.; Kim, H. *Macromolecules* **2003**, *36*, 8210.
- (20) Hilf, J.; Schulze, P.; Frey, H. *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, *214*, 2848.
- (21) Cyriac, A.; Lee, S. H.; Varghese, J. K.; Park, E. S.; Park, J. H.; Lee, B. Y. *Macromolecules* **2010**, *43*, 7398.
- (22) Kember, M. R.; Williams, C. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15676.
- (23) Cyriac, A.; Lee, S. H.; Varghese, J. K.; Park, J. H.; Jeon, J. Y.; Kim, S. J.; Lee, B. Y. *Green Chem.* **2011**, *13*, 3469.
- (24) Lee, S. H.; Cyriac, A.; Jeon, J. Y.; Lee, B. Y. *Polym. Chem.* **2012**, *3*, 1215.
- (25) Peters, M.; Köhler, B.; Kuckshinrichs, W.; Leitner, W.; Markewitz, P.; Müller, T. E. *ChemSusChem* **2011**, *4*, 1216.
- (26) van Meerendonk, W. J.; Duchateau, R.; Koning, C. E.; Gruter, G.-J. M. *Macromolecules* **2005**, *38*, 7306.
- (27) Kissling, S.; Lehenmeier, M. W.; Altenbuchner, P. T.; Kronast, A.; Reiter, M.; Deglmann, P.; Seemann, U. B.; Rieger, B. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 4579.
- (28) Lehenmeier, M. W.; Kissling, S.; Altenbuchner, P. T.; Bruckmeier, C.; Deglmann, P.; Brym, A.-K.; Rieger, B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 9821.
- (29) Moore, D. R.; Cheng, M.; Lobkovsky, E. B.; Coates, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11911.
- (30) Brook, M. A. *Silicon in Organic, Organometallic, and Polymer Chemistry*; John Wiley & Sons, 2000.
- (31) Noll, W. *Chemistry and Technology of Silicons*; Academic Press, 1968.
- (32) Stepto, R. F. T. *Siloxane Polymers*; Prentice Hall, 1993.
- (33) Pesetskii, S. S.; Jurkowski, B.; Koval, V. N. *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, *78*, 858.
- (34) van Aert, H. A. M.; Nelissen, L.; Lemstra, P. J.; Brunelle, D. J. *Polymer* **2001**, *42*, 1781.
- (35) Hoffmann, F.; Erhardt, S. A.; Rieger, B.; Stohrer, J. U.S. Patent US20140213808 A1, 2014.
- (36) Darensbourg, D. J.; Holtcamp, M. W. *Macromolecules* **1995**, *28*, 7577.
- (37) Cheng, M.; Moore, D. R.; Reczek, J. J.; Chamberlain, B. M.; Lobkovsky, E. B.; Coates, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8738.
- (38) Kember, M. R.; Knight, P. D.; Reung, P. T. R.; Williams, C. K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 931.
- (39) Allen, S. D.; Moore, D. R.; Lobkovsky, E. B.; Coates, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14284.
- (40) Kronast, A.; Reiter, M.; Altenbuchner, P. T.; Jandl, C.; Pöthig, A.; Rieger, B. *Organometallics* **2016**, n/a.
- (41) Cheng, M.; Attygalle, A. B.; Lobkovsky, E. B.; Coates, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11583.
- (42) Pugh, C.; Singh, A.; Samuel, R.; Bernal Ramos, K. M. *Macromolecules* **2010**, *43*, 5222.

7 Bio-based polycarbonate from limonene oxide and CO₂ with high molecular weight, excellent thermal resistance, hardness and transparency

7 Bio-based polycarbonate from limonene oxide and CO₂ with high molecular weight, excellent thermal resistance, hardness and transparency



Completely bio-based high molecular weight aliphatic poly(limonene carbonate) with excellent transparency, superior hardness compared to BPA-PC and a high T_g of 130 °C.

7.1 Bibliographische Daten

Status:	Online veröffentlicht: 08.09.2015
Journal:	Green Chemistry (Issue 18, pp 760-770)
Verlag:	RSC
Artikel Typ:	Article
DOI:	10.1039/C5GC01694K
Autoren:	O. Hauenstein, <u>M. Reiter</u> , S. Agarwal, B. Rieger und A. Greiner

O. Hauenstein, M. Reiter, S. Agarwal, B. Rieger and A. Greiner, *Green Chem.*, **2016**, *18*, 760-770. -
Reproduced by permission of the Royal Society of Chemistry.

7 Bio-based polycarbonate from limonene oxide and CO₂ with high molecular weight, excellent thermal resistance, hardness and transparency

7.2 Erlaubnis des Verlages zur Veröffentlichung des Manuskripts als Teil dieser Doktorarbeit

Request Permission

<http://pubs.rsc.org/en/content/requestpermission?msid=c5gc01694k>

Bio-based polycarbonate from limonene oxide and CO₂ with high molecular weight, excellent thermal resistance, hardness and transparency

O. Hauenstein, M. Reiter, S. Agarwal, B. Rieger and A. Greiner, *Green Chem.*, 2016, **18**, 760
DOI: 10.1039/C5GC01694K

This article is licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported Licence](#). Material from this article can be used in other publications provided that the correct acknowledgement is given with the reproduced material and it is not used for commercial purposes.

Reproduced material should be attributed as follows:

- For reproduction of material from NJC:
[Original citation] - Published by The Royal Society of Chemistry (RSC) on behalf of the Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) and the RSC.
- For reproduction of material from PCCP:
[Original citation] - Published by the PCCP Owner Societies.
- For reproduction of material from PPS:
[Original citation] - Published by The Royal Society of Chemistry (RSC) on behalf of the European Society for Photobiology, the European Photochemistry Association, and RSC.
- For reproduction of material from all other RSC journals:
[Original citation] - Published by The Royal Society of Chemistry.

Information about reproducing material from RSC articles with different licences is available on our [Permission Requests page](#).

7 Bio-based polycarbonate from limonene oxide and CO₂ with high molecular weight, excellent thermal resistance, hardness and transparency

7.3 Zusammenfassung

Poly(limonencarbonat) aus Limonenoxid und CO₂ wurde bis zu diesem Zeitpunkt nicht auf seine Polymereigenschaften untersucht, da nur Oligomere mit Molmassen < 11 kDa hergestellt werden konnten. Durch den Einsatz von NaH in Kombination mit Mel ist es gelungen, protische Verunreinigungen zu maskieren, wodurch es möglich ist, P_{LimC} mit Molmassen über 100 kDa zu synthetisieren. Der verwendete BDI-Zink-Acetat Katalysator kann durch EDTA Silicagel vollständig entfernt werden, sodass negative Auswirkungen der Metallreste auf die Zersetzungstemperatur vermieden werden können. An unserem Lehrstuhl wurden kinetische Messungen bezüglich der Reaktionsordnung der Copolymerisation von LO und CO₂ in einem Autoklaven mit *in situ* IR Monitoring durchgeführt. Folgende Ratengleichung konnte dabei aufgestellt werden: $-d[LO]/dt = k \cdot [CO_2]^0 \cdot [LO]^2 \cdot [Zn]^1$. Der Unterschied zur CHO/CO₂ Copolymerisation ist hier deutlich in der Reaktionsordnung des Monomers Limonenoxid von 2 zu erkennen. LO ist ein sterisch anspruchsvolles Molekül, dessen Methylgruppe am Epoxid verhindert, dass der verbrückte, direkt benachbarte Acetatinitiator am Limonenoxid angreifen kann. Stattdessen muss ein weiteres LO am zweiten Zinkzentrum koordiniert werden, wodurch eine Trennung der Zinkzentren herbeigeführt wird. Durch Neuorientierung kann nun der Initiator an der sterisch freien Seite des LO angreifen. Mechanische und thermische Untersuchungen des hochmolekularen P_{LimC} haben ergeben, dass es mit einer sehr guten Transmission von 94% (Foliendicke 300 µm), einem hohen Glasübergangspunkt von 130 °C, einer hohen Zersetzungstemperatur (5%) von 240 °C und einer Bruchdehnung von 15% eine mögliche Alternative zu erdölbasiertem Bisphenol-A Polycarbonat sein könnte.



Green Chemistry

PAPER

View Article Online

View Journal | View Issue



Cite this: *Green Chem.*, 2016, **18**, 760

Bio-based polycarbonate from limonene oxide and CO₂ with high molecular weight, excellent thermal resistance, hardness and transparency†

O. Hauenstein,^a M. Reiter,^b S. Agarwal,^a B. Rieger^b and A. Greiner^{*a}

Completely bio-based, high molecular weight (>100 kDa) poly(limonene carbonate) (PLimC) with attractive thermal (glass transition temperature, $T_g = 130$ °C) and optical properties (transmission 94%, haze 0.75%) was prepared by coupling bio-based limonene oxide (LO) and carbon dioxide (CO₂) using a β -diiminate zinc catalyst (bdi)Zn(OAc). The molar mass of the polymer could be controlled by changing the ratio of catalyst and monomer, keeping molar mass dispersities low. The synthesis of the LO with very high content (>85%) of *trans*-isomer and absence of impurities with hydroxyl functionality was also established, which was necessary to obtain a high molar mass of polymer and almost quantitative conversion of epoxide during polymerisation. The upscaled syntheses of both the monomer and the polymer (>1 kg per batch) were readily realised, suggesting an easy transfer to pilot plant scale. The polymerisation kinetics were studied suggesting a second order dependence on LO concentration, wherefrom a mechanism is proposed with an alternating insertion of LO and CO₂. The effect of chain-ends on the thermal stability of PLimC was studied with a thermal desorption unit coupled with gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) experiments. PLimC with thermal stability as high as 240 °C could be achieved using appropriate end-capping agents. PLimC is characterised by excellent transparency and hardness.

Received 23rd July 2015,
Accepted 8th September 2015

DOI: 10.1039/c5gc01694k

www.rsc.org/greenchem

Introduction

The conventional polycarbonate (PC) made by the condensation of bisphenol-A (BPA) and phosgene is an amorphous polymer with high impact strength, toughness, heat resistance and transparency, which finds applications as medical, automotive, optical and electronic devices.¹ The drawback of BPA-PC is found in the choice of monomers, with phosgene being a highly toxic volatile compound and BPA raising concerns regarding negative health effects due to leaching out of the polymer when in contact with food.² Additionally, both monomers are petro-based compounds and, recently, efforts have been made to replace them, at least partially, with bio-based diols, e.g. isosorbide derived from carbohydrate,^{3,4} L-tyrosine⁵ or terpene derivatives.⁶ An alternative route to the synthesis of PCs is the reaction of epoxides with CO₂.⁷ This route avoids the use of poisonous phosgene by replacement with CO₂, which is the most abundant greenhouse gas, far less

hazardous and inherently bio-based.⁸ Inoue *et al.* published pioneering work in 1969 on the synthesis of aliphatic polycarbonates by coupling CO₂ and epoxides with a zinc catalyst.^{9,10} Since then, a lot of research has been directed towards the copolymerisation of CO₂ and the commodity chemical propylene oxide (PO) to yield poly(propylene carbonate), which is a low T_g (~40 °C) amorphous thermoplastic that is produced on an industrial scale.^{11–13} The softening temperature of this material obviously limits the range of applications, thus, the use of bulkier epoxides resulting in higher dimensional stability at elevated temperature is desirable. Cyclohexene oxide is such an example for the coupling with CO₂ that gives a PC with a T_g at around 120 °C, but, similar to PO, it is a petro-based monomer and its brittle nature results in poor mechanical properties.¹⁴ The PC produced in this way is always partially bio-based and can become fully bio-based depending upon the source of epoxide. In order to produce 100% sustainable PC, the choice of epoxide is crucial and, to the best of our knowledge, only epoxidised fatty acids,¹⁵ 1,4-cyclohexadiene^{16,17} and limonene have been investigated.¹⁸ Limonene is an abundant alicyclic terpene, found in the peel of many citrus fruits and is the main component of orange oil, resulting in a capacity of more than 520 000 tons a⁻¹ (estimated from 70 Mt a⁻¹ oranges produced) of which 70 kt are extracted each year.^{19,20} This available renewable non-food resource is a

^aMacromolecular Chemistry II, University Bayreuth, Universitätsstr. 30, 95440 Bayreuth, Germany. E-mail: greiner@uni-bayreuth.de

^bWACKER Chair for Macromolecular Chemistry, TU München, Lichtenbergstr 4, 85747 Garching bei München, Germany

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/c5gc01694k



great choice for sustainable chemistry and the oxidation product LO is used as a monomer for direct cationic polymerisation,²¹ as a dioxide for isocyanate-free synthesis of polyurethanes²² or for copolymerisation with CO₂.^{18,23,24} Coates *et al.* discovered an efficient single-site β -diiminate (bdi) zinc catalyst for copolymerisation of CO₂ and LO to produce poly(limonene carbonate) with promising T_g (110 °C).¹⁸ The molar mass reported for the polymer was limited to 25 kDa and less material characterisation was reported. The polymerisation is stereoselective, incorporating only *trans*-LO in the polymer. Therefore, the commercial mixture of LO with an approximate content of at least 45% of the *cis* stereoisomer is rather uneconomical for this reaction because there is a huge amount of unreacted high boiling epoxide in the reaction mixture that has to be extracted, not to mention the waste of valuable bio resources. Later, the use of an Al(III) catalyst has proven to incorporate both isomers (with preference for *trans*-LO) into the polymer chain, but molar masses were still less than 11 kDa and monomer conversion was limited to <75%.²⁴ The present work provides high molar mass (>100 kDa) PLimC in almost quantitative monomer conversion (>90%) for the first time, using a bdi-zinc catalyst with very attractive material properties that might challenge the predominance of BPA-PC by offering a bio-based, non-food, high- T_g alternative. The use of LO with a very high content (>95%) of *trans*-isomer and the absence of impurities with hydroxyl functionality in the

monomer were critical points for obtaining high molar mass and almost quantitative conversion of monomer during polymerisation. Both the monomer and polymer synthesis were readily scaled-up to ~1.2 kg per batch. An in-depth study on the kinetics of polymerisation was performed to elucidate the mechanism of the alternating insertion of LO and CO₂.

Results and discussion

Synthesis of limonene oxide

Coates *et al.*¹⁸ found in 2004 that the copolymerisation of LO and CO₂ with [(bdi)Zn(OAc)] is highly stereoselective with only the *trans* isomer being incorporated into the polymer. It would be desirable to start with LO containing high amounts of *trans* isomer for the reaction with CO₂ to create an efficient reaction in terms of yield. Moreover, the commercial monomer contains large amounts of impurities, including hydroxyl functionalised molecules with high boiling points (170–200 °C), as identified by GC-MS (Fig. 1a). The hydroxyl acts as a chain transfer agent (CTA),²⁵ even in very small amounts in the metal catalysed polymerisation of CO₂ and LO, and provides only low molar mass polymers of around 25 kg mol⁻¹.¹⁸ In order to overcome these two major problems during copolymerisation, the monomer with a majority of *trans* isomer was synthesised and hydroxyl groups of impurities are masked

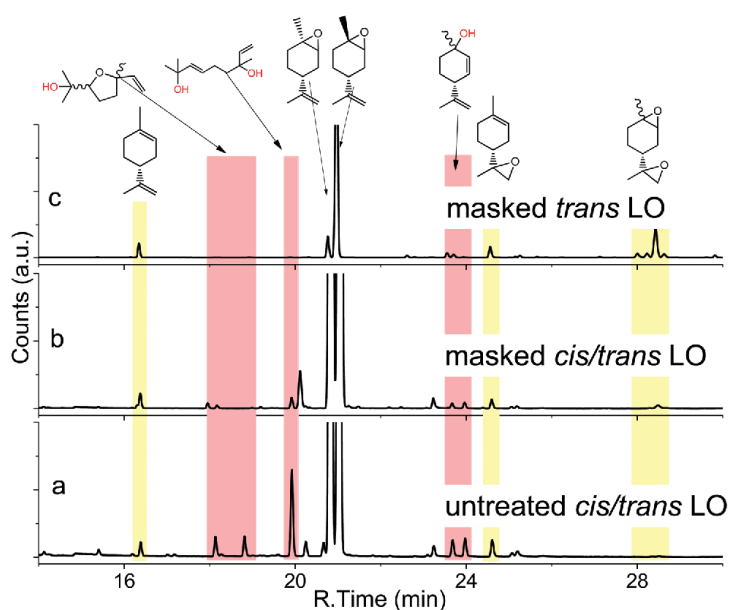


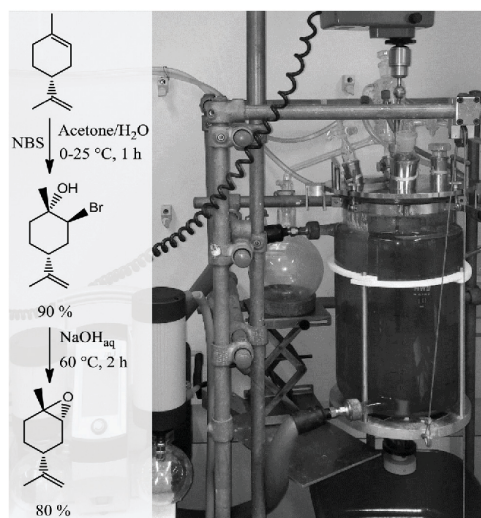
Fig. 1 GC spectra of a commercial mixture of *cis*- and *trans*-LO (a), the same mixture after masking of the hydroxyl impurities (b) and the masked product from stereoselective synthesis of *trans*-LO (c) with structures of identified hydroxyl impurities (by GC-MS).



7 Bio-based polycarbonate from limonene oxide and CO₂ with high molecular weight, excellent thermal resistance, hardness and transparency

Paper

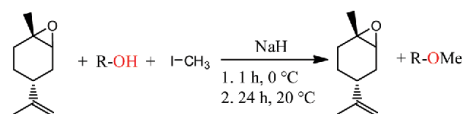
View Article Online
Green Chemistry



Scheme 1 Stereoselective synthesis of *trans*-LO via the corresponding *trans*-bromohydrin that is subsequently ring-closed by the addition of a base at elevated temperature (left) and 10 L reactor employed for monomer synthesis (right).

in the present work. A slightly modified procedure developed by Gurudutt *et al.* was used for the synthesis of LO to give about 83% of the *trans* isomer (Scheme 1).²⁶ The monomer contained only 7% *cis* isomer and 10% other impurities coming from starting material and side reactions during the formation of bromohydrin (*exo*-double bond was also or exclusively brominated, respectively), as proved by GC (Fig. 1c).

The synthetic route involves the *endo*-cyclic bromohydrin (regio- and stereoselective for limonene) in aqueous acetone with *N*-bromosuccinimide (NBS) as the bromine source. This bromohydrin is readily converted to the corresponding epoxide in the presence of aqueous sodium hydroxide. The monomer synthesis was successfully scaled up to 1.3 kg of LO per batch by transferring the reaction into a 10 L double-walled glass reactor with stirrer and thermostat to control the reaction temperature between 0–60 °C (Scheme 1). All organic solvents employed in the process were recovered by vacuum distillation containing almost no limonene by-products (high boiling liquids). Thus, the solvents can be easily recycled in the process without prior purification which gives this synthesis a sustainable character. Both the commercial mixture and the stereoselective synthesised LO in this work contain impurities with hydroxyl groups. Although the latter produces fewer of these CTAs, they are still observable in the GC spectra (Fig. 1a and c). The impurities were not removable by simple distillation and chromatographic methods in an efficient way. Therefore, all hydroxyls were masked by *O*-methylation. Here the Williamson ether synthesis has proven to be the most



Scheme 2 *O*-Methylation of OH-impurities with sodium hydride and methyl iodide by first stirring it for 1 h at 0 °C followed by 24 h at 20 °C.

efficient reaction by using sodium hydride (NaH) as a deprotonating agent and methyl iodide (MeI) as an *O*-methylating moiety (Scheme 2). A GC spectrum of the commercial LO mixture after such a treatment is shown in Fig. 1b, where the signals assigned to the hydroxyl impurities have disappeared completely after the masking reaction (or partially depending on reaction time and steric demand of the molecule). Other masking reactions, such as silylation with trimethylsilyl chloride and catalytic amounts of Mg, gave some side reactions with the oxirane, while the use of benzyl bromide instead of MeI slowed down the ether synthesis significantly, *i.e.* seems to be too hindered to react with the bulky molecules carrying hydroxyl groups shown in Fig. 1. Another great advantage of this epoxy non-destructive reaction is the simultaneous use of NaH as a drying agent for the monomer. The methylated mixture was then fractionally distilled to give an LO monomer with approximately 85% *trans* isomer and mainly *cis*-LO as a side product. This treatment might also be applicable to other epoxides (or other aprotic monomers) where hydroxyl impurities are disturbing the polymerisation.

Synthesis of poly(limonene carbonate)

An inherent problem during the copolymerisation of LO and CO₂ (see Scheme 3, ESI Fig. S1 and S2† for NMR spectra) to produce PLimC was the limited molecular weight obtained even with very low catalyst concentrations, dried epoxide (Table 1, entries 1–3) and high conversions (>90%). We expected longer chains at lower catalyst concentrations for this supposedly living catalytic system,²⁷ but only slight changes in the molecular weight could be observed when the ratio monomer/catalyst was increased (see Fig. 2, red squares). The highest *M_n* received with a dried sample (over CaH₂ or NaH) of *trans*-LO was 17.1 kDa (entry 1), while *D* was kept between 1.12–1.16 (Fig. 2, red circles). The low molecular weight obtained was supposedly due to the presence of impurities with hydroxyl groups in the monomer. After the treatment of the dried epoxide with iodomethane (masking agent, Scheme 2), the final copolymer had the expected high molecular weight corresponding to the amount of catalyst added (Table 1, entries 4–8 and Fig. 2, blue squares). In this way, we were able to produce PLimC with molar masses up to 109 kDa, which is, to the best of our knowledge, the highest reported *M_n* for PLimC while keeping *D* low (1.10–1.19, Fig. 2, blue circles).

The linear increase of the molecular weight with a growing LO/catalyst ratio is now in very good agreement with the data

Open Access Article. Published on 08 September 2015. Downloaded on 20/09/2016 15:50:00. This article is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported Licence.

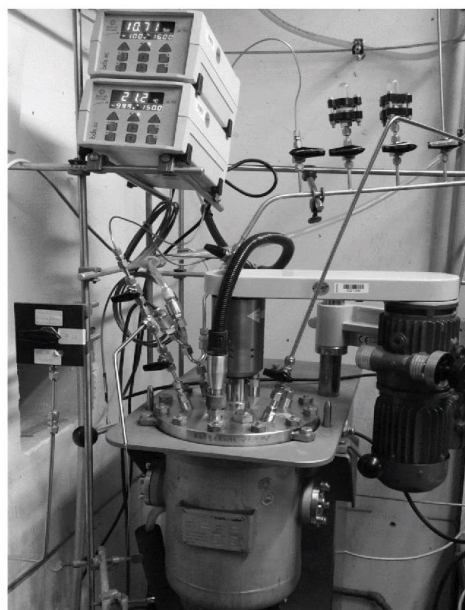


7 Bio-based polycarbonate from limonene oxide and CO₂ with high molecular weight, excellent thermal resistance, hardness and transparency

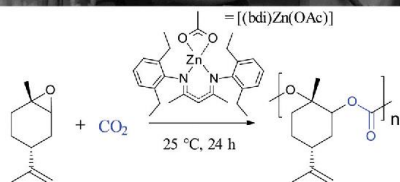
View Article Online

Green Chemistry

Paper



Open Access Article. Published on 08 September 2015. Downloaded on 20/09/2016 15:50:00. This article is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported Licence.



Scheme 3 Copolymerisation of *cis/trans*-LO and CO₂ in the presence of a β -diimine zinc complex and the corresponding 10 L high-pressure reactor used for the production of PLimC on the kilogram scale.

calculated (Fig. 2, black squares). It is self-explanatory that the molecular weight for almost any application should be as high as possible to maintain a certain mechanical strength. By masking the hydroxyl impurities in the monomer mixture, we are now able to adjust the molecular weight to the value desired, hence, opening the door to a new world of applications for this completely bio-based material (for full structural characterisation by ¹H and ¹³C NMR, see Fig. S1 and S2, respectively, in ESI† which match well with literature).¹⁸ After gaining full control over the copolymerisation, *i.e.* the molecular weight of the polymer and stereoselective synthesis of the monomer, the next challenge was to upscale the polymerisation reaction. For this, a monomer/catalyst solution was transferred into an evacuated high-pressure 10 L stainless steel reactor (Scheme 2) *via* cannula, where it is diluted to a 33 vol% solution with toluene *via* steel tubing connected to a toluene still.

Table 1 Copolymerisation of *trans*-LO and CO₂ after different treatments of the epoxide with corresponding gel permeation chromatography (GPC) data

Entry	Treatment	[<i>trans</i> -LO]/[cat]	Conv. ^a [%]	M _{n,cat.} [kDa]	M _{n,GPC} ^b [kDa]	D ^b
1	NaH	450	98	88.2	17.1	1.13
2	NaH	250	98	49.0	16.5	1.12
3	NaH	120	95	23.5	11.9	1.16
4	NaH/MeI	470	85	92.2	108.6	1.13
5	NaH/MeI	360	98	70.6	88.6	1.19
6	NaH/MeI	190	93	37.2	56.2	1.13
7	NaH/MeI	120	93	23.5	32.6	1.15
8	NaH/MeI	80	98	15.7	25.4	1.17

^a Conversion relative to *trans*-LO in mixture. ^b Molecular weights and dispersities were determined by CHCl₃ GPC calibrated with polystyrene standards.

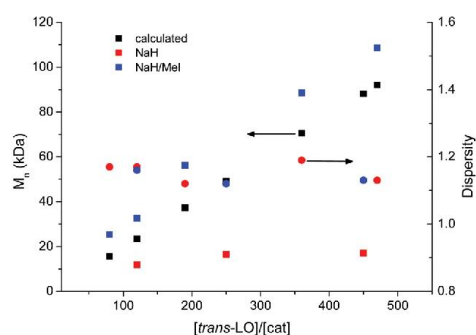


Fig. 2 Dependency of the molecular weight (determined by CHCl₃-GPC) on the amount of catalyst loading after NaH (red squares) and after NaH/MeI- (blue squares) treatment, in comparison with theoretical values (filled squares) for an expected immortal catalytic system. The dispersity of the experimental values are represented by the circles, whereas red corresponds to NaH treatment and blue to the NaH/MeI treatment.

After pressurising the reactor with CO₂, the mixture is stirred for 72 h to produce up to 1.2 kg PLimC, which can be used for further processing.

Catalyst removal with immobilised EDTA

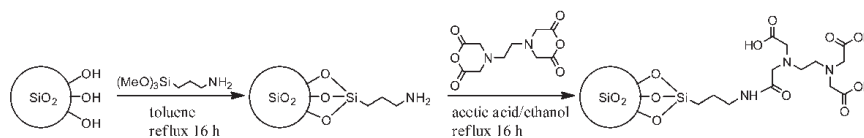
The scale up of PLimC raises the question how the amount of organic solvents can be avoided or at least minimised. The work-up of crude PLimC is usually conducted by repeated precipitation of the polymer (dissolved in chloroform or toluene) in methanol to remove residual catalyst. On the kilogram scale, this technique proves very cumbersome and all but eco-friendly. Therefore, an efficient method of inactivating the Zn(n) metal towards PLimC was developed. One of the most common chelating ligands was used for the improvement of the thermal stability of the product: ethylenediaminetetraacetic

7 Bio-based polycarbonate from limonene oxide and CO₂ with high molecular weight, excellent thermal resistance, hardness and transparency

Paper

View Article Online

Green Chemistry



Scheme 4 Synthesis of EDTA silica by primary amine functionalisation of silica with 3-aminopropyltrimethoxysilane and subsequent condensation with EDTA anhydride.

acid (EDTA). The decomposition temperature was increased dramatically simply by adding the fully protonated (H₄EDTA) form of the ligand to a crude polymer solution.

The only drawback of this method comes from the bad solubility of EDTA in CHCl₃ or toluene, hence, giving a suspension that is difficult to separate by filtration (the EDTA particles are too small). In order to not only inactivate the metal, but also to separate the inactivated complex (and excess EDTA) from the mixture, the use of immobilised EDTA was a probable solution that also supports the upscaling process, where a packed bed for catalyst removal is mandatory. A method to immobilise EDTA on silica was chosen because of its simplicity and because no swelling is necessary to enter the pores.²⁸ Firstly, the silica is functionalised with 10% primary amine and a propyl spacer then this amine reacts readily with EDTA anhydride to give an amide-coupled EDTA on silica to give EDTA silica (Scheme 4). The reaction was followed by infrared spectroscopy and thermogravimetric analysis (TGA) (see Fig. S4 and S5†). A very efficient procedure was developed to thermally stabilise PLimC without even precipitating the polymer once. To do this, a freshly prepared reaction mixture in toluene was further diluted with toluene and an end-capping agent acetic anhydride (20 wt% with respect to polymer). Then the solution was subdivided into three vessels for treatment with either no, 1 or 10 wt% EDTA silica, respectively.

The mixtures were stirred for 2 h, filtered to remove silica particles and eventually cast into petri dishes to yield films of approximately 200 μm thickness. These films were dried *in vacuo* at 145 °C for 30 min to remove high boiling volatiles above the polymers *T_g* and then analysed by TGA (Fig. 3). The effect of EDTA silica is well illustrated in these thermograms, since obviously without any catalyst removal, the 5% decomposition temperature lies only at 205 °C (end-capping conditions were the same for all three samples). There is a slight increase of *T_{5%}* with 1% EDTA silica, but still well below 210 °C, whereas with 10% of the immobilised chelating ligand, the thermal stability has risen to 236 °C (close to the all-time maximum for PLimC of 241 °C). Hence, with 10% of that silica, no precipitation of the polymer is needed at all. The reason why 1 wt% is not enough arises simply from the fact that only 10% (or rather less, because immobilisation is hardly quantitative) of the 1% EDTA silica bears EDTA groups, *i.e.* there is less than 0.2 mol% EDTA in the mixture, which translates to twice as many moles of Zn(II) compared to EDTA in that sample (having used 0.35 mol.% of catalyst).

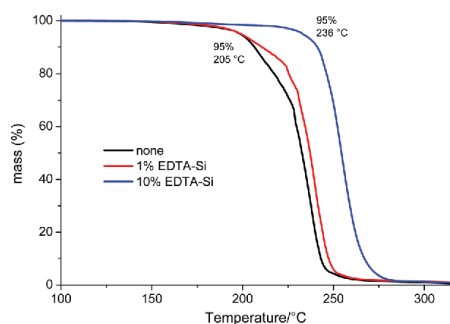


Fig. 3 TGA of cast films of a crude PLimC solution (in toluene) treated with 20 wt% acetic anhydride and no (black), 1% (red) or 10% (blue) EDTA silica.

Kinetic studies and mechanistic investigations of the copolymerisation of LO and CO₂

Upscaling the polymer production eventually leads to a re-evaluation of the catalytic system involved. A homogeneous catalyst might be most convenient for gram synthesis, but catalyst removal in up-scaled processes becomes tedious (see section above) and solvent intensive. Therefore, a heterogeneous catalyst is desirable that can remain in the polymer and that, most ideally, works in an aqueous environment to create a completely sustainable synthesis of polycarbonate. For the design of the latter, a deeper understanding of the mechanism of insertion of LO and CO₂ into the Zn–O bond is essential and the kinetic studies presented here can help to elucidate the details of transition states and active species. In order to establish the rate law for the copolymerisation of *trans*-LO and CO₂, the reaction order in monomer, CO₂ and catalyst were determined. Utilising *in situ* attenuated total reflectance infrared (ATR IR) spectrometry, the reaction progress was observed by monitoring the increase of the carbonyl vibration stretching-mode of PLimC at 1749 cm⁻¹. All experiments were performed at 20 °C.¹⁸ The kinetic equation can be described by $-d[LO]/dt = k \cdot [CO_2]^a \cdot [LO]^b \cdot [Zn]^c$, where *k* is the apparent rate constant and [LO], [CO₂] and [Zn] are the concentrations of LO, CO₂ and the catalyst, respectively. Finally, *a*, *b* and *c* are the orders of [LO], [CO₂] and [Zn], respectively. To ascertain the catalyst order, the concentration of (bdi)ZnOAc

Open Access Article. Published on 08 September 2015. Downloaded on 20/09/2016 15:50:00. This article is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported Licence.



7 Bio-based polycarbonate from limonene oxide and CO₂ with high molecular weight, excellent thermal resistance, hardness and transparency

View Article Online

Green Chemistry

Paper

was varied from 12.3–32.9 mM at otherwise constant reaction conditions at room temperature and 10 bar CO₂ pressure. The reaction rates k_{obs} were determined from the initial slopes. It has to be mentioned that an induction period of about 10–20 min was observed for all copolymerisation experiments. The double logarithmic plot of k_{obs} against [Zn] showed that the copolymerisation reaction of LO was nearly first order in catalyst (Fig. S6†). The measured k_{obs} rate constants (a.u. s⁻¹) can be converted into TOF values (h⁻¹) (Table S1, Fig. S6† bottom). At 20 °C, 11 bar CO₂ and 0.4 mol% catalyst, an *in situ* determined TOF of 70 h⁻¹ was observed, which is the highest reported TOF for the formation of PLimC in literature until now.¹⁸ The reaction order in CO₂ was determined to be zero by varying the CO₂ pressure from 5–20 bar with an otherwise constant composition of the reaction mixture (Fig. S7†). All observed rate constants k_{obs} are in the same order of magnitude around 7.4×10^{-5} a.u. s⁻¹ (Table S2†). In order to assign the reaction order in LO, the concentration of LO is normally varied utilising an additional solvent, such as toluene.^{29–31} An experiment of 2.5 mL toluene and 2.5 mL LO at a catalyst loading of 0.4 mol% at 10 bar CO₂ pressure showed an induction period of nearly 1 h. By changing the volume of toluene to 3.0 mL, the induction period was increased to about 2 h. Therefore, rate calculation does not start before the carbonyl band of the polymer begins to rise (Fig. S8†). Experiments with limonene concentrations of 2.44–6.10 M were conducted, whereby plotting of $\ln k_{\text{obs}}$ against $\ln c(\text{LO})$ resulted in an order of two in LO. Increasing the amount of toluene, the rate constants k_{obs} and activities are decreasing (Table S3†). As the induction process might still have some influence on the linear section of the reaction curve, an additional method for determination of the reaction order for the epoxide was established. Accordingly, an experiment with a catalyst loading of 0.4 mol%, 11 bar CO₂ and 2.5 mL toluene (total volume

5.0 mL) was performed (Fig. S10c†). The concentration of the catalyst and the CO₂ pressure during the entire copolymerisation reaction remained practically unchanged, whereas the concentrations of LO and PLimC were varied. The reaction rate k_{obs} can now be calculated for different conversions out of the derivation of the curve measured at different conversions (Fig. S10a, b and eqn (S2)†). The intensity of the carbonyl band of the polymer was correlated to the concentration of the polymer in the mixture by an independent multipoint calibration and, as a consequence, to the concentration of LO, as shown in Table S4.† Deriving the polynomial copolymerisation curve, the slope of the tangents, directly related to the reaction rate, at 20, 30, 40, 60 and 80% conversion can be calculated. After double logarithmic plotting of the LO concentration against the corresponding reaction rates, the order in epoxide was again determined to be two (Fig. S10d†). Hence, the second method to establish the order in monomer confirms the first result, wherefore the overall rate equation can be written as $-d[\text{LO}]/dt = k[\text{CO}_2]^0 \cdot [\text{LO}]^2 \cdot [\text{Zn}]^1$. The group of Coates *et al.* investigated the reaction order for the copolymerisation of cyclohexene oxide and CO₂ with the same (bdi)ZnOAc catalyst in 2003.²⁹ They found an overall rate equation of $-d[\text{CHO}]/dt = k[\text{CO}_2]^0 \cdot [\text{CHO}]^1 \cdot [\text{Zn}]^1$, whereby the reaction order of one in cyclohexene oxide deviates from the reaction order of two in LO. Comparing cyclohexene oxide and limonene oxide, the steric demand of the latter attracts attention. The following pathway is proposed bearing all the reaction orders measured in mind (Fig. 4).

In a first step, the dimeric catalyst coordinates one LO. ¹H NMR measurements showed that the catalyst exists preferentially in its dimeric state,^{27,29} even in strong coordinating and polar solvents such as tetrahydrofuran (Fig. S11 and S12†). Due to the steric demand of the monomer, the acetate group of the other zinc centre probably cannot attack the

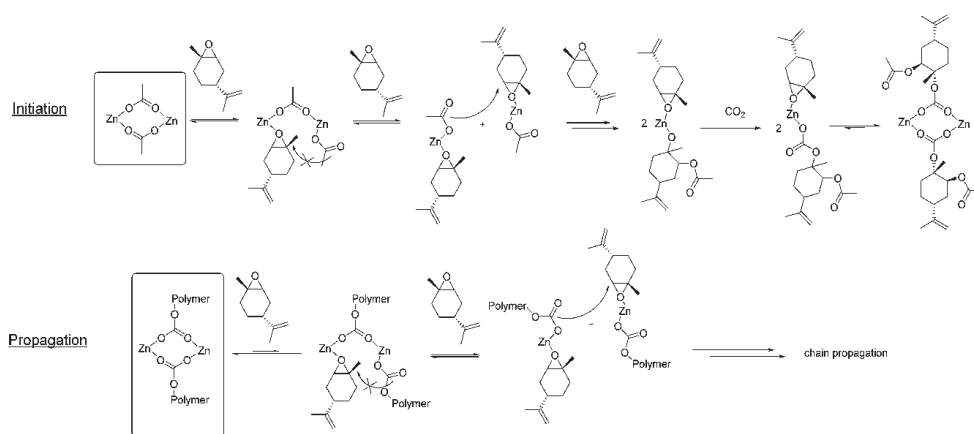


Fig. 4 Postulated mechanism for copolymerisation of CO₂ and LO with catalyst (bdi)ZnOAc.



7 Bio-based polycarbonate from limonene oxide and CO₂ with high molecular weight, excellent thermal resistance, hardness and transparency

View Article Online

Paper

Green Chemistry

epoxide. After a second LO is coordinated to the second zinc centre the monomeric catalyst can rearrange to enable the nucleophilic attack of the initiating group. Carbon dioxide is inserted and a dimeric state is formed again, as the equilibrium lies on the dimeric side. In order to enable chain propagation, again two LO molecules have to be coordinated to the catalyst in order to separate the two zinc centres.

End-capping of PLimC with anhydrides and silicates

High molecular weight PLimC has a glass transition temperature of 130 °C (for DSC trace see Fig. S3†). This is, to the best of our knowledge, the highest T_g reported for an aliphatic PC and comes relatively close to commercial BPA-PC that has a T_g of 145 °C. On the other hand, the thermal stability of aliphatic polycarbonates is possibly the greatest obstacle when it comes to commercialisation of this polymer class for a broad range of applications.^{32,33} Poly(propylene carbonate) has a T_g at around 40 °C and a decomposition temperature of 200 °C seems acceptable.³² However, this leaves a very narrow processing window for PLimC with its glass transition at 130 °C. To overcome this limitation of a 5% decomposition temperature ($T_{5\%}$) for a catalyst-free polymer at 225 °C (Table 2, entry 1 and Fig. 5), an attempt was made to end-cap the polymer that is presumably terminated by OH groups when precipitated in methanol. Four different anhydrides: acetic anhydride, maleic anhydride, trifluoroacetic anhydride and tetraethyl orthosilicate were chosen as end capping agents. With acetic, maleic and trifluoroacetic anhydride, an increase of 15 °C in $T_{5\%}$ and of 16–20 °C for the maximum decomposition temperature (highest decomposition rate, T_{max}) could be observed (Table 2, entries 2–4). Capping the polymer with fluorinated butyric anhydride and silicate only slightly increased the onset of decomposition of PLimC (Table 2,

Table 2 Thermal degradation properties of pure and end-capped PLimC

Entry	End-capper	$T_{5\%}$ ^a [°C]	T_{max} ^a [°C]
1	—	225	244
2	Acetic anhydride	241	260
3	Maleic anhydride	240	265
4	Trifluoroacetic anhydride	242	260
5	Heptafluorobutyric anhydride	231	261
6	Tetraethyl orthosilicate	231	252

^a Measured at 10 K min⁻¹.

entries 5 and 6), while the first at least increased T_{max} significantly.

This is a hint of only partial end-capping that can result from bad solubility of the end-capping agent (fluorinated butyric anhydride) or low reactivity under the conditions chosen (orthosilicate). End-capping can only slightly improve the thermal stability of PLimC, therefore, the thermal degradation was studied in more detail to find a possible alternative technique of stabilising the polymer at elevated temperatures. To understand the mechanisms involved in the degradation of the PC, GC MS coupled with a thermal desorption unit was employed. Here, the sample is heated to the temperature desired, while its decomposition products are condensed in another chamber for a defined time, where they are eventually injected onto the column. The spectra and therewith potentially identified products from a decomposition of PLimC for 20 °C min at 230 °C are presented in Fig. 6. The spectra of PLimC with and without end-capping look very similar and suggest decomposition *via* abstraction of CO₂, probably by nucleophilic attack at an acidic hydrogen and a subsequent chain reaction. Though interestingly, only the spectrum of maleic anhydride end-capped PLimC shows a signal at

Open Access Article. Published on 08 September 2015. Downloaded on 20/09/2016 15:50:00. This article is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported Licence.

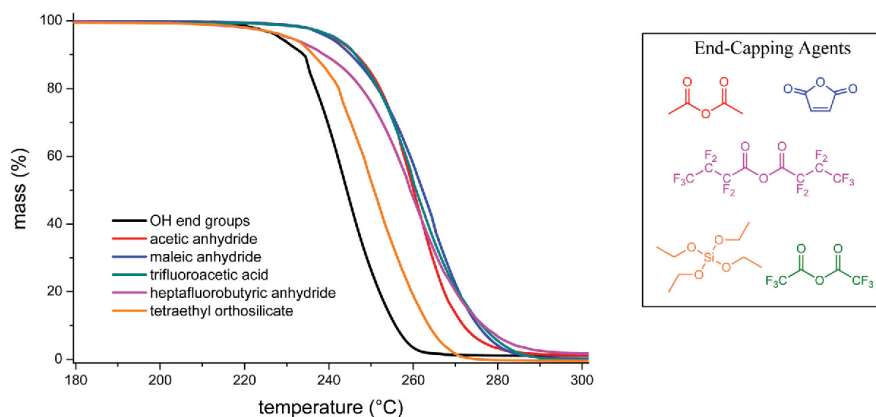


Fig. 5 TGA of PLimC treated with various end-capping agents compared to an untreated sample (black curve).

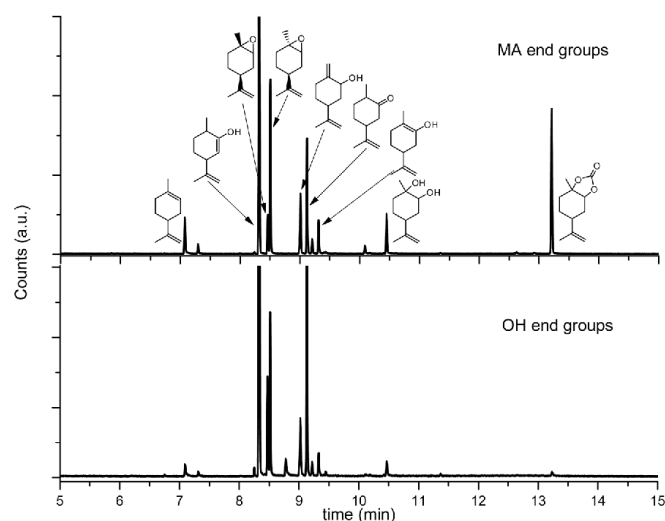
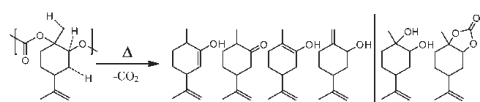


Fig. 6 GC spectra of the products evolved by heating samples of pure (bottom) and end-capped (top) PLimC for 20 min at 230 °C. The assignment of signals in the top spectrum results from mass spectroscopy analysis.



Scheme 5 Thermal decomposition products of PLimC proposed by GC MS studies. The dashed lines on PLimC indicate 'labile' protons and right-hand side on the product side are decomposition products where no simple CO₂ abstraction mechanism has taken place.

13.2 min, which is tentatively assigned to limonene carbonate which seems to be produced in significant amounts when the polymer is capped with maleic acid. The great variety of decomposition products is also illustrated in Scheme 5, where the 'most labile', *i.e.* acidic protons, are indicated by dashed lines. Those protons might be prone to nucleophilic attack (any nucleophile that is basic enough) and subsequent unzipping reactions then produce the products identified *via* abstraction of CO₂. The diol might evolve by a different mechanism where no CO₂, but rather CO abstraction is involved. The limonene carbonate mentioned above was possibly the backbiting product of maleic anhydride that activates a new pathway of decomposition to form the cyclic carbonate. This seems unreasonable for an end-capped product that should increase the thermal stability of the polymer, but at least the labile proton of a hydroxyl end group is protected against abstraction and TGA has proven the concept to be successful.

Properties of PLimC

The material PLimC possesses a variety of very interesting properties that make it so worthwhile to work with. They are summarised in Table 3 with the method of determination in the right hand column. The carbonate content in the backbone is greater than 99% for a polymer with 52.4 kDa and a dispersity of 1.10. Such an alicyclic PC has a density as low as 1.08 g cm⁻³, which resembles that of PP or PE.

The tensile properties were tested on dog-bone shaped specimen produced by hot-pressing – which had no effect on the molecular weight of the polymer – and suggest a mechanical behaviour ranging between PS and BPA-PC. Though it should be noted that injection moulded samples might improve upon tensile testing. The hardness and scratch resistance was evaluated with respect to pencil hardness. The test method proved to be independent of film thickness (films of 50–400 μm were tested), as scratching is only superficial. A pencil of hardness B left no scratch behind on the surface of a PLimC film. This is already a significant improvement compared to BPA-PC (Makrolon 2800® Bayer; test with same set-up) that could only resist 8B or softer. Acrylics (ZK50 Plexiglas® Evonik), on the other hand, are resistant to pencils as hard as 5H, but suffer from a very high brittleness. Thermally, this polymer is also surprising with (to the best of our knowledge) the highest reported *T_g* for an aliphatic PC of 130 °C. This thermal resistance makes it an interesting choice wherever contact with boiling water is likely. The amorphous polymer with its alicyclic structure suggests very attractive optical properties and, indeed, films, produced by solvent



7 Bio-based polycarbonate from limonene oxide and CO₂ with high molecular weight, excellent thermal resistance, hardness and transparency

View Article Online

Green Chemistry

Paper

Table 3 Collection of general, mechanical, thermal and optical properties of PLimC

	Property	Value	Unit	Method
General	Density	1.08	g cm ⁻³	Balance (Archimedes)
	Carbonate content	99+	%	¹ H-NMR
	Contact angle to water	93	°	Drop shape analyser
	<i>M_n</i>	53.4	kDa	GPC (CHCl ₃)
Mechanical	<i>D</i>	1.10	—	GPC (CHCl ₃)
	<i>E</i> -Modulus	0.95	GPa	Tensile tester
	σ_m	55	MPa	Tensile tester
	Elongation at break	15	%	Tensile tester
	Pencil hardness	B		Pencil hardness tester ^c
Thermal^a	<i>T_g</i>	130	°C	DSC
	<i>T_m</i>	—	°C	DSC
	<i>T_{5%}</i>	240	°C	TGA
	<i>T_{max}</i>	265	°C	TGA
Optical^b	Transmission	94	%	Hazemeter
	Haze	0.75	%	Hazemeter
	Clarity	99.8	%	Hazemeter

^a Measured at 10 K min⁻¹. ^b Thickness of sample 0.24 mm. ^c Test conducted according to ISO 15184 with BYK Pencil Hardness Tester and Derwent Graphic pencils.

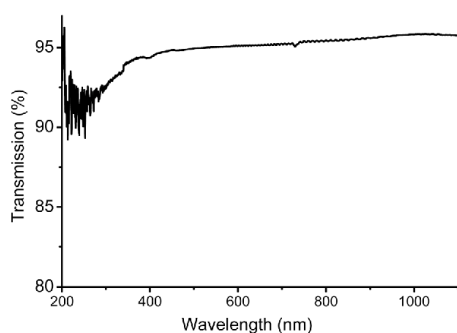


Fig. 7 UV/Vis spectrum of a 240 μm thick film of PLimC produced by solvent casting.

casting, tested on a hazemeter gave values for transmission, haze and clarity of 94%, 0.75% and 99.8%, respectively. These results were independent of film thickness (tested films of 50–400 μm thickness) and we would ascribe the missing 6% of transmission to 3% reflection on each of the interfaces (air/polymer-polymer/air). Upon reversion, this observation highlights the very low small and wide angle scattering, *i.e.* the high optical purity of PLimC. An ultraviolet visible (UV/Vis) spectrum of such a film (with a thickness of 240 μm) is also shown in Fig. 7. There is almost no absorbance of light in the visible region, thus, making it a perfect choice for applications where high transparency is necessary, *e.g.* packaging material or optical lenses.

Conclusions

In conclusion, we would like to present a 100% bio-based high molecular weight PLimC (>100 kDa) where we can tune the

molecular weight over a wide range. Very crucial were the successful conversion of LO to PLimC by regio- and stereoselective high-yield epoxidation of limonene and the quantitative masking of hydroxyl impurities in the LO mixture. Future efforts are directed towards the search of a less harmful masking agent than iodomethane, though. The production of LO and PLimC was scaled up to kilograms per batch, while reducing the amount of organic solvents employed by a factor of 10 compared to standard precipitation methods. Kinetic studies suggested a second order dependence on LO concentration and indicate an alternating insertion of CO₂ and LO. PLimC has a range of very attractive properties, *e.g.* a *T_g* as high as 130 °C, which is close to technical BPA-based PC. The excellent transparency of PLimC in combination with good hardness, both better than BPA-PC, makes it a highly promising green coating material, which will be the topic of upcoming work. Furthermore the biodegradability of PLimC in comparison with other polycarbonates and polyesters will be investigated in the future.

Experimental

Materials

R-Limonene (97%), acetyl acetone (99%), 2,4-diethylaniline (99%), *N*-bromosuccinimide (97%), sodium hydride (60% dispersion in mineral oil), iodomethane (99%, stabilised with silver), ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA, 98.5%), acetic acid (99%) and acetic anhydride (99%) were used as received. *R*-LO (97%) was dried over NaH and distilled. Carbon dioxide (5.0, Linde Gase) was dried by passing through a column packed with a molecular sieve of 3 Å. The catalyst [(bdi)Zn-(μ-OAc)]³⁴ and EDTA-silica²⁸ were synthesised according to literature procedures.



Methods

NMR spectra were recorded on a Bruker AMX-300 operating at 300 MHz. Chemical shifts δ are indicated in parts per million (ppm) with respect to residual solvent signals. Thermogravimetric analysis (TGA) was performed on a Netzsch TG 209 F1 Libra and differential scanning calorimetry (DSC) on a Mettler Toledo DSC 821c, both at a heating rate of 10 K min⁻¹ under N₂ atmosphere. *In situ* IR measurements were carried out under an argon atmosphere using an ATR IR Mettler Toledo system. IR spectra of solids were obtained with a Digilab Excalibur FTS-3000 equipped with an ATR unit. Gas chromatography spectra were recorded on a Shimadzu QP-5050 with N₂ as the carrier gas. GC-MS spectra were recorded on an Agilent 5977A MSD with He as the carrier gas. Relative molecular weights and dispersities were determined by GPC on an Agilent 1200 system with chloroform as the eluent and polystyrene as the calibration standard. A Hazemeter BykGardner Haze-Gard Plus and a UV/Vis spectrometer V-670 (JASCO) were employed for the testing of optical properties of solvent cast PLimC films having a thickness between 100 and 400 μm . A Zwick/Roell Z0.5 with testXpert II software and 5 mm min⁻¹ test speed were used for tensile testing of heat pressed PLimC specimen having a thickness of 300 μm . A BYK Pencil Hardness Tester and Derwent Graphic pencils were used to determine pencil hardness.

Synthetic procedures

Synthesis of *trans*-limonene oxide. A modified procedure from Gurudutt *et al.*²⁶ was used. A volume of 1.2 L (8.8 mol) limonene, 1 L water and 4.5 L acetone were filled into a 10 L temperature-controlled reactor. The mixture was cooled down to 0 °C and 9.2 mol *N*-bromosuccinimide was added within 30 min. The solvent was evaporated at 50 °C and the resulting organic phase was diluted with 3 L diethyl ether. After removing the aqueous phase, the organic phase was washed with water once before the ether was removed at 50 °C. The crude bromohydrin was converted directly to the epoxide with 2 L of a 6 M NaOH solution at 60 °C for 1.5 h. The alkaline solution was removed and the crude product diluted with 3 L diethyl ether before it was washed with 1.5 L of a saturated sodium bicarbonate solution and, subsequently, 1.5 L of water. After evaporating the solvent, 1.4 L of the crude product was obtained as a yellow viscous liquid. Gas chromatography analysis revealed a *trans*-LO content of 60%, which was isolated by fractional distillation at 80 °C and dynamic vacuum. The final product consisted of 5% limonene, 9% *cis*-LO and 85% *trans*-LO and 1% by-products (determined by GC analysis).

Masking of hydroxyl impurities in limonene oxide. All manipulations were carried out under inert atmosphere. The crude oxirane was treated with 0.16 eq. of NaH (60% dispersion in mineral oil) at 0 °C. After stirring for 60 min, 0.08 eq. of iodomethane was added and the mixture was kept at 0 °C for another hour. The process of the reaction was monitored *via* GC and after 24 h, no more hydroxyl impurities could be detected and the mixture was fractionally distilled at 80 °C

in a dynamic vacuum. The main fraction was collected at 5 mbar (~66%, containing 85% *trans*-limonene oxide).

Synthesis of poly(limonene carbonate). An *in vacuo* pre-dried 120 mL autoclave at 90 °C was charged in a glove box with 30 mmol of epoxide, 3 mL toluene and 0.4 mmol catalyst. The closed reactor was stirred for 15 min to dissolve the catalyst before it was evacuated and, subsequently, pressurised with 10 bar CO₂. The reactor was opened after an adequate time and the viscous mixture diluted with toluene before 20 wt% (relative to LO) of acetic anhydride was added. After 1 h, the solution was precipitated in methanol and the product dried *in vacuo*. The product was characterised by ¹H and ¹³C NMR spectroscopy (ESI[†]).

Purification of PLimC with immobilised EDTA. An amount of 20 wt% acetic anhydride and 10 wt% EDTA silica were added to a 0.2 g mL⁻¹ solution of crude PLimC in toluene and stirred for 3 h at room temperature. The suspension was filtered through a G3 glass frit to remove silica particles. The viscous polymer solution was cast on a glass plate after concentration and dried *in vacuo* at 50–120 °C for 12 h.

Acknowledgements

We would like to thank DFG for funding, M. Langner for the thermal desorption unit GC-MS measurements and R. Agarwal for initial discussions.

Notes and references

- 1 D. G. LeGrand and J. T. Bendler, *Handbook of Polycarbonate Science and Technology*, Marcel Dekker, Inc., 2000.
- 2 J. Augst, *Bisphenol A (BPA): Use in Food Contact Application*, U.S. Food and Drug Administration, 2014.
- 3 M. Yokoe, K. Aoi and M. Okada, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2005, **43**, 3909–3919.
- 4 S. Chatti, H. R. Kricheldorf and G. Schwarz, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2006, **44**, 3616–3628.
- 5 H. Xia, Z. Y. Suo, G. J. Qiang and C. J. Chang, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2008, **110**, 2168–2178.
- 6 Y. Xin and H. Uyama, *J. Polym. Res.*, 2012, **19**, 15.
- 7 S. Klaus, M. W. Lehenmeier, C. E. Anderson and B. Rieger, *Coord. Chem. Rev.*, 2011, **255**, 1460–1479.
- 8 B. M. Bhanage and M. Arai, *Transformation and Utilization of Carbon Dioxide*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2014.
- 9 S. Inoue, H. Koinuma and T. Tsuruta, *Die Makromol. Chemie*, 1969, **130**, 210–220.
- 10 S. Inoue, H. Koinuma and T. Tsuruta, *Polym. Lett.*, 1969, **7**, 287–292.
- 11 N. Takeda and S. Inoue, *Die Makromol. Chemie*, 1978, **179**, 1377–1381.
- 12 S. J. Wang, L. C. Du, X. S. Zhao, Y. Z. Meng and S. C. Tjong, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2002, **85**, 2327–2334.
- 13 G. A. Luinstra and E. Borchardt, in *Synthetic Biodegradable Polymers*, Springer, Berlin/Heidelberg, 2012, pp. 29–48.



7 Bio-based polycarbonate from limonene oxide and CO₂ with high molecular weight, excellent thermal resistance, hardness and transparency

[View Article Online](#)

Paper

Green Chemistry

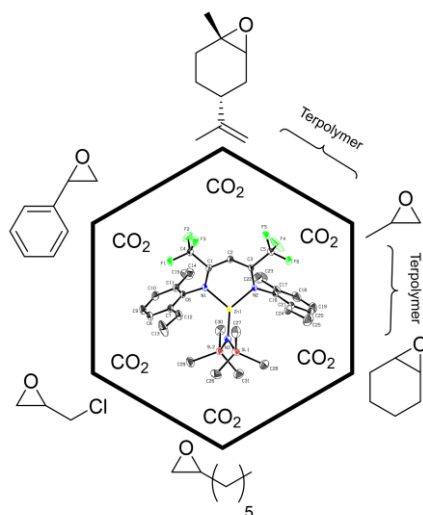
- 14 C. Koning, J. Wildeson, R. Parton, B. Plum, P. Steeman and D. Darensbourg, *Polymer*, 2001, **42**, 3995–4004.
- 15 Y. Zhang, X. Zhang, R. Wei, B. Du, Z. Fan and G. Qi, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 36183–36188.
- 16 D. J. Darensbourg, W. Chung, C. J. Arp, F. Tsai and S. J. Kyran, *Macromolecules*, 2014, **47**, 7347–7353.
- 17 M. Winkler, C. Romain, M. A. R. Meier and C. K. Williams, *Green Chem.*, 2015, **17**, 300–306.
- 18 C. M. Byrne, S. D. Allen, E. B. Lobkovsky and G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 11404–11405.
- 19 P. Liu, I. Boto, R. Kortbech-Olesen, B. Vrolijk and P. Pilkauskas, *Citrus Fruit Fresh and Processed*, Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2012.
- 20 R. Ciriminna, M. Lomeli-Rodriguez, P. Demma Carà, J. A. Lopez-Sanchez and M. Pagliaro, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 15288–15296.
- 21 H. J. Park, C. Y. Ryu and J. V. Crivello, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2013, **51**, 109–117.
- 22 M. Bähr, A. Bitto and R. Mülhaupt, *Green Chem.*, 2012, **14**, 1447.
- 23 F. Auriemma, C. De Rosa, M. R. Di Caprio, R. Di Girolamo, C. W. Ellis and G. W. Coates, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2015, **54**, 1215–1218.
- 24 L. Peña Carrodegua, J. González-Fabra, F. Castro-Gómez, C. Bo and A. W. Kleij, *Chem. – Eur. J.*, 2015, **21**, 6115–6122.
- 25 M. Helou, O. Miserque, J.-M. Brusson, J.-F. Carpentier and S. M. Guillaume, *Chemistry*, 2008, **14**, 8772–8775.
- 26 K. N. Gurudutt, S. Rao and P. Srinivas, *Flavour Fragrance J.*, 1992, **7**, 343–345.
- 27 M. Cheng, D. R. Moore, J. J. Reczek, B. M. Chamberlain, E. B. Lobkovsky and G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 8738–8749.
- 28 R. Kumar, M. A. Barakat, Y. A. Daza, H. L. Woodcock and J. N. Kuhn, *J. Colloid Interface Sci.*, 2013, **408**, 200–205.
- 29 D. R. Moore, M. Cheng, E. B. Lobkovsky and G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 11911–11924.
- 30 F. Jutz, A. Buchard, M. R. Kember, S. B. Fredriksen and C. K. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 17395–17405.
- 31 M. W. Lehenmeier, S. Kissling, P. T. Altenbuchner, C. Bruckmeier, P. Deglmann, A. K. Brym and B. Rieger, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2013, **52**, 9821–9826.
- 32 G. A. Luinstra, *Polym. Rev.*, 2008, **48**, 192–219.
- 33 S. D. Thorat, P. J. Phillips, V. Semenov and A. Gakh, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2003, **89**, 1163–1176.
- 34 S. D. Allen, D. R. Moore, E. B. Lobkovsky and G. W. Coates, *J. Organomet. Chem.*, 2003, **683**, 137–148.

Open Access Article. Published on 08 September 2015. Downloaded on 20/09/2016 15:50:00.
This article is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported Licence.



8 A Lewis acid β -diiminato-zinc-complex as all-rounder for co- and terpolymerisation of various epoxides with carbon dioxide

8 A Lewis acid β -diiminato-zinc-complex as all-rounder for co- and terpolymerisation of various epoxides with carbon dioxide



8.1 Bibliographische Daten

Status:	Online veröffentlicht: 17.11.2016
Journal:	Chemical Science
Verlag:	RSC
Artikel Typ:	Edge Article
DOI:	10.1039/C6SC04477H
Autoren:	<u>M. Reiter</u> , S. Vagin, A. Kronast, C. Jandl und B. Rieger

M. Reiter, S. Vagin, A. Kronast, C. Jandl and B. Rieger, *Chem. Sci.* **2017**, DOI: 10.1039/C6SC04477H -
Reproduced by permission of the Royal Society of Chemistry.

8 A Lewis acid β -diiminato-zinc-complex as all-rounder for co- and terpolymerisation of various epoxides with carbon dioxide

8.2 Erlaubnis des Verlages zur Veröffentlichung des Manuskripts als Teil dieser Doktorarbeit

Request Permission

<http://pubs.rsc.org/en/content/requestpermission?msid=c6sc04477h>

A Lewis acid β -diiminato-zinc-complex as all-rounder for co- and terpolymerisation of various epoxides with carbon dioxide

M. Reiter, S. Vagin, A. Kronast, C. Jandl and B. Rieger, *Chem. Sci.*, 2017, Advance Article, DOI: 10.1039/C6SC04477H

This article is licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported Licence](#). Material from this article can be used in other publications provided that the correct acknowledgement is given with the reproduced material and it is not used for commercial purposes.

Reproduced material should be attributed as follows:

- For reproduction of material from NJC:
[Original citation] - Published by The Royal Society of Chemistry (RSC) on behalf of the Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) and the RSC.
- For reproduction of material from PCCP:
[Original citation] - Published by the PCCP Owner Societies.
- For reproduction of material from PPS:
[Original citation] - Published by The Royal Society of Chemistry (RSC) on behalf of the European Society for Photobiology, the European Photochemistry Association, and RSC.
- For reproduction of material from all other RSC journals:
[Original citation] - Published by The Royal Society of Chemistry.

Information about reproducing material from RSC articles with different licences is available on our [Permission Requests page](#).

8.3 Zusammenfassung

In das Lewis acide BDI^{CF3}-Ethyl Ligandengerüst wurde Zn-NTMS₂ als neuer Initiator eingeführt und mittels NMR Spektroskopie, Elementaranalyse und Einkristalldiffraktometrie charakterisiert. Mit Hilfe dieses Katalysators ist es möglich verschiedene Epoxide wie PO, CHO, LO, Styroloxid (SO) oder Octenoxid (OO) mit CO₂ zu polymerisieren. Weiterhin können auch Terpolymere aus CO₂/CHO/PO und CO₂/LO/PO mit großen Molmassen, hoher Polycarbonatselektivität und schmalem PDI hergestellt werden. Neben Homopolymerisation der Epoxide zur Bestimmung der aktiven Spezies, die *in situ* generierte Carbonatgruppe –OCONTMS₂, wurde vor allem die Copolymerisation von Limonenoxid und Kohlendioxid näher betrachtet. Bei allen Temperaturen wurde nur das *trans*-LO Isomer vom Katalysator copolymerisiert. Bei einer Reaktionstemperatur von 60 °C wurde jedoch lediglich 17% Gesamtumsatz erzielt. Als Ursachen dafür konnten *cis*-LO sowie die Doppelbindung des LO ausgeschlossen werden, wobei ein *in situ* IR Experiment den Beweis lieferte, dass bei einer gewissen Limonenoxidkonzentration und einer bestimmten Temperatur Polymerisation und Depolymerisation im Gleichgewicht stehen (Ceiling-Effekt).



Cite this: DOI: 10.1039/c6sc04477h

A Lewis acid β -diiminato-zinc-complex as all-rounder for co- and terpolymerisation of various epoxides with carbon dioxide†

M. Reiter,^a S. Vagin,^a A. Kronast,^a C. Jandt^b and B. Rieger^{*a}

A β -diiminato-zinc-N(SiMe₃)₂ complex (**1**) was synthesised and fully characterised, including an X-ray diffraction study. The activity of catalyst **1** towards the coupling reaction of CO₂ and various epoxides, including propylene oxide (PO), cyclohexene oxide (CHO), styrene oxide (SO), limonene oxide (LO), octene oxide (OO) and epichlorohydrin (ECH), was investigated. Terpolymerisation of CO₂, PO and LO, as well as CO₂, CHO and PO, was successfully realised, resulting in polymers with adjustable glass transition temperatures and transparencies. Reaction conditions such as temperature, pressure and catalyst concentration were varied to find the optimal reaction values, especially regarding LO/CO₂. *In situ* IR experiments hinted that at 60 °C and a critical LO concentration, polymerisation and depolymerisation are in an equilibrium (ceiling effect). Pressurising catalyst **1** with carbon dioxide resulted in a dimeric catalyst (**2**) with a OSiMe₃ group as a new initiator. Homopolymerisation of different epoxides was carried out in order to explain the reactivity concerning copolymerisation reaction of CO₂ and epoxides.

Received 7th October 2016
Accepted 12th November 2016

DOI: 10.1039/c6sc04477h

www.rsc.org/chemicalscience

Introduction

The chemical fixation of carbon dioxide for the preparation of cyclic- or polycarbonates has been targeted by many research groups to date.^{1–6} Polycarbonates from renewable sources have the potential to replace petroleum-based plastics such as poly(propylene), poly(ethylene), polystyrene or bisphenol A carbonate. Until now, none of the current polycarbonates derived from carbon dioxide and epoxides (Fig. 1) display all of the desired polymer properties. Poly(propylene carbonate) (PPC), which is already produced in industry, is biocompatible and biodegradable. It can be used as a film due to its good barrier for O₂ and water, it burns in air without emitting toxic materials and it has a long elongation at break. However, its glass transition temperature (*T*_g) of 25–40 °C (body temperature) limits the range of its industrial applications.^{7,8} In contrast, poly(cyclohexene carbonate) (PCHC) has a high *T*_g of ca. 120 °C, but its brittleness causes unfavourable mechanical properties. Terpolymerisation of different epoxides and CO₂ is a promising strategy towards altering disadvantageous homopolymer properties.^{9–11} It is still

challenging, as most complexes are specific for only one monomer. Besides, the majority of catalysts that are able to polymerise different epoxides are based on the toxic metals cobalt and chromium.^{9,11,12} Apart from the production of typical polycarbonates like PPC or PCHC, fabrication of bio-based poly(limonene carbonate) (PLimC) has attracted much attention recently.^{13–20} Limonene oxide (LO) is based on limonene, which is one of the most common terpenes in nature, found in the peel of many citrus fruits.²¹ Elastic properties, water solubility, antibacterial characteristics or hydrophobicity can be introduced by post-modification of the double bond of the PLimC.¹⁹ However, there are only a few catalysts reported in the literature which are active for this copolymerisation, as LO exhibits an internal,

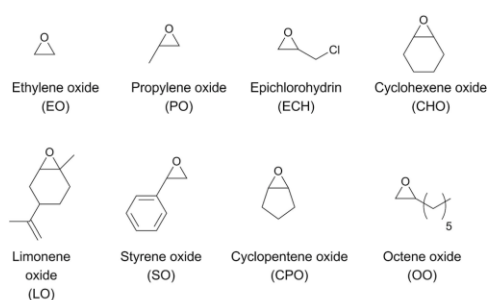


Fig. 1 Various epoxides for copolymerisation with carbon dioxide.

^aWACKER-Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie, Technische Universität München, Lichtenbergstraße 4, 85748 Garching b. München, Germany. E-mail: rieger@tum.de

^bZentralinstitut für Katalyseforschung, Technische Universität München, Ernst-Otto-Fischer Straße 1, 85747 Garching b. München, Germany

† Electronic supplementary information (ESI) available: Detailed experimental procedures, GPC data, NMR spectra and crystallographic data. CCDC 1508589–1508590. For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/c6sc04477h



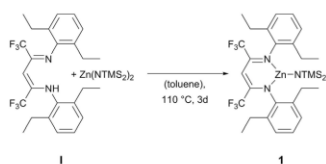
tri-substituted motif with a high kinetic barrier.^{14,15,17} So far, turnover frequencies (TOFs) of the complexes are still low, and the reported catalysts are sensitive towards high epoxide-to-catalyst ratios.^{14,15} β -diiminato-zinc (BDI-zinc) complexes exhibit the best activities, but are only able to copolymerise *trans*-LO.^{15,17} Recently, a revised strategy for the synthesis of *trans*-enriched LO (84% *trans*) was published to avoid redundant *cis*-LO.¹³ There is already an easy synthetic approach for a successful kinetic resolution with up to 98% de for both diastereomers.²² We recently reported an activity enhancement of BDI-based zinc complexes regarding copolymerisation of CO₂ and cyclohexene oxide (CHO) by introducing electron-withdrawing groups.^{23,24} Herein, we present the utilisation of a newly developed Lewis acid BDI-zinc complex for co- and terpolymerisation of CO₂ and an expanded set of epoxides, including the sterically demanding monomer LO.

Results and discussion

Synthesis of β -diiminato-zinc-NTMS₂ (1)

The ligand BDI^{CF₃}-H(I) can be synthesised by a literature procedure in a condensation reaction with TiCl₄, 2,6-diethylamine and 1,1,1,5,5,5-hexafluoroacetylacetone.²⁵ In order to obtain the corresponding complex (1), ligand I was stirred at 110 °C with 1.2 equivalents of *bis*[*bis*(trimethylsilyl)-amido]zinc in dry toluene for three days under argon atmosphere (Scheme 1).

Recrystallisation from toluene at -35 °C afforded yellow crystals, which were suitable for single-crystal X-ray diffraction (SC-XRD). The molecular structure of catalyst 1 in the solid state is depicted in Fig. 2. The metal core adopts a trigonal-planar geometry with a Zn-N(SiMe₃)₂ bond length of 1.869(2) Å. Compound 1 can be compared with a literature known ⁱPr-BDI^{CH₃}-Zn-N(SiMe₃)₂ complex (4), which bears methyl instead of trifluoromethyl groups in the pentane backbone and iso-propyl groups instead of ethyl groups at the aniline Zn-N(SiMe₃)₂, 1.896(2) Å.²⁶ The Zn1-N1 (1.986(2) Å) and Zn1-N2 (1.967(2) Å) bonds differ slightly in their length, as the N(SiMe₃)₂ ligand is marginally shifted to one side (C2, Zn1 and N3 are not strictly linear). Pressurising a solution of the catalyst in toluene with 40 bar CO₂ resulted in precipitation of a new dimeric catalyst [BDI^{CF₃}-Zn- μ -OSiMe₃]₂ (2). SC-XRD revealed the resulting structure of this compound, which is presented in Fig. 3. During this reaction (Scheme 2), CO₂ is inserted into the Zn1-N3 bond, and after migration of the trimethylsilyl group, trimethylsilyl isocyanate is released (the ¹H-NMR spectrum of the mother liquor is shown in Fig. S1†).²⁷



Scheme 1 Synthesis of β -diiminato-zinc-N(SiMe₃)₂ (1) by reaction of BDI^{CF₃} ligand I and the zinc precursor.

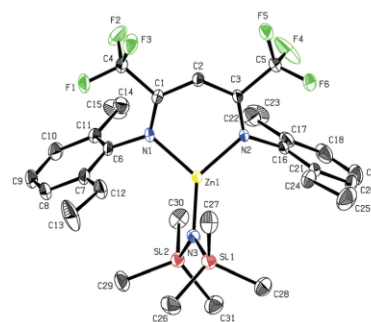


Fig. 2 ORTEP style representation of 1 (hydrogen atoms omitted for clarity) with ellipsoids drawn at the 50% probability level. Selected bond lengths (Å) and bond angles (deg): Zn1-N1 1.986(2), Zn1-N2 1.967(2), Zn1-N3 1.869(2), N1-Zn1-N2 97.11(8), N3-Zn1-N2 134.61(9), N3-Zn1-N1 128.11(9).

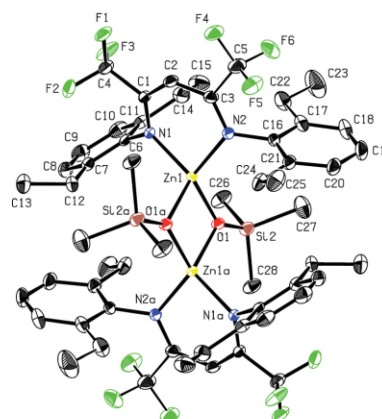
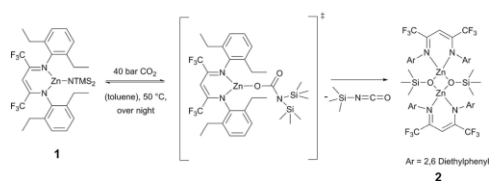


Fig. 3 ORTEP style representation of 2 (hydrogen atoms omitted for clarity) with ellipsoids drawn at the 50% probability level. The complex features an intramolecular centre of inversion. Disordered groups are indicated by thin bonds. Selected bond lengths (Å) and bond angles (deg): Zn1-Zn2 2.9486(4), Zn1-N1 2.035(1), Zn1-N2 2.029(1), Zn1-O1 1.966(1), Zn1-O2 2.019(1), N1-Zn1-N2 94.36(5), O1-Zn1-N2 120.97(5), O1-Zn1-N1 126.35(5), O1-Zn1-O2 84.55(4).

Complex 2 is a dimeric catalyst having four electron withdrawing CF₃ groups in the ligand backbones. The solid state structure shows a siloxide-bridged dimer with a distorted tetrahedral geometry around each zinc centre. In comparison to 1 the Zn-N bond lengths of 2 are significantly elongated (Zn1-N1 = 2.035(1) Å, Zn1-N2 = 2.029(1) Å). The Zn-Zn distance of 2.9486(4) Å is very short, similar to a reported [BDI^{CH₃}-Zn- μ -OSiMe₃]₂ complex.²⁷ In contrast, pressurising a previously reported catalyst BDI^{CF₃}-Zn-ethyl (3) with CO₂ at 50 °C overnight did not lead to the insertion of CO₂ (no reaction at all was observed).





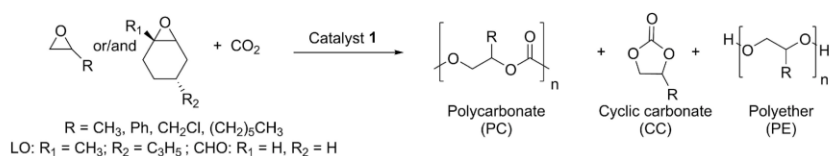
Scheme 2 Catalyst 2 is synthesized via pressurizing 1 with 40 bar CO₂ in toluene.

Copolymerisation of epoxides and CO₂ with catalyst 1

After full characterisation of 1 by NMR spectroscopy, elemental analysis and SC-XRD, the compound was employed as a catalyst for copolymerisation experiments of CO₂ and epoxides (Table 1). There is a huge variety of epoxides and only selected examples were used within this work in order to show the catalyst's capacity. Previously, we reported about the activity of a BDI^{CF₃}-Zn-ethyl catalyst (3) towards copolymerisation of CHO/CO₂. PCHC with a TOF of 4800 h⁻¹, 91% polycarbonate linkages and a molecular weight of 102 kg mol⁻¹ (PDI 1.3, bimodal) was achieved.²⁴ Catalyst 1 yielded 57% PCHC with good selectivity for carbonate linkages (93%) within 12.5 min (TOF 5520 h⁻¹) under the same reaction conditions ([Cat] : [CHO] = 1 : 2000, 50 °C and 40 bar CO₂). The resulting polymer was analysed by gel permeation chromatography (GPC), which showed a bimodal distribution curve and a molecular weight of 134 kDa with a PDI of 1.7. Especially regarding PCHC, this bimodality is often seen in the

literature and can be explained by the presence of residual water.^{28–30} Another interesting monomer is propylene oxide (PO), as it is very cheap and can also be produced from CO₂. It has one main drawback, as owing to a facile depolymerisation (backbiting), the formation of cyclic propylene carbonate is often observed. Catalyst 3 is not able to produce PPC (see further discussion below). In contrast, experiments (Table 1, entries 3–5) demonstrate that with catalyst 1, copolymerisation of PO and CO₂ is possible. At room temperature, a selectivity for PPC of up to 78% was achieved, whereas no formation of ether linkages was observed. PPC with a high molecular weight of 98 kg mol⁻¹ and a narrow PDI of 1.4 could be achieved using 0.1 mol% catalyst. Raising the temperature to 50 °C led to better activity, but almost exclusively, cyclic propylene carbonate was isolated. Furthermore, the catalyst was tested for styrene oxide (SO), epichlorohydrin (ECH), LO and octene oxide (OO). The coupling reaction of CO₂ and ECH at 40 °C led solely to the formation of cyclic ECH carbonate. At 20 °C, no reaction was observed. With regard to SO, there are only a few reports in the literature dealing with the coupling reaction of SO/CO₂, and they are again mostly based on Co(III)-salen systems.^{31–34} Complex 1 is indeed able to copolymerise SO and CO₂, with a high epoxide-to-catalyst ratio, but only a moderate selectivity for polycarbonate of 66% (34% cyclic styrene carbonate). Furthermore, an *M_n* of 19.6 kDa with a narrow PDI (1.3) was measured *via* GPC in tetrahydrofuran. Finally, even LO/CO₂ copolymerisation was realised with good selectivity for PLimC and moderate TOF (variation of the reaction conditions is summarised in Table 3). The excellent versatility of catalyst 1 was shown in terpolymerisation reactions with CHO/PO/CO₂ or LO/PO/CO₂. High-molecular-

Table 1 Coupling reaction of CO₂ and epoxides with catalyst 1^a



Entry	Epoxide	[Epoxide]: [1]	<i>p</i> [bar]	<i>T</i> [°C]	Time [h]	Yield [%]	TON ^b	TOF ^c [h ⁻¹]	Selectivity (NMR) ^d [PC] : [CC] : [PE]	Terpolymer composition (NMR) ^e [PC] : [PPC] : [CC]	<i>M_n</i> (PDI) ^{f,g} [kg mol ⁻¹]
1	CHO	2000	40	50	0.2	57	1150	5520	93 : 0 : 7	—	134 (1.7) ^g
2	CHO	4000	40	50	0.58	50	2010	3440	91 : 0 : 9	—	135 (1.4) ^g
3	PO ^h	1000	30	25	20	56	560	30	62 : 38 : 0	—	98 (1.4) ^f
4	PO ^h	1000	30	50	1	12	120	120	3 : 94 : 3	—	—
5	PO	500	30	25	3	32	160	53	78 : 22 : 0	—	21 (1.2) ^f
6	SO	1000	30	25	20	51	510	26	66 : 34 : 0	—	20 (1.3) ^g
7	OO	1000	40	40	24	92	920	38	33 : 66 : 0	—	107 (1.7) ^f
8	ECH	1000	30	40	16	44	440	28	0 : 100 : 0	—	—
9	LO	250	30	40	16	73	90	180	100 : 0 : 0	—	33 (1.9) ^f
10	LO/PO	250/600	30	25	6	40	330	55	98 : 2 : 0	51 : 47 : 2	95 (1.4) ^f
11	CHO/PO	500/500	30	25	14	65	650	46	99 : 1 : 0	59 : 40 : 1	272 (1.3) ^f

^a Reaction scheme refers to copolymerisation of PO, SO, OO, ECH with CO₂ (PLimC, PCHC and terpolymers look different). ^b The turnover number (TON) is the ratio of the number of moles of epoxide consumed to the number of moles of catalyst. ^c TOF is TON/time. ^d [PC] : [CC] : [PE], assigned by the relative integrals of the signals for polycarbonate (PC), cyclic carbonate (CC) and polyether (PE). ^e [PC] : [PPC] : [CC], assigned by the relative signals for (a) entry 10: PLimC : PPC : cPC (b) entry 11: PCHC : PPC : cPC before precipitation. ^f Determined by GPC, calibrated with polystyrene standards in chloroform. ^g Determined by GPC, calibrated with polystyrene standards in thf. ^h 5.0 mL toluene.



weight polymers were produced, whereby the glass transition temperature could be varied from 39 °C (PPC/PLimC, Table 1, entry 10, Fig. S8†) to 50 °C (PPC/PCHC, Table 1, entry 11, Fig. S8†). UV-vis measurements showed that films of LO/PO/CO₂ terpolymer (0.70 mm thick) have a very good transmission of 95–99% in the range 400–800 nm (Fig. S9†). A film out of a CHO/PO/CO₂ terpolymer (0.13 mm thick) exhibits transmission of 80–90% in the range 400–800 nm (Fig. S9†). Further investigations are ongoing to examine the influence of different epoxide ratios on glass transition temperatures, transmissions and strain–stress behaviour.

Ring-opening homopolymerisation of PO, CHO and LO

The copolymerisation experiments with different epoxides and CO₂ showed that catalyst **1** is very active for all tested monomers. On the other hand, catalyst **3** with a different initiator (ethyl) is only able to copolymerise CHO/CO₂ and is not active for PO/CO₂ or LO/CO₂. SC-XRD revealed that complex **1** inserts CO₂ into the Zn–N bond in order to form the dinuclear complex **2**, whereas complex **3** did not show any reaction with CO₂. However, the synthesis of **2** is slow, and only low conversion is observed.

To get more insight into the reaction mechanism, ring-opening homopolymerisation experiments with catalysts **1–3** and PO, CHO and LO were performed (Table 2). It was therefore found that CHO can be ring opened by complexes **1**, **2** and **3** (Table 2, entries 1, 4 and 7). In this case, there is no need for CO₂ in order to start the polymerisation. However, catalyst **3** shows only low conversion for formation of poly(cyclohexene oxide) due to a low initiator efficiency (Table 2, entry 3). In contrast to CHO, PO can only be slowly homopolymerised by catalyst **2**. The ¹H-NMR spectra showed that coordination of the epoxide to the respective catalyst occurs in all cases, as the signal of the initiation group is marginally shifted, but only catalyst **2** is able to ring open PO (Fig. S2–S4†). LO is also coordinated (¹H-NMR spectra, Fig. S2–S4†), but apparently none of the initiation groups are able to attack the epoxide. All results indicate that the true active species during copolymerisation of CO₂ and epoxides with complex **1** is formed *in situ* in the reaction with CO₂ (Scheme 2, intermediate). Furthermore, in literature, it was

shown that acetate is a good initiator for the coupling reaction of CO₂/LO, which resembles the *in situ* formed –OCONTMS₂ group.¹⁵ As catalyst **3** is not able to insert CO₂, PO and LO cannot be ring-opened, and no copolymerisation occurs.

Variation of the reaction conditions of the coupling reaction of CO₂/LO

Catalyst **1** was also tested for LO/CO₂ copolymerisation. Firstly, the reaction temperature was varied between 25 °C, 40 °C and 60 °C at an epoxide-to-catalyst ratio of 250 : 1 (0.4 mol%) and 30 bar. All experiments were conducted in an autoclave with *in situ* IR monitoring to follow the reaction progress (Fig. 4). Raising the temperature from 25 °C to 40 °C resulted in a higher TOF, but similar overall yields (full conversion was not achieved perhaps owing to the high viscosity of the polymer mixture). At 60 °C, catalyst **1** only yielded 17% PLimC. The *in situ* IR spectrum shows that after about 4 h, the carbonyl-stretching band of PLimC is not increasing anymore. Coates *et al.* reported very low conversions at 50 °C for their BDI–Zn catalyst owing to an axial attack at the stereogenic carbon centre of (1*R*,4*R*)-1-methyl-4-(prop-1-en-2-yl)-7-oxabicyclo[4.1.0]heptane (*cis*-LO) at this temperature (formation of *trans**-PLimC, slow reaction due to steric hindrance).¹⁵ The ¹H and ¹³C-NMR spectra of our polymers showed that (1*S*,4*R*)-1-methyl-4-(prop-1-en-2-yl)-7-oxabicyclo[4.1.0]heptane (*trans*-LO) is primarily attacked by the catalyst at the sterically less hindered C-atom (*trans*-PLimC) at all temperatures. If the *trans*-LO is opened at the most substituted carbon centre of the oxirane unit, inversion of the configuration leads to the formation of *cis**-PLimC. At higher temperatures, the attack at the stereogenic centre of *trans*-LO and *cis*-LO is more likely than at 25 °C (Table 3, entry 3, up to 5% *cis**-PLimC, 1% *trans**-PLimC). Decreasing the catalyst concentration to 0.2 mol% leads to a slow reaction after 4 h and a lower overall conversion (Table 3, entry 8, 46% yield). A yield of 3% *cis**-PLimC was determined, accompanied by low molecular masses and a broad PDI. Interestingly, the TOF could be increased in a solvent-free polymerisation using 50 bar CO₂ at

Table 2 Ring-opening homopolymerisation of PO, CHO and LO with complexes **1–3**^a

Entry	Cat	Epoxide	[Epoxide] : [Cat]	Yield [%]	TON ^b
1	1	CHO	500	52	260
2	1	PO	500	0	0
3	1	LO	250	0	0
4	2	CHO	500	56	280
5	2	PO	500	5	25
6	2	LO	250	0	0
7	3	CHO	500	5	25
8	3	PO	500	0	0
9	3	LO	250	0	0

^a All experiments were performed at room temperature (~23 °C) over 16 hours in neat epoxide. ^b The turnover number (TON) is the ratio of the number of moles of epoxide consumed to the number of moles of catalyst.

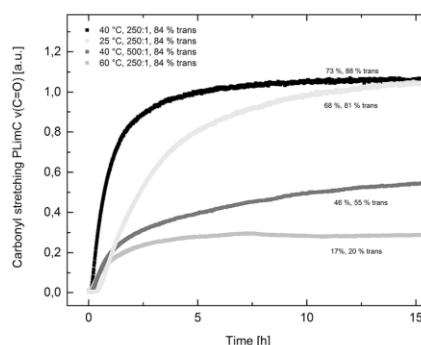
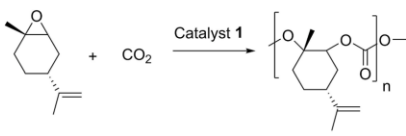


Fig. 4 The formation of PLimC against time (carbonyl stretching $\nu(\text{C}=\text{O})$ in a.u. against time in h). Yields are given concerning 30.5 mmol *cis*-/*trans* LO and regarding the actual amount of *trans*-LO (x% *trans*).



Table 3 Copolymerisation of limonene oxide and carbon dioxide with catalyst **1** under different reaction conditions^a


Entry	[LO] : [1]	% <i>trans</i> LO	V (tol) [mL]	Pressure [bar]	Temperature [°C]	Time [h]	Yield [%]	Yield <i>trans</i> -LO [%]	<i>trans</i> / <i>cis</i> */ <i>trans</i> * ^b [%]	TOF ^{c,d}	<i>M_n</i> (PDI) ^e [g mol ⁻¹]
1	250	84	2	30	25	16	68	81	100 : 0 : 0	60 ^c	62.000 (1.7)
2	250	84	2	30	40	16	73	88	99.6 : 0.3 : 0	180 ^c	32.500 (1.9)
3	250	84	2	30	60	16	17	20	94 : 5 : 1	40 ^c	4.300 (1.6)
4	250	54	2	30	40	16	51	94	96 : 2 : 2	110 ^c	10.000 (1.3)
5	250	54	2	30	60	16	11	21	95 : 3 : 2	30 ^c	7.200 (1.7)
6	250	>99	2	30	40	6.5	59	59	100 : 0 : 0	120 ^c	145.300 (1.3)
7	250	>99	2	30	60	16	26	26	97 : 3 : 0	110 ^c	56.100 (2.5)
8	500	84	2	30	40	16	46	55	97 : 3 : 0	110 ^c	19.000 (2.5)
9	500	84	0	30	40	3	35	42	99 : 1 : 0	60 ^d	24.000 (1.9)
10	500	84	0	30	60	0.66	20	24	95 : 5 : 0	130 ^d	4.900 (1.9)
11	500	84	0	30	80	3	0	0	—	—	—
12	500	84	0	10	60	3	0	0	—	—	—
13	500	84	0	50	60	0.5	30	36	98 : 2 : 0	310 ^d	12.800 (1.8)
14	500	84	0	50	60	16	40	50	96 : 4 : 0	15 ^d	9.500 (2.6)
15	1000	84	0	50	60	3.5	13	16	95 : 5 : 0	40 ^d	6.000 (2.1)

^a Volume (LO) = 5.0 mL (30.5 mmol). ^b Selectivity for *trans*/*cis**/*trans**-PLimC was determined by ¹³C NMR spectroscopy (ESI). ^c *In situ* TOF is determined by a calibration curve S5, intensity $\nu(\text{C}=\text{O})$ vs. $\nu(\text{PLimC})$. ^d TOF is defined as TON/time. ^e Determined by GPC, calibrated with polystyrene standards in chloroform.

0.2 mol% catalyst and 60 °C (Table 3, entry 14). A maximum TOF of 310 h⁻¹ was achieved, which is the highest reported TOF for the formation of PLimC so far.¹³ However, once again, only up to 40% yield was reached after 16 h (Table 3, entry 14). We considered *cis*-LO as a catalyst quencher, as this monomer stays untouched at low temperatures (¹³C-NMR spectrum, Fig. 5c), whereas at 60 °C, the formation of approximately 1% *trans**-PLimC was observed (Table 3, entry 3). Therefore, the amount of *cis*-LO was first varied from <1% to 10% and 46% at 40 °C (30.5 mmol, 5.0 mL LO with different composition, 2 mL toluene, 30 bar). In these cases, no deactivation of the catalyst was observed (Fig. S7†). With a higher amount of *cis*-LO, the overall yield for *trans*-PLimC was even increased owing to a good solubility of the polymer in the residual *cis*-LO (lower viscosity) and a higher catalyst concentration with regard to *trans*-LO. The highest reported molecular masses of 145 kg mol⁻¹ with a small PDI of 1.3 were achieved using >99% *trans*-LO at 40 °C and 30 bar CO₂. Applying the same conditions at 60 °C, the catalyst yielded again only 11–26% PLimC (Table 3, entries 3, 5 and 7). Using >99% *trans*-LO, the IR monitoring of the reaction showed that the intensity of the carbonyl-stretching band of PLimC increases only very slightly after 2 h (Fig. S6†). Thus, *cis*-LO could be excluded as a catalyst poison. Another possibility is deactivation of complex **1** via the double bond of *cis*-/*trans*-LO. Zn- π interactions are rare, but are reported in the literature.^{35,36} In order to verify the influence of the double bond, LO (54% *trans*) was hydrated with PtO₂/H₂, and the resulting menthene oxide was copolymerised with CO₂ at 30 bar, 0.4 mol% catalyst **1**

and 25 °C or 60 °C (ESI Table S1, Fig. S10 and S11†). An initiation time of about 40 min was observed at 25 °C, and high-molecular-weight *trans*-polymethene carbonate (PMenC) (*M_n* = 149 kDa, PDI 1.2) was produced. At 60 °C and over 16 h, only 4% regioirregular PMenC (Fig. S11†) was generated (*M_n* = 5.6 kDa, PDI 1.3), which indicates that even in the absence of a double bond, complex **1** is deactivated. In summary, *cis*-LO as well as the double bond of LO could be excluded as catalyst

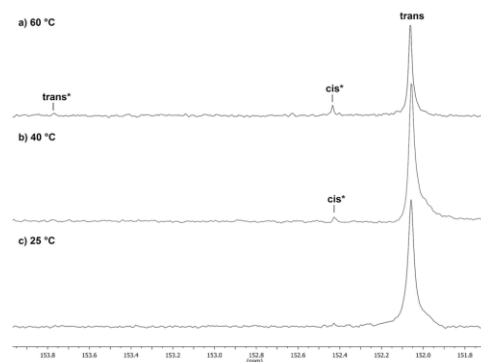


Fig. 5 ¹³C-NMR spectra (expansion 153.9–151.6 ppm) of PLimC, produced at different polymerisation temperatures: (a) 60 °C (Table 3, entry 3), (b) 40 °C (Table 3, entry 2) and (c) 25 °C (Table 3, entry 1).



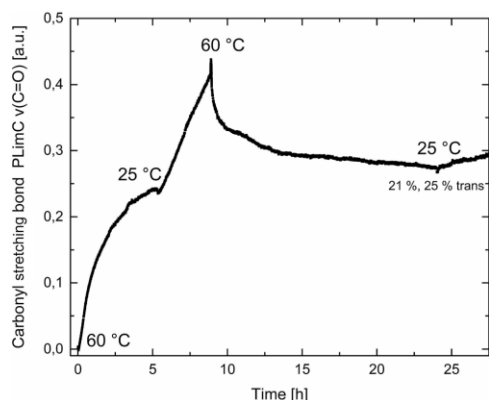


Fig. 6 Formation of the carbonyl stretching of PLimC in a.u. against time in h at different temperatures. Overall conversion was 21%, and regarding *trans*-LO, 25%.

poisons. A third possible explanation for all the aforementioned observations is that the ceiling temperature of PLimC is around 60 °C at an LO concentration of about 3.5 mol L⁻¹. Every polymerisation is an equilibrium reaction, whereby the balance can be shifted towards the formation of polymer or the reverse by varying temperature, pressure and concentration of the monomer.³⁷ At 60 °C, a critical concentration of LO is achieved during the polymerisation, where the reverse reaction is just as fast as the polymer formation itself. We do not detect the formation of cyclic limonene carbonate by *in situ* IR spectroscopy and ¹H-NMR, so the reverse reaction is the release of CO₂ and LO (and not the usual backbiting). An experiment in the autoclave with *in situ* IR monitoring was performed at 60 °C, 30 bar and a catalyst loading of 0.4 mol% (Fig. 6). After the signal of the carbonyl stretching of PLimC approached a plateau, the temperature was decreased to 25 °C. The polymer signal started to increase linearly as soon as the right temperature was achieved. After a few hours, a temperature of 60 °C was applied again, and the carbonyl stretching of PLimC decreased to the original level from the beginning of the cycle. That means that depolymerisation occurred until the critical LO concentration (ca. 3.5 mol L⁻¹) was achieved. In a last step, the temperature was set to 25 °C, which led again to an increasing polymer signal, though with a clearly decreased slope. Therefore, besides this thermodynamic control, there should be, in addition, kinetic aspects which have to be considered, e.g. deactivation of the catalyst by traces of contaminants in LO.

Conclusion

In summary, we introduced a versatile Lewis acid BDI-based zinc catalyst with an N(SiMe₃)₂ initiation group for copolymerisation of many different epoxides and CO₂. We found out that pressurising the catalyst with CO₂ leads to the insertion of the latter and a subsequent release of trimethylsilyl isocyanate.

Ring-opening studies of PO, CHO and LO indicate that the real active species is primarily the *in situ* generated carbonato-intermediate. Even terpolymerisation experiments with different monomers were successful, as they resulted in polymers with tuneable properties such as *T_g* or transparency. In addition, copolymerisation reactions with LO/CO₂ were performed, which showed that catalyst **1** is the most active catalyst for the formation of PLimC reported so far. However, at a temperature of 60 °C, conversions were much lower than expected. *cis*-LO and the double bond of LO could be excluded as catalyst poisons. *In situ* IR experiments showed that at 60 °C, depolymerisation is in an equilibrium with polymer formation at a critical LO concentration.

Acknowledgements

The authors would like to thank Dr Richard O. Reithmeier and Dr Peter T. Altenbuchner for proofreading the manuscript. We would like to thank Rike Adams, Martin Machat, Markus Pschenitzka and Christina Schwarzenböck for the valuable discussions. We would like to thank Dr A. Pöthig for crystallographic advice.

Notes and references

- G. W. Coates and D. R. Moore, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2004, **43**, 6618–6639.
- G. Trott, P. K. Saini and C. K. Williams, *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A*, 2016, **374**, 20150085.
- B. Rieger, A. Künkel and G. W. Coates, *Synthetic Biodegradable Polymers*, Springer, Berlin, Heidelberg, Germany, 2012.
- M. Cokoja, C. Bruckmeier, B. Rieger, W. A. Herrmann and F. E. Kühn, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2011, **50**, 8510–8537.
- X.-B. Lu and D. J. Darensbourg, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 1462–1484.
- S. Klaus, M. W. Lehenmeier, C. E. Anderson and B. Rieger, *Coord. Chem. Rev.*, 2011, **255**, 1460–1479.
- G. A. Luinstra and E. Borchardt, *Adv. Polym. Sci.*, 2012, **245**, 29–48.
- G. A. Luinstra and E. Borchardt, *Polym. Rev.*, 2008, **48**, 192–219.
- L. Shi, X.-B. Lu, R. Zhang, X.-J. Peng, C.-Q. Zhang, J.-F. Li and X.-M. Peng, *Macromolecules*, 2006, **39**, 5679–5685.
- D. J. Darensbourg, R. R. Poland and A. L. Strickland, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2012, **50**, 127–133.
- W.-M. Ren, X. Zhang, Y. Liu, J.-F. Li, H. Wang and X.-B. Lu, *Macromolecules*, 2010, **43**, 1396–1402.
- J. E. Seong, S. J. Na, A. Cyriac, B.-W. Kim and B. Y. Lee, *Macromolecules*, 2010, **43**, 903–908.
- O. Hauenstein, M. Reiter, S. Agarwal, B. Rieger and A. Greiner, *Green Chem.*, 2016, **18**, 760–770.
- L. Peña Carrodegua, J. González-Fabra, F. Castro-Gómez, C. Bo and A. W. Kleij, *Chem.-Eur. J.*, 2015, **21**, 6115–6122.
- C. M. Byrne, S. D. Allen, E. B. Lobkovsky and G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 11404–11405.



8 A Lewis acid β -diiminato-zinc-complex as all-rounder for co- and terpolymerisation of various epoxides with carbon dioxide

View Article Online

Edge Article

Chemical Science

- 16 F. Auriemma, C. De Rosa, M. R. Di Caprio, R. Di Girolamo and G. W. Coates, *Macromolecules*, 2015, **48**, 2534–2550.
- 17 F. Auriemma, C. De Rosa, M. R. Di Caprio, R. Di Girolamo, W. C. Ellis and G. W. Coates, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2015, **54**, 1215–1218.
- 18 C. Li, R. J. Sablong and C. E. Koning, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2016, **55**, 11572–11576.
- 19 O. Hauenstein, S. Agarwal and A. Greiner, *Nat. Commun.*, 2016, **7**, 11862.
- 20 C. Martín and A. W. Kleij, *Macromolecules*, 2016, **49**, 6285–6295.
- 21 R. Ciriminna, M. Lomeli-Rodriguez, P. Demma Cara, J. A. Lopez-Sanchez and M. Pagliaro, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 15288–15296.
- 22 D. Steiner, L. Ivison, C. T. Goralski, R. B. Appell, J. R. Gojkovic and B. Singaram, *Tetrahedron: Asymmetry*, 2002, **13**, 2359–2363.
- 23 S. Kissling, M. W. Lehenmeier, P. T. Altenbuchner, A. Kronast, M. Reiter, P. Deglmann, U. B. Seemann and B. Rieger, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 4579–4582.
- 24 M. Reiter, A. Kronast, S. Kissling and B. Rieger, *ACS Macro Lett.*, 2016, **5**, 419–423.
- 25 A. Kronast, M. Reiter, P. T. Altenbuchner, C. Jandl, A. Pöthig and B. Rieger, *Organometallics*, 2016, **35**, 681–685.
- 26 M. Cheng, D. R. Moore, J. J. Reczek, B. M. Chamberlain, E. B. Lobkovsky and G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 8738–8749.
- 27 D. R. Moore, M. Cheng, E. B. Lobkovsky and G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 11911–11924.
- 28 M. R. Kember and C. K. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 15676–15679.
- 29 K. Nakano, T. Kamada and K. Nozaki, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2006, **45**, 7274–7277.
- 30 H. Sugimoto, H. Ohtsuka and S. Inoue, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2005, **43**, 4172–4186.
- 31 G.-P. Wu, S.-H. Wei, X.-B. Lu, W.-M. Ren and D. J. Darensbourg, *Macromolecules*, 2010, **43**, 9202–9204.
- 32 R.-J. Wei, X.-H. Zhang, B.-Y. Du, X.-K. Sun, Z.-Q. Fan and G.-R. Qi, *Macromolecules*, 2013, **46**, 3693–3697.
- 33 Y. Dienes, W. Leitner, M. G. J. Muller, W. K. Offermans, T. Reier, A. Reinholdt, T. E. Weirich and T. E. Muller, *Green Chem.*, 2012, **14**, 1168–1177.
- 34 G.-P. Wu, S.-H. Wei, W.-M. Ren, X.-B. Lu, B. Li, Y.-P. Zu and D. J. Darensbourg, *Energy Environ. Sci.*, 2011, **4**, 5084–5092.
- 35 A. Wooten, P. J. Carroll, A. G. Maestri and P. J. Walsh, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 4624–4631.
- 36 R. Benn, H. Grondy, H. Lehmkuhl, H. Nehl, K. Angermund and C. Krüger, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1987, **26**, 1279–1280.
- 37 G. Odian, *Principles of Polymerization*, John Wiley & Sons, New York, 1981.

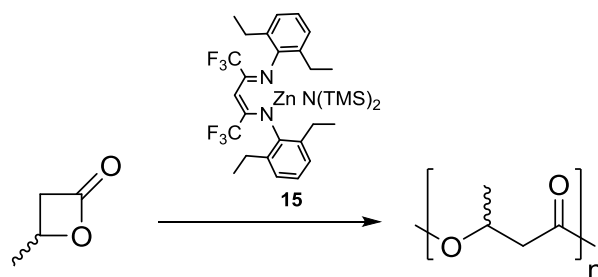
Open Access Article. Published on 17 November 2016. Downloaded on 26/11/2016 15:36:50.
This article is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported Licence.



9 Chemoselektive Synthese von AB, BA, ABA Block- und statistischen Terpolymeren aus BBL, Epoxiden und Kohlendioxid

In den vorangegangenen Veröffentlichungen stand die Modifizierung der thermischen und mechanischen Eigenschaften der Polycarbonate durch Terpolymerisation unterschiedlicher Epoxide (Kapitel 8.4), sowie durch die Einführung von weichen Poly(dimethylsiloxan)-Einheiten mittels Kettentransferpolymerisation (Kapitel 6.4) im Mittelpunkt. Eine weitere Möglichkeit, das Eigenschaftsprofil von Polycarbonaten zu steuern, bietet die Terpolymerisation eines Epoxides, CO₂ und anderen Monomeren, wie beispielsweise Lactone, Lactide oder Anhydride. Auf diesem Themengebiet wurden bisher Terpolymerisationen von CHO/CO₂/ε-Caprolacton, CHO/CO₂/Lactid und CHO/CO₂/Diglykolanhydrid untersucht.^{54, 60, 105-107} Da die Lewis-aciden Katalysatoren bereits mit einem schwachen Ethylinitiator in der Lage sind β-Butyrolacton zu polymerisieren (Kapitel 5.4), entwickelte sich die Idee Poly(hydroxybutyrat) PHB in das Polycarbonatgerüst durch Terpolymerisation zu inkorporieren. Zunächst wurde hierzu die Fähigkeit des BDI^{CF₃}-Zn-NTMS₂ Katalysators 15, ein All-Rounder für die Copolymerisation von verschiedenen Epoxiden und CO₂ (Kapitel 8.4), zur Ring-Öffnungspolymerisation von BBL näher betrachtet (Tabelle 3).

Tabelle 3. Ring-Öffnungspolymerisation von BBL mit Katalysator 15 (BDI^{CF₃}-Zn-NTMS₂).



Eintrag	BBL/Kat	CO ₂ [bar]	Ausbeute [%] ^a	M _n (berechnet) [kg/mol] ^b	M _n (exp.) [kg/mol] (PDI) ^c	Tactizität P _r ^d
1	600	-	91	47	145 (1.6)	0.47
2	600	40	17	9	14 (1.2)	0.55
3	600	40 + Entlassen	87	45	48 (1.1)	0.54
4 ^e	600	-	99	51	76 (1.5)	0.48
5	600 (R-BBL)	-	98	51	n.b. ^f	0.95

5.0 g Toluol, 28 μmol Katalysator 15, 17.4 mmol BBL, 60 °C; ^aBestimmt durch ein Aliquot ¹H-NMR Spektrum; ^bBerechnet anhand folgender Gleichung: M_n = 600·86.09g/mol·Ausbeute·0.01; ^cPHB fällt in Pentan/Et₂O (1:1), gemessen *via* GPC in Thf (Polystyrol Standard). ^dBestimmt durch ¹³C Spektroskopie des Carbonyl C-Atoms von PHB. ^e17.4 mmol CHO, 17.4 mmol BBL und 3.48 g Toluol wurden verwendet. ^fn.b. = nicht bestimmt, da sich isotaktisches PHB nicht in Thf löst.

9 Chemoselektive Synthese von AB, BA, ABA Block- und statistischen Terpolymeren aus BBL, Epoxiden und Kohlendioxid

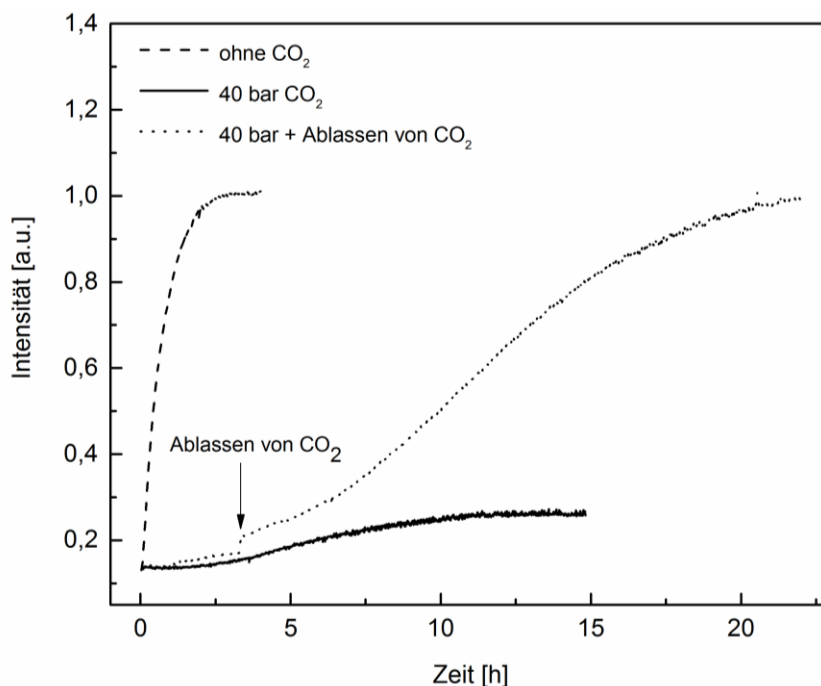


Abbildung 25. Ring-Öffnungspolymerisation von BBL mit Katalysator 15 in einem Autoklaven mit *in situ* IR-Monitoring. (Intensität $V_{(C=O, PHB)} = 1744 \text{ cm}^{-1}$ aufgetragen gegen die Zeit in h. Gestrichelte Linie: ohne CO_2 , schwarze Linie: mit 40 bar CO_2 , gepunktete Linie: 3.5 Stunden mit 40 bar CO_2 , anschließend vollständiges Entlassen von Kohlendioxid.

Innerhalb von vier Stunden kann mit diesem Katalysator beinahe voller Umsatz zu ataktischem PHB erzielt werden, wobei die Initiatoreffektivität aufgrund der hohen Molmasse von 145 kg/mol (PDI 1.6) im Vergleich zu der theoretisch berechneten molaren Masse von 47 kg/mol als relativ gering anzusehen ist (Abbildung 25, Tabelle 3, Eintrag 1). Die Polymerisation von BBL kann allgemein durch eine nukleophile Ring-Öffnung an zwei verschiedenen Positionen stattfinden. *Via* Acyl-Sauerstoff-Spaltung wird die Stereoinformation im resultierenden Polymer erhalten, während durch eine Alkyl-Sauerstoff-Spaltung Inversion der Konfiguration erfolgt (Abbildung 26).¹⁰⁸⁻¹¹⁰

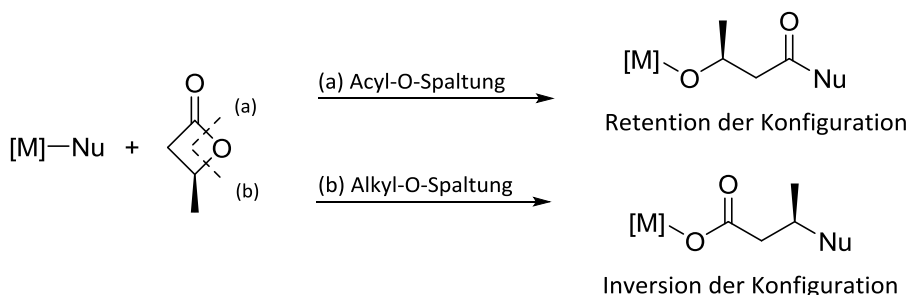
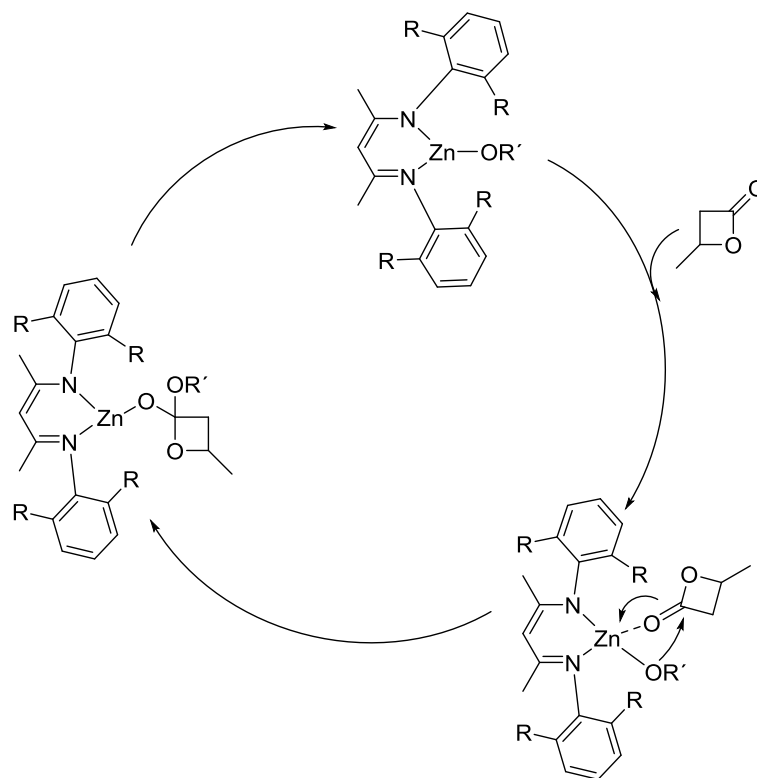


Abbildung 26: Nukleophiler Angriff am β -Butyrolacton: (a) Acyl-O-Spaltung oder (b) Alkyl-O-Spaltung.

In einem Experiment mit *R*-BBL, statt *rac*-BBL, wurde isotaktisches PHB erzeugt, dessen optische Aktivität im Polarimeter bei 365 nm einen positiven Wert von $[\alpha]_{365}^{25} = +7.9^\circ$ aufweist (Tabelle 3, Eintrag 5). Dies ist der Beweis, dass die Öffnung des Lactons zwischen der Acyl-Sauerstoffbindung stattfindet, denn die optische Aktivität von durch Bakterien hergestelltes *R*-PHB liegt bei $[\alpha]_{365}^{25} = +7.4^\circ$.¹¹⁰

9 Chemoselektive Synthese von AB, BA, ABA Block- und statistischen Terpolymeren aus BBL, Epoxiden und Kohlendioxid

Die Retention der Konfiguration ist zudem ein Beweis für einen Koordinations-Insertions-Mechanismus, der in Schema 14 exemplarisch für BDI-Zinkkatalysatoren dargestellt ist.¹⁰⁹⁻¹¹¹ Im ersten Schritt wird das Lacton über den Carbonylsauerstoff am Zinkzentrum koordiniert. Das Alkoxidkettenende kann nun den aktivierten Carbonylkohlenstoff angreifen, die Acyl-Sauerstoff Bindung wird gespalten und ein neues Alkoxid-Kettenende entsteht.¹⁰⁹



Schema 14. Koordinations-Insertionsmechanismus für die Ring-Öffnungspolymerisation von BBL mittels BDI-Zinkkatalysatoren.

Anschließend wurde BBL unter Anwesenheit von 40 bar CO₂ polymerisiert, um dessen Einfluss auf die Ring-Öffnungspolymerisation zu evaluieren. Interessanterweise erreichte die Polymerisation einen Stillstand nach 17% Umsatz (Abbildung 25, Tabelle 3, Eintrag 2). Im ¹³C-NMR Spektrum des erhaltenen Polyesters wurde kein Hinweis auf eine CO₂ Inkorporation im Polymer (kein Carbonat-Kohlenstoff) gefunden, jedoch ist im Allgemeinen eine Insertion von Kohlenstoffdioxid in eine Zink-Alkoxid-Bindung sehr wahrscheinlich. Vermutlich ist das generierte Carbonato-Kettenende nicht in der Lage β -Butyrolacton zu öffnen und führt somit das Erliegen der Reaktion herbei. Zudem ist es möglich, dass BBL von der reaktiven Koordinationsstelle am Zinkzentrum durch CO₂ verdrängt wird. Ein Experiment, in dem nach vier Stunden CO₂ wieder vollständig entlassen wurde zeigte, dass die Deaktivierung der Reaktion ein reversibler Prozess ist (Tabelle 3, Eintrag 3). Als letzter Punkt wurde der Einfluss des Epoxides, in diesem Fall CHO, untersucht (Tabelle 3, Eintrag 4). Zu beobachten war, dass die Polymerisationsgeschwindigkeit stieg und die Molmassen geringer waren als in Eintrag 1. Dies kann zum einen auf eine gute Lösemittelfunktion des CHOs zurückzuführen sein, zum anderen jedoch auch

9 Chemoselektive Synthese von AB, BA, ABA Block- und statistischen Terpolymeren aus BBL, Epoxiden und Kohlendioxid

auf die Tatsache, dass der Katalysator fähig ist CHO zu öffnen und somit ein neuer Initiator generiert wird (Kapitel 8.4). Alkoxidinitiatoren sind in der Literatur als sehr aktiv beschrieben, wobei ihr Einsatz oftmals mit schmalen PDIs (1.1-1.3) verbunden ist.¹⁰⁹ Wahrscheinlich liegt in diesem Fall eine Mischung aus beiden Effekten vor. Homopolymerisation von CHO konnte mittels ¹H-NMR Spektroskopie ausgeschlossen werden, da keine Etherverknüpfungen vorhanden waren.

Anhand dieser Vorexperimente wurden unterschiedliche Polymerisationsverfahren für die Terpolymerisation entwickelt (Abbildung 27).

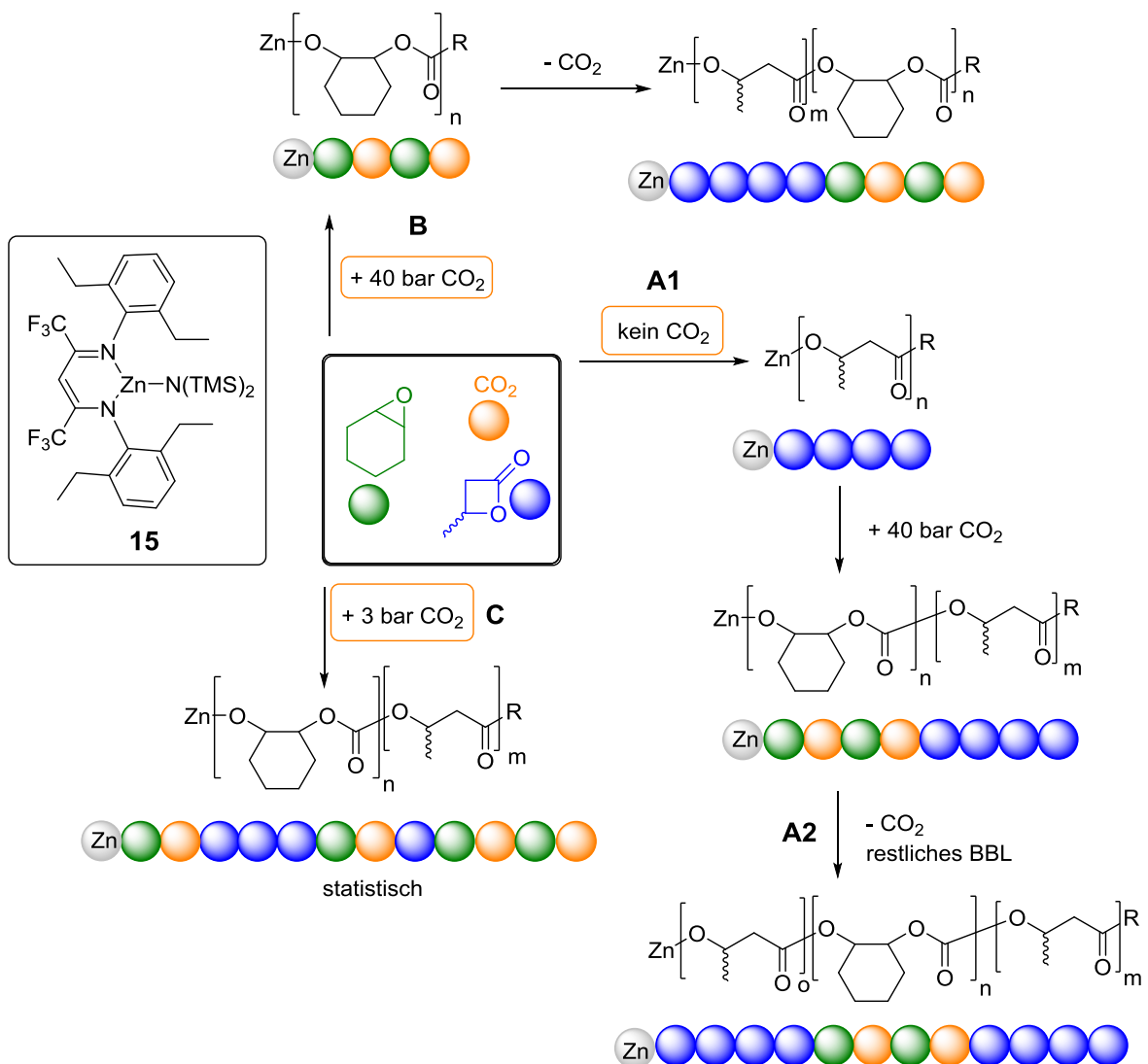


Abbildung 27. CO₂ gesteuertes Umschalten zwischen der Copolymerisation von CHO/CO₂ und der ROP von BBL (40 bar vs. 3 bar) mit Katalysator 15.

In Prozedur A1 werden zunächst die Monomere BBL und CHO im *in situ* IR Autoklaven bei 60 °C vorgelegt (Tabelle 4, Eintrag 1). Ohne die Anwesenheit von CO₂ wird BBL bis zum vollen Umsatz polymerisiert. Dies ist deutlich an der Abnahme der Carbonylschwingung des BBLs ($\nu_{\text{C=O, BBL}} = 1830 \text{ cm}^{-1}$), sowie an der Zunahme der Carbonylschwingung des PHBs ($\nu_{\text{C=O, PHB}} = 1744 \text{ cm}^{-1}$) zu erkennen

9 Chemoselektive Synthese von AB, BA, ABA Block- und statistischen Terpolymeren aus BBL, Epoxiden und Kohlendioxid

(Abbildung 28). Anschließend wird Kohlenstoffdioxid (40 bar) auf das System gepresst, wodurch die Copolymerisation von CHO und CO₂ gestartet wird. Das resultierende AB Blockcopolymer wurde mittels NMR Spektroskopie, GPC und DSC untersucht. Das Fällern in Methanol resultierte in einer Separation des homopolymeren PHBs vom Terpolymer, da sich ataktisches PHB in Methanol löst und im Filtrat ausschließlich PHB zu finden war.

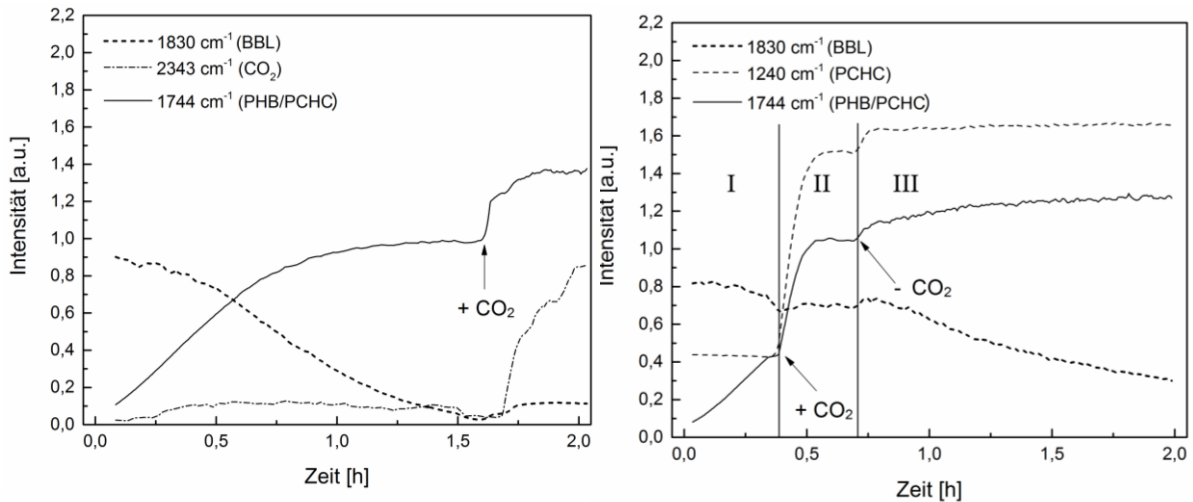


Abbildung 28. Verfolgung der Terpolymerisation im *in situ* IR Autoklaven (BBL ($\nu_{(C=O)} \sim 1830 \text{ cm}^{-1}$), PHB ($\nu_{(C=O)} \sim 1744 \text{ cm}^{-1}$) und PCHC ($\nu_{(C=O)} \sim 1750 \text{ cm}^{-1}$, 1240 cm^{-1})). Links: Bildung eines AB Block Terpolymers. Rechts: Herstellung eines ABA Block Terpolymers, wobei in Schritt I BBL bis ca. 50% Umsatz polymerisiert wird, anschließend die Copolymerisation durch Bedrücken mit 40 bar CO₂ aktiviert wird (Schritt II), und die ROP in der letzten Stufe durch Entlassen des CO₂ gestartet wird.

Um ein ABA Blockterpolymer herzustellen wurde im ersten Schritt nur bis ungefähr halben Umsatz PHB polymerisiert (Tabelle 4, Eintrag 2). Das Bedrücken mit 40 bar CO₂ ähnelt dem Umlegen eines Schalters, da dadurch die Copolymerisation aktiviert und kein PHB mehr erzeugt wird. Erst das Entlassen des CO₂ Druckes nach vollständiger Herstellung des PCHCs aktiviert die vollständige ROP des restlichen Lactons.

Die Anwesenheit von CO₂ gleich zu Beginn der Polymerisation führt zur selektiven Herstellung von PCHC (Abbildung 27, Route B). Erst nach gänzlichem Entfernen des Kohlendioxids, beginnt die Ring-Öffnungspolymerisation von BBL bis voller Umsatz erreicht wird, wie im *in situ* IR Spektrum zu erkennen ist (Abbildung 29). Auf diese Weise konnte ein BA Block Terpolymer mit einer hohen Molmasse von 166 kg/mol, schmalen PDI von 1.2 und zwei Glasübergangstemperaturen, vermutlich auf Phasenseparation zurückzuführen, generiert werden. Der Anteil an homopolymerem PHB war nach dieser Polymerisationsart wesentlich geringer, weshalb diese Prozedur auch für unterschiedliche Verhältnisse von BBL und CHO angewendet wurde (Tabelle 4, Einträge 5-7). In diesen Fällen ist es gelungen, die Zusammensetzung des Polymers präzise einzustellen.

9 Chemoselektive Synthese von AB, BA, ABA Block- und statistischen Terpolymeren aus BBL, Epoxiden und Kohlendioxid

Tabelle 4. Terpolymerisation von BBL, Epoxiden und CO₂ nach Reaktionsweg A, B und C (Abbildung 27).

Eintrag	[Epoxid]: [BBL]:[Kat]	Weg ^a	CO ₂ [bar]	Zeit [h] ^b	Umsatz BBL [%] ^c	Umsatz Epoxid [%] ^c	[PC] :[PHB] ^d	[PC] :[PHB] ^e	T _g [°C] ^f	M _n (PDI) [kg/mol] ^g
1	500 (CHO):500:1	A1	40	2	99	89	47:53	85:16	102	79 (1.6)
2	500 (CHO):500:1	A1+A2	40	4	96	92	49:51	56:44	2/114	146 (1.2)
3	500 (CHO):500:1	B	40	2	87	90	51:49	64:36	1/118	166 (1.2)
4	500 (CHO):500:1	C	3	2	97	86	45:55 ^h	47:53	36	69 (1.6)
5	850 (CHO):150:1	B	40	4	78	95	89:11 ^h	92:8	108	174 (1.4)
6	400 (CHO):600:1	B	40	5	89	73	45:55	55:45	2/114	108 (1.2)
7	150 (CHO):850:1	B	40	5	58	72	17:83	22:78	5	73 (1.5)
8	500 (CHO):500:1	C	3	0.5	39	32	45:55	45:55	57	64 (1.2)
9	500 (CHO):500 (R-BBL):1	C	3	2	76	79	51:49	51:49	49	n.b. ⁱ
10	500 (CPO):500:1	A1	40	6	95	84	47:53	48:52	4/88	92 (1.6)
11	500 (CPO):500:1	A1+A2	40	7	75	82	52:48 ^h	61:39	5/73	143 (1.7)
12	500 (CPO):500:1	B	40	6	93	85	48:52	55:45	8/68	45 (1.8)

Reaktionsbedingungen: CHO/BBL/CO₂: 60 °C, CPO/BBL/CO₂: 50 °C, 2.0 g Toluol, 40 µmol Katalysator 15. ^aNach Abbildung 27. ^bGesamte Polymerisationszeit laut *in situ* ATR-IR. ^cBestimmt durch ¹H-NMR Spektroskopie einer rohen Polymerprobe. ^eZusammensetzung des Terpolymers nach dem Fällen in Methanol (homopolymeres PHB bleibt in Lösung). ^fBestimmt durch DSC, Heizrate 5 K/min. ^gGemessen via GPC in Thf. ^hEintrag 4: 8% cyclisches Carbonat wurde gebildet, Eintrag 7 und 8: 2% cyclisches Carbonat wurde gebildet. ⁱn.b. = nicht bestimmt, da sich isotaktisches PHB nicht in Thf löst.

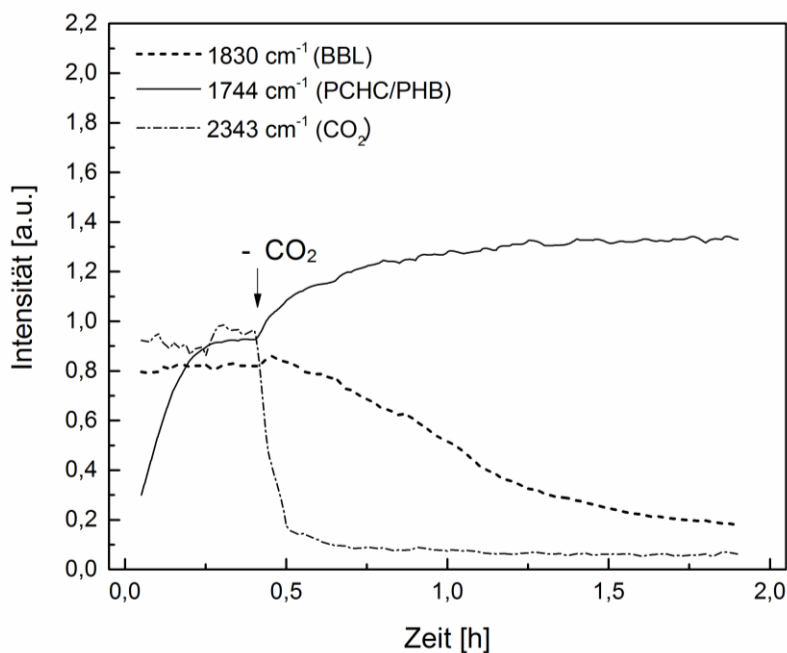


Abbildung 29. Intensität der Carbonyl-Streckschwingung von BBL, PHB, PCHC und CO₂ gegen die Zeit.

9 Chemoselektive Synthese von AB, BA, ABA Block- und statistischen Terpolymeren aus BBL, Epoxiden und Kohlendioxid

Eine Reduzierung des Druckes von 40 bar CO₂ auf 3 bar bewirkte eine Verlangsamung der Copolymerisationsreaktion von CHO und CO₂ und damit eine vergleichbare Reaktionsgeschwindigkeit zur Ring-Öffnung von BBL. Somit konnte ein statistisches (Markow-Verteilung) Terpolymer erzeugt werden, dessen Glasübergangspunkt nun lediglich aus einer Mischtemperatur von 36 °C besteht (Tabelle 4, Eintrag 4). Das Beenden der Reaktion zu einem früheren Zeitpunkt liefert aufgrund der gleichen Zusammensetzung von PHB/PCHC den Beweis, dass kein Gradient Polymer vorliegt. Im ¹H-NMR Spektrum finden sich neue Signale mit geringerer Intensität, die mittels ¹³C, COSY und HMBC-NMR Spektroskopie den Verlinkungen zwischen PHB und PCHC Blöcken zugeordnet werden können (Abbildung 31). Dabei zeigte sich im HMBC, dass das H-2-Atom (5.10 ppm) sowohl mit dem Carbonyl-Kohlenstoff eines Esterblockes (169 ppm), als auch mit dem einer Carbonateinheit (154 ppm) koppelt. Außerdem ist eine Kopplung des H-3-Atoms (4.78 ppm) mit einem Ester-Carbonyl-Kohlenstoff (169 ppm) zu erkennen.

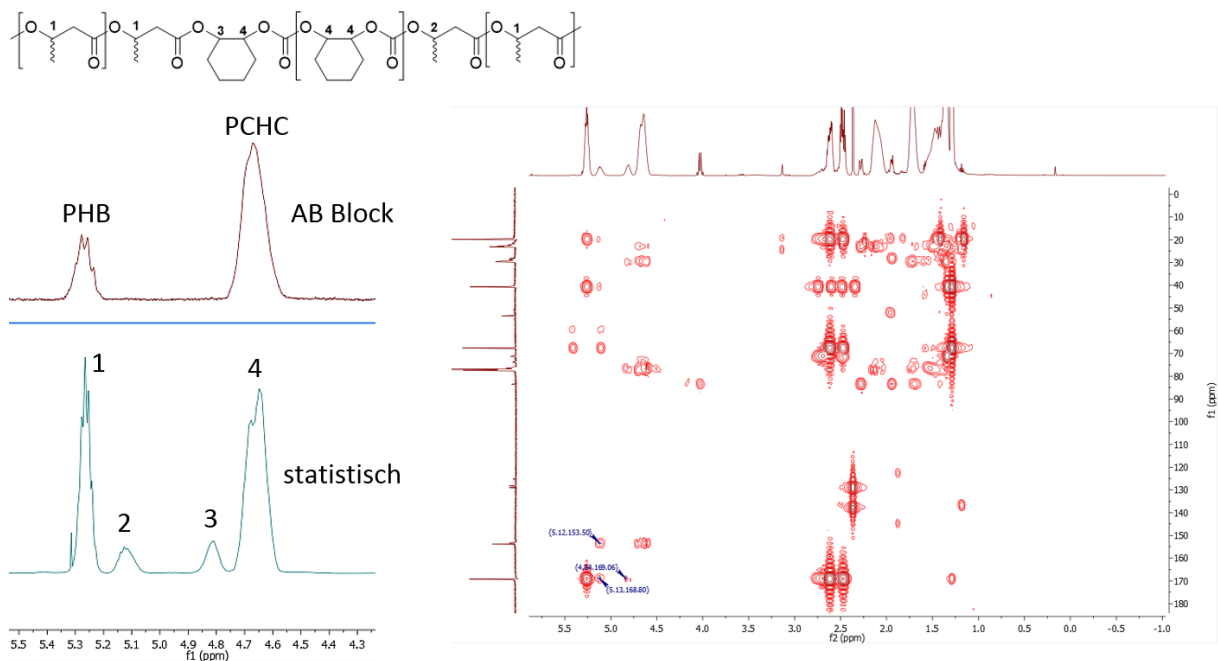


Abbildung 31: a) ¹H-NMR Spektrum eines AB Block Terpolymeren vs. statistischem Terpolymer mit dazugehöriger Polymerstruktur; b) HMBC-NMR Spektrum des statistischen Terpolymeren (Tabelle 3, Eintrag 4).

Durch eine Terpolymerisation von CHO, R-BBL und CO₂ (Tabelle 4, Eintrag 9) konnte ein Polymer hergestellt werden, dessen optische Aktivität erneut mittels Polarimetrie bei 365 nm untersucht wurde. Der Wert von $[\alpha]_{365}^{25} = +8.1^\circ$ liefert den Hinweis, dass auch während Terpolymerisationsbedingungen, d.h. unter Anwesenheit von Cyclohexenoxid und Kohlenstoffdioxid, BBL durch eine Acyl-Sauerstoff Spaltung geöffnet wird. Basierend auf diesen analytischen Methoden, wird folgender Mechanismus nach Abbildung 32 postuliert: In einem ersten Schritt greift das Alkoxid-Kettenende, welches beispielweise von einem geöffneten Cyclohexenoxid stammt, BBL an und öffnet dieses über eine Acyl-Sauerstoff Spaltung. Dies führt wiederum zu einem Alkoxid-Kettenende, welches nun in der

9 Chemoselektive Synthese von AB, BA, ABA Block- und statistischen Terpolymeren aus BBL, Epoxiden und Kohlendioxid

Lage ist erneut BBL zu öffnen oder CO₂ in die Zink-Alkoxid Bindung zu insertieren. Das Carbonato-Kettenende ist fähig CHO nukleophil anzugreifen. Zu betonen ist, dass das Carbonato-Kettenende nicht vermag BBL zu attackieren (vgl. NMR Spektren). Ausgehend von einem Alkoxid-Kettenende kann somit sowohl Ring-Öffnungs-Polymerisation als auch CO₂ Insertion und anschließend Copolymerisation CHO/CO₂ stattfinden.

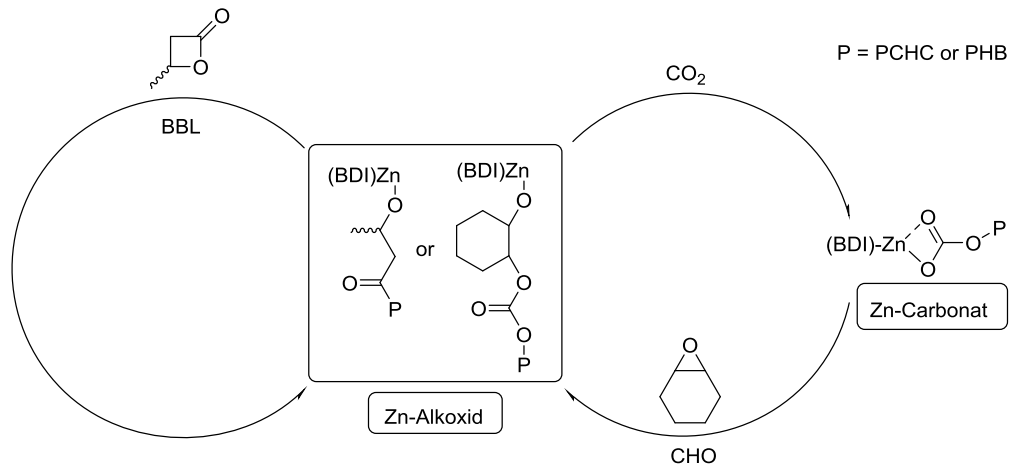


Abbildung 32. Postulierter Mechanismus für die Terpolymerisation von BBL, CHO und CO₂ bei 60 °C und 3 bar CO₂.

Nachdem die Mikrostruktur (Block vs. Statistisch) einen erheblichen Einfluss auf die thermischen Eigenschaften, speziell die Glasübergangstemperatur ausübt, wurden verschiedene Terpolymere auch auf ihre mechanischen Eigenschaften mit Hilfe einer Zwick-Roell Zug-Dehnungsmaschine überprüft (Abbildung 33). Ein Polymer, welches aus ca. 50:50 (PHB:PCHC), besteht, weist eine Zugfestigkeit von 13 MPa, ein Young Modul von 1300 MPa und eine Bruchdehnung von 1% auf, unabhängig welche Mikrostruktur im Polymer vorliegt. Wurde jedoch der Anteil an PHB erhöht (78:22, PHB:PCHC; Tabelle 4, Eintrag 7), so ergab sich ein Young Modul von 260 MPa, eine Zugfestigkeit von 6 MPa und eine sehr hohe Bruchdehnung von 225%.

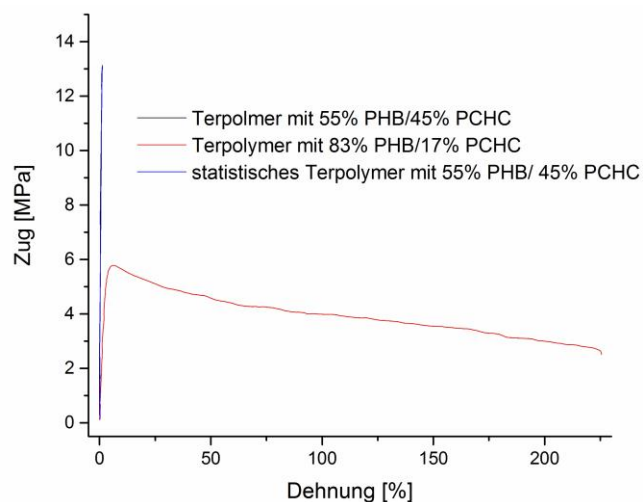


Abbildung 33. Zug-Dehnungskurve von drei verschiedenen Terpolymeren (gemessen mit 5 mm/min, Testkörperdicke betrug 30 µm).

9 Chemoselektive Synthese von AB, BA, ABA Block- und statistischen Terpolymeren aus BBL, Epoxiden und Kohlendioxid

Um die entwickelten Polymerisationsverfahren auch auf andere Epoxide auszuweiten, wurde zunächst ein Epoxid gesucht, dessen Eigenschaften CHO ähneln. Die Wahl fiel auf CPO, da dessen Ringspannung mit CHO vergleichbar ist und deswegen eine ähnliche Aktivität für die Copolymerisation erwartet wird. In der Literatur wird die Copolymerisation von CPO/CO₂ jedoch als eher anspruchsvoll beschrieben, da auch Depolymerisation zum cyclischen Carbonat beobachtet werden kann und die Aktivitäten bislang im Bereich zwischen 3-650 h⁻¹ liegen.¹¹²⁻¹¹⁶ Katalysator 15 zeigte bei einer Copolymerisation von 1000:1 (CPO:Kat 15), 50 °C und 40 bar CO₂ eine bislang höchste TOF von 3200 h⁻¹. Begleitet war dieser Wert von 99% Polycarbonat Selektivität, einer Glasübergangstemperatur von 91 °C und einer hohen molaren Masse von 122 kg/mol (1.3 PDI). Terpolymerisationen nach Reaktionsweg A und B konnten anschließend realisiert werden, wobei AB und ABA Block Terpolymere mit jeweils zwei T_gs und hohen Molmassen erhalten wurden (Tabelle 4, Einträge 10-11). Wird jedoch nach Methode B polymerisiert (Tabelle 4, Eintrag 12, CO₂ ist von Anfang an im System vorhanden), finden sich in diesem Fall bereits bei 40 bar CO₂ geringe Peaks für die Verknüpfungen zwischen den PCPC und den PHB Blöcken im ¹H-NMR Spektrum des Polymers (Abbildung 34). Dies deutet darauf hin, dass neben der führenden Copolymerisation von CPO und CO₂ zudem auch ROP von BBL auftritt. Das resultierende Polymer ist demnach eher ein Gradient Terpolymer als ein Block Terpolymer.

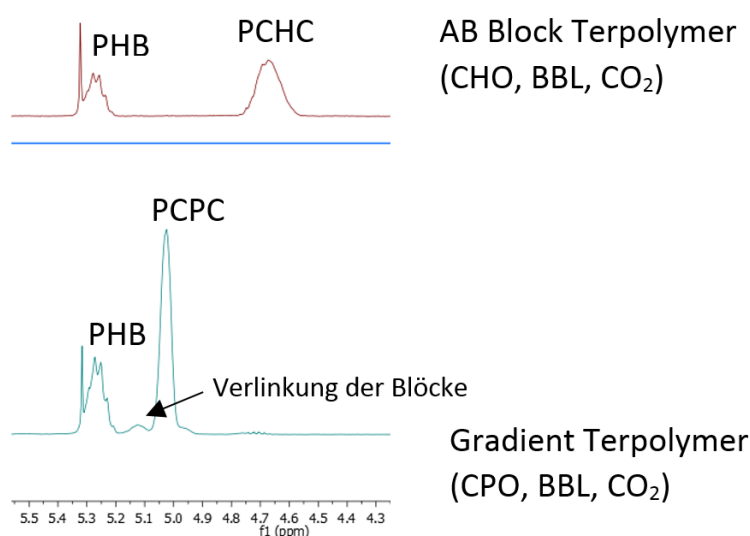


Abbildung 34. Ausgewählter Ausschnitt (5.5 ppm - 4.3 ppm) eines ¹H-NMR Spektrum eines AB Block Terpolymers aus CHO, BBL und CO₂ (Tabelle 4, Eintrag 2), sowie eines Gradient Terpolymers aus CPO, BBL und CO₂ (Tabelle 4, Eintrag 12).

Zusammenfassend konnte in diesem Kapitel gezeigt werden, dass der Lewis-acide BDI^{CF3}-Zn-NTMS₂ Katalysators 15 nicht nur aktiv ist in der Copolymerisation von vielen unterschiedlichen Epoxiden und CO₂ (auch für CPO/CO₂), sondern auch für die Ring-Öffnungspolymerisation von BBL, sowie für die Terpolymerisation von BBL, CO₂ und Epoxiden eine gute Wahl ist. Es ist möglich mit Hilfe des CO₂ Druckes präzise zwischen Ring-Öffnungspolymerisation und Copolymerisation zu schalten. Eine Verminderung des Druckes von 40 bar auf 3 bar CO₂ resultiert in einer Änderung der Mikrostruktur

9 Chemoselektive Synthese von AB, BA, ABA Block- und statistischen Terpolymeren aus BBL, Epoxiden und Kohlendioxid

von einem Block Terpolymer hin zu einem statistischen Polymer. Dadurch lassen sich gezielt die thermischen Eigenschaften des Terpolymers steuern.

10 Zusammenfassung und Ausblick

Polycarbonate aus dem ungiftigen, reichlich vorhandenem C_1 -Baustein CO_2 und verschiedensten Epoxiden sind eine vielversprechende Alternative für erdölbasierte Kunststoffe. Vor allem Propylenoxid, welches aus CO_2 gewonnen werden kann, und bereits großtechnisch im HPPO Verfahren hergestellt wird, und bio-basiertes Limonenoxid sind zukunftssträchtige Vertreter der Epoxide. Im Rahmen dieser Arbeit ist es gelungen mehrere Lewis acide, BDI-basierte, mono- und bimetallische Zinkkatalysatoren zu synthetisieren und diese auf ihre Fähigkeit zur Copolymerisation zu testen. Durch Optimierung der Reaktionsbedingungen wie Temperatur, CO_2 Druck und Lösemittel war es möglich PPC mithilfe der Katalysatoren 1+2 zu synthetisieren. Die Überwindung eines 6-gliedrigen Übergangszustandes aus Carbonato-terminierter Kette, Zinkzentrum und Alkoxid-terminierter Kette während der Copolymerisation benötigt relativ harschen Bedingungen, die allerdings gleichzeitig dazu führen, dass neben dem gewünschten PPC Anteil auch Depolymerisation zum cyclischen Propylencarbonat stattfindet. Zusätzlich finden sich signifikante Mengen an Etherverknüpfungen im Polymer, weshalb eine Veränderung der Katalysatorstruktur angestrebt wurde. Vielversprechend waren dabei halboffene, einfach verbrückte dinukleare Zinkkomplexe, die die Polymerkette nicht in diesen Übergangszustand zwingen sollten. Die Synthese von mehreren Liganden und Komplexen in einem mehrstufigen Verfahren war erfolgreich, jedoch zeigten alle erhaltenen Komplexe nur moderate Aktivität für die Herstellung von PCHC und erzielten kein PPC. Dieser Umstand ist womöglich auf eine zu große Entfernung der beiden Zinkzentren zurückzuführen, da die räumliche Nähe der zwei Zinkzentren essentiell für eine erfolgreiche Copolymerisation ist.

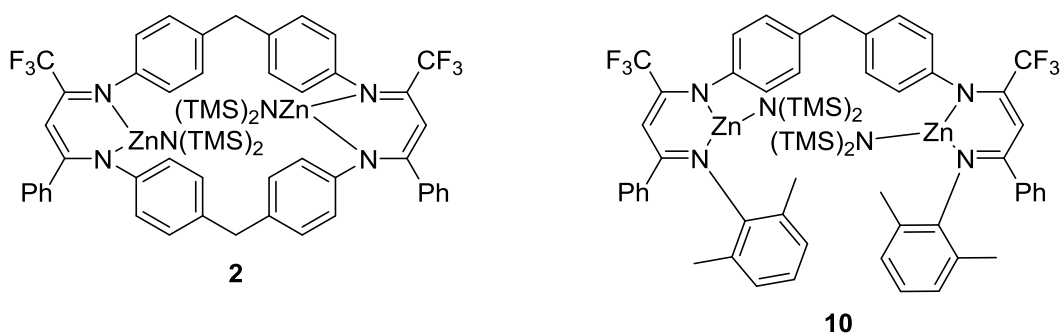


Abbildung 35: links: Katalysator 1, der hochaktiv für PCHC ist, jedoch harsche Bedingungen für die CO_2/PO Copolymerisation benötigt. rechts: Exemplarischer halboffener, einfach verbrückter, dinuklearer Katalysator mit einem großen Zn–Zn Abstand von 10.16 Å.

Das Prinzip der Aktivitätssteigerung durch das Einführen von elektronenziehenden Gruppen am Rückgrat des Ligandengerüsts wurde ferner aufgegriffen und auf monometallische BDI-Zinkkomplexe übertragen (Abbildung 36). Die erhaltenen BDI^{CF_3} -Zn-Ethyl Komplexe 14a-c können sowohl Lactid, β -Butyrolacton, als auch CHO/CO_2 polymerisieren. Außerdem bietet ihre Reaktionsträgheit mit Alkoholen die Möglichkeit, in einer Kettentransferreaktion ABA Blockcopolymere aus CHO , CO_2 und Poly(dimethylsiloxanen) zu generieren. Denn im Gegensatz zu den BDI^{CF_3} -Zn-Ethyl Komplexen reagiert

10 Zusammenfassung und Ausblick

der dinukleare Katalysator 1 und auch ein monometallisches BDI-Zn-NTMS₂ Referenzsystem sofort mit den bifunktionellen PDMS und wird dadurch für die Copolymerisation inaktiv.

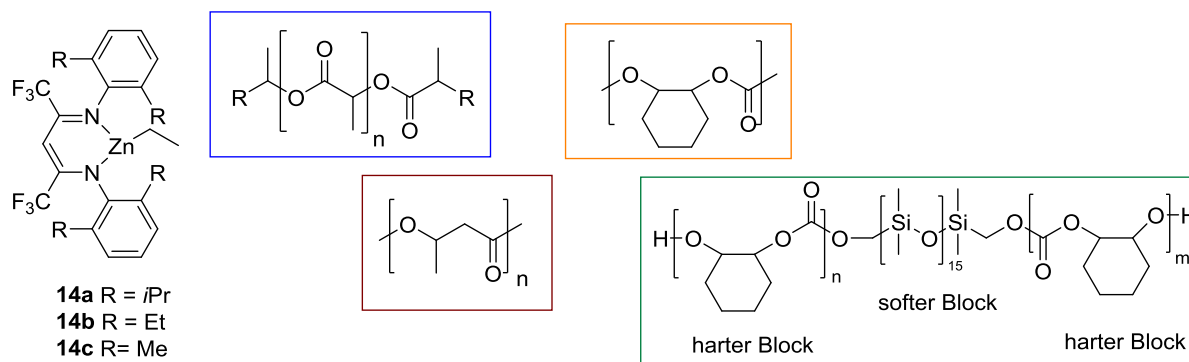


Abbildung 36: Verschiedene Polymere, die mit BDI^{CF3}-Zn-Ethyl Katalysatoren 14a-c synthetisiert werden können.

In Zusammenarbeit mit Prof. Greiner wurde die Copolymerisation von Limonenoxid und CO₂ mittels eines bereits literaturbekannten dimeren BDI-Zn-Acetat Katalysators im *in situ* IR Autoklaven näher untersucht. Es konnte folgendes Geschwindigkeitsgesetz für die Copolymerisation aufgestellt werden: $-d[LO]/dt = k \cdot [CO_2]^0 \cdot [LO]^2 \cdot [Zn]^1$. Wichtig ist hier die Reaktionsordnung von 2 für das Monomer LO. Nach Koordination des sterisch anspruchsvollen Limonenoxides am Zink, kann die Acetatgruppe des benachbarten Zinkmoleküls das Epoxid aufgrund der Methylgruppe am Ring nicht angreifen. Zuerst muss ein weiteres LO koordiniert werden, um die Zinkzentren zu separieren, sodass eine Umorientierung einen nukleophilen Angriff an der sterisch ungehinderten Seite ermöglicht. Die Zinkzentren des bimetalischen, verbrückten Komplexes können nicht getrennt werden, weshalb dieses System inaktiv für die Copolymerisation von CO₂/LO sind. Thermische, optische und mechanische Untersuchungen des hochmolekularen PLimC zeigen, dass dieses Polycarbonat zu einer bio-basierten Alternative zu Makrolon[®] werden könnte, wenn aktivere Katalysatorsysteme entwickelt werden können.

Da mit den monometallischen BDI^{CF3}-Zn-Ethyl Komplexen 14a-c weder Poly(propylencarbonat) noch Poly(limonencarbonat) hergestellt werden kann, wurde der Ethylinitiator zu einem -N(SiMe₃)₂ getauscht. Mit Hilfe des neuen BDI^{CF3}-Zn-N(SiMe₃)₂ Katalysator 15 ist es möglich viele verschiedene Polycarbonate auf Basis von Epoxiden und CO₂ zu synthetisieren (Abbildung 37). Neben der Terpolymerisation von PO/LO/CO₂ und CHO/PO/CO₂, wurde die Copolymerisation von LO/CO₂ näher untersucht. Experimente im Autoklaven mit *in situ* IR Monitoring lieferten den Beweis dafür, dass bei 60 °C und einer LO-Konzentration von ca. 3.5 mol/L Propagation und Depolymerisation zu LO und CO₂ im Gleichgewicht vorliegen.

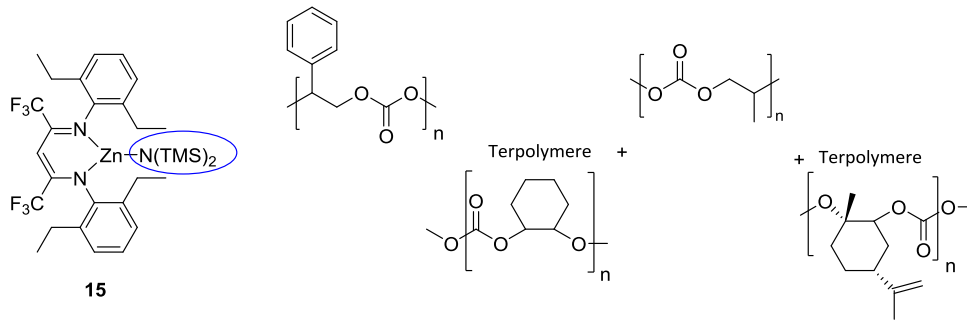


Abbildung 37: PSC, PPC, PCHC, PLimC und Terpolymere können mit $\text{BDI}^{\text{CF}_3}\text{-Zn-NTMS}_2$ hergestellt werden.

Diese Erkenntnis ist essentiell für die zukünftige Strategie zur Katalysatorentwicklung. Es wird ein Komplex benötigt, der klein und flexibel ist und zudem vorzugsweise schon bei niedrigen Temperaturen aktiv ist, um so den Ceiling Prozess zu umgehen. Ein Weg könnte dabei über das Einbringen von Nitrogruppen im Anilinrest des Liganden gehen, wodurch womöglich die Lewis Acidität des Zinkzentrums noch weiter gesteigert werden kann. Eine andere Möglichkeit ist, das BDI-System durch einen Tropolon basierten Liganden auszutauschen, dessen konjugierter 5-Ring interessante und noch nicht erkundete Auswirkungen auf die Copolymerisation von CO_2 und Epoxiden haben könnte (Abbildung 38).

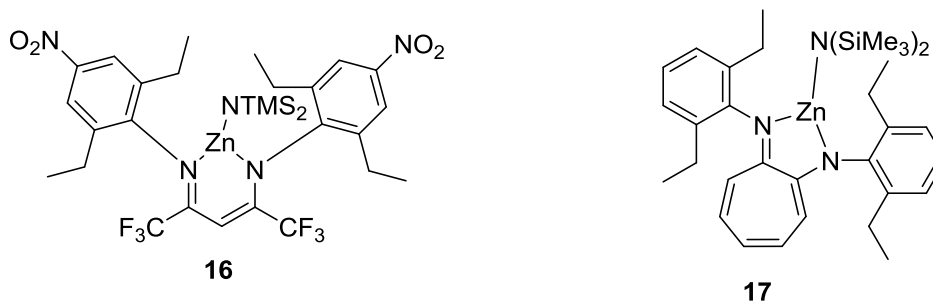


Abbildung 38: Mögliche Katalysatorstrukturen, die Aktivität für die Copolymerisation von CO_2/LO zeigen.

Zuletzt konnte in dieser Arbeit die chemoselektive Terpolymerisation von BBL, CO_2 und Epoxiden, wie Cyclohexenoxid und Cyclopentenoxid, mit Hilfe des $\text{BDI}^{\text{CF}_3}\text{-Zn-N}(\text{SiMe}_3)_2$ Katalysators realisiert werden. In einer Eintopfreaktion kann präzise über den CO_2 Druck, Ring-Öffnungspolymerisation von BBL oder Copolymerisation CHO/CO_2 aktiviert werden. Durch Verminderung des Druckes kann zudem die Mikrostruktur im Terpolymer eingestellt werden, da bei einem hohen Druck von 40 bar ein reiner PCHC Block entsteht, bei 3 bar CO_2 jedoch ein statistisches Terpolymer hergestellt wird, da die Geschwindigkeit beider Reaktionstypen (ROP vs. Copolymerisation) ähnlich ist. Mittels NMR-Spektroskopie und Polarimetrie ist es gelungen den Reaktionsmechanismus zu bestimmen. Denn ausgehend von einem Alkoxidkettenende sind eine Ring-Öffnung von BBL, sowie die Insertion von CO_2 möglich, jedoch kann das Carbonatkettenende lediglich CHO und nicht BBL öffnen. Durch Variation der ursprünglichen Zusammensetzung der Reaktionsmischung ist ein Zugang zu Terpolymeren mit unterschiedlichen thermischen und mechanischen Eigenschaften möglich.

Nicht nur eine Weiterentwicklung der Katalysatoren, sondern auch detaillierte thermische, optische und mechanische Betrachtungen von unterschiedlichen aliphatischen Polycarbonaten könnten neue Einsatzgebiete für Polycarbonate aufzeigen. Durch eine Variation der Verhältnisse von Propylenoxid zu Cyclohexenoxid sollte es möglich sein Terpolymere mit unterschiedlichen Zusammensetzungen zu generieren. Der PPC Anteil könnte dabei gravierende Auswirkungen auf Glasübergangstemperatur, Zersetzungstemperatur, E-Modul oder Bruchdehnung haben. Die Terpolymerisation von Limonenoxid, Propylenoxid und Kohlendioxid hat bereits gezeigt, dass durch den Einsatz von LO, Backbiting zu cPC beinahe vollständig unterbunden wird. Modifikation der Reaktionsbedingungen, wie Temperatur oder Monomerkonzentration, um die Auswirkungen auf den Ceiling Effekt der Copolymerisation von LO/CO₂ zu untersuchen, könnten vielversprechend sein, da durch den Einsatz eines weiteren Monomers Depolymerisation zu den Ausgangsprodukten LO und CO₂ möglicherweise erschwert ist. Dabei könnte auch Cyclohexenoxid eingesetzt werden, da dieses mit hohen TOFs polymerisiert werden kann und geringe Mengen womöglich keinen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften ausüben. Die Synthese von Poly(lactid) und Poly(hydroxybutyrat), sowie die Herstellung von Terpolymeren aus BBL, CO₂ und Epoxiden wurden mit den Lewis-aciden BDI-Katalysatoren bereits erfolgreich realisiert. Da PLA ein bioabbaubares, jedoch relativ sprödes Polymer ist, könnte Terpolymerisation von Propylenoxid, CO₂ und Lactid zu einem bioabbaubaren Polymer mit interessanten thermischen und mechanischen Eigenschaften führen.

Daneben stellt das Einführen von Heteroatomen in das Epoxid einen aussichtsvollen Ansatz dar, um speziell die optischen Eigenschaften der aliphatischen Polycarbonate zu modifizieren. Durch beispielsweise Silicium im Monomer könnte der Brechungsindex verändert werden, um so ein Spezialpolymer herzustellen, welches Anwendung als Brillenglas oder als holographische Folie findet (Abbildung 39).

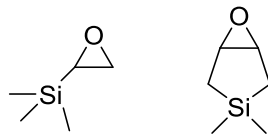


Abbildung 39: Epoxide, die als Heteroatom Silicium beinhalten.

11 Summary

Polycarbonates, derived from the non-toxic, abundant C_1 -building unit CO_2 and different epoxides are a promising alternative for petrol based plastics. Especially propylene oxide, which can be produced out of CO_2 and which is already produced in the large scale HPPO process, and the bio-based limonene oxide are auspicious epoxides. Within this work, several Lewis acid, BDI based, mono- and bimetallic zinc catalysts were synthesized and tested towards their activity for copolymerization of CO_2 and epoxides. By optimization of the reaction conditions like temperature, CO_2 -pressure or solvent, production of PPC was successfully realized. Though, the overcome of the 6-membered transition state during copolymerization requires harsh conditions, which led to a certain amount of cyclic propylene carbonate. Additionally, there is a significant proportion of ether linkages within the polymer, as the catalyst is able to homopolymerize propylene oxide. Therefore, a change in the catalyst structure was considered. Half open dinuclear complexes seemed to be promising, as they should not force the polymer chain into that transition state. The synthesis of four different substituted ligands and complexes in a multistep approach was realized, but all complexes are not active towards coupling reaction of CO_2/PO under the tested conditions. This can perhaps be attributed to a big distance between the two zinc centers.

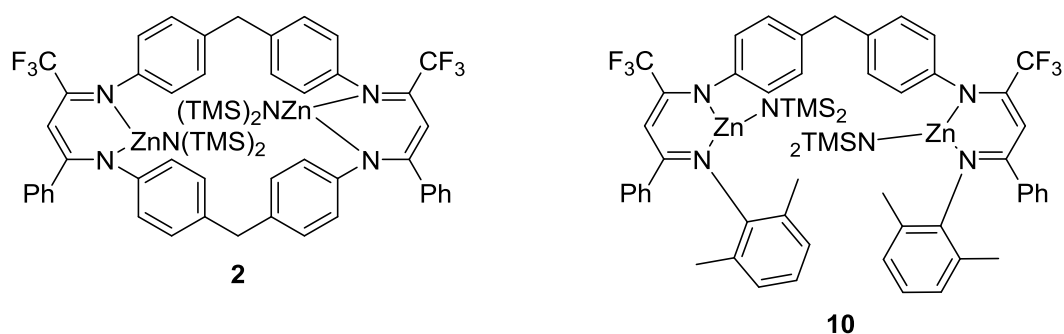


Figure 35: left: Catalyst **2**, which requires harsh polymerization conditions for CO_2/PO ; right: Half open dinuclear zinc complex with a big Zn-Zn distance of 10.16 Å.

The concept of increasing the Lewis acidity by introduction of electron withdrawing groups was transferred to monometallic BDI zinc complexes (Figure 35). The obtained BDI^{CF₃}-Zn-Ethyl complexes 14a-c are capable initiators for ring opening polymerization of lactide and β -butyrolactone, as well as for copolymerization of CHO/CO_2 . Due to a reaction lethargy of these complexes with alcohols, it was possible to synthesize ABA block copolymers out of CO_2 , CHO and poly(dimethylsiloxanes) *via* chain transfer polymerization. In contrast to 14a-c, catalyst 1 polymerizes with the PDMS and gets deactivated and also a monometallic BDI-Zn-NTMS₂ reference system is quickly interacting with the PDMS.

11 Summary

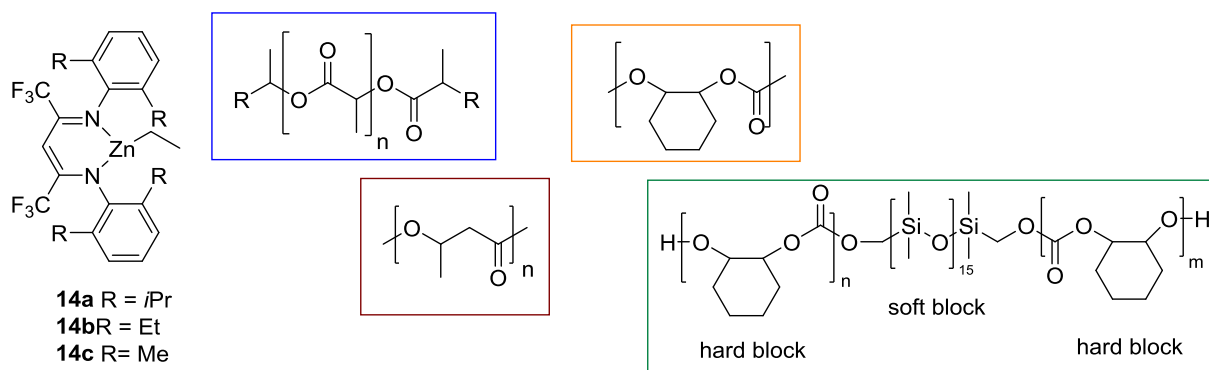


Figure 36: Different polymers, synthesized by complexes 14a-c.

In a cooperation with Prof. Greiner, the copolymerization of limonene oxide and carbon dioxide, catalyzed by a BDI-Zn-acetate, was deeper analyzed via *in situ* IR spectroscopy. The following reaction rate law was determined: $-d[\text{LO}]/dt = k \cdot [\text{CO}_2]^0 \cdot [\text{LO}]^2 \cdot [\text{Zn}]^1$. Very important is the reaction order of 2 for limonene oxide, which leads to a deeper understanding of the reaction mechanism and an explanation for the inactivity of the bimetallic complexes 1 and 2 for copolymerization of LO and CO₂. Thermal and mechanical investigations of the high molecular weight poly(limonene carbonate) showed, that this polycarbonate could indeed become a bio-based alternative to Makrolon®, if a more active catalyst system could be developed.

Due to the fact, that the BDI^{CF₃}-Zn-ethyl complexes 14a-c are not able to catalyze the reaction to PPC or PLimC, the ethyl initiation group was exchanged to a $-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ group. The resulting complex 15 is a very capable catalyst for copolymerization of various epoxides and CO₂, including limonene oxide and propylene oxide. Besides, terpolymerizations of PO/LO/CO₂ and CHO/PO/CO₂ were conducted, resulting in polymers with high molecular weights, narrow PDI, different T_gs and good transmissions. Especially the copolymerization of LO/CO₂ was further investigated, whereby *in situ* IR monitoring proofed, that at 60 °C and a certain monomer concentration propagation and depolymerization are in an equilibrium.

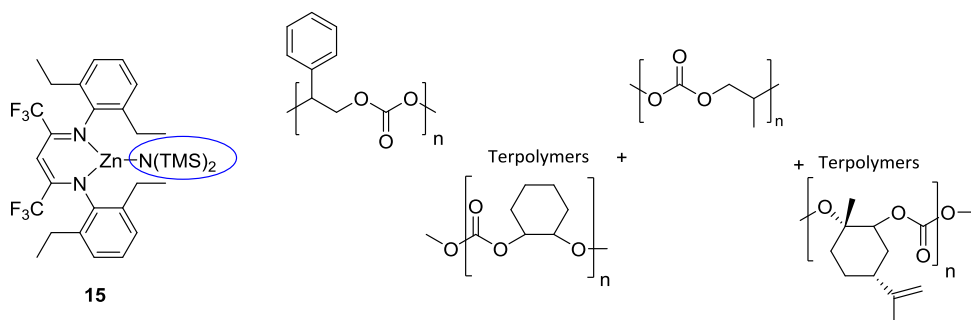


Figure 37: PSC, PPC, PCHC, PLimC and terpolymers can be synthesized with catalyst 15.

11 Summary

Last but not least, chemoselective terpolymerisations of BBL, CO₂ and epoxides, such as CHO or CPO, were realized utilizing a BDI^{CF₃}-Zn-N(SiMe₃)₂ catalyst 15. The type of polymerization can be regulated and switched between ring-opening polymerization (ROP) of BBL and CHO/CO₂ copolymerization by the presence of carbon dioxide in the reaction mixture. Applying solely 3 bar CO₂ to the three component system leads to similar reaction rates for copolymerization and ROP and therefore to a terpolymer with a statistical composition, while 40 bar CO₂ afford exclusive copolymerization of CHO/CO₂. This behavior allows the formation of various AB, BA, ABA blockterpolymer or statistical terpolymer microstructures. NMR spectroscopy and polarimetry resulted in a deeper understanding of the underlying mechanism, as the carbonato-chain end is not able to ring-open BBL, whereas the alkoxide-chain end is not able to attack the epoxide.

12 APPENDIX

12.1 Experimenteller Teil für Kapitel 3, 4 und 9

12.1.1 Allgemeine Methoden

Chemikalien/Lösungsmittel

Alle kommerziell erhältlichen Chemikalien wurden ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. THF, CH₂Cl₂, Toluol, Pentan und Diethylether wurden aus einer Lösungsmittel-Trocknungsanlage der Firma *MBraun* (Typ: MB SPS) bezogen.

Alle Epoxide wurden über CaH₂ gerührt und anschließend destilliert. Limonenoxid wurde über NaH getrocknet.

Dünnschichtchromatographie (DC)

Dünnschichtchromatographie zur Überprüfung des Reaktionsverlaufes oder zur qualitativen Analyse wurde auf Kieselgelplatten der Firma *Roth* (Polygram SIL G/UV 254 nm) durchgeführt und durch UV-Licht einer Wellenlänge von $\lambda=254$ nm oder $\lambda=366$ nm detektiert.

Säulenchromatographie

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

12.1.2 Technische Daten der verwendeten Geräte

Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Die Messungen der Kernresonanzspektren (NMR) erfolgten an einem Bruker AV 300 MHz bei Raumtemperatur. Die chemischen Verschiebungen δ sind in ppm angegeben und beziehen sich auf den Restprotonengehalt des verwendeten Lösungsmittels (CDCl₃: ¹H, s, 7.26 ppm, ¹³C, t, 77.0 ppm; C₆D₆: ¹H, s, 7.16 ppm, ¹³C, t, 126.06 ppm). Für die Signalmultiplizitäten wurden folgende Abkürzungen verwendet: s - Singulett, d - Dublett, dd Dublett vom Dublett, t - Triplet, q - Quartett, m - Multiplet.

12 Appendix

Elementaranalyse (EA)

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

Elektronenspray-Ionisation-Massenspektrometrie (ESI)

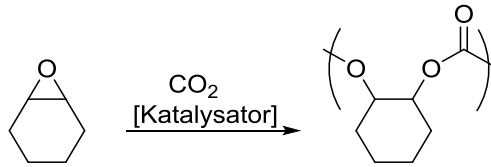
Elektronenspray-Ionisation-Massenspektrometrie wurden an einem Gerät der Firma *Varian* (LCMS 500) mit einer Flussrate von 50 µl/min Isopropanol oder Acetonitril gemessen.

Infrarotspektroskopie (IR)

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

12.1.3 Allgemeine Versuchsvorschrift für die Copolymerisation von CO₂ und Epoxide, sowie die Terpolymerisation von BBL, CO₂ und Epoxide und ROP von BBL

Copolymerisation von CHO/CO₂



Ein halb-verbrückter Zinkkatalysator 10-13 wird in Cyclohexenoxid (5.0 mL, 49.2 mmol, 1000 Äq.) gelöst. Bei einer Temperatur von 100 °C wird der CO₂-Druck (30 bar) im Autoklav eingestellt. Nach der Reaktion wird diese durch Entlassen des CO₂ und Zugabe von nassem Dichlormethan beendet. 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 zu einem konstanten Gewicht getrocknet.

Poly(cyclohexencarbonat)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 4.65-4.60 (m, 2H, CH), 2.10-1.33 (m, 8H, CH₂).

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 153.9-153.3, 76.7-76.3, 29.53, 22.96.

Charakteristische Signale der Nebenprodukte

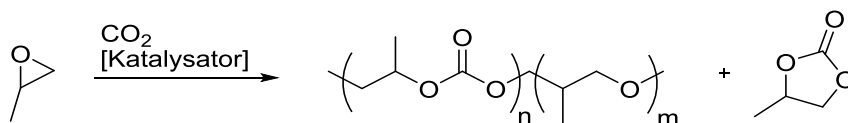
Cis-Cyclohexencarbonat:

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 3.99 (m, 2 H)

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ(ppm) = 137.7

Polyetherbindungen

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 3.36 (s, br., 2 H)

Copolymerisation von PO/CO₂

Der dinuklearer Zinkkatalysator 2 oder halboffene Katalysator 10-13 (in den Verdünnungen Katalysator/Epoxid [mol/mol]: 1/1000, 1/2000, 1/4000) wird in Propylenoxid (5.0 mL, 71.4 mmol, 1.0 eq.) und Toluol (0 – 5.0 mL) gelöst. Es wird der CO₂-Druck (10, 30 und 40 bar) im *in situ* IR-Autoklav eingestellt. Der kalte Reaktor wird nun auf die gewünschte Temperatur (40, 60, 80, 100 °C) geheizt. Nach der Reaktion wird diese durch Entlassen des CO₂ und Zugabe von nassem Dichlormethan beendet. 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 zu einem konstanten Gewicht getrocknet.

Poly(propylencarbonat)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 4.95 (br s, 1H, CH), 4.32 - 4.05 (m, 2 H, CH₂), 1.28 (d, ³J=5.7 Hz, 3 H, CH₃).

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 155.1, 73.6, 70.8, 19.7154.4-154.9, 72.3-72.6, 69.2-69.5, 16.3-16.5.

Charakteristische Signale der Nebenprodukte

Cyclisches Propylencarbonat

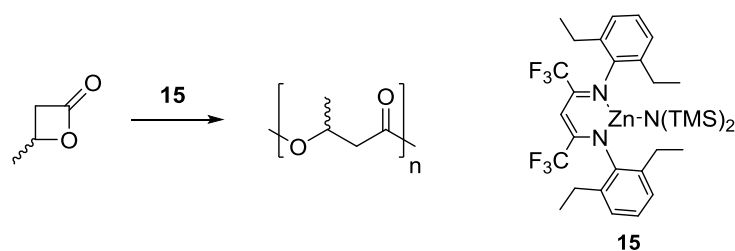
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 292 K): δ (ppm) = 4.82 (sext, 1 H, CH, ³J=6.72 Hz) 4.52 (t, 1 H, CH₂), 3.98 (dd, 1 H, CH₂, ³J=7.27 Hz, ²J=1.04 Hz), 1.44 (d, 3 H, CH₃, ³J=6.24 Hz).

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃, 292 K): δ (ppm) = 155.1, 73.6, 70.8, 19.7.

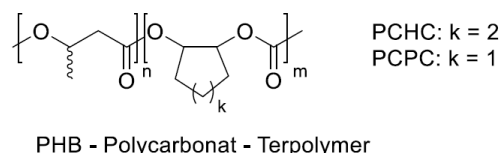
Polyetherbindungen

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 292 K): δ (ppm) = 3.50 (s, br., 3 H)

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃, 292 K): δ (ppm) = 73.0-76.0, 17.2-18.8.

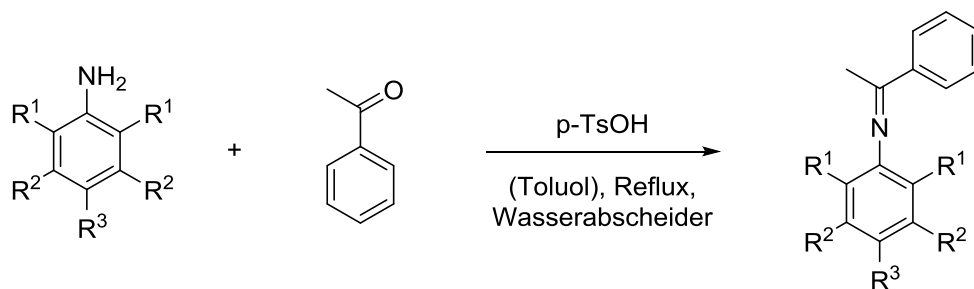
Ring-Öffnungspolymerisation von BBL

In einer Glovebox werden 28.9 μmol Katalysator 15 (1.0 eq.) in 5.00 g trockenem Toluol gelöst und in einer Spritze aufgezogen. In einer zweiten Spritze werden 1.50 g trockenes β -Butyrolacton (17.4 mmol, 600 eq.) abgewogen. Die Spritzen werden ausgeschleust und die Katalysator/Toluol-Lösung wird in einen bei 130 °C *in vacuo* ausgeheizten Stahlautoklaven im Argongegenstrom überführt. Der Autoklav wird auf 60 °C temperiert und das Monomer β -Butyrolacton zugegeben. Nach vollständigem Monomerumsatz wird der Autoklav geöffnet, ein Aliquot entnommen und zur $^1\text{H-NMR}$ -Messung in CDCl_3 gelöst. Das Polymer wird in einer Pentan/Diethylether-Lösung (1/1) gefällt, abdekantiert und *in vacuo* getrocknet. Im Falle der Verwendung von (*R*)-BBL wird das entstehende Polymer in Methanol gefällt.

Terpolymerisation von BBL, Epoxid und CO_2 

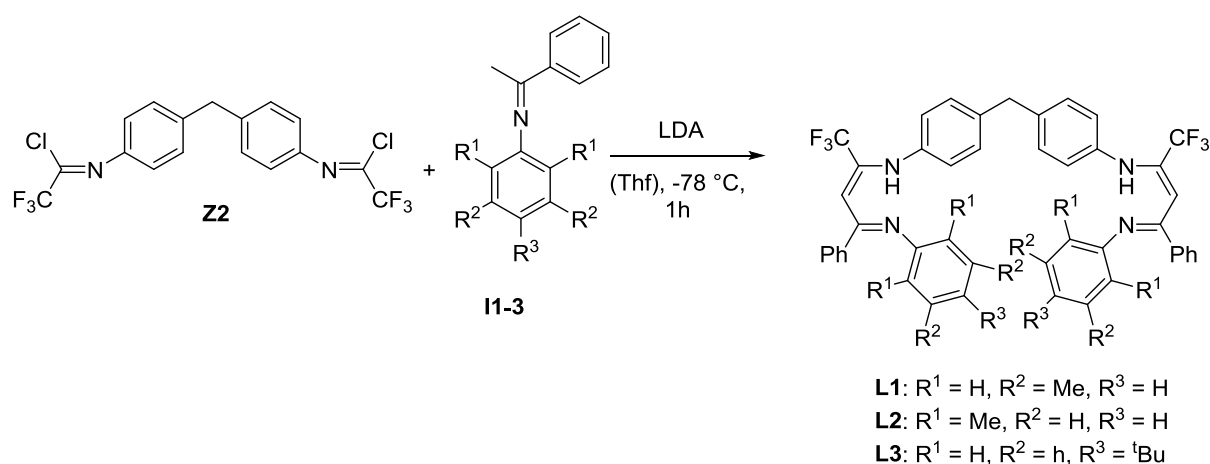
Es werden 27.8 mg von Komplex 15 (40 μmol , 1.0 eq.) in 2.0 mL trockenem Toluol und 20 mmol des jeweiligen Epoxids (500 eq.) gelöst und in einer Spritze aufgezogen. In einer zweiten Spritze werden 1.72 g trockenes β -Butyrolacton (20 mmol, 500 eq.) aufgenommen und die Spritzen aus der Glovebox ausgeschleust und in einen auf 60 °C temperierten und bei 130 °C *in vacuo* ausgeheizten Stahlautoklaven im Argongegenstrom gegeben. Bei Polymerisation in einem anderen BBL:CHOVerhältnis wird stets eine Gesamtmonomermenge von 40 mmol eingesetzt. Je nach Syntheseroute werden anfangs (Syntheseroute B), bei vollem (Syntheseroute A1) oder halbem Umsatz (Syntheseroute A2) von BBL 40 bar CO_2 angelegt. Bei Syntheseroute C wird das System ab Beginn der Polymerisation mit 3 bar CO_2 bedruckt. Der Reaktionsverlauf wird mit *in situ* IR-Spektroskopie verfolgt. Nach vollständigem Umsatz wird die Polymerisation durch Zugabe von DCM beendet. Toluol und Dichlormethan werden *in vacuo* entfernt, um über die Masse des Polymers Ausbeute und Selektivität im $^1\text{H-NMR}$ zu bestimmen. Das in DCM gelöste Polymer wird durch Zugabe von Methanol gefällt, abdekantiert und getrocknet.

12.1.4 Versuchsvorschriften für Vorstufen, Liganden und Komplexe

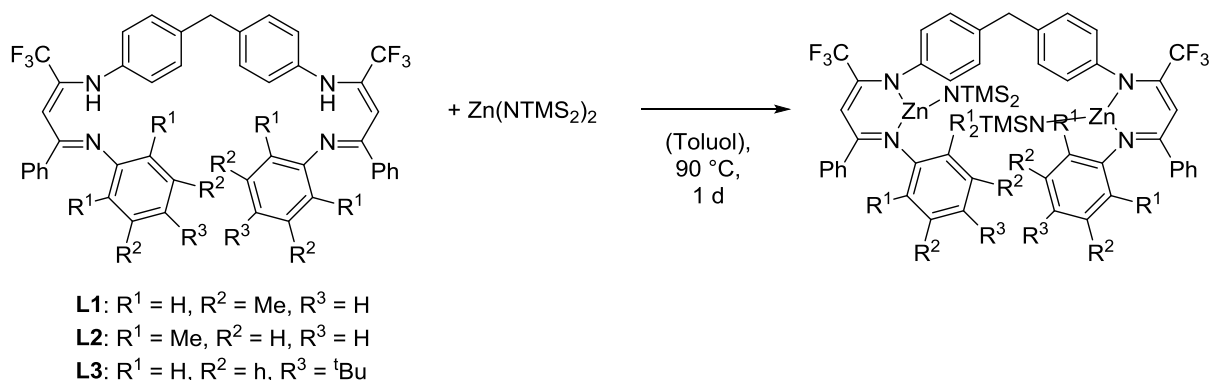
Allgemeine Versuchsvorschrift I:

- 1: $R^1 = \text{H}$, $R^2 = \text{Me}$, $R^3 = \text{H}$
 2: $R^1 = \text{Me}$, $R^2 = \text{H}$, $R^3 = \text{H}$
 3: $R^1 = \text{H}$, $R^2 = \text{H}$, $R^3 = \text{tBu}$

Das entsprechende Amin (5.00 g, 1.00 Eq) und Acetophenon (1.00 Eq) werden in 90 mL Toluol gelöst. Anschließend wird unter Rühren bei Raumtemperatur p-TsOH (0.05 Eq) zugegeben und mit Wasserabscheider und Rückflusskühler über Nacht refluxiert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Lösung mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung versetzt und mit dem Scheidetrichter ausgeschüttelt. Die organische Phase wird mit MgSO_4 getrocknet und das Lösemittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Die Verbindung wurde destillativ (**I1**, **I2**) oder durch Umkristallisation in Ethanol (**I3**) gereinigt.

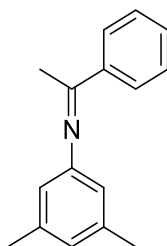
Allgemeine Versuchsvorschrift II (Ligand):

In einem 100 mL Schlenkkolben werden *n*-BuLi (4.00 Eq.) und Diisopropylamin (4.00 Eq.) in 10 mL trockenem THF bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelöst und für zwei Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Danach wird Verbindung **I1**, **I2** oder **I3** (1.00 g, 4.48 mmol, 2.00 Eq) in einer Spritze bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ zugegeben und die Lösung wird über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Die Lösung wird auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und **Z2** (1.00 Eq.) in 5 mL THF zugegeben. Nach zwei Stunden Rühren bei Raumtemperatur, wird die Lösung mit 20 mL gesättigter NH_4Cl -Lösung und 20 mL Dichlormethan versetzt. Die Wasserphase wird mit Dichlormethan extrahiert und die vereinten organischen Phasen mit MgSO_4 getrocknet. Das Lösemittel wird unter Vakuum entfernt und der Feststoff mit Methanol gewaschen. Umkristallisation in Aceton liefert das Produkt als gelben Feststoff.

Allgemeine Versuchsvorschrift III (Komplex):

Der entsprechende Ligand **L1-L4** (0.30 g, 1.00 Eq.) wird in 10 mL trockenem Toluol in einem ausgeheizten Druckschlenkkolben unter Argonatmosphäre gelöst. In der Glovebox werden 2.00 Eq. $\text{Zn}(\text{NTMS}_2)_2$ in einer Spritze (Masse, nicht Volumen) zugegeben. Bei 90 °C wird einen Tag lang gerührt und anschließend das Lösemittel unter Vakuum entfernt. Der gelbe Feststoff wird in Toluol umkristallisiert.

N-(3,5-Dimethylphenyl)-1-phenylethan-1-imin (I1)

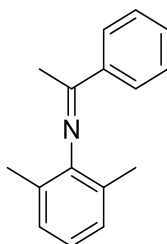


Synthese nach Versuchsvorschrift I. Destillation bei 9×10^{-2} mbar and 120°C ergibt ein gelbes Öl (3.40 g, 15.2 mmol, 37 %).

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 7.98 - 7.95 (m, 2H, H_{Ar}), 7.46-7.44 (m, 3H, H_{Ar}), 6.74 (br s, 1H, $\text{H}_{\text{Ar, para}}$), 6.43 (br s, 2H, $\text{H}_{\text{Ar, ortho}}$), 2.32 (s, 6H, ArCH_3), 2.25 (s, 3H, $\text{N}=\text{C}-\text{CH}_3$).

Verbindung literaturbekannt: CAS Registrierungsnummer 1166392-85-3.

N-(2,6-Dimethylphenyl)-1-phenylethan-1-imin (I2)

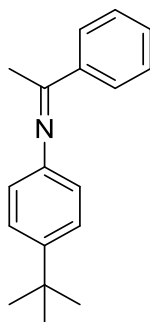


Synthese nach Versuchsvorschrift I. Destillation bei 1.5×10^{-1} mbar und 100°C ergibt ein hellgelbes Öl, welches im Gefrierschrank zu einem leicht gelben Feststoff (5.24 g, 23.4 mmol, 57 %) aushärtet.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 8.06 - 8.04 (m, 2H, H_{Ar}), 7.50-7.48 (m, 3H, H_{Ar}), 7.07 (d, $J^3 = 7.5$ Hz, 2H, $\text{H}_{\text{Ar, meta}}$), 6.9 (t, $J^3 = 7.5$ Hz, 1H, $\text{H}_{\text{Ar, para}}$), 2.09 (s, 3H, $\text{N}=\text{C}-\text{CH}_3$), 2.04 (s, 6H, ArCH_3).

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 165.42, 149.08, 139.22, 130.61, 128.53, 127.95, 127.22, 125.88, 122.90, 18.11, 17.63.

Verbindung literaturbekannt: CAS Registrierungsnummer 75472-72-9.

N-(4-*tert*-Butylphenyl)-1-phenylethan-1-imin (**13**)

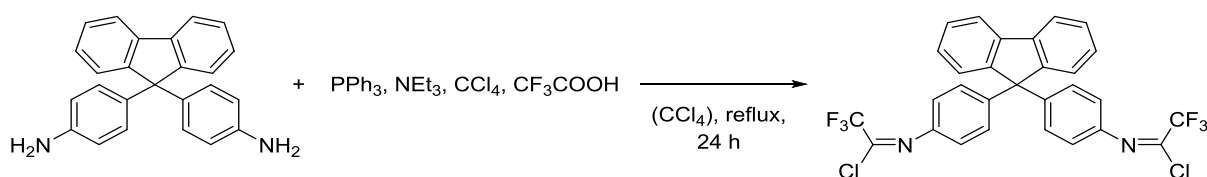
Synthese nach Versuchsvorschrift I. Nach Entfernen des Lösemittels wird ein gelber Feststoff gewonnen, der in Ethanol (99.8%) umkristallisiert wird (4.96 g, 19.7 mmol, 59 %).

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = 8.02 – 7.99 (m, 2H, H_{Ar}), 7.32-7.29 (m, 2H, H_{Ar}), 7.20 – 7.18 (m, 3H, H_{Ar}) 6.83-6.80 (m, 2H, H_{Ar}), 1.90 (s, 3H, $\text{N}=\text{C}-\text{CH}_3$) 1.27 (s, 6H, ArCH_3).

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = 164.43, 150.02, 145.84, 139.95, 130.46, 128.42, 127.67, 126.13, 119.57, 34.36, 31.70, 16.85.

Elementaranalyse: Berechnet C, 86.01; H, 8.42; N, 5.57. Gefunden: C, 86.20; H, 8.52; N, 5.68.

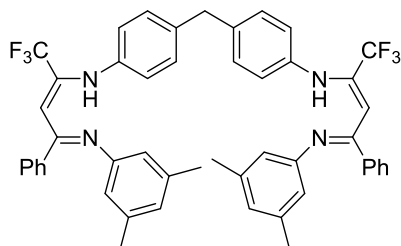
ESI-MS: m/z 252.2 ($\text{M}+\text{H}^+$)

(1*E*,1'*E*)-*N'*,*N''*-((9*H*-Fluorene-9,9-diyl)*bis*(4,1-phenylene))*bis*(2,2,2-trifluoroacetimidoyl chlorid) (**Z1**)⁸⁵

Triphenylphosphin (37.8 g, 144 mmol, 4.80 Eq.) und Triethylamin (8.40 mL, 60.0 mmol, 2.00 Eq.) werden in 200 mL Tetrachlorkohlenstoff gelöst. Bei 0 °C werden 3.67 mL (48.0 mmol, 1.60 Eq.) Trifluoressigsäure zugegeben und für 30 Minuten gerührt. Anschließend werden 10.45 g (30.0 mmol, 1.00 Eq.) des Diamins zugegeben und über Nacht refluxiert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das CCl_4 vollständig abdestilliert und der Feststoff in 300 mL Hexan aufgenommen. Nach Filtration wird das Hexan am Vakuum entfernt und der leicht gelbliche Feststoff in Ethanol (99.8 %) umkristallisiert (1.46 g, 2.62 mmol, 8.4 %).

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = 7.84 – 7.82 (m, 2H, H_{Ar}), 7.46-7.41 (m, 4 H, H_{Ar}), 7.37-7.28 (m, 6H, H_{Ar}) 7.08-7.05 (m, 4H, H_{Ar}).

4,4'-Methylenbis(N-((2Z,4Z)-4-((3,5-dimethylphenyl)imino)-1,1,1-trifluoro-4-phenylbut-2-en-2-yl)anilin) (L1)



Synthese nach Versuchsvorschrift II (0.84 g, 1.05 mmol, 47.0%).

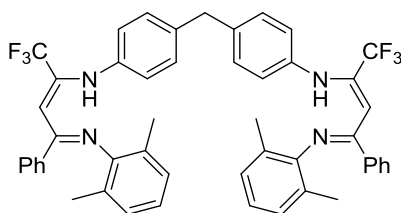
$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 12.44 (s, 2H, NH), 7.45 – 7.30 (m, 10H, H_{Ar}), 7.19 (d, $J^3 = 8.3$ Hz, 4H, H_{Ar}), 6.93 (d, $J^3 = 8.2$ Hz, 4H, H_{Ar}), 6.61 (s, 2H, H_{Ar}), 6.34 (s, 4H, H_{Ar}), 5.50 (s, 2H, CH), 4.00 (s, 2H, CH_2), 2.12 (s, 12H, CH_3).

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = 158.25, 152.3 (q), 146.25, 140.29, 138.37, 136.72 (s), 136.61 (s), 129.38 (s), 129.08 (s), 128.5, 128.4, 125.63, 122.5 (q), 120.80, 120.67, 92.50, 40.89, 21.29.

Elementaranalyse: Berechnet: C, 73.49; H, 5.29; N, 7.00. Gefunden: C, 73.05; H, 5.34; N, 6.96.

ESI-MS: m/z 801.3 ($\text{M}+\text{H}^+$)

4,4'-Methylenbis(N-((2Z,4Z)-4-((2,6-dimethylphenyl)imino)-1,1,1-trifluoro-4-phenylbut-2-en-2-yl)anilin) (L2)



Synthese nach Versuchsvorschrift II (1.25 g, 1.56 mmol, 46.0%).

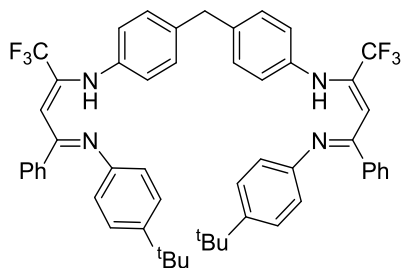
$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = 12.48 (s, 2H, NH), 7.24 – 7.17 (m, 10H, H_{Ar}), 7.17 – 7.07 (m, 4H, H_{Ar}), 6.93 (m, 10H, H_{Ar}), 5.59 (s, 2H, CH), 3.96 (s, 2H, CH_2), 2.12 (s, 12H, CH_3).

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = 162.47, 149.90 (q), 144.13, 140.45, 137.23, 136.97, 132.45, 129.36, 129.12, 128.20, 128.10, 127.7, 125.6, 123.1 (q), 121.9, 92.19, 40.87, 18.99.

Elementaranalyse: Berechnet: C, 73.49; H, 5.29; N, 7.00. Gefunden: C, 73.22; H, 5.28; N, 6.92

ESI-MS: m/z 801.3 ($\text{M}+\text{H}^+$)

4,4'-Methylenbis(N-((2Z,4Z)-4-((4-(tert-butyl)phenyl)imino)-1,1,1-trifluoro-4-phenylbut-2-en-2-yl)anilin) (L3)



Synthese nach Versuchsvorschrift II (1.36 g, 1.59 mmol, 34.0%).

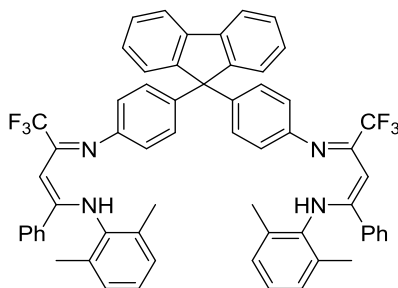
$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 12.54 (s, 2H, NH), 7.37 (dd, $J^3 = 17.0, 7.7$ Hz, 10H, H_{Ar}), 7.13 (dd, $J^3 = 15.5, 8.5$ Hz, 8H, H_{Ar}), 6.90 (d, $J^3 = 8.2$ Hz, 4H, H_{Ar}), 6.64 (d, $J^3 = 8.6$ Hz, 4H, H_{Ar}), 5.49 (s, 2H, CH), 3.97 (s, 2H, CH_2), 1.22 (s, 18H, CH_3).

$^{13}\text{C NMR}$ (126 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = $^{13}\text{C NMR}$ (126 MHz, CDCl_3) δ 158.17 (s), 151.98 (q), 146.82 (s), 146.08 (s), 137.93 (s), 136.73 (s), 136.56 (s), 129.42 (s), 129.11 (s), 128.61 (s), 128.52 (s), 125.67 (s), 122.45 (s), 120.67 (s), 118.95 (q), 93.28 (q), 40.90 (s), 34.38 (s), 31.43 (s).

Elementaranalyse: Berechnet: C, 74.28; H, 5.88; N, 6.54. Gefunden: C, 73.58; H, 5.97; N, 6.45.

ESI-MS: m/z 857.5 ($\text{M}+\text{H}^+$)

N,N'-((1*Z*,1'*Z*,3*Z*,3'*Z*)-((9*H*-fluoren-9,9-diyl)*bis*(4,1-phenylene))*bis*(azanylylidene))*bis*(4,4,4-trifluoro-1-phenylbut-1-en-1-yl-3-yliden))*bis*(2,6-dimethylanilin) (L4)



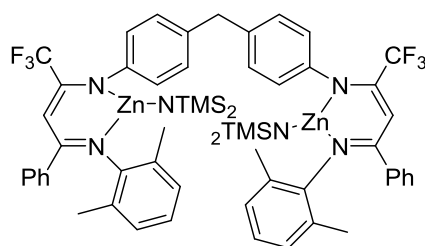
Synthese nach Versuchsvorschrift II, jedoch wird Substanz **Z1** statt **Z2** verwendet (1.01 g, 1.06 mmol, 61.0%).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 12.59 (s, 2H, NH), 7.88 (d, *J*³ = 7.4 Hz, 2H, H_{Ar}), 7.55 (t, *J*³ = 7.4 Hz, 2H, H_{Ar}), 7.47 (t, *J*³ = 7.4 Hz, 2H, H_{Ar}), 7.42 – 7.35 (m, 5H, H_{Ar}), 7.30 (m, 11H, H_{Ar}), 7.05 – 7.01 (s, 6H, H_{Ar}), 6.97 (d, *J*³ = 8.5 Hz, 4H), 5.69 (s, 4H), 2.22 (s, 12H).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 162.33 (s), 151.59 (s), 149.95 (q), 144.82 (s), 141.54 (s), 140.19 (s), 137.08 (s), 132.68 (s), 129.38 (s), 128.44 (s), 128.19 (s), 128.09 (s), 127.86 (s), 127.67 (s), 127.48 (s), 126.33 (s), 125.70 (s), 121.31 (s), 120.21 (s), 119.49 (q), 91.97 (q), 64.74 (s), 19.00 (s).

Elementaranalyse: Berechnet: C, 77.04; H, 5.09; N, 5.89. Gefunden: C, 76.73; H, 5.11; N, 5.95.

ESI-MS: *m/z* 951.4 (M+H⁺)

Komplex 10

Synthese nach Versuchsvorschrift III.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = 7.22 (d, J = 8.1 Hz, 4H, H_{Ar}), 7.14-7.07 (m, 8H, H_{Ar}), 7.03 (t, J = 7.0 Hz, 2H), 6.84 – 6.67 (m, 10H, H_{Ar}), 5.84 (s, 2H, CH), 3.76 (s, 2H, CH_2), 2.17 (s, 12H, CH_3), -0.03 (s, 36 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

$^{13}\text{C NMR}$ (126 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = 173.35 (s), 153.86 (d, J = 25.8 Hz), 146.16 (s), 140.01 (s), 138.87 (s), 131.23 (s), 129.79 (s), 129.52, 129.42, 128.89 (s), 126.00 (s), 125.41 (s), 125.32 (s), 124.81 (s), 121.17 (q), 93.43 (s), 40.90 (s), 19.79 (s), 4.94 (s).

$^{29}\text{Si NMR}$ (99 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = -3.52.

Elementaranalyse: Berechnet: C, 60.29; H, 5.77; N, 6.53. Gefunden: C, 59.59; H, 6.03; N, 6.72.

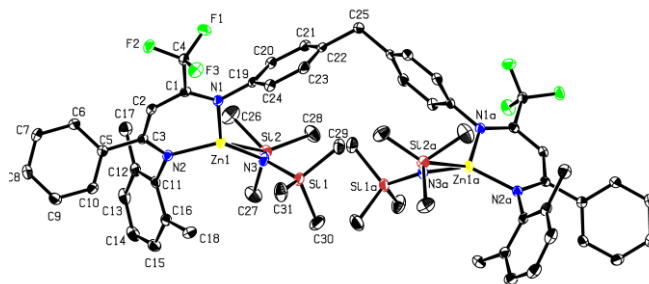
Kristallstruktur (ausgewählte Bindungslängen Å und Bindungswinkel °)

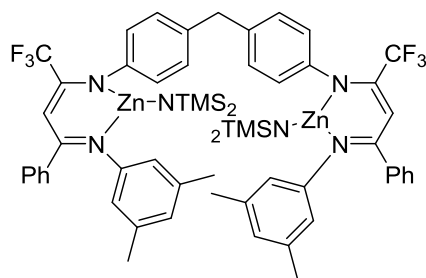
Bindungslänge Å

Zn1-N3	1.8723(11)	Zn1-N2	1.9552(11)
Zn1-N1	1.9595(11)	Si1-N3	1.7170(12)
Si1-C31	1.8674(17)	Si1-C29	1.8690(15)
Si1-C30	1.8714(17)	Si2-N3	1.7067(12)
Si2-C27	1.8674(16)	Si2-C28	1.8697(16)
Si2-C26	1.8730(17)	F1-C4	1.3362(16)
F2-C4	1.3417(15)	F3-C4	1.3415(16)
N1-C1	1.3296(17)	N1-C19	1.4360(16)
N2-C3	1.3282(17)	N2-C11	1.4423(17)
C1-C2	1.3894(18)	C1-C4	1.5310(18)
C2-C3	1.4111(18)	C2-H2	0.95

Bindungswinkel °

N3-Zn1-N2	134.68(5)	N3-Zn1-N1	126.10(5)
N2-Zn1-N1	99.17(4)	N3-Si1-C31	110.00(7)
N3-Si1-C29	113.05(7)	C31-Si1-C29	106.20(8)
N3-Si1-C30	111.09(7)	C31-Si1-C30	107.83(9)
C29-Si1-C30	108.43(8)	N3-Si2-C27	111.86(7)
N3-Si2-C28	112.05(7)	C27-Si2-C28	109.52(8)
N3-Si2-C26	109.92(7)	C27-Si2-C26	106.42(8)
C28-Si2-C26	106.80(9)	C1-N1-C19	123.90(11)
C1-N1-Zn1	119.89(9)	C19-N1-Zn1	116.18(8)
C3-N2-C11	120.17(11)	C3-N2-Zn1	121.33(9)
C11-N2-Zn1	118.35(8)	Si2-N3-Si1	125.41(7)
Si2-N3-Zn1	115.69(6)	Si1-N3-Zn1	118.81(7)
N1-C1-C2	126.00(12)	N1-C1-C4	119.47(11)
C2-C1-C4	114.53(11)	C1-C2-C3	129.39(12)
C1-C2-H2	115.3	C3-C2-H2	115.3



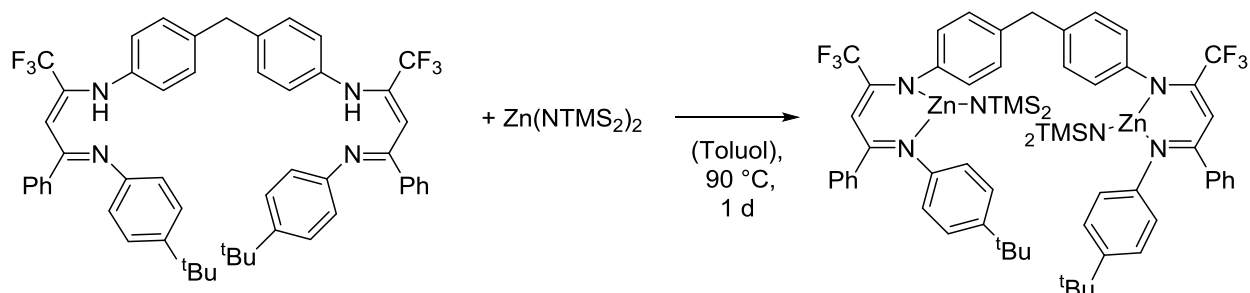
Komplex 11

Synthese nach Versuchsvorschrift III.

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = 7.22 – 6.83 (m, 18 H, H_{Ar}), 6.63 (s, 4H, H_{Ar}), 6.45 (s, 2H, H_{Ar}), 5.85 (s, 2H, CH), 3.74 (s, 2H, CH_2), 2.03 (s, 12 H, CH_3), -0.10 (s, 36H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

$^{13}\text{C NMR}$ (126 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = 172.39 (s), 153.56 (q), 147.90 (s), 145.21 (s), 140.04 (s), 138.80 (s), 138.39 (s), 129.86 (s), 128.93 (s), 128.86 (s), 126.92 (s), 125.13 (s), 123.57 (s), 121.75 (q), 94.12(q), 40.83 (s), 21.18 (s), 5.10 (s).

$^{29}\text{Si NMR}$ (99 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = -4.05.

Komplex 12

Synthese nach Versuchsvorschrift III.

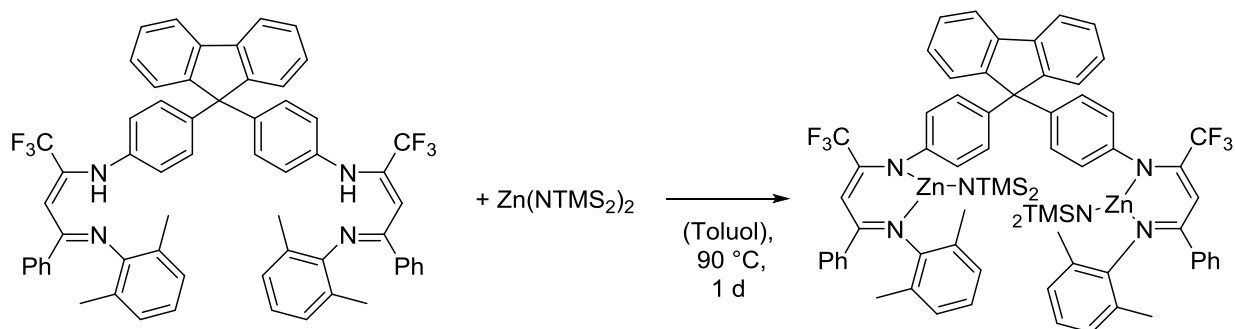
$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = 7.20 (d, $J = 8.1$ Hz, 4H, H_{Ar}), 7.10 – 7.04 (m, 12H, H_{Ar}), 6.92 – 6.88 (m, 4H, H_{Ar}), 6.83 – 6.79 (m, 6H, H_{Ar}), 5.84 (s, 2H, CH), 3.73 (s, 2H, CH_2), 1.09 (s, 18H, CH_3), 0.07 (s, 36H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

$^{13}\text{C NMR}$ (126 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = 172.44 (s), 153.46 (q), 148.00 (s), 145.46 (s), 145.29 (s), 139.93 (s), 138.83 (s), 129.81 (s), 128.93 (s), 125.90 (s), 125.29 (s), 125.14 (s), 121.17 (q), 95.19, 2.89 (q), 40.83 (s), 34.31 (s), 31.33 (s), 5.02 (s).

Fehlende Signale liegen unter dem Signal des deuterierten Lösemittels C_6D_6 .

$^{29}\text{Si NMR}$ (99 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = -4.01.

Elementaranalyse: Berechnet: C, 59.76; H, 6.48; N, 6.43. Gefunden: C, 59.22; H, 6.41; N, 6.55.

Komplex 13

Synthese nach Versuchsvorschrift III.

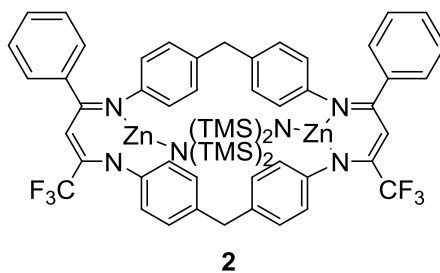
$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = 7.59–7.54 (m, 8 H, H_{Ar}), 7.18–7.15 (m, 8H, H_{Ar}), 7.05 – 7.03 (m, 4H, H_{Ar}), 6.83 – 6.66 (m, 12H, H_{Ar}), 5.77 (s, 2H), 2.13 (s, 12H, CH_3), -0.01 (s, 36H $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

$^{13}\text{C NMR}$ (126 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = 173.36 (s), 153.64 (q), 151.70 (s), 146.10 (s), 145.73 (s), 144.06 (s), 140.63 (s), 139.94 (s), 131.20 (s), 129.42 (s), 129.11 (s), 128.86 (s), 128.35 (s), 126.75 (s), 125.99 (s), 125.26 (s), 120.52 (s), 121.06 (q), 93.36 (q), 65.41 (s), 19.77 (s), 5.09 (s).

$^{29}\text{Si NMR}$ (99 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = -3.55.

Elementaranalyse: Berechnet C, 62.60; H, 5.90; N, 6.00. Gefunden: C, 61.77; H, 5.78; N, 5.86.

Komplex 2



Dieser Komplex wurde nach einer literaturbekannten Synthese hergestellt.⁸⁵

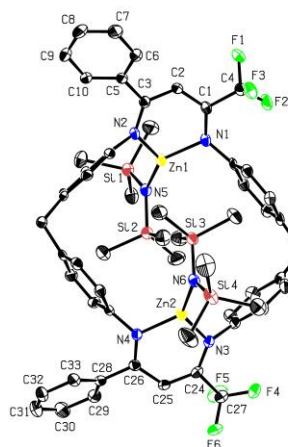
Kristallstruktur (ausgewählte Bindungslängen Å und Bindungswinkel °)

Bindungslängen Å

Zn1-N5	1.8731(19)	Zn1-N1	1.9634(19)
Zn1-N2	1.9760(19)	Zn2-N6	1.8749(19)
Zn2-N3	1.9591(19)	Zn2-N4	1.9668(19)
Si1-N5	1.7159(19)	Si1-C47	1.866(3)
Si1-C49	1.867(3)	Si1-C48	1.878(3)
Si2-N5	1.710(2)	Si2-C50	1.863(3)
Si2-C52	1.864(3)	Si2-C51	1.868(3)
Si3-N6	1.709(2)	Si3-C53	1.864(3)
Si3-C54	1.868(3)	Si3-C55	1.870(3)
Si4-N6	1.710(2)	Si4-C56	1.870(3)
Si4-C57	1.871(3)	Si4-C58	1.871(3)
F1-C4	1.342(3)	F2-C4	1.330(3)
F3-C4	1.342(3)	F4-C27	1.327(3)
F5-C27	1.338(3)	F6-C27	1.336(3)
N1-C1	1.330(3)	N1-C11	1.432(3)
N2-C3	1.331(3)	N2-C44	1.429(3)
N3-C24	1.335(3)	N3-C21	1.432(3)
N4-C26	1.330(3)	N4-C34	1.433(3)
C1-C2	1.393(3)	C1-C4	1.525(3)
C2-C3	1.413(3)	C2-H2	0.95
C3-C5	1.491(3)	C5-C6	1.384(3)
C5-C10	1.404(3)	C6-C7	1.390(4)
C6-H6	0.95	C7-C8	1.377(4)
C7-H7	0.95	C8-C9	1.378(4)

Bindungswinkel °

N5-Zn1-N1	134.85(8)	N5-Zn1-N2	130.87(8)
N1-Zn1-N2	94.17(8)	N6-Zn2-N3	131.76(8)
N6-Zn2-N4	132.94(8)	N3-Zn2-N4	95.30(8)
N5-Si1-C47	107.59(11)	N5-Si1-C49	112.64(11)
C47-Si1-C49	109.49(13)	N5-Si1-C48	112.97(11)
C47-Si1-C48	106.70(13)	C49-Si1-C48	107.27(12)
N5-Si2-C50	113.05(11)	N5-Si2-C52	108.28(11)
C50-Si2-C52	107.84(14)	N5-Si2-C51	111.33(11)
C50-Si2-C51	108.35(14)	C52-Si2-C51	107.82(13)
N6-Si3-C53	108.73(11)	N6-Si3-C54	111.92(12)
C53-Si3-C54	108.26(14)	N6-Si3-C55	112.98(12)
C53-Si3-C55	107.18(14)	C54-Si3-C55	107.57(14)
N6-Si4-C56	111.92(13)	N6-Si4-C57	108.81(13)
C56-Si4-C57	108.59(16)	N6-Si4-C58	112.96(11)
C56-Si4-C58	107.63(14)	C57-Si4-C58	106.72(15)
C1-N1-C11	123.90(18)	C1-N1-Zn1	118.28(15)
C11-N1-Zn1	115.95(14)	C3-N2-C44	122.22(19)
C3-N2-Zn1	119.92(15)	C44-N2-Zn1	116.90(14)
C24-N3-C21	122.41(19)	C24-N3-Zn2	119.23(15)
C21-N3-Zn2	115.87(14)	C26-N4-C34	121.08(18)
C26-N4-Zn2	121.78(15)	C34-N4-Zn2	114.50(14)
Si2-N5-Si1	129.49(11)	Si2-N5-Zn1	116.07(10)
Si1-N5-Zn1	113.86(10)	Si3-N6-Si4	128.45(11)
Si3-N6-Zn2	116.03(10)	Si4-N6-Zn2	115.07(11)
N1-C1-C2	125.2(2)	N1-C1-C4	120.3(2)
C2-C1-C4	114.5(2)	C1-C2-C3	125.9(2)
C1-C2-H2	117.0	C3-C2-H2	117.0
N2-C3-C2	122.2(2)	N2-C3-C5	121.7(2)
C2-C3-C5	116.1(2)	F2-C4-F1	106.19(18)
F2-C4-F3	106.75(19)	F1-C4-F3	106.14(19)
F2-C4-C1	113.84(19)	F1-C4-C1	111.42(19)
F3-C4-C1	112.00(18)	C6-C5-C10	119.0(2)
C6-C5-C3	120.2(2)	C10-C5-C3	120.7(2)



12.2 Supporting Information des Manuskripts “Electron-Deficient β -Diiminato-Zinc-Ethyl Complexes: Synthesis, Structure, and Reactivity in Ring-Opening Polymerization of Lactones”

Electron-Deficient β -Diiminato-Zinc-Ethyl Complexes: Synthesis, Structure and Reactivity in Ring-Opening Polymerization of Lactones

Alexander Kronast^{†,‡}, Marina Reiter^{†,‡}, Peter T. Altenbuchner[†], Christian Jandl[#], Alexander Pöthig[#], and Bernhard Rieger^{†*}.

[†]WACKER-Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie, Technische Universität München, Lichtenbergstraße 4, 85747 Garching bei München, Germany

[#]Zentralinstitut für Katalyseforschung, Technische Universität München, Ernst-Otto-Fischer Straße 1, 85747 Garching bei München, Germany

Supporting Information

1. Experimental procedures.....	2
Methods and materials.....	2
2. In situ ATR-IR-Autoclave Data.....	3
3. Kinetic Investigations.....	4
4. GPC Results.....	5
5. Microstructure determination via NMR Spectroscopy.....	9
6. Single Crystal XRD (SC-XRD) data.....	10

1. Experimental procedures

METHODS AND MATERIALS

Unless otherwise stated, all manipulations were performed under an argon atmosphere using standard Schlenk techniques or an MBraun glovebox. Chemicals were purchased from Sigma-Aldrich or ABCR GmbH&Co KG and used without further treatment if not otherwise stated. All glassware was heat-dried under vacuum prior to use. Toluene, dichloromethane, diethylether, pentane and tetrahydrofuran were dried applying an MBraun SPS-800 and used as received. Monomers were dried over calcium hydride and distilled prior to polymerization. NMR spectra were recorded on a Bruker AVIII-300 and AVIII-500 Cryo spectrometer. ^1H NMR spectroscopic chemical shifts δ are reported in ppm relative to tetramethylsilane and calibrated to the residual proton signal of the deuterated solvent. Deuterated solvents were obtained from Sigma Aldrich and dried over 3 Å molecular sieves. ESI-MS analytical measurements were performed in acetonitrile solutions on a Varian 500 MS spectrometer. *In-situ* IR measurements were carried out under an argon atmosphere using an ATR-IR Mettler Toledo system. IR spectra were performed on a Bruker Vertex 70 spectrometer with a Bruker Platinum ATR setup and the integrated MCT detector. Gel permeation chromatography (GPC) analysis was performed on a Varian PL-GPC 50. As eluent, chloroform (HPLC grade) with 1.5 g L^{-1} tetrabutylammonium tetrafluoroborate was used. Polystyrene standards were used for calibration.

2. In situ ATR-IR-Autoclave Data

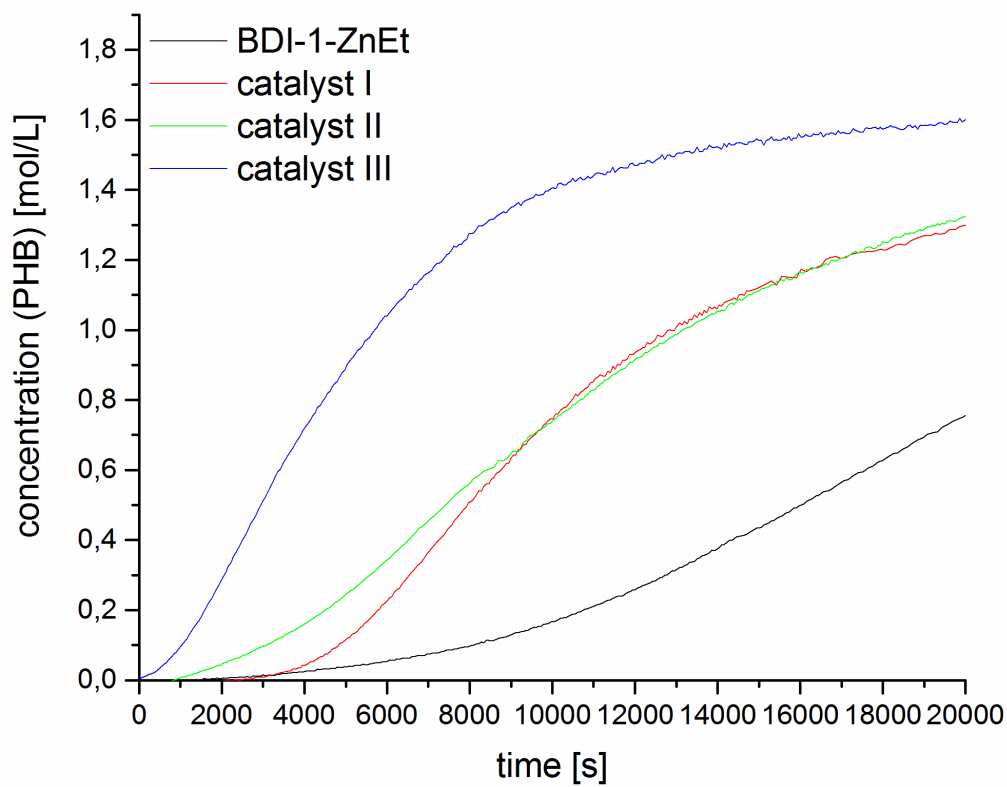


Figure S1. In situ IR data for the ROP of rac-BL with literature known catalyst BDI-1-ZnEt and complexes I-III during the first 5.5 h.

3. Kinetic Investigations

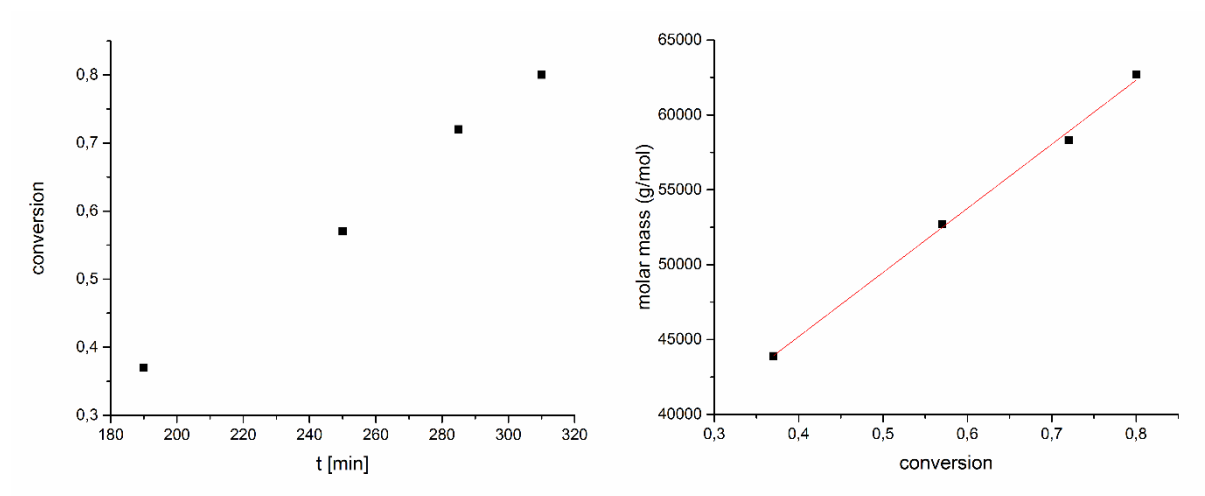
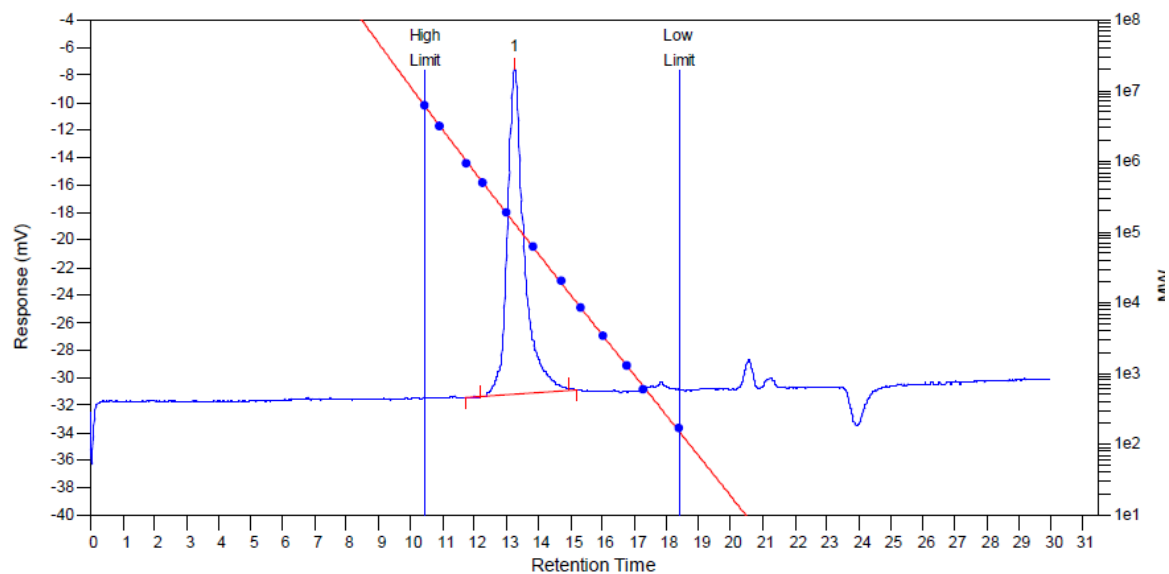


Figure S2. Catalytic activity of III for the ROP of *rac*-BL (left) and linear growth of M_n as a function of monomer conversion (determined by $^1\text{H NMR}$) (right).

4. GPC Results

a) Polyhydroxybutyrate:

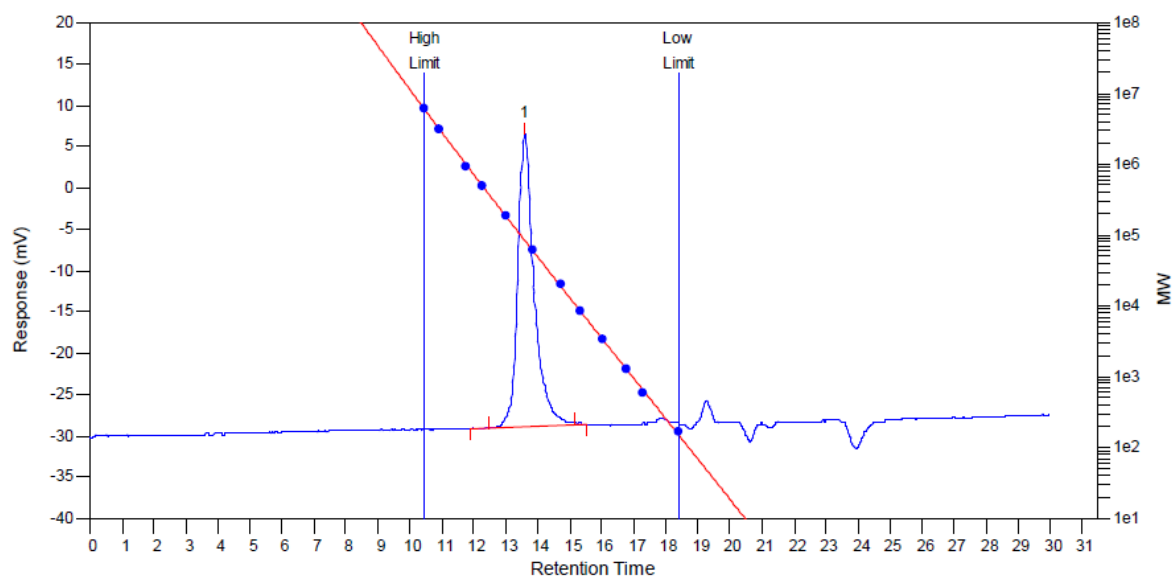
BDI-1-ZnEt



MW Averages

Peak No	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD
1	130967	99335	124644	145798	167933	121430	1.25478

Catalyst I

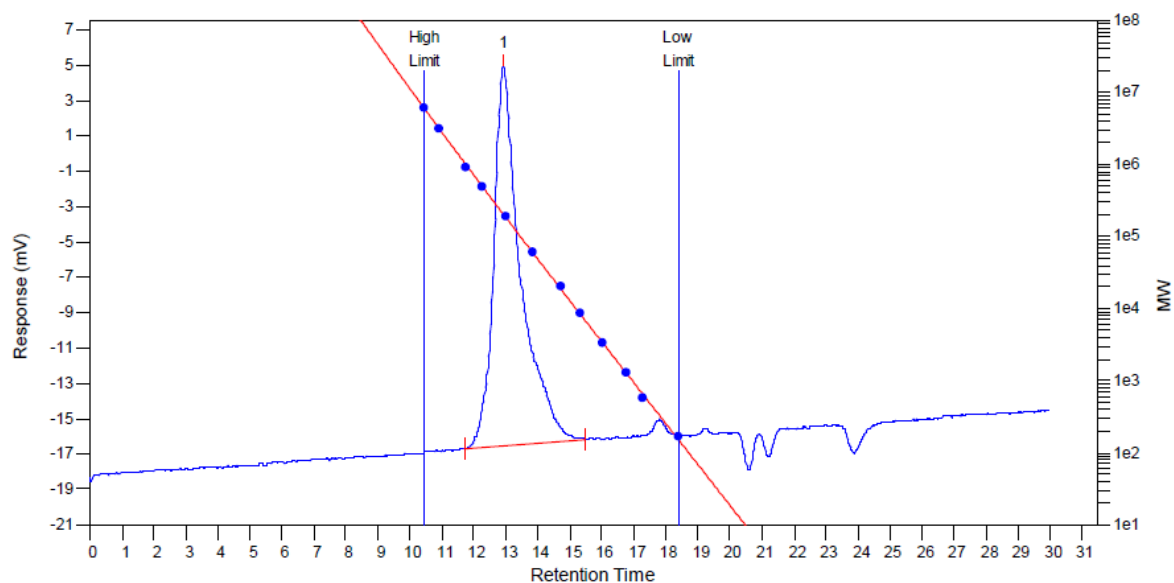


MW Averages

Peak No	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD
1	83861	66613	79436	90772	102784	77732	1.1925

12 Appendix

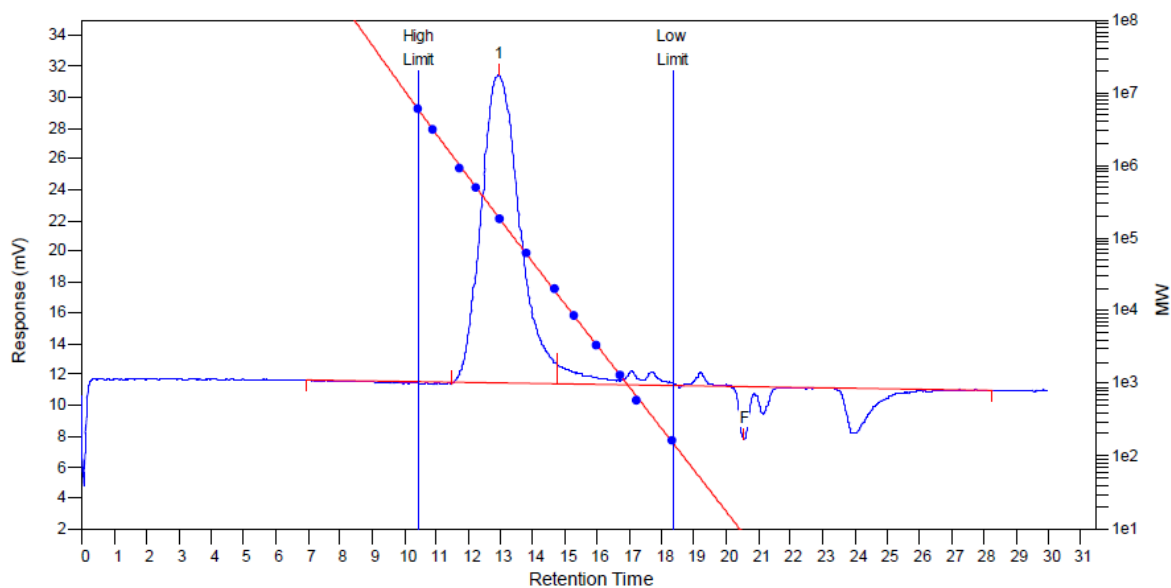
Catalyst II



MW Averages

Peak No	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD
1	204878	107302	178810	245353	313646	169127	1.66642

Catalyst III



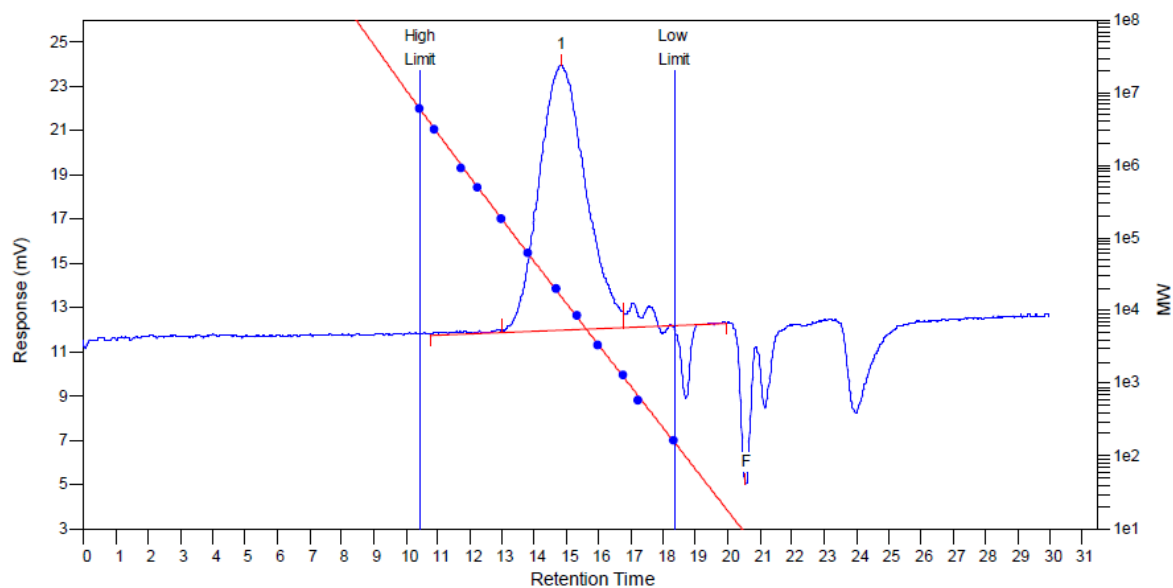
MW Averages

Peak No	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD
1	196402	120787	214077	331085	456979	198757	1.77235
2	0	0	0	0	0	0	0

12 Appendix

b) Polylactide

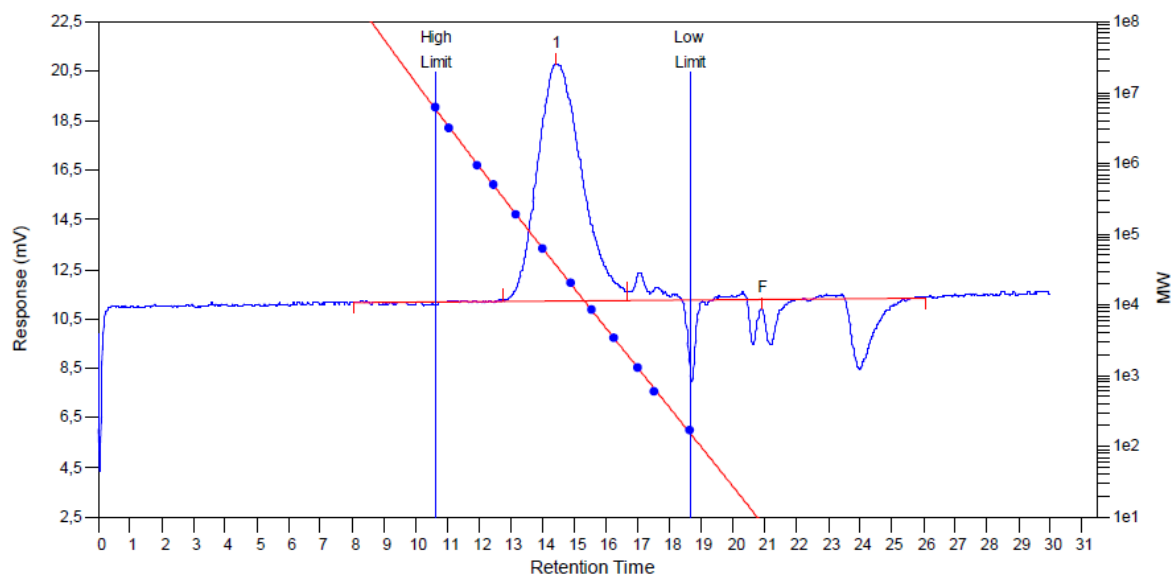
BDI-1-ZnEt



MW Averages

Peak No	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD
1	15812	9344	20041	36990	58197	18074	2.1448
2	0	0	0	0	0	0	0

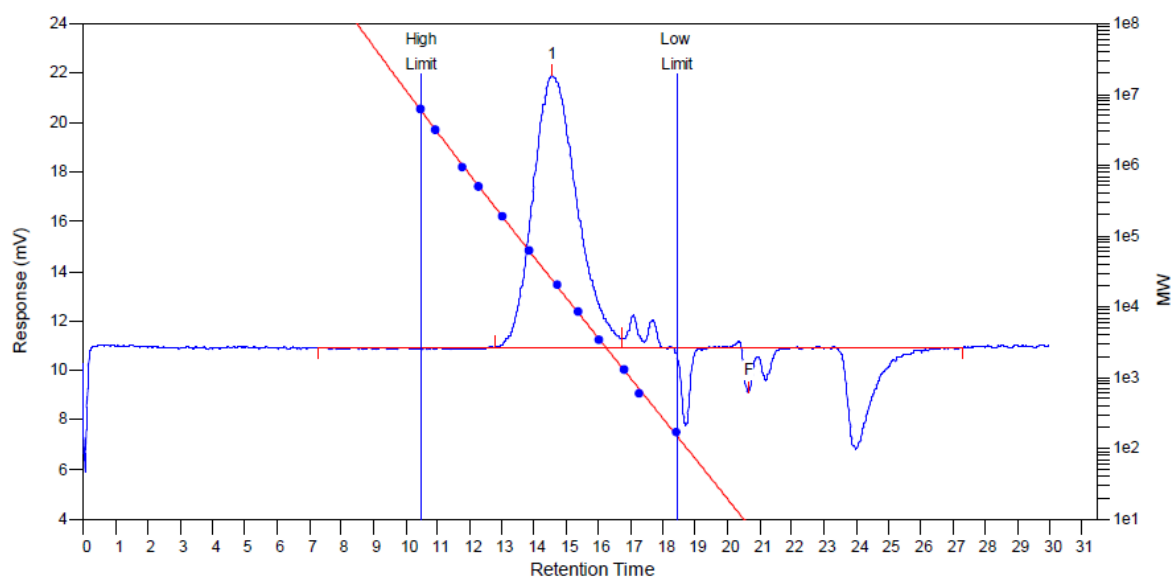
Catalyst II



MW Averages

Peak No	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD
1	34884	18764	39500	67902	100507	35980	2.10509
2	0	0	0	0	0	0	0

Catalyst III



MW Averages

Peak No	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD
1	23949	13050	27249	48025	74372	24775	2.08805
2	0	0	0	0	0	0	0

5. Microstructure determination via NMR Spectroscopy

Polyhydroxybutyrate

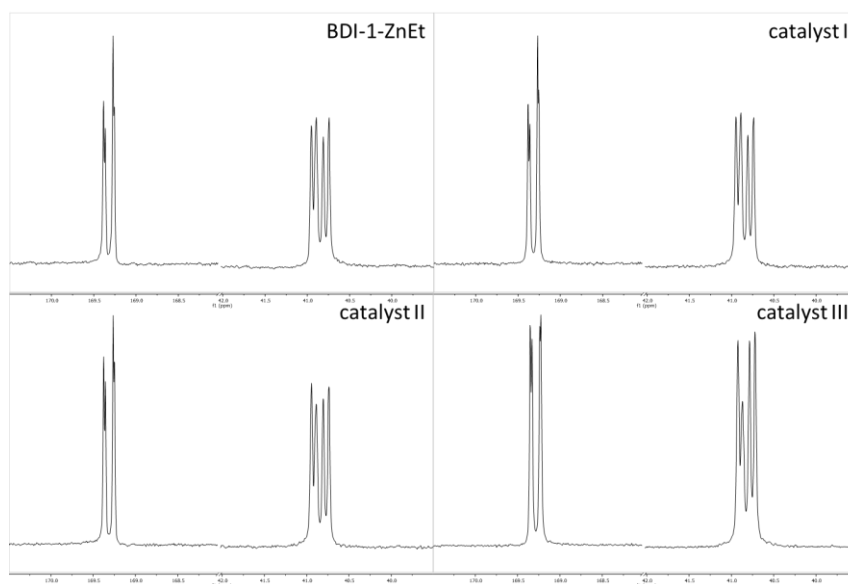


Figure S3. ^{13}C spectra applied in the microstructure analysis for polyhydroxybutyrates obtained with BDI-1-ZnEt and catalysts I-III (methylene (40.8 ppm) and carbonyl regions (169.3 ppm)).

Poly lactide

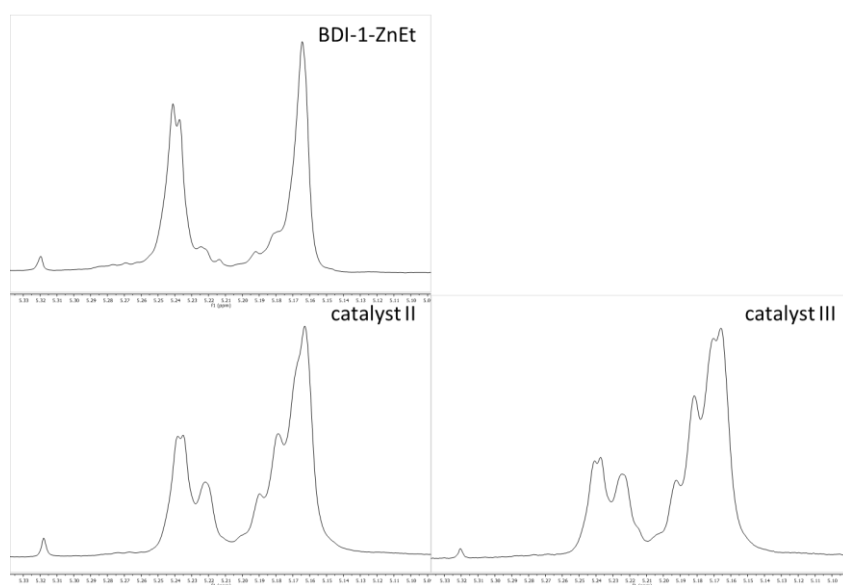


Figure S4. Homodecoupled ^1H -NMR spectra applied in the microstructure analysis for poly lactides obtained with BDI-1-ZnEt and catalysts II-III (methine region).

12.3 Supporting Information des Manuskripts “In Situ Generated ABA Block Copolymers from CO₂, Cyclohexene Oxide, and Poly(dimethylsiloxane)s”

In situ generated ABA Block Copolymers from CO₂, Cyclohexene Oxide and Poly(dimethylsiloxane)s - Supporting Information

Marina Reiter[#], Alexander Kronast[#], Stefan Kissling[#], Bernhard Rieger^{#*}

[#]WACKER-Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie, Technische Universität München, Lichtenbergstraße 4, 85748 Garching, Germany

TABLE OF CONTENT

1. Experimental procedure	1
1.1. Methods and materials.....	1
1.2 Synthesis of Ligands and Complexes	2
2. <i>In situ</i> IR-Spectroscopy	3
3. Analytical Details	4
3.1. Analytical Data for Copolymers terminated by A	4
3.1.1. NMR spectroscopy and ESI-MS.....	4
3.1.2 GPC results.....	6
3.2. Analytical Data for ABA Block copolymers	7
3.2.1 NMR Spectroscopy	7
3.2.2 GPC Data for all Blockcopolymers	10
3.2.3. DSC data for polymer blends	11
4. ¹ H NMR investigations concerning catalyst 1-4 and their reaction with PDMS.....	12

1. Experimental procedure

1.1 Methods and materials

Unless otherwise stated, all manipulations were performed under an argon atmosphere using standard Schlenk techniques or an MBraun glovebox. Chemicals were purchased from Sigma-Aldrich or ABCR GmbH&Co KG and used without further treatment if not otherwise stated. All glassware was heat-dried under vacuum prior to use. Toluene, dichloromethane, diethylether, pentane and tetrahydrofuran were dried applying an MBraun SPS-800 and used as received. Monomers were dried over calcium hydride and distilled prior to polymerization. α,ω -bis(hydroxymethyl)polydimethylsiloxanes were dried over Al₂O₃ over three days and filtrated. Polysiloxane X345 was purchased from Wacker Chemie AG. NMR spectra were recorded on a Bruker AVIII-300 and AVIII-500 spectrometer. ¹H NMR spectroscopic chemical shifts δ are reported in ppm relative to tetramethylsilane and calibrated to the residual proton signal of the deuterated solvent. Deuterated solvents were obtained from Sigma Aldrich and used as received. ESI-MS analytical measurements were performed in acetonitrile solutions on a Varian 500 MS spectrometer. *In-situ* IR measurements were carried out under an argon atmosphere using an ATR-IR Mettler Toledo system. IR spectra were performed on a Bruker Vertex 70 spectrometer with a Bruker Platinum ATR setup and the integrated MCT detector. Gel permeation chromatography (GPC) analysis was performed on a Varian PL-GPC 50 Plus at 35 °C equipped with a PLgel-Mixed-C column set (600 mm). THF (HPLC grade) was used as solvent together with 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol at a flow rate of 1 mL/min and a polystyrene standard. DSC measurements were performed at a DSC Q2000 of TA Instruments with a heating rate of 10 °C/min. Elemental analysis was performed at the microanalytic laboratory of the Department of Inorganic Chemistry at the Technical University of Munich.

Chain Transfer Polymerization Procedure. All standard copolymerization experiments were performed in 100 mL steel autoclaves equipped with glass inlay, magnetic stirring, and oil bath heating. The autoclaves were heated to 130 °C and dried in an oven under vacuum prior to use to remove trace water. The desired amount of catalyst was transferred into the preheated autoclave, followed by addition of 2.5 mL CHO and the desired amount of chain transfer agent. The reactor

12 Appendix

was closed, pressurized with CO₂ and heated to the corresponding temperature. After cooling down the reaction vessel to 0 °C, CO₂ was slowly released. After a small sample of the crude material was removed for characterization, the product was dissolved in methylene chloride, and the polymer was precipitated from methanol. The product was then dried in vacuo to constant weight.

IR-Autoclave Procedure. Copolymerization experiments with *in situ* monitoring were performed using a React-IR/MultiMax four-autoclave system (Mettler-Toledo). 50 mL steel autoclaves equipped with a diamond window, a mechanic stirring and a heating device were heated under vacuum to 130 °C over night prior to use. The required amount of catalyst was dissolved in 5 mL CHO (Catalyst:CHO, 1:2000) in a vial equipped with an injection septum and afterwards rapidly transferred into the reactor using a syringe. The reactor was pressurized to 40 bar (autoclave was preheated at 50 °C). Immediately after the carbonyl vibration of the formed PCHC is not rising linearly any more the autoclave was cooled down and CO₂ was released. After a small sample of the crude material was removed for characterization, the product was dissolved in methylene chloride, and the polymer was precipitated from methanol. The product was then dried in vacuo to constant weight.

1.2 Synthesis of Ligands and Complexes

Ligand Synthesis.

The ligands are synthesized according to modified literature procedures.¹

N-((2Z,4Z)-4-((2,6-Diethylphenyl)imino)-1,1,1,5,5,5-hexafluoropent-2-en-2-yl)-2,6-diethylaniline (BDI^{CF3}-1). 2,6-Diethylaniline (6.25 mL, 40.2 mmol, 8.40 eq.) was diluted in 40 mL dry hexane under argon. A solution of TiCl₄ (1.44 mL, 13.1 mmol, 2.70 eq) in 7 mL dry hexane was added dropwise to the stirred solution of 2,6-diethylaniline at 0 °C, while immediately a dense brown precipitate was formed. The mixture was left to stir for 2 hours at 80 °C. After cooling on room temperature 1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentanedione (0.67 mL, 4.78 mmol, 1.00 eq) was added and stirred at 90 °C over night. TiO₂ was removed by filtration and the yellow solution was washed with water and brine. After hexane was removed in vacuo, MeOH was added to the oily residue, whereby yellow crystals (1.38 g, 2.93 mmol, 61%) were obtained over night at 5 °C.

Anal. Calcd for C₂₅H₂₈F₆N₂: C, 63.82, H, 6.00, N, 5.95. Found: C, 63.77, H, 6.13, N, 5.95. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 298 K): δ(ppm) = 11.74 (br s, 1H, NH), 7.19-7.06 (m, 6H, H_{Aromat}), 5.86 (s, 1H, CH), 2.62-2.43 (m, 8H, CH₂), 1.18 (t, ³J = 7.6 Hz, 12H, CH₃). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, 298 K) δ (ppm) = 150.7 (q, ²J_{CF} = 29.5 Hz, NC(CF₃)CHC(CF₃)N), 139.41 (C_{Aromat}), 136.94 (C_{Aromat}), 126.40 (C_{Aromat}), 125.71 (C_{Aromat}), 119.1 (¹J_{CF} = 281 Hz, NC(CF₃)CHC(CF₃)N), 87.04 (NC(CF₃)CHC(CF₃)N), 24.32 (CH₂CH₃), 14.12. (CH₂CH₃).

N-((2Z,4Z)-4-((2,6-Di-isopropylphenyl)imino)-1,1,1,5,5,5-hexafluoropent-2-en-2-yl)-2,6-diisopropylaniline (BDI^{CF3}-2).¹¹

Complex Synthesis.

1.00 eq of the ligand, 1.50 eq of a 1M ZnEt₂ solution were solved in dry toluene and stirred at 100 °C under argon atmosphere for 3 days. After cooling to room temperature, the solvent was removed under vacuum and a pure yellow solid was obtained.

Complex 1. Yield 85%. Anal. Calcd for C₂₇H₃₂F₆N₂Zn: C, 57.51; H, 5.72; N, 4.97. Found: C, 57.63; H, 5.74; N, 5.02. ¹H NMR (300 MHz, C₆D₆, 298 K): δ(ppm) = 7.06-6.96 (m, 6H, H_{Aromat}), 6.21 (s, 1H, CH), 2.53-2.39 (m, 8H, CH₂), 1.09 (t, ³J = 7.6 Hz, 12H, CH₃), 1.70 (t, ³J = 8.1 Hz, 3H, CH₃), 0.11 (q, ³J = 8.1 Hz, 2H, CH₂). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, 298 K) δ (ppm) = 155.7 (q, ²J_{CF} = 28.0 Hz, NC(CF₃)CHC(CF₃)N), 143.6 (C(CH(Me)₂), 136.3 (C-N, aromatic C), 126.7 (C_{Aromat}), 126.1 (C_{Aromat}), 120.1 (¹J_{CF} = 281.3 Hz, NC(CF₃)CHC(CF₃)N), 85.8 (NC(CF₃)CHC(CF₃)N), 24.8 (CH₂CH₃), 14.2 (CH₂CH₃), 11.3 (ZnCH₂CH₃), -1.7 (ZnCH₂CH₃).

Complex 2. Yield 80%. Anal. Calcd for C₃₁H₄₀F₆N₂Zn: C, 60.05; H, 6.50; N, 4.52. Found: C, 59.76; H, 6.21; N, 4.54. ¹H NMR (300 MHz, C₆D₆, 298 K): δ(ppm) = 7.10-7.01 (m, 6H, H_{Aromat}), 6.19 (s, 1H, CH), 3.04-2.90 (m, 4H, CH), 1.21 (d, ³J = 6.7 Hz, 12H, CH₃), 1.16 (d, ³J = 6.7 Hz, 12H, CH₃), 0.66 (t, ³J = 8.1 Hz, 3H, CH₃), 0.16 (q, ³J = 8.1 Hz, 2H, CH₂). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, 298 K) δ (ppm) = 155.7 (q, ²J_{CF} = 26.5 Hz, NC(CF₃)CHC(CF₃)N), 142.2 (C(CH(Me)₂), 140.9 (C-N, aromatic C), 127.2 (C_{Aromat}), 123.92 (C_{Aromat}), 120.3 (¹J_{CF} = 285.0 Hz, NC(CF₃)CHC(CF₃)N), 86.0 (NC(CF₃)CHC(CF₃)N), 29.0 (MeCHMe), 24.7 (MeCHMe), 23.0 (MeCHMe), 11.0 (ZnCH₂CH₃), 0.6 (ZnCH₂CH₃).

Siloxane A. 2.47 g Trimethylsilanol (23.4 mmol, 2.00 eq) and 2.06 g 2,2,5,5-tetramethyl-1,4-dioxane-2,5-disilacyclohexan (11.7 mmol, 1.00 eq) were mixed under argon and two drops of 1,1,3,3-tetramethylguanidine TMG (0.01 g, 0.11 mmol, 0.01 eq) were added. After four hours an aliquot ¹H NMR was taken to ensure complete conversion. The transparent solution was distilled at 80 °C/14 mbar. 1.25 g (7.00 mmol, 60%) of a clear transparent solution were obtained.

¹H NMR (500 MHz, C₆D₆, 298 K): δ(ppm) = 3.13 (s, 2H, CH₂), 0.73 (br s, 1H, OH), 0.14 (s, 6H, Si(CH₃)₂), 0.12 (s, 9H, Si(CH₃)₃).

²⁹Si NMR (500 MHz, C₆D₆, 298 K): δ(ppm) = 8.49 (Si(CH₃)₂), 3.04 (Si(CH₃)₃).

Α,ω-bis(hydroxymethyl)poly(dimethylsiloxanes). Polydimethylsiloxane X345 was dried with neutral Al₂O₃ and filtrated under argon. Elusive components were removed at 140 °C in vacuo (like cyclic siloxanes D3, D4 or D5). 49.7 g (40.0 mmol, n=14.5, M=1244 g/mol, 1.00 eq) X345 were mixed with 7.19 mL 2,2,5,5-tetramethyl-1,4-dioxane-2,5-disilacyclohexan (40.0 mmol, 1.00 eq) and 50.2 μL 1,1,3,3-tetramethylguanidine TMG. After complete conversion was confirmed via ¹H NMR spectroscopy, TMG was removed from the solution via vacuum distillation at 120 °C and 1·10⁻³ mbar.

¹H NMR (500 MHz, C₆D₆, 298 K): δ(ppm) = 3.24 (s, 4H, Si-CH₂-OH), 0.33-0.18 (m, 96 H, Si-CH₃)

¹³C NMR (500 MHz, C₆D₆, 298 K): δ(ppm) = 56.4 (Si-CH₂-OH), 1.2 + -1.3 (Si-CH₃)

²⁹Si NMR (500 MHz, C₆D₆, 298 K): δ(ppm) = 3.5 (Si-CH₂-OH), -19.2(-21.7) (Si-CH₃).

12 Appendix

GPC: $M_n = 1200$ g/mol, $M_w = 1900$ g/mol, PDI = 1.4

DSC: $T_g = -119$ °C

ESI-MS= 439.4 g/mol $[M+Na^+]$, 513.4 g/mol $[M+Na^+]$, 587.4 g/mol $[M+Na^+]$, 661.4 g/mol $[M+Na^+]$, 735.4 g/mol $[M+Na^+]$, 809.4 g/mol $[M+Na^+]$.

2. In situ IR-Spectroscopy

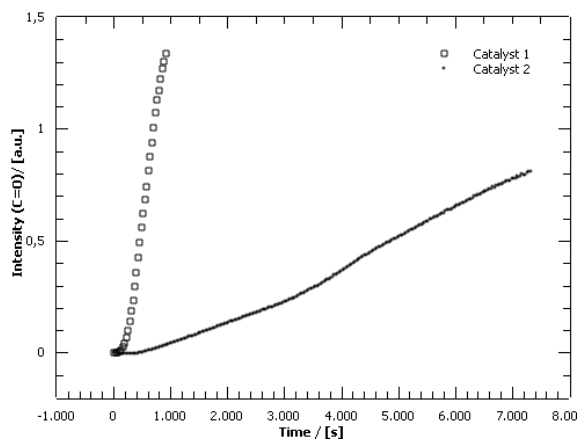


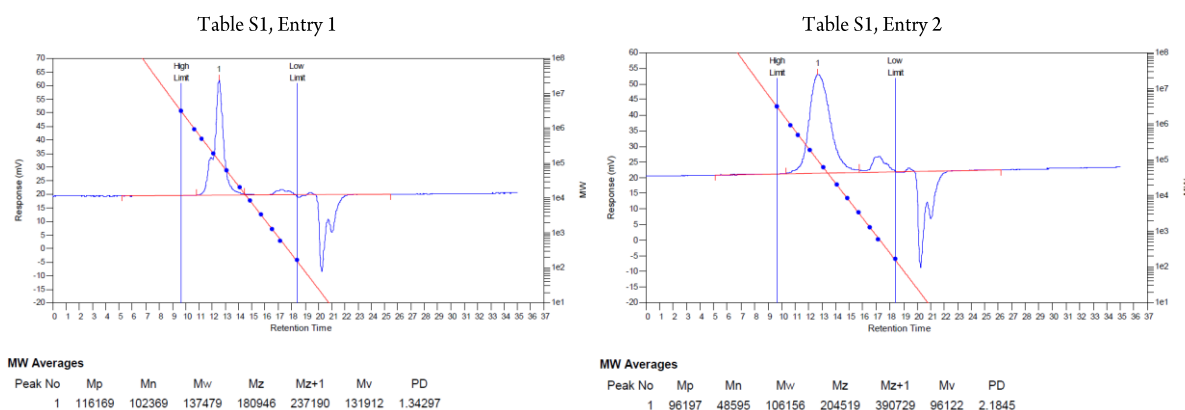
Figure S1. Intensity progress of the carbonyl vibration band of PCHC against time in the ATR-IR. Reaction conditions: 40 bar CO_2 , 50 °C, CHO:Zn-Catalyst, 2000:1, 5.0 mL CHO.

Table S1. Copolymerization of CHO/ CO_2 in the in situ IR-Autoclave with catalyst 3 and 4.

Entry	Catalyst	Yield [%]	Time [min]	TO N	TOF [h ⁻¹]	Carbonate Linkage [%]	Ether [%]	Linkage [%]	Cyclic Carbonate [%]	M_n [kg/mol] ^a	PDI ^b
1	2	58	120	1150	575	33	66	0	49	2.2	
2	1	54	13	1080	4800	91	8	1	102	1.3	

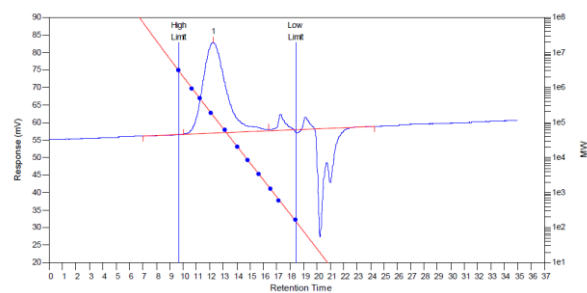
Reaction conditions: 40 bar CO_2 , 50 °C, CHO:Zn-Catalyst, 2000:1, 5.0 mL CHO.

GPC results



12 Appendix

Poly(cyclohexene oxide): 100 °C, 1h, 1000:1



MW Averages

Peak No	Mp	Mn	Mv	Mz	Mz+1	Mv	PD
1	157171	50773	181208	339652	534430	161889	3.56898

3. Analytical Details

3.1. Analytical Data for Copolymers terminated by A

3.1.1. NMR spectroscopy and ESI-MS

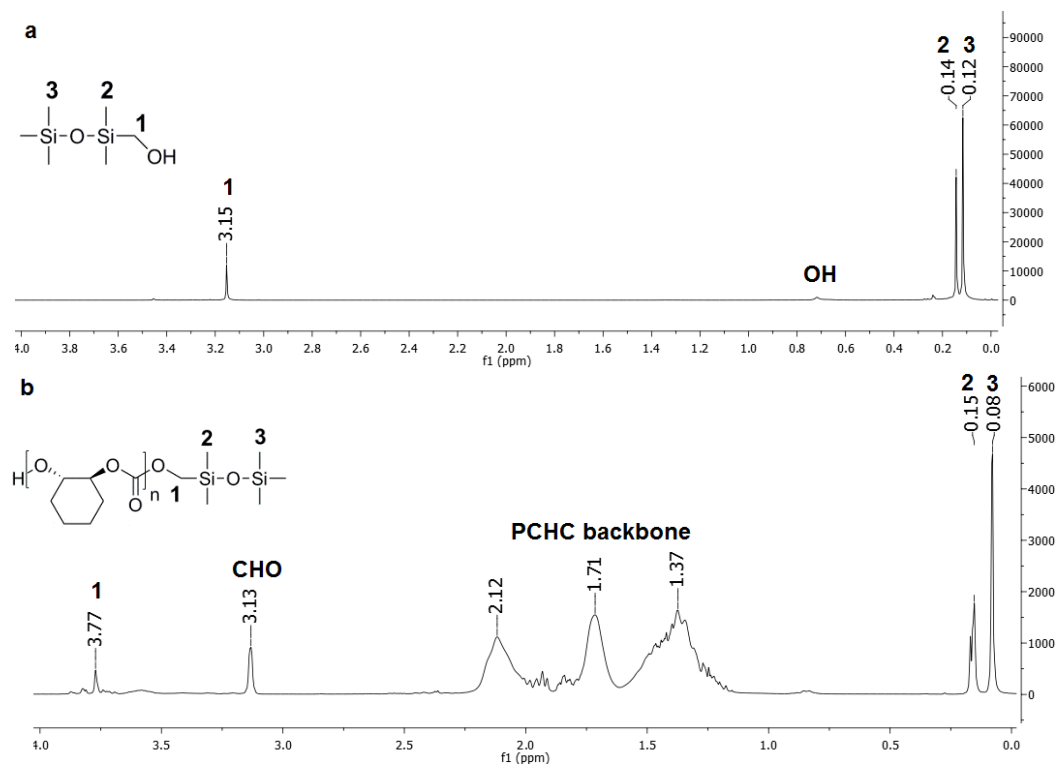


Figure S2. ^1H NMR of a) Siloxane A, b) PCHC terminated by A (Table 1, Entry 5).

12 Appendix

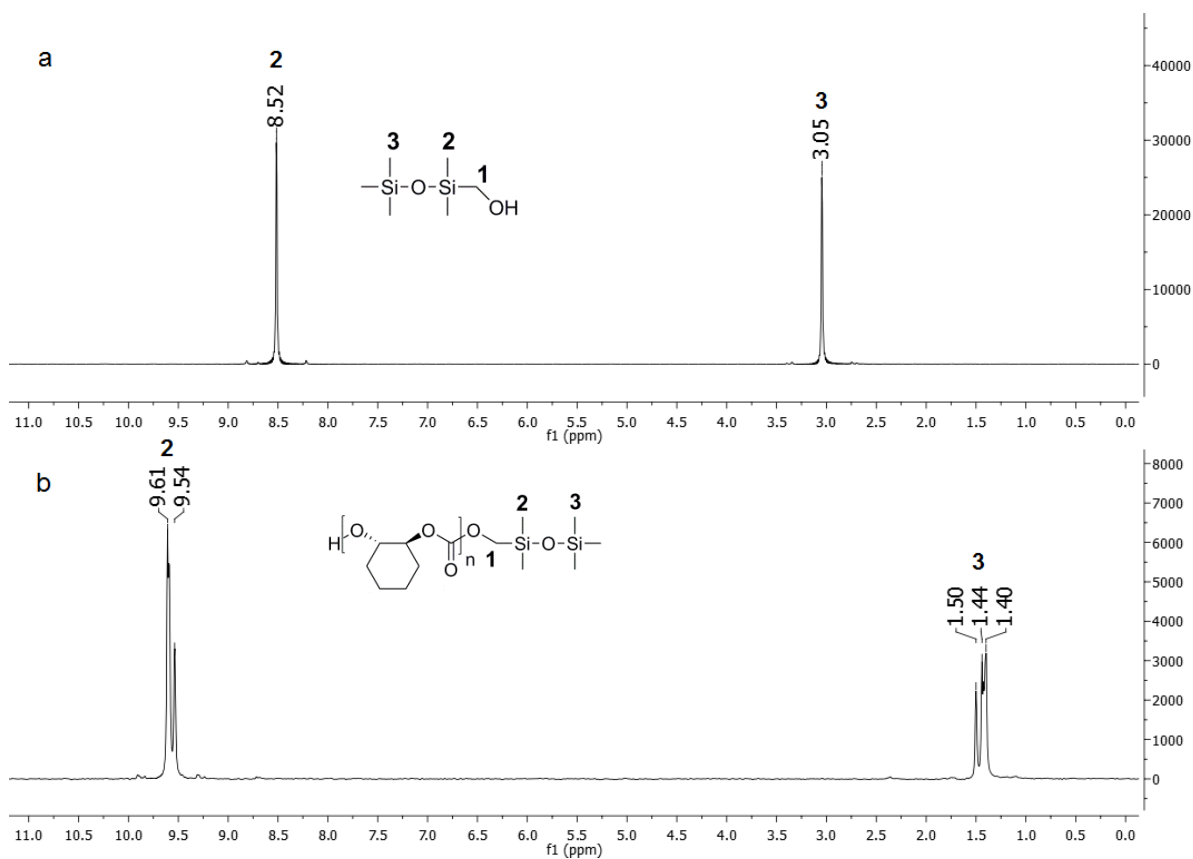


Figure S3. ^{29}Si NMR of a) Siloxane A b) PCHC terminated by A (Table 1, Entry 5).

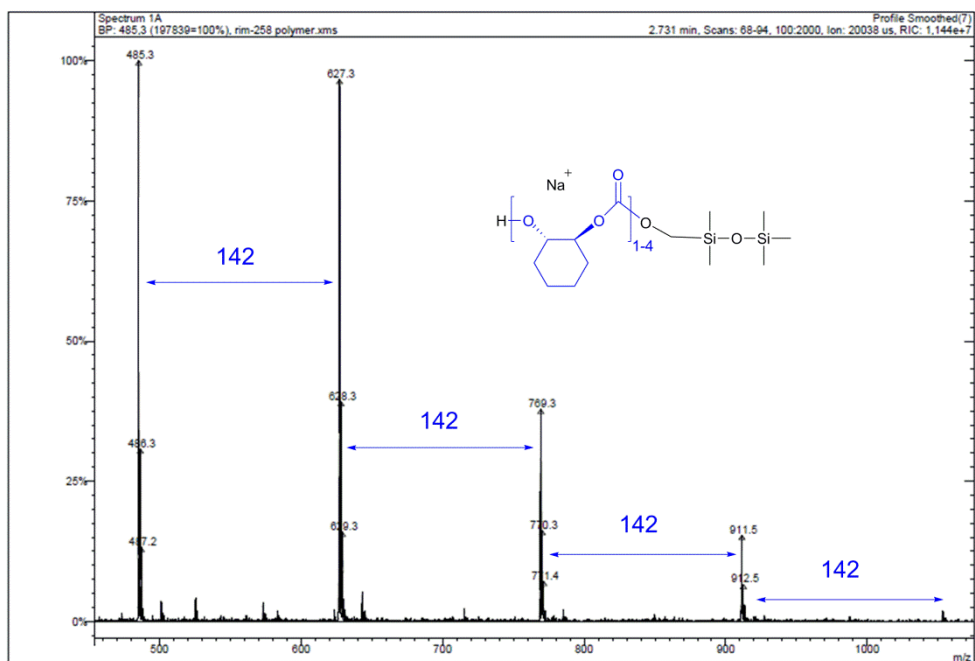
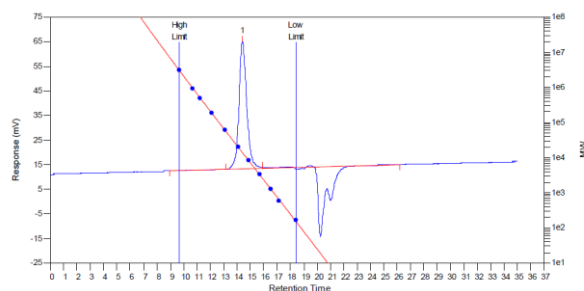


Figure S4. ESI-MS of PCHC terminated by Siloxane A (Table 1, Entry 5).

12 Appendix

3.1.2 GPC results

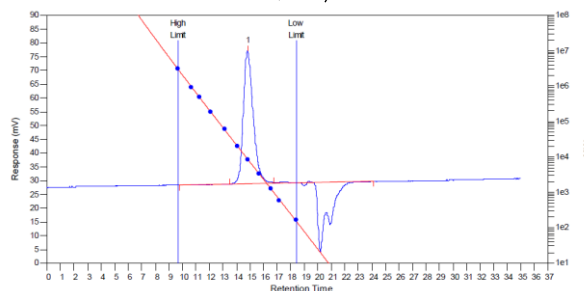
Table 1, Entry 1



MW Averages

Peak No	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD
1	13921	12105	13847	15659	17817	13590	1.14391

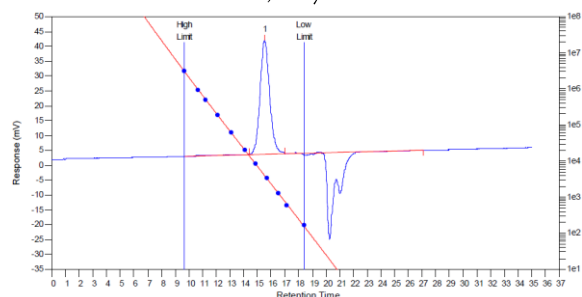
Table 1, Entry 2



MW Averages

Peak No	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD
1	8723	6881	8379	9779	11247	8172	1.2177

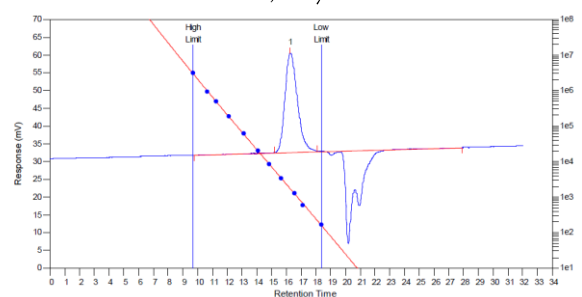
Table 1, Entry 3



MW Averages

Peak No	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD
1	3980	3482	4056	4660	5320	3969	1.16485

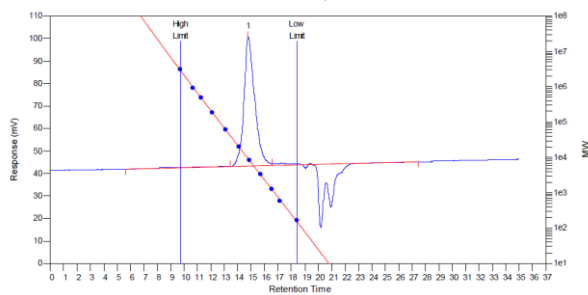
Table 1, Entry 5



MW Averages

Peak No	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD
1	1717	1337	1664	1976	2282	1618	1.24458

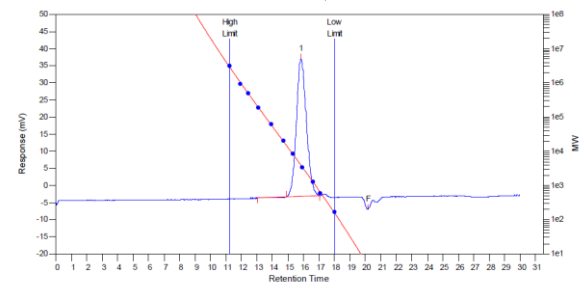
Table 1, Entry 6



MW Averages

Peak No	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD
1	9056	6884	8745	10736	13027	8467	1.27034

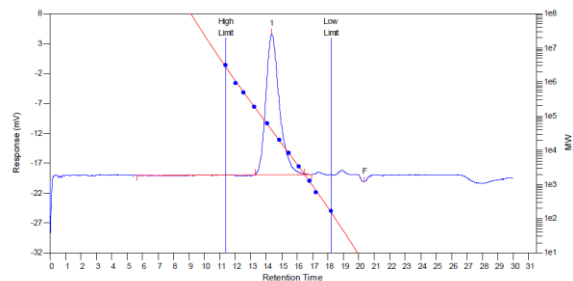
Table 1, Entry 7



MW Averages

Peak No	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD
1	3964	3310	4017	4791	5626	3908	1.2136
2	0	0	0	0	0	0	0

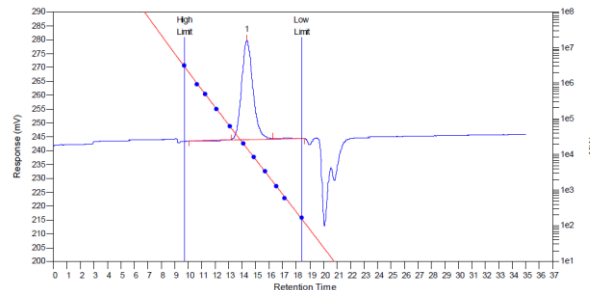
Table 1, Entry 8



MW Averages

Peak No	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD
1	38461	25515	38860	51752	64627	37004	1.52303
2	0	0	0	0	0	0	0

Table 1, Entry 9

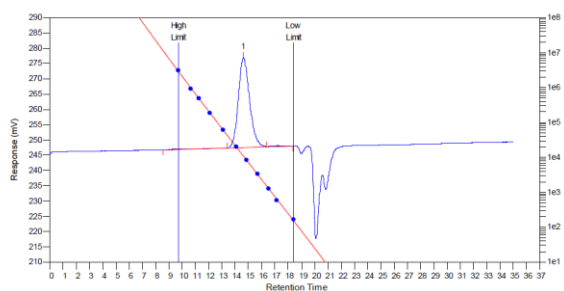


MW Averages

Peak No	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD
1	15002	12222	15420	18633	21991	14957	1.26166

12 Appendix

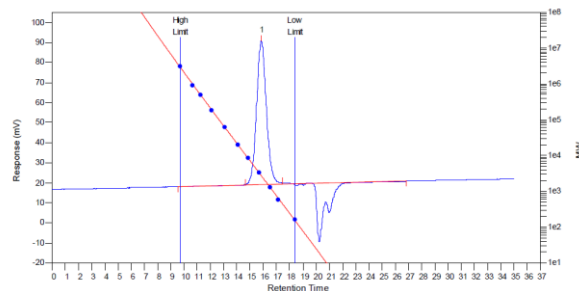
Table 1, Entry 10



MW Averages

Peak No	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD
1	10917	8820	11015	13279	15645	10690	1.24887

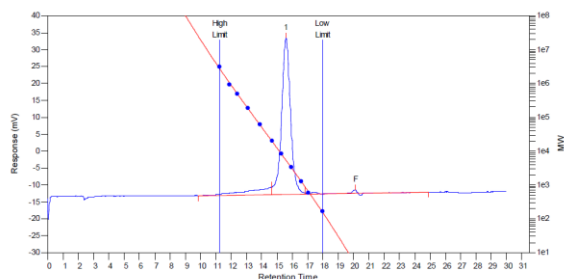
Table 1, Entry 4



MW Averages

Peak No	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD
1	2740	2384	2846	3333	3869	2776	1.19379

Table 1, Entry 12

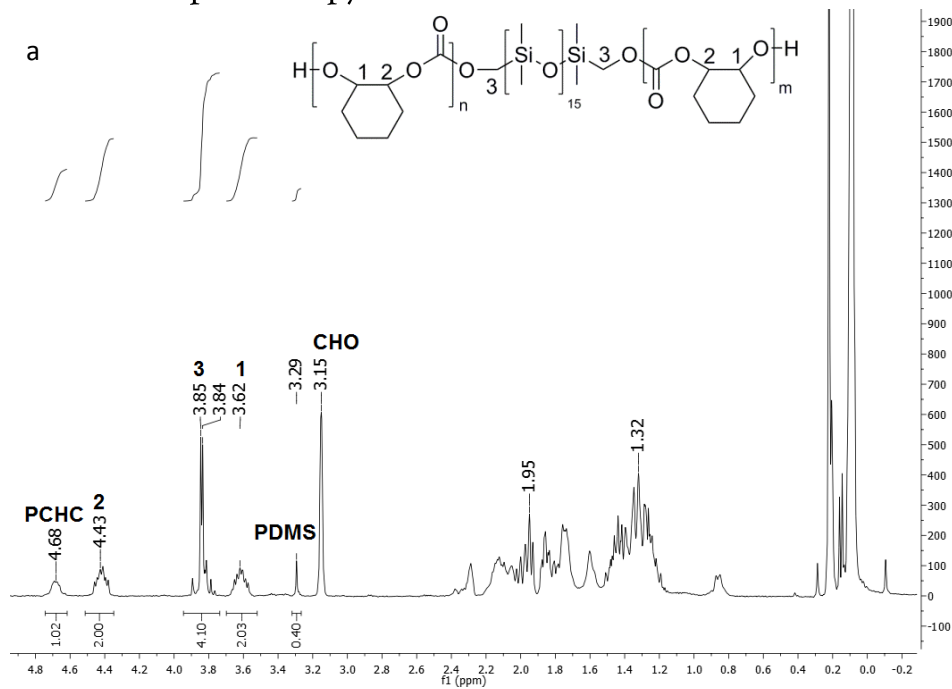


MW Averages

Peak No	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD
1	5357	4798	5848	7195	8951	5671	1.21884
2	0	0	0	0	0	0	0

3.2. Analytical Data for ABA Block copolymers

3.2.1 NMR Spectroscopy



12 Appendix

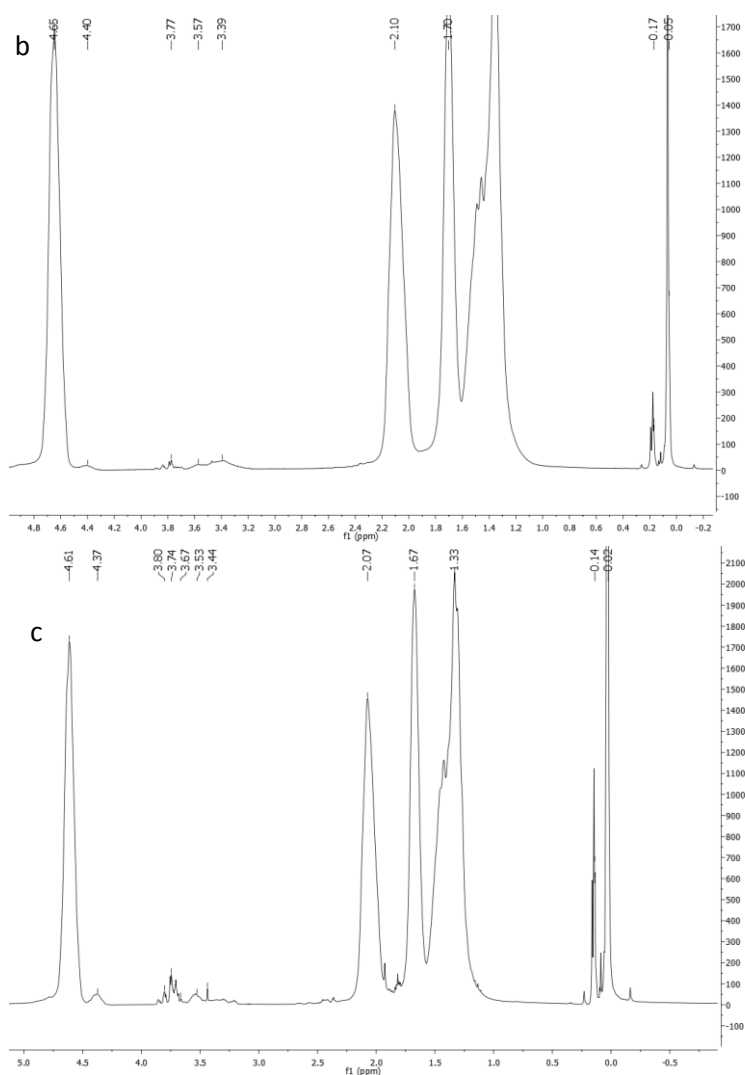


Figure S5 a) ^1H NMR of PCHC-PDMS-PCHC Blockcopolymer (Table 2, Entry 6). Residues of CHO and not incorporated PDMS are present, as this polymer is not precipitated due to the good solubility in MeOH. b) ^1H NMR of PCHC-PDMS-PCHC Blockcopolymer (Table 2, Entry 1). c) ^1H NMR of PCHC-PDMS-PCHC Blockcopolymer (Table 2, Entry 3).

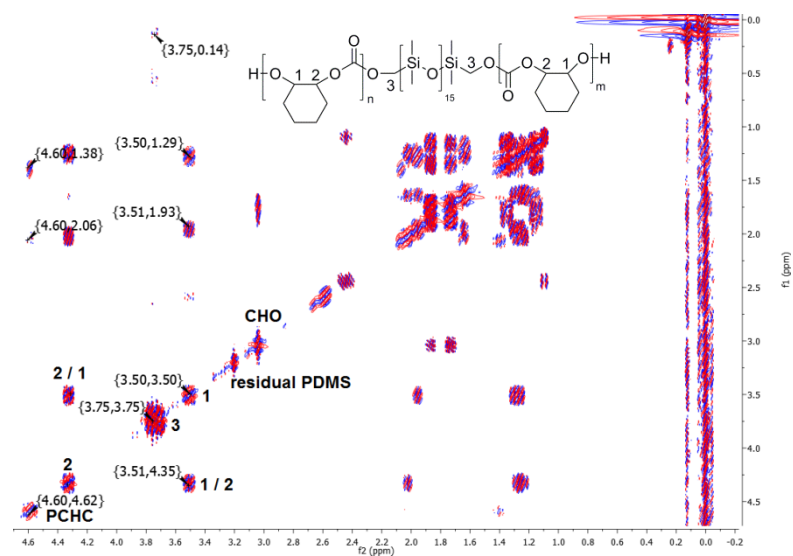


Figure S6. COSY NMR of PCHC-PDMS-PCHC Blockcopolymer (Table 2, Entry 6). Residues of CHO and not incorporated PDMS are present, as this polymer is not precipitated due to the good solubility in MeOH.

12 Appendix

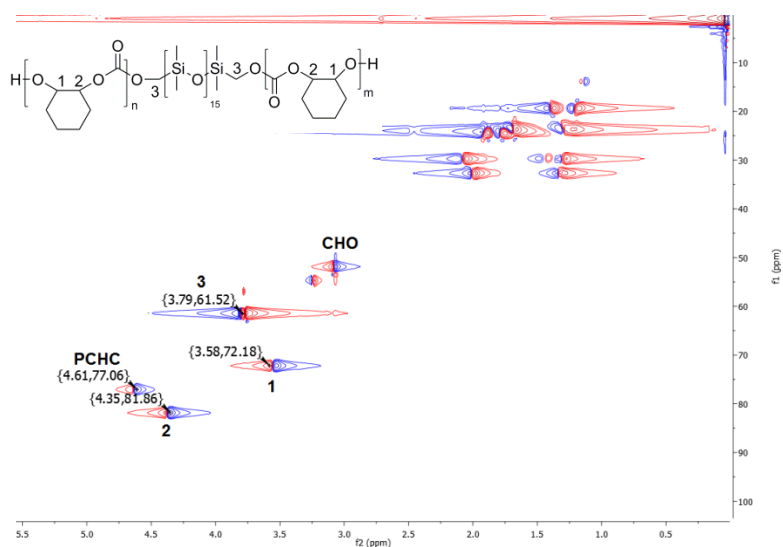


Figure S7. HSQC NMR of PCHC-PDMS-PCHC Blockcopolymer (Table 2, Entry 6). Residues of CHO and not incorporated PDMS are present, as this polymer is not precipitated due to the good solubility in MeOH.

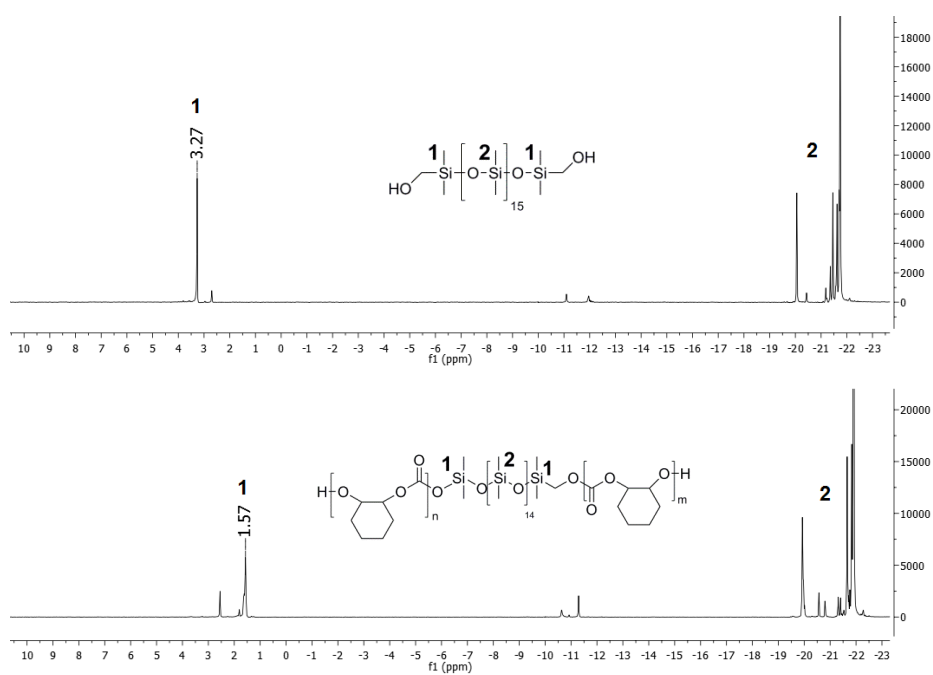
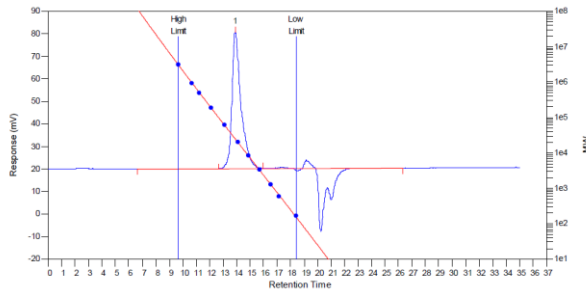


Figure S8. Top: ^{29}Si NMR of PDMS. Bottom: ^{29}Si NMR of PCHC-PDMS-PCHC Blockcopolymer (Table 2, Entry 6).

12 Appendix

3.2.2 GPC Data for all Blockcopolymers

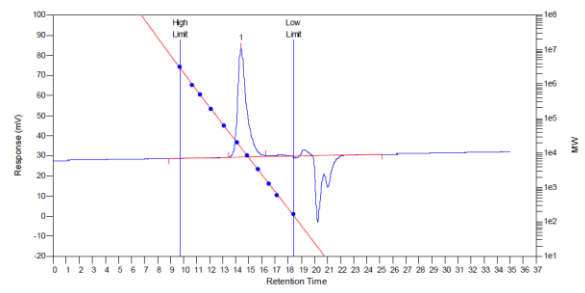
Table 2, Entry 1



MW Averages

Peak No	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD
1	24869	17989	22140	25830	29507	21581	1.23075

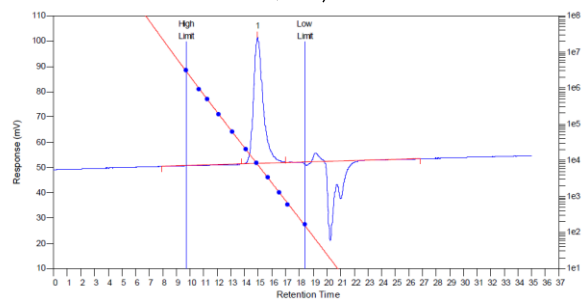
Table 2, Entry 2



MW Averages

Peak No	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD
1	14184	10344	12722	14714	16489	12409	1.22989

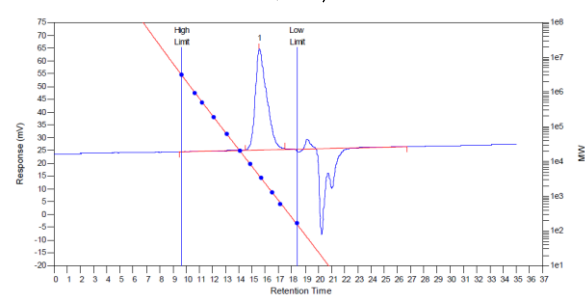
Table 2, Entry 3



MW Averages

Peak No	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD
1	7654	5809	7168	8293	9334	6993	1.23395

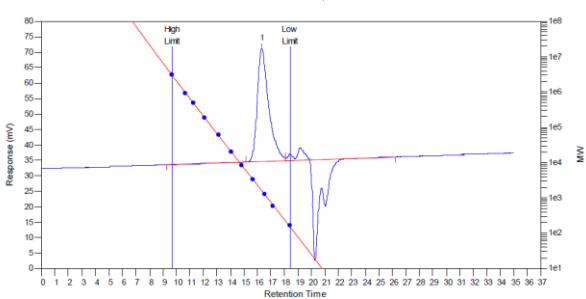
Table 2, Entry 4



MW Averages

Peak No	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD
1	3834	2679	3413	4118	4794	3308	1.27398

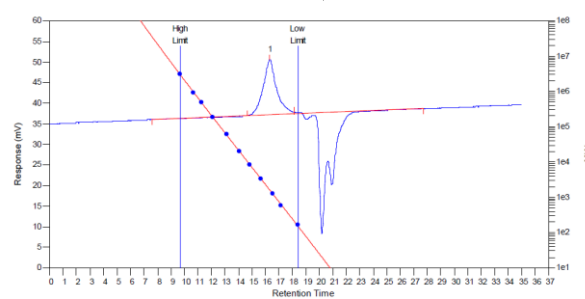
Table 2, Entry 5



MW Averages

Peak No	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD
1	1823	1131	1463	1766	2045	1417	1.29355

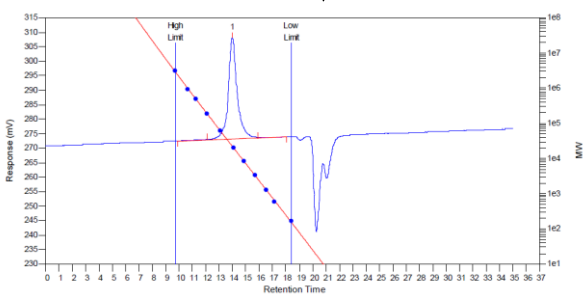
Table 2, Entry 6



MW Averages

Peak No	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD
1	1593	1227	1814	2539	3437	1720	1.4784

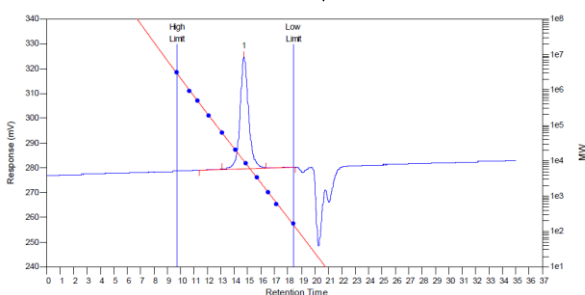
Table 2, Entry 7



MW Averages

Peak No	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD
1	22646	18326	23680	32578	52936	22755	1.29215

Table 2, Entry 8

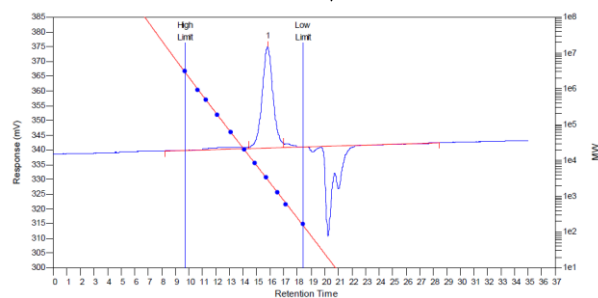


MW Averages

Peak No	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD
1	9759	8496	10163	12445	16556	9890	1.19621

12 Appendix

Table 2, Entry 9



MW Averages

Peak No	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD
1	2897	2628	3213	3990	5032	3112	1.2226

3.2.3. DSC data for polymer blends

Table S2. Preparation of PCHC-PDMS polymer blends and their T_g s.

M_n^a (PCHC) [g/mol]	m (PCHC) [mg]	n (PCHC) [mmol]	m (PDMS) [mg]	n (PDMS) [mmol]	Ratio n(PDMS) : n(PCHC)	T_g (1) ^b [°C]	T_g (2) ^b [°C]
2400 (Table 1, Entry 4)	100	0.0417	108	0.0833	2:1	-118	62
2400	100	0.0417	54	0.0417	1:1	-120	61
2400	100	0.0417	27	0.0209	1:2	-120	74
2400	100	0.0417	14	0.0104	1:4	-120	74
6900 (Table 1, Entry 2)	200	0.0290	19	0.0145	1:2	-120	97
3500 (Table 1, Entry 3)	100	0.0286	19	0.0143	1:2	-120	82
1300 (Table 1, Entry 5)	100	0.0417	50	0.0209	1:2	-120	50

^dDetermined by GPC, calibrated with polystyrene standards in tetrahydrofuran. ^eGlass transition temperature obtained from DSC.

4. ^1H NMR investigations concerning catalyst 1-4 and their reaction with PDMS

Catalyst 4: 10 mg catalyst 4 is solved in CDCl_3 under Argon atmosphere. After adding carbinol-telechelic PDMS ^1H NMR spectra after 5 and 30 minutes, 2.5 hours and 19 hours are taken (Figure S9 a-b).

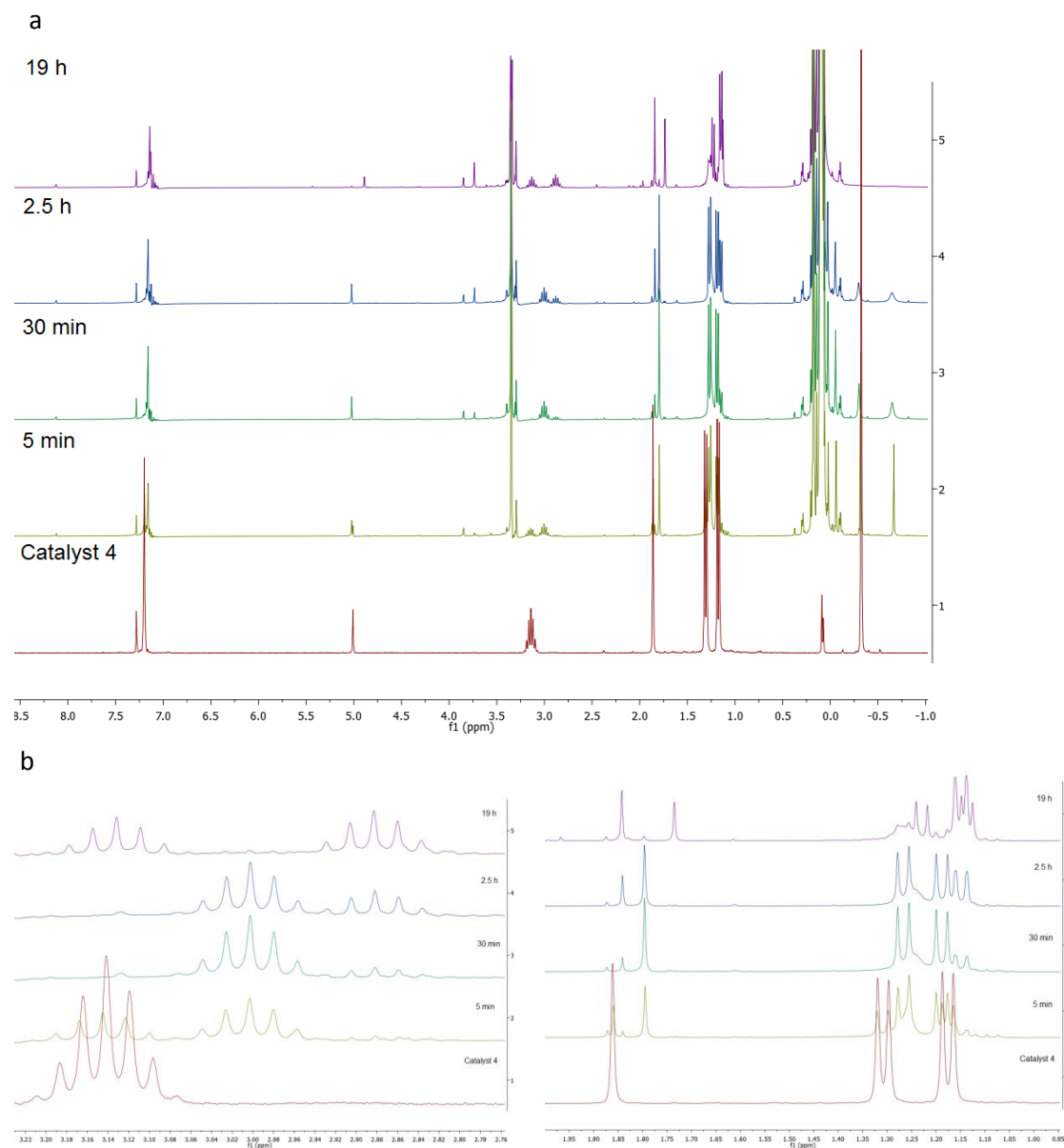


Figure S9. a) ^1H NMR spectra (in CDCl_3) of catalyst 2 and catalyst 2 after the addition of an excess of PDMS (measurements after 5 min, 30 min, 2.5 h, 19 h) b) Region of the same NMRs at 3.25-2.80 (left) and 1.90-1.00 ppm (right).

Remark: An experiment of catalyst 2 in CDCl_3 without PDMS was performed which shows that the catalyst is stable over night in CDCl_3 and does not decompose to the ligand.

12 Appendix

Catalyst 1: 10 mg catalyst 1 is solved in C_6D_6 under Argon atmosphere. After adding carbinol-telechelic PDMS 1H NMR spectra after 5 and 30 minutes, 2.5 hours and 19 hours are taken (Figure S10).

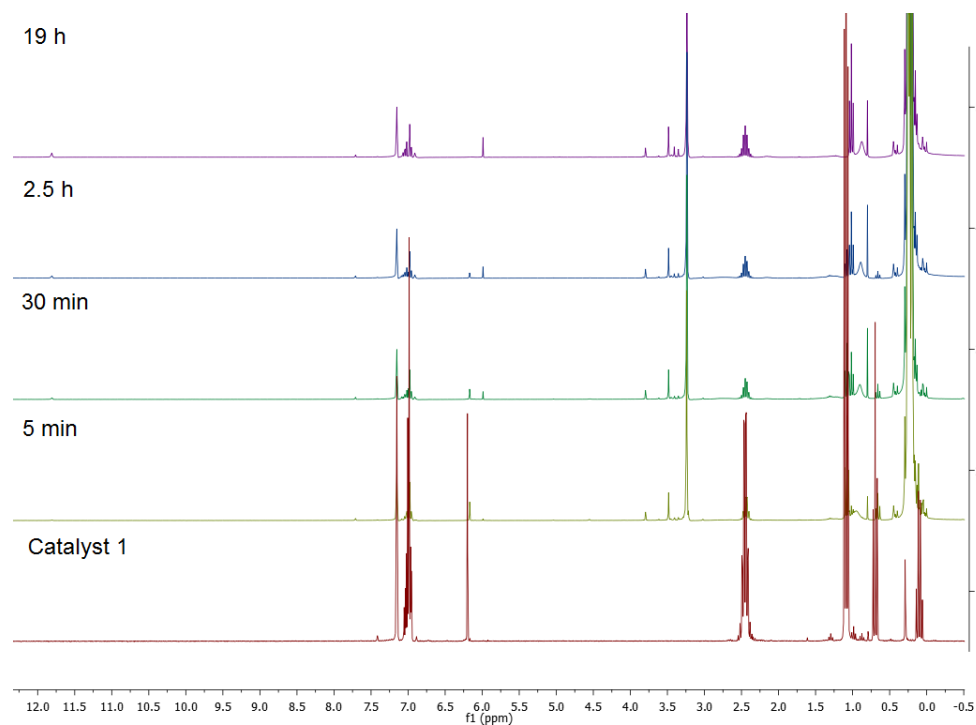


Figure S10. 1H NMR spectra (in C_6D_6) of catalyst 1 after the addition of an excess of PDMS (measurements after 5 min, 30 min, 2.5 h, 19 h). Remark: The catalyst decompose to the corresponding ligand starting immediately after addition of PDMS.

Catalyst 2: 10 mg catalyst 2 is solved in $CDCl_3$ under Argon atmosphere. After adding carbinol-telechelic PDMS 1H NMR spectra after 5 and 30 minutes, 2.5 hours and 19 hours are taken (Figure S11).

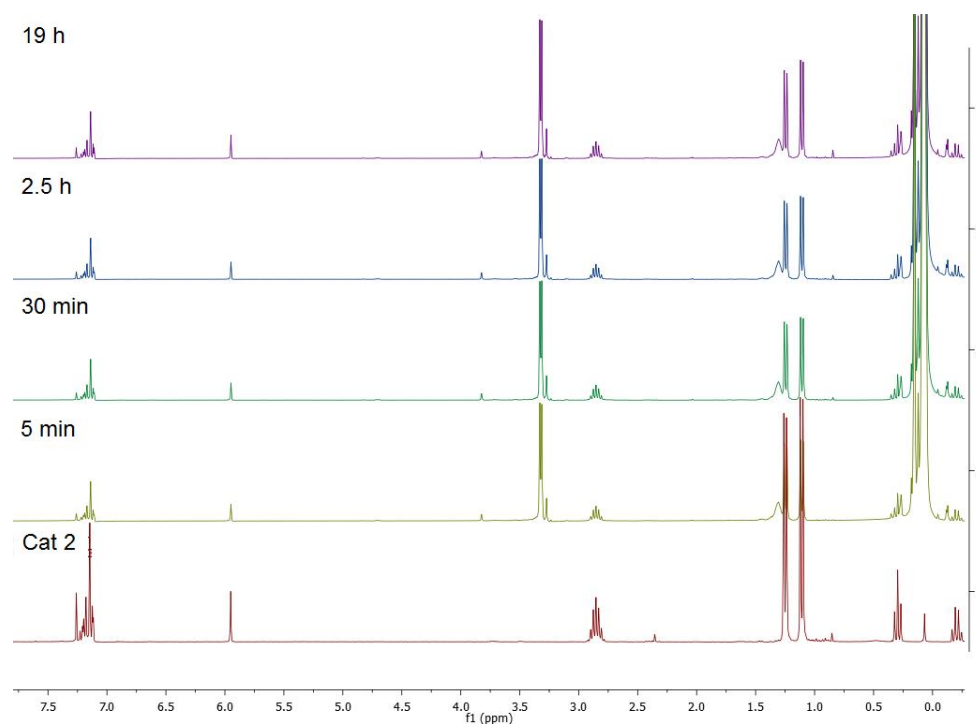


Figure S11. 1H NMR spectra (in $CDCl_3$) of catalyst 2 after the addition of an excess of PDMS (measurements after 5 min, 30 min, 2.5 h, 19 h)

12 Appendix

Catalyst 3: 10 mg catalyst 3 is solved in CDCl_3 under Argon atmosphere. Instantly after adding carbinol-telechelic PDMS, the solution becomes solid, and is not soluble anymore (different solvents used: Chloroform, THF, CH_2Cl_2 , and toluene).

Proposed Reaction:

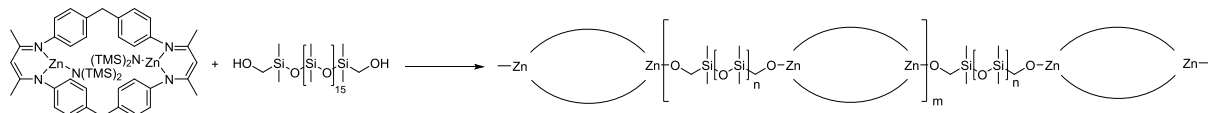


Figure S12. Possible polymerization reaction of catalyst 3 and PDMS.

Catalyst BDI^(CH₃)(2)-ZnEt: 10 mg catalyst BDI^(CH₃)(2)-ZnEt is solved in C_6D_6 under Argon atmosphere. After adding carbinol-telechelic PDMS ^1H NMR spectra after 30 minutes, 1 hour, 2.5 hours and 20 hours are taken (Figure S13).

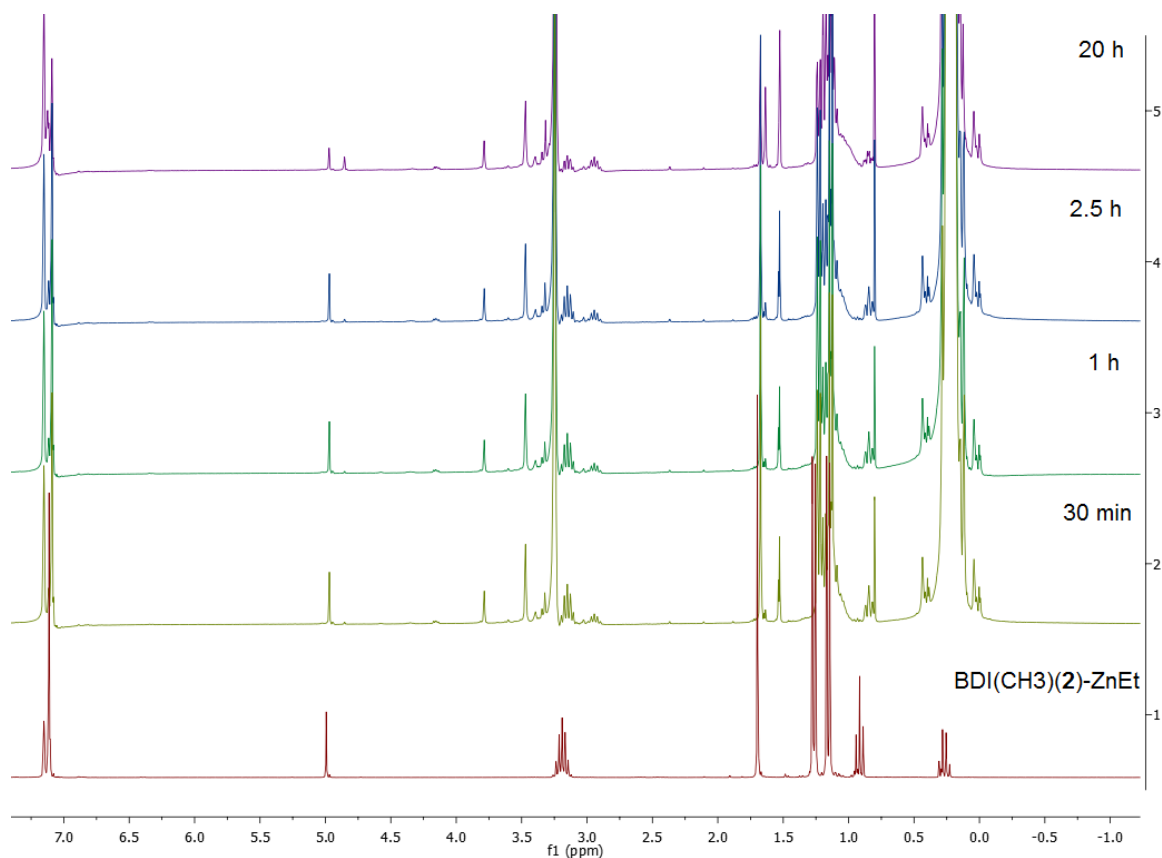


Figure S13. ^1H NMR spectra (in C_6D_6) of catalyst BDI^(CH₃)(2)-ZnEt after the addition of an excess of PDMS (measurements after 30 min, 1 h, 2.5 h, 20 h). Only after 20 hours a small peak at 12.45 ppm is formed, which can be assigned to the NH of the free ligand.

1. D. T. Carey, E. K. Cope-Eatough, E. Vilaplana-Mafe, F. S. Mair, R. G. Pritchard, J. E. Warren and R. J. Woods, *Dalton Transactions* **2003**, 1083-1093.

12.4 Supporting Information des Manuskripts “Bio-based polycarbonate from limonene oxide and CO₂ with high molecular weight, excellent thermal resistance, hardness and transparency“

Bio-based polycarbonate from limonene oxide and CO₂ with high molecular weight, excellent thermal resistance, hardness and transparency

O. Hauenstein,^a M. Reiter,^b S. Agarwal,^a B. Rieger^b and A. Greiner^a

^aMacromolecular Chemistry II, University Bayreuth, Universitätsstr. 30, 95440 Bayreuth, Germany

^bWACKER Chair for Macromolecular Chemistry, TU München, Lichtenbergstr 4, 85747 Garching bei München

Supporting Information



Completely bio-based high molecular weight aliphatic poly(limonene carbonate) with excellent transparency, superior hardness compared to BPA-PC and a high T_g of 130 °C.

12 Appendix

NMR Analysis of PLimC from copolymerisation of *trans*-LO and CO₂ with (bdi)ZnOAc.

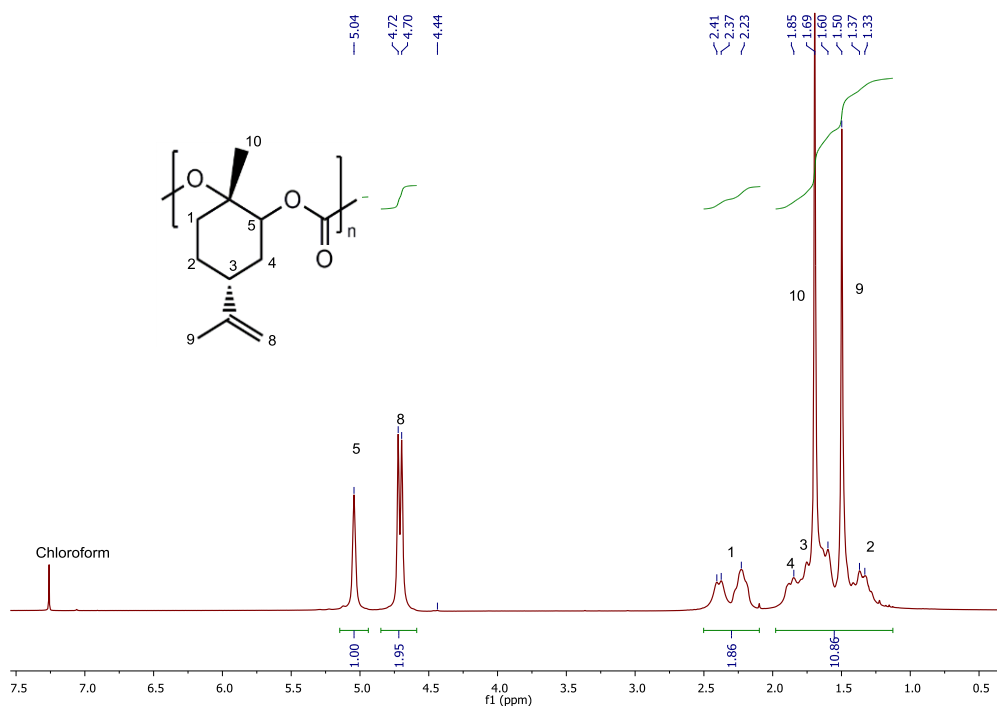


Fig. S1: ¹H NMR spectrum of PLimC (entry 5, table 1) recorded at 300 MHz in CDCl₃.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 5.04 (1H, s, C(5)H), 4.71 (2H, m, C(8)H₂), 2.42-2.20 (2H, m, C(1)H₂), 1.85 (2H, m, C(4)H₂), 1.71 (1H, m, C(3)H), 1.69 (3H, s, C(10)H₃), 1.50 (3H, s, C(9)H₃), 1.33 (2H, m, C(2)H₂) ppm

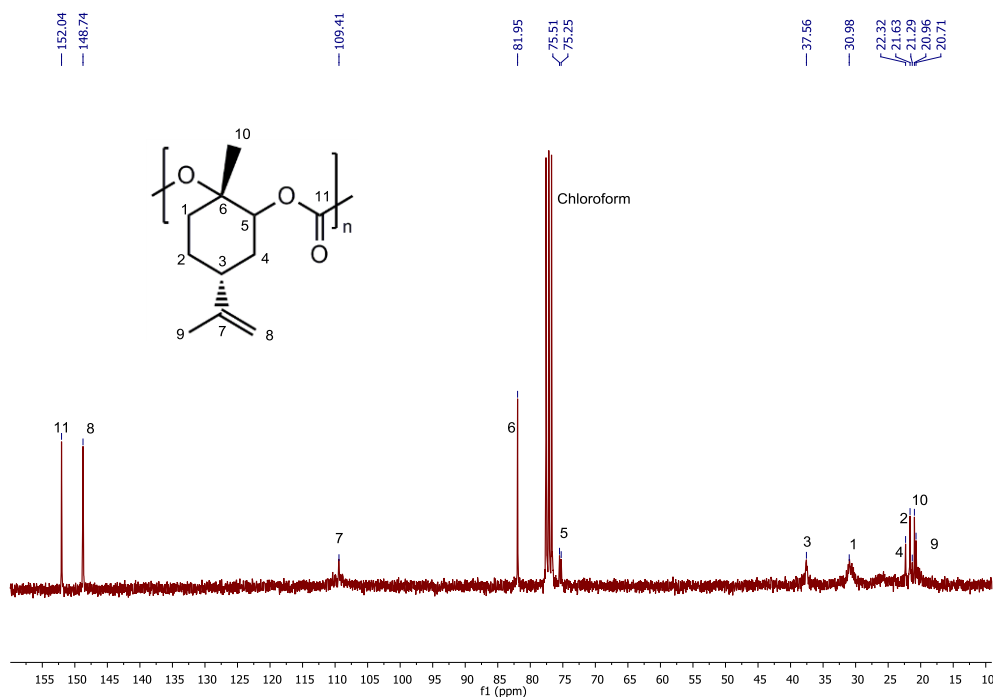


Fig. S2: ¹³C NMR spectrum of PLimC (entry 5, table 1) recorded at 300 MHz in CDCl₃.

¹³C NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 152.0 (C11), 148.7 (C8), 109.4 (C7), 82.0 (C6), 75.4 (C5), 37.6 (C3), 31.0 (C1), 22.3 (C4), 21.6 (C2), 21.0 (C10), 20.7 (C9) ppm

DSC Analysis of PLimC

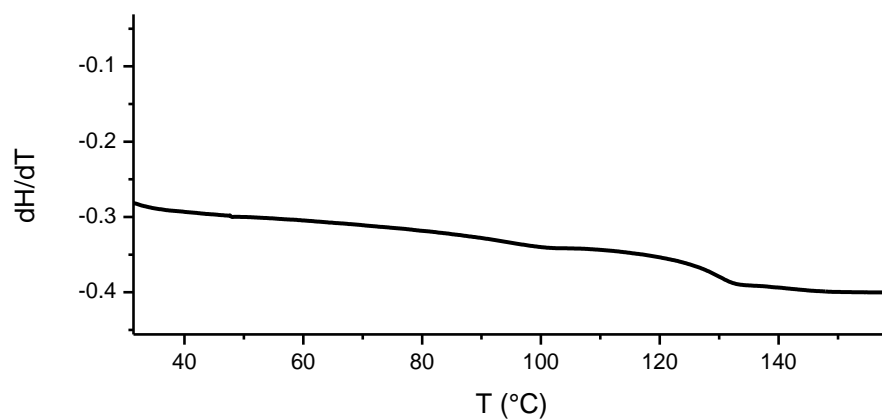


Fig. S3: DSC thermogram of PLimC (entry 5, table 1) with second heating curve measured at 10 K min⁻¹.

Characterisation of EDTA immobilised on silica

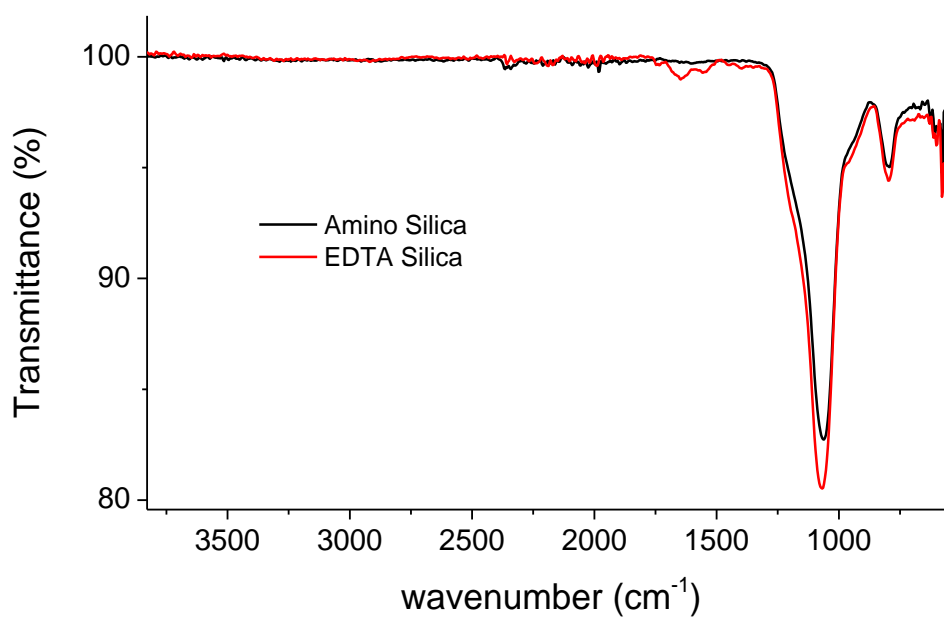


Fig. S4: ATR-FTIR spectra of amino-functionalised silica (straight) and EDTA functionalised silica (dotted).

The resonances of functionalisation on silica particles are rather low (Figure S4), i.e. amine vibrations are not observable at all and EDTA carbonyl vibrations are weak. Hence thermogravimetric analysis was employed to quantify the degree of functionalisation (Figure S5).

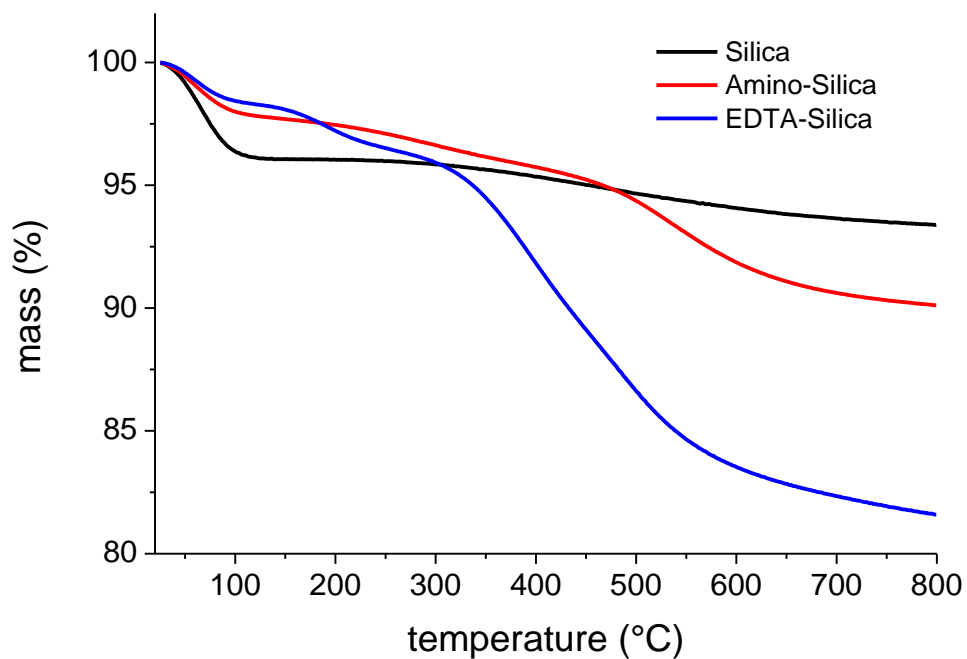


Fig. S5: Thermogravimetric analysis of Silica, amino-functionalised silica and EDTA-functionalised silica.

Kinetic investigation of copolymerisation of LO and CO₂

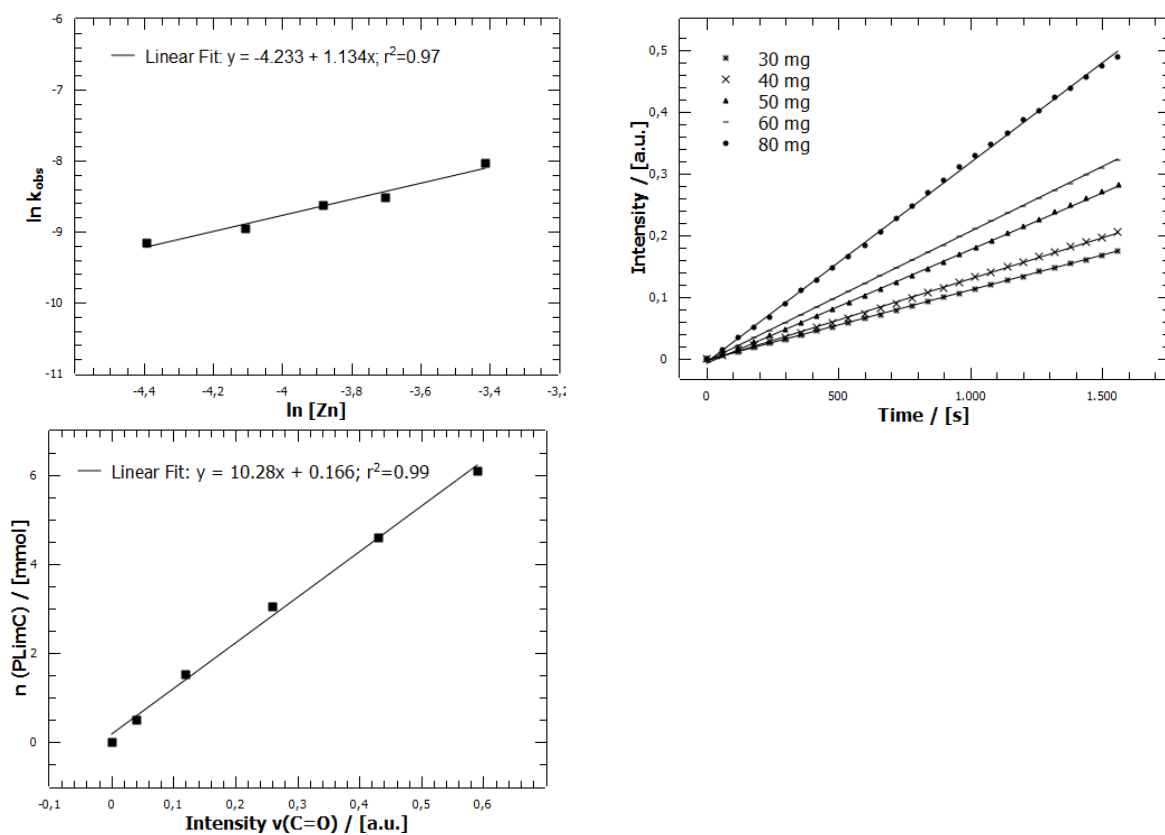


Fig. S6: Left: Determination of catalyst order in copolymerisation of CO₂/LO. Right: Determination of the copolymerisation rate k_{obs} as a change of absorbance at 1749 cm⁻¹ with time at different loadings of (bdi)Zn(OAc) (Reaction conditions: 5 mL limonene oxide, 11 bar CO₂,

12 Appendix

20 °C, catalyst concentration: 12.3 - 32.9 mM, without solvent, measured in reactor 1 of the ATR IR Mettler Toledo). Bottom: Calibration curve (neat LO), n(PLimC) against the intensity of the carbonyl stretching bond of PLimC, pressurised with 11 bar CO₂ at 20 °C in reactor 1.

Table S1. Summary of the IR experiments (catalyst concentration 12.3-32.9 mM, 11 bar CO₂, 5 mL LO, 20 °C).

V (LO) / [mL]	n (LO) / [mmol]	Total volume / [mL]	n (Zn) / [mmol]	[Zn] / [M]	ln c(Zn)	$k_{\text{obs}} / [\text{a.u.}\cdot\text{s}^{-1}]^{\text{a}}$	ln k_{obs}	TOF / [h^{-1}] ^b
5.00	30.5	5.00	0.061	0.0123	-4.40	0.000110	-9.12	70
5.00	30.5	5.00	0.082	0.0165	-4.10	0.000129	-8.96	60
5.00	30.5	5.00	0.103	0.0206	-3.88	0.000180	-8.62	66
5.00	30.5	5.00	0.123	0.0247	-3.70	0.000201	-8.51	62
5.00	30.5	5.00	0.165	0.0329	-3.41	0.000325	-8.03	74

^a k_{obs} is defined as biggest slope of a respective curve in a.u. $\cdot\text{s}^{-1}$. ^bTOF (turnover frequency) = mol(PLimC) $\cdot\text{mol}(\text{Zn})^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ (calibration curve S6, bottom).

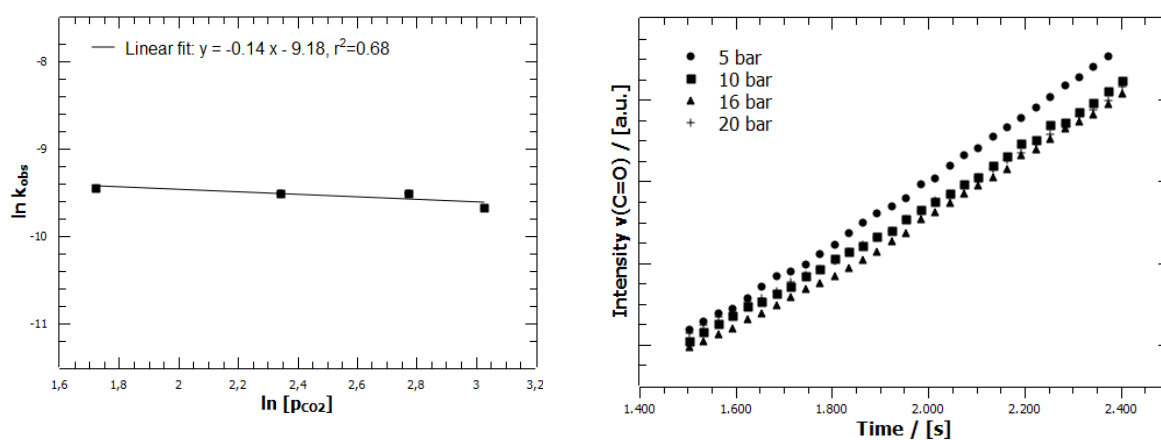


Fig. S7: Left: Determination of carbon dioxide order in copolymerisation of CO₂/LO. Right: Determination of the copolymerisation rate k_{obs} as a change of absorbance at 1749 cm⁻¹ with time at different CO₂ pressures (Reaction conditions: 5 mL limonene oxide, catalyst loading 0.4 %, 20 °C, CO₂ pressure 5-20 bar, measured in reactor 2 of the ATR IR Mettler Toledo).

Table S2. Summary of the IR experiments (CO₂ pressure 5-20 bar, 0.061 mmol catalyst, 5 mL LO).

V (LO) / [mL]	n (LO) / [mmol]	Total volume / [mL]	n (Zn) / [mmol]	CO ₂ pressure	ln (CO ₂ pressure)	$k_{\text{obs}} / [\text{a.u.}\cdot\text{s}^{-1}]^{\text{a}}$	ln k_{obs}
5.00	30.5	5.00	0.061	5.6	1.72	0.000078	-9.45
5.00	30.5	5.00	0.061	10.4	2.34	0.000074	-9.51
5.00	30.5	5.00	0.061	16.0	2.77	0.000074	-9.51
5.00	30.5	5.00	0.061	20.6	3.03	0.000063	-9.68

^a k_{obs} is defined as biggest slope of a respective curve in a.u. $\cdot\text{s}^{-1}$.

12 Appendix

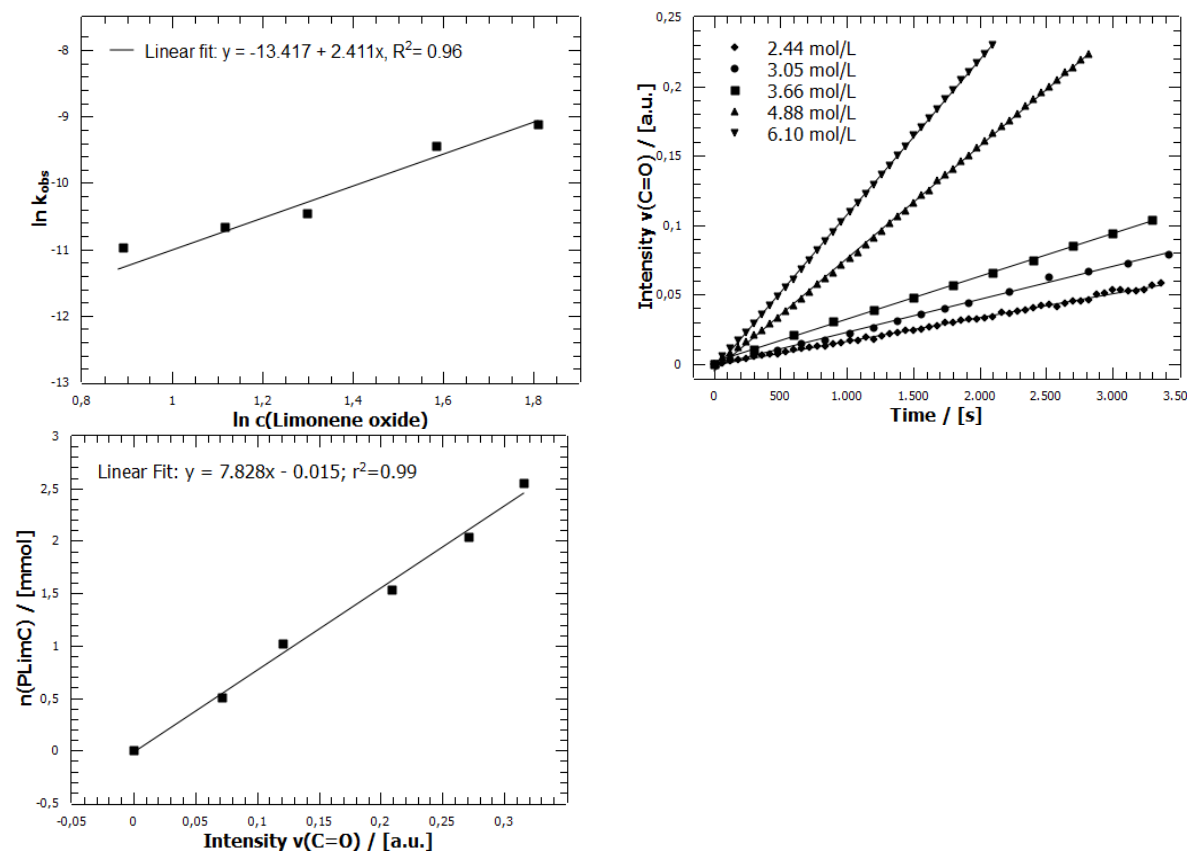


Fig. S8: Left: Determination of limonene oxide order in copolymerisation of CO₂/LO. Right: Determination of the copolymerisation rate k_{obs} as a change of absorbance at 1749 cm⁻¹ with time at different LO concentrations (Reaction conditions: $n(\text{catalyst}) = 0.061$ mmol, 20 °C, 11 bar CO₂, concentration LO: 2.4 - 6.1 mol/L, measured in reactor 1 of the ATR IR Mettler Toledo). Bottom: calibration curve (2.5 mL toluene), $n(\text{PLimC})$ against the intensity of the carbonyl stretching bond of PLimC, pressurised with 11 bar CO₂ at 20 °C in reactor 1.

Table S3. Summary of the IR experiments (concentration (LO) 2.4-6.1 M, 11 bar CO₂, 0.061 mmol catalyst).

V (LO) / [mL]	n (LO) / [mmol]	Total volume / [mL]	n (Zn) / [mmol]	[LO] / [M]	ln c(LO)	$k_{\text{obs}} / [\text{a.u.}\cdot\text{s}^{-1}]^{\text{a}}$	ln k_{obs}	TOF [h^{-1}] ^b
2.00	12.2	5.00	0.061	2.44	0.892	0.000017	-11.0	n.d.
2.50	15.3	5.00	0.061	3.05	1.115	0.000024	-10.7	11
3.00	18.3	5.00	0.061	3.66	1.297	0.000029	-10.5	n.d.
4.00	24.4	5.00	0.061	4.88	1.585	0.000079	-9.44	n.d.
5.00	30.5	5.00	0.061	6.10	1.808	0.000110	-9.12	70

^a k_{obs} is defined as biggest slope of a respective curve in a.u.·s⁻¹. ^bTOF (turnover frequency) = mol(PLimC)·mol(Zn)⁻¹·h⁻¹ (Calibration curve S8 (2.5mL toluene) and S6 (no toluene) bottom).

12 Appendix

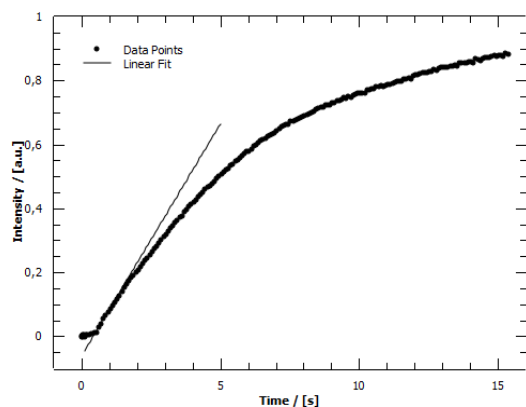


Fig. S9: Intensity of the carbonyl stretching bond of PLimC against time with an induction period of about one hour. (Reaction conditions: concentration limonene oxide: 3.66 mol/L, 11 bar CO₂, room temperature, catalyst concentration: 0.4 %, volume (toluene): 2.0 mL).

Table S4: Determination of the calibration curve by varying concentrations of PLimC and LO.

Mass of Poly(limonene carbonate) [g]	Volume of toluene [mL]	Volume of limonene oxide [mL]	Concentration of limonene oxide [M]	Conversion [a.u.]	Intensity of $\nu(\text{C}=\text{O})$ [a.u.]
0.00	2.50	2.50	3.05	0	0
0.10	2.50	2.40	2.93	0.04	0.072
0.20	2.50	2.30	2.81	0.08	0.121
0.30	2.50	2.20	2.68	0.12	0.209
0.40	2.50	2.10	2.56	0.16	0.271
0.50	2.50	2.00	2.44	0.20	0.316
0.75	2.50	1.75	2.13	0.30	0.431
1.00	2.50	1.50	1.83	0.40	0.598
1.50	2.50	1.00	1.22	0.60	0.800
2.00	2.50	0.50	0.61	0.80	1.000

Determination of the calibration curve. A defined amount of poly(limonene carbonate), toluene and limonene oxide were transferred into the IR-autoclave. After pressurizing the autoclave with 11 bar CO₂ at room temperature the system needs about two hours to completely solve the polymer to get a stable value for the intensity of the carbonyl stretching bond (measured in reactor 2 of the ATR IR Mettler Toledo).

12 Appendix

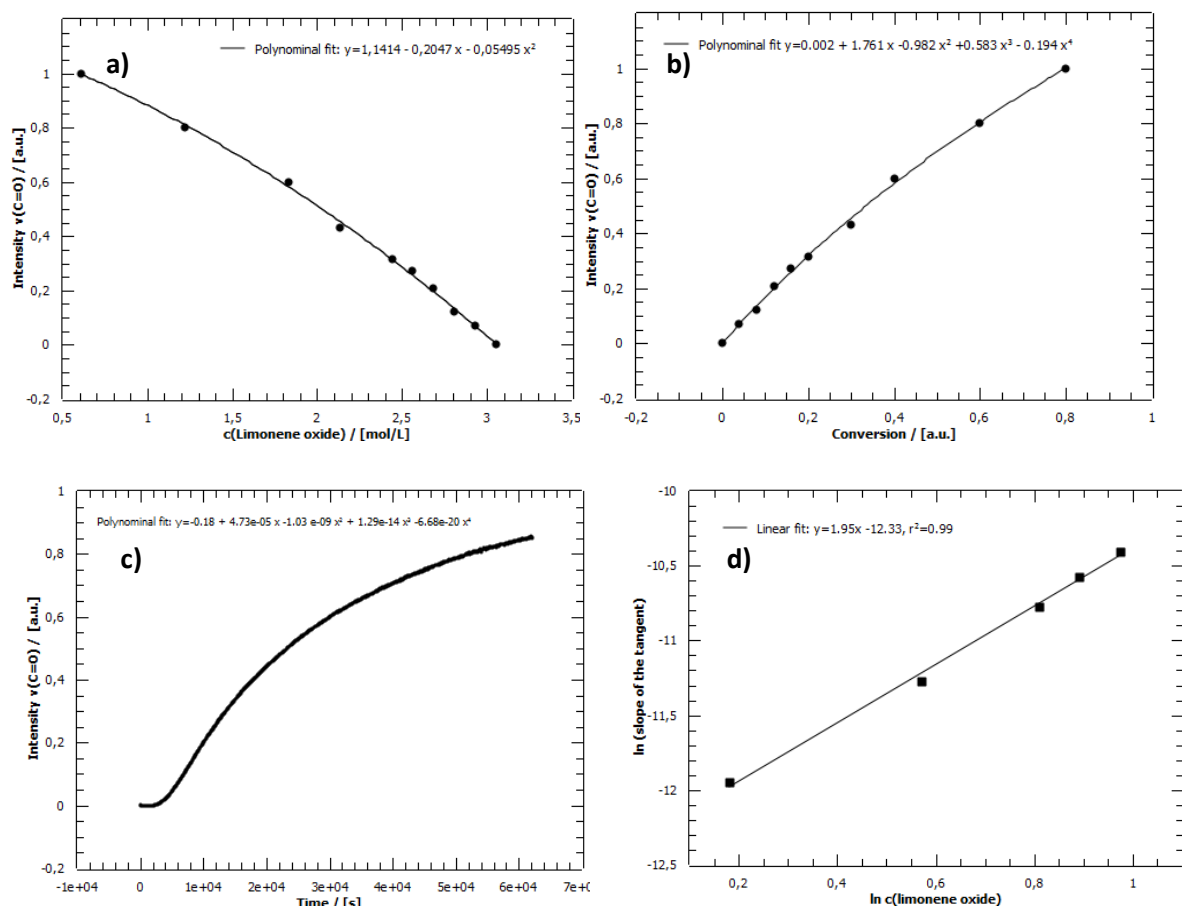


Fig. S10: a) Intensity of the carbonyl stretching bond of PLimC against the concentration of LO measured in the in situ ATR-IR. b) Intensity of the carbonyl stretching bond of PLimC against conversion. c) Intensity of the carbonyl stretching bond of PLimC against time (Reaction conditions 2.5 mL LO, 2.5 mL toluene, 11 bar CO_2 , room temperature, catalyst loading 0.4 %), d) Determination of the order in limonene oxide by double logarithmic plot of the slope of the tangent against the concentration of LO.

Derivation of the polynomial fit:

$$(1) \quad f(x) = -0,18 + 4,73e-05x - 1,03e-09x^2 + 1,29e-14x^3 - 6,68e-20x^4$$

$$(2) \quad f'(x) = 4,73e-05 - 2,06e-09x + 3,87e-14x^2 - 2,67e-19x^3$$

Table S5: Overview about the correlation of the conversion and the corresponding concentration of limonene oxide with the intensity of the carbonyl stretching bond and the slope of the tangent. (Reaction conditions: 2.5 mL toluene, 2.5 mL limonene oxide, catalyst loading 0.4 %, 11 bar CO_2 , room temperature).

Conversion [a.u.]	Intensity $v[\text{C=O}]$	Slope of tangents ($f'(x)$)	$\ln f'(x)$	$c(\text{limonene oxide})$ / [M]	$\ln c(\text{limonene oxide})$
0.2	0.316	$3.01e-05$	-10.41	2.44	0.97
0.3	0.431	$2.56e-05$	-10.57	2.13	0.89
0.4	0.598	$2.10e-05$	-10.77	1.83	0.81
0.6	0.800	$1.27e-05$	-11.27	1.22	0.57
0.8	1.000	$6.47e-06$	-11.95	0.61	0.18

12 Appendix

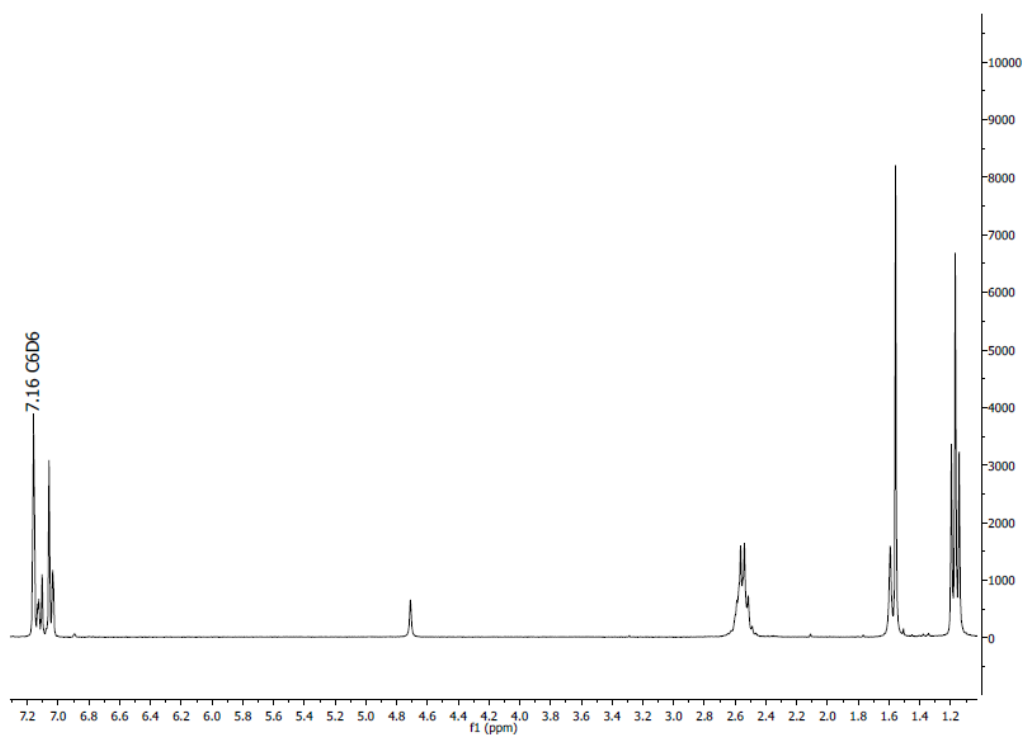


Fig. S11: ^1H NMR spectrum of the catalyst $(\text{bdi})\text{ZnOAc}$ recorded in C_6D_6 .

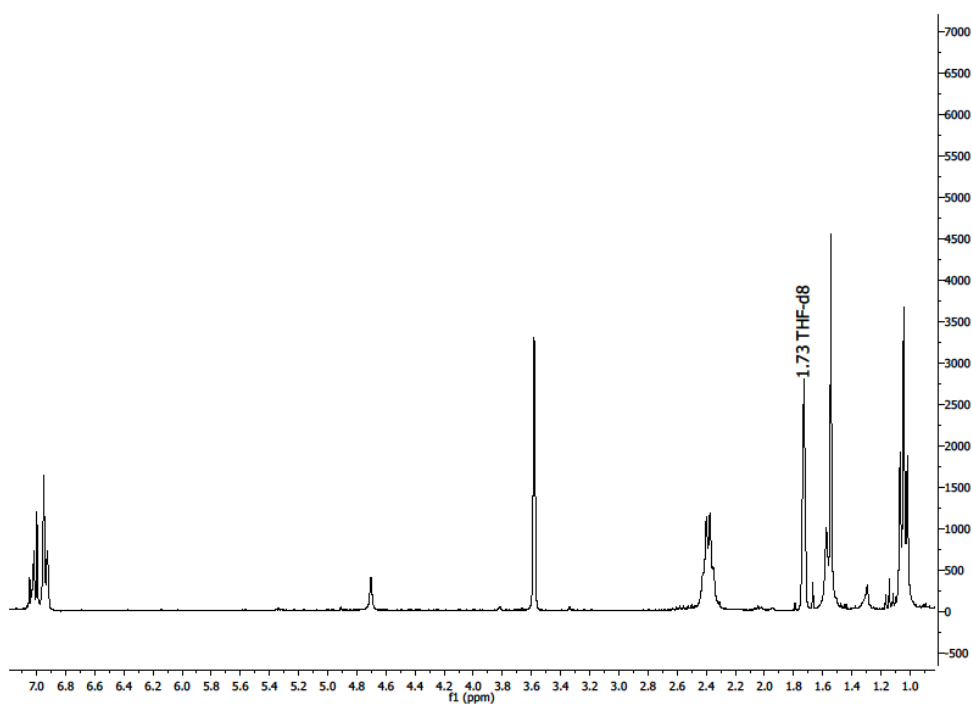
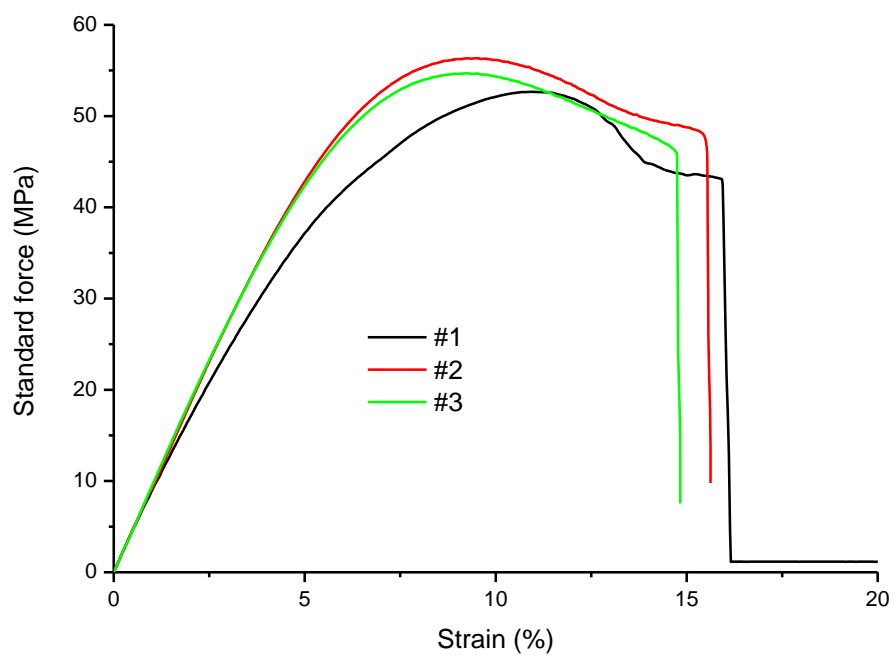


Fig. S12: ^1H NMR spectrum of catalyst $(\text{bdi})\text{Zn}(\text{OAc})$ recorded in THF-d_8 .

Stress Strain Curves of PLimC

Figure S13: Stress strain curves of PLimC with $M_n = 54$ kDa, measured at a strain rate of 5 mm/min.

12.5 Supporting Information des Manuskripts “A Lewis acid β -diiminato-zinc-complex as all-rounder for co- and terpolymerisation of various epoxides with carbon dioxide”

Supporting Information - A Lewis acid β -Diiminato-Zinc-Complex as All-Rounder for Co- and Terpolymerization of various Epoxides with Carbon Dioxide

M. Reiter^a, S. Vagin^a, A. Kronast^a, C. Jandl^b and B. Rieger^{*a}

TABLE OF CONTENT

0. Experimental Section.....	2
1. Pressurizing Catalyst (1) with CO ₂	3
2. GPC results of Table 1 and Table 3.	4
3. Ring Opening Polymerizations of CHO, PO, LO with catalyst 1-3 (Table 3).....	8
4. Calibration curve for in situ determination of the TOF	9
5. In situ IR spectra for Copolymerization results of CO ₂ and Limonene oxide.	10
6. DSC Analysis of the terpolymers	11
7. UV-Vis Analysis of the terpolymers	12
8. Synthesis and analysis (GPC, NMR) of Poly(menthene carbonate).....	12
9. ¹ H and ¹³ C NMR spectra of selected precipitated polymer samples.....	15
10. Single Crystal X-Ray Determination.....	36

0. Experimental Section

General. All reactions containing air- and/or moisture sensitive compounds were performed under dry argon using standard Schlenk or glovebox techniques. All chemicals were purchased from Aldrich or ABCR. Solvents were obtained from an MBraun MB-SPS-800 solvent purification system. Monomers were dried over calcium hydride and distilled prior to polymerization. NMR spectra were recorded on a Bruker AVIII-300 and AVIII 500 Cryo spectrometer. ^1H NMR spectroscopic chemical shifts δ are reported in ppm relative to tetramethylsilane and calibrated to the residual proton signal of the deuterated solvent. Deuterated solvents were obtained from Sigma Aldrich and dried over 3 Å molecular sieves. ESI-MS analytical measurements were performed in acetonitrile solutions on a Varian 500 MS spectrometer. Gel permeation chromatography (GPC) analysis was performed on a Varian PL-GPC 50. As eluent, chloroform (HPLC grade) with 1.5 g L⁻¹ tetrabutylammonium tetrafluoroborate was used. Polystyrene standards were used for calibration. Furthermore, gel permeation chromatography (GPC) analysis was performed on a Varian PL-GPC 50 Plus at 35 °C equipped with a PLgel-Mixed-C column set (600 mm). THF (HPLC grade) was used as solvent together with 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol at a flow rate of 1 mL/min and a polystyrene standard. DSC measurements were performed at a DSC Q2000 of TA Instruments with a heating rate of 5°C/min. UV-Vis spectra were recorded on a Varian Cary-50. *In situ* IR measurements were carried out under an argon atmosphere using an ATR IR MettlerToledo system. Elemental analysis was performed at the microanalytic laboratory of the Department of Inorganic Chemistry at the Technical University of Munich.

Monomer Synthesis. 84% *trans*-(+)-Limonene oxide was synthesized according to a literature procedure.¹ >99% *trans*-(+)-Limonene oxide was synthesized according to literature procedure, but purification was performed via silica gel chromatography (SiO₂, Hexane:EtOAc, 20:1; R_f=0.41).² Menthene oxide was prepared according to modified literature procedure (thf was used instead of MeOH).³

Ligand Synthesis. CH(CCF₃NC₆H₄-2,6C₂H₅)₂, ligand (**I**) was synthesized according to literature procedures.^{4,5}

Complex Synthesis.

[CH(CCF₃NC₆H₄-2,6C₂H₅)₂]ZnN(SiMe₃)₂, Complex 1. 1.00 equiv of ligand **I** and 1.20 equiv of Zn(NTMS₂)₂ were dissolved in dry toluene and stirred at 110 °C under inert atmosphere for 3 days. After cooling to room temperature, the solvent was removed under vacuum and the yellow solid was twice recrystallized from toluene at -35 °C to yield yellow crystals (42%). Anal. Calcd for C₃₁H₄₅F₆N₃Si₂Zn: C, 53.55; H, 6.52; N, 6.04. Found: C, 53.22; H, 6.23; N, 5.86. ^1H NMR (500 MHz, C₆D₆, 298 K): δ (ppm) = 7.12 – 7.02 (m, 6H, *H*_{Aromat}), 6.11 (s, 1H, *CH*), 2.73-2.58 (m, 8H, *CH*₂), 1.21 (t, *J*³ = 7.5 Hz, 12H, *CH*₃), -0.13 (s, 18H, Si*CH*₃). ^{13}C NMR (126 MHz, C₆D₆, 298K): δ (ppm) = 157.88 (q, ²*J*_{CF} = 27.3 Hz, NC(CF₃)CHC(CF₃)N), 143.16 (s, *C*_{Ar}), 136.19 (s, *C*_{Ar}), 127.10 (s, *C*_{Ar}), 125.40 (s, *C*_{Ar}), 120.24 (q, ¹*J*_{CF} = 287 Hz, NC(CF₃)CHC(CF₃)N), 87.09 (m, NC(CF₃)CHC(CF₃)N), 24.63 (s, CH₂CH₃), 12.85 (s, CH₂CH₃), 5.19 (s, Si(CH₃)₃). ^{29}Si NMR (99 MHz, C₆D₆, 298 K): δ (ppm) = -2.68.

[[CH(CCF₃NC₆H₄-2,6C₂H₅)₂]ZnOSiMe₃]₂, Complex 2. 300 mg of complex 1 were solved in 2.0 mL toluene-d₈ and pressurized with 40 bar CO₂ in an autoclave at 50 °C overnight. Carbon dioxide was released (0 °C) and the autoclave was opened in a glovebox. The slightly yellow precipitate (~100 mg) was recrystallized from 15 mL toluene. SC-XRD revealed that the complex is dimeric in the solid state (Figure 3). ^1H NMR (300 MHz, thf-d₈, 298 K): δ (ppm) = 7.16 (s, 12H, *H*_{Aromat}), 5.85 (s, 2H, *CH*), 2.79-2.50 (m, 16H, *CH*₂), 1.30 (t, *J*³ = 7.6 Hz, 24H, *CH*₃), -0.51 (s, 18H, OSi(CH₃)₃). ^{13}C NMR (126 MHz, C₆D₆, 298K): δ (ppm) = 157.65 (q, ²*J*_{CF} = 27.7 Hz, NC(CF₃)CHC(CF₃)N), 143.87 (s, *C*_{Ar}), 137.58 (s, *C*_{Ar}), 127.33 (s, *C*_{Ar}), 126.17 (s, *C*_{Ar}), 120.80 (q, ¹*J*_{CF} = 291 Hz, NC(CF₃)CHC(CF₃)N), 85.70 (m, NC(CF₃)CHC(CF₃)N), 24.45 (s, CH₂CH₃), 13.84 (s, CH₂CH₃), 3.08 (s, OSi(CH₃)₃).

Polymerization procedure. Copolymerization experiments with *in situ* monitoring were performed using a React-IR/MultiMax four-autoclave system (Mettler-Toledo). 50 mL steel autoclaves equipped with a diamond window, a mechanic stirring and a heating device were heated under vacuum to 130 °C overnight prior to use. The required amount of catalyst was dissolved in 5.0 mL epoxide (+ toluene, if indicated in Table 1+3) in a vial equipped with an injection septum and afterwards rapidly transferred into the reactor using a syringe. The reactor was pressurized and the polymerization was finished by cooling the reactor to 20 °C and release of CO₂. The product was dissolved in methylene chloride and transferred to a flask. Afterwards methylene chloride was removed under vacuum and yield and selectivity were determined via NMR/weight of the polymer. The dissolved polymer (methylene chloride) was precipitated from methanol.

[1] O. Hauenstein, M. Reiter, S. Agarwal, B. Rieger and A. Greiner, *Green Chem.*, 2016, **18**, 760-770.

[2] D. Steiner, L. Ivison, C. T. Goralski, R. B. Appell, J. R. Gojkovic and B. Singaram, *Tetrahedron Asymmetry*, 2002, **13**, 2359-2363.

[3] K. Mori, *Tetrahedron Asymmetry*, 2006, **17**, 2133-2142.

[4] A. Kronast, M. Reiter, P. T. Altenbuchner, C. Jandl, A. Pöthig and B. Rieger, *Organometallics*, 2016, **35**, 681-685.

[5] D. T. Carey, E. K. Cope-Eatough, E. Vilaplana-Mafe, F. S. Mair, R. G. Pritchard, J. E. Warren and R. J. Woods, *Dalt. Trans.*, 2003, 1083-1093.

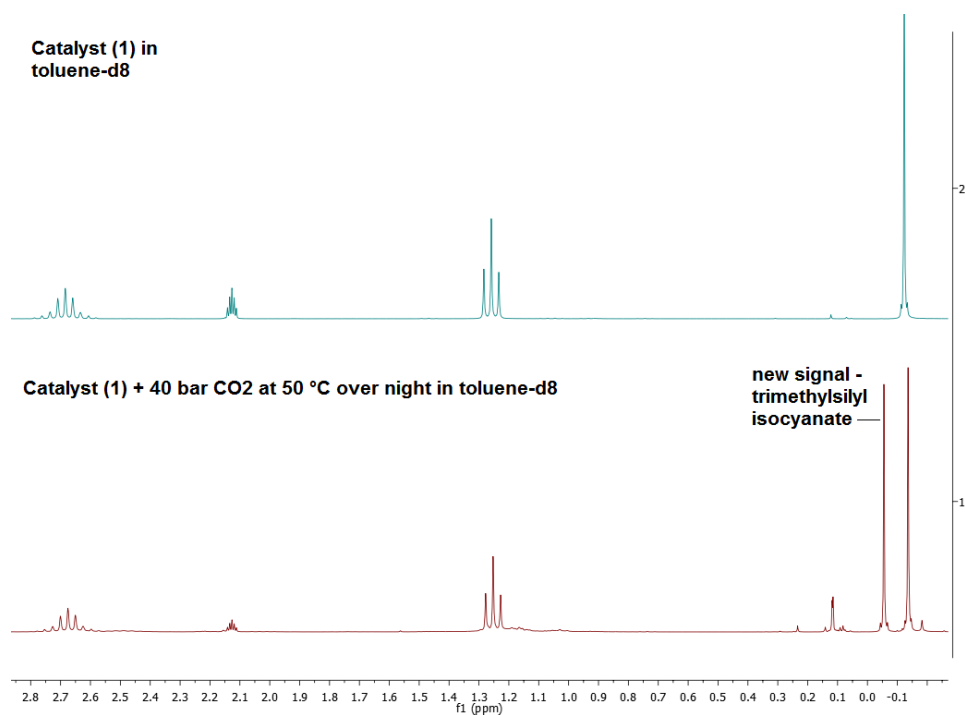
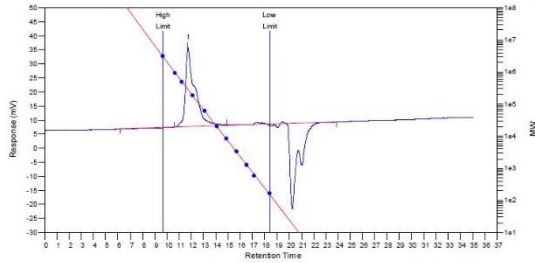
1. Pressurizing Catalyst (1) with CO₂.

Figure S1. On the top: ¹H-NMR spectrum of catalyst (1) in toluene-d₈. On the bottom: ¹H-NMR spectrum of catalyst (1) + 40 bar CO₂ at 50 °C over night in toluene-d₈.

2. GPC results of Table 1 and Table 3.

Table 1

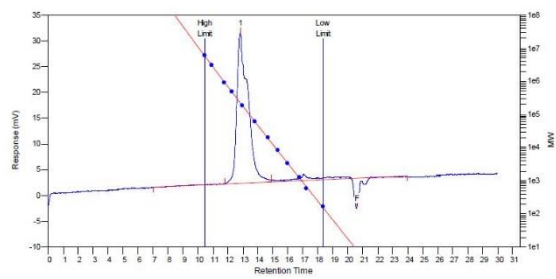
Entry 1



MW Averages

Peak No	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD
1	288254	134128	223217	283558	339300	213584	1.66421

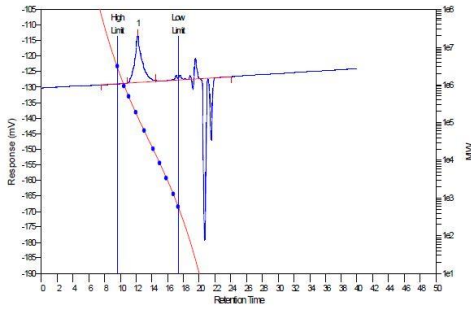
Entry 2



MW Averages

Peak No	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD
1	227930	134776	186847	234564	284109	179814	1.38635
2	0	0	0	0	0	0	0

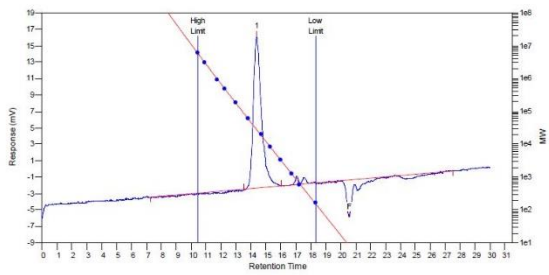
Entry 3



MW Averages

Peak No	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD
1	148007	97520	140558	185229	233077	134270	1.44132

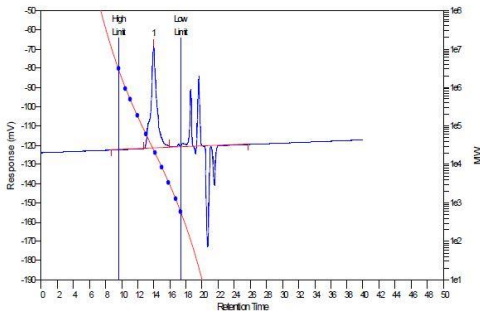
Entry 5



MW Averages

Peak No	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD
1	27636	21444	25773	29187	32131	25227	1.20187
2	0	0	0	0	0	0	0

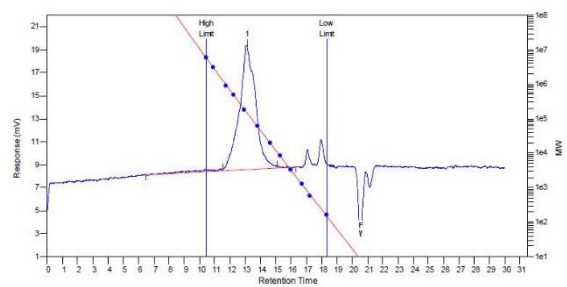
Entry 6



MW Averages

Peak No	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD
1	24494	19623	24762	29686	34717	24041	1.26189

Entry 7

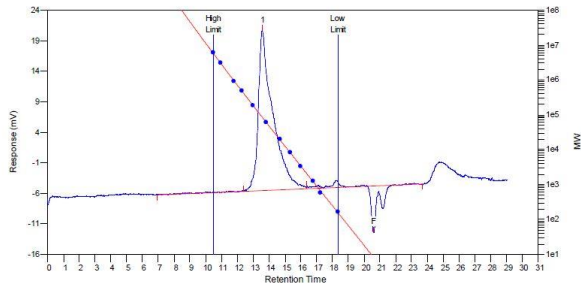


MW Averages

Peak No	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD
1	151266	106526	186099	312723	476723	171604	1.74698
2	0	0	0	0	0	0	0

12 Appendix

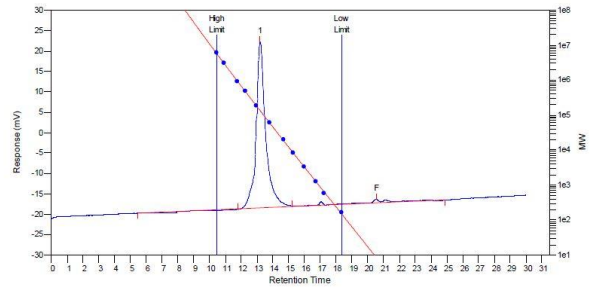
Entry 9



MW Averages

Peak No	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD
1	80821	32545	63213	90855	119531	59155	1.94233
2	0	0	0	0	0	0	0

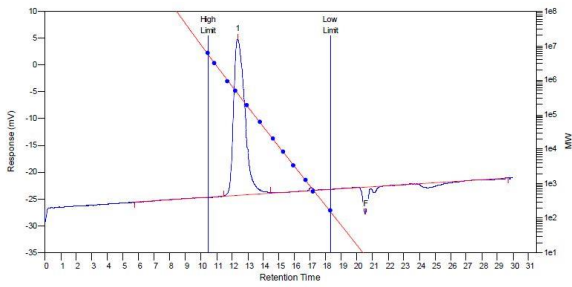
Entry 10



MW Averages

Peak No	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD
1	131174	94879	133025	174591	234786	127647	1.40205
2	0	0	0	0	0	0	0

Entry 11

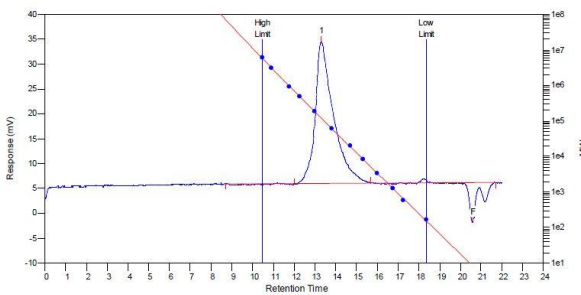


MW Averages

Peak No	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD
1	411339	271984	360946	432723	497941	349791	1.32709
2	0	0	0	0	0	0	0

Table 3

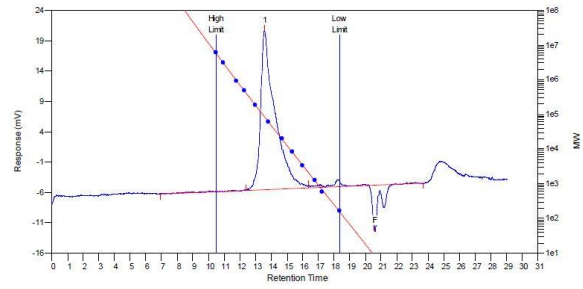
Entry 1



MW Averages

Peak No	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD
1	120730	61887	103822	146357	194488	97931	1.67761
2	0	0	0	0	0	0	0

Entry 2

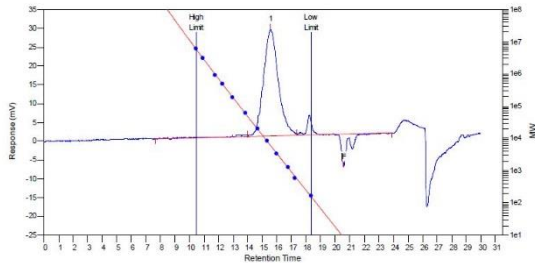


MW Averages

Peak No	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD
1	80821	32545	63213	90855	119531	59155	1.94233
2	0	0	0	0	0	0	0

12 Appendix

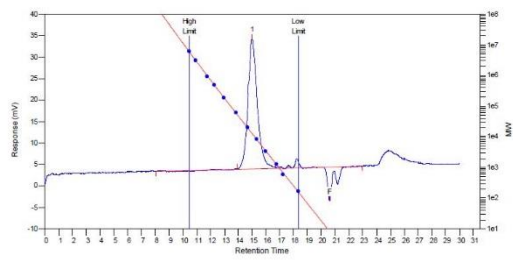
Entry 3



MW Averages

Peak No	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD
1	5980	4312	6812	10133	14715	6403	1.57978
2	0	0	0	0	0	0	0

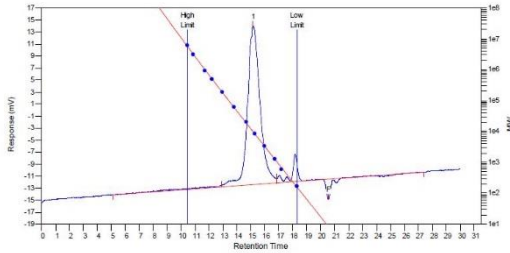
Entry 4



MW Averages

Peak No	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD
1	12611	9968	12708	15468	18491	12314	1.27488
2	0	0	0	0	0	0	0

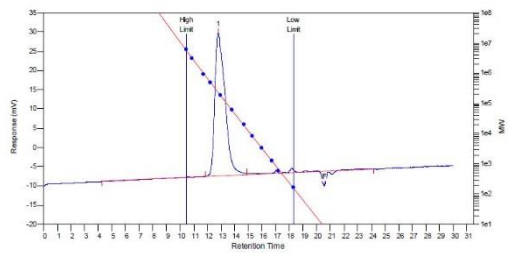
Entry 5



MW Averages

Peak No	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD
1	9643	7217	12319	32554	86356	11053	1.70694
2	0	0	0	0	0	0	0

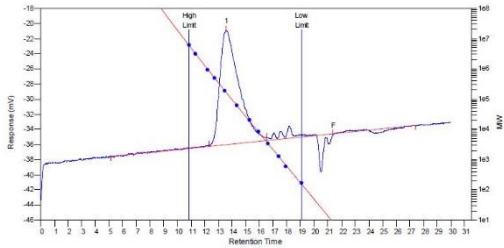
Entry 6



MW Averages

Peak No	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD
1	237109	145274	195978	238610	278140	189434	1.34902
2	0	0	0	0	0	0	0

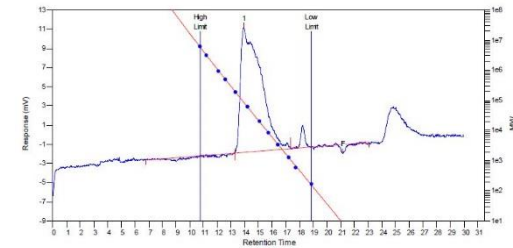
Entry 7



MW Averages

Peak No	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD
1	163243	56092	138469	223954	300891	126324	2.46896
2	0	0	0	0	0	0	0

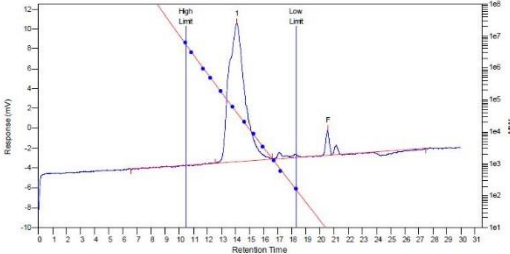
Entry 8



MW Averages

Peak No	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD
1	90308	18913	46651	73134	91357	42623	2.40661
2	0	0	0	0	0	0	0

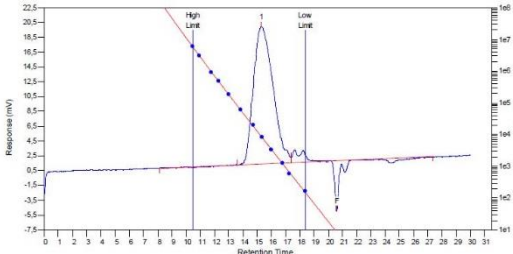
Entry 9



MW Averages

Peak No	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD
1	39942	24028	45232	66088	85701	42240	1.88247
2	0	0	0	0	0	0	0

Entry 10

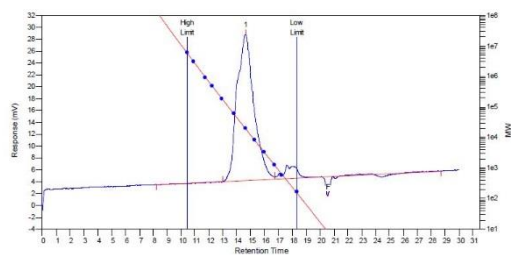


MW Averages

Peak No	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD
1	8493	4593	8949	14360	19826	8232	1.9484
2	0	0	0	0	0	0	0

12 Appendix

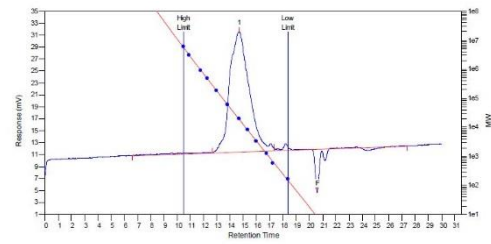
Entry 13



MW Averages

Peak No	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD
1	19528	12844	23614	36599	50315	21899	1.83852
2	0	0	0	0	0	0	0

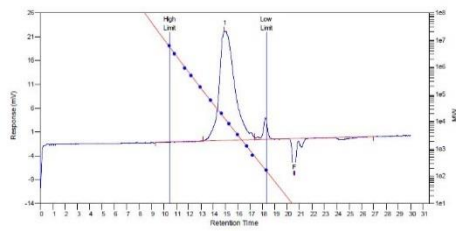
Entry 14



MW Averages

Peak No	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD
1	19587	9466	24933	48832	85455	22001	2.60226
2	0	0	0	0	0	0	0

Entry 15



MW Averages

Peak No	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD
1	13126	6014	12806	23068	39359	11665	2.12936
2	0	0	0	0	0	0	0

3. Ring Opening Polymerizations of CHO, PO, LO with catalyst 1-3 (Table 3).

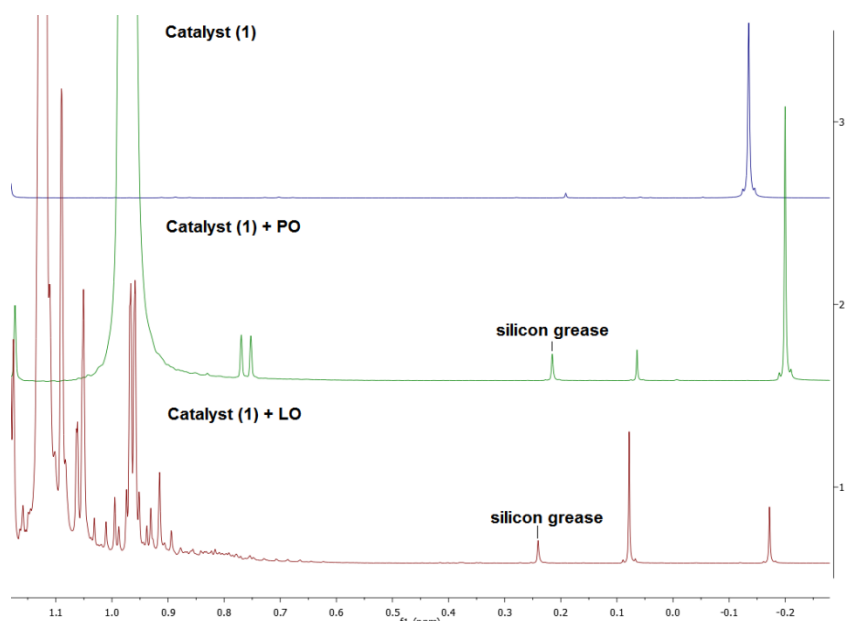


Figure S2. ^1H -NMR section (1.2ppm- (-0.2 ppm)) of Table 2, Entries 2+3. On top: ^1H NMR of Catalyst (1) in C_6D_6 , $-\text{ZnNSi}(\text{CH}_3)_3$. In the middle: ^1H NMR of Catalyst (1) in C_6D_6 + 500 eq. propylene oxide. On the bottom: ^1H NMR of Catalyst (1) in C_6D_6 + 250 eq. limonene oxide.

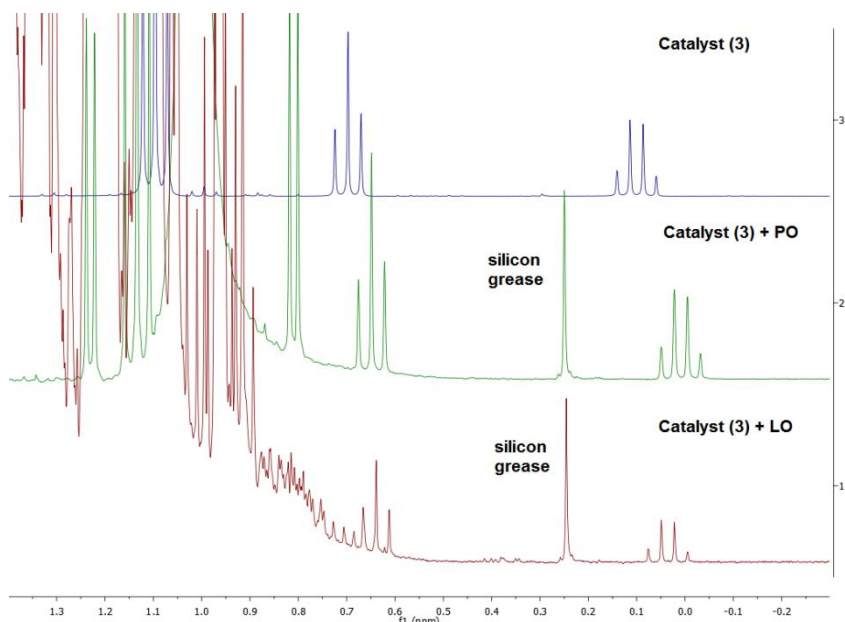


Figure S3. ^1H -NMR section (1.3ppm- (-0.3 ppm)) of Table 2, Entries 8+9. On top: ^1H NMR of Catalyst (3) in C_6D_6 , $-\text{ZnNSi}(\text{CH}_3)_3$. In the middle: ^1H NMR of Catalyst (3) in C_6D_6 + 500 eq. propylene oxide. On the bottom: ^1H NMR of Catalyst (3) in C_6D_6 + 250 eq. limonene oxide.

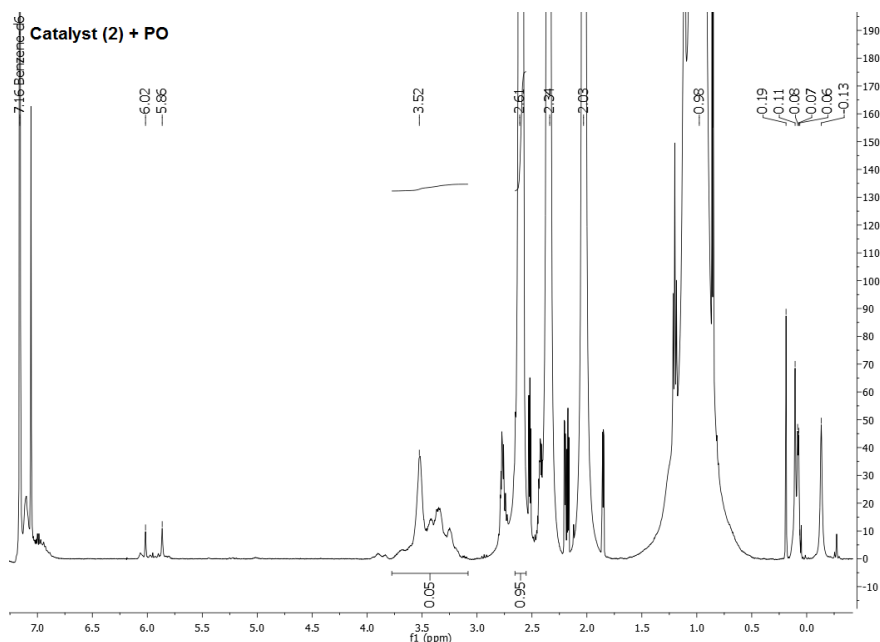
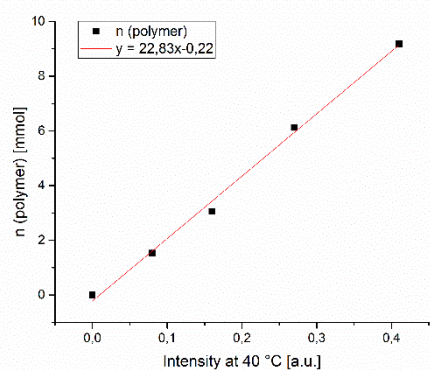


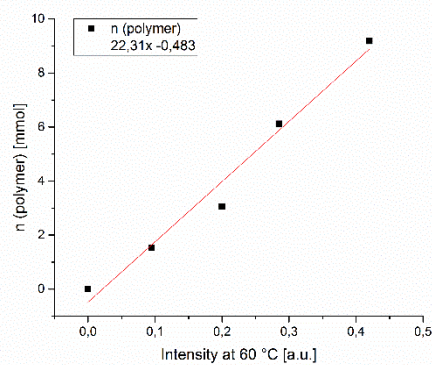
Figure S4. ^1H -NMR section of Table 2, Entry 5. Catalyst (2) + 500 eq. propylene oxide in C_6D_6 . No NMR spectrum of the catalyst provided as it is insoluble in benzene.

4. Calibration curve for *in situ* determination of the TOF

a



b



c

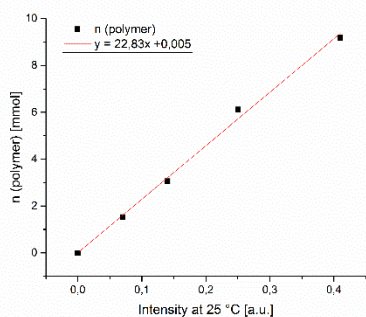


Figure S5. Calibration curve: Intensity of the carbonyl stretching bond $\nu(\text{C}=\text{O})$ of PLimC determined in the *in situ* IR autoclave reactor 1 against n(polymer) a) 40°C b) 60°C c) 25°C.

5. *In situ* IR spectra for Copolymerization results of CO₂ and Limonene oxide.

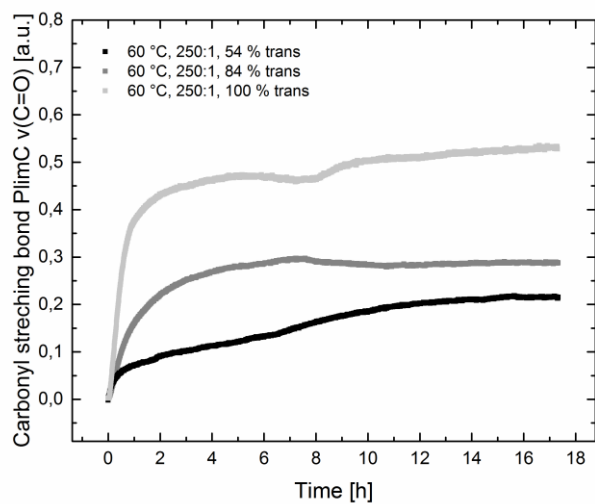


Figure S6. Intensity of the carbonyl stretching bond of PlimC in a.u. against time in hours. Data from Table 3, Entries 3+5+7 at 60 °C, 30 bar 250:1 (0.4 mol%).

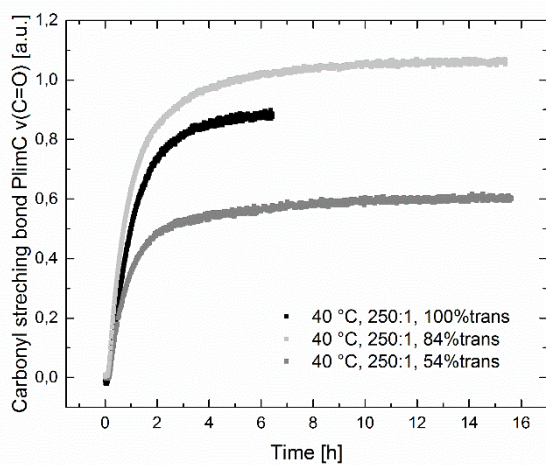
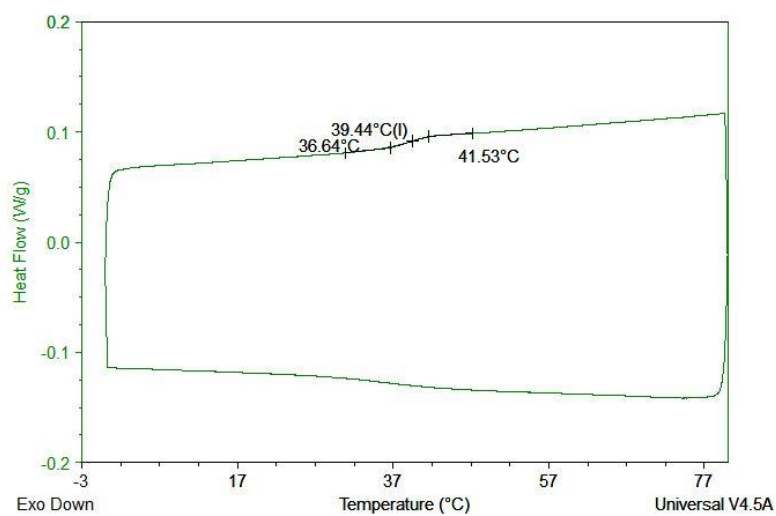


Figure S7. Intensity of the carbonyl stretching bond of PlimC in a.u. against time in hours. Data from Table 3, Entries 2+4+6 at 40 °C, 30 bar 250:1 (0.4 mol%).

6. DSC Analysis of the terpolymers

a)



b)

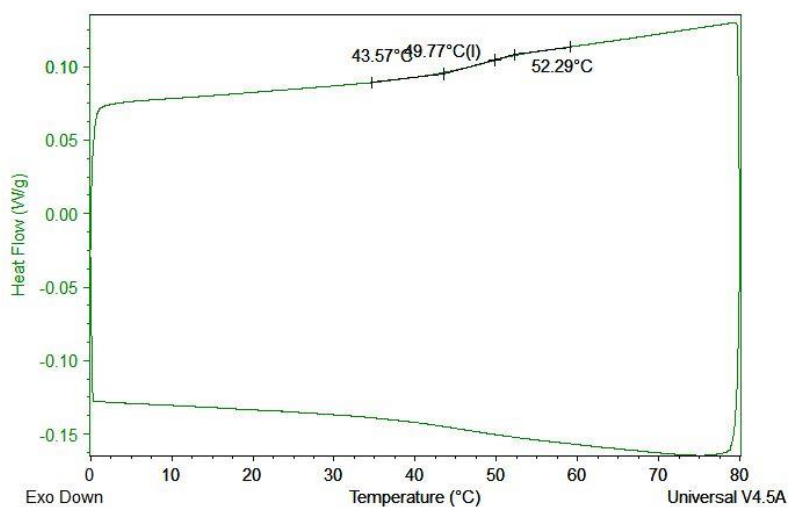


Figure S8. a) DSC curve (heating rate 5K/min) for terpolymer (PLimC-PPC), Table 1, Entry 10; b) DSC curve (heating rate 5K/min) for terpolymer (PCHC-PPC), Table 1, Entry 11.

7. UV-Vis Analysis of the terpolymers

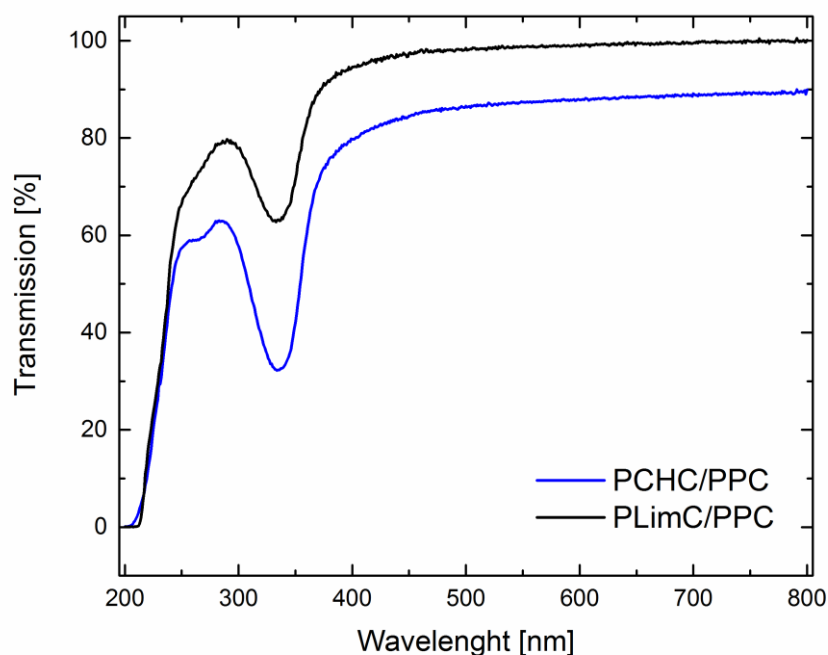


Figure S9. UV-Vis spectrum of two different terpolymers from 200-800 nm: blue line CHO/PO/CO₂. Black line LO/PO/CO₂.

8. Synthesis and analysis (GPC, NMR) of Poly(menthene carbonate)

Table S1 Copolymerization of menthene oxide and carbon dioxide with catalyst (1).

Entry	[MenO]:[1]	% <i>trans</i> LO	V (tol) [mL]	Press ure [bar]	T[°C]	Time [h]	Yield [%]	Yield <i>trans</i> -LO [%]	Trans/Cis*/ Trans* [%]	M _n (PDI) ^e [g/mol]
1	250	54	2	30	25	16	43	80	100:0:0	149 000 (1.2)
2	250	54	2	30	60	16	4	8	-	5700 (1.3)

12 Appendix

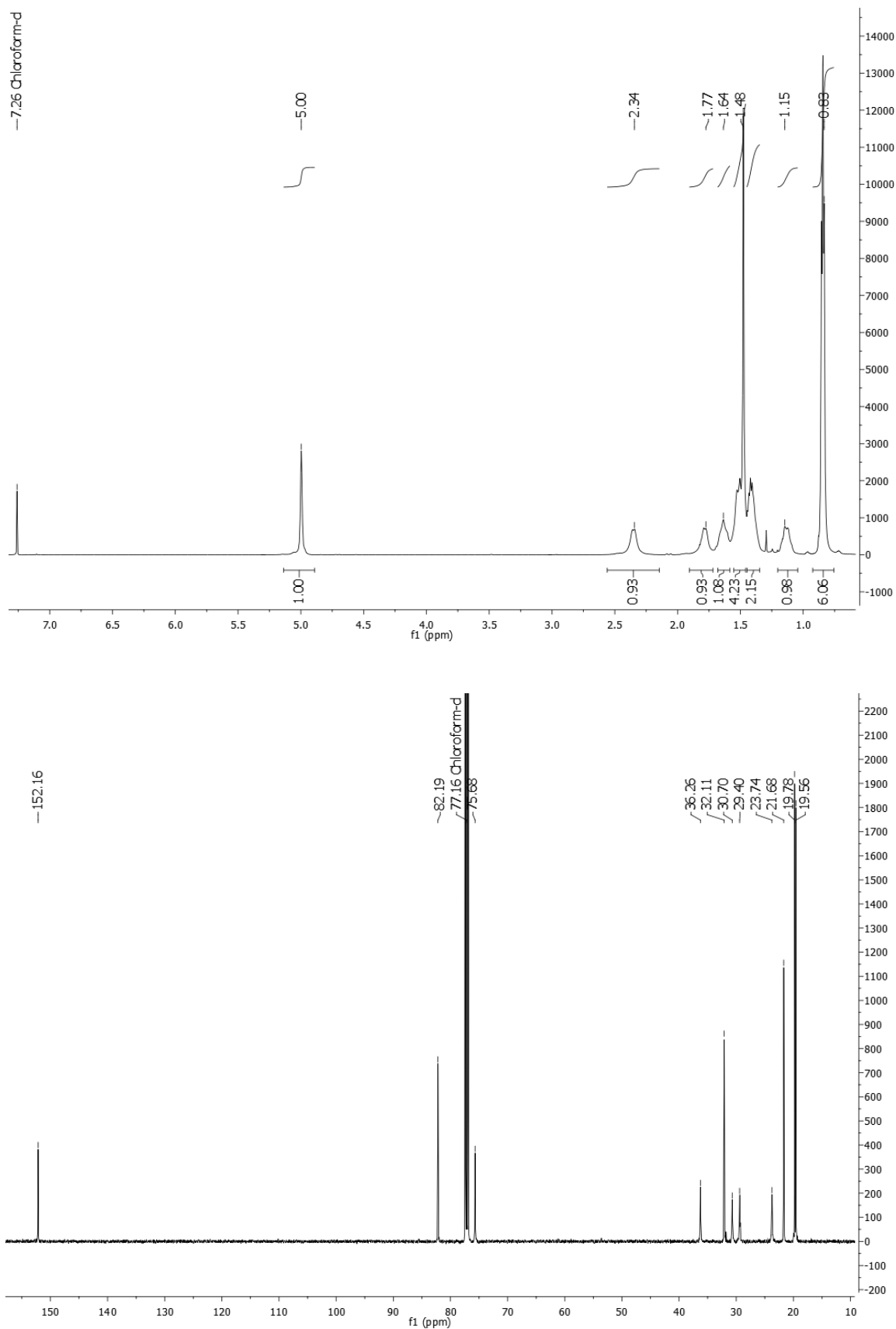


Figure S10. ^1H and ^{13}C NMR spectra of PMenC (Table S1, Entry 1).

12 Appendix

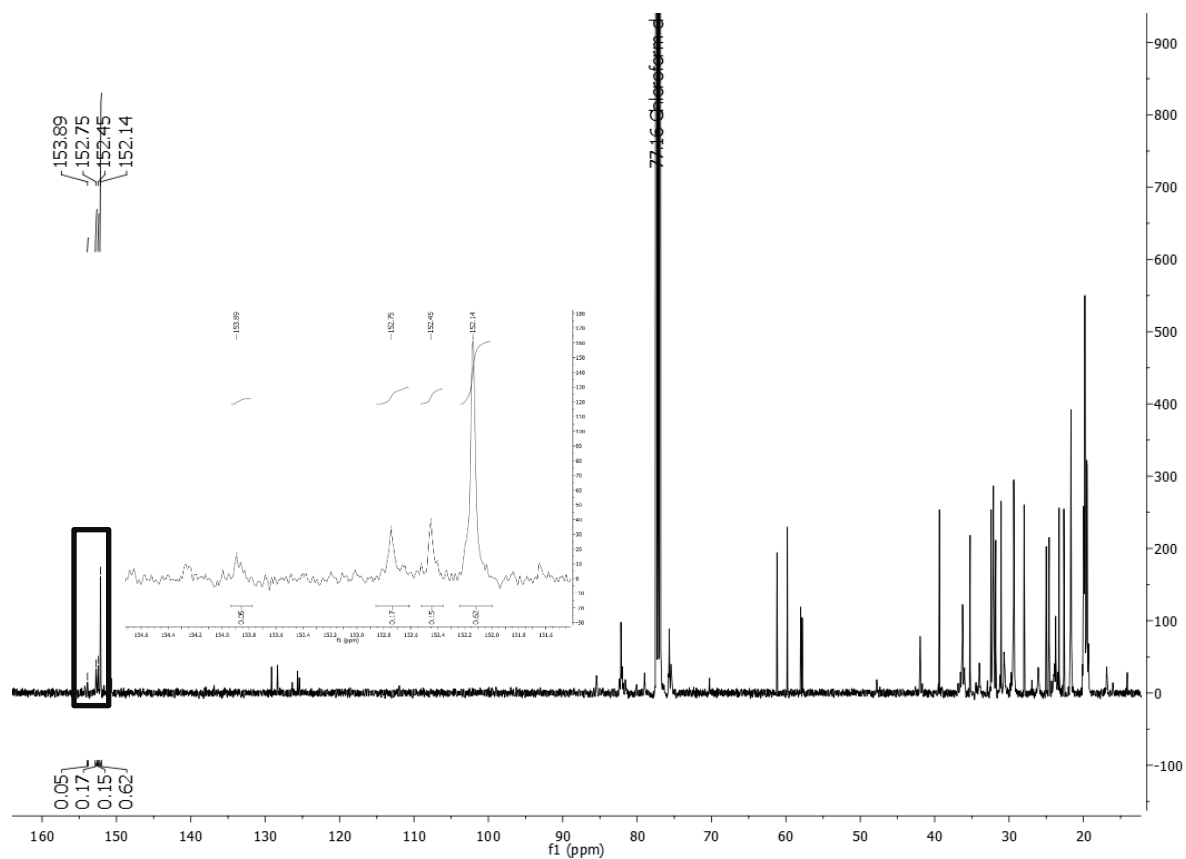
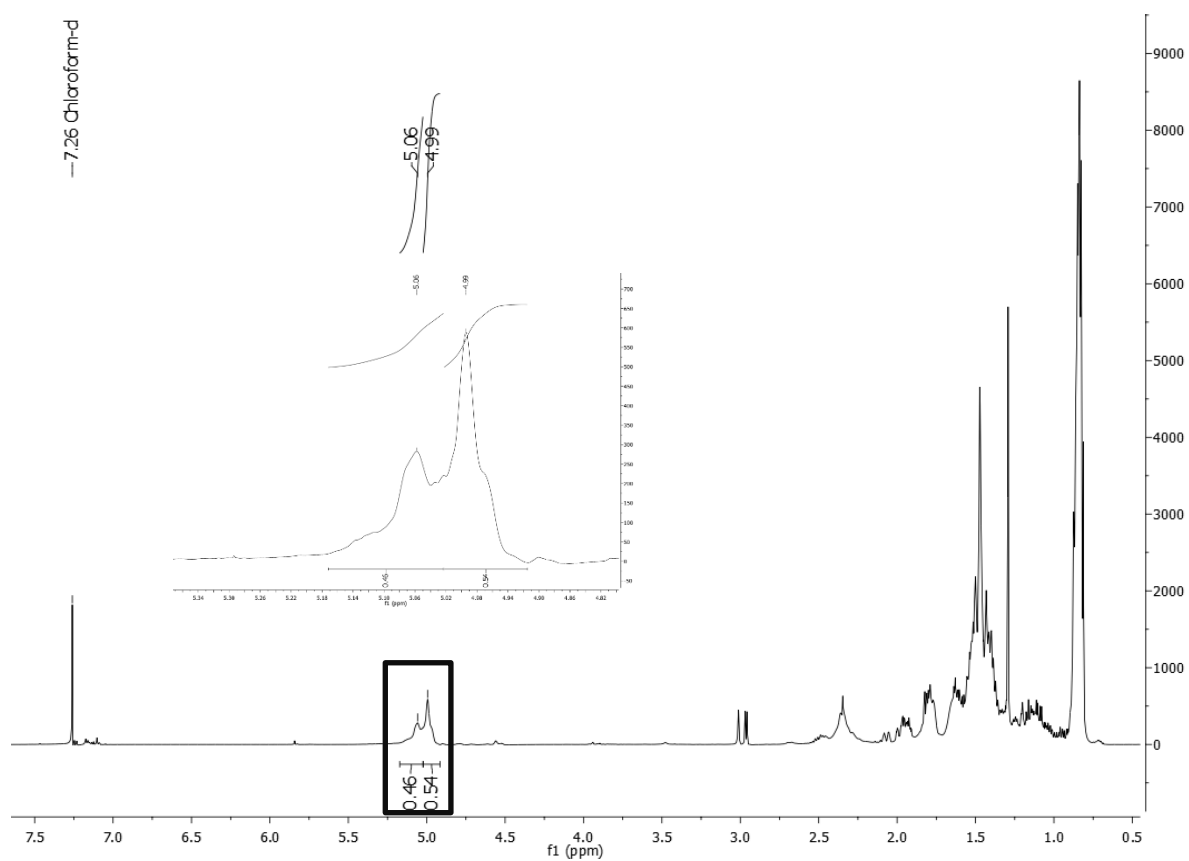
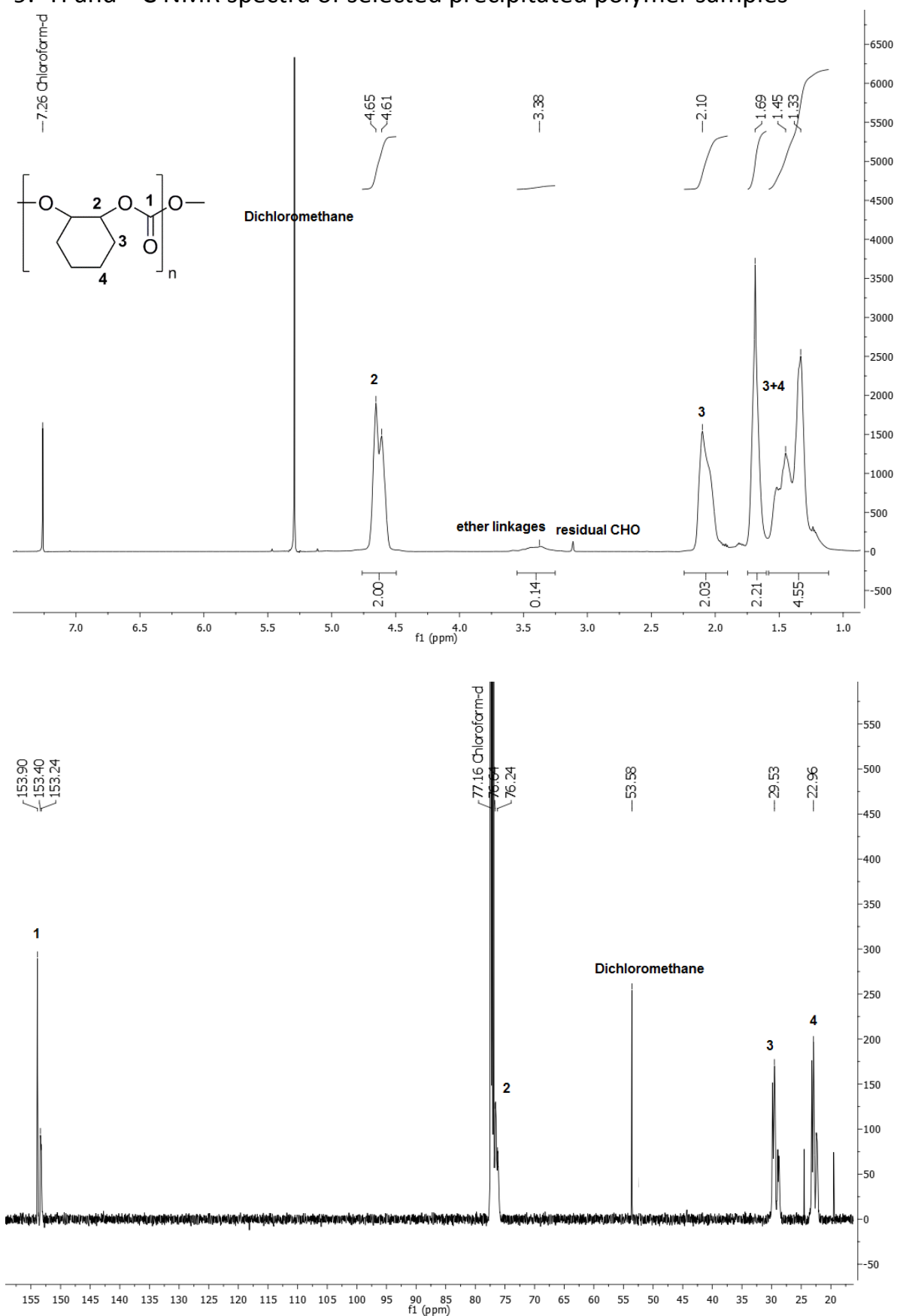


Figure S11. ^1H and ^{13}C NMR spectra of PMenC (Table S1, Entry 2).



9. ^1H and ^{13}C NMR spectra of selected precipitated polymer samplesFigure S12. ^1H and ^{13}C NMR spectra of Poly(cyclohexene carbonate), Table 1, Entry 2.

12 Appendix

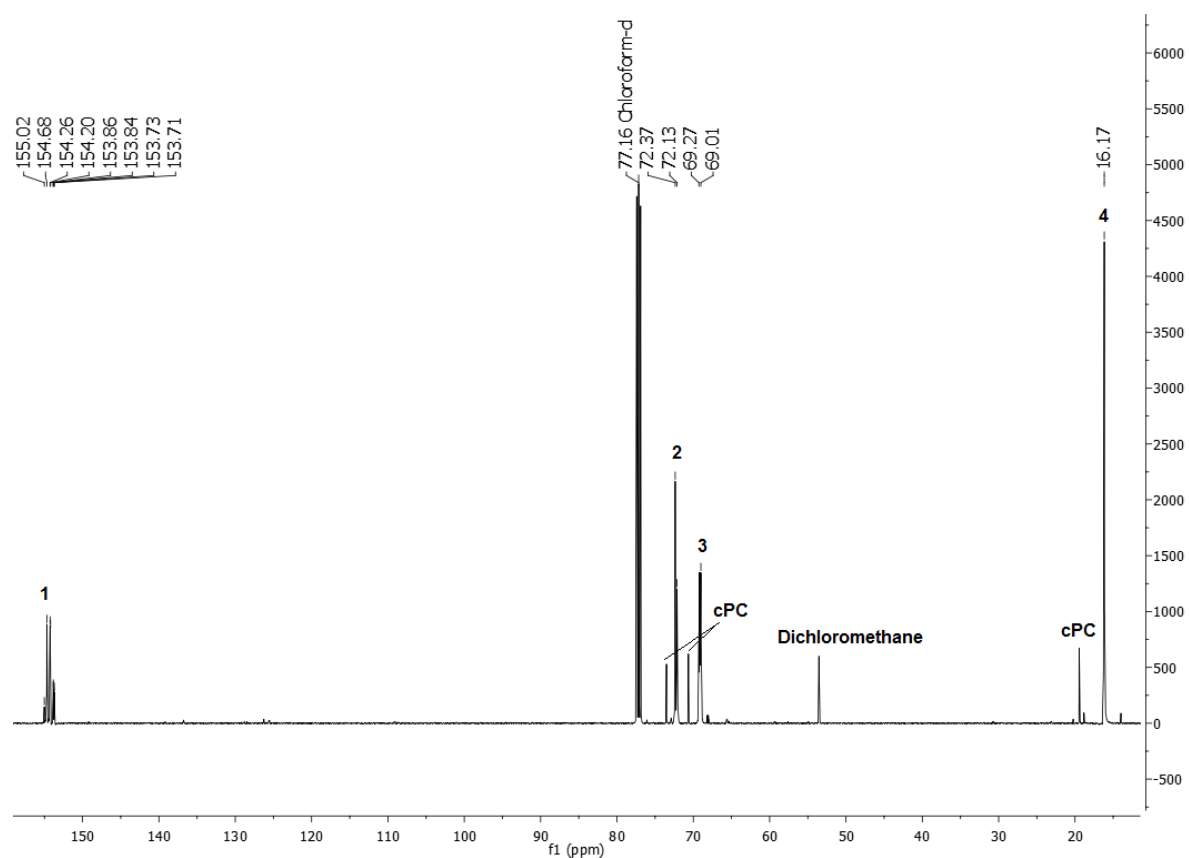
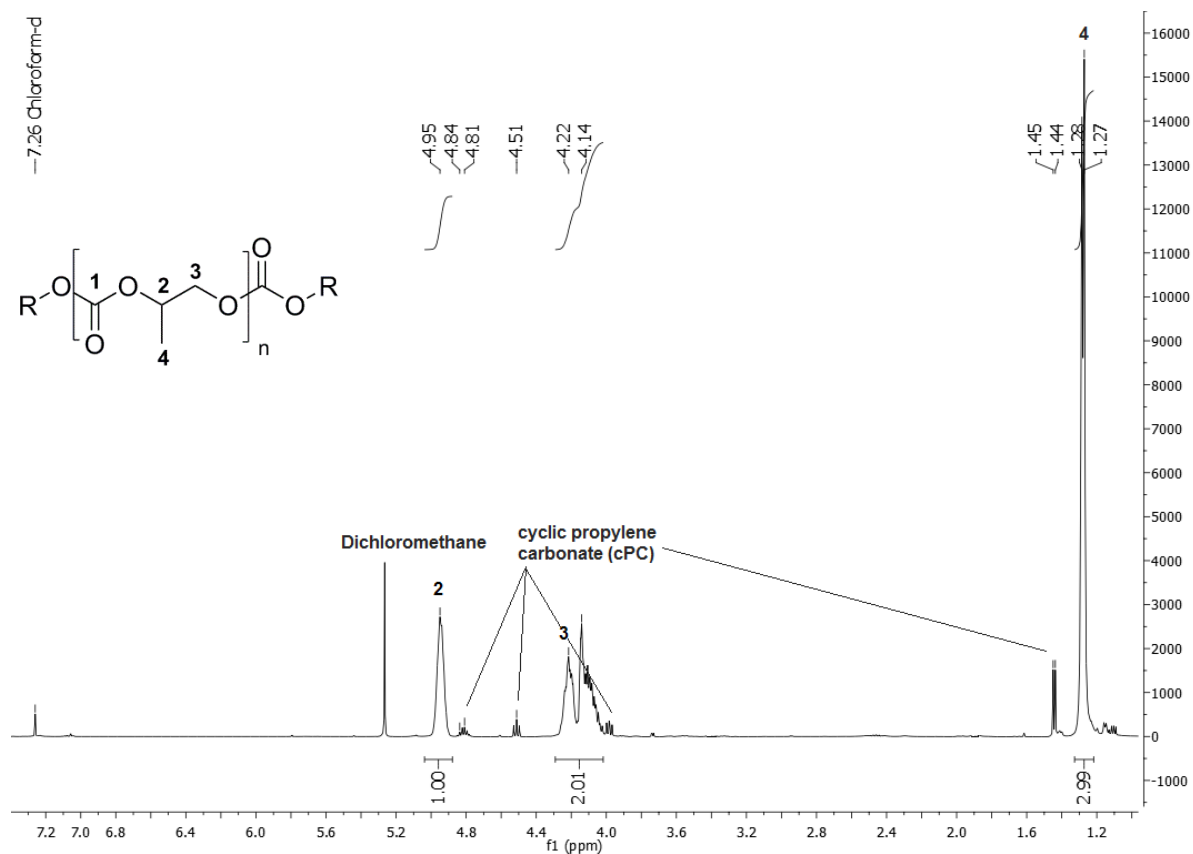


Figure S13. ¹H and ¹³C NMR spectra of Poly(propylene carbonate), Table 1, Entry 5.

12 Appendix

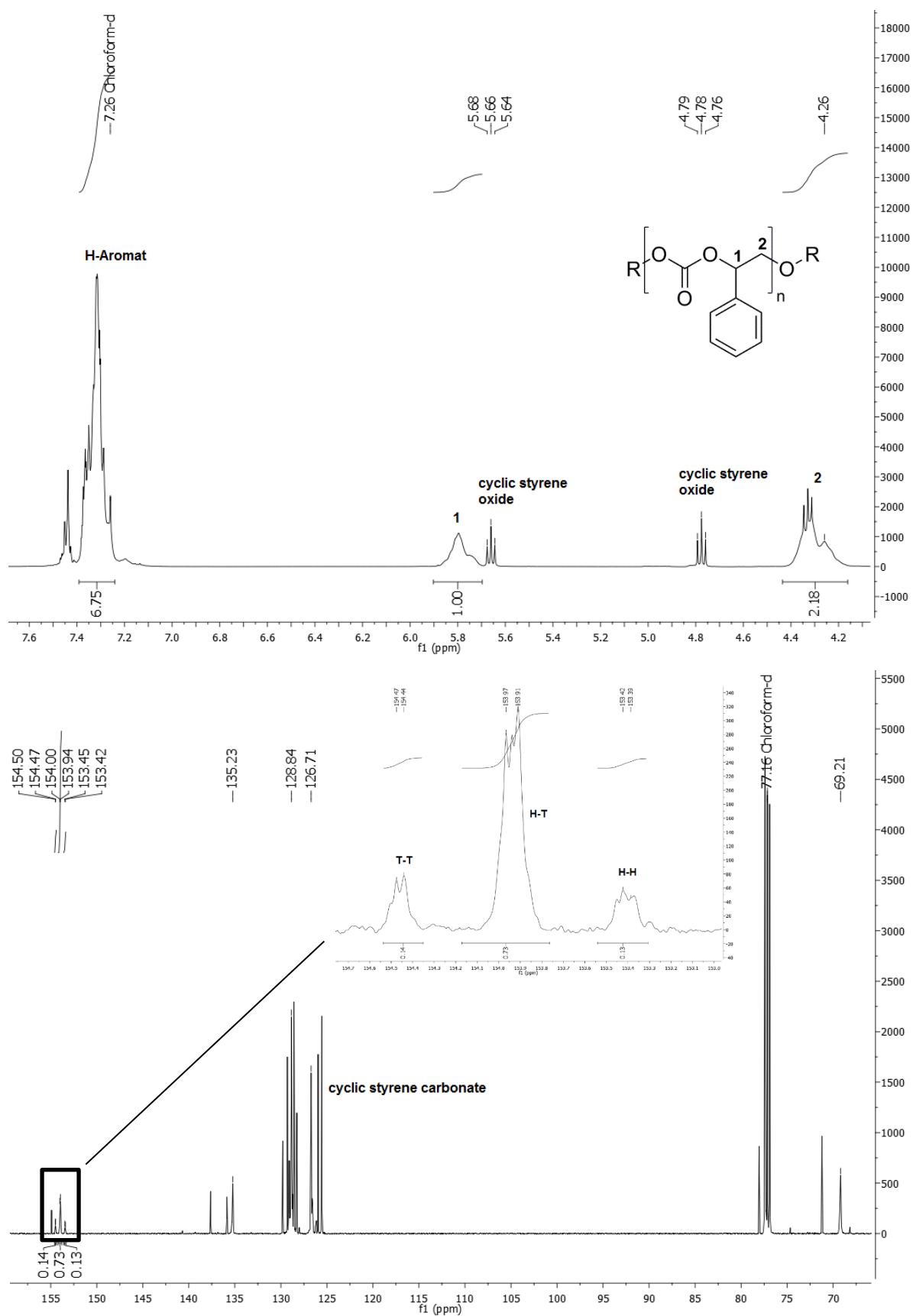


Figure S14. ¹H and ¹³C NMR spectra of Poly(styrene carbonate), Table 1, Entry 6.

12 Appendix

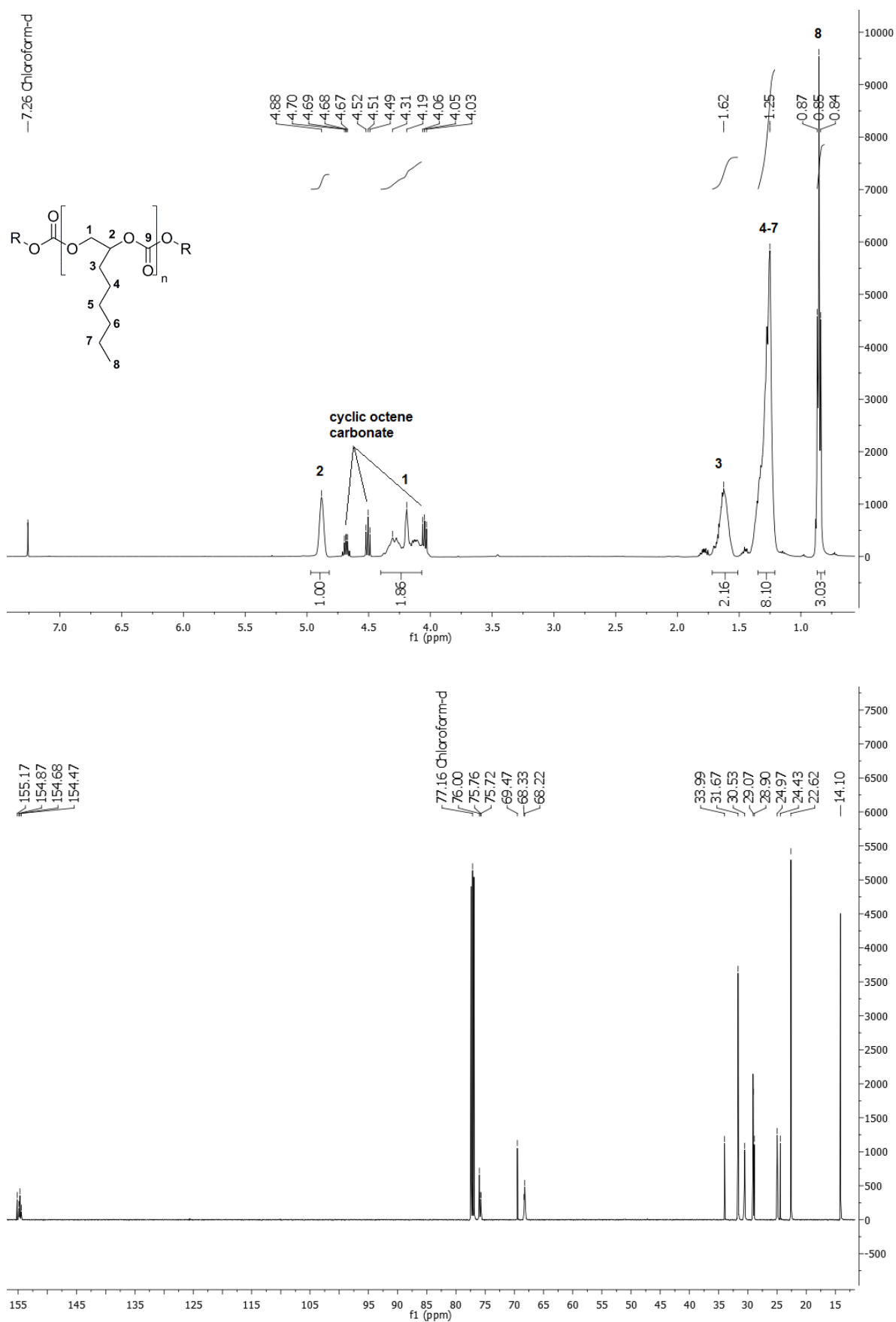


Figure S15. ¹H and ¹³C NMR spectra of Poly(octene carbonate), Table 1, Entry 7.

12 Appendix

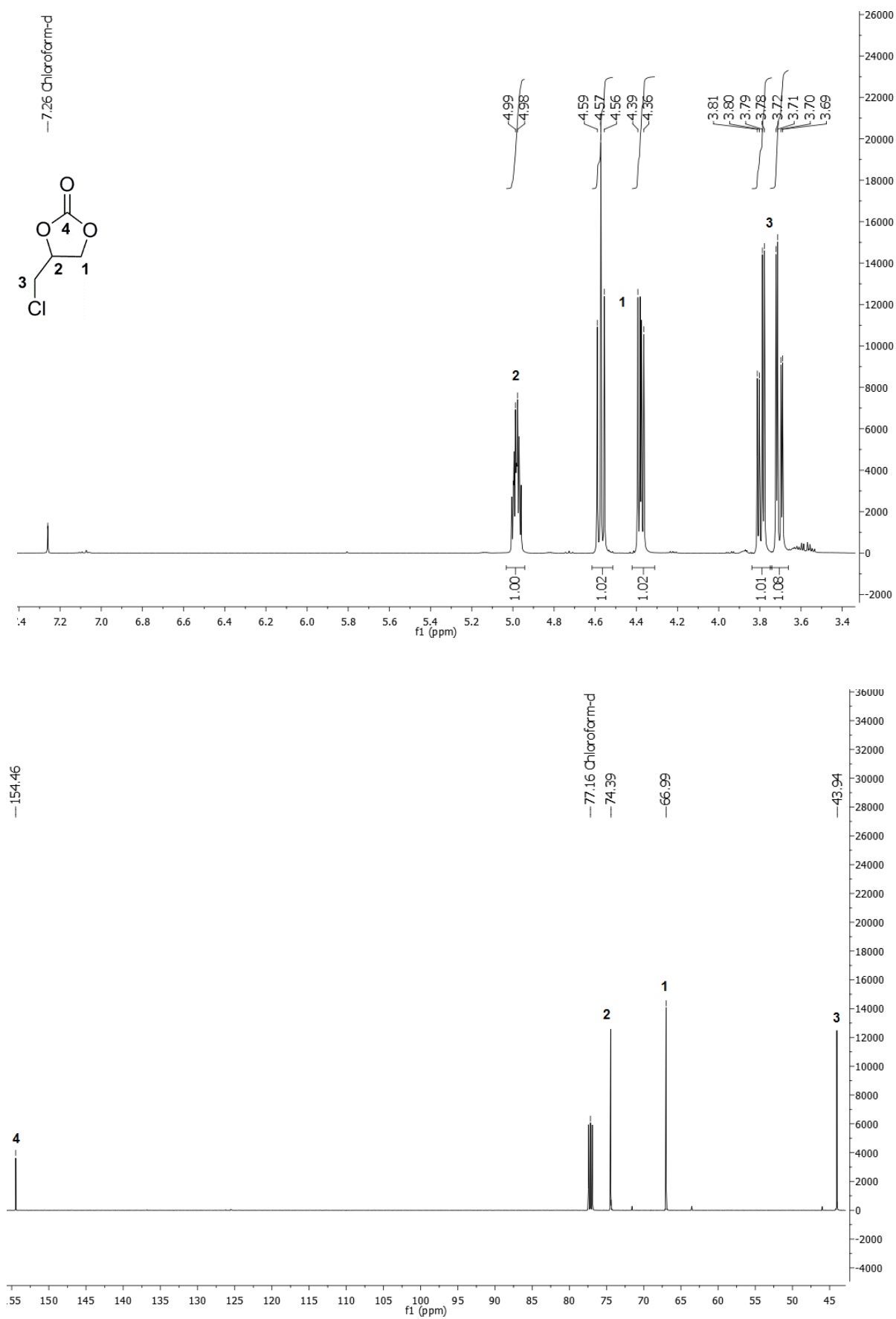


Figure S16. ¹H and ¹³C NMR spectra of Cyclic epichlorohydrin carbonate, Table 1, Entry 8.

12 Appendix

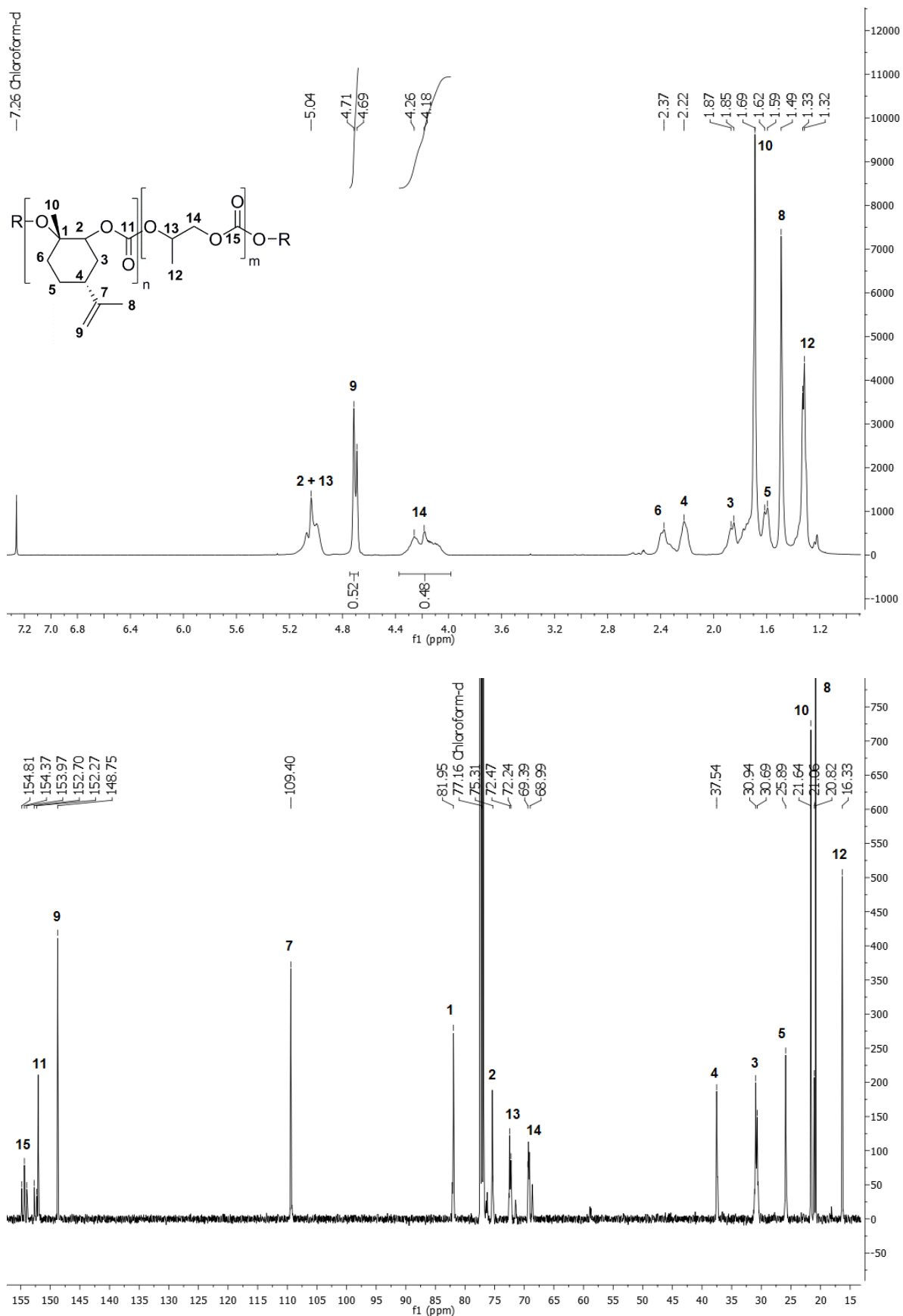


Figure S17. ^1H and ^{13}C NMR spectra of Terpolymer PLimC/PPC, Table 1, Entry 10.

12 Appendix

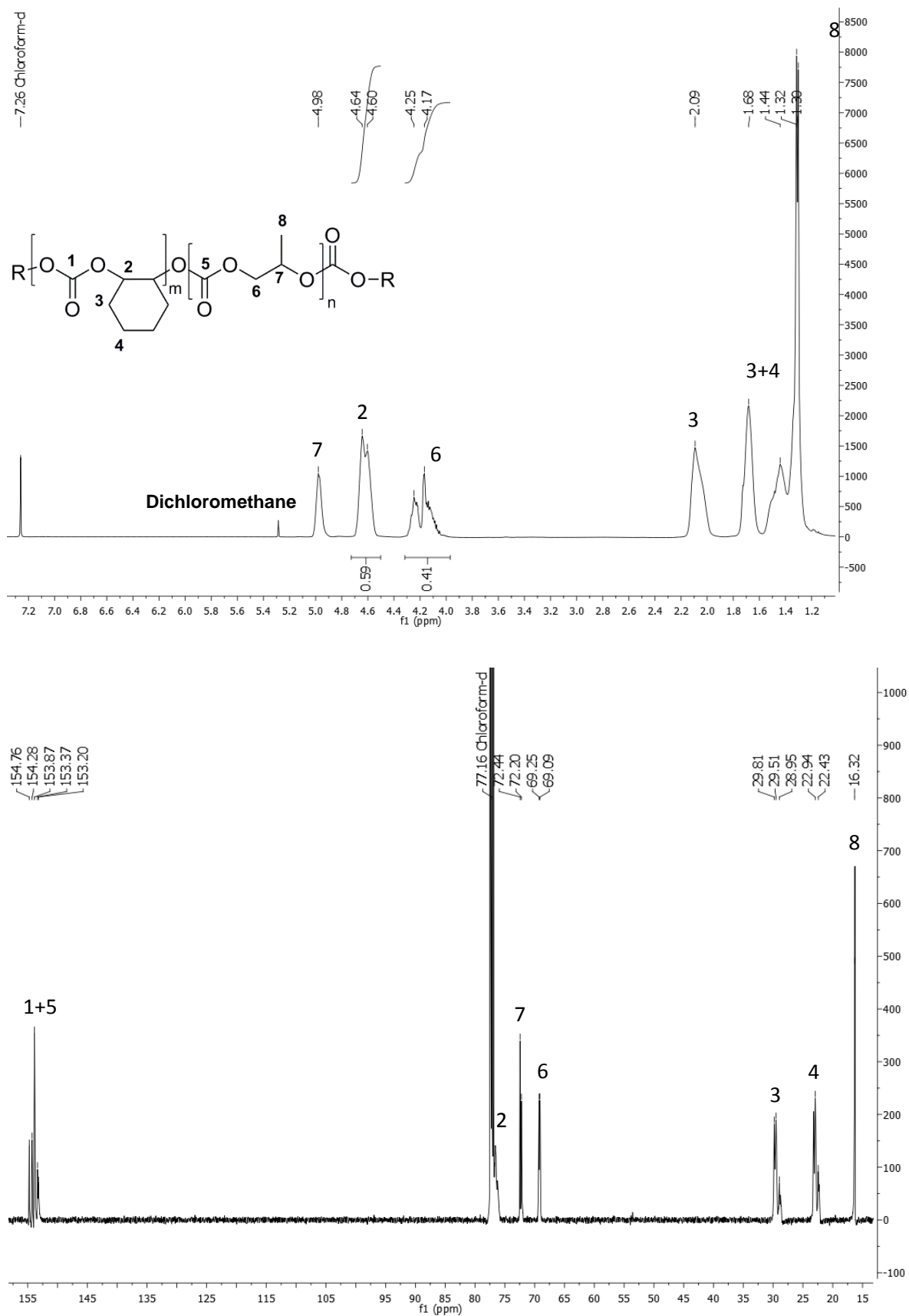
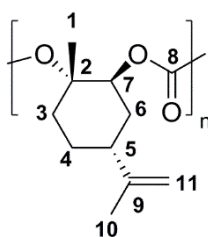
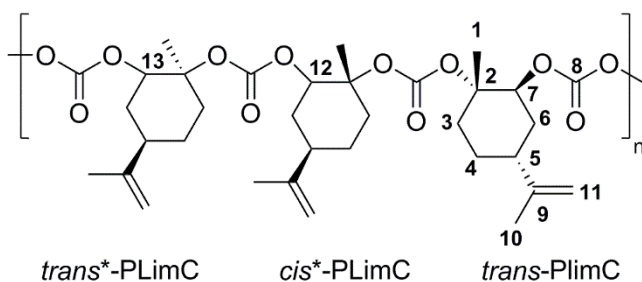


Figure S18. ¹H and ¹³C NMR spectra of Terpolymer PCHC/PPC (precipitated), Table 1, Entry 11.

General ^1H and ^{13}C signal assignment for regioregular (*trans*-PLimC) and regioirregular (*trans+trans*+cis**-PLimC).^{[6],[7]}

	Group	^1H (δ , ppm)	^{13}C (δ , ppm)
 <p><i>trans</i>-PLimC</p>	1	1.69	21.65
	2	-	81.97
	3	2.38, 2.40	30.71
	4	1.34, 1.60	25.90
	5	2.23	37.55
	6	1.62, 1.86	30.95
	7	5.04	75.40
	8	-	152.06
	9	-	109.42
	10	1.50	20.84
	11	4.70, 4.72	148.76



Group	^1H (δ , ppm)	^{13}C (δ , ppm)
1	1.69	21.65
2	-	81.97
3	2.38, 2.40	30.71
4	1.34, 1.60	25.90
5	2.23	37.55
6	1.62, 1.86	30.95
7	5.04	75.40
8	-	152.06
9	-	109.42
10	1.50	20.84
11	4.70, 4.72	148.76
12	5.08	152.43
13	5.12	153.77

[6] C. M. Byrne, S. D. Allen, E. B. Lobkovsky and G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 11404-11405.

[7] L. Peña Carrodegua, J. González-Fabra, F. Castro-Gómez, C. Bo and A. W. Kleij, *Chem.-Eur. J.*, **2015**, 21, 6115-6122.

12 Appendix

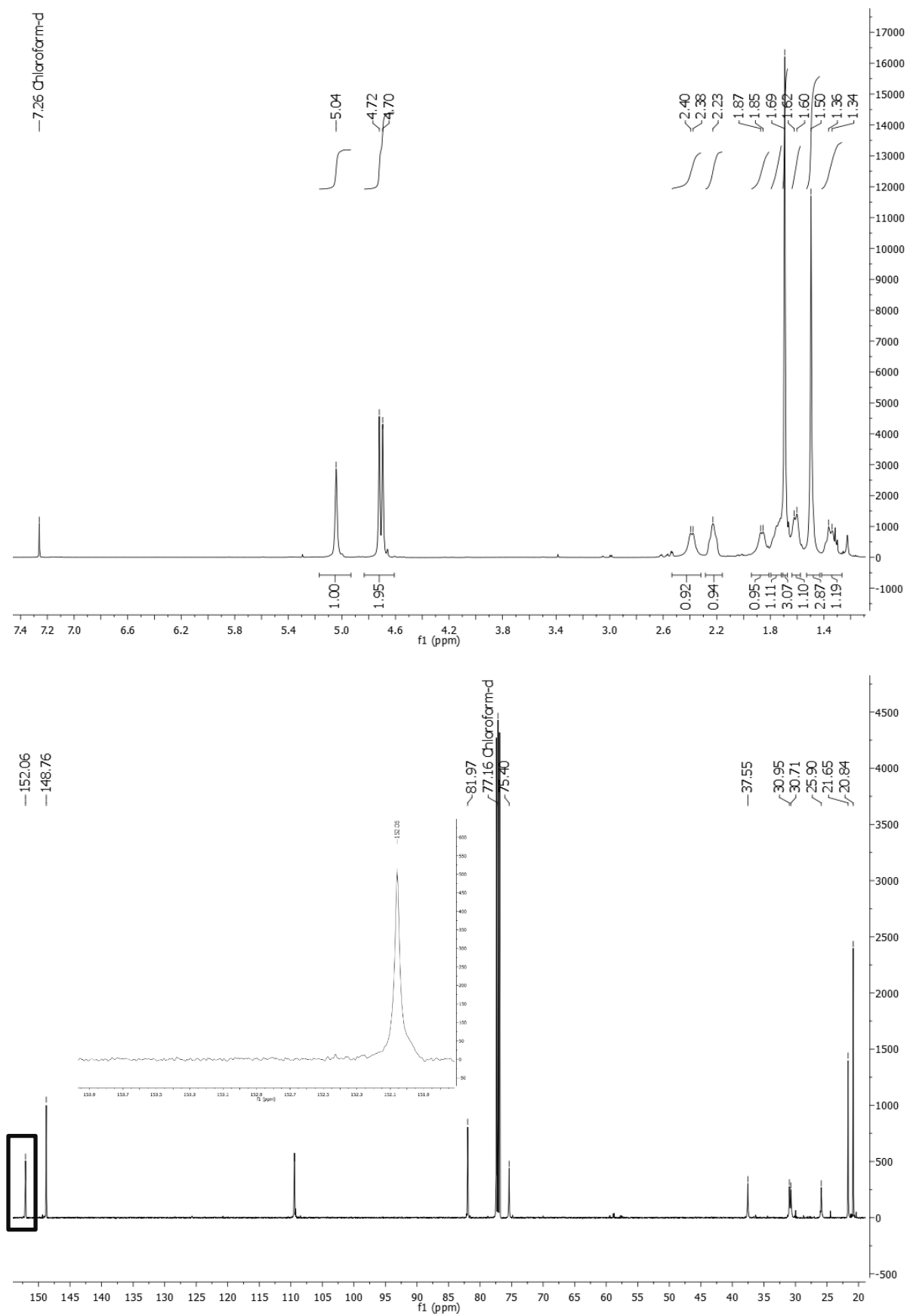


Figure S19. ¹H and ¹³C NMR spectra of Poly(limonene carbonate), Table 3, Entry 1.

12 Appendix

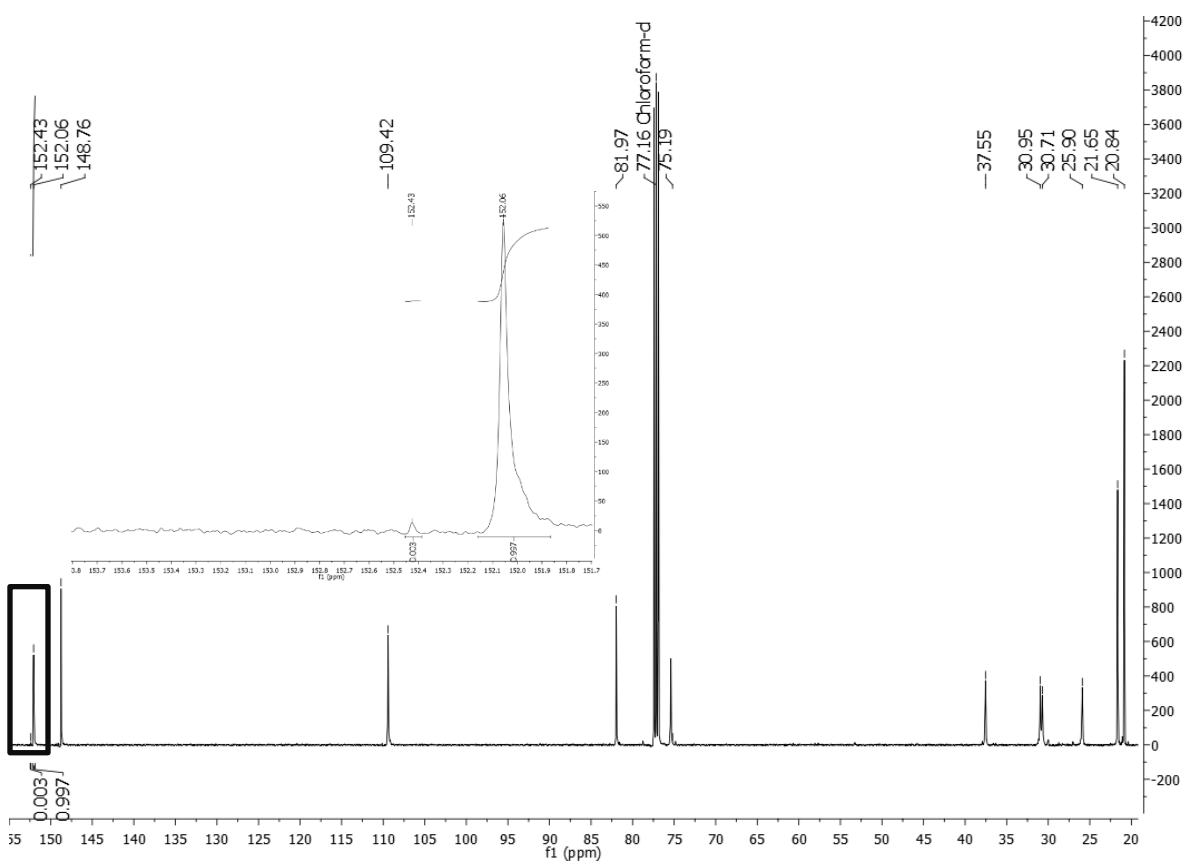
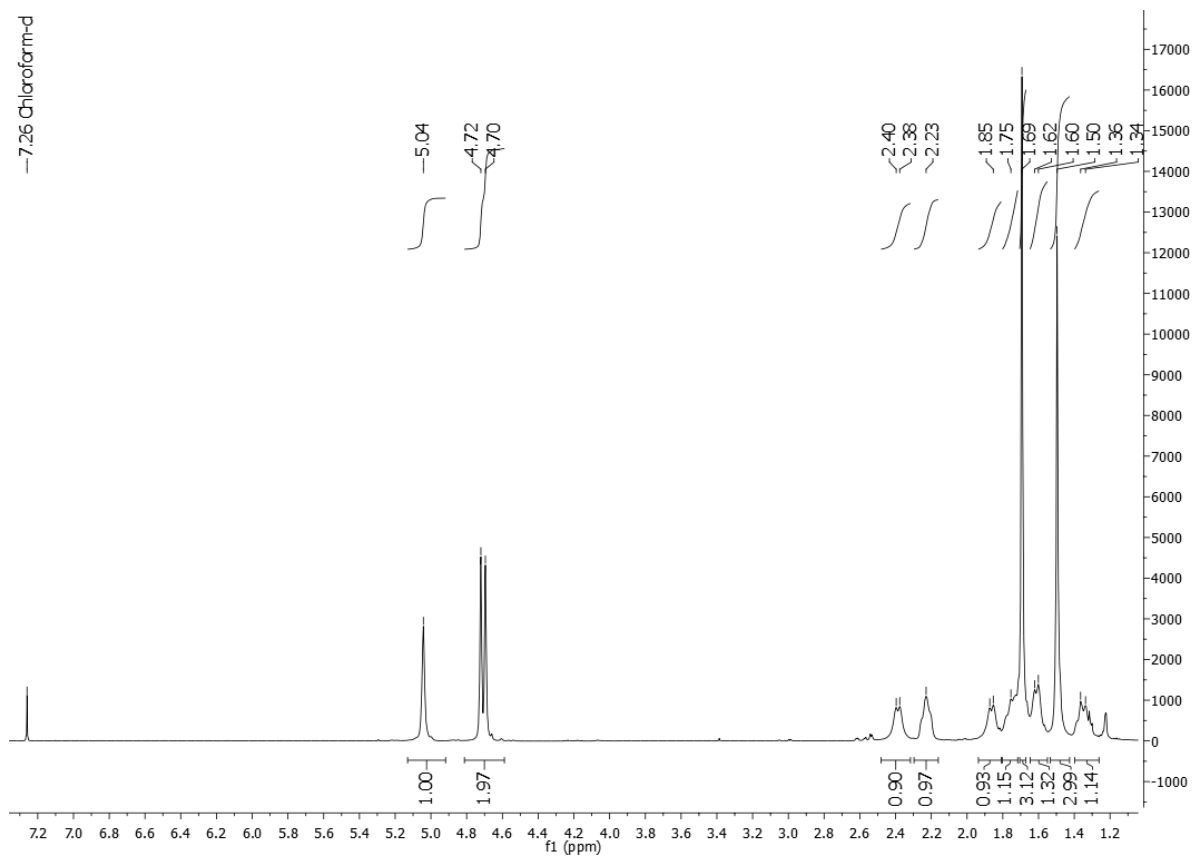
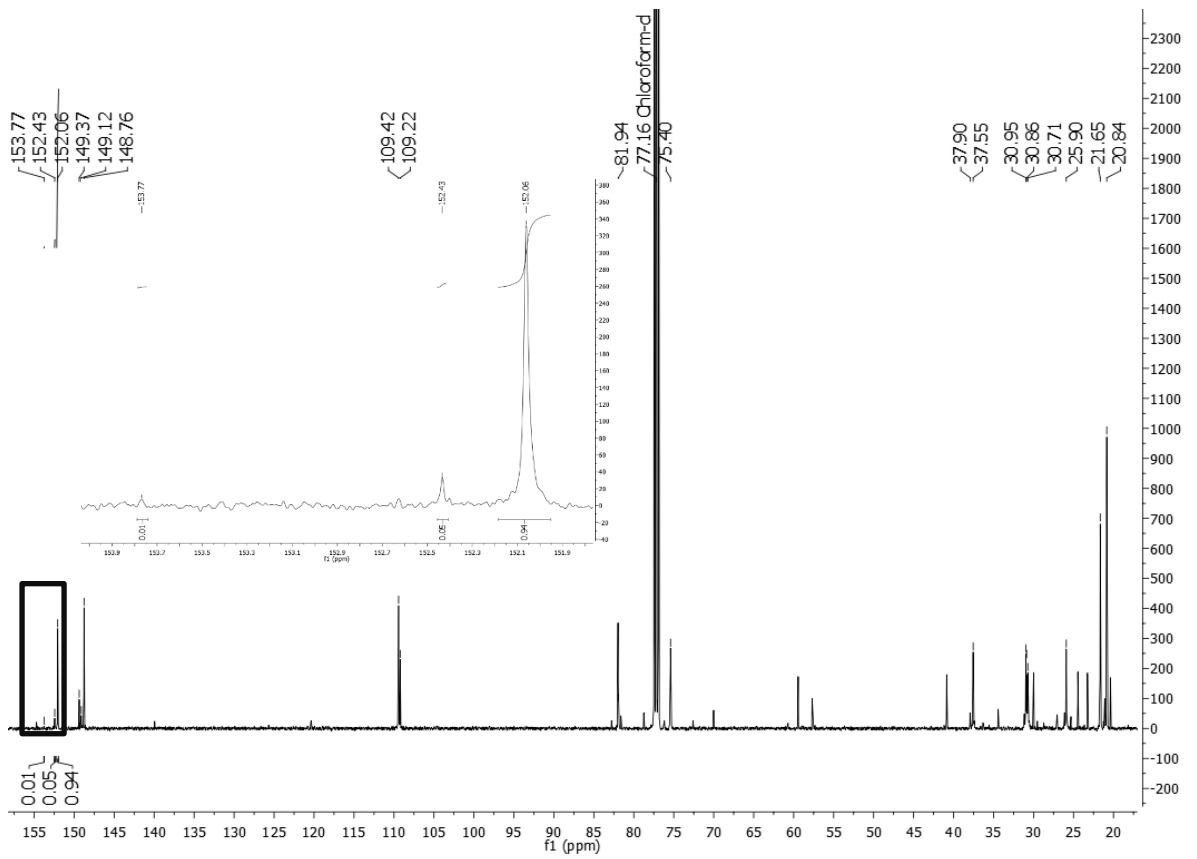
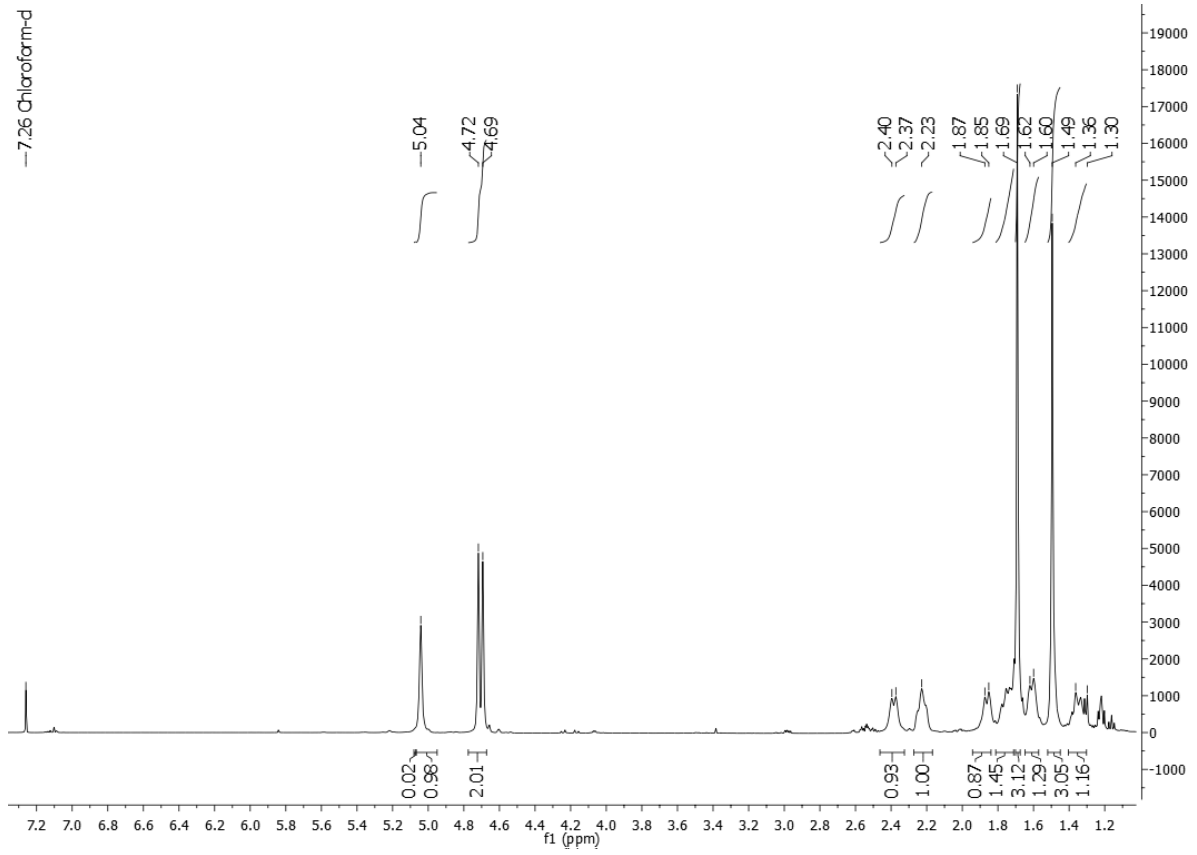


Figure S20. ¹H and ¹³C NMR spectra of Poly(limonene carbonate), Table 3, Entry 2.

12 Appendix



12 Appendix

Figure S21. ¹H and ¹³C NMR spectra of Poly(limonene carbonate), Table 3, Entry 3.

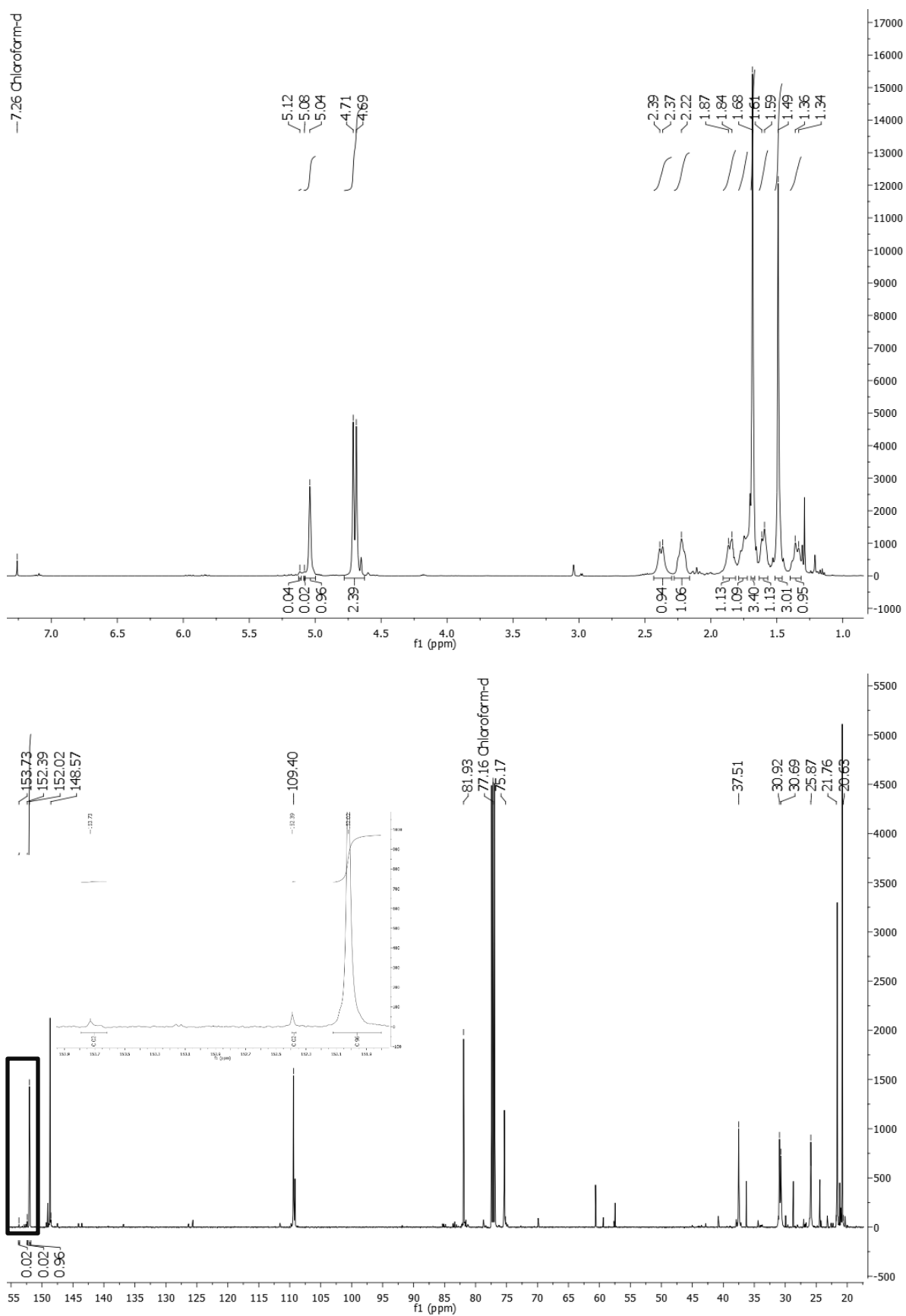
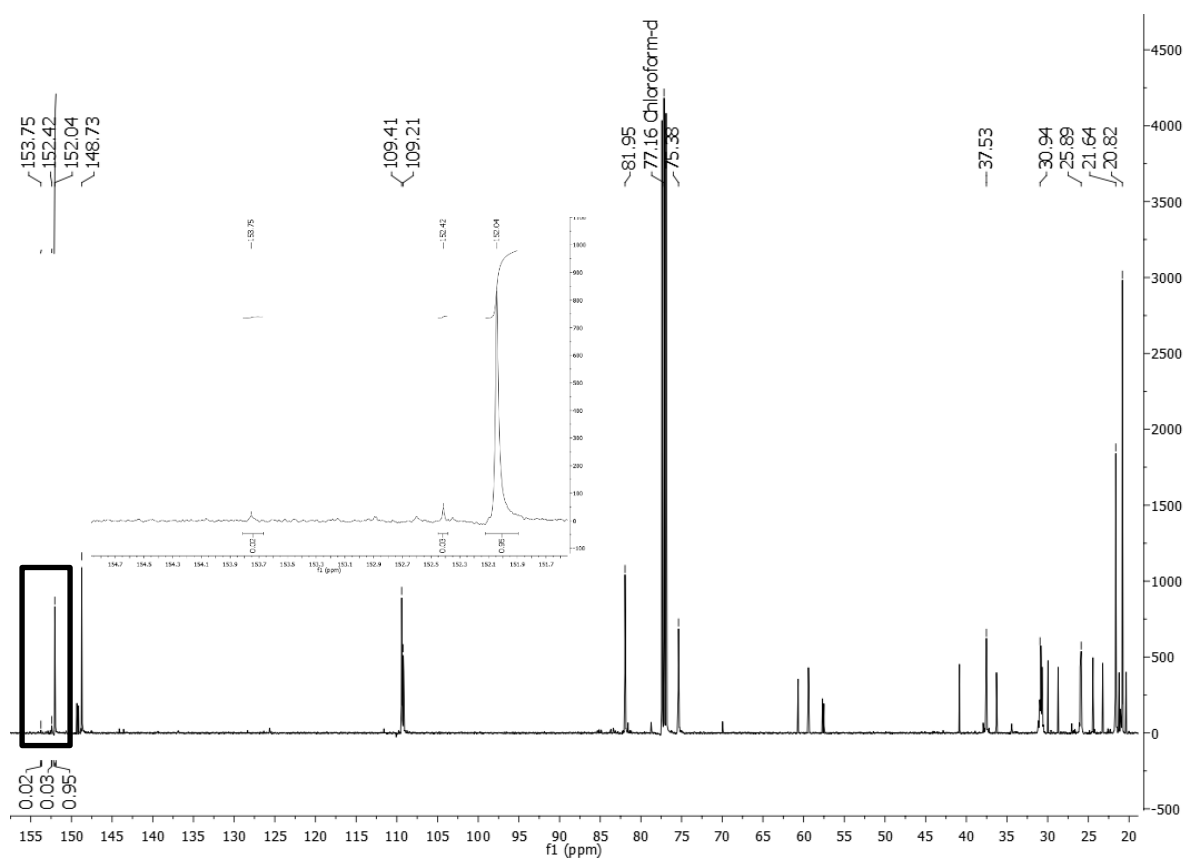
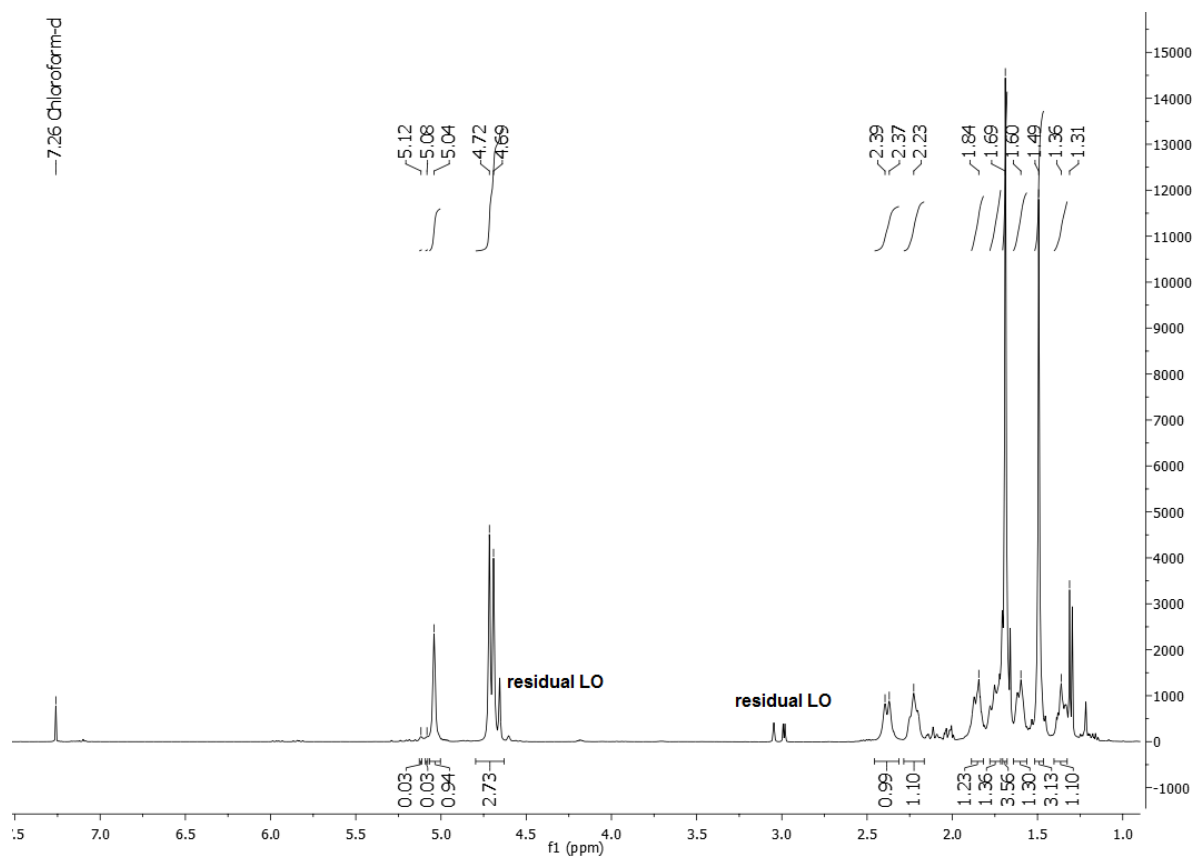


Figure S22. ^1H and ^{13}C NMR spectra of Poly(limonene carbonate), Table 3, Entry 4.Figure S23. ^1H and ^{13}C NMR spectra of Poly(limonene carbonate), Table 3, Entry 5.

12 Appendix

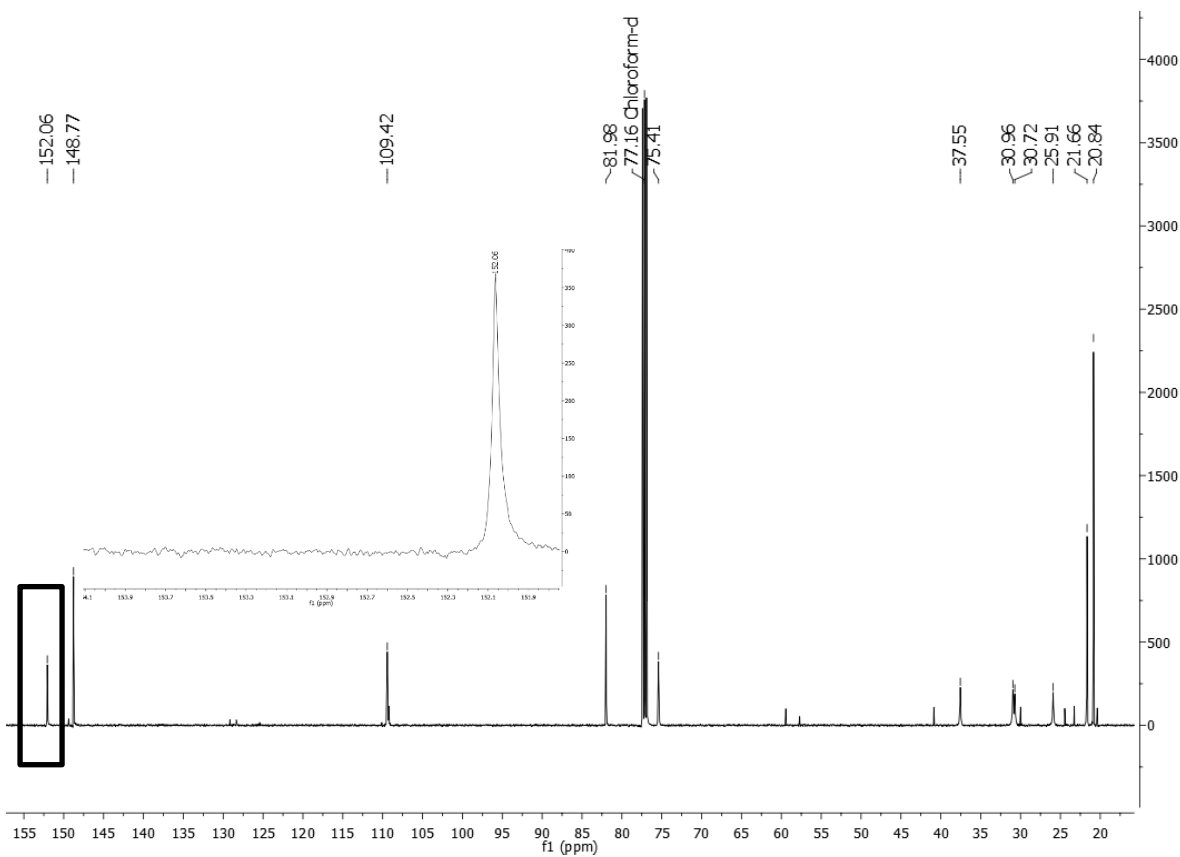
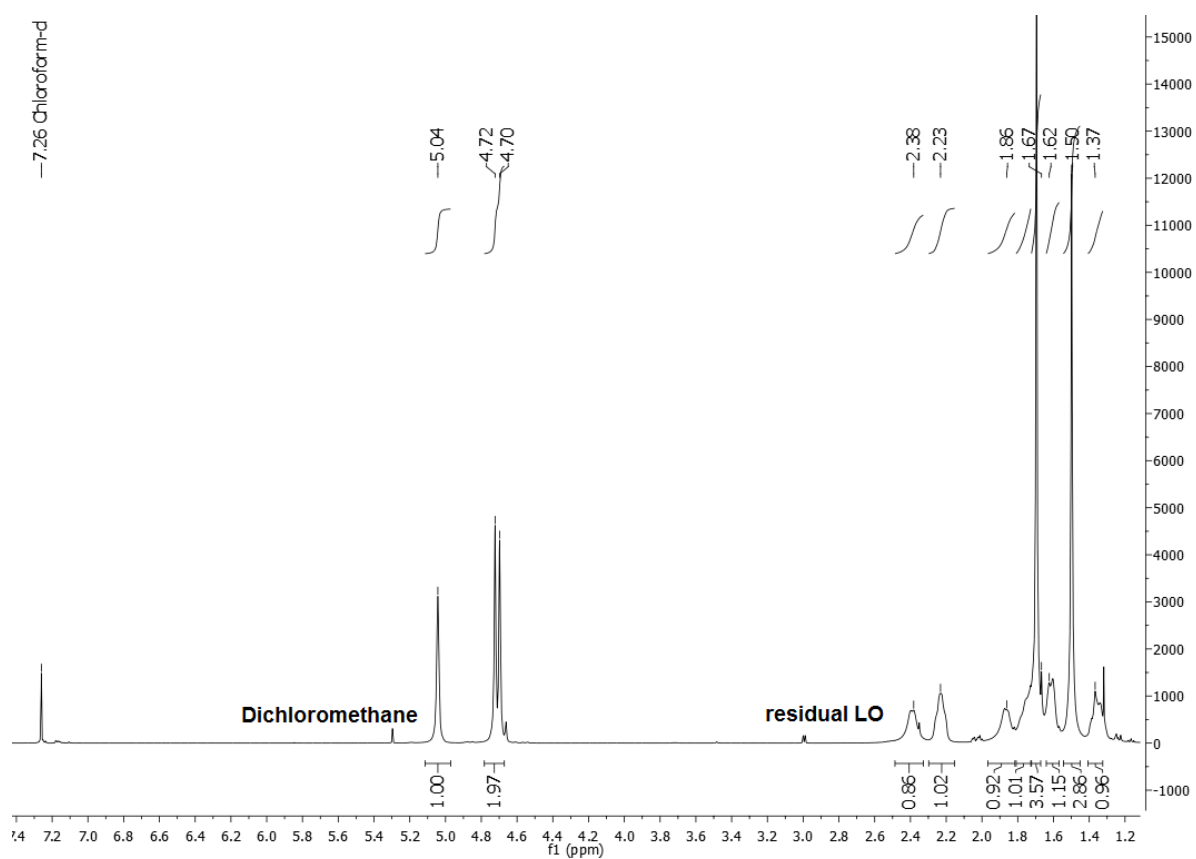


Figure S24. ¹H and ¹³C NMR spectra of Poly(limonene carbonate), Table 3, Entry 6.

12 Appendix

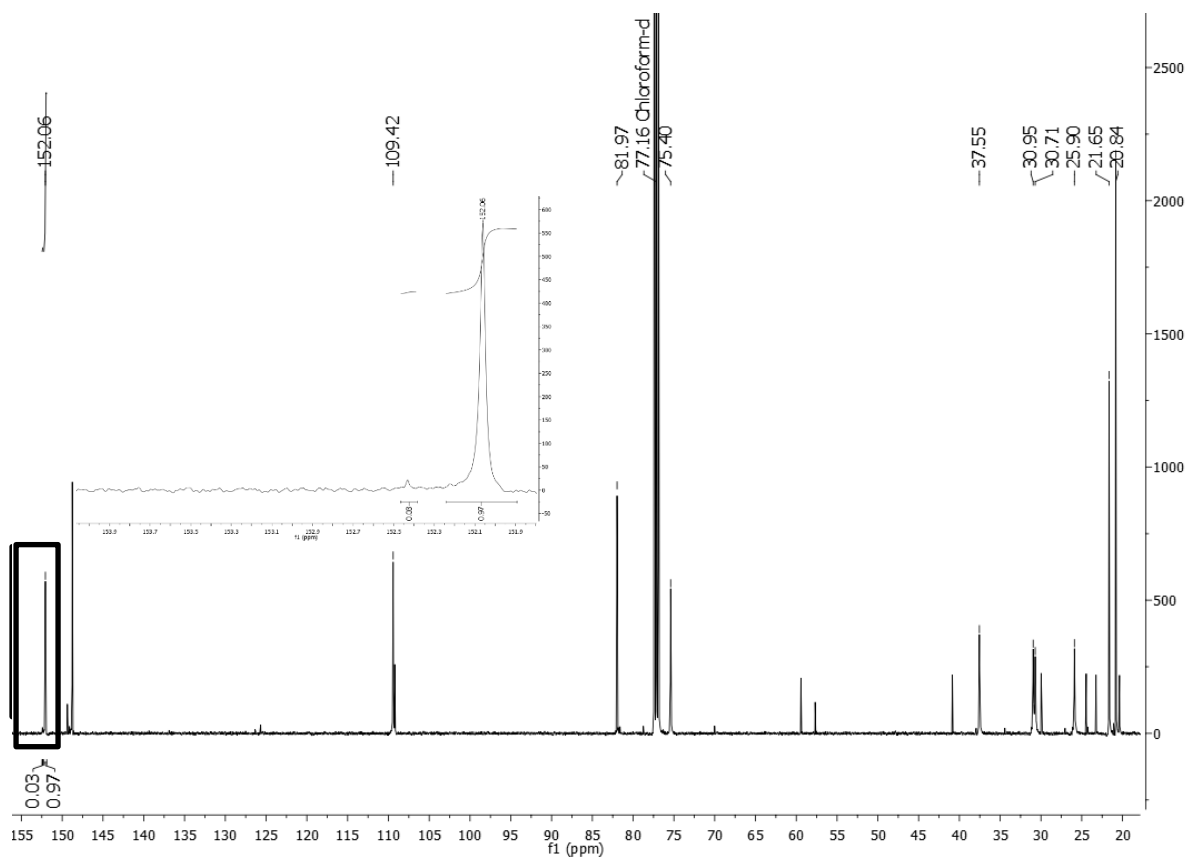
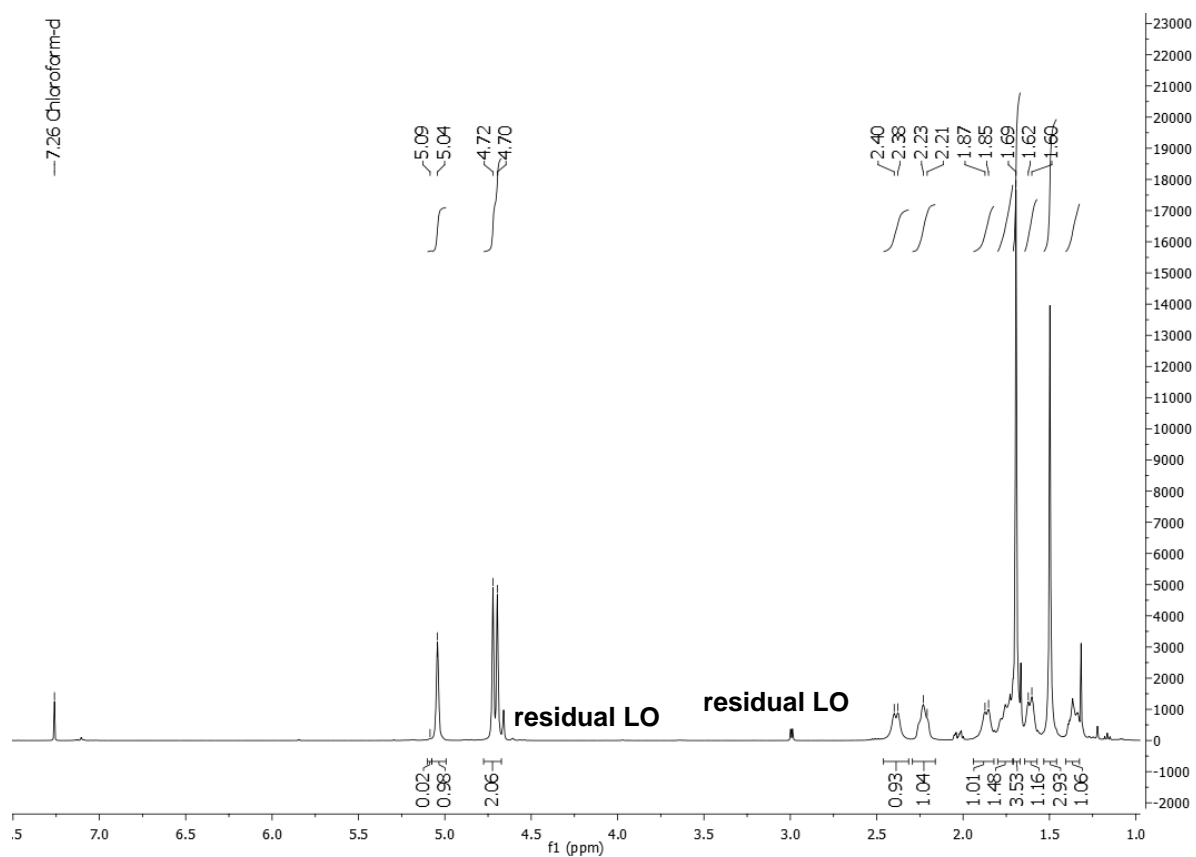


Figure S25. ¹H and ¹³C NMR spectra of Poly(limonene carbonate), Table 3, Entry 7.

12 Appendix

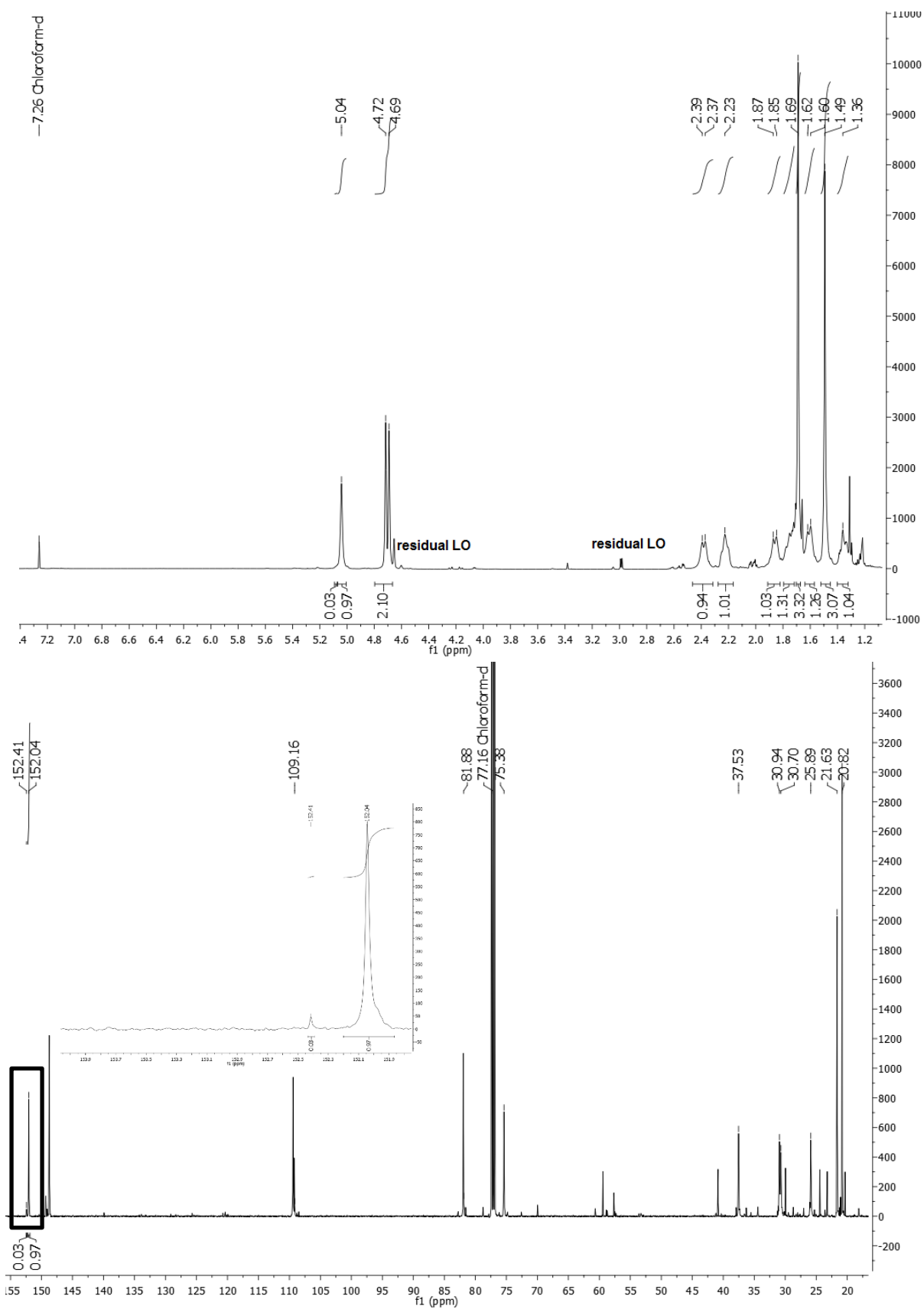


Figure S26. ¹H and ¹³C NMR spectra of Poly(limonene carbonate), Table 3, Entry 8.

12 Appendix

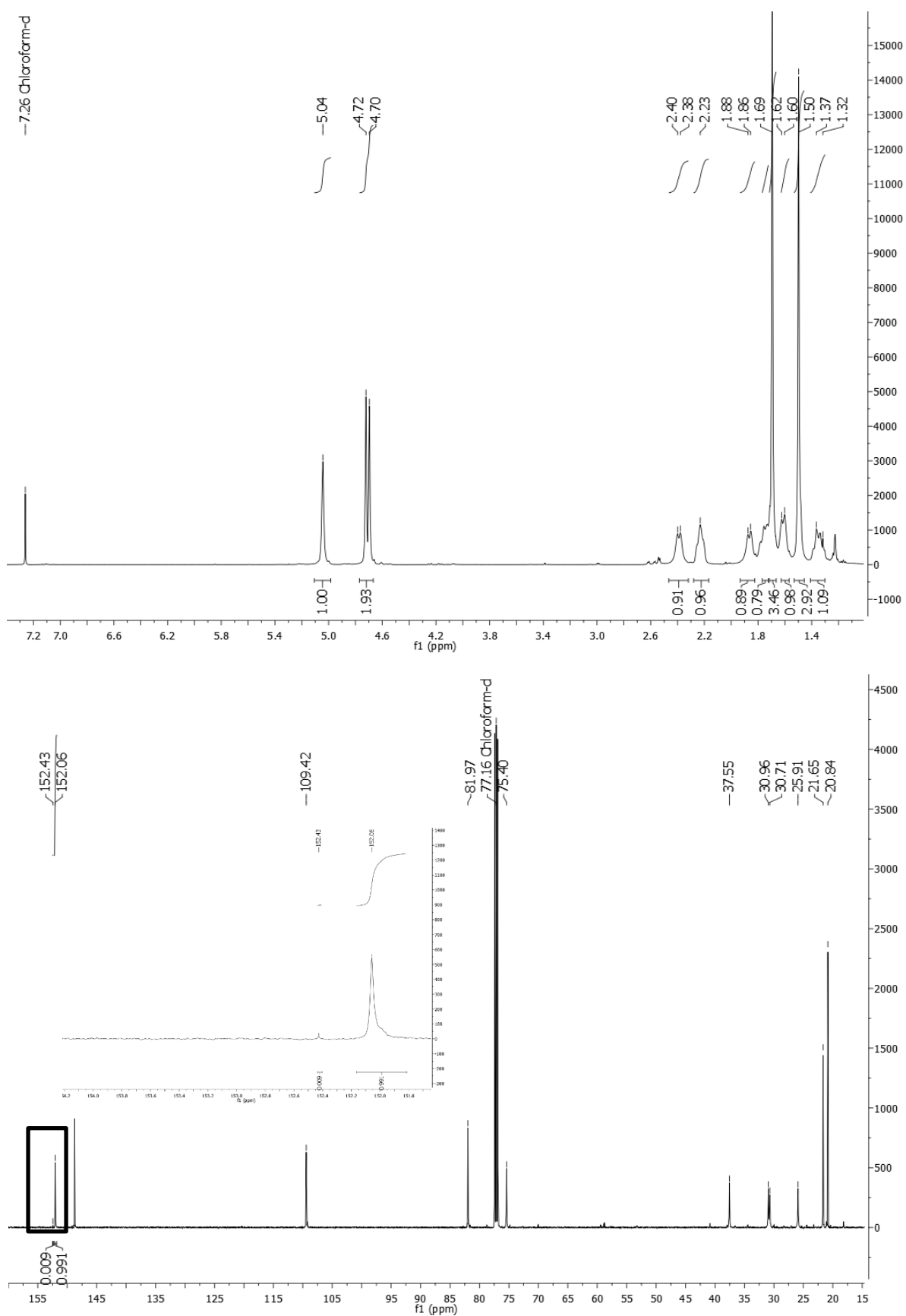
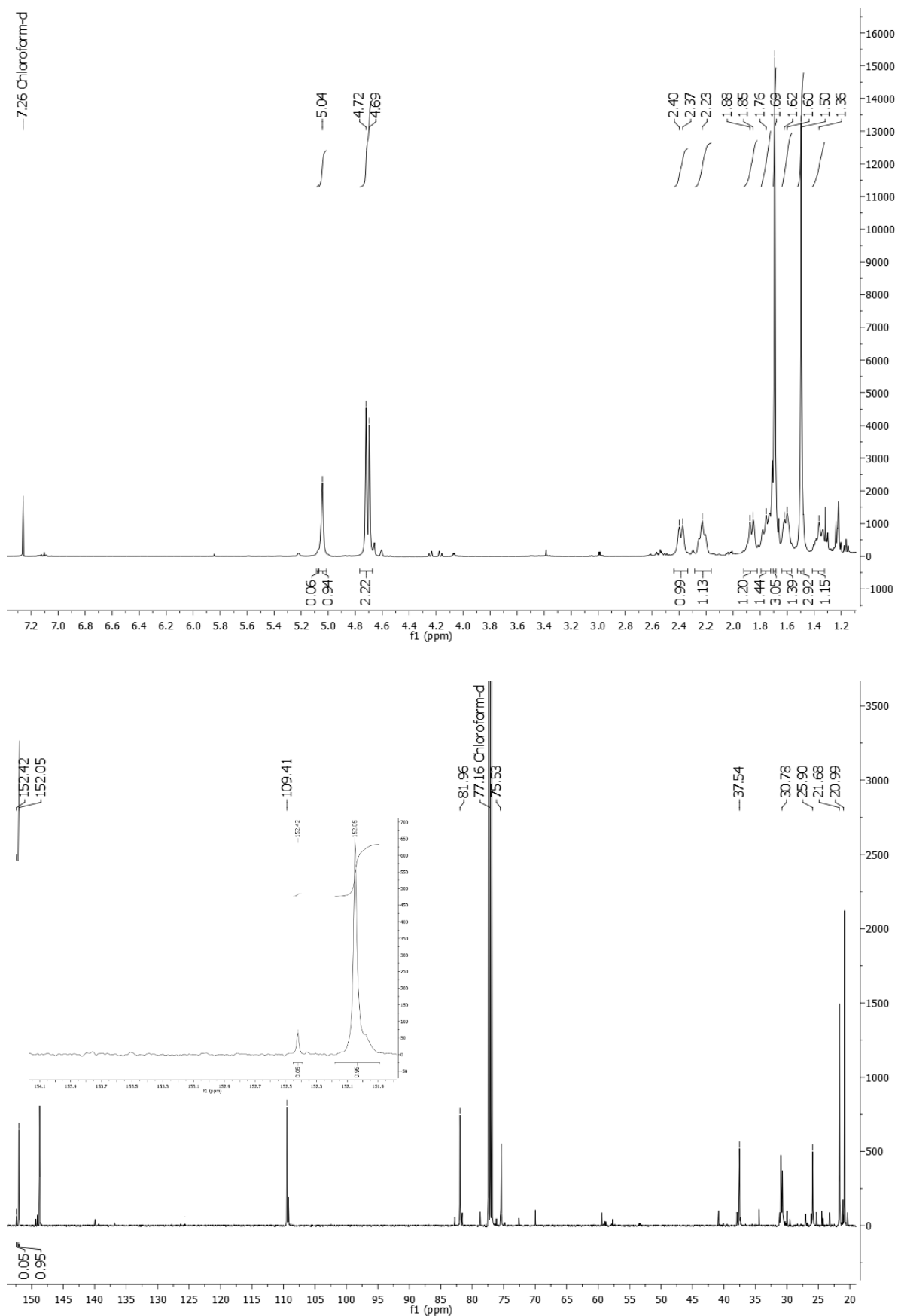


Figure S27. ¹H and ¹³C NMR spectra of Poly(limonene carbonate), Table 3, Entry 9.

Figure S28. ¹H and ¹³C NMR spectra of Poly(limonene carbonate), Table 3, Entry 10.

12 Appendix

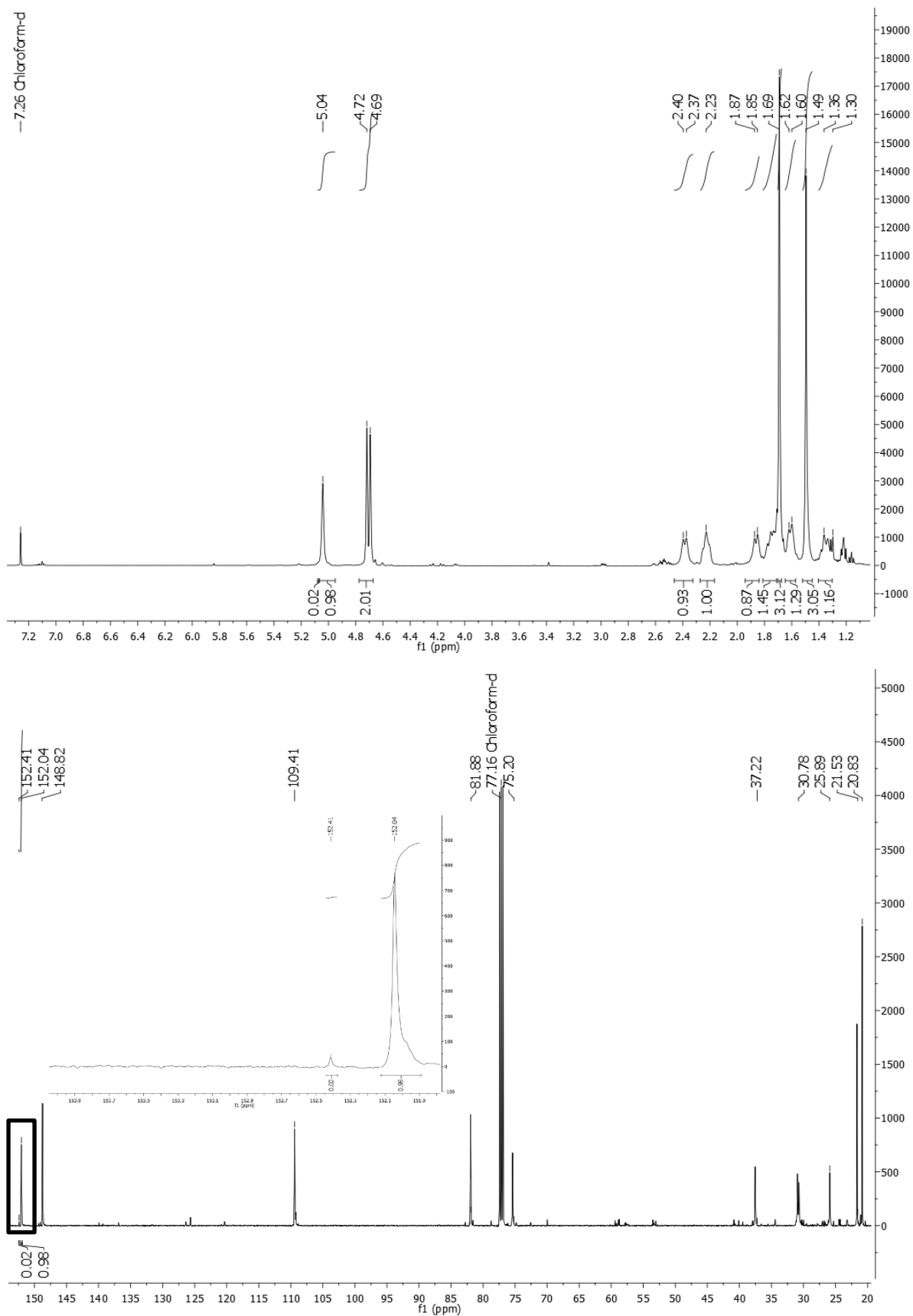


Figure S29. ¹H and ¹³C NMR spectra of Poly(limonene carbonate), Table 3, Entry 13.

12 Appendix

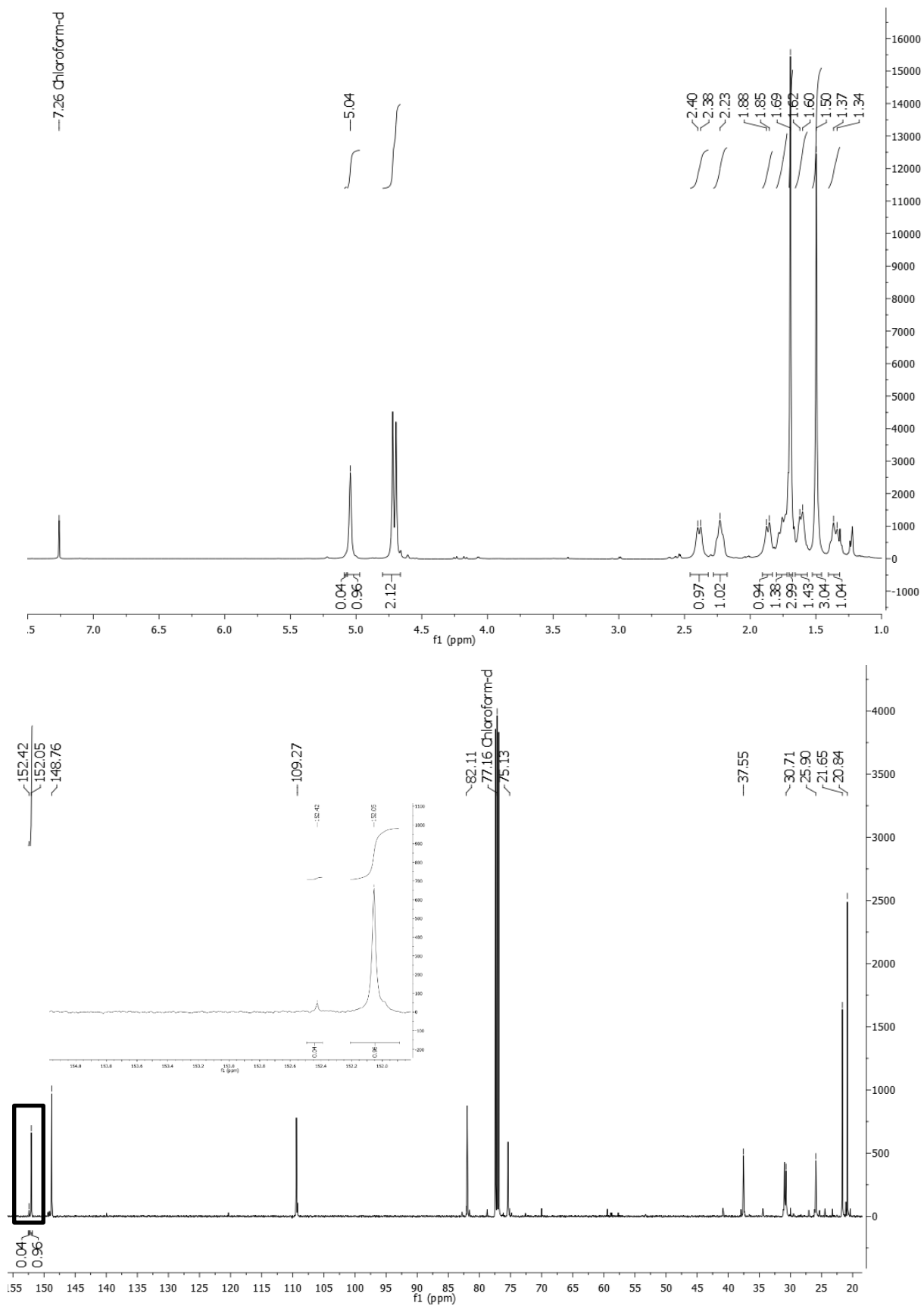
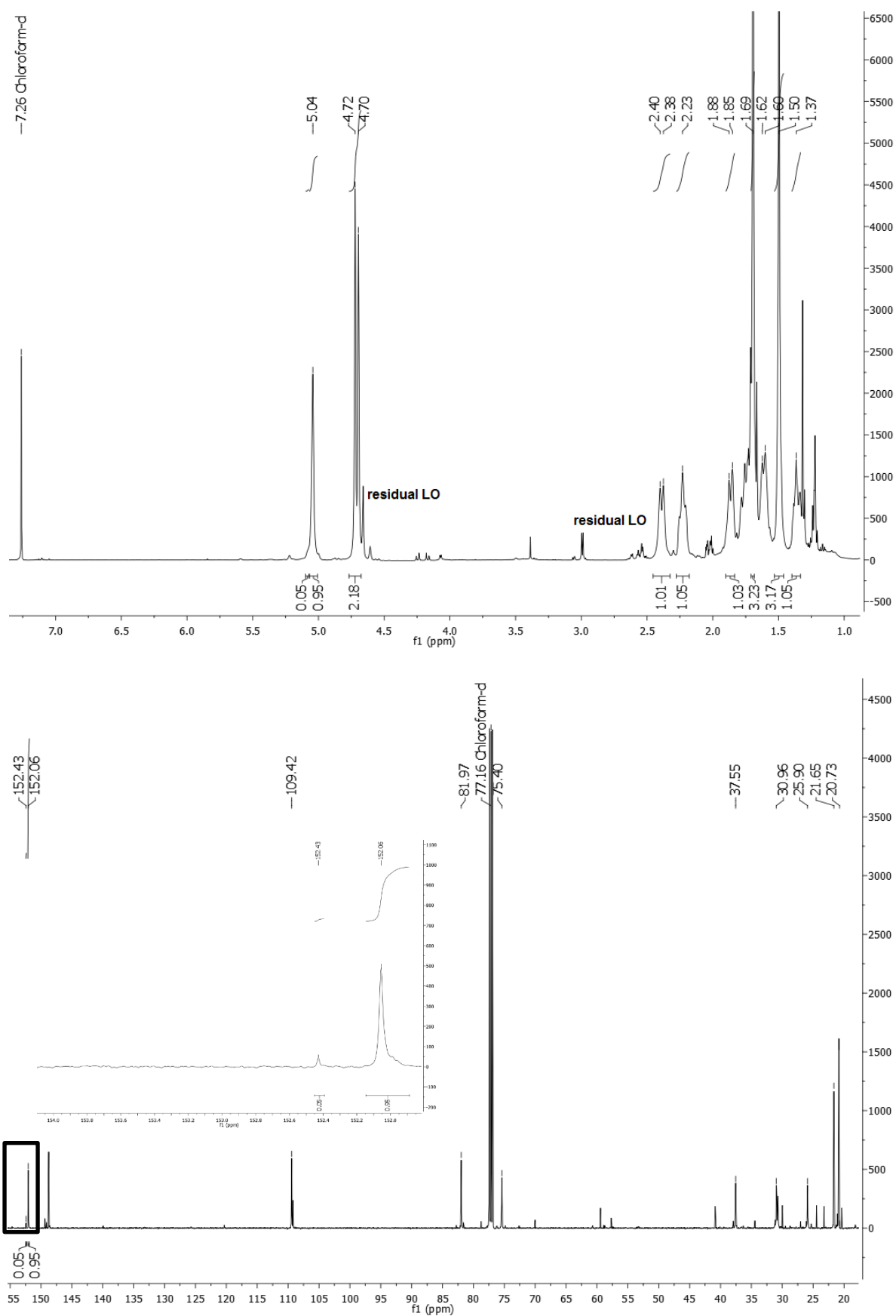


Figure S30. ¹H and ¹³C NMR spectra of Poly(limonene carbonate), Table 3, Entry 14.

Figure S31. ^1H and ^{13}C NMR spectra of Poly(limonene carbonate), Table 3, Entry 15.

13 Literaturverzeichnis

1. URL: http://www.plasticseurope.org/documents/document/20161014113313-plastics_the_facts_2016_final_version.pdf, aufgerufen am 25.11.2016.
2. M. Tschan, E. Brulé, P. Haquette and C. M. Thomas, *Polym. Chem.* **2012**, *3*, 836-851.
3. H. Sawada, *Polym. Degrad. Stab.* **1998**, *59*, 365-370.
4. T. Iwata, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 3210-3215.
5. U. Witt, T. Einig, M. Yamamoto, I. Kleeberg, W.-D. Deckwer and R.-J. Müller, *Chemosphere* **2001**, *44*, 289-299.
6. M. Breulmann, A. Künkel, S. Philipp, V. Reimer, K. O. Siegenthaler, G. Skupin and M. Yamamoto, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000.
7. V. Reimer, *Kunststoffe, Int.* **2008**, *98*, 11.
8. A. Kreimeyer, P. Eckes, C. Fischer, H. Lauke and P. Schuhmacher, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *127*, 3220-3237.
9. R. Ciriminna, M. Lomeli-Rodriguez, P. Demma Cara, J. A. Lopez-Sanchez and M. Pagliaro, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 15288-15296.
10. O. Hauenstein, S. Agarwal and A. Greiner, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 11862.
11. B. Rieger, A. Künkel and G. W. Coates, *Synthetic Biodegradable Polymers* **2012**, Springer, Berlin/Heidelberg, Germany
12. S. Klaus, M. W. Lehenmeier, C. E. Anderson and B. Rieger, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 1460-1479.
13. M. Aresta, A. Dibenedetto and A. Angelini, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 1709-1742.
14. G. Trott, P. K. Saini and C. K. Williams, *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A* **2016**, *374*.
15. D. J. Darensbourg and S. J. Wilson, *Green Chem.* **2012**, *14*, 2665-2671.
16. G. W. Coates and D. R. Moore, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 6618-6639.
17. M. Cokoja, C. Bruckmeier, B. Rieger, W. A. Herrmann and F. E. Kuehn, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 8510-8537.
18. R. Reithmeier, C. Bruckmeier and B. Rieger, *Catalysts* **2012**, *2*, 544-571.
19. URL: <http://www.novomer.com/novomer-completes-ppc-polyol-manufacturing-run>, aufgerufen am 18.11.2016.
20. URL: <http://www.saudiaramco.com/en/home/news-media/news/acquires-novomers-polyol-business-downstream-expansion.html>, aufgerufen am 18.11.2016.
21. URL: <http://www.empowermaterials.com/products>, aufgerufen am 18.11.2016.
22. URL: <https://www.bmbf.de/de/co2-vom-klimakiller-zum-rohstoff-807.html>, aufgerufen am 18.11.2016.
23. URL: <http://www.cleaner-production.de/fileadmin/assets/01RC0902A.pdf>, aufgerufen am 18.11.2016.
24. URL: <https://www.norner.no/polymer-industry/polymer-research/plastics-from-co2>, aufgerufen am 18.11.2016.
25. URL: http://www.skrnd.com/eng/researcharea/researcharea_04.asp, aufgerufen am 18.11.2016.
26. URL: <http://presse.covestro.de/news.nsf/id/aazc76-premiere-fuer-neuen-rohstoff>, aufgerufen am 18.11.2016.
27. D. Kahlich, U. Wiechern and J. Lindner, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2012.
28. J. K. F. Buijink, J.-P. Lange, A. N. R. Bos, A. D. Horton and F. G. M. Niele, *Mechanisms in Homogeneous and Heterogeneous Epoxidation Catalysis*, Elsevier, Amsterdam, 2008.
29. B. Yilmaz and U. Müller, *Top. Catal.* **2009**, *52*, 888-895.
30. Z. Yu, L. Xu, Y. Wei, Y. Wang, Y. He, Q. Xia, X. Zhang and Z. Liu, *Chem. Commun.* **2009**, 3934-3936.
31. F. Liao, Y. Huang, J. Ge, W. Zheng, K. Tedsree, P. Collier, X. Hong and S. C. Tsang, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 2162-2165.

13 Literaturverzeichnis

32. F. Cavani and J. H. Teles, *ChemSusChem* **2009**, *2*, 509-534.
33. X.-T. Zhou, H.-B. Ji, J.-C. Xu, L.-X. Pei, L.-F. Wang and X.-D. Yao, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 2691-2695.
34. F. P. Greenspan and S. M. Linder, Google Patents, 1961.
35. H. Schnell, *Chemistry and Physics of Polycarbonates*, John Wiley & Sons, INC, New York, 1964.
36. C. Koning, J. Wildeson, R. Parton, B. Plum, P. Steeman and D. J. Darensbourg, *Polymer* **2001**, *42*, 3995-4004.
37. URL: <http://www.bisphenol-a-europe.org/index.php?page=polycarbonate-2>, aufgerufen am 25.11.2016.
38. P. Elsner, P. Eyerer and T. Hirth, *DOMININGHAUS-Kunststoffe: Eigenschaften und Anwendungen*, Springer, 2011.
39. G. A. Luinstra, *Polym. Rev.* **2008**, *48*, 192-219.
40. G. A. Luinstra and E. Borchardt, *Adv. Polym. Sci.* **2012**, *245*, 29-48.
41. R. Korashvili, B. Nörnberg, N. Bornholdt, E. Borchardt and G. A. Luinstra, *Chem. Ing. Tech.* **2013**, *85*, 437-446.
42. X. H. Li, Y. Z. Meng, Q. Zhu and S. C. Tjong, *Polym. Degrad. Stab.* **2003**, *81*, 157-165.
43. X. H. Li, Y. Z. Meng, G. Q. Chen and R. K. Y. Li, *J. Appl. Pol. Sci.* **2004**, *94*, 711-716.
44. M. H. Chisholm, D. Navarro-Llobet and Z. Zhou, *Macromolecules* **2002**, *35*, 6494-6504.
45. D. J. Darensbourg, S.-H. Wei and S. J. Wilson, *Macromolecules* **2013**, *46*, 3228-3233.
46. Q. Zhu, Y. Z. Meng, S. C. Tjong, X. S. Zhao and Y. L. Chen, *Polym. Int.* **2002**, *51*, 1079-1085.
47. W. Chen, M. Pang, M. Xiao, S. Wang, L. Wen and Y. Meng, *J. Reinf. Plast. Compos.* **2010**, *29*, 1545-1550.
48. D. J. Darensbourg and M. W. Holtcamp, *Macromolecules* **1995**, *28*, 7577-7579.
49. L. Shi, X.-B. Lu, R. Zhang, X.-J. Peng, C.-Q. Zhang, J.-F. Li and X.-M. Peng, *Macromolecules* **2006**, *39*, 5679-5685.
50. J. E. Seong, S. J. Na, A. Cyriac, B.-W. Kim and B. Y. Lee, *Macromolecules* **2010**, *43*, 903-908.
51. D. J. Darensbourg, R. R. Poland and A. L. Strickland, *J. Polym. Sci., Part A Polym. Chem.* **2012**, *50*, 127-133.
52. S. D. Thorat, P. J. Phillips, V. Semenov and A. Gakh, *J. Appl. Pol. Sci.* **2003**, *89*, 1163-1176.
53. S. Klaus, S. I. Vagin, M. W. Lehenmeier, P. Deglmann, A. K. Brym and B. Rieger, *Macromolecules* **2011**, *44*, 9508-9516.
54. S. Paul, C. Romain, J. Shaw and C. K. Williams, *Macromolecules* **2015**, *48*, 6047-6056.
55. G.-P. Wu, W.-M. Ren, Y. Luo, B. Li, W.-Z. Zhang and X.-B. Lu, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 5682-5688.
56. Y. Liu, W.-M. Ren, J. Liu and X.-B. Lu, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 11594-11598.
57. W. C. Ellis, Y. Jung, M. Mulzer, R. Di Girolamo, E. B. Lobkovsky and G. W. Coates, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 4004-4011.
58. J. G. Kim, C. D. Cowman, A. M. LaPointe, U. Wiesner and G. W. Coates, *Macromolecules* **2011**, *44*, 1110-1113.
59. A. E. Cherian, F. C. Sun, S. S. Sheiko and G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11350-11351.
60. C. Romain, Y. Zhu, P. Dingwall, S. Paul, H. S. Rzepa, A. Buchard and C. K. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 4120-4131.
61. S. Paul, Y. Zhu, C. Romain, R. Brooks, P. K. Saini and C. K. Williams, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 6459-6479.
62. S. Inoue, H. Koinuma and T. Tsuruta, *Makromol. Chem.* **1969**, *130*, 210-220.
63. S. Inoue, H. Koinuma and T. Tsuruta, *J. Polym. Sci., Part B* **1969**, *7*, 287-292.
64. W. Kuran, J. Skupinska and S. Pasykiewicz, *Makromol. Chem.* **1976**, *177*, 1283-1292.
65. M. Kobayashi, Y.-L. Tang, T. Tsuruta and S. Inoue, *Die Makromolekulare Chemie* **1973**, *169*, 69-81.
66. M. Kobayashi, S. Inoue and T. Tsuruta, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem* **1973**, *11*, 2383-2385.
67. K. Soga, E. Imai and I. Hattori, *Polym. J.* **1981**, *13*, 407-410.

68. S. Kissling, P. T. Altenbuchner, T. Niemi, T. Repo and B. Rieger, in *Zinc Catalysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2015, pp. 179-206.
69. S. Klaus, M. W. Lehenmeier, E. Herdtweck, P. Deglmann, A. K. Ott and B. Rieger, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13151-13161.
70. Y. Z. Meng, L. C. Du, S. C. Tiong, Q. Zhu and A. S. Hay, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2002**, *40*, 3579-3591.
71. N. Takeda and S. Inoue, *Die Makromolekulare Chemie* **1978**, *179*, 1377-1381.
72. M. R. Kember and C. K. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15676-15679.
73. X.-B. Lu and D. J. Darensbourg, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1462-1484.
74. M. W. Lehenmeier, S. Kissling, P. T. Altenbuchner, C. Bruckmeier, P. Deglmann, A.-K. Brym and B. Rieger, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 9821-9826.
75. C. J. Whiteoak, N. Kielland, V. Laserna, F. Castro-Gómez, E. Martin, E. C. Escudero-Adán, C. Bo and A. W. Kleij, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 2264-2275.
76. D. J. Darensbourg, J. C. Yarbrough, C. Ortiz and C. C. Fang, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7586-7591.
77. D. J. Darensbourg, J. R. Wildeson, J. C. Yarbrough and J. H. Reibenspies, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12487-12496.
78. S. Klaus, M. W. Lehenmeier, C. E. Anderson and B. Rieger, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 1460-1479.
79. M. W. Lehenmeier, C. Bruckmeier, S. Klaus, J. E. Dengler, P. Deglmann, A.-K. Ott and B. Rieger, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 8858-8869.
80. D. J. Darensbourg, M. W. Holtcamp, B. Khandelwal, K. K. Klausmeyer and J. H. Reibenspies, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 538-539.
81. M. Cheng, D. R. Moore, J. J. Reczek, B. M. Chamberlain, E. B. Lobkovsky and G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8738-8749.
82. S. D. Allen, D. R. Moore, E. B. Lobkovsky and G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14284-14285.
83. D. R. Moore, M. Cheng, E. B. Lobkovsky and G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11911-11924.
84. F. Jutz, A. Buchard, M. R. Kember, S. B. Fredriksen and C. K. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 17395-17405.
85. S. Kissling, M. W. Lehenmeier, P. T. Altenbuchner, A. Kronast, M. Reiter, P. Deglmann, U. B. Seemann and B. Rieger, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 4579-4582.
86. M. R. Kember, P. D. Knight, P. T. R. Reung and C. K. Williams, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 931-933.
87. M. R. Kember, A. J. P. White and C. K. Williams, *Macromolecules* **2010**, *43*, 2291-2298.
88. L. E. Martinez, J. L. Leighton, D. H. Carsten and E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5897-5898.
89. K. B. Hansen, J. L. Leighton and E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10924-10925.
90. R. Eberhardt, M. Allmendinger and B. Rieger, *Macromol. Rapid Commun.* **2003**, *24*, 194-196.
91. S. I. Vagin, R. Reichardt, S. Klaus and B. Rieger, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14367-14369.
92. D. J. Darensbourg and J. C. Yarbrough, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6335-6342.
93. Z. Qin, C. M. Thomas, S. Lee and G. W. Coates, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 5484-5487.
94. K. Nakano, T. Kamada and K. Nozaki, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 7274-7277.
95. S. S. J. K. Min, J. E. Seong, S. J. Na and B. Y. Lee, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 7306-7309.
96. J. Na Sung, S. Sujith, A. Cyriac, E. Kim Bo, J. Yoo, K. Kang Youn, J. Han Su, C. Lee and Y. Lee Bun, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 10455-10465.
97. C. M. Byrne, S. D. Allen, E. B. Lobkovsky and G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11404-11405.
98. F. Auriemma, C. De Rosa, M. R. Di Caprio, R. Di Girolamo and G. W. Coates, *Macromolecules* **2015**, *48*, 2534-2550.

13 Literaturverzeichnis

99. L. Peña Carrodegua, J. González-Fabra, F. Castro-Gómez, C. Bo and A. W. Kleij, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 6115-6122.
100. C. Romain, A. Thevenon, P. K. Saini and C. K. Williams, in *Carbon Dioxide and Organometallics*, ed. X.-B. Lu, Springer International Publishing, Cham, 2016, pp. 101-141.
101. W. J. Van Meerendonk, R. Duchateau, C. E. Koning and G.-J. M. Gruter, *Macromolecules* **2005**, *38*, 7306-7313.
102. A. Cyriac, S. H. Lee, J. K. Varghese, E. S. Park, J. H. Park and B. Y. Lee, *Macromolecules* **2010**, *43*, 7398-7401.
103. S. Kissling, P. T. Altenbuchner, M. W. Lehenmeier, E. Herdtweck, P. Deglmann, U. B. Seemann and B. Rieger, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 8148-8157.
104. URL: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/218324?lang=de®ion=DE>, aufgerufen am 25.11.2016.
105. C. Romain and C. K. Williams, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 1607-1610.
106. R. C. Jeske, J. M. Rowley and G. W. Coates, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 6041-6044.
107. M. Kröger, C. Folli, O. Walter and M. Döring, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 1908-1918.
108. J. F. Carpentier, *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31*, 1696-1705.
109. L. R. Rieth, D. R. Moore, E. B. Lobkovsky and G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 15239-15248.
110. Y. Zhang, R. A. Gross and R. W. Lenz, *Macromolecules* **1990**, *23*, 3206-3212.
111. Z. Jedliński, M. Kowalczyk, P. Kurcok, G. Adamus, A. Matuszowicz, W. Sikorska, R. A. Gross, J. Xu and R. W. Lenz, *Macromolecules* **1996**, *29*, 3773-3777.
112. D. J. Darensbourg, S.-H. Wei, A. D. Yeung, W. C. Ellis, *Macromolecules* **2013**, *46*, 5850-5855.
113. D. J. Darensbourg, W.-C. Chung, S. J. Wilson, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 3050-3057.
114. Y. Liu, W.-M. Ren, J. Liu, X.-B. Lu, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 11594-11598.
115. M. Cheng, N. A. Darling, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *Chem. Commun.* **2000**, 2007-2008.
116. K. Nozaki, K. Nakano, T. Hiyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11008-11009.