

Abstract

Im Rahmen dieser Arbeit sollte die Ringöffnungspolymerisation polarer Monomere mit mono- und bimetalischen Initiatoren untersucht werden. Die potentielle Anwendung von Komplexen der Gruppen II und XII in der Copolymerisation von Cyclohexenoxid (CHO) mit CO₂ wurde in den Kapiteln 2-4 ausführlich beschrieben. Möglichkeiten zur Ringöffnungspolymerisation von *rac*-Lactid und CHO wurden in den Kapiteln 4-6 gezeigt.

Vier neue, unterschiedlich verbrückte Bis(β -Diketiminat)-Liganden, die im Folgenden als HYD-H₂, META-H₂, PARA-H₂ und PYR-H₂ bezeichnet werden, konnten in guten Ausbeuten synthetisiert werden. Umsetzungen mit dem homoleptischen Calcium-Komplex Ca[N(SiMe₃)₂]₂·(THF)₂ führten im Falle der PARA- und HYD-verbrückten Liganden zur ersten Synthese und Charakterisierung von bimetalischen, heteroleptischen Calcium-Komplexen. Während sich HYD-[CaN(SiMe₃)₂]₂·(THF)₂ instabil gegenüber Ligandenaustausch-Reaktionen zeigte, erwies sich PARA-[CaN(SiMe₃)₂]₂·(THF)₂ als stabil. Infolge der in der Ca-Chemie häufig auftretenden Instabilität der heteroleptischen Ca-Komplexe konnten für die META- und PYR-verbrückten Liganden lediglich die homoleptischen Verbindungen (META-Ca)₂ und (PYR-Ca)₂ erhalten werden. Weiterhin wurden zahlreiche heteroleptische Bis(β -Diketiminat)-Magnesium- und Zink-Komplexe, die verschiedene aktive Gruppen enthalten, synthetisiert.

Sowohl alle Ca- und Mg-Verbindungen als auch die NN- und pyridylenverbrückten Zink-Systeme waren inaktiv in der alternierenden Copolymerisation von CHO mit CO₂. Neben den PARA-verbrückten Zink-Systemen zeigten vor allem die META-verbrückten, bimetalischen Zink-Katalysatoren eine außerordentlich hohe Aktivität. Für die Reaktivität der aktiven Gruppe wurde folgender Zusammenhang gefunden: Et < N(SiMe₃)₂ = ~SO₂Et. Ferner belegten die Polymerisationsstudien in Lösung eindeutig die Verwicklung und Bedeutsamkeit bimetalischer Zink-Katalysatoren. Zum einen initiierten, im Gegensatz zu den einkernigen, die zweikernigen Zink-Komplexe PARA-ZnEt₂ und META-ZnEt₂ die Copolymerisation, zum anderen zeigten die bimetalischen Katalysatoren eine außerordentlich hohe Aktivität unter verdünnten Bedingungen und ermöglichten bei annähernd quantitativer Umsetzung die

Darstellung von Copolymeren mit hohen Molmassen. Zudem wurden höhere Aktivitäten für bimetallische Komplexe als für analoge monometallische Modellverbindungen gefunden. Für alle Copolymere, die mit bimetallischen Zn-Katalysatoren erhalten wurden, lag ein hoher Anteil an Carbonatverbrückungen vor. Die Copolymerisation wurde von keinen Nebenreaktionen begleitet.

Der diprotische Bis(β -Diiminat)-Ligand [Xanthdim] H_2 wurde ebenfalls zur Darstellung bimetallischer Komplexe untersucht. Eine zweifache Deprotonierung ermöglichte die Darstellung des bimetallischen Mg-Komplexes [Xanthdim][MgN(SiMe $_3$) $_2$ ·THF] $_2$ und des einkernigen Ca-Komplexes [Xanthdim](Ca·THF). In der alternierenden Copolymerisation von CHO und CO $_2$ erwies sich die Mg-Verbindung als inaktiv.

Interessanterweise liegen in beiden Erdalkalimetall-Komplexen beträchtliche Spannungen vor, die die enorme Flexibilität des Liganden unterstreichen. Während in dem einkernigen Calcium-Komplex [Xanthdim](Ca·THF) ein einzelnes Calciumzentrum von zwei β -Diiminat-Einheiten verbrückt wird, sind in der Mg-Verbindung [Xanthdim][MgN(SiMe $_3$) $_2$ ·THF] $_2$ die β -Diiminat-Einheiten voneinander abgewandt, so dass für den Mg...Mg-Abstand ein Wert von 8.003(3) Å gemessen wird. Dieser ist unserer Kenntnis nach der längste, je beobachtete Abstand in bimetallischen Magnesium-Komplexen. Auf Grund der interessanten Bindungseigenschaften wurde ebenfalls die Synthese eines bimetallischen Cäsium-Komplexes vorgenommen. Hierbei sind in der bimetallischen Verbindung [Xanthdim](Cs·Toluol) $_2$ beide β -Diiminat-Liganden in einer W-Konformation zu den Metallionen orientiert.

Ebenfalls brachten die Umsetzungen des β -Oxo- δ -Diimin-Liganden (BODDI- H_2) einige außergewöhnliche Verbindungen hervor. Neben dem zweikernigen, homoleptischen Ca-Komplex (BODDI) $_2$ Ca $_2$ ·(THF) $_2$, gelang auch die Synthese der einkernigen Komplexe (BODDI-H)MgN(SiMe $_3$) $_2$ ·THF und (BODDI-H)CaN(SiMe $_3$) $_2$ ·THF. Beide monometallischen Komplexe repräsentieren die ersten monomeren Komplexe dieses Ligandentyps und bieten infolge ihres basischen Charakters interessante Möglichkeiten zur Synthese von heterometallischen Komplexen.

Die Umsetzung mit den schwereren Erdalkalimetall-Organen (Sr, Ba) ergab die bimetallischen, homoleptischen Komplexe (BODDI) $_2$ M $_2$ ·(THF) $_2$ (M = Sr, Ba). Diese Komplexe stellen potentielle Präkatalysatoren in Verbindung mit Cokatalysatoren

dar, deren Eigenschaften in der Ringöffnungspolymerisation von polaren Monomeren untersucht werden könnten.

Der Komplex (BODDI-H)MgN(SiMe₃)₂·THF wurde ebenfalls wie die dargestellten Zink-Verbindungen (BODDI-H)ZnN(SiMe₃)₂, (BODDI)[ZnN(SiMe₃)₂]₂, BODDI(ZnEt)₂ und BODDI(ZnOAc)₂ als Katalysator zur alternierenden Copolymerisation von CHO mit CO₂ untersucht. Nach 24 Stunden bei 10 bar CO₂ und 60 °C konnte jedoch keine Polymere isoliert werden. Weiterhin wurde eine hohe Aktivität von (BODDI-H)MgN(SiMe₃)₂·THF in der Ringöffnungspolymerisation von *rac*-Lactid gefunden. Hierbei zeigte sich eine starke Abhängigkeit der Aktivität vom verwendeten Lösungsmittel und der Temperatur. Die erhaltenen Polydispersitäten deuten auf Transesterifikations-Reaktionen hin.

In Kapitel 5 wurde eine Vielzahl der synthetisierten ein- und zweikernigen Ca-, Mg- und Zn-Komplexe in der Ringöffnungspolymerisation von CHO untersucht. Der Großteil initiierte die Homopolymerisation. Dabei repräsentiert der bimetallische Ca-Komplex PARA-[CaN(SiMe₃)₂]₂·(CHO)₄ die erste erfolgreiche Verwendung eines homogenen Ca-Systems zur Ringöffnungspolymerisation von Epoxiden. Der bimetallische Zink-Komplex (BODDI)[ZnN(SiMe₃)₂]₂ zeigte die höchste Aktivität aller untersuchten Komplexe. Es konnte kein allgemeiner Trend betreffend der Kernigkeit der Komplexe für die Aktivität beobachtet werden. Neben bimetallischen Verbindungen zeigten auch monometallische Komplexe eine außerordentlich hohe Aktivität. Dabei zeigten die Polyether relativ schmale Molekulargewichtsverteilungen. Die Verwendung von *in situ* generierten mono- und dikationischen Komplexen verlief vor allem im Falle der dikationischen Katalysatoren unter extrem starker Wärmeentwicklung unvorstellbar schnell. Die Verwendung eines monokationischen Mg-Komplexes ermöglichte einen kontrollierten Reaktionsverlauf. Dabei ist die Aktivität weiterhin außerordentlich hoch. Wir vermuten, dass die Ringöffnungspolymerisation mit monokationischen, bimetallischen Verbindungen nach einem kationischen Koordinations-Insertions-Mechanismus verläuft.

Die Umsetzung des Diaminoboran-Liganden HB[NH(DIPP)]₂ mit (*n*-Bu)₂Mg und (DMAT)₂Ca·(THF)₂ führte zu den Erdalkali-Bora-Amidinat-Komplexen [HB[N(DIPP)]₂]Mg·(THF)₃ und [HB[N(DIPP)]₂]Ca·(THF)₄. Beide Verbindungen wurden in der Ringöffnungspolymerisation von CHO untersucht. Während der Calcium-Komplex nach

22 Stunden bei 100 °C in reinem Cyclohexenoxid lediglich die Isolierung von kleinen Mengen Polycyclohexenoxid ermöglichte, erwies sich der Mg-Komplex als wesentlich aktiver. Das erhaltene Homopolymer zeigte eine sehr schmale Molmassenverteilung. Die Umsetzung der Erdalkali-Bora-Amidinat-Komplexe mit Kalium und Cäsium führte zur Isolierung von gemischt-metallischen Verbindungen.

Ein bemerkenswertes Reaktionsverhalten zeigte der Diaminoboran-Ligand HB[NH(DIPP)]₂ gegenüber Umsetzungen mit elementarem Cäsium, die im Festkörper zur Bildung des Koordinationspolymers {(DIPP)N[HBN(DIPP)]₂}₂Cs₃·(THF)₄, [HN(DIPP)]₂Cs₃·(THF)₂ führten. Die Kristallstruktur beschreibt die erste Struktur eines Cäsiumanilids.