

**Untersuchung kooperativer Effekte bimetallischer  
Komplexe in der Polymersynthese**

Dissertation

ZUR ERLANGUNG DES AKADEMISCHEN GRADES EINES DOKTORS DER  
NATURWISSENSCHAFTEN

- DR. RER. NAT -

vorgelegt von:

**Eduard Glöckler M. Sc.**

geboren in Alsfeld

FAKULTÄT FÜR CHEMIE DER UNIVERSITÄT DUISBURG-ESSEN

ESSEN 2023

# DuEPublico

Duisburg-Essen Publications online

UNIVERSITÄT  
DUISBURG  
ESSEN

*Offen im Denken*

ub | universitäts  
bibliothek

Diese Dissertation wird via DuEPublico, dem Dokumenten- und Publikationsserver der Universität Duisburg-Essen, zur Verfügung gestellt und liegt auch als Print-Version vor.

**DOI:** 10.17185/duepublico/78947

**URN:** urn:nbn:de:hbz:465-20230905-092937-8

Alle Rechte vorbehalten.

1. Gutachter: Prof. Dr. Stephan Schulz

2. Gutachter: Jun.-Prof. Dr. Jens Voskuhl

Vorsitz: Prof. Dr. Thomas Schrader

Einreichung der Dissertation: 22.06.2023

Datum der Disputation: 11.08.2023

Die hier vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von November 2019 bis April 2023 im Arbeitskreis von Prof. Dr. Stephan Schulz des Lehrstuhls für Anorganische Chemie an der Universität Duisburg-Essen, Campus Essen, angefertigt.



***Meiner Familie gewidmet***

*„Die Wissenschaft ohne Religion ist lahm, die Religion ohne Wissenschaft ist blind.“*

*- Albert Einstein -*



## Inhaltsverzeichnis

<b>DANKSAGUNG</b> .....	<b>X</b>
<b>ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS</b> .....	<b>XII</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>XV</b>
<b>1. EINLEITUNG</b> .....	<b>1</b>
1.1. RINGÖFFNUNGSPOLYMERISATION.....	3
1.1.1. MECHANISMEN DER RINGÖFFNUNGSPOLYMERISATION VON LACTID .....	4
1.2. RINGÖFFNENDE COPOLYMERISATION (ROCOP) .....	8
1.2.1. MECHANISMUS DER RINGÖFFNENDEN COPOLYMERISATION VON EPOXIDEN UND ANHYDRIDEN .....	9
1.2.2. MECHANISMUS DER RINGÖFFNENDEN COPOLYMERISATION VON EPOXIDEN UND KOHLENSTOFFDIOXID.....	11
1.3. METALLORGANISCHE KATALYSATORKLASSEN IN DER ROP/ROCOP .....	13
1.3.1. MONONUKLEARE KATALYSATOREN .....	13
1.3.1.1. MONOFUNKTIONALE KATALYSATOREN .....	13
1.3.1.2. MONOFUNKTIONALE VS. BINÄRE ZWEI KOMPONENTEN KATALYSATOREN.....	17
1.3.1.3. BINÄRE UND BIFUNKTIONALE KATALYSATOREN .....	20
1.3.2. BIMETALLISCHE KATALYSATOREN .....	23
1.3.2.1. DIMERE KATALYSATOREN .....	23
1.3.2.2. VERBRÜCKTE BIMETALLISCHE KATALYSATOREN.....	26
1.3.2.3. ZWEIKERNIGE KATALYSATOREN .....	28
<b>2. MOTIVATION &amp; ZIEL DER ARBEIT</b> .....	<b>32</b>
<b>3. ERGEBNISSE UND DISKUSSION</b> .....	<b>33</b>
3.1. KETODIIMINAT-KOMPLEXE IN DER ROP VON LACTID UND $\epsilon$ -CAPROLACTON .....	33
3.1.1. DARSTELLUNG DER KETODIIMINAT-LIGANDEN.....	33
3.1.2. DARSTELLUNG HOMOBIMETALLISCHER KETODIIMINAT-MAGNESIUM-KOMPLEXE	33
3.1.3. DARSTELLUNG HOMOBIMETALLISCHER KETODIIMINAT-ZINK-KOMPLEXE .....	40
3.1.4. KETODIIMINAT-KOMPLEXE IN DER ROP VON LACTID UND $\epsilon$ -CAPROLACTON.....	46
3.1.5. HETEROBIMETALLISCHE KOMPLEXE IN DER ROCOP VON EPOXIDEN UND ANHYDRIDEN ODER CO <sub>2</sub> .....	60
3.1.6. HOMOBIMETALLISCHE KETODIIMINAT-KOMPLEXE IN DER ROCOP VON CYCLOHEXENOXID UND ANHYDRID/CO <sub>2</sub> .....	69
3.1.7. DESIGN UND SYNTHESE NEUER LIGANDENSYSTEME ZUR HERSTELLUNG HETEROBIMETALLISCHER KOMPLEXE.....	70
<b>4. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK</b> .....	<b>76</b>
<b>5. EXPERIMENTELLER TEIL</b> .....	<b>79</b>
5.1. ARBEITSTECHNIKEN .....	79
5.2. VERWENDETE CHEMIKALIEN.....	79
5.3. ANALYTISCHE METHODEN .....	80
5.3.1. NMR-SPEKTROSKOPIE .....	80
5.3.2. EINKRISTALLSTRUKTURANALYSE .....	81
5.3.3. INFRAROTSPEKTROSKOPIE .....	81

5.3.4.	ELEMENTARANALYSE.....	81
5.3.5.	SCHMELZPUNKTBESTIMMUNG .....	81
5.3.6.	GELPERMEATIONSCHROMATOGRAPHIE (GPC) .....	81
5.3.7.	MALDI-TOF-MS .....	82
5.4.	SYNTHESE VON L <sup>1</sup> H <sub>2</sub> .....	83
5.5.	SYNTHESE VON L <sup>2</sup> H <sub>2</sub> .....	84
5.6.	SYNTHESE VON K1 .....	85
5.7.	SYNTHESE VON K2 .....	86
5.8.	SYNTHESE VON K3 .....	87
5.9.	SYNTHESE VON K4 .....	88
5.10.	SYNTHESE VON K5 .....	89
5.11.	SYNTHESE VON K6 .....	90
5.12.	SYNTHESE VON L <sup>5</sup> H <sub>4</sub> .....	91
5.13.	SYNTHESE VON 60 .....	92
5.14.	SYNTHESE VON L <sup>6</sup> H <sub>4</sub> .....	93
<b>6.</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS .....</b>	<b>94</b>
<b>7.</b>	<b>PUBLIKATIONEN UND KONFERENZEN .....</b>	<b>99</b>
<b>8.</b>	<b>LEBENS LAUF .....</b>	<b>100</b>
<b>9.</b>	<b>EIDESSTÄTTLICHE ERKLÄRUNG.....</b>	<b>101</b>





## DANKSAGUNG

In erster Linie möchte ich mich beim Herrn Prof. Dr. Stephan Schulz für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis und für die Bereitstellung des spannenden und herausfordernden Forschungsthemas und dessen Betreuung bedanken. Ebenso gilt der Dank für die Betreuung während der fast nun sechs Jahre im Arbeitskreis, in denen ich meine Kenntnisse und Erfahrungen durch Hilfestellungen und Diskussionen erweitern konnte.

Außerdem möchte ich mich beim Herrn Jun. Prof. Jens Voskuhl für die Übernahme des Zweitgutachtens bedanken. Darüber hinaus bedanke ich mich für die angenehmen Gespräche und sozialen Interaktionen, die nicht nur wissenschaftliche Themen umfasst haben.

Weiterhin danke ich Herrn Dr. Christoph Wölper, Herrn Dr. Alexander Gehlhaar und Frau Beate Römer für die Messung von Einkristallen und NMR-Spektren.

Mein aufrichtiger Dank gilt sowohl Herrn Dr. Chelladurai Ganesamoorthy als auch Herrn Dr. Swarup Ghosh dafür, dass sie mir die außerordentlich umfangreichen Arbeitstechniken beigebracht haben. Durch die intensive Betreuung konnte ich mein chemisches Wissen sowohl auf theoretischer als auch auf praktischer Ebene erweitern und verbessern.

Ich bedanke mich beim gesamten Arbeitskreis Schulz dafür, dass stets Raum für Humor und gute Laune geschaffen wurde. Es wurde immer wieder verdeutlicht, dass sowohl Witze als auch Akzeptanz keine Grenzen kennen. Ich möchte Dr. Christoph Helling von ganzem Herzen danken, der nicht nur während meiner Promotion eine immense Unterstützung war, sondern auch zu einem engen Freund geworden ist. Ebenso möchte ich Dr. Kevin Kaiser meinen Dank aussprechen, der mir gezeigt hat, dass introvertierte Menschen nicht nur humorvoll und aufgeschlossen sein können, sondern auch gute Freunde werden können. Anna Bückler danke ich dafür, dass wir das gesamte Studium über, angefangen vom ersten Semester bis hin zur Promotion, gemeinsam durchgezogen haben. Beim Dr. Georg Bendt bedanke ich mich für die vielen technischen Hilfestellungen und die netten Unterhaltungen. Ich danke Frau Anja Scheidereiter für die Unterstützung bei sämtlichen Formalitäten und Verwaltungsangelegenheiten sowie für die schöne gemeinsame Zeit im Sozialraum. Beim Dominik Wäsche, mit dem ich eine lange Zeit die meisten Räumlichkeiten geteilt habe, bedanke ich mich ebenso für die Diskussionsbereitschaft, Zusammenarbeit sowie die gemeinsame Zeit außerhalb der Universität. Daneben bedanke ich mich bei meinen dazugewonnenen Freunden Pratima Dhawan, Charlotte Erika Renate van Halteren und Timo Fockenbergl die das Arbeitsklima deutlich angenehmer gestaltet haben. Leon Kapp danke ich dafür, dass ich meine Erfahrungen und Gedanken mit ihm auf humorvoller und professioneller Ebene teilen konnte. Natürlich bedanke ich mich bei vielen ehemaligen und jedem Arbeitskollegen im AK Schulz, die das Arbeitsklima und den Aufenthalt in unserem Arbeitskreis unterhaltsam gemacht haben.

Dr. Christoph Helling, Dr. Kevin Kaiser und Dominik Wäsche danke ich für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Abschließend möchte ich mich bei meiner Familie bedanken, die mich in dieser langen Zeit unterstützt hat und mir immer zur Seite stand. Ohne meine Eltern wäre dies alles nicht möglich gewesen. Danke, dass ihr stets an mich geglaubt habt und mir den Mut gegeben habt, nicht aufzugeben. Ich kann mit großer Zuversicht und voller Stolz sagen, dass ich die beste Familie der Welt habe!

## Abkürzungsverzeichnis

Å	Ångström ( $10^{-10}$ m)
$\delta$	chemische Verschiebung [ppm]
$\mathcal{D}$	Molekulargewichtsverteilung
$\Theta$	Oxophilie
Ar	Aryl
au	atomare Einheiten
äq	Äquivalent
BnOH	Benzylalkohol
°C	Grad Celsius
$\text{cm}^{-1}$	inverse Zentimeter
CHO	Cyclohexenoxid
Cp	Cyclopentadienyl
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
cPCL	zyklisches Polycaprolacton
cPLA	zyklisches Polylactid
DCM	Dichlormethan
DDP	$\text{HC}[\text{C}(\text{Me})\text{NDipp}]_2$
Dipp	$2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$
DOSY	<i>Diffusion Ordered Spectroscopy</i>
DSC	dynamische Differenzkalometrie
EA	Elementaranalyse
Et	Ethyl
g	Gramm
GPC	Gelpermeationschromatographie
h	Stunde
HOMO	<i>Highest occupied molecular orbital</i>
I	Initiator
$^i\text{Pr}$	<i>iso</i> -Propyl
IR	Infrarot
$J$	Kopplungskonstante
K	Kelvin

Kat.	Katalysator
kg	Kilogramm
LA	Lactid
ln	natürlicher Logarithmus
LUMO	<i>Lowest unoccupied molecular orbital</i>
m	Multipllett
M	Monomer
$M_n$	Molekulargewicht
MALDI-ToF-MS	Matrix-Assistierte Laser-Desorption Ionisierung <i>Time-of-Flight</i> Massenspektroskopie
min	Minuten
Me	Methyl
mol	Stoffmenge
MHz	Megahertz
m/z	Masse-zu-Ladungsverhältnis
NHC	<i>N</i> -Heterozyklisches Carben
NMR	<i>Nuclear magnetic resonance</i>
[PPN]Cl	Bis(triphenylphosphin-)iminium-Chlorid
PA	Phthalsäureanhydrid
PCL	Polycaprolacton
Ph	Phenyl
PHA	Polyhydroxyalkonat
PLA	Polylactid
ppm	<i>Parts per million</i>
q	Quartett
R	Rest
rac	racemisch
ROCOP	Ringöffnungs-Copolymerisation
ROP	Ringöffnungspolymerisation
RT	Raumtemperatur
s	Sekunden
T	Temperatur

<sup>t</sup> Bu	<i>tert</i> -Butyl
T <sub>g</sub>	Glasstemperatur
T <sub>m</sub>	Schmelztemperatur
THF	Tetrahydrofuran
TOF	<i>Turnover Frequency</i>
XRD	<i>X-Ray Diffraction</i> (Röntgendiffraktometrie)

## Abstract

The increasing interest in the use of bimetallic compounds in ROP as well as in ROCOP is due to high synthetic diversity, the evidence of synergistic effects, as well as the opening of new synthetic possibilities of known polymers. Heteroleptic complexes consisting of a ligand, at least both one metal center and one initiator, are classical representatives in RO(CO)P processes, allowing controlled synthesis of defined polymers. Metal complexes containing  $\beta$ -diketiminato and  $\beta$ -ketoiminato ligands have proven to be very efficient in the synthesis of polymers, as their steric and electronic properties, and thus their catalytic activity and selectivity, can be easily modified. Nevertheless, the use of such ligand systems for the synthesis of bimetallic complexes and their use in RO(CO)P is limited.

In this work, new bimetallic complexes were synthesized using ketodiiminato ligands and subsequently studied in ROP and ROCOP processes to develop a deeper understanding of the polymerization processes. With the use of the newly obtained homobimetallic catalysts, cooperative effects within the compounds towards the ROP of lactide and  $\epsilon$ -caprolactone were observed. In contrast to structurally similar compounds, cyclic polymers were obtained in the ROP of lactide and  $\epsilon$ -caprolactone, which could be identified by NMR, IR, MALDI-ToF-MS, and GPC analysis. A detailed mechanistic elucidation on the polymerization mechanism was derived from the analytical data and direct comparison to structurally similar compounds. Compared to monometallic compounds, significantly higher activities under milder reaction conditions were observed using ketodiiminato complexes. Ketodiiminato complexes proved inactive in ROCOP processes.

Heterobimetallic complexes are classical representatives in the ROCOP of epoxides with anhydrides or CO<sub>2</sub>, which can be separated into three different categories: 1) dimeric, 2) ligand-bridged, and 3) dinuclear complexes. Using metalylsilylenes, which exhibit metal-metal-bond, a potential new class of heterobimetallic catalysts for ROCOP processes was established. A high catalytic activity of the silylenes was demonstrated in the ROP of cyclohexene oxide. Nevertheless, a strong decrease in catalytic efficiency was also observed when the monomer concentration was increased. Cooperative effects between the two metal centers with respect to the ROP of cyclohexene oxide were experimentally demonstrated. Furthermore, the ROCOP of cyclohexene oxide and phthalic anhydride did not result in the expected copolyesters but polyethers, which included a low polyester content. The obtained analytical data, as well as the kinetic studies, indicate an uncontrolled polymerization mechanism. The metalylsilylenes seem to be inactive towards the ROCOP of cyclohexene oxide and CO<sub>2</sub>.

## Kurzfassung

Das steigende Interesse der Nutzung bimetallischer Verbindungen in der ROP als auch in der ROCOP ist auf die hohe Synthesevielfalt, den Nachweis synergetischer Effekte, als auch die Eröffnung neuer Synthesemöglichkeiten bekannter Polymeren zurückzuführen. Heteroleptische Komplexe, die aus einem Liganden, mindestens je einem Metallzentrum und Initiator bestehen, bilden klassische Katalysatoren für RO(CO)P Prozesse, die eine kontrollierte Synthese definierter Polymere ermöglichen.  $\beta$ -Diketiminat- und  $\beta$ -Ketoiminat-substituierte Metallkomplexe haben sich für diesen Zweck als sehr effizient erwiesen, da ihre sterischen und elektronischen Eigenschaften und damit ihre katalytische Aktivität und Selektivität leicht modifiziert werden können. Dennoch ist die Verwendung solcher Ligandsysteme zur Synthese bimetallischer Komplexe und ihrer Nutzung in der RO(CO)P limitiert.

Zunächst wurden unter Verwendung von Ketodiiminat-Liganden neue bimetallische Komplexe synthetisiert und anschließend in ROP und ROCOP Prozessen untersucht, um ein tieferes Verständnis der Polymerisationsprozesse zu erhalten. Mit der Verwendung der neuen homobimetallischen Katalysatoren konnten kooperative Effekte innerhalb der Verbindungen gegenüber der ROP von Lactid und  $\epsilon$ -Caprolacton nachgewiesen werden. Im Gegensatz zu strukturell ähnlichen Verbindungen wurden in der ROP von Lactid und  $\epsilon$ -Caprolacton zyklische Polymere erhalten, die mit Hilfe von NMR, IR, MALDI-ToF-MS und GPC identifiziert wurden. Eine detaillierte mechanistische Aufklärung des Polymerisationsmechanismus erfolgte anhand der erhaltenen analytischen Daten und dem direkten Vergleich strukturähnlicher Verbindungen. Im Vergleich zu bislang bekannten, monometallischen Verbindungen, wurde durch Verwendung von Ketodiiminat-Komplexen eine deutlich höhere Aktivität unter milderer Reaktionsbedingungen festgestellt. Dagegen waren Ketodiiminat-Komplexe in ROCOP-Prozessen katalytisch inaktiv.

Klassische Katalysatoren für die ROCOP von Epoxiden mit Anhydriden oder  $\text{CO}_2$  sind heterobimetallische Komplexe, die der drei folgenden Klassen zugeordnet werden: 1) dimer; 2) ligandenverbrückt; 3) dinuklear. Metallsilylenen, die eine direkte Metall-Silizium-Bindung aufweisen, sind eine potenzielle neue Klasse heterobimetallischer Katalysatoren für ROCOP Prozesse. Eine hohe katalytische Aktivität der Silylene wurde in der ROP von Cyclohexenoxid nachgewiesen, jedoch wurde eine starke Abnahme der katalytischen Wirksamkeit bei Erhöhung der Monomer-Konzentration festgestellt. Kooperative Effekte zwischen den beiden Metallzentren in Hinblick auf die ROP von Cyclohexenoxid wurde ebenso experimentell belegt. Weiterhin führte die ROCOP von Cyclohexenoxid und Phthalsäureanhydrid nicht zu den erwartenden Co-Polyester sondern zu Polyethern, die einen geringen Polyester-Anteil aufwiesen. Die erhaltenen analytischen Daten sowie die kinetischen Studien deuten auf

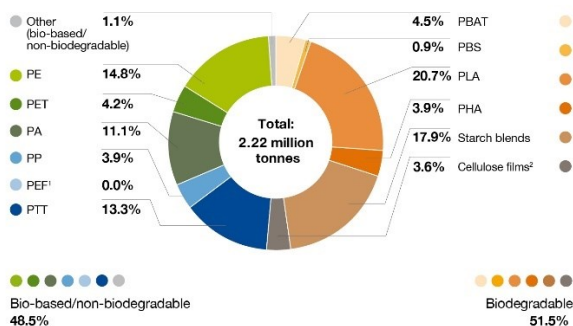


einen unkontrollierten Polymerisationsmechanismus hin. Eine katalytische Aktivität in der ROCOP von Cyclohexenoxid und CO<sub>2</sub> wurde nicht nachgewiesen.

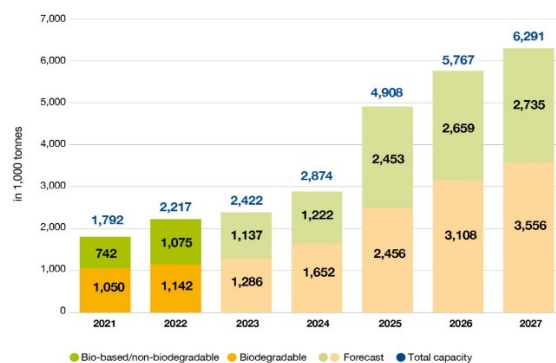
# 1. Einleitung

Auf Erdöl basierende Polyolefine zählen zu den wichtigsten kommerziellen synthetischen Polymeren. Aufgrund ihrer niedrigen Kosten und einfache technische Herstellung sowie ihre Materialeigenschaften sind sie für Anwendungen in verschiedensten Bereichen wie der Bekleidungs-, Verpackungs-, Automobilindustrie und vielen weiteren Branchen sehr attraktiv.<sup>[1]</sup> Infolgedessen ist die weltweite Produktion von Kunststoffen von 200 Mio. Tonnen im Jahr 2002 auf 391 Mio. Tonnen im Jahr 2021<sup>[2]</sup> drastisch gestiegen, doch die übermäßige Verwendung dieser Polymere verursacht schwere Umweltschäden in alarmierendem Ausmaß.<sup>[3]</sup> Alternative Biokunststoffe wie Bio-PE werden aus erneuerbaren Rohstoffen wie Zuckerrohr hergestellt, wodurch das Problem der Verwendung fossiler Rohstoffe aufgehoben wird, jedoch langjährige Zersetzungsprozesse wie herkömmliche Kunststoffe erhalten bleiben.<sup>[4]</sup> Zu den größten Vertreter der biologisch abbaubaren Kunststoffe gehören Polyhydroxylalkanoate (PHA & PHB), Polysaccharide (Celluloseprodukte) und Polylactid (PLA) (Abbildung 1). Dabei übt die biologische Abbaubarkeit keinen Einfluss auf die Stabilität der Polymere aus.<sup>[5,6]</sup> Aktuelle Marktprognosen zur Produktkapazität biologisch abbaubarer Kunststoffe zeigen, dass das Interesse an biologisch verwertbaren Kunststoffen weiterhin ansteigt (Abbildung 1).<sup>[7]</sup>

**Global production capacities of bioplastics 2022**  
(by material type)



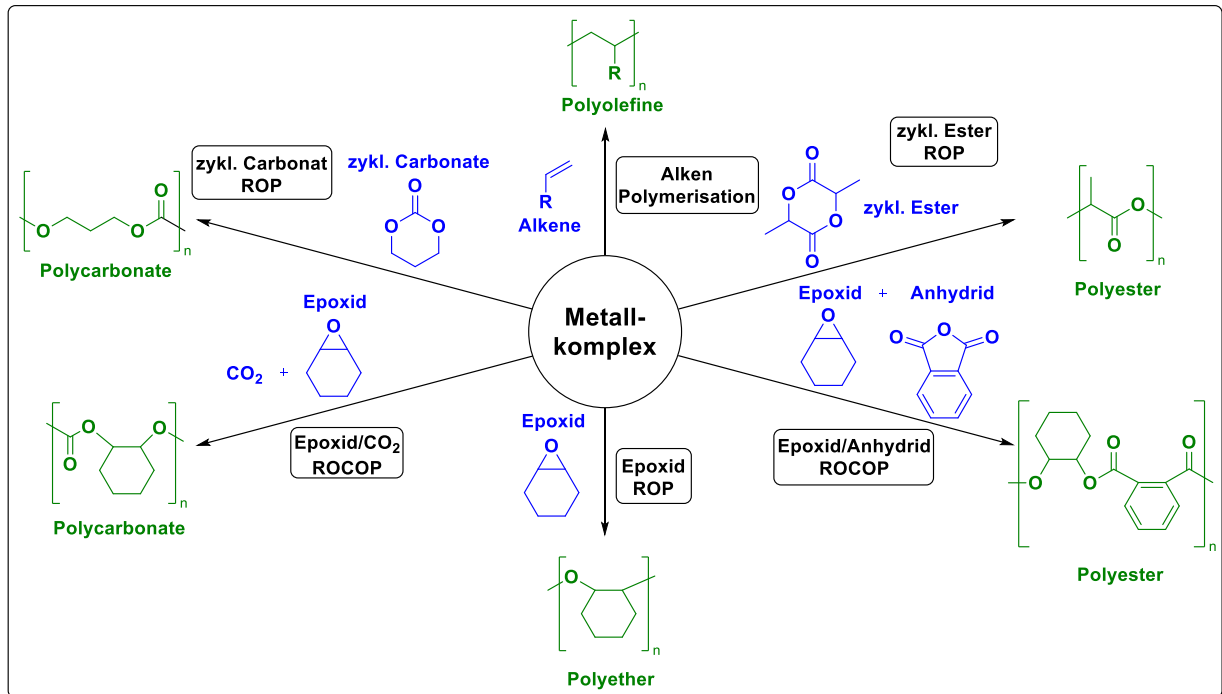
**Global production capacities of bioplastics**



**Abbildung 1.** Globale Produktionskapazität von Bioplastik im Jahr 2022 (links), geschätzte globale Kapazität von Bioplastik bis 2027 (rechts).<sup>[7]</sup>

Polymere werden aus sich vielfach wiederholenden molekularen Einheiten, sogenannte Monomeren, aufgebaut. Dabei werden Monomere in mono, bi- oder multifunktionelle und ungesättigte Monomere unterteilt.<sup>[8]</sup> Zu den häufigsten Bestandteilen biologisch abbaubarer Polymere gehören zyklische Derivate. Deren Polymerisation erfolgt über die Ringöffnung der Monomere, der sogenannten Ringöffnungspolymerisation (ROP), die mit Hilfe eines Katalysators initiiert wird (Schema 1). Im Gegensatz zu klassischen oftmals heterogenen Katalyseprozessen wird in den meisten homogenen Polymerisationsprozessen der Katalysator nicht in seiner ursprünglichen Form regeneriert und daher oftmals als Initiator bezeichnet. Einer der bekanntesten Klassen bilden metallorganische Verbindungen, deren Aufbau im Wesentlichen aus einem Ligandensystem, einem Metallzentrum und einem oder

mehreren Initiatoren bzw. Substituenten am Metall erfolgt. Seit über einem halben Jahrhundert wurden monometallische Komplexe im großen Umfang für die Synthese diverser Homo- und Copolymere erfolgreich untersucht.<sup>[9]</sup>

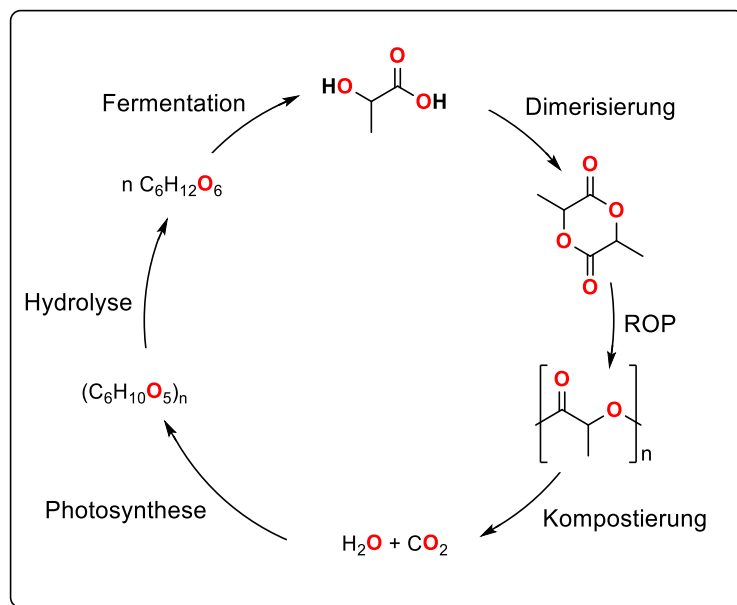


**Schema 1.** Allgemeine Polymerisationspfade katalysiert durch Metallkomplexe.<sup>[9]</sup>

Nicht selten kommt es bei der Synthese monometallischer Komplexe zur Bildung dimerer Strukturen, in der zwei Metallzentren über den Liganden oder den Metallsubstituenten, selten auch in einer Mischform, verbrückt sind.<sup>[10]</sup> So wurden im letzten Jahrzehnt durch gezielte Synthese bimetallischer Systeme kooperative Effekte nachgewiesen, die insbesondere in der kooperativen Ringöffnungs-Copolymerisation (engl. Ring-opening Copolymerization (ROCOP)) ein großes Forschungsfeld eröffneten.<sup>[11]</sup>

## 1.1. Ringöffnungspolymerisation

Mit Hilfe der ROP können zyklische Ester unter bestimmten Voraussetzungen in biologisch abbaubare Polymere umgesetzt werden. Zyklische Ester, die mindestens eine Estergruppe aufweisen, werden als Lactone bezeichnet, die unter anderem als Monomere in Polymersynthesen verwendet werden. Zu den bekanntesten biologisch abbaubaren Polyestern gehören Polylactid und Polycaprolacton, deren monomere Bausteine Lactone, wie Lactid (LA) und  $\epsilon$ -Caprolacton ( $\epsilon$ -CL), bilden. Sowohl Lactid als auch  $\epsilon$ -Caprolacton werden aus vielen stärke- und zuckerhaltigen, nachwachsenden Ressourcen wie Getreide, Mais und Zuckerrohr gewonnen.<sup>[12]</sup> Der Abbau der entsprechenden Polyester erfolgt durch Mikroorganismen und Enzyme zu Wasser und Kohlenstoffdioxid, welches wiederum durch Pflanzen aufgenommen und mit Hilfe der Photosynthese zu Stärke und anschließend durch Hydrolyse zu Glucose umgesetzt wird.<sup>[13]</sup>



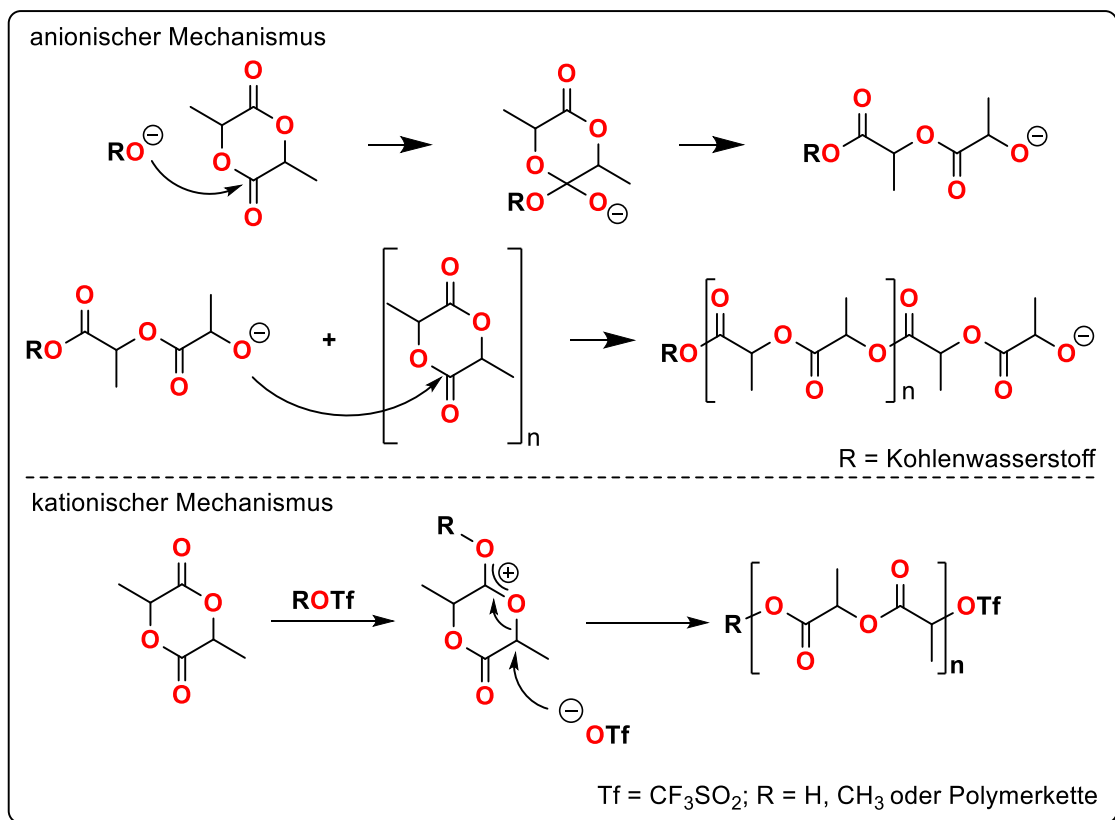
**Abbildung 2.** Lebenszyklus des Polylactids.

Die Synthese definierter Homopolymere mit kontrolliertem Molekulargewicht  $M_n$ , Molekulargewichtsverteilung ( $\mathcal{D}$ ), spezifischer Stereomikrostruktur, Taktizität ( $P_r$ ) und Kettenendgruppe<sup>[14,15]</sup> erfolgt typischerweise durch Ringöffnungspolymerisation (ROP) der entsprechenden zyklischen Ester unter Verwendung von geeigneten Metallkomplexen oder Organokatalysatoren.<sup>[15]</sup> Der Mechanismus der ringöffnenden Polymerisation heterozyklischer Derivate verläuft nicht immer gleich, da dieser stark von der Art des Katalysators und der darauffolgenden aktiven Spezies abhängt.<sup>[16]</sup> Die Polymerisationsprozesse von Lactid gehören zu den mechanistisch am ausführlichsten untersuchten Prozessen der ringöffnenden Polymerisation heterozyklischer Derivate. Anhand zahlreicher Studien wurden folgende Mechanismen definiert: a) anionischer Mechanismus, b) kationischer Mechanismus, c) koordinative Insertionsmechanismus und d) Aktivierter-Monomer-Mechanismus.<sup>[5,12,17]</sup>

### 1.1.1. Mechanismen der Ringöffnungspolymerisation von Lactid

Typische Katalysatoren für die anionische ROP sind Alkalialkyle oder Alkalialkoholate, bei der der Initiator nukleophil am Carbonylkohlenstoff des Lactids angreift. Unter Ringöffnung des Lactids kommt es zu Bildung eines Alkoholates, welches weiterführend als Nukleophil agiert, wodurch die anionische Polymerisation voranschreitet (Schema 2).<sup>[18]</sup>

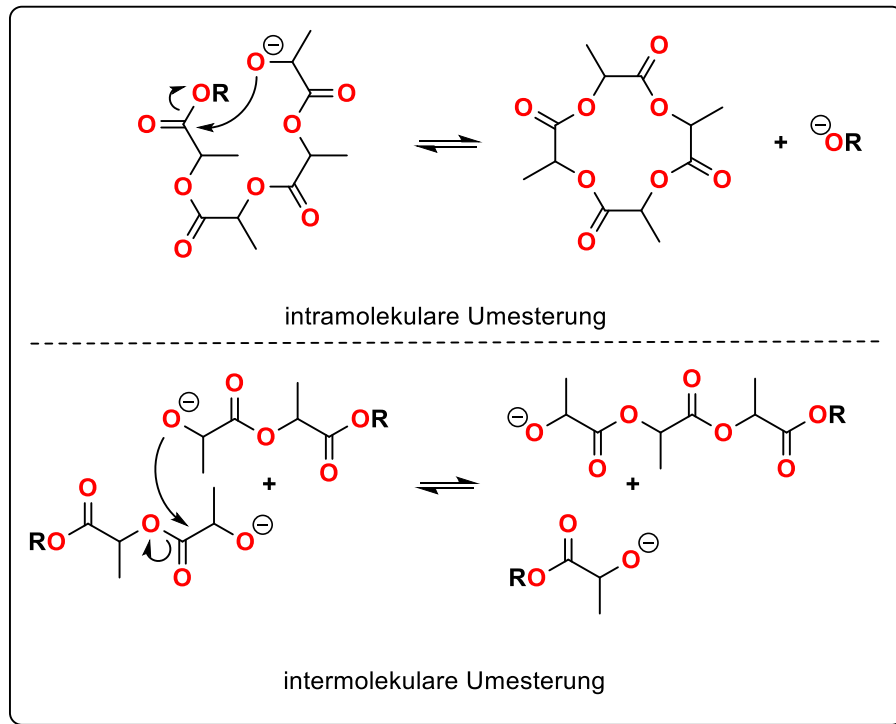
Die kationische ROP wird durch Protonensäuren, Lewis-Säuren, Alkylierungs- und Acylierungsmittel als Initiator eingeleitet. Unter Verwendung von Methyltriflat beginnt die kationische Polymerisation mit der Methylierung eines Carbonylsauerstoffatoms des Lactids. Das nun positiv geladene Lactid wird durch einen  $S_N2$ -Angriff des Triflatanions, der von der Walden-Umkehr begleitet wird, geöffnet. Das Kettenwachstum erfolgt durch die gebildete Triflatester-Endgruppe, die erneut über einen  $S_N2$ -Mechanismus mit einem weiteren Lactid reagiert (Schema 2).<sup>[19]</sup>



**Schema 2.** Anionischer (oben) und kationischer (unten) Mechanismus der ROP von Lactid.<sup>[18]</sup>

Unter allen möglichen Prozessen sind die ionischen Polymersynthesen die unvorteilhafteste Route zur Herstellung definierter Polymere. Katalysatoren, die über einen kationischen Mechanismus wirken, liefern typischerweise keine hochmolekularen Polymere, während Katalysatoren, die über einen anionischen Mechanismus wirken, oftmals zu Nebenreaktionen wie Umesterungen führen, die zu einer limitierten Kontrolle des Molekulargewichts und deren Verteilung führen. Hierbei wird zwischen der intra- und intermolekularen Umesterung unterschieden. Die intramolekulare Umesterung führt zur Bildung zyklischer Oligomere, die

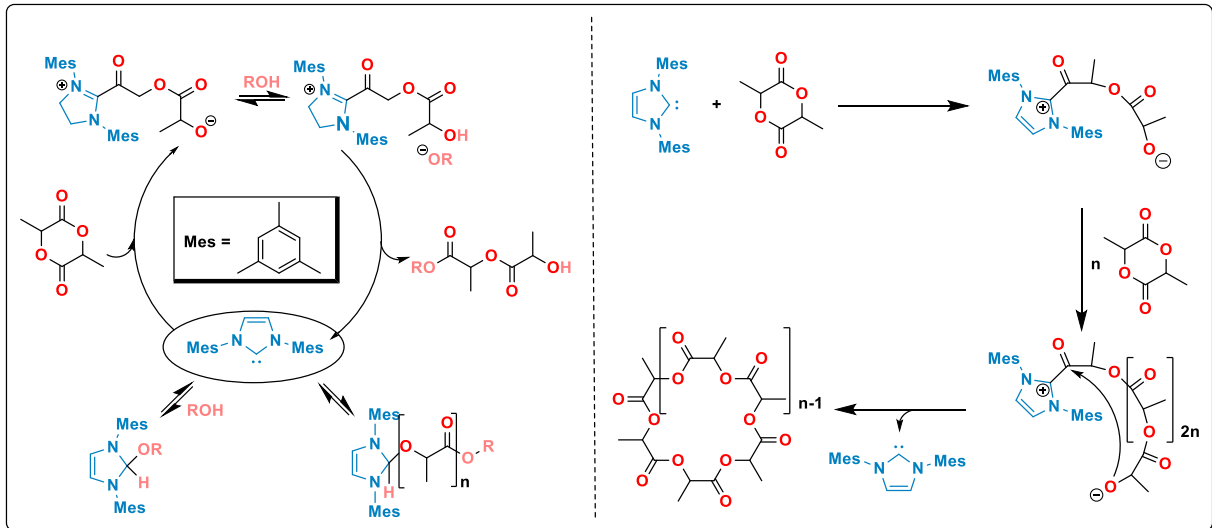
das Molekulargewicht durch Abspaltung weiterer Alkoholate verringern. Hierbei reagiert das aktive Kettenende mit einer Esterbindung derselben Kette unter Abspaltung eines Alkoholates. Durch einen nukleophilen Angriff einer aktiven Kette, welches an einer Estergruppe einer anderen Kette angreift, erfolgt eine intermolekulare Umesterung, was zu einer Verbreiterung der Molekulargewichtsverteilung führt (Schema 3).<sup>[20]</sup>



**Schema 3.** Intra- und intermolekulare Umesterungsreaktionen während der ROP.<sup>[20]</sup>

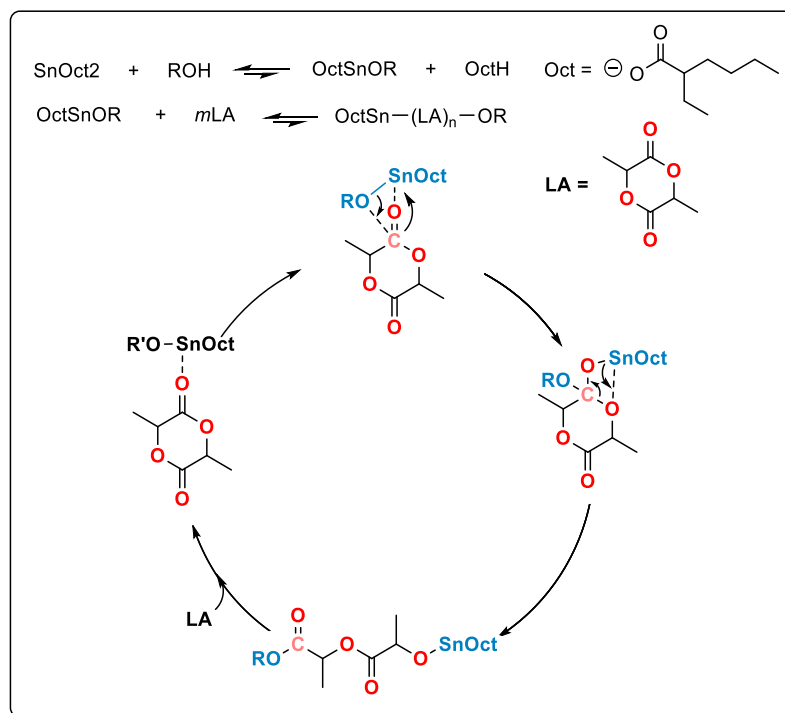
Organokatalysatoren bilden unter anderem die größte Katalysatorklasse des Aktivierten-Monomer-Mechanismus. Neben Aminen<sup>[21]</sup>, Amidinen<sup>[22]</sup>, Thioharnstoffen<sup>[23]</sup>, organische Säuren<sup>[24]</sup> und Guanidinen<sup>[22]</sup> zählen *N*-heterozyklische Carbene (NHC)<sup>[25–27]</sup> zu einer der größten Katalysatorklassen. Die erste Polymerisationsstudie zur ROP von Lactid unter Verwendung eines NHCs erfolgte durch *Hedrick et al.* im Jahr 2002. Die Polymerisation erfolgte mit dem Zusatz eines Alkohols als Co-Initiator. Im ersten Schritt führt die Eliminierung des Alkohols aus dem NHC-Addukt zum aktiven Carben, welches nukleophil an einem Carbonylkohlenstoffatom des Lactids angreift und zur Ringöffnung des Lactids führt. Das resultierende zwitterionische Zwischenprodukt erzeugt unter Protonenaustausch mit einem vorliegenden Alkohol ein Alkoxid. Das NHC wird wieder freigesetzt, sobald eine nukleophile Substitution des Alkoxids an dem Carbonylkohlenstoffatoms des Acylimidazolium-Intermediats stattfindet. Das frei gewordene NHC reagiert mit einer Hydroxygruppe einer Polymerkette oder einem Alkohol zu einem Addukt. Eine solche reversible Bildung einer ruhenden und aktiven Spezies ist ein klassisches Merkmal einer kontrollierten Polymerisationsreaktion.<sup>[27,28]</sup>

Fortlaufende Untersuchungen von *Hedrick et al.* ergaben, dass bei Abwesenheit eines Alkohols zyklische Polylactide definierter Molekulargewichte entstehen. Innerhalb der zwitterionischen Spezies kommt es zu einer intramolekularen Reaktion, bei der das aktive Kettenende anhand einer nukleophilen Substitution am Carbonylkohlenstoff, unter Abspaltung des Carbens, ein zyklisches Produkt bildet (Schema 4).<sup>[25,29–31]</sup>



**Schema 4.** Aktivierter-Monomer-Mechanismus mit einem NHC zur ROP von Lactid (links)<sup>[27]</sup> und ROP von Lactid mittels NHC bei Abwesenheit von Alkoholen (rechts).<sup>[29]</sup>

Eine hochkontrollierte ROP wird durch den Einsatz von sogenannten Single-Site-Katalysatoren, größtenteils Metallkomplexe, erreicht, deren Polymerisationsprozesse nach dem Koordinations-Insertions-Mechanismus (engl. Coordination-Insertion-Mechanism (CIM)) verlaufen (Schema 5).<sup>[31]</sup>



**Schema 5.** Koordinations-Insertions-Mechanismus des Zinn(II)-2-ethylhexanoat zur ROP von Lactid.<sup>[22,31,32]</sup>

Einer der industriell meist eingesetzten Katalysatoren in der Polymerisation von Lactid ist das Zinn(II)-2-ethylhexanoat, dessen Einsatz zusammen mit einem Alkohol erfolgt.<sup>[33]</sup> Beim Koordinations-Insertions-Mechanismus koordiniert zunächst das Carbonylsauerstoffatom des Lactids am Lewis-sauren Metallzentrum des Katalysators, was zur Erhöhung der Elektrophilie des Carbonylkohlenstoffs führt. Daraufhin erfolgt ein nukleophiler Angriff des Alkoholates am Carbonylkohlenstoffatom des Lactids, sodass die Sauerstoff-Kohlenstoff-Bindung des Lactids zur Ringöffnung gebrochen wird. Die Polymerisation schreitet mit der neu gebildeten Metall-Alkoxid-Spezies voran.<sup>[22,32]</sup>

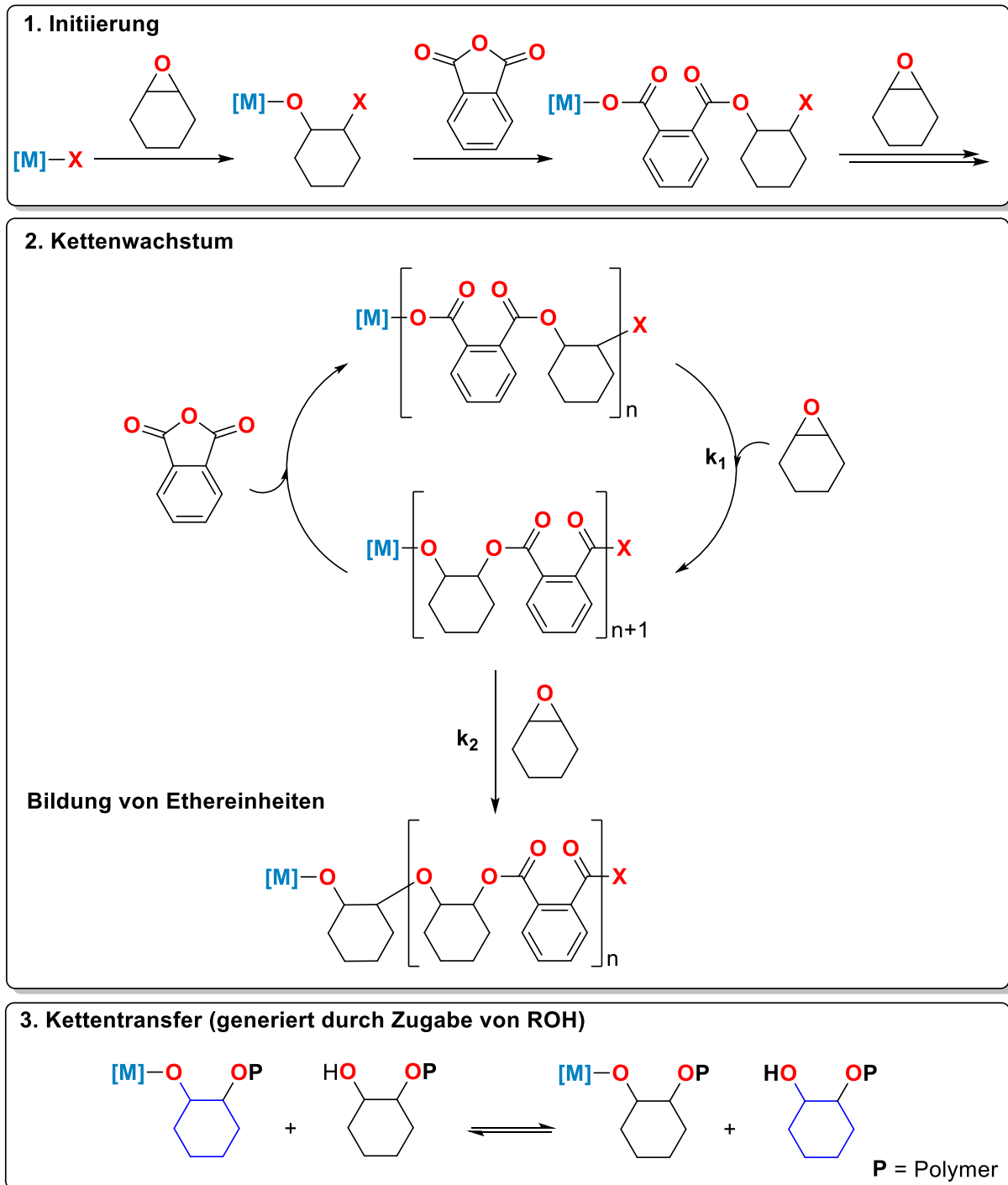


## 1.2. Ringöffnende Copolymerisation (ROCOP)

Die ringöffnende Copolymerisation von Epoxiden und Anhydriden bildet eine weitere Möglichkeit, Polyester über eine kontrollierte Kettenwachstumspolymerisation herzustellen.<sup>[8]</sup> Durch Untersuchung der Ringöffnungspolymerisation diverser Monomere wie Lactid und weitere Lactone unter Verwendung verschiedenster Katalysatoren wurden erhebliche Defizite festgestellt. Der größte Nachteil der Ringöffnungspolymerisation ist die limitierende Auswahl an Monomeren, die für diese Art von Polymerisation geeignet ist. In erster Linie eignet sich die Ringöffnungspolymerisation besonders für heterozyklische Verbindungen der Ringgröße 4, 6 und 7.<sup>[34]</sup> Weiterhin ist die Synthese von Polymeren mit Seitenkettenfragmenten, substituierter Lactone, begrenzt. Grund hierfür ist die Verringerung der Ringspannung durch jeden zusätzlichen Substituenten, der als Thorpe-Ingold-Effekt beschrieben wird und entgegen die eigentliche Triebkraft der Ringöffnungspolymerisation wirkt.<sup>[35]</sup> Mit Hilfe der ROCOP von Epoxiden und Anhydriden kann die Anzahl an verwendeten Monomeren stark erweitert werden, was dazu führt, dass Polyester mit facettenreichen Eigenschaften synthetisiert werden können. Jedoch ist im Vergleich zu der ROP der Bereich der ROCOP erst in den letzten Jahren zunehmend untersucht worden, da sich die Synthese geeigneter Katalysatoren deutlich schwieriger gestaltet als die der ROP. Daher bildet der Bereich der ROCOP im Vergleich zur ROP ein junges Forschungsgebiet, welches ein hohes Potential aufweist.

### 1.2.1. Mechanismus der ringöffnenden Copolymerisation von Epoxiden und Anhydriden

Der Mechanismus der ringöffnenden Copolymerisation von Epoxiden und Anhydriden ist in Schema 6 anhand eines Single-Site-Katalysators dargestellt. Allgemein kann die Copolymerisation in drei wesentliche Prozesse unterteilt werden: Initiierung, Wachstum und Abbruch. Während der Polymerisation können unerwünschte Gleichgewichtsverschiebungen oder Nebenreaktionen auftreten.<sup>[34]</sup>



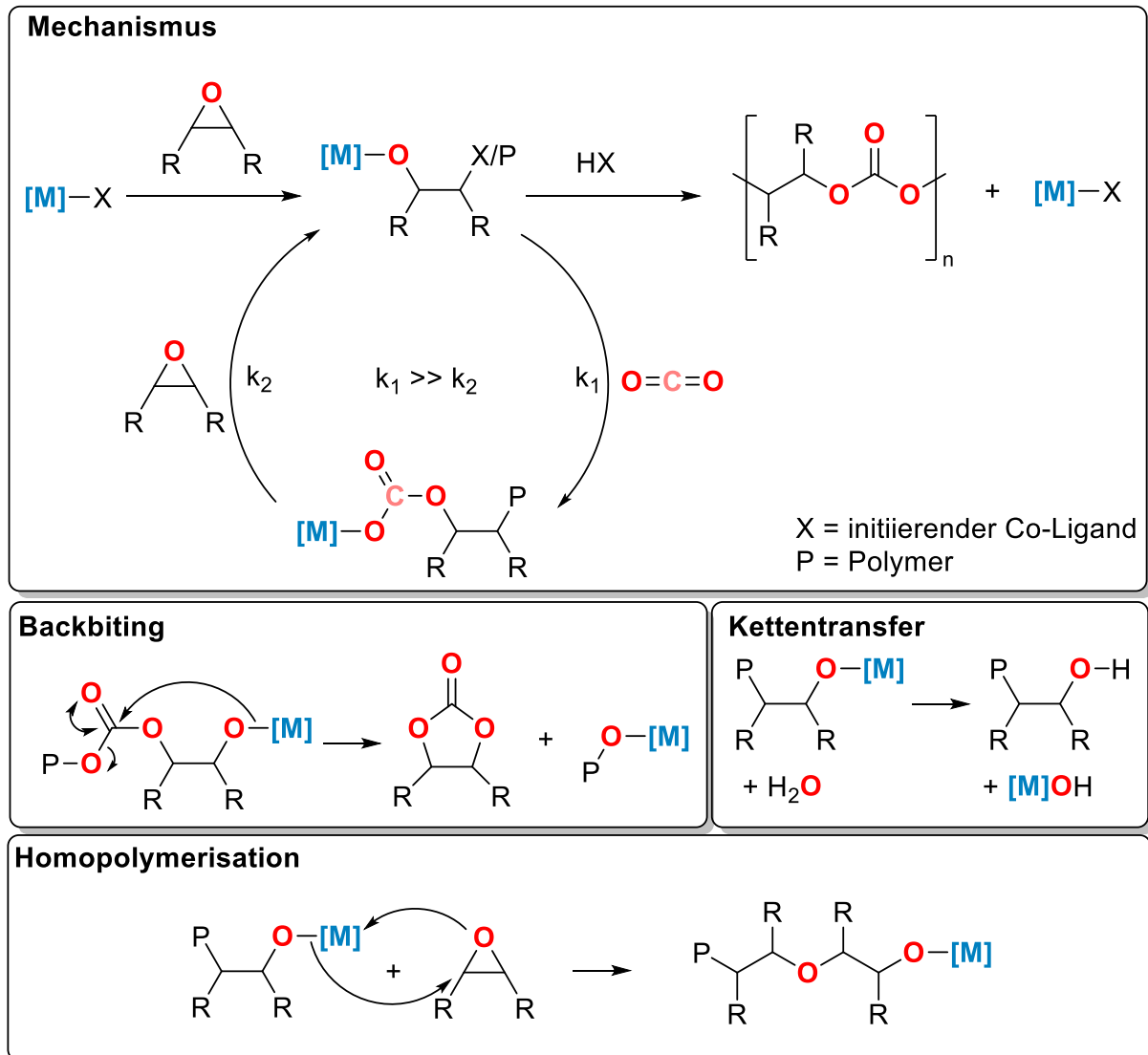
Schema 6. Allgemeine Prozesse in der ROCOP von Epoxiden und Anhydriden.<sup>[34]</sup>

Die ROCOP erfolgt wie die ROP ebenfalls über den Koordination-Insertions-Mechanismus. Die Koordination eines Epoxids am Lewis-aziden Metallzentrum des Katalysators führt dazu, dass das Nukleophil (Initiator) unter Ringöffnung bevorzugt am partiell positiv geladenen Methin-Kohlenstoff des Epoxids angreift. Infolgedessen befindet sich das Metallzentrum an einem Ende der Kette und die Initiatorgruppe, meist ein Alkoxid-, Carboxylat oder eine Halogenidgruppe, am anderen Ende der Kette, sodass die Grundstruktur der Zwischenstufe vorhanden bleibt. Die Kettenfortpflanzung und Bildung des Polyesters erfolgt durch anschließende Koordination und Ringöffnung eines Anhydrids in die Metall-Alkoxid-Bindung des Polymers. Es wird davon ausgegangen, dass der Angriff des Carboxylats am Epoxid der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der ROCOP ist ( $k_2 > k_1$ ). Infolgedessen kommt es häufig zur unerwünschten Bildung von Polyetherblöcken im Copolyester, deren Bildung meist durch Zusatz eines Co-Initiators unterdrückt werden kann. Für die ROCOP müssen Reaktionen wie Kettenübertragungsreaktionen berücksichtigt werden, da bei „lebenden“ Polymerisationsprozessen, wie die der ROCOP von Epoxiden/Anhydriden, keine Nebenreaktionen auftreten, die zum Abbruch des Polymerisationsprozesses führen. Unter einer „lebenden“ Polymerisation wird die Fähigkeit der Polymerkette beschrieben, weitere Monomere in die Polymerkette zu verbauen, nachdem die erste Charge an Monomer verbraucht worden ist. Somit bleiben die Polymerketten bis zur ihrer Terminierung aktiv.<sup>[36]</sup> Hierbei werden die aktiven Polymerketten mit zugesetzten protischen Verbindungen, z.B. Säuren oder Alkoholen, ins Gleichgewicht gebracht, was zu Kettenübertragungsreaktionen führt. Über eine Vielzahl an Studien wurde die Hypothese aufgestellt, dass solche Kettenübertragungsreaktionen schneller als Kettenwachstumsreaktionen sind und somit durch Zugabe protischer Verbindungen kontrollierte molare Massen und geringere Molmassenverteilungen erhalten werden können. Der Abbruch der Polymerisation erfolgt durch Manipulation der Reaktionsbedingungen, wie die Verringerung der Temperatur, des Drucks, oder durch Hydrolyse der aktiven Kette.<sup>[34]</sup>

Der Mechanismus der Epoxid/Anhydrid ROCOP hängt wesentlich von dem jeweiligen Katalysator ab. Die verschiedenen Mechanismen der ROCOP werden in den nächsten Kapiteln vorgestellt.

## 1.2.2. Mechanismus der ringöffnenden Copolymerisation von Epoxiden und Kohlenstoffdioxid

Wie bei der Copolymerisation von Epoxiden und Anhydriden wird auch bei der Copolymerisation von Epoxiden und Kohlenstoffdioxid der Polymerisationsprozess in die Schritte Initiierung, Wachstum und Abbruch unterteilt.<sup>[34,37–39]</sup>



**Schema 7.** Allgemeine Prozesse in der ROCOP von Epoxiden und CO<sub>2</sub>.<sup>[38,39]</sup>

Die Initiierung erfolgt wiederum durch Koordination eines Epoxids am Metallzentrum des Katalysators. Der Initiator greift am partiell positiven geladenen Methin-Kohlenstoff des Epoxids an und bildet ein Alkoxid. Das Kettenwachstum erfolgt durch die CO<sub>2</sub>-Einlagerung in das Alkoxid, sodass eine neue Carbonat-Zwischenstufe gebildet wird. Fortlaufend wird die Carbonat-Zwischenstufe durch die Ringöffnung eines weiteren Epoxides, welches den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt, wieder in ein Alkoxid umgewandelt. Dieses Kettenwachstum wird ebenfalls durch Manipulation der Reaktionsbedingungen, z.B. Verringerung der Temperatur oder des Drucks, oder durch Hydrolyse abgebrochen. Wie in der

ROCOP von Epoxiden und Anhydriden treten bei der ROCOP von Epoxiden und  $\text{CO}_2$  ebenso Kettentransferreaktionen und Homopolymerisation auf. Zusätzlich kommt es oftmals zu einer weiteren Nebenreaktion, den sogenannten „Backbiting“, bei der die Alkoxid- oder Carbonat-Spezies anstelle eines weiteren Monomers mit derselben Polymerkette reagiert. In diesem Schritt bildet ein zyklisches fünfgliedriges Carbonat das Nebenprodukt.<sup>[38,39]</sup>

## 1.3. Metallorganische Katalysatorklassen in der ROP/ROCOP

Prinzipiell lassen sich metallorganische Verbindungen in Hinblick auf die Anzahl ihrer Metallzentren in mono-, di- und multinukleare Katalysatorsysteme unterteilt. Die meist erforschte Katalysatorklasse sind mononukleare Katalysatoren, gefolgt von dinuklearen und multinuklearen Katalysatoren.

### 1.3.1. Mononukleare Katalysatoren

Im Allgemeinen besteht ein mononukleares Katalysatorsystem aus einem Liganden, einem Metallzentrum und einer entsprechenden Anzahl an Initiatorgruppe, deren Anzahl abhängig vom gewählten Metall ist. Der Ligand dient zur kinetischen Stabilisierung des Metallzentrums, welches wiederum als Lewis-azides Zentrum für die Koordination der Monomere dient, die mit Hilfe nukleophiler Initiatoren durch eine nukleophile Substitution am Monomer zur Ringöffnung führen.

Über die Jahrzehnte haben sich innerhalb der mononuklearen Katalysatoren drei wesentliche Klassen herauskristallisiert, die sich in monofunktionale Katalysatoren, binäre Zwei-Komponenten-Katalysatoren und bifunktionale Ein-Komponenten-Katalysatoren unterscheiden lassen (Abbildung 3).

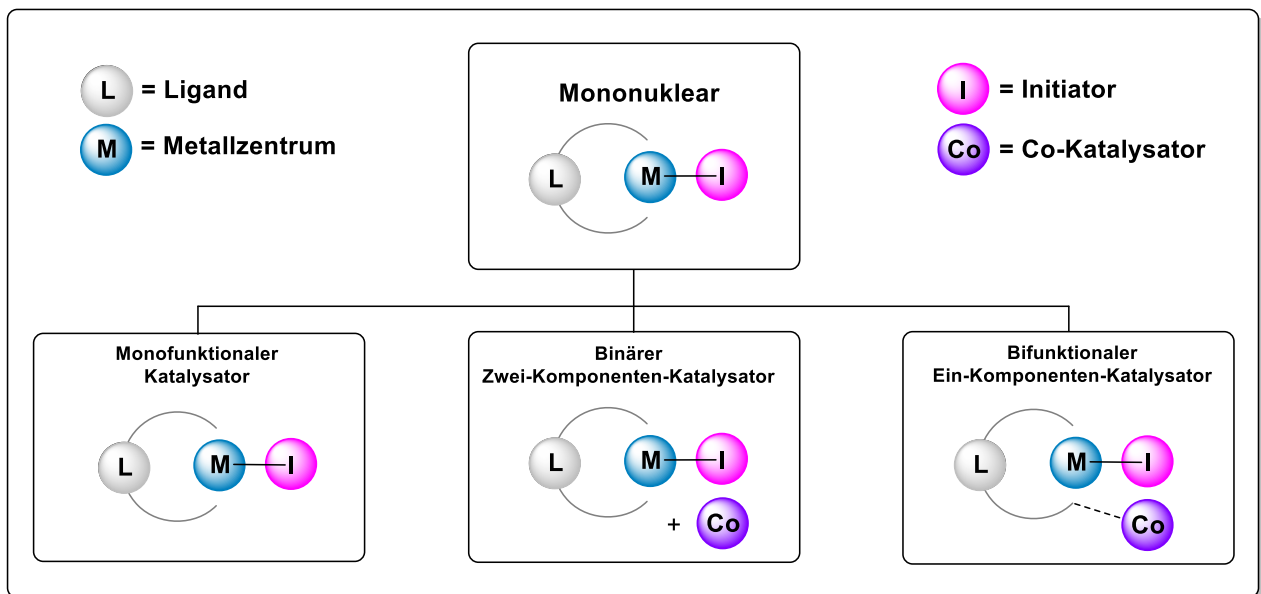


Abbildung 3. Kategorien von mononuklearen Katalysatorsystemen.

#### 1.3.1.1. Monofunktionale Katalysatoren

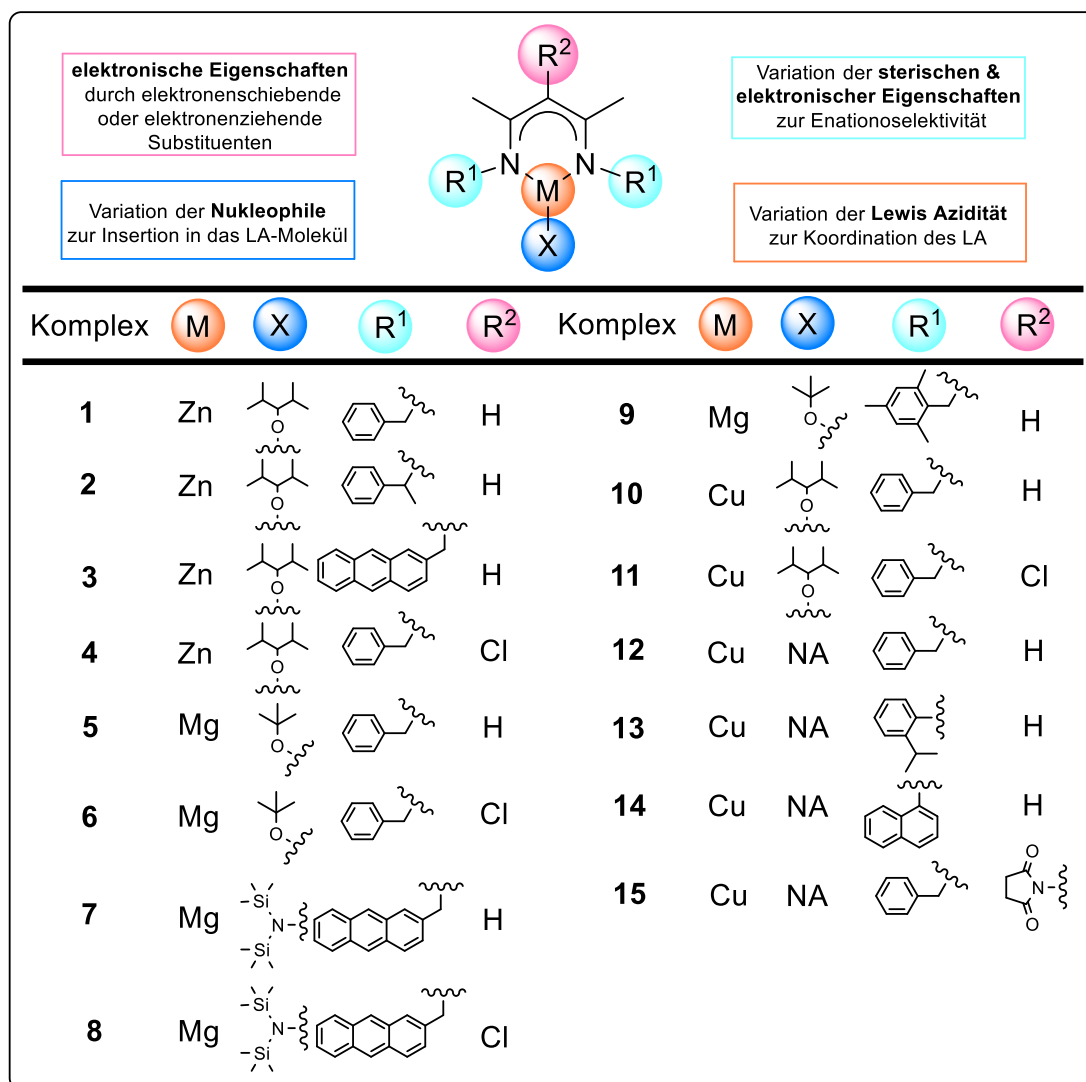
Die am intensivst erforschte Klasse innerhalb der mononuklearen Systeme sind die monofunktionalen Katalysatoren, die vor allem in der Homopolymerisation eingesetzt werden. Durch den Fortschritt der ROP-Studien wurde der Mechanismus sowie der Einfluss der

einzelnen Komplexbestandteile, z.B. des Ligandensystems, des Metallzentrums und des Initiators, aufgeklärt. Ligandensysteme können elektronisch oder sterisch stark modifiziert werden, so dass die Elektrophilie und die koordinative Zugänglichkeit am Metallzentrum variiert werden kann. Die Wahl des Metallzentrums und dessen Lewis-Azidität sowie des nukleophil eingestellten Initiators gehören ebenfalls zu den größten Einflussfaktoren in Polymerisationsprozessen. Da die gesamte Komplexstruktur den größten Einfluss in Polymerisationsprozessen ausübt, werden Komplexe anhand der Wahl des Ligandensystems kategorisiert, folglich Trends innerhalb der Klasse ermittelt und in Hinblick auf die Katalyse optimiert. Es ist wichtig zu erwähnen, dass bei der Optimierung von Polymerisationsprozessen nicht nur die Reduktion der Reaktionsenthalpie und damit eingehend die Reduktion der Reaktionszeit im Vordergrund steht, sondern auch die Struktur des Polymers, dessen Molmasse und die physikochemischen Eigenschaften essenziell für die gewünschte technische Anwendungen sind.

In den letzten Jahrzehnten wurden eine Vielzahl an Komplexen mit verschiedenen einzähnigen<sup>[40]</sup>, zweizähnigen<sup>[41]</sup>, dreizähnigen<sup>[42]</sup> und vierzähnigen<sup>[43]</sup> Liganden für die Polymersynthese hergestellt. Stereokontrollierte ROP/ROCOP-Prozesse wurden mit Hilfe heteroleptischer Metallkomplexe entwickelt, die zu Polymeren mit definierten Molekulargewichtsverteilungen führen.<sup>[44,45]</sup> Metallkomplexe, die  $\beta$ -Diketiminat- und  $\beta$ -Ketoiminat-Liganden enthalten, haben sich für diesen Zweck als sehr effizient erwiesen, da ihre sterischen und elektronischen Eigenschaften und damit ihre katalytische Aktivität und Selektivität leicht modifiziert werden können.<sup>[46]</sup> Insbesondere sorgen solche Ligandensysteme dafür, dass die Monomere nur aus einer Richtung koordiniert werden, während sich die entsprechenden Metallkomplexe im Wesentlichen als Single-Site-Katalysatoren verhalten.<sup>[47]</sup>

*Schaper et al.* untersuchten unter Verwendung von  $\beta$ -Diketiminat-basierten Komplexen detailliert den Einfluss des Metallzentrums, des Initiators und der sterisch anspruchsvollen Reste am Stickstoff und Ligandenrückgrat in Hinblick auf die ROP von *rac*-Lactid. Außerdem wurde anhand von homoleptischen Kupferkomplexen die Notwendigkeit der Initiatoren geprüft.<sup>[43,48,49,50]</sup> Nach den Polymerisationsergebnissen (Tabelle 1) zeigten die Magnesiumkomplexe **5-9** höhere Polymerisationsraten als die Kupferkomplexe **10-15** (Abbildung 4). Die Zinkkomplexe **1-4** zeigten die geringste Reaktivität, jedoch die höchste Selektivität in der ROP und produzierten ein heterotaktisch angereichertes Polylactid. Bemerkenswert ist, dass die katalytische Aktivität der Magnesiumkomplexe mit höherem sterischem Anspruch der Arylgruppen sowie mit Substitution durch elektronenziehende Gruppen am Ligandengerüst zunahm. Der allgemeine Reaktivitätstrend lässt sich in der folgenden Reihenfolge zusammenfassen: **8 > 7 > 9 > 6 > 5**.<sup>[43,49]</sup> Der entgegengesetzte Trend wurde bei Kupferkomplexen beobachtet, bei denen die Einführung eines

elektronenabziehenden Cl-Atoms in das Ligandengerüst die katalytische Aktivität der Komplexe verringerte (**10** > **11**).



**Abbildung 4.** Darstellung der Komplexe **1-15** mit unterschiedlichen Substituenten am  $\beta$ -Diketiminat-Liganden und verschiedenen Metallzentren und Initiatoren.<sup>[43,48,49,51,52]</sup>

Darüber hinaus erwiesen sich die homoleptischen Cu-Komplexe **12-15** im Vergleich zu den heteroleptischen Komplexen **10** bzw. **11** als weniger aktiv. Dies kann auf die sterischen Anforderungen der zweifach koordinierten Liganden zurückgeführt werden, die die Koordination des Lactids mit dem Metallzentrum beeinträchtigen. Die Gesamtreaktivität der Cu-Komplexe lässt sich in der folgenden Reihenfolge auflisten: **10** > **11** > **12** > **13** > **14**. Wie bei den Zinkkomplexen wurde kein deutlicher Einfluss der sterisch anspruchsvollen Reste auf die katalytische Aktivität und Selektivität gegenüber der ROP festgestellt. Obwohl eine unspezifische Reaktivitätssequenz von **2** > **1** > **3** > **4** angegeben werden kann,<sup>[43,49]</sup> nahm die Selektivität von **4** ( $P_r = 0.59$ ) mit der Einführung eines Cl-Atoms in das Ligandengerüst drastisch ab, wie im Vergleich zu Komplex **1** ( $P_r = 0.87$ ) zu sehen ist. Die höchste



Polymerisationsrate wurde jedoch für Komplex **10** mit einem TOF-Wert von 41904 h<sup>-1</sup> und einem PDI-Wert von 1.07 beobachtet. Die Polymerisationskinetik zeigte, dass diese Katalysatoren einer Kinetik erster Ordnung in Bezug auf die Monomerkonzentration folgen und einen lebenden Polymerisationscharakter aufweisen.<sup>[51,52]</sup> Auf der Grundlage dieser Studien sind die Zinkkomplexe bei der ROP tendenziell selektiver, während die Magnesiumkomplexe eine hohe Reaktivität, aber eine geringere Selektivität aufweisen. Schließlich war die Bandbreite der Reaktivität der Kupferkomplexe viel größer als die der Magnesiumkomplexe.<sup>[43,48,49,51–53]</sup>

**Tabelle 1.** Polymerisation von *rac*-LA durch Komplexe **1-15**.<sup>a[43,48,49,51,52]</sup>

Eintrag	Kat.	Zeit [min]	Umsatz <sup>b</sup> [%]	$P_r^d$	$M_n^e$ [g/mol]	$\bar{D}$	TOF [h <sup>-1</sup> ]
1	<b>1</b>	180	95	0.87	35 900	1.1	95
2	<b>2</b>	90	95	0.71	58 200	1.1	190
3	<b>3</b>	180	93	0.88	66 500	1.14	93
4	<b>4</b>	180	80	0.59	n.d.	-	80
5	<b>5<sup>c</sup></b>	25	90	-	n.d.	1.6-1.8	648
6	<b>6</b>	10	80	0.57	23 300	1.34	1440
7	<b>7<sup>b</sup></b>	1	30	0.51	15 100	1.79	1800
8	<b>8<sup>c</sup></b>	1	30	0.48	n.d.	-	5400
9	<b>9</b>	5	70	0.53	45 400	1.62	2520
10	<b>10</b>	0.42	97	0.56	62 300	1.07	41904
11	<b>11</b>	3	95	0.64	29 400	1.04	5700
12	<b>12</b>	10	10	-	-	-	180
13	<b>13</b>	85	80	0.63	487 700	1.12	169
14	<b>14</b>	60	7	-	56 000	1.06	21
15	<b>15</b>	60	10	-	79 300	1.14	30

<sup>a</sup> Reaktionsbedingungen: [M]<sub>0</sub>/[Kat]<sub>0</sub> Verhältnis 300:1 in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Raumtemperatur (25°C). <sup>b</sup> [M]<sub>0</sub>/[Kat]<sub>0</sub> Verhältnis 100:1. <sup>c</sup> [M]<sub>0</sub>/[Kat]<sub>0</sub>/[BnOH]<sub>0</sub> Verhältnis 300:1:1. <sup>d</sup>  $P_r$  erfasst vom entkoppelten <sup>1</sup>H-NMR bei  $P_r = 2 \cdot I_1 / (I_1 + I_2)$ , mit  $I_1 = 5.20\text{--}5.25$  ppm (*rrr*, *mmr/rmm*),  $I_2 = 5.13\text{--}5.20$  ppm (*mmm/rmm*, *mmm*). <sup>e</sup>  $M_n$  und  $M_w$  erfasst durch Gelpermeationschromatographie gegen Polystyrol-Standard, mit einer Mark-Houwink Fehlerabweichung von 0.58.

Zusammenfassend kann durch leichte Variationen des Liganden, des Metallzentrums und des Initiators die katalytische Aktivität der Komplexe stark beeinflusst werden. Da Variationen wie der Einbau von elektronenziehenden oder elektronenschiebenden Substituenten am Liganden einen unterschiedlichen Einfluss auf Komplexe unter Verwendung desselben Liganden aufweisen, können Trends selbst innerhalb derselben Ligandenklasse kaum abgeleitet werden. Aus diesen Gründen werden Trends meist innerhalb eines Komplexsystems identifiziert, die entweder auf einem spezifischen Ligandengerüst oder einem Metallzentrum beruhen. Jedoch konnte durch die große Datenmengen an Katalysatoren der letzten Jahrzehnte folgende Einflussfaktoren erschlossen werden, die für die meisten Katalysatoren einen positiven Einfluss auf die ROP ausüben: 1) eine erhöhte Lewis-Azidität des Metallzentrum; 2) eine geringe Abschirmung des Metallzentrums; 3) elektronenschiebende Substituenten am Liganden; 4) eine erhöhte Nukleophilie des Initiators; 5) eine leichte Dissoziation des Initiators vom Metall.<sup>[16,54]</sup>

### 1.3.1.2. Monofunktionale vs. binäre zwei Komponenten Katalysatoren

Aus einer Vielzahl an Studien ist bekannt, dass die katalytische Aktivität mononuklearer Metallkomplexe in Hinblick auf die ROP durch Zugabe nukleophiler Co-Katalysatoren gesteigert werden kann.<sup>[55]</sup> Ein häufig genutzter Co-Katalysator in der ROP von Lactid und  $\epsilon$ -Caprolacton ist Benzylalkohol (BnOH). Aufgrund ihrer einfachen Herstellung über Alkan-Eliminierungsreaktionen haben  $\beta$ -Diketiminat-Aluminiumkomplexe im Hinblick auf die ROP von  $\epsilon$ -CL erhebliche Aufmerksamkeit auf sich gezogen.<sup>[56,57,58]</sup>

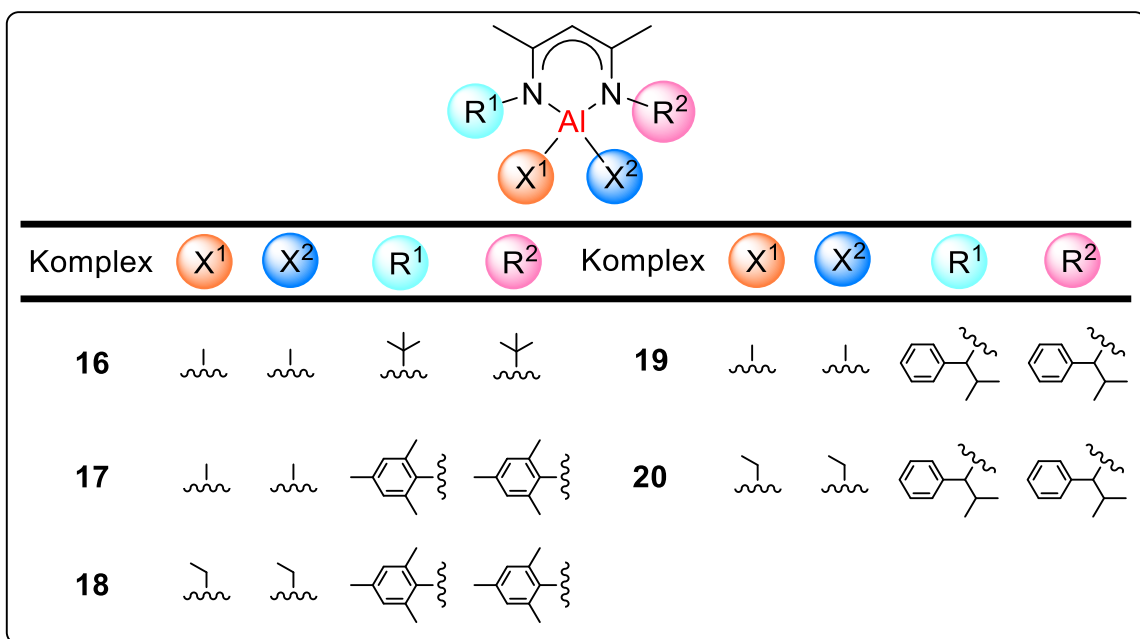
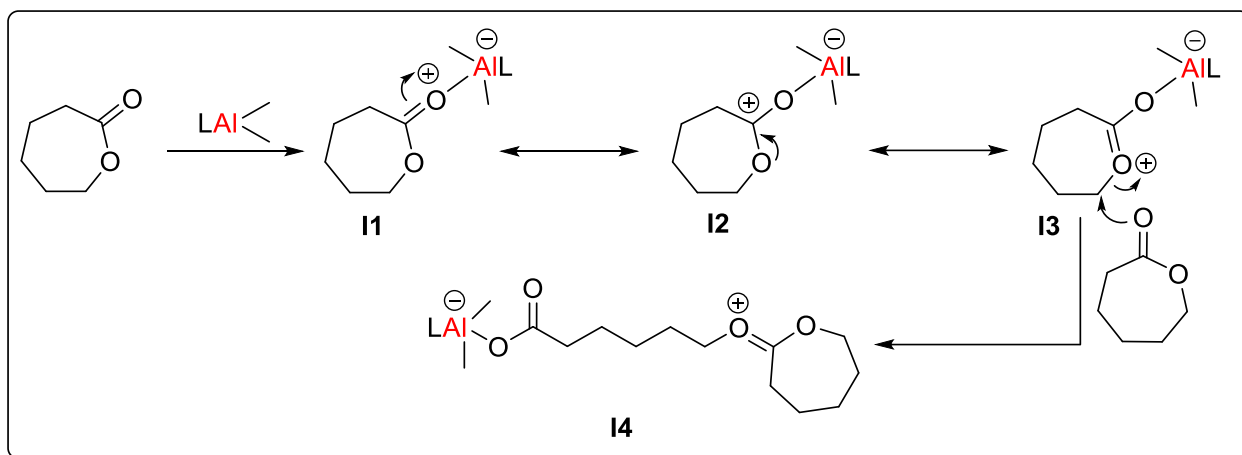


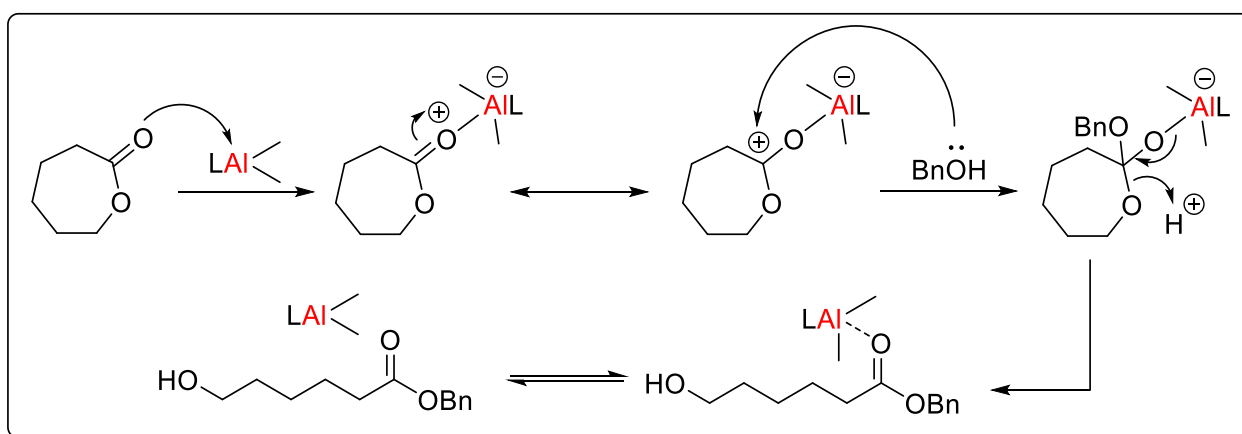
Abbildung 5. Struktur der  $\beta$ -Diketiminat Aluminiumkomplexe **16-20**.<sup>[56,58,59]</sup>

Peng *et al.* untersuchten den Einfluss sterisch anspruchsvoller Substituenten am Stickstoffatom des  $\beta$ -Diketiminat-Liganden auf die ROP von  $\epsilon$ -CL im Hinblick auf die Reaktivität und Selektivität in Ab- und Anwesenheit eines Co-Katalysators mittels BnOH.<sup>[56]</sup> Der aktivste Komplex **16** zeigte eine gute Aktivität bei einem hohen Monomer-Katalysator-Verhältnis = 800:1 und lieferte 93% Polycaprolacton (PCL) ( $M_n = 5.95 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) innerhalb von 2 Stunden (TOF =  $372 \text{ h}^{-1}$ ) mit einem moderaten PDI-Bereich von 1.15 bis 1.36 bei  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  in Toluol. Darüber hinaus wurde eine lineare Beziehung zwischen dem Monomerumsatz und den zahlenmittleren Molekulargewichten beobachtet, was einen lebendigen Polymerisationsprozess nahelegt. Unter denselben Bedingungen beschleunigte die Zugabe von BnOH die Polymerisationsgeschwindigkeit bei einem Verhältnis von Monomer zu Katalysator von 100:1, wobei Polymere mit vergleichsweise kleineren Molekulargewichten ( $M_n = 0.15\text{-}0.51 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) und engen Molekulargewichtsverteilungen im Bereich von  $\mathcal{D} = 1.00\text{-}1.20$  entstanden. In Anwesenheit von BnOH wurde für die ROP eine Reaktionsgeschwindigkeit erster Ordnung ( $k_{\text{app}} = 0.218 \text{ min}^{-1}$ ) in Bezug auf die Monomerkonzentration beobachtet, während in Abwesenheit von BnOH ein nichtlinearer semilogarithmischer Verlauf festgestellt wurde. Mechanistische Untersuchungen ergaben, dass die Polymerisation in Abwesenheit von

Benzylalkohol über einen kationischen Mechanismus abläuft, bei dem ein  $\epsilon$ -CL-Monomer im ersten Schritt an das Aluminiumzentrum koordiniert, um eine zwitterionische Zwischenspezies (**I1**) zu bilden, die sich dann zu einer aktivierten Carbokation-Zwischenspezies (**I2**) umlagert. Im nächsten Schritt wird ein weiteres  $\epsilon$ -CL-Monomer in das Carbokation-Zwischenprodukt (**I3**) eingefügt, wodurch die Kette durch Öffnen des Rings (**I4**) fortgesetzt wird (Schema 8). In Gegenwart von BnOH läuft die Polymerisationsreaktion dagegen über einen Mechanismus mit aktivierten Monomeren ab (Schema 9), wobei BnOH die ROP einleitet.<sup>[56]</sup>



**Schema 8.** Vorgeschlagener Mechanismus für ROP von  $\epsilon$ -CL durch **16** in Abwesenheit von BnOH über einen kationischen Mechanismus.<sup>[56]</sup>



**Schema 9.** Vorgeschlagener Mechanismus für ROP  $\epsilon$ -CL durch **16** in Gegenwart von BnOH über einen monomer-aktivierten Mechanismus.<sup>[56]</sup>

Roesky *et al.* beobachteten ebenfalls eine erhöhte Reaktivität der Aluminiumkomplexe **17-20** (Abbildung 5) für die ROP von  $\epsilon$ -CL durch den Zusatz von BnOH.<sup>[58]</sup> In allen Fällen konnte eine erhöhte Aktivität sogar bei reduzierter Reaktionstemperatur und schmalere Molgewichtsverteilungen festgestellt werden (Tabelle 2). Ein großer Nachteil, der unter Verwendung des Co-Katalysators entstand, sind die signifikant geringeren Molmassen, die für die synthetisierten Polymere erhalten wurden.

Demnach ist die Verwendung eines Co-Katalysators nicht in allen Fällen vorteilhaft. Ein weiterer bekannter Nachteil, der bei der Nutzung von nukleophilen Co-Katalysatoren auftritt, ist dass der kooperative Effekt zwischen Katalysator und Co-Katalysator bei erhöhter

Monomerkonzentration nachlässt und somit eine starke Verringerung der katalytischen Aktivität zur Folge hat.<sup>[60]</sup> Um dieses Problem zu umgehen wird der Co-Katalysator kovalent an einem Liganden eingebaut. Diese Art von Verbindungen werden als „bifunktionale Katalysatoren“ klassifiziert.

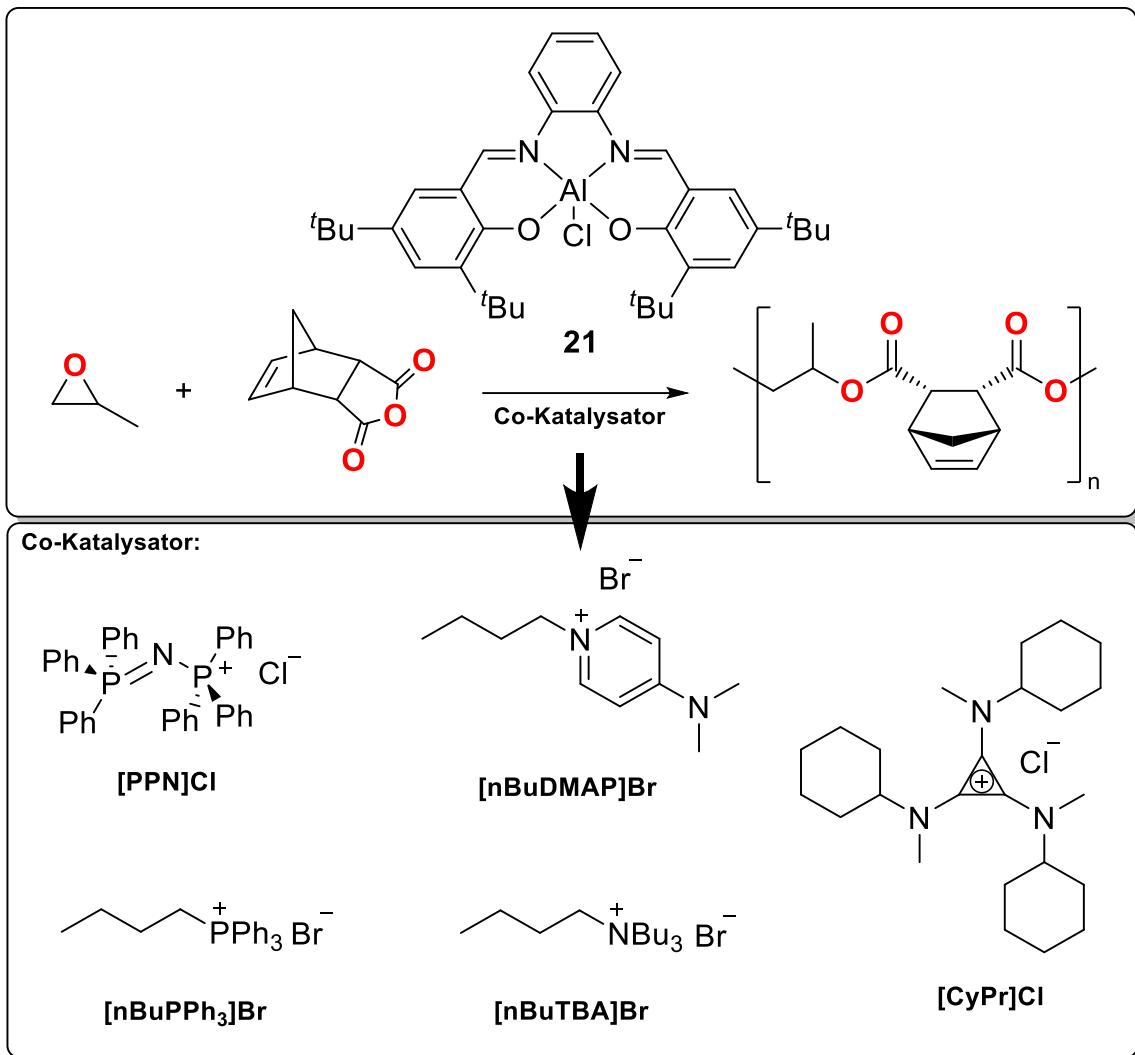
**Tabelle 2.** ROP von  $\epsilon$ -CL durch **17-20**.<sup>[58]</sup>

Katalysator	[CL]/[Al]/[BnOH]	Zeit [h]	Temperatur [°C]	Umsatz <sup>b</sup> [%]	$M_n^c$ [kg/mol]	$\bar{D}^c$
<b>17</b>	200:1:0	20	100	90	14.86	1.68
<b>17</b>	200:1:1	4	80	98	4.57	1.50
<b>18</b>	200:1:0	13	100	99	47.33	1.75
<b>18</b>	200:1:1	4	80	99	9.44	1.16
<b>19</b>	200:1:0	13	100	98	26.97	1.48
<b>19</b>	200:1:1	4	80	96	4.08	1.62
<b>20</b>	200:1:0	13	100	99	29.17	2.02
<b>20</b>	200:1:1	4	80	99	6.43	1.47

<sup>a</sup>in 20 mL Toluol. <sup>b</sup>Ermittelt mittels <sup>1</sup>H-NMR Spektroskopie. <sup>c</sup>Ermittelt mittels GPC mit einem Polystyrol-Standard.

### 1.3.1.3. Binäre und bifunktionale Katalysatoren

Im Gegensatz zu monofunktionalen und binären Zwei-Komponenten-Katalysatoren ist die Anwendung von bifunktionalen Metallkomplexen im Hinblick der klassischen Homopolymerisation bislang unerforscht. Wesentliche Vertreter bifunktionaler Katalysatoren zur Herstellung von PLA bilden sogenannte Organokatalysatoren.<sup>[61]</sup> Der Einsatz von bifunktionalen Metallkomplexen beschränkt sich auf die ROCOP von Epoxid/Anhydrid und Epoxid/CO<sub>2</sub>.<sup>[62,63]</sup>



**Abbildung 6.** Co-Katalysator Optimierung unter Verwendung von **21** in der ROCOP von Epoxid/Anhydrid.<sup>[62]</sup>

Binäre Zwei-Komponenten-Katalysator-Systeme sind dafür bekannt, ihre Effektivität bei höheren Monomerkonzentrationen zu verlieren, was zur erhöhten Dispersitäten der Polymere und zur Verringerung der katalytischen Aktivität führt.<sup>[64]</sup> Der kooperative Effekt, der aus dem Zusatz der nukleophilen Co-Katalysatoren resultiert nimmt mit abnehmender Konzentration des Katalysators aufgrund der starken Verdünnung im Reaktionsmedium ab. Um diese Nachteile zu beseitigen und die Auswirkungen eines kovalent gebundenen Co-Katalysators zu untersuchen haben, *Coates et al.* bifunktional modifizierte Salenliganden synthetisiert und mit

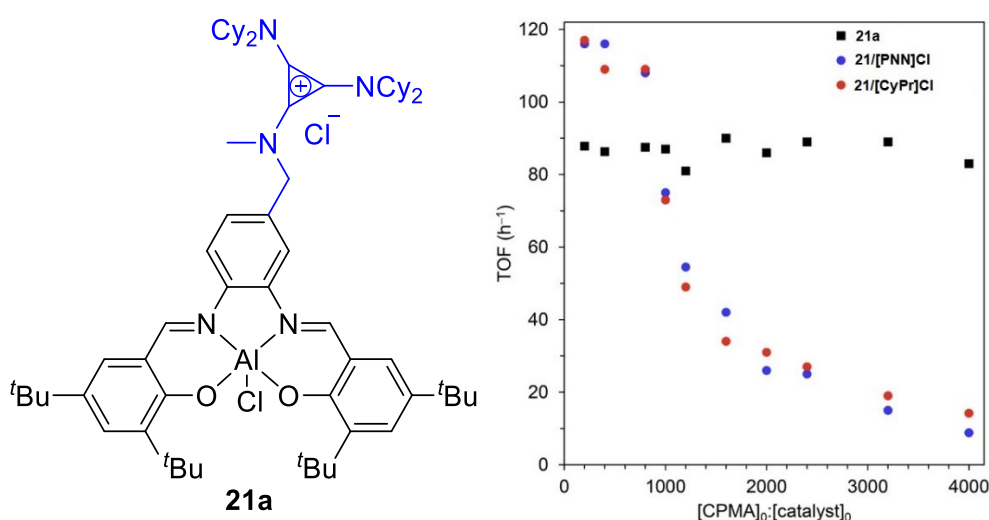
dem nicht-modifizierten System verglichen. Zu Beginn erfolgte die Optimierung des Co-Katalysators für das vergleichende binäre System. Hierzu wurde eine Versuchsreihe mit dem Aluminiumkomplex **21** und häufig genutzten Co-Katalysatoren<sup>[64]</sup> wie Bis-(triphenylphosphin)iminiumchlorid ([PPN]Cl), *n*-Butyl-4-(Dimethyl-amino)-pyridin (*n*BuDMAP), Tris(methylcyclo-hexylamino)cyclopropenium-chlorid ([CyPr]Cl), Tetraalkylammonium- und Phosphoniumsalze in der ROCOP von Epoxid/Anhydrid durchgeführt und ausgewertet (Abbildung 7). Unter allen Co-Katalysatoren wurde mit [PPN]Cl und [CyPr]Cl die höchste katalytische Aktivität und die niedrigste Dispersität erhalten (Tabelle 3), wobei unter Verwendung von [CyPr]Cl weniger Nebenreaktionen auftraten.<sup>[62]</sup>

**Tabelle 3.** Co-Katalysator Optimierung unter Verwendung von **21** in der ROCOP von Epoxid/Anhydrid.<sup>[62]</sup>

Eintrag	Co-Kat.	Umsatz (%) <sup>b</sup>	TOF (h <sup>-1</sup> ) <sup>c</sup>	M <sub>n</sub> (kDa) <sup>d</sup>	Đ <sup>d</sup>
1	[PPN]Cl	84	112	23.6	1.09
2	[DMAP]Br	46	61	13.5	1.12
3	[PPh <sub>3</sub> ]Br	36	48	10.1	1.16
4	[TBA]Br	45	59	13.2	1.14
5	[CyPr]Cl	86	114	23.8	1.09

<sup>a</sup>[**32**]<sub>0</sub>: [Co-Kat.]<sub>0</sub>: [CPMA]<sub>0</sub>: [PO]<sub>0</sub> = 1:1:400:2000. <sup>b</sup>Erfasst mittels <sup>1</sup>H NMR-Spektroskopie des Reaktionsgemisches. <sup>c</sup>TOF = Turnover frequency, mol Anhydrid verbraucht x mol **21**<sup>-1</sup> x h<sup>-1</sup>. <sup>d</sup>Erfasst durch GPC in THF, kalibriert mit einem Polystyrol-Standard.

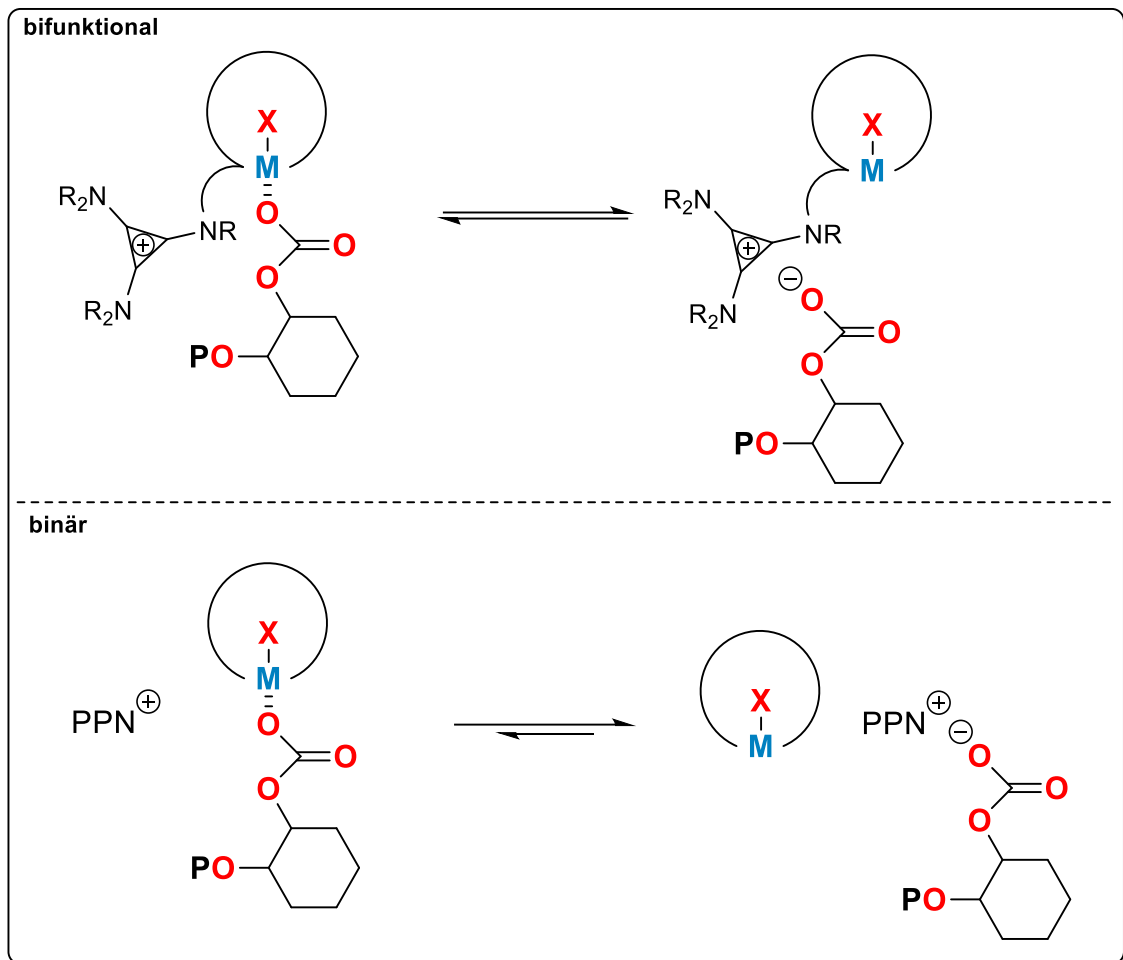
Unter diesen Voraussetzungen synthetisierten *Coates et al.* einen zum Komplex **21a** strukturähnlichen Liganden, welcher über eine kovalent gebundene [CyPr]Cl-Einheit als internen Co-Initiator verfügt (Abbildung 7).



**Abbildung 7.** Darstellung des bifunktionellen Katalysators **21a** (rechts); Aktivitätsprofil der Katalysatoren **21** und **21a** unter verschiedenen Monomer-Katalysator-Verhältnissen.<sup>[62]</sup>

Unter Variation der Substituenten am Liganden, der Metallzentren und Co-Initiatoren wurden die besten Ergebnisse für die ROCOP von Epoxid/Anhydrid durch **21**/[PPN]Cl, **21**/[CyPr]Cl und **21a** erzielt.<sup>[62]</sup> Die Annahme, dass die katalytische Aktivität von binären Systemen

aufgrund vom Verlust des kooperativen Effekts zwischen Katalysator und Co-Katalysator mit zunehmender Verdünnung verloren geht, konnte durch den direkten Vergleich mit einem komplementären bifunktionalen System bestätigt werden (Abbildung 7; Schema 10). Durch den kovalent gebundenen Co-Katalysator bleibt der kooperative Effekt im bifunktionalen System auch bei extremen Verdünnungsreihen uneingeschränkt linear erhalten. Außerdem wurde festgestellt, dass typische Nebenreaktionen wie die Umesterung oder Epimerisierung der Polymere gehemmt werden und somit die Polydispersität der Polymere auch bei erhöhter Molmasse erhalten bleibt.<sup>[62]</sup>



**Schema 10.** ROCOP-Mechanismus unter Verwendung eines bifunktionalen (oben) oder einen binären (unten) Katalysators.

### 1.3.2. Bimetallische Katalysatoren

Nicht selten kommt es bei der Synthese monometallischer Komplexe zur Dimerisierung, in der zwei Metallzentren über den Liganden oder dem Initiator, selten auch in einer Mischform, verbrückt sind.<sup>[10]</sup> Da die ROP/ROCOP meist an einem Metallzentrum stattfindet, wurde die Hypothese abgeleitet, dass sich der Mechanismus durch die Einbringung eines weiteren Metallzentrum und somit auch die Aktivität der Polymerisationen signifikant verändern müsse. Daher wurde der Einfluss bimetallischer Katalysatoren auf die ROP/ROCOP in den letzten zwei Jahrzehnten intensiv erforscht. Der größte eingehende Fortschritt unter Verwendung von bimetallischen Katalysatoren ist die Erweiterung des Monomerpools, die mit Hilfe der ROCOP die Synthese von bisher unbekanntem Copolymeren eröffnete.<sup>[11]</sup>

Im Allgemeinen lassen sich bimetallische Katalysatoren in den Klassen der dimeren Katalysatoren, der verbrückten Katalysatoren und den zweikernigen Katalysatoren unterteilen (Abbildung 8).<sup>[11,65]</sup>

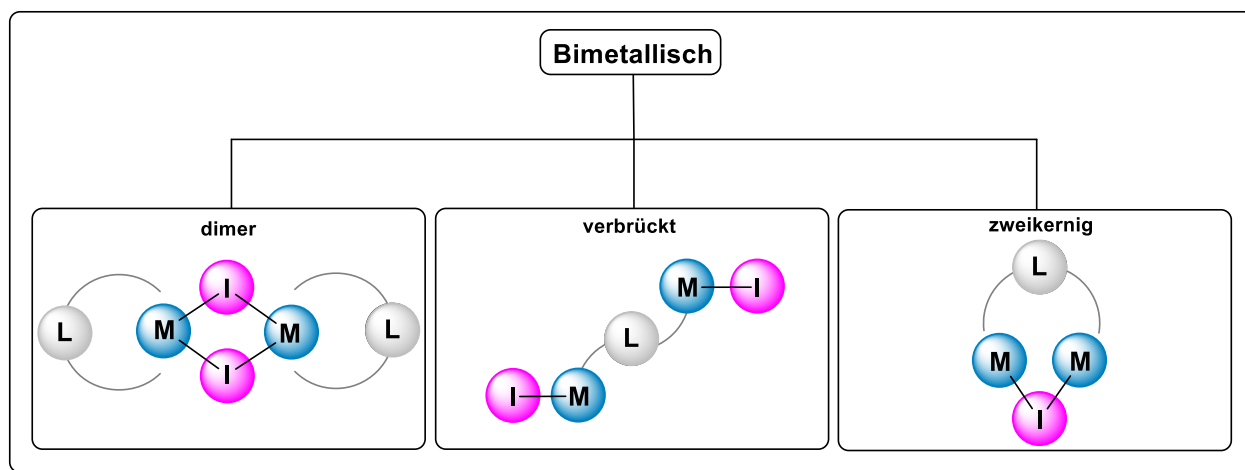


Abbildung 8. Darstellung bimetallischer Katalysatorklassen.<sup>[11]</sup>

#### 1.3.2.1. Dimere Katalysatoren

$\beta$ -Ketoiminat-Komplexe haben sich als leistungsfähige Katalysatoren für die stereospezifische ROP von Lactid erwiesen.  $\beta$ -Ketoiminat-Komplexe mit einem Seitenarm-Donor zeigten zum Beispiel viele Vorteile, einschließlich ihrer einfachen Herstellung. *Lin et al.* stellten eine Reihe von *NNO*-tridentaten Ketoiminatkomplexen **22-25** vor (Abbildung 9), die eine gute Aktivität bei der ROP von *L*-LA mit Benzylalkohol als Co-Initiator zeigten, weshalb diese für monomere Verbindungen unter der Kategorie der binären Zwei-Komponenten-Katalysatoren zuzuordnen sind (Abbildung 5).<sup>[66]</sup> Bei der Analyse der Festkörperstruktur wurde jedoch festgestellt, dass es sich um dimere Komplexe handelt, die über die Benzylalkoholat-Einheiten verbrückt sind. Innerhalb der Versuchsreihe der Komplexe **22-25** wurde festgestellt, dass die Reaktivität wesentlich durch den sterischen und elektronischen Einfluss der Substituenten beeinflusst wird, wodurch die katalytische Aktivität mit Hilfe der sterischen und elektronenschiebenden Gruppe am Ketoiminat-Liganden zunahm. Komplex **23** benötigte zwei Minuten, um die



Polymerisation von *L*-Lactid bei 0 °C in Toluol mit einem Umsatz von >99 % ( $[Mg]_0 = 2.5 \text{ mM}$ ;  $[L-LA]_0 = 500 \text{ mM}$ ;  $[LA]_0/[Mg]_0 = 200$ ;  $M_n = 14.2 \text{ kg/mol}$ ;  $\bar{D} = 1.46$ ;  $TOF = 5940 \text{ h}^{-1}$ ) abzuschließen. Während sich elektronenziehende Gruppen negativ auf die Polymerisationsgeschwindigkeit auswirken, benötigte Komplex **25** 10 h, um 89 % Umsatz von  $[LA]_0/[Mg]_0 = 200$  bei Umgebungstemperatur in Toluol zu erreichen ( $TOF = 18 \text{ h}^{-1}$ ).<sup>[67]</sup>

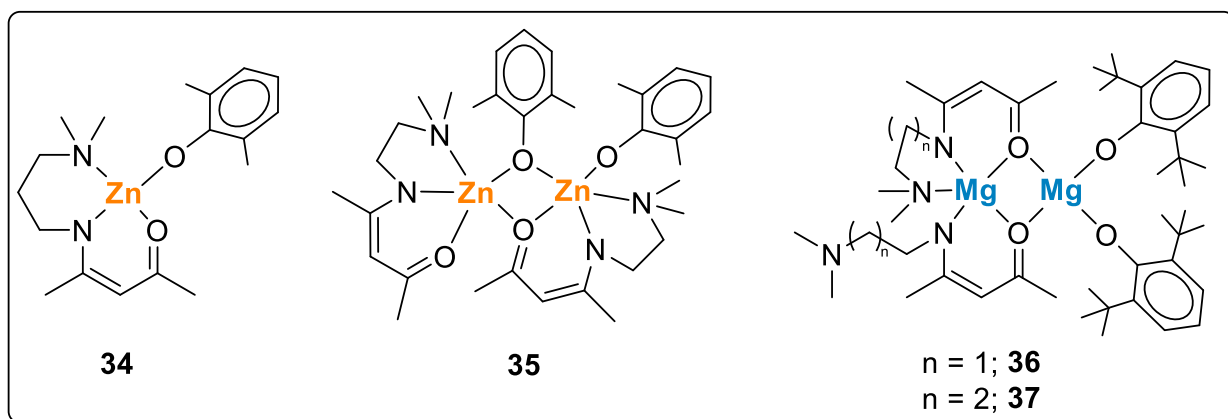
*Schulz et al.* berichteten über eine Reihe von  $\beta$ -Ketoiminat Zink- und Magnesiumphenoxidkomplexen **26-33** (Abbildung 9 und 10) für die ROP von Lactid und untersuchten die Veränderung der Reaktivität durch Modifizierung des Seitenarmdonors des Liganden, der initiierenden Gruppe und des Metallzentrums.<sup>[45,47]</sup> Die Substituenten in der *ortho*-Position des Phenoxidanteils sowie die Größe des Seitenarmdonors hatten einen großen Einfluss auf die Struktur dieser Komplexe (Abbildung 9). Außerdem konzentrierten sich *Schulz et al.* darauf den Einfluss einzelner Initiatorgruppen und der dimeren Struktur der Komplexe zu untersuchen. Dafür wurde neben der Festkörperstruktur die Struktur der Komplexe **26-37** in Lösung mittels der DOSY-NMR Spektroskopie ermittelt. Mit Ausnahme von Komplex **34** nahmen alle Komplexe **26-33** und **35-37** im festen Zustand dimere Strukturen an. Die DOSY-NMR-Analyse ergab, dass die Zinkkomplexe **28-33** als monomere Strukturen vorliegen, während alle Magnesiumkomplexe **22-27** in Lösung weiterhin eine dimere Struktur aufweisen.<sup>[45,47]</sup>

Komplex	M	Ar	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Komplex	M	Ar	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
<b>22</b>	Mg		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		<b>28</b>	Zn		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	
<b>23</b>	Mg					<b>29</b>	Zn		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	
<b>24</b>	Mg					<b>30</b>	Zn		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	
<b>25</b>	Mg		CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>		<b>31</b>	Zn		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	
<b>26</b>	Mg		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		<b>32</b>	Zn		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	
<b>27</b>	Mg		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		<b>33</b>	Zn		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	

**Abbildung 9.** Strukturdarstellung der Komplexe **22-33** durch Variation der Substitution am Liganden, des Metallzentrums, der Initiatorgruppe und des Seitenarmdonors.<sup>[45,47,66,67]</sup>

ROP-Studien zeigten, dass die Zinkkomplexe **28-34** viel reaktiver sind als die Magnesiumkomplexe (**26, 27, 36** und **37**), jedoch zeigten beide Komplexe eine mäßige

Isoselektivität gegenüber *rac*-LA auf (Tabelle 4). Die katalytischen Aktivitäten und Stereoselektivitäten dieser Komplexe hängen stark von den elektronischen und sterischen Eigenschaften der Phenoxide ab. So wurde beispielsweise mit der Einführung von elektronenschiebenden Gruppen in der *ortho*-Position des Phenolatanteils eine Steigerung der Reaktivität und Selektivität beobachtet. Im Vergleich zu den entsprechenden Zinkkomplexen zeigten die Magnesiumkomplexe eine höhere Isoselektivität, aber eine geringere Reaktivität bei der ROP von *rac*-LA. Die Analyse der Endgruppen zeigte, dass die Polymerisation über einen Koordinations-Insertions-Mechanismus abläuft, während die Phenoxidgruppe für die Initiierung der ROP verantwortlich ist.<sup>[45,47]</sup>



**Abbildung 10.** Festkörperstrukturen von **34–37**.<sup>[45,47]</sup>

**Tabelle 4.** Polymerisation von *L*-LA mit **22–25** und *rac*-LA mit **26–37**.<sup>[45,47,66,67]</sup>

Kat.	Monomer	Zeit [min]	Umsatz <sup>b</sup> [%]	$P_i^e$	$M_n(\text{obs.})/(\text{calc.})^f$ [g/mol]	$\bar{D}$	TOF [h <sup>-1</sup> ]
<b>22<sup>a</sup></b>	<i>L</i> -LA	8	97	-	28900 (14100)	1.13	1455
<b>23<sup>b</sup></b>	<i>L</i> -LA	2	>99	-	24500 (14500)	1.46	5940
<b>24<sup>a</sup></b>	<i>L</i> -LA	4	89	-	23000 (12900)	1.08	2670
<b>25<sup>a</sup></b>	<i>L</i> -LA	600	89	-	22300 (12900)	1.15	18
<b>26<sup>c</sup></b>	<i>rac</i> -LA	60	95	0.61	38200 (28000)	1.4	190
<b>27<sup>c</sup></b>	<i>rac</i> -LA	60	96	0.60	36100 (28000)	1.4	196
<b>28<sup>d</sup></b>	<i>rac</i> -LA	1300s	99	0.62	56300 (28000)	1.3	270
<b>29<sup>d</sup></b>	<i>rac</i> -LA	140s	99	0.66	47300 (28000)	1.2	2550
<b>30<sup>d</sup></b>	<i>rac</i> -LA	540s	98	0.63	45400 (28000)	1.4	650
<b>31<sup>d</sup></b>	<i>rac</i> -LA	320s	96	0.60	52600 (28000)	1.5	1080
<b>32<sup>d</sup></b>	<i>rac</i> -LA	85s	99	0.64	49100 (28000)	1.5	4200
<b>33<sup>d</sup></b>	<i>rac</i> -LA	260s	97	0.62	45200 (28000)	1.3	1350
<b>34<sup>d</sup></b>	<i>rac</i> -LA	70s	99	0.68	36100 (28000)	1.3	10200
<b>35<sup>d</sup></b>	<i>rac</i> -LA	110s	98	0.70	27300 (28000)	1.4	3200
<b>36<sup>c</sup></b>	<i>rac</i> -LA	30	94	0.70	41800 (28000)	1.2	376
<b>37<sup>c</sup></b>	<i>rac</i> -LA	30	99	0.69	35300 (28000)	1.2	396

Reaktionsbedingungen: <sup>a</sup>  $[M]_0/[C]_0$  Verhältnis 200:1 in Toluol, Raumtemperatur (25 °C). <sup>b</sup>  $[M]_0/[C]_0$  Verhältnis 200:1 in Toluol, 0 °C. <sup>c</sup> In Toluol, 100 °C. <sup>d</sup>  $[M]_0/[C]_0$  Verhältnis 200:1 in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Raumtemperatur (25 °C). <sup>e</sup> Berechnet vom homo-entkoppelten <sup>1</sup>H-NMR Spektrum. <sup>f</sup> Gemessen durch GPC mit einem Polystyrol-Standard.

Im Schnitt sind die Benzylalkoholat-verbrückten Katalysatoren **22–25** reaktiver, mit der Ausnahme von **34**. Die Annahme besteht darin, dass die *ortho*-substituierten Phenoxidkomplexe im Gegensatz zu dem Benzylalkohol substituierten Komplexe das Metallzentrum wesentlich stärker abschirmen und somit die Koordination des Lactids hemmen.

Lediglich Komplex **34** weist im Festkörper eine monomere Struktur auf, was dazu führt, dass während des Lösens kein Übergang von einer dimeren zu einer monomeren Struktur hervorgeht und somit die Koordination des Lactids erleichtert wird. Es ist bekannt, dass in vielen katalytischen Systemen die Dimerisierung die Polymerisationen verlangsamt. Dies wird vor allem bei der zeiterfassten Umsatzmessungen deutlich, bei der für dimere Katalysatoren vergleichsweise längere Induktionszeiten erfasst werden als für ihre komplementären monomeren Katalysatoren.<sup>[65]</sup>

### 1.3.2.2. Verbrückte bimetallische Katalysatoren

Die Klasse der verbrückten bimetallischen Katalysatoren bildet sich aus zwei aneinander gebundenen monometallischen Einheiten, die in Summe ein Molekül mit zwei aktiven Zentren ergibt. *Schulz et al.* berichteten über einen binuklearen bis- $\beta$ -Diketiminat Zinkkomplex **40** (Abbildung 9), der eine gute Aktivität von bis zu >92 % Umsatz innerhalb von 3 h (TOF = 31 h<sup>-1</sup>) sowie eine mäßige Heteroselektivität für die Polymerisation von 200 Äquiv. *rac*-LA, ( $P_r = 0.64$ ) in Dichlormethan bei Raumtemperatur ( $M_w = 10$  kg/mol,  $\mathcal{D} = 1.6$ ) zeigte.<sup>[68]</sup> Unter analogen Bedingungen ist **39** mit einem TOF-Wert von 17.6 h<sup>-1</sup> genau um die Hälfte langsamer als **40**. Es wurde eine leicht bessere Molmassenverteilung und Polymere ähnlicher Molekulargewichte erhalten ( $M_w = 8.2$  kg/mol,  $\mathcal{D} = 1.2$ ). Es ist zu erwähnen, dass für beide Katalysatoren (**39** und **40**) die gleiche Äquivalente Menge an Lactid verwendet wurde. Dadurch, dass **40** zwei aktive Zentren aufweist, wird somit für jedes aktive Zentrum eine ähnliche Aktivität mit einem TOF-Wert von 15.5 h<sup>-1</sup> wie in **39** erhalten, wohingegen geringere Polydispersitäten mit **39** erhalten werden. Im Vergleich dazu ist der weniger sperrige  $\beta$ -Ketoiminat-Komplex **38** mit einem TOF-Wert von 2328 h<sup>-1</sup> deutlich aktiver. Ein wesentlicher Grund hierfür sind die extremen Reaktionsbedingungen für die ROP von Lactid. Im Gegensatz zu **39** und **40** wurde die Polymerisation mit **38** in der Lactidschmelze (Bulk-Polymerisation) bei 160 °C und nicht bei Raumtemperatur durchgeführt. Somit ist ein direkter Vergleich der Aktivitäten nicht möglich. Ein Vergleich der Qualität der erhaltenden Polymere zeigt, dass bei der Polymerisation mit **38** deutlich höhere Molekulargewichte (19.2 kg/mol) jedoch auch breitere Molekulargewichtsverteilungen ( $\mathcal{D} = 2.7$ ) erhalten werden.<sup>[69]</sup>

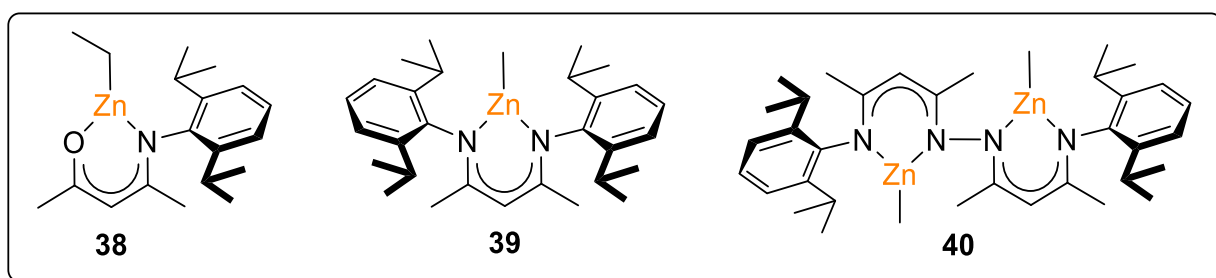
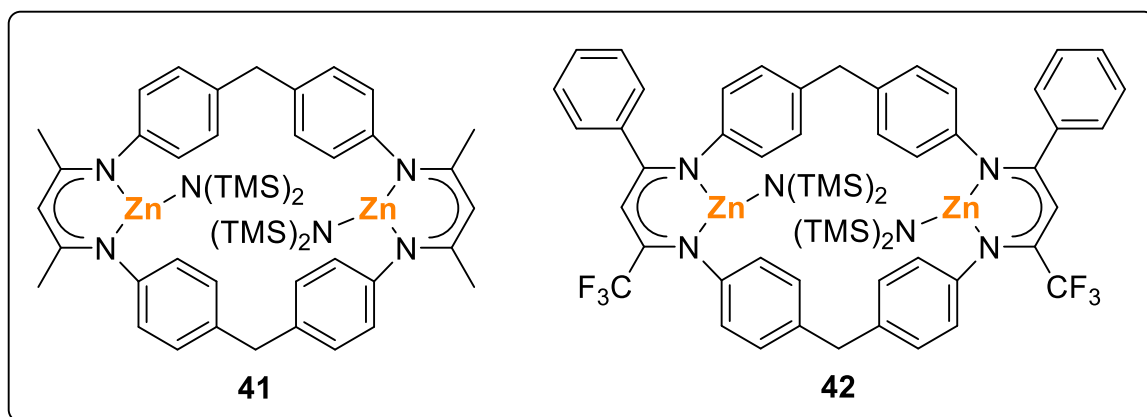


Abbildung 11. Darstellung der Komplexe **38-40**.<sup>[68,69]</sup>

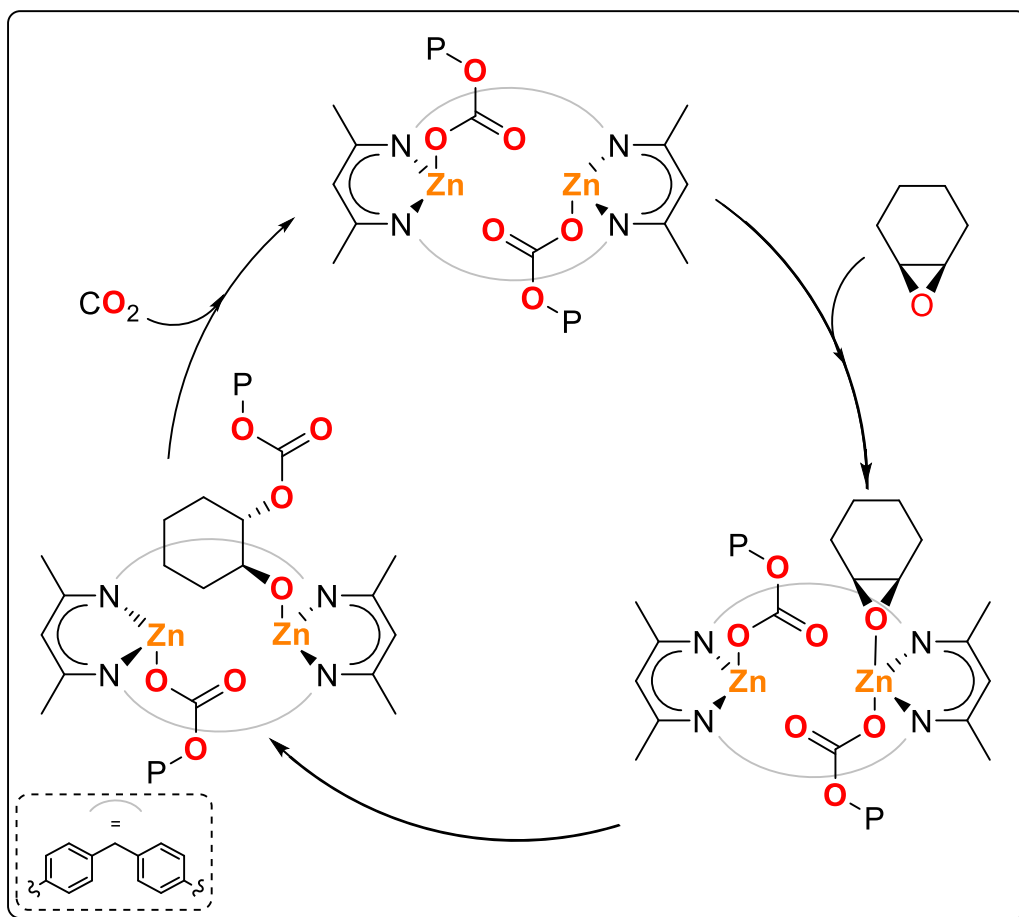
Die Verwendung von verbrückten bimetallischen Katalysatoren beschränkt sich nicht nur auf die Homopolymerisation, sondern eignet sich ebenso für die ROCOP von Epoxiden und CO<sub>2</sub>.

So berichteten *Rieger et al.* über die erfolgreiche Verwendung bimetallischer Zink-Katalysatoren **41** und **42** (Abbildung 12) für die ROCOP von Cyclohexenoxid und CO<sub>2</sub>, während die ROCOP von Propylenoxid und CO<sub>2</sub> erfolglos blieb.<sup>[70–72]</sup>



**Abbildung 12.** Darstellung der Komplexe **41** und **42**.<sup>[70–72]</sup>

Die Synthese von Polycarbonaten aus einem Epoxid/CO<sub>2</sub>-Gemisch ist nicht trivial, da durch schlechtere Umsetzung von CO<sub>2</sub> unerwünschte Polyether-Anteile im Polymer verbaut werden können (Schema 7). Die Polymerisationen unter Verwendung von **41** wurden im Polymerreaktor bei einer Temperatur von 80-120 °C und einem Druck von bis zu 40 bar durchgeführt. *Rieger et al.* erzielte einen >99 % Polycarbonat-Umsatz mit einem TOF-Wert von 7587 h<sup>-1</sup>.<sup>[72]</sup> Die katalytische Aktivität wurde durch Modifizierung des Liganden mit dem Komplex **42** auf einen TOF-Wert von 155000 h<sup>-1</sup> erhöht. Selbst in hochmolekularen Polymeren ( $M_n = 280 \text{ kg/mol}$ ) geringer Dispersität ( $\mathcal{D} = 1.7$ ) wurde ein hoher Polycarbonat-Anteil von 88 % nachgewiesen ([CHO]:[Kat.] = 8000:1, 30 bar CO<sub>2</sub>, 100 °C).<sup>[70]</sup> DFT-Rechnungen zufolge soll die ROCOP von CHO und CO<sub>2</sub> über einen Mechanismus verlaufen, an dem beide Metallzentren beteiligt sind.<sup>[72]</sup> Die Polymerisation findet jeweils an beiden Metallzentren auf Bildung von zwei Polymerketten statt. Im ersten Schritt koordiniert das CHO an einem Metallzentrum, woraufhin die Ringöffnung durch die gegenüberliegenden Polymerkette vom benachbarten Metallzentrum erfolgt. Aus Sicht der Polymerkette kommt es zum Wechsel des Metallzentrums, sodass nun das CO<sub>2</sub> koordinieren und in die Polymerkette verbaut werden kann (Schema 11).



**Schema 11.** ROCOP Mechanismus unter Verwendung eines bimetallichen Zink-Katalysators.<sup>[72]</sup>

### 1.3.2.3. Zweikernige Katalysatoren

Die Klasse der zweikernigen Katalysatoren zeichnet sich durch ihren kurzen Metall-Metall-Abständen aus, der unter Verwendung mehrzähliger Liganden ermöglicht wird. Viele homobimetallische Komplexe weisen eine erhöhte Aktivität und Selektivität in Hinblick auf die ROP/ROCOP verschiedenster Monomere auf, die unter anderem durch kooperative mechanistische Effekte beider Metallzentren hervorgeht. Weitaus stärkere kooperative Effekte werden in heterobimetallischen Komplexen beobachtet, die eine weitaus effizientere Katalysatorart darstellen. Da dieses Forschungsfeld noch wenig untersucht wurde, liegen keine detaillierten mechanistischen Studien vor. Jedoch konnten aus vielen experimentellen Beobachtungen aufgeschlossen werden, dass große Metalle die Koordination der Monomere übernehmen, während Lewis-saure Metalle den nukleophilen Angriff initiieren.<sup>[11,73]</sup>

*Williams et al.* untersuchten durch hohe Variation der Metallzentren auftretende kooperativer Effekte heterobimetallischer Komplexe in Hinblick auf die ROCOP von Epoxid/ $\text{CO}_2$  (**43-48**) und Epoxid/Anhydrid (**49-56**) (Abbildung 13).

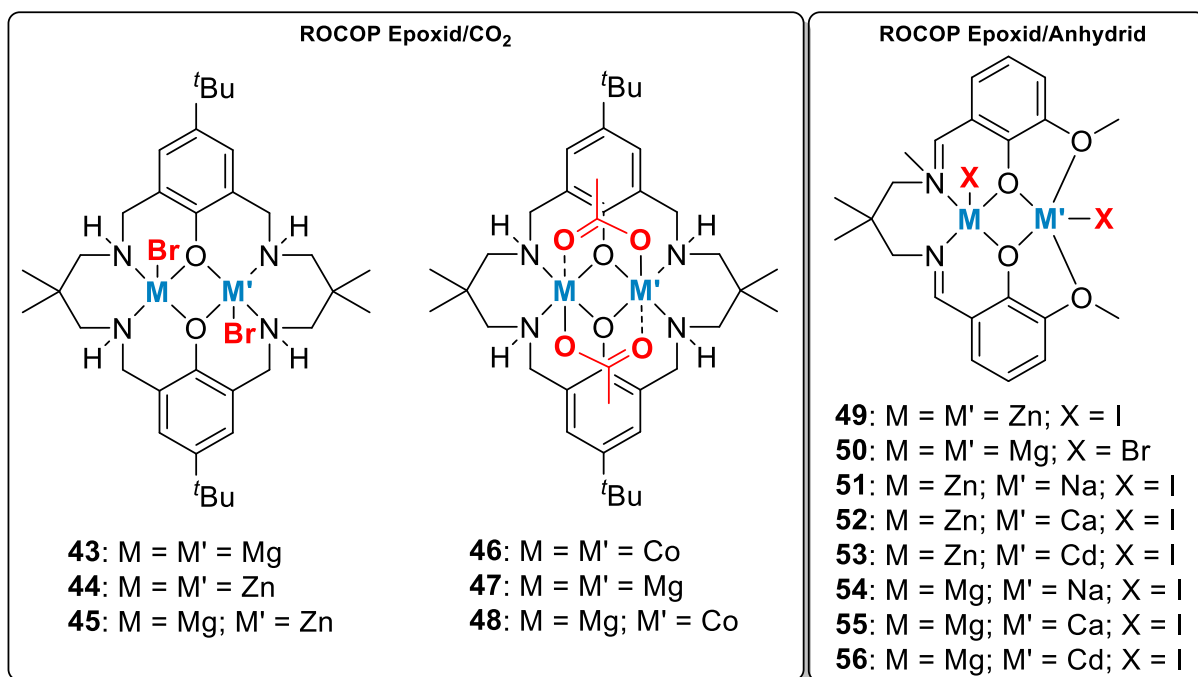
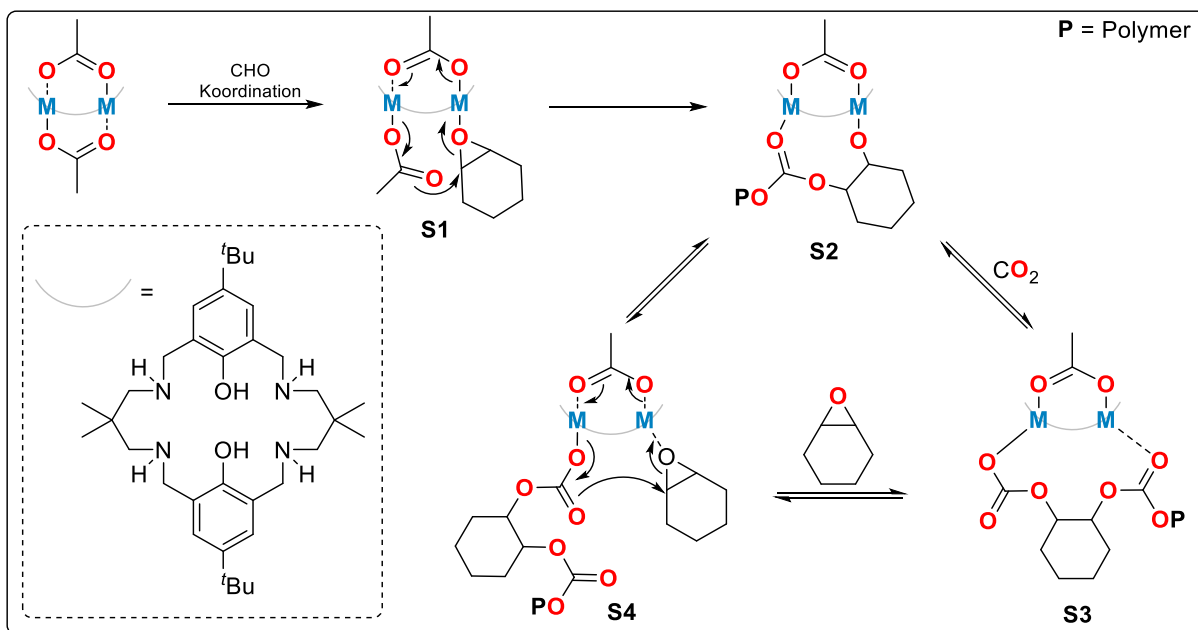


Abbildung 13. Darstellung der Komplexe **43-56**.<sup>[44,74,75]</sup>

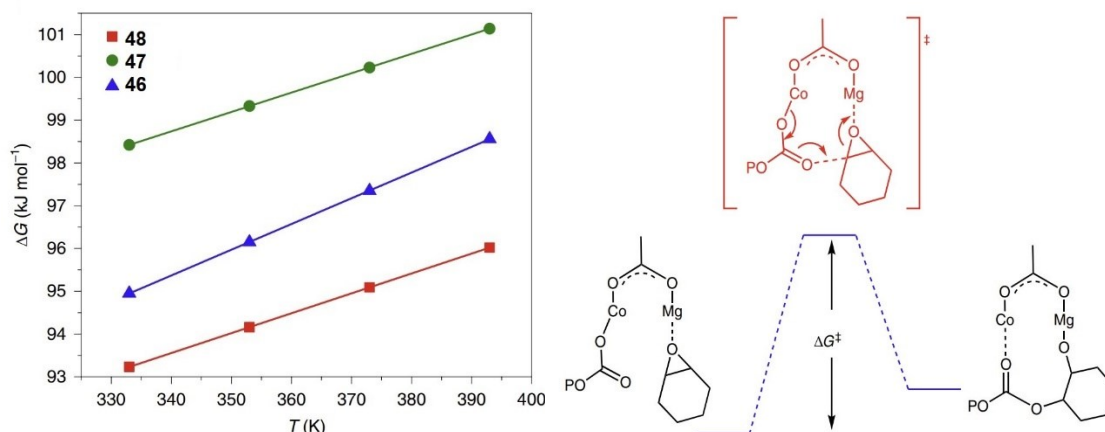
Komplex **45** ist der erste heterobimetallische Katalysator, der in der ROCOP von Epoxid/ $\text{CO}_2$  untersucht wurde. Die Polymerisationen von Cyclohexenoxid und  $\text{CO}_2$  wurden unter Verwendung von 0.1 mol% **43-45** lösungsmittelfrei in Cyclohexenoxid bei 80 °C und 1 bar  $\text{CO}_2$  durchgeführt. Im Vergleich zu **43** ist **45** ( $\text{TOF} = 34 \text{ h}^{-1}$ ) doppelt und im Vergleich zu einem 1:1 Gemisch aus **43** und **44** fünfmal schneller, während **44** allein komplett inaktiv in der ROCOP von CHO/ $\text{CO}_2$  ist. Unter diesen milden Reaktionsbedingungen wurden schmale Molekulargewichtsverteilungen ( $\mathcal{D} = 1.13-1.14$ ) und für alle Polymere ein >99 % Carbonat-Anteil erreicht.<sup>[44]</sup>



Schema 12. "chain shuttling"-Mechanismus.<sup>[44,74,76,77]</sup>

Mit Hilfe eines DFT-Modells konnten *Nozaki et al.* unter Verwendung planarer, monometallischer Katalysatoren feststellen, dass die Koordination des Epoxides (Schema 11, **S1**) und der Metallcarbonatgriff (Schema 11, **S4**) die geschwindigkeitsbestimmenden Faktoren der ROCOP von Epoxid/CO<sub>2</sub> sind.<sup>[78]</sup> *Williams et al.* übertrugen dieses DFT-Modell auf bimetallische Katalysatorsysteme und fanden heraus, dass der Ablauf der Polymerisation über einen „chain-shuttling“-Mechanismus abläuft (Schema 11) und der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in der ROCOP von Epoxid/CO<sub>2</sub> der Metallcarbonatgriff ist.<sup>[79]</sup> Im Falle von **45** stellten *Williams et al.* die Hypothese auf, dass die Koordination durch das elektronegativere Zink begünstigt wird. Gleichzeitig wird davon ausgegangen, dass durch die höhere Lewis-Azidität des Magnesium eine besser Dissoziation der M-OR-Bindung und somit ein energetisch leichter Metall-Carbonat-Angriff stattfindet.<sup>[44,79]</sup>

Des Weiteren synthetisierten *Williams et al.* unter Verwendung des dargestellten Chelatliganden (Abbildung 13, links) eine Vielzahl heterobimetallischer Komplexe, in derer die *s*-, *p*- und *d*-Block Elemente variiert wurden.<sup>[76,77,80]</sup> Der effizienteste heterobimetallische Katalysator in Hinblick auf die ROCOP von CHO/CO<sub>2</sub> ist Komplex **48**. Unter gleichen Reaktionsbedingung wie **45** ist **48** um mehr als das 10-fache (TOF = 455 h<sup>-1</sup>) und bei höheren Temperaturen (120 °C) um mehr als das 30-fache (TOF = 1205 h<sup>-1</sup>) schneller. Neben der erhöhten Aktivität ist keine Abnahme der Polymerqualität erkennbar. Mit TOF-Werten von 712 h<sup>-1</sup> für **46** und 368 h<sup>-1</sup> für **47** schneiden beide Komplexe besser ab als **45**, aber deutlich schlechter als die komplementäre heterobimetallische Variante **48**.<sup>[74]</sup>



**Abbildung 14.** Auftragung der Aktivierungsenergie  $\Delta G^\ddagger$  gegen die Temperatur (K) für die Komplexe **46**, **47** und **48** (links). Darstellung des geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der ROCOP von CHO/CO<sub>2</sub>;  $\Delta G^\ddagger$  markiert (rechts).<sup>[74]</sup>

Mit Hilfe kinetischer Untersuchungen wurde die Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsenergie ( $\Delta G^\ddagger$ ) des geschwindigkeitsbestimmenden Übergangszustandes (**S4**) ermittelt. Aus den Daten geht hervor, dass die Kombination aus Cobalt und Magnesium eine deutlich geringere energetische Barriere zu überwinden hat als ihre komplementären homobimetallischen Komplexe.<sup>[74]</sup> Die durchaus größere Oxophilie des Mg(II) ( $\Theta = 0.6$ ) im Vergleich

zum Co(II) könnte eine Ursache für die begünstigte Koordination sein.<sup>[81]</sup> Zudem weisen die thermodynamischen Daten der Übergangszustände auf geringere Enthalpie-Barrieren für Co(II)-Komplexe hin, weswegen der Co(II)-Carbonat-Komplex wesentlich nukleophiler ist als der entsprechende Mg(II)-Carbonat-Komplex. Die hohe Labilität und die damit einhergehenden höhere Nukleophile des Co(II)-Carbonates wurde bereits in anderen Studien beobachtet.<sup>[82]</sup>

Nicht alle heterobimetallischen Komplexe weisen synergetische Effekte auf, die sich positiv auf Polymerisationsprozesse auswirken. So konnten *Williams et al.* unter der Verwendung von **49-56** in der ROCOP von Epoxiden/Anhydriden zeigen, dass keine kooperativen Effekte der Komplexe **51-56** beobachtet wurden und schließlich schlechtere Ergebnisse gegenüber ihren komplementären homobimetallischen Komplexen **49** und **50** erzielt wurden.<sup>[75]</sup>



## 2. Motivation & Ziel der Arbeit

In Anbetracht des aktuellen Stands der Forschung soll sich die vorliegende Arbeit auf die Synthese neuer homo- und heterobimetallischer Komplexe und ihre Anwendung in der RO(CO)P fokussieren. Im letzten Jahrzehnt haben sich zweikernige Katalysatoren besonders für die RO(CO)P verschiedenster Monomere etabliert. Da  $\beta$ -Diketiminat- und  $\beta$ -Ketoiminat-Komplexe bislang kaum in der Klasse der zweikernigen Katalysatoren vertreten sind, bilden diese die Grundlage für das Design neuer zweikerniger Katalysatoren. Die neu erhaltenen bimetallic Katalysatoren sollen im Hinblick auf die Reaktivität und Selektivität in der RO(CO)P getestet und mit strukturähnlichen  $\beta$ -Diketiminat- und/oder  $\beta$ -Ketoiminat-Komplexe verglichen werden. Ziel ist es, Unterschiede im Reaktivitätsverhalten, durch mögliche kooperative Effekte zwischen beiden Metallzentren, experimentell aufzuklären, da bislang die meisten Polymerisations-Mechanismen bimetallic Systeme auf Grundlage von DFT-Modellen zurückzuführen sind.

Weiterhin soll die Anwendung heterobimetallischer Katalysatoren auf die ROCOP von Epoxiden mit Anhydriden und/oder  $\text{CO}_2$  ausgebreitet werden. Der Fokus sollte auf die Copolymerisation von Epoxiden und Anhydriden liegen, da bislang durch den Einsatz heterobimetallischer Katalysatoren wenige Fortschritte erzielt wurden verglichen mit der Copolymerisation von Epoxiden und  $\text{CO}_2$ .

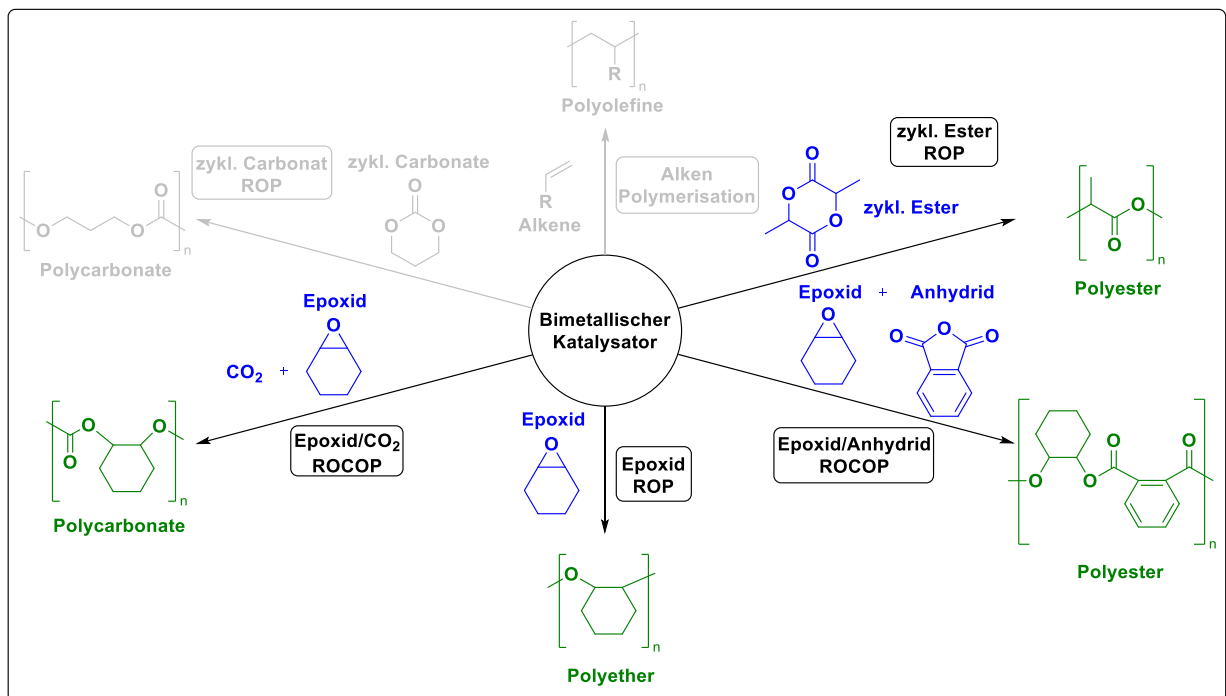


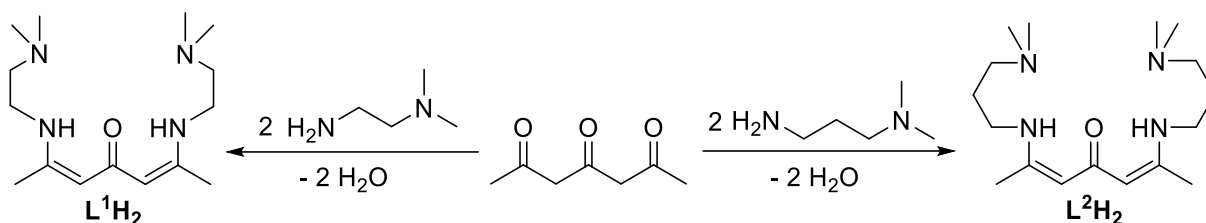
Abbildung 15. Ziel der Arbeit.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

#### 3.1. Ketodiiminat-Komplexe in der ROP von Lactid und $\epsilon$ -Caprolacton

##### 3.1.1. Darstellung der Ketodiiminat-Liganden

Schulz *et al.* konnten unter Verwendung von  $\beta$ -Ketoiminat Liganden verschiedene Magnesium- (**26**, **27**, **36** und **37**) und Zink-Komplexe (**28-35**) herstellen und ihre katalytische Aktivität in der ROP von Lactid und  $\epsilon$ -Caprolacton untersuchen.<sup>[45,47]</sup> Zur Synthese bimetallischer Komplexe wurde das Ligandengerüst um eine Acetylacetonat-Einheit erweitert, indem 2,4,6-Heptatrinon als Ausgangsstoff für die Synthese der Liganden genutzt wurde. Durch die Umsetzung von einem Äquivalent 2,4,6-Heptatrinon mit zwei Äquivalenten *N,N*-Dimethylethylendiamin oder *N,N*-Dimethylpropylendiamin werden mittels Kondensationsreaktion die Ketodiiminat-Liganden  $L^1H_2$  und  $L^2H_2$  erhalten.



Schema 13. Synthese der Ketodiiminat Liganden  $L^1H_2$  und  $L^2H_2$ .

Durch Variation des Seitenarm-Donors wurden signifikante Einflüsse in Hinblick der Struktur und der damit einhergehenden Reaktivität und Selektivität der Komplexe **26-37** beobachtet. Weiterhin sollen diese Einflussfaktoren in Bezug auf der neu erhaltenden Ketodiiminat-Liganden  $L^1H_2$  und  $L^2H_2$  berücksichtigt werden.

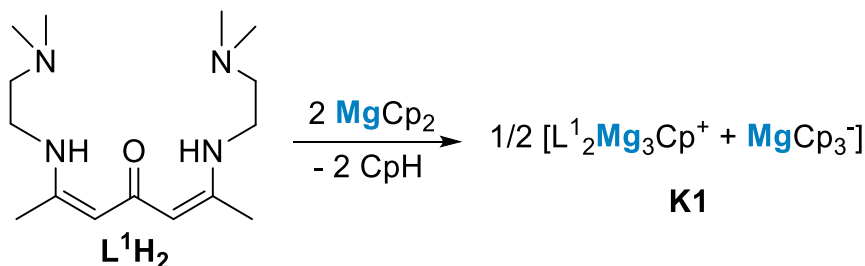
##### 3.1.2. Darstellung homobimetallischer Ketodiiminat-Magnesium-Komplexe

Aryloxid-Komplexe haben sich aufgrund ihrer hohen Aktivität und Selektivität in der RO(CO)P etabliert.<sup>[45,47]</sup> Ziel ist es, unter Verwendung der Liganden  $L^1H_2$  und  $L^2H_2$  bimetallische Alkoxid-Komplexe zu synthetisieren und diese in Hinblick auf die ROP von Lactid und  $\epsilon$ -Caprolacton zu untersuchen. Für die Synthese der geplanten Aryloxid-Komplexe wurde die Syntheseroute der strukturähnlichen  $\beta$ -Ketoiminat-Komplexe (**26**, **27**, **36** und **37**) übernommen.<sup>[45]</sup> Die meisten Aryloxid-Komplexe werden *in situ* aus der Reaktion des Liganden mit einem Metallalkyl und im fortlaufenden durch die Zugabe eines Phenols weiter zum Aryloxid-Komplex umgesetzt. Sowohl Cp- als auch Cp\*-Substituenten ermöglichen die Isolation dieser Zwischenstufe problemlos. Außerdem bilden diese Substituenten aufgrund ihres im Vergleich zu Alkoholen höheren  $pK_s$ -Wertes gute Abgangsgruppen.

Zunächst wurden die Ketodiiminat-Liganden  $L^1H_2$  und  $L^2H_2$  jeweils mit je zwei Äquivalenten  $MgCp_2$  und  $MgCp^*_2$  umgesetzt. Um mögliche Nebenreaktionen zu vermeiden, wurden alle

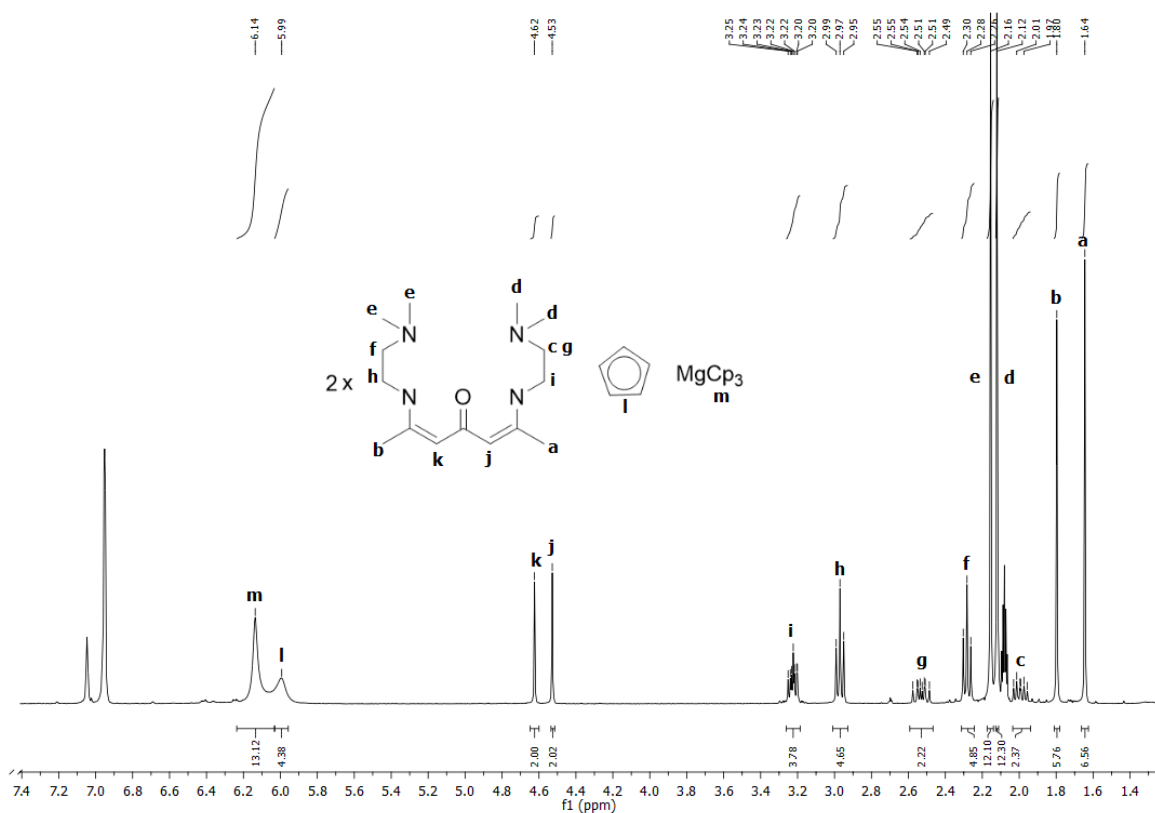
Reaktion bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  in Toluol gestartet und über einen Zeitraum von 3 h auf Raumtemperatur ( $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) erwärmt und für weitere 3 h gerührt.

Aus der Reaktion von einem Äquivalent  $\text{L}^1\text{H}_2$  mit zwei Äquivalente  $\text{MgCp}_2$  konnte der salzartige Komplex **K1** isoliert werden. Die untypische Struktur bestehend aus zwei Ketodiiminat-Liganden, einem Cp-Substituenten und drei Metallzentren mit einem  $\text{MgCp}_3^-$  als Gegenion. **K1** konnte vollständig mittels  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ , IR, EA und XRD charakterisiert werden.



**Schema 14.** Reaktionsschema zur Synthese von **K1**.

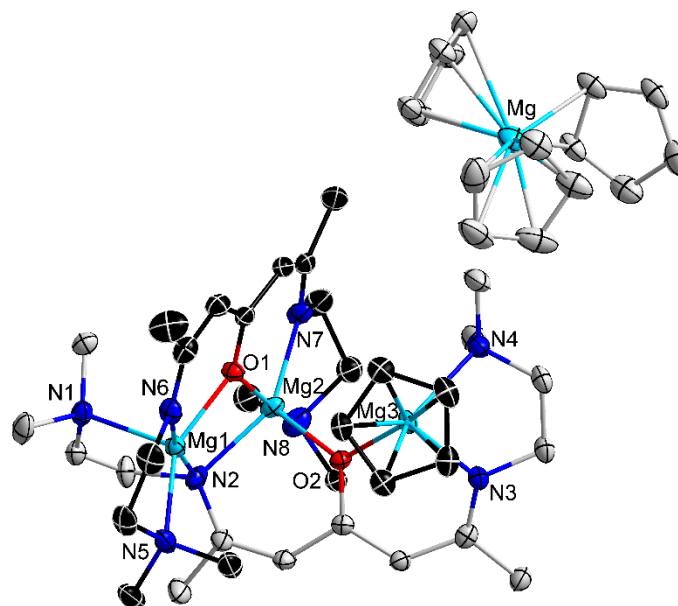
Aus vorherigen Arbeiten von *Schulz et al.* ist bekannt, dass bei der Verwendung von  $\beta$ -Ketoiminat-Liganden mit einem  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{N}(\text{CH}_3)_2)$ -Seitenarm häufig die Bildung homoleptischer Komplexe beobachtet werden. Der Erhalt der salzartigen Struktur kann unter der Annahme, dass sowohl die Seitenarme als auch die Cp-Substituenten um die Koordination am Metallzentrum konkurrieren, erklärt werden.



**Abbildung 16.**  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz, Toluol- $d_8$ , 300 K) Spektrum von **K1**.

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Komplex **K1** gibt Aufschluss darüber, dass die ionische Struktur in Lösung erhalten bleibt. Es werden zwei Sätze von Resonanzen für die magnetisch

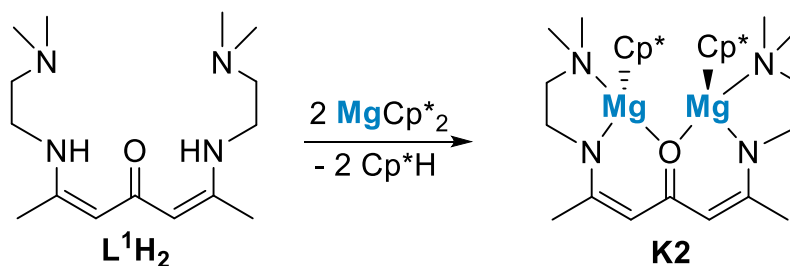
inäquivalenten L<sup>1</sup>-Liganden erhalten, während zwei Resonanzen für die Cp-Gruppe des Kations (5.99 ppm) und das Anion (6.14 ppm) beobachtet werden.



**Abbildung 17.** Kristallstruktur von **K1**. H-Atome und Nebenkomponenten der Fehlordnung wurden aus Gründen der Übersicht weggelassen und Thermal ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt. Ein Ligand L<sup>1</sup> ist in hellen, der andere in dunklen Farben dargestellt.

Kristalle von **K1** wurden aus einer gesättigten Toluol-Lösung bei 0 °C erhalten. **K1** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*c* aus. Mg1 und Mg3 nehmen im Kation verzerrt quadratisch-pyramidale Koordinationssphären ein, während Mg2 tetraedrisch koordiniert ist. Ein L<sup>1</sup>-Ligand (der O1 enthält) koordiniert an Mg1 und Mg2 in einem *N,O,N*-Chelatisierungsmodus, während der zweite L<sup>1</sup>-Ligand (der O2 enthält) an Mg1, Mg2 und Mg3 koordiniert. Mg3 wird weiter von einem η<sup>5</sup>-gebundenen Cp-Liganden koordiniert. Die Mg-O- und Mg-N-Bindungslängen in Komplex **K1** liegen im erwarteten Bereich. Aufgrund der Fehlordnung der Cp-Liganden im Anion kann keine klare Aussage über die Koordinationsmodi der Cp-Liganden getroffen werden.

Die Umsetzung von L<sup>1</sup>H<sub>2</sub> mit zwei Äquivalenten MgCp\*<sub>2</sub> führte zum erwartenden homobimetallischen Magnesium-Komplex **K2**, in der jeweils zwei MgCp\*-Zentren durch die zweifache Deprotonierung des Liganden *N,N,O*-chelatisierend vorliegen.



**Schema 15.** Reaktionsschema zur Synthese von **K2**.

Das <sup>1</sup>H-NMR Spektrum zeigt die erwarteten Resonanzen des Ketodiiminat-Liganden (L<sup>1</sup>) und der Cp\*-Substituenten. Interessanterweise zeigt das <sup>1</sup>H-NMR Spektrum zwei Resonanzen für

die diastereotopen  $\text{NCH}_2$ -Protonen, wobei das breite Signal im Vergleich zum freien Liganden  $\text{L}^1\text{H}_2$  hochfeld- (1.92 ppm) und das Multiplett tieffeld- (2.54-2.63 ppm) verschoben ist (Abbildung 18).

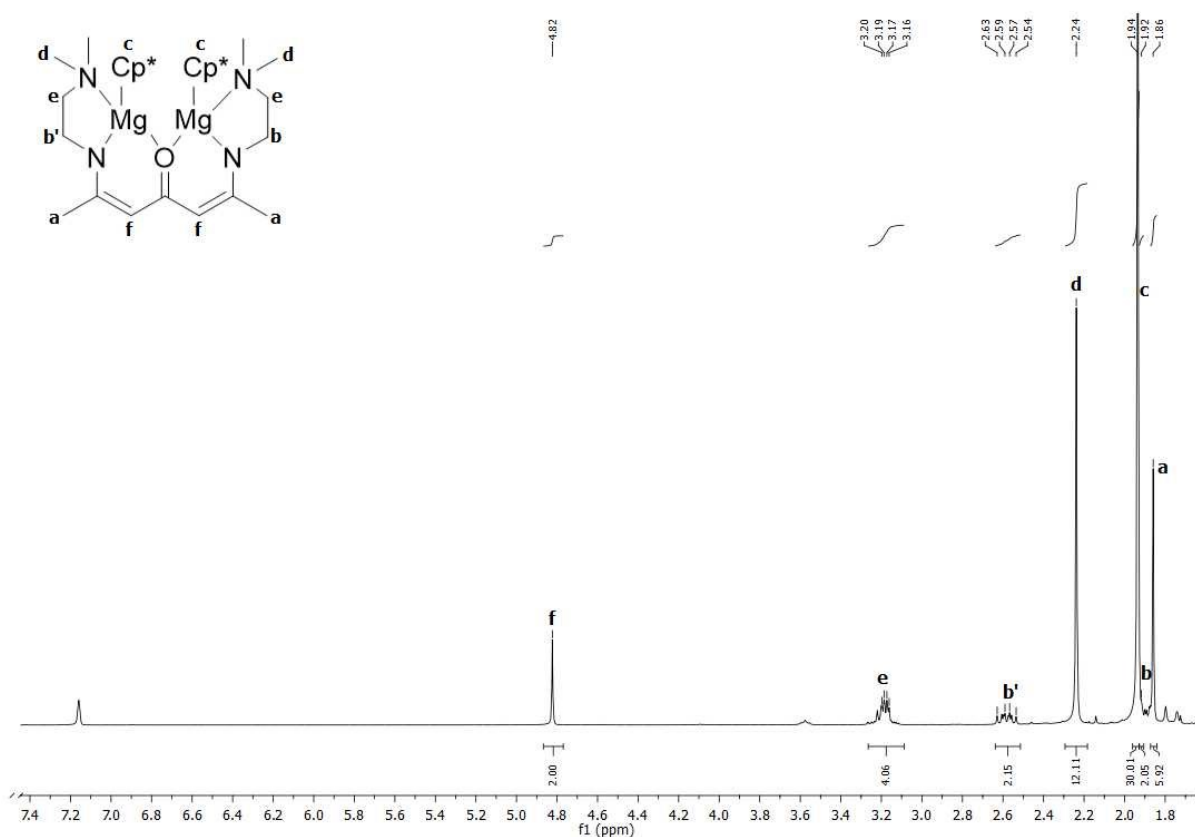


Abbildung 18.  $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz, Toluol- $d_8$ , 300 K) Spektrum von K2.

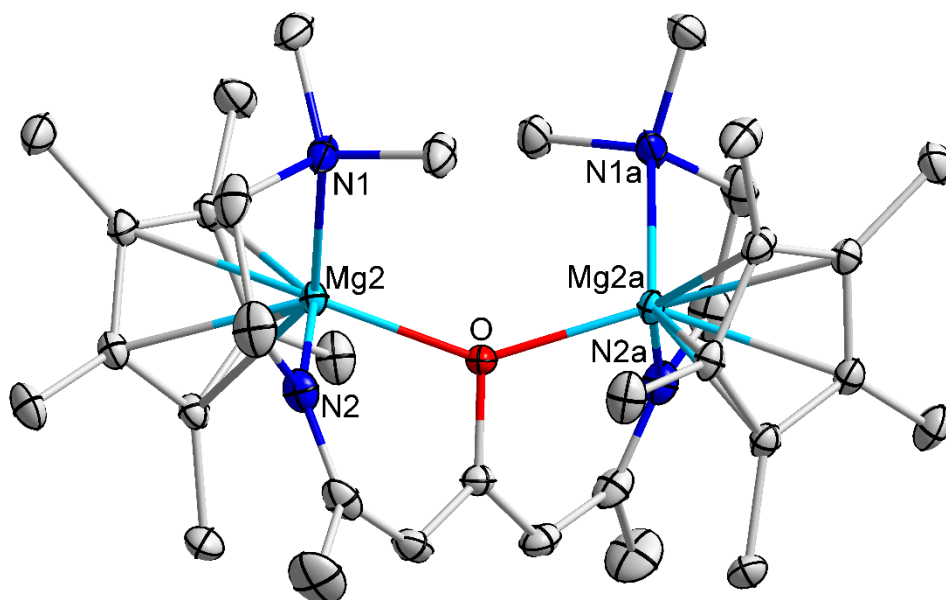
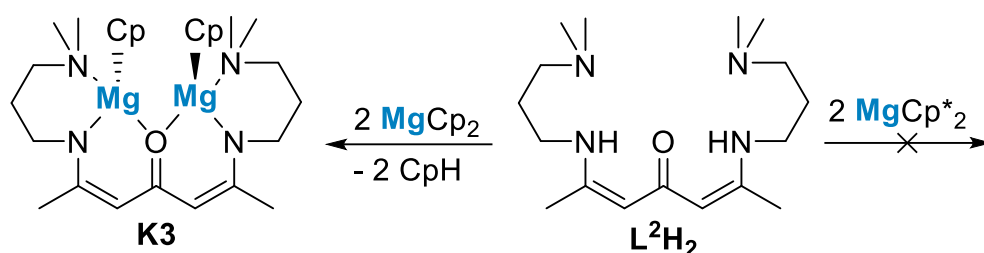


Abbildung 19. Kristallstruktur von K2. H-Atome und Nebenkomponenten der Fehlordnung sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen und thermische Ellipsoide sind mit einem Wahrscheinlichkeitsniveau von 50 % gezeigt.

Kristalle von **K2** wurden aus einer gesättigten Toluol-Lösung bei 0 °C erhalten. **K2** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$ , wobei das Molekül auf einer zweizähligen Rotationsachse liegt und ein Inversionszentrum enthält, welches sich über das Keton erstreckt. Eine tetraedrische Geometrie der Mg-Atome kommt durch den  $N,N,O$ -koordinierten Liganden  $L^1$  und der  $\eta^5$ -gebundenen  $Cp^*$ -Substituenten zustande. Aufgrund der  $C2$ -Symmetrie liegen die  $MgCp^*$ -Einheiten auf entgegengesetzten Seiten, während die Mg-Atome erheblich von der mittleren Ebene des Liganedengerüsts entfernt sind (2.191(2) Å). Die Mg-N- und Mg-O-Bindungslängen in **K2** liegen innerhalb des erwarteten Bereichs.

Im Vergleich zu  $L^1H_2$  wurde bei der Umsetzung von  $L^2H_2$  mit zwei Äquivalenten  $MgCp_2$  der erwartete homobimetallische Magnesium-Komplex (**K3**) erhalten, wohingegen keine Umsetzung mit  $MgCp^*_2$  selbst bei erhöhter Temperatur und längeren Reaktionszeiten erfolgte.

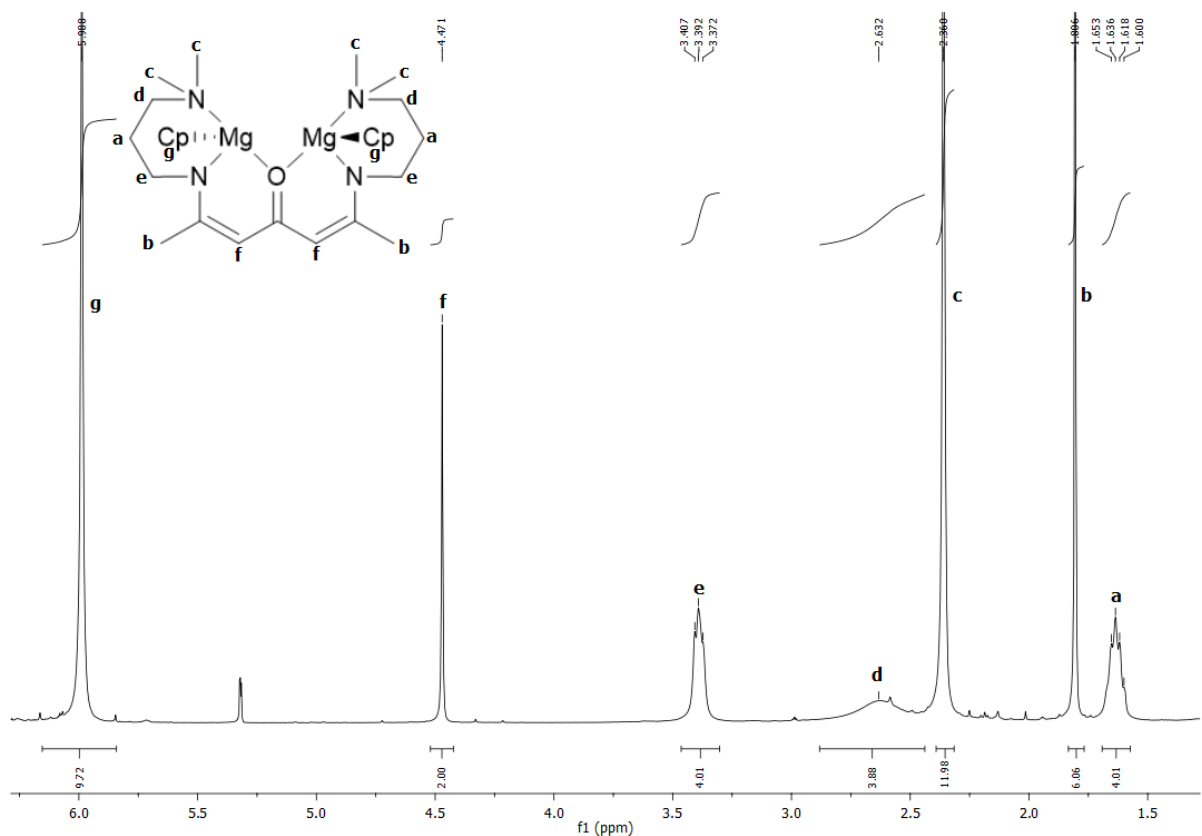


**Schema 16.** Reaktionsschema von  $L^2H_2$  mit zwei Äquivalenten  $MgCp_2$  und  $MgCp^*_2$ .

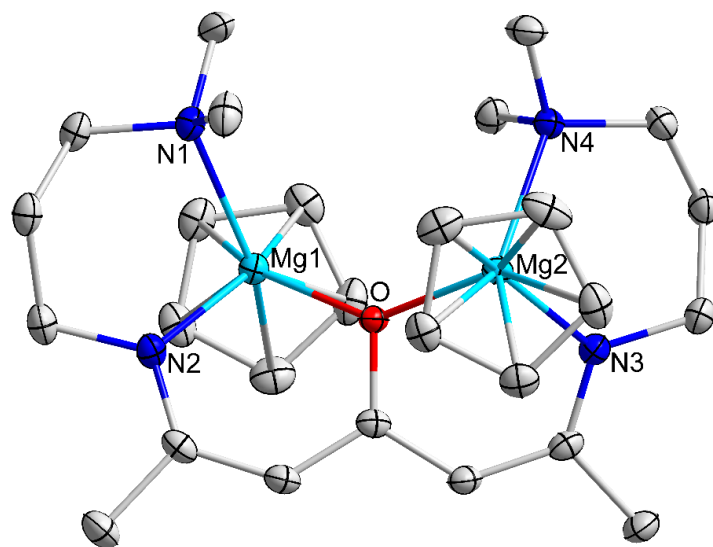
Das Reaktionsverhalten von  $L^1H_2$  und  $L^2H_2$  mit  $MgCp_2$  stimmen mit den bisherigen Beobachtungen von *Schulz et al.* überein, bei der die Erweiterung des Seitenarm-Donors um eine Methylen-Einheit ( $CH_2$ ) einen signifikanten Einfluss auf Synthese des Metallkomplexes nimmt. Während mit dem kürzeren Seitenarm-Donor ( $C_2H_4NMe_2$ ) bei der Verwendung von  $\beta$ -Ketoiminat-Liganden homoleptische Komplexe erhalten wurden, konnten unter Verwendung des längeren Seitenarm-Donors ( $C_3H_6NMe_2$ ) heteroleptische Komplexe synthetisiert werden.<sup>[45]</sup>

Das  $^1H$ -NMR Spektrum von **K3** zeigt die erwarteten Resonanzen des Ketoiminat-Liganden ( $L^2$ ) und der  $Cp$ -Substituenten (Abbildung 20). Abgesehen von den  $NCH_2CH_2$ - (1.60-1.65 ppm) und  $CH$ -Protonen (4.47 ppm) sind alle Protonen-Signale in **K3** Tieffeld verschoben. Weiterhin zeigt das  $^1H$ -NMR-Spektrum von Komplex **K3** eine breite Resonanz für die  $NCH_2$ -Einheit bei 2.63 ppm, was auf eine gehinderte Rotation hindeutet (Abbildung 20).

Kristalle von **K3** wurden aus einer gesättigten Toluol-Lösung bei 0 °C erhalten. **K3** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit zwei unabhängigen Molekülen ähnlicher Konformation und einem Lösungsmittelmolekül, das über einem Inversionszentrum fehlgeordnet ist. Ähnlich wie in **K2** ist in **K3** jedes Mg-Atom tetraedrisch koordiniert. Beide  $Cp$ -Substituenten liegen  $\eta^5$ -gebunden vor. Aufgrund der  $C2$ -Symmetrie liegen die  $MgCp$ -Einheiten auf entgegengesetzte Seiten, während die Mg-Atome, wie in **K2**, von der mittleren Ebene des Liganedengerüsts herausragen. Es sind keine ungewöhnlichen Mg-N- und Mg-O-Bindungslängen in **K3** zu erkennen.

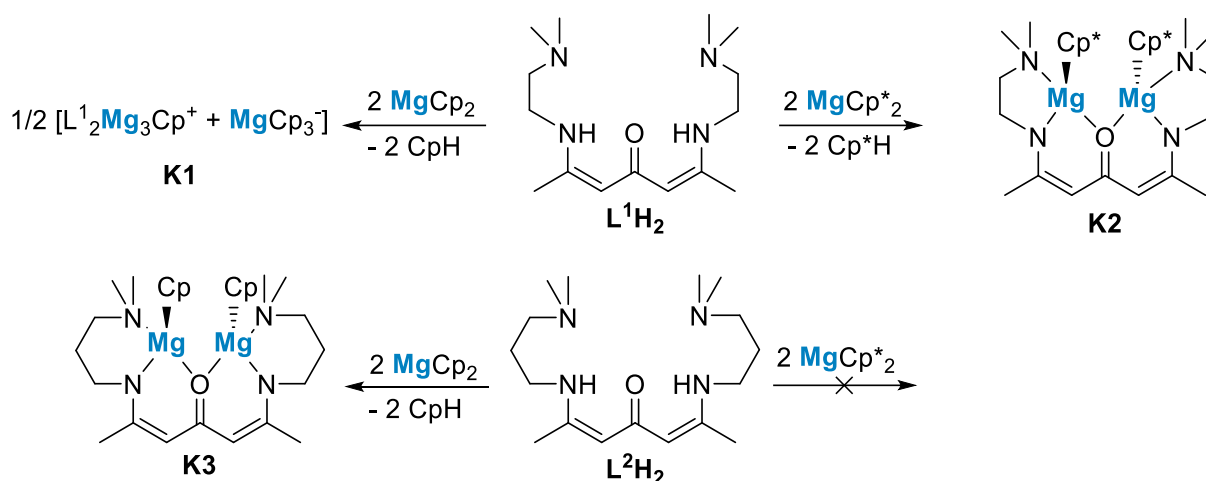


**Abbildung 20.**  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz, Toluol- $d_6$ , 300 K) Spektrum von **K3**.



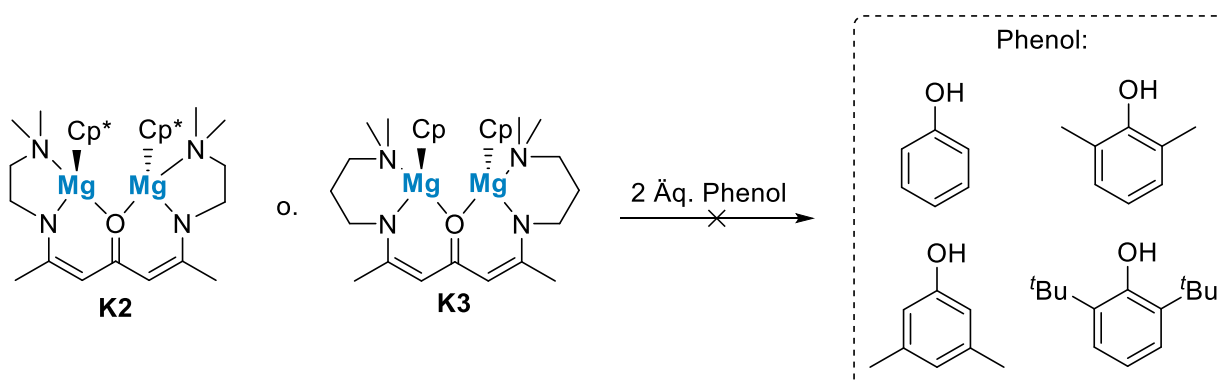
**Abbildung 21.** Kristallstruktur von **K3**. H-Atome und ein fehlgeordnetes Molekül Toluol der Fehlordnung wurden aus Gründen der Übersicht weggelassen und Thermal ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt. Ein Ligand  $L^1$  ist in hellen, der andere in dunklen Farben dargestellt.

In Summe wurden durch die Reaktionen von  $L^1H_2$  und  $L^2H_2$  mit jeweils  $MgCp_2$  und  $MgCp^*_2$  die Komplexe **K1-K3** isoliert und vollständig charakterisiert (Schema 17). Für die Synthese bimetallischer Aryloxid-Komplexe bilden lediglich **K2** und **K3** geeignete Vorstufen, da nur in diesen beiden Fällen zwei Metallzentren vorliegen.



**Schema 17.** Syntheserouten der Komplexe **K1-K3**.

Für die Synthese der Aryloxid-Komplexe wurde die Synthesevorschrift der vergleichbaren  $\beta$ -Ketoiminat-Komplexe **26-37** übernommen.<sup>[45,47]</sup> Bei der Reaktion von **K2** oder **K3** mit zwei Äquivalenten Phenol (Schema 18) konnten keine bimetallichen Aryloxid-Komplexe isoliert werden.

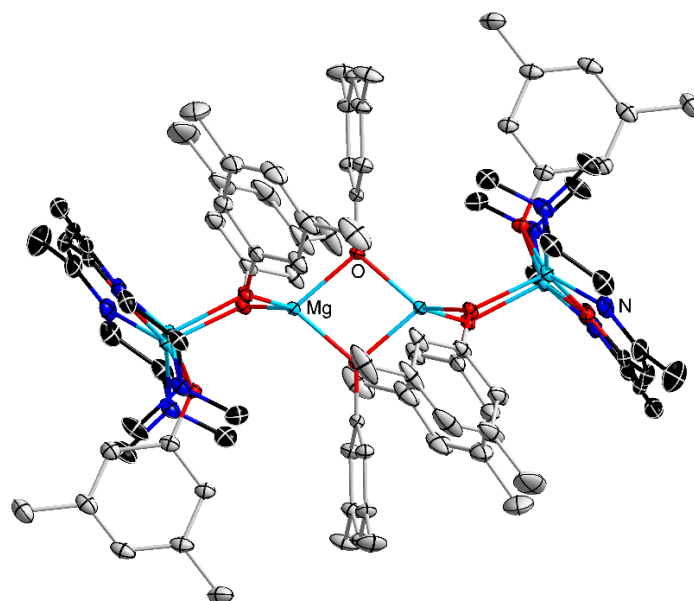


**Schema 18.** Reaktionsschema von **K2** und **K3** mit zwei Äquivalenten an verschiedenen Phenolen.

Lediglich aus der Reaktion von **K2** und zwei Äquivalenten 3,5-Dimethylphenol konnte eine multinukleare Magnesium-Verbindung isoliert, dennoch nicht reproduziert werden (Abbildung 22). Die Festkörperstruktur in Abbildung 22 zeigt, dass bei der Umsetzung nicht der gewünschte bimetalliche Aryloxid-Komplex erhalten wird. In dem Fall wird eine multinukleare Verbindung erhalten, die sich aus zwei Ketodiiminat-Liganden, acht Phenolat-Einheiten und sechs Magnesium-Atomen zusammensetzen.

Für weitere Polymerisationsstudien wurden die Komplexe **K1-K3** als Katalysatoren verwendet, da neben Aryloxiden Initiatoren wie Kohlenwasserstoffe, Amide oder Halogene ebenfalls für die ROP geeignet sind.

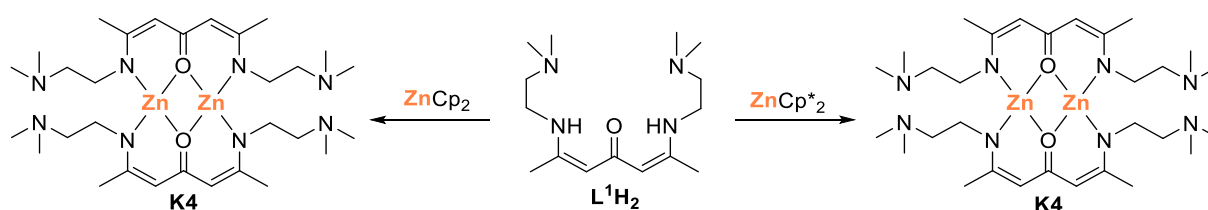




**Abbildung 22.** Festkörperstruktur einer multinuklearen Magnesium-Verbindung durch die Reaktion aus **K2** mit 3,5-Dimethylphenol. H-Atome und Fehlordnung wurden aus Gründen der Übersicht weggelassen und Thermal ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt. Ein Ligand  $L^1$  ist in hellen, der andere in dunklen Farben dargestellt.

### 3.1.3. Darstellung homobimetallischer Ketodiiminat-Zink-Komplexe

Frühere Arbeiten von *Schulz et al.* zeigten eine höhere katalytische Aktivität für die Zink-Komplexe (**28-35**) in der ROP von Lactid.<sup>[45,47]</sup> Aus diesem Grund sollten analoge Ketodiiminat-Zink-Komplexe zu **K2** und **K3** synthetisiert und ebenfalls in der ROP von Lactid getestet werden. Dementsprechend wurden  $ZnCp_2$  und  $ZnCp^*_2$  mit  $L^1H_2$  zur Reaktion gebracht. Leider konnten keine Kristalle für die Bestimmung der Festkörperstruktur isoliert werden.



**Schema 19.** Reaktion von  $L^1H_2$  mit zwei Äquivalenten  $ZnCp_2$  oder  $ZnCp^*_2$ .

Anhand von *in situ*  $^1H$ -NMR-Messungen wurden für beide Reaktionsfäden die Bildung des homoleptischen Zink-Komplex **K4** postuliert. Die Deprotonierung des Liganden durch die Alkeneliminierung wird durch das Fehlen des Amin-Protons von  $L^1H_2$  im Bereich von 9.99 ppm bestätigt. Die  $^1H$ -NMR-Spektren zeigen die erwarteten Resonanzen des Ketodiiminat-Liganden ( $L^1$ ). In beiden Fällen ist das Protonen-Signal am Ligandenrückgrat für die Verbindung **K4** identisch leicht ins Tieffeld verschoben (4.82 ppm). Außerdem werden in beiden Fällen eine zusätzliche Aufspaltung der  $NCH_2$ -Signale am Seitenarm beobachtet (Abbildung 23 und 24), welches durch die Entschirmung der Zinkzentren zustande kommt. Weiterhin wird die Bildung von  $CpH$  ([ppm]: 2.69, 6.08, 6.50 (Abbildung 23)) und  $Cp^*H$  ([ppm]:

0.98-1.01, 1.74-1.80, 3.56-3.58 (Abbildung 24)) beobachtet, welches die Bildung des postulierten Komplexes **K4** bekräftigen.

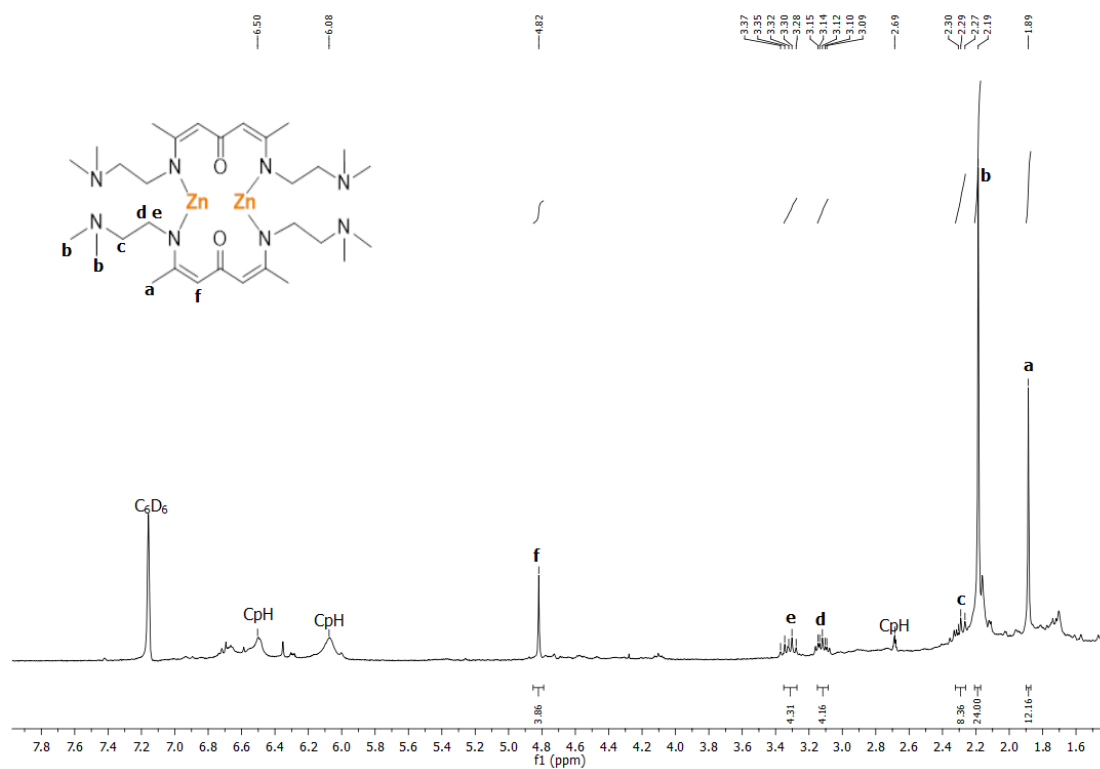


Abbildung 23. *In situ* <sup>1</sup>H-NMR der Reaktion von einem äquivalent **L<sup>1</sup>H<sub>2</sub>** mit zwei Äquivalenten ZnCp<sub>2</sub>.

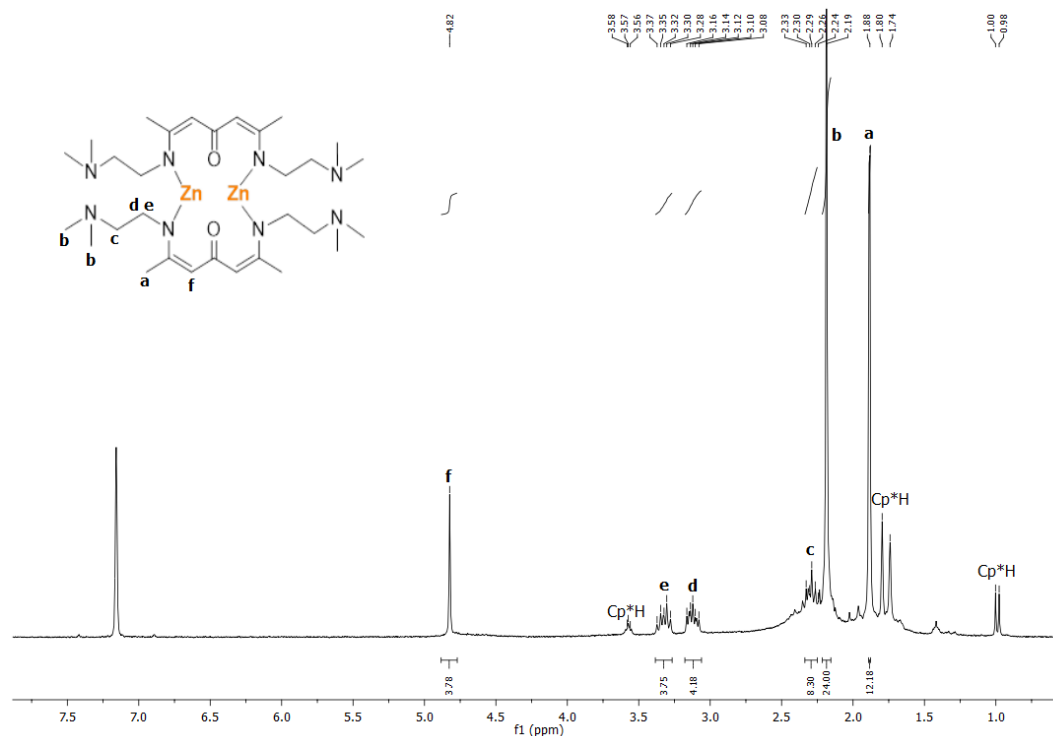
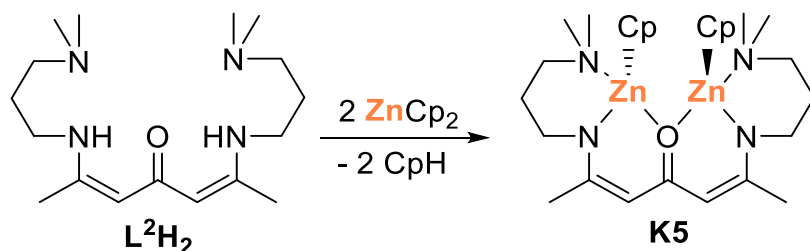


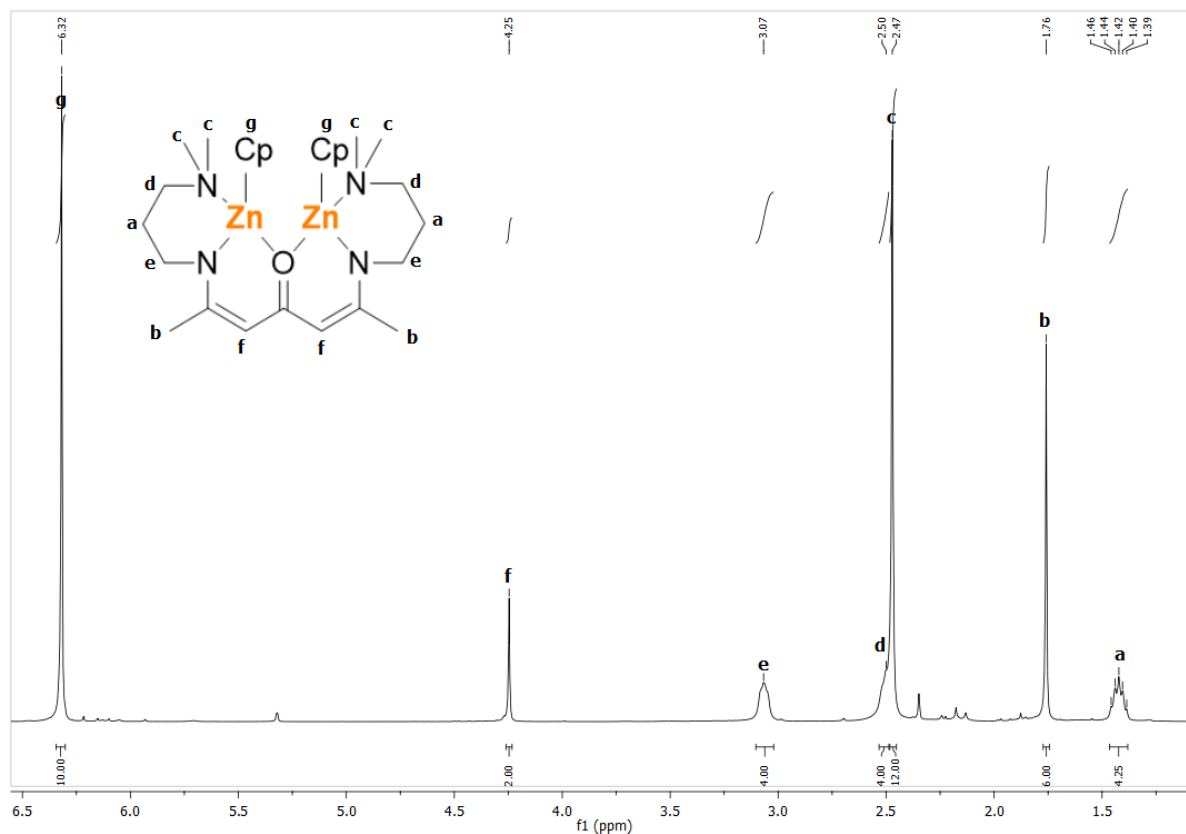
Abbildung 24. *In situ* <sup>1</sup>H-NMR der Reaktion von einem äquivalent **L<sup>1</sup>H<sub>2</sub>** mit zwei Äquivalenten ZnCp\*<sub>2</sub>.

Die Reaktion von **L<sup>2</sup>H<sub>2</sub>** mit zwei Äquivalenten ZnCp<sub>2</sub> führte zum Erhalt des zu **K3** analogen Zink-Komplexes **K5**.



**Schema 20.** Reaktionsschema zur Synthese von **K5**.

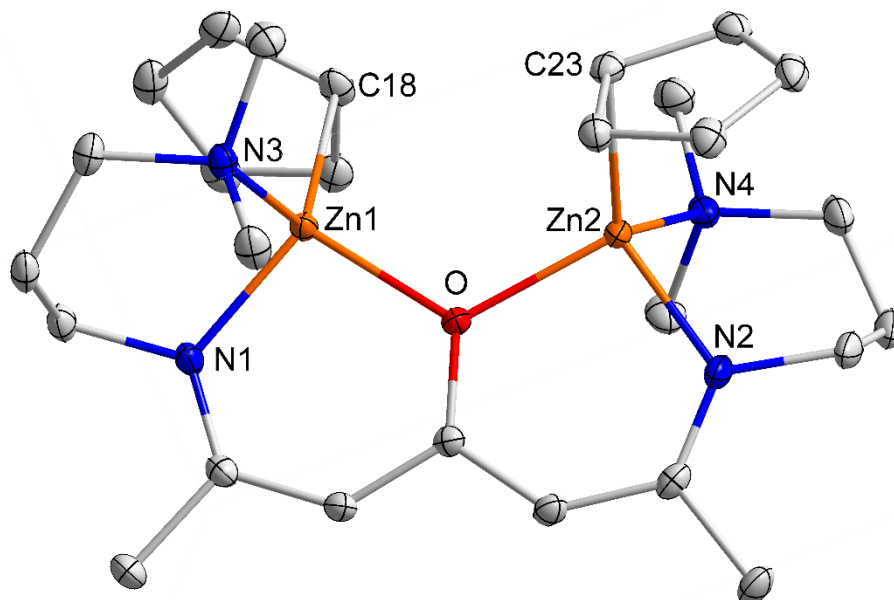
Das  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum zeigt die erwarteten Resonanzen des Ketodiiminat-Liganden ( $\text{L}^2$ ) und der Cp-Substituenten (Abbildung 25). Abgesehen von den Protonen-Signalen für die Methyl-Substituenten am Seitenarm- $\text{N}(\text{CH}_3)_2$  (2.47 ppm) sind alle Signale in **K5** ins Hochfeld verschoben. Weiterhin zeigt das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **K5** breite Resonanzen für die  $\text{NCH}_2$ -Einheiten am Seitenarm bei 2.47 und 3.07 ppm auf, was auf eine gehinderte Rotation hindeutet. Die einzelnen Resonanzen für die Cp-Gruppen kommen durch die Fluktuation der Cp-Gruppen zustande (Abbildung 25).



**Abbildung 25.**  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K) Spektrum von **K5**.

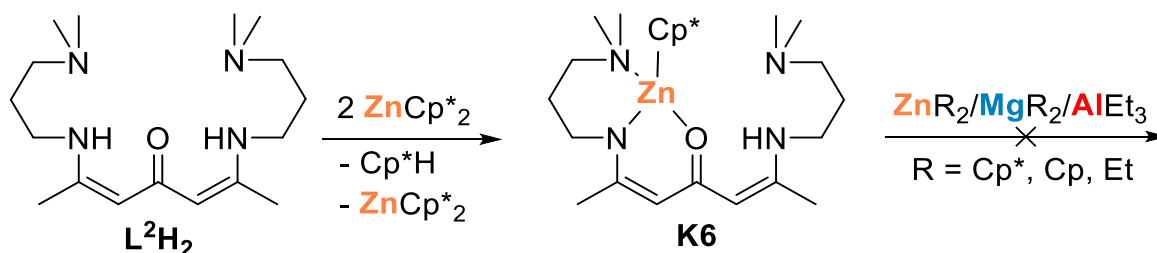
Kristalle von **K5** wurden aus einer gesättigten Lösung in Toluol bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  erhalten. **K5** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P1$ . In **K5** ist jedes Zn-Atom tetraedrisch von den  $\text{N,N,O}$ -Heteroatomen des Liganden ( $\text{L}^2$ ) und einem Cp-Substituenten koordiniert. Aufgrund des sterischen Anspruchs liegen die Cp-Substituenten in **K5** auf gegenüberliegenden Seiten der Ligandenebene. Im Vergleich zum Magnesium-Analog **K3** zeigen die Zn-Atome in **K5** nicht

aus der mittleren Ebene des Ligandenrückgrats. Ein weiterer wesentlicher Unterschied ist die Bindungssituation der Cp-Liganden, die im Gegensatz zu **K3** in **K5**  $\eta^1$ -gebunden vorliegen. Die Zn(1)-O-Bindungslängen betragen 2.0266(8) Å, Zn(1)-N(1) 1.9403(12) Å, Zn(1)-N(3) 2.1311(13) Å und Zn(1)-C(18) 2.0950(13) Å was länger als die Summe der berechneten Kovalenzradien ist (Zn-O 1.81 ppm; Zn-N 1.89 ppm; Zn-C 1.93 ppm).<sup>[83]</sup>



**Abbildung 26.** Kristallstruktur von **K5**. H-Atome und ein fehlgeordnetes Molekül Toluol der Fehlordnung wurden aus Gründen der Übersicht weggelassen und Thermal ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt.

Des Weiteren wurde **L<sup>2</sup>H<sub>2</sub>** mit zwei Äquivalenten **ZnCp\*<sub>2</sub>** zum mono-metallischen Spezies **K6** umgesetzt. Bei erhöhter Reaktionstemperatur von 130 °C in Mesitylen und/oder einer mehrfach Äquivalenten Menge an **ZnCp\*<sub>2</sub>** konnte kein bimetallischer Zinkkomplex erhalten werden. Ebenso blieben Folgereaktionen mit entsprechenden Zink-, Magnesium- und Aluminiumalkylen erfolglos (Schema 21).



**Schema 21.** Reaktionsschema zur Synthese von **K6**.

Die mono-metallische Verbindung **K6** wird im <sup>1</sup>H-NMR Spektrum ersichtlich, in der zwei Sätze an Resonanzen für die magnetisch inäquivalenten Hälften des Liganden **L<sup>2</sup>**, sowie ein Signal, für das nicht deprotonierte Amin bei 8.89 ppm, erhalten werden. Durch Fluktuation des Cp\*-Liganden wird lediglich ein Signal bei 1.89 ppm erhalten (Abbildung 27).

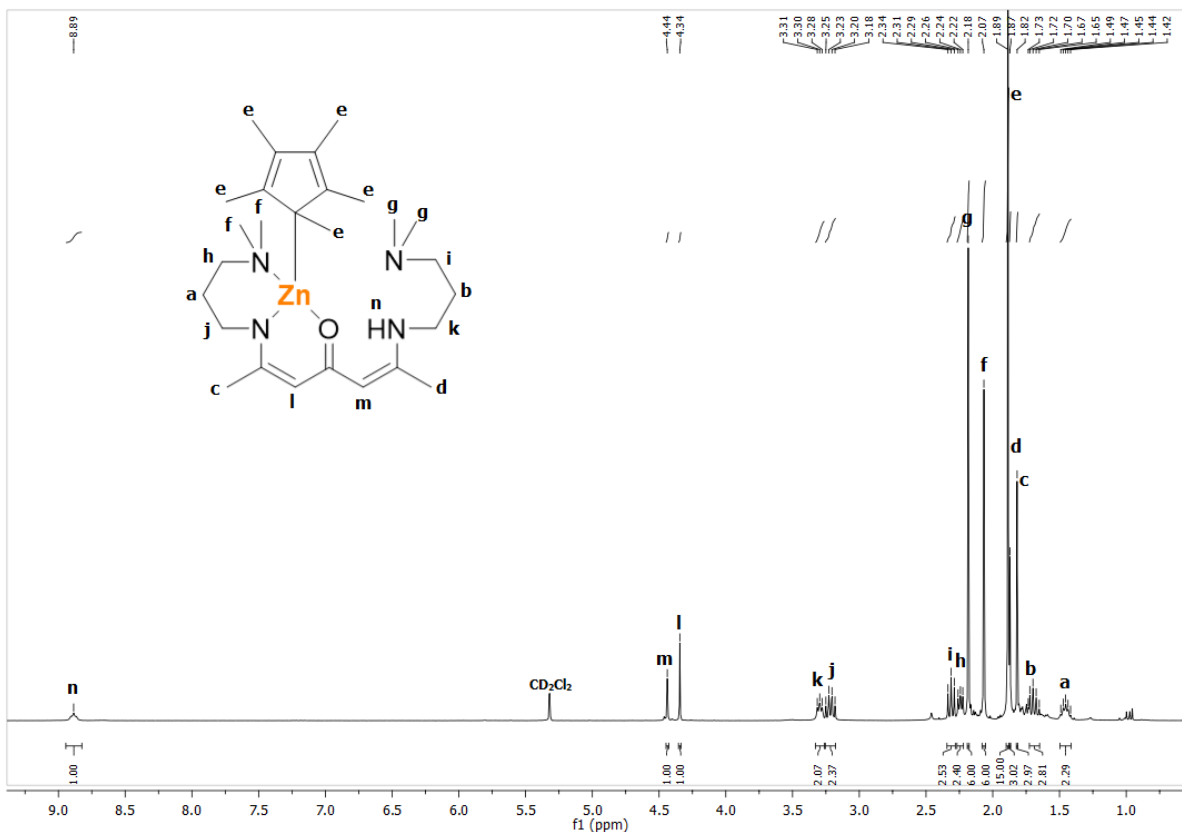


Abbildung 27. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 K) Spektrum von **K6**.

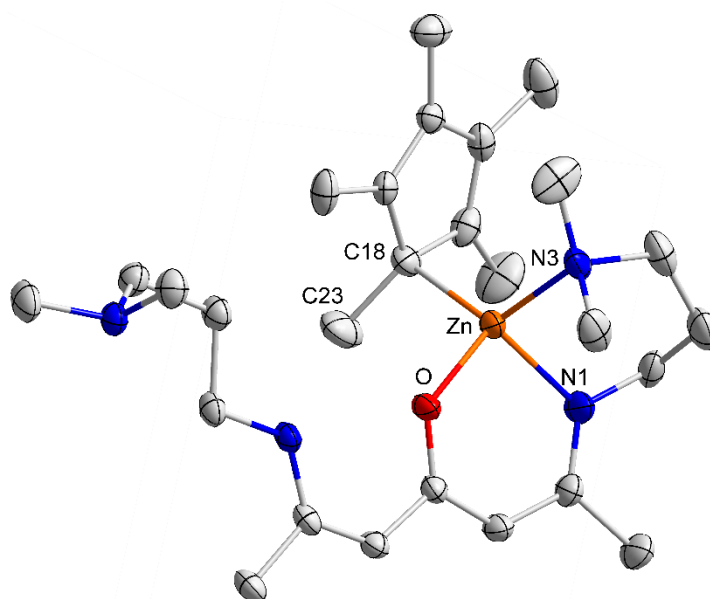
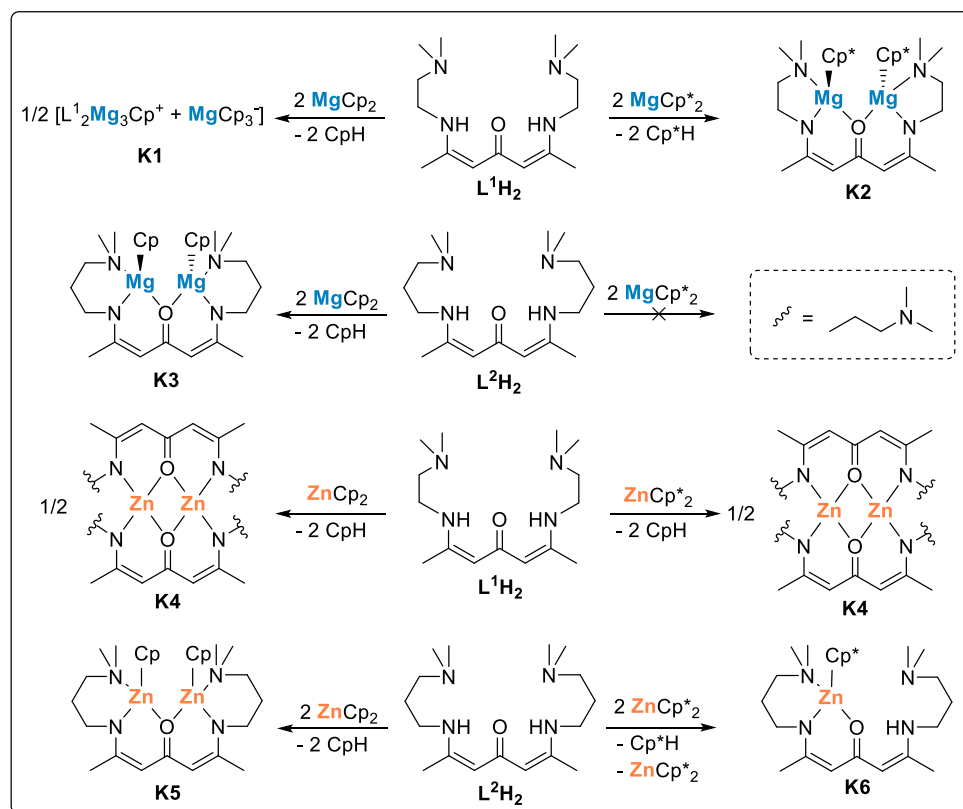


Abbildung 28. Kristallstruktur von **K6**. H-Atome und ein fehlgeordnetes Molekül Toluol der Fehlordnung wurden aus Gründen der Übersicht weggelassen und Thermal ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt.

Kristalle von **K6** wurden aus einer gesättigten Lösung in Toluol bei -30 °C erhalten. **K6** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*1. Da Zn-Atom in **K6** ist tetraedrisch durch die *N,N,O*-Heteroatome des Liganden **L**<sup>2</sup> und durch einen Cp\*-Substituenten koordiniert. In der Festkörperstruktur ist der Cp\*-Substituent  $\eta^1$ -gebunden. Im Gegensatz zu **K5** ist in **K6**, wie in **K2** und **K3**, das Metallzentrum nicht in der Ebene des Ligandenrückgrats lokalisiert. Wie in **K5**

sind die Bindungslängen mit Zn-O 1.9821(16) Å; Zn-N(1) 1.985(2) Å; Zn-N(3) 2.127(2) Å und Zn-C(18) 2.087(2) Å länger als die der in Summe erwartenden Kovalenzradien (Zn-O 1.81 ppm; Zn-N 1.89 ppm; Zn-C 1.93 ppm).<sup>[83]</sup>

Zusammenfassend konnten durch gleiche Syntheserouten für Ketodiiminat-Magnesium- und Zink-Komplexe strukturell analoge Komplexe mit **K3** und **K5** erzielt werden. Die isolierten Komplexe werden im Folgenden auf ihre Aktivität und Selektivität in der ROP getestet und miteinander verglichen.



**Schema 22.** Übersicht der Reaktionsrouten von **K1**-**K6**.

### 3.1.4. Ketodiiminat-Komplexe in der ROP von Lactid und $\epsilon$ -Caprolacton

Die katalytische Aktivität der Komplexe **K1-K3** in der ROP von *L*-Lactid (*L*-LA) und  $\epsilon$ -Caprolacton ( $\epsilon$ -CL) wurde bei Raumtemperatur (25 °C) in Lösung ohne Zugabe eines Co-Initiators untersucht. Zunächst wurden die Polymerisationsaktivitäten der Komplexe **K1-K3** bei der *L*-LA-Polymerisation bei einem Monomer-Metall-Verhältnis von 200:1 untersucht. Der prozentuelle Anteil des umgesetzten Monomers wurde mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und das Zahlenmittel des Molekulargewichtes ( $M_n$ ), sowie die Polydispersität ( $\mathcal{D}$ ) des resultierenden Polymers wurde durch die Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt.

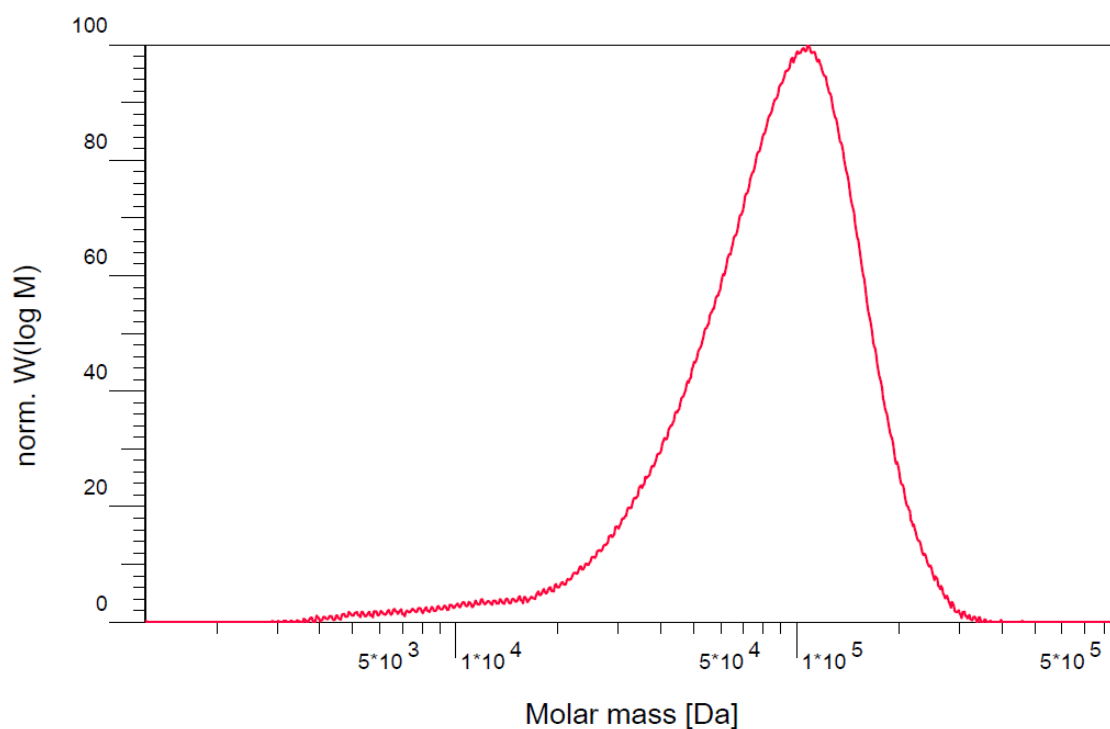
**Tabelle 5.** Polymerisationsdaten der ROP von *L*-LA mit **K1-K3**.

Eintrag	Katalysator	[M] <sub>0</sub> /[Mg] <sub>0</sub>	Zeit (s)	Umsatz <sup>a</sup> (%)	$M_n^{(\text{exp})b}$ (kg/mol)	$M_n^{(\text{Theo})c}$ (kg/mol)	$\mathcal{D}^d$	TOF <sup>e</sup> (h <sup>-1</sup> )	$T_g^f$ [°C]	$T_m^f$ [°C]
1	<b>K1</b>	200:1	1 h	95	22.1	28.8	2.43	190	51.59	154.16
2	<b>K2</b>	200:1	40	99	26.3	28.8	1.35	17820	56.63	152.26-160.55
3	<b>K3</b>	200:1	900	97	31.9	28.8	1.58	776	54.24	168.71
4	<b>K2</b>	400:1	110	98	44.6	56.4	1.27	12830	54.79	162.64
5	<b>K2</b>	600:1	240	98	62.9	84.6	1.45	8820	n.d.	168.64
6	<b>K2</b>	800:1	360	97	82.2	111.7	1.57	7760	n.d.	169.45

Konditionen: Alle Polymerisationen wurden bei Raumtemperatur (25°C) in Toluol durchgeführt. <sup>a</sup>Erfasst mittel  $^1\text{H-NMR}$  Spektroskopie. <sup>b</sup>Gemessen mit GPC bei 40°C in  $\text{CHCl}_3$  mittels Polystyrol-Standard. <sup>c</sup> $M_n^{\text{Theo}}$  bei 100 % Umsatz =  $[\text{M}]_0/[\text{Mg}]_0 \times \text{mol Gew\% vom Monomer}$ . <sup>d</sup>Erfasst durch GPC. <sup>e</sup>TOFs wurden berechnet:  $(\text{Mol verbrauchter Monomere})/(\text{Mol vom Katalysator} \times \text{Polymerisationszeit})$ . <sup>f</sup>Erfasst durch GPC.

Alle Katalysatoren zeigten eine hohe Aktivität in der ROP von Lactid, wobei innerhalb kurzer Zeit ein hoher Umsatz erzielt wurde (>95%) (Tabelle 5, Einträge 1-3). **K2** zeigte die höchste Aktivität (Tabelle 5, Eintrag 2) und erreichte einen Umsatz von 99 % innerhalb von nur 40 Sekunden mit einer Umsatzfrequenz (TOF) von 17820 h<sup>-1</sup>, wobei ein Polymer ( $M_n = 26.3$  kg/mol) mit einer mäßig kontrollierten Dispersität ( $\mathcal{D}$ ) von 1.3 erhalten wurde. Im Vergleich dazu zeigt **K3** eine geringere Aktivität (Tabelle 1, Eintrag 3), mit einem Umsatz von 97 % nach 900 Sekunden (TOF = 776 h<sup>-1</sup>), einer moderate Polydispersität ( $\mathcal{D} = 1.6$ ) und einen etwas höheren Molekulargewicht der Polymere ( $M_n = 31.3$  kg/mol). Die geringste Aktivität wurde für den salzartigen Komplex **K1** erhalten, der 60 Minuten benötigt, um einen ähnlichen Umsatz (95%) bei gleichem Monomer zu Katalysator Verhältnissen zu erzielen (Tabelle 5, Eintrag 1). Dies lässt sich dadurch begründen, dass in der erhaltenden Struktur für **K1** die Metallzentren deutlich stärker abgeschirmt sind als in **K2** oder **K3** und somit die Koordination des Lactids hindert. Die hohe Dispersität von  $\mathcal{D} = 2.4$  kann dadurch erklärt werden, dass mehrere Polymerisationen unter Verwendung von **K1** initiiert werden. Es ist bekannt, dass  $\beta$ -Ketoiminat Liganden ebenfalls den ROP-Prozess von Lactid initiieren können, weshalb diese Hypothese nicht ausschließbar ist.<sup>[47]</sup> Die höhere katalytische Aktivität von **K2** im Vergleich zu **K3** resultiert höchstwahrscheinlich aus dem stärkeren nukleophilen Charakter des Cp\*- im Vergleich zum

Cp-Liganden. Der +/-Effekt, der durch die fünf Me-Substituenten zustande kommt, erhöht den nukleophilen Charakter des Cp\*-Substituenten, wodurch dieser zu einem stärkeren Nukleophil und somit Initiator wird. Die Cp\*-Substituenten greifen das elektrophile Kohlenstoffatom des koordinierten Lactidmoleküls an, was zur Bildung eines Alkoxid-Zwischenprodukts führt, das vermutlich die katalytisch aktive Spezies ist und das Wachstum der Polymerkette vorantreibt. GPC-Elugramme der mit den Katalysatoren **K2** und **K3** erhaltenen Polymere zeigen eine monomodale Verteilung und eine gute Korrelation zwischen den durchschnittlichen experimentellen ( $M_n^{\text{exp}}$ ) und theoretischen ( $M_n^{\text{theo}}$ ) Molekulargewichten, was zeigt, dass beide Mg-Zentren das Kettenwachstum initiieren (Abbildungen 29). Die  $\bar{D}$ -Werte (1.3-1.6) deuten außerdem auf kontrollierte Polymerisationsbedingungen hin.

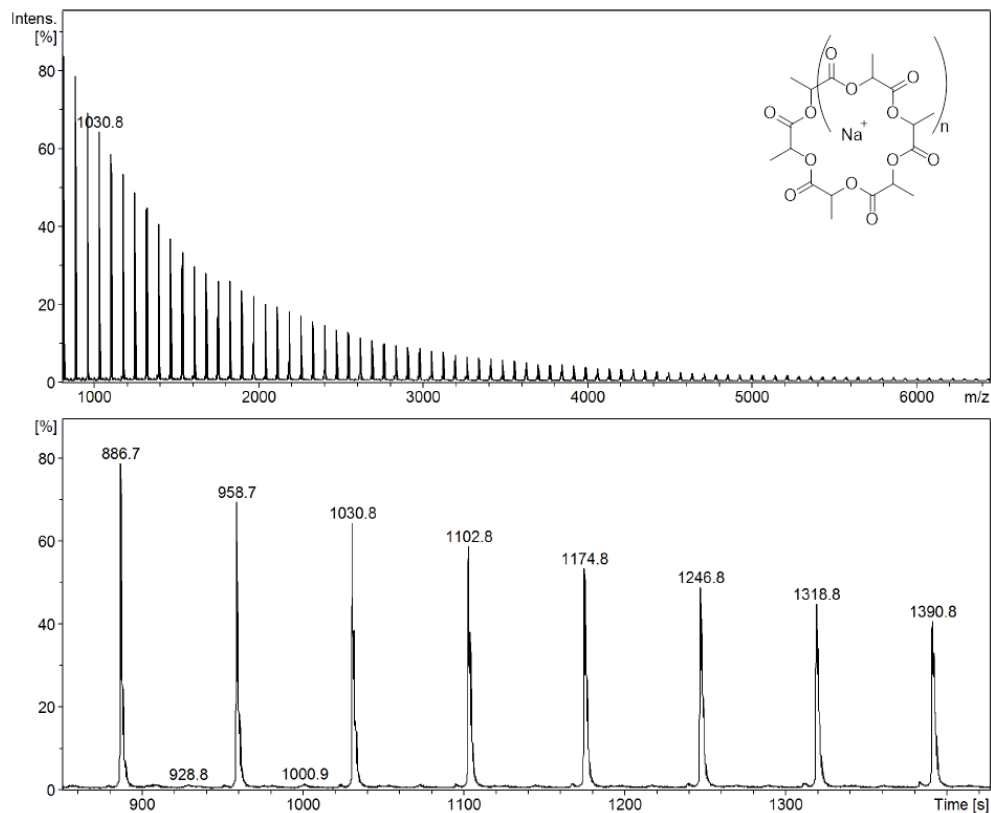


**Abbildung 29.** GPC-Elugramm von cPLLA erhalten durch die Reaktion von L-LA und **K2** im Verhältnis [Monomer]:[Mg] = 600:1 bei 25 °C in  $\text{CHCl}_3$ .

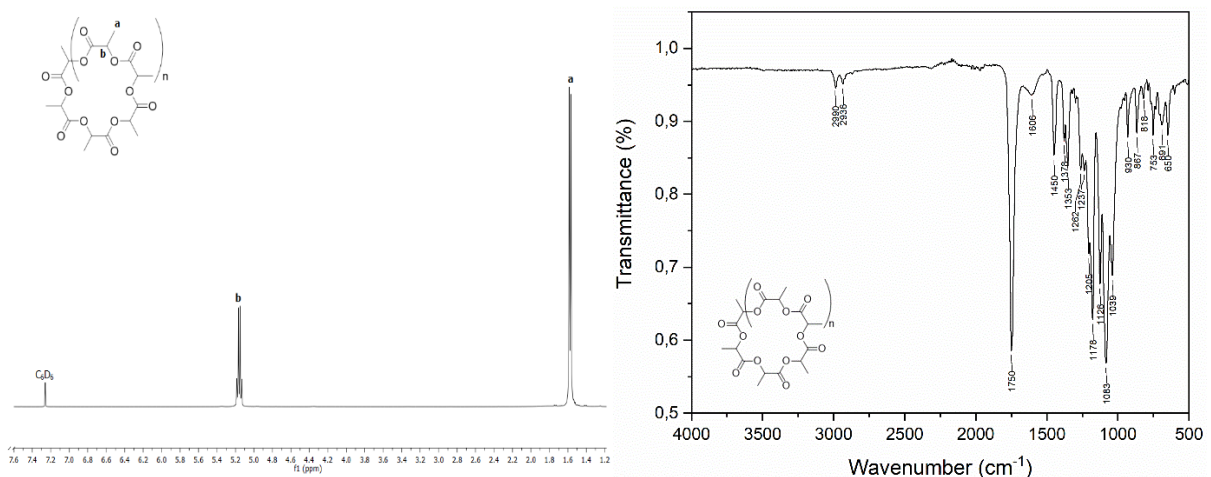
Die katalytische Aktivität des aktivsten Katalysators **K2** wurde zusätzlich mit zunehmendem molarem Verhältnis, bis zu 800 Äquivalente an Lactid pro Metallzentrum, getestet. **K2** zeigte hohe Polymerisationsaktivitäten selbst bei geringer Katalysatorkonzentration (Tabelle 5, Einträge 4-6), wobei Polymere mit hohen Molekulargewichten ( $M_n$  bis zu 82,2 kg/mol) und niedrigen  $\bar{D}$ -Werten (1.2-1.6) erhalten wurden. Das resultierende PLLA wurde mittels NMR- und IR-Spektroskopie sowie MALDI-ToF-Massenspektroskopie (matrix-assisted laser desorption ionization time-of-flight) analysiert. Eine Analyse des MALDI-ToF-Spektrums des niedermolekularen PLAs, das mit **K2** und 50 Äquivalenten L-LA pro Mg-Atom erhalten wurde, zeigte nur eine Reihe von gleichmäßig getrennten Peaks mit dem Abstand  $m/z = 72$  auf die der Zusammensetzung  $72n + 23$  ist  $n(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2) + \text{Na}^+$  zugeordnet werden kann, was auf das



Auftreten einer Umesterung und die Bildung eines zyklischen Polymers hinweist (Abbildung 30). Die zyklische Struktur des mit **K2** und 200 Äquivalenten *L*-LA gebildeten Polymers wurde durch <sup>1</sup>H-NMR- und IR-Spektroskopie bestätigt (Abbildung 31).



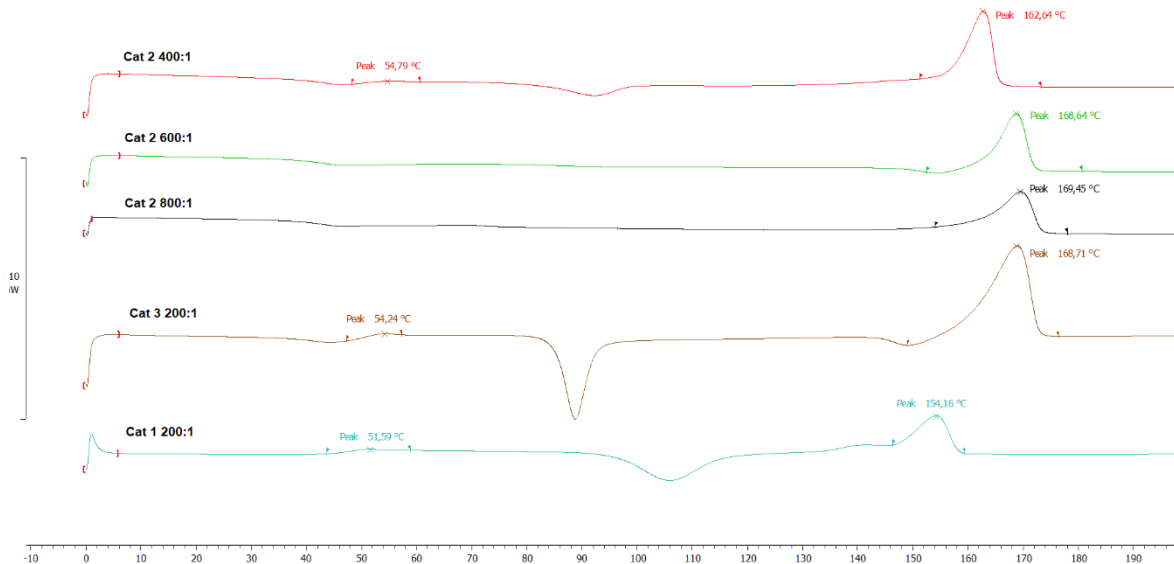
**Abbildung 30.** MALDI-ToF Spektrum von cPLLA erhalten durch die Reaktion von *L*-LA mit **K2** im Verhältnis [M]:[Mg] = 50:1 bei 25°C in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.



**Abbildung 31.** <sup>1</sup>H-NMR Spektrum (links) und IR-Spektrum (rechts) des zyklischen PLLAs.

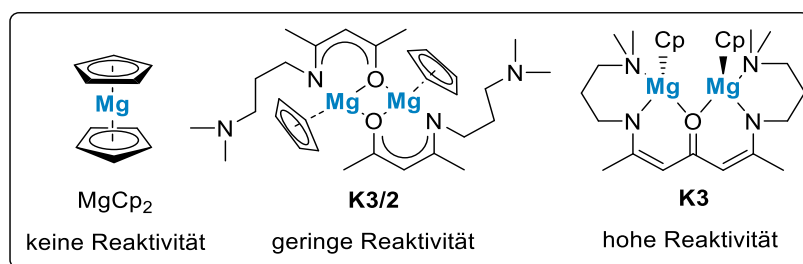
Sowohl lineare als auch zyklische Polylactide unterscheiden sich vor allem in ihren physikalischen Eigenschaften. Wesentliche Merkmale zyklischer Polylactide (sind erhöhte Glasübergangstemperaturen ( $T_g$ ) und erhöhte Schmelztemperaturen ( $T_m$ ) im Gegensatz zum linearen PLA. Die physikalischen Eigenschaften der erhaltenden cPLLA's durch **K1-K3** wurden

mit Hilfe der dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC) genauer überprüft. Die Messdaten bestätigten, dass im Vergleich zu linearem PLA erkennbar höherer Glasübergangstemperaturen (51-56 °C) und Schmelztemperaturen (152-169 °C) erhalten werden (Tabelle 5 und Abbildung 32).



**Abbildung 32.** DSC-Diagramm von cPLLA's erhalten durch Reaktionen von L-LA mit **K1-K3** in verschiedenen Verhältnissen.

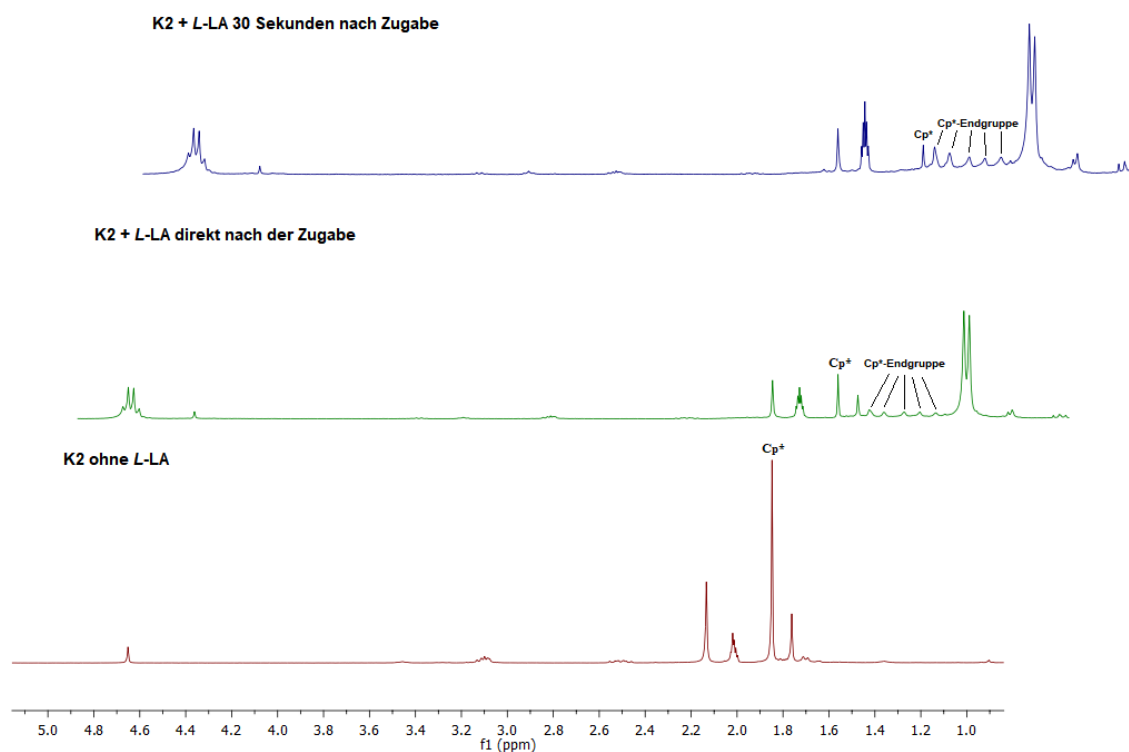
Darüber hinaus wurde die Aktivität der Ketodiiminat-Komplexe mit Magnesocen ( $\text{MgCp}_2$ ) und des dimeren  $\beta$ -Ketoiminat-Magnesiumkomplexes (**K3/2**) verglichen (Abbildung 33).<sup>[45]</sup> Magnesocen, zeigt gegenüber der ROP von Lactid keine Aktivität. Der dimere Komplex **K3/2** weist ebenfalls einen C3-Seitenarm, zwei Magnesium-Zentren und zwei Cp-Substituenten auf. Im Gegensatz zu **K3** zeigt **K3/2** eine geringe Aktivität, in der Lactid unter selben Bedingungen nur bis zu 13% innerhalb von 24 Stunden umgesetzt wird.<sup>[45]</sup>



**Abbildung 33.** Strukturverwandte Komplexe  $\text{MgCp}_2$ , **K3/2** und **K3**.<sup>[45]</sup>

Darüber hinaus werden bei der Polymerisation von Lactid mit **K3/2** keine zyklischen sondern lineare Polymere erhalten.<sup>[45]</sup> Es ist bekannt, dass dimere Katalysatoren ihren bimetallicen Charakter nach Initiierung der Polymerisation verlieren und somit getrennt als aktive Monomer-Katalysatoren fungieren.<sup>[45]</sup>

Um ein besseres Verständnis über den Polymerisationsprozess unter der Verwendung von **K1-K3** zu bekommen, wurden eine *in situ* NMR-Reaktionen von **K2** mit 10 Äquivalenten *L*-LA aufgenommen (Abbildung 34). Nach direkter Zugabe von *L*-LA zu **K2** ist zu erkennen, dass die Resonanz für die Cp\*-Substituenten am **K2** deutlich an Intensität abnimmt, während fünf neue Resonanzen im Bereich von 1.42-1.71 ppm auftreten, die durch Integration jeder Methylgruppe der Cp\*-Substituenten zugeordnet werden kann. Außerdem ist zu erkennen, dass die Initiierung einige Sekunden andauert, da nach 30 Sekunden die Cp\*-Resonanz des Katalysators erkennbar ist. Die Aufspaltung der Signale wird durch die Bindung des Cp\*-Substituenten am Polymerkettenende hervorgerufen, welches vermutlich in einer  $\eta^1$ -Koordination vorliegt und somit Resonanzen für jede einzelne Methylgruppe hervorruft.

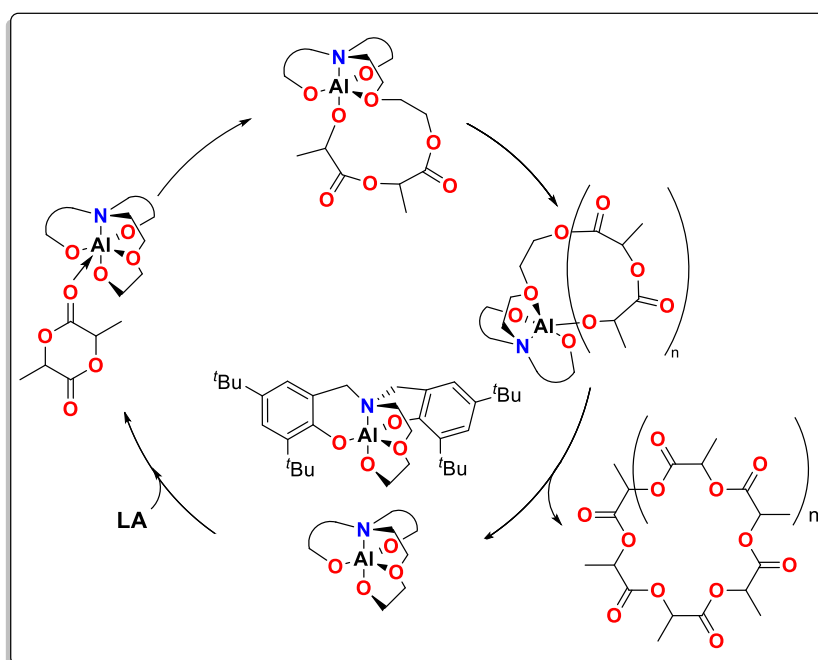


**Abbildung 34.** *In situ*  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von der Reaktion aus **K2** mit 10 Äquivalenten *L*-LA in  $\text{To}l\text{-}d_8$  bei  $25^\circ\text{C}$ .

Für die Synthese zyklischer Polymere unter Verwendung metallhaltiger Katalysatoren sind in der Literatur drei Mechanismen bekannt: 1) zwitterionische ROP (Schema 4); 2) Ring-Expansions-Mechanismus (Schema 23); 3) Umesterung in der ROP (Schema 24).<sup>[84]</sup>

Die zwitterionische ROP ist die bekannteste Methode zyklische PLAs, meistens unter Verwendung katalytisch aktiver NHC-Komplexe, herzustellen. Da die Synthese hochmolekularer cPLAs limitiert ist, finden diese bisher keine Anwendung außerhalb der Polymerforschung.<sup>[84]</sup> Der bisherige Rekord für die Synthese hochmolekularer cPLAs wurde durch *Arnold et al.* unter Verwendung eines Ce(III)-NHC-Komplexes über einen zwitterionischen ROP-Mechanismus (Schema 4) mit Molekulargewichten bis zu 250 kg/mol erzielt.<sup>[85]</sup> Der Ring-Expansions-Mechanismus wurde erstmals von *Kricheldorf et al.* im Jahre

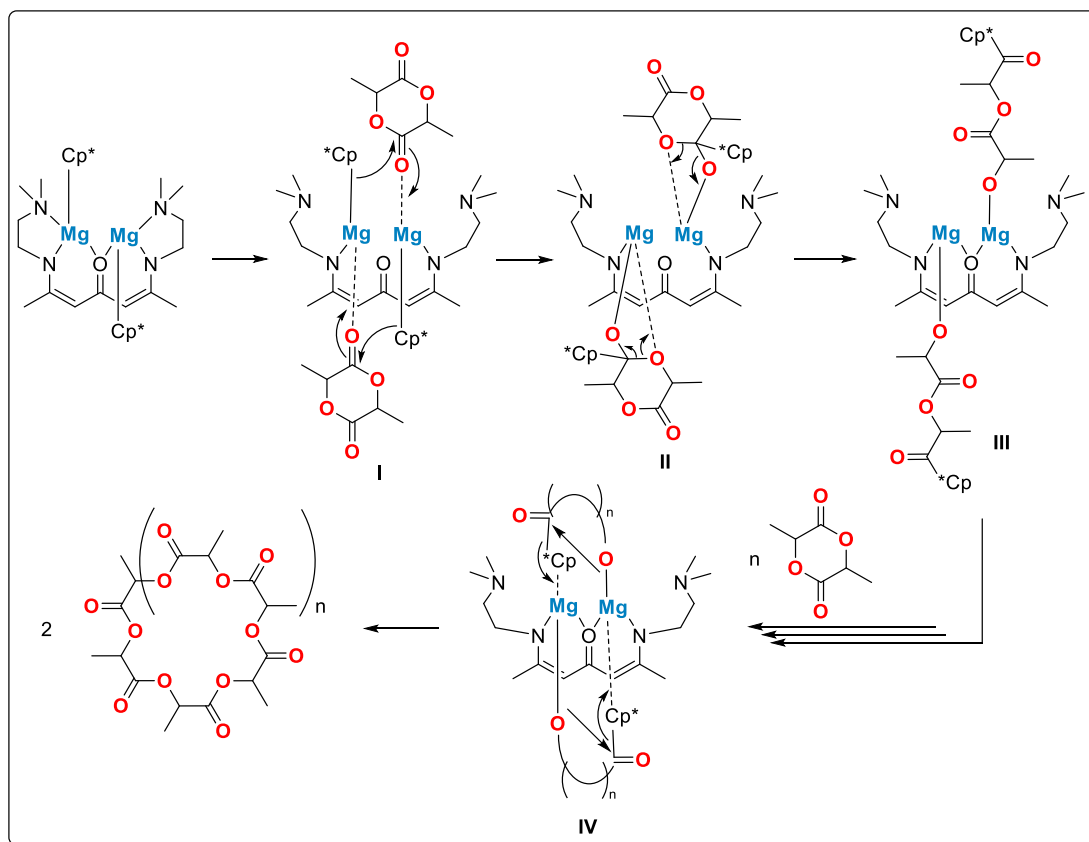
1995 unter Verwendung von Zinn-Katalysatoren in der ROP von Lactid beschrieben.<sup>[86]</sup> Eine kurze mechanistische Aufklärung erfolgte durch *Getzler et al.* unter Verwendung eines Salen-Al-Komplexes (Schema 23). Der Ring-Expansions-Mechanismus erfolgt unter Verwendung des Salen-Komplexes zuerst durch die Aktivierung des Monomercarbonyls am Lewis-sauren Metallzentrum, gefolgt von dem nukleophilen Angriff des Alkoxid-Substituenten. Durch eine wiederholte Einführung eines Lactid-Moleküls entsteht ein Makrozyklus, das durch den Komplex geschlossen wird. Ein intramolekularer Kettentransfer führt schließlich zur Bildung des cPLAs und zur Regeneration des Katalysators (Schema 23).<sup>[87]</sup>



**Schema 23.** Synthese von cPLA unter dem Ring-Expansions-Mechanismus.<sup>[87]</sup>

Basierend auf Ergebnissen aus GPC-, IR-, MALDI- und NMR-Messungen mit den Katalysatoren **K2** und **K3** zeigten beide Mg-Zentren die Polymerisation von *L*-LA ein. Der Ring-Expansions-Mechanismus kann unter Verwendung der Katalysatoren **K1-K3** nicht ausgeschlossen oder direkt bestätigt werden. Jedoch kann durch *in situ* NMR-Spektroskopie (Abbildung 34) die Bildung einer zwitterionischen Spezies ausgeschlossen werden, da die Cp\*-Substituenten als klassische Initiatoren fungieren. Zudem würde im Falle von **K3/2** ebenfalls cPLA entstehen müssen. Der Grund für die Bildung von cPLAs legt nahe, dass dieser durch die Erweiterung auf ein zweites Metallzentrum zustande kommt. Unter diesen Umständen wird die intramolekulare Umesterung als mechanistische Erklärung vermutet. Ein vorgeschlagener Mechanismus kann wie folgt erklärt werden: Jedes Mg-Atom wird zunächst von einem Lactid-Monomer koordiniert (**I**). Die elektrophile Carbonylfunktion des koordinierten Lactids wird dann vom nukleophilen Cp\*-Liganden (**II**) angegriffen. Dies führt zur Bildung des Alkoxids (**III**), welches die katalytisch aktive Spezies darstellt. Die Kettenfortpflanzung wird schrittweise durch die Koordination von LA an das Metallzentrum eingeleitet, gefolgt von der

Insertion einer Alkoxygruppe durch Aufbrechen der M-O-Bindung. Der Kettenabbruch erfolgt durch eine intramolekulare Umesterungsreaktion, wobei ein zyklisches Polymer entsteht.



**Schema 24.** Vorgeschlagener Mechanismus der Bildung von cPLAs katalysiert durch **K2**.<sup>[86]</sup>

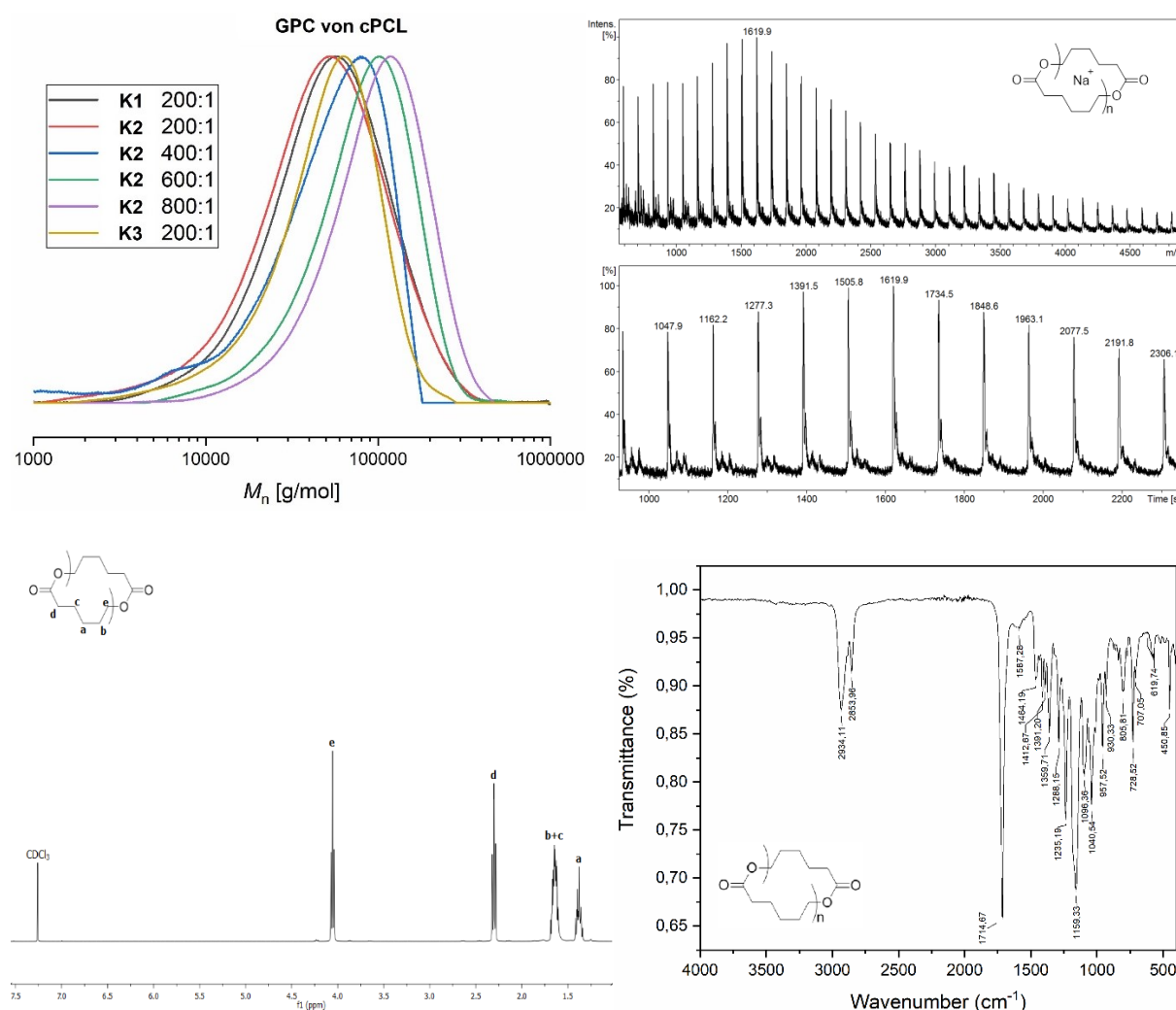
Weiterhin wurde die Polymerisation von  $\epsilon$ -CL mit den Komplexen **K1-K3** unter identischen Reaktionsbedingungen untersucht. **K1-K3** zeigen höhere katalytische Aktivitäten bei der ROP von  $\epsilon$ -CL, folgten aber dem gleichen Aktivitätstrend, der für *L*-LA beobachtet wurde (**K2**>**K3**>**K1**).

**Tabelle 6.** Polymerisationsdaten der ROP von  $\epsilon$ -CL mit **K1-K3**.

Eintrag	Katalysator	$[M]_0/[Mg]_0$	Zeit (s)	Umsatz <sup>a</sup> (%)	$M_n^{(exp)b}$ (kg/mol)	$M_n^{(Theo)c}$ (kg/mol)	$\bar{D}^d$	TOF <sup>e</sup> (h <sup>-1</sup> )	$T_m^f$ [°C]
1	<b>K1</b>	200:1	1800	93	28.10	22.60	2.25	372	58.86
2	<b>K2</b>	200:1	1	99	33.37	22.60	2.07	712800	60.21
3	<b>K3</b>	200:1	600	98	33.03	22.60	1.55	2352	60.01
4	<b>K2</b>	400:1	2	99	45.50	45.20	2.03	712800	-
5	<b>K2</b>	600:1	3	99	58.44	67.80	1.64	712800	-
6	<b>K2</b>	800:1	20	99	72.06	90.40	1.61	142560	-

Konditionen: Alle Polymerisationen wurden bei Raumtemperatur (25°C) in Toluol durchgeführt. <sup>a</sup>Erfasst mittel <sup>1</sup>H-NMR Spektroskopie. <sup>b</sup>Gemessen mit GPC bei 40°C in CHCl<sub>3</sub> mittels Polystyrol-Standard. <sup>c</sup> $M_n^{Theo}$  bei 100% Umsatz =  $[M]_0/[Mg]_0 \times \text{mol Gew\% vom Monomer}$ . <sup>d</sup>Erfasst durch GPC. <sup>e</sup>TOFs wurden berechnet: (Mol verbrauchter Monomere)/(Mol vom Katalysator x Polymerisationszeit). <sup>f</sup>Erfasst durch GPC.

**K1** benötigt 30 Minuten für die Polymerisation von 200 Äquivalenten  $\epsilon$ -CL (93 % Umsatz, TOF = 372 h<sup>-1</sup>). Das Molekulargewicht des resultierenden Polycaprolactons ( $M_n = 28.1$  kg/mol) ist höher als der erwartete theoretische Wert, zudem wurden breite Molekulargewichtsverteilungen erhalten ( $\mathcal{D} = 2.3$  (Tabelle 6, Eintrag 1)). **K3** benötigte 600 Sekunden für einen Umsatz von 98 % von 200 Äquivalenten  $\epsilon$ -CL (TOF = 2352 h<sup>-1</sup>; Tabelle 2, Eintrag 3), wobei Polymere von  $M_n = 33$  kg/mol mit einem moderaten  $\mathcal{D}$  von 1.6 entstanden. **K2** zeigt eine herausragende katalytische Aktivität und erreichte einen Umsatz von 99% bei Einsatz von 200 Äquivalenten  $\epsilon$ -CL in nur 1 Sekunde mit einem TOF von 712800 h<sup>-1</sup> ( $M_n^{obs} = 33.4$  kg/mol,  $\mathcal{D} = 2.1$ , Tabelle 6; Eintrag 2). **K2** zeigt auch bei niedriger Katalysatorbeladung eine ausgezeichnete Aktivität (Tabelle 6, Eintrag 4-6), ein Umsatz von 99 % von 400, 600 und 800 Äquivalenten  $\epsilon$ -CL erfolgt in 2, 3 bzw. 20 Sekunden.

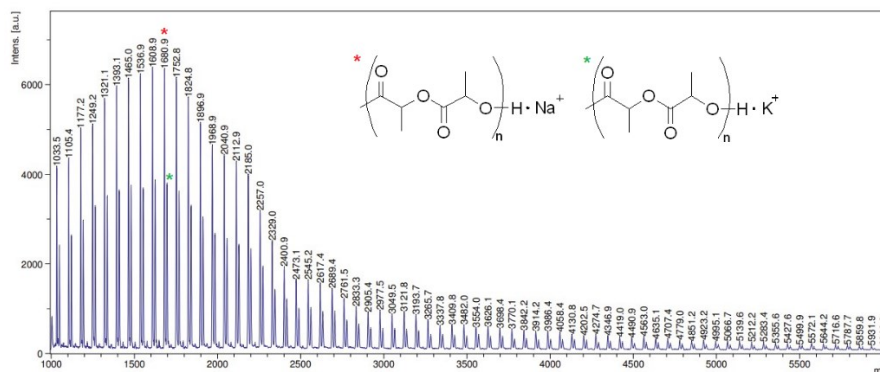


**Abbildung 35.** GPC-Elugramme von cPCL (oben links); MALDI-ToF-Spektrum von cPCL (oben rechts); <sup>1</sup>H-NMR von cPCL (unten links); IR-Spektrum von cPCL (unten rechts).

Die  $M_n$ -Werte der resultierenden Polymere stiegen mit abnehmender Katalysatorbeladung an (Tabelle 6 & Abbildung 35). Das resultierende PCL wurde ferner mittels NMR, IR und MALDI-ToF-Massenspektrometrie analysiert (Abbildung 35). Das MALDI-ToF-Massenspektrum zeigt

die Bildung eines zyklischen Polymers (cPCL), da nur eine Reihe von Peaks beobachtet wurde, die gleichmäßig durch  $m/z = 114$  au getrennt sind und dem zyklischen Polymer mit der Zusammensetzung  $114n + 23$ , zugeordnet zu  $n(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2) + \text{Na}^+$  zugeordnet werden können (Abbildung 35). Das  $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Spektrum des mit **K2** und 200 Äquivalenten  $\epsilon\text{-CL}$  erhaltenen Polymers bestätigt die selektive Bildung des zyklischen Polymers, da kein Polymerkettenende nachgewiesen wird. Außerdem kann, wie im Fall des cPLAs, eine erhöhte Schmelztemperatur für die cPCLs zwischen  $59\text{-}60^\circ\text{C}$  mit Hilfe von DSC-Messungen festgestellt werden.

Die analogen Ketodiiminat-Zink-Komplexe **K5** und **K6** wurden ebenfalls in der ROP von *L*-Lactid untersucht. Bei direktem Vergleich der katalytischen Aktivität der Zink-Komplexe (**K5** und **K6**) mit den Magnesium-Komplexen (**K1-K3**) ist festzustellen, dass eine erhöhte Aktivität für die Komplexe **K5** und **K6** erst bei einer erhöhten Temperatur von  $100^\circ\text{C}$  festzustellen ist. Somit ist ein gegensätzlicher Trend im Vergleich zu den  $\beta$ -Ketoiminat-Komplexen **26-37** festzustellen.<sup>[45,47]</sup> Es wird eine höhere katalytische Aktivität für den bimetalischen Komplex **K5** beobachtet, der in 60 Sekunden zu 90% Umsatz des Lactids führt. Bei Erhöhung der Monomer-Konzentration steigt die katalytische Aktivität signifikant ( $\text{TOF} = 10800\text{-}17460 \text{ h}^{-1}$ ). Die Polydispersitäten befinden sich ebenfalls im moderaten Bereich  $\mathcal{D} = 1.47\text{-}1.88$ , wohingegen deutlich geringere Molmassen erhalten wurden als erwartet (Tabelle 7). Die katalytische Aktivität des monometallischen Komplexes **K6** ist mit einem TOF-Wert von bis zu  $1980 \text{ h}^{-1}$  deutlich geringer. Die Bestimmung der Polydispersitäten für einen Monomer-Katalysator-Verhältnis von bis zu 400:1 war nicht möglich, da lediglich Polymere geringer Molmassen ( $<10 \text{ kg/mol}$ ) erhalten wurden. Die drastische Verringerung der katalytischen Aktivität, sowie die Synthese höher molekularer Polymere ist somit auf den bimetalischen Charakter der Ketodiiminat-Komplexe zurückzuführen.



**Abbildung 36.** MALDI-ToF-Spektrum des erhaltenen PLA unter Verwendung der monometallischen Verbindung **K6**.

**Tabelle 7.** Polymerisationsdaten von *L*-LA unter Verwendung von **K5** und **K6**.

Eintrag	Kat.	[M] <sub>0</sub> /[Zn] <sub>0</sub>	Zeit (s)	Umsatz <sup>a</sup> (%)	M <sub>n</sub> <sup>(obs)<sup>b</sup></sup> (kg/mol)	M <sub>n</sub> <sup>(Theo)<sup>c</sup></sup> (kg/mol)	Đ <sup>d</sup>	TOF <sup>e</sup> (h <sup>-1</sup> )
1	<b>K5</b>	200:1	60	90	22.29	25.9	1.52	10800
2	<b>K5</b>	400:1	90	93	37.24	53.61	1.88	14880
3	<b>K5</b>	600:1	120	97	55.30	83.88	1.59	17460
4	<b>K5</b>	800:1	180	90	51.53	103.77	1.47	14400
5	<b>K5</b>	1000:1	240	80	58.15	115.30	1.47	12000
6	<b>K5</b>	200:1 +200	60+70	98	55.99	56.50	1.58	10855
7	<b>K6</b>	200:1	360	99	<10	28.54	-	1980
8	<b>K6</b>	400:1	840	99	<10	57.08	-	1697
9	<b>K6</b>	600:1	5 h	85	11.74	73.51	1.02	102
10	<b>I<sup>f</sup></b>	200:1	900	97	31.9	27.96	1.58	776
11	<b>II<sup>g</sup></b>	200:1	24 h	13	-	-	-	1

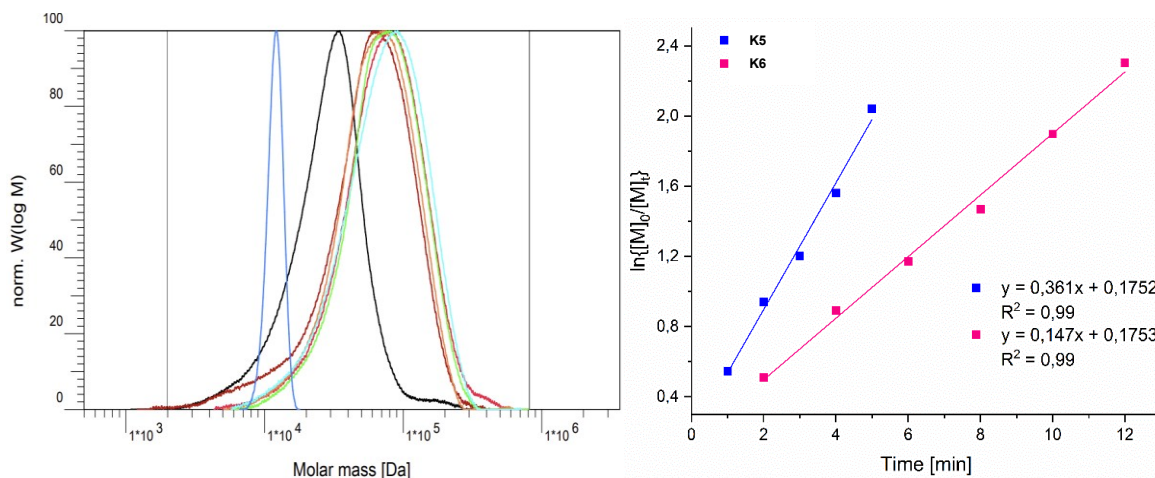
Konditionen: Alle Polymerisationen wurden bei 100 °C in Toluol durchgeführt. <sup>a</sup>Erfasst mittel <sup>1</sup>H-NMR Spektroskopie. <sup>b</sup>Gemessen mit GPC bei 40 °C in CHCl<sub>3</sub> mittels Polystyrol-Standard. <sup>c</sup>M<sub>n</sub><sup>Theo</sup> bei 100 % Umsatz = [M]<sub>0</sub>/[Zn]<sub>0</sub> x mol Gew% vom Monomer. <sup>d</sup>Erfasst durch GPC. <sup>e</sup>TOFs wurden berechnet: (Mol verbrauchter Monomere)/(Mol vom Katalysator x Polymerisationszeit). <sup>f</sup>Bei Raumtemperatur (25 °C). <sup>g</sup>Verwendung von *rac*-LA.

Neben der GPC-Analyse wurden die erhaltenden PLLA auch mittels <sup>1</sup>H-NMR-, IR- und MALDI-ToF-Massenspektroskopie untersucht. Die MALDI-ToF-Spektren des mit Katalysator **K5** synthetisierten niedermolekularen PLLA ([*L*-LA]:[Zn] = 50:1) zeigten eine Reihe von Signalen, die gleichmäßig durch  $m/z = 72n + 23$  ist  $n(C_3H_4O_2) + Na^+$  zugeordnet werden kann. Das Fehlen des Polymerkettenendes wurde mit <sup>1</sup>H-NMR- und IR-Spektroskopie nachgewiesen, was die selektive Bildung von zyklischem Polylactid (cPLLA) bestätigt. Bei der Verwendung des monometallischen Katalysators **K6** wurden jedoch lineare PLLA erhalten, dessen -OH-Kettenendgruppe mittels MALDI-ToF-Massenspektrometrie und IR-Spektroskopie festgestellt wurden (Abbildung 36).

Die kinetischen Untersuchungen von *L*-LA unter Verwendung der Komplexe **K5** und **K6** wurden in Toluol bei 100 °C mit Monomer-Katalysator-Verhältnissen [LA]<sub>0</sub>/[Zn]<sub>0</sub> von 200:1 durchgeführt. Das Verhältnis  $\ln\{[M]_0/[M]_t\}$  wurde durch Integration der Me-Protonenpeaks vom Polymer und Monomer berechnet. Die Diagramme von  $\ln\{[M]_0/[M]_t\}$  gegen die Zeit waren für beide Komplexe linear, ohne dass Induktionsperioden beobachtet wurden, was eine Abhängigkeit der Polymerisationsraten von der Monomer-konzentration erster Ordnung zeigt. Die Geschwindigkeitskonstanten ( $k_{app}$ ) wurden aus der Steigung der Geraden berechnet und

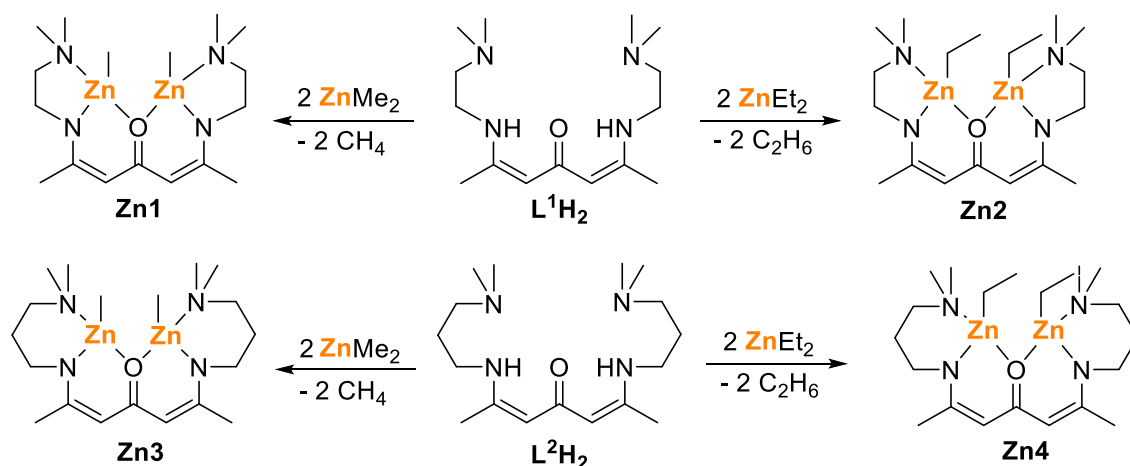


betragen  $3.61 \times 10^{-1}$  (**K5**) und  $1.47 \times 10^{-1}$  (**K6**), was eine höhere Polymerisationsgeschwindigkeit für den bimetallicen Komplex **K5** beweist.



**Abbildung 37.** GPC-Eluogramm der erhaltenen Polyether mit **K5** und **K6** (links); Semi-logarithmierte Plots des L-LA Umsatzes bei 100°C initiiert durch **K5** und **K6** gegen die Zeit in Toluol.

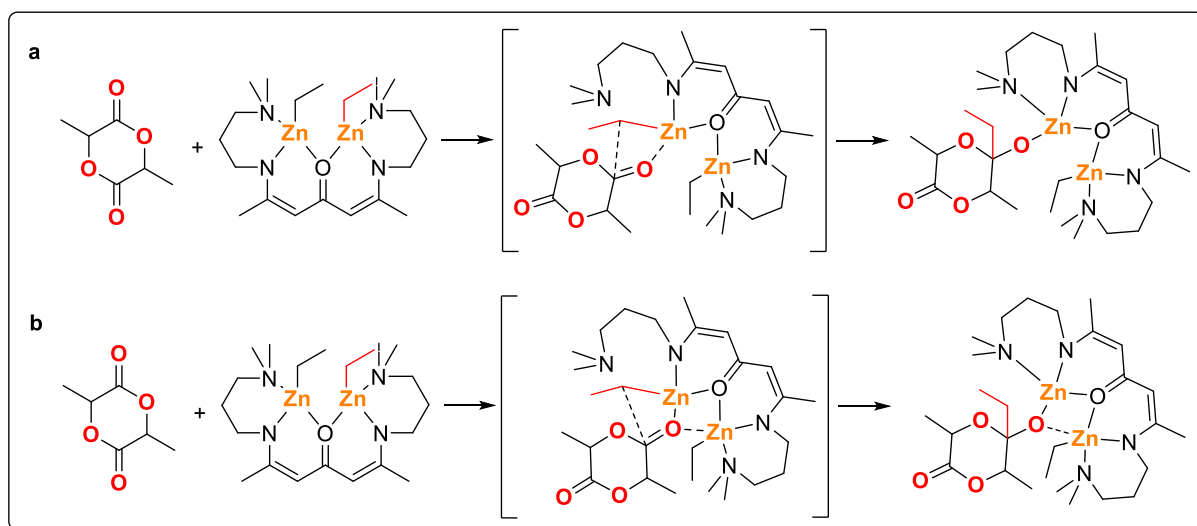
In der vorliegenden Arbeit wurde unter Verwendung bimetallicen Magnesium-Komplexe **K1-K3** ein geeigneter Mechanismus zur Bildung der zyklischen Polymere cPLA und cPCL aus den erhaltenen Messdaten postuliert (Schema 24).<sup>[88]</sup> Nachfolgend berichteten *Schulz et al.* über vier weitere Ketodiiminat-Zink-Komplexe (**Zn1-Zn4**) die anstelle von Cp und Cp\* einfache Alkyl-Substituenten (Methyl und Ethyl) aufweisen.<sup>[89]</sup>



**Schema 25.** Syntheseroute der von *Schulz et al.* publizierten Zink-Komplexe (**Zn1-Zn4**).<sup>[89]</sup>

Unter Verwendung der Komplexe **Zn1-Zn4** wurden niedrigere Aktivitäten ( $\text{TOF} = 177\text{-}388 \text{ h}^{-1}$ ), kontrolliertere Molmassenverteilungen ( $\mathcal{D} = 1.2\text{-}1.3$ ) und höher-molekulare Polymere ( $M_n$  bis zu 108.4 kg/mol) erzielt. Außerdem wurden nicht zyklische, sondern lineare Polymere erhalten. Weiterhin konnten mit Hilfe der Polymeranalytik und den kinetischen Studien festgestellt werden, dass pro Katalysator lediglich eine Polymerisation stattfindet. Somit wird für die Berechnung der erwarteten Molmasse nicht das Metall-Monomer- ( $[\text{M}]/[\text{LA}]$ ) sondern das Katalysator-Monomer-Verhältnis ( $[\text{Kat}]/[\text{LA}]$ ) in Erwägung gezogen. Unter diesen Voraussetzungen werden für **Zn1-Zn4** zwei mögliche Mechanismen vorgeschlagen: 1) Die

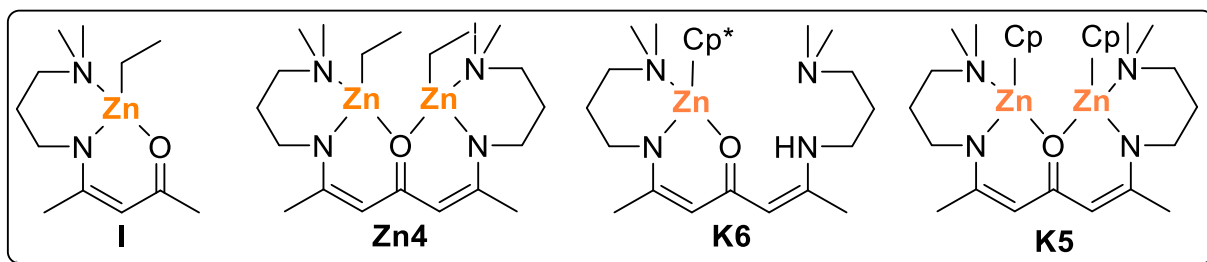
Übertragung eines Nucleophils auf das Lactid kann durch die Beteiligung nur eines Zn-Atoms (Schema 26a) oder 2 über einen direkten kooperativen Mechanismus, unter Beteiligung beider Zn-Atome, erfolgen (Schema 26b). Gründe für einen möglichen kooperativen Reaktionsmechanismus sind vor allem die kürzeren Zn-Zn-Abstände in **Zn1-Zn4** (3.325-3.428 Å) und die geringere Abschirmung der Metallzentren anhand der Alkylsubstituenten (Me und Et) die die Koordination eines Lactid-Monomers zwischen beiden Metallzentren ermöglicht.<sup>[89]</sup>



**Schema 26.** Mögliche Reaktionsmechanismen der ROP von Lactid unter Verwendung von **Zn1-Zn4** unter nicht kooperativen (a) oder kooperativen (b) Bedingungen.<sup>[89]</sup>

In Anbetracht aller bisherigen erhaltenden Messergebnisse und durchgeführten Studien der Ketodiiminat-Komplexe kann ein geeigneter Mechanismus zur Synthese zyklischer Polymere geschlossen werden. Die Messdaten der Magnesium-Komplexe **K1-K3** lassen auf einen Koordinations-Insertions-Mechanismus schließen, dessen Bildung zyklischer Polymere entweder durch einen Ring-Expansion-Mechanismus oder einer selektiven Transesterifikation der Polymere verläuft. Mit Hilfe der mono- und bimetalliche Spezies **K5** und **K6** können die Einflussfaktoren zur Bildung zyklischer Polymere genauer bestimmt werden.

Die Tatsache, dass die katalytische Aktivität bimetallicher Komplexe höher ist als zu ihrem vergleichbaren monometallischen Komplexen lässt sich durch den direkten Vergleich der TOF-Werte der Komplexe **I** ( $54 \text{ h}^{-1}$ ), **Zn4** ( $318 \text{ h}^{-1}$ ), **K6** ( $1980 \text{ h}^{-1}$ ) und **K5** ( $10800 \text{ h}^{-1}$ ) verdeutlichen. Die Bildung eines zweiten aktiven Zentrums bildet nicht immer den ausschlaggebenden Grund zur Erhöhung der katalytischen Aktivität. Im Falle von **Zn4** wird lediglich ein Polymerstrang pro Katalysator erhalten, welches auf einen kooperativen Effekt beider benachbarten Metallzentren hindeutet.

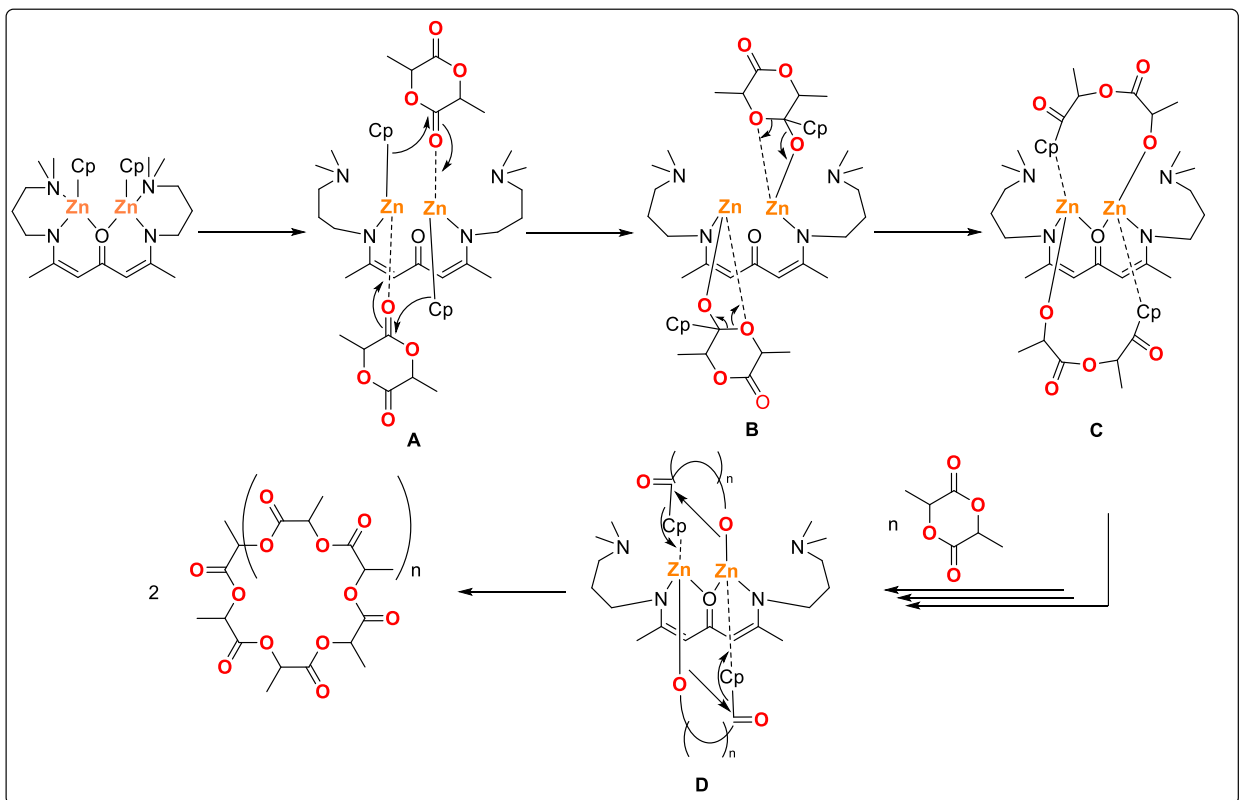


**Abbildung 38.** Darstellung strukturähnlicher Zinkkomplexe.

Da unter Verwendung von **K5** zyklische Polymere und mit **K6** lineare Polymere gebildet werden, kann davon ausgegangen werden, dass ein zweites Metallzentrum für die Bildung zyklischer Polymere essenziell ist. Darüber hinaus zeigt der Vergleich von **K5** mit **Zn4**, dass ebenso die Cp/Cp\*-Einheiten für die Bildung zyklischer Polymere verantwortlich sind. Der Grund, weshalb keine lineare Polymere erhalten und beide Metallzentren in **K2**, **K3** und **K5** unabhängig voneinander agieren, liegt mit hoher Wahrscheinlichkeit an den Cp/Cp\*-Substituenten, die die Koordination des Lactids erschweren, was zu einer unabhängigen Initiierung beider Zentren führt, wobei das Cp/Cp\* als Nukleophil agiert.

Die Behauptungen unter Verwendung von **K1-K3**, dass sowohl das erweiterte Metallzentrum als auch die Cp/Cp\*-Substituenten für die Synthese zyklischer Polymere essenziell sind, stimmen mit den Ergebnissen aus der Polymerisationsstudien von **K4**, **K5**, sowie **Zn1-Zn4** überein. Um über den postulierten Mechanismus von **K1-K3** (Schema 26) hinaus den genauen Grund für die Zyklisierung der Polymere zu erschließen ist neben dem Vergleich einer monometallischen (**K6**) und bimetallischen (**K5**) Spezies der Polymerisationscharakter der bimetallischen Spezies **K5** essenziell. Da für **K1-K3** weder exakt der Ring-Expansions-Charakter noch genau die selektive Transesterifikation der Polymere bestimmt werden konnte, wurde mit Hilfe von **K5** die Lebensdauer des aktiven Polymerkettenendes, die für das Kettenwachstum verantwortlich ist, ermittelt. Die Wiederaufnahme neu zugeführter Monomere bestätigte den „lebenden“ Polymerisationscharakter von **K5**. Nachdem die Polymerisation der ersten Monomer-Charge (200 Äq. LA) nach 60 Sekunden abgeschlossen war, wurde eine zweite Charge (200 Äq. LA) erneut in die Reaktionslösung zugegeben. Eine vollständige Umsetzung der zweiten Charge erfolgte in 70 Sekunden. Zudem wurde ein Polymer der erwartenden Molmasse einer 400 Äquivalenten Menge an Lactid erhalten (Tabelle 7). Der Erhalt des aktiven Kettenendes als auch die erwartete molare Masse des Polymers sind Indizien dafür, dass die Polymerisation über ein Ring-Expansion-Mechanismus geleitet wird.<sup>[29]</sup> Da der Ring-Expansions-Mechanismus nicht allein aufgrund eines experimentellen Befundes gestützt werden kann ist die Zuordnung des Mechanismus nicht eindeutig. Da der Ring-Expansions-Mechanismus klassischerweise ohne experimentelle Befunde nur postuliert und/oder anhand DFT-Studien gestützt wird, wird dieser für die Ketodiiminat-Komplexe aufgrund der geringen experimentellen Datenlage nicht in Erwägung gezogen.<sup>[29,84,90]</sup> DFT-

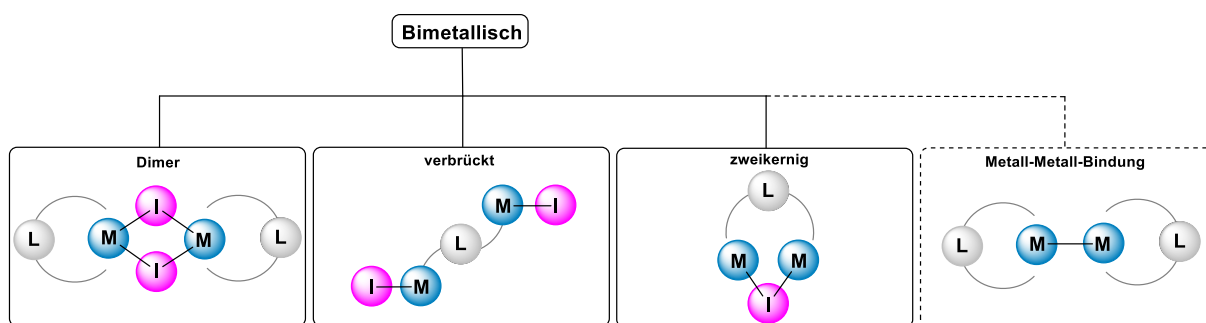
Rechnungen könnten den experimentellen Befund für die Ketodiiminat-Komplexe stützen, jedoch nicht eindeutig beweisen. Aus diesen Gründen wird davon ausgegangen, dass bei der ROP von LA und  $\epsilon$ -CL unter Verwendung der Ketodiiminat-Komplexe **K1-K5** die Bildung der zyklischen Polymere durch selektive Umesterungsreaktionen zustande kommen. Ein möglicher Ring-Expansions-Mechanismus wird jedoch anhand des Beispiels mit **K5** in Schema 27 dargestellt. An jedes Zn-Zentrum (Spezies A) wird zunächst ein Lactid-Molekül koordiniert. Die elektrophile Carbonylfunktion wird durch den Cp-Liganden nukleophil angegriffen (Spezies B), gefolgt von der Bildung eines cyclischen Alkoxids (Spezies C), dessen Kettenende durch das benachbarte Metallzentrum koordiniert wird. Die Kettenfortpflanzung wird schrittweise durch die Koordination des Lactids an das Zinkatom eingeleitet, gefolgt von der Insertion der Alkoxygruppe durch Aufbrechen der M-O-Bindung. Der Kettenabbruch erfolgt nach Abbruch der Reaktion, so dass für jeden Komplex die doppelte Menge an zyklischem Polymer entsteht (Schema 27).



**Schema 27.** Vorgeschlagener Ring-Expansions-Mechanismus für cPLA mit **K5**.

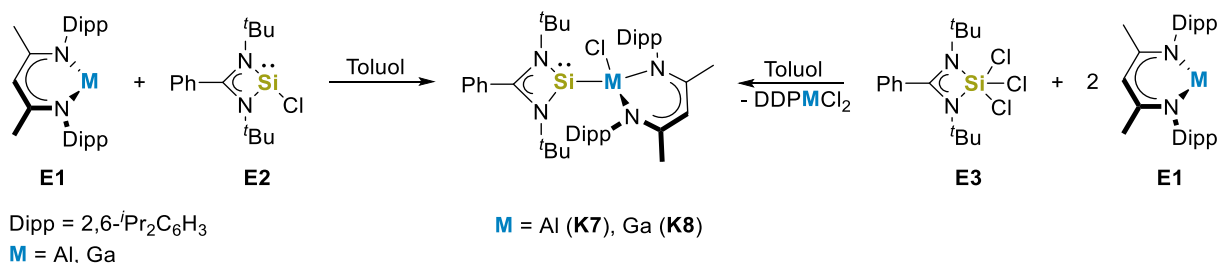
### 3.1.5. Heterobimetallische Komplexe in der ROCOP von Epoxiden und Anhydriden oder CO<sub>2</sub>

„Zweikernige Komplexe“ bilden eine wichtige Klasse heterobimetallischer Katalysatoren. Diese Komplex-Klasse bietet neben der gezielten Synthese homo- und heterobimetallischer Komplexe den Vorteil für potentielle kooperative Effekte, die die katalytische Aktivität der Katalysatoren um ein Vielfaches vergrößern kann. Die Synthese solcher heterobimetallischer Komplexe blieb unter Verwendung der Ketoiminat-Liganden  $L^1H_2$  und  $L^2H_2$  ohne Erfolg. *Schulz et al.* berichteten im selben Zeitraum über die Synthese neuer heterobimetallischer Metallsilylene, dessen Reaktivität gegenüber kleinen Molekülen wie CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O etc. untersucht wurde.<sup>[91–93]</sup> Diese Metallsilylene bilden potenzielle Kandidaten neuer Katalysatoren für die ROCOP von Epoxiden und CO<sub>2</sub> oder Anhydriden, da diese Komplexe eine selektive Umsetzung kleiner Moleküle wie CO<sub>2</sub> ermöglichen und nicht-toxische Metalle, wie Silicium, Gallium und Aluminium, enthalten. Bislang ist nach jetzigem Kenntnisstand kein Katalysator mit einer Metall-Metall-Bindung bekannt, welcher in der RO(CO)P verwendet und untersucht wurde. Aus diesem Grund stellen die Metallsilylene eine potenziell neue Katalysator-Klasse in RO(CO)P-Prozessen dar.



**Abbildung 39.** Darstellung einer potenziell neuen Katalysator-Klasse bimetallicher Systeme.

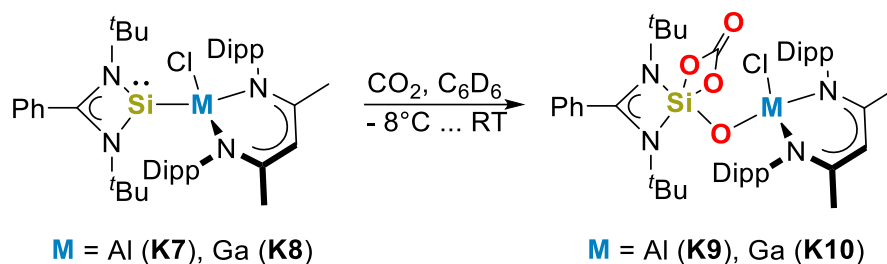
Die Synthese der Metallsilylene **K7** und **K8** erfolgt bei der Umsetzung von einem Äquivalent **E1** mit einem Äquivalent des Amidinat-Silylens (**E2**) unter oxidativer Addition oder bei der Reaktion aus einem Äquivalent **E3** mit zwei Äquivalenten **E1** unter Eliminierung von  $DDPMCl_2$  ( $DDP = HC[C(Me)NDipp]_2$ ;  $Dipp = 2,6\text{-}iPr_2C_6H_3$ ).<sup>[93]</sup>



**Schema 28.** Syntheserouten der Metallsilylene **K7** und **K8**.<sup>[93]</sup>

Interessant für die ROCOP von Epoxiden und CO<sub>2</sub> ist die weitere Umsetzung von **K7** und **K8** mit CO<sub>2</sub> die Carbonat-Verbindungen **K9** und **K10** ergeben. Unter der Annahme, dass die

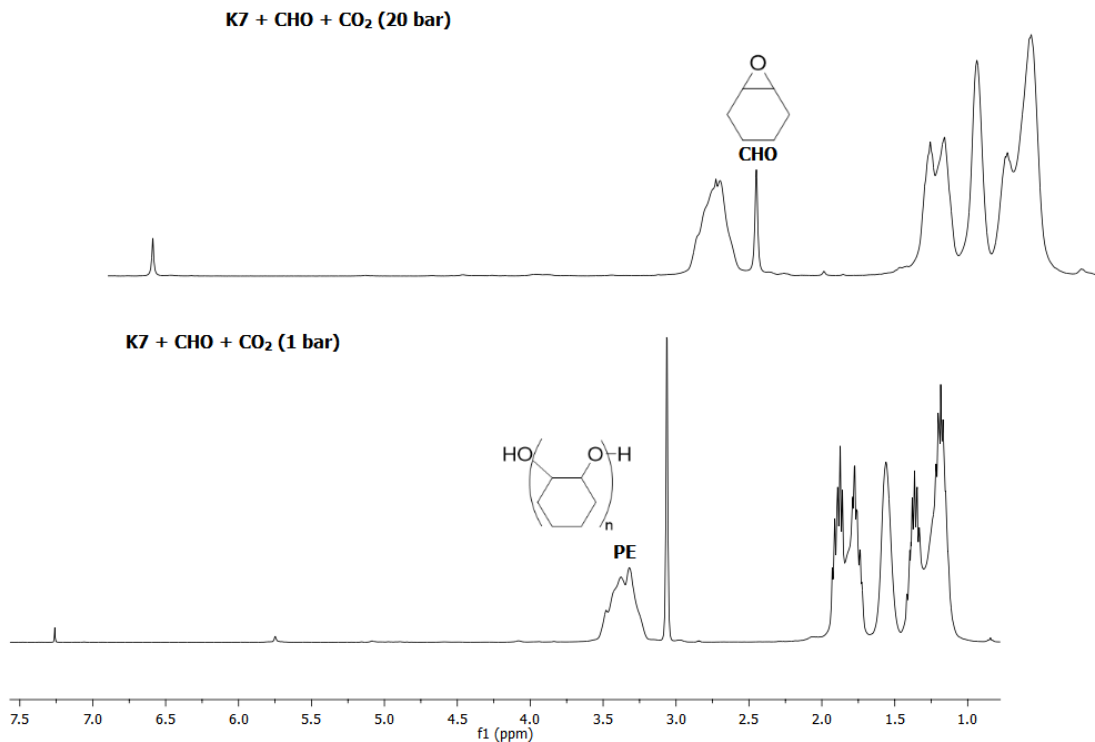
Metallsilylene **K7** und **K8** eine potenzielle Aktivität gegenüber der ROCOP von Epoxiden und CO<sub>2</sub> aufweisen, würden die Carbonat-Verbindungen **K9** und **K10** mögliche Zwischenstufen darstellen.<sup>[91]</sup>



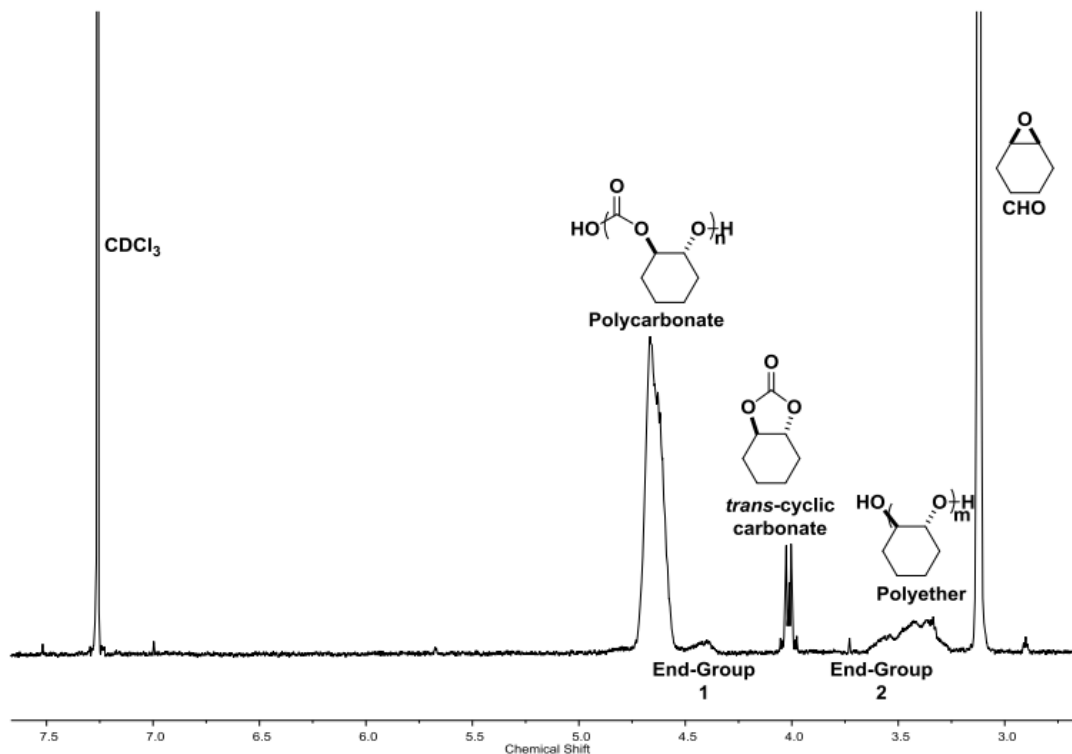
**Schema 29.** Syntheseroute der Silicium-Carbonat-Komplexe **K9** und **K10**.<sup>[91]</sup>

Für die ROCOP wurde Cyclohexenoxid (CHO) als Epoxid ausgewählt. Die Polymerisationsversuche wurden nach der Vorschrift von *Williams et al.* lösungsmittelfrei vorgenommen. In einem Schlenkkolben wurden Cyclohexenoxid und **K7** oder **K8** in einem Verhältnis von [CHO]:[Kat.] = 1000:1 vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wurde unter 1 bar CO<sub>2</sub> auf 80 °C für 3 h erhitzt. Nach beenden der Reaktion konnte das sofortige Austreten von CO<sub>2</sub> in Form von Blasenbildungen im viskosen Medium beobachtet werden.

Für die Charakterisierung des Polymers wurden 0.1 mL der Reaktionslösung entnommen und mittels <sup>1</sup>H-NMR Spektroskopie untersucht. Das <sup>1</sup>H-NMR Spektrum gab Aufschluss darüber, dass kein Polycarbonat, sondern ausschließlich ein Polyether ( $\delta$  = [ppm] = 1.00-2.00; 3.25-3.50) aus der ROP von Cyclohexenoxid erhalten wurde (Abbildung 37, unten). Es sind nur wenige Katalysatoren bekannt, die die ROCOP von CHO/CO<sub>2</sub> unter 1 bar CO<sub>2</sub> ermöglichen.<sup>[11]</sup> Eine Möglichkeit, Polycarbonate aus einem CHO/CO<sub>2</sub>-Pool zu synthetisieren, ist die Erhöhung des CO<sub>2</sub>-Drucks.<sup>[11]</sup> Aus diesem Grund wurden unter identischem Verhältnis lediglich der Druck des CO<sub>2</sub> unter Verwendung eines *Anton Parr Druckreaktors* auf 20 bar erhöht. Zudem wurde die Reaktionszeit von 3 h auf 24 h verlängert. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigte, dass selbst bei erhöhtem Druck und verlängerter Reaktionszeit kein Polycarbonat, sondern der Polyether aus CHO erhalten wurde (Abbildung 37, oben; Abbildung 40 als Vergleichsspektrum).



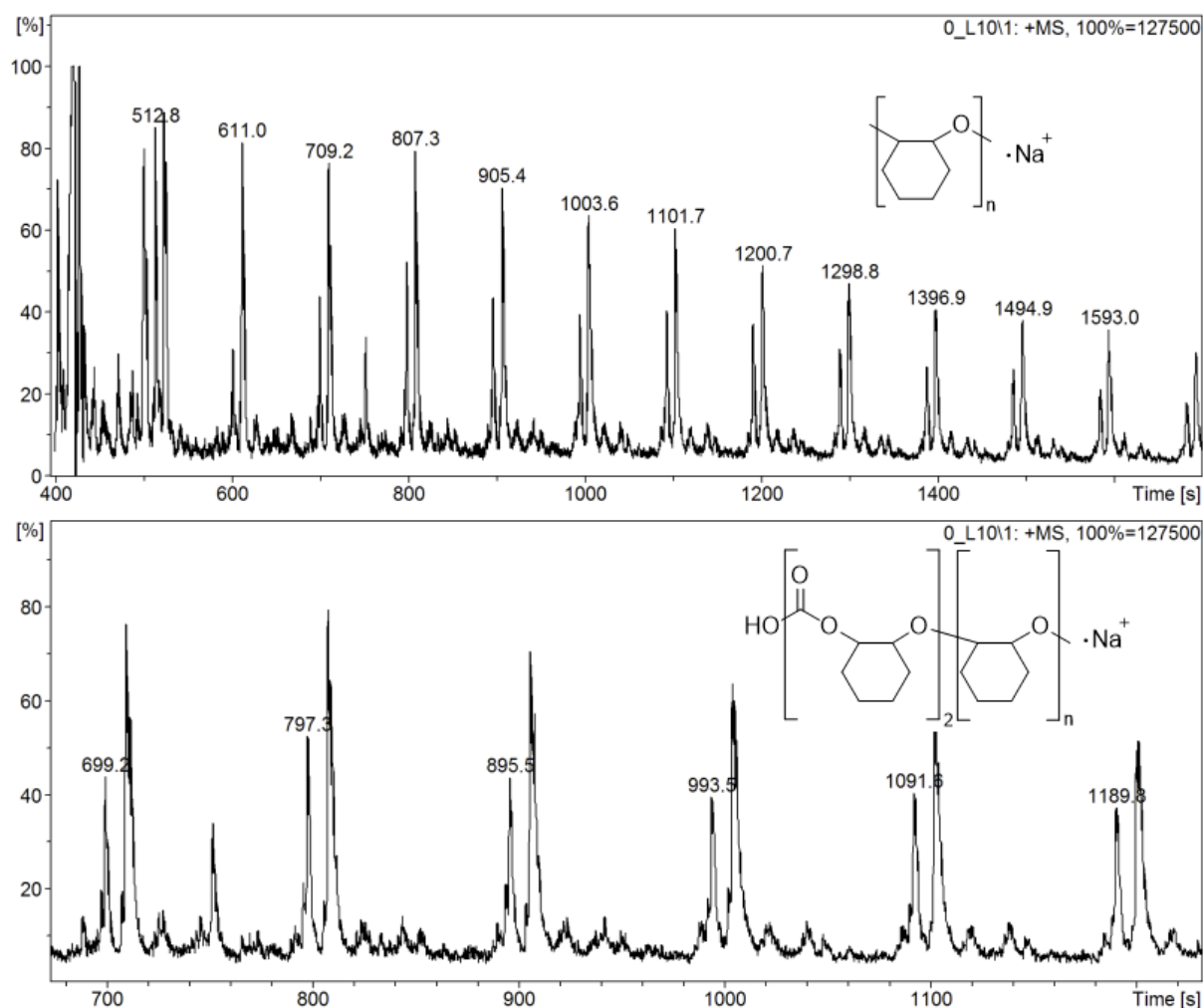
**Abbildung 40.** <sup>1</sup>H-NMR Spektrum der Reaktionslösung aus der ROCOP von CHO/CO<sub>2</sub> mit **K7** bei 20 bar (oben) und 1 bar CO<sub>2</sub> (unten) gemessen in CDCl<sub>3</sub>.



**Abbildung 41.** Beispiel-Spektrum einer erfolgreichen Polycarbonat-Synthese von *Williams et al.*<sup>[80]</sup>

*Williams et al.* untersuchten den Mechanismus der ROCOP von CHO mit CO<sub>2</sub> unter Verwendung heterobimetallischer Komplexe ausführlich. Es wurde festgestellt, dass der bimetallische Charakter der Komplexe über den gesamten Polymerisationsprozesse erhalten bleiben muss, da die bimetallische Struktur nicht nur die Polymerisation initiiert, sondern auch

für das Kettenwachstum des Polymers verantwortlich und somit unabdingbar ist, wie in Schema 12 dargestellt.<sup>[74]</sup> Da der direkte Umsatz von **K7** oder **K8** mit CO<sub>2</sub> zur Bildung von **K9** oder **K10** führt, kommt es zur Spaltung der Metall-Metall-Bindung und schließlich zur Vergrößerung des Metall-Metall-Abstandes, die zur Aufhebung möglicher synergetischer Effekte der Metalle führen. Da schon bei der Reaktion mit CO<sub>2</sub> die Metallzentren getrennt werden ist zu vermuten, dass bei der vorlaufenden ROP von CHO beide Metallzentren unabhängig voneinander agieren. Um feststellen zu können, ob beide Metallzentren jeweils ein aktives Zentrum darstellen, wurde die Polymerisationsstudie der ROP von CHO fortgeführt.



**Abbildung 42.** MALDI-ToF Spektrum aus der Reaktion von **K10** mit CHO+CO<sub>2</sub> (20 bar).

Die katalytische Aktivität der Komplexe **K7-K10** in der ROP von CHO wurde bei 80 °C ohne Zugabe eines Lösungsmittels oder eines Co-Initiators durchgeführt. Zunächst wurden die Polymerisationsaktivitäten der Komplexe **K7-K10** in der ROP von CHO bei einem Monomer-Katalysator-Verhältnis von 2500:1 durchgeführt. Vergleichend besitzen die Metallsilylene **K7** und **K8** eine höhere Aktivität als ihre komplementären Carbonat-Spezies **K9** und **K1**, jedoch sind in Summe beide Aluminium-Verbindungen **K7** und **K9** deutlich aktiver als die Gallium-Verbindungen, was zur folgenden Aktivitätsreihe der Komplexe führt: **K7** > **K9** > **K8** > **K10**.



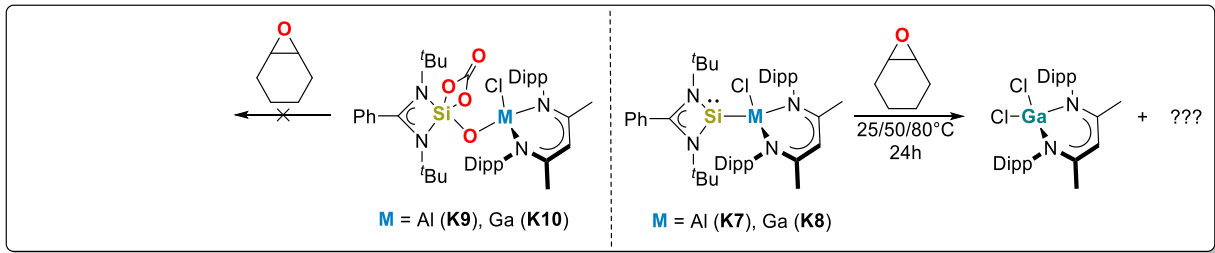
**Tabelle 8.** Polymerisationsdaten der ROP von CHO unter Verwendung von **K7-K10**.

Eintrag	Kat.	[M] <sub>0</sub> /[K] <sub>0</sub>	Zeit (min)	Umsatz <sup>a</sup> (%)	M <sub>n</sub> <sup>(obs)<sup>b</sup></sup> (kg/mol)	M <sub>n</sub> <sup>(Theo)<sup>c</sup></sup> (kg/mol)	Đ <sup>d</sup>	TOF <sup>e</sup> (h <sup>-1</sup> )
1	<b>K7</b>	2500:1	8	99	22.48	24.3	1.77	18563
2	<b>K7</b>	5000:1	15	89	29.29	43.7	1.87	17800
3	<b>K7</b>	7500:1	23	70	34.49	51.5	1.57	13696
4	<b>K8</b>	2500:1	125	99	21.48	24.3	1.88	1188
5	<b>K8</b>	5000:1	255	87	24.05	42.7	1.71	1024
6	<b>K8</b>	7500:1	390	67	33.87	49.3	1.69	773
7	<b>K9</b>	2500:1	13	99	20.20	24.3	1.65	11423
8	<b>K10</b>	2500:1	160	98	16.38	24.2	1.87	919

Konditionen: Alle Polymerisationen wurden bei 80 °C ohne Lösungsmittel durchgeführt. <sup>a</sup>Erfasst mittel <sup>1</sup>H-NMR Spektroskopie. <sup>b</sup>Gemessen mit GPC bei 40 °C in CHCl<sub>3</sub>. <sup>c</sup>M<sub>n</sub><sup>Theo</sup> bei 100 % Umsatz = [M]<sub>0</sub>/[K]<sub>0</sub> x mol Gew% vom Monomer. <sup>d</sup>Erfasst durch GPC. <sup>e</sup>TOFs wurden berechnet: (Mol verbrauchter Monomere)/(Mol vom Katalysator x Polymerisationszeit).

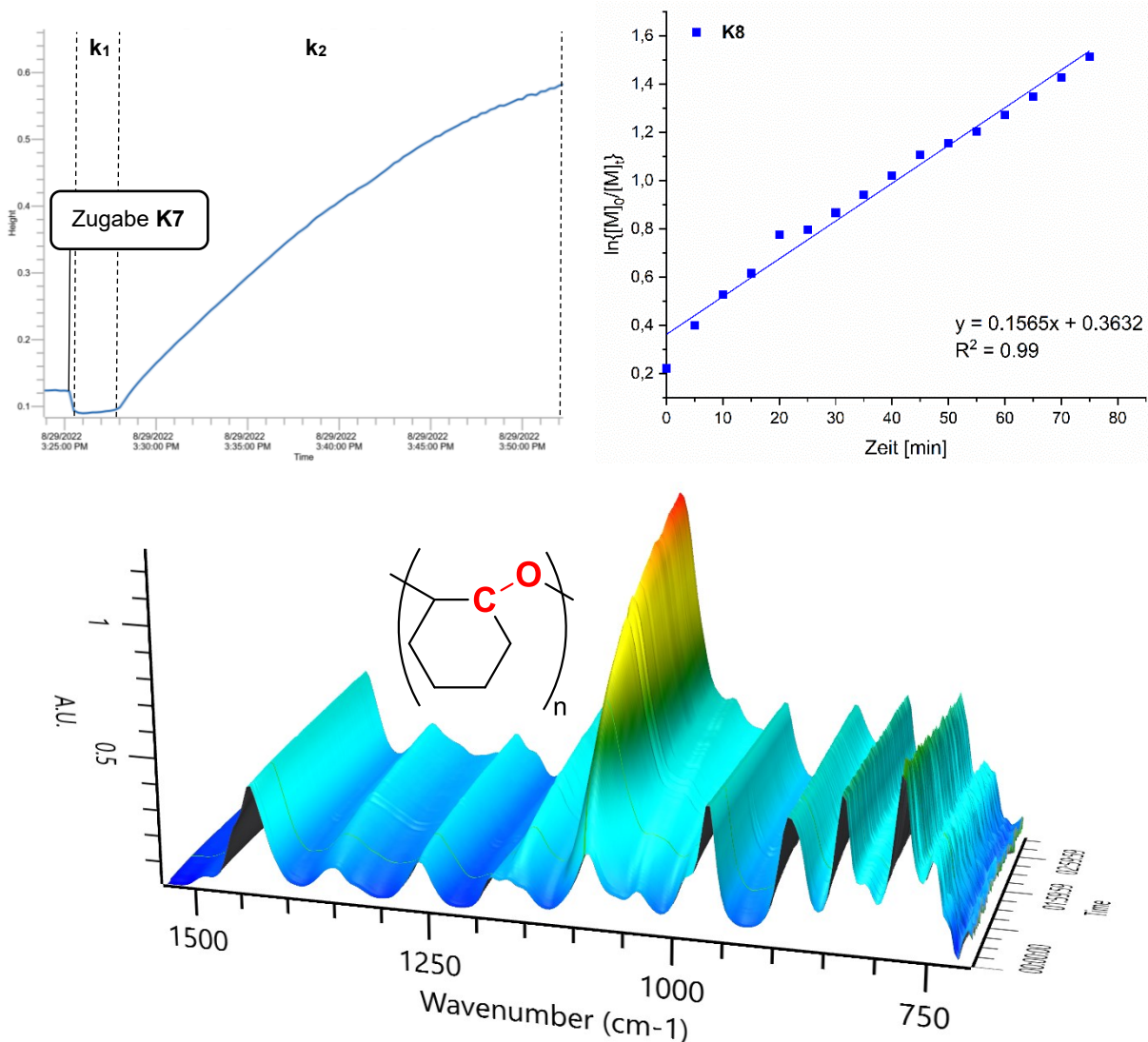
Somit wird die höchste katalytische Aktivität unter Verwendung von **K7** beobachtet, bei der >99% des CHO in 8 Minuten umgesetzt wurden, was einen TOF-Wert von 18563 h<sup>-1</sup> entspricht. In der Versuchsreihe [CHO]:[Kat.] = 2500:1 weisen nahezu alle Polymere den erwartenden M<sub>n</sub>-Wert auf. Eine Abweichung konnte bei Verwendung von **K10** festgestellt werden, welches vermutlich mit der geringeren Aktivität, der längeren Reaktionszeit und dem Zerfall der aktiven Spezies einhergeht. Da das Verhältnis von Monomer auf die des Katalysators und nicht die Metallzentren berechnet wurde, lässt sich vermuten, dass je Katalysator eine aktive Spezies vorliegt und somit nicht beide Metallzentren für das Kettenwachstum der Polymere verantwortlich sind. Die katalytische Aktivität der aktivierten Metallsilylene **K7** und **K8** wurden weiterhin mit einer zunehmenden Verdünnungsreihe von bis zu 7500:1 fortgesetzt. Auffällig ist, dass das Verhältnis der erhaltenden Molmassen mit dem theoretisch erwartenden Wert verloren geht (Tabelle 8, Einträge 1-6). Dies lässt sich jedoch aufgrund der Verringerung der katalytischen Aktivität erklären. Ungewöhnlich ist, dass bei höherer Monomer-Beladung geringere Polydispersionen erhalten werden, die dennoch insgesamt im moderaten Bereich liegen Đ = 1.57-1.88 und auf eine mäßig kontrollierte Polymerisation hindeuten.

Um einen genaueren Aufschluss über den Mechanismus der Metallsilylene in der ROP von CHO zu bekommen, wurden zur Isolierung eines möglichen Zwischenprodukts jeweils **K7-K10** mit einem Äquivalent CHO in Toluol in unterschiedlichen Temperaturregionen umgesetzt (Schema 27). Es konnten leicht gelbliche Kristalle aus der Reaktion von **K8** mit CHO in Toluol bei Reaktionstemperaturen von 25 °C, 50 °C und 80 °C isoliert werden. Mittels Einkristallstrukturanalyse konnten diese Kristalle als DDPGaCl<sub>2</sub> identifiziert werden.



**Schema 30.** Reaktion von **K7-K10** + CHO in Toluol bei 25, 50 und 80 °C.

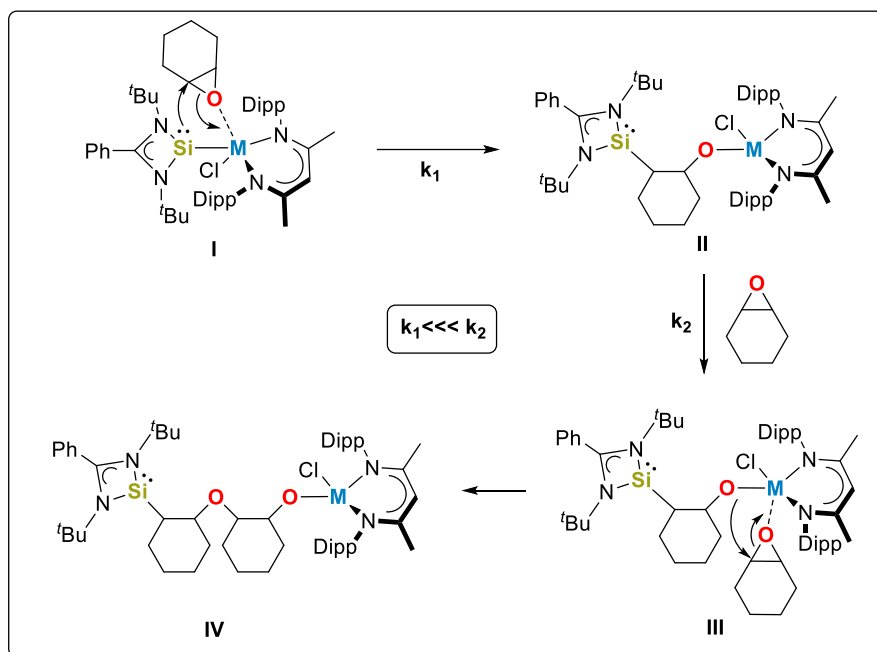
Da kein Insertionsprodukt bzw. Zwischenstufe bei der Reaktion von **K7-K10** mit einem Äquivalent CHO erhalten werden konnte und die ROP von CHO ebenfalls in Anwesenheit eines Lösungsmittels nicht möglich ist, gibt die Bildung von  $\text{DDPGaCl}_2$  als Nebenprodukt keinerlei Aufschlüsse über einen möglichen Reaktionsmechanismus.



**Abbildung 43.** 2D-Auftragung der Intensitätsänderung der C-O-Streckschwingung bei  $1087 \text{ cm}^{-1}$  gegen die Zeit (oben links); Semi-logarithmierter Plot des CHO-Umsatzes bei  $80 \text{ °C}$  initiiert durch **K8** gegen die Zeit (oben rechts). 3D-Auftragung der Intensitätsänderung der C-O-Streckschwingung bei  $1087 \text{ cm}^{-1}$  gegen die Zeit (unten).

Die Kinetik der Polymerisation wurde mittels *in situ* AFT-IR-Spektroskopie aus der Reaktion von **K8** mit CHO (1:2500) über die Intensitätsänderung der C-O-Streckschwingung bei

1087  $\text{cm}^{-1}$  des erhaltenden Polyethers bestimmt (Abbildung 43, unten). Aus den Messergebnissen geht eine Abhängigkeit 1. Ordnung gegenüber der Monomer-Konzentration (Abbildung 43, oben rechts) hervor, die mit den bisher erhaltenden Ergebnissen in Tabelle 8 im Einklang stehen. Wird das Intensitätsprofil der C-O-Streckschwingung bei 1087  $\text{cm}^{-1}$  gegenüber der Reaktionszeit aufgetragen (Abbildung 43, oben links) ist zu erkennen, dass erst nach einigen Minuten eine drastische Steigerung der Intensität festgestellt wird. Der Zeitabschnitt zwischen der Zugabe des Katalysators und der drastischen Steigerung der Intensität bildet die Initiierung ( $k_1$ ) des Polymerisationsprozesses. Aus dem Graphen ist ersichtlich, dass der Initiierungsprozess der Polymerisation den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt bildet, gefolgt vom deutlich schnellen Kettenwachstumsprozess ( $k_2$ ) der Polymerisation. Daraufhin wurde ein möglicher Mechanismus der ROP von CHO bei der Verwendung der Silylene **K7** und **K8** postuliert (Schema 31).



**Schema 31.** Vorgeschlagener Mechanismus der ROP von CHO unter Verwendung von **K7** und **K8**.

Aus den Messergebnissen der GPC und der Bestimmung der Kinetik geht hervor, dass pro Katalysator ein Polymerisationsprozess eingeleitet wird. Aus bisherigen Studien von *Schulz et al.* ist bekannt, dass das HOMO am freien Elektronenpaar des Siliciums und das LUMO am  $\beta$ -Diketiminatliganden der Verbindungen lokalisiert sind.<sup>[93]</sup> Somit ist anzunehmen, dass das freie Elektronenpaar die Rolle des Nukleophiles übernimmt, während das benachbarte Metallzentrum für die Koordination des CHO zur Verfügung steht (I) und in Kombination zur Öffnung des Epoxides führt (II). Die Kettenfortpflanzung (IV) wird schrittweise durch die Koordination des CHOs an das Aluminium/Gallium eingeleitet, gefolgt von der Insertion der Alkoxygruppe durch Aufbrechen der M-O-Bindung (III). Die höhere Aktivität der Aluminium-Analoga kann aufgrund der geringeren HOMO-LUMO Energielücke in **K7** (2.81 eV) im Vergleich zu **K8** (3.52 eV), der leicht polaren Si-Al-Bindung im Vergleich zur unpolaren Si-Ga-

Bindung und der höheren Oxophilie des Aluminiums im Vergleich zum Gallium beschrieben werden.<sup>[93]</sup> Um einen kooperativen Effekt der heterobimetallischen Spezies experimentell zu belegen, wurde die katalytische Aktivität der jeweiligen Edukte **E1** und **E2** als auch des erhaltenden Nebenprodukts DDPGaCl<sub>2</sub> gegenüber der ROP von CHO untersucht. Da selbst in den geringsten Monomer-Katalysator-Verhältnissen keine Aktivität festgestellt werden konnte, ist davon auszugehen, dass die katalytische Aktivität der Verbindungen **K7-K10** auf den heterobimetallischen Charakters zurückzuführen ist.

Des Weiteren wurde die katalytische Aktivität der Metallsilylene **K7** und **K8** auf die ROCOP von CHO und Phthalsäureanhydrid (PA) überprüft. Für die Synthese möglicher Co-Polyester wurde die Synthesevorschrift von *Williams et al.* verwendet, in der die ROCOP von CHO/PA ohne Lösungsmittel bei 80 °C durchgeführt wird. Die Aktivität der Katalysatoren wurde zunächst bei einem Verhältnis von [CHO]:[PA]:[Kat.] = 1000:100:1 und anschließend bis [CHO]:[PA]:[Kat.] = 1000:400:1 getestet. Zunächst wurde das PA in CHO bei 80 °C in Lösung gebracht. Anschließend erfolgte die Zugabe des Katalysators, welches zuvor in wenig CHO bei RT gelöst wurde. Der prozentuelle Umsatz der Monomere, sowohl als auch die Identifizierung des Polymers erfolgte über die <sup>1</sup>H-NMR Spektroskopie (Tabelle 9).

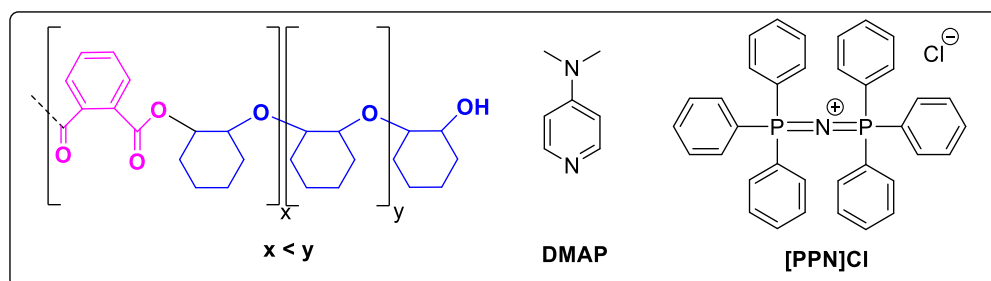
**Tabelle 9.** Polymerisationsdaten der ROCOP von CHO/PA unter Verwendung von **K7** und **K8**.

Eintrag	Kat.	[CHO] <sub>0</sub> : [PA] <sub>0</sub> : [C] <sub>0</sub>	Zeit (min)	Umsatz CHO <sup>a</sup> (%)	Umsatz PA <sup>a</sup> (%)	Poly(ester)- Anteil (%)	M <sub>n</sub> <sup>(obs)<sup>b</sup></sup> (kg/mol)	D <sup>d</sup>	TOF <sup>e</sup> (h <sup>-1</sup> )
1	<b>K7</b>	1000:100:1	1	99	65	23	1.14	2.29	59400 (3900)
2	<b>K7</b>	1000:200:1	2	93	39	21	1.41	2.11	27900 (2340)
3	<b>K7</b>	1000:400:1	5	86	26	18	3.10	1.83	13954 (1248)
4	<b>K8</b>	1000:100:1	3	94	61	21	1.21	2.22	18800 (1220)
5	<b>K8</b>	1000:200:1	6	91	55	20	1.44	2.08	10920 (1100)
6	<b>K8</b>	1000:400:1	15	90	38	8	3.61	1.65	3600 (608)

Konditionen: Alle Polymerisationen wurden bei 80 °C ohne Lösungsmittel durchgeführt. <sup>a</sup>Erfasst mittel <sup>1</sup>H-NMR Spektroskopie. <sup>b</sup>Gemessen mit GPC bei 40 °C in CHCl<sub>3</sub>. <sup>c</sup>M<sub>n</sub><sup>Theo</sup> bei 100 % Umsatz = [M]<sub>0</sub>/[K]<sub>0</sub> x mol Gew% vom Monomer. <sup>d</sup>Erfasst durch GPC. <sup>e</sup>TOFs wurden berechnet: (Mol verbrauchter Monomere)/(Mol vom Katalysator x Polymerisationszeit).

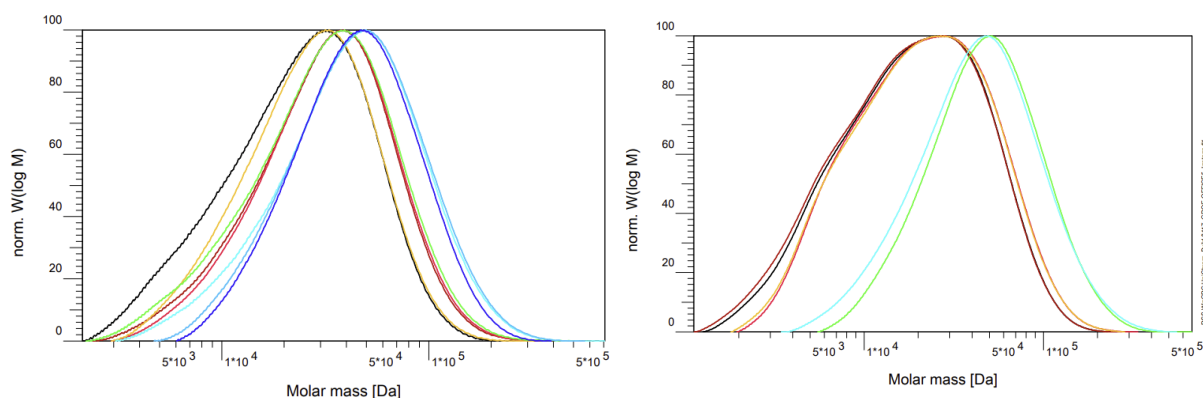
Im Vergleich zur ROP von CHO wird in der ROCOP von CHO/PA eine deutlich höhere Aktivität mit TOF-Werten von bis zu 59400 h<sup>-1</sup> festgestellt. Es besteht eine nahezu vollständige Umsetzung des CHO, während der Umsatz des PA sich auf ein Maximum von 65% unter Verwendung von **K7** und von 61% unter Verwendung von **K8** beläuft. Wie in der ROP von CHO kann eine deutliche Abnahme der konvertierten Monomere bei Erhöhung des PA-Anteils festgestellt werden. Interessant ist, dass sich selbst bei gleichbleibender CHO-Konzentration der Umsatz verschlechtert. Der Polycarbonat-Anteil des Polymers wurde mittels <sup>1</sup>H-NMR-

Spektroskopie bestimmt. Es wurde festgestellt, dass lediglich Polyether mit einem gewissen Anteil an Polycarbonat im Bereich zwischen 8-23% (Tabelle 9) und kein reines Copolymer entstanden ist. Der geringe Polycarbonat-Anteil als auch die hohen Molekulargewichtsverteilungen von  $\bar{D} = 1.65-2.29$  weisen auf eine unkontrollierte ROCOP von CHO/PA hin.



**Abbildung 44.** Struktur des erhaltenden Polyethers mit einem Anteil Polyester, sowie die Struktur der Co-Katalysatoren DMAP und [PPN]Cl.

Nicht selten werden in der ROCOP von Epoxiden, Anhydriden und CO<sub>2</sub> der Polycarbonat-Anteil durch die Zugabe eines Co-Katalysators bis auf einen Anteil von >99 % erhöht. Klassische erfolgreiche Vertreter der Co-Katalysatoren in der ROCOP von CHO/PA bilden Basen wie 4-(Dimethylamino)pyridin (DMAP) und/oder Bis(triphenylphosphin-)iminium-Chlorid ([PPN]Cl) (Abbildung 43).<sup>[94]</sup> Die genaue Funktion der Basen als Rolle der Co-Katalysatoren, sowie ein genauer Mechanismus ist unklar.<sup>[94]</sup> Aufgrund dieser Datenlage wurden die Experimente aus Tabelle 9 jeweils mit der Verwendung von DMAP als auch [PPN]Cl wiederholt und mit den bisherigen Ergebnissen verglichen. Es stellte sich heraus, dass keine Veränderung bezüglich der Reaktivität, des Polycarbonat-Anteils, oder der Polydispersität beobachtet werden konnte.



**Abbildung 45.** Erhaltende GPC-Elugramme der ROP von CHO (links) und der ROCOP von CHO/PA.

Neben der ROP von CHO und der ROCOP von CHO/PA oder CHO/CO<sub>2</sub> wurden die Komplexe **K7-K10** in der ROP von Lactid und  $\epsilon$ -Caprolacton untersucht. Es konnte keine katalytische Aktivität der Komplexe festgestellt werden, weshalb vermutet wird, dass die Metallsilylene keine katalytische Aktivität in Anwesenheit eines Lösungsmittels aufweisen, was zuvor schon in der ROP von CHO festgestellt werden konnte.

### 3.1.6. Homobimetallische Ketodiiminat-Komplexe in der ROCOP von Cyclohexenoxid und Anhydrid/CO<sub>2</sub>

Die katalytische Aktivität des aktivsten Ketodiiminat-Komplex **K2** wurde aufgrund seiner bimetalischen Struktur ebenfalls in der ROP von Cyclohexenoxid, der ROCOP von Cyclohexenoxid und Phthalsäureanhydrid, als auch in der ROCOP von Cyclohexenoxid und CO<sub>2</sub> getestet. Interessanterweise konnte keine katalytische Aktivität in der ROP von CHO als auch in der ROCOP von CHO/PA, selbst bei geringen Katalysator-Monomer-Verhältnissen von 100:1, festgestellt werden.

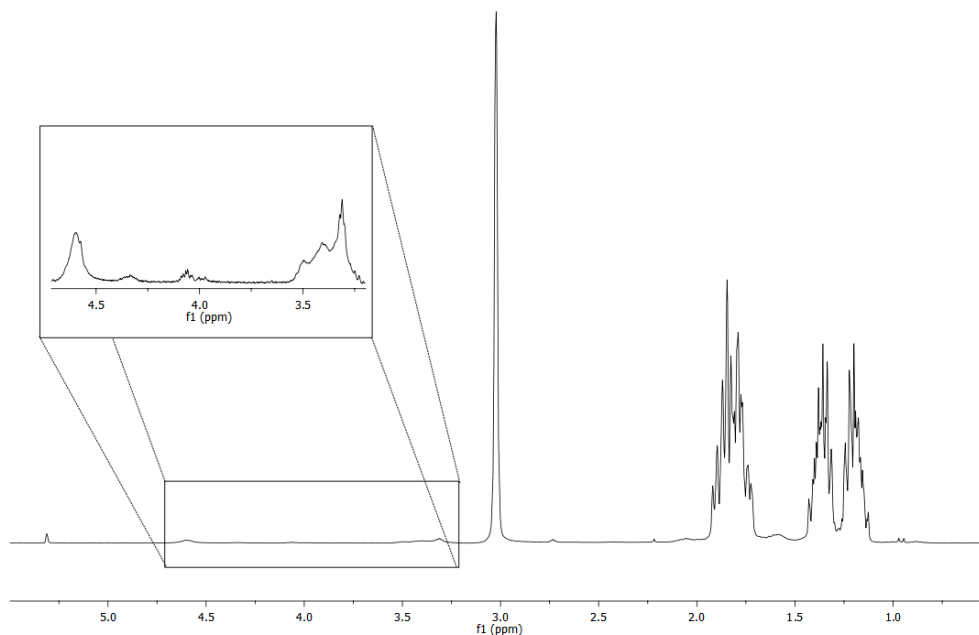


Abbildung 46. <sup>1</sup>H NMR-Spektrum der Reaktionslösung **K2**:CHO:CO<sub>2</sub>.

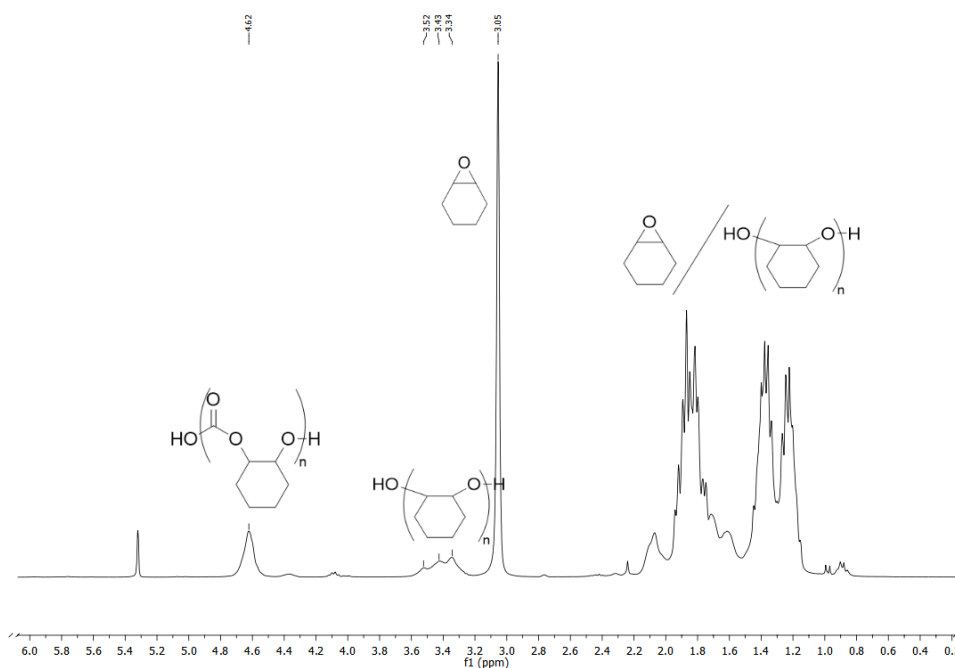


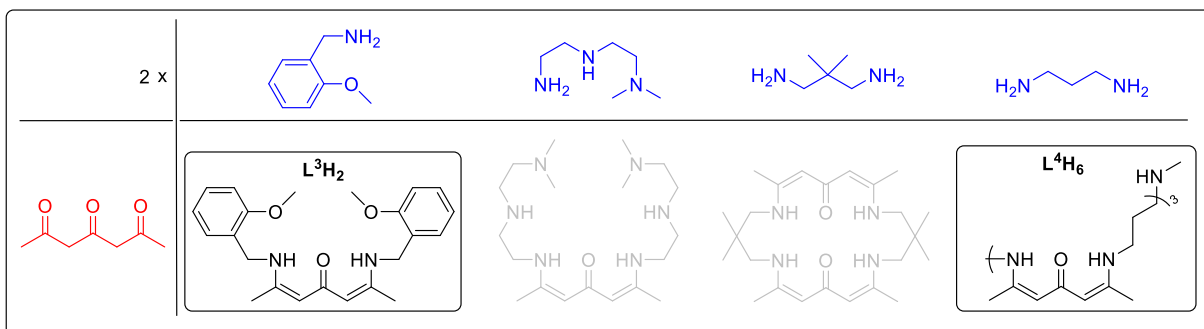
Abbildung 47. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des erhaltenen Polymers aus dem Reaktor.

Unter der Annahme von *Williams et al.* sollte durch den Erhalt der bimetallicen Struktur in **K2** die ROCOP von CHO/CO<sub>2</sub> umsetzbar sein. Die Reaktion wurde im Verhältnis [K2]:[CHO] = 1:1000 in einem Druckreaktor von *Aton Parr* bei einem Druck von 20 bar CO<sub>2</sub> und einer Reaktionstemperatur von 80 °C durchgeführt und nach 24 h unterbrochen. Nach Beendigung der Reaktion wurde 0.1 mL der Reaktionslösung entnommen und mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie untersucht (Abbildung 46 und 47). Das Protonenspektrum gibt Aufschluss darüber, dass nahezu nur CHO als Monomer vorliegt. Bei genauer Betrachtung des Protonenspektrums im Bereich zwischen 3.25-4.75 ppm ist zu erkennen, dass lediglich ein kleiner Anteil (>1 %) an Polymer gebildet wurde.

Um das erhaltende Polymer genauer charakterisieren zu können wurde die Reaktionslösung in *n*-Hexan gegeben, die erhaltende Suspension zentrifugiert und das übrig gebliebene Polymer erneut mit *n*-Hexan gewaschen und bei 40 °C getrocknet. Ein erneutes <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum gibt Aufschluss darüber, dass es sich bei dem erhaltenden Polymer um ein Gemisch aus Polycyclohexenoxid und dem Polycarbonat im Verhältnis von 1:1 handelt. Weitere Analysen des Polymers mittels MALDI-ToF MS oder GPC konnten aufgrund der sehr geringen Molmasse nicht umgesetzt werden. Eine Wiederholung des Versuches bei höherem CO<sub>2</sub>-Druck (40 bar) führte zum selben Ergebnis unter Erhalt niedrig molekularer Polymere. Es lässt sich vermuten, dass **K2** kurz nach der Initiierung zerfällt und somit die bimetallicen Struktur, wie im Falle von **K7** und **K8**, über den ganzen Polymerisationsprozess nicht erhalten bleibt. Dies führt lediglich zur Initiierung der ROCOP von CHO/CO<sub>2</sub>, wohingegen das Kettenwachstums aufgrund des schnellen Zerfalls nicht erreicht wird.

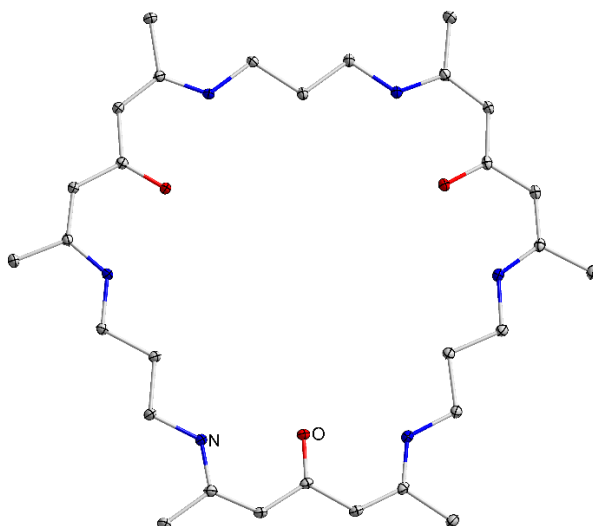
### 3.1.7. Design und Synthese neuer Ligandensysteme zur Herstellung heterobimetallischer Komplexe

Da ein geeignetes Ligandensystem das Schlüsselement zur Synthese stabiler hetero- oder homobimetallischer Komplexe bildet, wurde unter Verwendung des 2,4,6-Heptantrions versucht, *N,O*-chelatisierende Liganden herzustellen, die die Synthese neuer zweikernige Komplexe mit geringen Metall-Metall-Abständen ermöglichen. Durch den Austausch der flexiblen Seitenarmdonoren, wie in **L<sup>1</sup>H<sub>2</sub>** und **L<sup>2</sup>H<sub>2</sub>**, sollen stabilere Liganden synthetisiert werden, die entweder einen weniger flexiblen Seitenarmdonor oder eine feste zyklische Struktur besitzen. Durch die weitere Umsetzung des 2,4,6-Heptantrions mit zwei Äquivalenten diverser Amine (Abbildung 48) konnten die Liganden **L<sup>3</sup>H<sub>2</sub>** und **L<sup>4</sup>H<sub>6</sub>** synthetisiert werden.



**Abbildung 48.** Darstellung der Liganden Versuchsreihe aus 2,4,6-Heptantrion mit diversen Aminen.

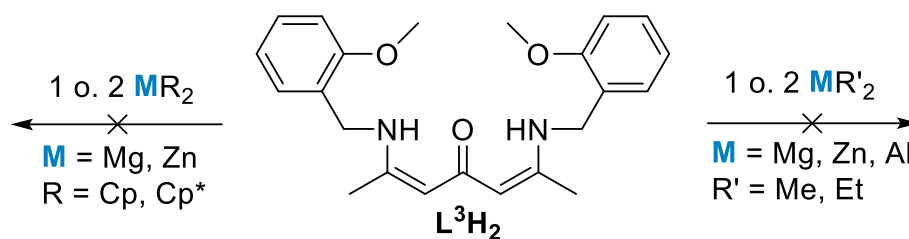
Interessanterweise führe die Reaktion von 2,4,6-Heptantrion mit zwei Äquivalenten 1,3-Propylendiamin zur Bildung eines nicht erwartenden zyklischen Liganden  $L^4H_6$ , welcher aus drei *N,N,O*-Einheiten besteht (Abbildung 49). Die Identifizierung des Liganden erfolgte mittels  $^1H$ -NMR Spektroskopie und Einkristallstrukturanalyse. Da das Ziel die Synthese neuer bimetallischer Komplexe ist, wurde der Ligand  $L^4H_6$  nicht weitergehend untersucht.



**Abbildung 49.** Kristallstruktur von  $L^4H_6$ . H-Atome und Nebenprodukte der Fehlordnung wurden aus Gründen der Übersichtsweggelassen und Thermal ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt.

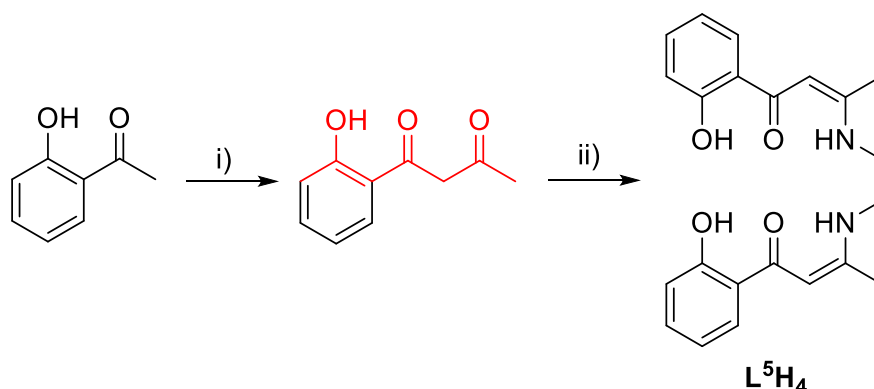
Für Synthese neuer bimetallischer Komplexe wurde die Syntheseroute der bisher synthetisierten Ketodiiminat-Komplexe, unter Verwendung von  $L^3H_4$ , übernommen (Schema 32). Alle Reaktionen wurden bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  unter Variation des Lösungsmittels, wie Toluol, *n*-Hexan, Diethylether, Tetrahydrofuran und Acetonitril durchgeführt. Zu Beginn wurde sowohl  $L^3H_4$  als auch die entsprechenden Metallalkyle oder Metallocene separat gelöst. Daraufhin erfolgte die Zugabe von der einer oder zwei Äquivalenten der Metallalkyle oder Metallocene zu  $L^3H_4$ . Die Reaktionslösung wurde nach 30 Minuten auf  $0\text{ }^\circ\text{C}$  und nach weiteren 2 h auf Raumtemperatur erwärmt. Alle Reaktionen führten zum Erhalt einer unlöslichen Suspension, die weder in polaren als auch unpolaren Lösungsmittel gelöst werden konnte. Eine entsprechende Strukturaufklärung blieb ohne Erfolg.





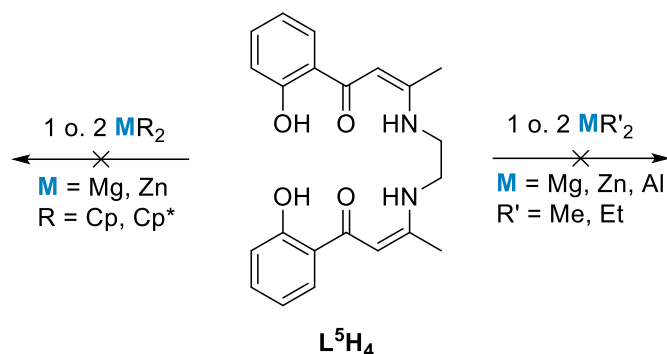
**Schema 32.** Versuchsreihe zur Synthese neuer Komplexe unter Verwendung von  $\text{L}^3\text{H}_2$ .

In Anlehnung der bisher erfolgreich publizierte Katalysatorsystemen<sup>[44,75,80]</sup> in der ROCOP von Epoxiden und  $\text{CO}_2$  als auch Anhydriden, wurde das bisher verwendete Ligandengerüst, 2,4,6-Heptantrion, leicht modifiziert. Durch die Acetylierung des 2-Hydroxyactophenons und der weiteren Umsetzung mit 1,2-Ethylendiamin wurde der Ligand  $\text{L}^5\text{H}_4$  erhalten (Schema 33).



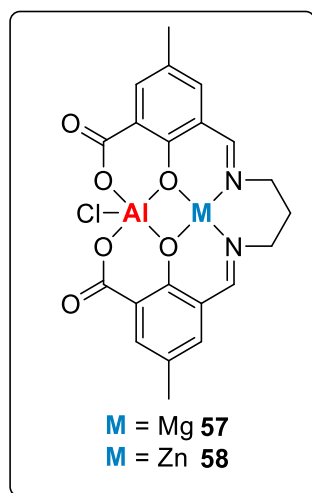
**Schema 33.** Synthese von  $\text{L}^5\text{H}_4$  durch i) Na, EtOAc Reflux;<sup>[95]</sup> ii) 0.5 Äq. Ethylendiamin.<sup>[96]</sup>

Da ein klassischer bimetallischer Katalysator aus einem Liganden, zwei Metallzentren und mindestens einem Initiator besteht soll unter der Verwendung von  $\text{L}^5\text{H}_4$  die gezielte Synthese heterobimetallischer Komplexe aus der Kombination von Gruppe 2 und Gruppe 13 Metallen erfolgen. Ziel ist es, zunächst eine mononukleare Spezies zu isolieren, die die darauffolgende Synthese eines heterobimetallischen Komplexes gezielt ermöglicht. Da der Ligand  $\text{L}^5\text{H}_4$  nur in Pyridin oder in Acetonitril schwer löslich ist, wurden alle Reaktion stark verdünnt bei  $0\text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt und anschließend auf Raumtemperatur erwärmt. Es erfolgte die Umsetzung von  $\text{L}^5\text{H}_4$  mit je einem Äquivalent  $\text{AlMe}_3$ ,  $\text{ZnEt}_2$  oder  $\text{MgEt}_2$ . Nach Zugabe der Metallalkyle bei  $0\text{ }^\circ\text{C}$  konnte zunächst keine optische Veränderung beobachtet werden. Erst nach Erwärmen der Reaktionslösung konnte ein leichter Farbumschlag von gelb nach orange/rot, sowie die Bildung von Gasblasen beobachtet werden. In allen Fällen wurde nach nur ca. 30 Minuten eine Suspension erhalten, die selbst bei der Siedetemperatur der Lösungsmittel nicht gelöst werden konnte. Ähnliche Beobachtungen konnten bei der Umsetzung von zwei Äquivalenten der Metallalkyle und des Liganden, sowie die Umsetzung der Metallocene ( $\text{ZnCp}_2/\text{ZnCp}^*_2$  oder  $\text{MgCp}_2/\text{MgCp}^*_2$ ) beobachtet werden.



**Schema 34.** Versuchsreihe zur Synthese neuer Komplexe unter Verwendung von  $L^5H_4$ .

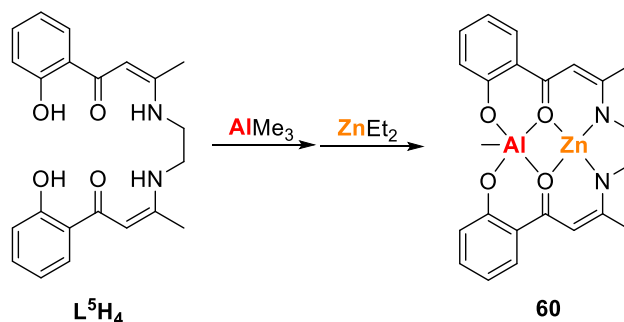
Das schlechte Löslichkeitsverhalten strukturähnlicher Komplexe (**57** und **58**; Abbildung 50) wurde von *Garden et al.* ebenfalls beobachtet. Die Synthese erfolgte ebenfalls zunächst über eine isolierte monometallische Aluminium-Spezies, und durch die weitere Umsetzung mit Zink- oder Magnesiumalkylen zu den entsprechenden heterobimetallischen Komplexe **57** und **58**. Alle Reaktionen wurden in hochpolaren Lösungsmitteln wie Pyridin oder DMSO, meist auch in Kombination, durchgeführt. Die Strukturaufklärung der heterobimetallischen Komplexe erfolgte lediglich mit Hilfe der NMR- und Massen-Spektroskopie. Mit Hilfe der  $^1H$ -NMR Spektroskopie konnte festgestellt werden, dass das oxophilere Aluminium über die vier Sauerstoffatome chelatisiert wird. Die heterobimetallischen Komplexe **57** und **58** wurden in der ROP von Lactid getestet. Die Ergebnisse der Polymerisationsstudie werden nicht in Betracht gezogen, da die Komplexe lediglich für den Vergleich des Löslichkeitsverhalten und einer möglichen Strukturaufklärung herangezogen werden.<sup>[97]</sup>



**Abbildung 50.** Darstellung der postulierten Struktur der Komplexe **57** und **58** von *Garden et al.*<sup>[97]</sup>

Da die Synthese der heterobimetallischen Verbindung **57** und **58** durch die weitere Umsetzung der monosubstituierten Suspension möglich ist, wurde die direkte Synthese einer heterobimetallischen Spezies in Betracht gezogen in der Hoffnung, dass sich das Löslichkeitsverhalten zum Positiven verändert. Zunächst wurde  $L^5H_4$  in Pyridin gelöst und auf  $0^\circ C$  gekühlt. Es erfolgte die Zugabe einer äquivalenten Menge  $AlMe_3$ , woraufhin die

Reaktionslösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt wurde. Da die Umsetzung nach ca. 30 Minuten zur Bildung einer unlöslichen Suspension führt, wurde die weitere Zugabe einer äquivalenten Menge an  $\text{ZnEt}_2$  nach 20 Minuten getätigt. Nach 5 Minuten konnte erneut die Bildung einer unlöslichen Suspension festgestellt werden. Der isolierte Feststoff zeigt ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum in Pyridin- $d_5$  bei  $115^\circ\text{C}$ , welches im Einklang mit der Bildung der heterobimetallischen Spezies **60** steht (Abbildung 51).



Schema 35. Syntheseroute von **60**.

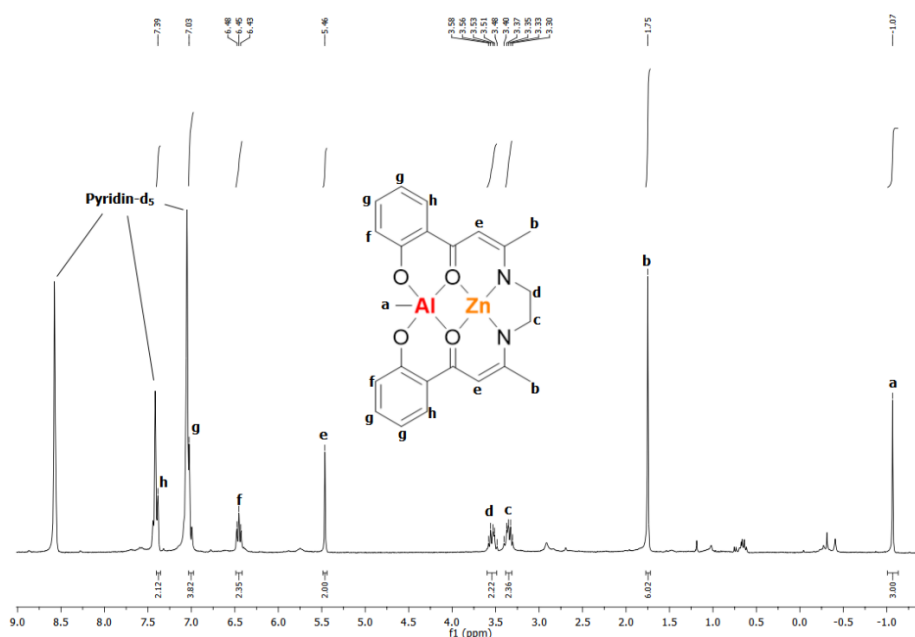
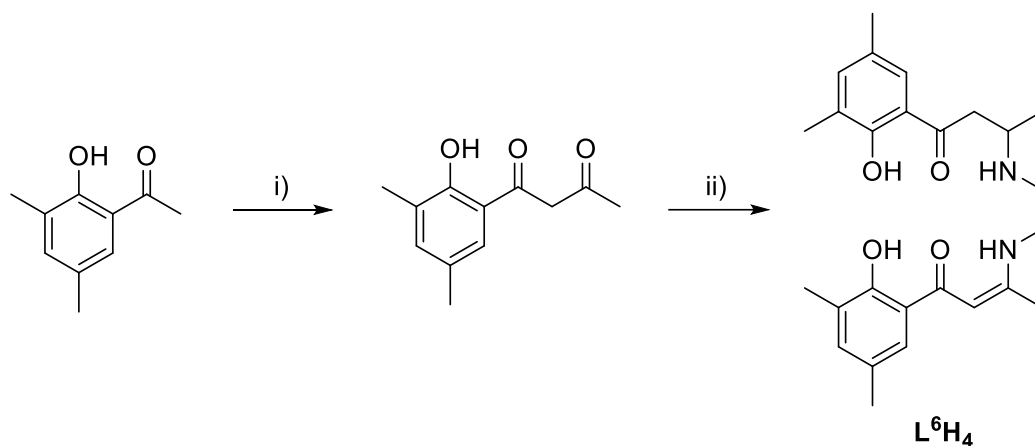


Abbildung 51.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der heterobimetallischen Verbindung **60** in Pyridin- $d_5$  bei  $115^\circ\text{C}$ .

Aufgrund des sehr schlechten Löslichkeitsverhalten wurden weitere Polymerisationsstudien unter Verwendung der heterobimetallischen Verbindung **60** nicht durchgeführt. Ziel ist es, die Löslichkeit der Verbindungen durch die Modifikation des Liganden zu erhöhen. Prinzipiell kann der Ligand durch eine einfache Substitution der Aryl-Reste oder durch die Wahl des eingesetzten Amins modifiziert werden. Letzteres wurde unter der Verwendung von 1,2-Phenyldiamin und 2,2-Dimethyl-1,3-Propylendiamin geprüft, dessen Umsetzung mit der Acetylacetonat-Einheit lediglich zum Erhalt der Edukte führte. Aus diesem Grund wurde für die Synthese eines neuen Liganden das 2-Hydroxy-3,5-dimethyl-acetophenon als Ausgangsstoff

gewählt, welches nach der Acetylierung und der fortlaufenden Kondensationsreaktion mit 1,2-Ethylendiamin zum Erhalt des Liganden  $L^6H_4$  führte. Im Vergleich zu  $L^5H_4$  ist  $L^6H_4$  neben DMSO und Pyridin auch in Lösungsmitteln wie Chloroform, Dichlormethan und Tetrahydrofuran gut löslich, was  $L^6H_4$  zu einem vielversprechenden Liganden zur Synthese neuer heterobimetallischer Verbindungen macht. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Verwendung von  $L^6H_4$  für die Synthese neuer Komplexe, ihrer Löslichkeitsverhalten, sowie deren Aktivität in der RO(CO)P nicht getestet.

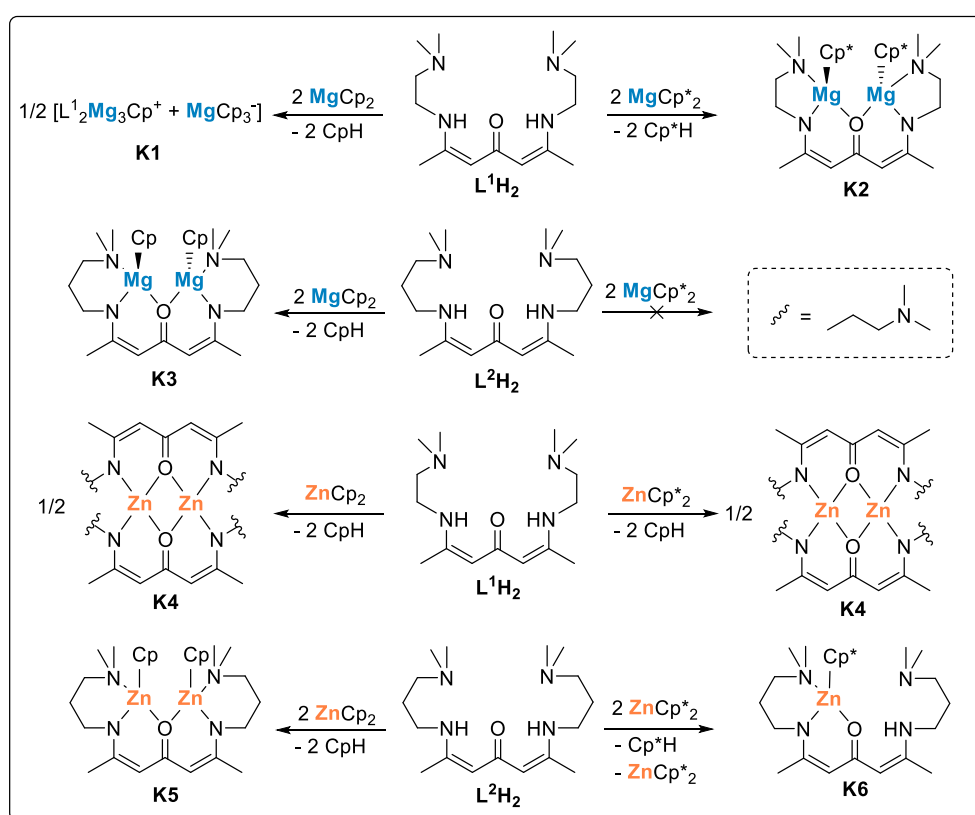


**Schema 36.** Synthese von  $L^6H_4$  durch i) Na, EtOAc Reflux;<sup>[95]</sup> ii) 0.5 Äq. Ethylendiamin.<sup>[96]</sup>

## 4. Zusammenfassung und Ausblick

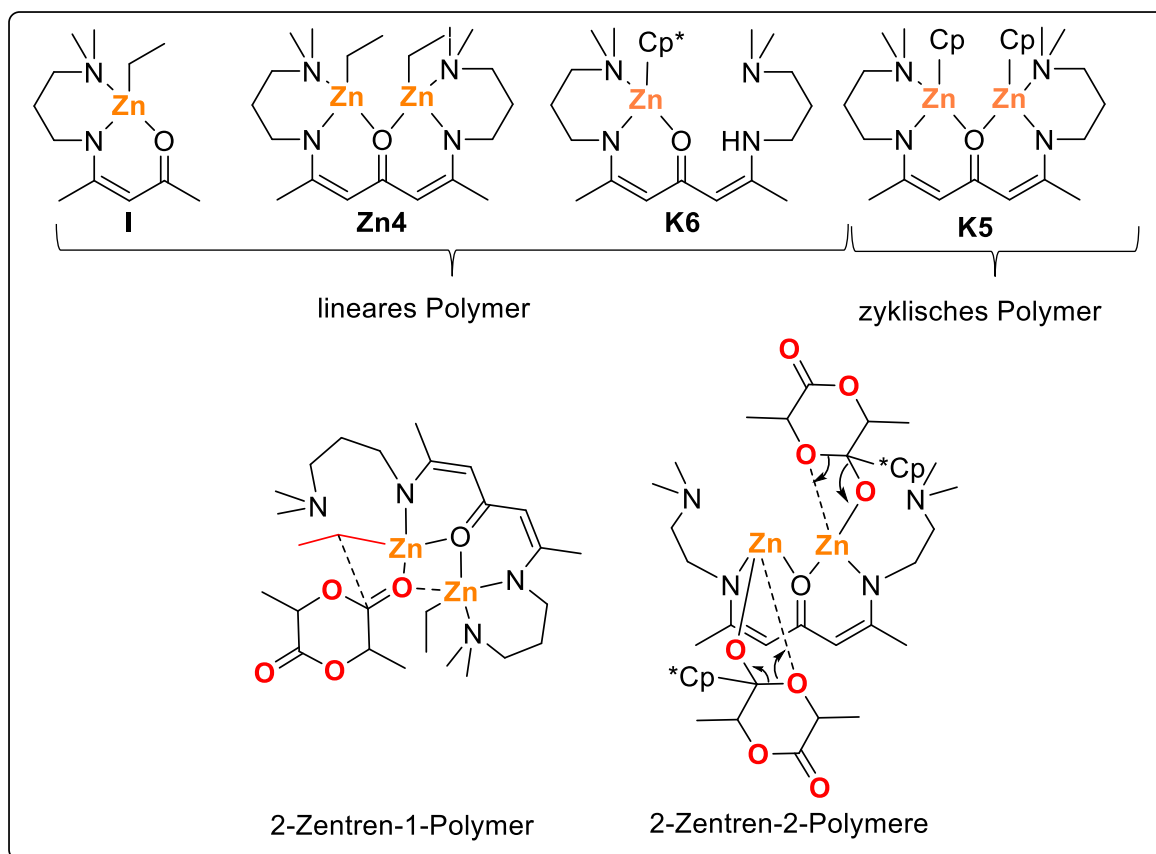
Im Rahmen dieser Arbeit sollten neue bimetallische Komplexe synthetisiert, charakterisiert, dessen Aktivität, sowie mögliche auftretende kooperative Effekte beider Metallzentren in Hinblick auf ROP und ROCOP Prozesse untersucht werden.

In Anlehnung bisheriger ROP-Studien unter Verwendung monometallischer  $\beta$ -Ketoiminat Komplexe, die von *Schulz et al.* publiziert wurden, konnten unter Erweiterung eines Metallzentrums neue bimetallische Verbindung unter Verwendung von Ketodiiminat-Liganden synthetisiert und dessen Aktivität in der ROP von Lactid und  $\epsilon$ -Caprolacton untersucht werden. Neben einer vielfach erhöhten Aktivität der bimetallischen Komplexe **K1-K6** wurden bei der ROP von Lactid und  $\epsilon$ -Caprolacton zyklische Polymere erhalten.



**Abbildung 52.** Darstellung aller erhaltenden Ketodiiminat-Komplexe inklusive Syntheseroute.

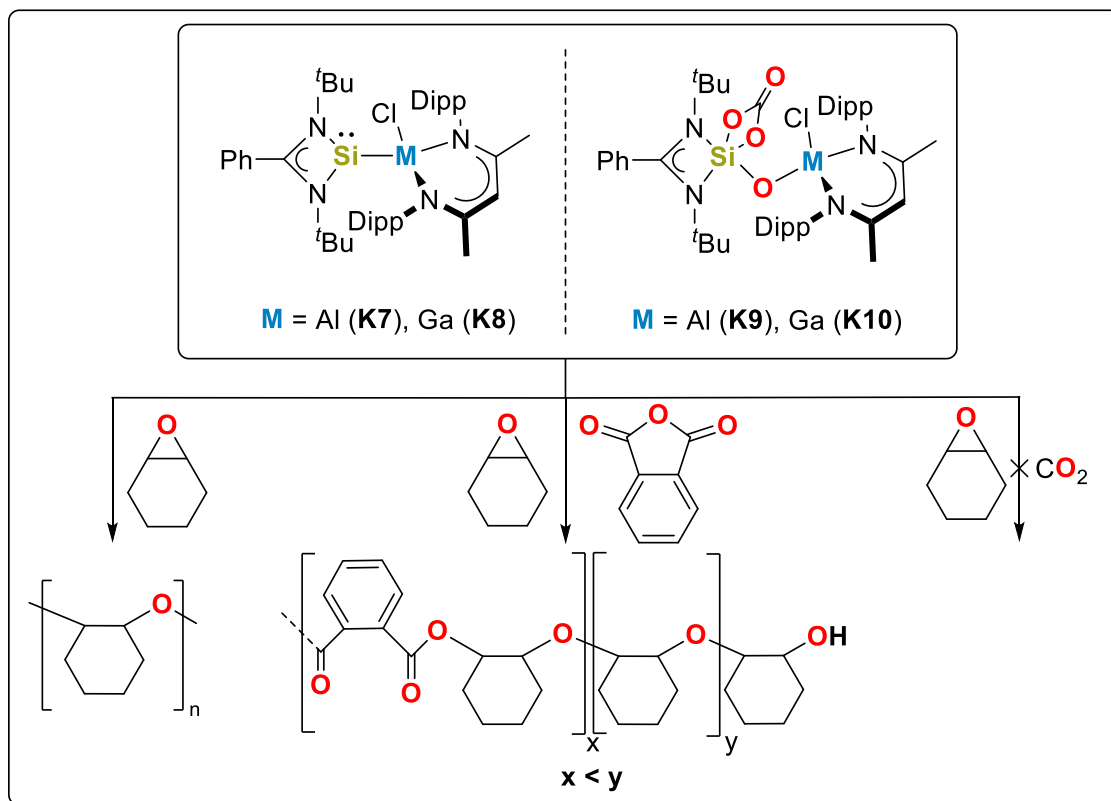
Eine vollständige mechanistische Aufklärung zur Bildung zyklischer Polymere konnte mit Hilfe bisheriger Studien unter der Verwendung monometallischer (**I**) und strukturähnlichen bimetallischen Komplexen (**Zn4**) gedeutet werden. Der direkte Vergleich von **K5** mit **K6** verdeutlichte, dass zur Bildung zyklischer Monomere ein zweites Metallzentrum essenziell ist. Weiterhin konnte mit einem weiteren Vergleich von **K5** mit **Zn4** festgestellt werden, dass nicht nur das zweite Metallzentrum, sondern auch die Cp/Cp\*-Substituenten in Kombination zum Erhalt zyklischer Polymere führen. Kooperative Effekte der bimetallischen Komplexe konnten aufgrund der vielfach höheren Aktivität (TOF = 10800 h<sup>-1</sup> (**K5**); 1980 h<sup>-1</sup> (**K6**)) als auch durch die mechanistische Aufklärung der ROP-Prozesse bewiesen werden.



**Abbildung 53.** Vergleich strukturähnlicher Zink Komplexe, sowie die Darstellung der unterschiedlichen Reaktionsmechanismen.

Des Weiteren wurden die bereits von *Schulz et al.* publizierten heterobimetallischen Metallsilylene **K7-K10** in der ROP von CHO, sowie der ROCOP von CHO/PA und CHO/CO<sub>2</sub> untersucht. Es konnte nachgewiesen werden, dass die Systeme **K7-K10** die Synthese eines Polyethers aus CHO ermöglichen, jedoch bei höheren Monomer-Konzentrationen eine starke Abnahme der Reaktivität festzustellen ist. Die katalytische Aktivität der Komplexe **K7-K10** ist auf den heterobimetallischen Charakter zurückzuführen, da sowohl die Edukte als auch isolierte Nebenprodukte der Verbindungsreihe keine katalytischen Aktivitäten in der ROP von CHO aufweisen. Kinetische Untersuchungen zeigten, dass die Polymerisation 1. Ordnung in Abhängigkeit der Monomer-Konzentration verläuft. Deckungsgleiche Ergebnisse konnten mit Hilfe der GPC-Analytik festgestellt werden. Aus den erhaltenen Daten wurde ein Mechanismus für die ROP von CHO postuliert, in welcher das freie Elektronenpaar am Silicium als Nukleophil fungiert und das benachbarte Metallzentrum (Al/Ga) für die Koordination des CHO verantwortlich ist. Im Gegensatz zur ROP von CHO verläuft die ROCOP von CHO/PA unkontrolliert ab. Anhand der Polymeranalytik konnte festgestellt werden, dass keine reinen Co-Polyester, sondern Polyether mit einem geringen Anteil an Polyester erhalten wurden. Breite Molekulargewichtsverteilungen, unerwartete Molmassen und geringe Polyesteranteile sind die Folge einer erhöhten Reaktionsgeschwindigkeit sowie einer unkontrollierten

Polymerisation. Die Herstellung von Polycarbonaten aus der ROCOP von CHO/CO<sub>2</sub> blieb ohne Erfolg.



**Abbildung 54.** Darstellung der Polymerisationsversuchsreihe unter Verwendung von **K7-K10**.

Für einen kontrollierten ROCOP Prozess ist die Verwendung stabiler Metallkomplexe, die unter Erhalt ihrer Struktur die Synthese von Polymeren ermöglichen, notwendig. Aus diesem Grund wurde der Fokus auf die Synthese neuer Ligandensysteme gelegt. Unter leichter Modifizierung des 2,4,6-Heptantrion-Grundgerüsts konnten durch Kondensationsreaktionen mit diversen Aminen neue Liganden für die Synthese heterobimetallischer Komplexe isoliert werden. Ein vielversprechender Kandidat bildete  $\text{L}^5\text{H}_4$ , dessen Löslichkeit jedoch die Handhabung der neuen synthetisierten Komplexe (**60**) erschwerte. Die Substitution der Arylgruppen führte zum Erhalt des deutlich besser löslichen Liganden  $\text{L}^6\text{H}_4$ . Aus zeitlichen Gründen wurde die Synthese neuartiger Komplexe unter Verwendung von  $\text{L}^6\text{H}_4$  nicht fortgesetzt. Da in  $\text{L}^6\text{H}_4$  weder labile Seitenarmdonoren, wie in  $\text{L}^1\text{H}_2$  oder  $\text{L}^2\text{H}_2$ , als auch beide Metallzentren separiert chelatisiert vorliegen, bildet dieses Ligandensystem die Synthese vielversprechender Katalysatoren, die in der ROCOP getestet werden können.

## 5. Experimenteller Teil

### 5.1. Arbeitstechniken

Die Synthesen mit oxidations- und hydrolyseempfindlichen Stoffe wurde mittels Schlenk- und Gloveboxtechniken (Fa. *MBraun* und Fa. *GS*) unter einer Argon-Schutzatmosphäre durchgeführt. Um den Reinheitsgrad des Argons zu maximieren, wurden zur Entfernung von Wasserresten Phosphorpentoxid und ein Molekularsieb (4 Å) verwendet. Zur Entfernung des Restsauerstoffs wurde der Argonstrom über ein BTS-Katalysator (Fa. *BASF*) geleitet. Die verwendeten Lösungsmittel wurden einer Lösungsmitteltrocknungsanlage (Fa. *MBraun*) entnommen und durch ein Septum mittels Umdrücktechniken oder Einwegspritzen überführt. Deuterierte Lösungsmittel wurden mit der *Freeze-Pump-Thaw*-Methode entgast und über Molekularsieb (4 Å) gelagert. Alle verwendeten Glasgeräte wurden bei 140 °C in Trockenschränken gelagert, heiß zusammengebaut und zusätzlich unter Vakuum mit einem Bunsenbrenner ausgeheizt.

### 5.2. Verwendete Chemikalien

Die nachfolgend aufgelisteten Chemikalien wurden käuflich erworben:

**Tabelle 10.** Verwendete Chemikalien

Chemikalie	Summenformel	CAS-Nummer	Hersteller
1,3-Propylendiamin	C <sub>3</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub>	109-76-2	Sigma-Aldrich
2,2-Dimethyl-1,3-propylamin	C <sub>5</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub>	7328-91-8	Sigma-Aldrich
2-Methoxy-benzylamin	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> ON	6850-57-3	Sigma-Aldrich
4-(Dimethylamino)-pyridin	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub>	1122-58-3	Sigma-Aldrich
Acetylaceton	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	123-54-6	Sigma-Aldrich
Bariumhydroxid (Octahydrat)	Ba(OH) <sub>2</sub> x 8 H <sub>2</sub> O	12230-71-6	Sigma-Aldrich
Dehydracetsäure	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O	520-45-6	Alfa Aeser
Dicyclopentadien	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	77-73-6	Sigma-Aldrich
Diethylzink-Lösung (1M in Hexan)	ZnEt <sub>2</sub>	577-20-0	Sigma-Aldrich
Dimethylzink-Lösung (1M in Heptan)	ZnMe <sub>2</sub>	544-97-8	Sigma-Aldrich
Di- <i>n</i> -Butylmagnesium - Lösung (1M in Heptan)	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> Mg	1191-47-5	Sigma-Aldrich



Di- <i>tert</i> -Butylphenol	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O	128-39-2	Acros
Ethylendiamin	C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	107-15-3	Sigma-Aldrich
Magnesium	Mg	7439-95-4	Alfa Aesar
Methyliodid	CH <sub>3</sub> I	74-88-4	Sigma-Aldrich
N,N-Dimethyl-1,3-diamino-propan	C <sub>5</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub>	109-55-7	Sigma-Aldrich
N,N-Dimethylethylendiamin	C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub>	108-00-9	Sigma-Aldrich
<i>n</i> -Butyllithium (2.5 M in Hexan)	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Li	109-72-8	Acros
Natrium	Na	7440-23-5	Acros
Natriumhydroxid	NaOH	1310-73-2	Sigma-Aldrich
<i>p</i> -Methoxyphenol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	150-76-5	Acros
Phenol	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	108-95-2	Sigma-Aldrich
Salzsäure	HCl	7647-01-0	Fisher Scientific UK
Trimethylaluminium	AlMe <sub>3</sub>	75-4-1	Sigma-Aldrich
Zinkchlorid	ZnCl <sub>2</sub>	7646-85-7	Alfa Aesar

Folgende Chemikalien wurden nach leicht Modifizierung der Literaturvorschrift synthetisiert:

Cp*H <sup>[98]</sup>	Cp*K <sup>[99]</sup>	MgCp <sub>2</sub> <sup>[100]</sup>	MgCp* <sub>2</sub> <sup>[100]</sup>
ZnCp <sub>2</sub> <sup>[101]</sup>	ZnCp* <sub>2</sub> <sup>[102]</sup>	2,4,6-Heptatrinon <sup>[103]</sup>	

## 5.3. Analytische Methoden

### 5.3.1. NMR-Spektroskopie

<sup>1</sup>H-NMR und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren wurden mit einem *Bruker Avance DMX 300* (300 MHz für <sup>1</sup>H, 75 MHz für <sup>13</sup>C) aufgenommen und mit Hilfe des Programms *TopSpin 3.2* und *MestReNova* ausgewertet. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben und auf die jeweils verwendeten deuterierten Lösungsmittel referenziert. Zudem sind die Kopplungskonstanten in Hz aufgeführt.

Benzol- <i>d</i> <sub>6</sub> (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ):	<sup>1</sup> H: δ = 7.16 ppm <sup>13</sup> C: δ = 128.06 ppm
Toluol- <i>d</i> <sub>8</sub> :	<sup>1</sup> H: δ = 2.08, 6.97, 7.01, 7.09 ppm <sup>13</sup> C: δ = 20.43, 125.13, 127.96, 128.87, 137.48 ppm
Dichlormethan- <i>d</i> <sub>2</sub> :	<sup>1</sup> H: δ = 5.32 ppm

	$^{13}\text{C}$ : $\delta = 53.84$ ppm
Chloroform- $d_1$ :	$^1\text{H}$ : $\delta = 7.26$ ppm
	$^{13}\text{C}$ : $\delta = 77.16$ ppm
Pyridin- $d_5$ :	$^1\text{H}$ : $\delta = 7.19, 7.55, 8.71$ ppm
	$^{13}\text{C}$ : $\delta = 123.5, 135.5, 149.5$ ppm

### 5.3.2. Einkristallstrukturanalyse

Durchführung und die Auswertung der Messungen erfolgten durch Herrn Dr. C. Wölper. Datensätze wurden an einem Bruker D8 KAPPA Series II mit APEX II Flächendetektor aufgenommen. Für die Auswertung der Datensätze wurde das Programm SHELXL-2014/7 verwendet.

### 5.3.3. Infrarotspektroskopie

Die Aufnahmen der Infrarotspektren erfolgte mit Hilfe eines *Bruker* ALPHA FT-IR Spektrometers, welches in einer Glovebox befindet.

### 5.3.4. Elementaranalyse

Die praktische Messung der Elementaranalyse erfolgte mit einem EURO EA Elemental Analyzer entweder durch Herrn Robin Meya oder Frau Beate Römer.

### 5.3.5. Schmelzpunktbestimmung

Die Schmelzpunktbestimmung wurde an einem Thermo Scientific IA 9300 Schmelzpunktmessgerät durchgeführt. Die Probenvorbereitung erfolgte unter Argon mit anschließender Versiegelung der Kapillaren mit Wachs.

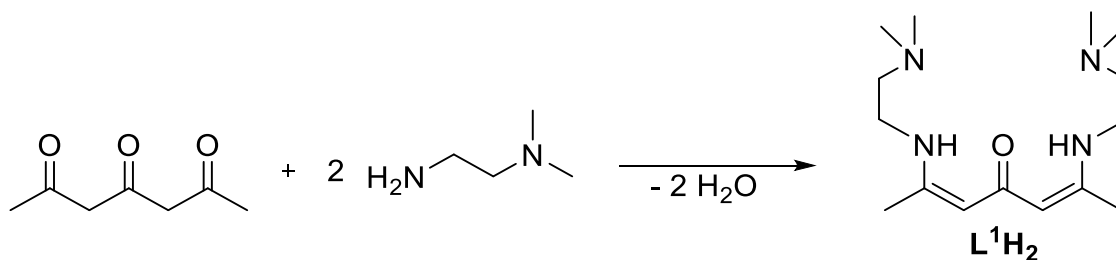
### 5.3.6. Gelpermeationschromatographie (GPC)

Alle Messungen wurden auf einem 1260 Infinity-Gerät (PSS, Mainz) mit Brechungsindexdetektion bei 40 °C und einer Flussrate von 1 mL/min durchgeführt. Als Elutionsmittel für die SDV-Säulen (Styrol-Divinylbenzol) wurde THF verwendet. Alle Proben wurden mit einer Konzentration von 1 mg/ml gemessen. Das System wurde mit einem Polystyrol-Standard kalibriert.

### **5.3.7. MALDI-ToF-MS**

MALDI-TOF-Massenspektren wurden mit einem Bruker UltrafleXtreme MALDI-TOF-Massenspektrometer (Bruker Daltonik) aufgenommen. Die Polymere wurden in THF (10 mg/mL) unter Verwendung von Dihydroxybenzoesäure als Matrix in THF (20 mg/mL) aufgelöst. Die Massenspektren der Polymerproben wurden im reflektierenden positiven Ionenmodus aufgenommen. Eine externe Kalibrierung wurde mit Poly(methylmethacrylat)-Standards durchgeführt.

## 5.4. Synthese von L<sup>1</sup>H<sub>2</sub>

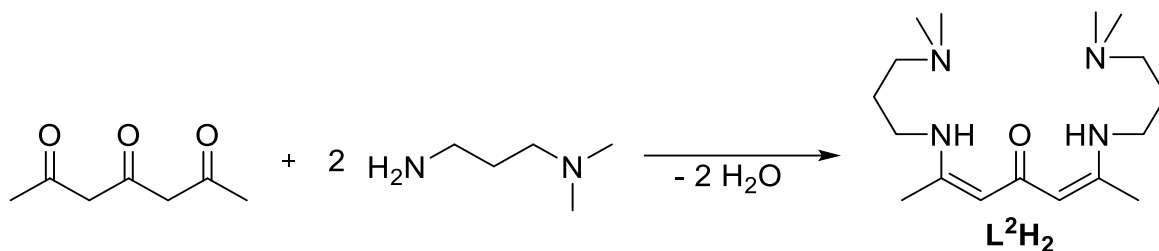


In einem Schlenkcolben wird das Heptatrien (5 g, 35.17 mmol) in 30 mL THF gelöst und mit einer verdünnten Lösung des *N,N*-Dimethylaminoethylamin (6.21 g/7.7 mL, 70.5 mmol) in 20 mL THF bei Raumtemperatur (25°C) versetzt. Die Reaktionslösung wird über Nacht gerührt und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wird in *n*-Hexan gelöst und zur Kristallisation bei 0°C gelagert. Es werden orangefarbene Kristalle erhalten.

**Ausbeute:** 8.44 g (29.90 mmol, 85 %).

**Schmp.:** 64 °C. **EA.** theo. C<sub>15</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>O: C, 63.8; H, 10.7%; N, 19.8; O, 5.4. gef.: C, 63.8; H, 10.8; N 20.3; O, 5.7. **<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 K): δ = 1.86 (s, 6 H, NCCH<sub>3</sub>), 2.24 (s, 12 H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.39-2.44 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.6 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.23-3.29 (dd, 4 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.3 Hz, CNCH<sub>2</sub>), 4.60 (s, 2 H, OCCH), 9.99 (s, 2 H, NH). **<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 K): δ = 19.63 (NCCH<sub>3</sub>), 41.54 (CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 45.93 (CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 60.24 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 95.85 (OCCH), 158.67 (CN), 190.28 (CO). **ATR-IR:** ν = 2963, 2928, 2848, 2802, 2751, 1616, 1559, 1430, 1378, 1267, 1156, 1088, 1059, 1010, 857, 832, 786, 681, 620, 540 cm<sup>-1</sup>.

## 5.5. Synthese von L<sup>2</sup>H<sub>2</sub>

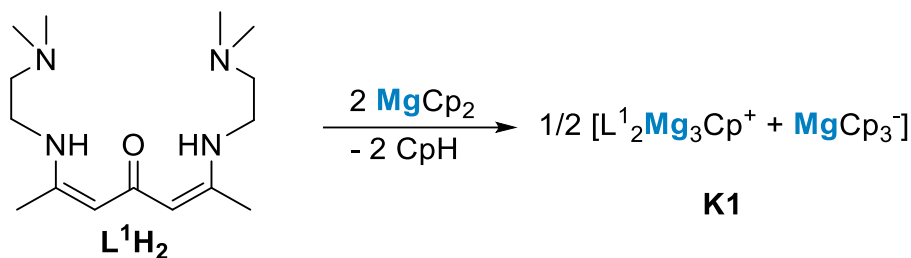


In einem Schlenkkolben wird das Heptatrien (5.0 g, 35.17 mmol) in 30 mL THF gelöst und mit einer verdünnten Lösung des *N,N*-Dimethylaminopropylamin (7.2 g, 8.87 ml, 70.5 mmol) in 20 mL THF bei Raumtemperatur (25°C) versetzt. Die Reaktionslösung wird über Nacht gerührt und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum entfernt. Der erhaltende Feststoff wird in *n*-Hexan gelöst und zur Kristallisation bei 0°C gelagert. Es werden orangefarbige Kristalle erhalten.

**Ausbeute:** 9.82 g (31.65 mmol, 90 %).

**Schmp.:** 70 °C. **EA.** theo. C<sub>17</sub>H<sub>34</sub>N<sub>4</sub>O: C, 65.76; H, 11.04; N, 18.05; O, 5.15. gef.: C, 65.9; H, 11.26; N 18.35. **<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 K): δ = 1.62-1.71 (m, 4 H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.86 (s, 6 H, (NCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.17 (s, 12 H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.26-2.31 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.18-3.24 (dd, 4 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, CNCH<sub>2</sub>), 4.59 (s, 2 H, OCCH), 10.08 (s, 2 H, NH). **<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 K): δ = 19.44 (NCCH<sub>3</sub>), 29.47 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 41.35 (CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 45.80 (CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 57.31 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 95.53 (OCCH), 159.21 (CN), 190.37 (CO). **ATR-IR:** ν 2963, 2928, 2848, 2802, 2751, 1616, 1559, 1430, 1378, 1267, 1156, 1088, 1059, 1010, 857, 832, 786, 681, 620, 540 cm<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>.

## 5.6. Synthese von K1

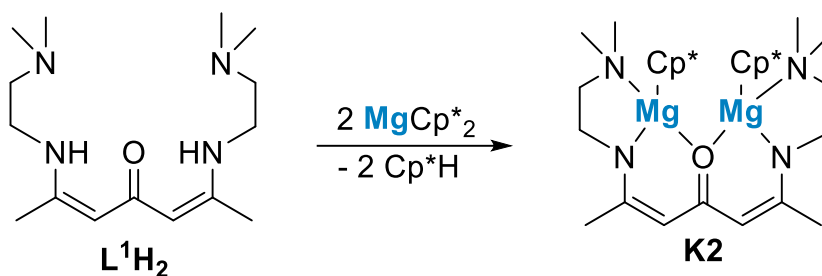


Eine Lösung des Liganden  $\text{L}^1\text{H}_2$  (200 mg, 0.7 mmol) wurde in 5 mL Toluol bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  zu einer Lösung von zwei Äquivalenten  $\text{MgCp}_2$  (220 mg, 1.4 mmol) in 5 mL Toluol getropft. Die Reaktionslösung wurde zunächst 1 h bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  und dann weitere 3 h bei Raumtemperatur ( $25\text{ }^\circ\text{C}$ ) gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit 5 ml *n*-Hexan gewaschen, um das Produkt als gelbes Pulver zu erhalten. Anschließend wurde der Feststoff aus gesättigten Lösungen in Toluol bei  $0\text{ }^\circ\text{C}$  umkristallisiert, um Kristalle für die XRD-Messung zu erhalten.

**Ausbeute:** 308 mg (0.36 mmol, 52%).

**Schmp.**  $217\text{ }^\circ\text{C}$  (dec.). **EA.** theo.  $\text{C}_{46}\text{H}_{66}\text{Mg}_4\text{N}_7\text{O}_2$ : C, 65.28; H, 7.86; N 11.59. **gef.:** C, 63.24; H, 8.03; N, 11.71.  **$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K):  $\delta$  = 1.64 (s, 6 H,  $(\text{NCCH}_3)_2$ ), 1.80 (s, 6 H,  $(\text{NCCH}_3)_2$ ), 1.96-2.03 (m, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 4.2\text{ Hz}$   $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.12 (s, 6 H,  $(\text{NCCH}_3)_2$ ), 2.16 (s, 6 H,  $(\text{NCCH}_3)_2$ ), 2.26-2.30 (m, 4 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6\text{ Hz}$   $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.49-2.58 (m, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 5.4\text{ Hz}$   $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.95-2.99 (tr,  $^3J_{\text{HH}} = 6\text{ Hz}$ , 4 H,  $\text{CNCH}_2$ ), 3.20-3.25 (m,  $^3J_{\text{HH}} = 3.75\text{ Hz}$ , 4 H,  $\text{CNCH}_2$ ), 4.53 (s, 2 H,  $\text{OCCH}$ ), 4.62 (s, 2 H,  $\text{OCCH}$ ), 5.99 (s, 5 H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 6.14 (s, 15 H,  $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ ).  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (75.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K):  $\delta$  = 22.20 ( $\text{NCCH}_3$ ), 22.14 ( $\text{NCCH}_3$ ), 44.29 ( $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 45.73 ( $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 46.19 ( $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 47.06 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ), 60.69 ( $\text{OCCH}$ ), 61.38 ( $\text{OCCH}$ ), 166.84 (CN), 166.87 (CN), 177.79 (CO). **ATR-IR:**  $\nu$  = 3071.23, 2999.58, 2944.11, 2872.05, 2838.37, 2807.83, 1549.36, 1488.31, 1464.26, 1395.74, 1323.97, 1286.05, 1263.74, 1253.23, 1205.60, 1173.92, 1152.76, 1100.64, 1061.81, 1033.72, 999.88, 945.57, 933.27, 856.54, 833.20, 773.85, 715.24, 660.32, 620.58, 589.07, 500.09, 456.49, 412.29  $\text{cm}^{-1}$ .

## 5.7. Synthese von K2

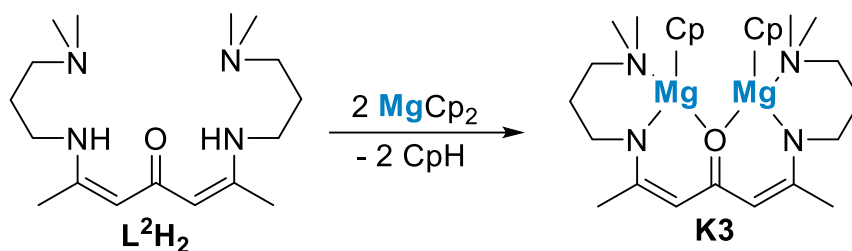


Eine Lösung des Liganden  $\text{L}^1\text{H}_2$  (215 mg, 0.75 mmol) wurde in 5 mL Toluol bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  zu einer Lösung von zwei Äquivalenten  $\text{MgCp}^*_2$  (450 mg, 1.5 mmol) in 5 mL Toluol getropft. Die Reaktionslösung wurde zunächst 1 h bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  und dann weitere 3 h bei Raumtemperatur ( $25\text{ }^\circ\text{C}$ ) gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit 5 ml *n*-Hexan gewaschen, um das Produkt als gelbes Pulver zu erhalten. Anschließend wurde der Feststoff aus gesättigten Lösungen in Toluol bei  $0\text{ }^\circ\text{C}$  umkristallisiert, um Kristalle für die XRD-Messung zu erhalten.

**Ausbeute:** 360 mg (0.6 mmol, 80%).

**Schmp.**  $170\text{ }^\circ\text{C}$ . **EA.** theo.  $\text{C}_{35}\text{H}_{60}\text{Mg}_2\text{N}_4\text{O}$ : C, 69.89; H, 10.05; N, 9.31. gef.: C, 71.02; H, 10.10; N, 9.13.  **$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 K):  $\delta = 1.86$  (s, 6 H,  $(\text{NCCH}_3)_2$ ), 1.92 (br, 2 H,  $\text{CNCH}_2$ ), 1.94 (s, 30 H,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 2.24 (s, 12 H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.54-2.63 (qu., 2 H,  $^3J^{\text{HH}} = 9\text{ Hz}$ ,  $\text{CNCH}_2$ ), 3.16-3.20 (qu, 4H,  $^3J^{\text{HH}} = 4\text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 4.82 (s, 2 H,  $\text{OCCH}$ );  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (75.5 MHz,  $\text{THF-}d_8$ , 300 K):  $\delta = 10.28$  ( $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 23.02 ( $\text{NCCH}_3$ ), 45.77 ( $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 46.81 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ), 60.66 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ), 94.98 ( $\text{OCCH}$ ), 110.67 ( $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 166.76 (CN), 178.06 (CO). **ATR-IR:**  $\nu = 2958.51, 2924.19, 2858.67, 1736.39, 1616.54, 1527.50, 1459.01, 1437.50, 1390.07, 1317.63, 1258.73, 1199.68, 1177.14, 1097.80, 1025.09, 992.13, 941.21, 927.67, 883.71, 864.19, 797.46, 759.51, 730.14, 699.42, 629.37, 537.89, 520.37, 484.08, 394.88\text{ cm}^{-1}$ .

## 5.8. Synthese von K3



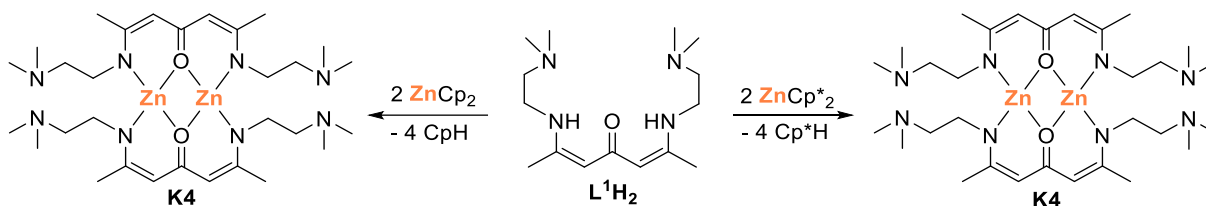
Eine Lösung des Liganden L<sup>2</sup>H<sub>2</sub> (200 mg, 0.64 mmol) wurde in 5 mL Toluol bei -78 °C zu einer Lösung von zwei Äquivalenten MgCp<sub>2</sub> (200 mg, 1.3 mmol) in 5 mL Toluol getropft. Die Reaktionslösung wurde zunächst 1 h bei -78 °C und dann weitere 3 h bei Raumtemperatur (25 °C) gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit 5 ml *n*-Hexan gewaschen, um das Produkt als gelbes Pulver zu erhalten. Anschließend wurde der Feststoff aus gesättigten Lösungen in Toluol bei 0 °C umkristallisiert, um Kristalle für die XRD-Messung zu erhalten.

**Ausbeute:** 287 mg (0.59 mmol, 92%).

**Schmp.** 360 °C. **EA.** theo. C<sub>26</sub>H<sub>39</sub>Mg<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O: C, 66.71; H, 8.77; N 11.51. gef.: C, 64.01; H, 8.86; N, 10.62. **<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 K): δ = 1.60-1.65 (m, 4 H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.81 (s, 6 H, CNCH<sub>3</sub>), 2.36 (s, 12 H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.63 (br, 4H, CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.39 (tr, 4 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.3 Hz, CNCH<sub>2</sub>), 4.47 (s, 2 H, OCCH), 5.99 (s, 10 H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>). **<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 K): δ = 21.89 (NCCH<sub>3</sub>), 27.78 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 48.07 (CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 48.82 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 62.95 (CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 95.13 (OCCH), 104.9 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 166.04 (CN), 174.15 (CO). **ATR-IR:** ν = 3077, 2916, 2842, 2805, 1545, 1471, 1394, 1334, 1297, 1143, 1108, 1067, 998, 901, 841, 814, 777, 745, 713, 644, 552, 483, 386 cm<sup>-1</sup>.



## 5.9. Synthese von K4

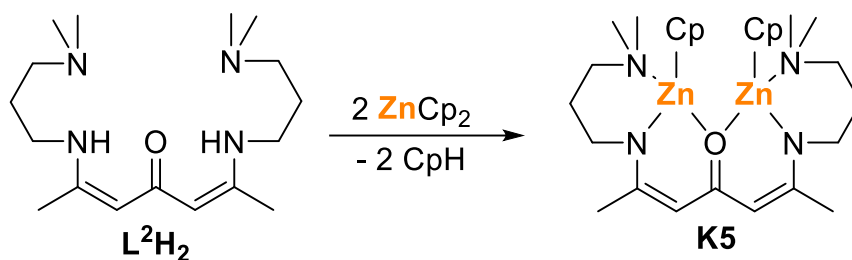


Eine Lösung des Liganden  $L^1H_2$  (200 mg, 0.71 mmol) wurde in 5 mL Toluol bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  zu einer Lösung von zwei Äquivalenten  $ZnCp_2$  (277 mg, 1.42 mmol) oder  $ZnCp^*_2$  (476 mg, 1.42 mmol) in 5 mL Toluol getropft. Die Reaktionslösung wurde zunächst 1 h bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  und dann weitere 3 h bei Raumtemperatur ( $25\text{ }^\circ\text{C}$ ) gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit 5 ml *n*-Hexan gewaschen, um das Produkt als orangenes Pulver zu erhalten.

**Ausbeute:** 157 mg (0.23 mmol, 32%).

**Schmp.**  $210\text{ }^\circ\text{C}$  (dec.). **EA.** theo.  $C_{30}H_{56}N_8O_2Zn_2$ : C, 52.10; H, 8.16; N, 16.20. gefunden: C, 53.01; H, 8.02; N, 16.18.  **$^1H$  NMR** (400 MHz,  $C_6D_6$ , 300 K):  $\delta = 1.89$  (s, 12 H,  $(NCCH_3)_2$ ), 2.19 (s, 24 H,  $N(CH_3)_2$ ), 2.27-2.30 (br, 8H,  $CH_2N(CH_3)_2$ ), 3.09-3.15 (m,  $^3J_{HH} = 6$  Hz, 4 H,  $NCH_2CH_2$ ), 3.28-3.37 (m,  $^3J_{HH} = 7$  Hz, 4 H,  $NCH_2CH_2$ ), 4.82 (s, 4 H,  $OCCH$ ).  **$^{13}C$  NMR** (150 MHz,  $C_6D_6$ , 300 K):  $\delta = 22.82$  ( $NCCH_3$ ), 47.53 ( $CH_2N(CH_3)_2$ ), 52.07 ( $CH_2N(CH_3)_2$ ), 61.10 ( $NCH_2CH_2$ ), 93.54 ( $OCCH$ ), 166.77 (CN), 180.80 (CO). **ATR IR:**  $\nu = 2950, 2908, 2855, 2844, 2716, 1626, 1533, 1464, 1411, 1398, 1326, 1287, 1268, 1253, 1241, 1204, 1179, 1096, 1080, 1020, 1003, 937, 860, 780, 728, 709, 644, 617, 556, 505, 463, 455, 443, 414\text{ cm}^{-1}$ .

## 5.10. Synthese von K5

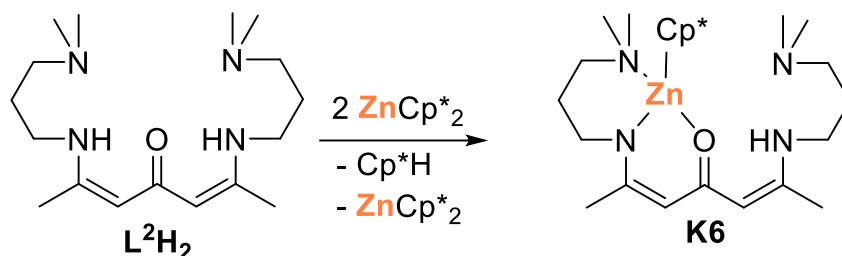


Eine Lösung des Liganden  $L^2H_2$  (160 mg, 0.51 mmol) in 5 mL Toluol wurde bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  zu einer Lösung aus zwei Äquivalenten  $ZnCp_2$  (200 mg, 1.02 mmol) in 5 mL Toluol getropft. Die Reaktionslösung wurde zunächst 1 h bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  und dann weitere 2 h bei Raumtemperatur ( $25\text{ }^\circ\text{C}$ ) gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck bis zu 2 mL eingeeengt und die Reaktionslösung bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  über Nacht gelagert, um Kristalle für die XRD-Messung zu erhalten.

**Ausbeute:** 275 mg (0.48 mmol, 95 %,).

**Schmp.**  $140\text{ }^\circ\text{C}$  (dec.). **EA.** theo.  $C_{27}H_{42}Zn_2N_4O$ : C, 56.95; H, 7.42; N, 9.86. gefunden: C, 53.81; H, 7.42; N, 9.91.  **$^1H$  NMR** (300 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 300 K):  $\delta$  = 1.39-1.43 (m,  $^3J_{HH}$  = 5.4 Hz, 4 H,  $NCH_2CH_2$ ), 1.74 (s, 6 H,  $(NCCH_3)_2$ ), 2.46 (s, 12 H,  $N(CH_3)_2$ ), 2.49 (br, 4H,  $CH_2N(CH_3)_2$ ), 3.05 (br, 2 H,  $CNCH_2$ ), 4.23 (s, 2 H,  $OCCH$ ), 6.31 (s, 10 H,  $C_5H_5$ ).  **$^{13}C$  NMR** (75.5 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 300 K):  $\delta$  = 21.40 ( $NCCH_3$ ), 28.27 ( $NCH_2CH_2$ ), 47.37 ( $CH_2N(CH_3)_2$ ), 49.84 ( $CH_2N(CH_3)_2$ ), 62.77 ( $NCH_2CH_2$ ), 93.88 ( $OCCH$ ), 109.68 ( $C_5H_5$ ), 165.11 (CN), 176.16 (CO). **ATR IR:**  $\nu$  = 3061, 2992, 2905, 2864, 2834, 1558, 1479, 1444, 1408, 1398, 1378, 1328, 1302, 1251, 1224, 1171, 1148, 1101, 1084, 1055, 1034, 1020, 998, 980, 906, 864, 837, 812, 781, 749, 720, 656, 617, 583, 556, 475, 443,  $411\text{ cm}^{-1}$ .

## 5.11. Synthese von K6

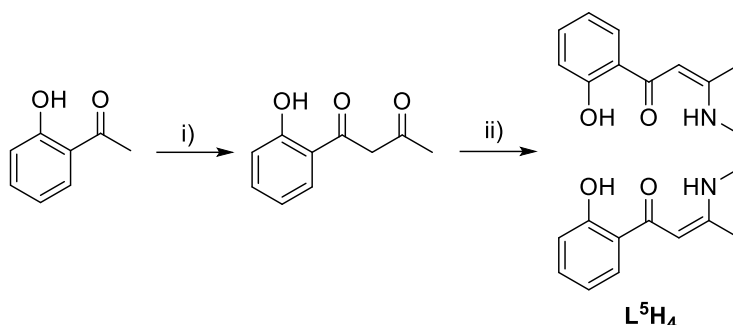


Eine Lösung des Liganden  $\text{L}^2\text{H}_2$  (93 mg, 0.3 mmol) in 5 mL Toluol wurde bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  zu einer Lösung aus zwei Äquivalenten  $\text{ZnCp}^*_2$  (200 mg, 0.6 mmol) in 5 mL Toluol getropft. Die Reaktionslösung wurde zunächst 1 h bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  und dann weitere 2 h bei Raumtemperatur ( $25\text{ }^\circ\text{C}$ ) gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck bis zu 2 mL eingeeengt und die Reaktionslösung bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  über Nacht gelagert, um Kristalle für die XRD-Messung zu erhalten.

**Ausbeute:** 75 mg (49 %, 0.15 mmol).

**Schmp.**  $210\text{ }^\circ\text{C}$ . **EA.** theo:  $\text{C}_{27}\text{H}_{48}\text{ZnN}_4\text{O}$ : C, 63.58; H, 9.49; N 10.98. gefunden: C, 64.22; H, 9.86; N, 10.11.  **$^1\text{H NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K):  $\delta = 1.42\text{--}1.49$  (m,  $^3J_{\text{HH}} = 5.4\text{ Hz}$ , 2 H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ),  $1.65\text{--}1.73$  (m,  $^3J_{\text{HH}} = 6\text{ Hz}$ , 2 H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ),  $1.82$  (s, 3 H,  $\text{CNCH}_3$ ),  $1.87$  (s, 3 H,  $\text{CNCH}_3$ ),  $1.89$  (s, 15 H,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ),  $2.07$  (s, 6 H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ),  $2.18$  (s, 6 H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ),  $2.22\text{--}2.26$  (tr,  $^3J_{\text{HH}} = 6\text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ),  $2.29\text{--}2.34$  (tr,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5\text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ),  $3.18\text{--}3.25$  (qu, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7\text{ Hz}$ ,  $\text{CNCH}_2$ ),  $3.28\text{--}3.31$  (qu, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 4.5\text{ Hz}$ ,  $\text{CNCH}_2$ ),  $4.34$  (s, 1 H,  $\text{OCCH}$ ),  $4.44$  (s, 1 H,  $\text{OCCH}$ ).  **$^{13}\text{C NMR}$**  (75.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K):  $\delta = 12.31$  ( $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ),  $19.99$  ( $\text{NCCH}_3$ ),  $20.92$  ( $\text{NCCH}_3$ ),  $27.99$  ( $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ),  $30.03$  ( $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ),  $41.78$  ( $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ),  $45.86$  ( $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ),  $47.60$  ( $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ),  $49.25$  ( $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ),  $57.69$  ( $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ),  $62.00$  ( $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ),  $95.14$  ( $\text{OCCH}$ ),  $96.01$  ( $\text{OCCH}$ ),  $113.69$  ( $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ),  $155.13$  (CN),  $168.65$  (CN),  $182.22$  (CO). **ATR IR:**  $\nu = 3286, 2944, 2929, 2903, 2843, 2810, 2785, 2758, 1613, 1546, 1498, 1456, 1436, 1400, 1329, 1306, 1282, 1259, 1228, 1195, 1151, 1098, 1060, 1007, 971, 942, 896, 861, 837, 783, 762, 720, 645, 577, 477, 442\text{ cm}^{-1}$ .

## 5.12. Synthese von L<sup>5</sup>H<sub>4</sub>



Zunächst wurden 4 g Natrium in einem 1L 3-Halskolben vorgelegt mit einem Rückflusskühler vorgelegt. Es erfolgte die Zugabe aus 10 g 2-Aceto-phenol, welches vorher in 30 mL trockenem Ethylacetat gelöst wurde. Nach der anfänglichen stürmischen Reaktion wurde die gelbe Suspension für 6 h refluxiert. Nach Erkalten der Reaktionslösung wurde die Reaktionslösung mit ca. 150 mL trockenem Diethylether versetzt und die erhaltende Suspension filtriert. Der verbliebende Feststoff wurde mit Diethylether extrahiert. Die erhaltende Lösung wurde anschließend mit 10 mL Eisessig versetzt und für 1 h bei Raumtemperatur (~25°C) gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter verringertem Druck entfernt, der nun erhaltende Feststoff in Diethylether gelöst und bei -30°C zur Kristallisation des Produktes gelagert.

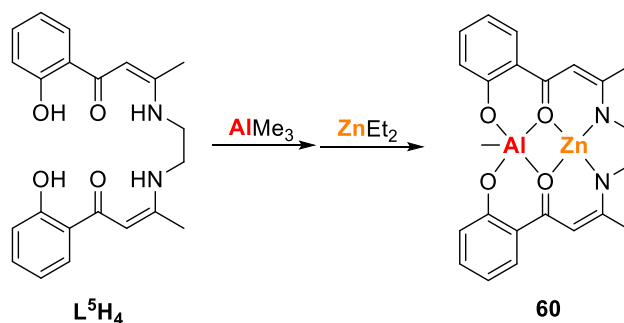
**Ausbeute:** 10.60 g (81 %, 59.5 mmol).

Anschließend wurden 3 g des erhaltenen Acetyl-2-Acetophenols in 20 mL THF gelöst und mit 0.56 mL Ethylendiamin in 5 mL versetzt und bei 50°C für 6 h gerührt. Die erhaltende Reaktionslösung wurde auf ca. 5 mL THF eingeeengt und bei -30°C zur Kristallisation des Produktes gelagert.

**Ausbeute:** 4.87 g (76 %, 12.8 mmol).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta$  = 2.10 (s, 6H, NCCH<sub>3</sub>), 3.60-3.62 (tr, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3 Hz, 4H, NCH<sub>2</sub>), 5.71 (s, 2H, OCCH), 6.76-6.82 (tr, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 9 Hz, 2H, ArH), 6.89-6.92 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6 Hz, 2H, ArH), 7.29-7.35 (tr, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 9 Hz, 2H, ArH), 7.59-7.61 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6 Hz, 2H, ArH), 11.12 (s, 2H, NH), 13.31 (s, 2H, OH).

### 5.13. Synthese von 60

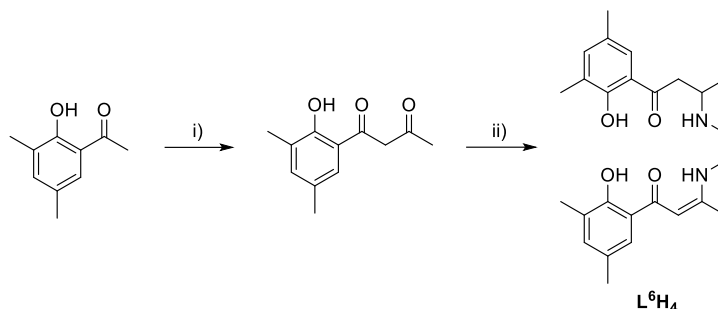


Zunächst wurden 500 mg von  $L^5H_4$  in 20 mL in was gelöst und auf  $0^\circ C$  gekühlt. Es erfolgte die Zugabe einer Äquivalenten Menge  $AlMe_3$  (0.25 mL). Nach der Zugabe wurde die Reaktionslösung auf Raumtemperatur ( $\sim 25^\circ C$ ) aufgewärmt. Nach 20 Minuten erfolgte die Zugabe einer Äquivalenten Menge einer 1M Lösung  $ZnEt_2$  in Hexan (0.1 mL). Nach 10 Minuten wurde eine orangene Suspension erhalten. Die Suspension wurde für 3 h gerührt und das Lösungsmittel anschließend unter verringertem Druck entfernt. Der erhaltende Feststoff wurde 2-mal mit 10 mL *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt wurde als orangenes Pulver erhalten.

**Ausbeute:** 523 mg (83 %, 1.1 mmol).

$^1H$  NMR (300 MHz, Pyridin- $d_5$ , 388.15 K):  $\delta$  = -1.07 (s, 3H,  $AlCH_3$ ), 1.75 (s, 6H,  $NCCH_3$ ), 3.30-3.40 (m,  $^3J_{HH}$  = 8.25 Hz, 2H,  $NCH_2$ ), 3.48-3.58 (m,  $^3J_{HH}$  = 7.5 Hz, 2H,  $NCH_2$ ), 5.46 (s, 2H,  $OCCH$ ), 6.43-6.48 (tr,  $^3J_{HH}$  = 7.5 Hz, 2H,  $ArH$ ), 7.03 (br, 4H,  $ArH$ ), 7.39 (br, 2H,  $ArH$ ).

## 5.14. Synthese von L<sup>6</sup>H<sub>4</sub>



3.75 g Natrium wurden in einem 1L 3-Halskolben vorgelegt mit einem Rückflusskühler vorgelegt. Es erfolgte die Zugabe aus 10 g 4,6-Dimethyl-2-Aceto-phenol, welches vorher in 30 mL trockenem Ethylacetat gelöst wurde. Nach der anfänglichen stürmischen Reaktion wurde die gelbe Suspension für 6 h refluxiert. Nach Erkalten der Reaktionslösung wurde die Reaktionslösung mit ca. 150 mL trockenem Diethylether versetzt und die erhaltende Suspension filtriert. Der verbliebende Feststoff wurde mit Diethylether extrahiert. Die erhaltende Lösung wurde anschließend mit 9.4 mL Eisessig versetzt und für 1 h bei Raumtemperatur (~25°C) gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter verringertem Druck entfernt, der nun erhaltende Feststoff in Diethylether gelöst und bei -30°C zur Kristallisation des Produktes gelagert.

**Ausbeute:** 10.68 g (85 %, 51.77 mmol).

Anschließend wurden 3 g 4,6-Dimethyl-(Acetyl-2-Aceto)phenols in 20 mL THF gelöst und mit 0.49 mL Ethylendiamin in 5 mL versetzt und bei 50°C für 6 h gerührt. Die erhaltene Reaktionslösung wurde auf ca. 15 mL THF eingeeengt und bei -30°C zur Kristallisation des Produktes gelagert.

**Ausbeute:** 5.08 g (80 %, 11.6 mmol).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ = 2.00 (s, 6H, NCCH<sub>3</sub>), 2.13 (s, 6H, Ar-CH<sub>3</sub>), 2.15 (s, 6H, Ar-CH<sub>3</sub>), 3.49-3.51 (tr, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3 Hz, 4H, NCH<sub>2</sub>), 5.61 (s, 2H, OCCH), 6.94 (s, 2H, ArH), 7.17 (s, 2H, ArH), 10.97 (s, 2H, NH), 13.28 (s, 2H, OH).

## 6. Literaturverzeichnis

- [1] B. Laycock, M. Nikolić, J. M. Colwell, E. Gauthier, P. Halley, S. Bottle, G. George, *Prog. Polym. Sci.* **2017**, *71*, 144.
- [2] "<https://de.statista.com/statistik/daten/studie/167099/umfrage/weltproduktion-von-kunststoff-seit-1950/>".
- [3] C. Ostle, R. C. Thompson, D. Broughton, L. Gregory, M. Wootton, D. G. Johns, *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 1622.
- [4] H.-J. Endres, A. Siebert-Raths, *Technische Biopolymere. Rahmenbedingungen, Marktsituation, Herstellung, Aufbau und Eigenschaften*, Hanser, München, **2009**.
- [5] M. Vert, *Biomacromolecules* **2005**, *6*, 538.
- [6] A. P. Gupta, V. Kumar, *Eur. Polym. J.* **2007**, *43*, 4053.
- [7] "Market – European Bioplastics e.V. (european-bioplastics.org)".
- [8] M. D. Lechner, K. Gehrke, E. H. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2014**.
- [9] E. Fazekas, P. A. Lowy, M. Abdul Rahman, A. Lykkeberg, Y. Zhou, R. Chambenahalli, J. A. Garden, *Chem. Soc. Rev.* **2022**, *51*, 8793.
- [10] D. R. Moore, M. Cheng, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11911.
- [11] W. Gruszka, J. A. Garden, *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 3252.
- [12] O. Nuyken, S. Pask, *Polymers* **2013**, *5*, 361.
- [13] A. A. Shah, F. Hasan, A. Hameed, S. Ahmed, *Biotechnol. Adv.* **2008**, *26*, 246.
- [14] a) J. A. Galbis, M. d. G. García-Martín, M. V. de Paz, E. Galbis, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 1600; b) M. J. Stanford, A. P. Dove, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 486; c) E. Stirling, Y. Champouret, M. Visseaux, *Polym. Chem.* **2018**, *9*, 2517; d) F. M. García-Valle, T. Cuenca, M. E. Mosquera, S. Milione, J. Cano, *Eur. Polym. J.* **2020**, *125*, 109527.
- [15] Y. Sarazin, J.-F. Carpentier, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 3564.
- [16] O. Dechy-Cabaret, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 6147.
- [17] a) A. Kowalski, A. Duda, S. Penczek, *Macromolecules* **2000**, *33*, 7359; b) B. J. O'Keefe, M. A. Hillmyer, W. B. Tolman, *Dalton Trans.* **2001**, 2215.
- [18] D. L. Kaplan (Ed.) *Biopolymers from Renewable Resources*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1998**.
- [19] a) H. R. Kricheldorf, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5579; b) D. Garlotta, *J. Polym. Environ.* **2001**, *9*, 63.
- [20] H. R. Kricheldorf, R. Dunsing, *Makromol. Chem.* **1986**, *187*, 1611.
- [21] A. P. Dove, *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 1409.
- [22] B. G. G. Lohmeijer, R. C. Pratt, F. Leibfarth, J. W. Logan, D. A. Long, A. P. Dove, F. Nederberg, J. Choi, C. Wade, R. M. Waymouth et al., *Macromolecules* **2006**, *39*, 8574.

- [23] A. P. Dove, R. C. Pratt, B. G. G. Lohmeijer, R. M. Waymouth, J. L. Hedrick, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13798.
- [24] Y. Bai, Z. Lei, *Polym. Int.* **2007**, *56*, 1261.
- [25] W. Jeong, J. L. Hedrick, R. M. Waymouth, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8414.
- [26] S. Csihony, D. A. Culkin, A. C. Sentman, A. P. Dove, R. M. Waymouth, J. L. Hedrick, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9079.
- [27] D. A. Culkin, W. Jeong, S. Csihony, E. D. Gomez, N. P. Balsara, J. L. Hedrick, R. M. Waymouth, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2681; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2627.
- [28] H. A. Brown, A. G. de Crisci, J. L. Hedrick, R. M. Waymouth, *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 1113.
- [29] W. Jeong, E. J. Shin, D. A. Culkin, J. L. Hedrick, R. M. Waymouth, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4884.
- [30] A. L. Dunn, C. R. Landis, *Macromolecules* **2017**, *50*, 2267.
- [31] J.-M. Raquez, P. Dubois, O. Coulembier, *Handbook of ring-opening polymerization*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **op. 2009**.
- [32] T. F. Al-Azemi, L. Kondaveti, K. S. Bisht, *Macromolecules* **2002**, *35*, 3380.
- [33] M. Ryner, K. Stridsberg, A.-C. Albertsson, H. von Schenck, M. Svensson, *Macromolecules* **2001**, *34*, 3877.
- [34] S. Paul, Y. Zhu, C. Romain, R. Brooks, P. K. Saini, C. K. Williams, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 6459.
- [35] J. Clayden, N. Greeves, S. G. Warren, *Organische Chemie*, Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg, **2013**.
- [36] a) M. SZWARC, *Nature* **1956**, *178*, 1168; b) S. Penczek, J. Pretula, P. Lewiński, *Polymers* **2017**, *9*.
- [37] M. R. Kember, A. Buchard, C. K. Williams, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 141.
- [38] G. Trott, P. K. Saini, C. K. Williams, *Philos. Trans. Royal Soc.* **2016**, *374*.
- [39] G. A. Bhat, D. J. Darensbourg, *Green Chem.* **2022**, *24*, 5007.
- [40] a) L. Piao, M. Deng, X. Chen, L. Jiang, X. Jing, *Polymer* **2003**, *44*, 2331; b) Y. Wang, B. Liu, X. Wang, W. Zhao, D. Liu, X. Liu, D. Cui, *Polym. Chem.* **2014**, *5*, 4580.
- [41] a) V. Balasanthiran, M. H. Chisholm, K. Choojun, C. B. Durr, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 2781; b) R. A. Collins, J. Unruangsri, P. Mountford, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 759.
- [42] a) J. Hu, C. Kan, H. Wang, H. Ma, *Macromolecules* **2018**, *51*, 5304; b) H. Wang, J. Guo, Y. Yang, H. Ma, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 10942; c) W. Yi, H. Ma, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 11821.
- [43] T. J. J. Whitehorne, B. Vabre, F. Schaper, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 6339.
- [44] J. A. Garden, P. K. Saini, C. K. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 15078.



- [45] S. Ghosh, E. Glöckler, C. Wölper, A. Tjaberings, A. H. Gröschel, S. Schulz, *Organometallics* **2020**, *39*, 4221.
- [46] L. Bourget-Merle, M. F. Lappert, J. R. Severn, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3031.
- [47] S. Ghosh, P. M. Schäfer, D. Dittrich, C. Scheiper, P. Steiniger, G. Fink, A. N. Ksiazkiewicz, A. Tjaberings, C. Wölper, A. H. Gröschel et al., *ChemistryOpen* **2019**, *8*, 951.
- [48] F. Drouin, P. O. Oguadinma, T. J. J. Whitehorne, R. E. Prud'homme, F. Schaper, *Organometallics* **2010**, *29*, 2139.
- [49] F. Drouin, T. J. J. Whitehorne, F. Schaper, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 1396.
- [50] a) S. Dagorne, M. Normand, E. Kirillov, J.-F. Carpentier, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 1869; b) S. Ghosh, D. Chakraborty, V. Ramkumar, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2015**, *53*, 1474; c) S. Ghosh, R. R. Gowda, R. Jagan, D. Chakraborty, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 10410; d) Y. Yang, H. Wang, H. Ma, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 5839.
- [51] T. J. J. Whitehorne, F. Schaper, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 10334.
- [52] T. J. J. Whitehorne, F. Schaper, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 13612.
- [53] M. Keram, H. Ma, *Appl. Organometal. Chem.* **2017**, *31*, e3893.
- [54] J. Gao, D. Zhu, W. Zhang, G. A. Solan, Y. Ma, W.-H. Sun, *Inorg. Chem. Front.* **2019**, *6*, 2619.
- [55] M. Proverbio, N. G. Galotto, S. Losio, I. Tritto, L. Boggioni, *Polymers* **2019**, *11*.
- [56] Di Li, Y. Peng, C. Geng, K. Liu, D. Kong, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 11295.
- [57] a) S. Gong, P. Du, H. Ma, *Chin. J. Polym. Sci.* **2018**, *36*, 190; b) S. Gong, H. Ma, *Dalton Trans.* **2008**, 3345; c) D. Kong, Y. Peng, Di Li, Y. Li, P. Chen, J. Qu, *Inorg. Chem. Commun.* **2012**, *22*, 158.
- [58] X. Ma, M. Yao, M. Zhong, Z. Deng, W. Li, Z. Yang, H. W. Roesky, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2017**, *643*, 198.
- [59] N. Lu, Z. Jiang, H. Pei, W. Liu, Y. Li, Y. Dong, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, *2017*, 1320.
- [60] C. A. L. Lidston, S. M. Severson, B. A. Abel, G. W. Coates, *ACS Catal.* **2022**, *12*, 11037.
- [61] a) X. Jiang, N. Zhao, Z. Li, *Chin. J. Chem.* **2021**, *39*, 2403; b) G. M. Miyake, E. Y.-X. Chen, *Macromolecules* **2011**, *44*, 4116; c) D. Specklin, F. Hild, L. Chen, L. Thévenin, M. Munch, F. Dumas, F. Le Bideau, S. Dagorne, *Chem. Cat. Chem.* **2017**, *9*, 3041; d) J. Wang, Y. Tao, *Macromol. Rapid Commun.* **2021**, *42*, e2000535; e) A. Rostami, E. Sadeh, S. Ahmadi, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2017**, *55*, 2483.
- [62] B. A. Abel, C. A. L. Lidston, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 12760.
- [63] D. J. Darensbourg, W.-C. Chung, S. J. Wilson, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 3050.
- [64] E. Hosseini Nejad, C. G. W. van Melis, T. J. Vermeer, C. E. Koning, R. Duchateau, *Macromolecules* **2012**, *45*, 1770.
- [65] A. B. Kremer, P. Mehrkhodavandi, *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *380*, 35.

- [66] H.-Y. Tang, H.-Y. Chen, J.-H. Huang, C.-C. Lin, *Macromolecules* **2007**, *40*, 8855.
- [67] H. Peng, Z. Zhang, R. Qi, Y. Yao, Y. Zhang, Q. Shen, Y. Cheng, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 9828.
- [68] C. Scheiper, C. Wölper, D. Bläser, J. Roll, S. Schulz, *Z. Naturforsch. B* **2014**, *69*, 1365.
- [69] C. Scheiper, D. Dittrich, C. Wölper, D. Bläser, J. Roll, S. Schulz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014*, 2230.
- [70] S. Kissling, M. W. Lehenmeier, P. T. Altenbuchner, A. Kronast, M. Reiter, P. Deglmann, U. B. Seemann, B. Rieger, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 4579.
- [71] S. Kissling, P. T. Altenbuchner, M. W. Lehenmeier, E. Herdtweck, P. Deglmann, U. B. Seemann, B. Rieger, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 8148.
- [72] M. W. Lehenmeier, S. Kissling, P. T. Altenbuchner, C. Bruckmeier, P. Deglmann, A.-K. Brym, B. Rieger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9821.
- [73] a) Z. Cai, D. Xiao, L. H. Do, *Comments Inorg. Chem.* **2019**, *39*, 27; b) W. Gruszka, A. Lykkeberg, G. S. Nichol, M. P. Shaver, A. Buchard, J. A. Garden, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 11785.
- [74] A. C. Deacy, A. F. R. Kilpatrick, A. Regoutz, C. K. Williams, *Nat. Chem.* **2020**, *12*, 372.
- [75] A. C. Deacy, C. B. Durr, R. W. F. Kerr, C. K. Williams, *Catal. Sci. Technol.* **2021**, *11*, 3109.
- [76] G. S. Sulley, G. L. Gregory, T. T. D. Chen, L. Peña Carrodeguas, G. Trott, A. Santmarti, K.-Y. Lee, N. J. Terrill, C. K. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 4367.
- [77] A. C. Deacy, C. B. Durr, J. A. Garden, A. J. P. White, C. K. Williams, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 15575.
- [78] T. Ohkawara, K. Suzuki, K. Nakano, S. Mori, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 10728.
- [79] F. Jutz, A. Buchard, M. R. Kember, S. B. Fredriksen, C. K. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 17395.
- [80] A. C. Deacy, C. B. Durr, C. K. Williams, *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 223.
- [81] M. S. Hill, D. J. Liptrot, C. Weetman, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 972.
- [82] a) D. J. Darensbourg, A. I. Moncada, *Macromolecules* **2009**, *42*, 4063; b) D. J. Darensbourg, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2388.
- [83] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 186.
- [84] Y. A. Chang, R. M. Waymouth, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2017**, *55*, 2892.
- [85] R. W. F. Kerr, P. M. D. A. Ewing, S. K. Raman, A. D. Smith, C. K. Williams, P. L. Arnold, *ACS Catal.* **2021**, *11*, 1563.
- [86] H. R. Kricheldorf, S.-R. Lee, *Macromolecules* **1995**, *28*, 6718.
- [87] S. H. Reisberg, H. J. Hurley, R. T. Mathers, J. M. Tanski, Y. D. Y. L. Getzler, *Macromolecules* **2013**, *46*, 3273.

- [88] E. Glöckler, S. Ghosh, C. Wölper, D. Coban, A. H. Gröschel, S. Schulz, *Polyhedron* **2022**, *222*, 115918.
- [89] S. Ghosh, Y. Schulte, C. Wölper, A. Tjaberings, A. H. Gröschel, G. Haberhauer, S. Schulz, *Organometallics* **2022**, *41*, 2698.
- [90] J. Weil, R. T. Mathers, Y. D. Y. L. Getzler, *Macromolecules* **2012**, *45*, 1118.
- [91] J. Schoening, C. Wölper, S. Schulz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2023**, *26*.
- [92] J. Schoening, C. Ganesamoorthy, C. Wölper, E. Solel, P. R. Schreiner, S. Schulz, *Dalton Trans.* **2022**, *51*, 8249.
- [93] J. Schoening, A. Gehlhaar, C. Wölper, S. Schulz, *Chem. Eur. J.* **2022**, *28*, e202201031.
- [94] X. Liang, F. Tan, Y. Zhu, *Front. Chem.* **2021**, *9*, 647245.
- [95] G. Wittig, *Ann. Chem.* **1920**, 173.
- [96] R. Graziani, M. Vidali, U. Casellato, P. A. Vigato, *Trans. Met. Chem.* **1978**, *3*, 99.
- [97] A. J. Gaston, Z. Greindl, C. A. Morrison, J. A. Garden, *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 2294.
- [98] R. N. Grimes (Ed.) *Inorganic Syntheses, volume 29*, Wiley, New York [etc.], **2007**.
- [99] E. Y.-J. Min, J. E. Bercaw, S. Chen, Z.-L. Xue in *Inorg. Synth.* (Eds.: G. S. Girolami, A. P. Sattelberger), John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA, **2014**, pp. 52–57.
- [100] U. M. Dzhemilev, A. G. Ibragimov, G. A. Tolstikov, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *406*, 1.
- [101] J. Lorberth, *J. Organomet. Chem.* **1969**, *19*, 189.
- [102] R. Blom, J. Boersma, P. H. M. Budzelaar, B. Fischer, A. Haaland, H. V. Volden, J. Weidlein, R. A. Zingaro, *Acta Chem. Scand.* **1986**, *40a*, 113.
- [103] M. W. Stoddart, J. H. Brownie, M. C. Baird, H. L. Schmider, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 3440.

## 7. Publikationen und Konferenzen

1. S. Ghosh, E. Glöckler, C. Wölper, A. Tjabering, A. H. Gröschel, S. Schulz, *Organometallics* **2020**, *23*, 4221.  
"Heteroleptic  $\beta$ -ketoiminate magnesium catalysts for the ROP of Lactide"
2. E. Glöckler, S. Ghosh, C. Wölper, D. Coban, A. H. Gröschel, S. Schulz, *Polyhedron* **2022**, *222*, 115918.  
"Binuclear ketodiiminate magnesium complexes for the ROP of cyclic *L*-Lactide and  $\epsilon$ -Caprolactone"
3. E. Glöckler, S. Ghosh, S. Schulz, *Polymer Reviews* **2023**, *63*, 478.  
" $\beta$ -Diketiminate and  $\beta$ -Ketoiminate Metal Catalysts for Ring-Opening-Polymerization of Cyclic Esters."

### Publikationen außerhalb der Dissertation

1. C. Ganeshamoorthy, J. Krüger, E. Glöckler, C. Helling, L. John, W. Frank, C. Wölper, S. Schulz, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 9495.  
"Comprehensive Study on Reactions of Group 13 Diyls with Tetraorganodipentelanes"
2. S. Ghosh, E. Glöckler, C. Wölper, A. Tjaberings, A. H. Gröschel, S. Schulz, *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 13475.  
"Active Ga-catalysts for the ring opening homo- and copolymerization of cyclic esters, and copolymerization of epoxide and anhydrides"
3. S. Ghosh, E. Glöckler, C. Wölper, A. Tjaberings, A. H. Gröschel, S. Schulz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2021**, *647*, 1594.  
"Synthesis and Catalytic Activity of Gallium Schiff-base Complexes in the Ring-Opening Homo- and Copolymerization of Cyclic Esters"
4. S. Ghosh, E. Glöckler, C. Wölper, J. Linders, N. Janoszka, A. H. Gröschel, S. Schulz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2022**, e202101017.

### Posterbeiträge

1. E. Glöckler, S. Ghosh, S. Schulz  
"Magnesium Phenoxide Complexes Bearing Ketoiminate Ligands: Catalysis towards the ROP of Lactide"  
2<sup>nd</sup> IMPRS – Recharge Symposium Catalysis towards Green Chemistry, 2019 in Essen, Deutschland.
2. E. Glöckler, S. Schulz  
"Binuclear ketodiiminate magnesium complexes for the synthesis of cyclic Polylactide and Polycaprolactone"  
29<sup>th</sup> ICOMC, 2022, in Prag, Tschechien.

## **8. Lebenslauf**

**"Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten."**

## 9. Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere hiermit, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel

**„Untersuchung kooperativer Effekte bimetallische Komplexe in der Polymersynthese“**

selbstständig und ohne unzulässige fremde Hilfe verfasst habe. Ich habe keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt. Weiterhin erkläre ich, dass diese Arbeit in dieser oder ähnlicher Form noch bei keiner anderen Universität eingereicht wurde.

---

- Eduard Glöckler -