

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

WACKER-Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie

Entwicklung neuer Katalysatoren für die Synthese von
biologisch abbaubarem Poly(3-hydroxybutyrat) aus
großtechnisch verfügbaren Rohstoffen

Robert Reichardt

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

Doktors der Naturwissenschaften

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. Kai-Olaf Hinrichsen

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr. Dr. h.c. Bernhard Rieger
2. Univ.-Prof. Dr. Klaus Köhler
3. Priv.-Doz. Dr. Gerhard Maier

Die Dissertation wurde am 02.05.2011 bei der
Technischen Universität München eingereicht
und durch die Fakultät für Chemie am 27.06.2011 angenommen.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 2007 bis August 2010 am WACKER-Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie der Technischen Universität München unter der Leitung von Prof. Dr. Dr. h.c. Bernhard Rieger durchgeführt.



Danksagung

Mein Dank gilt Herrn *Prof. Bernhard Rieger*, zum einen für die interessante Themenstellung, die Unterstützung bei der Durchführung und die ausgezeichneten Arbeitsbedingungen, zum anderen für die stetige Bereitschaft zu Diskussionen, die hervorragende Ausbildung als auch die Bereitschaft in vielen Angelegenheiten über die Dr.-Arbeit hinaus beratend zur Seite zu stehen. Die oftmals lustigen Diskussionen am Abend im Labor werden mir sicherlich fehlen.

Besonderer Dank gilt Herrn *Dr. Carsten Troll* für seine große Unterstützung beim Aufbau der Autoklaven und jeglichen Erfahrungsaustausch. Dein großer Einsatz sorgte für die stets hervorragenden Arbeitsbedingungen.

Der *BASF SE* in Ludwigshafen möchte ich für die finanzielle Unterstützung und den Einblick in die industrielle Anwendbarkeit danken. Frau *Dr. Anna Brym*, Herrn *Dr. Hans-Helmut Görtz* und Herrn *Dr. Tobias Steinke* für die gute Zusammenarbeit in der Projektleitung, ein spezieller Dank an Herrn *Dr. Peter Deglmann* für die Ausführung und erklärenden Worte zu den DFT-Berechnungen.

Des Weiteren bedanke ich mich bei meinem Arbeitskollegen *Dr. Sergej Vagin*, der mir stets für Diskussionen und der Reparatur der GPC-Anlage zur Seite stand. *Dr. Uwe Seemann* gilt mein Dank für die vielleicht besten Jahre meines Lebens zusammen im Labor, neben Diskussionen und Beratung ist vor allem deine Freundschaft ein wichtiger Baustein dieser Arbeit.

Meinen Diplomanenden *Christian Bruckmeier* und *Maximilian Lehenmeier* danke ich für die tolle Zusammenarbeit und die guten Ideen während unseren Diskussionen. Darüber hinaus möchte ich mich bei allen Bachelorstudenten bedanken, die im Rahmen ihrer Bachelor's Thesis mit großem Eifer zum Fortschritt dieser Arbeit beigetragen haben. *Patrick Werz, Sebastian Kraus, Richard Reithmeier, Markus Meier, Benedikt Soller, Florian Groche* und *Simon Meister* gilt daher mein Dank.

Bei *Sabine Martinez-Große* bedanke ich mich für die Messung zahlreicher Elementaranalysen, den Technikerinnen *Alexandra Jonovic* und *Katia Rodewald* sowie unseren Sekretärinnen *Annette Bauer* und *Sabine Saul-Hubrich* bin ich für jede Unterstützung und die Ablenkung bei dem ein oder anderen Spieleabend sehr dankbar.

Allen Studenten, die in einem oder mehreren Praktika mich unterstützt haben, danke ich für die gute Zusammenarbeit, besonders bei *Peter Altenbuchner, Tobias Wörndl* und *Gabriel Fischer*.



Bei allen Mitgliedern des WACKER-Lehrstuhls möchte ich mich für die unglaublich herzliche Atmosphäre im Arbeitskreis und für eine tolle Zeit in Garching bedanken, insbesondere bei *Joachim Dengler* und *Manuel Winkenstette*.

Herrn *Dr. Dyllick-Brenzinger* danke ich herzlichst für die Korrekturen und Anregungen beim Schreiben dieser Arbeit. Nicht unerwähnt möchte Herrn *Axel Freißler* lassen, schließlich hat mit ihm das lange Kapitel meiner Chemie-Laufbahn begonnen.

Zuletzt geht der Dank an alle meine Freunde, die mich in den letzten Jahren im Studium und anschließender Promotion unterstützt haben. Ganz besonders bedanken möchte ich mich bei meiner Mutter, die mir die ganze Zeit über mit Rat und Tat zur Seite stand, mich vor viel Papierkrieg bewahrt hat und sehr viel Geduld mit mir in stressigen Zeiten hatte...

...vielen Dank euch allen.

Abkürzungen

3-HB	3-Hydroxybuttersäure
β -BL	β -Butyrolacton
γ -BL	γ -Butyrolacton
γ -VL	γ -Valerolacton
δ -VL	δ -Valerolacton
ϵ -CL	ϵ -Caprolacton
AACS	Acetoacetyl-CoA-synthetase
ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol
Ad	Adamantyl
ADP	Adenosindiphosphat
AMP	Adenosinmonophosphat
AS	Adipinsäure
ATP	Adenosintriphosphat
ATR	Abgeschwächte Totalreflexion (<i>attenuated total reflection</i>)
Bdh1	3-Hydroxybuttersäuredehydrogenase
BINAP	2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphtyl
Bu	Butyl
Buk	Butyratkinase
Cp	Cyclopentadienyl
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan
DE	Diethylether
DFT	Dichte-Funktional-Theorie
DLLA	D,L-Dilactid
DMAP	Dimethylaminopyridin
DMF	Dimethylformamid



DSC	Differential Thermoanalyse (<i>Differential Scanning Calorimetry</i>)
E.coli	Escherichia coli
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
ee	Enantiomerenüberschuss (<i>enantiomeric excess</i>)
EPS	Expandiertes Poly(styrol)
ESI	Elektrospray-Ionisation
EU	Europäische Union
FAD	Flavin-Adenin-Dinucleotid (oxidierte Form)
FADH ₂	Flavin-Adenin-Dinucleotid (reduzierte Form)
GC	Gaschromatographie
GPC	Gelpermeationschromatographie
h	Stunde(n)
HDPE	Schwach verzweigtes Poly(ethylen) (<i>high-density poly(ethylene)</i>)
Hex	Hexan
HPLC	Hochleistungsflüssigchromatographie (<i>high performance liquid chromatography</i>)
IBAW	Interessengemeinschaft Biologisch Abbaubare Werkstoffe
<i>i</i> -Pr	Isopropyl
IR	Infrarot-Spektroskopie
Kat	Katalysator
LDA	Lithiumdiisopropylamin
LDPE	stark verzweigtes Poly(ethylen) (<i>low-density poly(ethylene)</i>)
LLDPE	Lineares Poly(ethylene) niederer Dichte (<i>linear-low-density poly(ethylene)</i>)
M _z	Mittlere Molmasse (Zahlenmittel)
M _w	Mittlere Molmasse (Gewichtsmittel)
MALDI	Matrix-unterstützte Laser-Desorption-Ionisation (<i>matrix-assisted laser desorption ionization</i>)
Me	Methyl
MGS	Methylglyoxalsynthase

Min	Minute(n)
Mio	Million(en)
Mon	Monomer
MS	Massenspektroskopie
MVA	Müllverbrennungsanlage
NAD ⁺	Nicotinsäureamid-Adenin-Dinucleotid (oxidierte Form)
NADH	Nicotinsäureamid-Adenin-Dinucleotid (reduzierte Form)
NMR	Magnetische Kernresonanzspektroskopie (nuclear magnetic resonance)
NREL	National Renewable Energy Laboratory
PA	Poly(amid)
PBS	Poly(butylensuccinat)
PC	Poly(carbonat)
PD	Polydispersität
PE	Poly(ethylen)
PET	Poly(ethylenterephthalat)
PHB	Poly(3-hydroxybutyrat)
PhbA	β-Ketothiolase
PhbB	Acetoacetyl-CoA-Reductase
PhbC	Poly(3-Hydroxybutyrat)-synthase
PhaZ	P(3-Hydroxybutyrat)-depolymerase
PhaZc	D-(–)-Hydroxybutyratdimerhydrolase
PLA	Poly(lactid), Poly(milchsäure)
PMMA	Poly(methylmethacrylat)
PNNL	Pacific Northwest National Laboratory
PO	Propylenoxid
PP	Poly(propylen)
PPN	Bis(triphenylphosphine)iminium
ppm	parts per million (10 ⁻⁶)



PSS	Poly(styrol)standard
Ptb	Phosphor-transbutyrylase
PUR	Poly(urethan)
PVC	Poly(vinylchlorid)
Py	Pyridin
PyBOx	Pyridylbisoxazolyl
rac.	racemisch
RO	Reaktionsordnung
ROP	Ringöffnungspolymerisation
RT	Raumtemperatur
SAN	Styrol-Acrylnitril
Sdp.	Siedepunkt
t	Tonnen
<i>t</i> -Bu	<i>tert</i> -Butyl
Tf	Triflat
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
TIBAO	Tetraisobutyldialuminoxan
TMEDA	N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin
TMS	Trimethylsilyl
TOF	Turn-Over-Frequency
Trt	Trityl

1. Einleitung.....	8
2. Biologisch abbaubare Kunststoffe	11
2.1 Begriffsklärung	11
2.2 Marktsituation für Biokunststoffe	13
2.3 Produktionskapazität	14
3. Poly(3-hydroxybutyrat)	15
3.1 Eigenschaften.....	15
3.2 Anwendungen und resultierende Marktchancen.....	22
3.3 Restriktionen der fermentativen Synthese von PHB	25
4. Alternative Syntheserouten.....	29
5. Entwicklung der Strategien	33
5.1 Vorbemerkung.....	33
5.2 Synthetische Überlegungen	35
6. Ringöffnungspolymerisation von rac. β-Butyrolacton mit Cr-Komplexen... 41	41
6.1 Entwicklung eines Referenzsystems	41
6.1.1 Bestimmung der Turn-Over-Frequency	42
6.1.2 Analyse der Mikrostruktur	43
6.1.3 Analyse der Molmasse	44
6.1.4 Aufreinigung des Monomers	46
6.2 Katalysatorsynthese	54
6.3 Wasserfreie Synthese der Chrom-Salphen	57
6.4 Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus	60
6.5 Untersuchungen zur Initiierung	66
6.6 Polymerisation mit verschiedenen Salphen-Substitutionsmustern	68
6.7 Versuche zur Veränderung der Stereochemie	72
6.7.1 Polymerisation mit dreizähligen Chrom-Komplexen.....	72
6.7.2 Polymerisation mit dimeren Chrom-Komplexen	76
7. DFT-Berechnungen zur ROP von β-BL	78
8. ROP von β-BL mit verschiedenen Metall(salphen)-Komplexen	82
8.1 DFT-Berechnungen zur ROP von β -BL am Modellsystem	82
8.2 Evaluierung des Modellsystems	84
8.2.1 ROP von β -BL mittels Al- und Fe(salphen)-Komplexen	84

8.2.2 Vergleich der Reaktivität von β -BL mit β -PL.....	87
8.3 DFT-Berechnungen zur ROP von β -BL im realen System.....	88
9. Seltenerd-katalysierte ROP von β-BL	92
9.1 ROP von β -BL mit Lanthan-Komplexen	93
9.2 ROP von β -BL mit Yttrium und Zirconium-Komplexen	95
9.2.1 Untersuchungen zu Y-Schiff'sche-Basen-Komplexen	95
9.2.2 ROP von β -BL mittels Yttrocenen	98
9.2.3 ROP von β -BL mittels Zirkonocenen.....	101
9.2.4 ROP von β -BL mittels Ytterbiumkomplexen.....	105
10. ROP von β-BL mittels Metallzentren der Oxidationsstufe II	106
10.1 DFT-Berechnungen zu zweiwertigen Metallzentren	106
10.2 ROP von β -BL mittels N,O,O-Zinkkomplexen	109
10.3 Untersuchung von N,N,O-Zink- und Calciumkomplexen.....	112
10.4 Untersuchungen von bidentaten N,O-Zinkkomplexen	125
11. Versuche zur enantioselektiven Carbonylierung von PO.....	128
11.1 Synthese aus chiralen oder prochiralen Lactonvorstufen.....	128
11.2 Lactonsynthese durch Ringerweiterung von Epoxiden	130
12. Zusammenfassung und Ausblick	141
13. Summary	146
14. Experimentalteil.....	151
14.1 Allgemein	151
14.1.1 DFT-Berechnungen.....	151
14.1.2 Vorbemerkungen	151
14.1.3 Lösemittel.....	152
14.1.4 Aufreinigung β -Butyrolacton	152
14.1.5 Analytik.....	153
14.2 Synthesen	155
14.2.1 Organische Vorstufen	155
14.2.2 Synthese von substituierten Salicylaldehyden	160
14.2.3 Synthese der Liganden	162
14.2.4 Synthese der Tridentat-Liganden	177
14.2.5 Synthese der Metallierungsreagenzien	193
14.2.6 Synthese der Cr ^{III} -Komplexe.....	197
14.2.7 Synthese des Aluminium(salphen)-Komplexes	223
14.2.8 Synthese des Eisen(salphen)-Komplexes.....	224

14.2.9	Synthese von Y(salpren)[N(SiMe ₂ H) ₂]	225
14.2.10	Synthese der Yttrocene	226
14.2.11	Synthese der Zirconocene	228
14.2.12	Synthese der Ytterbocene	230
14.2.13	Synthese der Calciumkomplexe.....	231
14.2.14	Synthese der Zinkkomplexe.....	233
14.2.15	Allgemeine Vorschrift zur Polymerisation	239
14.2.16	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese von Copolymeren	239
14.2.17	Allgemeine Vorschrift zur Carbonylierung von PO.....	240
15.	Literaturverzeichnis	241

1. Einleitung

Das moderne Leben, so wie wir es heute kennen, ist ohne eine stetige Weiterentwicklung von Werkstoffen nicht denkbar. Das 21. Jahrhundert wurde dabei maßgeblich von der Entwicklung neuer, nicht in der Natur vorkommender Materialien geprägt, den Kunststoffen. Die zugrunde liegende makromolekulare Chemie begründet darin ihren hohen Stellenwert in der Chemie als Wirtschaftszweig mit einem stetigen Wachstum von 9% in den Jahren 1950 bis 2008, entsprechend einer globalen Kapazitätssteigerung von 1.5 Mio t. auf über 245 Mio t.^[1] In Folge der Finanzkrise 2009-2010 wurden Lagerbestände reduziert, Produktionsanlagen temporär stillgelegt und Arbeitszeiten angepasst, was zu einem spürbaren Rückgang der Entwicklung führte. Dennoch sind die Entwicklungen ab Mitte 2010 so zu deuten, dass die Marktsituation sich bis 2012 vollständig erholen wird. Der wachsende Pro-Kopf Verbrauch an Kunststoffen, besonders in Asien und Osteuropa, erfordert darüber hinaus weitere Kapazitätssteigerungen.^[1-3]

Kunststoffe weisen gegenüber anderen Materialien, wie z.B. Metallen zahlreiche Vorteile auf. Sie sind vergleichsweise leicht, korrosions- sowie anwendungsbeständig und können darüber hinaus in hohen Stückzahlen bei wesentlich geringeren Temperaturen verarbeitet werden, wodurch Einsparungen fossiler Brennstoffe möglich sind.^[4] Daher überstieg bereits in den 80er Jahren die Weltkunststoffproduktion die metallverarbeitende Industrie.^[5] Hinzu kommt, dass Kunststoffe so vielfältig in ihren Eigenschaften variiert werden können, so dass sie nahezu optimal gewünschte Anforderungen erfüllen, wodurch sie sich für eine Vielzahl von Anwendungen eignen (*Abbildung 1*).

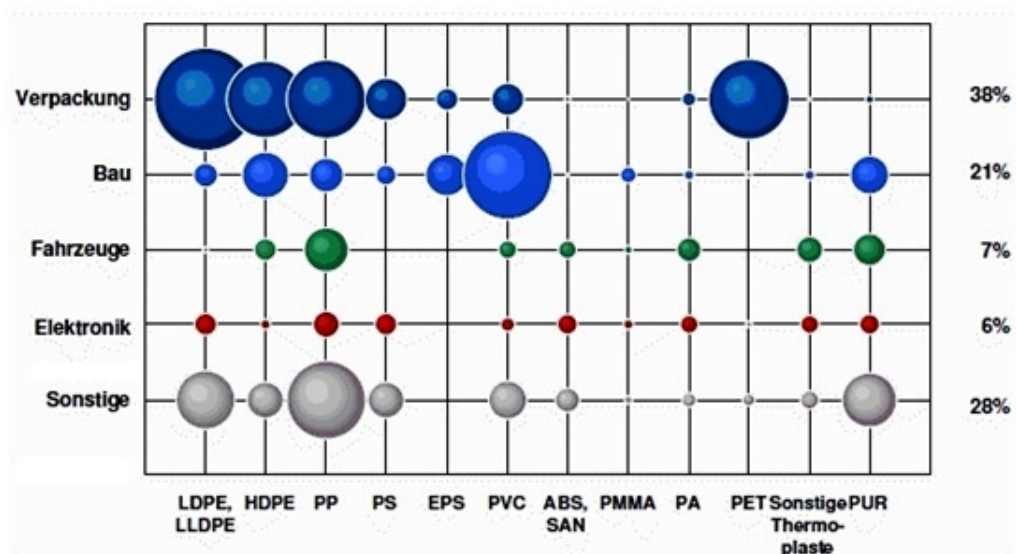


Abbildung 1: Verbrauch an Kunststoff-Werkstoffen 2008 in Europa (total 48.5 Mio t).^[1]

Hauptsächlich werden sie als Verpackungsmaterialien (38%) oder in der Bauindustrie (21%) verwendet, aber auch Spezialanwendungen in Medizin und Technik gewinnen zunehmend an Bedeutung. Den größten Anteil dieser Materialien verzeichnen derzeit die Poly(olefin)e. Poly(ethylen) und Poly(propylen) machen inzwischen 50% des gesamten Kunststoffmarktes aus (*Abbildung 2*).

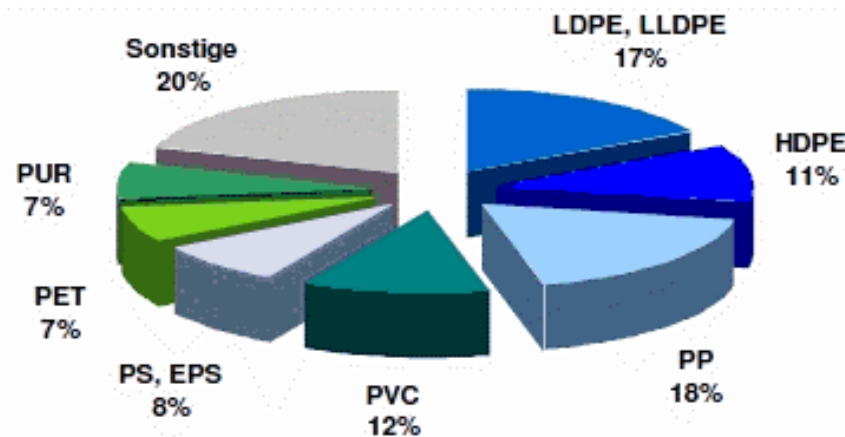


Abbildung 2: Globaler Verbrauch an Kunststoffwerkstoffen nach Polymerart (2008).

Daraus ergeben sich jedoch weitreichende Aufgaben für die Zukunft. Die Hauptanwendung der Poly(olefin)e sind kurzlebige Artikel wie Verpackungen, die nach Gebrauch weggeworfen werden und aufgrund ihrer hohen Haltbarkeit nun eine Belastung für die Umwelt darstellen. Für das Jahr 2007 wurde in der EU eine Kunststoffabfallmenge von knapp 25 Mio t ermittelt bei einer jährlichen Wachstumsrate von mindestens 1%. Die Möglichkeiten, die zur Beseitigung dieser Abfälle zur Verfügung stehen, sind begrenzt. Deponien verlagern das Problem lediglich und schaffen neue Gefahren.^[6] In Folge dessen hat die EU 2005 in der Ablagerungsverordnung das Deponieren von Kunststoffabfällen beschränkt. Bis auf wenige Ausnahmen sind die Mitgliedsstaaten aufgefordert, bis zum Juli 2016, diese Menge um 65% zu reduzieren und andere Verwertungsmöglichkeiten zu finden und zu nutzen.^[7] Da das Recycling von Kunststoffen extrem kostenintensiv ist^[8] und durch Verwendung von nicht sortenreinen Kunststoffmischungen erschwert wird,^[9] ist die Notwendigkeit alternativer Entsorgungswege eine drängende Aufgabe. Die Nutzung des hohen Brennwertes in der Müllverbrennungsanlage ist wegen des damit verbundenen Schadstoffausstoßes und der Verbrennungsrückstände, welche als Sondermüll entsorgt werden müssen, ebenfalls keine dauerhafte Lösung.^[10]

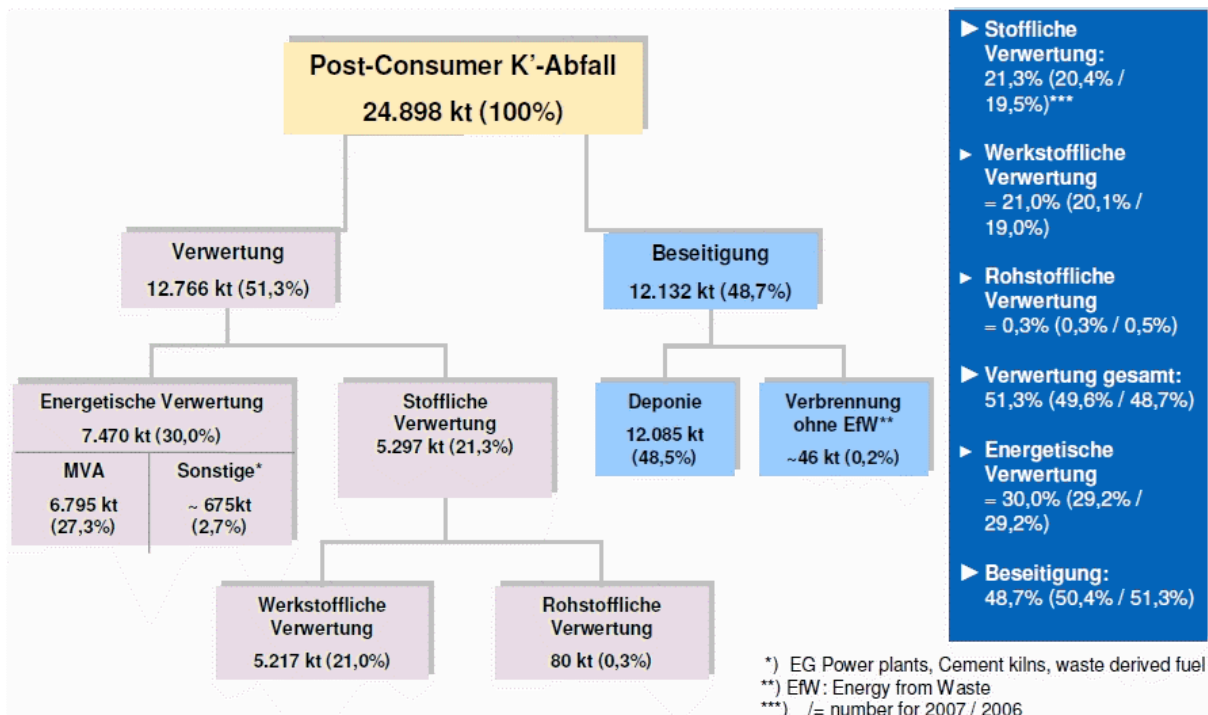


Abbildung 3: Verwertung von Kunststoffabfällen in Europa im Jahr 2007.^[1]

Ein eleganter Ansatz mit jener Problematik umzugehen, ohne auf diese Werkstoffklasse zu verzichten, ist die Verwendung von biologisch abbaubaren Materialien anstelle der konventionellen Kunststoffe, welche nach der Benutzung fermentativ vollständig zu CO₂, Wasser und Biomasse umgewandelt und so der Natur zurückgeführt werden können. Jedoch sind solche Kunststoffe bisher sehr teuer und daher nur in kleinen Spezialanwendungen wie chirurgischen Nahtmaterialien, resorbierbare Wundabdeckungen oder als „Drug-Delivery-Systeme“ zur kontrollierten Freisetzung von Medikamenten im Markt etabliert.

2. Biologisch abbaubare Kunststoffe

2.1 Begriffsklärung

Im gegenwärtigen Sprachgebrauch kommt es oft zu Verwechslungen. Unter dem Begriff **Biokunststoffe** werden zwei generelle Konzepte zusammengefasst. Zum einen *biobasierte Materialien*, die rein aus nachwachsenden Rohstoffen synthetisiert sind aber nicht zwangsweise biologisch abbaubar sind; zum anderen *kompostierbare Produkte nach EU-Norm EN13432*, im Folgenden auch als biologisch abbaubare Kunststoffe bezeichnet, welche entweder aus nachwachsenden oder aus fossilen Rohstoffen hergestellt sein können.

Bei biobasierten Kunststoffen wird versucht, konventionelle Materialien aus erneuerbaren Rohstoffen wie Zucker, Stärke, pflanzlichen Ölen oder Fetten zugänglich zu machen; so z.B. einige Polyester aus Biopropandiol, Polyamide aus Rizinusöl und in Zukunft auch PE oder PVC aus Bioethanol, welcher u.a. aus Zuckerrohr gewonnen wird. Der biologische Kohlenstoff-Anteil kann mittels radiologischer Methoden (ASTM-D6866)¹ bestimmt werden. Nachdem diese Materialien in Teilen nicht biologisch abbaubar sind, ist hier der Fokus nicht auf die Verwertung nach der Nutzung gelegt, sondern eher auf die immer knapper werdenden Rohölreserven. Bedingt durch die erhöhte Nachfrage und den gegebenen Förderbedingungen hat sich der Preis sich in den vergangenen zehn Jahren aufgrund der erhöhten Nachfrage mehr als verdoppelt, wodurch auf Rohöl basierende Produkte sich ebenfalls signifikant verteuerten.^[11]

Bei biologisch abbaubaren Kunststoffen hingegen ist der Blickwinkel auf die Verwertung nach der Benutzung gelegt. Sie sind im überwiegenden Anteil aus nachwachsenden Rohstoffen synthetisiert und können enzymatisch oder hydrolytisch in niedermolekulare Bruchstücke degradiert werden. Diese werden von Mikroorganismen resorbiert und im Idealfall vollständig zu Kohlenstoffdioxid und Wasser abgebaut. Dadurch wird eine naturnahe Kreislaufwirtschaft zwischen Wachstum der Rohstoffe, Synthese des Werkstoffes, Fertigung des Produktes, Nutzung und Verwertung ermöglicht (vgl. *Abbildung 4*). Beispiele hierfür sind Stärke basierte Materialien, Poly(lactid), die Klasse der Poly(hydroxyalkanoat)e, Cellulose-Produkte oder auch Poly(carbonat)e.

¹ Standardisierte Bestimmung des Anteils aus nachwachsenden Rohstoffen mittels Radiocarbonmethode

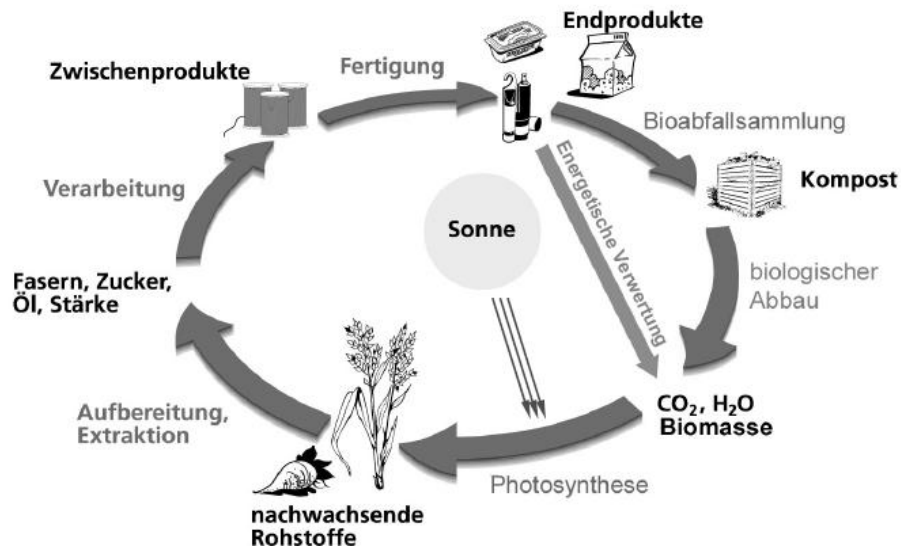


Abbildung 4: Naturnahe Kreislaufwirtschaft; Geschäftsmodell von European Bioplastics.^[12]

Entscheidend für die biologische Abbaubarkeit ist die Anwesenheit von Heteroatomen wie Sauerstoff oder Stickstoff in der Hauptkette des Makromoleküls. Seit dem Jahr 1998 stellen die Prüfung nach EN13432 und die nachfolgende Produktzertifizierung die Kompostierbarkeit durch wissenschaftlichen Nachweis sicher. Die verschiedenen Prüfungen beinhalten neben den Tests auf Abbaubarkeit unter vorgegebenen Bedingungen auch toxikologische Untersuchungen (z.B. auf Schwermetalle, vgl. *Tabelle 1*), darüber hinaus müssen alle Inhaltsstoffe wie Kunststoffadditive offengelegt werden.^[13]

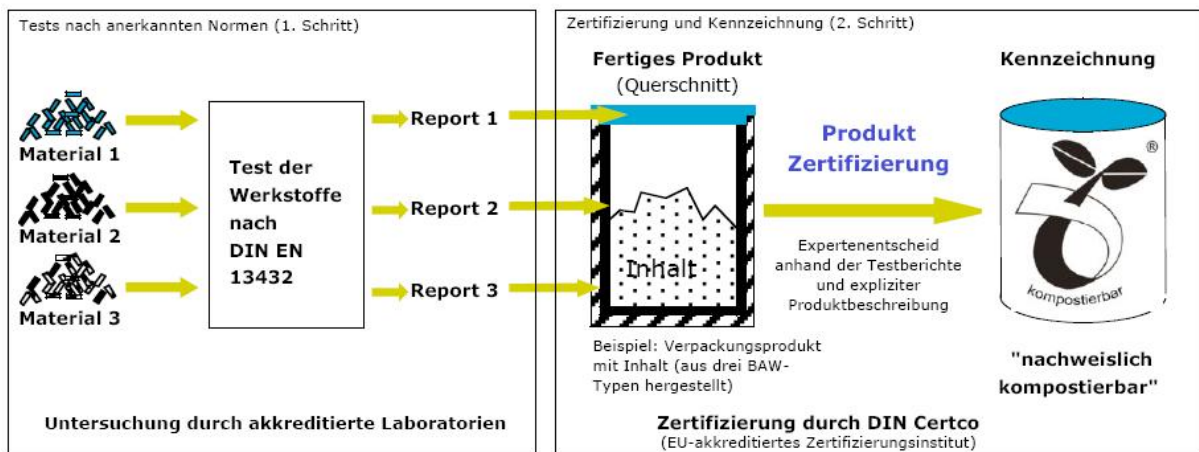


Abbildung 5: Schematische Darstellung der Zertifizierung nach DIN EN13432.^[14]

Tabelle 1: Maximaler Elementgehalt in Verpackungsmaterialien gemäß DIN EN13432, Angaben in mg Element pro kg Verpackung^{§, [15]}

Element	Grenzwert / mg·kg ⁻¹	Element	Grenzwert / mg·kg ⁻¹
Zn	150	Cr	50
Cu	50	Mo	1
Ni	25	As	0.75
Cd	0.5	Se	5
Pb	50	F	100
Hg	0.5		

§ Für Lebensmittelverpackungen muss zusätzlich sichergestellt sein, dass keine Migration der Schwermetalle in die Nahrung auftritt.

2.2 Marktsituation für Biokunststoffe

Nach Einschätzung von *European Bioplastics* (ehem. *IBAW*) lag der Gesamtverbrauch an Biokunststoffprodukten 2007 in der EU bei etwa 75 000 – 100 000 t, was einem verhältnismäßig sehr geringen Anteil der 48 Mio t. des europäischen Plastikmarktes darstellt. Dieser Anteil wird in der Zukunft stark ansteigen, wobei derzeit von einer jährlichen Wachstumsrate von mehr als 20% ausgegangen wird.^[16]

Der Großteil der Biokunststoffe steht jedoch am Anfang ihrer Entwicklung. Schätzungen zu Folge können 5-10% des globalen Kunststoffvolumens durch diese Biokunststoffe ersetzt werden, wodurch sich bis zum Jahr 2020 ein Markt von über 5 Mio t/a eröffnet.^[16] Bei dieser Betrachtung sind PE und PP aus nachwachsenden Rohstoffen nicht berücksichtigt, diese eingeschlossen könnte der Anteil auf über 90% wachsen, was die enorme Präsenz dieser Materialien auf dem Markt unterstreicht.^[17-18] Das jährliche Wachstum liegt mit über 20% sehr hoch, ist jedoch von vielen Faktoren abhängig, so z.B. den Investitionskosten für Planung und Bau großer Anlagen, der Entwicklung der Rohstoffpreise, der Vermarktbarkeit neuer Produkte und nicht zuletzt politischen Rahmenbedingungen, die eine Markteinführung erschweren aber auch unterstützen können.

2.3 Produktionskapazität

Um diesen Markt für Biopolymere beliefern zu können, ist geplant die Produktionskapazitäten bis 2011 bereits auf über eine Million Tonnen auszubauen. Viele Firmen haben im vergangenen Jahr den Start oder die Erweiterung der Produktion angekündigt. Besondere Entwicklungen gibt es dabei auf dem Markt der biologisch abbaubaren Kunststoffe. Die Liste der bereits auf dem Markt befindlichen Produkte ist lang, mit der Einführung von Stärke-PLA Blends und neuen Polyestern wie die rohölbasierten Materialien Ecoflex® und Ecovio® der BASF SE. Auch neue PHA sind seit Ende 2008 kommerziell erhältlich.^[16] Poly(3-Hydroxybutyrat) (PHB) gehört zu der Klasse dieser PHA. Aufgrund seiner guten mechanischen Eigenschaften wird ihm ein großes Potential für die Zukunft zugesprochen.

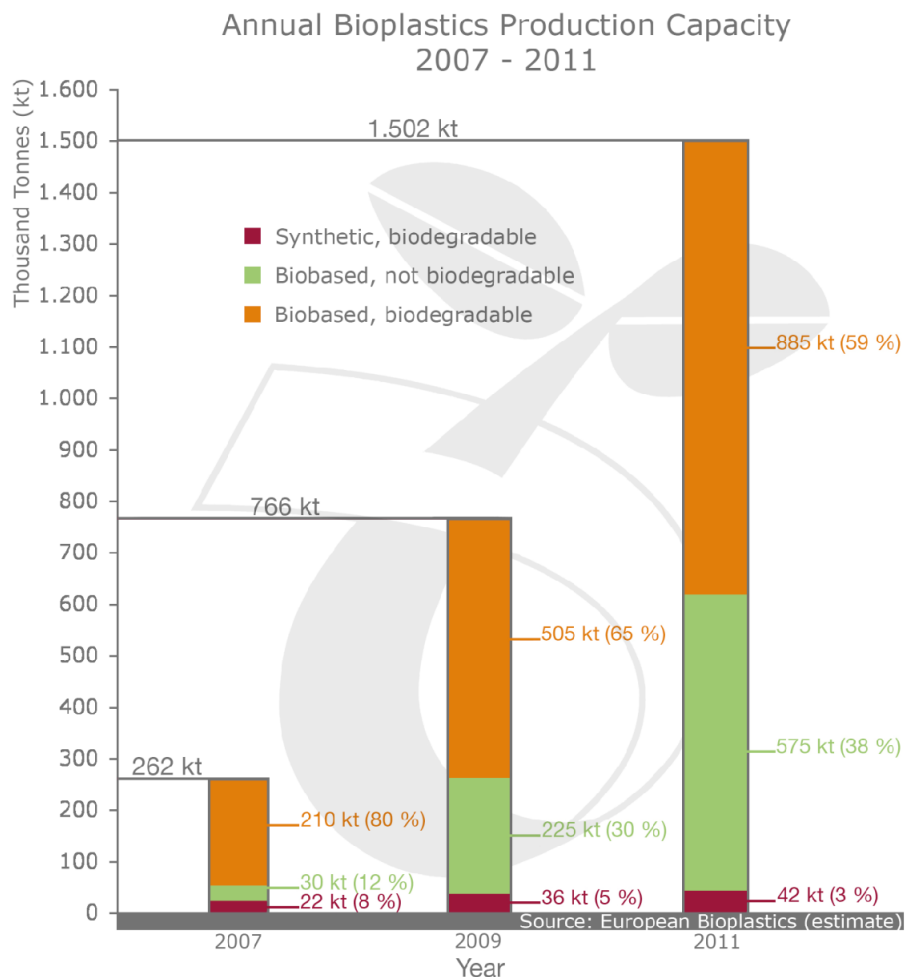


Abbildung 6: Entwicklung der globalen Produktionskapazität für biologisch abbaubare Kunststoffe in Jahrestonnen.^[19]

3. Poly(3-hydroxybutyrat)

3.1 Eigenschaften

Poly(3-hydroxybutyrat) (PHB) ist ein Biopolymer, welches von einer großen Anzahl Bakterien als interzelluläre Kohlenstoff und Energiequelle aufgebaut wird.^[20-22] Seine Entdeckung geht in das Jahr 1925 durch den französischen Mikrobiologen Maurice Lemoigne zurück, der dieses Polymer aus *Bacillus Megaterium* extrahiert und charakterisiert hat.^[23-24] Es gehört zu einer ganzen Klasse an Biomakromolekülen, die als Poly(hydroxyalkanoat)e zusammengefasst werden.

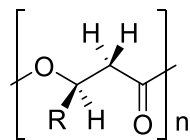


Abbildung 7: Struktur von (R)-Poly(3-hydroxyalkanoat); PHB, R = CH₃.

Der fermentative Ursprung dieser Makromoleküle bedingt den streng isotaktischen molekularen Aufbau mit (R)-Konfiguration am chiralen Zentrum der Hauptkette. Dennoch variieren PHA in ihren Eigenschaften und werden in zwei Gruppen eingeteilt:

- a) PHA_{SCL} (short chain length; Monomereinheiten bestehen aus bis zu 5 C-Atomen)
- b) PHA_{MCL} (medium chain length; Monomereinheiten weisen mehr als 5 C-Atome auf)

PHA_{MCL} sind amorphe Makromoleküle, da durch die langen Seitengruppen sich die Ketten schlechter aneinander anlagern können und somit die Kristallisation gehemmt ist. Dies erhöht auch die Beweglichkeit der Hauptkette wodurch die Glasübergangstemperatur mit länger werdenden Seitengruppen sinkt. Diese Gruppe an PHA alleine ist daher weniger interessant für industrielle Anwendungen.

In der Gruppe der PHA_{SCL} ist PHB das am häufigsten vorkommende und bedeutendste Polymer. Die kurzen Seitengruppen ermöglichen eine geordnete Struktur einer rechtsdrehenden Helix mit Doppelachse und Wiederholungseinheiten von 0.569 nm Länge. Daraus resultiert ein hoher Kristallisationsgrad zwischen 50 und 80% mit einem für Biopolymere sehr hohen Schmelzbereich von 175-180°C.^[19] Dieser hohe Schmelzpunkt liegt im Bereich von isotaktischem Poly(propylen) und war der Grund, weshalb die Eigenschaften des Polymers genauer untersucht wurden.^[25]

Natürliches (*R*)-PHB weist große Ähnlichkeiten bezüglich des E-Moduls (Young-Modul), der Reißfestigkeit und der Schlagzähigkeit mit bekannten Commodity-Polymeren auf. Besonders die Analogie zwischen PHB und *i*-PP bezüglich UV-Resistenz und die sehr geringe Sauerstoffdurchlässigkeit demonstrieren das große Potential des Biokunststoffes als zukünftiges Verpackungsmaterial.

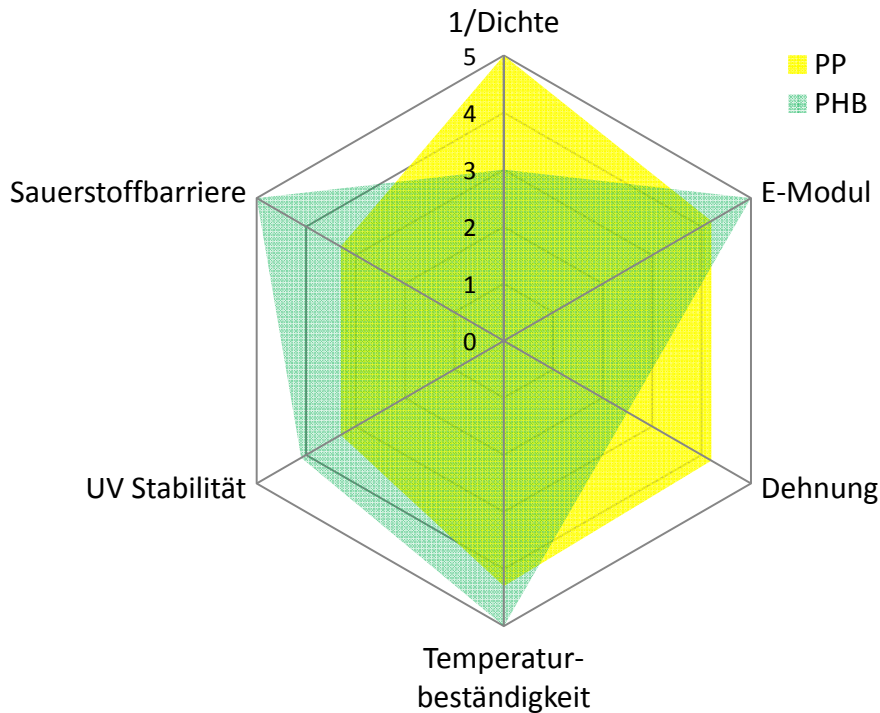


Abbildung 8: Qualitativer Vergleich von natürlichem (*R*)-PHB mit isotaktischem PP.

Jedoch zeigt *Abbildung 8* einen großen Unterschied dieser beiden Polymere. Zwar sind frisch gepresste PHB-Prüfkörper flexibel, aber diese altern binnen weniger Tage unter normalen Bedingungen und werden spröde. Der Grund hierfür liegt in einer stetig fortschreitenden Kristallisation, so dass nach wenigen Tagen die Dehnbarkeit von PHB auf (3-8%) zurückgeht und damit weit unter der Belastbarkeit von *i*-PP liegt (Dehnung 400%).^[26-28] Dies kann durch Beimischung von geeigneten Additiven und besonderer Nachbehandlung im Anschluss an die Extrusion gemindert werden, wodurch sich die Eigenschaften deutlich verbessern. Jedoch liegt der hohe Schmelzpunkt von natürlichem PHB im Bereich der beginnenden Zersetzung (180°C),^[20] was wiederum einen thermischen Abbau durch Esterpyrolyse im Schmelzprozess zur Folge hat. Diese Komplexität macht die Formgebung zum Endprodukt schwierig und teuer. Um ein konkurrenzfähiges Material zu entwickeln, welches durchaus die Möglichkeit besitzt Commodity-Polymere in alltäglichen Anwendungen zu ersetzen, muss die Tendenz zur Kristallisation der Ketten reduziert werden, wodurch der Schmelzpunkt sinkt und sich die Zugdehnung erhöht.

Tabelle 2: Vergleich der mechanischen Eigenschaften von (R)-PHB mit verschiedenen auf dem Markt etablierten Polymeren.^[25]

Polymer	$T_m / ^\circ\text{C}$	$T_g / ^\circ\text{C}$	$T_{vic} / ^\circ\text{C}$	E-Modul / GPa	R_m / MPa	$\epsilon / \%$	$a_{Iz} / \text{J}\cdot\text{m}^{-1}$	$\delta / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
(R)-PHB	175 - 180	-4	96	3.5 - 4.0	40	3.0 - 8.0	35 - 60	1.25
i-PP	170 - 176	-10	154	1.0 - 1.7	29.3 - 38.6	500 - 900	45	0.90
HDPE	112 - 132	-95	100-125	0.4 - 1.0	17.9 - 33.1	12 - 700	32	0.94
LDPE	88 - 100	-100	90	0.05 - 0.1	15.2 - 78.6	150 - 600	> 36	0.92
PET	250 - 265	75	75	2.2 - 2.9	56 - 70	100 - 7300	240	1.35
PS	80 - 110	100	96	3.0 - 3.1	50	3.0 - 4.0	21	1.05
Nylon-6,6	265	70	80	2.8	83	60	12-25	1.14

T_m = Schmelzbereich

R_m = Reißfestigkeit

δ = Dichte

T_g = Glasübergangstemperatur

ϵ = Dehnung

Tabelle 3: Eigenschaften für Verpackungsmaterialien (4mm Spritzgussprobenkörper; für Sauerstoff-Barriere 100 µm Blasfolie).^[29]

Standard	Transparenz	O ₂ -Barriere / mL·(m ² d bar) ⁻¹	Wasser- aufnahme / %	Lebensmittel- kontakt	Biologische Abbaubarkeit
		ASTM D 3985		2002/72/EC	EN13432
(R)-PHB	opak	45	0.5	Ja	Ja
PET	transparent	15	0.15	Ja	Nein
PLA	transparent	-	0.3	Ja	Ja
PBS	transluzent	100	0.4	Nein	Ja
LDPE	transparent	1500	<0.01	Ja	Nein

Bereits in den 1980er Jahren waren Produkte aus PHB kommerziell erhältlich. Die einstige Firma Imperial Chemical Industries (ICI) umging die oben geschilderten Probleme durch fermentative Synthese von Copolymeren aus 3-Hydroxybutyrat- (3-HB) und Hydroxyvalerat- (HV) bzw. 4-Hydroxybutyrat-Einheiten (4-HB), welche nur wenige Jahre vorher von Wallen und Rohwedder entdeckt wurden.^[30] Sie benutzen *A. Eutrophus*, da dieses Bakterium die PHB-Copolymere auf bis zu 80% der Zelltrockenmasse anreichern kann, wenn die Bakterien neben Glucose auch mit Propionsäure gefüttert werden. Außerdem war es möglich, auf die Zusammensetzung des Copolymers und damit die mechanischen Eigenschaften Einfluss zu nehmen in dem die Nährstoffmischung variiert wurde (vgl. *Tabelle 4*).^[25] Somit gelang es der ICI eine Reihe an Produkten mit verschiedenen Materialeigenschaften anzubieten. Jedoch waren diese Materialien verglichen mit den Poly(olefin)en viel zu teuer, so dass sie sich nicht etablierten und bereits Anfang der 1990er Jahre wieder vom Markt verschwanden.

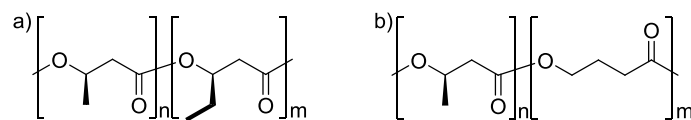


Abbildung 9: Strukturen von a) Poly(3-(R)-HB-co-3-HV) und b) Poly(3-(R)-HB-co-4-HB).

Tabelle 4: Mechanische Eigenschaften der von der ICI vertriebenen PHB-Copolymere^[25]

Co-unit	Anteil / mol%	T_m / °C	E-Modul / GPa	R_m / MPa	ϵ / %	a_{Iz} / J·m ⁻¹
3-HV	3	170	2.9	38	-	60
3-HV	9	162	1.9	37	-	95
3-HV	14	150	1.5	35	-	120
3-HV	20	145	1.2	32	50-100	200-350
3-HV	25	137	0.7	30	-	400
4-HB	3	166	-	28	45	-
4-HB	10	159	-	24	250	-
4-HB	16	-	-	26	400-500	-
4-HB	64	50	30	17	500-600	-
4-HB	90	50	100	65	>1000	-
4-HB	100	53	149	104	1000	-

T_m = Schmelzpunkt

ϵ = Dehnung

R_m = Reißfestigkeit

a_{Iz} = Schlagzähigkeit (Izod)

Neben dem Anteil an Comonomereinheiten hat die Stereochemie der Hauptkette einen signifikanten Einfluss auf die Materialeigenschaften von PHB. Ataktisches PHB ist analog zu PHA_{MCL} ein Öl, für welches bislang keine sinnvollen Anwendungen in der Großindustrie gefunden wurden. Im Gegensatz dazu zeigen taktische Polymere ein thermoplastisches Verhalten, es sei jedoch noch einmal drauf hingewiesen, dass der hohe Schmelzübergang im Bereich der Zersetzung liegt und so eine technische Verarbeitung erschwert.

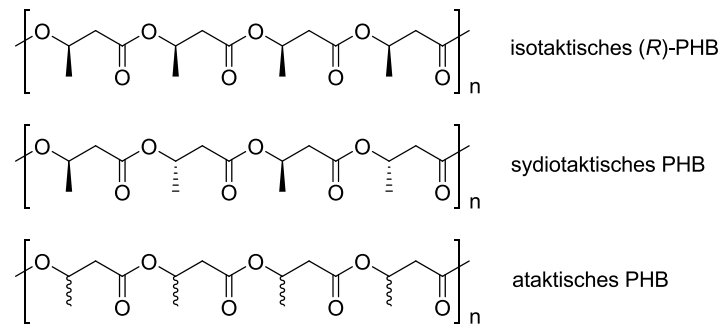


Abbildung 10: Stereoisomere von Poly(3-hydroxybutyrat).

In den 1990er Jahren synthetisierte die Gruppe von Doi variabel taktische Polymere aus Mischungen von enantiomerenreinen Monomeren und fand heraus, dass eine Verminderung der Isotaktizität auf 70-80% die Kristallisation des Polymeres so beeinflusst, dass ein i-PP-analoges Material mit einem niedrigeren Schmelzbereich zwischen 100°C und 130°C entsteht (vgl. *Tabelle 5*).^[31] Syndiotaktisches PHB kommt in der Natur nicht vor und wurde das erste Mal Ende der 90er von *Kricheldorf et al.* beschrieben. Zwei Proben mit einem taktischen Anteil von 62% bzw. 70% wurden auf ihre mechanischen Eigenschaften hin untersucht. Der gefundene E-Modul liegt bei 9.5 MPa bzw. 13.4 MPa und in beiden Fällen wurde eine deutlich höhere Dehnung bis zu 850% beschrieben.^[32] Mit steigendem syndiotaktischem Anteil ist ein nahezu linear ansteigender Schmelzbereich zu beobachten. Polymere mit 94% Syndiotaktizität schmelzen bei 183°C, was geringfügig über dem Schmelzpunkt von natürlichem, streng isotaktischem PHB liegt. Darüber hinaus konnte mittels DSC-Messungen, welche sehr scharfe Übergänge zeigen, die Ausbildung von einheitlichen Kristalliten im festen Zustand beobachtet werden.^[33] Im Gegensatz dazu zeigen variabel isotaktische PHBs zwei verbreiterte und teilweise überlagernde Schmelzübergänge zwischen 120°C und 150°C.^[34] Der erste Schmelzpunkt liegt in dem Bereich, der auch von Doi et al. gefunden wurde. Anders als bei deren Arbeiten synthetisierte die Gruppe von Rieger teiltaktische Polymere mit (*R*)- und (*S*)-Konfiguration. Eine mögliche Erklärung für den zweiten Schmelzbereich wäre die Bildung eines Stereokomplexes der beiden enantiomeren Ketten, wie es im Falle von isotaktischen (*R*)- und (*S*)-Poly(lactid) bereits beobachtet wurde.^[35] Dies eröffnet neue interessante Möglichkeiten die Temperaturstabilität sowie die mechanischen Eigenschaften den gewünschten Anwendungen anzupassen.^[36]

Tabelle 5: Mechanische Eigenschaften von variabel isotaktischen PHB-Stereoisomeren.^[37]

P_m	$T_m / ^\circ\text{C}$	E-Modul / GPa	R_m / MPa	$\epsilon / \%$	$X / \%$
1.0 ^b	175 - 180	3.5 – 4.0	40	3 - 8	62
0.84	132	1.2	15	7	49
0.76	107	0.3	11	10	45
0.68	92	0.1	11	740	40

P_m = Isotaktischer Anteil (vgl. Kapitel 6.1)

ϵ = Dehnung

T_m = Schmelzbereich

a_{Iz} = Schlagzähigkeit (Izod)

X = Kristallinität (bestimmt durch Röntgenbeugung)

R_m = Reißfestigkeit

^b: Natürliches, streng isotaktisches (*R*)-PHB

Nachdem syndiotaktisches PHB sowie das nicht natürliche isotaktische (*S*)-PHB bis noch vor kurzen nicht zugänglich war, fehlen bislang weitere detaillierte Untersuchungen der Eigenschaften, Bildung von Stereokomplexen oder Kristallformen. Ebenfalls wäre hier die Untersuchung von Blends dieser Polymeren mit verschiedenen anderen biologisch abbaubaren Makromolekülen wie z.B. den technischen Produkten Ecoflex[®] oder PLA von Interesse.

3.2 Anwendungen und resultierende Marktchancen

Wie bei allen biologisch abbaubaren Kunststoffen ist deren Einsatz dann besonders günstig, wenn ihre Abbaubarkeit besonders von Vorteil ist. Die verschiedenen PHA-Typen können zur Herstellung einer Bandbreite an Produkten benutzt werden, darunter so wichtige Verpackungsmaterialien wie Filme, Platten und Formteile, aber auch Fasern, Gummibänder und Textilverbundstoffe für die Textilindustrie. In Nischenmärkten können darüber hinaus Lamine, Beschichtungen oder Schäume auf PHB-Basis eingesetzt werden.^[38-39] Das größte Potential besitzt PHB neben der Anwendung als Verpackungsmaterial oder Mulchfilmen in der Landwirtschaft als Cateringartikel für große Events wie Tablett, Tassen, Teller oder Besteck,^[29] welche einfach nach dem Einsatz zusammen mit Essensresten kompostiert werden können. Diese Anwendung gewinnt weiter an In-

teresse, da beim Bioabbau von PHB-Produkten in Abhängigkeit der Bedingungen neben dem aeroben Prozess zu CO₂ und H₂O auch das anaerobe Abbauprodukt Methan beobachtet wurde.^[40-41] Dies würde die Möglichkeit eröffnen, PHB-Produkte zusammen mit Essensresten in einer Biogasanlage zu verwerten. Auf diese Weise kann während der umweltschonenden Entsorgung brennbares Gas zum Antrieb von Motoren und über einen Generator elektrische Energie sowie nutzbare Abwärme auf einem Temperaturniveau von 80-90°C erzeugt werden.^[42]

Verschiedene PHA eignen sich für unterschiedliche thermoplastische Formgebungen (vgl. *Abbildung 11*). PHAs mit geringem Comonomergehalt und vergleichsweise niedrigen Molmassen können mittels Spritzgusstechnik gut verarbeitet werden, wohingegen die höher molekularen PHAs eher für schmelzgesponnene Fasern oder Harze Anwendung finden. Fermentatives PHB hat dabei jedoch einige Nachteile aufgrund der streng isotaktischen Struktur. Daher kommen für Filme oder die Blasformung bislang nur Copolymere in Frage. Übersteigt der Anteil des Comonomers im Polymer 15%, so zeigen die Materialien ein elastisches Verhalten, wodurch Klebeeigenschaften oder elastische Filme möglich sind.^[18, 29]

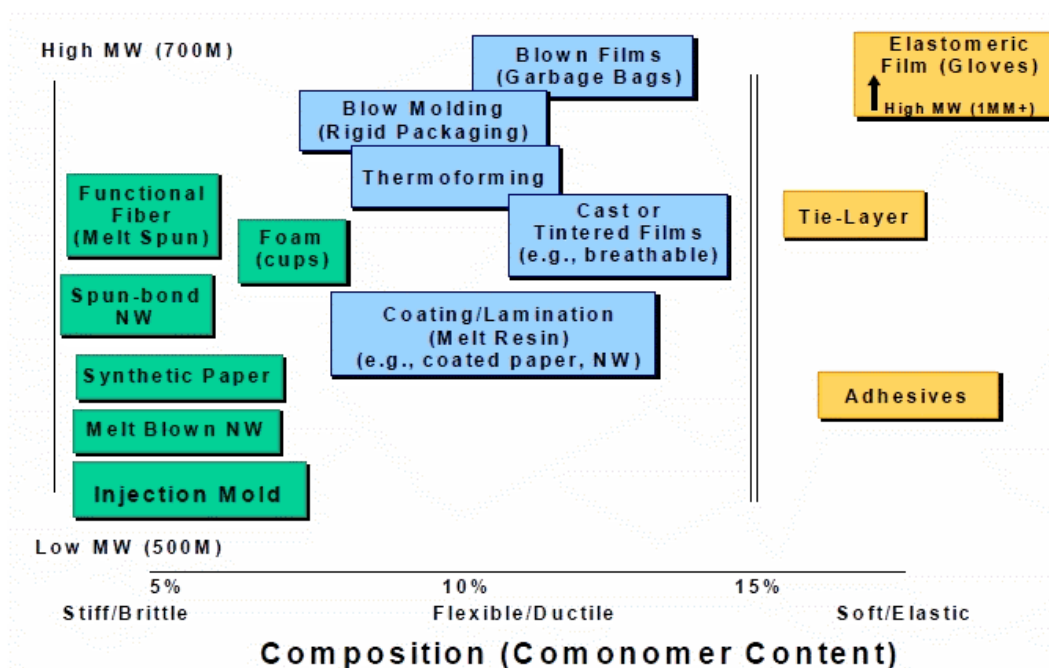


Abbildung 11: Verarbeitungstechnologien für PHA_{MCL} und PHB-Copolymere in Abhängigkeit der Zusammensetzung und der Molmasse.^[18]

Trotz dieses großen Substitutionspotentials für herkömmliche Polymere wie HDPE, LDPE, PP oder auch PVC und PET,^[18] wird, ähnlich wie für Poly(lactid) bisher, hauptsächlich versucht neue Anwendungen zu finden, in denen die Besonderheit der biologischen Abbaubarkeit Zulassungsvoraussetzung ist. So z.B. der Einsatz im medizinischen Sektor als künstliches Gewebematerial, in der Wundheilung, kardio-vaskulär oder auch als drug-delivery System.^[43-44] Der Grund hierfür liegt auf der Hand, wenn neue Werkstoffe mit ähnlichen Eigenschaften auf den Markt kommen, so stehen diese in unmittelbarer Konkurrenz mit bereits etablierten Materialien, im Falle von PHB aufgrund der Temperaturstabilität des Polymers mit Poly(olefin)en (vgl. *Abbildung 12*).

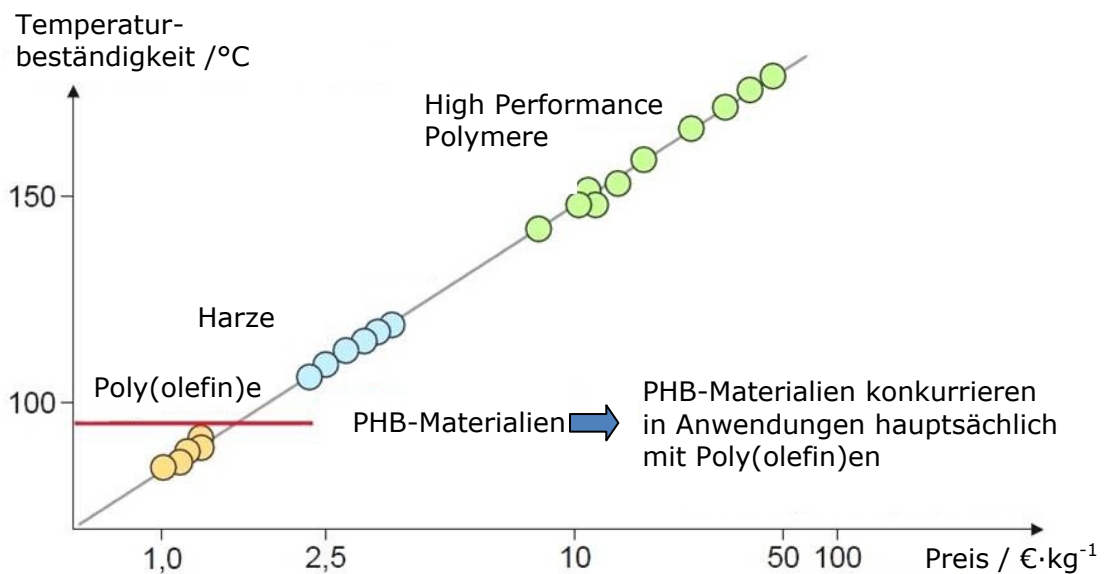


Abbildung 12: Temperaturstabilität einiger Kunststoffklassen.^[45]

Die Poly(olefin)e sind aufgrund der ausgereiften Produktionstechnik und -kapazitäten sowie den günstigen Monomeren und etablierten Märkten die günstigsten kommerziell erhältlichen Kunststoffe. Im Jahr 2009 lag der durchschnittliche Preis zwischen 1.00 €/kg und 1.50 €/kg Polymergranulat, PHB hingegen bei mehr als dem 20-fachen und damit ebenfalls deutlich über dem Preis anderer biologisch abbaubarer Materialien wie PLA oder MaterBi™ (Stärkeblend auf der Basis von Maisstärke) (vgl. *Abbildung 13*). Mit wachsenden Kapazitäten und weiteren Innovationen wird der Preis zwar sinken, dennoch sind Restriktionen vorhanden, die eine direkte Konkurrenz zu den bereits etablierten Produkten erschweren.

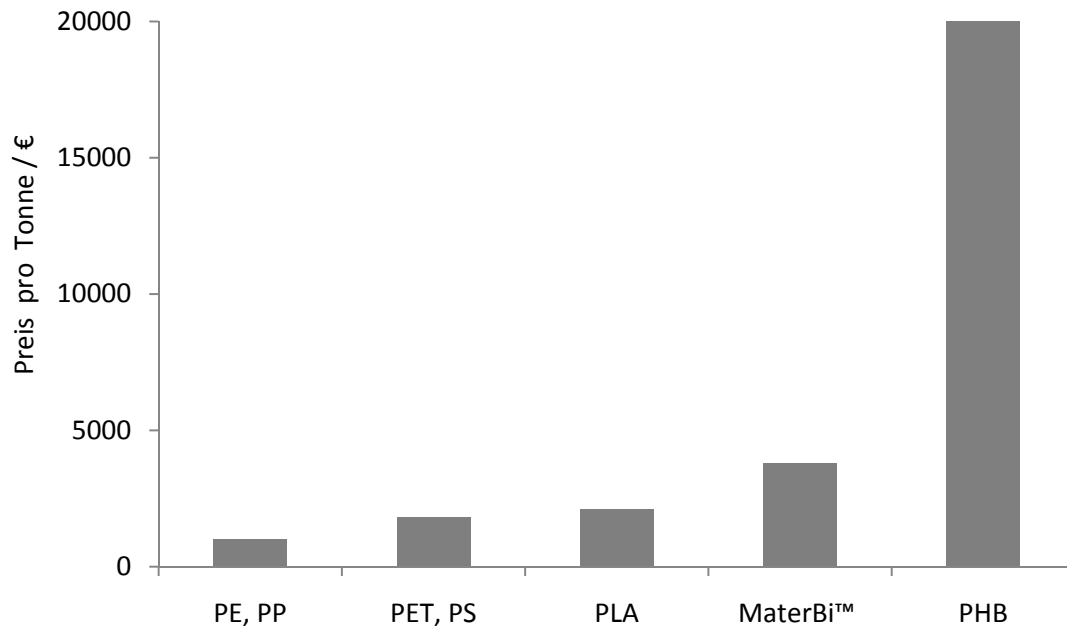


Abbildung 13: Preisvergleich von PHB mit anderen biologisch abbaubaren Materialien und technischen Polymeren.^[19]

3.3 Restriktionen der fermentativen Synthese von PHB

Wie bereits mehrfach erwähnt, ist die industrielle Produktion von PHB und dessen Copolymeren ein fermentativer Prozess ausgehend von nachwachsenden Rohstoffen. Diese natürliche Synthese in Bakterienzellen ist Teil eines Kreislaufmetabolismus (vgl. *Abbildung 14*) ausgehend von Acetyl-CoA durch drei aufeinander folgende, enzymatische Reaktionen. β -Ketothiolase (PhbA) katalysiert die reversible Kondensation von Acetyl-CoA zu Acetoacetyl-CoA, das durch Acetoacetyl-CoA-Reductase (PhbB) unter Verbrauch von NADPH zu D(-)-3-Hydroxybutyryl-CoA reduziert und anschließend durch P(3-HB)-Synthase (PhbC) polymerisiert wird. Der erste Schritt im Abbau ist die enzymatische Hydrolyse zu 3-HB durch P(3-HB)-Depolymerase (PhaZ) oder D(-)-Hydroxybutyrat-dimerhydrolase (PhaZc), welches anschließend durch 3-HB-Dehydrogenase (Bdh1) unter Regeneration von NADH zu Acetoacetat oxidiert wird. Der Kreislauf wird durch Acetoacetyl-CoA-Synthetase (AACS) unter Regeneration von Acetoacetyl-CoA geschlossen, das durch Umwandlung in Acetyl-CoA wieder dem Zitronensäurezyklus zugeführt werden kann.^[20]

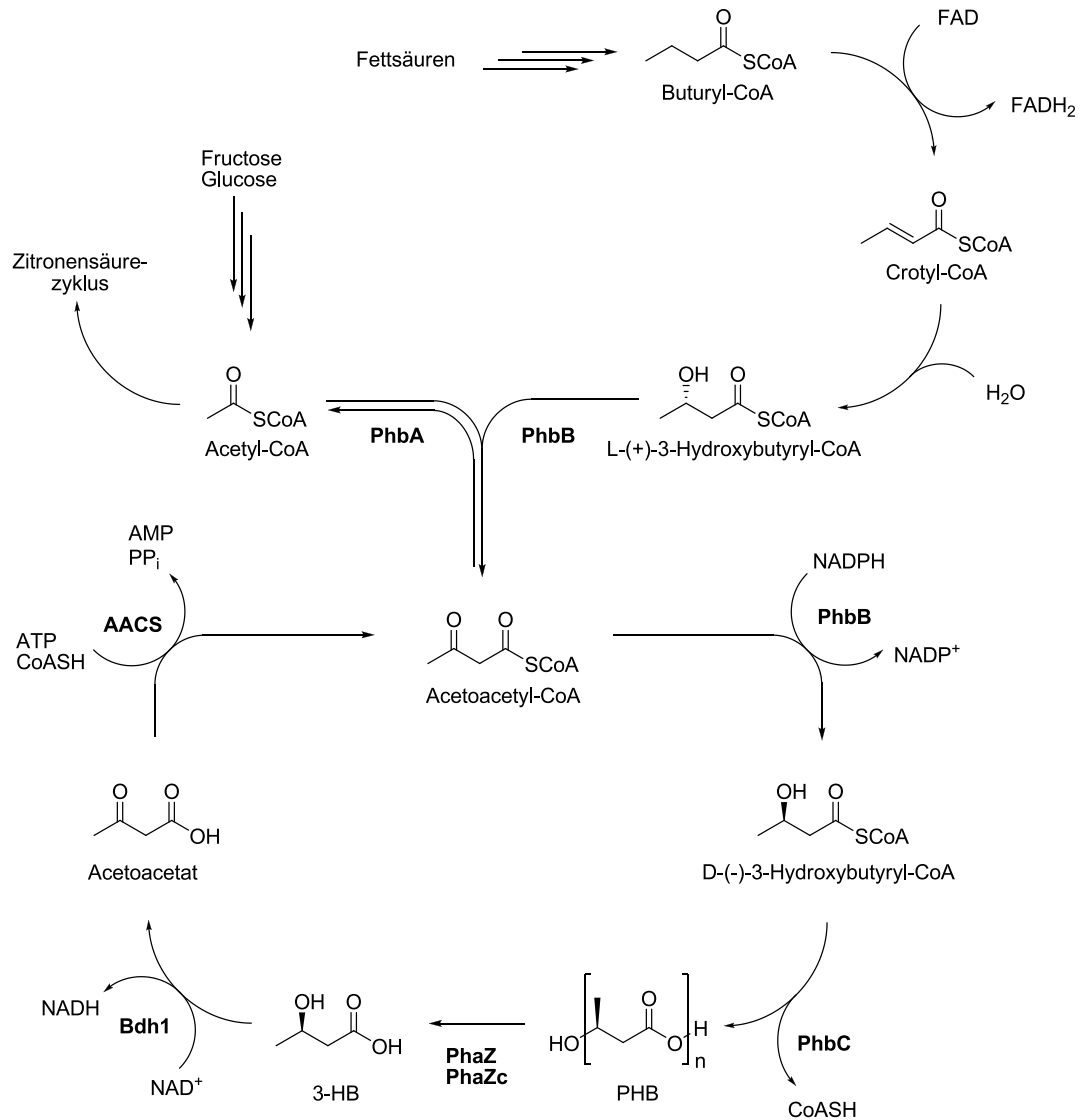


Abbildung 14: Biosynthese und Abbau von Poly(3-hydroxybutyrat) in *E. coli*.^[20]

Bei der Produktion von PHB kommen spezielle Bakterien zum Einsatz. Diese wachsen im wässrigen Medium unter Sauerstoffzufuhr bei einer Temperatur von 35°C. Nach dem fermentativen Prozess besteht die Zelltrockenmasse zu 80% aus PHB, so werden bis zu 100 kg Polymer pro m³ gewonnen. Deutlich kostenintensiver ist jedoch die anschließende Aufarbeitung. Nachdem die Bakterien gewaschen und aufkonzentriert sind, wird das Polymer aus ihnen mittels organischen Lösemitteln (meist Alkoholen) extrahiert und von einem Großteil der Zellbestandteile dekantiert. Anschließend muss das Material in mehreren Schritten von störenden Lipiden oder anderen Verunreinigungen durch Fällung und Waschen abgetrennt werden. In den meisten Fällen reicht dabei eine Präzipitation nicht aus, um ein ausreichend reines Produkt zu erhalten. Trotz Wiederaufarbeitung der Lösemittel fallen durch die vielen Reinigungsschritte immense Kosten an.

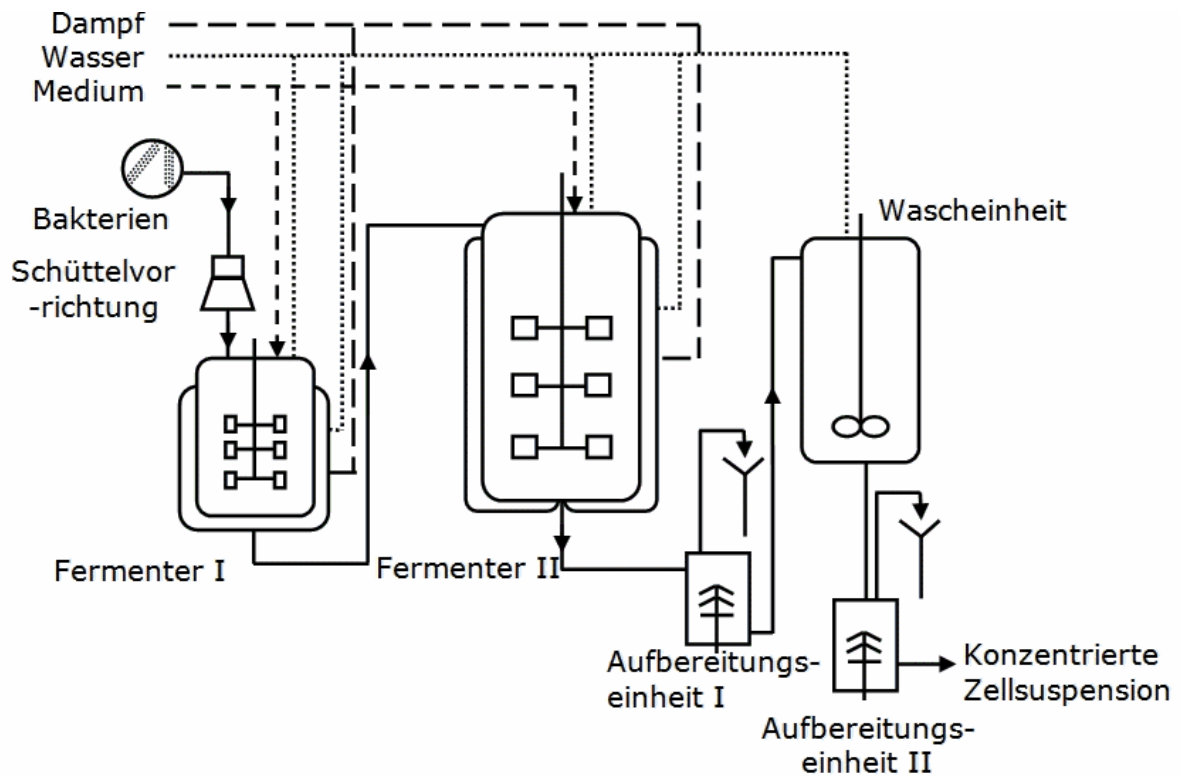


Abbildung 15: Biotechnologische fermentative Synthese von PHB.^[46]

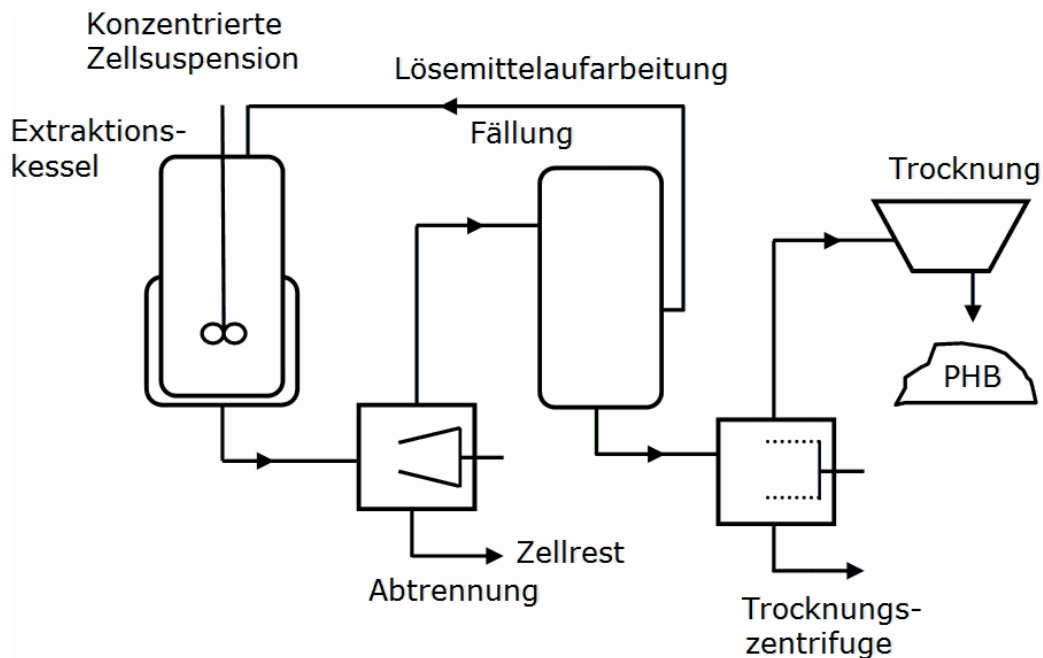


Abbildung 16: Technische Aufarbeitung nach fermentativer Synthese.^[46]

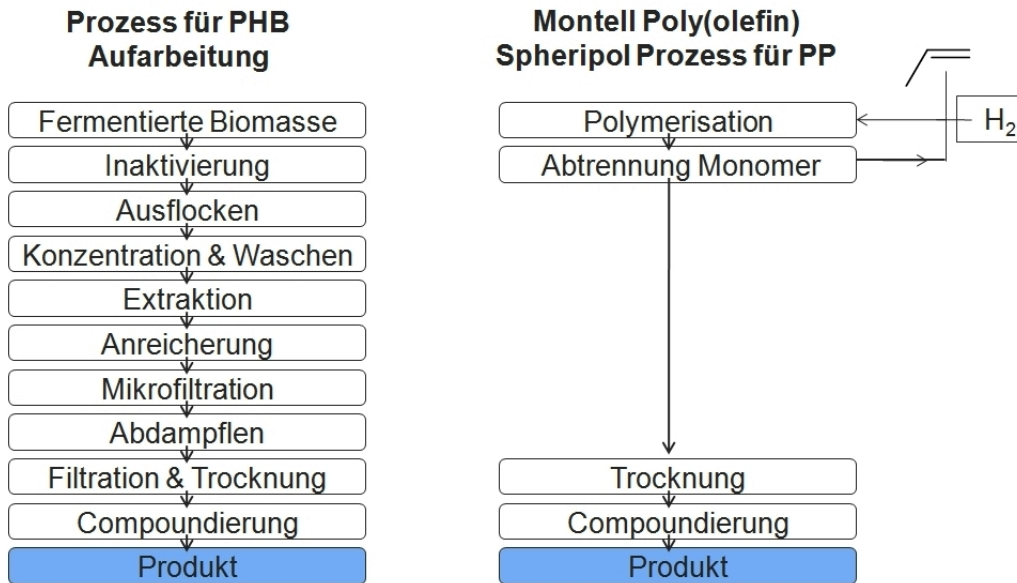


Abbildung 17: Vergleich der beiden unterschiedlich umfangreichen Aufarbeitungswege von PHB und isotaktischem PP als Beispiel für die Poly(olefin)-Herstellung.^[45-46]

Im Vergleich dazu kann bei der Poly(olefin)herstellung nach Synthese überschüssiges Monomer durch Reduzierung des Druckes abgetrennt und zurückgeführt werden. Nach Trocknung wird bereits das fertige Material erhalten. Hierbei verbleiben je nach Polymer Katalysatorreste im Endprodukt, nachdem diese jedoch eine ausreichend hohe Aktivität besitzen, können juristische Grenzwerte problemlos eingehalten werden. Diese immensen Unterschiede in der Aufarbeitung sind eine Ursache, warum PHB bisher auf dem Markt bislang so teuer ist.

Der zweite große ausschlaggebende Punkt bei der Herstellung von PHB ist die aktuelle Rohstoffsituation. Olefine basieren größtenteils auf Rohöl. Sie sind in großen Mengen verfügbar und daher besonders kostengünstige Edukte. Für die Gewinnung von PHB werden derzeit in Abhängigkeit der eingesetzten Bakterien und gewünschten Produkteigenschaften eine Vielzahl an erneuerbaren Rohstoffen genutzt. Geeignet sind dabei hauptsächlich Kohlenhydrate (Saccharose, Stärke, Glucose), Palmöl, zu geringem Anteil Alkohole (Methanol, Glycerol) oder länger-kettige organische Säuren (Buttersäure, Pentansäure, etc.).^[47] Diese sind verhältnismäßig teuer und die Versorgung ist unsicher, da Ernteaussfälle oder erhöhte Nachfragen auf dem Biodieselsektor den Preis stark beeinflussen. Darüber hinaus stehen nachwachsende Rohstoffe immer wieder in Diskussion. Der Anbau von Pflanzen für die technische Nutzung konkurriert mit Anbauflächen für Nahrungsmittel, welche dringend für die stetig wachsende Weltbevölkerung benötigt werden.

4. Alternative Syntheserouten

Biologisch abbaubare Polymere haben in den letzten Jahren immer mehr das Interesse geweckt,^[48-51] schließlich versprechen sie in einigen Bereichen eine umweltschonende Alternative zu herkömmlichen Kunststoffen zu eröffnen. Aufgrund der Poly(propylen)-ähnlichen Eigenschaften ist Poly(3-hydroxybutyrat) dafür ein vielversprechendes Material. Doch gerade aus dieser Tatsache resultiert eine Konkurrenzsituation, die eine preiswerte Synthese des biologisch abbaubaren Materials erfordert. Die derzeitige industrielle Produktion aus nachwachsenden Rohstoffen nutzt einen fermentativen Prozess in Bakterien, welcher eine extrem kostenintensive Aufreinigung von PHB mit sich bringt. Dadurch wird dieser Kunststoff so teuer, dass er bisher nur in Spezialmärkten Anwendung findet. Eine kostengünstige Synthese dieses Polymers ist daher von großem Interesse, da neben einem Kostenvorteil in existierenden Nischenmärkten sich dadurch ein breiter Einsatz als Verpackungsmaterial in Konkurrenz zu Poly(olefin)en eröffnen würde.

Wie in *Kapitel 3.3* beschrieben, wird ein fermentativer Prozess gegenüber einer chemischen Darstellung vermutlich stets benachteiligt sein. Daher stellt sich die Frage nach einem synthetischen Zugang aus günstigen, technisch verfügbaren Bausteinen.

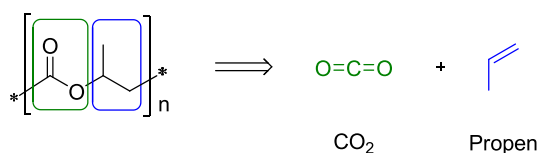


Abbildung 18: Retrosynthese in die technischen Bausteine Propen und CO₂.

Bei der Betrachtung der Struktur ergibt sich die theoretische Möglichkeit, dieses Polymer aus CO₂ und Propen darzustellen. Propen ist ein aus fossilen Rohstoffen günstig und in großen Mengen verfügbarer Baustein, dessen Marktsituation auf lange Jahre in der Zukunft gesichert ist. Jedoch werden fossile Rohstoffe hauptsächlich als Energieträger genutzt und nur zu weniger als 5% für die Synthese der chemischen Industrie, damit hängt die verbleibende Verfügbarkeit dieser Rohstoffe stark von der Entwicklung erneuerbarer Energiequellen ab. Die immense Wichtigkeit der Chemikalie Propylen hat dazu geführt, dass bereits heute mehrere technische Synthesemöglichkeiten für Propen aus nachwachsenden Rohstoffen bestehen (*Abbildung 19*).^[52]

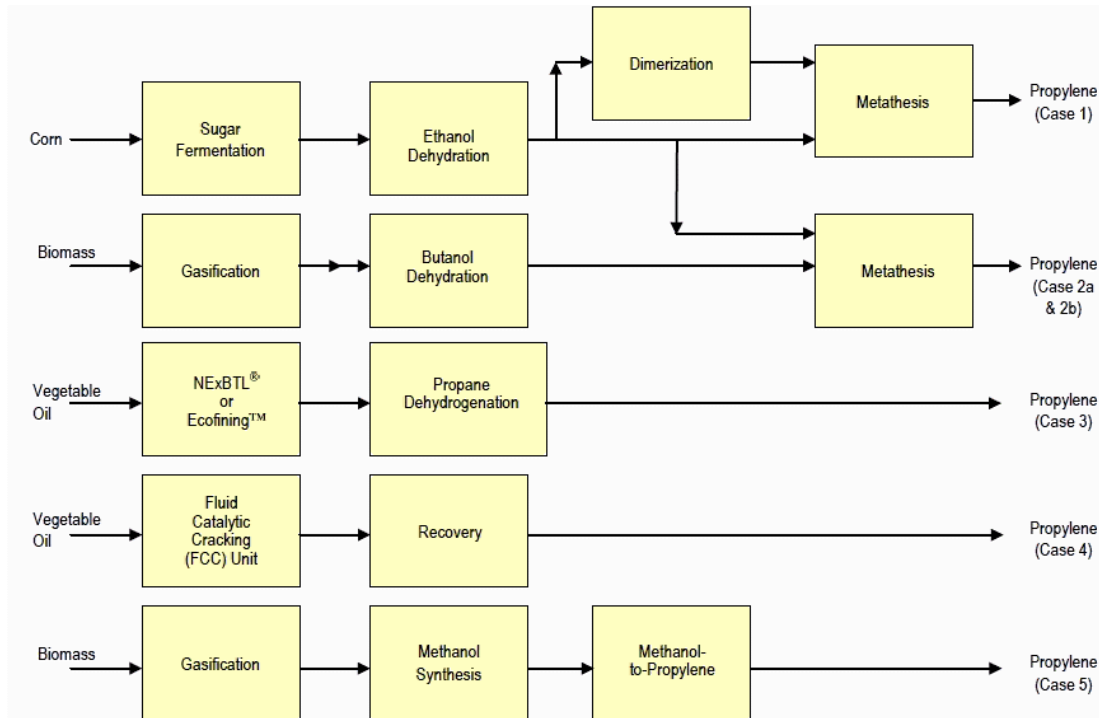


Abbildung 19: Darstellung von Propylen aus nachwachsenden Rohstoffen.^[52]

Bei Kohlenstoffdioxid handelt es um ein Neben- bzw. Abfallprodukt der Energiegewinnung aus fossilen Rohstoffen. Der daraus resultierende Anstieg der CO₂-Konzentration in der Atmosphäre gilt als eine der Ursachen der globalen Klimaveränderungen. Genau diese übermäßige Verfügbarkeit des C₁-Bausteins führt zu einer äußerst großen Kostenwirksamkeit für Prozesse, in denen CO₂ eingesetzt wird.^[53-54] Daher ist neben dem Verzicht auf CO₂-Emissionen durch Einsparungen die Rückführung von Kohlenstoffdioxid in chemische Prozesse von großem Interesse.

Nachdem beide potentiellen Monomere eine ausgezeichnete Verfügbarkeit aufweisen und die Kohlenstoffbilanz der Retrosynthese keine Nebenprodukte erzwingt, wäre hier ein Gasphasenprozess denkbar, der ohne kostenintensive Aufarbeitung hinterher direkt zum gewünschten Material führen kann, analog zur Herstellung der Poly(olefine). Die Gruppe von Hoberg untersuchte in den 80er Jahren bereits die Reaktionen von Olefinen mit Nickel(0)-Komplexen und berichtet über eine erfolgreiche Kupplung der beiden Bausteine unter CO₂-Druck zu Nickelalactonen.^[55-57]

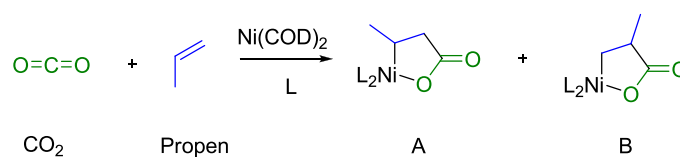


Abbildung 20: Synthese von isomeren Nickelalactonen A und B aus CO₂ und Propen.

Bei der Reaktion mit Propen können zwei verschiedene Regioisomere entstehen, deren Verhältnis sich durch Variation des Liganden in Richtung des in diesem Zusammenhang bevorzugten Isomers A verschieben lässt.^[55-56] Die Triebkraft für diese Reaktion wird zum einen aus der Bildungsenthalpie der neuen Kohlenstoff-Kohlenstoff-, viel mehr jedoch aus der sehr stabilen Nickel(II)-Sauerstoff-Bindung gewonnen. Im Hinblick auf den gewünschten Polyester sind für den weiteren Reaktionsverlauf zwei Wege denkbar. Zum einen die Insertion von Kohlenstoffdioxid oder Propen in die entsprechende Bindung des Nickelalactons, zum anderen eine reduktive Eliminierung zu β -Butyrolacton. Dieser Vierring hat in den letzten 20 Jahren stetig an Bedeutung gewonnen, da er ringöffnend stereokontrolliert zu PHB polymerisiert werden kann (vgl. *Kapitel 5.2*). In beiden Fällen ist die thermodynamisch sehr starke Nickel-Sauerstoffbindung von großer Bedeutung. In einem anderen Zusammenhang untersuchten Rieger et al. die Wirkung verschiedener oxophiler Substanzen und berichteten 2010 über die erste erfolgreiche Öffnung einer Ni-O-Bindung in unsubstituierten Nickelalactonen.^[58] In einer stöchiometrischen Reaktion werden jedoch neben der Zersetzung der Nickelkomplexe Acrylester anstatt β -Lactone gefunden. Diese belegen eine β -Hydrid-Eliminierung als Folgereaktion der Ringöffnung.

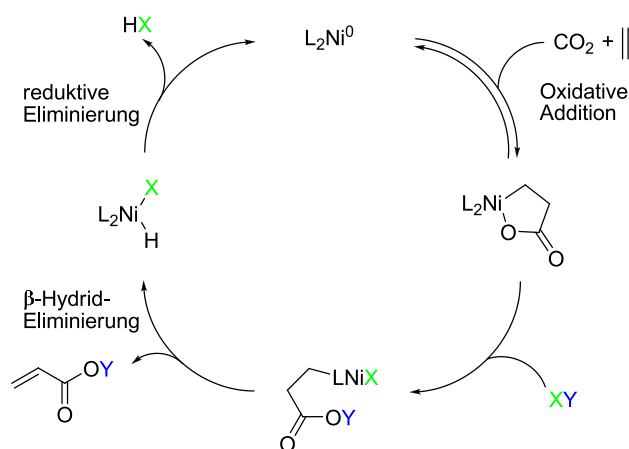


Abbildung 21: Potentieller Katalysezyklus für die Bildung von Acrylsäure aus CO_2 und Ethen nach Rieger.^[58]

Diese Reaktionsabfolge könnte der Grundstein für die Synthese unterschiedlich substituierter Acrylsäuren aus CO_2 und Olefinen darstellen, sollte es gelingen nach der β -Hydrid-Eliminierung durch Wahl der passenden Reaktionsparameter (Druck, Temperatur, Sterik und Elektronik des Liganden L) die ursprüngliche Ni(0)-Spezies zu regenerieren. Nach Aresta et al. ist die Synthese von Acrylaten aus CO_2 und Olefinen thermodynamisch unter Standardbedingungen möglich^[59] und wird daher aktuell in weiterführenden Forschungsarbeiten der TUM und der BASF SE genauer untersucht. Diese Ergebnisse zeigen

jedoch, dass für die Darstellung von PHB auf diesem Weg große Hindernisse zu überwinden sind. In dieser Arbeit wurde daher der Blick auf zwei weitere, technisch verfügbare Monomere gelegt; Propylenoxid (PO) und CO.

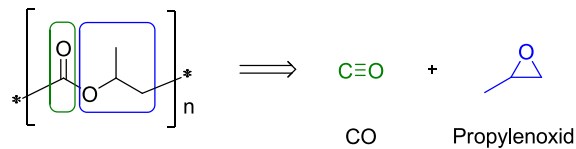


Abbildung 22: Retrosynthese von PHB in die technisch verfügbaren Monomere CO und PO.

CO kann kostengünstig aus einer Reihe von Rohstoffen wie Erdgas, Leicht- und Schweröl, Kohle oder auch aus regenerativen Quellen durch Vergasung von Biomasse gewonnen werden. Darüber hinaus ist es ein Nebenprodukt bei einer Vielzahl von chemischen Prozessen.^[60-61] Eine Nutzung des Boudouard-Gleichgewichts um CO₂ über CO in chemische Kreisläufe zurückzuführen, ist aktuell jedoch nicht rentabel, da für die Reduktion von Kohlenstoffdioxid zu viel Energie benötigt wird.^[61]

Propylenoxid kann großindustriell bisher noch ausgehend von Propylen entweder durch Hydrochlorierung oder mittels Oxidationsprozessen hergestellt werden.^[62] Die Umsetzung mit Chlor führt jedoch zu einer großen Menge an Salzen als Nebenprodukte, die oft keine weitere Verwertung finden. Dadurch gewinnen oxidative Prozesse zunehmend an Bedeutung, so zum Beispiel die Co-Oxidation von PP mit Ethylbenzol oder Isobuten in Gegenwart von Sauerstoff und einem Katalysator. Zwar ist es mittels dieses Prozesses möglich, PO ökonomisch ohne nennenswerte Mengen an Abfallprodukten herzustellen, doch resultiert für einen Gesamtprozess zur Herstellung von PHB eine ungewünschte Preisabhängigkeit von den Märkten der Nebenprodukte Styrol bzw. *tert*-Butylalkohol. Mit der Entwicklung des HPPO-Verfahrens im Jahr 2009 in einem Joint-Venture der BASF SE zusammen mit der Dow-Chemical-Company ist es möglich, Propylenoxid großtechnisch durch Oxidation aus Propen mittels Wasserstoffperoxid herzustellen. Als einziges Nebenprodukt tritt bei Wahl geeigneter Verfahrensbedingungen nur Wasser auf, wodurch PO kostengünstig und umweltfreundlich in großen Mengen verfügbar ist.^[63-64]

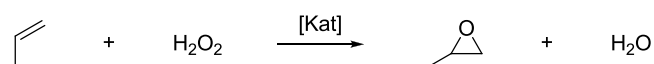


Abbildung 23: Synthese von PO nach dem HPPO-Prozess.

Nach einer Wirtschaftlichkeitsrechnung der BASF SE ist aufgrund der niedrigen Herstellkosten der Edukte ein Prozess denkbar, mittels dem PHB aus PO und CO zu einem signifikant niedrigerem Preis produziert werden kann (Annahme: Jahresproduktion von 150 000 t).^[65] Dieser Wert liegt nicht nur weit unter dem Preis für PHB resultierend aus fermentativen Prozessen, sondern in einem vergleichbaren Rahmen wie die der Poly(olefin)e. So könnte ein Material hergestellt werden, welches von den Eigenschaften sowie im Preis konkurrenzfähig zu PP und PE ist, jedoch durch seine biologische Abbaubarkeit für weitere Anwendungen in Frage kommt und darüber hinaus eine ökologische Entsorgungsmöglichkeit bietet.

5. Entwicklung der Strategien

5.1 Vorbemerkung

Die Reaktion von PO mit CO erfordert geeignete Katalysatoren, um unerwünschte Nebenreaktionen zu unterdrücken und geeignete Materialeigenschaften zu generieren. Im Hinblick auf potentielle Anwendungen werden für diese Arbeit verschiedene Zielgrößen definiert. Um die Aktivität der Katalysatoren vergleichen zu können, bietet sich die bekannte Kenngröße Turnover Frequency (TOF) an. Diese gibt an, wie viele Katalysezyklen ein einzelnes Katalysatormolekül pro Zeiteinheit umsetzen kann und ist damit wichtig für die industriell relevante Produktivität (Gramm Polymer pro Gramm Katalysator). Darüber hinaus gibt sie Auskunft über die im Polymer verbleibende Katalysatormenge. Nachdem die Abtrennung der Metallkomplexe aufwendig und dadurch teuer ist, ist für großtechnische Anwendungen ein möglichst geringer Katalysatoranteil, der unterhalb der gesetzlichen Grenzwerte liegt, relevant. Für die Ausbildung mechanischer Eigenschaften sind Molmassen von mindestens $100\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ bis $200\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (M_w) notwendig, womit die zweite charakteristische Größe definiert ist. Wie eingangs erwähnt spielt die Taktizität der Polymere ebenfalls eine entscheidende Rolle. Diese lässt sich mittels NMR-Spektroskopie durch Vergleich der beiden Diaden (*racemisch* und *meso*) als Wahrscheinlichkeit einer *meso*-Verknüpfung in der Kette (P_m) wiedergeben. Dabei bleibt zu berücksichtigen, dass je nach Molmasse der Polymere und Auflösung des Messgerätes es zu Überlagerungen der beiden Signale kommen kann, wodurch die Auswertung erschwert wird. Daher ist für diese Arbeit die Taktizität wie in *Tabelle 6* definiert.

Tabelle 6: Definition der Taktizität über Diadenverhältnis (*meso* zu *racemisch*)

Taktizität	P_m
isotaktisch*	1
isotaktisch angereichert	$0.55 < P_m < 1$
ataktisch	0.45 - 0.55
syndiotaktisch angereichert	$0.0 < P_m < 0.45$
syndiotaktisch	0

* Beispiel: natürliches (*R*)-PHB

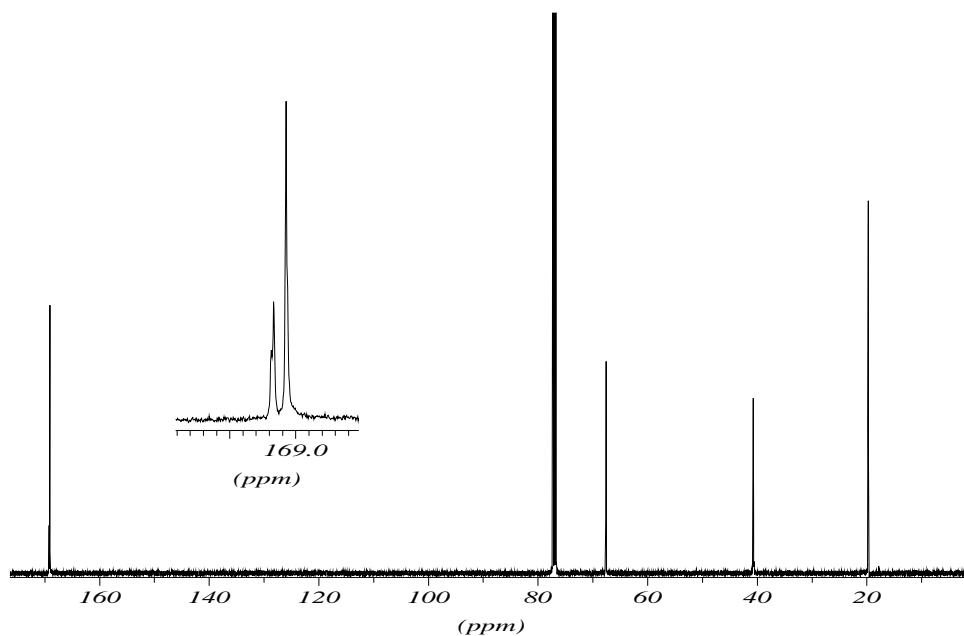


Abbildung 24: ^{13}C NMR-Spektrum von isotaktisch angereichertem PHB.^[34]

5.2 Synthetische Überlegungen

Für die Synthese des Polymers aus CO und PO sind zwei generelle Reaktionswege bekannt. Zum einen können die beiden Monomere in einer alternierenden Copolymerisation umgesetzt werden, darüber hinaus können beide Edukte zu β -Butyrolacton (β -BL) umgesetzt werden, welches anschließend ringöffnend polymerisiert werden kann.

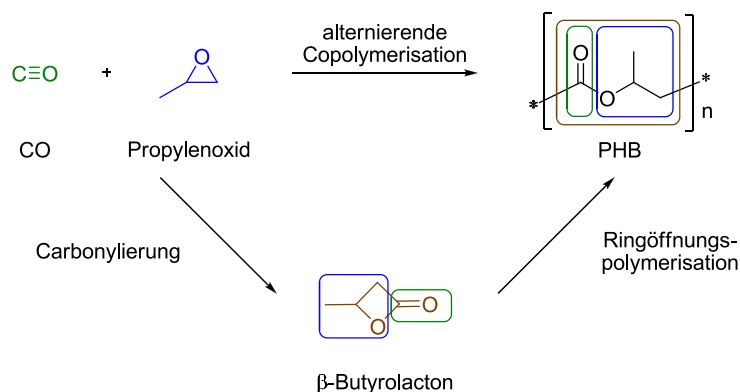


Abbildung 25: Retrosynthese von PHB in die technisch relevanten Monomere CO und PO.

Die direkte alternierende Copolymerisation wurde 2002 von Rieger *et al.* publiziert. Mit dieser Methode können bei einem CO-Druck von 60 bar in 20 h Polymere von bis zu $20000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (M_w) dargestellt werden.^[66-68] Diese Molmassen sind jedoch zu gering, darüber hinaus konnten isotaktische bzw. isotaktisch angereicherte Polymere nur über Mischungen der enantiomerenreinen Epoxide dargestellt werden, so dass diese Reaktion bisher keine Materialien für die oben genannten Anwendungen geliefert hat.^[69] Der Grund hierfür liegt im komplexen Mechanismus der Reaktion (vgl. *Abbildung 26*).

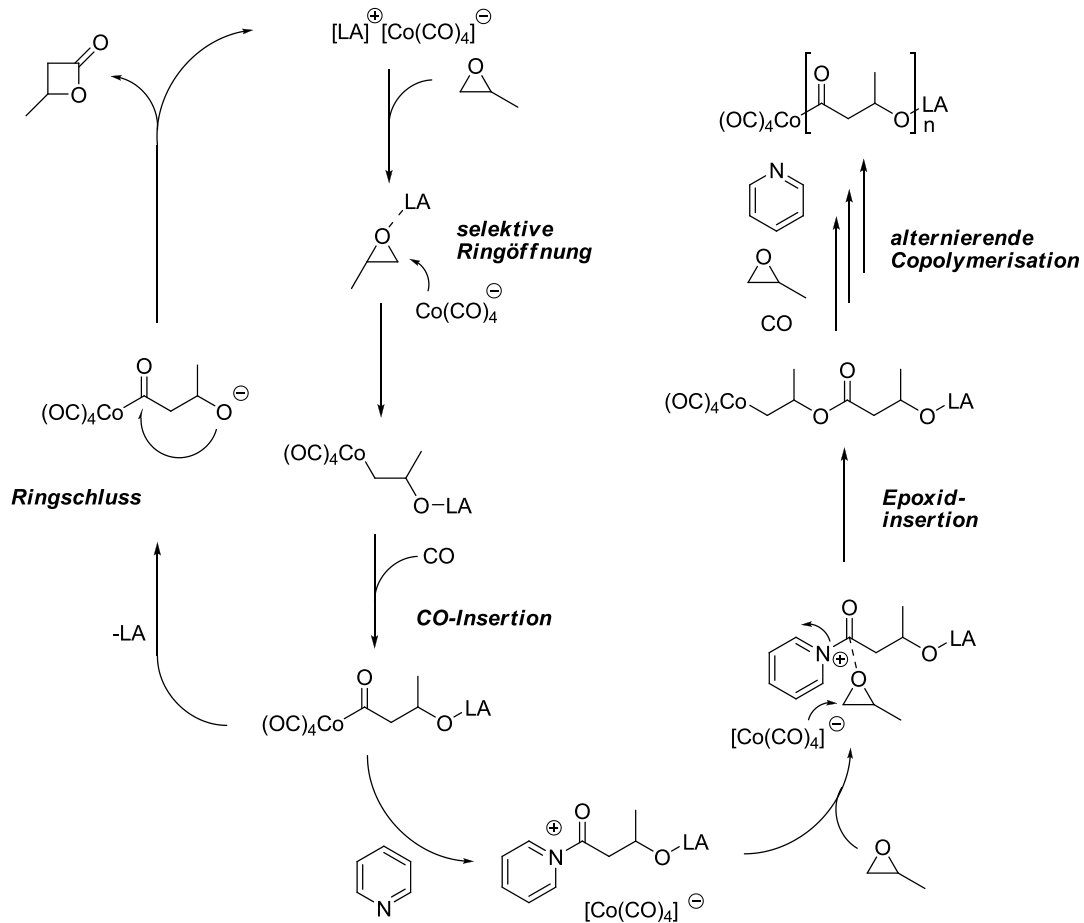


Abbildung 26: Mechanismus der alternierenden Copolymerisation von CO und PO.

Das Katalysatorsystem besteht aus einer schwachen Lewis Säure wie Ph_3Si^+ , einem Carbonylierungsreagenz $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ und einer Stickstoffbase, z.B. Pyridin. Bei der Betrachtung des Mechanismus fällt auf, dass das Stereozentrum am Propylenoxid während der Reaktion unberührt bleibt und somit die Reaktion unter Retention der Stereochemie verläuft. Um eine definierte Mikrostruktur aufzubauen, muss ein entsprechender Katalysator eines der beiden Enantiomere kinetisch bevorzugt umsetzen. In diesem Zusammenhang untersuchten Alper *et al.* den Einfluss von verschiedenen sterisch anspruchsvollen Basen, haben jedoch nur über geringe Aktivitäten und gleichfalls ataktische Oligomere berichtet.^[70] Weitere Carbonylierungsreagenzien erwiesen sich als nahezu inaktiv und die Variation der Lewis Säure zeigte, dass bei einer zu starken Lewis Acidität der intramolekulare Ringschluss zum Vierring β -Butyrolacton (β -BL) schneller verläuft als die Abspaltung von $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ durch Pyridin.^[71] Für eine entsprechende katalysierte Polymerisation muss daher ein richtiges Maß an Aktivierung der Edukte gefunden werden, welches darüber hinaus in diesem Multikomponentensystem energetische Unterschiede der beiden Enantiomere hervorruft, was durchaus schwierig zu

realisieren scheint. Daher wurde in dieser Arbeit das Hauptaugenmerk auf die Ringöffnungspolymerisation (ROP) von β -BL gelegt.

Die ROP von β -Butyrolacton unterscheidet sich signifikant von der höherer homologer Lactone wie γ -Butyrolacton (γ -BL), δ -Valerolacton (δ -VL) oder ϵ -Caprolacton (ϵ -CL). Während letztere ausschließlich durch Acylspaltung geöffnet werden können, so ist für β -Butyrolacton auch die Ringöffnung durch Alkylspaltung bekannt. Der erste Mechanismus führt zu einer Retention des Stereozentrums, wohingegen der nukleophile Angriff am β -Kohlenstoff die Stereochemie invertiert. Welcher Mechanismus energetisch begünstigt ist, hängt zum einen vom Nukleophil, zum anderen aber auch von involvierten Katalysatoren ab, hinzu kommt, dass beide Mechanismen nebeneinander auftreten können, wodurch die Kontrolle über die Stereochemie erschwert wird.^[72]

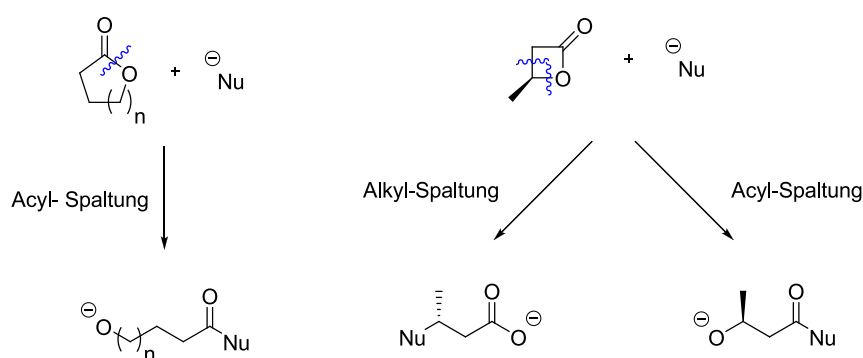


Abbildung 27: Vergleich der Polymerisationsmechanismen für β -BL und homologe Lactone.

Für die Ringöffnungspolymerisation von racemischen β -BL sind bis heute eine große Anzahl an strukturell unterschiedlichen Katalysatoren bzw. Initiatoren bekannt. Die meisten unter ihnen erlauben jedoch nur die Synthese von niedermolekularen ataktischen PHBs.^[73-81] Syndiotaktisch angereicherte Polymere sind hingegen durch wenige Zinn-^[82-84] bzw. Seltenerd-katalysierte Polymerisationen^[33, 85-87] (vgl. *Kapitel 9*) zugänglich. Diese zeigen jedoch in den meisten Fällen entweder eine geringe Polymerisationskontrolle oder eine geringe Produktivität. Im Rahmen der Forschungsaktivitäten der BASF SE wurden Polymere mit verschiedenen taktischen Anteilen auf ihre mechanischen Eigenschaften hin untersucht. Diese Ergebnisse zeigen, dass für industrielle Anwendungen isotaktisch angereicherte Polymere bei gleichem taktischen Anteil ihren syndiotaktischen Stereoisomeren vorzuziehen sind.^[65] Darüber hinaus sind sie dem natürlichen PHB ähnlicher, wodurch eine höhere Kundenakzeptanz denkbar ist. Jedoch sind bisher nur wenige Katalysatoren bekannt, die isotaktische Struktureinheiten aus racemischen β -BL aufbauen, wie z.B. die wenig charakterisierten Reaktionsprodukte von Wasser mit Al/Bu_3 oder Tetraisobutylaluminoxan (TIBAO). Diese heterogenen Partikel katalysieren die

ROP von β -BL, jedoch entstehen Mischungen, die aufwendig in teiltaktische und ataktische Polymere fraktioniert werden müssen.^[88] Die breite Polydispersität ($PD = 6$) und die niedrige Aktivität ($TOF < 0.12 \text{ h}^{-1}$) zeigen weitere Grenzen dieser Katalyse auf. Spassky *et al.* entwickelten darauf aufbauend diskrete Al(salen)-Komplexe (*Abbildung 28*), die verbesserte Polymerisationseigenschaften aufweisen ($TOF = 4.2 \text{ h}^{-1}$; $M_w < 40\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $PD 1.2$) und darüber hinaus eine einheitliche teiltaktische Mikrostruktur im Polymer erzeugen ($P_m = 0.66$).^[89] Im Gegensatz zu den Salen-Komplexen konnten mit den entsprechenden Porphyrinkatalysatoren nur ataktische Polymere erhalten werden.^[81]

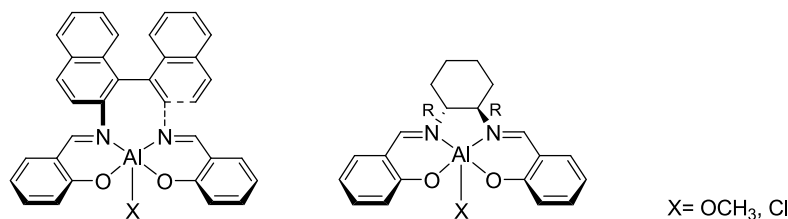


Abbildung 28: Chirale Al(salen)-Komplexe für die ROP von β -BL.

Analog wurden in der Vergangenheit die Reaktionsprodukte von ZnEt_2 mit Wasser untersucht. Diese zeigen eine höhere Aktivität, jedoch generieren sie ataktische Polymere ($M_w = 35\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, 5 d Reaktionszeit). Durch Zusatz von chiralen Diolen lassen sich Partikel synthetisieren, die analog zu den Aluminiumsystemen Mischungen aus ataktischen und isotaktisch angereicherten Polymeren herstellen, allerdings geht die Aktivität signifikant zurück ($M_w = 20\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $P_m = 0.63$, $TOF < 1.0 \text{ h}^{-1}$).^[90]

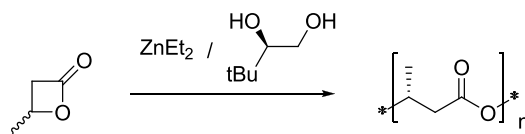


Abbildung 29: ROP mittels $\text{ZnEt}_2 / \text{H}_2\text{O}$ und (*R*)-3,3-Dimethyl-1,2-butandiol.

2010 berichteten Gauvin *et al.* über geträgerte Nd-Katalysatoren, mit denen die stereoselektive Polymerisation ($P_m=0.85$) von β -BL bei vergleichsweise moderater Aktivität ($TOF = 10 \text{ h}^{-1}$) jedoch nur geringe Molmassen von bis zu $14\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (M_w) ergibt. Versuche mit homologen La-Komplexen zeigen, dass diese stereoselektive Polymerisation nicht für jede Seltenerd-katalysierte Polymerisation zu erwarten ist.^[91]

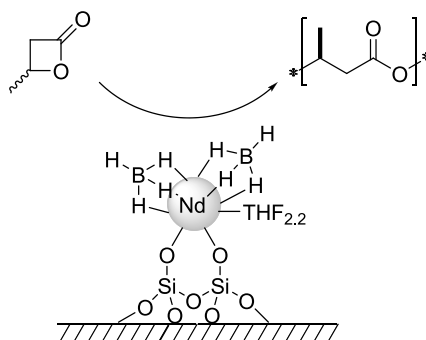


Abbildung 30: Silika-geträgerte Bis(borohydride)Nd ROP von β -Butyrolacton.

Ein vielversprechender neuer Ansatz wurde 2008 von Rieger *et al.* in Kooperation mit der BASF SE gefunden. Cr(salphen)-Komplexe katalysieren die ROP von β -BL und kombinieren dabei erstmals, wenn auch eine geringe, Stereoselektivität ($0.55 < P_m < 0.66$), hohe Molmassen von bis zu $800\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (M_w) und vorher noch nie erreichte Aktivitäten ($\text{TOF} = 160\text{ h}^{-1}$).^[34] Dennoch verbergen diese Zahlen einige Probleme. Zum einen gehen die hohen Molmassen mit einer breiten Polydispersität ($5 < PD < 9$) einher, was sich wiederum schlecht auf die mechanischen Eigenschaften des Materials auswirkt. Zum anderen handelt es sich beim Zentralatom des Katalysators um das toxische Element Chrom. Für diese gelten in der EU niedrige Grenzwerte; so darf zum Beispiel in Verpackungsmaterialien der Restchromgehalt den Wert von 50 mg pro kg Polymer nicht berschreiten.^[15] Die bisher erreichte Aktivität dieser Katalysatoren ergibt jedoch einen Restchromgehalt von über 500 mg pro kg Polymer. Diese bedingen darüber hinaus eine ungewünschte rosa Färbung des Materials, was wiederum die Vermarktung des Polymers erschwert.

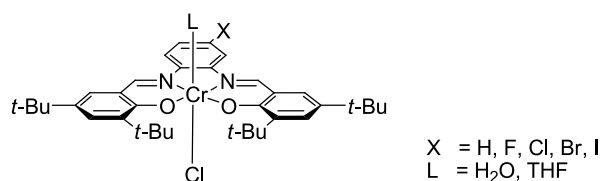


Abbildung 31: Hochreaktive Cr(salphen)-Katalysatoren.

Der Mechanismus dieser Reaktion ist noch nicht vollständig aufgeklärt. Bisher wird von einer Zwei-Zentren-Katalyse ausgegangen (*Abbildung 32*). Nach DFT-Berechnungen entsteht eine Chrom-Carboxylatspezies nach einem nucleophilen Angriff von Cl^- auf β -BL. Die so gebildete Verbindung kann ein weiteres, koordiniertes β -BL durch einen erneuten nucleophilen Angriff ffnen.

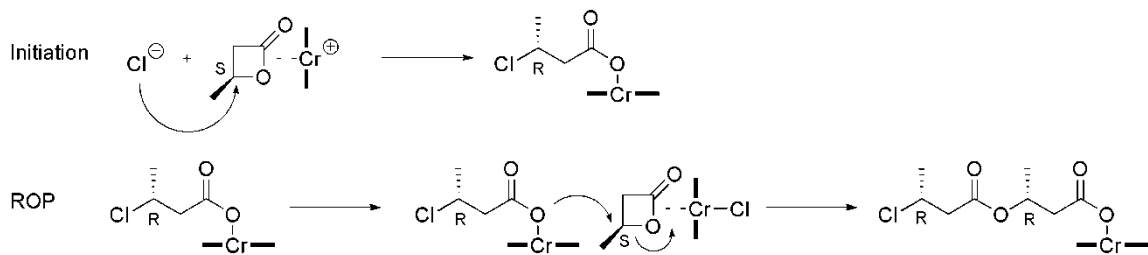


Abbildung 32: Mechanismus der Cr^{III} (salphen)-katalysierten ROP von β -BL.

Die Berechnungen von *Molnar et al.* deuten darauf hin, dass die *t*-Butyl-Gruppen essentiell zur Ausbildung einer Sandwichstruktur zweier Katalysatormoleküle sind (*Abbildung 33*).^[92] Durch diese Geometrie gibt es eine bevorzugte Orientierung der wachsenden Kette und des koordinierten Lactons, wodurch ein energetischer Unterschied zwischen dem nucleophilen Angriff einer (*R*)-konfigurierten Kette auf (*S*)- β -BL bzw. auf (*R*)- β -BL resultiert. Ferner deuten die quantenchemischen Berechnungen darauf hin, dass die Reaktion auch nur durch ein Katalysatormolekül begünstigt wird. Aufgrund der achiralen Struktur des Katalysators ist in diesen Fällen keine Stereokontrolle möglich, was Abweichungen der Isotaktizität zur Folge hat.

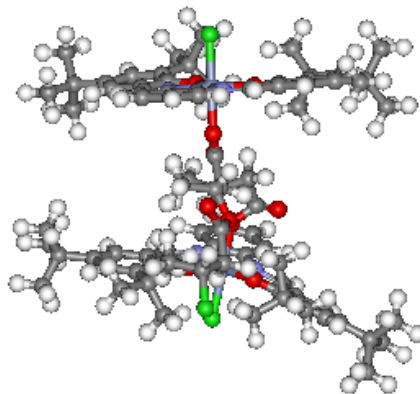


Abbildung 33: DFT-Berechnung der Sandwichstruktur zweier Cr^{III} (salphen)e: Synthese von bevorzugt isotaktischem PHB.^[92]

Ausgehend von dieser Reaktion wird versucht eine Katalyse zu entwickeln, mit der die Synthese von technisch interessantem PHB möglich ist. Prinzipiell sind dabei zwei Wege denkbar. Zum einen der Aufbau eines grundlegenden Verständnisses über diese Cr-katalysierte Reaktion um bisherige Limitierungen zu umgehen. Dadurch könnte die Aktivität gesteigert werden wodurch mit geringeren Katalysatorkonzentrationen ge-

arbeitet werden kann und der Chromgehalt im Polymer sinkt. Ferner soll versucht werden, durch Ligandendesign den taktischen Anteil (P_m) im Polymer gezielt einzustellen, was ein Anpassen der mechanischen Eigenschaften an entsprechende Anwendungen ermöglicht. Die zweite Möglichkeit besteht darin, das Wissen über diese Reaktion auf andere, weniger toxische Metalle wie Al, Zn oder Zr und Ca zu übertragen. Für diese Metalle gelten höhere Grenzwerte, wodurch eine Katalyse bei Aktivitäten vergleichbar mit derer der Chrom(salphen)-Komplexe für die großindustrielle Anwendung interessant werden könnte.

6. Ringöffnungspolymerisation von rac. β -Butyrolacton mit Cr-Komplexen

6.1 Entwicklung eines Referenzsystems

Um neue Metallkomplexe im Hinblick auf ihre katalytische Wirksamkeit vergleichen zu können, ist eine zuverlässige und reproduzierbare Analytik der drei oben genannten Kenngrößen (TOF, M_w , P_m) unerlässlich. Darüber hinaus muss sichergestellt werden, dass die einzelnen Experimente unter vergleichbaren Bedingungen ablaufen um Fehlschlüsse zu vermeiden. Da katalytische Reaktionen meist bei geringen Katalysatorkonzentrationen ablaufen, können bereits kleinste Verunreinigungen das Versuchsergebnis stark beeinflussen. Um die Funktionalität des Systems regelmäßig zu überprüfen, wird ein Cl-substituierter Cr(salphen)-Komplex (**C-1**) mit mehrfach bestimmter Aktivität eingesetzt und die Kennzahlen wie folgt bestimmt. Dieser Katalysator wurde in vorangehenden Arbeiten^[34, 93] je an der Universität Ulm und separat bei der BASF SE vermessen. Die Wahl der Reaktionsbedingungen wird festgelegt auf 100°C, β -BL/Kat = 1000 unter Standard-Schlenktechnik (Argon 5.0) im Bulk, um eine weitere Kontaminationsquelle zu umgehen und Koordinations-Effekte des Lösemittels auszuschließen (TOF = 160 h⁻¹, M_w = 780 000 g·mol⁻¹, P_m = 0.65).

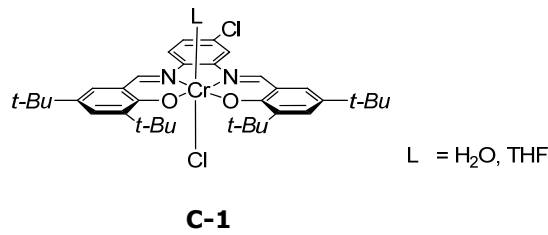


Abbildung 34: Struktur des Referenzkatalysators **C-1**.

6.1.1 Bestimmung der Turn-Over-Frequency

Die Bestimmung der TOF erfolgt direkt aus dem Umsatz zu einer bestimmten Reaktionszeit und der eingesetzten Konzentration. Dazu wird mittels ¹H-NMR nach Reaktionsabbruch direkt aus dem Reaktionsgemisch der Restmonomergehalt bestimmt. Da die -CH-CH₃ Signale von Polymer, nicht verbrauchtem Monomer und potentielle Nebenprodukte (Crotonsäure, Aceton,...) nicht überschneiden, eignen sich diese gut, um reproduzierbare Ergebnisse zu generieren (vgl. *Abbildung 35*).

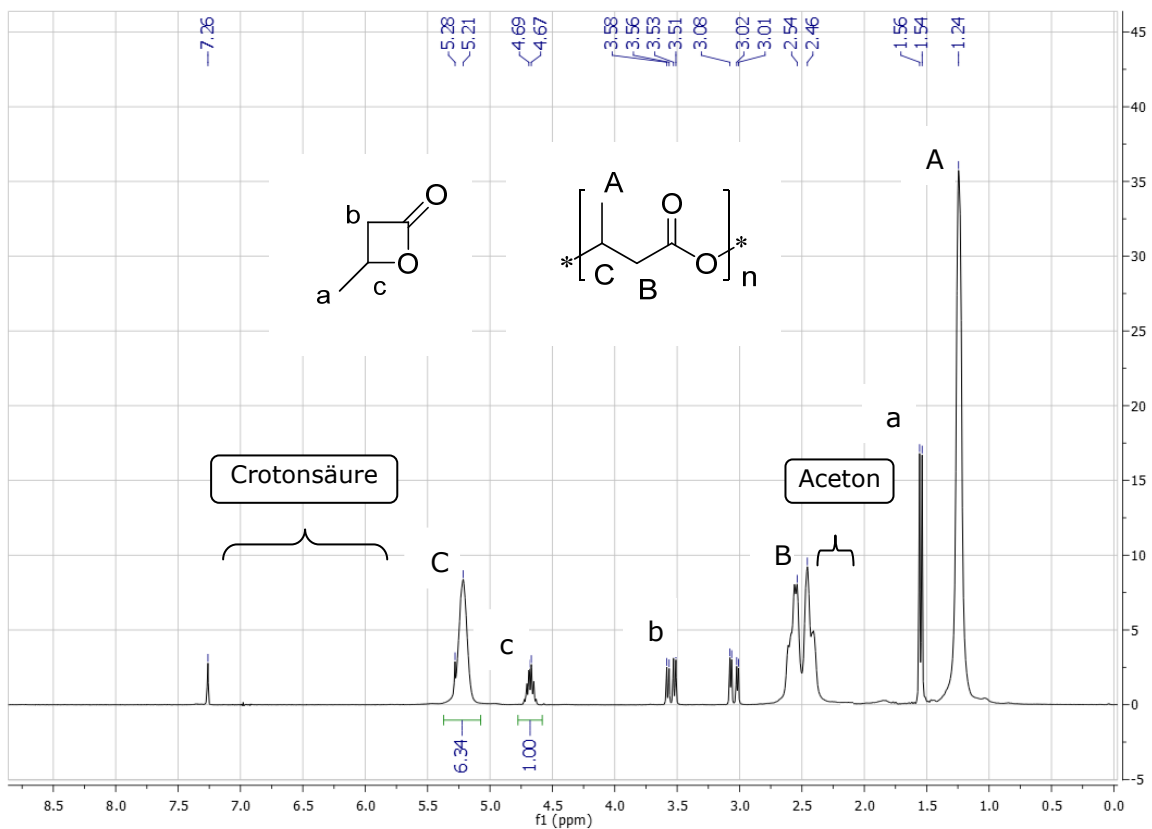


Abbildung 35: Umsatzbestimmung mittels ¹H-NMR des Reaktionsgemisches.

Der Umsatz und daraus die TOF können aus den Integralen der entstandenen Produkte wie folgt bestimmt werden. Entstehen bei der Polymerisation außer dem gewünschten Makromolekül keine weiteren Nebenprodukte, so gilt $\sum_i I_i = 0$ und der Umsatz U kann gleich der Ausbeute an Polymer gesetzt werden.

$$U = \frac{I_{Pol}}{I_{Pol} + I_{Mon} + \sum_i I_i} \quad TOF = \frac{U}{t} \cdot \frac{[M]}{[Kat]}$$

Um verschiedene Katalysatoren untereinander und mit Ergebnissen aus früheren Arbeiten vergleichen zu können, wurde die Reaktionszeit auf 5 h bzw. 24 h (bei weniger reaktiven Substanzen) bei einer Temperatur von 100°C festgelegt. Für das Referenzsystem ergibt sich somit eine TOF von $(160 \pm 10) \text{ h}^{-1}$. Höhere TOF-Werte werden beobachtet, sobald Verunreinigungen das Molekulargewicht herabsetzen. Durch die daraus resultierende Viskositätserniedrigung tritt eine geringere Diffusionslimitierung auf und der Umsatz steigt. Daher ist die TOF alleine nicht ausreichend um die Reaktionsbedingungen hinreichend zu verifizieren.

6.1.2 Analyse der Mikrostruktur

Für die Analyse der Mikrostruktur hat sich für die meisten Polymere, darunter auch PHB, in der Literatur die ^{13}C -NMR Spektroskopie als zuverlässig erwiesen.^[94-95] Natürliches PHB ($P_m = 1$) zeigt im Kohlenstoffspektrum vier Signale, sofern Endgruppeneffekte vernachlässigt werden können. Treten neben isotaktischen Verknüpfungen auch racemische Diaden auf, so kann dies im einfachsten Fall an den Signalen des Carbonylkohlenstoffes im ^{13}C -NMR-Spektrum beobachtet und durch Integration der beiden Signale quantifiziert werden (*Abbildung 36*). Wie eingangs bereits erwähnt, kann es aufgrund mangelnder Auflösung des NMR-Gerätes bei zu langen Ketten zu Überlagerungen kommen. Für das in dieser Arbeit verwendete 300 MHz-Gerät (75 MHz C-Resonanz) ist bei einer typischen Einwaage von $50 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ d-Chloroform eine Scanzahl von 1024 ausreichend um ein Signal-zu-Rausch-Verhältnis von mindestens 4/1 zu erhalten.

Da taktische Kettensegmente im PHB leicht kristallisieren, können diese auch mittels DSC als Schmelzbereiche detektiert werden ($T_m \sim 120\text{-}150^\circ\text{C}$).^[94] Es bleibt zu erwähnen, dass die in dieser Arbeit synthetisierten PHBs schon bereits bei geringem isotaktischen

Anteil ($P_m \sim 0.60$) als Feststoffe anfallen und sich somit schon optisch von ataktischen Polymeren ($P_m \sim 0.50$, ölig, klebrig) unterscheiden.

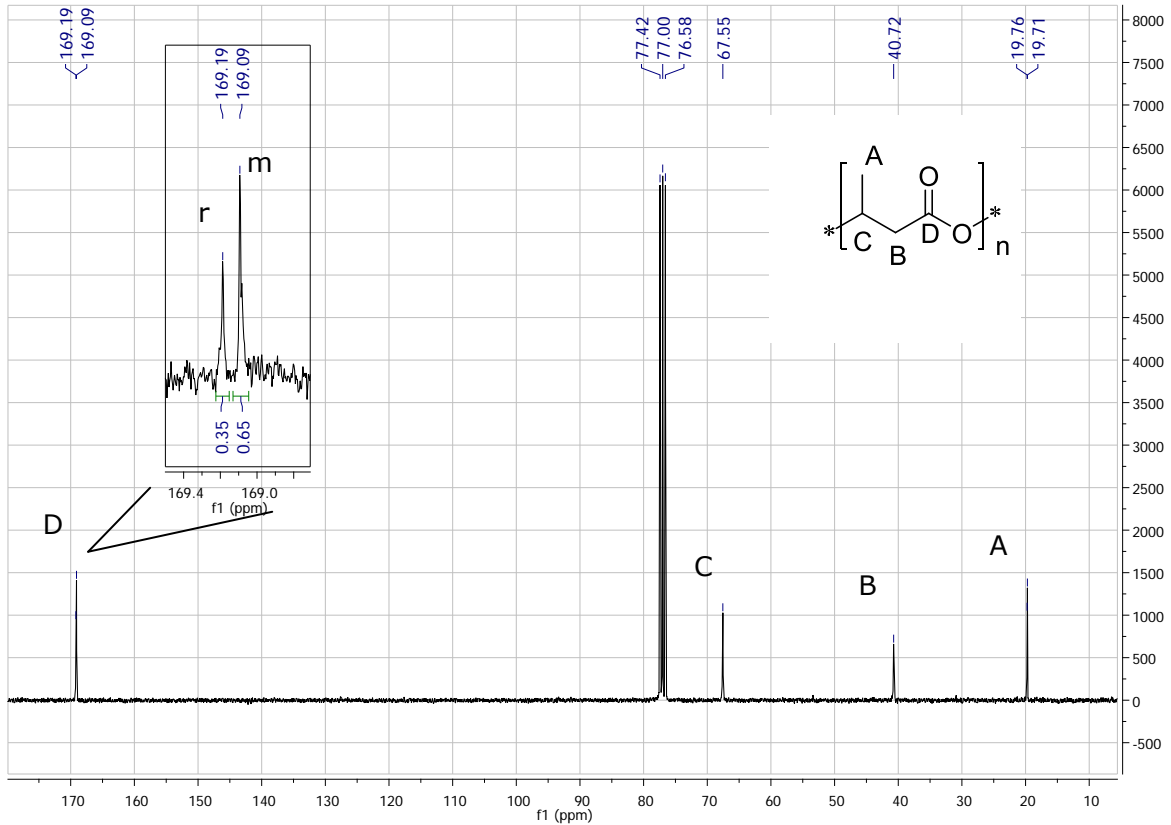


Abbildung 36: Bestimmung der Taktizität mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie bei 75 MHz.

Da bei der Polymerisation von racemischen β -Butyrolacton ohne Katalysator nur ataktische Oligomere entstehen,^[96] sind taktische Segmente auf den Effekt des Cr(salphen)s zurückzuführen und damit ein Beleg für die Funktionalität der Katalyse. Durch eventuelle Überlagerungen der Diadensignale ist hier ein größerer Fehler ($\Delta P_m = \pm 0.05$) möglich, daher kann das System verwendet werden, so bald mit dem Referenzkatalysator **C-1** $P_m > 0.60$ erreicht wird.

6.1.3 Analyse der Molmasse

Neben der Entstehung der taktischen Segmente sind langkettige Makromoleküle ebenfalls nur durch Katalyse zu erreichen. Die metallorganische Verbindung verhindert durch Koordination an das anionische, wachsende Kettenende einen intramolekularen Ringschluss (sog. „back biting“).^[96-98] Die Analyse des Molekulargewichts erfolgt mittels

GPC. Um auch größere Molekulargewichte unterscheiden zu können werden PLgel-Säulen (mixed B 5×600 mm) verwendet. Als Lösemittel eignen sich aufgrund der Löslichkeit der Polymere Hexafluoroisopropanol und Chloroform, aus Kosten- und Umweltgründen wird Chloroform verwendet. Um die Praktikabilität des vorhandenen Systems (Varian, RI-Detektor) zu testen werden teiltaktische PHBs aus früheren Arbeiten mit bekanntem Molekulargewicht vermessen. Dabei zeigen Polymere mit einem $M_w < 100\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ eine gute Übereinstimmung, Polymere mit einem höheren Molekulargewicht jedoch erhebliche Unterschiede (*Tabelle 7*).

Tabelle 7: Überblick über die GPC-Messungen an verschiedenen PHB-Proben.

Probe	$M_w / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (PD) berichtet	$M_w / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (PD) TUM	$M_w / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (PD) BASF SE	$M_w / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (PD) TUM*
Pr-1	15 300 (1.7)	13 600 (2.0)	-	15 900 (1.9)
Pr-2	45 000 (1.9)	40 000 (2.3)	-	42 000 (2.1)
Pr-3	360 000 (5.4)	225 000 (5.7)	410 000 (5.2)	380 000 (5.9)
Pr-4	780 000 (8.5)	210 000 (5.3)	690 000 (7.1)	750 000 (8.2)
Pr-5	-	254 000 (5.6)	232 000 (4.7)	278 000 (5.6)

*Messung in CHCl_3 / 0.1w% Bu_4NBF_4

Dieser Unterschied in den hohen Molmassen kann verschiedene Ursachen haben. Zum einen wäre ein Kettenabbau über die Zeit oder durch Verwendung eines zu sauren Chloroforms denkbar, zum anderen könnte dieser Unterschied auch durch den experimentellen Aufbau bedingt sein. Eine weitere Probe die analog Pr-4 hergestellt und direkt nach der Synthese vermessen wurde, zeigt ebenfalls ein Molekulargewicht kleiner $300\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Um diese Beobachtung zu verifizieren wurde dieses Experiment mehrmals wiederholt, einerseits mit älteren Katalysatorproben (Pr-5b und Pr-5c), aber auch mit frisch hergestelltem Referenzkatalysator (Pr-5a und Pr-5b). Da sich die Ergebnisse kaum unterscheiden gilt ein Altern der Katalysatoren als unwahrscheinlich.

Tabelle 8: GPC Ergebnisse Pr-5 und Pr-5a hergestellt mit frisch-synthetisiertem Katalysator **C-1**, Proben 5b und 5c mit älterem Katalysator gleicher Struktur.

Probe	$M_w / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ (PD) TUM*
Pr-5	254 000 (5.6)
Pr-5a	234 000 (5.3)
Pr-5b	210 000 (4.9)
Pr-5c	224 000 (4.8)

Da mit diesem Aufbau keine höheren Molekulargewichte detektiert werden konnten, wurden einige Proben (Pr-3, Pr-4 und Pr-5) bei der BASF SE in Ludwigshafen vermessen. Das dort benutzte Setup unterscheidet sich neben dem Lösemittel (Hexafluoroisopropanol) auch in der Verwendung von 0.1w% Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat. Mittels dieser Kombination konnten bei Pr-3 und Pr-4 höhere Molmassen in guter Übereinstimmung mit den früheren Messungen gefunden werden, Pr-5 wurde jedoch mit einem Molekulargewicht $M_w < 300\,000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ bestätigt. Diese Ergebnisse belegen zum einen, dass ein signifikanter Molekulargewichtsabbau durch Alterung der PHB-Proben ausgeschlossen werden kann (bei entsprechender Lagerung). Zum anderen zeigen sie aber auch, dass störende Faktoren in den bisherigen Polymerisationsansätzen eine Reproduktion der Ergebnisse verhindern.

Die erste Aufgabe besteht nun darin, an der TUM vergleichbare Ergebnisse zur BASF SE mit dem vorhandenen Setup zu erreichen. Dazu wurde dem Lösemittel der GPC 0.1w% Bu_4NBF_4 beigemischt. Die Ergebnisse mit dieser modifizierten Methode zeigen, dass die Wechselwirkung der längeren Molekülketten mit der Säule durch die Gegenwart von inerten Ionen herabgesetzt werden und auf diese Weise gute Übereinstimmung erreicht werden kann.

6.1.4 Aufreinigung des Monomers

Mit der Kenntnis, dass die GPC Messungen verlässliche Ergebnisse liefern, wird nun die Reproduzierbarkeit dieser Polymerisationen untersucht. Die Reaktion störende Faktoren

können aus den verwendeten Glasgeräten, der Synthese der Metallkomplexe oder auch aus dem Lacton kommen. Um Verunreinigungen der Glasgeräte auszuschließen, wurden alle verwendeten Gefäße auf die gleiche Art und Weise (KOH für 24h, HCl 1h, dest. Wasser) gereinigt. Denkbar wäre, dass basische Oxy-Gruppen oder saure Hydroxylgruppen an der Gefäßwand eine Polymerisation initiieren oder z.B. durch Kettenübertragung beeinflussen.^[96] Um einen solchen Effekt auszuschließen wurden zwei analoge Reaktionen gefahren, einmal in einem standardgereinigtem Schlenkkolben und zum Vergleich in einem hydrophobierten Gefäß (Umsetzung des Schlenkrohrs mit Me_3SiCl , Pyridin; Ausspülen mit Aceton und Trocken im Vakuum). Beide Reaktionen zeigen unter Schlenkbedingungen vergleichbare Ergebnisse, wodurch ein signifikanter Einfluss durch die Glaswand ausgeschlossen werden kann.

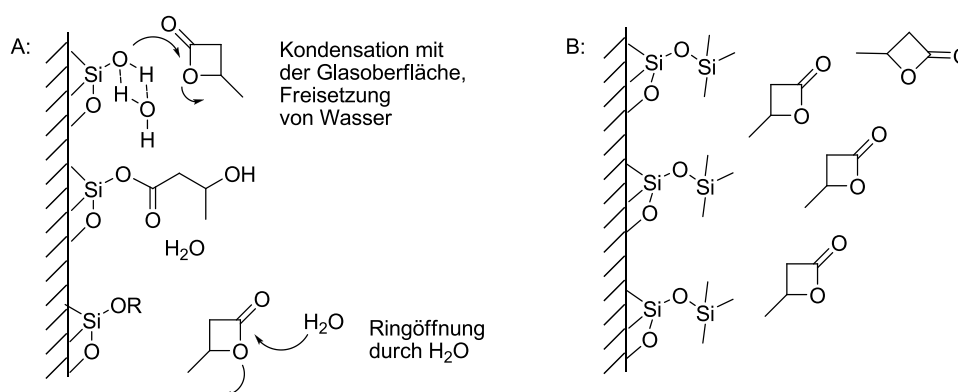


Abbildung 37: Ringöffnung von β -BL an der unbehandelten Glaswand (A) und Verhinderung von zusätzlichem Wasser durch Hydrophobierung des Gefäßes (B).

Nachdem die Gefäßwand als störende Quelle offenbar eine untergeordnete Rolle spielt, wurde als nächstes das verwendete Lacton genauer untersucht. Restwasser im Monomer ist bekannt Oligomerisationen zu initiieren und führt zu Makrozyklen, analog die Anwesenheit von anderen cyclischen Estern oder Epoxiden, wie in vorhergehenden Arbeiten gezeigt werden konnte. Darüber hinaus können diese Verbindungen inter- und intramolekulare Transesterifikationen begünstigen und somit das Kettenwachstum erheblich beeinflussen.^[93, 96] Daher bietet sich die Trocknung des Lactons und anschließende Schlenkdestillation als Reinigungsmethode. Als Trocknungsmittel dient CaH_2 , da LiAlH_4 bzw. Na eine reduktive Ringöffnung eingehen können und stärkere Basen wie KH das Lacton unter Bildung des korrespondierenden Crotonats deprotonieren. Die anschließende Destillation bei verringertem Druck ($p=10$ mbar) über eine 20 cm Vigreux-Kolonnen zeigt eine stetig ansteigende Kopftemperatur zwischen $T_K=52-56^\circ\text{C}$, jedoch keine klare Trennung. Dennoch werden neben dem Vorlauf etwa drei gleich große Fraktionen aufgefangen und je der Wassergehalt mittels Karl-Fischer-Titration zu unter

25 ppm bestimmt. Die gesammelten drei Fraktionen werden unter Standard-Schlenk-Bedingungen je im Verhältnis β -BL/Kat = 1 000 mit **C-1** umgesetzt und auf 100°C erhitzt. Nach 5 h wird die Reaktion abgebrochen und im Hinblick auf die drei oben genannten Größen (TOF, P_m , M_w) untersucht.

Tabelle 9: Polymerisationsergebnisse verschiedener β -BL Fraktionen; Kat = **C-1**; β -BL/Kat = 1 000, T=100°C, t=5 h.

Fraktion	Sdp. / °C	TOF / h ⁻¹	M_w /g·mol ⁻¹ (PD)	P_m
1	52-53	180	25 000 (2.3)	0.55
2	53-54	130	80 000 (3.5)	0.65
3	55-56	136	250 000 (4.8)	0.66

Auffällig ist, dass die einzelnen Fraktionen unter gleichen Reaktionsbedingungen unterschiedliche Ergebnisse liefern. Besonders Fraktion 1 zeigt ein deutlich abweichendes Polymerisationsverhalten. Die Fraktionen 2 und 3 verfärben sich nach ca. 10 Minuten von dunkelrot nach hellrot und eine Trübung ist zu beobachten, wohingegen Fraktion 1 über die gesamte Reaktionsdauer hinweg als dunkelrote Lösung mit ansteigender Viskosität erscheint. Die Analytik zeigt einen Anstieg der Molmassen mit dem Siedepunkt bei gleichzeitigem Rückgang der TOF. Letzte Beobachtung begründet sich, wie oben erwähnt, durch die geringere Viskosität und damit bessere Monomerdiffusion. Ferner zeigt dieses Experiment, dass mindestens eine störende Komponente über die Destillationsdauer abgetrennt werden kann. Weder mittels NMR, noch GC-MS oder HPLC-Experimenten konnte die Verbindung identifiziert werden, alle Experimente in Kombination mit der Elementaranalyse belegen sogar eine sehr hohe Reinheit des Destillats (>99.9% Lacton). Dennoch ist ein unterschiedlich stark ausgeprägter Geruch, ähnlich dem der Buttersäure, in den einzelnen Fraktionen erkennbar. Obwohl berichtet ist, dass Wasser in kleineren Mengen die Polymerisation nicht merklich störe,^[99] so bleibt die Möglichkeit der Hydrolyse von β -BL zu 3-Hydroxybuttersäure (3-HB). Um dies zu verifizieren wurde Wasser im Verhältnis 1:1000 zu β -BL gegeben und die homogene Mischung für 24 h auf 100°C erhitzt. Die anschließende Analytik weist ataktische PHB Oligomere mit einem Molekulargewicht von bis zu 10 000 g·mol⁻¹ (M_w) nach.

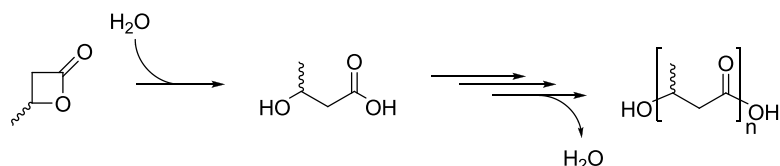
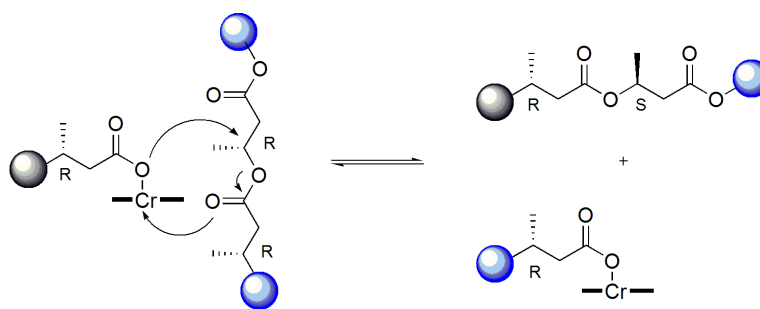


Abbildung 38: Hydrolyse von β -BL zu 3-Hydroxybuttersäure und anschließende Oligomerisation.

Bei der Polymerisation von 3-HB entstehen hydroxyterminierte Ketten. Denkbar ist, dass Cr(salphen)-Katalysatoren diese kurzkettigen Moleküle durch Transesterifikation in die durch die Katalyse wachsenden Polymere einbauen. Dies hat zur Folge, dass die teiltaktischen Polymere zusätzlich freie Hydroxygruppen tragen, welche für schnelles back-biting und Reduktion des Molekulargewichts bekannt sind.^[68, 100] Diese Beobachtung wurde bereits bei Copolymerisationsversuchen von β -BL mit 20% anderen Lactonen (γ -BL, δ -VL, ϵ -CL, DLLA) verifiziert.^[93]

Intermolekulare Transesterifikation



Intramolekulare Transesterifikation

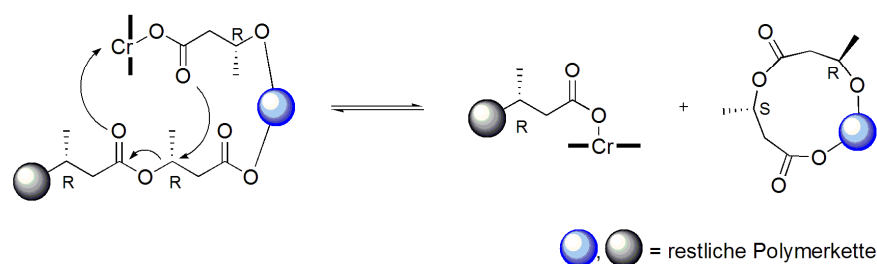


Abbildung 39: Abbruchmechanismen der koordinativen ROP durch Transesterifikation.

Neu hingegen scheint der geringe Anteil von weniger als 0.1% Verunreinigung. Um diesen Effekt von 3-HB zu verifizieren wurden verschiedene Mengen an 3-Hydroxybuttersäure zusätzlich zur Polymerisation gegeben und die Molmassen analysiert. Um den störenden Einfluss der bereits im System vorhandenen Verunreinigung zu umgehen, wurde hier ein unsubstituierter, weniger empfindlicher Cr(salphen)-Katalysator **C-2** (Abbildung 40) verwendet, dessen Aktivität ebenfalls bereits mehrfach bestimmt wurde (TOF = 10 h⁻¹, M_w = 180 000 g·mol⁻¹, P_m = 0.64).

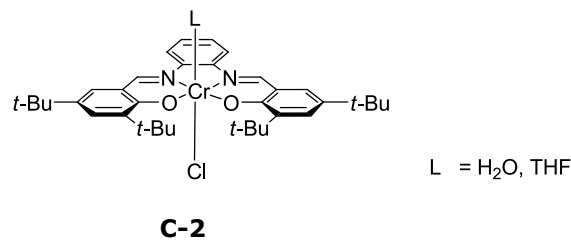


Abbildung 40: Struktur des Katalysators **C-2**.

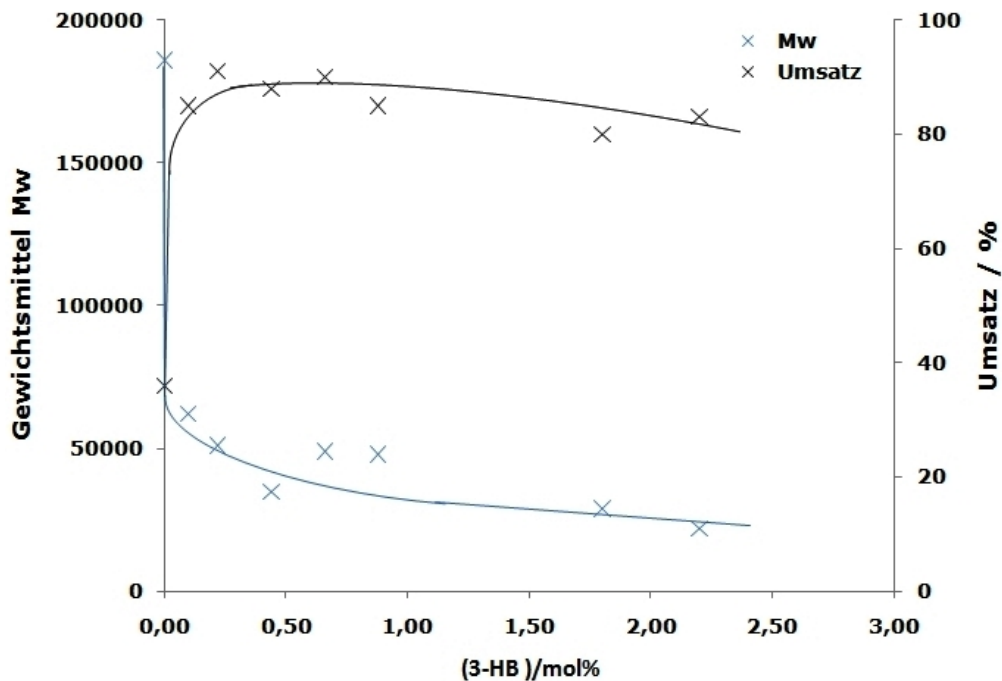


Abbildung 41: Einfluss von 3-Hydroxybuttersäure auf Molekulargewicht, **C-2**, T=100°C, t=5h.

Durch Zugabe geringer Mengen von kommerziell erhältlicher 3-HB zu einem Standardpolymerisationsansatz steigt der Umsatz signifikant an und gleichzeitig ist ein Rückgang in den Molmassen zu beobachten (Abbildung 41). Zugabe von 0.1 mol% verringert dabei

M_w um mehr als die Hälfte und belegt diese hohe Sensitivität dieser katalytischen ROP für β -BL.

Diese Experimente verdeutlichen, dass für die ROP β -BL mit geringem Wassergehalt und möglichst geringer Konzentration an 3-HB benötigt wird. Um die Aufreinigung zu verbessern wird die dritte Fraktion wiederholt mit CaH_2 versetzt und erneut fraktioniert destilliert, wobei diesmal die Hälfte als Vorlauf verworfen wird. Die anschließenden Polymerisationsversuche bestätigen die geschilderten Annahmen (*Tabelle 10*).

Tabelle 10: Polymerisationsergebnisse verschiedener β -BL Fraktionen nach erneuter fraktionierter Destillation; Kat = **C-1**; β -BL/Kat = 1000, $T=100^\circ\text{C}$, $t=5\text{h}$

Fraktion	Sdp. / $^\circ\text{C}$	TOF / h^{-1}	M_w / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (PD)	P_m
3a	54-56	180	210 000 (3.7)	0.62
3b	54-56	176	350 000 (4.0)	0.63
3c	54-56	182	650 000 (7.2)	0.65

Mittels Fraktion 3c werden hohen Molmassen generiert und belegen die Reproduzierbarkeit der ursprünglichen Werte.^[34, 99] Da jedoch die Ausbeute durch zweifache fraktionierte Destillation sehr gering ist, wurde in Absprache mit der BASF SE eine weitere Destillationsmöglichkeit untersucht. Für eine effektivere Trennung ist ein intensiver Kontakt zwischen dem aufsteigenden Dampf der niedriger siedenden Komponente im Gemisch und dem absteigenden Flüssigkeitsstrom der höher siedenden Verbindung notwendig. Die Effektivität der Trennung wird erhöht, je öfter sich dieses Gleichgewicht zwischen den beiden Phasen einstellt. Wie oft dies rechnerisch in der jeweiligen Kolonne geschieht, wird durch die Anzahl theoretischer Böden angegeben. Je enger der Dampf und die Flüssigkeit miteinander in Kontakt stehen, desto höher ist die Anzahl an theoretischen Böden und damit die Trennleistung.^[101]

Aufgrund der relativ eng beieinander liegenden Siedepunkte von 3-HB und β -BL ist eine Kolonne mit hoher Anzahl an theoretischen Böden und mit einem großen Rücklaufverhältnis notwendig. Auf diese Weise kann pro Zeiteinheit möglichst wenig Kopfprodukt aus der Kolonne entnommen werden. Um die thermische Zersetzung des Monomers zu verhindern, ist es jedoch nötig bei verringertem Druck zu arbeiten. Dies hat zur Folge, dass der gewählte Kolonnentyp neben einer hohen Anzahl an theoretischen Böden einen geringen Druckabfall vom Kopf der Apparatur bis zur Blase gewährleisten muss.^[102]

Füllkörperkolonnen zeichnen sich durch eine sehr gute Trennleistung aus, jedoch der Druckabfall bei Vakuumdestillationen verhältnismäßig groß.^[101, 103] Spaltrohr- oder Drehbandkolonnen sind hier deutlich besser geeignet, zwar ist die Anzahl der theoretischen Böden geringer, dafür zeichnen sie sich durch einen recht geringen Druckabfall in der Kolonne aus.^[101, 104] Die Trennleistung kann durch die Länge der Kolonne und hohe Drehgeschwindigkeiten des rotierenden helixförmigen Teflonbands erhöht werden. Aufgrund dessen wurde zur Aufreinigung des Monomers eine 1.80 m hohe Drehbandkolonne eingesetzt.

Mithilfe der in *Abbildung 42* dargestellten Apparatur wurde das Lacton aufgereinigt. Dazu wurde kommerziell erhältlich β -BL mit CaH_2 für 24 h gerührt und anschließend für 3 h bei 10 mbar refluxiert um die Kolonne zu konditionieren. Nach Entnahme einer geringen Vorlaufmenge wurden zwei Fraktionen gesammelt und mit dem Referenzkatalysator auf ihre Tauglichkeit getestet.

Tabelle 11: Polymerisationsergebnisse nach Aufreinigung mittels Drehbandkolonne; β -BL/Kat = 1 000, $T=100^\circ\text{C}$, $t=5$ h.

Fraktion	Sdp. / $^\circ\text{C}$	TOF / h^{-1}	M_w / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (PD)	P_m
DB1	52-54	178	660 000 (6.9)	0.64
DB2	52-54	175	710 000 (7.4)	0.63

Die Polymerisationen belegen in erster Linie, dass störende 3-HB größtenteils abgetrennt ist und bisherige Ergebnisse reproduziert werden können. Darüber hinaus weisen beide Fraktionen eine recht große Übereinstimmung auf, wodurch die Ausbeute an sauberem Lacton gegenüber der Destillation im Labormaßstab auf über 60% gestiegen ist. Da während der Handhabung z.B. durch Luftfeuchtigkeit der Anteil an 3-HB steigen kann, liegt es nahe, dass Lacton durch Lagerung über Molsieb in dieser Qualität zu halten. Im Gegensatz zu vorangehenden Arbeiten^[99] stellt sich jedoch heraus, dass die Reinheit durch die Präsenz des Molsiebs binnen weniger Tage abnimmt. Offensichtlich katalysiert Molsieb die Hydrolyse des Lactons und die Oligomerisation zu PHB, wodurch die aufwendig abgetrennten Verunreinigungen erneut entstehen. Diese Beobachtung kann durch den teilweise Lewis-sauren Charakter des Molsiebs erklärt werden.^[105-106]

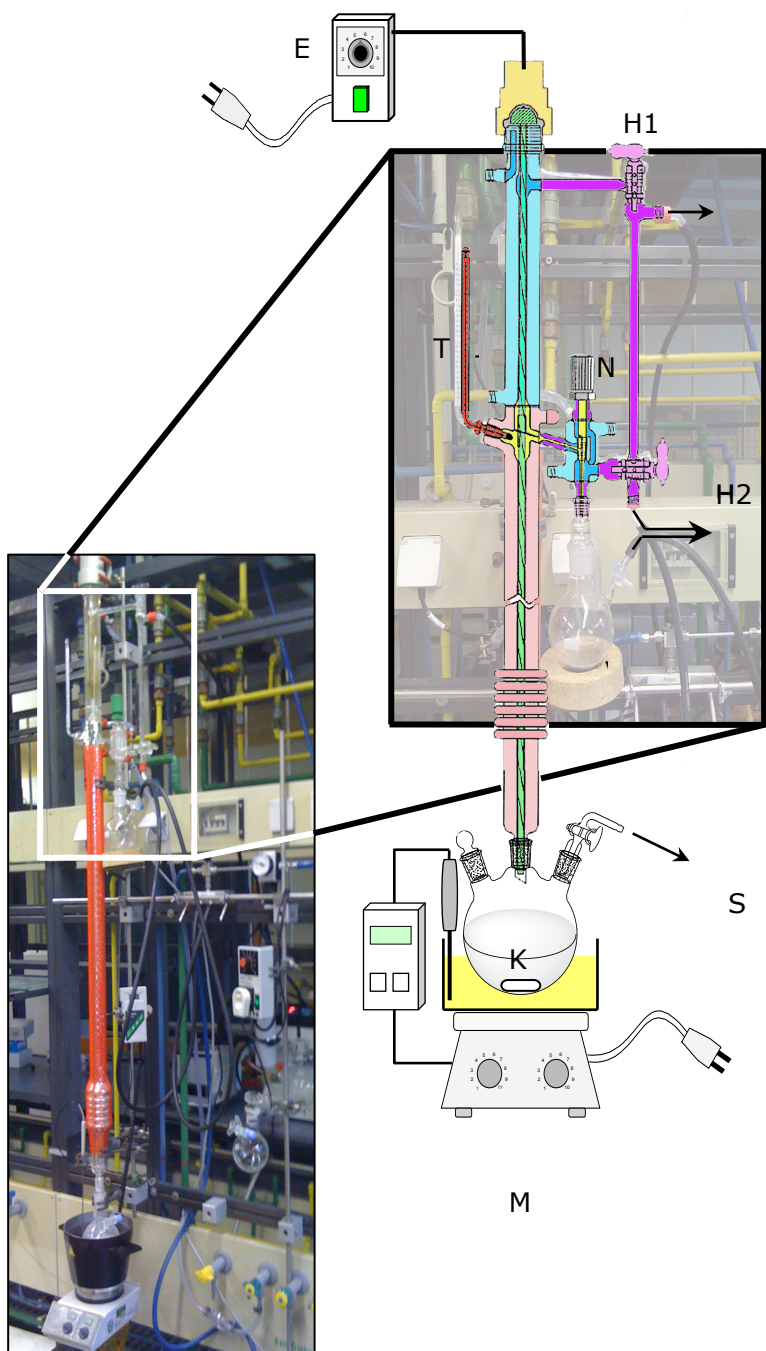


Abbildung 42: Drehbandkolonne zur Aufreinigung des Monomers: Heizrührer (**M**) mit Kontaktthermometer, Kolben (**K**) Kolonneninnenrohr mit Drehband (**grün**), isolierter Hochvakuummantel (**hellrot**) Thermometer (**T**) zur Bestimmung der Kopftemperatur, Durchflusskühler 1 (**blau**) zum Refluxieren, Durchflusskühler 2 (**blau**) zum Kondensieren des Destillatdampfes, Nadelventil (**N**), Leitungssystem (**violett**) zum Druckausgleich zwischen Kolonne und Vorlage, Hahn zur Vakuumpumpe (**H1**), Hahn 2 zum Schutzgas (**H2**), Elektromotor (**E**) mit Potentiometer zur Steuerung der Rotationsgeschwindigkeit des Drehbandes (Foto und Graphik; M. Meier^[107]).

Um sicher zu stellen, dass Versuche mit neuen Metallkomplexen verlässliche Ergebnisse zeigen, wird die Qualität jeder Lacton-Charge in regelmäßigen Abständen überprüft. Dabei wird als Grenzwert für das Molekulargewicht $M_w > 600\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ festgelegt. Durch die ständige Wiederholung dieser Polymerisation wird sichergestellt, dass die beschriebenen Effekte eindeutig den untersuchten Katalysatorstrukturen und nicht auf geringen Verunreinigen aus dem Lacton beruhen.

6.2 Katalysatorsynthese

Die Chrom(salphen)-Komplexe werden nach einer modifizierten Vorschrift von *Nguyen et al.* synthetisiert.^[108] Die Umsetzung von kommerziell erhältlichen substituierten 1,2-Phenylendiaminen mit in 3,5-substituierten Alkyl-2-hydroxybenzaldehyden ergibt nach Umkristallisation aus EtOH eine Bibliothek an Salphen-Liganden mit stets über 70% Ausbeute. Die Metallierung erfolgt mit CrCl_2 unter Schutzgasatmosphäre, welche nach 3 h gegen Luft-Atmosphäre ausgetauscht wird. Die resultierende Oxidation ergibt die korrespondierenden Cr^{III} -Komplexe in hohen Ausbeuten (>90%).

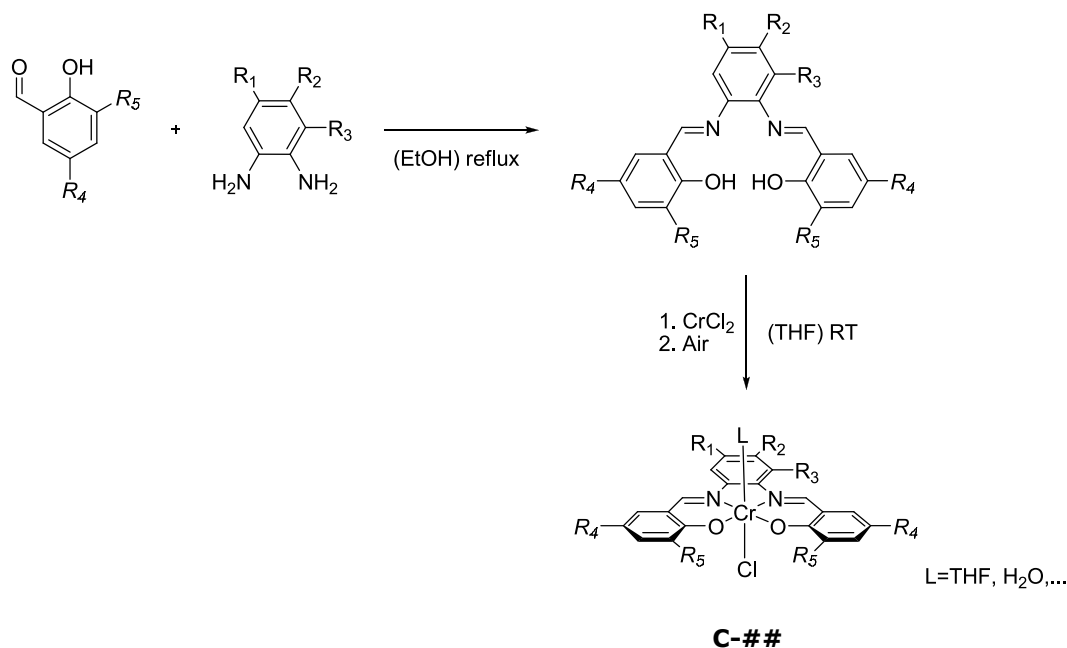


Abbildung 43: Synthese der verwendeten Cr(salphen)-Katalysatoren, L = THF, H₂O.

Cr^{III} -Verbindungen sind erwartungsgemäß oktaedrisch. Die freie Koordinationsstelle L am Chrom kann aufgrund der Reaktionsbedingungen entweder mit THF, H₂O oder auch

μ -Hydroxy- bzw. μ -Wasser oder μ -Chloro-verbrückten Spezies belegt sein. Für die entstehenden Verbindungen gibt es nur eine geringe Anzahl an Analyse-Methoden. Da die Komplexe aufgrund ihrer drei ungepaarten d-Elektronen stark paramagnetisch sind ist eine Standardanalytik mittels NMR nicht möglich. IR-Spektren können die metallorganischen Verbindungen identifizieren, jedoch ist eine Aussage über die Reinheit, die Art und Menge des sechsten Liganden L nicht möglich. ESI-Massenspektren zeigen Massenfragmente, die die Bildung des Salphenliganden an das Metall belegen, jedoch treten neben dem monomeren $\text{Cr}(\text{salphen})^+$ auch μ -Hydroxy-Dimere bzw. auch Trimere auf. Ob diese Verbindungen erst während der Messung entstehen oder real im Produkt vorliegen, darüber kann an dieser Stelle keine Aussage getroffen werden.

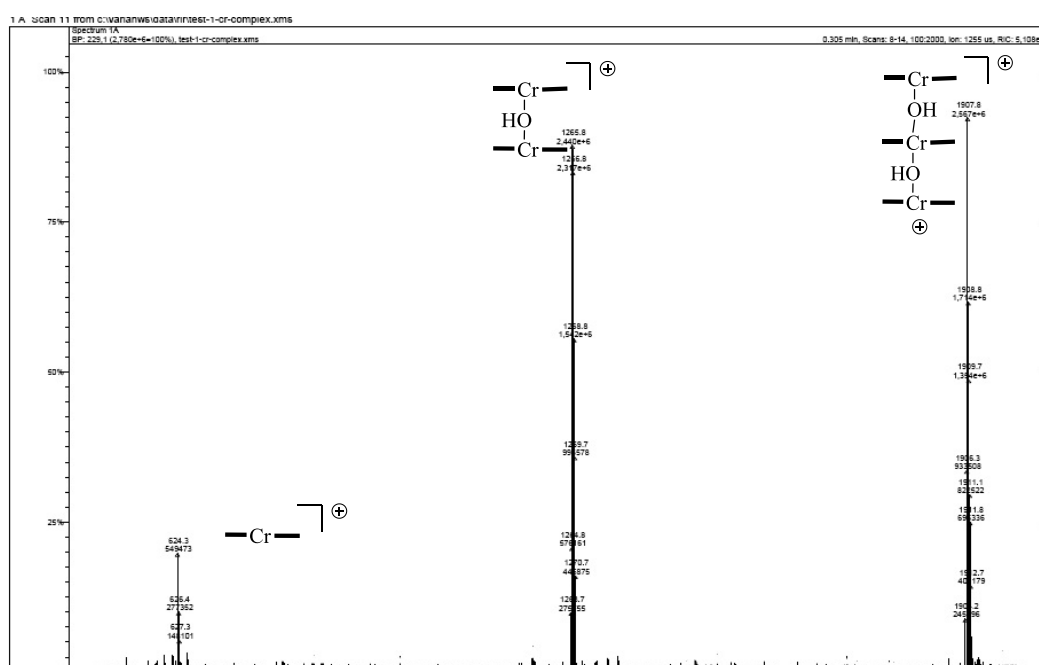
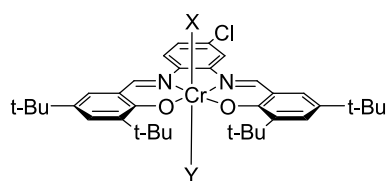


Abbildung 44: ESI-Massenspektrum des Referenzkatalysators **C-1**, Salphen-Ligand abgekürzt.

Eine Aussage über die Reinheit dieser Komplexe zu treffen ist schwierig. Mittels verschiedener Kristallisationsmethoden konnten nur amorphe Feststoffe gewonnen werden. Offenbar behindert eine hohe Dynamik im Austausch der axialen Liganden eine gute Kristallisation. Auch die Elementaranalyse ist nur wenig aussagekräftig, da diese von Art und Menge der weiteren Liganden abhängt (vgl. *Tabelle 12*). Zwar finden sich in der Literatur immer wieder Beispiele, in denen die Elementaranalyse durch Angabe von Ligandengemischen als korrekt bezeichnet wird,^[34, 99, 109-110] doch eine reale Aussagekraft über die Reinheit der Substanzen ist daraus nicht ableitbar. Besonders der Wert für Cl weist einen großen Bereich auf, da die durch Oxidation entstehenden Hydroxid-Ionen gegen Chlorid austauschen können. Um diesen Effekt möglichst gering zu halten wurde

auf die Verwendung einer Base bei der Synthese der Komplexe verzichtet und das Reaktionsgemisch bei der Aufarbeitung mit gesättigter NH_4Cl -Lösung extrahiert.



Zeile 1: X = THF, Y=Cl

Zeile 2: X = H_2O , Y=Cl

Zeile 3: X = $\mu\text{-OH-Cr}^{\text{III}}(\text{salphen})(\text{THF})$, Y=Cl

Zeile 4: X = $\mu\text{-OH-Cr}^{\text{III}}(\text{salphen})(\text{H}_2\text{O})$, Y=Cl

Zeile 5: X = THF, Y=OH

Abbildung 45: Oktaedrische Struktur des Referenzkatalysators und Auswahl an möglichen Substitutionsmustern.

Tabelle 12: Abhängigkeit der Elementarzusammensetzung von den variablen Liganden.

	C / %	H /%	Cl /%	Cr /%	N /%	O /%
Zeile 1	65.56	7.29	9.68	7.10	3.82	6.55
Zeile 2	63.71	6.98	10.45	7.66	4.13	7.07
Zeile 3	66.44	7.19	7.74	7.57	4.08	6.99
Zeile 4	65.52	7.03	8.06	7.88	4.24	7.27
Zeile 5	67.26	7.62	4.96	7.28	3.92	8.96

6.3 Wasserfreie Synthese der Chrom-Salphene

Da Wasser die Hydrolyse von β -BL zu 3-HA verursacht und diese, wie in *Kapitel 6.1.4* gezeigt, die Ergebnisse der Polymerisation signifikant beeinträchtigt, ist H_2O als weiterer Ligand unerwünscht. Darensbourg et al. berichten über eine alternative Synthesemöglichkeit, bei der ausgehend von $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ der entsprechende Komplex unter Standard-Schlenkbedingungen hergestellt werden kann.^[110]

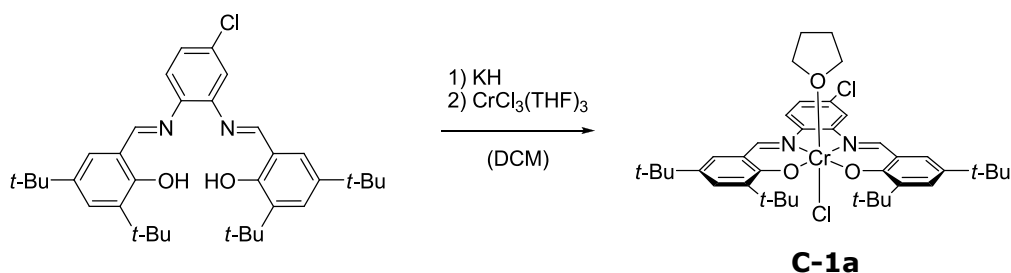


Abbildung 46: Wasserfreie Synthese von **C-1a** nach Darensbourg.^[110]

Die Umsetzung des Liganden in DCM mit KH erfordert wasserfreies THF. Das bei der anschließenden Salzmetathese entstehende KCl wird mittels Fritte abgetrennt und schließlich das Lösemittel im Vakuum entfernt. Auf diese Weise gelingt die Komplexsynthese ohne dass die Verbindung in Berührung mit Wasser oder Luftatmosphäre kommt. Werden beide Komplexe in der Polymerisation von β -BL eingesetzt, so sind große Unterschiede im Reaktionsverhalten zu beobachten (*Tabelle 13*).

Tabelle 13: Vergleich der Katalysatoraktivität in Abhängigkeit der Komplexsynthese; β -BL/Kat = 1 000, T=100°C, t=5 h.

Katalysator	Aufarbeitung	TOF / h ⁻¹	M _w /g·mol ⁻¹ (PD)	P _m
C-1	wässrig	175	710 000 (7.4)	0.63
C-1a	Schlenk	150	<15 000 (5.7)	0.52

Der so synthetisierte Komplex **C-1a** zeigt nicht die übliche Verfärbung von dunkelrot nach hellrot, noch ist ein spürbarer Anstieg der Viskosität zu bemerken. Die anschließende Analytik belegt zwar eine hohe Aktivität des Komplexes bezüglich der Umsätze (TOF $\sim 150 \text{ h}^{-1}$), jedoch weisen die entstehenden Makromoleküle nur geringe Molmassen und eine ataktische Mikrostruktur auf (P_m ~ 0.50).

Diese Ergebnisse sind besonders überraschend, da sich die beiden Komplexe in ihrer Analytik nur marginal unterscheiden. So sind die Elementaranalysen und UV-VIS-Spektren im Rahmen ihrer Aussagekraft identisch (vgl. *Kapitel 6.2*), die IR-Spektren weisen nur geringe Unterschiede für $\nu \sim 3300 \text{ cm}^{-1}$ (Abwesenheit von Wasser) und $\nu < 1000 \text{ cm}^{-1}$ auf, die charakteristischen Salphenbanden sind hingegen gleich. Ebenfalls keine Unterschiede treten bei der MALDI-Messung auf, in beiden Komplexen wird neben $[\text{Cr}(\text{salphen})]^+$ das μ -Hydroxy-Dimer gefunden. Da bei der Synthese von **C-1a** kein Wasser beteiligt ist, ist dies ein Hinweis dafür, dass diese dimere Struktur während der Probenvorbereitung im MALDI entsteht. Der einzige Unterschied konnte in einer schnellen ESI-Messung gefunden werden. *Abbildung 47* zeigt das ESI-Massenspektrum von **C-1a**, in dem nur ein geringer Anteil an verbrückten Strukturen sichtbar ist, im Gegensatz zum ESI-Spektrum von **C-1** (vgl. *Abbildung 44*).

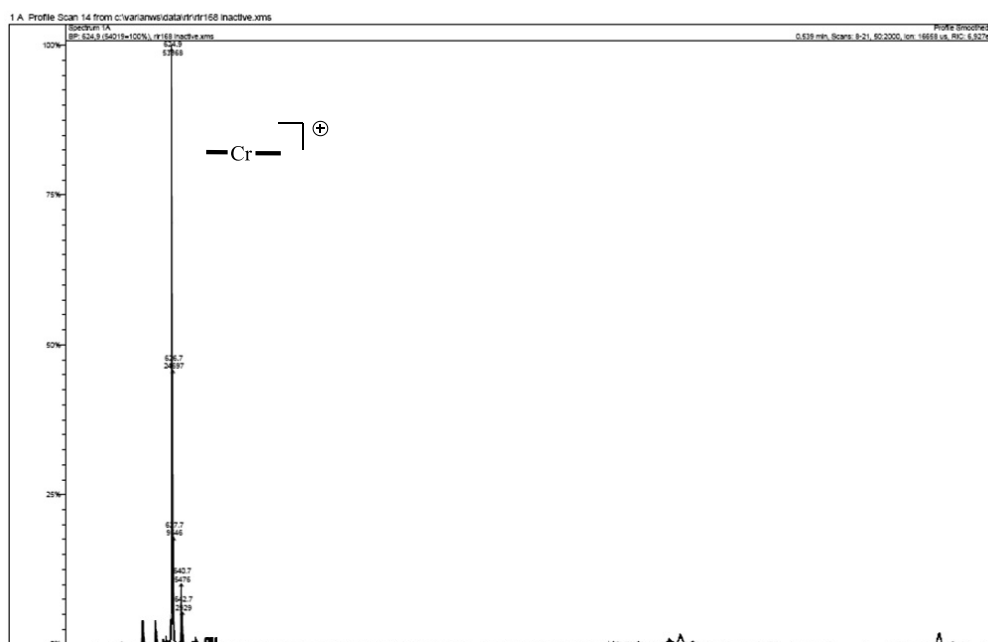


Abbildung 47: ESI-Massenspektrum von **C-1a**, Salphen-Ligand abgekürzt (vgl. *Abbildung 44*).

Um zu überprüfen, ob die Existenz der dimeren Struktur den Unterschied in der Aktivität der beiden Spezies ausmacht wurde der Komplex **C-1a** mit 0.5 eq. AgSbF_6 umgesetzt, wodurch die Hälfte aller Moleküle als kationische Spezies vorliegt. Nach Abtrennung des Niederschlages wurde durch Umsetzung mit Et_4NOH versucht den verbrückenden Ligand einzuführen und das Reaktionsprodukt mit ESI vermessen. Es konnte jedoch keine Anreicherung des Dimers beobachtet werden, stattdessen treten Signale des Liganden auf.

Nachdem die chemische Synthese des Dimers nicht gelang wurde der Frage nachgegangen, ob geringe Mengen an Wasser zum Starten der Polymerisation notwendig sind. Wird der Komplex **C-1a** mit einer geringen Menge H_2O versetzt, so kann keine Veränderung des Reaktionsverhaltens beobachtet werden. Anders hingegen, wenn der Komplex an Luft wässrig aufgearbeitet wird. Auf diese Weise kann die ursprüngliche Aktivität nahezu hergestellt werden. Dies lässt vermuten, dass auf diese Weise geringfügige Verunreinigungen, die die Polymerisation stören, abgetrennt werden oder durch Oxidation mit Luftsauerstoff zerstört werden. Interessanterweise führt die Umsetzung von **C-1a** mit feinverteiltem Na_2O_2 ohne anschließende wässrige Aufarbeitung zu sehr aktiven Komplexen. Das generierte Molekulargewicht unterscheidet sich kaum von dem des an Luft oxidierten Komplexes **C-1**, aber die TOF konnte von $\sim 175 \text{ h}^{-1}$ auf 200 h^{-1} (quantitativer Umsatz) gesteigert werden. Dies bestätigt die immense Wichtigkeit der Oxidationsreaktion für die anschließende Aktivität des Komplexes. Die Bildung von $\text{Cr}^{\text{IV}}(\text{salphen})$ oder $\text{Cr}^{\text{V}}(\text{salphen})$ ist eher unwahrscheinlich, da diese zu Cr^{III} und Cr^{VI} -Spezies disproportionieren. Wahrscheinlicher ist daher die Existenz marginaler Verunreinigungen. Nachdem die Umsetzung von Metallierungsreagenz $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ mit Ligand im Verhältnis 1:1 erfolgt und diese Reaktion deutlich langsamer verläuft als die Umsetzung mit CrCl_2 ,^[110] ist es denkbar das restliche Edukte die Polymerisation stören. Nachdem der Ligand luftstabil ist liegt der Verdacht nahe, dass der Metallprecursor Einfluss auf die Polymerisation hat. Um dies zu überprüfen wurde die Standardpolymerisation mit **C-1a** unter Zugabe verschiedener Mengen an $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ durchgeführt.

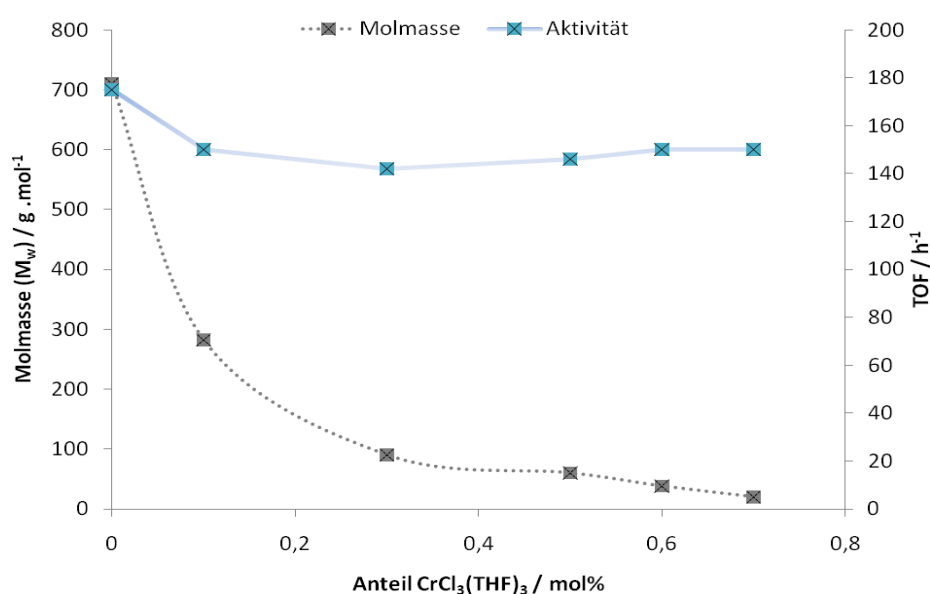


Abbildung 48: Einfluss von $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ auf das Molekulargewicht (M_w) und die Aktivität, $\beta\text{-BL/C-1} = 1000$, $T = 100^\circ\text{C}$, $t = 5 \text{ h}$.

Tatsächlich zeigt die Zugabe dieses Komplexes zum Referenzsystem einen erheblichen Einfluss auf die Polymerisation. Bereits geringe Mengen < 1 mol% reduzieren das Molekulargewicht auf weniger als $1/10$ ohne dabei den Umsatz stark zu beeinflussen. Höchst wahrscheinlich dient $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ als Übertragungsreagenz, indem es die wachsenden Ketten zeitweise bindet und dabei den ursprünglichen Katalysator **C-1** regeneriert. Dieser kann nun weitere Ketten starten und die Polymerisation wieder beginnen. Auf diese Weise lässt sich erklären, warum die Zugabe des Chromprecursors den Umsatz nur marginal beeinflusst aber das Kettenwachstum erheblich unterdrückt.

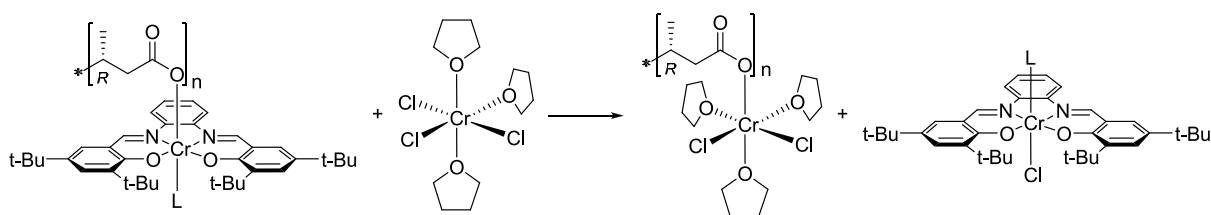


Abbildung 49: Denkbare Übertragungsreaktion durch $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ unter Regeneration von **C-1**.

Diese Ergebnisse erklären auch, warum die wasserfreie Synthese zu Komplexen mit anderen Polymerisationseigenschaften führt. Durch die langsamere Reaktion zwischen Ligand und Komplex befindet sich nach der Katalysatorsynthese noch restliches $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ im Feststoff, welches aufgrund der schwierigen Analytik nicht gefunden werden kann (vgl. Kapitel 6.2). Während der Polymerisation kommt es aufgrund omnipräsenter Übertragungsreaktionen zu sehr kurzen Ketten und hohen Umsätzen. Um solche Effekte bei der Verwendung anderer Liganden auszuschließen, wurde auf die Synthese mittels CrCl_2 zurückgegriffen, da hier Nebenprodukte durch Oxidation an Luft unschädlich gemacht werden und als grünes Cr_2O_3 abgetrennt werden können.

6.4 Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus

Der Mechanismus dieser teilweise stereospezifischen Reaktion ist aufgrund der oben beschriebenen Problematik der Analytik bisher ausschließlich auf der Basis von DFT-Berechnungen diskutiert worden.^[34, 65, 99] Demnach resultiert die Stereospezifität aus einem Sandwich-artigen Übergangszustand, in dem zwei Salphen-Komplexe miteinander wechselwirken (*Abbildung 32* und *Abbildung 33*). Die Ergebnisse für den Stereochemie bestimmenden Schritt sind in *Tabelle 14* zusammengefasst. Da der energetische Unterschied zwischen den beiden Enantiomeren sehr gering ist, wurde daraus der beobachtete geringe isotaktische Anteil ($< 70\%$) begründet.^[99]

Tabelle 14: DFT-Ergebnisse für die Ringöffnungsreaktion von (*R*)-Carboxylat mit koordiniertem (*R*)- bzw. (*S*)-Lacton, Sandwichstruktur im Übergangszustand.^[99]

Stereokonfiguration Carboxylat	Stereokonfiguration β -Lacton	Polymer- mikrostruktur	E_A / kJ·mol ⁻¹	E_r / kJ·mol ⁻¹
(<i>R</i>)	(<i>R</i>)	syndiotaktisch	45	- 33
(<i>R</i>)	(<i>S</i>)	isotaktisch	41	- 36

Eine andere Alternative für die Stereokontrolle wäre die „chain-end-control“, bei der das Stereozentrum der letzten insertierten Monomereinheit die Insertion der folgenden beeinflusst. Typischer Weise folgen diese Polymerisationen dem Bernoulli-Markov-Modell.^[111-113] Da die Signale der einzelnen Triaden im ¹³C-NMR-Spektrum jedoch stark überlagern ist auch hier eine präzise Aussage nicht zu erwarten. Die beobachtete Diskrepanz zwischen bestimmten und theoretischen Diaden bzw. Triadenaufspaltung reicht alleine nicht aus, um den Zwei-Zentren-Mechanismus zu stützen (*Tabelle 15*).

Tabelle 15: Vergleich der bestimmten Mikrostruktur mit den Ergebnissen der Bernoulli-Markov-Analyse.

Gleichung	aus ¹³ C-NMR bestimmt	nach Bernoulli-Markov
P_m	0.65	0.65
$(mm) = P_m^2$	0.19	0.30
$(mr) = 2 \cdot P_m \cdot (1 - P_m)$	0.41	0.49
$(rr) = (1 - P_m) \cdot (1 - P_m)$	0.10	0.19

Daher wurden kinetische Untersuchungen vorgenommen um die Reaktionsordnung des Katalysators zu bestimmen. Für den Fall, dass die Reaktion bimolekular katalysiert ist, muss eine Reaktionsordnung > 1 bestimmt werden, da DFT-Berechnungen zu Folge auch Reaktionen möglich sind, in denen nur ein Salphen-Komplex involviert ist.^[65, 99] Um mögliche Diffusionslimitierungen und deren Einfluss auf die Kinetik zu umgehen, wurde der Katalysator **C-2** (*Abbildung 40*) gewählt, dessen Aktivität und generierte Molmassen

(TOF = 72 h⁻¹, M_w = 186 000 g·mol⁻¹, P_m=0.64) geringer sind und somit auch bei höheren Konzentrationen erst nach einiger Zeit Diffusionslimitierungen auftreten.

Online ATR-IR-Spektroskopie wurde gewählt, da hier der Polymerisationsverlauf auch bei geringen Umsätzen gut zu verfolgen ist. Die Kalibrierung erfolgt über GC und ¹H-NMR. Mittels dieser Technik kann die Polymerisation anhand der Carbonylschwingung des Polymers bei 1744 cm⁻¹ (*Abbildung 50*) verfolgt werden. Nach einer kurzen Latenzzeit (*vgl. Kapitel 6.5*) zeigt der Verlauf einen linearen Anstieg des Umsatzes mit der Zeit.

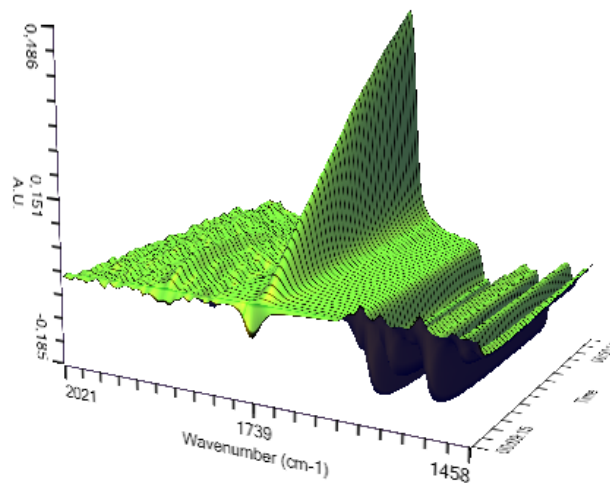


Abbildung 50: ATR-IR stack plot; wachsendes Polymersignal bei 1744 cm⁻¹ (Carbonylschwingung).

Das Verhältnis von β-BL zu Katalysator wurde Schrittweise von 500 bis 10 000 variiert und je der Umsatz über die Zeit aufgenommen. *Abbildung 51* belegt den Reaktionsverlauf nach einer pseudo-nullten Ordnung. Aus diesen Daten wurde die Reaktionsordnung bezüglich des Cr(salphen)s zu 1.3 bestimmt. Dieser Wert impliziert, dass im Durchschnitt mehr als ein Katalysatormolekül im Übergangszustand involviert ist, belegt aber darüber hinaus auch, dass für die wachsende Polymerkette verschiedene Reaktionen möglich sind (*vgl. Abbildung 52*).

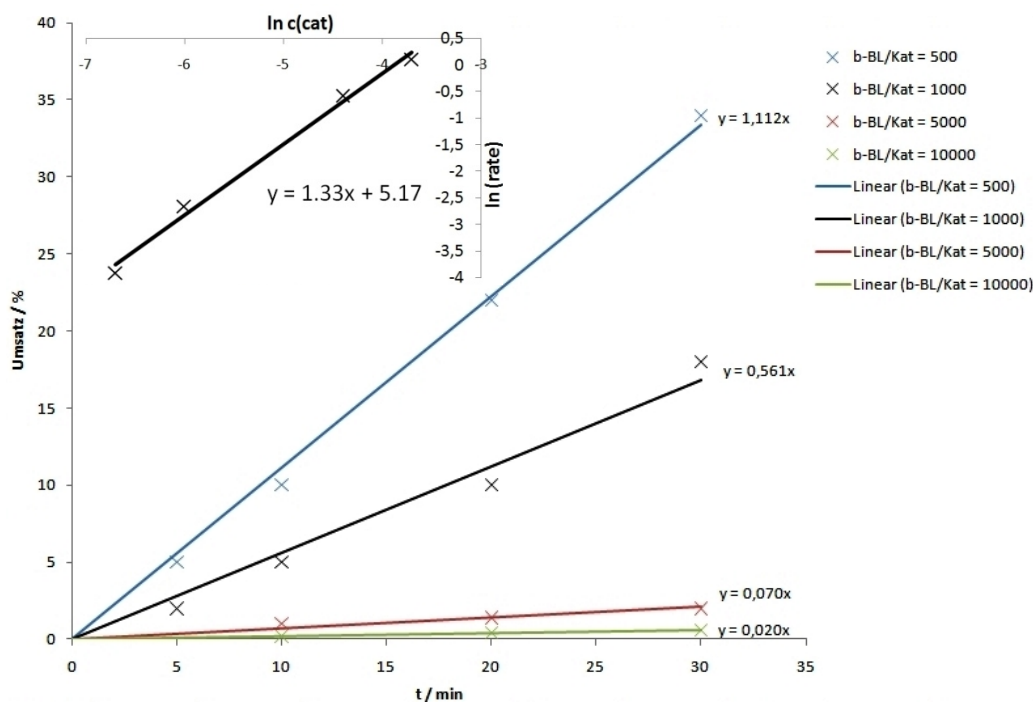


Abbildung 51: Zeit-Umsatzverlauf bestimmt durch ATR-IR und $^1\text{H-NMR}$ nach Latenzzeit, Kat = C-2 im angegebenen Verhältnis, $T=100^\circ\text{C}$; Bestimmung der Reaktionsordnung.

Zum einen kann die wachsende Kette, die als Carboxylat-Spezies an einen Cr(salphen)-Komplex gebunden ist, in einer Zwei-Zentren-Katalyse mit dem aktivierten $\beta\text{-BL}$ reagieren. Die beiden Salphen-Komplexe arrangieren sich zu einer Art chiralem Käfig, wodurch nun in einer exothermen Reaktion ($\Delta H = -33 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $E_a = 45 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) ein Enantiomer energetisch bevorzugt ist.^[34, 65, 99] Dieser Reaktionsmechanismus wurde bereits für Copolymerisationen von Epoxiden mit CO_2 , bisher jedoch nicht für die ROP von Lactonen belegt.^[114-115] Zum anderen kann es zu einer geringfügig endothermen Reaktion ($\Delta H = 10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $E_a = 74 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) zwischen der wachsenden Kette an einem Cr^{III} (salphen) und einem unkoordiniertem Lacton kommen. Es liegt dabei nahe, dass es dabei zur Abspaltung des Katalysators von der wachsenden Kette kommt, da bisher keine Ringöffnungsinsertion von $\beta\text{-BL}$ bekannt ist. Darüber hinaus wurden mittels DFT-Berechnungen dafür keine Übergangszustände gefunden. Dieses Reaktionsverhalten könnte ein Grund für die nichtvorhandene Molmassenkontrolle und die daraus resultierenden breiten Molekulargewichtsverteilungen sein. Ferner haben quantenchemische Berechnungen gezeigt, dass die Polymerisation nach dem Aktivierten-Monomer-Mechanismus eine sehr geringe Aktivierungsbarriere aufweist ($\Delta H = -97 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $E_a = 33 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Aus dieser stark exothermen Reaktion resultiert erneut eine wachsende Kette, die an ein Katalysatormolekül gebunden ist. In den letzten beiden diskutierten Mechanismen ist jeweils nur ein Salphen-Komplex beteiligt. Aufgrund dessen achiraler Struktur haben diese Komplexe in diesen Ringöffnungsreaktionen keinen Einfluss auf die



Stereochemie, wodurch es zu ataktischen Segmenten in der Polymerkette kommt. Das Zusammenspiel all dieser Mechanismen spiegelt sich in der gebrochenen Reaktionsordnung des Katalysators wieder und begründet die nur geringfügig isotaktische Struktur des resultierenden Polymers.

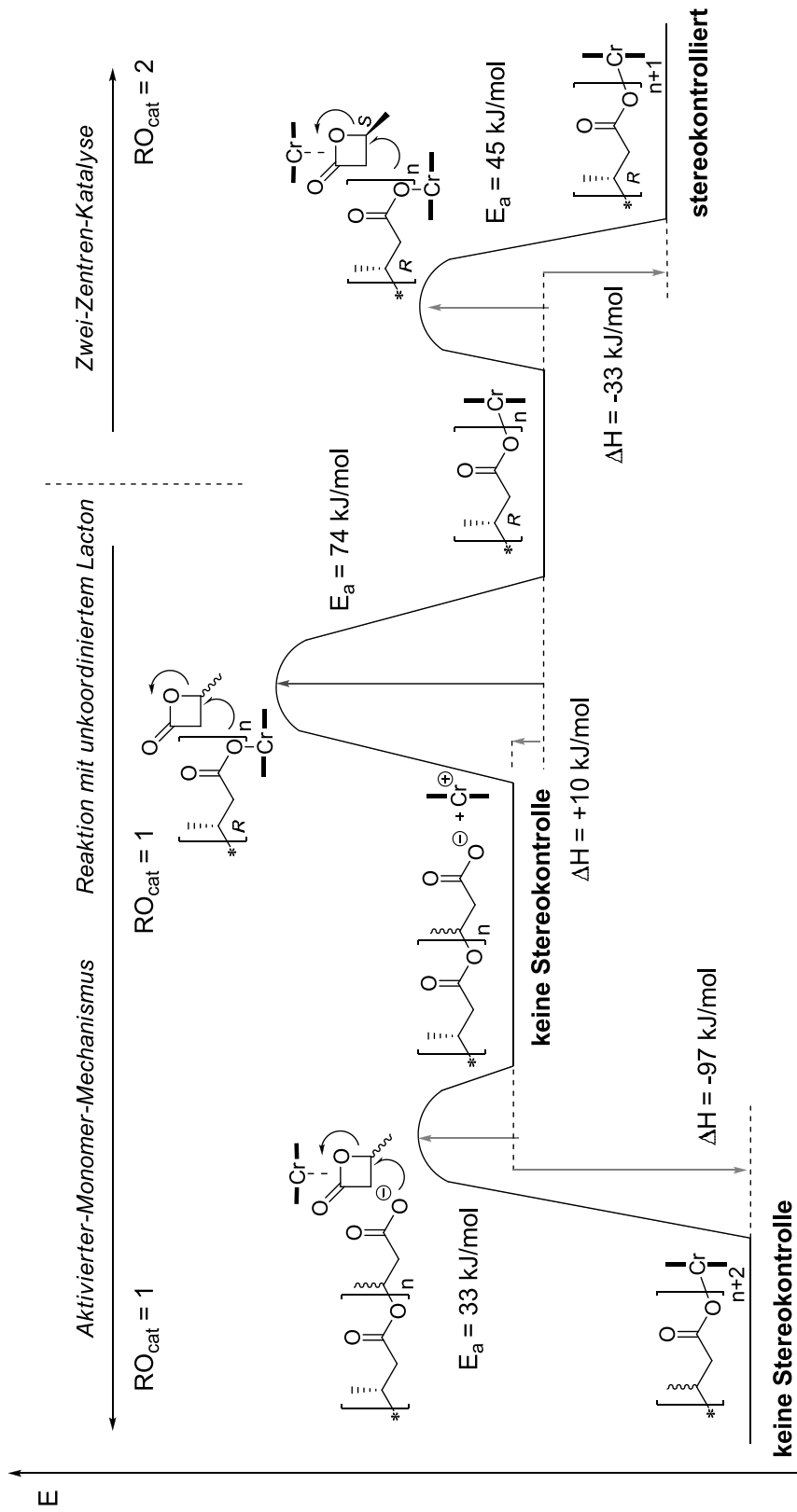


Abbildung 52: Energetisch verschiedene Reaktionswege führen zu variablen Polymerelementarmikrostrukturen.

6.5 Untersuchungen zur Initiierung

Wie in *Kapitel 6.4* erwähnt, beginnt die Polymerisation erst nach einer gewissen Latenzzeit. Die vorher dunkelrot gefärbte Lösung verfärbt sich zu einer hellroten Suspension. Wird nach ca. 10 min der sich bildende Feststoff abgetrennt und mittels ^1H - und ^{13}C -NMR analysiert, so besteht dieser zum Großteil aus teiltaktischen PHBs. Erklären lässt sich diese Beobachtung durch beginnende Kristallisation der Oligomere und eine daraus resultierende geringere Löslichkeit. Die Dauer der Initiierungsphase ist verhältnismäßig lang. Bisher getätigte DFT-Berechnungen deuten auf eine Startreaktion durch einen nukleophilen Angriff des Chlorid-Anions auf den β -Kohlenstoff eines koordinierten Lactons hin. Die stark exotherme Ringöffnung ($\Delta H = -87 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $E_a = 37 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) ist begünstigt, wenn das Lacton über den Ringsauerstoff am Salphen-Komplex gebunden ist.^[65, 99] Bei der Betrachtung der Polymerisationsergebnisse mit den Katalysatoren **C-1** bzw. **C-2** fällt auf, dass die Molekulargewichtsverteilungen sehr breit sind und es keinen Zusammenhang zwischen generierter Molmasse und dem Verhältnis von Starter (bzw. Katalysator) und Molmasse gibt.

Tabelle 16: Analyse der Molmasse, $T = 100^\circ\text{C}$, $\beta\text{-BL/Kat} = 1\,000$.

Kat	TOF / h^{-1}	Umsatz	$M_n / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$M_n / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$M_w / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (PD)
			theoretisch	experimentell	experimentell
C-1	162	81%	70 000	92 000	780 000 (8.5)
C-2	72	36%	31 000	23 000	186 000 (8.0)

Um zu klären ob Chlorid wirklich als Kettenstarter fungiert und nicht restliche 3-HB aus dem Lacton, wurden zu verschiedenen Zeitpunkten Massenspektren aufgenommen. Jedoch konnten weder mittels MALDI noch ESI-MS passende Messbedingungen gefunden werden, um offenkettige Polymere ausreichend zu ionisieren. Allein Makrozyklen mit einer Molmasse $< 1\,800 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ konnten detektiert werden, welche jedoch auch ohne Umsetzung mit dem Katalysator bei der Messung auftreten. Um einen Hinweis auf den Bindungscharakter des Cl zu erhalten wurden EDX-Analysen vom Material vor und nach Umsetzung mit einem Ionenaustauscher durchgeführt. Diese zeigen vorher ein nahezu äquimolares Verhältnis zwischen Cr und Cl, nach 72 h ist jedoch kein Cr mehr detektierbar, wohingegen sich der Chloridgehalt nicht geändert hat,^[99] was auf einen kovalenten Bindungscharakter hinweist. Experimentell kann die Wichtigkeit der Chlorid-Ionen für die

Polymerisation schnell nachgewiesen werden. Durch Umsetzung von **C-2** mit AgSbF_6 entsteht der kationische Komplex **C-2b**. Mittels Elementaranalyse und EDX kann nachgewiesen werden, dass sich kein Cl mehr in der Verbindung befindet. Polymerisationstests mit dieser Verbindung belegen die Inaktivität des Komplexes, so wird ein Umsatz $< 5\%$ und ein Molekulargewicht von $< 10\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (M_w) detektiert. Durch Zugabe geringer Mengen an PPNCl zu **C-2b** kann die Aktivität teilweise regeneriert werden. Bei Zugabe von 0.2 eq. bis 1.0 eq. zum ursprünglichen Komplex **C-2** ist ein signifikanter Anstieg der Kinetik zu beobachten, jedoch werden ausschließlich ataktische Polymere mit deutlich geringerer Molmasse erhalten. Dies lässt sich damit erklären, dass freie Chlorid-Ionen mit dem Lacton und der wachsenden Kette um die freien Koordinationsstellen konkurrieren, wodurch die durchschnittliche Zahl an gebundenen Ketten pro Katalysator signifikant absinkt. Daher wird die ohnehin schon geringe Wahrscheinlichkeit der Zwei-Zentren-Katalyse weiter gemindert, wodurch sich die ataktische Struktur begründet. Ferner verschiebt die zusätzliche Anzahl an Liganden im Reaktionsgemisch das Gleichgewicht so, dass mehr wachsende Ketten unkoordiniert vorliegen. Da freie Kettenenden schnell intramolekulare Ringschlüsse eingehen^[96] werden nur geringe Molmassen detektiert. Die insgesamt höhere Aktivität begründet sich zum einen durch die Möglichkeit der Ringöffnung von β -BL durch freie Chlorid-Ionen in Gegenwart einer passenden Lewis-Säure,^[116] aber auch durch verminderte Diffusionslimitierungen aufgrund des geringeren Molekulargewichts.

Im Gegensatz zu den Experimenten mit SbF_6^- behält der Komplex **C-2** nach Salzmetathese mit AgOAc seine Aktivität. Der Austausch des Gegenions kann über Elementaranalyse bzw. EDX und IR belegt werden. Acetate sind bekannte Initiatoren für die ROP von β -BL.^[117-118] Das sich die Katalyse mit dem Acetat substituierten Komplex **C-2a** nicht signifikant von der mit **C-2** unterscheidet, ist ein weiterer Hinweis darauf, dass Chloride als Starter für die Reaktion dienen. Ob die Anwesenheit von Restwasser oder 3-HB darüber hinaus benötigt wird, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht schlüssig aufgeklärt werden.

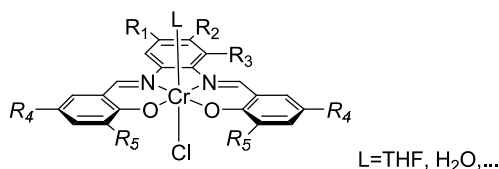
Tabelle 17: Einfluss des Initiators auf die Polymerisation, T=100°C, t=5h.

Katalysator	PPNCl / Eq.	TOF / h ⁻¹	M _w / g·mol ⁻¹ (PD)	P _m
C-2	-	72	186 000 (8.0)	0.64
C-2a	-	68	213 000 (9.1)	0.61
C-2b	-	10	2 000 (1.6)	0.50
C-2b	0.2	40	50 000 (4.5)	0.60
C-2	0.2	80	12 000 (3.7)	0.58
C-2	0.5	88	3 500 (1.7)	0.50
C-2	1.0	116	4 700 (2.0)	0.50

Nachdem der Reaktionsmechanismus und die Startreaktionen nun sowohl mittels DFT-Berechnungen als auch durch kinetische Untersuchungen und Experimente gestützt sind, stellt sich die Frage, ob es möglich ist durch Veränderungen der Sterik und Elektronik der Komplexe Einfluss auf den chiralen Käfig zu nehmen und damit die Mikrostruktur des Makromoleküls zu beeinflussen. Zum einen kann das Substitutionsmuster der Liganden variiert werden, zum anderen kann die Wahrscheinlichkeit erhöht werden, dass sich zwei Salphen-Komplexe im Gemisch finden, indem sie kovalent miteinander verbunden werden.

6.6 Polymerisation mit verschiedenen Salphen-Substitutionsmustern

Durch die Vielzahl an kommerziell erhältlichen substituierten *ortho*-Phenylendiaminen und verschiedenen Aldehyden ist nach *Abbildung 43* eine breite Ligandenbibliothek zugänglich. Analog zu den bereits im Detail untersuchten Katalysatoren **C-1** und **C-2** werden weitere, teilweise neue Komplexe synthetisiert und auf ihre Aktivität hin untersucht. Die Ergebnisse sind in *Tabelle 18* zusammengefasst.

**C-##****Abbildung 53:** Substitutionsmuster der untersuchten Cr^{III}(salphen)-Komplexe.

Die Einführung einer Methylgruppe in R₂-Position (Katalysator **C-3**) beeinflusst die Polymerisation kaum. So wird ein etwas geringeres Molekulargewicht bei etwas größerem Umsatz erzielt im Vergleich zum unsubstituierten Komplex **C-2**. Im Gegensatz dazu verliert der Komplex gänzlich seine Aktivität wenn eine CH₃-Gruppe in R₃-Position vorhanden ist (**C-4**). Die verbleibende geringe Restproduktivität kann auf die durch Restwasser induzierte Polymerisation zurückgeführt werden. Der Umsatz ist jedoch merklich größer als bei der reinen Polymerisation durch H₂O, was auf eine verbleibende Lewis-saure Polarisierung des Monomers zurückzuführen ist. Die Einführung einer weiteren *t*-Bu-Gruppe in R₂-Position (**C-5**) führt zu einem analogen Reaktionsverhalten. Diese beiden Experimente zeigen, dass Donor-Substituenten allgemein das Polymerisationsverhalten negativ beeinflussen. Die ataktische Struktur der entstandenen Oligomere belegt, dass es bei diesen Komplexen auch nicht zur Ausbildung der Dimeren-Käfigstruktur kommt. Der Grund für dieses überraschende, signifikant abweichende Verhalten konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht schlüssig aufgeklärt werden. Eine mögliche Erklärung wäre eine durch die Substitution andere Elektronik im Komplex, die eine weitaus höhere Dynamik im Ligandenaustausch bewirkt. Dies hat zur Folge, dass die geringe Wahrscheinlichkeit der Begegnung einer koordinierten wachsenden Kette mit einem weiteren koordinierten Lacton weiter gemindert wird. Nachdem elektronische Effekte offenbar einen signifikanten Einfluss auf die Polymerisation haben, wurden weitere Substitutionen durch Akzeptoren vorzugsweise in R₁- und R₂-Position vorgenommen.

Tabelle 18: Polymerisationsergebnisse mit verschiedenen substituierten Cr^{III}(salphen)-Komplexen, T=100°C, t=5h, β-BL/Kat = 1 000.

Kat	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	TOF / h ⁻¹	M _w / g·mol ⁻¹ (PD)	P _m
C-2	H	H	H	<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -Bu	72	186 000 (8.0)	0.64
C-3	H	Me	H	<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -Bu	96	120 000 (8.2)	0.60
C-4	H	H	Me	<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -Bu	16	5 100 (1.6)	0.50
C-5	H	<i>t</i> -Bu	H	<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -Bu	40	6 700 (1.3)	0.50
C-6	H	F	H	<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -Bu	158	254 000 (5.2)	0.66
C-1	H	Cl	H	<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -Bu	162	780 000 (8.5)	0.65
C-7	H	Br	H	<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -Bu	160	650 000 (6.7)	0.67
C-8	Cl	Cl	H	<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -Bu	126	217 000 (6.6)	0.60
C-9	H	CF ₃	H	<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -Bu	80	53 000 (4.3)	0.52
C-10	H	CN	H	<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -Bu	12	5 300 (2.2)	0.50
C-11	H	H	H	<i>t</i> -Bu	H	10	5 000 (1.8)	0.50
C-12	H	H	H	H	<i>t</i> -Bu	14	6 100 (1.9)	0.51
C-13	H	Cl	H	<i>t</i> -Bu	H	26	6 700 (2.1)	0.53
C-14	H	Cl	H	H	<i>t</i> -Bu	30	5 800 (1.9)	0.51
C-15	H	Cl	H	Me	Me	11	9 100 (2.9)	0.50
C-16	H	Cl	H	Me	Ad	4.1	6 800 (2.0)	0.49

In der Tat steigern elektronenziehende Gruppen die Lewis-Azidität und beschleunigen dadurch die Polymerisation erheblich. So weisen Komplexe mit F- (**C-6**), Cl- (**C-1**) und Br-Substitution (**C-7**) eine sehr hohe Produktivität auf. Diese Katalysatoren kombinieren dabei hohe TOF (bis zu 162 h⁻¹), große Molmassen (bis zu 780 000 g·mol⁻¹) mit einer (geringen) Stereospezifität bei der ROP von rac. β-BL. Motiviert durch diesen Befund

wurde der Komplex mit zwei Cl in R₁- und R₂-Position (**C-8**) untersucht. Unerwarteter Weise ist jedoch eine etwas geringere Aktivität die Folge verglichen mit den mono-substituierten Katalysatoren die Folge. Noch stärkere Akzeptoren wie CF₃ (**C-9**) bzw. CN (**C-10**) verringern die Aktivität dieser Komplexe erneut. Dies deutet darauf hin, dass die Liganden im Katalysezyklus zu stark an den einzelnen Komplexen gebunden sind. Die Zwei-Zentren-Katalyse erfordert jedoch für jede neue Ringöffnung einen Bindungsbruch zwischen wachsender Kette und Katalysator (vgl. *Abbildung 54*).

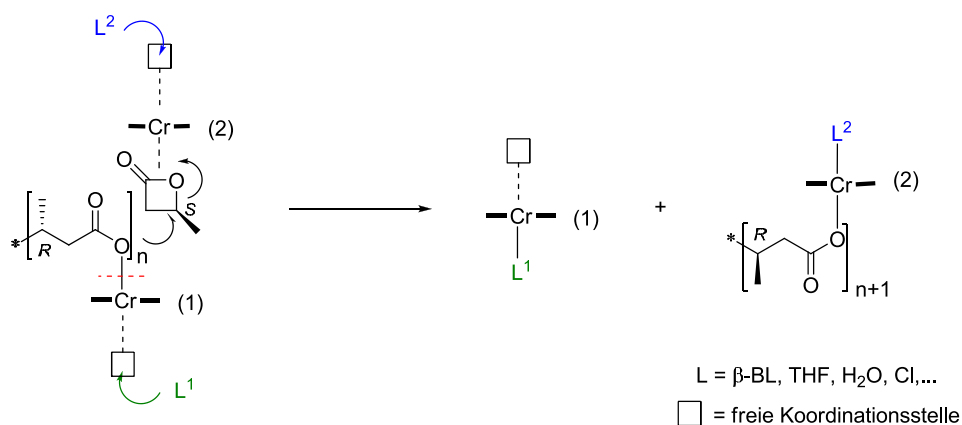


Abbildung 54: Übergangszustand der Zwei-Zentren-Katalyse bei der ROP von β -Butyrolacton.

Diese Reaktion wird stark von der Koordinationssphäre der beiden Cr(salphen)-Katalysatoren beeinflusst. Um den Bindungsbruch an Katalysator (1) zu begünstigen ist die Koordination eines weiteren geladenen Liganden L¹ (z.B. Cl⁻, weitere Kette, OH⁻, ...) dienlich, der die entstehende Ladungstrennung kompensiert. Ist hingegen der Ligand L² an Komplex (2) negativ geladen, so ist die Ausbildung der neuen Bindung erschwert. Da während der Katalyse ständig ein Wechselspiel zwischen Bindungsbruch an einem und Bindungsbildung an einem zweiten Katalysator geschehen muss, ist die richtige Dynamik im System erforderlich. Auf diese Weise lässt sich erklären, warum sehr starke als auch sehr schwache Lewis-Säuren schlechte Katalyse-Eigenschaften aufweisen. Darüber hinaus wird noch einmal deutlich, dass die Rolle der negativ geladenen Liganden über die Initiierung hinaus von hoher Relevanz ist.

Die Einführung weiterer Halogene in R₄- und R₅-Position durch Kondensation von 1,2-Phenylendiamin mit 3,5-Dibromsalicylaldehyd führt zu äußerst schlecht löslichen Liganden, die anschließend nicht in die entsprechenden Komplexe überführt werden konnten. Um die Lewis-Acidität in den Halogensubstituierten Komplexen weiter zu variieren, wurden die schwachen Donoren *t*-Bu in R₅ (**C-11**) or R₄ (**C-12**) einzeln durch H ersetzt. Überraschenderweise zeigen diese Komplexe erneut sehr geringe Molmassen ($M_w < 10\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Um diesen Befund zu unterstützen wurden die entsprechenden Komplexe mit zusätzlicher Cl-Substitution (**C-13** und **C-14**) untersucht und bestätigen die

schwache Aktivität und ataktische Struktur der erzeugten PHBs. Auffällig ist bei der Synthese dieser Substanzen, dass diese eine vergleichbar geringere Löslichkeit aufweisen. Denkbar wäre, dass durch Aggregation der Komplexe die aktiven Zentren für die Katalyse geblockt werden. Das gleiche Reaktionsverhalten wird gefunden, wenn die *t*-Bu-Gruppen durch Me substituiert werden (**C-15**). Überraschender Weise führt die Einführung von sterisch anspruchsvolleren Ad-Gruppen ebenfalls zu nahezu inaktiven Komplexen (**C-16**). Offenbar ist hier der sterische Anspruch zu groß, so dass es erneut nicht zur Ausbildung der Käfigstruktur kommt. Dieses Reaktionsverhalten unterstreicht die Wichtigkeit der *t*-Bu-Substitution in der R₄ und R₅-Position.

Alle diese Katalysatoren zeigen bezüglich der Stereospezifität ein analoges Verhalten, so treten taktische Segmente immer gepaart mit hohen Aktivitäten auf. Das Substitutionsmuster hat hingegen nur marginalen Einfluss auf die Stereoselektivität, so werden für alle Polymere mit hohem Molekulargewicht Werte für $P_m \sim 0.65$ bestimmt. Um das Potential von PHB voll nutzbar zu machen, wäre eine variable Taktizität (P_m) wünschenswert. Daher wurden im folgenden Experimente durchgeführt, um den Einfluss der Katalysatoren auf den chiralen Käfig zu untersuchen.

6.7 Versuche zur Veränderung der Stereochemie

6.7.1 Polymerisation mit dreizähligen Chrom-Komplexen

Wenn die Annahme richtig ist, dass der chirale Käfig die Stereochemie beeinflusst, dann sollte im Umkehrschluss durch Veränderung des Käfigs eine neue Stereochemie resultieren. Jacobsen et al. berichten über einen chiralen Chrom-Komplex für die asymmetrische diastereo- sowie enantioselektive hetero-Diels-Alder Reaktion. Dieser tridentate Chromkomplex kristallisiert analog zu den Cr^{III}(salphen)en ebenfalls in einer dimeren Struktur (*Abbildung 55*).^[109] Die Kristallstruktur belegt, dass zwei Komplexmoleküle trotz des hohen sterischen Anspruchs sich analog der dimeren Käfigstruktur nähern können. Durch die starke räumliche Einschränkung wäre eine Stereoselektivität denkbar.

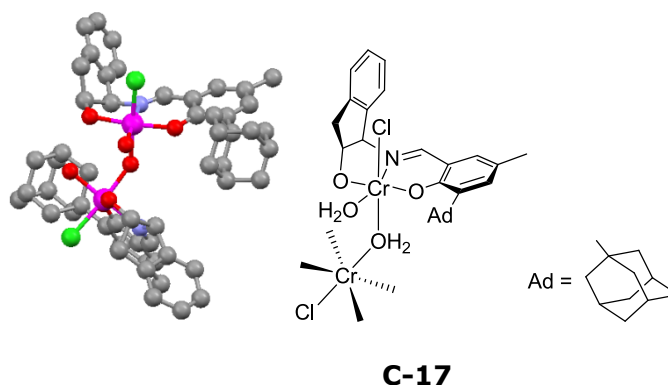


Abbildung 55: Kristallstruktur und schematische Darstellung des chiralen tridenten Cr^{III}-Komplex.

Die Synthese der Verbindung erfolgt in Anlehnung an die Vorschrift von Jacobsen. 2-Adamantyl-4-methylphenol wird mittels SnCl₄-Katalyse in *ortho*-Stellung zur Hydroxygruppe formyliert. Nach Umkristallisation aus Ethanol wird der entsprechende Aldehyd in hoher Reinheit und mit 80%-Ausbeute erhalten. Die anschließende Umsetzung mit kommerziell erhältlichem (1*R*,2*S*)-1-Amino-2-indanol ergibt den entsprechenden Liganden. Analog wird 3,5-Di-*tert*-butylsalicylaldehyd eingesetzt um den Einfluss der sterisch anspruchsvollen Ad-Gruppe zu prüfen. Die anschließende Metallierung erfolgt nicht wie bei Jacobsen mittels CrCl₃(THF)₃, sondern mittels CrCl₂ und Luft (*vgl. Kapitel 0*).

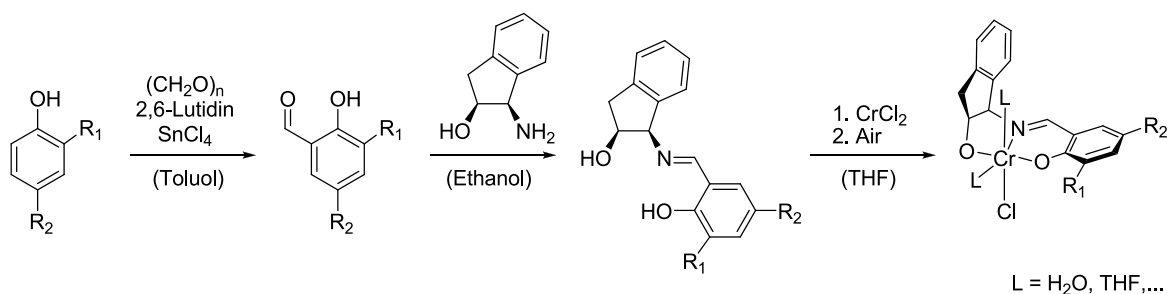


Abbildung 56: Synthese der chiralen tridentaten Cr^{III}-Komplexe.

Auf diese Weise können die tridentaten Cr-Komplexe in hohen Ausbeuten (>96%) als grünliche Feststoffe erhalten werden. Zur Charakterisierung dient die IR-Spektroskopie. Die Massenspektren wiederum stehen im Widerspruch zu den Elementaranalysen. ESI- als auch MALDI-Massenspektren detektieren eine Verbindung, in der zwei Liganden an ein Chrom-Atom gebunden sind. Der Chromgehalt der Elementaranalyse spricht hingegen für die in *Abbildung 56* dargestellte Struktur. Beide Komplexe werden in einer Substanzpolymerisation auf ihre katalytische Aktivität hin getestet.

Tabelle 19: Polymerisationsergebnisse mit verschiedenen chiralen, tridentaten Cr^{III}-Komplexen, T=100°C, t=24h, β -BL/Kat = 1 000.

Kat	R ₁	R ₂	TOF / h ⁻¹	M _w / g·mol ⁻¹ (PD)	P _m
C-17	Ad	Me	9.3	8 300 (1.8)	0.48
C-18	<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -Bu	6.9	7 900 (2.0)	0.51

Die Ergebnisse bestätigen eine nur geringe Aktivität der Komplexe, so musste die Reaktionsdauer auf 24 h verlängert werden um reproduzierbare Ergebnisse messen zu können. Ob in diesem Zusammenhang noch von einer TOF der metallorganischen Spezies gesprochen werden kann ist fragwürdig, da die ROP durch Restwasser initiiert vergleichbar hohe Umsätze und Molmassen generiert. Auch die ataktische Struktur der Oligomere lässt vermuten, dass die Komplexe bei der Ringöffnung keine oder nur eine untergeordnete Rolle spielen. Ein Grund hierfür könnte der zu große sterische Anspruch sein, der während der Polymerisation die schnelle Ausbildung dimerer Strukturen verhindert. Daher wurden in Anlehnung an die Salphen-Struktur planare tridentate Komplexe synthetisiert. Denkbar wäre, dass sich diese Komplexe bei der Dimerisierung so anordnen, dass sich die sterisch anspruchsvollen Gruppen (*t*-Bu, Ad) aus dem Weg gehen, wodurch eine neue Käfigstruktur entstehen würde (*Abbildung 57*).

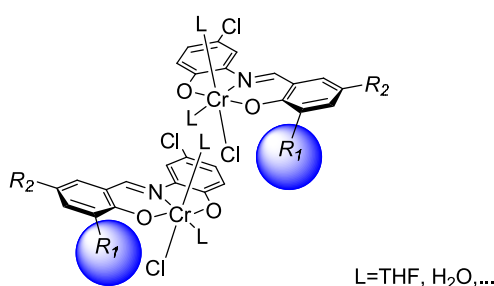


Abbildung 57: Mögliche Käfigstruktur planarer Cr^{III}(tridentat)-Komplexe aufgrund der sterischen Abstoßung der Reste R₁.

Die Synthese der Komplexe geschieht analog zu den chiralen Cr^{III}(tridentat)en. Aufgrund der sehr hohen Löslichkeit der Liganden können diese nicht aus Alkoholen umkristallisiert werden. Um eine hohe Reinheit für den nächsten Schritt zu garantieren, wurden die Liganden durch Chromatographie (Hex, EE-Gemisch) aufgereinigt und mittels

NMR und Elementaranalyse charakterisiert. Die Ausbeute der Liganden liegt bei über 70%, die anschließende Metallierung ergibt die Komplexe mit nahezu quantitativen Ausbeuten.

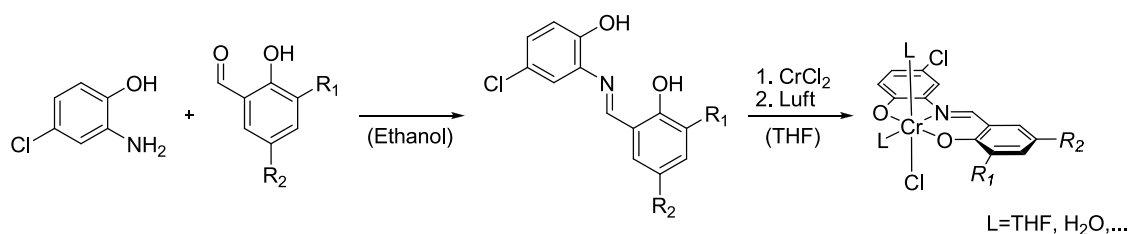


Abbildung 58: Synthese planarer Cr^{III}(tridentat)-Komplexe; **C-19** (R₁= Ad, R₂=Me), **C-20** (R₁=R₂=*t*-Bu).

Tabelle 20: Polymerisationsergebnisse mit verschiedenen planaren Cr^{III}(tridentat)-Komplexen, T=100°C, t=24 h, β-BL/Kat = 1 000.

Komplex	R ₁	R ₂	TOF / h ⁻¹	M _w / g·mol ⁻¹ (PD)	P _m
C-19	Ad	Me	1.3	2 900 (1.9)	0.50
C-20	<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -Bu	14	10 400 (2.4)	0.51

Die Polymerisationsergebnisse ähneln denen der chiralen Komplexe. Verglichen zu den Salphen-Komplexen werden sehr niedrige Umsätze und Molmassen gemessen, erneut in Kombination mit einer ataktischen Mikrostruktur der Oligomeren. **C-20** zeigt eine geringe Aktivierung des Monomers, was ein Hinweis darauf ist, dass hoher sterischer Anspruch wie durch Ad-Gruppen zu vermeiden ist.

Die Ergebnisse belegen noch einmal die hohe Selektivität der Reaktion. Bisher konnten nur wenige Cr^{III}(salphen)-Komplexe gefunden werden, die die ROP stereoselektiv katalysieren. Variationen im Liganden führen oftmals zu nahezu inaktiven Komplexen und auch die Anwendung von Cr^{III}(tridentat)-Komplexen zeigt, wenn überhaupt, nur eine geringe katalytische Aktivität. Um die Stereoselektivität zu beeinflussen, bleibt daher nur die Wahrscheinlichkeit zu verändern, dass zwei Katalysator-Moleküle sich finden, in dem Sie kovalent miteinander verbunden werden.

6.7.2 Polymerisation mit dimeren Chrom-Komplexen

Da dieses Projekt an anderer Stelle bearbeitet wurde,^[119] wird hier nur kurz darauf eingegangen. Salphenliganden werden typischer Weise unter Gleichgewichtsbedingungen dargestellt. Daher führt eine stufenweise Kondensation von Phenylendiamin und mit zwei verschiedenen Aldehyden im Gegensatz zu den entsprechenden Salenen ohne Metalltemplat zu einer statistischen Mischung von Produkten.^[120] Daher wurden die Salphene über das Rückgrat miteinander verbunden (*Abbildung 59*).

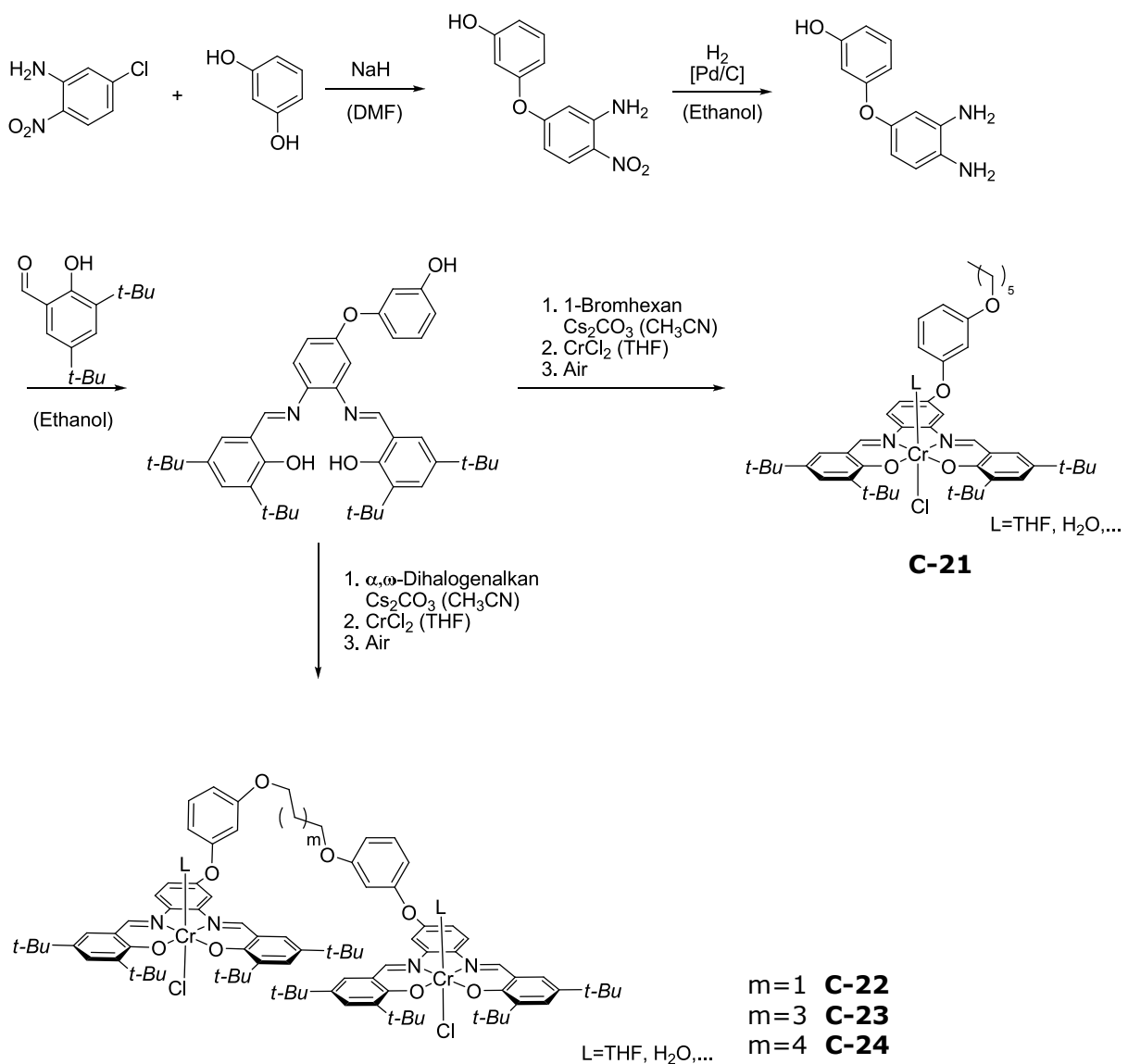


Abbildung 59: Synthese der dimeren und monomeren Cr^{III}(salphen)-Komplexe.

Die Einführung des Resorcinrests am Salphen-Rückgrat gelingt in zwei Stufen. Die anschließende Kondensation mit 3,5-Di-*tert*-butylsalicylaldehyd ergibt den monomeren

Liganden in 83% Ausbeute, der nun mit verschiedenen α,ω -Dihalogenalkanen dimerisiert werden kann. Wie in *Kapitel 6.6* diskutiert, ist das Substitutionsmuster am Liganden von immenser Wichtigkeit für die Aktivität des Komplexes. Daher wurde der Recorcin-substituierte Ligand analog mit einem 1-Bromhexan umgesetzt um eine korrespondierende nicht-dimerisierte Struktur darzustellen. Auf diese Weise können Effekte der Dimerisierung klar herausgestellt werden.

Tabelle 21: Polymerisationsergebnisse mit dimeren Cr^{III} (salphen)-Komplexen, $T=100^\circ\text{C}$, $\beta\text{-BL/Cr} = 1\,000$.^[119]

Komplex	m	t / h	TOF / h^{-1}	M_w / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (PD)	P_m
C-21	-	5	12	20 000 (2.0)	0.50
C-21	-	24	12	25 200 (2.6)	0.51
C-22	1	5	70	71 400 (1.9)	0.52
C-22	1	24	41	108 000 (1.9)	0.50
C-23	3	5	56	68 000 (2.0)	0.52
C-24	4	5	62	70 300 (2.1)	0.50

Die Ergebnisse belegen, dass durch Dimerisierung die Aktivität der Katalysatoren im Vergleich zu **C-21** deutlich gesteigert werden kann. Darüber hinaus generieren diese Komplexe verhältnismäßig geringe Polydispersitäten. So werden Polymere mit M_w größer als $100\,000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ bei einem $\text{PD} \sim 2$ erhalten. Monomere Salphen-Spezies, die ähnlich hohe Molmassen generieren, weisen einen $\text{PD} > 6$ auf (vgl. *Tabelle 18*). Diese Beobachtung einer höheren Reaktionskontrolle lässt sich durch eine Stabilisierung des in unmittelbarer räumlichen Nähe zum Reaktionszentrum befindlichen zweiten Komplexes erklären, der wenn immer es im Gleichgewicht zum Bindungsbruch zwischen wachsender Kette und Katalysator kommt, die Kette erneut koordiniert und auf diese Weise Nebenreaktionen unterdrückt. Analoge Beobachtungen wurden bereits durch Einführung geladener Salzgruppen bei der Copolymerisation von Epoxiden mit CO_2 gemacht.^[121-123] Alle dimerisierten Komplexe haben jedoch keinen Einfluss auf die Stereochemie des Polymers. Ob die Verbindung der Komplexe die ideale Käfigstruktur beeinflusst und sich die Aktivität der Komplexe durch gezielte Substitution mit Akzeptoren steigern lässt, ist derzeit Gegenstand weiterführenden Untersuchungen.

Die Experimente bisher haben gezeigt, dass die ROP katalysiert durch Cr^{III}-Komplexe vielen Limitierungen unterworfen ist. Die hohe Sensitivität gegenüber dem Hydrolyseprodukt 3-HA oder restlichen Edukten aus der Katalysatorsynthese schränken die Praktikabilität dieser Katalyse ebenso ein wie die limitierten Substitutionsmuster am Salphengerüst, die eine Steigerung der Aktivität nicht zulassen. Während der Untersuchungen wurde kein Zugang gefunden, der es ermöglicht die Stereoselektivität gezielt zu variieren. Diese Beobachtungen und die darüber hinaus geringe Reaktionskontrolle machen eine Reduzierung des Chromanteils im Produkt unmöglich. Daher wurden an dieser Stelle die Untersuchungen zur Cr-Katalyse eingestellt und die Suche nach neuen polymerisationsaktiven Spezies begonnen. Um bei dieser Suche gezielt vorgehen zu können, wurden erneut DFT-Berechnungen genutzt, um die Wechselwirkungen zwischen diversen Metallzentren und β -BL besser einstufen zu können.

7. DFT-Berechnungen zur ROP von β -BL

Wie in *Kapitel 5.2* erwähnt unterscheidet sich die ROP aufgrund der zwei möglichen Reaktionsmechanismen signifikant von der anderer Lactone bzw. Lactame. Für die Entwicklung einer gänzlich neuen Katalyse ist die Kenntnis über die energetische Lage der jeweiligen Übergangszustände klar von Vorteil, da auf diese Weise auftretende Hürden frühzeitig umgangen werden können. Daher wurde die Ringöffnung von β -Butyrolacton zu Beginn ohne Einfluss von aktivierenden Substanzen betrachtet.

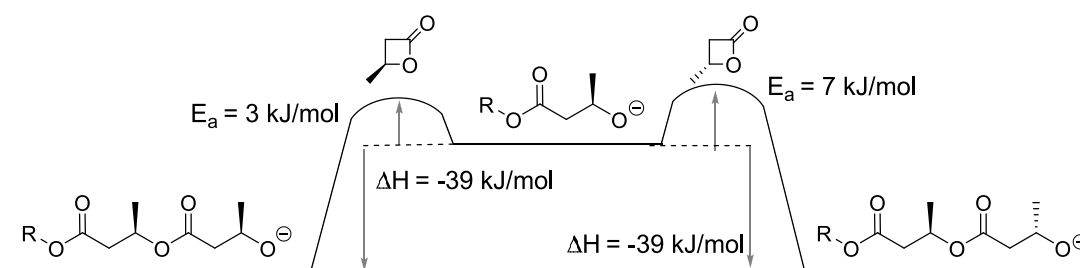


Abbildung 60: Freie anionische Polymerisation durch Alkoxide nach zweistufigem Additions-Eliminierungsmechanismus.

Zuerst wurde die freie anionische ROP durch Alkoxid-Spezies nach Acylspaltung betrachtet. Die berechneten Werte für die beiden Reaktionen mit dem jeweiligen Enantiomeren ergeben sehr geringe Aktivierungsenergien ($E_a < 10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), wodurch für einen solchen Reaktionsweg eine hohe Diffusionskontrolle zu erwarten wäre. Die Ringöffnung

durch Alkoxide wäre aber auch nach Alkylspaltungs-Mechanismus denkbar, wodurch es zu einer Veränderung der reaktiven Gruppe von Alkoxiden zu Carboxylaten kommt.

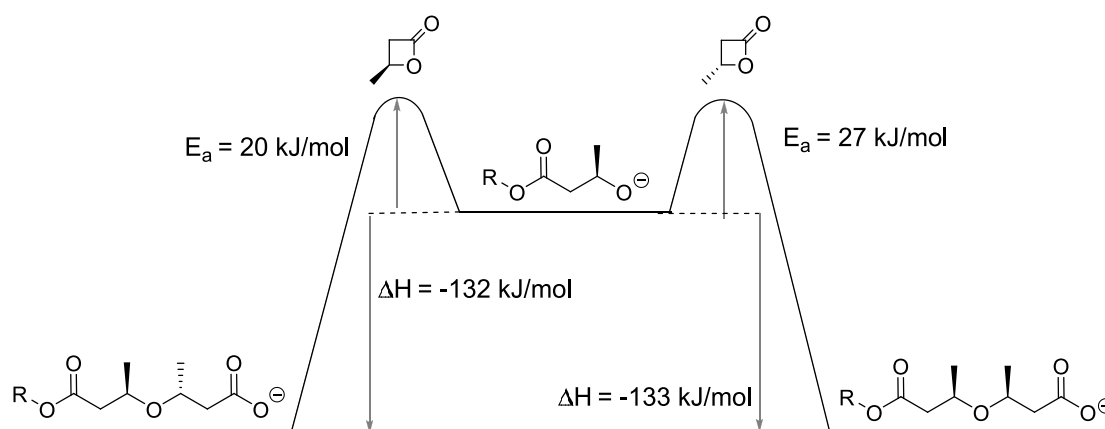


Abbildung 61: Freie anionische Polymerisation durch Alkoxide, Umwandlung in Carboxylat-Spezies.

Hierfür ergeben sich geringfügig höhere Aktivierungsenergien bei einer geringfügigen Stereoselektivität ($20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} < E_a < 30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Wichtiger erscheinen jedoch die sehr hohen Reaktionsenthalpien ($\Delta H \sim 130 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Verglichen zur Acylspaltung ist die Alkylspaltung thermodynamisch stark begünstigt, wodurch während der Reaktion auftretende Alkoxide schnell in Carboxylate übergehen. Um eine prinzipielle Aussage über das Reaktionsverhalten von β -BL treffen zu können, wurden anschließend die gleichen Berechnungen für die entsprechenden Carboxylat-Spezies durchgeführt.

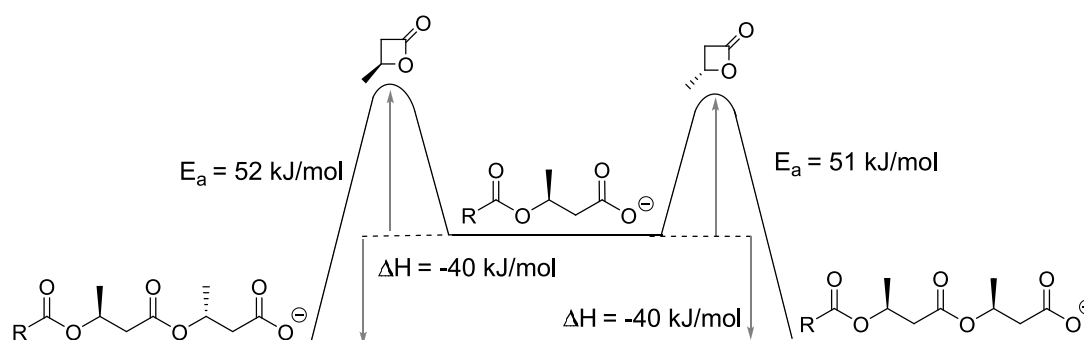


Abbildung 62: Freie anionische Polymerisation durch Carboxylate nach Alkylspaltungsmechanismus.

Für die Propagation der Carboxylate ergeben sich zu Alkoxiden vergleichbare Reaktionsenthalpien ($\Delta H \sim -40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) bei moderaten Aktivierungsenergien ($E_a \sim 50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Bei analogen Untersuchungen zur Acyl-Spaltung durch Carboxylate konnte hingegen kein stabiles Intermediat gefunden werden. Dies bedeutet, dass sich für



gebildete Carboxylat-Spezies praktisch keine Umwandlungsmöglichkeit in Alkoxide eröffnet, treten jedoch Alkoxyverbindungen auf, so ist für diese der Reaktionsweg über Alkylspaltung unter Generierung eines Carboxylates energetisch bevorzugt.

Unter Berücksichtigung der Entropie (*Tabelle 22*) zeigt sich zum einen, dass das Kettenwachstum in beiden Mechanismen endergonisch ist, solange keine Aktivierung der Monomere stattfindet. Darüber hinaus scheint der Mechanismus über Carboxylate energetisch begünstigt zu sein, da der Transfer von Alkoxid zu Carboxylat stark exergonisch verläuft, jedoch ein analoger Transfer zurück nicht gefunden wurde. Für die Entwicklung neuer polymerisationsaktiver Lewis-Säuren bedeutet dies, dass diese bevorzugt mit Carboxylaten gute Wechselwirkungen eingehen sollten.

Tabelle 22: Zusammenfassung der DFT-Berechnungen zur Ringöffnungspolymerisation von β -BL mit $T=100^\circ\text{C}$, Programmpaket TURBOMOLE, Solvationsmodelle COSMO und COSMO-RS.

Spezies	Lacton	Ring- Öffnung	Aktivierung			Reaktion		
			$\Delta H / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta S / \text{J}\cdot(\text{K}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta G / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta H / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta S / \text{J}\cdot(\text{K}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta G / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
R-O ⁻	(R)	acyl	6.7	-135.5	50.5	-38.4	-135.2	5.3
R-O ⁻	(S)	acyl	2.7	-142.8	48.8	-39.0	-136.8	5.2
R-O ⁻	(R)	alkyl	26.6	-130.2	68.6	-136.3	-133.0	-93.3
R-O ⁻	(S)	alkyl	19.6	-138.6	64.3	-132.8	-132.4	-90.1

R-COO ⁻	(R)	acyl				Kein stabiles Intermediat gefunden		
R-COO ⁻	(S)	acyl				Kein stabiles Intermediat gefunden		
R-COO ⁻	(R)	alkyl	51.2	-135.9	95.1	-39.0	-139.7	6.0
R-COO ⁻	(S)	alkyl	52.3	-135.9	96.2	-40.2	-139.5	4.9

8. ROP von β -BL mit verschiedenen Metall(salphen)-Komplexen

8.1 DFT-Berechnungen zur ROP von β -BL am Modellsystem

Da Carboxylate im Gegensatz zu den Alkoxiden zu den weichen Liganden zählen, sind elektronenreiche Lewis-Säuren mögliche Katalysatoren. Nachdem es nicht gelungen war, die Chemie der Cr^{III} (salphen)-Katalyse im Detail zu verstehen und daraus Möglichkeiten abzuleiten um die Aktivität zu steigern, wird im Folgenden untersucht, ob die bisherigen Erkenntnisse dieser Chemie auf andere, weniger bedenkliche Metalle übertragen werden können. Diese könnten bei vergleichbarer Aktivität aufgrund der höheren Schwellenwert für Metalle in Verpackungsmaterialien industriell interessant werden. Prinzipiell sind eine Vielzahl an Übergangs- und auch einige Hauptgruppenmetalle denkbar, darunter Mn^{II} , $\text{Fe}^{\text{II/III}}$, Co^{III} , Ni^{II} , Zn^{II} , Mo^{III} , Ru^{II} , W^{III} , Al^{III} und andere. Um den Rechenaufwand möglichst gering zu halten, wurde ein Modellsystem verwendet (*Abbildung 63*).

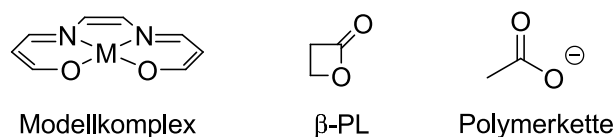
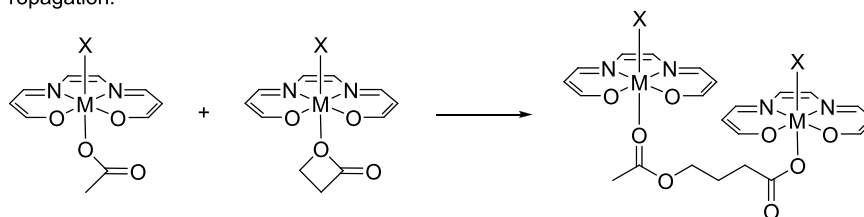


Abbildung 63: Modellsystem für weitere DFT-Berechnungen.

Um möglichst nah am Reaktionsverhalten der Cr-Komplexe zu bleiben, wurde die Aktivierungsenergie für eine Zwei-Zentren-Katalyse mit verschiedenen Metallkomplexen und die anschließende Produktfreisetzung untersucht. Die Optimierung des Ringöffnungsübergangszustandes wurde dabei ohne Wechselwirkung der beiden Metallkomplexe betrachtet (*Abbildung 64*).

Propagation:



Produktfreisetzung:

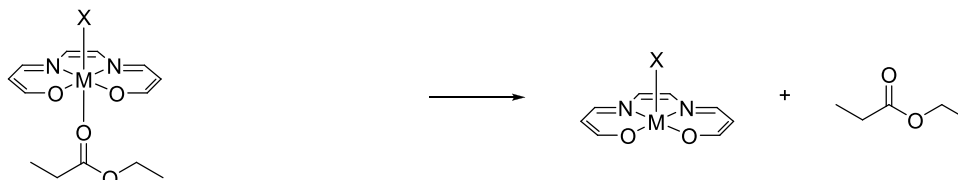


Abbildung 64: Berechnetes Modellsystem, Propagation einer Zwei-Zentren-Katalyse mit Acetat-Spezies und anschließende Produktfreisetzung; X= Cl für M^{III} , X= Me_2O für M^{II} .

Tabelle 23: Energien für die Ringöffnung an Modellkomplexen (Berechnung für Gasphasenreaktion), E_a = Aktivierungsenergie für die Propagation, ΔH = Esterbindungsenergie .

M	$E_a / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta H / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Cr^{III}	27.5	-16.3
Mo^{III}	22.2	-58.3
W^{III}	60.8	-84.6
Fe^{III}	38.4	13.4
Co^{III}	33.5	6.6
Al^{III}	24.4	0.1
Mn^{II}	66.9	16.6
Fe^{II}	88.8	18.4
Ru^{II}	30.8	-51.7
Ni^{II}	Oktaedrische Geometrie ungünstig	
Zn^{II}	Oktaedrische Geometrie ungünstig	

Für zweifach positiv geladene Metallzentren treten entweder hohe Aktivierungsbarrieren auf oder die Stabilität der Komplexe ist nicht ausreichend, so verlieren Nickel- oder Zink-Salphen die nicht-ionischen Liganden. Eine bessere Ausgangssituation wird hingegen bei dreiwertigen Metallen gefunden. Mo^{III} liegt von der Aktivierungsenergie vergleichbar zu Cr^{III} , ist jedoch aufgrund der noch größeren Toxizität wenig interessant. Das andere höhere Homologe des Chroms W weist hingegen sehr hohe Aktivierungsbarrieren auf. Die Metallzentren Fe^{III} und Co^{III} benötigen zwar Energie zur Freisetzung des Produktes, weisen jedoch vergleichbare E_a auf wie der entsprechende Chromkomplex. Co^{III} ist jedoch aufgrund der Giftigkeit ebenfalls indiskutabel. Am vielversprechendsten sind die Ergebnisse für Aluminium, da hier eine geringe Aktivierungsbarriere und eine isoenthalpische Produktfreisetzung zusammen kommen.

8.2 Evaluierung des Modellsystems

8.2.1 ROP von β -BL mittels Al- und Fe(salphen)-Komplexen

Motiviert durch die ersten Ergebnisse der theoretischen Berechnungen wurde ein analoger Al(salphen)-Komplex synthetisiert. Da der entsprechende Cl-substituierte Cr-Katalysator (**C-1**) die höchste Aktivität zeigt, wurde hier erneut dieser Ligand gewählt. Durch Umsetzung dieses Liganden mit Et_2AlCl in Toluol kann der korrespondierende Al-Komplex als gelber Feststoff in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten werden.

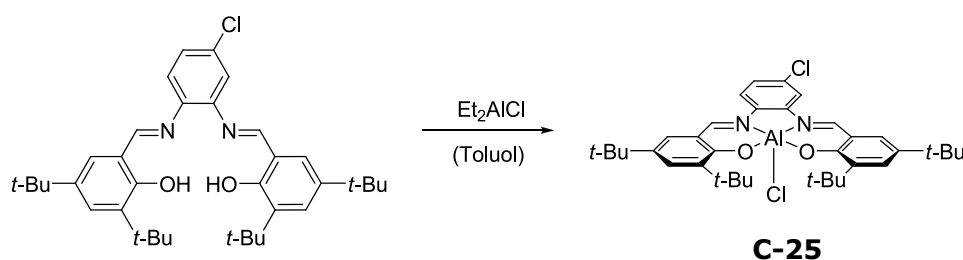


Abbildung 65: Synthese des Al(salphen)-Komplexes.

Aufgrund der diamagnetischen Natur dieses Komplexes ist neben den für die Cr(salphen)e angewandten Analysetechniken auch die Untersuchung mittels ^1H - und ^{13}C -NMR möglich. Auf diese Weise wird sichergestellt, dass keine verbleibenden Metallprecursoren die Reaktion beeinflussen. Der Komplex **C-25** wird analog zu den Chromkatalysatoren im Verhältnis $\beta\text{-BL/Kat} = 1\ 000$ in einer Standardpolymerisation eingesetzt.

Tabelle 24: Polymerisationsergebnisse mit Al(salphen)-Komplex **C-25**, T=100°C, t=24 h, β -BL/Kat =1000, 1 eq. Initiator.

Kat	Initiator	T / °C	Umsatz [§] / %	M _w / g·mol ⁻¹ (PD)	P _m
C-25	-	100	-	-	-
C-25	-	130	-	-	-
C-25	-	100 [¥]	-	-	-
C-25	Bu ₄ OAc	100	7	6 500 (1.3)	0.49
C-25	NaOMe	100	19	4 700 (1.2)	0.53
-	Bu ₄ OAc	100	15	11 200 (1.5)	0.52
-	NaOMe	100	40	3 100 (1.2)	0.53

[§] Angabe des Umsatzes anstelle der TOF angesichts der Inaktivität des Komplexes

[¥] Reaktion durchgeführt unter Einfluss von Mikrowellen

Die Beobachtungen stehen im großen Widerspruch zu den Ergebnissen der DFT-Berechnungen. Trotz verlängerter Reaktionszeit, erhöhter Temperatur oder dem Einsatz von Mikrowellen kann nach 24 h kein Umsatz an β -BL festgestellt werden. Die Vermutung liegt nahe, dass Al(salphen) eine schwächere Lewis-Säure darstellt und daher zur Initiierung durch Cl⁻ nicht ausreicht. Im Gegensatz zu den geringfügig aktiven Cr-Komplexen generiert der Al-Komplex auch keine ataktischen Oligomere. Diese Beobachtung kann zum einen darauf zurückgeführt werden, dass Cr-Komplexe zum Teil während der Aufarbeitung Wasser als sechsten Ligand aufnehmen können und auf diese Weise der Gehalt an H₂O im Polymerisationsansatz mit Anteil an Cr-Katalysator steigt. Zum anderen ist denkbar, dass die geringen Mengen Restwasser aus dem Monomer stark an der oxophilen Aluminiumverbindung binden und auf diese Weise ebenfalls keine Oligomerisation einleiten können. Um den Einfluss verschiedener Starter zu untersuchen, wurde versucht, analog zu den Chromkomplexen, ein stabiles Kation durch Umsetzung von **C-25** mit AgSbF₆ in THF darzustellen. Jedoch führt diese Reaktion genau wie der Austausch des Anions mit AgOAc zu einer Fragmentierung des Liganden. Offenbar ist das stark elektropositive Aluminium zu reaktiv und kann nicht durch den Salphen- und Lösemittel-Liganden stabilisiert werden (ESI-Spektren des Versuches mit AgOAc deuten

auf einen nukleophilen Angriff des OAc-Ions auf die Iminbindung des Liganden hin). Daher wurde das Reaktionsverhalten des Komplexes in Gegenwart von verschiedenen literaturbekannten Startern untersucht, wobei ein geringer Umsatz zu beobachten ist. Die sehr geringen Molmassen lassen darauf schließen, dass intramolekulare Transesterifikation zu Makrozyklen führen und auf diese Weise die Ausbildung langer Ketten verhindern. Dies ist gleichzeitig ein Beleg für die schlechte bis nichtvorhandene Wechselwirkung zwischen Kettenende und Lewis-Säure. Darüber hinaus lassen der ähnliche Umsatz von Lacton mit und ohne **C-25** auch auf eine schlechte Aktivierung des Monomers schließen.

Für die Synthese des entsprechenden Fe(salphen)s wurde eine analoge Fahrweise zur Cr-Katalysator-Synthese entsprechend aus FeCl₂ und anschließender Oxidation an Luft bzw. Umsetzung mit Na₂O₂ gewählt. Darüber hinaus ist die Verwendung einer Base (z.B. 2,6-Lutidin) notwendig. Der dunkelbraune Feststoff kann mittels IR-Spektren und Massenspektrum als Komplex nachgewiesen werden, jedoch ist erneut keine verlässliche Aussage über die Reinheit der Verbindung aufgrund des variablen sechsten Liganden möglich (vgl. Kapitel 6.2).

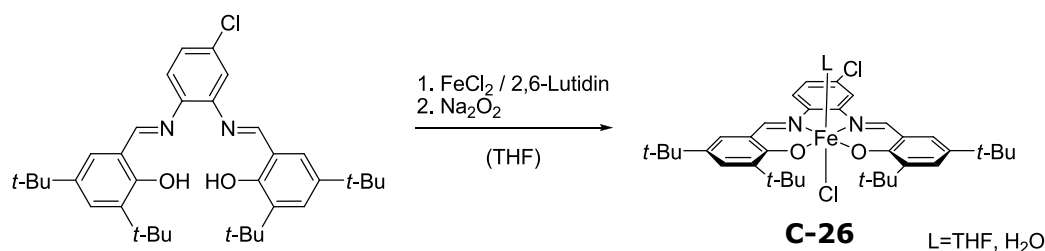


Abbildung 66: Synthese des Fe(salphen)-Komplexes.

Tabelle 25: Polymerisationsergebnisse mit Fe(salphen)-Komplex, β -BL/Fe=1 000, $t=24$ h.

Kat	T / °C	TOF / h ⁻¹	M _w / g·mol ⁻¹ (PD)	P _m
C-26	100	2.9	5 200 (1.9)	0.52
C-26	130	5.0	6 300 (2.1)	0.50

Die Polymerisationsergebnisse gleichen denen der inaktiven Cr^{III}-Komplexe. So werden nach 24 h geringe Mengen an ataktischen Oligomeren detektiert. Denkbar wäre, dass analog zu den Cr-Systemen, Spuren von Wasser als sechster Ligand mit in den Reaktionsansatz gelangen und auf diese Weise die Oligomerisation starten.

Diese Ergebnisse zeigen, dass die bisherigen DFT-Berechnungen im Modellsystem nicht ausreichend das reale Polymerisationsverhalten widerspiegeln können, weshalb die Methode grundlegend evaluiert wurde.

8.2.2 Vergleich der Reaktivität von β -BL mit β -PL

Das bisher untersuchte Modellsystem beinhaltet eine Vielzahl an Vereinfachungen. Neben der Abwandlung des Liganden ist besonders die Verwendung von β -Propiolacton (β -PL) als Monomer besonders kritisch zu sehen, da wie in den *Kapiteln 5.2* und *7* dargestellt, sich β -BL in der Ringöffnung signifikant von anderen Lactonen unterscheidet. In vorhergehenden Arbeiten konnte durch Homo- als auch Copolymerisationsversuche bereits gezeigt werden, dass genau dies die Ursache für die hohe Aktivität der Cr^{III} (salphen)e in der Homopolymerisation von β -BL und für die Inaktivität dieser Komplexe in der ROP anderer Lactone (ϵ -Caprolacton, δ -Valerolacton, γ -Butyrolacton, D,L-Lactid) ist.^[93] Nachdem es sich bei β -PL hingegen um einen Vierring mit vergleichbarer Ringspannung handelt, wurde das Polymerisationsverhalten dieses Monomers analog mit **C-1** genauer untersucht (vgl. *Tabelle 20*).

Die Ergebnisse unterscheiden sich nur wenig von denen mit anderen Lactonen. So ist ein merkbarer Rückgang des Umsatzes an β -BL zu beobachten, da eine Konkurrenz um die freien Plätze am Katalysator zwischen beiden Monomeren auftritt. Besonders auffällig sind die um den Faktor ~ 70 niedrigeren Molmassen. Diese Beobachtung steht im Zusammenhang mit der unterschiedlichen Ringöffnung von β -PL (Acylspaltung) und β -BL (Alkylspaltung) und kann durch die konkurrierenden Reaktionsmechanismen erklärt werden.^[93] Die beiden Versuche zur Homopolymerisation unterstreichen noch einmal das gänzlich verschiedene Reaktionsverhalten. Der Katalysator **C-1** hindert sogar das Kettenwachstum von β -PL, so werden bei der durch Wasser induzierten Polymerisation Molmassen bis zu $70\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (M_w) generiert. Diese Versuche belegen, dass es dringend notwendig ist, das reale System mittels DFT-Berechnungen theoretisch zu betrachten.

Tabelle 26: Ergebnisse der Homo- und Copolymerisation β -Lacton/Initiator=1 000, $t=24$ h, $T = 100^\circ\text{C}$

Initiator	$M^\$ / \text{mol}\%$		Umsatz / %		$m^\S / \text{mol}\%$		$M_w / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (PD)	P_m
	β -BL	β -PL	β -BL	β -PL	β -BL	β -PL		
C-1	100	-	81*	-	100	-	780 000 (8.5)	0.65
C-1	80	20	54	>99	61	39	12 100 (2.0)	0.52
C-1	60	40	70	>99	50	50	12 500 (2.2)	0.52
C-1	50	50	47	>99	30	70	15 500 (2.4)	0.50
C-1	-	100	-	98	-	100	29 000 (2.2)	n.a.
H ₂ O	-	100	-	44	-	100	68 400 (2.0)	n.a.

* = Reaktionszeit $t = 5$ h

$\$$ = Monomerzusammensetzung in der Vorlage

\S = Polymerzusammensetzung bestimmt durch $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren belegen die Existenz von statistischen Copolymeren durch folgende Diadensignale: 170.04 ppm (PL-PL) 169.61 ppm (PL-BL), 169.44 ppm (BL-PL), 169.04 ppm (BL-BL, r), 168.94 ppm (BL-BL, m)^[124]

8.3 DFT-Berechnungen zur ROP von β -BL im realen System

Die große Diskrepanz zwischen den Berechnungen des Modellsystems und der realen Beobachtung zeigt die Notwendigkeit vom diesem abzuweichen. Denkbar wäre, dass der Modellligand die koordinative Sättigung am Metallzentrum nur mangelhaft beschreibt. So wird nun β -BL als Monomer und der vollständige Metall(salphen)-Komplex verwendet und der Übergangszustand (*Abbildung 67*) für die beiden Metallzentren Cr und Al erneut berechnet. In dieser Betrachtung liegt der Übergangszustand für Aluminium tatsächlich mit $G^\ddagger(\text{Al}^{\text{III}}) = 215 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ energetisch ungünstiger als der entsprechende Chrom-Komplex $G^\ddagger(\text{Cr}^{\text{III}}) = 181 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Diese Ergebnisse sagen aus, dass mit Al eine schlechtere Katalyse als mit Cr zu erwarten sein sollte, spiegeln jedoch nicht den großen Unterschied zwischen den Aktivitäten der beiden Komplexe wieder.

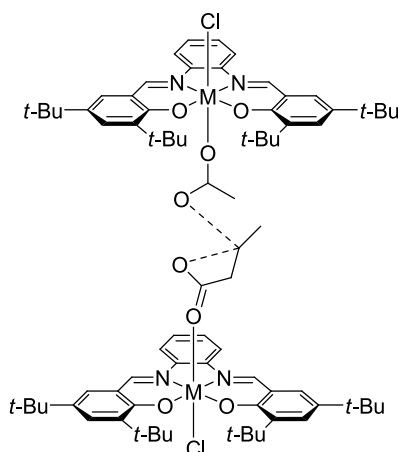


Abbildung 67: Erwarteter Übergangszustand der Zwei-Zentren-Katalyse, $M = \text{Cr}^{\text{III}}$, Al^{III} .

Daher wurde im nächsten Schritt die Wechselwirkung beider Komplexe mit verschiedenen Liganden untersucht. IR-Spektren des Cr^{III} (salphen)-Komplexes belegen die Existenz von Wasser oder THF als sechsten Liganden in einem oktaedrischen System. Da es sich bei Cr^{III} -Komplexen um ein d^3 -System handelt gilt diese Geometrie als besonders stabil, da das T_{2g} -Niveau halb besetzt ist. Im Aluminium-Komplex ist nach Umsetzung mit THF weder im ^1H -NMR noch im IR ein sechster Ligand zu erkennen, wodurch eine schwächere Wechselwirkung zu erwarten ist.

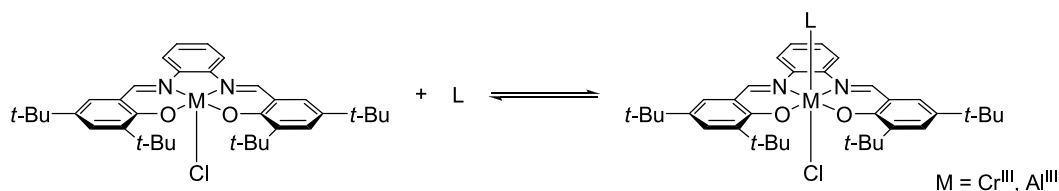

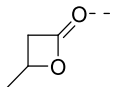

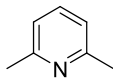
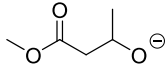
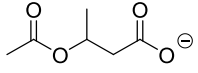


Abbildung 68: Untersuchtes Dissoziationsgleichgewicht.

Die berechneten Affinitäten (vgl. *Tabelle 27*) zeigen einen parallelen Verlauf zwischen Aluminium und Chrom, wobei im Allgemeinen eine ca. $30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ schwächere Bindung bei Al beobachtet wird. Besonders auffällig ist dabei, dass eine über Carboxylate propagierende Kette schwach exergonisch an Chrom-Komplexe bindet ($\Delta G = -2.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), jedoch endergonisch mit $\text{Al}(\text{salphen})$ -Komplexen wechselwirkt ($\Delta G = 34.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Dies könnte eine weitere Erklärung dafür sein, weshalb die Al-Verbindungen keine Aktivität in der ROP von β -BL zeigen.

Tabelle 27: Dissoziationsenergien für M(salphen)-Komplexe.

Ligand	M=Cr ^{III}		M=Al ^{III}	
	$\Delta H / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta G / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta H / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta G / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
	-15.0	40.6	11.1	64.8
H ₂ O	-25.8	14.03	-8.0	30.9
 (koordiniert über Carbonyl)	-4.9	55.6	19.1	78.0
 (koordiniert über Ringsauerstoff)	13.9	69.7	19.0	77.0
 *	12.0	78.5	14.6	85.8
Cl ⁻ (aus NH ₄ Cl)	-55.9	-52.3	-18.6	-14.4
OH ⁻	-207.0	-187.3	-181.4	-161.3
OH ⁻ (aus H ₂ O und 2,6-Lutidin)	-284.5	-237.2	-258.8	-211.2
 (als NH ₄ ⁺ -Salz)	-129.0	-66.9	-92.2	-34.8
 (als NH ₄ ⁺ -Salz)	-55.9	-2.3	-21.8	34.6

* 2,6-Lutidin stammt aus einer älteren Vorschrift zur Synthese von Cr^{III}(salphen)-Komplexen

Nachdem die Berechnungen im realen System die tatsächliche Beobachtung zumindest unterstützen können, wurde die Wechselwirkung von β -BL als auch Carboxylatketten mit weiteren M(salphen)-Komplexen untersucht, um andere potentielle Metallzentren zu finden. Die Ergebnisse sind in *Tabelle 28* zusammengefasst.

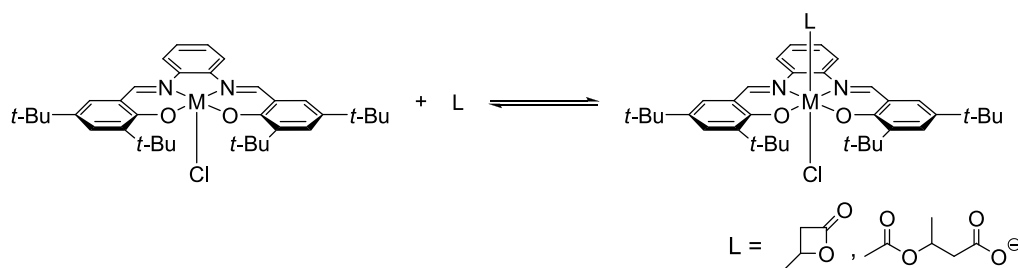


Abbildung 69: Untersuchte Carboxylat-Komplexierung und Lacton-Koordination.

Tabelle 28: DFT-Berechnungen zur Carboxylat-Komplexierung und Lacton-Koordination

M	Carboxylat-Komplexierung		β -Butyrolacton-Komplexierung	
	$\Delta H / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta G / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta H / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta G / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Co ^{III}	-43.7	18.5	14.4	70.6
La ^{III}	-54.0	7.2	-2.2	59.2
Sc ^{III}	-40.9	20.6	14.1	72.5
Y ^{III}	-64.2	2.9	1.1	58.9
Fe ^{III}	11.3	71.6	9.0	72.2
V ^{III}	-52.8	13.1	-4.1	53.0
Cr ^{III}	-55.9	-5.5	-4.9	55.6
Al ^{III}	-21.8	34.6	19.1	78.0

Die Berechnungen ergeben für alle untersuchten Systeme eine energetische Hürde in der Koordination von β -Butyrolacton, welche jedoch für die Initiierung zwingend notwendig ist. Das toxikologisch interessante Fe^{III} zeigt darüber hinaus eine endotherme Carboxylat-Bindung, wodurch die in diesem Fall beobachtete schlechte Katalyse erklärt werden kann. Von den gefundenen Enthalpien her scheinen V^{III}, Y^{III} und La^{III} am ehesten geeignet zu sein, um Cr^{III} in der Katalyse zu ersetzen, insbesondere Yttrium zeigt vergleichbare Energien. Wohingegen Metallkomplexe von Lanthan und Yttrium und deren Oxidationsprodukte als eher unbedenklich eingestuft sind, gelten Vanadiumverbindungen als äußerst karzinogen,^[125] was für die entsprechende Anwendung prohibitiv ist. Daher wurde von der Untersuchung der entsprechenden V^{III}-Komplexen Abstand genommen.

9. Seltenerd-katalysierte ROP von β -BL

Die theoretischen Berechnungen zeigen für La^{III} - bzw. Y^{III} (salphen)-Komplexe eine mögliche katalytische Aktivität. Bei Betrachtung der Literatur fällt auf, dass über diese Verbindungen bisher nicht berichtet wurde. Stattdessen treten Komplexe auf, in denen das Metallzentrum über die beiden ionischen Sauerstoffdonoren außen am Salphen gebunden und durch weitere Liganden stabilisiert ist.^[126-129] Denkbar wäre, dass La^{3+} als auch Y^{3+} einen zu großen Ionenradius besitzen, so dass diese nicht mehr in das Salphengerüst hineinpassen.

Tabelle 29 zeigt eine Auswahl an bisher berichteten Salphen- bzw. Salen-Komplexen, deren Metallzentren alle einen Ionenradius $r < 90$ pm aufweisen. Dies unterstützt die Annahme, dass Y^{III} ($r = 106$ pm)- bzw. La^{III} ($r = 123$ pm)-Salphen-Strukturen nicht existent sind. Interessanter Weise führte dies jedoch nicht zu Fehlern während den DFT-Analysen. Da die Aussicht auf erfolgreiche Synthese damit sehr gering scheint und die theoretische Betrachtung keine große Aktivität vermuten lässt, wurde nach alternativen La- bzw. Y-Strukturen geschaut.

Tabelle 29: Überblick über bekannte M(salphen) / M(salen)-Komplexe und deren Ionenradien (Auswahl).

M	Ladung	r / pm	Literatur	M	Ladung	r / pm	Literatur
Cr	2+	84	Darensbourg et al. ^[110]	Mo	4+	68	Solari et al. ^[130]
Cr	3+	64	Darensbourg et al. ^[110]	Ru	3+	77	Refat et. al. ^[131]
Al	3+	57	Rieger et al. ^[132]	Cd	2+	103	n.a.
Fe	2+	87	<i>Kapitel 8.2.1</i>	Pd	2+	86	Rieger et.al ^[119]
Fe	3+	67	Ramaraj et. al ^[133]	Co	3+	63	Ren et al. ^[122]
Zn	2+	83	Kleij et al. ^[134]	La	3+	122	n.a.
Y	3+	106	n.a.	U	6+	80	Sessler et al. ^[135]
Mn	4+	52	Fujii et al. ^[136]	U	3+	103	n.a

r = Ionenradius nach Hollemann und Wiberg^[137]

9.1 ROP von β -BL mit Lanthan-Komplexen

Bisher sind nur wenige Lanthan-Strukturen als Katalysatoren für die ROP von β -Butyrolacton bekannt. Carpentier et al. berichten über Ligandenmotive mit unterschiedlichem sterischen Anspruch in der Nähe des Metallzentrums (*Abbildung 70*). Thiophen-Derivate geben dabei geringfügig syndiotaktisch angereicherte Polymere ($P_r < 0.70$) wohingegen die entsprechenden Pyridin-substituierten Komplexe sogar eine größere Stereospezifität aufweisen ($P_r = 0.87$). Darüber hinaus gibt es Hinweise auf einen lebenden Charakter dieser ROP von β -BL.^[86] Zwar zeigen die Lanthan-Verbindungen eine interessante Stereoselektivität, allerdings generieren sie sehr niedrige Molmassen, was für die industrielle Anwendung hinderlich ist.

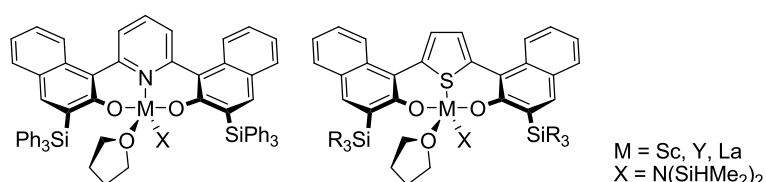


Abbildung 70: Bis(naphtholat)pyridin- (links) and Bis(naphtholat)thiophen-Komplexe (rechts) für die syndiospezifische ROP of β -BL.

Tabelle 30: Vergleich von verschiedenen Seltenerd-Metall-Katalysatoren; β -BL/M = 100; [β -BL] = 3.0 mol L⁻¹ in Toluol, T = 20°C.

M	TOF / h ⁻¹	M _w / g·mol ⁻¹ (PD)	P _r
Pyridin-Derivative			
Sc [§]	1.8	9 100 (1.3)	0.50
Y	17	45 000 (1.1)	0.76
La	72	2 800 (1.1)	0.86
Thiophen-Derivative			
Sc [§]	2.4	4 800 (1.5)	0.60
Y	1.8	13 200 (1.2)	0.67
La	2.0	25 400 (1.4)	0.53

[§]Reaktionstemperatur T= 50°C

Eine analoge und weitverbreitete Struktur sind La(PyBOx)-Komplexe. Aufgrund der Vielfalt an verschiedenen substituierten, darunter auch chiralen Oxazolinen, könnten solche Komplexe als Katalysatoren für die ROP von β -BL von Bedeutung sein. Daher wurden diese Strukturen mittels DFT-Berechnungen untersucht. Zusätzlich wurde die Aktivität dieser Komplexe nach Abstraktion eines Chlorid-Ions betrachtet (Tabelle 31). In beiden Fällen verläuft die Koordination von β -BL endergonisch, was wiederum hinderlich für die Ringöffnung ist. Die starke Wechselwirkung zwischen Acetaten und den Lewis-Säuren verhindert eine rasche Propagation. Diese Energiebarrieren lassen eine katalytische Aktivität als unwahrscheinlich erscheinen, weshalb auf experimentelle Versuche mit La(PyBOx)-Komplexen verzichtet wurde.

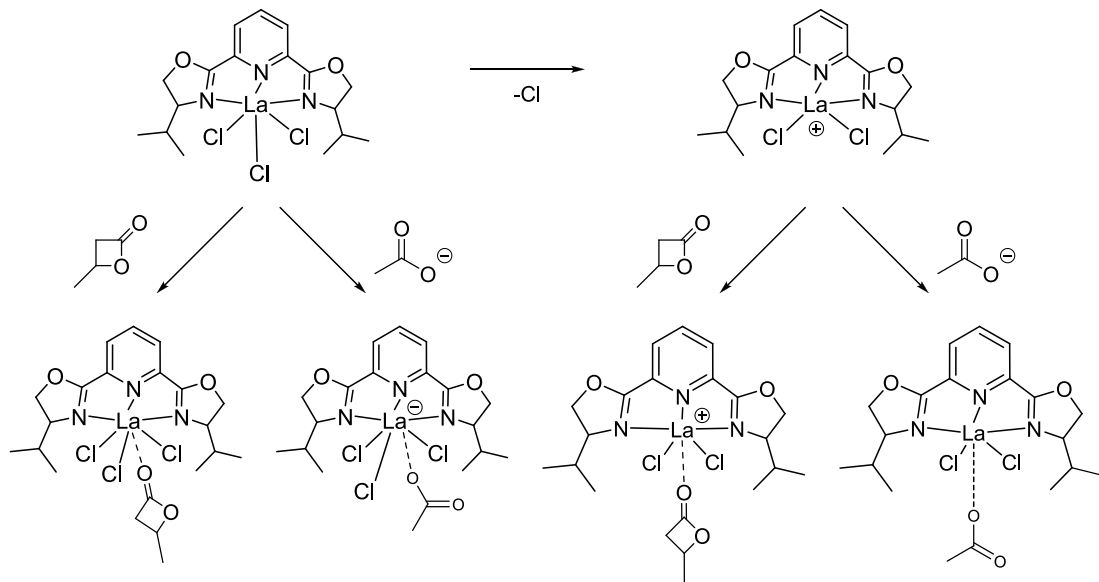


Abbildung 71: DFT-Untersuchungen zu La(PyBOx)-Komplexen vor und nach Aktivierung durch Cl-Abstraktion.

Tabelle 31: DFT-Berechnungen zu La(PyBOx)Cl_x.

	Koordination β -BL	Koordination Acetat	Propagation
	$\Delta G / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta G / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta G / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
vor Aktivierung	28.8	-115.2	135.3
nach Cl-Abstraktion	37.5	-58.1	151.0

9.2 ROP von β -BL mit Yttrium und Zirconium-Komplexen

9.2.1 Untersuchungen zu Y-Schiff'sche-Basen-Komplexen

Yttrium gehört inzwischen zu den bekanntesten Lewis-Säurezentren für die ROP von β -BL. Bereits 1994 berichten Le Borgne und Spassky, dass Yttrium(2-methoxyethoxid) ein sehr effizienter Initiator ($\text{TOF} \sim 120 \text{ h}^{-1}$ bei RT) für die Synthese von ataktischem PHB ($M_w = 39\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) ist. Besonders beeindruckend ist der nahezu lebende Charakter der ROP, der auch die Darstellung von definierten Block-Copolymeren zulässt.^[74] Aus dieser Beobachtung heraus entwickelten Carpentier et al. Aminoalkoxybis(phenolat)-yttrium-Komplexe, die in einer lebenden Polymerisation eine hohe Aktivität ($\text{TOF} = 24\,000 \text{ h}^{-1}$) in Kombination mit hohen Stereoselektivitäten zeigen.^[33, 138] Die Arbeitsgruppe von Carpentier fand einen weiteren Yttriumkatalysator mit Guadinat-Liganden, der ebenfalls syndiotaktisches PHB herstellt, allerdings sind die Molmassen deutlich geringer (vgl. *Tabelle 32*).^[87] Daneben sind weitere Yttrium- bzw. Lanthan-Schiffbasen-Komplexe bekannt, die *rac*-Lactid und β -BL ataktisch polymerisieren können, allerdings sind ebenfalls nur sehr geringe Molmassen berichtet.^[139-140]

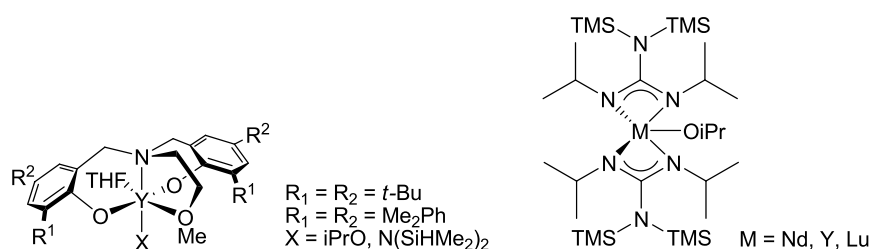


Abbildung 72: Hoch aktive Aminoalkoxybis(phenolat)yttrium- (*links*) und Bis(guadinat)alkoxid-Komplexe (*rechts*) für stereoselektive ROP von β -BL.

Tabelle 32: Vergleich von diversen Seltenerd-Komplexen in der ROP von β -BL; β -BL/M = 100, $[\beta$ -BL] = 3.0 mol L⁻¹ in Toluol, T = 20°C.

M	β -BL/M	TOF / h ⁻¹	M _w / g·mol ⁻¹ (PD)	P _r
Aminoalkoxybis(phenolat)yttrium				
Y	400	23 000	28 600 (1.1)	0.89
Y	600	7 000	45 000 (1.1)	0.88
Bis(guanidinat)-Verbindungen				
Nd	100	48	8 900 (1.1)	0.45
Y	100	47	17 500 (1.2)	0.80
Y	100	7.5	36 700 (1.3)	0.80
Lu	100	2.0	3 500 (1.3)	0.82

Nachdem wie in Kapitel 9 berichtet, das Y³⁺-Ion zu groß für den Salphenliganden ist, wurde gemäß Anwender et al. ein analoger Salpren-Komplex synthetisiert, in dem die Verbindung der beiden Salicyleinheiten durch Kondensation mit 2,2-Dimethyl-1,3-propandiamin flexibler gestaltet ist (vgl. *Abbildung 73*).^[141] Auf diese Weise ist die Chelatkoordination durch den Liganden möglich. Der entstehende Komplex weist zwei *cis*-ständige Koordinationsstellen auf, wodurch eine räumliche Nähe zwischen propagierender Kette und einem neuen Monomer möglich scheint. Die Synthese des Salprenliganden gelingt in über 70% Ausbeute und sehr hoher Reinheit als orangene Nadeln.

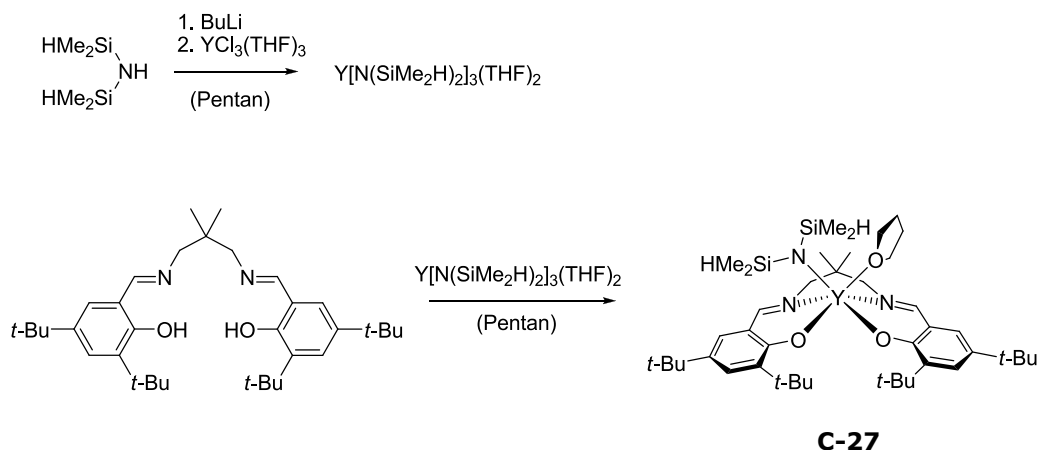


Abbildung 73: Synthese des Y^{III} (salphen)-Komplexes.

Der Metallprecursor kann durch Umsetzung von YCl_3 mit THF zum entsprechenden THF-Addukt und anschließender Reaktion mit $Li[N(Me_2H)_2]$ in 74% Ausbeute als weiße Kristalle gewonnen werden. Die Komplexierung in Hexan stellt sich hingegen als schwierig heraus. Zwar konnte, wie in der Literatur beschrieben,^[142] ein gelber Feststoff erhalten werden, doch weder NMR- noch IR-Daten stimmen mit Produkt oder Edukt überein. Der negative Einfluss möglicher Verunreinigungen auf die Synthese kann nahezu ausgeschlossen werden. Beide Edukte wurden in Form von Kristallen mit sehr hoher Reinheit eingesetzt und die Lösemittel THF und Hexan wurden über Kalium bzw. über AlO_x getrocknet und anschließend zur Aufreinigung destilliert. Auch die Verwendung von Toluol als Lösungsmittel, niedrigere Reaktionstemperaturen ($-78\text{ }^\circ\text{C}$ und langsames Erwärmen auf RT) oder Reaktion unter Lichtausschluss liefern nicht das gewünschte Produkt. Offenbar war die Reaktivität im Gemisch zu stark, so dass der Ligand zersetzt wurde. Die Synthese des Komplexes gelingt erst nach längeren Reaktionszeiten (mehrere Tage) bei $-32\text{ }^\circ\text{C}$ ohne den Ansatz zu rühren. Auf diese Weise konnten geringe Mengen des Produkts ($<10\%$) in akzeptabler Reinheit gewonnen werden. Die Verbindung wurde anschließend mit β -BL versetzt und auf $100\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt.

Tabelle 33: Polymerisationsergebnisse; β -BL/**C-27** = 1 000; T = 100°C.

t / h	TOF / h ⁻¹	M _w / g·mol ⁻¹ (PD)	P _r
5	n.a.*	2 000 (1.1)	0.50
24	n.a.*	2 000 (1.1)	0.50

* Entfärbung nach Umsetzung mit β -BL und Bildung eines weißen Niederschlages lassen auf eine Zersetzung des Komplexes schließen.

Die Untersuchung der Polymerisationsprobe ergab lediglich Spuren an ataktischen PHB-Oligomeren. Diese können jedoch nicht auf katalytische Aktivität von **C-27** zurückgeführt werden. Vielmehr sprechen die Entfärbung während des Erhitzens und die Bildung eines weißen Niederschlages für eine Zersetzung des Komplexes. Die Tatsache, dass auch bei verlängerten Reaktionszeiten keine Veränderungen auftreten, stützt diese Vermutung. Denkbar wäre, dass der Ligand nicht stark genug an das Zentralion gebunden ist und durch β -BL oder 3-HB verdrängt wird. Dies könnte auch der Hintergrund für das ursprüngliche Ligandenmotiv von Carpentier sein, indem das Yttriumion räumlich durch weitere Donoren stabilisiert ist (vgl. *Abbildung 72*). Die schlechte Synthese dieser Y^{III}(salpren)-Komplexe und die hohe Empfindlichkeit lassen diese Komplexklasse als uninteressant erscheinen, weshalb im folgenden Y^{III}-komplexe mit stärkerer Ligand-Zentralion-Wechselwirkung untersucht wurden.

9.2.2 ROP von β -BL mittels Yttrocenen

Vielleicht die bekannteste Gruppe an homogenen Polymerisationskatalysatoren sind die Metallocene aufgrund ihrer hohen Aktivität für die Polymerisation von Ethylen und Propylen.^[143-145] Über ihr Reaktionsverhalten gegenüber β -Butyrolacon ist hingegen wenig berichtet. Besonders interessant scheint auf den ersten Blick die Vielfalt an Liganden dieser Komplexe mit den elektronischen Eigenschaften von Yttrium zu kombinieren. Yasuda et al. berichten über reaktive Cp*Sm-, sowie Cp*Y-Katalysatoren für die Polymerisationen von β -PL, δ -VL und ϵ -CL. Schon bei Raumtemperatur generieren diese Molmassen bis zu 100 000 g·mol⁻¹ (M_w). Dabei ist nur ein geringer Unterschied zwischen Y und Sm festzustellen.^[146]

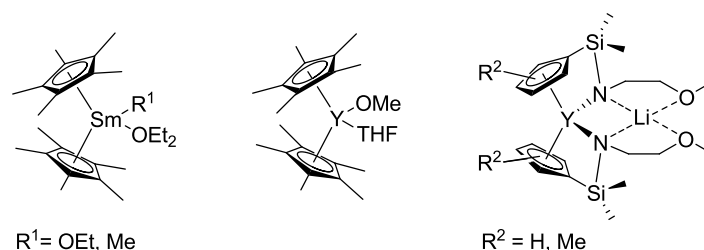


Abbildung 74: Katalysatoren für die ROP von Lactonen nach Yasuda et al. bzw. Lactid nach Okuda et al.^[146-147]

Darüber hinaus berichten Okuda et al. über eine geringe katalytische Aktivität ($\text{TOF} = 4.5 \text{ h}^{-1}$) von bimetallic Yttrocen-Lithium-Komplexe in der ROP von *rac*- bzw. *L*-Lactid. Die entstehenden Polymere weisen Molmassen bis zu $52\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ und eine ataktische Mikrostruktur auf, sofern D,L-Lactid eingesetzt wird.^[147]

Tabelle 34: Aktivität von $\text{SmOEt}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2(\text{Et}_2\text{O})$ in der ROP von Lactonen. $\text{Mon}/\text{Kat} = 500$, $[\text{Mon}] = 3.0 \text{ mol L}^{-1}$ in Toluol, $T = 0^\circ\text{C}$.

Monomer	TOF / h^{-1}	$M_w / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (PD)	P_m
β -PL	44.0	68 200 (1.1)	-
δ -VL	46.5	93 000 (1.1)	-
ϵ -CL	46.0	118 000 (1.2)	-

Die Ergebnisse motivieren die Synthese von Yttrocenen und Tests für deren Anwendbarkeit in der ROP von β -BL. Die Umsetzung von $\text{YCl}_3\cdot 3\text{THF}$ mit NaCp geschieht nach modifizierter Vorschrift^[148] bei 70°C in THF in einem druckbeständigen Gefäß. Anschließend wird das Lösemittel entfernt und der Komplex mittels Toluol von NaCl getrennt. Nach Kristallisation kann mit 30% Ausbeute **C-28** in Form von weißen Kristallen gewonnen werden. NMR und Elementaranalysen belegen die hohe Reinheit der Verbindung. Eine analoge Umsetzung mit NaCp* liefert den entsprechenden Cp*-Komplex mit 20% Ausbeute.

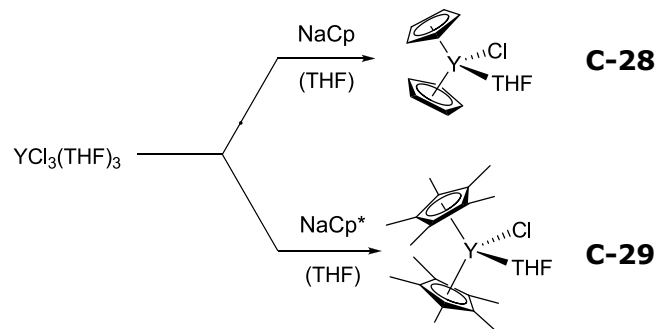


Abbildung 75: Synthese von $\text{Cp}_2\text{YCl}(\text{THF})$ und $\text{Cp}^*_2\text{YCl}(\text{THF})$.

Tabelle 35: Polymerisationsergebnisse der getesteten Yttrocene, $T=100^\circ\text{C}$.

Kat	$\beta\text{-BL/M}$	TOF / h^{-1}	$M_w / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (PD)	P_m
C-28	100	2.5	16 600 (1.4)	0.51
C-28	500	0.7	6 200 (1.2)	0.48
C-28	1000	n.a.*	n.a.*	-
C-29	100	n.a.*	n.a.*	-

*Entfärbung nach Umsetzung mit $\beta\text{-BL}$ und Bildung eines weißen Niederschlages lassen auf Zersetzung des Katalysators schließen.

Die Ergebnisse unterscheiden sich kaum vom getesteten Schiffbasenkomplex **C-27**. Erst bei höheren Katalysatorkonzentrationen zeigt **C-28** eine geringe Aktivität. Die entstehenden Polymere sind ataktisch und weisen ein Molekulargewicht von $16\,600 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (M_w) auf. Offenbar sind diese Y-Komplexe zu empfindlich um die ROP von $\beta\text{-BL}$ zu katalysieren. Die Untersuchung des Reaktionsgemisches hingegen zeigt außer PHB und $\beta\text{-BL}$ keine weiteren Signale von Nebenprodukten, was auf eine kontrollierte ROP schließen lässt. Erst kürzlich konnte gezeigt werden, dass Cp-Seltenerdkomplexe den Cp-Ring als Ligand verlieren und dieser nucleophil Polymerisationen von Methylmethacrylat oder Dialkoxyvinylphosphiten initiiert.^[149-150] Dies eröffnet die Möglichkeit zur Ausbildung von sehr stabilen Y-Alkoxidbindungen zwischen Komplex und geöffnetem Lacton und erklären die Beobachtung. Die geringe Aktivität und sehr hohe Empfindlichkeit dieser Systeme sprechen daher gegen eine detailliertere Untersuchung der entsprechenden Komplexe.

9.2.3 ROP von β -BL mittels Zirkonocenen

Sehr stabile Metallocene bilden Cp-Ionen mit Zirkonium aus. Diese Verbindungen gehören zu den meist untersuchten Olefinpolymerisationskatalysatoren aufgrund ihrer hohen Aktivität und der großen Variationsbreite über Liganden die Stereochemie und damit die Eigenschaften der entstehenden Poly(olefin)e zu steuern.^[151-152] Der Einsatz von Zirkonocenen in der ROP von Lactonen ist meist begrenzt aufgrund sehr niedriger Aktivitäten. So zeigten Hayakawa et al., dass monokationische Zirkonocenmethyl-Spezies ϵ -CL bzw. δ -VL je nach Substitutionsmuster der Cp-Ringe bis zu Molmassen von 36 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ polymerisieren.^[153] Kostakis et al. untersuchten Indenyl- oder *t*-Bu-Cp-Systeme und berichten über keine Steigerung der Aktivität, stattdessen bereits über Instabilität dieser Katalysatoren im Reaktionsmedium.^[154] ROP mittels chiralen Fluorenyl-Zirkonocenen wurden bisher nur für L-Lactid beschrieben. Auch hier wurde lediglich nur von geringen Molmassen ($M_w < 20\,000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) berichtet.^[155] Die einheitlich isotaktische Mikrostruktur ist auf die Verwendung enantiomerenreiner Monomere zurückzuführen.

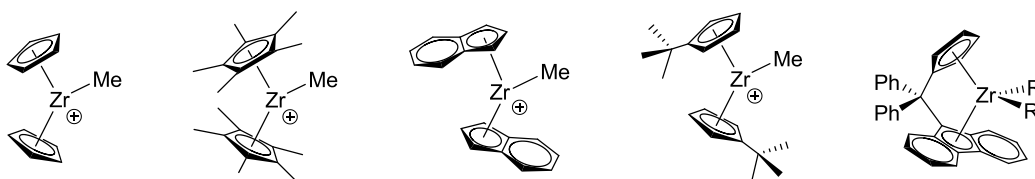


Abbildung 76: Monokationische Zirkonocenmethyl-Spezies für die ROP von ϵ -CL und δ -VL,^[129, 153-154]

Um hier keine große Klasse an gut zugänglichen Katalysatoren zu übergehen, wurde die für L-Lactid aktivste Spezies $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}]^+$ synthetisiert und für die ROP von β -BL getestet. Parallel wurde ein möglicher Polymerisationsmechanismus quantenchemisch evaluiert um möglichst zeitnah eine Aussage über die gesamte Bandbreite an Zirkonocenkomplexen treffen zu können. Darüber hinaus wurde noch *i*-PrO⁻ als bekannter Initiator in den Komplex eingeführt.

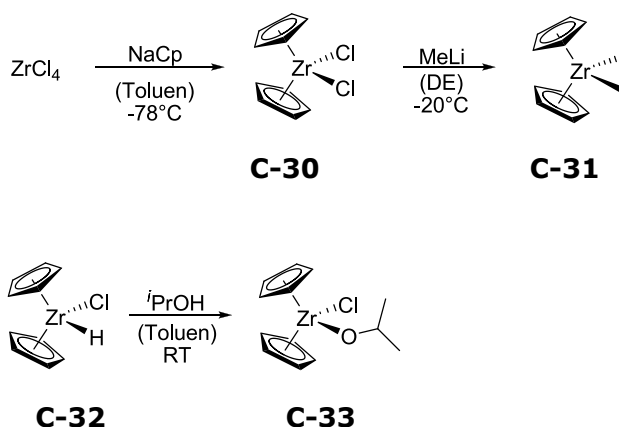


Abbildung 77: Synthese getesteter Zirkonocenkomplexe.

Die Synthese von Cp_2ZrCl_2 gelingt durch Umsetzung von Zirkoniumtetrachlorid und NaCp in Toluol, nach anschließender Aufreinigung durch Kristallisation mit 24% Ausbeute. Da methylierte Spezies eine katalytische Aktivität bei der ROP anderer Lactone sowie cyclischer Carbonate zeigen,^[156] wurde aus **C-30** durch Reaktion mit MeLi **C-31** dargestellt. Nach der Aufreinigung durch Sublimation konnte **C-31** mit 42% Ausbeute als weiße Kristalle erhalten werden. Die Einführung des Alkoxidstarters gelingt durch Reaktion des *Schwartz*'-Reagenzes **C-32** mit *i*-PrOH und ergibt nach Sublimation **C-33** mit 80% Ausbeute.

Tabelle 36: Polymerisationsergebnisse der getesteten Zirkonocene, $T=100^\circ\text{C}$, $t=20\text{ h}$, $\beta\text{-BL/Kat}=100$.

Kat	AgSbF_6	TOF / h^{-1}	$M_w / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (PD)	P_r
C-30	-	<0.5	-	-
C-30	1 eq.	n.a. [§]	1 200 (1.2)	0.51
C-31	-	2.2	11 400 (1.5)	0.52
C-32	-	<0.5	-	-
C-32	1 eq.	n.a. [§]	2 000 (1.4)	0.50
C-33	-	3.7	7 400 (1.4)	0.50

[§] Zersetzung des Lactons, keine Umsatzbestimmung möglich

Die Zirkonocene **C-30** und **C-31** zeigen keine Aktivität in der ROP von β -BL. Die ^1H -NMR-Spektren zeigen zwar Spuren an PHB (<10%), diese können aber auch durch alkalische Zersetzungsprodukte der Komplexe entstehen. Die Abtrennung dieser Oligomeren von β -BL gelingt nicht, was auf sehr geringe Molekulargewichte zurückzuführen ist (Bildung von Trimeren, Tetrameren, etc.). Ein möglicher Grund hierfür ist, dass weder das Chlorid von CpZrCl_2 (**C-30**) oder von CpZrClH (**C-32**) noch das Hydrid gegen das Lacton austauscht und auf diese Weise die Polarisierung des Monomers verhindert. Restwasser ist in Gegenwart dieser hochempfindlichen Komplexe nicht existent, so dass eine extrem langsame Oligomerisation durch Zersetzungsprodukte denkbar ist. Wird beiden Komplexen mit AgSbF_6 ein Chlorid abstrahiert und anschließend β -BL zugegeben, kommt es zu einer stark exothermen Reaktion in Folge deren sich das Reaktionsgemisch aufgrund der Zersetzung des Lactons schwarz verfärbt. Die Analyse der Polymeren im Produktgemisch ergibt eine ataktische Struktur weshalb diese Versuche nicht weiter verfolgt wurden.

Die Reaktion des Schwarz' Reagenzes (**C-32**) mit β -BL führt zu ataktischen Oligomeren bis zu $12\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Die Molmassen liegen im gleichen Bereich der freien ROP initiiert durch Wasser,^[157] jedoch bei einer erheblich langsameren Reaktionsgeschwindigkeit, so dass in diesem Zusammenhang nicht von einer Katalyse gesprochen werden kann. Die Dimethylspezies Cp_2ZrMe_2 (**C-31**) zeigt eine geringe Aktivität ($\text{TOF} = 2.2\text{ h}^{-1}$). Ob ein Methylanion als Initiator die Kette startet, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden. Wie schon in Kapitel 6.5 berichtet, ist die Endgruppenanalyse durch Massenspektrometrie nicht möglich, da die offenkettigen Polymere mit den vorhandenen Systemen nicht ausreichend ionisiert werden können. Die Einführung des bekannten Initiators $i\text{-PrO}^-$ führt zu einer signifikanten Umsatzsteigerung auf über 70% in 20 h ($\text{TOF} = 3.7\text{ h}^{-1}$), jedoch werden erneut sehr geringe Mengen an ataktischen Oligomeren generiert ($M_w = 7\,400\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Dieses Ergebnis zeigt aber, dass Schwierigkeiten bei der Initiierung der Reaktion auf diese Weise umgangen werden können. Da die Synthese von Alkoxid-substituierten, chiralen Zirkonocenen sich aufgrund der Aufreinigung der einzelnen Spezies aufwendig gestaltet, wurde die ROP von β -BL mittels substituierten Komplexen zuerst quantenchemisch betrachtet, um auf diese Weise abzuschätzen, ob detailliertere Untersuchungen dieser Komplexklasse sinnvoll erscheinen. Nachdem die bisher aktiven Katalysatoren eine freie Koordinationsstelle aufweisen, wurde ebenfalls die Möglichkeit einer Zwei-Zentren-Katalyse betrachtet und dazu die Bindungsenergien von Acetat bzw. β -BL an die entsprechenden Lewis-Säuren untersucht.

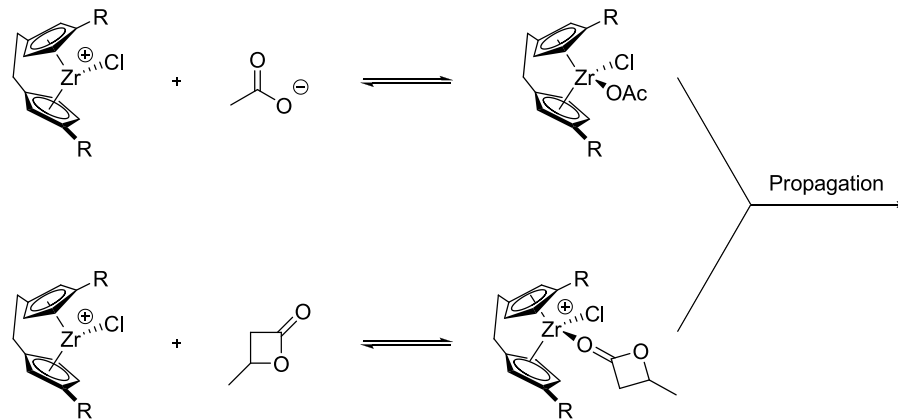


Abbildung 78: Modellsystem für die DFT-Berechnungen zur Zirkonocen-katalysierten ROP.

Tabelle 37: Ergebnisse der DFT-Berechnungen zur Zirkonocen-katalysierten ROP von β -BL. E_a = Aktivierungsenergie für Propagation.

R	β -BL	Acetat	E_a
	$\Delta G / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta G / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta G / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
R=H	-50.7	-199.8	119.7
R=CH ₃	-45.8	-199.3	127.6
R= <i>i</i> -Pr	-36.9	-193.8	124.7
R= <i>t</i> -Bu	-29.8	-181.0	125.4
Cp ₂ ZrCl ⁺	-28.4	-201.8	92.9
Cp ₂ YCl ⁺	3.3	-96.5	129.6

Die Ergebnisse bestätigen zunächst die Beobachtungen aus den vorausgegangenen Experimenten. Alle Komplexe zeigen eine moderate Bindungsstärke für β -BL und garantieren auf diese Weise die Polarisierung des Monomers, doch darüber hinaus zeigen Zirkonocene eine äußerst starke Koordination von Acetaten, wodurch die Übertragung von einem Acetat auf ein anderes Lacton kinetisch gehemmt sein sollte. Die resultierenden Aktivierungsenergien sind dennoch moderat und sprechen nicht gegen eine katalytische Aktivität dieser Systeme. Ferner zeigen die Berechnungen, dass diese energetische Hürde der Übertragung des Acetats auf β -BL nahezu unabhängig vom Substitutionsmuster ist. Damit ist eine Verbesserung der Polymerisationseigenschaften

durch Sterik nicht zu erwarten, weshalb keine detaillierteren Untersuchungen zu substituierten Zirkonocenen bzw. Ytterocenen unternommen wurden.

9.2.4 ROP von β -BL mittels Ytterbiumkomplexen

Parallel zu diesen Berechnungen wurden noch weitere Ytterbocene in der ROP von β -BL getestet. Die Komplexe **C-34** und **C-35** können durch Salzmetathese ausgehend von YbCl_3 und NaCp dargestellt^[158] und durch Sublimation im Hochvakuum als Reinstoffe gewonnen werden. **C-36** kann durch Umsetzung von Kaliumbis(di(pyrid-2-yl)phenyl)carbids mit YbI_2 in THF synthetisiert werden.^[150]

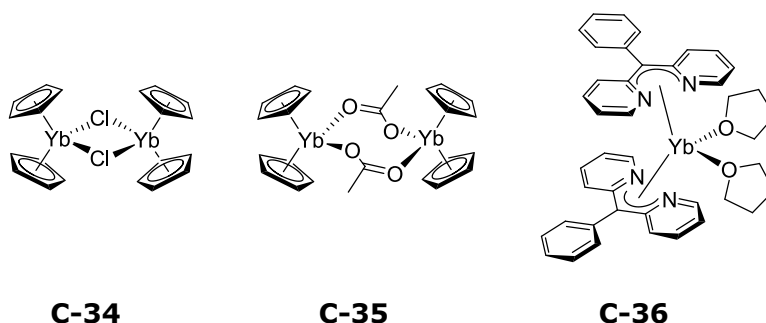


Abbildung 79: Getestete Ytterbiumkomplexe.

Tabelle 38: Polymerisationsergebnisse der getesteten Ytterbocene, $t=20$ h, $\beta\text{-BL/Kat} = 100$.

Kat	T / °C	TOF / h^{-1}	M_w / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (PD)	P_r
C-34	25	n.a.*	-	-
C-35	25	2.9	5 900 (1.7)	0.52
C-35	100	n.a.*	-	-
C-36	25	n.a.*	-	-

*Entfärbung nach Umsetzung mit β -BL und Bildung eines weißen Niederschlages lassen auf Zersetzung des Katalysators schließen.

Die Ergebnisse gleichen denen der entsprechenden Yttriumkomplexe (vgl. Kapitel 9.2.1 und 9.2.2). Die noch empfindlicheren Yb-Organyle zersetzen sich in der Umgebung von β -BL und 3-HB schon bei RT. Lediglich der Acetat-substituierte Yb-Komplex **C-35** zeigt eine geringe Aktivität und generiert Molmassen bis zu $6\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Das Ergebnis stimmt

gut mit der Annahme überein, dass jedes Katalysatormolekül genau eine Kette startet. Erhöhte Temperaturen, die die Reaktion beschleunigen sollten, führen jedoch ebenfalls zur Zersetzung des Metallorganyls. Eine Reduzierung der Katalysatormenge wurde aus zeitlichen Gründen nicht mehr durchgeführt, zumal parallele Untersuchungen zu Zinkkomplexen deutlich vielversprechendere Ergebnisse lieferten.

10. ROP von β -BL mittels Metallzentren der Oxidationsstufe II

10.1 DFT-Berechnungen zu zweiwertigen Metallzentren

Wie bereits in Kapitel 8.1 erwähnt, ist die Verwendung von Metallzentren der Oxidationsstufe II in Kombination mit vierzähligen Liganden energetisch ungünstig, da zur Katalyse die Koordinationsphäre permanent aufgeweitet werden muss und dies für die meisten Komplexe zu hohe Aktivierungsenergien zur Folge hat. Daher liegt es nahe Komplexe mit tridentaten Liganden zu untersuchen, die zum Erlangen ihrer natürlichen Koordinationsumgebung mindestens einen weiteren Liganden aufnehmen. Erneut werden für diese Komplexe die Bindungsstärke von β -Butyrolacton, Acetat und die Aktivierungsbarriere zur Propagation untersucht.

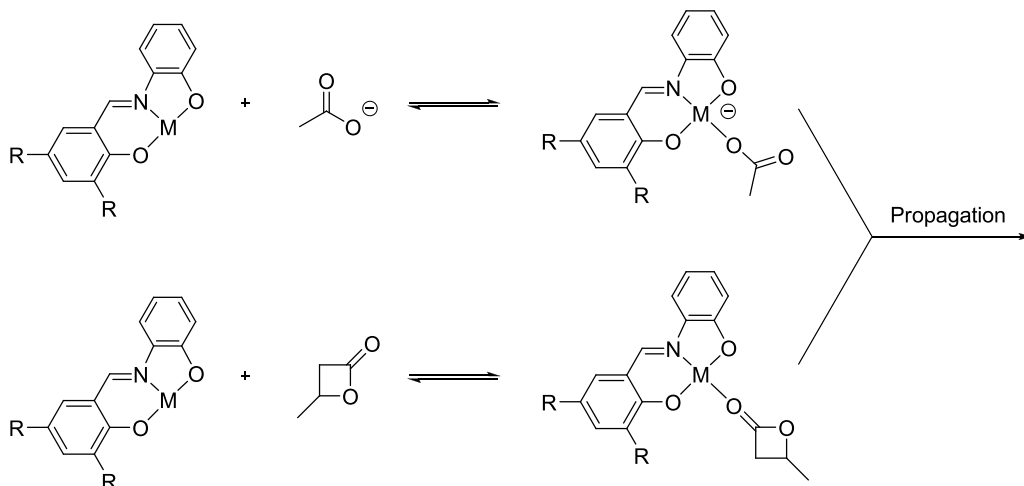


Abbildung 80: Modellsystem für die DFT-Berechnungen zur M(tridentat)-katalysierten ROP.

Tabelle 39: Ergebnisse der DFT-Berechnungen ROP von β -BL mittels M(tridentat)-Komplexen, E_a = Aktivierungsenergie für Propagation.

M	R	β -BL	Acetat	E_a
		$\Delta G / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta G / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta G / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Cu^{2+}	H	-37.9	35.2	128.7
Mn^{2+}	H	-61.9	31.2	129.8
Ni^{2+}	H	-78.1	-2.6	124.6
Zn^{2+}	H	-65.5	30.4	123.8
Zn^{2+}	<i>t</i> -Bu	-60.3	30.6	126.5
Fe^{2+}	H	-79.3	1.0	125.8
Fe^{2+}	<i>t</i> -Bu	-80.2	-7.8	150.2

Trotz der unterschiedlich ausgeprägten Bindungsstärken zeigen alle untersuchten Metallzentren im unsubstituierten Komplex ähnlich hohe Aktivierungsbarrieren. Nachdem Zink und Eisen ökologisch betrachtet die interessantesten Metalle sind, wurden genauere Untersuchungen zum Substitutionsmuster vorgenommen. Wie in Kapitel 6.6 beschrieben zeigen die Cr^{III} (salphen)-Strukturen eine erhebliche Sensitivität auf die Anwesenheit von *t*-Bu-Gruppen. Daher wurden für Eisen und Zink zusätzlich die entsprechenden *t*-Bu-Komplexe betrachtet. Die Enthalpien zeigen für Zn^{2+} nur marginale Veränderungen, wohingegen für Eisen die Aktivierungsenergie signifikant ansteigt und damit eine spürbar schlechtere Katalyse erwartet wird. Dennoch bleibt zu sagen, dass für Zink der Übergangszustand energetisch vergleichbar hoch wie die bereits als inaktiv getesteten Salphen bzw. Metallocenkatalysatoren liegt. Dies wirft die Frage auf, ob die theoretischen Berechnungen das reale Polymerisationsverhalten genügend gut beschreiben. Bisher wurden alle DFT-Untersuchungen aufbauend auf den Resultaten zur nichtkatalysierten ROP (vgl. Kapitel 7) oder der Cr(salphen)-katalysierten Polymerisation durchgeführt. Da diese Reaktion jedoch großen Limitierungen unterworfen ist (vgl. Kapitel 6) wurde fortan der hoch aktive Aminoalkoxybis(phenolat)yttrium-Katalysator ($\text{TOF} = 23\,000 \text{ h}^{-1}$, $M_w = 28\,600 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $P_r = 0.89$) nach Carpentier et al. als Referenz genutzt. Für die gezeigte Carboxylatpropagation liegt der Übergangszustand G^\ddagger bei ca. $170 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ noch höher als

bei den bisher untersuchten Systemen. Dieses Ergebnis steht jedoch im klaren Widerspruch zur experimentellen Beobachtung. Zur gleichen Zeit berichten Carpentier et al. über mechanistische Studien und belegen durch $^1\text{H-NMR}$ -Messungen des Reaktionsgemisches eine Propagation nach einem Alkoholatmechanismus.^[33]

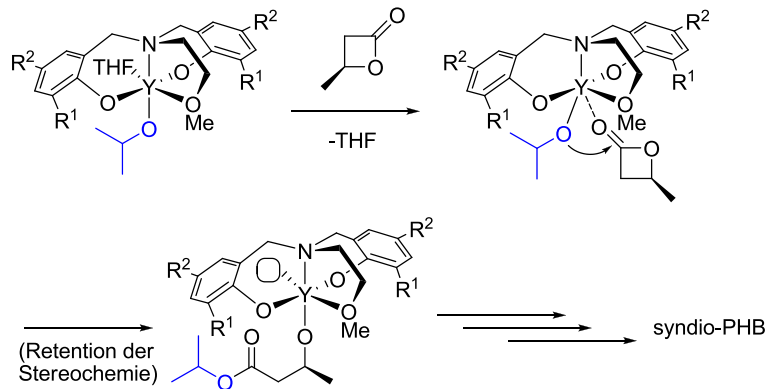


Abbildung 81: Mechanismus der lebenden ROP von β -Butyrolacton nach Carpentier et al.

Die in *Abbildung 81* dargestellte Alkoxidpropagation lässt sich auf einen Additions-Eliminierungsmechanismus zurückführen, in dem zuerst β -BL an den Komplex koordiniert und anschließend durch das in *cis*-Stellung befindliche Isopropoxid via Acylspaltung geöffnet wird. Eine mögliche Stabilisierung resultiert aus der zusätzlichen Koordinationsmöglichkeit der Carbonylfunktion zum neugebildeten Alkoholat, wodurch einerseits das Zwischenprodukt energetisch abgesenkt wird, andererseits jedoch die Koordination des nächsten Monomers beeinflussen kann.

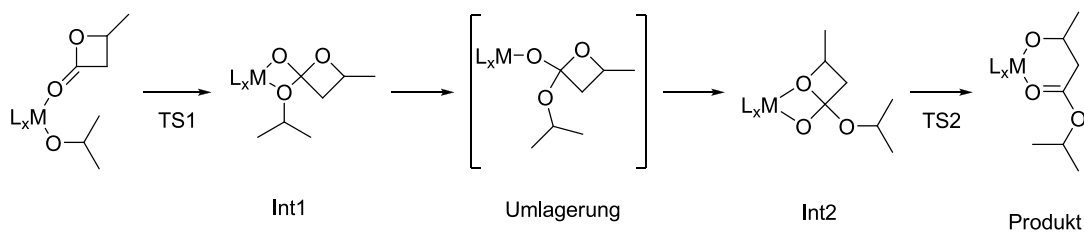


Abbildung 82: Untersuchter Additions-Eliminierungsmechanismus, L = O,N,O,O-Ligand^s nach Carpentier für Yttrium und entsprechender N,O,O-Ligand für Zink.

Tabelle 40: Relative Gibbs-Enthalpien[§] in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für die einzelnen Ringöffnungsstadien des Additions-Eliminierungsmechanismus (vgl. *Abbildung 82*).

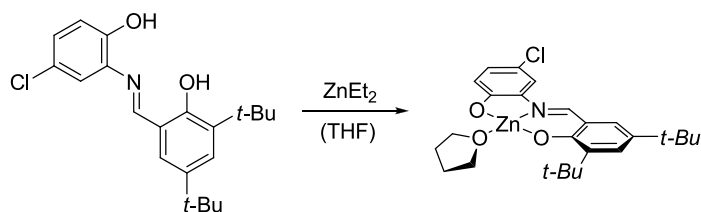
M	x	TS1	Int1	Umlagerung	Int2	TS2	Produkt
Y^{3+}	4	82.2	79.2	122.4	77.7	81.6	-41.2
Zn^{2+}	3	42.1	33.3	49.7	33.7	33.0	-48.1

[§] Modellsystem: H statt *t*-Bu, Me statt *i*-Pr

Die theoretischen Berechnungen für die Intermediate mit Yttrium ergeben signifikant niedrigere Energien verglichen mit der berechneten Carboxylatpropagation. So liegt der geschwindigkeitsbestimmende Schritt (die Umlagerung) ca. $50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ niedriger und damit im Bereich einer guten Katalyse. Die Betrachtung der entsprechenden Zink-Spezies zeigt vergleichsweise niedrige Enthalpien für die Intermediate und verspricht daher ein hohes Potential für die ROP von β -Butyrolacton.

10.2 ROP von β -BL mittels N,O,O-Zinkkomplexen

Motiviert durch die Ergebnisse der DFT-Berechnungen wurde der berechnete Zinkkomplex hergestellt. Die Synthese des Liganden (vgl. *Abbildung 58*) ist bereits in Kapitel 6.7.1 beschrieben und wurde als entsprechender Chromkomplex negativ für die ROP von β -BL getestet. Durch Umsetzung des Liganden mit ZnEt_2 bei 0°C kann der entsprechende Komplex in hoher Reinheit gewonnen werden. Um ein Koordinationspolymer und eventuelle schlechte Löslichkeit zu umgehen wurde die Reaktion in THF durchgeführt. ^1H -NMR-Spektren in CD_2Cl_2 belegen die Koordination eines THF-Moleküls und die ursprünglich getätigten DFT-Berechnungen, dass es nicht zur Ausbildung einer oktaedrischen Spezies kommt. Die Elementaranalyse bestätigt darüber hinaus die hohe Reinheit der Verbindung.



C-37

Abbildung 83: Synthese des Zn(tridentat)-Komplexes **C-37**

Die Polymerisationsergebnisse stehen im Widerspruch zu den getätigten DFT-Berechnungen und zeigen, dass dieser Komplex vollkommen inaktiv ist (vgl. *Tabelle 41*). Nach Zugabe literaturbekannter Starter ist ein signifikanter Umsatz zu beobachten, doch analog zu der Untersuchung des Al(salphen)Cl (vgl. Kapitel 8.2.1) lassen die sehr geringen Molmassen darauf schließen, dass intramolekulare Transesterifikation zu Makrozyklen führen und auf diese Weise die Ausbildung langer Ketten verhindern. Dies ist gleichzeitig ein Beleg für die schlechte bis nichtvorhandene Wechselwirkung zwischen Kettenende und Lewis-Säure. Darüber hinaus lassen der gleiche Umsatz von Lacton mit und ohne **C-37** auch auf eine schlechte Aktivierung des Monomers schließen. Da die Polymerisationsversuche in Substanz durchgeführt wurde, sollte der Austausch THF gegen β -BL entropisch begünstigt sein.

Tabelle 41: Polymerisationsergebnisse mit Zn(tridentat)-Komplex **C-37**, T=100°C, t=24 h, β -BL/Kat =1000, 1 eq. Initiator.

Kat	Initiator	Umsatz [§] / %	M _w / g·mol ⁻¹ (PD)	P _m
C-37	-	<1%	-	-
C-37	Bu ₄ NCl	11	4 500 (1.3)	0.50
C-37	Bu ₄ OAc	13	8 900 (1.3)	0.49
C-37	NaOMe	40	3 100 (1.2)	0.53
C-37	HOiPr	32	8 200 (1.4)	0.51
-	Bu ₄ Cl	11	2 300 (1.1)	0.48
-	Bu ₄ OAc	15	11 200 (1.5)	0.52
-	HOiPr	35	6 800 (1.4)	0.51

[§] Angabe des Umsatzes anstelle der TOF angesichts der Inaktivität des Komplexes

Mittels quantenchemischen Methoden wurde die Wechselwirkung zwischen dem Zinkkomplex und β -BL genauer untersucht. Die Anbindung des Lactons an das Zinkatom verläuft thermoneutral und endergon, wie aus den Berechnungen hervorgeht ($\Delta G = 50.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Im Vergleich dazu zeigt der entsprechende Yttriumkomplex nach Carpentier eine deutlich bessere Wechselwirkung ($\Delta G = 10.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)². Wie in Kapitel 10.1 erwähnt, kann auch die Chelatbindung des geöffneten Lactons die Koordination des nächsten Monomers beeinflussen, daher wurde auch dieses Verhalten näher betrachtet.

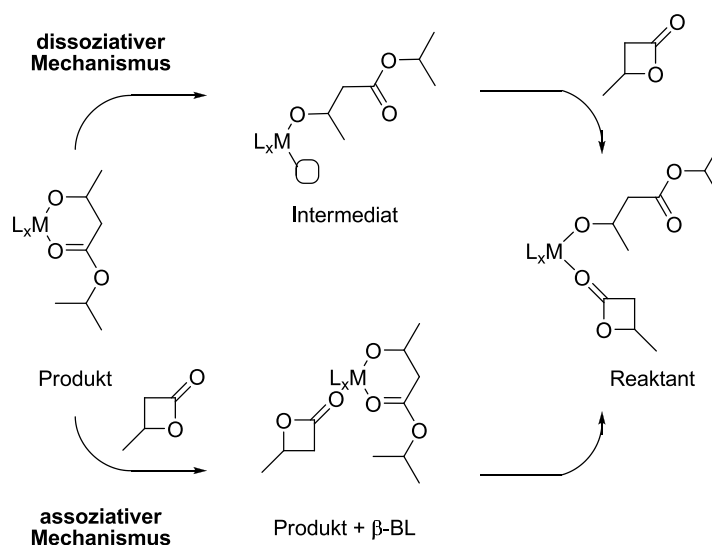


Abbildung 84: Verschiedene Mechanismen für die wiederholte Lacton-Koordination.

Für die wiederholte Lacton-Koordination sind zwei unterschiedliche Reaktionswege denkbar. Zum einen kann die Chelatkoordination der Kette zuerst aufgehoben werden und somit den Raum für ein neues Lacton-Molekül schaffen (dissoziativer Mechanismus). Dieser Reaktionsweg wäre auch konzertiert möglich. Zum anderen ist aber auch die Aufweitung der Koordinationsphäre am Zink denkbar, bevor schließlich der Reaktant wieder regeneriert wird (assoziativer Mechanismus). Die berechneten Energien für das Zink- und Yttriumsystem ähneln sich stark und liegen für beide Metallkomplexe im assoziativen deutlich höher als im dissoziativen Mechanismus (bzw. konzertierte Lacton-Bindung und Chelatspaltung der Kette). Die Berechnungen lassen keinen Unterschied bei der wiederholten Koordination zwischen dem untersuchten Zink- und dem hochaktiven Y-

² Bei diesen Energien handelt es sich um nicht-korrigierte Werte. Eine höher korrelierte Korrektur der DFT-Energetik, sowie die Berücksichtigung der Schwingungszustandssumme in der Reaktionsentropie senken ΔG um $\sim 30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ab.

Katalysator erkennen. Daher wurde der Fokus mehr auf die Wechselwirkung der wachsenden Kette mit der Lewis-Säure gelegt.

Tabelle 42: Relative Gibbs-Enthalpien[§] in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für wiederholte Lacton-Koordination (vgl. *Abbildung 84*).

M	x	Intermediat	Produkt + β -BL	Reaktant
Y^{3+}	4	29.1	62.5	40.0
Zn^{2+}	3	-9.7	49.6	37.7

[§]Modellsystem: H statt *t*-Bu, Me statt *i*-Pr

10.3 Untersuchung von N,N,O-Zink- und Calciumkomplexen

Die bisherigen Ergebnisse deuten auf eine geringe Wechselwirkung der wachsenden Kette mit dem ungeladenen Metallkomplex hin. Das Kettenende liegt bei Verwendung von anionischen Initiatoren als negativ geladenes Carboxylat oder Alkoxid vor. Eine Wechselwirkung mit **C-37** hätte eine negative Ladung auf dem stark elektropositiven Zink zur Folge, wodurch sich die äußerst geringe Bindung begründet (*Abbildung 85*).

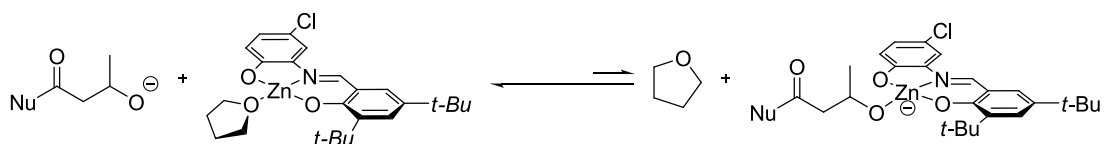


Abbildung 85: Wechselwirkung zwischen **C-37** und der wachsenden Kette.

Um diese Bindung zu verbessern liegt es nahe, kationische Zink-Komplexe auf ihre Polymerisationseigenschaften hin zu untersuchen. Durch den ionischen Bindungscharakter sollte die wachsende Kette stärker mit der Lewis-Säure wechselwirken, wodurch zum einen Nebenreaktionen wie intramolekulare Transesterifikation unterdrückt werden, zum anderen sich auch die Möglichkeit eröffnet, über das Design des Liganden eine Stereoselektivität zu induzieren.

Bisher sind nur wenige Zinkkatalysatoren für die ROP von β -BL berichtet. Coates et al. beschrieben (BDI)ZnOR-Komplexe, die im festen Zustand Dimere bilden. Erst nach

Aufbrechen dieser verbrückten Struktur beginnt die Polymerisation von β -BL, was auf einen Single-Site-Katalysatormechanismus hindeutet.^[80]

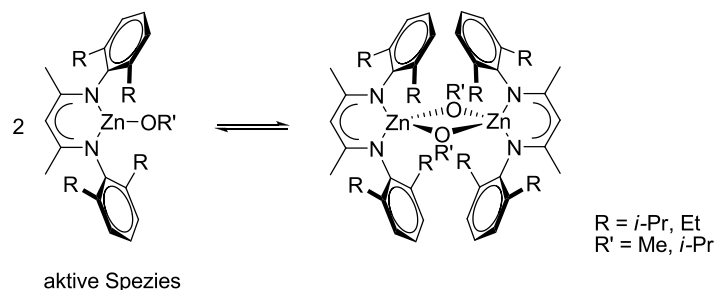


Abbildung 86: Substituierte (BDI)ZnOR-Katalysatoren für die ROP von β -BL nach Coates.

Die Polymerisation verläuft unter milden Bedingungen und gibt neben sehr niedrigen Polydispersitäten auch eine gute Übereinstimmung zwischen Kettenlänge und Katalysatorkonzentration in Lösung^[80] als auch in Substanz,^[159] was auf einen lebenden Charakter der ROP hindeutet. Die recht hohen TOF bei erhöhten Temperaturen stehen aber in Verbindung mit niedrigen Molmassen, was durch auftretende Nebenreaktionen, die das Kettenwachstum beeinträchtigen, erklärt werden kann. Dies deutet darauf hin, dass die Wechselwirkung zwischen Katalysator und Kettenende bei erhöhter Temperatur gemindert wird. Darüber hinaus befindet sich kein stereoselektiver Komplex unter den getesteten Substitutionsmustern.

Tabelle 43: Polymerisationsergebnisse mit substituierten (BDI)ZnO*i*-Pr.

R	T / °C	TOF / h ⁻¹	M _w / g·mol ⁻¹ (PD)	P _m
<i>i</i> -Pr	23	180	144 000 (1.2)	0.50
<i>i</i> -Pr	75	2 400	28 000 (1.1)	0.50
Et	23	4.6	200 000 (1.7)	0.50
Et	75	2 200	46 000 (1.4)	0.50

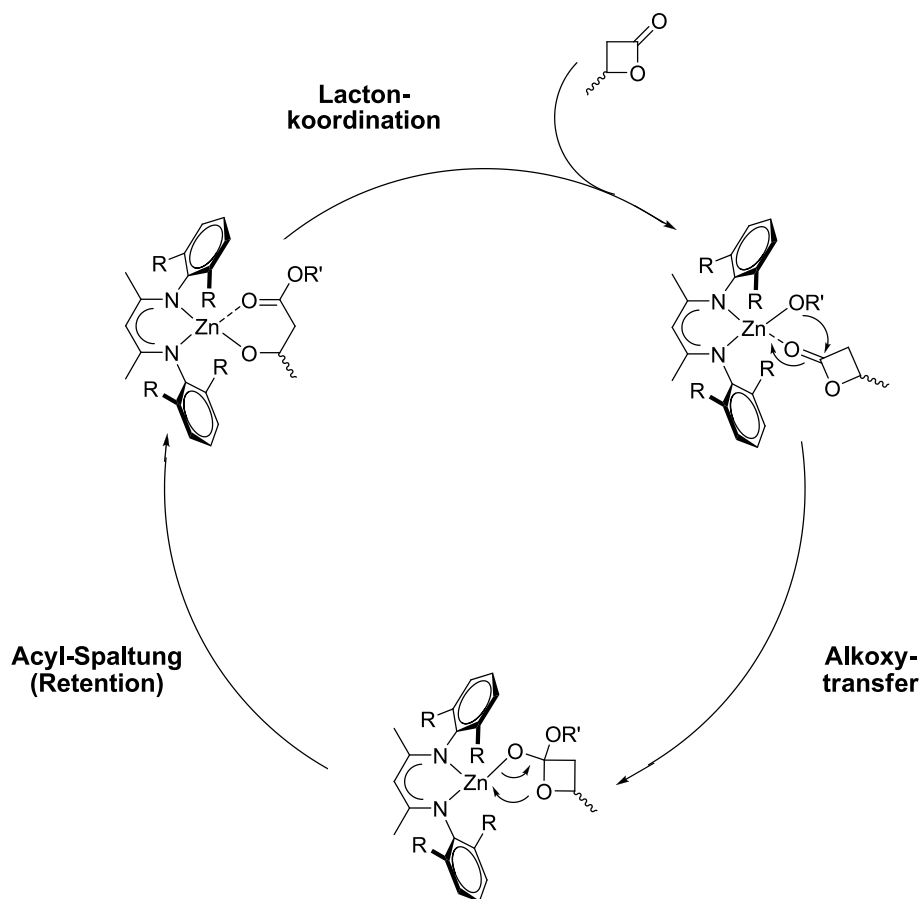


Abbildung 87: Mechanismus der lebenden ROP von β -BL mit (BDI)ZnOR.

Bei den von Coates untersuchten Systemen handelt es sich um bidentate N,N-Liganden. Die aus den oben beschriebenen Überlegungen resultierenden O,N,N-Komplexe sind bisher wenig beschrieben. Darensbourg et al. testete einige wenige Calcium- und Zinkspezies erfolgreich in der ROP von *D,L*-Lactid, über deren Polymerisationsverhalten gegenüber β -BL wurde hingegen nicht berichtet.^[160] Die Umsetzung von 3,5-Di-*tert*-butylsalicylaldehyd mit *N,N*-Dimethylethan-1,2-diamin führt zu einem dreizähligen aliphatischen Liganden nach Darensbourg. Die anschließende Umsetzung mit 2 eq. $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ und CaI_2 ergibt den entsprechenden Calciumkomplex (**C-38**) in sehr guter Ausbeute (>98%) und Reinheit. Darensbourg beschreibt, dass bis zu drei weitere Koordinationsstellen an den Calciumzentren mit THF-Molekülen besetzt sind, welche mittels NMR und Elementaranalyse nachgewiesen werden können. Für den entsprechenden Zinkkomplex wurde erst das Metallierungsreagenz Zinkbis(bis(trimethylsilyl)amid) nach modifizierter Vorschrift von Lee bzw. Leeuwen hergestellt.^[161-162] Durch Reaktion im druckbeständigen Gefäß bei erhöhter Temperatur konnte die Ausbeute auf über 80% gesteigert werden. Die Komplexbildung in Toluol dauert nur wenige Minuten und nach Einengen der Lösemittelmenge kann **C-39** bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ als kristalliner Feststoff gewonnen werden.

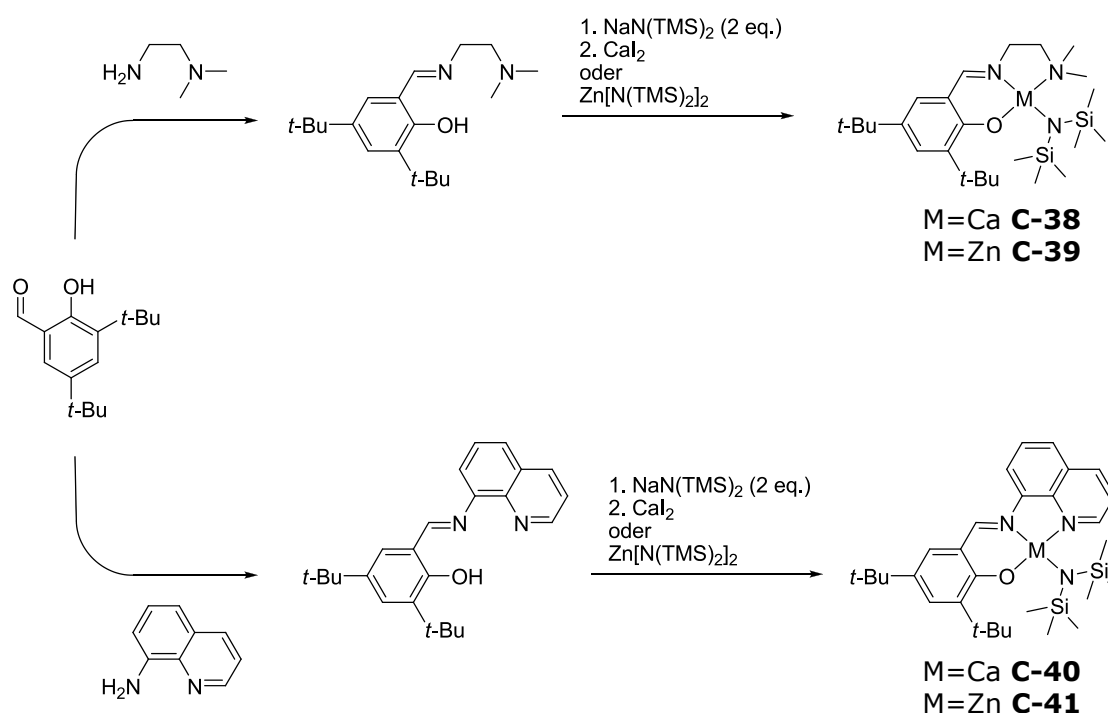


Abbildung 88: Syntheserouten zu tridentaten Calcium- und Zinkkomplexen.

Analog zu den literaturbekannten Komplexen kann durch Umsetzung des Aldehyds mit 8-Aminoquinolin ein aromatischer Ligand dargestellt werden, der strukturell als auch elektronisch große Ähnlichkeiten zu den bisher untersuchten Salphen- und Tridentatkomplexen aufweist. Die Umsetzung mit CaI_2 in Gegenwart von 2 eq. $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ ergibt den entsprechenden Calciumkomplex **C-40**, dessen Elementaranalyse auf zusätzliche Koordination von zwei Molekülen THF schließen lässt. Die Synthese des analogen Zinkkomplexes hingegen gelingt nicht analog zu **C-39**. Nach Entfernen des Lösemittels ist im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eine Vielzahl an zusätzlichen Signalen sichtbar, welche sich zeitlich verändern. Diese Veränderung der Signale lässt sich am einfachsten im Bereich zwischen 8.0 und 9.5 ppm verfolgen, da es hier zu keinen Überlagerungen kommt. Das Signal bei 8.57 ppm, welches dem Proton an der Iminbindung des Komplexes **C-41** zuzuordnen ist, verschwindet binnen weniger Stunden und stattdessen ist ein neues Singulett bei 9.05 ppm zu beobachten (vgl. *Abbildung 89*). Dies bedeutet, dass die gewünschte Verbindung instabil ist und binnen weniger Stunden weitere, ungewünschte Reaktionen eingeht.

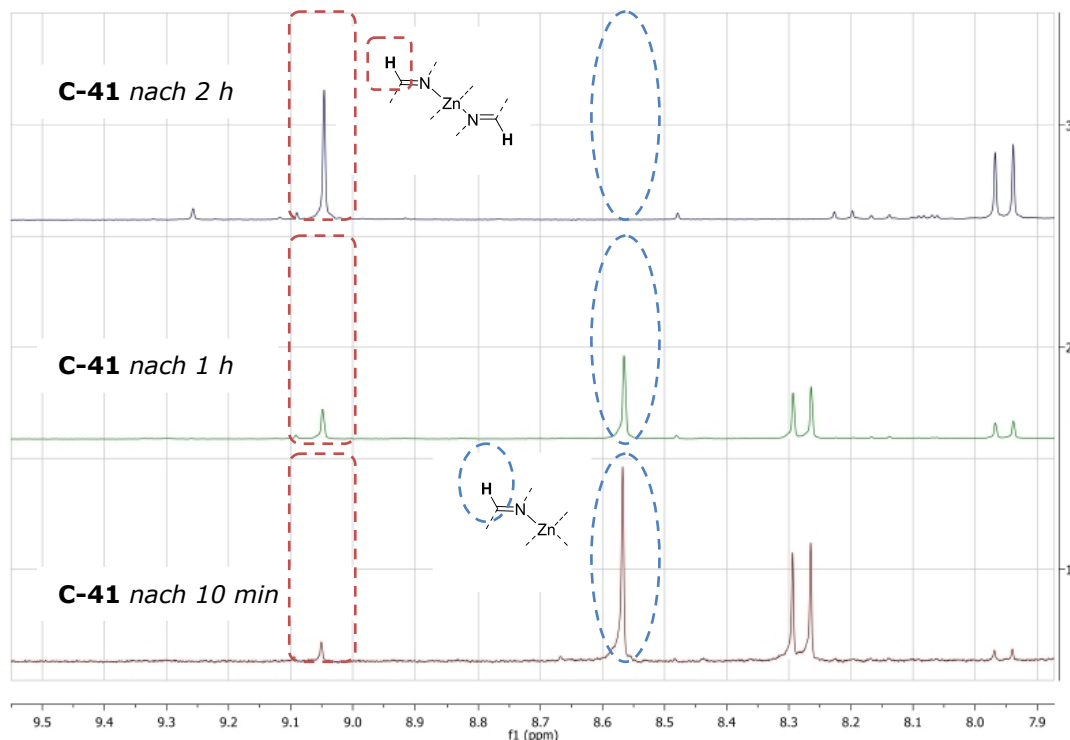


Abbildung 89: Zeitliche Veränderung des ^1H -NMR-Spektrums von **C-41** (Ausschnitt Iminbereich 7.9 ppm bis 9.5 ppm).

Im Bereich zwischen 0 und 1.0 ppm treten äquimolar Signale des Edukts $\text{Zn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ auf (Singlett bei 0.10 ppm), was auf eine Rückreaktion im Gleichgewicht hindeutet. Dies hätte jedoch zur Folge, dass ebenfalls Signale des freien Liganden zu beobachten sein müssten. Das entsprechende Singlett des Iminwasserstoffs bei 9.00 ppm tritt jedoch nicht auf, wodurch die Rückreaktion ausgeschlossen werden kann. Nachdem zu jedem Signal des gewünschten Komplexes sowohl im ^1H - als auch im ^{13}C -NMR-Spektrum je ein zweites auftritt, kann eine Zersetzung des Liganden ebenfalls ausgeschlossen werden. Versuche zur Aufreinigung des Komplexes durch Kristallisation ergeben in Toluol bei -30°C rote Nadeln, die mittels Röntgenstrukturanalyse analysiert wurden. Die Kristallstruktur belegt, dass zwei Liganden jeweils planar an ein Zink koordinieren und auf diese Weise einen oktaedrischen Komplex ergeben. Die jeweiligen *tert*-Butylgruppen der Liganden nehmen dabei einen größtmöglichen Abstand voneinander ein.

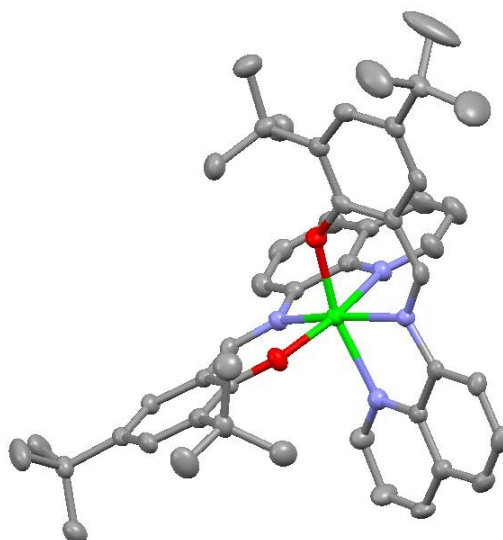


Abbildung 90: Kristallstruktur des Reaktionsproduktes aus $\text{Zn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ und dem aromatischen dreizähligen Liganden.

Diese Beobachtung lässt sich durch eine unerwünschte Umlagerung des Komplexes **C-41** als Folgereaktion in Lösung erklären. Offenbar liegt am Zentralion Zink ein großer Elektronenmangel vor, der durch die Koordination eines weiteren Liganden ausgeglichen wird. Eine analoge Reaktion bei Zinkkomplexen mit bidentaten Liganden wurde zeitgleich von Carpentier beschreiben.^[163] In der Tat kann durch Zugabe von $\text{Zn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ das Gleichgewicht in Richtung der gewünschten Spezies verschoben werden, doch aufgrund der schlechteren Löslichkeit von **C-42** ist es nicht möglich, den gewünschten Komplex durch Kristallisation aufzureinigen.

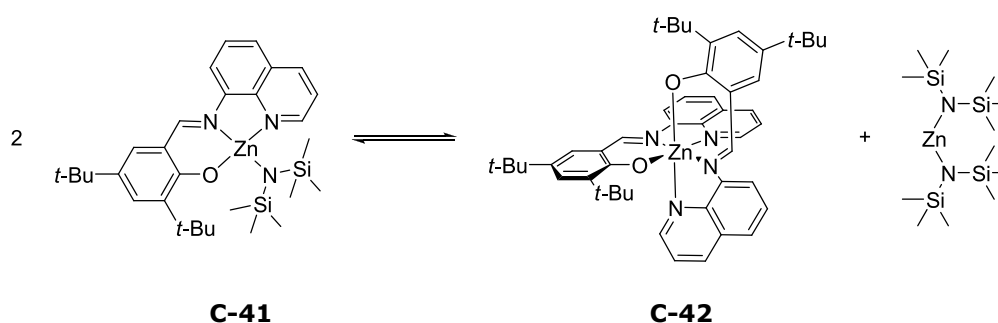


Abbildung 91: Umlagerung des Komplexes **C-41**.

Um den Komplex **C-41** darzustellen, muss das Zwischenprodukt abgefangen werden. Dazu wurde der Ligand im Verhältnis 1:1 mit dem Metallierungsreagenz in Toluol umgesetzt und bereits nach 1 h das Lösemittel bis auf 1 mL eingeeengt. Über Nacht bildet sich bei -30°C ein roter, kristalliner Feststoff. Die Abtrennung von restlichem Toluol und

dem Nebenprodukt Bis(trimethylsilyl)amin gestaltet sich jedoch aufwendig, da bei leichter Erwärmung der Komplex sofort in Lösung geht. Auf diese Weise entsteht eine hochkonzentrierte Lösung, die die Umlagerung des Zinkkomplexes begünstigt und erklärt, weshalb nach einer erneuten Kristallisation der ungewünschte oktaedrische Komplex **C-42** erhalten wird. In einem weiteren Versuch wurde daher dem Reaktionsansatz nach der ersten Kristallisation bei -30°C mit einer Spritze das Lösemittel entfernt und anschließend der rote Feststoff im Vakuum getrocknet. Um eine NMR-Messung durchführen zu können, wurde die Probe verdünnt und direkt nach dem Lösen vermessen. Sowohl ^1H -, ^{13}C -NMR als auch Elementaranalyse des Feststoffes belegen die hohe Reinheit des gewünschten Komplexes **C-41**.

Der nächste Reaktionsschritt ist die Einführung des Alkoxids als Initiators. Isopropoxyd wurde in der Vergangenheit bereits als effektives Nucleophil für die Ringöffnung von Dilactid als auch β -BL getestet.^[33, 138, 164-166] Die Umsetzung der Komplexe mit getrocknetem *i*-PrOH führt unabhängig von Ligand und Zentralatom sowohl bei Raumtemperatur, als auch bei tiefen Temperaturen, zur gleichen Beobachtung. Alle vier Komplexe **C-38** bis **C-41** untergehen in Gegenwart von *i*-PrOH eine Umlagerung und bilden je einen Komplex des Typs Lig_2M . Zum Einen lässt sich diese Beobachtung durch den starken Elektronenzug des Alkoxids erklären, der die Elektronendichte am Zentralion weiter herabsetzt. Zum Anderen nimmt die Sterik am Lewis-sauren Zentrum stark ab, wodurch sich zwei Komplexe besser nähern können und die Umlagerung begünstigt wird. Nachdem auch das $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ -Ion als Starter fungieren kann,^[159] wurden die Komplexe auf ihre Aktivität in der ROP von β -BL getestet und in weiteren Versuchen *i*-PrOH *in situ* hinzugegeben (*Tabelle 44*).

Tabelle 44: Polymerisationsergebnisse der tridentaten Ca- und Zinkkomplexe, T=100°C, t=15h, β -BL/Kat = 500.

Kat	iPrOH	TOF / h ⁻¹	M _w / g·mol ⁻¹ (PD)	P _m
C-38	-	7.2	< 1 000 (1.1)	0.50
C-39	-	8.1	11 200 (1.6)	0.51
C-39	1	16.6	8 500 (1.2)	0.52
C-40	-	15.3	< 1 000 (1.1)	0.50
C-41	-	8.0	22 000 (1.6)	0.51
C-41	1	14.3	4 300 (1.2)	0.49
C-42	-	-	< 1 000 (1.1)	0.52
Zn[N(SiMe ₃) ₂] ₂	-	7.8	9 000 (1.3)	0.49
NaN(SiMe ₃) ₂ [§]	-	7.7	1 900 (1.2)	0.52

[§] β -BL/NaN(SiMe₃)₂=100

Die untersuchten Calciumkomplexe **C-38** und **C-40** zeigen eine geringe Aktivität in der Ringöffnung und generieren sehr niedrige Molmassen von weniger als 1 000 g·mol⁻¹ (M_w). Offenbar dissoziiert N(SiMe₃)₂⁻ vom Komplex und öffnet β -BL. Die kurzen Ketten deuten auf eine äußerst schlechte Wechselwirkung zwischen der Lewis-Säure und dem geöffneten Lacton hin. Denkbar wäre auch, dass die Calciumkomplexe unter den Bedingungen instabil sind und daher für eine Katalyse nicht zur Verfügung stehen. Anders verhalten sich hingegen die Zinkkomplexe. Diese generieren signifikant höhere Molekulargewichte. So werden mit **C-41** Molmassen von 22 000 g·mol⁻¹ (M_w) bei einem Umsatz von 25% erreicht. Um zu überprüfen ob diese Beobachtung nicht auf Zn[N(SiMe₃)₂]₂ zurückzuführen ist, welches aus der oben beschriebenen Umlagerung resultiert, wurde eine Polymerisation mit dem Metallierungsreagenz unter analogen Reaktionsbedingungen durchgeführt. Die erreichten Molekulargewichte liegen mit 9 000 g·mol⁻¹ (M_w) deutlich unter dem des Zinkkatalysators **C-41** und belegen damit dessen katalytische Aktivität. Die Betrachtung der Polydispersität von 1.6 ergibt ein Zahlenmittel von M_n = 13 700 g·mol⁻¹ welches im Rahmen der GPC-Messgenauigkeit mit dem theoretischem Wert über-

einstimmt und damit auf einen lebenden Charakter der Polymerisation hindeutet. Durch Zugabe von einem Äquivalent Isopropanol zu Beginn der ROP verdoppelt sich der Umsatz, doch die erreichten Molekulargewichte gehen signifikant ($M_w = 4\,300\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) zurück. Denkbar wäre, dass durch die Anwesenheit des Alkoxids die Umlagerung des Katalysators beschleunigt und dieser damit inaktiviert wird. Im Vergleich zum aromatischen Komplex generiert der aliphatische Zinkkomplex **C-39** geringere Molmassen bei ähnlicher Aktivität. Auch hier wird das Kettenwachstum durch Zugabe von *i*-PrOH negativ beeinflusst.

Die Ergebnisse der Zinkkomplexe sind vielversprechend. Dennoch scheint deren geringe Stabilität durch die schnelle Umlagerung limitierend für die katalytischen Eigenschaften zu sein. Daher wäre es von Vorteil, diese unerwünschte Folgereaktion zu umgehen oder zumindest zu unterdrücken. Dazu muss der Elektronenmangel am Zink ausgeglichen werden. Sofern die beiden untersuchten Zinkkatalysatoren einen Trend widerspiegeln, ist die Verwendung von aromatischen Komplexen den aliphatischen aufgrund der erreichten höheren Molmasse vorzuziehen. Die Umlagerung sollte auch durch einen größeren sterischen Anspruch gehindert werden. Große Substituenten in der 2-Position nehmen in einem analogen Lig_2Zn -Komplex jeweils die Position des zweiten Liganden ein und sollten auf diese Weise die Folgereaktion unterdrücken. Daher wurde das Quinolin-Rückgrat des Komplexes in 2-Position mit einer *t*-Bu-Gruppe ergänzt, die zum einen als schwacher Donor die Elektronendichte am Zentralatom erhöht, darüber hinaus sterisch die Umlagerung blockieren soll.

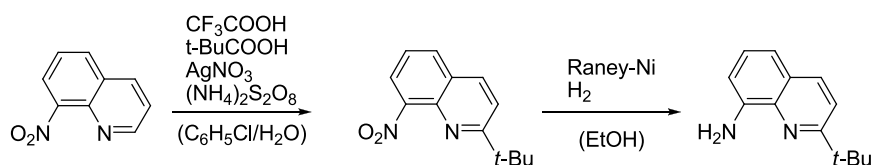


Abbildung 92: Synthese von 2-*tert*-Butyl-8-nitroquinolin.

Die Einführung der *tert*-Butylgruppe gestaltet sich durchaus schwierig. Um einige Syntheseschritte zu sparen wurde anstatt des Anbringens und Abspaltens von Schutzgruppen das entsprechende 8-Nitroquinolin gewählt. Fontana et al. synthetisierten verschieden substituierte Quinoline mittels *t*-BuI in Gegenwart von H_2O_2 , H_2SO_4 und FeSO_4 .^[167] Eine analoge Umsetzung des 8-Nitroquinolins verläuft hingegen mit sehr schlechten Umsätzen (<7%). Daher wurde eine Methode von Sun et al. gewählt, die aromatische Amine mittels Pivalinsäure ($t\text{-BuCOOH}$) alkyliert.^[168] Die Reaktion verläuft jedoch erneut mit niedrigen Ausbeuten (<10%). Um die Radikalbildung während der Reaktion nicht zu beeinträchtigen, wurde die Reaktion in entgasten Lösemitteln unter

Argon durchgeführt und der Initiator $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ portionsweise über mehrere Stunden zur refluxierenden Reaktionsmischung gegeben. Der Reaktionsverlauf wurde mittels DC (Hex/EE= 4:1, $R_f = 0.42$) kontrolliert. Nach chromatographischer Aufreinigung kann das substituierte Nitroquinolin mit mehr als 90% Ausbeute und sehr hoher Reinheit gewonnen werden. Die anschließende Reduktion mittels H_2 und katalytischer Mengen Raney-Nickel ergibt das entsprechende Amin in quantitativer Ausbeute. Nach Filtration zur Abtrennung des Katalysators kann das Amin direkt mit dem Aldehyd zur Reaktion gebracht werden, doch längeres Refluxieren der Reaktionsmischung ergibt nur geringe Mengen an Ligand. Offenbar ist die Kondensation zum Imin durch die zusätzliche *t*-Bu-Gruppe beeinträchtigt. Daher wird die Reaktion in Toluol am Wasserabscheider durchgeführt, dennoch bleibt der Umsatz unter 60%. Da Toluol bei Raumtemperatur noch bis zu 8% Wasser aufnehmen kann ist es denkbar, dass durch dieses Restwasser der entstehende Ligand erneut hydrolysiert. Daher wird in die Vorlage des Wasserabscheiders ein Stück Natrium gegeben, welches die kondensierte Phase vor dem Zurückfließen trocknet. Die Reaktion wird so lange gefahren bis keine Wasserstoffentwicklung mehr zu beobachten ist und die Reaktionskontrolle mittels DC quantitativen Umsatz zeigt. Auf diese Weise kann in 15 h der entsprechende Ligand (*Abbildung 93*) mit über 95% Ausbeute erhalten werden. Die anschließende Komplexierung mittels $\text{Zn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ ergibt den entsprechenden Komplex **C-43**.

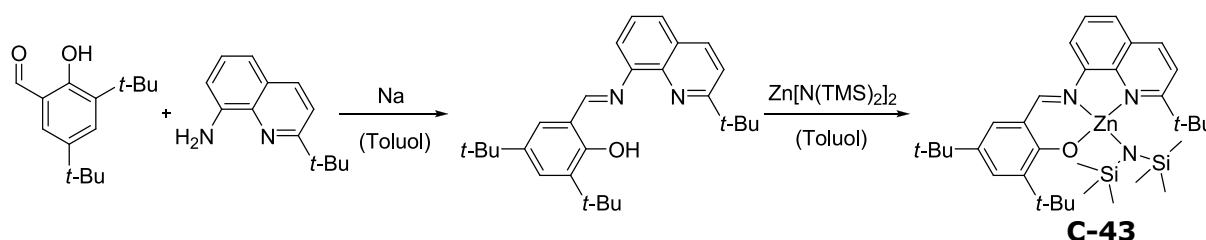


Abbildung 93: Synthese des *t*-Bu-substituierten Zn(tridentat)-Komplexes **C-43**.

Die Aufreinigung von **C-43** gelingt jedoch nicht analog wie beim unsubstituierten Komplex durch Kristallisation aus wenigen mL Toluol und Entnahme des Lösemittels bei -30°C . Durch die zusätzliche *t*-Bu-Gruppe erhöht sich die Löslichkeit so stark, dass selbst bei Durchführung der Reaktion in Hexan sich bei -30°C kein Niederschlag bildet. Daher wurden Ligand und Metallierungsreagenz im Verhältnis 1:1 in Toluol eingesetzt und nach einer Stunde das Lösemittel entfernt. NMR-Spektren und Elementaranalysen belegen die hohe Reinheit des Komplexes. Anschließende NMR-Studien zeigen jedoch, dass auch dieser Komplex nicht stabil ist und eine analoge Umlagerung zu **C-41** eingeht, allerdings diesmal kinetisch gehemmt. Während **C-41** binnen weniger Stunden quantitativ umlagert ist die Gleichgewichtseinstellung von **C-43** nach mehr als zwei Tagen noch nicht erreicht.

Dies bestätigt die oben geschilderten Annahmen zur Komplexstabilität. Die genaue Struktur der umgelagerten Spezies konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht aufgeklärt werden. Jedoch liegt die Vermutung nahe, dass sich die Bindung des Quinolins löst und sich ein tetraedischer Zn-Komplex bildet (vgl. *Abbildung 94*).

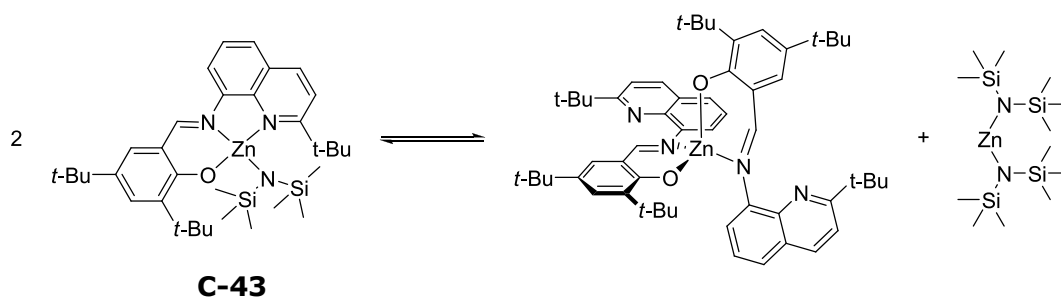


Abbildung 94: Umlagerung des **C-43** (Struktur des tetraedischen Komplexes nicht gesichert).

Eine weitere Möglichkeit den Komplex zu stabilisieren ist die Zugabe geringer Mengen THF. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren als auch die Elementaranalyse belegen die Koordination eines THF-Moleküls (**C-43·THF**). Offenbar ist der sterische Anspruch des Komplexes durch die große Base bereits so hoch, dass kein zweites THF-Molekül mehr Platz am Lewis-sauren Zentrum findet. Die anschließenden Polymerisationsversuche zeigen einen signifikanten Einfluss der *t*-Bu-Gruppe sowie des zusätzlichen THFs auf die ROP von β -BL (*Tabelle 45*).

Tabelle 45: Polymerisationsverhalten des unsubstituierten und des substituierten Zinkkomplexes, $T=100^\circ\text{C}$.

Kat	t / h	β -BL/Kat	TOF / h^{-1}	M_w / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (PD)	P_m
C-41	24	500	8.0	22 000 (1.6)	0.51
C-43	5	1 300 ^s	215.8	340 000 (2.7)	0.50
C-43·THF	24	1 000	6.3	4 600 (1.7)	-

Katalysator **C-43** zeigt eine deutlich größere Aktivität im Vergleich zu **C-41**. Die bestimmte TOF liegt mit 216 h^{-1} um den Faktor 2 über denen der aktivsten Cr^{III} (salphen)e und die generierten Molmassen von $340\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ weisen geringere Verteilungen auf (vgl. *Tabelle 18*). Die Viskosität der Polymerisation steigt nach ca. 1 h deutlich an,

wodurch es zu einer signifikanten Diffusionslimitierung kommt. Diese begründet den Rückgang der TOF von $\sim 700 \text{ h}^{-1}$ auf 470 h^{-1} binnen einer Stunde (*Abbildung 95*).

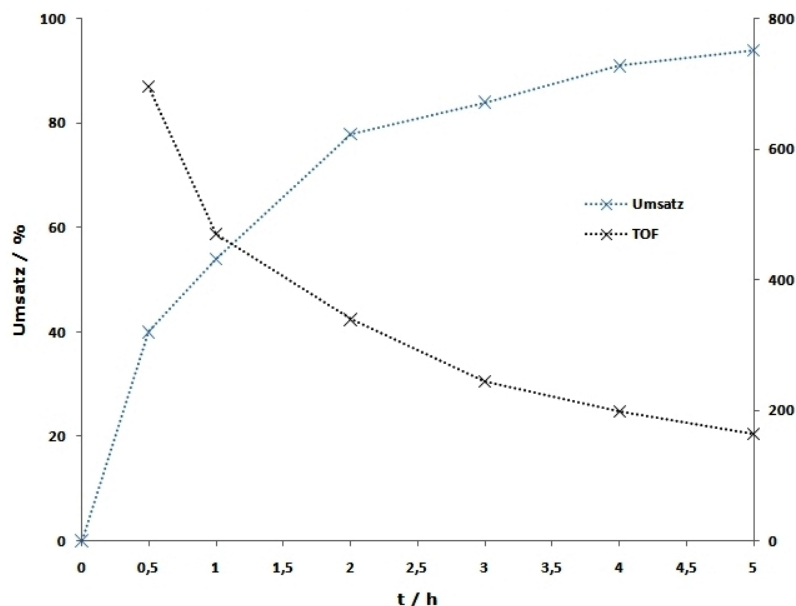


Abbildung 95: Zeitlicher Verlauf der Polymerisation von β -BL **C-43**.

Verglichen dazu ist das Addukt **C-43·THF** nahezu inaktiv. Dies bestätigen auch die obigen DFT-Berechnungen, die eine deutliche Konkurrenz zwischen Donorliganden und β -BL beschreiben. Offenbar ist diese Bindung so stark, dass β -BL nicht mehr an das Zinkzentrum koordiniert. Durch die fehlende Polarisierung kommt es nur zu einer äußerst langsamen Polymerisation. **C-43** verbindet damit hohe Molekulargewichte mit hohen Aktivitäten und geringen PD. Darüber hinaus bedingt die hohe Löslichkeit der Lewis-Säure, dass bei der Aufarbeitung des Polymers durch Fällung ein farbloser Niederschlag und eine farbige Lösung entstehen. EDX-Messungen sowie Elementaranalysen des gefällten Polymers finden keine Spuren von Zink im PHB, was von großem Interesse für potentielle Anwendungen ist. Jedoch belegt die Analyse der Mikrostruktur die ataktische Konfiguration der Ketten, wodurch das entstehende Material für die angestrebten industriellen Verwendungen unbrauchbar ist und allenfalls in geringen Mengen als Additiv zur Modifizierung anderer Kunststoffe in Frage käme. Daher wurde diese Polymerisation nicht genauer untersucht, stattdessen wurde versucht, durch Vergrößerung des sterischen Anspruchs Einfluss auf die Stereochemie zu nehmen.

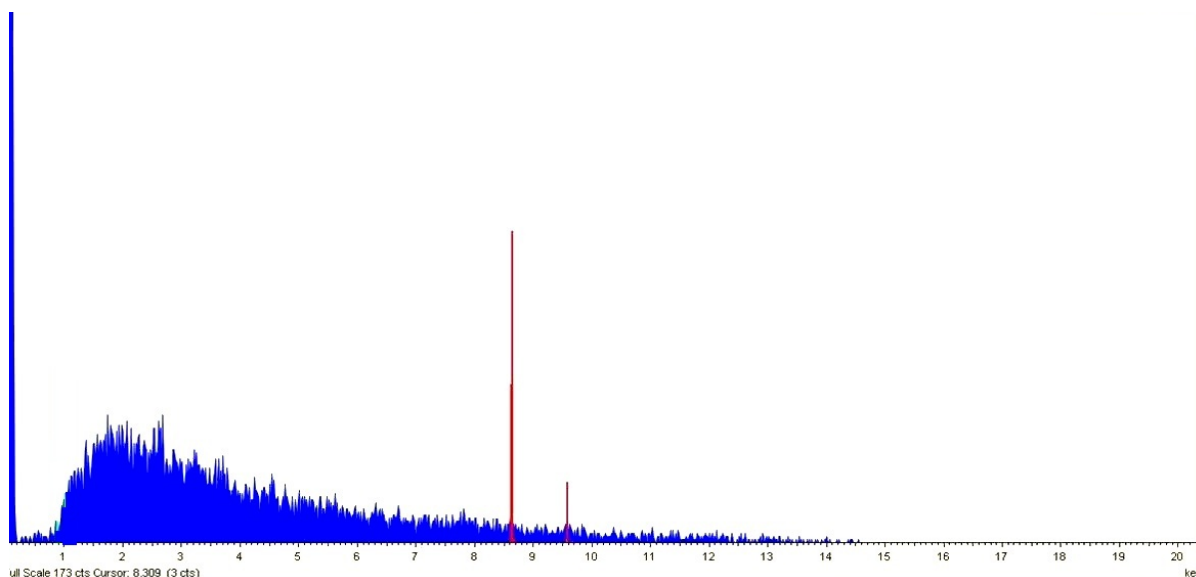


Abbildung 96: EDX-Spektrum des gefällten Polymers (rote Linien indizieren Lage der Zinksignale).

Analog zur Synthese von **C-43** wurde versucht den entsprechenden Adamantyl-substituierten Komplex darzustellen. Die Kondensation zum Liganden gelingt mit 94%-Ausbeute, allerdings sind Reaktionszeiten von mehreren Tagen notwendig. Die anschließende Komplexierung führt zu einem roten Feststoff, welcher laut $^1\text{H-NMR}$ zu gleichen Anteilen aus **C-44** und dem entsprechenden umgelagerten tetraedischen Komplex besteht (vgl. *Abbildung 97*). Ob diese Umlagerung während der Messung oder der Synthese stattfindet, konnte während dieser Arbeit nicht schlüssig aufgeklärt werden. Denkbar wäre, dass der hohe sterische Anspruch am Zink die Bildung des gewünschten Komplexes unterdrückt, so dass es direkt zur Bildung der umgelagerten tetraedischen Spezies kommt. Versuche mit diesem Gemisch ergeben in 5 h einen Umsatz von 90%³ bei Molmassen von $M_w = 400\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ und einer ebenfalls vergleichsweise engen Polydispersität ($\text{PD}=2.0$). Der höhere sterische Anspruch beeinflusst aber nicht die Stereoselektivität, so werden ebenfalls ataktische Polymere generiert. Nachdem die Synthese von **C-44** bereits die Grenzen dieser Vorgehensweise aufzeigt, wurde das Hauptaugenmerk auf andere Ligandenmotive gelegt.

³ Angabe einer TOF nicht sinnvoll, da genaue Konzentration des Komplexes nicht bekannt: Abschätzung über $^1\text{H-NMR}$ zu ungenau, da Komplex während der Vorbereitung und Messung teilweise umlagert.

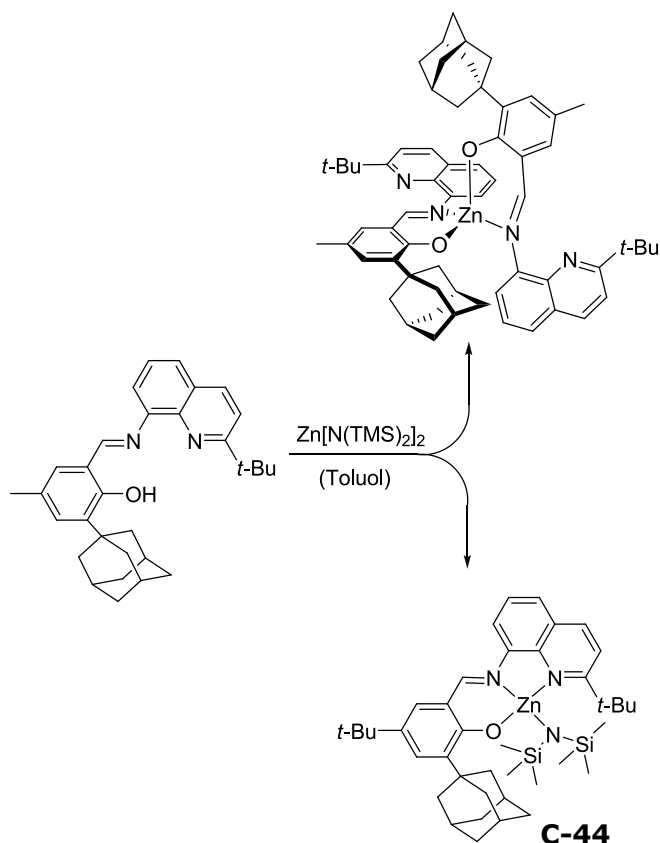


Abbildung 97: Synthese des Ad-substituierten Zn(tridentat)-Komplexes.

10.4 Untersuchungen von bidentaten N,O-Zinkkomplexen

Da die bisher untersuchten Katalysatoren keine Stereoselektivität zeigen, wird nach neuen Ligandenmotiven gesucht. Wie in Kapitel 10.3 beschrieben zeigen zweizählige (BDI)Zn*O*-*i*-Pr-Komplexe eine hohe Aktivität, jedoch aufgrund ihrer achiralen Struktur keine Stereoselektivität in der ROP von β -BL.^[166] Daher wird ein bidentater, chiraler Ligand nach Andersson et al. synthetisiert^[169] und anschließend versucht mit Zn zu komplexieren.

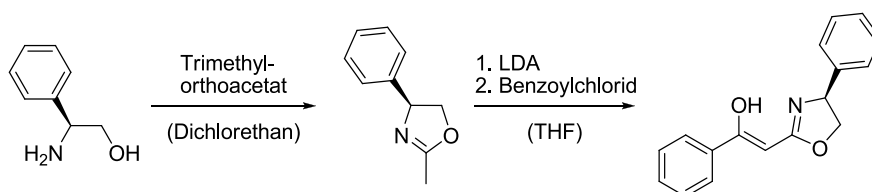


Abbildung 98: Synthese des chiralen zweizähligen Liganden nach Andersson et al.

Die Vorstufe des Liganden wird durch Umsetzung von (*R*)-2-Phenylglycinol mit Trimethylorthoacetat nach Umkristallisation als farblose Kristalle in 90% Ausbeute und mit sehr hoher Reinheit gewonnen. Die anschließende Reaktion mit kommerziell erhältlichem LDA und Benzoylchlorid führt jedoch nicht zum gewünschten Liganden. Um den Einfluss von Verunreinigungen auszuschließen werden Benzoylchlorid über Calciumhydrid und THF über Kalium getrocknet und jeweils destilliert, darüber hinaus LDA aus getrocknetem Diisopropylamin und *n*-BuLi *in situ* hergestellt. Aus dem braunen Rohprodukt wird durch Umkristallisation aus Ethanol der Ligand in Form von weißen Nadeln mit einer Ausbeute von 50% gewonnen. Die anschließende Metallierung in Toluol mit Zinkbis(bis(trimethylsilyl)amid) führt direkt zu einem Komplex des Typs Lig₂Zn. Offenbar ist ein Zinkkomplex mit nur drei Donorliganden elektronisch zu unterschüttigt, so dass bereits in Lösung die ungewünschte Spezies entsteht. Daher wurde die Reaktion in Gegenwart von THF wiederholt um den Komplex zu stabilisieren. Dabei werden der Ligand und Zn[N(SiMe₃)₂]₂ äquimolar eingesetzt und nach 2 h das Lösemittel im Vakuum entfernt. Schnelle ¹H-NMR-Messungen und die Elementaranalyse belegen die erfolgreiche Synthese von **C-45**. Analog zu den untersuchten N,N,O-Zinkkatalysatoren zeigt dieser eine sehr schnelle Umlagerung im Gleichgewicht, welche jedoch zeigt, dass das THF im Komplex nur leicht gebunden ist und gegen andere Donorliganden austauscht. Daher wurde der Komplex in der ROP von β-BL untersucht

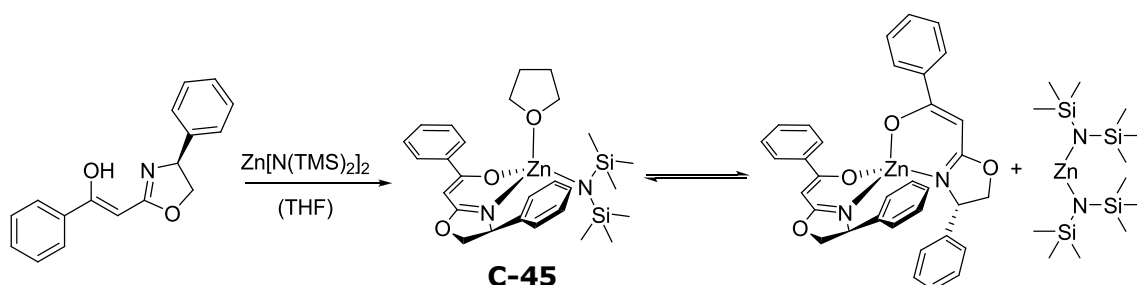


Abbildung 99: Synthese des chiralen zweizähligen Zinkkomplexes **C-45** und Folgereaktion.

Die Polymerisationsergebnisse bestätigen eine sehr hohe Aktivität des Katalysators (TOF $\sim 260 \text{ h}^{-1}$). **C-45** setzt in 5 h 80% des Lactons um, unabhängig von der Menge an Katalysator im untersuchten Konzentrationsbereich. Dies lässt sich nur durch die auftretende Diffusionslimitierung in der Bulkpolymerisation erklären. Die mittels GPC bestimmten Molekulargewichte sind nur marginal größer verglichen zu theoretischen Werten resultierend aus der Katalysatorkonzentration. Dies deutet darauf hin, dass die Umlagerung des Zinkkomplexes nur eine untergeordnete Rolle spielt. Die Analyse der Mikrostruktur zeigt, dass trotz der Chiralität des Katalysators die ROP nicht stereoselektiv

verläuft. So werden analog zu den tridentaten Zinkkomplexen erneut hochmolekulare ataktische PHBs erhalten.

Tabelle 46: Polymerisationsergebnisse des chiralen zweizähligen Zinkkomplexes **C-45**, $T=100^{\circ}\text{C}$, $t=5\text{h}$.

Kat	$\beta\text{-BL/Kat}$	TOF / h^{-1}	$M_w / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (PD)	P_m
C-45	540	84.0	130 000 (1.9)	0.51
C-45	870	137.5	180 000 (2.0)	0.50
C-45	1 100	176.0	260 000 (2.6)	0.50
C-45	1 600	262.4	190 000 (1.9)	0.52

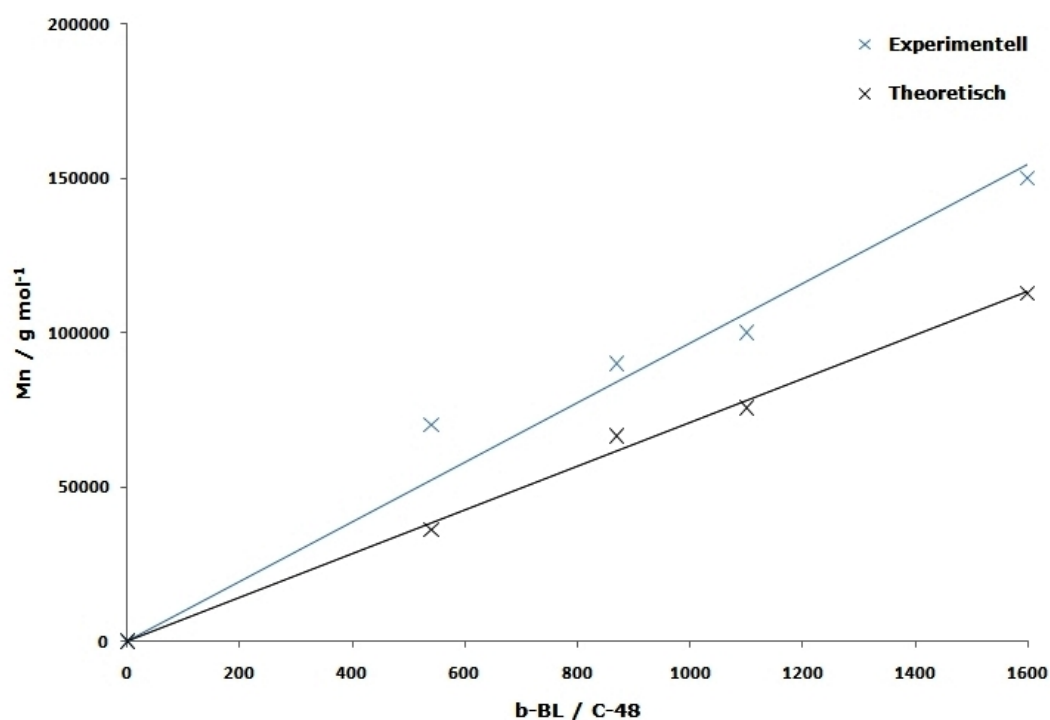


Abbildung 100: Vergleich zwischen theoretisch und experimentell bestimmten Zahlenmitteln M_n , Kat = **C-45**.

11. Versuche zur enantioselektiven Carbonylierung von PO

Trotz der Vielzahl an untersuchten Katalysatorspezies konnte bislang kein Komplex gefunden werden, der aus racemischen β -BL mit akzeptabler Aktivität teiltaktische PHBs generiert. Jedoch wurden zwei neue Katalysatoren gefunden, die β -BL mit Retention des Stereozentrums in hohen Ausbeuten polymerisieren. Dies könnte einen anderen Zugang zu teiltaktischen Polymeren ermöglichen, über die Darstellung von enantiomerenreinem β -Butyrolacton aus kostengünstigen Rohstoffen, welches sukzessiv mit Retention der Stereochemie polymerisiert werden kann. Diese Route beinhaltet viele Vorteile. Zum einen können für die Monomerdarstellung weitaus toxischere Katalysatoren eingesetzt werden, da das Produkt β -BL destillativ abgetrennt werden kann. Darüber hinaus wäre der isotaktische Anteil P_m variabel durch Beimischung von racemischen β -BL einzustellen. Dies würde es ermöglichen, die mechanischen Eigenschaften des biologisch abbaubaren PHBs auf bestimmte Anwendungen anzupassen.

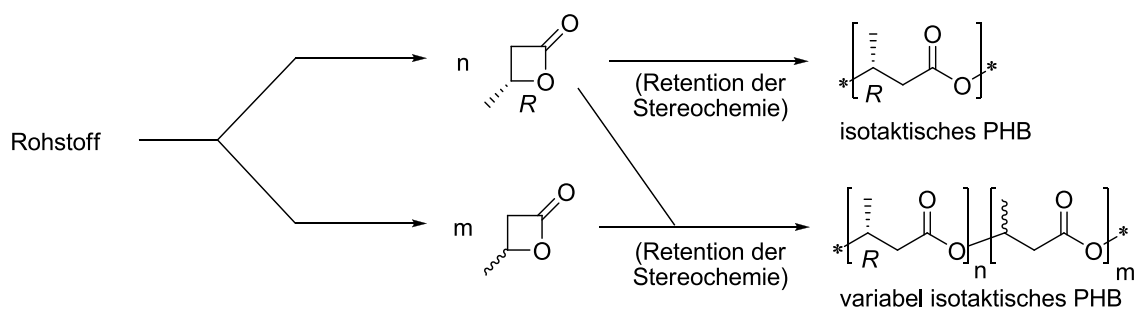


Abbildung 101: Synthese von variabel isotaktischem PHB aus enantiomerenreinem β -BL.

11.1 Synthese aus chiralen oder prochiralen Lactonvorstufen

Die erste Synthese von optisch aktivem β -Butyrolacton gelang in mehreren Stufen, darunter die fraktionierte Kristallisation der beiden diastereomeren Salze der (*R,S*)- β -Brombuttersäure und (*R*)- α -Phenylethylamin. Der Ringschluss zum entsprechenden Lacton gelingt durch intramolekulare S_N2 -Substitution des benachbarten Carboxylates am gesättigten Kohlenstoff. Auf diese Weise können β -Lactone mit einem Enantiomerenüberschuss (ee) zwischen 73% und 97% dargestellt werden.^[170-171] Seebach et al. berichten über eine Synthese von (*S*)- β -BL mit einer optischen Reinheit größer 98% in dem das fermentativ dargestellte (*R*)-PHB in ein zyklisches Orthocarbonat umgewandelt wurde, welches thermisch zum entsprechenden β -Lacton zerfällt.^[172] 1990 gelingt Lenz und Gross die erste Synthese von (*S*)- β -BL im Grammmaßstab in fünf Stufen, ebenfalls

ausgehend von (*R*)-PHB mit einem ee von 97% durch Methanolyse des Polymers und anschließendem intramolekularem Ringschluss.^[173]

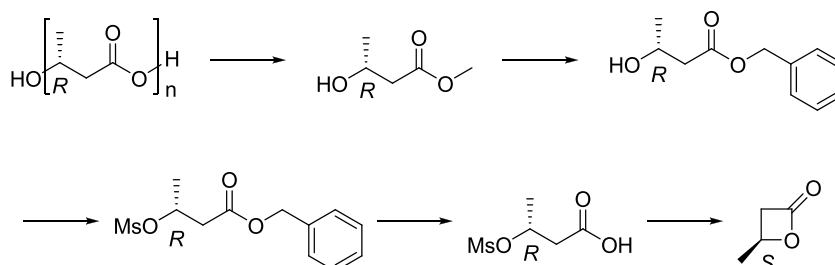


Abbildung 102: Synthetische Route zu optisch aktiven β -BL nach Lenz und Gross.^[173]

Drei Jahre später publizierte die Gruppe von Roelens eine Darstellung von substituierten β -Lactonen aus achiralen β -Carbonylestern durch asymmetrische Hydrierung mittels (*R*)-BINAP-Ru(II) als Katalysator. Die entstehenden β -Lactone weisen einen Enantiomerenüberschuss von ee>97% auf (*Abbildung 103*).^[174]

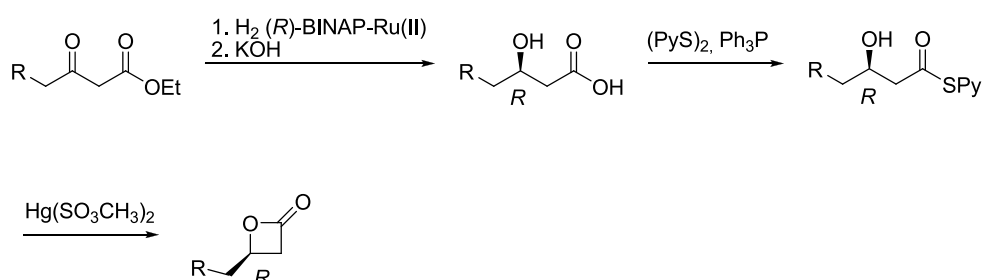


Abbildung 103: Synthese von enantiomerenreinen β -Lactonen aus achiralen Vorstufen.

Alle diese Routen sind jedoch für industrielle Anwendungen wenig interessant, da sie auf teure chirale oder prochirale Vorstufen zurückführen, welche entweder nicht in großen Mengen verfügbar sind oder der resultierende Preis für das enantiomerenreine β -BL ist zu hoch.

1985 hatten Kwiatkowski et al. über eine TMEDA-katalysierte Dimerisierung von Keten zur interessanten Vorstufe 4-Methylenoxetan-2-on (Diketen) berichtet. Die anschließende Hydrierung gelingt entweder mit Pd/C zu racemischen Lacton oder, wie Takaya et al. berichten, mittels chiralen Ru[(*S*)-BINAP]-Katalysatoren mit einem ee von 92%.^[173] Ketengas kann entweder aus teuren Carbonsäurehalogeniden mit mindestens einem α -ständigen Wasserstoff^[175] oder aus der Pyrolyse von Aceton an Kupfer bei Temperaturen größer als 700°C gewonnen werden.^[176] Diese drastischen Reaktionsbedingungen

erfordern einen beachtlichen Aufwand für die technische Umsetzung, wodurch dieser Zugang ebenfalls nicht industriell nutzbar ist.

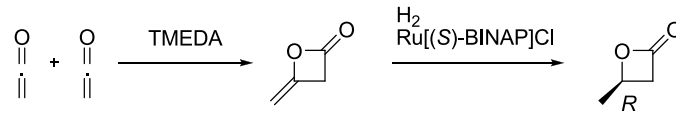


Abbildung 104: Synthese von (*R*)- β -BL durch Dimerisierung von Keten und anschließender stereospezifischer Hydrierung.

11.2 Lactonsynthese durch Ringerweiterung von Epoxiden

Die bis heute wohl vielversprechendste Darstellungsmöglichkeit für β -Lactone ist die Ringerweiterung von Alkylenoxiden mit CO. Die bisherigen Untersuchungen haben ergeben, dass ein Carbonylierungsreagenz alleine für die Reaktion nicht ausreicht. Vielmehr ist eine passende Lewis-Säure notwendig, die das Epoxid polarisiert, so dass der nukleophile Angriff des CO-Überträgers auf das aktivierte Epoxid und anschließend eine CO-Insertion stattfinden kann.^[70, 177-182] Dabei konnte gezeigt werden, dass unter CO-Druck Tetracarbonylcobaltat in Kombination mit einer Reihe an Lewis-Säuren bis heute das aktivste Carbonylierungsreagenz ist.^[182-185] Die richtige Wahl der LA ist essentiell. Zum einen muss der nukleophile Angriff regioselektiv am sekundären Kohlenstoff erfolgen um die Bildung des Regioisomers α -Methyl- β -Propiolacton zu vermeiden. Zum anderen muss die Carbonylierung die katalytische Ringöffnungspolymerisation von PO bzw. dessen Umlagerung zum Nebenprodukt Aceton kinetisch bevorzugen.

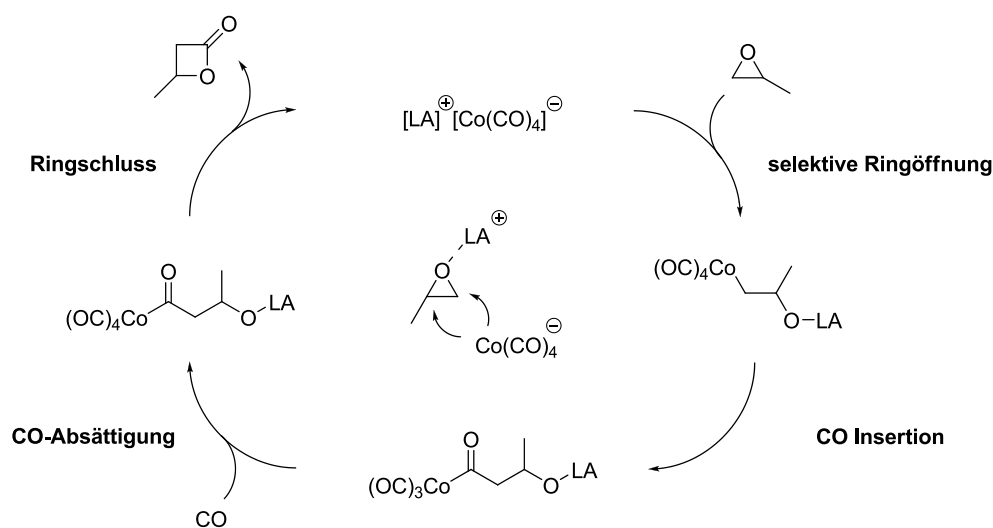


Abbildung 105: Mechanismus der Ringerweiterung von Propylenoxid mittels $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$.^[184]

Coates untersuchte $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{THF})_2]^+$ und $[(\text{Salphen})\text{Al}(\text{THF})_2]^+$ als Lewis-Säuren um eine Reihe an Epoxiden in β -Lactone bzw. Aziridinen in β -Lactame zu überführen. Die Reaktion verläuft mit hohen Ausbeuten unter milden Bedingungen, so beträgt nach 1 h bei 60°C die Ausbeute an β -BL 95% ($\text{TOF} = 95 \text{ h}^{-1}$).^[184] Allerdings wird nur racemisches Lacton erhalten, sofern kein enantiomerenreines Epoxid eingesetzt wird. Um optisch aktives β -BL darzustellen muss die Reaktion stereoselektiv verlaufen. *Abbildung 105* zeigt den Mechanismus dieser Carbonylierung und belegt, dass das Stereozentrum während der Reaktion unverändert bleibt. Dies bedeutet, dass eine Stereoselektivität nur erreicht werden kann, wenn chirale Lewis-Säuren eines der beiden Enantiomere kinetisch bevorzugen.^[186-187] Jedoch sind Beispiele für eine solche Razematspaltung von PO rar.^[188] So berichten Jacobsen et al. darüber, dass chirale Metall(salen)-Komplexe Epoxide stereoselektiv aktivieren. Dies geschieht in einer Zwei-Zentren-Katalyse, in denen ein $\text{Cr}^{\text{III}}(\text{salen})\text{-N}_3$ das Epoxid aktiviert, während ein zweites Katalysatormolekül das Azid überträgt und auf diese Weise den Ring öffnet. Die coplanare Anordnung dieser beiden Chromkomplexe bevorzugt aufgrund der Chiralität im Rückgrat ein PO-Enantiomer und induziert auf diese Weise die Stereochemie im Produkt (*vgl. Abbildung 106*).^[189-200]

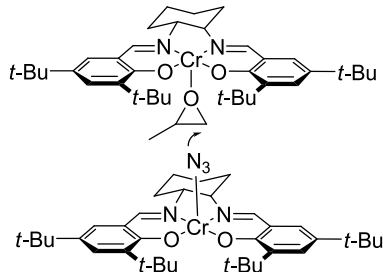
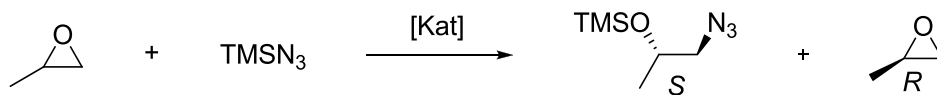


Abbildung 106: Stereoselektive Ringöffnung von Epoxiden nach Jacobsen.

Aufbauend auf diesen bemerkenswerten Ergebnissen untersuchten Rieger et al. $\text{Cr}^{\text{III}}(\text{salen})\text{Cl}$ in Gegenwart von $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ für die Carbonylierung von PO. Dabei wurde bei geringen Umsätzen zum ersten Mal ein reproduzierbarer, wenn auch geringer Enantiomerenüberschuss von $ee = 6\%$ gefunden.^[71] Um die Stereoselektivität zu beeinflussen wurde der sterische Anspruch der Lewis-Säure vergrößert. Die Substitution des Rückgrats mit (*R,R*- oder *S,S*)-1,2-Diphenyl erhöht die Stereoselektivität auf 27%, wohingegen bei weiterer Vergrößerung des sterischen Anspruchs der ee auf 17% zurückgeht und damit die Grenzen dieser Vorgehensweise aufzeigt. Darüber hinaus tritt diese Selektivität der Katalysatoren nur bei Raumtemperatur auf und bedingen damit eine sehr niedrige Aktivität ($\text{TOF} < 0.1 \text{ h}^{-1}$). Bei erhöhten Temperaturen steigt die Aktivität signifikant an, jedoch ist keine Enantiomerenanreicherung mehr zu beobachten.^[201]

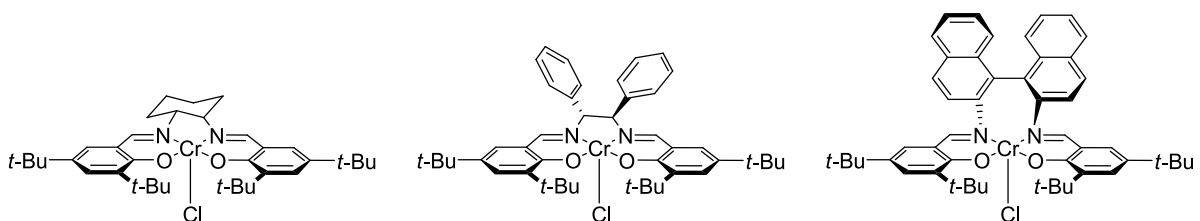
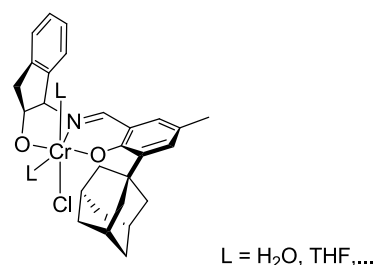


Abbildung 107: Lewis-Säuren für die erste enantiomerenangereicherte Synthese von β -BL.

In allen bisher beschriebenen Experimenten resultiert aus der (*R,R*)-Konfiguration im Rückgrat die Anreicherung des (*S*)- β -BL und umgekehrt. Dies lässt sich durch die repulsiven Wechselwirkungen zwischen Rückgrat der Lewis-Säure und Methylgruppe des Epoxids erklären.^[201] Die Arbeitsgruppen von Bildstein und Rieger untersuchten je eine Reihe an verschiedenen chiralen tri- und tetradentaten Chromkomplexen, darunter auch

C-17, der bei vergleichbaren Raten einen Enantiomerenüberschuss von 33% generiert.^[71, 201-202] Da diese Ergebnisse vielversprechend sind, wird aufbauend auf dieser Leitstruktur die Carbonylierung genauer untersucht.



C-17

Abbildung 108: Chiraler tridenter Cr^{III}-Komplex für die Enantiomerenanreicherung von β -BL.

Die Ergebnisse der Cr^{III}(salen)e haben bereits gezeigt, dass die Sterik einen großen Einfluss auf die Stereoselektivität der Carbonylierung hat. Daher werden Komplexe des gleichen Ligandenmotifs wie **C-17**, jedoch mit unterschiedlichem sterischen Anspruch synthetisiert und in der Carbonylierung getestet (*Abbildung 109*).

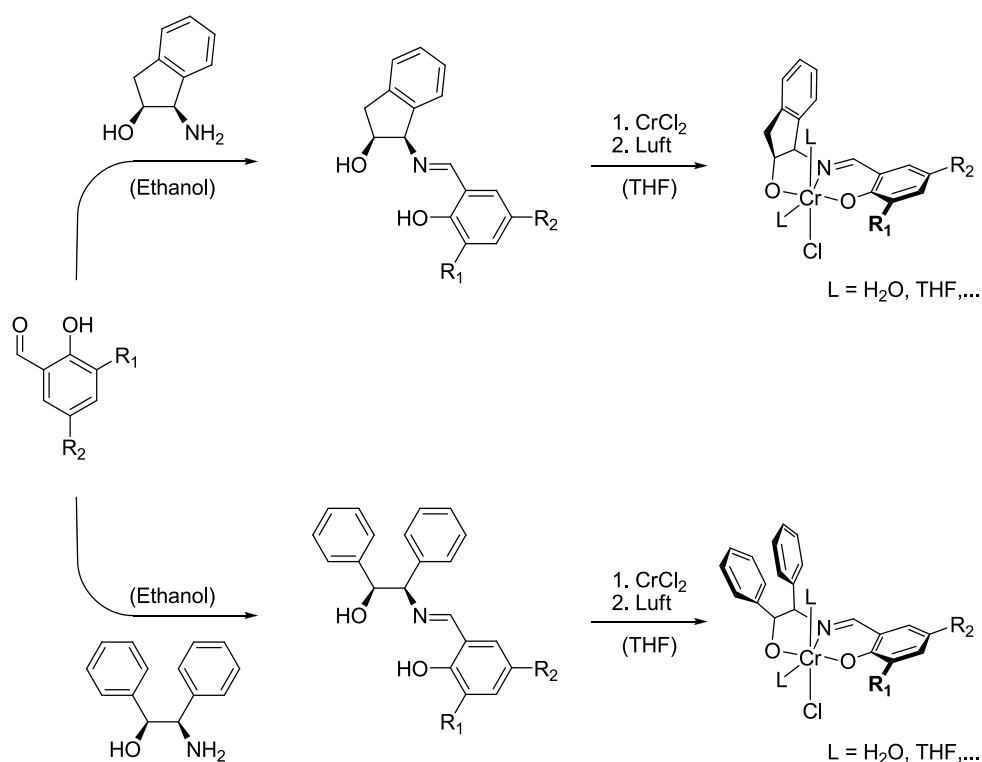


Abbildung 109: Synthese untersuchter Cr^{III}(tridentat)-Komplexe.

Salicylaldehyde mit kleineren Gruppen in der R₁-Position (Me, *t*-Bu) sind kommerziell erhältlich. Um den Effekt größerer Substituenten zu untersuchen, werden Salicylaldehyde mit sterisch anspruchsvollen Gruppen (Ad, Trt) in R₁-Position synthetisiert. Die Darstellung der entsprechenden Ad-Verbindung ist bereits in Kapitel 6.7.1 beschrieben (vgl. *Abbildung 56*). Die Einführung der Trityl-Gruppe in *ortho*-Position gelingt in drei Stufen (*Abbildung 110*).

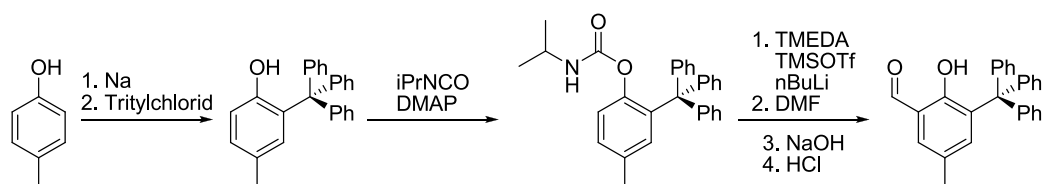


Abbildung 110: Synthese des 2-Hydroxy-5-methyl-3-tritylbenzaldehyds.

Jacobsen benutzte zur Einführung der Adamantylgruppe die säureinduzierte Wasserabspaltung des Adamantylalkohols zur Alkylierung des Aromaten.^[109] Eine analoge Synthese ausgehend vom Tritylcarbinol ergibt jedoch nur geringe Spuren des gewünschten Phenolderivates (<10%), da das entstehende Carbokation durch die drei benachbarten Aromaten zu stark stabilisiert ist. Daher wurde ein neuer Weg nach Schorigin bzw. Jaouen gewählt.^[203-204] Durch Umsetzung von Na in einer Cresolschmelze und anschließender Zugabe von Tritylchlorid kann das gewünschte *ortho*-substituierte Phenol nach Umkristallisation aus Ethanol in mit einer Ausbeute von 65% als weißer Feststoff erhalten werden. Die anschließende Formylierung mit SnCl₄ und Paraformaldehyd analog zu Jacobsen ergibt trotz längerer Reaktionszeiten und höherer Temperaturen nur Spuren (<5%) des gewünschten Aldehyds. Offenbar ist der Elektronenmangel induziert durch die Tritylgruppe groß genug um die Reaktivität des Aromaten signifikant herabzusetzen. Hoppe et al. haben eine Reihe an aromatischen Verbindungen durch nBuLi deprotoniert und anschließend mit DMF formyliert.^[205-206] Als Schutzgruppe wird hier Isopropylisocyanat verwendet, da bei der anschließenden Aufreinigung diese gleichzeitig abgespalten wird. Analog dazu kann das geschützte Phenol durch DMAP-Katalyse mit nahezu quantitativer Ausbeute erhalten werden, die anschließende Formylierung ergibt den Trityl-substituierten Aldehyd nach Umkristallisation mit 50% Ausbeute in Form von gelben Nadeln.

Die Ligandsynthesen gelingen durch Kondensation der aliphatischen Aminoalkohole mit den entsprechenden Aldehyden in Ethanol mit sehr guten Ausbeuten (>75%). Die Tritylderivate benötigen jedoch vergleichsweise längere Reaktionszeiten von bis zu zwei Tagen bzw. einen Wasserabscheider und Toluol als Lösemittel. Die anschließende

Metallierung mit CrCl_2 in THF ergibt die entsprechenden Lewis-Säuren in quantitativer Ausbeute (vgl. Kapitel 6.7.1).

Die Katalysatoren werden *in situ* durch Umsetzung der Lewis-Säuren mit $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ in PO generiert, das Reaktionsgemisch sofort in einen Druckautoklaven überführt und mit 60 Bar CO beaufschlagt. In vorangehenden Arbeiten konnte für die entsprechenden $\text{Cr}^{\text{III}}(\text{salen})\text{e}$ gezeigt werden, dass die Reaktionsgeschwindigkeit bei Absinken des Druckes unter 50 Bar signifikant abnimmt.^[201] Aufgrund der hohen Empfindlichkeit des Carbonylierungsreagenzes wird dieses nach einer modifizierten Vorschrift nach Lyford et al. vor jedem Experiment aus getrocknetem NaOH und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ frisch dargestellt.^[207] Die Ergebnisse der Carbonylierung sind in *Tabelle 47* zusammengefasst.

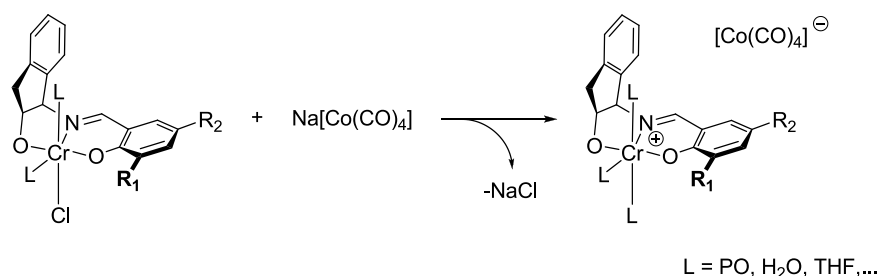


Abbildung 111: Darstellung *in situ* der reaktiven Katalysatorspezies am Beispiel der Indanol-spezies.

Tabelle 47: Ergebnisse der Carbonylierung von PO mittels chiralen Cr^{III} (tridentat)-Komplexen, $T=25^\circ\text{C}$, $t=4\text{d}$, $\text{PO}/\text{Kat} = 300$.

Kat		R ₁	R ₂	TOF / h ⁻¹	ee / %
C-46	Diphenyl-	Me	H	0.15	6
C-47	Diphenyl-	<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -Bu	0.21	14
C-48	Diphenyl-	Ad	Me	0.36	0
C-49	Diphenyl-	Trt	Me	0.30	0
C-50	Indanol-	Me	H	0.15	6
C-18	Indanol-	<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -Bu	0.21	15
C-17	Indanol-	Ad	Me	0.30	33
C-51	Indanol-	Trt	Me	0.27	0

Die Ergebnisse zeigen bei RT eine geringe Aktivität aller Komplexe ($\text{TOF} < 0.5 \text{ h}^{-1}$). Für die untersuchten Indanolssysteme steigt der bestimmte Enantiomerenüberschuss mit wachsendem sterischen Anspruch des Restes R_1 bis zur Adamantyl-Gruppe auf 33% an. Der Komplex **C-51** weist in R_1 -Position mit Trt einen noch größeren Rest auf, zeigt jedoch bei ähnlich niedriger Aktivität keine Stereoselektivität mehr. Offenbar ist mit der Kombination aus der Indanol-Gruppe und der Adamantylgruppe sterisch bereits ein Maximum erreicht. Die getesteten Diphenylsysteme zeigen bei *t*-Bu-Substitution noch eine Enantiomerenanreicherung von 14%, jedoch ist hier bereits die Adamantylsubstitution prohibitiv für die Stereoselektivität. Beide Versuchsreihen zeigen die Limitierung dieser Herangehensweise. Es konnte zwar bestätigt werden, dass mit steigendem sterischen Anspruch die Stereoselektivität begünstigt wird, jedoch ist ein Maximum der Anreicherung bei 33% mit **C-17** erreicht. Dabei bevorzugen (*1R,2S*)-substituierte Komplexe (*S*)-Propylenoxid und (*1S,2R*) das (*R*)-Enantiomer.

Reaktionen mit längerer Reaktionszeit von mehr als 7 Tagen zeigen nur eine marginale Umsatzsteigerung. Denkbar wäre, dass sich der Komplex unter den Reaktionsbedingungen der Katalyse zersetzt. Um dies zu überprüfen wurde die Reaktion mit **C-17** mittels ATR-IR-Spektroskopie genauer untersucht.

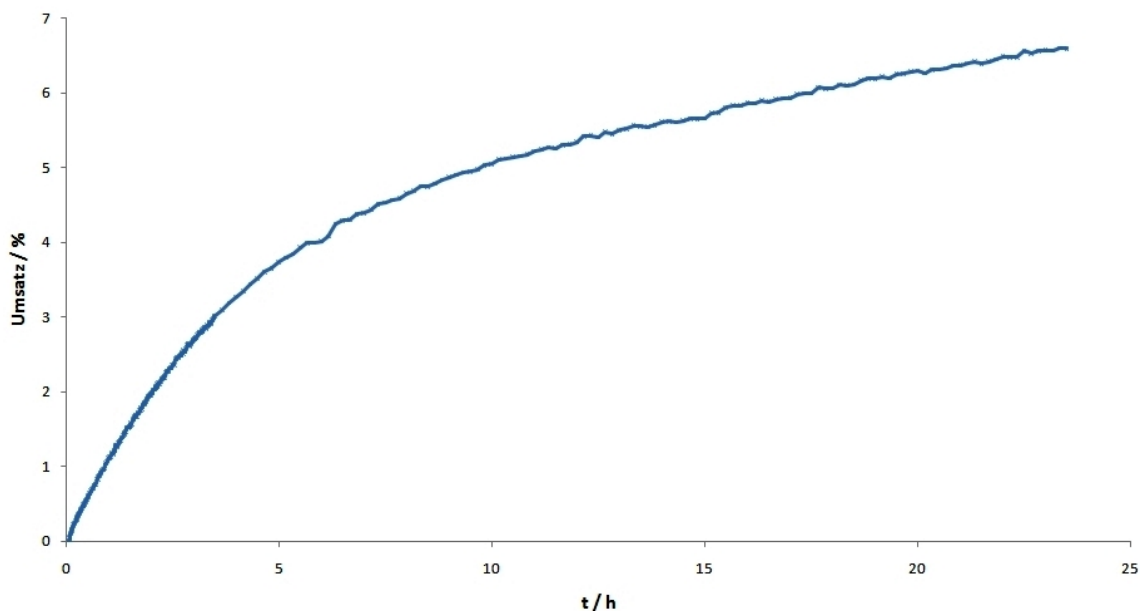


Abbildung 112: Zeitlicher Verlauf der Carbonylierung von PO; PO/**C-17**=700, T=25°C.

Zu Beginn der Reaktion ist ein nahezu linearer Anstieg des Umsatzes mit der Zeit zu beobachten, welcher nach etwa 4 h bei wenigen Prozent Umsatz abflacht und anschließend weiter linear ansteigt. IR-Signale des Katalysators bleiben in Lage als

Intensität über den Zeitraum konstant und deuten damit auf eine Stabilität der Verbindung hin. Eine andere Möglichkeit den Kurvenverlauf zu erklären, wäre die Aktivität ausgeprägter Dimere. Durch die Synthese entstehen μ -aqua verbrückte Dimere (vgl. Kristallstruktur *Abbildung 55*), welche analog zu den Ergebnisse von Jacobsen die Epoxide aktivieren könnten und auf diese Weise die Stereoselektivität begründen. Daher wurde die Carbonylierung bei verschiedenen Katalysatorkonzentrationen betrachtet.

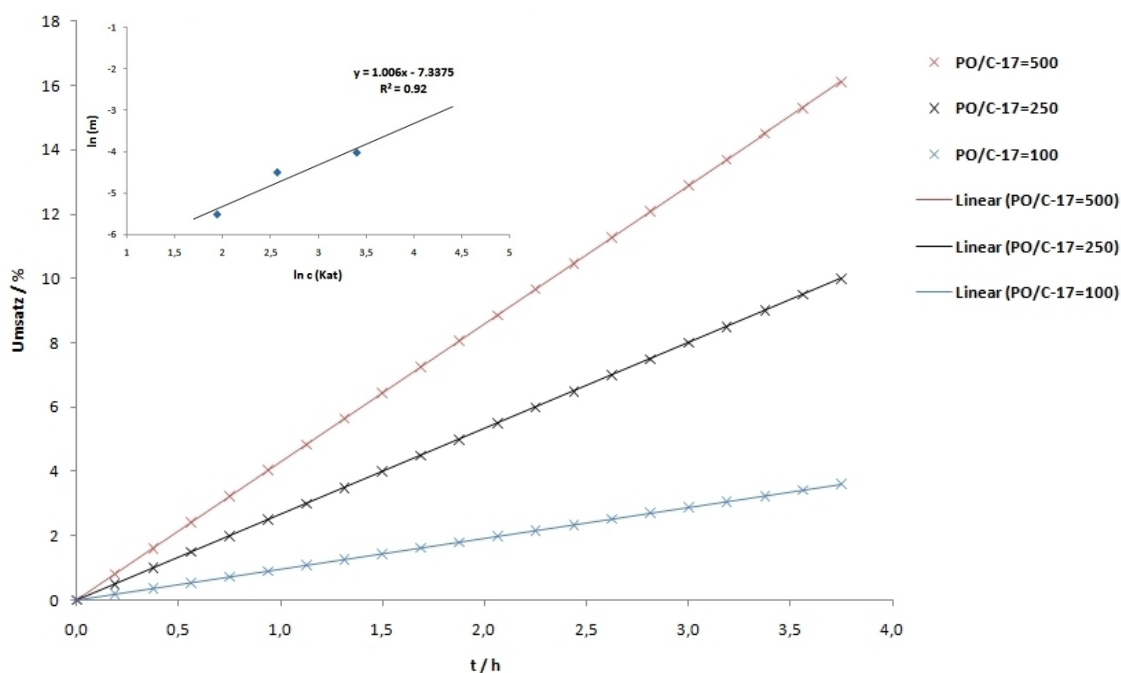


Abbildung 113: Anfangsgeschwindigkeit der Carbonylierung von PO; Bestimmung der RO des Katalysators.

Die Anfangsgeschwindigkeiten der Carbonylierung sind unabhängig von der Zeit zwischen Lösen der Komplexe und Aufpressen von CO zum Starten der Reaktion. Dies widerspricht einem Verlust der katalytischen Aktivität durch Aufbrechen dimerer Strukturen. Zudem lässt sich aus den drei Graphen die Reaktionsordnung bezüglich der Lewis-Säure zu $RO = 1$ bestimmen, was mit den bisherigen Ergebnissen zur Carbonylierung von Epoxiden von Coates übereinstimmt. Denkbar wäre auch, dass das entstehende β -BL stärker als PO an den Komplex bindet und somit die freien Koordinationsstellen blockiert. In der Tat, zeigt sich bei Ansätzen in denen der Katalysator erst in 2%-6% β -BL gelöst und anschließend mit PO versetzt wird, eine signifikant niedrigere Aktivität unabhängig von der Konzentration an β -BL. Wird hingegen der Katalysator erst in PO gelöst und anschließend mit 2% β -BL versetzt, so zeigen die Experimente keinen Unterschied zur Carbonylierung ohne β -BL-Zugabe (vgl. *Abbildung 114*).

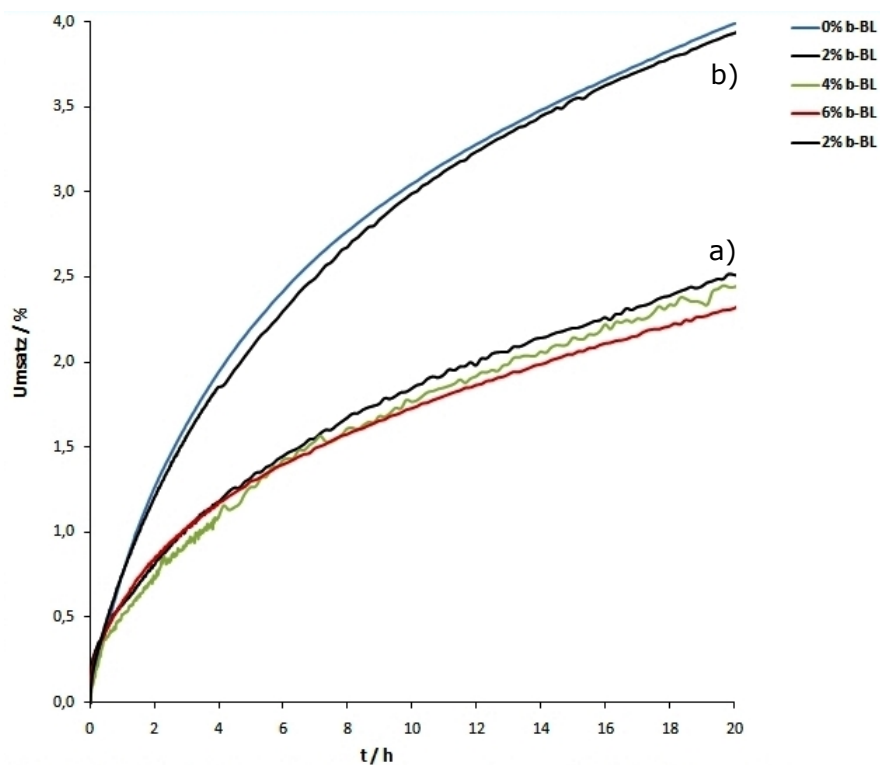


Abbildung 114: Zeitlicher Verlauf der Carbonylierung von PO in Gegenwart von β -BL;

PO/C-17=700, T=25°C;

a) Lösen von C-17 in 2% β -BL, anschließend Zugabe von PO.

b) Lösen von C-17 in PO, anschließend Zugabe von 2% β -BL.

Die Ergebnisse belegen eine Herabsetzung der Aktivität durch das entstehende Produkt und zeigen damit eine Limitierung in der Synthese von enantiomerenreinem β -BL. Um die Aktivität zu steigern muss die Temperatur deutlich erhöht werden, wobei die Stereoselektivität jedoch nahezu verloren geht.^[201-202] Daher muss nach anderen Wegen gesucht werden, die enantiofaciale Diskriminierung eines der beiden Epoxide zu erreichen.

Rieger et al. untersuchten bereits ein Co(salen)(CO) als Carbonylierungsreagenz, welches theoretisch analog zu den Ergebnissen von Jacobsen ein Dimer mit der Lewis-Säure ausbildet und die Epoxidöffnung beeinflusst (vgl. *Abbildung 115*). Die Ergebnisse der Katalyse unterscheiden sich jedoch nicht von denen mittels Na[Co(CO)₄] als Co-Katalysator.

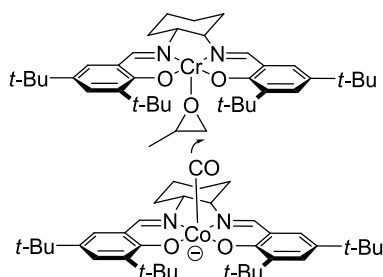


Abbildung 115: Ringöffnung von PO mit Co(salen) als Carbonylierungsreagenz.

Die bisher höchste Enantiomerenanreicherung von 33% konnte mittels **C-17** erreicht werden. Nach Lösen der Lewis-Säure werden aufgrund des hohen Überschusses alle Koordinationsstellen am Komplex mit PO belegt. Dies hat zur Folge, dass das angreifende Carbonylierungsreagenz auf drei Epoxide mit unterschiedlicher räumlicher Umgebung trifft. Um die Stereoselektivität der Katalyse auch bei erhöhten Temperaturen zu erreichen wäre daher eine Reduktion der möglichen Koordinationsstellen sinnvoll. Um dies zu erreichen sind verschiedene Wege denkbar. Zum einen könnten Liganden zu **C-17** hinzugegeben werden, welche stärker an die Lewis-Säure binden als PO. Dies würde zwar die Zahl der denkbaren Koordinationsmöglichkeiten für PO herabsetzen, doch kann nicht vorhergesagt werden, an welche Stellen diese Liganden binden, wodurch es höchst wahrscheinlich zu Komplexgemischen kommt. Darüber hinaus kann nicht gesagt werden, ob diese Liganden im Gleichgewicht gegen PO austauschen. Daher wäre der Einsatz von C_2 -symmetrischen vierzähligen Liganden vorzuziehen, der aufgrund der Symmetrie zwei identische freie Koordinationsstellen aufweist. Unter Berücksichtigung der Indanol-einheit ergibt sich damit folgende Struktur.

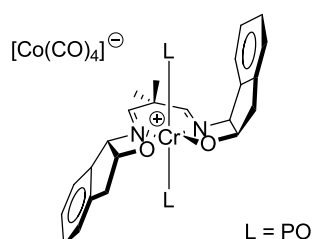


Abbildung 116: Denkbare C_2 -symmetrischer Chromkomplex.

Die Synthese des Liganden konnte in dieser Arbeit nicht fertiggestellt werden, da die Kondensation des 1-Amino-2-indanols weder mit Acetylaceton, Malondialdehyd noch substituierten Malondialdehyden gelang. Acetylaceton und das entsprechende Acetal

erweisen sich als zu unreaktiv. ESI-Spektren zeigen neben einer Wassereleminierung des Indanols nur das Produkt der Kondensation mit einem Aminoindanol. Die Abspaltung von Wasser lässt sich zwar durch die Einführung von Schutzgruppen verhindern, dennoch kann weder mittels NMR noch Massenspektren unabhängig von Temperatur (RT bis 110°C am Wasserabscheider) ein Hinweis auf das gewünschte Produkt erhalten werden. Um die Reaktivität zu erhöhen wurde Malondialdehyd untersucht, welcher jedoch bei geringen Mengen an Wasser spontan polymerisiert. Da bei der Kondensation jedoch H₂O freigesetzt wird, kommt es zu oligomeren Strukturen, die wiederum mit dem Aminoalkohol reagieren und zu einem unkontrollierbaren Reaktionsgemisch führen. Die Reaktivität des Malonaldehyds kann durch Substitution in 2-Position deutlich herabgesetzt werden. Daher wurde nach Domin et al. in fünf Stufen ein Cyclopentan-1,1-Dialdehyd dargestellt.^[208] Die anschließenden Kondensationsversuche führen erneut zu einem großen Produktgemisch, da zwei Dialdehyde durch Wasser zu Halbacetalen kondensieren, welche wiederum teilweise mit dem Aminoindanol reagieren können. ESI-Spektren zeigen zwar die Entstehung des gewünschten Liganden, doch belegen NMR-Analysen, die Entstehung von einer Vielzahl an anderen Produkten unabhängig von der Temperatur (-78°C bis 110°C, Wasserabscheider, Schutzgruppe TBDMS), welche aufgrund der niedrigen Ausbeuten nicht weiter aufgereinigt wurden.

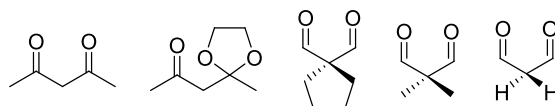


Abbildung 117: Bisher untersuchte Dicarbonylverbindungen zur Kondensation mit substituierten Aminoalkoholen.

12. Zusammenfassung und Ausblick

Poly(3-hydroxybutyrat) (PHB) ist ein interessantes, biokompatibles und biologisch abbaubares Polymer, das aufgrund seiner mechanischen Eigenschaften eine umweltfreundliche Alternative zu den weit verbreiteten Poly(olefin)en darstellt. Die bis heute aufwendige und daher teure Biosynthese des Materials ist ein Grund, weshalb PHB bisher nur in jenen Applikationen Anwendung findet, in denen die biologische Abbaubarkeit Zulassungsvoraussetzung ist. Mit dem weltweit steigenden Pro-Kopf-Verbrauch an Kunststoffen steht die Weltbevölkerung jedoch einer zunehmenden Entsorgungsproblematik gegenüber, wodurch sich der Bedarf nach einem kostengünstigen, biologisch abbaubaren Material erklärt. Dies gilt besonders für kurzlebige Anwendungen wie Verpackungsmaterialien. Daher wird besonders intensiv nach einem chemischen Zugang zu PHB gesucht, der dieses Polymer in einer katalytischen Reaktion aus günstigen und technisch verfügbaren Monomeren darstellt.

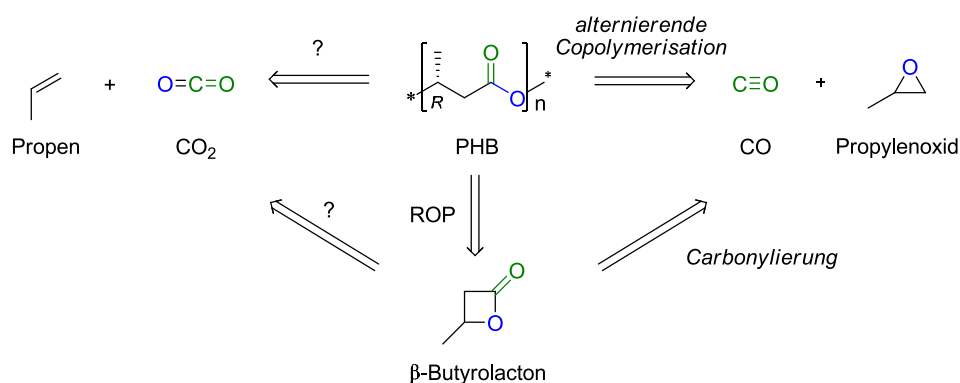


Abbildung 118: Retrosynthese von PHB in technisch verfügbare Edukte.

Die theoretische Retrosynthese legt eine Darstellung des Makromoleküls aus CO_2 und Propen als auch CO und Propylenoxid nahe (*Abbildung 118*). Neben der direkten Polymerisation dieser Ausgangsstoffe ist darüber hinaus ein zweistufiger Prozess über die Synthese und anschließende Ringöffnungspolymerisation von β -Butyrolacton (β -BL) möglich. Die Kupplung von Kohlenstoffdioxid und Propen an Nickelkomplexen ist zwar bekannt, doch eine weitere Insertion von CO_2 oder die reduktive Eliminierung zu β -BL sind sowohl thermodynamisch als auch der entropisch ungünstig und würden die externe Zufuhr von Energie durch z.B. UV-Strahlung erfordern. Die alternierende Copolymerisation von PO und CO wurde von Rieger et al. publiziert und aufgeklärt, doch der komplexe Reaktionsmechanismus macht die Einflussnahme auf die Taktizität des Polymers und die damit verbundenen Materialeigenschaften unmöglich. Daher wurde das Hauptaugenmerk in dieser Arbeit auf die ROP von β -BL gelegt.

Diese gelingt durch Cr^{III}(salphen)-Katalysatoren, welche mit guten Aktivitäten (TOF bis zu 200 h⁻¹) die notwendigen Molekulargewichte ($M_w > 200\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) bei einer geringen Stereoselektivität ($P_m \sim 0.65$) generieren. Im Übergangszustand arrangieren sich zwei Komplexe in einer Zwei-Zentren-Katalyse und schließen dabei die wachsende Kette als auch die nächste Monomereinheit in einen chiralen Käfig ein, wodurch in einer exothermen Reaktion eines der beiden Enantiomere begünstigt wird. Die Aufklärung des Mechanismus gelang unter Zuhilfenahme von DFT-Berechnungen gestützt durch kinetische Messungen mittels *in situ* ATR-IR-Spektroskopie. Die geringe Teiltaktizität lässt sich demnach aus einem Wechselspiel aus Ein- bzw. Zwei-Zentren-Katalyse erklären. Für eine industrielle Nutzung ist diese Reaktion jedoch nicht geeignet. Zum einen bedingt die Toxizität des Chroms einen weiteren Reinigungsschritt, der den Preisvorteil der chemischen gegenüber der fermentativen Synthese zunichtemacht. Zum anderen hat sich diese Polymerisation als äußerst sensitiv gegenüber typischen Verunreinigungen wie Wasser, dem Hydrolyseprodukt des Monomers 3-Hydroxybuttersäure und Spuren der Katalysatorvorstufe erwiesen. Verschiedene Substitutionen am Liganden zeigen, dass schwache Akzeptoren wie Cl oder Br die Aktivität der Komplexe steigern, starke Akzeptoren (CN, CF₃) und Donoren (*t*-Bu) führen hingegen zu inaktiven Molekülen, da die notwendige Dynamik im Ligandenaustausch für diese Reaktion nicht gewährleistet ist. Demzufolge ist es nicht möglich, die Aktivität der Chromkatalysatoren in dem Maße zu steigern, dass der Katalysatorgehalt im fertigen Endmaterial auf ein anwendbares Level sinkt.

Daher wurde mit der Suche nach neuen polymerisationsaktiven Spezies begonnen, welche auf weniger toxischen Metallen beruhen. Wechselwirkungen zwischen Lacton, wachsender Kette und Lewis-Säure wurden vorab quantenchemisch untersucht. Dabei zeigt sich eine erhebliche Diskrepanz zwischen dem zuerst verwendeten Modellsystem (vgl. *Abbildung 63*, S.82) und dem praktischen Versuch. Berechnungen des realen Experiments zeigen zwar Verbesserungen, dennoch erwiesen sich viele Lewis-Säuren mit aussichtsreichen Wechselwirkungen wie Al(salphen) oder Fe(salphen) als inaktiv.

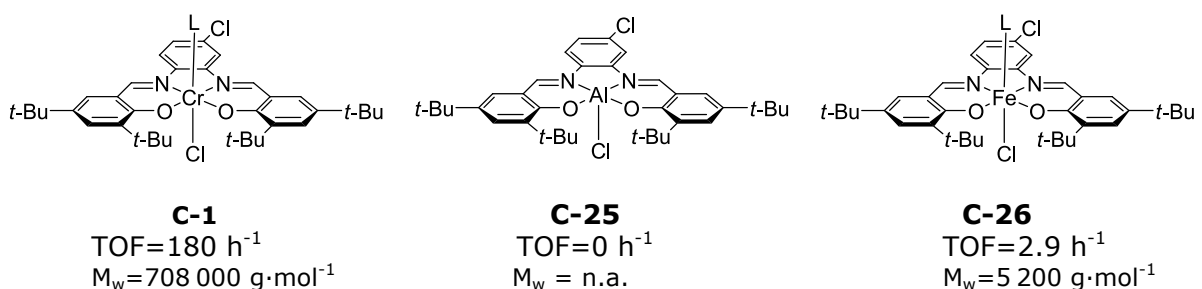


Abbildung 119: Vergleich der untersuchten Metall(salphen)-Strukturen.

Die untersuchten Metallocene erweisen sich als äußerst empfindlich gegenüber dem Lacton und residualen Verunreinigungen, weshalb eine Katalyse kaum möglich ist. Lediglich Cp_2ZrMe_2 zeigt eine geringfügige Aktivität ($\text{TOF}=2.2 \text{ h}^{-1}$, $M_w=11\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Eine saubere Oligomerisation ohne Nebenprodukte kann auch mit Cp_2YCl bzw. Cp_2YbOAc beobachtet werden, nachdem jedoch Ergebnisse mit Zinkkatalysatoren vielversprechender schienen, wurden diese Systeme nicht weiter untersucht.

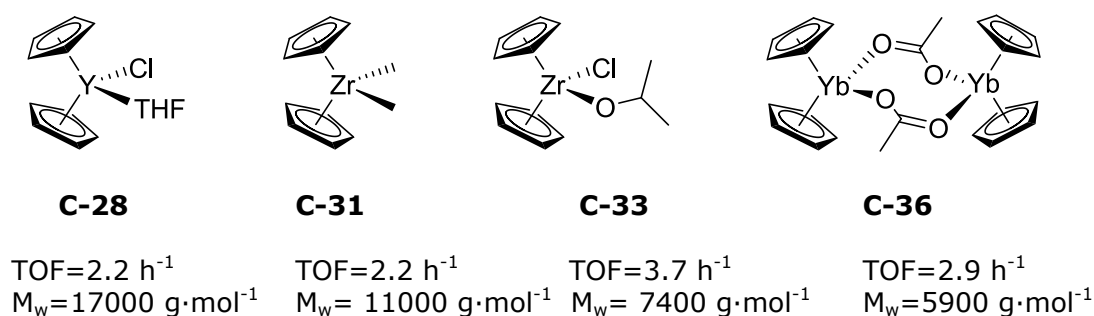


Abbildung 120: Vergleich der geringfügig aktiven Metallocenkomplexe.

Ein toxikologisch sehr interessantes Übergangsmetall ist Zink, das DFT-Berechnungen nach günstigere Übergangszustände als die bekannten hochaktiven Yttriumkatalysatoren nach Carpentier aufweisen. Tridentate neutrale Zinkkomplexe mit N,O,O-Liganden zeigen jedoch eine sehr geringe Wechselwirkung mit der wachsenden Kette und widerlegen erneut die Ergebnisse der Quantenchemie. Um die Bindungsstärke zu erhöhen werden kationische N,N,O-Zinkkomplexe synthetisiert, welche wiederum eine geringe Stabilität aufweisen und in einer Gleichgewichtsreaktion unter Regeneration der Metallierungspezies zu oktaedrischen Zinkkomplexen umlagern. Diese Folgereaktion wurde mittels NMR-Studien und schließlich durch Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt. Durch geeignete Reaktionsbedingungen kann der gewünschte Komplex **C-41** synthetisiert werden, welcher eine geringe Aktivität für die ROP von β -BL zeigt. Durch Einführung einer *tert*-Butylgruppe in den Liganden kann die Geschwindigkeit der Umlagerung erheblich herabgesetzt und gleichzeitig die Aktivität des Katalysators **C-43** signifikant gesteigert werden. Durch zusätzliche Koordination eines Donormoleküls (THF) kann die Umlagerung gänzlich unterdrückt werden, jedoch verliert das Addukt **C-43·THF** seine Aktivität, da der zusätzliche Donor stärker an den Metallkomplex bindet als β -BL. Anders hingegen beim bidentaten Zinkkomplex **C-45**, welcher nur als THF-Addukt zu isolieren ist und dennoch eine hohe Aktivität für die Ringöffnung zeigt ($\text{TOF}=260 \text{ h}^{-1}$).

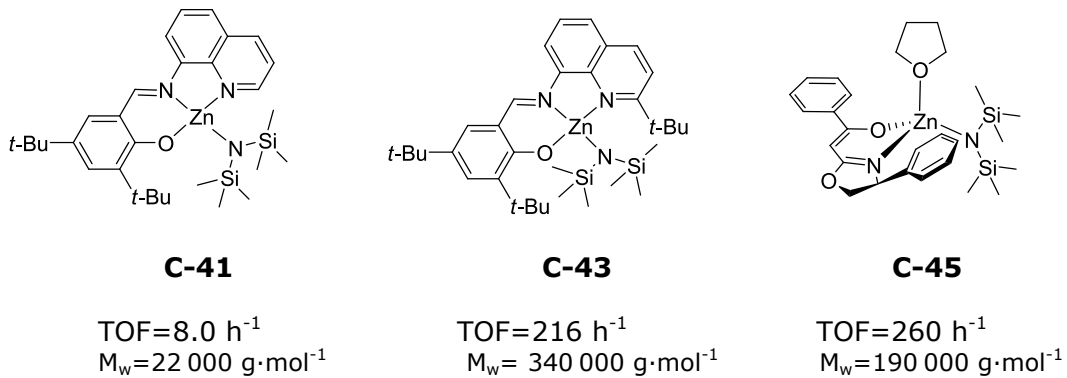


Abbildung 121: Aktive Zinkkatalysatoren für die ROP von β -BL.

Alle genannten Komplexe zeigen jedoch keine Stereoselektivität und generieren ataktische Polymere. Um die gewünschte Taktizität zu erhalten wären prinzipiell zwei Wege denkbar. Aufbauend auf den Ergebnissen mit **C-43** wäre der Einfluss von chiralen Resten anstelle der *t*-Bu-Gruppe am Quinolin interessant. Darüber hinaus könnte durch Hydrierung der Iminbindung und Umsetzung mit 2-Chlorethylmethylether ein neutraler Ligand eingeführt werden, welcher den Komplex zum einen zusätzlich stabilisiert, zum anderen die Koordinationsmöglichkeiten für β -BL einschränkt (vgl. *Abbildung 122*). Durch den vergrößerten sterischen Anspruch des Liganden wäre eine Stereoselektivität analog zu Carpentiers Yttriumkatalysatoren möglich. Jedoch darf die Bindungsstärke des zusätzlichen Neutralliganden (XR) nicht zu stark gewählt werden, da sonst analog zu **C-43·THF** die Aktivität gänzlich verloren geht.

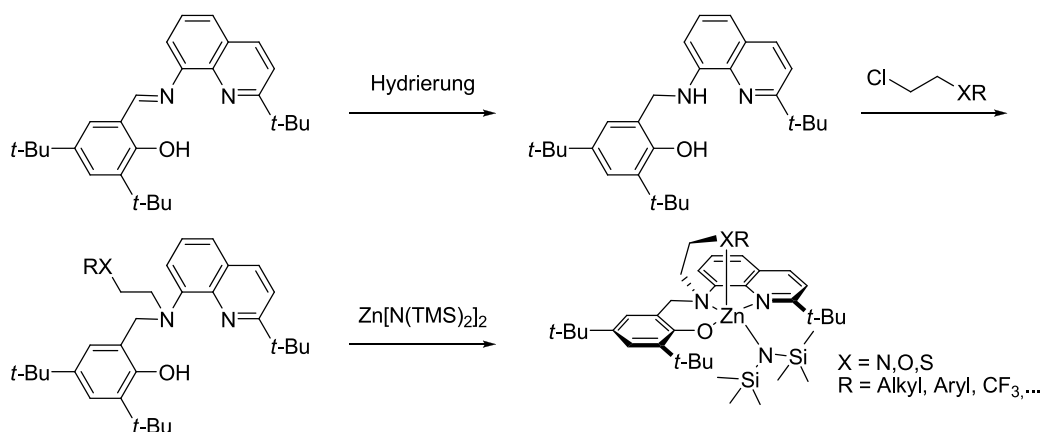


Abbildung 122: Mögliches Syntheseschema zu neuen kationischen N,N,O,X-Zinkkomplexen für die stereoselektive ROP von β -BL.

Eine andere Möglichkeit, hochmolekulare und teiltaktische PHBs darzustellen, wäre die Beimischung von enantiomerenreinen zu racemischen β -BL und diese Mischung mittels

C-43 oder **C-45** unter Retention der Stereochemie zu polymerisieren. Dies erfordert jedoch die selektive Synthese eines der beiden β -BL-Enantiomere aus racemischem Propylenoxid.

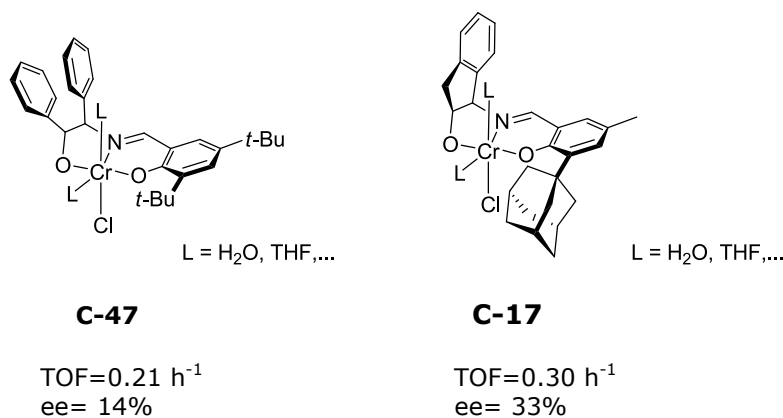


Abbildung 123: Lewis-Säuren für die enantiomerenangereicherte Synthese von β -BL aus PO.

Die beiden Lewis-Säuren katalysieren die Carbonylierung von PO stereoselektiv mit einer Enantiomerenanreicherung von 14% (**C-47**) bzw. 33% (**C-17**) bei niedrigen Aktivitäten (TOF < 0.5 h⁻¹). Mit steigender Temperatur und steigender Aktivität verlieren diese Katalysatoren ihre Selektivität, darüber hinaus ist ihr Einsatz bei niedrigen Temperaturen limitiert. So konnte im Rahmen dieser Arbeit gezeigt werden, dass das Produkt der Carbonylierung β -BL den Komplex blockiert und damit die niedrige Aktivität bedingt. Die enantioselektive Carbonylierung von PO ist noch ein sehr junges Forschungsgebiet. Um diese Reaktion genauer aufzuklären, Limitierungen herauszuarbeiten und in Folge dessen zu umgehen, ist die Synthese von Lewis-Säuren sinnvoll, die in Lösung anstelle von drei variablen eine definierte Koordinationsstelle haben. Solche Katalysatorsysteme sind bisher für diese Reaktion noch nicht untersucht worden.

Die bis heute alleinige biotechnologische Herstellung von PHB ist sicherlich noch nicht ausgereift. So werden in Zukunft einige aktuelle Limitierungen überwunden werden können, dennoch versprechen metallorganische Routen zu PHB allgemein signifikant niedrigere Produktionskosten, bedingt durch die wegfallende Aufreinigung. Diese Routen bieten jedoch noch weitere Vorteile, wie die Variabilität der Stereochemie, welche die Handhabung des Materials und die Fertigung des Endprodukts erleichtern. Weiterführende Forschungsarbeiten auf diesem Gebiet sind daher lohnenswert.

13. Summary

Poly(3-hydroxybutyrate) PHB is an interesting biocompatible and biodegradable polymer which exhibits mechanical properties equal to poly(olefin)s and is therefore considered as an environmental friendly alternative. Today's extensive biotechnological synthesis giving high-price PHB is the reason for this material being implemented in new areas of applications in which biodegradability is required for admission instead of established plastics markets. Since the per capita consumption of synthetic materials is continuously rising, the world population is more and more facing a disposal problem which results in a strong demand for biodegradable polymers, especially in short-lived applications such as packaging materials. Therefore intensive investigations are ongoing to find a chemical synthetic pathway towards PHB from commercially available and low-cost feedstocks.

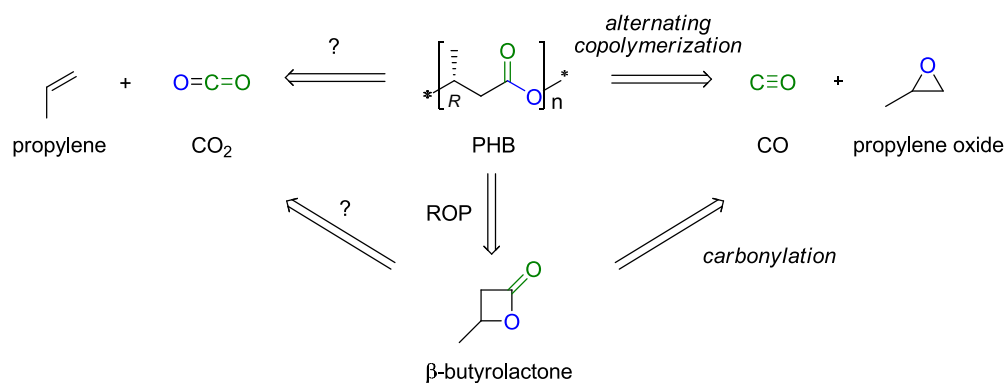


Figure 118: Retrosynthesis of PHB towards commercial available feedstocks.

Looking at the retrosynthesis of PHB, CO₂ and propylene as well as propylene oxide (PO) and carbon monoxide (CO) are promising building blocks for the production of low cost PHB. Besides an alternating copolymerization of these feedstocks a two step process is meaningful, involving first the synthesis of β-butyrolactone and a subsequent ring-opening polymerization. Coupling of carbon dioxide and propylene is known from the literature literature using nickel complexes, however neither further insertion of CO₂ nor reductive elimination to β-BL are thermodynamically favored and require therefore external energy input via e.g. UV-radiation. The alternating copolymerization of CO and PO has been discovered by Rieger et al., however since the reaction mechanism is fairly complex no control over the tacticity of the polymer to yield meaningful mechanical properties was found. Thus the main focus of attention of this work was turned towards ROP of β-BL.

Cr^{III} (salphen) complexes convert racemic β -BL to isotactic enriched polymers of high molecular weight (M_w up to $800\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) at high rates (TOF up to 200 h^{-1}). In a dual-site catalysis two achiral complexes arrange themselves in a chiral cage entrapping both the growing chain and the incoming near monomer, where in an exothermic reaction one enantiomer is preferred. In this work the mechanism of the reaction is clarified by detailed DFT calculations supported by kinetic studies using ATR-IR-spectroscopy. The partial isotactic polymer microstructure is the result of different, coincidentally occurring mechanisms. The practical use of this reaction on an industrial scale is very low. Since regulations, which permit only low metal concentrations in the compounded product, must strictly be adhered to, the activity of the catalysts is still too low. Removal of the chromium after the synthesis is costly and compensates raw material or process related benefits. In addition, the polymerization is proved to be highly sensitive to typical impurities such as water, 3-hydroxy butyric acid resulting from the hydrolysis of β -BL as well as catalyst precursor. Various substitution patterns in the ligand proof weak acceptors to increase productivity, introduction of strong acceptors or donors give almost inactive species, since the necessary dynamic ligand exchange is prohibited. Therefore it is not possible to increase the activity of these catalysts so that their residues fulfill international regulations.

Thus an intensive search for new active species has been performed, based on more environmentally friendly metals. Interactions between lactone, growing chain and Lewis acid were investigated in advance using molecular modeling. However, the results from the model system used (see *Abbildung 63*, p.82) differ significantly from the experiment. Although DFT calculations of the real system show slight improvements, a lot of Lewis acids with promising interactions turned out to be inactive, such as Al (salphen) (**C-25**) or Fe (salphen) (**C-28**).

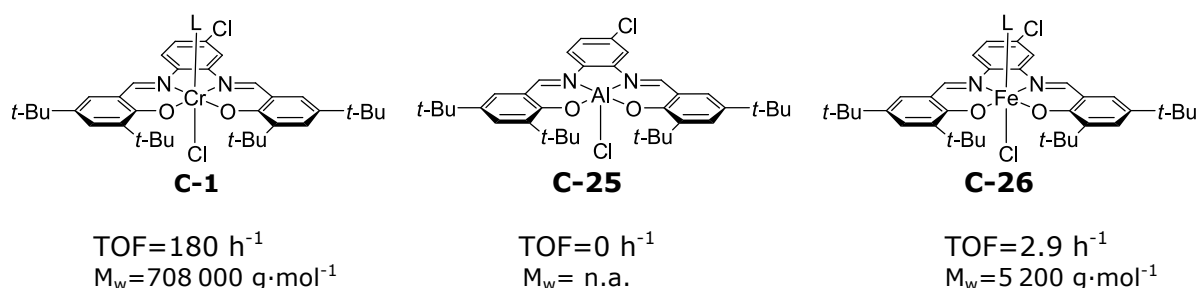


Figure 119: Comparison of differently active metal(salphen) structures.

The tested metallocenes were proved to be highly sensitive to β -BL and the residual impurities therein, which explains the poor results of the catalysis. Besides low activity of Cp_2ZrMe_2 (**C-31**) ($\text{TOF}=2.2 \text{ h}^{-1}$, $M_w=11\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) a smooth oligomerisation of β -BL without generation of by-products has been observed using $\text{Cp}_2\text{Y}(\text{THF})\text{Cl}$ (**C-28**) or Cp_2YbOAc (**C-36**) respectively. However, no deeper investigation of such structures has been performed since more promising results have been found using zinc complexes.

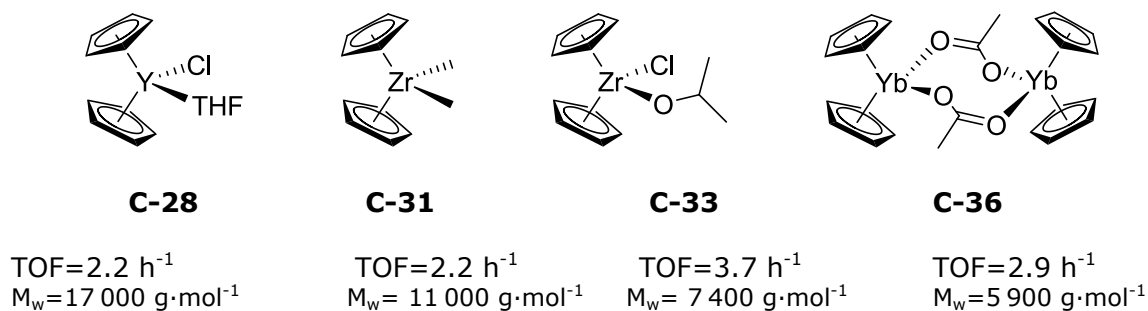


Figure 120: Comparison of low-active metallocene species.

According to DFT calculations the toxicologically interesting transition metal zinc shows even more energetically favored transition states compared to Carpentier's highly active yttrium-based catalysts. Neutral tridentate zinc complexes of N,O,O-ligand type however show no activity at all due to weak interactions between the Lewis acid and the growing chain and underline the mismatch between the theoretical and practical experiment. In order to increase the bond strength of the chain end to the Lewis acid, cationic N,N,O-type zinc complexes have been synthesized, which turned out to be instable and rearrange in equilibrium under regeneration of the metal precursor to octahedral complexes. This consecutive reaction was proven by NMR-studies and x-ray crystallography. Using adequate reaction conditions the desired tridentate complex **C-41** can be obtained, which showed low activity in the ROP of β -BL. Introduction of a *t*-Bu group into the catalyst decreases the rearrangement rate and thus increases productivity of the catalysts. Additional stabilization by donors such as THF (**C-43·THF**) hinder these complexes from rearrangement; however no activity can be observed anymore. Obviously THF is preventing β -butyrolactone from binding to the catalyst. In contrast bidentate zinc complex **C-45** can only be isolated as THF adduct but still gives high rate ($\text{TOF}=260 \text{ h}^{-1}$) as well as high molecular weight ($M_w = 200\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

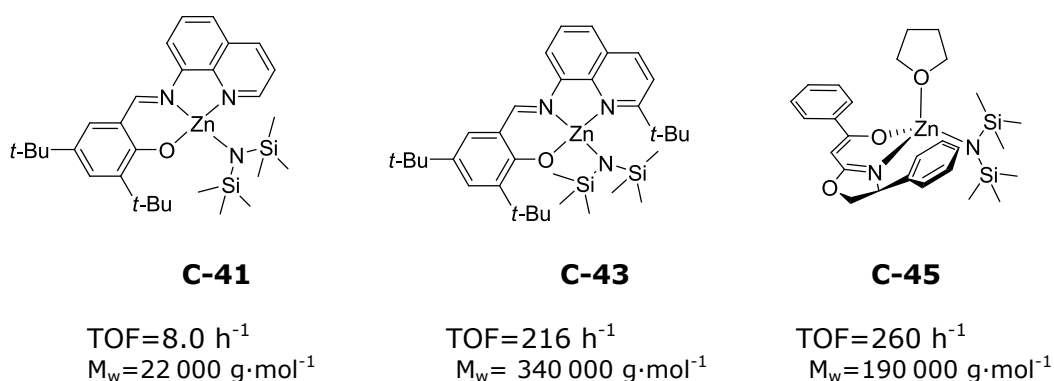


Figure 121: Active zinc catalysts for the ROP of β -BL.

All newly developed metal complexes showed no stereoselectivity generating atactic materials. In order to get the desired tacticity two principal pathways are imaginable. Based on the results obtained using **C-43** the influence of chiral substituents instead of achiral t-Bu group is interesting. Furthermore by hydrogenation of the imine double bond and reaction with 2-Chloroethylmethylether an additional neutral ligand can be introduced to further stabilize the reactive species and affect β -BL coordination. The resulting higher steric demand could lead to a stereocontrol similarly to Carpentier's yttrium-based catalysts. However, binding of this additional neutral ligand should not be too strong in order to allow β -BL interaction with the zinc center and avoid inactivity as seen when using **C-43·THF**.

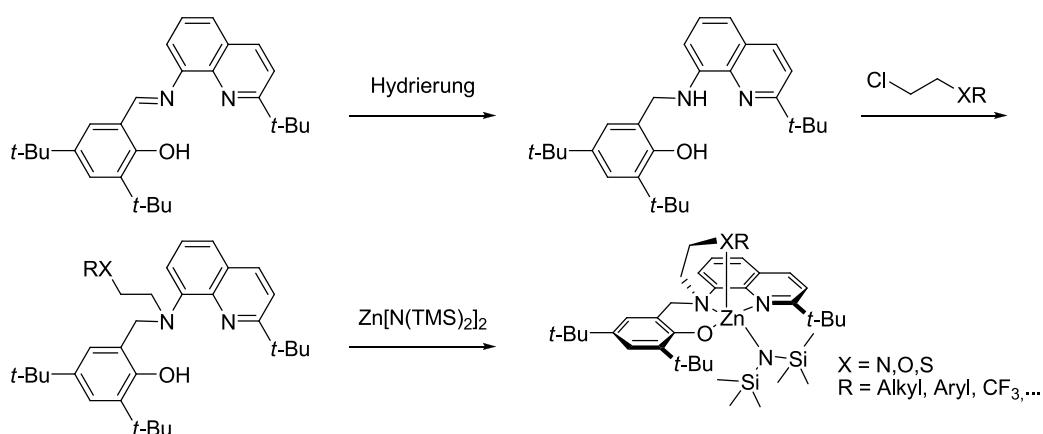


Figure 121: Possible reaction scheme towards cationic N,N,O,X-type zinc complexes for stereoselective ROP of β -BL.

Another possibility to obtain high molecular weight variable isotactic PHBs would be the addition of enantiopure β -BL to racemic β -BL and polymerization of such mixtures using newly developed catalysts **C-43** or **C-45** under retention of the stereocenter. However,

this requires the selective synthesis of one of the two enantiomers from racemic propylene oxide.

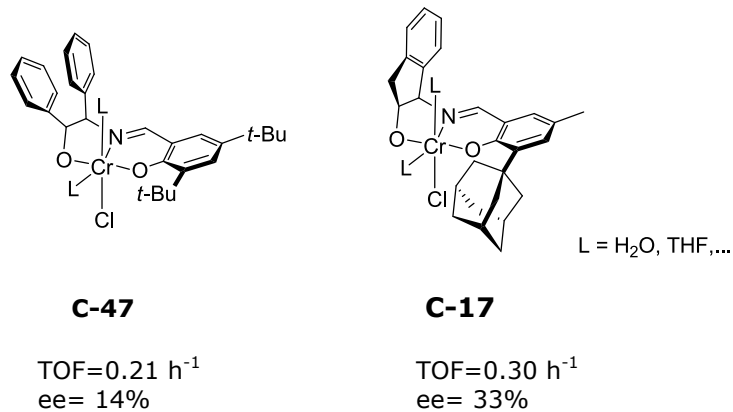


Figure 121: Lewis acids for the synthesis of enantioenriched β -BL from racemic PO.

The two Lewis acids **C-47** and **C-17** enable the stereoselective carbonylation of PO yielding β -butyrolactone with an enantiomeric excess of 14% or 33% respectively at low rate (TOF < 0.5 h⁻¹). Temperature increase leads to higher activity, however lower stereoselectivities are achieved. The use of such catalysts at ambient conditions is limited since the product of the reaction β -BL blocks the active site of the catalyst and therefore lowers activity. The enantioselective carbonylation of PO is still in its infancy and further research is highly recommended. In order to resolve limitations of such catalysts, investigations of Lewis acids bearing one defined coordination site instead of three variable ones would be meaningful. Such structures have not been tested yet for the selective carbonylation of PO.

Biotechnological syntheses of PHB are not fully developed yet and some limitations may be overcome in the near future. However, the synthesis of biodegradable polymers in a catalytic manner offers many advantages not only with regard to price, thus further research in this field seems really worthwhile.

14. Experimentalteil

14.1 Allgemein

14.1.1 DFT-Berechnungen

Alle theoretischen Berechnungen zur Zwei-Zentren-Katalyse wurden durch Dr. Ferenc Molnar, alle weiteren von Dr. Peter Deglmann der BASF SE vorgenommen. Die Polymerisation wurde in einzelne Teilreaktionen aufgespalten. Für jeden der Teilschritte wurde der zugehörige Reaktionsmechanismus durch die Lokalisierung des Übergangszustandes, der Reaktanden und Produkte untersucht. Die Art der Übergangszustände wurde jeweils verifiziert (nur ein negativer Eigenwert der Hessematrix). Die Identifizierung der Reaktanden und Produkte erfolgt durch die Induzierung kleiner Verformungen in der Struktur des Übergangszustands in Richtung des Eigenvektors mit dem negativen Eigenwert. Verformungen mit positiver und negativer Amplitude führen zu Reaktanden und Produkten nach anschließender Geometrieoptimierung.

Dichtefunktionaltheorie (DFT) für Energetik

Funktional: BP86

Basissätze: SV(P) nur für Strukturoptimierungen

TZVP für genauere Strukturoptimierungen und Energien

Programmpaket: TURBOMOLE

Solvatationsmodelle: COSMO und COSMO-RS

H, G, S: via klassische statistische Thermodynamik (aus berechneten Strukturen und Schwingungsspektren)

14.1.2 Vorbemerkungen

Alle Reaktionen mit luft- oder feuchtigkeitsempfindlichen Reagenzien wurden unter Schutzgasatmosphäre mittels Standard-Schlenktechnik in ausgeheizten Glasgeräten durchgeführt. Die eingesetzten Reagenzien und Lösungsmittel wurden gegebenenfalls über Standardverfahren getrocknet und unter Schutzgasatmosphäre gelagert. Als Schutzgas wurde Argon 5.0 verwendet. Die Reinheit des verwendeten Kohlenstoffmonoxids betrug 3.0. Alle angegebenen Drücke der Vakuumdestillationen entsprechen den gemessenen Drücken am Manometer der Pumpe.



14.1.3 Lösemittel

Die Trocknung der Lösemittel Tetrahydrofuran, Diethylether, Toluol und Pentan erfolgte über ein Solvent Purification System (SPS) MB SPS-800 der Firma *MBraun*. Die Lösungsmittel wurden unter Argonatmosphäre und über Molsieb 4Å gelagert.

Ethanol: Wie von der Firma *Merck* als Ethanol p. A. bezogen, verwendet.

Ethylacetat: Bezogen von der Materialverwaltung der Technischen Universität München, vor dem Einsatz unter vermindertem Druck abdestilliert.

Hexan: Bezogen von der Materialverwaltung der Technischen Universität München, vor dem Einsatz unter vermindertem Druck abdestilliert.

Dichlormethan: Rühren über P_2O_5 , anschließend Schutzgasdestillation.

Tetrahydrofuran: Vollständige Trocknung mittels Rückflusserhitzen über Natrium/Kalium und Benzophenon, anschließend Destillation.

Benzol- d_6 : Trocknung über CaH_2 , anschließend Destillation.

Chloroform- d_1 : Trocknung über CaH_2 , anschließend Destillation.

Dichlormethan- d_2 : Trocknung über CaH_2 , anschließend Destillation.

14.1.4 Aufreinigung β -Butyrolacton

β -Butyrolacton der Firma Sigma-Aldrich wurde für 12 h über Calciumhydrid bei RT gerührt. Anschließend für 3 h refluxiert ($p = 10$ mbar) und über eine 1.8 m lange Drehbandkolonne abdestilliert (vgl. Kapitel 6.1.4, S.46). Die Lagerung erfolgte unter Lichtausschluss und Argonatmosphäre.



Gelpermeationschromatographie (GPC)

GPC-Messungen wurden an einer GPC 50 der Firma *Varian* durchgeführt (HPLC-Pumpe Mod. 510). Die Säulen waren mit PLgel 5 mm (mixed B 60 cm) befüllt. Als Eluent diente Chloroform. Detektion erfolgte mittels RI-Detektor. Zur Kalibrierung wurden Poly(styrol)-standards eingesetzt und mit der Software CIRRUS ausgewertet.

Chirale HPLC

Die chiralen HPLC Messungen erfolgten auf einem SECcurity GPC System der Firma *Polymer Standard Service* (PSS) mit AGILENT G1329A ALS Autosampler. Die Auftrennung erfolgte per Celluloseacetatsäule bei einem Durchfluss von $0.5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

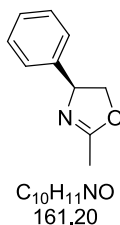
ATR-IR-Spektroskopie

Die Kinetiken wurden in einem live IR Autoklaven ReactIR 45m der Firma *Mettler Toledo* mit SiComp™ ATR Kristall gemessen und über die Software iC IR 4.0 ausgewertet. Das β -BL Signal wurde bei allen Ansätzen auf den Bereich zwischen 1877 cm^{-1} und 1797 cm^{-1} festgelegt.

14.2 Synthesen

14.2.1 Organische Vorstufen

14.2.1.12-Methyl-4-phenyl-4,5-dihydrooxazol



Durchführung:

(*R*)-2-Phenylglycinol (5.15 g, 37.5 mmol, 1.0 eq.) wird in 30 mL 1,2-Dichlorethan gelöst und tropfenweise mit Trimethylorthoacetat (5.27 mL, 41.3 mmol, 1.1 eq.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird für 5 h refluxiert und anschließend das Lösemittel entfernt. Das erhaltene Produkt zeigt keine Verunreinigungen, kann jedoch aus Ethylacetat umkristallisiert werden.

Ausbeute: 5.42 g (89%) gelbes Öl, 4.76 g (78%) weiße Kristalle

Analytik:

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ / ppm: 7.30 – 7.06 (m, 5H, H_{Ar}), 5.05 (t, 1H, $-CH-$), 4.48 (dd, 1H, $-CHH-$), 3.96 (t, $-CHH-$), 1.98 (d, 3H, $-CH_3$).

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ / ppm: 166.13, 142.44, 128.87, 127.69, 126.68, 74.85, 69.77, 14.05.

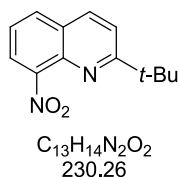
EA (für $C_{10}H_{11}NO$):

Berechnet / % C 74.51, H 6.88, N 8.69.

Experimentell / % C 72.92, H 7.05, N 8.81.

EI / $m \cdot z^{-1}$: 161.0 [M^+]

14.2.1.2 2-tert-butyl-8-nitroquinolin



Durchführung:

8-Nitroquinolin (5.00 g, 28.7 mmol, 1.0 eq.) wird in 150 mL Chlorbenzol und 150 mL Wasser gelöst. Das Reaktionsgemisch wird entgast und unter Argonatmosphäre mit Trifluoressigsäure (2.14 mL, 28.7 mmol, 1.0 eq.), Pivalinsäure (3.22 g, 31.6 mmol, 1.1 eq.) und Silbernitrat (0.39 g, 2.30 mmol, 0.08 eq.) versetzt und am Rückfluss erhitzt. Portionsweise wird Ammoniumperoxodisulfat (13.1 g, 57.4 mmol, 2.0 eq.) über 5 h als Feststoff zugegeben, schließlich auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Reaktionsgemisch wird mit Natriumhydroxid neutralisiert, die wässrige Phase mit Dichlormethan (3 × 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (Hexan/EE, 4:1, $R_f = 0.42$) gereinigt.

Ausbeute: 5.91 g (89%) gelber Feststoff

Analytik:

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ / ppm: 8.15 (d, 1H, \mathbf{H}_{Ar}), 7.95 (ddd, 2H, \mathbf{H}_{Ar}), 7.65 (d, 1H, \mathbf{H}_{Ar}), 7.57 – 7.47 (m, 1H, \mathbf{H}_{Ar}), 1.44 (s, 9H, *t*-Bu).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ / ppm: 172.06, 148.49, 138.57, 135.90, 131.27, 127.41, 124.37, 123.04, 120.13, 38.83, 29.94.

IR $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} : 2963, 2926, 2865, 1600, 1525, 1498, 1392, 1362, 1126, 839.

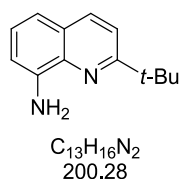
EA (für $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_2$):

Berechnet / % C 67.81, H 6.13, N 12.17.

Experimentell / % C 67.72 H 6.31 N 11.77.

EI / $\text{m}\cdot\text{z}^{-1}$: 230.1 [M^+]

14.2.1.3 2-tert-butyl-8-aminoquinolin

Durchführung:

2-tert-Butyl-8-nitroquinolin (1.00 g, 4.34 mmol, 1.0 eq.) und eine katalytische Menge Raney-Nickel werden in Ethanol gegeben und über Nacht mit Wasserstoff (10 bar) in einem Druckreaktor gerührt. Nach Filtration wird das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt.

Ausbeute: 0.87 g (>99%) gelbes Öl

Analytik:

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ / ppm: 7.96 (d, 1H, **H_{Ar}**), 7.46 (d, 1H, **H_{Ar}**), 7.25 – 7.17 (m, 1H, **H_{Ar}**), 7.12 – 7.03 (m, 1H, **H_{Ar}**), 6.87 (dd, 1H, **H_{Ar}**), 4.96 (s, 2H, -NH₂), 1.44 (s, 9H, t-Bu).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) δ / ppm: 166.46, 143.89, 137.10, 136.12, 126.91, 126.54, 118.59, 115.79, 109.97, 38.21, 30.32.

IR $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹: 3477, 3373, 3045, 2958, 2863, 1616, 1502, 1481, 1466, 1432, 1381, 1123, 832, 745.

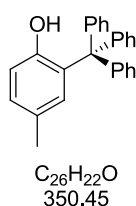
EA (für C₁₃H₁₆N₂):

Berechnet / % C 77.96, H 8.05, N 13.99.

Experimentell / % C 77.53 H 8.05 N 13.66.

EI / m·z⁻¹: 200.1 [M⁺]

14.2.1.4 4-Methyl-2-Tritylphenol



Durchführung:

Eine Schmelze von p-Cresol (109 g, 1.00 mol, 8.0 eq.) wird bei 100 °C portionsweise mit Natrium (2.74 g, 0.12 mol, 1.2 eq.) versetzt. Sobald das Natrium quantitativ abreagiert ist, wird Tritylchlorid (27.4 g, 0.10 mol, 1.0 eq.) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch für 3 h auf 130-140°C erhitzt. Nach dem Abkühlen werden 300 mL Ether zugegeben, die organische Phase mit 2 M NaOH (3 × 150 mL) gewaschen, anschließend über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt wird durch Umkristallisation aus Ethanol aufgereinigt.

Ausbeute: 22.9 g (65%) weiße Kristalle

Analytik:

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ / ppm: 7.33 – 7.18 (m, 17H, Trt), 7.05 (dd, 1H, **H_{Ar}**), 6.89 (d, 1H, **H_{Ar}**), 6.74 (d, 1H, **H_{Ar}**), 4.37 (s, 1H, -OH), 2.19 (s, 3H, -CH₃).

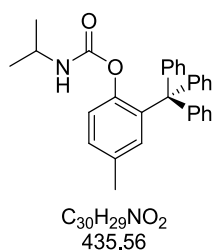
EA (für C₂₆H₂₂O):

Berechnet / % C 89.11, H 6.33.

Experimentell / % C 88.71, H 6.22.

EI / m·z⁻¹: 351.1 [M]⁺

14.2.1.5 Isopropylcabaminsäure-4-methyl-2-tritylphenylester



Durchführung: Standard-Schlenk

Zu einer auf 0°C gekühlten Lösung aus 4-Methyl-2-tritylphenol (22.0 g, 62.7 mmol, 1.0 eq.) und 0.77 mg DMAP (0.08 g, 6.3 mmol, 0.1 eq.) in 80 mL trockenem THF wird Isopropylisocyanat (8.57 g, 69.1 mmol, 1.1 eq.) zugegeben und das Reaktionsgemisch über Nacht auf 60°C erhitzt. Anschließend wird auf RT abgekühlt, 2 M HCl (70 mL) zugegeben und das Gemisch mit Ether (150 mL) extrahiert. Die organische Phase wird mit gesättigter NaHCO₃-Lösung (100 mL) gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt wird durch Säulenchromatographie (Hex/EE = 10:1, R_f = 0.32) gereinigt.

Ausbeute: 24.2 g (89%) weißer Feststoff

Analytik:

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ / ppm: 7.32 – 7.13 (m, 20H, **H**_{Ar}), 7.03 (s, 1, -NHCO-), 3.80 – 3.66 (m, 1H, -CH(CH₃)₂), 2.28 (s, 3H, Ar-CH₃), 0.95 (d, 6H, -CH(CH₃)₂).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ / ppm: 177.89, 152.24, 152.07, 145.71, 130.97, 130.80, 127.87, 127.29, 126.70, 125.83, 123.73, 63.16, 42.77, 22.64, 21.25.

EA (für C₂₆H₂₂O):

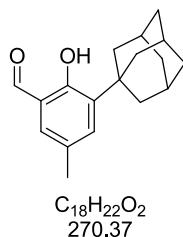
Berechnet / % C 82.73, H 6.71, N 3.22.

Experimentell / % C 82.52, H 6.51 N 3.18.

EI / m·z⁻¹: 435.4 [M]⁺

14.2.2 Synthese von substituierten Salicylaldehyden

14.2.2.1 3-(1-Adamantyl)-2-hydroxy-4-methylbenzaldehyd



Durchführung: Standard-Schlenk nach *Jacobsen*^[109]

2-Adamantyl-4-methylphenol (1.50 g, 6.2 mmol, 1.0 eq) wird in 15 mL trockenem Toluol gelöst und mit 2,6-Lutidin (0.58 mL, 0.53 g, 5.0 mmol, 0.8 eq.) versetzt. In einem Zeitraum von 10 min wird SnCl₄ (0.14 mL, 0.32 g, 1.2 mmol, 0.2 eq.) hinzugegeben und die sich bildende gelbe Suspension für weitere 20 min bei RT gerührt. Anschließend wird Paraformaldehyd (0.74 g, 24.8 mmol, 4 eq.) in einer Portion zugegeben und für 6 h auf 90-95°C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch durch eine Mischung aus Celithe® und Kieselgel (1:1, 1.5 g) filtriert und der Filter mit 25 mL Essigester nachgewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden mit je 40 mL Wasser, 1 N HCl und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und filtriert. Zum Schluss wird das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 1.54 g (92%) gelbe Nadeln

Analytik:

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ / ppm: 11.57 (s, 1H, -OH), 9.73 (s, 1H, -CHO), 7.19 (d, 1H, **H_{Ar}**), 7.07 (d, 1H, **H_{Ar}**), 2.24 (s, 3H, -CH₃), 2.05-1.70 (m, 15 H, **H_{Ad}**).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) δ / ppm: 197.11, 159.40, 138.16, 135.43, 131.26, 128.23, 120.37, 40.18, 37.01, 36.94, 28.95, 20.56.

IR $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹: 3398, 2909, 2850, 1646, 1443, 1246, 976, 765, 535.

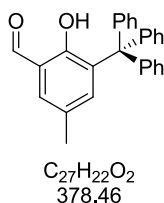
EA (für C₁₈H₂₂O₂):

Berechnet / % C 79.96, H 8.20.

Experimentell / % C 79.85, H 8.52.

EI / m·z⁻¹: 270.0 [M⁺]

14.2.2.2 3-Trityl-2-hydroxy-4-methylbenzaldehyd



Durchführung: Standard-Schlenk nach Kauch^[206]

Eine Lösung aus Isopropylcarbaminsäure-4-methyl-2-tritylphenylester (2.06 g, 4.73 mmol, 1.0 eq.) und TMEDA (0.79 mL, 0.60 g, 5.20 mmol, 1.1 eq.) in 50 mL absolutem Et₂O wird tropfenweise mit einer 1.2 M Lösung TMSOTf (1.10g, 4.97 mmol, 1.05 eq.) in Et₂O versetzt für 30 min gerührt. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches auf -78°C wird TMEDA (1.57 mL, 1.21 g, 10.4 mmol, 2.2 eq.) und anschließend tropfenweise mit n-BuLi (6.5 mL, 10.4 mmol, 2.2 eq, 1.6 M in Hexan) versetzt und für 1 h gerührt, bevor DMF (5.30 mL, 4.78 g, 47.3 mmol, 10 eq.) hinzugegeben wird. Nach 1 h werden 20 mL EtOH und 10 mL 2 M NaOH zugegeben und das Gemisch langsam auf RT erwärmt. Nach weiteren 2 h werden 40 mL 2 M HCl hinzugegeben und die Phasen separiert. Die wässrige Phase wird mit Et₂O extrahiert (3×50 mL), anschließend werden die vereinigten organischen Phasen mit NaCl (3 × 25 mL) gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das saubere Produkt wird durch Umkristallisation aus EtOH erhalten.

Ausbeute: 0.85 g (48%) weiße Kristalle

Analytik:

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ / ppm: 11.11 (s, 1H, -OH), 9.77 (s, 1H, -CHO), 7.33 (d, 1H, H_{Ar}), 7.26 (d, 1H, H_{Ar}), 7.24 – 7.11 (m, 15H, H_{Trityl}), 2.24 (s, 3H, -CH₃).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) δ / ppm: 196.54, 158.59, 144.81, 138.80, 135.36, 132.74, 130.88, 127.98, 127.27, 125.76, 120.59, 62.87, 20.70.

EA (für C₂₇H₂₂O₂):

Berechnet / % C 85.96, H 8.86.

Experimentell / % C 86.43 H 9.02.

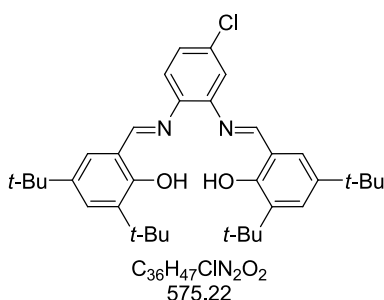
EI / m·z⁻¹: 378.2 [M⁺]

14.2.3 Synthese der Liganden

14.2.3.1 *Allgemeine Vorschrift zur Synthese der Salphen-Liganden*

Eine Lösung substituierter Phenylen-1,2-diaminderivate (1.0 eq.) und entsprechender Salicylaldehyde (2.2 eq.) in Ethanol wird über Nacht refluxiert. Das erhaltene gelbe bzw. orangene Präzipitat wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet, gegebenenfalls aus EtOH umkristallisiert.

14.2.3.2 *N,N'-Bis(3,5-di-tert-butylsalicyliden)-1,2-diamino-4-chlorobenzol*



Nach obiger Vorschrift werden 4-Chloro-1,2-phenylendiamin (2.00 g, 14.0 mmol, 1.0 eq.), 3,5-Di-*tert*-butylsalicylaldehyd (7.23 g, 30.9 mmol, 2.2 eq.) und Ethanol (150 mL) eingesetzt.

Ausbeute: 5.26 g (81%) orangener Feststoff

Analytik:

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ / ppm: 13.38 (s, 1H, -OH), 13.28 (s, 1H, -OH), 8.66 (s, 2H, N=CH), 7.49 (m, 2H, H_{Ar}), 7.30-7.17 (m, 5H, H_{Ar}), 1.46 (s, 18H, -CH₃), 1.35 (s, 18H, *t*-Bu).

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ / ppm: 165.46, 164.96, 158.65, 158.59, 143.69, 141.42, 140.58, 140.51, 137.33, 137.30, 132.48, 128.70, 128.48, 127.02, 126.86, 120.79, 119.91, 118.27, 118.19, 35.13, 34.18, 31.45, 29.45.

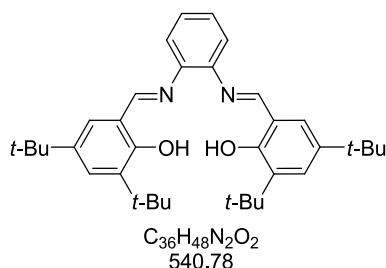
IR $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹: 3435, 2954, 2908, 2869, 1614, 1593, 1568, 1172, 808.

EA (für $C_{36}H_{47}ClN_2O_2$):

Berechnet / % C 75.17, H 8.24, N 4.87.

Experimentell / % C 75.14, H 8.20, N 4.84.

ESI / m \cdot z⁻¹: 574.1 [M⁺]

14.2.3.3 *N,N'*-Bis(3,5-di-*tert*-butylsalicyliden)-1,2-phenylendiamin

Nach obiger Vorschrift werden 1,2-Phenylendiamin (1.00 g, 9.25 mmol, 1.0 eq.), 3,5-Di-*tert*-butylsalicylaldehyd (4.77 g, 20.3 mmol, 2.2 eq.) und Ethanol (100 mL) eingesetzt.

Ausbeute: 3.75 g (75%) gelber Feststoff

Analytik:

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ / ppm: 13.47 (s, 2H, -OH), 8.58 (s, 2H, -HC=N-), 7.36-7.15 (m, 8H, H_{Ar}), 1.36 (s, 18H, *t*-Bu), 1.24 (s, 18H, *t*-Bu).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ / ppm: 164.67, 158.55, 142.72, 140.27, 137.15, 128.15, 127.29, 126.75, 119.76, 118.32, 35.10, 34.14, 31.45, 29.40.

IR $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹: 2959, 2908, 2868, 1706, 1617, 1574, 1482, 1466, 1436, 1361, 1271, 1250, 1199, 1170, 878, 756.

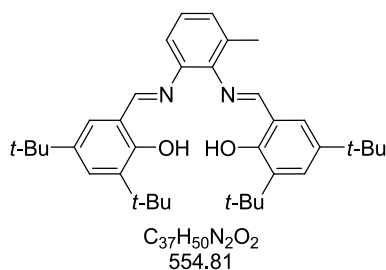
EA (für C₃₆H₄₈N₂O₂):

Berechnet / % C 79.96, H 8.95, N 5.18,

Experimentell / % C 79.50, H 8.92, N 5.13.

ESI / m·z⁻¹: 541.5 [M⁺]

14.2.3.4 *N,N'*-Bis(3,5-di-*tert*-butylsalicyliden)-3-methyl-1,2-phenylendiamin



Vorschrift: n.a.

Ausbeute: n.a.

Analytik:

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ / ppm: 13.38 (s, 1H, -OH), 13.33 (s, 1H, -OH), 8.60 (s, 1H, -HC=N-), 8.46 (s, 2H, -HC=N-), 7.37-7.03 (m, 7H, H_{Ar}), 2.27 (s, 3H, CH_3), 1.41 (s, 9H, *t*-Bu), 1.24 (s, 9H, *t*-Bu), 1.22 (s, 9H, *t*-Bu), 1.21 (s, 9H, *t*-Bu).

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ / ppm: 168.70, 163.66, 158.53, 158.39, 142.60, 140.36, 140.23, 139.52, 137.11, 136.88, 131.87, 128.74, 128.17, 127.99, 126.74, 126.56, 125.61, 118.34, 117.94, 116.55, 35.09, 35.03, 34.16, 34.11, 31.45, 31.42, 29.51, 29.33, 18.67.

IR $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} : 3453, 3055, 2956, 2907, 2866, 1613, 1595, 1570, 1464, 1435, 1390, 1360, 1318, 1269, 1247, 1229, 1197, 1167, 1131, 1091, 1023, 975, 944, 925, 907, 861, 829, 804, 789, 770, 745, 727, 707, 647, 602, 531, 505.

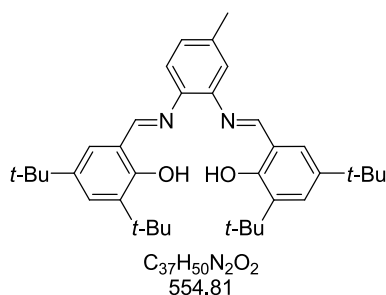
EA (für $C_{37}H_{50}N_2O_2$):

Berechnet / % C 80.10, H 9.08, N 5.05.

Experimentell / % C 79.86, H 9.03, N 5.05.

ESI / $m \cdot z^{-1}$: 555.4 [M^+]

Anmerkung: *Synthese und Analytik M. Zintl*^[99]

14.2.3.5 *N,N'*-Bis(3,5-di-*tert*-butylsalicyliden)-4-methyl-1,2-phenylendiamin

Nach obiger Vorschrift werden 4-Methyl-1,2-phenylendiamin (1.00 g, 8.18 mmol, 1.0 eq.), 3,5-Di-*tert*-butylsalicylaldehyd (4.22 g, 18.0 mmol, 2.2 eq.) und Ethanol (100 mL) eingesetzt.

Ausbeute: 3.63 g (82%) gelber Feststoff

Analytik:

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ / ppm: 13.53 (s, 1H, -OH), 13.48 (s, 1H, -OH), 8.58 (s, 2H, -HC=N-), 7.37-6.97 (m, 7H, H_{Ar}), 2.35 (s, 3H, CH₃), 1.37 (s, 18H, *t*-Bu), 1.25 (s, 18H, *t*-Bu).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ / ppm: 164.57, 163.93, 158.58, 158.51, 140.25, 140.23, 140.15, 137.33, 137.17, 137.13, 128.07, 127.90, 126.74, 126.64, 120.49, 119.44, 118.44, 118.40, 35.10, 34.15, 31.47, 29.44, 21.09.

IR $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹: 3416, 2954, 2908, 2866, 1617, 1576, 1500, 1468, 1438, 1391, 1360, 1319, 1272, 1249, 1200, 1171, 1114, 1026, 951, 927, 880, 860, 827, 805, 772, 725, 684, 642, 617, 564, 538, 518, 484.

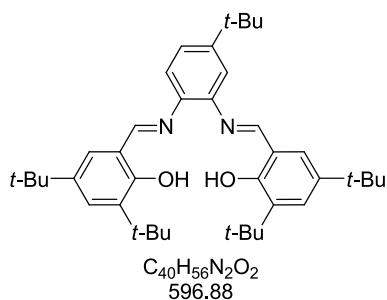
EA (für C₃₇H₅₀N₂O₂):

Berechnet / % C 80.10, H 9.08, N 5.05.

Experimentell / % C 80.01, H 9.09, N 4.96.

ESI / m·z⁻¹: 555.2 [M⁺]

14.2.3.6 *N,N'*-Bis(3,5-di-*tert*-butylsalicyliden)-4-*tert*-butyl-1,2-phenylendiamin



Nach obiger Vorschrift werden 4-*tert*-Butyl-1,2-phenylendiamin (1.00 g, 6.08 mmol, 1.0 eq.), 3,5-Di-*tert*-butylsalicylaldehyd (3.14 g, 13.4 mmol, 2.2 eq.) und Ethanol (100 mL) eingesetzt.

Ausbeute: 2.80 g (85%) gelber Feststoff

Analytik:

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ / ppm: 13.49 (s, 1H, -OH), 8.59 (s, 1H, -HC=N-), 8.57 (s, 1H, -HC=N-), 7.37-7.10 (m, 7H, H_{Ar}), 1.36 (s, 18H, *t*-Bu), 1.25 (s, 18H, *t*-Bu), 1.31 (s, 9H, *t*-Bu).

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ / ppm: 164.66, 164.00, 158.58, 158.53, 150.81, 142.40, 140.26, 140.24, 139.83, 137.17, 137.15, 128.04, 127.94, 126.73, 126.63, 124.20, 119.18, 118.46, 118.39, 117.24, 35.12, 34.83, 34.18, 31.50, 31.41, 29.47.

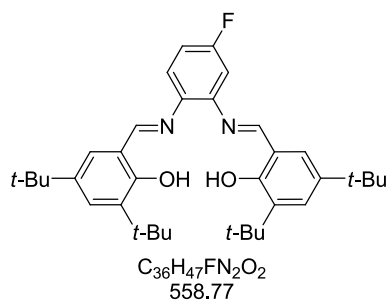
IR $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} : 3451, 2958, 2905, 2867, 1616, 1582, 1465, 1436, 1391, 1361, 1319, 1270, 1249, 1200, 1169, 1136, 1098, 1025, 975, 940, 874, 856, 822, 767, 729, 644, 535, 499.

EA (für $C_{40}H_{56}N_2O_2$)

Berechnet / % C 80.49, H 9.46, N 5.69.

Experimentell / % C 80.51, H 9.49, N 4.55.

ESI / $m \cdot z^{-1}$: 597.6 [M^+]

14.2.3.7 *N,N'*-Bis(3,5-di-tert-butylsalicyliden)-4-fluor-1,2-phenyldiamin

Ausbeute: n.a.

Analytik:

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ / ppm: 13.23 (s, 2H, -OH), 8.56 (2s, 2H, -HC=N-), 7.39-6.89 (m, 7H, H_{Ar}), 1.36, 1.25 (4s, 36H, t-Bu).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ / ppm: 165.48, 164.57, 158.65, 158.47, 140.55, 140.41, 139.15, 139.13, 137.32, 137.22, 128.68, 128.24, 126.99, 126.75, 120.77, 120.68, 118.29, 118.14, 113.84, 113.61, 106.99, 106.7, 35.13, 34.18, 31.45, 29.43.

IR $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹: 3437, 2958, 2908, 2868, 1617, 1582, 1491, 1479, 1439, 1394, 1325, 1270, 1252, 1230, 1204, 1170, 1151, 1096, 1028, 987, 966, 931, 878, 859, 818, 773, 690, 644, 496.

EA (für C₃₆H₄₇FN₂O₂):

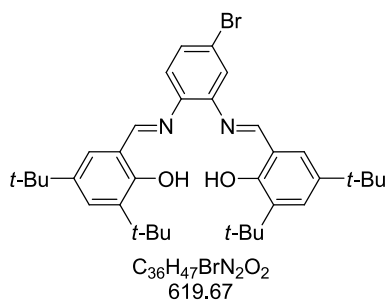
Berechnet / % C 77.38, H 8.48, N 5.01.

Experimentell / % C n.a., H n.a., N n.a..

MALDI-TOF / m·z⁻¹: 559.64[M⁺]

Anmerkung: Durchführung und Analytik M. Zintl^[99]

14.2.3.8 *N,N'*-Bis(3,5-di-*tert*-butylsalicyliden)-4-brom-1,2-phenylendiamin



Nach obiger Vorschrift werden 4-Brom-1,2-phenylendiamin (1.00 g, 5.34 mmol, 1.0 eq.), 3,5-Di-*tert*-butylsalicylaldehyd (2.75 g, 11.8 mmol, 2.2 eq.) und Ethanol (100 mL) eingesetzt.

Ausbeute: 2.09 g (63%)

Analytik:

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ / ppm: 13.22 (s, 1H, -OH), 13.15 (s, 1H, -OH), 8.52 (s, 2H, -HC=N-), 7.35-7.00 (m, 7H, H_{Ar}), 1.36 (s, 18H, *t*-Bu), 1.24 (s, 18H, *t*-Bu).

^{13}C NMR (75 MHz, $CHCl_3$) δ / ppm: 165.43, 164.97, 158.64, 158.59, 143.90, 141.91, 140.58, 140.51, 137.30, 129.97, 128.72, 128.52, 127.03, 126.87, 122.77, 121.13, 120.13, 118.25, 118.17, 35.12, 34.16, 31.44, 29.41.

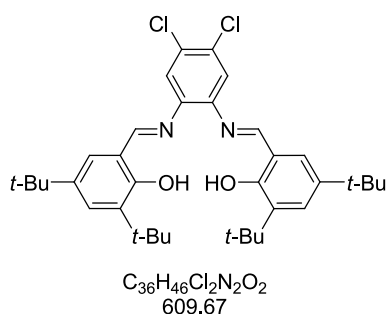
IR $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} : 3440, 2954, 2907, 2866, 1613, 1592, 1564, 1482, 1466, 1438, 1391, 1361, 1321, 1271, 1247, 1199, 1170, 1119, 1084, 1025, 979, 919, 898, 880, 852, 825, 804, 770, 727, 682, 640, 537, 505, 483.

EA (für $C_{36}H_{47}BrN_2O_2$):

Berechnet / % C 69.78, H 7.64, N 4.52.

Experimentell / % C 69.90 H 7.75, N 4.48.

ESI / $m \cdot z^{-1}$: 619.3 [M^+]

14.2.3.9 *N,N'*-Bis(3,5-di-*tert*-butylsalicyliden)-4-*tert*-butyl-1,2-phenylendiamin

Nach obiger Vorschrift werden 4-*tert*-Butyl-1,2-phenylendiamin (1.00 g, 5.65 mmol, 1.0 eq.), 3,5-Di-*tert*-butylsalicylaldehyd (2.91 g, 12.4 mmol, 2.2 eq.) und Ethanol (100 mL) eingesetzt.

Ausbeute: n.a.

Analytik:

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ / ppm: 13.01 (s, 2H, -OH), 8.56 (s, 2H, -HC=N-), 7.40-7.18 (m, 6H, H_{Ar}), 1.35 (s, 18H, *t*-Bu), 1.25 (s, 18H, *t*-Bu).

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ / ppm: 165.60, 158.66, 142.22, 140.71, 137.38, 130.50, 128.96, 127.09, 121.20, 118.09, 35.12, 34.19, 31.42, 29.40.

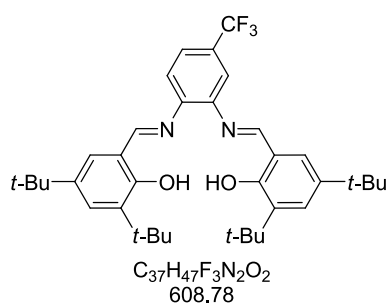
IR $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} : 3451, 2957, 2908, 2868, 1613, 1593, 1567, 1469, 1438, 1392, 1360, 1325, 1270, 1249, 1202, 1174, 1149, 1027, 982, 930, 881, 866, 829, 804, 772, 755, 725, 684, 642, 538, 490, 436.

EA (für $C_{36}H_{46}Cl_2N_2O_2$) berechnet /% C 70.92 H 7.60, N 4.59.
 experimentell / % C n.a., H n.a., N n.a..

ESI / $m \cdot z^{-1}$: 609.2 [M^+]

Anmerkung: *Synthese und Analytik M. Zintl*^[99]

14.2.3.10 *N,N'*-Bis(3,5-di-*tert*-butylsalicyliden)-4-trifluoromethyl-1,2-phenylendiamin



Nach obiger Vorschrift werden 4-Trifluoromethyl-1,2-phenylendiamin (0.50 g, 2.84 mmol, 1.0 eq.), 3,5-Di-*tert*-butylsalicylaldehyd (1.46 g, 6.24 mmol, 2.2 eq.) und Ethanol (50 mL) eingesetzt.

Ausbeute: 1.26 g (73%) gelber Feststoff

Analytik:

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ / ppm: 13.09 (s, 2H, -OH), 8.61 (s, 1H, -HC=N-), 8.58 (s, 1H, -HC=N-), 7.52-7.14 (m, 7H, H_{Ar}), 1.36 (s, 18H, *t*-Bu), 1.25 (s, 18H, *t*-Bu).

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ / ppm: 166.16, 165.86, 158.74, 158.67, 153.20, 145.74, 142.99, 140.70, 140.67, 137.42, 137.35, 128.96, 128.85, 127.10, 127.07, 123.93, 123.89, 122.57, 120.37, 118.16, 118.13, 116.94, 116.90, 35.14, 34.19, 31.43, 29.41.

IR $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} : 3412, 3066, 3000, 2959, 2909, 2869, 1617, 1579, 1500, 1482, 1466, 1435, 1413, 1394, 1363, 1329, 1269, 1248, 1231, 1200, 1172, 1115, 1074, 1025, 985, 928, 907, 882, 864, 824, 802, 771, 723, 684, 661, 638, 506, 490.

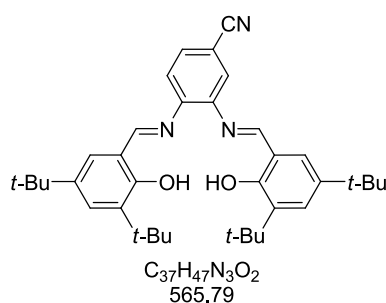
EA (für $C_{37}H_{47}F_3N_2O_2$)

Berechnet / % C 73.00, H 7.78, N 4.60.

Experimentell / % C 71.98, H 7.92, N 4.58.

ESI / $m \cdot z^{-1}$: 609.2 [M^+]

14.2.3.11 3,4-Bis(3,5-di-tert-butyl-2-hydroxybenzylidenamino)benzonitril



Nach obiger Vorschrift werden 3,4-Diaminobenzonitril (0.50 g, 3.75 mmol, 1.0 eq.), 3,5-Di-*tert*-butylsalicylaldehyd (1.94 g, 8.26 mmol, 2.2 eq.) und Ethanol (50 mL) eingesetzt.

Ausbeute: 1.64 g (77%) roter Feststoff

Analytik:

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ / ppm: 13.08 (s, 2H, -OH), 8.63 (2s, 2H, -HC=N-), 7.62-7.18 (m, 7H, H_{Ar}), 1.40 (2s, 18H, *t*-Bu), 1.30 (2s, 18H, *t*-Bu).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ / ppm: 165.42, 157.94, 144.78, 141.29, 137.11, 135.41, 131.75, 129.00, 127.31, 122.27, 119.68, 118.23, 114.91, 35.10, 34.23, 31.41, 29.37.

IR $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹: 3366, 2952, 2905, 2869, 2217, 1618, 1570, 1361, 1249, 1198, 1171, 1025, 877, 772, 642.

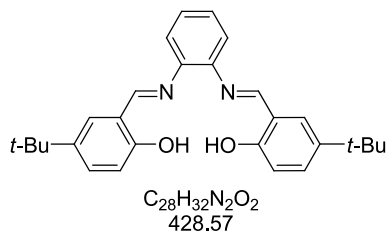
EA (für C₃₇H₄₇N₃O₂)

Berechnet / % C 78.54, H 8.37, N 7.43.

Experimentell / % C 78.41, H 8.35, N 7.31.

ESI / m·z⁻¹: 565.8 [M⁺]

14.2.3.12 *N,N'*-Bis(5-*tert*-butylsalicyliden)-1,2-phenylendiamin



Nach obiger Vorschrift werden 1,2-Phenylendiamin (1.00 g, 9.25 mmol, 1.0 eq.), 5-*tert*-Butylsalicylaldehyd (1.81 g, 10.2 mmol, 2.2 eq.) und Ethanol (100 mL) eingesetzt.

Ausbeute: 3.40 g (86%) gelber Feststoff

Analytik:

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ / ppm: 12.74 (s, 2H, -OH), 8.54 (s, 2H, -HC=N-), 7.35-6.86 (m, 10H, H_{Ar}), 1.23 (s, 18H, *t*-Bu).

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ / ppm: 164.23, 159.34, 143.05, 141.79, 131.07, 128.83, 127.71, 119.83, 118.71, 117.32, 34.19, 31.61.

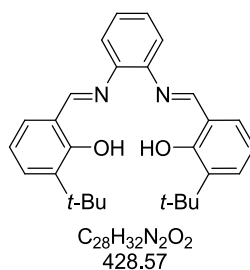
IR $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} : 2948, 2901, 2864, 1614, 1587, 1568, 1391, 1351, 1287, 1265, 1239, 1203, 1174, 1134, 1104, 882, 862, 832, 821, 804, 792, 782, 755, 739, 717, 652, 616.

EA (für $C_{28}H_{32}N_2O_2$):

Berechnet / % C 78.47, H 7.53, N 6.54.

Experimentell / % C 78.34, H 7.58, N 6.45.

ESI / $m \cdot z^{-1}$: 428.8 [M^+]

14.2.3.13 *N,N'*-Bis(5-*tert*-butylsalicyliden)-1,2-phenylendiamin

Nach obiger Vorschrift werden 1,2-Phenylendiamin (1.00 g, 9.25 mmol, 1.0 eq.), 5-*tert*-Butylsalicylaldehyd (1.81 g, 10.2 mmol, 2.2 eq.) und Ethanol (100 mL) eingesetzt.

Ausbeute: 3.40 g (86%) gelber Feststoff

Analytik:

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ / ppm: 13.71 (s, 2H, -OH), 8.65 (s, 2H, -HC=N-), 7.42-6.75 (m, 10H, H_{Ar}), 1.43 (s, 18H, *t*-Bu).

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ / ppm: 164.55, 161.02, 142.78, 138.10, 130.94, 130.71, 127.73, 119.95, 119.36, 118.37, 35.14, 29.56.

IR $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} : 2941, 2903, 1609, 1585, 1569, 1475, 1425, 1391, 1364, 1311, 1195, 1147, 1107, 1087, 967, 827, 800, 787, 740, 665.

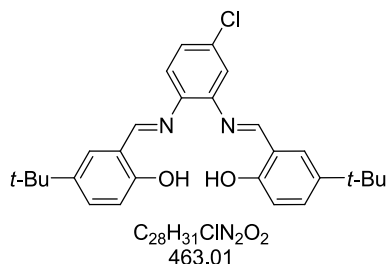
EA (für $C_{28}H_{32}N_2O_2$):

Berechnet / % C 78.47, H 7.53, N 6.54.

Experimentell / % C 78.29, H 7.69, N 6.58.

ESI / $m \cdot z^{-1}$: 429.0 [M^+]

14.2.3.14 *N,N'*-Bis(5-*tert*-butylsalicyliden)-4-chlor-1,2-phenylendiamin



Nach obiger Vorschrift werden 4-Chlor-1,2-phenylendiamin (1.00 g, 7.01 mmol, 1.0 eq.), 5-*tert*-Butylsalicylaldehyd (2.79 g, 15.4 mmol, 2.2 eq.) und Ethanol (100 mL) eingesetzt.

Ausbeute: 2.53 g (78%) gelber Feststoff

Analytik:

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ / ppm: 13.85 (s, 1H, -OH), 13.06 (s, 1H, -OH), 8.64 (s, 2H, -HC=N-), 7.43-6.82 (m, 9H, H_{Ar}), 1.43 (s, 18H, *t*-Bu).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ / ppm: 165.28, 164.74, 161.06, 161.00, 143.70, 141.40, 138.19, 138.16, 132.93, 131.22, 131.20, 131.03, 131.01, 120.08, 119.22, 119.13, 118.59, 118.52, 35.15, 29.53.

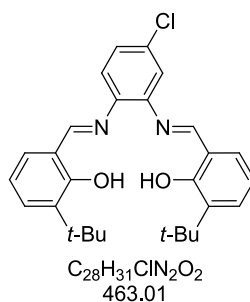
IR $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹: 2949, 2901, 2864, 1617, 1562, 1393, 1363, 1353, 1288, 1265, 1241, 1220, 1179, 1134, 118, 1092, 923, 849, 838, 823, 807, 725, 623, 618.

EA (für C₂₈H₃₁ClN₂O₂)

Berechnet / % C 72.63, H 6.75, N 6.05.

Experimentell / % C 72.24, H 6.84, N 6.02.

ESI / m·z⁻¹: 463.2 [M⁺]

14.2.3.15 *N,N'*-Bis(3-*tert*-butylsalicyliden)-4-chlor-1,2-phenylendiamin

Nach obiger Vorschrift werden 4-Chlor-1,2-phenylendiamin (1.00 g, 7.01 mmol, 1.0 eq.), 3-*tert*-Butylsalicylaldehyd (2.79 g, 15.4 mmol, 2.2 eq.) und Ethanol (100 mL) eingesetzt.

Ausbeute: 2.24 g (69%) gelber Feststoff

Analytik:

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ / ppm: 13.85 (s, 1H, -OH), 13.06 (s, 1H, -OH), 8.64 (s, 2H, -HC=N-), 7.43-6.82 (m, 9H, H_{Ar}), 1.43 (s, 18H, *t*-Bu).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ / ppm: 165.28, 164.74, 161.06, 161.00, 143.70, 141.40, 138.19, 138.16, 132.93, 131.22, 131.20, 131.03, 131.01, 120.08, 119.22, 119.13, 118.59, 118.52, 35.15, 29.53.

IR $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹: 2949, 2901, 2864, 1617, 1562, 1393, 1363, 1353, 1288, 1265, 1241, 1220, 1179, 1134, 118, 1092, 923, 849, 838, 823, 807, 725, 623, 618.

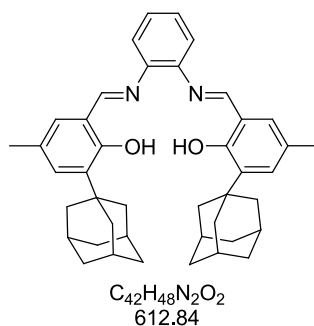
EA (für C₂₈H₃₁ClN₂O₂)

Berechnet / % C 72.63, H 6.75, N 6.05.

Experimentell / % C 72.24, H 6.84, N 6.02.

ESI / m·z⁻¹: 463.2 [M⁺]

14.2.3.16 *N,N'*-Bis(3-Adamantyl-5-methylsalicyliden)-1,2-diaminobenzol



Nach obiger Vorschrift werden 1,2-Phenylendiamin (0.15 g, 1.40 mmol, 1.0 eq.), 3-(1-Adamantyl)-2-hydroxy-5-methylbenzaldehyd (0.77 g, 2.86 mmol, 2.1 eq.) und Ethanol (25 mL) eingesetzt.

Ausbeute: 0.81 g (95%) orangener Feststoff

Analytik:

1H NMR (300 MHz, Tol- d_8) δ / ppm: 13.89 (s, 2H, -OH), 8.27 (s, 2H, N=CH), 7.34-7.33 (m, 2H, H_{Ar}), 7.29-7.28 (m, 2H, H_{Ar}), 7.21-7.16 (m, 2H, H_{Ar}), 6.84 (m, 2H, H_{Ar}) 2.50-2.49 (m, 15H, Ad), 2.42 (s, 6H, -CH₃), 2.02-1.99 (m, 15 H, Ad).

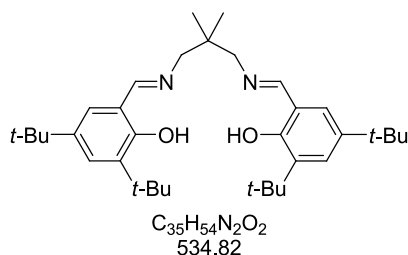
IR $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹: 3452, 2949, 2902, 2852, 1619, 1577, 1442, 1355, 1351, 1303, 1282, 1253, 1136, 1092, 1013, 942, 875, 823, 811, 644.

EA (für $C_{42}H_{48}N_2O_2$):

Berechnet / % C 82.31, H 7.89, N 4.57.

Experimentell / % C 81.79, H 7.21, N 4.52.

ESI / m \cdot z⁻¹: 612.2 [M⁺]

14.2.3.17 *N,N'*-Bis(-3,5-di-*tert*-butylsalicyliden)-1,3-diamino-2,2-dimethylpropanDurchführung: Standard-Schlenk

In 50 mL Ethanol (60 mL) werden 3,5-Di-*tert*-butyl-2-hydroxybenzaldehyd (4.72 g, 20.2 mmol, 2.1 eq.) mit 2,2-Dimethyl-1,3-propandiamin (0.98 g, 9.59 mmol, 1.0 eq.) versetzt und für 4 h am Rückfluss erhitzt. Beim Abkühlen kristallisiert das Produkt aus.

Ausbeute: 3.72 g (73%) gelbe Nadeln

Analytik:

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ / ppm: 13.85 (s, 2H, -OH), 8.38 (s, 2H, HC=N-), 7.40 (d, 4H, H_{Ar}), 7.12 (d, 4H, H_{Ar}), 3.49 (s, 4H, -N-CH₂-), 1.47 (s, 18H, *t*-Bu), 1.32 (s, 18H, *t*-Bu), 1.11 (s, 6H, -C-CH₃).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) δ / ppm: 166.96, 158.40, 140.19, 136.86, 127.10, 126.14, 118.06, 68.47, 36.55, 35.28, 34.34, 31.71, 29.64, 24.78.

IR $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹: 2951, 2901, 2865, 1629, 1608, 1465, 1425, 1387, 1376, 1360, 1344, 1273, 1250, 1200, 1172, 1131, 1080, 1054, 1025, 981, 944, 894, 878, 826, 800, 772, 729, 713, 644.

EA (für C₃₅H₅₄N₂O₂)

Berechnet / % C 78.60, H 10.18, N 5.24.

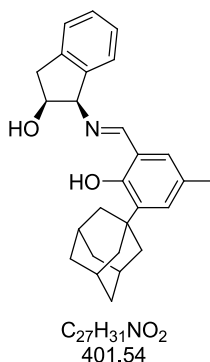
Experimentell / % C 78.54, H 11.58, N 5.26.

ESI / m·z⁻¹: 534.4 [M⁺]

14.2.4 Synthese der Tridentat-Liganden

Eine ethanolische Lösung substituierter 1-Amino-2-hydroxyderivate (1.0 eq.) und entsprechender Salicylaldehyde (1.0 bis 1.1 eq.) wird über Nacht refluxiert. Das erhaltene gelbe bzw. orangene Präzipitat wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet, gegebenenfalls aus EtOH umkristallisiert.

14.2.4.1 (1*R*,2*S*)-1-[3-Adamantyl-2-hydroxy-5-methylbenzyliden-amino]indan-2-ol



Durchführung:

Eingesetzt werden nach obiger Vorschrift 3-(1-Adamantyl)-2-hydroxy-4-methylbenzaldehyd (1.72 g, 6.4 mmol, 1.0 eq.) und (1*R*,2*S*)-1-Amino-2-indanol (1.00 g, 6.7 mmol, 1.05 eq.) in 25 mL p.a. Ethanol.

Ausbeute: 2.47 g (92%) gelber Feststoff

Analytik:

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ / ppm: 13.11 (s, 1H, -OH), 8.58 (s, 1H, N=CH), 7.37 – 7.17 (m, 4H, H_{Ar}), 7.14 (d, 1H, H_{Ar}), 7.00 (d, 1H, H_{Ar}), 4.81 (d, 1H, NH-CH-), 4.71 (dd, 1H, CH-OH), 3.28 (dd, 1H, -CH₂-), 3.15 (dd, 1H, -CH₂-), 2.33 (s, 3H, -CH₃), 2.45 (s, 1H, -OH), 2.40 – 1.87 (m, 15H, H_{Ad}).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ / ppm: 167.98, 158.32, 140.91, 140.82, 137.64, 131.20, 129.96, 128.53, 127.07, 127.02, 125.46, 124.91, 118.34, 75.77, 75.24, 40.30, 39.74, 37.14, 36.98, 29.09, 20.66.

IR (KBr): $\bar{\nu}$ [cm⁻¹] = 3582, 2959, 2905, 2846, 1623, 1596, 1455, 1325, 1265, 1250, 1109, 1054, 747.

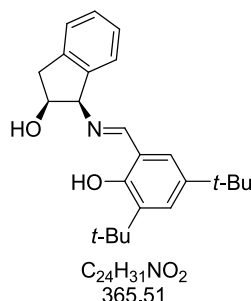
EA (für C₂₇H₃₁NO₂):

Berechnet / % C 80.76, H 7.78, N 3.49.

Experimentell / % C 80.38, H 7.79, N 4.38.

EI / m·z⁻¹: 401.0 [M⁺]

14.2.4.2 (1*R*,2*S*)-1-(3,5-di-*tert*-butyl-2-hydroxybenzylideneamino)-2,3-dihydro-1*H*-indan-2-ol



Durchführung:

Eingesetzt werden nach obiger Vorschrift 3,5-Di-*tert*-butylsalicylaldehyd (2.37 g, 10.1 mmol, 1.0 eq.) und (1*R*,2*S*)-1-Amino-2-indanol (1.50 g, 10.1 mmol, 1.0 eq.) in 25 mL p.a. Ethanol.

Ausbeute: 3.19 g (86%) gelber Feststoff

Analytik:

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ / ppm: 13.15 (s, 1H, -OH), 8.64 (s, 1H, -CH=N-), 7.44 (d, 1H, **H_{Ar}**), 7.32 (d, 1H, **H_{Ar}**), 7.31 – 7.17 (m, 4H, **H_{Ar}**), 4.81 (d, 1H, N-CH-), 4.74 – 4.64 (m, 1H, -O-CH-), 3.26 (dd, 1H, -CH₂-), 3.13 (dd, 1H, -CH₂-), 2.23 (s, 1H, -OH), 1.43 (s, 9H, -CH₃), 1.34 (s, 9H, -CH₃).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ / ppm: 168.23, 157.94, 140.87, 140.78, 140.42, 136.86, 128.49, 127.63, 126.98, 126.47, 125.43, 124.89, 117.75, 75.66, 75.18, 39.61, 35.00, 34.14, 31.45, 29.36.

IR $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹: 3411, 2956, 2907, 2869, 1626, 1596, 1391, 1083, 755.

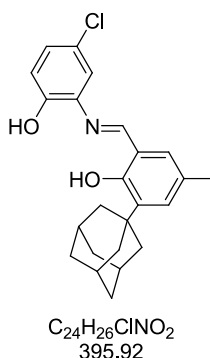
EA (für C₂₄H₃₁NO₂):

Berechnet / % C 78.86, H 8.55, N 3.83.

Experimentell / % C 78.55, H 8.77, N 3.74.

EI / m·z⁻¹: 365.1 [M⁺]

14.2.4.3 2-Adamantyl-6-((5-chloro-2-hydroxyphenylimino)methyl)-4-methylphenol



Eingesetzt werden nach obiger Vorschrift 3-(1-Adamantyl)-2-hydroxy-5-methylbenzaldehyd (1.00 g, 3.70 mmol, 1.0 eq.) und 2-Amino-5-chlorphenol (0.53 g, 3.70 mmol, 1.0 eq.) in 25 mL p.a. Ethanol.

Ausbeute: 1.46 g (>99%) roter Feststoff

Analytik:

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ / ppm: 12.53 (s, 1H, -OH), 8.60 (s, 1H, -N=CH), 7.19-6.91 (m, 5H, H_{Ar}), 5.92 (s, 1H, -OH), 2.32 (s, 3H, CH₃), 2.18-1.80 (m, 15H, H_{Ad}).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) δ / ppm: 165.07, 158.04, 150.45, 137.85, 134.67, 133.45, 132.64, 130.77, 128.01, 121.10, 118.86, 118.78, 116.11, 40.27, 37.09, 37.04, 29.04, 20.68.

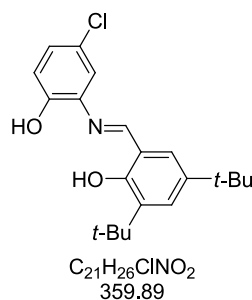
IR $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹: 3435, 2903, 2848, 1614, 1577, 1438, 1451, 1355, 1309, 1273, 1249, 1214, 1087, 850, 803, 767.

EA (für C₂₄H₂₆ClNO₂):

Berechnet / % C 72.81, H 6.62, N 3.54.

Experimentell / % C 72.63, H 7.91, N 3.78.

EI / m·z⁻¹: 395.0 [M⁺]

14.2.4.4 2,4-Di-*tert*-butyl-6-[(5-chloro-2-hydroxy-phenylimino)methyl]phenol

Eingesetzt werden nach obiger Vorschrift 3,5-Di-*tert*-butylsalicylaldehyd (2.64 g, 10.8 mmol, 1.0 eq.) und 2-Amino-5-chlorphenol (1.56 g, 10.8 mmol, 1.0 eq.) in 25 mL p.a. Ethanol. Die Aufreinigung gelingt durch Umkristallisation aus Hexan.

Ausbeute: 3.12 g (80%) gelbe Nadeln

Analytik:

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ / ppm: 12.30 (s, 1H, -OH), 8.47 (s, 1H, -HC=N-), 7.31 (d, 1H, H_{Ar}), 7.06 (d, 1H, H_{Ar}), 6.86 (d, 1H, H_{Ar}), 6.83 (d, 1H, H_{Ar}), 6.72 (dd, 1H, H_{Ar}), 5.77 (s, 1H, -OH), 1.27 (s, 9H, *t*-Bu), 1.14 (s, 9H, *t*-Bu).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) δ / ppm: 165.41, 157.72, 150.43, 141.39, 137.22, 134.75, 133.39, 129.06, 127.38, 121.09, 118.89, 118.37, 116.09, 35.12, 34.23, 31.42, 29.42.

IR $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹: 3535, 3408, 2959, 2869, 1616, 1581, 1484, 1437, 1390, 1371, 1361, 1299, 1270, 1250, 1195, 1165, 1115, 906, 849, 799.

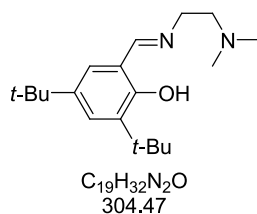
EA (für C₂₁H₂₆ClNO₂):

Berechnet / % C 70.08, H 7.28, N 3.89.

Experimentell / % C 70.21, H 7.30, N 4.00.

EI / m·z⁻¹: 359.1 [M⁺]

14.2.4.5 2,4-Di-*tert*-butyl-6-((2-(dimethylamino)ethylimino)methyl)phenol



3,5-Di-*tert*-butyl-2-hydroxybenzaldehyd (2.34 g, 10.0 mmol, 1.0 eq.) wird in 15 mL Ethanol mit Dimethylethylendiamin (0.88 g, 10.0 mmol, 1.0 eq.) versetzt und über Nacht am Rückfluss erhitzt. Nach Entfernen des Lösemittels entsteht ein gelbes Öl, welches ohne weitere Aufreinigung eingesetzt werden kann.

Ausbeute: 2.41 g (79%) gelbes Öl

Analytik:

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ / ppm: 13.71 (s, 1H, -OH), 8.31 (s, 1H, -HC=N-), 7.29 (d, 1H, H_{Ar}), 7.01 (d, 1H, H_{Ar}), 3.71 – 3.54 (m, 2H, -CH₂-), 2.64 – 2.50 (m, 2H, -CH₂-), 2.24 (s, 6H, N(CH₃)₂), 1.37 (s, 9H, *t*-Bu), 1.23 (s, 9H, *t*-Bu).

^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2) δ / ppm: 167.16, 158.57, 140.56, 136.94, 127.28, 126.46, 118.48, 60.51, 57.97, 45.99, 35.42, 34.56, 31.76, 29.66.

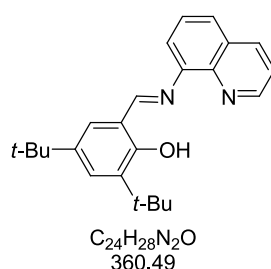
IR $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} : 2946, 2865, 1612, 1466, 1440, 1359.

EA (für $C_{10}H_{11}NO$)

Berechnet / % C 74.95, H 10.59, N 9.20.

Experimentell / % C 74.67, H 10.94, N 9.19.

EI / $m \cdot z^{-1}$: 304.1 [M^+]

14.2.4.6 2,4-Di-*tert*-butyl-6-((quinolin-8-ylimino)methyl)phenol

3,5-Di-*tert*-butyl-2-hydroxybenzaldehyd (2.44 g, 10.4 mmol, 1.0 eq.) und 8-Aminoquinolin (1.50 g, 10.4 mmol, 1.0 eq.) werden in 30 mL Ethanol über Nacht am Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der braune Feststoff aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 2.29 g (61%) orangene Nadeln

Analytik:

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ / ppm: 14.35 (s, 1H, -OH), 9.11 (dd, 1H, H_{Ar}), 9.00 (s, 1H, -HC=N-), 8.34 (dd, 1H, H_{Ar}), 7.87 (dd, 1H), 7.75 – 7.57 (m, 4H, H_{Ar}), 7.43 (d, 1H, H_{Ar}), 1.62 (s, 9H, *t*-Bu), 1.46 (s, 9H, *t*-Bu).

¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ / ppm: 166.32, 159.44, 150.92, 146.45, 142.99, 141.08, 137.54, 136.54, 129.76, 128.83, 127.56, 127.20, 126.55, 122.31, 119.21, 119.14, 35.59, 34.67, 31.76, 29.78.

IR $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹: 2946, 2865, 1612, 1466, 1440, 1359.

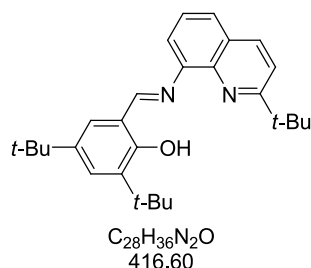
EA (für C₂₄H₂₈N₂O)

Berechnet / % C 79.96, H 7.83, N 7.77.

Experimentell / % C 79.77, H 8.62, N 7.84.

EI / m·z⁻¹: 360.2 [M⁺]

14.2.4.7 2,4-di-tert-butyl-6-(((2-(tert-butyl)quinolin-8-yl)imino)methyl)phenol



Durchführung: Standard-Schlenk

Es werden 3,5-Di-*tert*-butyl-2-hydroxybenzaldehyd (1.17 g, 5.00 mmol, 1.0 eq.) und 2-*tert*-Butyl-8-aminoquinolin (1.00 g, 5.00 mmol, 1.0 eq.) in 20 mL trockenem Toluol gelöst und über Nacht am Wasserabscheider erhitzt. Zur Trocknung der organischen Phase wird in die Vorlage eine geringe Menge Natrium gegeben. Die Reaktion wird so lange gefahren, bis keine Wasserstoffentwicklung mehr zu beobachten ist, anschließend das Lösemittel im Vakuum entfernt.

Ausbeute: 2.08 g (>99%) rotes Öl

Analytik:

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ / ppm: 14.76 (s, 1H, -OH), 9.18 (s, 1H, HC=N-), 8.15 (d, 1H, H_{Ar}), 7.70 (dd, 1H, H_{Ar}), 7.65 – 7.58 (m, 2H, H_{Ar}), 7.55 (d, 1H, H_{Ar}), 7.47 (d, 1H, H_{Ar}), 7.31 (d, 1H, H_{Ar}), 1.50 (s, 9H, *t*-Bu), 1.48 (s, 9H, *t*-Bu), 1.35 (s, 9H, *t*-Bu).

¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ / ppm: 176.77, 168.46, 164.60, 158.55, 143.28, 140.25, 139.38, 136.23, 135.27, 127.09, 126.72, 126.05, 124.95, 124.72, 118.08, 117.85, 7.83, 34.28, 33.30, 30.43, 29.04, 28.37.

IR $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹: 2954, 2866, 1613, 1593, 1389, 1359, 1249, 1124, 815, 756.

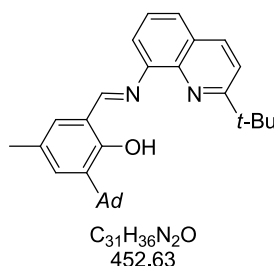
EA (für C₂₈H₃₆N₂O):

Berechnet / % C 80.73, H 8.71, N 6.72,

Experimentell / % C 80.02 H 8.56 N 5.97.

EI / m·z⁻¹: 378.2 [M⁺]

14.2.4.8 2-Adamantyl-6-(((2-(tert-butyl)quinolin-8-yl)imino)methyl)-4-methylphenol

Durchführung:

3-Adamantyl-5-methylsalicylaldehyd (0.72 g, 2.6 mmol, 1.0 eq) wird zusammen mit 2-*tert*-Butyl-8-aminoquinolin (0.53 g, 2.6 mmol, 1.0 eq) in 20 mL Toluol über Nacht am Wasserabscheider erhitzt. Zur Trocknung der organischen Phase wird in die Vorlage eine geringe Menge Natrium gegeben. Die Reaktion wird so lange gefahren, bis keine Wasserstoffentwicklung mehr zu beobachten ist, anschließend das Lösemittel im Vakuum entfernt.

Ausbeute: 1.18 g (>99%) roter Feststoff

Analytik:

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ / ppm: 15.04 (s, 1H, -OH), 9.15 (s, 1H, -HC=N-), 8.15 (d, 1H, H_{Ar}), 7.70 (dd, 1H, H_{Ar}), 7.65 - 7.59 (m, 2H, H_{Ar}), 7.55 (d, 1H, H_{Ar}), 7.18 - 7.09 (m, 2H, H_{Ar}), 2.33 (s, 3H, -CH₃), 2.15 - 1.83 (m, 15H, Ad), 1.49 (s, 9H, t-Bu).

¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ / ppm: 178.13, 169.88, 165.00, 160.51, 144.01, 141.64, 138.45, 136.60, 132.01, 130.51, 128.07, 127.28, 126.23, 126.17, 119.54, 119.44, 119.03, 40.78, 39.19, 37.77, 37.59, 30.43, 29.89, 21.03.

IR $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹: 2961, 2903, 2847, 1581, 1544, 1451, 1272, 1248, 814, 738.

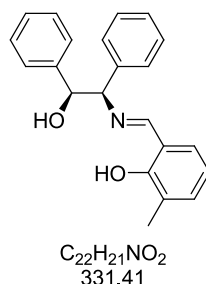
EA (für C₂₄H₂₈N₂O):

Berechnet / % C 82.26, H 8.02, N 6.19.

Experimentell / % C 81.81, H 7.92, N 5.98.

EI / m·z⁻¹: 452.3 [M⁺]

14.2.4.9 2-(((1*R*,2*S*)-2-hydroxy-1,2-diphenylethylimino)methyl)-6-methylphenol



Durchführung:

Eingesetzt werden nach obiger Vorschrift 3-Methylsalicylaldehyd (1.45 mL, 1.63 g, 12.0 mmol, 1.0 eq.) und (1*S*,2*R*)-2-Amino-1,2-diphenylethanol (2.69 g, 12.0 mmol, 1.0 eq.) in 25 mL p.a. Ethanol.

Ausbeute: 3.23 g (81%) gelber Feststoff

Analytik:

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ / ppm: 13.62 (s, 1H, -OH), 8.22 (s, 1H, -HC=N-), 7.64 – 7.40 (m, 10H, H_{Ar}), 7.35 (d, 1H, H_{Ar}), 7.11 (d, 1H, H_{Ar}), 6.92 (m, 1H, H_{Ar}), 5.20 (d, 1H, -N-CH-), 4.67 (d, 1H, HO-CH-), 2.48 (s, 3H, -CH₃), 2.30 (s, 1H, -OH).

^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ / ppm: 166.07, 159.07, 140.11, 139.47, 133.52, 129.32, 128.73, 128.13, 128.01, 127.97, 127.13, 125.77, 118.14, 117.83, 80.31, 78.28, 15.49.

IR $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} : 3438, 3061, 3029, 2884, 1626, 1493, 1453, 1268, 1249, 1086, 820, 764, 700.

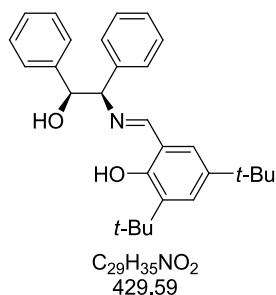
EA (für $C_{22}H_{21}NO_2$):

Berechnet / % C 79.73, H 6.39, N 4.23.

Experimentell / % C 79.25, H 6.61 N 3.91.

EI / $m \cdot z^{-1}$: 331.1 $[M]^+$

14.2.4.10 2,4-Di-*tert*-butyl-6-(((1*R*,2*S*)-2-hydroxy-1,2-diphenylethylimino)methyl)phenol



Durchführung:

Eingesetzt werden nach obiger Vorschrift 3,5-Di-*tert*-Butylsalicylaldehyd (2.96 g, 12.6 mmol, 1.0 eq.) und (1*S*,2*R*)-2-Amino-1,2-diphenylethanol (2.69 g, 12.6 mmol, 1.0 eq.) in 25 mL p.a. Ethanol.

Ausbeute: 4.64 g (86%) gelber Feststoff

Analytik:

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ / ppm: 13.61 (s, 1H, -OH), 8.31 (s, 1H, -HC=N-), 7.53 – 7.37 (m, 11H, H_{Ar}), 5.22 (d, 1H, -N-CH-), 4.70 (d, 1H, HO-CH-), 1.61 (s, 9H, *t*-Bu), 1.42 (s, 9H, *t*-Bu).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) δ / ppm: 167.01, 157.87, 140.16, 139.98, 139.55, 136.49, 128.60, 128.05, 128.03, 127.90, 127.86, 127.20, 127.18, 126.24, 117.75, 79.94, 78.29, 35.00, 34.04, 31.41, 29.36.

IR $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹: 3428, 3062, 3030, 2958, 2906, 2868, 1628, 1468, 1453, 1361, 1273, 1249, 1173, 1132, 1045, 1028, 699.

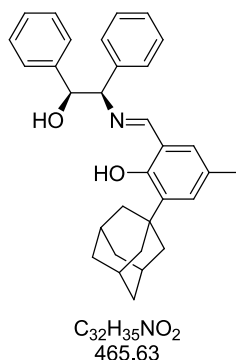
EA (für C₂₉H₃₅NO₂):

Berechnet / % C 81.08, H 8.21, N 3.26.

Experimentell / % C 79.90, H 8.41, N 3.14.

EI / m·z⁻¹: 429.1 [M]⁺

14.2.4.11 2-Adamantyl-6-(((1*R*,2*S*)-2-hydroxy-1,2-diphenylethylimino)methyl)-4-methylphenol



Durchführung:

Eingesetzt werden nach obiger Vorschrift 3-Adamantyl-5-methylsalicylaldehyd (2.54 g, 9.38 mmol, 1.0 eq.) und (1*S*,2*R*)-2-Amino-1,2-diphenylethanol (2.00 g, 9.38 mmol, 1.0 eq.) in 25 mL p.a. Ethanol.

Ausbeute: 3.38 g (77%) gelber Feststoff

Analytik:

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ / ppm: 13.51 (s, 1H, -OH), 8.18 (s, 1H, -HC=N-), 7.57 – 7.37 (m, 10H, H_{Ar}), 7.21 (d, 1H, H_{Ar}), 6.88 (d, 1H, H_{Ar}), 5.22 (d, 1H, -N-CH-), 4.61 (d, 1H, HO-CH-), 2.38 (s, 3H, Ar-CH₃), 2.35-1.98 (m, 15H, Ad).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) δ / ppm: 166.69, 158.17, 140.19, 139.43, 137.22, 130.70, 129.70, 128.65, 128.11, 128.03, 127.92, 127.90, 127.13, 126.57, 118.20, 80.37, 78.23, 40.18, 37.13, 36.87, 29.06, 20.59.

IR $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹: 3418, 3028, 2902, 2847, 1628, 1596, 1453, 1271, 1044, 862, 755, 700.

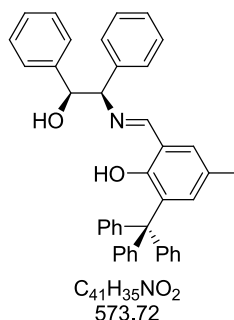
EA (für C₃₂H₃₅NO₂):

Berechnet / % C 82.54, H 7.58, N 3.01.

Experimentell / % C 81.50, H 7.56, N 2.85.

EI / m·z⁻¹: 465.3 [M]⁺

14.2.4.12 2-Trityl-6-(((1*R*,2*S*)-2-hydroxy-1,2-diphenylethylimino)methyl)-4-methylphenol



Durchführung:

Eingesetzt werden nach obiger Vorschrift 3-Trityl-5-metylsalicylaldehyd (0.88 g, 3.34 mmol, 1.0 eq.) und (1*S*,2*R*)-2-Amino-1,2-diphenylethanol (0.50 g, 2.34 mmol, 1.0 eq.) in 25 mL p.a. Ethanol.

Ausbeute: 1.09 g (81%) gelber Feststoff

Analytik:

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ / ppm: 13.32 (s, 1H, -OH), 7.97 (s, 1H, -HC=N-), 7.38 – 7.14 (m, 25H, H_{Ar}), 7.13 – 7.05 (m, 3H, H_{Ar}), 6.85 (d, 1H, H_{Ar}), 4.90 (d, 1H, -N-CH-), 4.33 (d, 1H, HO-CH-), 2.18 (s, 3H, -CH₃).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) δ / ppm: 166.27, 158.02, 146.03, 140.64, 139.86, 135.10, 134.86, 131.65, 131.54, 129.12, 128.51, 128.40, 128.20, 127.58, 127.38, 126.72, 125.98, 118.98, 81.56, 78.50, 63.60, 21.15.

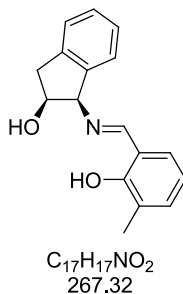
EA (für C₄₁H₃₅NO₂):

Berechnet / % C 85.83, H 6.15, N 2.44.

Experimentell / % C 85.20, H 6.22, N 2.45.

ESI / m·z⁻¹: 573.5 [M]⁺

14.2.4.13 (1*R*,2*S*)-1-(2-hydroxy-3-methylbenzylidenamino)-2,3-dihydro-1*H*-inden-2-
ol



Durchführung:

Eingesetzt werden nach obiger Vorschrift 3-Methylsalicylaldehyd (1.22 mL, 1.37 g, 10.1 mmol, 1.0 eq.) und (1*S*,2*R*)-1-Amino-2-indanol (1.50 g, 10.1 mmol, 1.0 eq.) in 25 mL p.a. Ethanol.

Ausbeute: 2.09 g (78%) gelber Feststoff

Analytik:

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ / ppm: 13.06 (s, 1H, -OH), 8.52 (s, 1H, -HC=N -), 7.23 – 7.08 (m, 6H, H_{Ar}), (t, 1H, H_{Ar}), 4.71 (d, 1H, -N-CH-), 4.71 (q, 1H, -O-CH-), 3.20 (dd, 1H, -CH₂-), 3.15 (dd, 1H, -CH₂-), 2.04 (s, 3H, -CH₃).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) δ / ppm: 167.07, 159.25, 140.77, 140.64, 133.84, 129.53, 128.60, 127.06, 126.11, 125.44, 124.83, 118.42, 117.87, 75.54, 75.26, 39.57, 15.43.

IR $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹: 3195, 3011, 2969, 2953, 1635, 1539, 1231, 1053, 743.

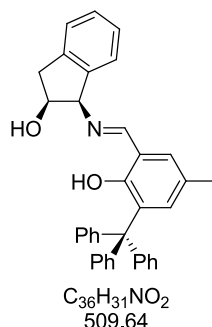
EA (für C₁₇H₁₇NO₂):

Berechnet / % C 76.38, H 6.41, N 5.24.

Experimentell / % C 76.15, H 6.04, N 5.19.

EI / m·z⁻¹: 267.0 [M]⁺

14.2.4.14 (1*R*,2*S*)-1-(2-hydroxy-3-methylbenzylidenamino)-2,3-dihydro-1*H*-inden-2-
ol



Durchführung:

Eingesetzt werden nach obiger Vorschrift 3-Trityl-5-methylsalicylaldehyd (3.82 g, 10.1 mmol, 1.0 eq.) und (1*S*,2*R*)-1-Amino-2-indanol (1.50 g, 10.1 mmol, 1.0 eq.) in 25 mL p.a. Ethanol.

Ausbeute: 3.84 g (75%) gelber Feststoff

Analytik:

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ / ppm: 12.67 (s, 1H, -OH), 8.49 (s, 1H, -HC=N -), 7.27 – 7.10 (m, 21H, H_{Ar}), 4.75 (d, 1H, -N-CH-), 4.59 (q, 1H, -O-CH-), 3.20 (dd, 1H, -CH₂-), 3.13 (dd, 1H, -CH₂-), 2.04 (s, 3H, -CH₃).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) δ / ppm: 167.30, 157.76, 145.33, 140.85, 140.33, 135.06, 134.60, 131.45, 130.92, 128.43, 127.14, 126.81, 126.61, 125.50, 125.44, 124.86, 118.56, 75.21, 74.88, 63.06, 39.50, 31.56, 22.63, 20.74, 14.12.

IR $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹: 3195, 3011, 2969, 2953, 1635, 1539, 1231, 1053, 743.

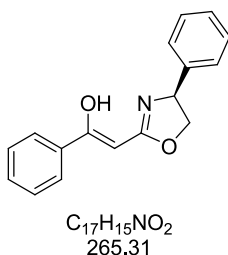
EA (für C₃₆H₃₁NO₂):

Berechnet / % C 84.84, H 6.13, N 2.75.

Experimentell / % C 84.32, H 6.09, N 3.14.

ESI / m·z⁻¹: 509.3 [M]⁺

14.2.4.15 1-Phenyl-2-((4S)-phenyl-4,5-dihydroxy-2-yl)propen-2-ol



Frisch destilliertes Diisopropylamin (7.68 g, 54.6 mmol, 2.2 eq.) wird in 10 mL THF auf -78 °C abgekühlt und tropfenweise mit 2.5 M *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan (21.8 mL, 54.6 mmol, 2.2 eq.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 30 min gerührt und anschließend eine Lösung aus 2-Methyl-4-phenyl-4,5-dihydrooxazol (4.0 g, 24.8 mmol, 1.0 eq.) in THF (10 mL) zugegeben. Nach 2 h wird über 15 min Benzoylchlorid (2.86 mL, 24.8 mmol, 1.0 eq., gelöst in 10 mL THF) zugegeben. Nach 1 h rühren wird das Reaktionsgemisch auf RT erwärmt und mit gesättigter NH₄Cl-Lösung (25 mL) neutralisiert. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase mit Dichlormethan (3 × 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter NaCl-Lösung (20 mL) gewaschen und anschließend über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der braune Feststoff aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 3.28 g (50%) weiße Nadeln

Analytik:

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ / ppm: 10.35 (s, 1H, -OH), 7.94 – 7.85 (m, 2H, H_{Ar}), 7.47 – 7.30 (m, 10H, H_{Ar}), 5.73 (s, 1H, -HC=C), 5.17 (dd, 1H, -CHH-), 4.81 (t, 1H, -CHH-), 4.29 (dd, 1H, -CH-CH₂-).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ / ppm: 188.02, 170.71, 139.96, 139.18, 130.97, 129.39, 129.03, 128.42, 127.14, 126.42, 75.04, 74.31, 59.47.

IR $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹: 2358, 2341, 1625, 1578, 1521, 1460, 1255.

EA (für C₁₇H₁₅NO₂):

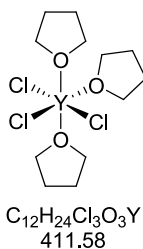
Berechnet / % C 76.96, H 5.70, N 5.28.

Experimentell / % C 76.80, H 5.45, N 5.23.

EI / m·z⁻¹: 264.0 [M⁺]

14.2.5 Synthese der Metallierungsreagenzien

14.2.5.1 *Tris(tetrahydrofurano)yttrium(III)chlorid*

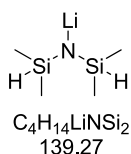


Durchführung: Standard-Schlenk

Yttrium(III)chlorid (6.00 g, 30.7 mmol) wird mit THF (120 mL) versetzt und für 3 h am Rückfluss erhitzt. Anschließend wird die Suspension auf Raumtemperatur abgekühlt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, sofern Folgereaktionen in anderen Löse-mitteln gefahren wurden.

Anmerkung: Die Verbindung wurde nicht analysiert und direkt in der weiteren Synthese verwendet.

14.2.5.2 Lithiumtetramethyldisilazid



Durchführung: Standard-Schlenk

1,1,3,3-Tetramethyldisilazan (4.00 g, 30.0 mmol, 1 eq.) wird in Pentan (40 mL) auf -78°C gekühlt und innerhalb von 30 min mit *n*-Butyllithium (2.5 M in *n*-Hexan, 12.00 mL, 30.0 mmol, 1 eq.) versetzt. Nach 90 min wird die entstandene Suspension auf Raumtemperatur erwärmt und eine weitere Stunde gerührt. Der Niederschlag wird sedimentiert und die überstehende Lösung abdekantiert, anschließend wird der Feststoff mit trockenem Pentan (2×15 mL) gewaschen und im Vakuum betrocknet.

Ausbeute: 3.83 g (91%) weißer Feststoff

Analytik:

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ / ppm: 4.67 (m, 2H, Si-**H**), 0.22 (d, 12 H, Si-**CH**₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ / ppm: 4.53.

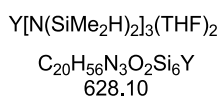
IR $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} : 2949, 2361, 2341, 1987, 1253, 1240, 1088, 1061, 948, 895, 819, 779, 749, 739, 627, 505.

EA (für $C_4H_{14}LiNSi_2$):

Berechnet / % C 34.50, H 10.13, N 10.06.

Experimentell / % C 33.32, H 9.70, N 9.51.

14.2.5.3 Bis(tetrahydrofuran)yttrium(III)tris(tetramethyldisilazid)



Durchführung: Standard-Schlenk

LiTMS (2.62 g, 18.8 mmol, 3.1 eq.) in Pentan (20 mL) wird langsam zu einem Gemisch aus $\text{YCl}_3 \cdot 3 \text{ THF}$ (2.50 g, 6.07 mmol, 1.0 eq.) in Pentan (25 mL) gegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit trockenem Pentan ($2 \times 10 \text{ mL}$) extrahiert. Die vereinigten Pentanfraktionen werden im Vakuum eingengt und das Produkt bei -30°C auskristallisiert.

Ausbeute: 2.83 g (74%) weiße Kristalle

Analytik:

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6) δ / ppm: 5.01 (m, 6H, Si-**H**), 3.72 (m, 8H, THF), 1.35 (m, 8H, THF), 0.39 (d, 36H, Si-**CH**₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6) δ / ppm: 69.73, 25.80, 3.82.

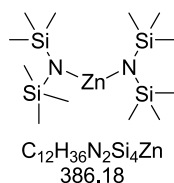
IR $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} : 2947, 2890, 2363, 2345, 2068, 1239, 1022, 930, 884, 831, 781, 757, 673, 620.

EA (für $\text{C}_{20}\text{H}_{58}\text{N}_3\text{O}_2\text{Si}_6\text{Y}$):

Berechnet / % C 38.24, H 8.99, N 6.69.

Experimentell / % C 35.13, H 10.02, N 5.52.

14.2.5.4 Zink-bis(bis(trimethylsilyl)amid)



Durchführung: Standard-Schlenk

Zinkchlorid (2.0 g, 14.7 mmol, 1.0 eq.) wird in einem druckbeständigen Gefäß in trockenem Ether (20 mL) suspendiert und langsam mit 1 M Natrium-bis(trimethylsilyl)amid (29.4 mL, 29.4 mmol, 2.0 eq.) versetzt. Das Gemisch wird für 5 h auf 60 °C erhitzt, anschließend filtriert und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird durch Vakuumdestillation (Sdp. 68 °C bei 4.5×10^{-1} mbar) gereinigt.

Ausbeute: 4.63 mL (78%) farblose Flüssigkeit

Analytik:

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ / ppm: 0.10 (s, $-CH_3$).

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ / ppm: 5.18.

1H NMR (300 MHz, C_6D_6) δ / ppm: 0.20 (s, $-CH_3$).

^{13}C NMR (75 MHz, C_6D_6) δ / ppm: 5.50.

EA (für $C_{12}H_{36}N_2Si_4Zn$):

Berechnet / % C 37.32, H 9.40, N 7.25,

Experimentell / % C 36.80, H 9.76, N 7.21.

14.2.6 Synthese der Cr^{III}-Komplexe

14.2.6.1 *Allgemeine Vorschrift zur Synthese der Chrom-Komplexe*

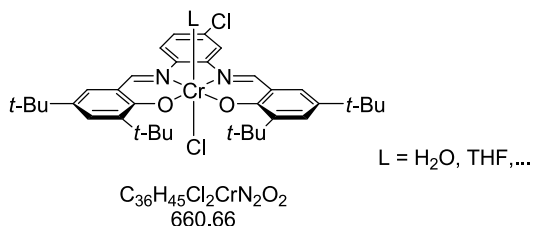
Durchführung: Standard-Schlenk

CrCl₂ (1.2 eq.) wird zu einer Lösung des entsprechenden Liganden (1.0 eq.) in 50 mL THF gegeben. Nach 3 h wird die Argonatmosphäre gegen Luft ausgetauscht (alternativ; Zugabe von festem Na₂O₂) und über Nacht weitergerührt. Anschließend werden 100 mL tert-Butylmethylether hinzugegeben und das Reaktionsgemisch mit gesättigter NH₄Cl-Lösung (2×100 mL), dann gesättigter NaCl-Lösung (2×100 mL) gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Trocknung im Hochvakuum erhält man die Katalysatoren als teilkristalline Feststoffe (dunkelrot bis schwarz für Salphene, dunkelgrün für Tridentatliganden)

14.2.6.2 *Alternative (wasserfreie) Vorschrift zur Synthese der Chrom-Komplexe*

Unter Schlenkbedingungen wird mit trockenem Hexan gereinigtes Kaliumhydrid (2.1 eq) zu einer Lösung des Salphenligandens (1.0 eq.) in trockenem THF (25 mL/g Ligand, alternativ getrocknetes Dichlormethan) gegeben. Die entstehende Suspension wird für 3 h gerührt, danach durch eine Fritte mit Celithe[®] der Feststoff abgetrennt. Das Filtrat wird mit Chrom(III)chlorid·3THF (1.0 eq.) versetzt und das Gemisch über Nacht gerührt. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt und der Komplex mittels Methylenechlorids aus dem Rückstand extrahiert und nach Filtration durch Entfernen des Lösemittels im Vakuum gewonnen.

14.2.6.3 [N,N'-Bis(3,5-di-tert-butylsalicyliden)-4-chlor-1,2-phenyldiamin]-
chrom(III)chlorid



Nach obiger Vorschrift werden der entsprechende Ligand (1.50 g, 2.61 mmol, 1.0 eq.), CrCl₂ (0.39 g, 3.13 mmol, 1.2 eq.) und THF (50 mL) eingesetzt.

Alternativ wird der entsprechende Ligand (1.00 g, 1.74 mmol, 1.0 eq.) mit KH (76 mg, 1.9 mmol, 1.1 eq.) deprotoniert und in THF mit CrCl₃(THF)₃ (0.65g, 1.73 mmol, 1.0 eq.) versetzt.

Ausbeute: 1.90 g (>99%) dunkelroter Feststoff

Analytik:

IR $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹: 3192, 2954, 2904, 2866, 1604, 1578, 1524, 1482, 1461, 1427, 1387, 1358, 1329, 1291, 1256, 1195, 1169, 1106, 954, 928, 869, 835, 784, 746, 635, 535.

EA (für C₃₆H₄₅Cl₂CrN₂O₂·THF)

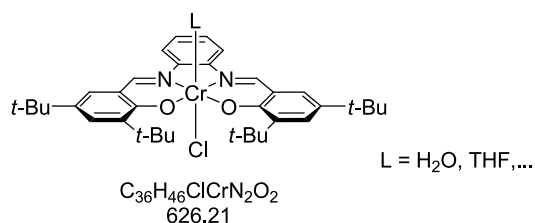
Berechnet / % C 65.56 H 7.29, N 4.24.

Experimentell / % C 65.45, H 6.87, N 4.19.

ESI / m·z⁻¹: 624.5 [M-L-Cl]⁺, 1263.9 [2×M-2Cl-2L+OH]⁺

Anmerkung: Elementaranalyse der Cr^{III}(salphen)e nicht repräsentativ aufgrund der Art und Menge des unbekanntes axialen Liganden im oktaedrischen Komplex; Ausbeute wurde berechnet für L = THF.

14.2.6.4 [N,N'-Bis(3,5-di-tert-butylsalicyliden)-1,2-phenyldiamin]chrom(III)chlorid



Nach obiger Vorschrift werden der entsprechende Ligand (1.00 g, 1.85 mmol, 1.0 eq.), CrCl₂ (0.27 g, 2.22 mmol, 1.2 eq.) und THF (50 mL) eingesetzt.

Ausbeute: 1.23 g (95%) dunkelroter Feststoff

Analytik:

IR $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹: 3192, 2954, 2904, 2866, 1604, 1578, 1524, 1482, 1461, 1427, 1387, 1358, 1329, 1291, 1256, 1195, 1169, 1106, 954, 928, 869, 835, 784, 746, 635, 535.

EA (für C₃₆H₄₆ClCrN₂O₂·THF):

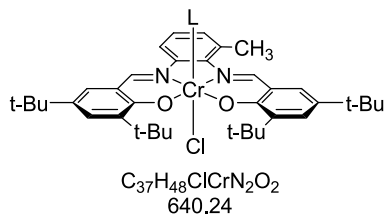
Berechnet / % C 68.80, H 7.79, N 4.01.

Experimentell / % C 68.75, H 7.95, N 4.48.

ESI / m·z⁻¹: 590.4 [M-L-Cl]⁺, 1198.4 [2×M-2Cl-2L+OH]⁺

Anmerkung: Elementaranalyse der Cr^{III}(salphen)e nicht repräsentativ aufgrund der Art und Menge des unbekanntes axialen Liganden im oktaedrischen Komplex; Ausbeute berechnet für L = THF.

14.2.6.5 [*N,N'*-Bis(3,5-di-*tert*-butylsalicyliden)-3-methyl-1,2-phenyldiamin]chrom(III)
chlorid



L = H₂O, THF, ...

Vorschrift: n.a.

Ausbeute: n.a.

Analytik:

IR $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹: 3558, 3399, 3050, 2954, 2903, 2866, 1639, 1614, 1595, 1570, 1543, 1525, 1479, 1462, 1429, 1386, 1359, 1328, 1251, 1229, 1199, 1166, 1132, 1102, 1081, 1024, 954, 913, 873, 836, 781, 743, 636, 616, 567, 538, 515, 490.

EA (für C₃₇H₄₈ClCrN₂O₂·THF):

Berechnet / % C 69.13, H 7.90, N 3.93.

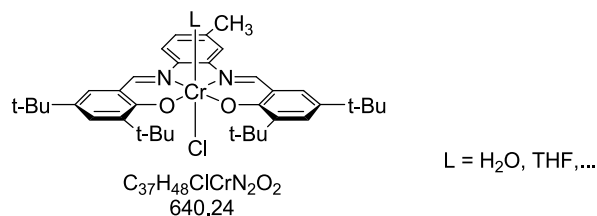
Experimentell / % C 68.34, H 7.90, N 4.90.

ESI / m·z⁻¹: 604.2 [M-L-Cl]⁺, 1225.5 [2×M-2Cl-2L+OH]⁺

Anmerkung: Elementaranalyse der Cr^{III}(salphen)e nicht repräsentativ aufgrund der Art und Menge des unbekanntem Liganden im oktaedrischen Komplex. Die Ausbeute wurde berechnet für L = THF.

Anmerkung: Durchführung und Analytik M. Zintl^[99]

14.2.6.6 [*N,N'*-Bis(3,5-di-*tert*-butylsalicyliden)-4-methyl-1,2-phenyldiamin]chrom(III)chlorid



Nach obiger Vorschrift werden der entsprechende Ligand (1.00 g, 1.80 mmol, 1.0 eq.), CrCl₂ (0.27 g, 2.16 mmol, 1.2 eq.) und THF (50 mL) eingesetzt.

Ausbeute: 1.12 g (89%) dunkelroter Feststoff

Analytik:

IR $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹: 3553, 3399, 2955, 2904, 2866, 1639, 1612, 1586, 1544, 1525, 1498, 1461, 1428, 1385, 1359, 1329, 1259, 1233, 1197, 1170, 1132, 1109, 1082, 1023, 952, 930, 871, 840, 804, 784, 747, 688, 636, 588, 565, 539, 509, 491.

EA (für C₃₇H₄₈ClCrN₂O₂·THF):

Berechnet / % C 69.13, H 7.90, N 3.93.

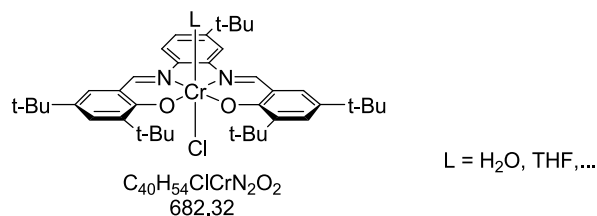
Experimentell / % C 68.28, H 8.02, N 4.98.

ESI / m·z⁻¹: 604.2 [M-L-Cl]⁺, 1225.4 [2×M-2Cl-2L+OH]⁺

‘
—

Anmerkung: Elementaranalyse der Cr^{III}(salphen)e nicht repräsentativ aufgrund der Art und Menge des unbekanntes Liganden im oktaedrischen Komplex. Die Ausbeute wurde berechnet für L = THF.

14.2.6.7 [*N,N'*-Bis(3,5-di-*tert*-butylsalicyliden)-4-*tert*-butyl-1,2-phenylendiamin]chrom
(III)chlorid



Nach obiger Vorschrift werden der entsprechende Ligand (1.00 g, 1.67 mmol, 1.0 eq.), CrCl₂ (0.25 g, 2.01 mmol, 1.2 eq.) und THF (50 mL) eingesetzt.

Ausbeute: 1.11 g (93%) dunkelroter Feststoff

Analytik:

IR $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹: 3413, 2955, 2904, 2866, 1637, 1609, 1584, 1541, 1525, 1496, 1462, 1427, 1384, 1359, 1329, 1300, 1253, 1236, 1197, 1168, 1132, 1091, 1024, 948, 925, 916, 871, 841, 812, 783, 747, 640, 568, 541, 520, 489.

EA (für C₄₀H₅₄ClCrN₂O₂·THF):

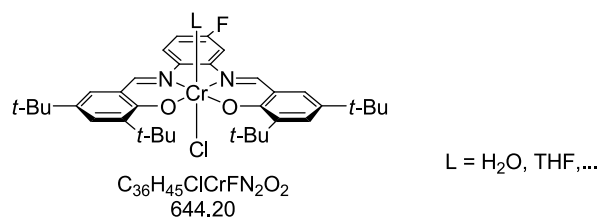
Berechnet / % C 70.05, H 8.28, N 3.71.

Experimentell / % C 67.87, H 8.42, N 4.25.

ESI / m·z⁻¹: 646.1 [M-L-Cl]⁺, 1309.7 [2×M-2Cl-2L+OH]⁺

Anmerkung: Elementaranalyse der Cr^{III}(salphen)e nicht repräsentativ aufgrund der Art und Menge des unbekanntes Liganden im oktaedrischen Komplex. Die Ausbeute wurde berechnet für L = THF.

14.2.6.8 [*N,N'*-Bis(3,5-di-*tert*-butylsalicyliden)-4-fluor-1,2-phenyldiamin]chrom(III)
chlorid



Nach obiger Vorschrift werden der entsprechende Ligand (0.50 g, 0.89 mmol, 1.0 eq.), CrCl₂ (0.13 g, 1.07 mmol, 1.2 eq.) und THF (30 mL) eingesetzt.

Ausbeute: 0.63 g (>99%) dunkelroter Feststoff

Analytik:

IR $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹: 3554, 3401, 2955, 2902, 2866, 1641, 1608, 1583, 1548, 1525, 1494, 1461, 1425, 1386, 1359, 1329, 1266, 1234, 1200, 1168, 1131, 1096, 1023, 982, 953, 914, 871, 841, 803, 784, 747, 690, 636, 565, 539, 507, 489, 442, 420.

EA (für C₃₆H₄₅ClCrFN₂O₂·THF):

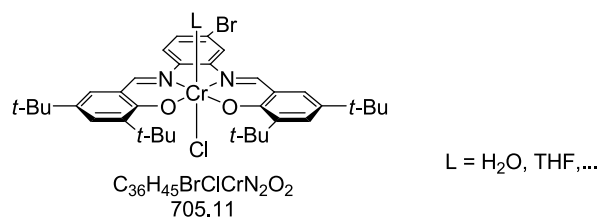
Berechnet / % C 67.07, H 7.46, N 3.91.

Experimentell / % C 67.57, H 7.71, N 4.05.

ESI / m·z⁻¹: 608.5 [M-L-Cl]⁺, 1233.6 [2×M-2Cl-2L+OH]⁺

Anmerkung: Elementaranalyse der Cr^{III}(salphen)e nicht repräsentativ aufgrund der Art und Menge des unbekanntes Liganden im oktaedrischen Komplex. Die Ausbeute wurde berechnet für L = THF.

14.2.6.9 [N,N'-Bis(3,5-di-tert-butylsalicyliden)-4-brom-1,2-phenyldiamin]chrom(III)
chlorid



Nach obiger Vorschrift werden der entsprechende Ligand (1.00 g, 1.61 mmol, 1.0 eq.), CrCl₂ (0.24 g, 1.07 mmol, 1.2 eq.) und THF (50 mL) eingesetzt.

Ausbeute: 1.23 g (98%) dunkelroter Feststoff

Analytik:

IR $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹: 3550, 2951, 2925, 2900, 2865, 1636, 1611, 1591, 1543, 1521, 1483, 1430, 1383, 1352, 1251, 1233, 1205, 1175, 1129, 1076, 1052, 1021, 951, 922, 883, 835, 779, 752, 721, 583, 425.

EA (für C₃₆H₄₅BrClCrN₂O₂·THF):

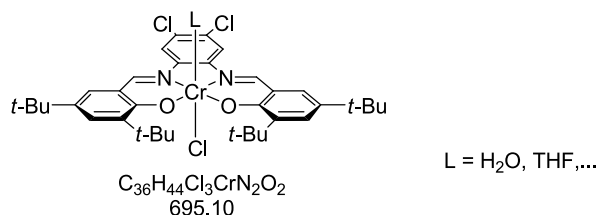
Berechnet / % C 61.81, H 6.87, N 3.60.

Experimentell / % C 62.35, H 7.11, N 3.92.

ESI / m·z⁻¹: 703.1 [M-L-Cl]⁺, 1353.8 [2×M-2Cl-2L+OH]⁺

Anmerkung: Elementaranalyse der Cr^{III}(salphen)e nicht repräsentativ aufgrund der Art und Menge des unbekanntes Liganden im oktaedrischen Komplex. Die Ausbeute wurde berechnet für L = THF.

14.2.6.10 [N,N'-Bis(3,5-di-tert-butylsalicyliden)-4,5-dichlor-1,2-phenylendiamin]
chrom(III)chlorid



Vorschrift: n.a.

Ausbeute: n.a.

Analytik:

IR $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹: 3411, 2955, 2904, 2867, 1639, 1617, 1596, 1577, 1548, 1523, 1482, 1463, 1423, 1388, 1358, 1256, 1229, 1198, 1171, 1128, 1080, 1023, 955, 929, 889, 865, 840, 783, 750, 722, 681, 635, 579, 540, 482, 453, 417.

EA (für C₃₆H₄₄Cl₃CrN₂O₂ · 0.5 H₂O · 0.5 2,6-Lutidin):

Berechnet / % C 63.26, H 7.12, N 4.60.

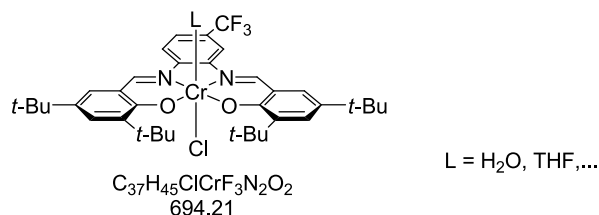
Experimentell / % C 63.20, H 7.33, N 4.60.

CI / m·z⁻¹: 693 [M]⁺, 658.1 [M-L-Cl]⁺.

Anmerkung: Elementaranalyse der Cr^{III}(salphen)e nicht repräsentativ aufgrund der Art und Menge des unbekanntes Liganden im oktaedrischen Komplex. Die Ausbeute wurde berechnet für L = THF.

Anmerkung: Durchführung und Analytik M. Zintl^[99]

14.2.6.11 [N,N'-Bis(3,5-di-tert-butylsalicyliden)-4-trifluormethyl-1,2-phenylendi-amin]chrom(III)chlorid



Nach obiger Vorschrift werden der entsprechende Ligand (1.00 g, 1.64 mmol, 1.0 eq.), CrCl₂ (0.24 g, 1.97 mmol, 1.2 eq.) und THF (50 mL) eingesetzt.

Ausbeute: 1.09 g (87%) dunkelroter Feststoff

Analytik:

IR $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹: 3550, 3383, 2952, 2905, 2861, 1642, 1612, 1578, 1543, 1511, 1471, 1459, 1421, 1383, 1355, 1273, 1232, 1191, 1171, 1115, 1071, 1021, 952, 929, 871, 833, 819, 791, 742, 656, 612, 571, 485, 452.

EA (für C₃₇H₄₅ClCrF₃N₂O₂·THF):

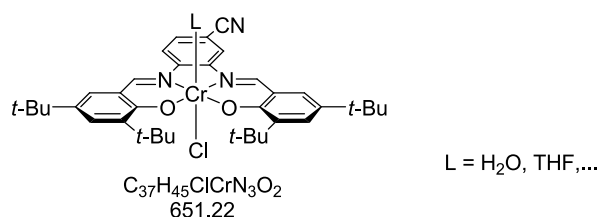
Berechnet / % C 64.26, H 6.97, N 3.66.

Experimentell / % C 67.25, H 7.51, N 4.01.

ESI / m·z⁻¹: 658.3 [M-L-Cl]⁺, 1265.2 [2×M-2Cl-2L+OH]⁺

Anmerkung: Elementaranalyse der Cr^{III}(salphen)e nicht repräsentativ aufgrund der Art und Menge des unbekanntes Liganden im oktaedrischen Komplex. Die Ausbeute wurde berechnet für L = THF.

14.2.6.12 [3,4-bis(3,5-di-tert-butyl-2-hydroxybenzylidenamino)benzonitril]chrom
(III)chlorid



Nach obiger Vorschrift werden der entsprechende Ligand (1.00 g, 1.76 mmol, 1.0 eq.), CrCl₂ (0.26 g, 2.12 mmol, 1.2 eq.) und THF (50 mL) eingesetzt.

Ausbeute: 1.13 g (91%) dunkelroter Feststoff

Analytik:

IR $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹: 3420, 2950, 2901, 2867, 2219, 1635, 1573, 1342, 1256, 1229, 1198, 1171, 1126, 1083, 1022, 881, 752, 624.

EA (für C₃₇H₄₅ClCrN₃O₂·THF):

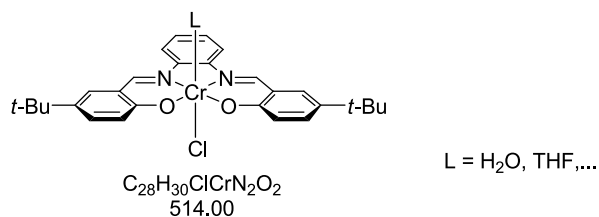
Berechnet / % C 68.08, H 7.39, N 5.81.

Experimentell / % C 65.85, H 7.16, N 6.15.

ESI / m·z⁻¹: 615.4 [M-L-Cl]⁺, 1247.6 [2×M-2Cl-2L+OH]⁺

Anmerkung: Elementaranalyse der Cr^{III}(salphen)e nicht repräsentativ aufgrund der Art und Menge des unbekanntem Liganden im oktaedrischen Komplex. Die Ausbeute wurde berechnet für L = THF.

14.2.6.13 [N,N'-Bis(5-tert-butylsalicyliden)-1,2-phenylenediamin]chrom(III)chlorid



Nach obiger Vorschrift werden der entsprechende Ligand (0.50 g, 1.17 mmol, 1.0 eq.), CrCl₂ (0.17 g, 1.40 mmol, 1.2 eq.) und THF (50 mL) eingesetzt.

Ausbeute: 0.66 g (96%) dunkelroter Feststoff

Analytik:

IR $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹: 2955, 2902, 2866, 1615, 1580, 1549, 1526, 1490, 1462, 1411, 1383, 1362, 1321, 1262, 1169, 1144, 878, 829, 736, 673.

EA (für C₂₈H₃₀ClCrN₂O₂·THF):

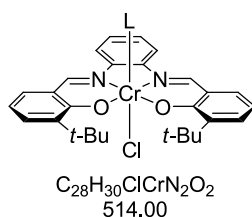
Berechnet / % C 65.58, H 6.53, N 4.78.

Experimentell / % C 66.73, H 6.95, N 5.68.

ESI / m·z⁻¹: 478.3 [M-L-Cl]⁺, 973.1 [2×M-2Cl-2L+OH]⁺

Anmerkung: Elementaranalyse der Cr^{III}(salphen)e nicht repräsentativ aufgrund der Art und Menge des unbekanntes Liganden im oktaedrischen Komplex. Die Ausbeute wurde berechnet für L = THF.

14.2.6.14 [N,N'-Bis(3-tert-butylsalicyliden)-1,2-phenyldiamin]chrom(III)chlorid

L = H₂O, THF, ...

Nach obiger Vorschrift werden der entsprechende Ligand (0.50 g, 1.17 mmol, 1.0 eq.), CrCl₂ (0.17 g, 1.40 mmol, 1.2 eq.) und THF (50 mL) eingesetzt.

Ausbeute: 0.60 g (88%) dunkelroter Feststoff

Analytik:

IR $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹: 2952, 2907, 1602, 1579, 1533, 1460, 1415, 1385, 1338, 1249, 1185, 1144, 1108, 1087, 1021, 865, 811, 779, 745, 713, 645.

EA (für C₂₈H₃₀ClCrN₂O₂·THF):

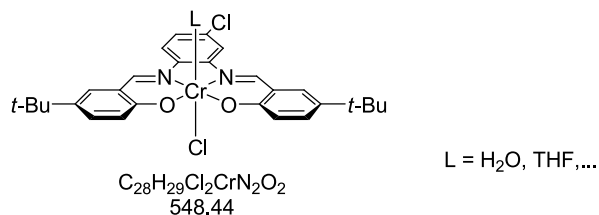
Berechnet / % C 65.58, H 6.53, N 4.78.

Experimentell / % C 64.72, H 7.10, N 4.20.

ESI / m·z⁻¹: 478.2 [M-L-Cl]⁺, 973.1 [2×M-2Cl-2L+OH]⁺

Anmerkung: Elementaranalyse der Cr^{III}(salphen)e nicht repräsentativ aufgrund der Art und Menge des unbekanntes Liganden im oktaedrischen Komplex. Die Ausbeute wurde berechnet für L = THF.

14.2.6.15 [N,N'-Bis(3-tert-butylsalicyliden)-4-chlor-1,2-phenyldiamin]chrom(III)
chlorid



Nach obiger Vorschrift werden der entsprechende Ligand (0.50 g, 1.17 mmol, 1.0 eq.), CrCl₂ (0.17 g, 1.40 mmol, 1.2 eq.) und THF (50 mL) eingesetzt.

Ausbeute: 0.63 g (94%) dunkelroter Feststoff

Analytik:

IR $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹: 2955, 2902, 2866, 1608, 1576, 1526, 1461, 1379, 1362, 1319, 1260, 1234, 1178, 1144, 1124, 1084, 926, 883, 828, 740.

EA (für C₂₈H₂₉Cl₂CrN₂O₂·THF):

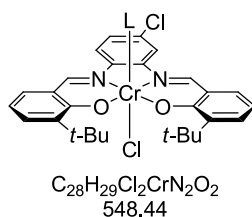
Berechnet / % C 61.94, H 6.01, N 4.51.

Experimentell / % C 66.19, H 6.73, N 5.44.

ESI / m·z⁻¹: 512.0 [M-L-Cl]⁺, 1041.3 [2×M-2Cl-2L+OH]⁺

Anmerkung: Elementaranalyse der Cr^{III}(salphen)e nicht repräsentativ aufgrund der Art und Menge des unbekanntem Liganden im oktaedrischen Komplex. Die Ausbeute wurde berechnet für L = THF.

14.2.6.16 [N,N'-Bis(5-tert-butylsalicyliden)-4-chlor-1,2-phenylendiamin]chrom(III)
chlorid



L = H₂O, THF, ...

Nach obiger Vorschrift werden der entsprechende Ligand (0.50 g, 1.08 mmol, 1.0 eq.), CrCl₂ (0.16 g, 1.30 mmol, 1.2 eq.) und THF (50 mL) eingesetzt.

Ausbeute: 0.65 g (98%) dunkelroter Feststoff

Analytik:

IR $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹: 2954, 2908, 2870, 1598, 1577, 1531, 1486, 1472, 1413, 1379, 1340, 1247, 1185, 1146, 1126, 1085, 917, 869, 812, 749, 683.

EA (für C₂₈H₂₉Cl₂CrN₂O₂·THF):

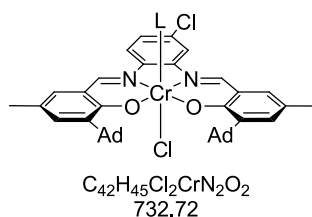
Berechnet / % C 61.94, H 6.01, N 4.51.

Experimentell / % C 62.34, H 7.25, N 4.13.

ESI / m·z⁻¹: 512.1 [M-L-Cl]⁺, 1041.2 [2×M-2Cl-2L+OH]⁺

Anmerkung: Elementaranalyse der Cr^{III}(salphen)e nicht repräsentativ aufgrund der Art und Menge des unbekanntem Liganden im oktaedrischen Komplex. Die Ausbeute wurde berechnet für L = THF.

14.2.6.17 [N,N'-Bis(3-adamantyl-5-methylsalicyliden)-4-chlor-1,2-phenylendiamin]
chrom(III)chlorid



L = H₂O, THF, ...

Nach obiger Vorschrift werden der entsprechende Ligand (0.45 g, 0.73 mmol, 1.0 eq.), CrCl₂ (0.11 g, 0.89 mmol, 1.2 eq.) und THF (50 mL) eingesetzt.

Ausbeute: 0.50 g (97%) dunkelroter Feststoff

Analytik:

IR $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹: 2899, 2845, 1603, 1584, 1531, 1493, 1453, 1423, 1367, 1341, 1292, 1263, 1208, 1164, 1103, 1016, 969, 858, 809, 779, 753, 643, 533, 507, 445.

EA (für C₄₂H₄₅Cl₂CrN₂O₂·THF):

Berechnet / % C 68.65, H 6.64, N 3.48.

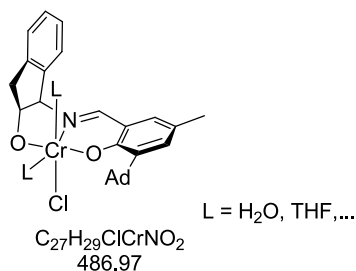
Experimentell / % C 68.24, H 6.81, N 4.21.

ESI / m·z⁻¹: 826.5 [M+Na]⁺ (L=THF).

Anmerkung: Elementaranalyse der Cr^{III}(salphen)e nicht repräsentativ aufgrund der Art und Menge des unbekanntem Liganden im oktaedrischen Komplex. Die Ausbeute wurde berechnet für L = THF.

Aufgrund des erhöhten sterischen Anspruchs im Komplex wird keine dimere Struktur im Massenspektrum detektiert. Interessanterweise geht der axiale Ligand während der Messung nicht verloren, was auf eine stärkere Bindung des THF-Liganden schließen lässt. Stattdessen tritt das Natrium-Addukt auf.

14.2.6.18 [(1R,2S)-1-(3-Adamantyl-2-hydroxy-5-methylbenzylidenamino)indan-2-ol]
chrom(III)chlorid



Nach obiger Vorschrift werden der entsprechende Ligand (1.00 g, 2.49 mmol, 1.0 eq.), CrCl₂ (0.37 g, 2.99 mmol, 1.2 eq.) und THF (50 mL) eingesetzt.

Ausbeute: 1.71 g (>99%) dunkelgrüner Feststoff

Analytik:

IR $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹: 3412, 2902, 2846, 1617.

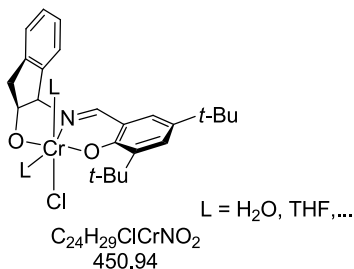
EA (für C₂₇H₂₉ClCrNO₂ · 2THF):

Berechnet / % C 66.81, H 6.89, N 2.23.

Experimentell / % C 65.86, H 6.63, N 2.66.

Anmerkung: Elementaranalyse der Cr^{III}(tridentat)e nicht repräsentativ aufgrund der Art und Menge der unbekanntenen Liganden L im oktaedrischen Komplex. Die Ausbeute wurde berechnet für L = THF. Mittels Massenspektrometrie (MALDI, ESI, CI, FAB) können nur Fragmente und Spezies des Typs Cr(tridentat)₂ gefunden werden, welche jedoch im Widerspruch zur Literatur und der Elementaranalyse stehen.

14.2.6.19 [(1*R*,2*S*)-1-(3,5-Di-*tert*-butyl-2-hydroxy-benzylidenamino)indan-2-ol]
chrom(III)chlorid



Nach obiger Vorschrift werden der entsprechende Ligand (1.00 g, 2.74 mmol, 1.0 eq.), CrCl₂ (0.40 g, 3.28 mmol, 1.2 eq.) und THF (50 mL) eingesetzt.

Ausbeute: 1.57 g (>97%) dunkelgrüner Feststoff

Analytik:

IR $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹: 3142, 2954, 2903, 2868, 1616, 1531, 1459, 1431, 1361, 1273, 1169, 1094, 1052, 841, 807, 748, 605.

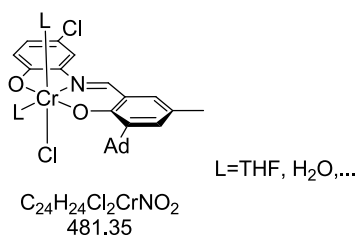
EA (für C₂₄H₂₉ClCrNO₂ · THF · H₂O):

Berechnet / % C 62.16, H 7.27, N 2.59.

Experimentell / % C 62.02, H 7.20, N 2.70.

Anmerkung: Elementaranalyse der Cr^{III}(tridentat)e nicht repräsentativ aufgrund der Art und Menge der unbekanntenen Liganden L im oktaedrischen Komplex. Die Ausbeute wurde berechnet für L = THF. Mittels Massenspektrometrie (MALDI, ESI, CI, FAB) können nur Fragmente und Spezies des Typs Cr(tridentat)₂ gefunden werden, welche jedoch im Widerspruch zur Literatur und der Elementaranalyse stehen

14.2.6.20 [2-Adamantyl-6-((5-chloro-2-hydroxyphenylimino)methyl)-4-methylphenol]chrom(III)chlorid



Nach obiger Vorschrift werden der entsprechende Ligand (0.75 g, 1.89 mmol, 1.0 eq.), CrCl₂ (0.28 g, 2.27 mmol, 1.2 eq.) und THF (50 mL) eingesetzt.

Ausbeute: 1.14 g (96%) dunkelgrüner Feststoff

Analytik:

IR $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹: 3419, 2901, 2846, 1608, 1537, 1486, 1446, 1412, 1337, 1301, 1264, 1218, 1169, 1096, 1044, 1015, 745, 692, 641.

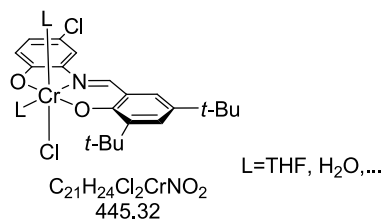
EA (für C₂₄H₂₄Cl₂CrNO₂ · 2 THF):

Berechnet / % C 61.44, H 6.44, N 2.24.

Experimentell / % C 60.05, H 6.85, N 2.30.

Anmerkung: Elementaranalyse der Cr^{III}(tridentat)e nicht repräsentativ aufgrund der Art und Menge der unbekanntenen Liganden L im oktaedrischen Komplex. Die Ausbeute wurde berechnet für L = THF. Mittels Massenspektrometrie (MALDI, ESI, CI, FAB) können nur Fragmente und Spezies des Typs Cr(tridentat)₂ gefunden werden, welche jedoch im Widerspruch zur Literatur und der Elementaranalyse stehen.

14.2.6.21 [2,4-Di-tert-butyl-6-[(5-chloro-2-hydroxy-phenylimino)methyl]phenol]
chrom(III)chlorid



Nach obiger Vorschrift werden der entsprechende Ligand (0.75 g, 2.08 mmol, 1.0 eq.), CrCl₂ (0.31 g, 2.50 mmol, 1.2 eq.) und THF (50 mL) eingesetzt.

Ausbeute: 1.13 g (92%) dunkelgrüner Feststoff

Analytik:

IR $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹: 3419, 2956, 2905, 1601, 1527, 1478, 1430, 1380, 1361, 1254, 1164, 920, 864, 781, 594, 545.

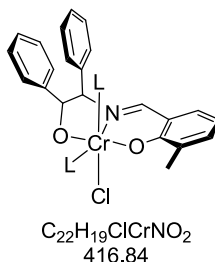
EA (für C₂₁H₂₄Cl₂CrNO₂ · 2 THF):

Berechnet / % C 59.08, H 6.84, N 2.38.

Experimentell / % C 59.09, H 6.64, N 2.61.

Anmerkung: Elementaranalyse der Cr^{III}(tridentat)e nicht repräsentativ aufgrund der Art und Menge der unbekanntenen Liganden L im oktaedrischen Komplex. Die Ausbeute wurde berechnet für L = THF. Mittels Massenspektrometrie (MALDI, ESI, CI, FAB) können nur Fragmente und Spezies des Typs Cr(tridentat)₂ gefunden werden, welche jedoch im Widerspruch zur Literatur und der Elementaranalyse stehen.

14.2.6.22 [2-(((1R,2R)-2-hydroxy-1,2-diphenylethylimino)methyl)-6-methylphenol]
chrom(III)chlorid



Nach obiger Vorschrift werden der entsprechende Ligand (0.50 g, 1.51 mmol, 1.0 eq.), CrCl₂ (0.19 g, 1.51 mmol, 1.2 eq.) und THF (50 mL) eingesetzt.

Ausbeute: 0.82 g (97%) dunkelroter Feststoff

Analytik:

IR $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹: 3465, 3059, 3026, 2917, 1614, 1150, 1494, 1452, 1418, 1394, 1307, 1246, 1220, 1090, 1040, 950, 867, 750, 719, 698, 614.

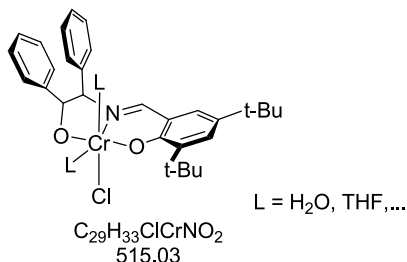
EA (für C₂₂H₁₉ClCrNO₂ · 2 THF):

Berechnet / % C 64.22, H 6.29, N 2.50.

Experimentell / % C 67.52, H 5.87, N 2.93.

Anmerkung: Elementaranalyse der Cr^{III}(tridentat)e nicht repräsentativ aufgrund der Art und Menge der unbekanntenen Liganden L im oktaedrischen Komplex. Die Ausbeute wurde berechnet für L = THF. Mittels Massenspektrometrie (MALDI, ESI, CI, FAB) können nur Fragmente und Spezies des Typs Cr(tridentat)₂ gefunden werden, welche jedoch im Widerspruch zur Literatur und der Elementaranalyse stehen

14.2.6.23 [2,4-Di-tert-butyl-6-(((1R,2S)-2-hydroxy-1,2-diphenylethylimino)methyl)phenol]chrom(III)chlorid



Nach obiger Vorschrift werden der entsprechende Ligand (0.75 g, 1.75 mmol, 1.0 eq.), CrCl₂ (0.21 g, 1.51 mmol, 1.2 eq.) und THF (50 mL) eingesetzt.

Ausbeute: 1.14 g (>99%) dunkelroter Feststoff

Analytik:

IR $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹: 3390, 3060, 3029, 2955, 2904, 2866, 1613, 1531, 1454, 1428, 1388, 1361, 1253, 1200, 1170, 1029, 841, 750, 703.

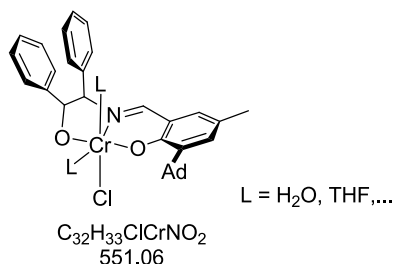
EA (für C₂₉H₃₃ClCrNO₂ · 2 THF):

Berechnet / % C 67.41, H 7.49, N 2.12.

Experimentell / % C 71.06, H 7.62, N 2.60.

Anmerkung: Elementaranalyse der Cr^{III}(tridentat)e nicht repräsentativ aufgrund der Art und Menge der unbekanntenen Liganden L im oktaedrischen Komplex. Die Ausbeute wurde berechnet für L = THF. Mittels Massenspektrometrie (MALDI, ESI, CI, FAB) können nur Fragmente und Spezies des Typs Cr(tridentat)₂ gefunden werden, welche jedoch im Widerspruch zur Literatur und der Elementaranalyse stehen

14.2.6.24 [2-Adamantyl-6-(((1R,2S)-2-hydroxy-1,2-diphenylethylimino)methyl)-4-methylphenolat]chrom(III)chlorid



Nach obiger Vorschrift werden der entsprechende Ligand (0.75 g, 1.61 mmol, 1.0 eq.), CrCl₂ (0.20 g, 1.61 mmol, 1.2 eq.) und THF (50 mL) eingesetzt.

Ausbeute: 1.01 g (91%) dunkelroter Feststoff

Analytik:

IR $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹: 2901, 2846, 1615, 1538, 1494, 1453, 1308, 1225, 1169, 1047, 978, 863, 829, 746, 702.

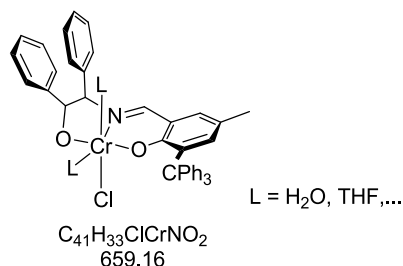
EA (für C₃₂H₃₃ClCrNO₂ · 2 THF):

Berechnet / % C 69.10, H 7.10, N 2.01.

Experimentell / % C 68.57, H 6.42, N 2.27.

Anmerkung: Elementaranalyse der Cr^{III}(tridentat)e nicht repräsentativ aufgrund der Art und Menge der unbekanntenen Liganden L im oktaedrischen Komplex. Die Ausbeute wurde berechnet für L = THF. Mittels Massenspektrometrie (MALDI, ESI, CI, FAB) können nur Fragmente und Spezies des Typs Cr(tridentat)₂ gefunden werden, welche jedoch im Widerspruch zur Literatur und der Elementaranalyse stehen

14.2.6.25 [2-Trityl-6-(((1R,2S)-2-hydroxy-1,2-diphenylethylimino)methyl)-4-methylphenolat]chrom(III)chlorid



Nach obiger Vorschrift werden der entsprechende Ligand (0.75 g, 1.31 mmol, 1.0 eq.), $CrCl_2$ (0.16 g, 1.31 mmol, 1.2 eq.) und THF (50 mL) eingesetzt.

Ausbeute: 0.98 g (93%) dunkelroter Feststoff

Analytik:

IR $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} : 2941, 2903, 1609, 1585, 1569, 1475, 1425, 1391, 1364, 1311, 1195, 1147, 1107, 1087, 967, 828, 787, 739, 665.

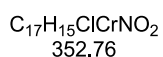
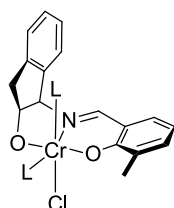
EA (für $C_{41}H_{33}ClCrNO_2 \cdot 2 THF$):

Berechnet / % C 73.26, H 6.15, N 1.74.

Experimentell / % C 71.84, H 6.39, N 2.35.

Anmerkung: Elementaranalyse der Cr^{III} (tridentat)e nicht repräsentativ aufgrund der Art und Menge der unbekanntenen Liganden L im oktaedrischen Komplex. Die Ausbeute wurde berechnet für $L = THF$. Mittels Massenspektrometrie (MALDI, ESI, CI, FAB) können nur Fragmente und Spezies des Typs $Cr(tridentat)_2$ gefunden werden, welche jedoch im Widerspruch zur Literatur und der Elementaranalyse stehen

14.2.6.26 [(1*R*,2*S*)-1-(5-Methyl-2-hydroxy-benzylidenamino)indan-2-olat]
chrom(III)chlorid



Nach obiger Vorschrift werden der entsprechende Ligand (0.50 g, 1.87 mmol, 1.0 eq.), $CrCl_2$ (0.23 g, 1.87 mmol, 1.2 eq.) und THF (50 mL) eingesetzt.

Ausbeute: 0.90 g (97%) dunkelroter Feststoff

Analytik:

IR $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} : 2919, 1616, 1549, 1477, 1454, 1418, 1309, 1219, 1165, 1087, 867, 750, 680.

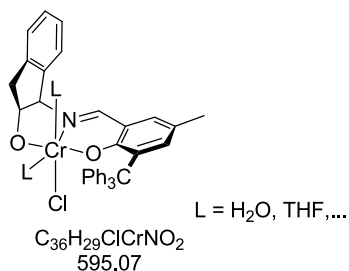
EA (für $C_{17}H_{15}ClCrNO_2 \cdot 2$ THF):

Berechnet / % C 60.42, H 6.29, N 2.82.

Experimentell / % C 58.43, H 5.78, N 3.22.

Anmerkung: Elementaranalyse der Cr^{III} (tridentat)e nicht repräsentativ aufgrund der Art und Menge der unbekanntenen Liganden L im oktaedrischen Komplex. Die Ausbeute wurde berechnet für $L = THF$. Mittels Massenspektrometrie (MALDI, ESI, CI, FAB) können nur Fragmente und Spezies des Typs $Cr(tridentat)_2$ gefunden werden, welche jedoch im Widerspruch zur Literatur und der Elementaranalyse stehen

14.2.6.27 [(1*R*,2*S*)-1-(5-Trityl-2-hydroxy-benzylidenamino)indan-2-olat]
chrom(III)chlorid



Nach obiger Vorschrift werden der entsprechende Ligand (0.75 g, 1.47 mmol, 1.0 eq.), CrCl₂ (0.22 g, 1.77 mmol, 1.2 eq.) und THF (50 mL) eingesetzt.

Ausbeute: 1.08 g (>99%) dunkelroter Feststoff

Analytik:

IR $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹: 2962, 2905, 2868, 1613, 1537, 1452, 1427, 1409, 1341, 1303, 1161, 1042, 1021, 861, 826, 756.

EA (für C₃₆H₂₉ClCrNO₂ · 2 THF):

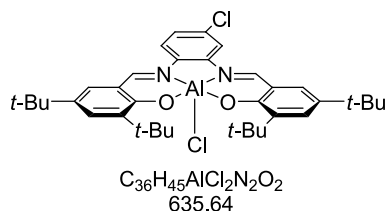
Berechnet / % C 71.48, H 6.14, N 1.89.

Experimentell / % C 69.85, H 5.62, N 2.31.

Anmerkung: Elementaranalyse der Cr^{III}(tridentat)e nicht repräsentativ aufgrund der Art und Menge der unbekanntenen Liganden L im oktaedrischen Komplex. Die Ausbeute wurde berechnet für L = THF. Mittels Massenspektrometrie (MALDI, ESI, CI, FAB) können nur Fragmente und Spezies des Typs Cr(tridentat)₂ gefunden werden, welche jedoch im Widerspruch zur Literatur und der Elementaranalyse stehen.

14.2.7 Synthese des Aluminium(salphen)-Komplexes

14.2.7.1 [N,N'-Bis-(3,5-di-tert-butylsalicylidene)-4-chloro-1,2-phenylendiimin]aluminium-(III)chlorid



Durchführung: Standard-Schlenk

Eine 1.1 M Lösung aus $AlEt_2Cl$ in Toluol (2.37 mL, 0.31 g, 2.61 mmol, 1.0 eq.) werden zu einer Lösung des Liganden (1.50 g, 2.61 mmol, 1.0 eq.) in 20 mL getrocknetem Toluol gegeben und über Nacht gerührt. Anschließend wird das Lösemittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit trockenem Hexan gewaschen und der Rückstand im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.57 g (95%) gelber Feststoff

Analytik:

1H NMR (300 MHz, C_6D_6) δ / ppm: 9.00 (s, 1H, $-HC=N-$), 8.98 (s, 1H, $-HC=N-$), 7.82-7.75 (m, 4H, H_{Ar}), 7.45 (dd, 1H, H_{Ar}), 7.31 (dd, 2H, H_{Ar}), 1.66 (s, 18H, $t-Bu$), 1.42-1.39 (2s, 18H, $t-Bu$).

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ / ppm: 164.87, 164.53, 162.88, 162.47, 141.74, 141.67, 140.03, 139.92, 138.66, 136.35, 134.10, 133.80, 133.46, 128.31, 128.16, 128.14, 118.42, 118.39, 116.61, 115.85, 98.96, 35.68, 34.16, 34.14, 31.59, 31.21, 29.78, 22.65, 14.13.

IR $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} : 3382, 2951, 2864, 1613, 1582, 1532, 1466, 1439, 1414, 1389, 1359, 1312, 1253, 1203, 1180, 1127, 1013, 982, 921, 873, 842, 814, 785, 741, 633, 592, 567, 508, 441.

EA (für $C_{36}H_{45}AlCl_2N_2O_2$):

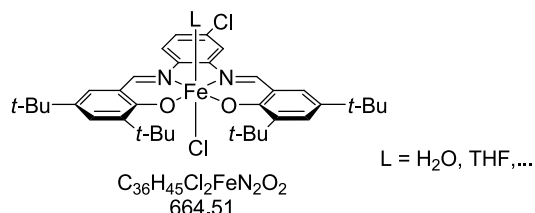
Berechnet / % C 68.02, H 7.14, N 4.14.

Experimentell / % C 68.01, H 6.84, N 4.17.

Masse (ESI): 599.2 $[M-Cl]^+$, 659.4 $[M-Cl+HOi-Pr]^+$

14.2.8 Synthese des Eisen(salphen)-Komplexes

14.2.8.1 *[N,N'-Bis(3,5-di-tert-butylsalicyliden)-4-chlor-1,2-phenylendiamin]eisen (III)chlorid*



Durchführung: Standard-Schlenk

Variante 1:

Der entsprechende Ligand (1.00 g, 1.73 mmol, 1.0 eq.) wird in 25 mL trockenem THF mit FeCl₂ (0.26 g, 2.09 mmol, 1.2 eq.) versetzt, 2,6-Lutidin (0.49 mL, 0.45 g, 4.17 mmol, 2.4 eq.) langsam hinzugegeben und über Nacht gerührt. Anschließend wird die Schutzgasatmosphäre gegen Luft ausgetauscht (bzw. festes Na₂O₂ zugegeben) und der Komplex für weitere 5h gerührt, schließlich analog den Chrom-Komplexen (siehe Kapitel 14.2.6.1, S. 197) aufgearbeitet.

Variante 2:

Eine Lösung des entsprechenden Liganden (0.50 g, 0.87 mmol, 1.0 eq.) in 25 mL trockenem Ethanol wird langsam mit einer ethanolischen FeCl₃-Lösung (0.14 g, 0.87 mmol, 1.0 eq.) versetzt und über Nacht gerührt. Anschließend wird der sich bildende Niederschlag abgetrennt, mit Ether (2 x 30 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.86 g (68%) schwarzbrauner Feststoff

Analytik:

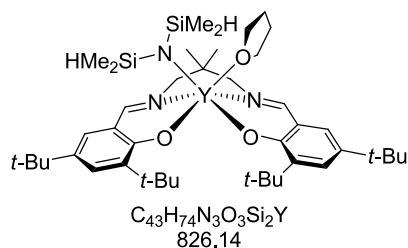
IR $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹: 2953, 2900, 2863, 1604, 1595, 1575, 1530, 1485, 1458, 1421, 1384, 1356, 1312, 1270, 1249, 1197, 1187, 1130, 1105, 840, 775, 743, 540.

EA (für C₃₆H₄₆ClFeN₂O₂·THF):

Berechnet / % C 65.22, H 7.25, N 3.80.

Experimentell / % C 66.19, H 6.93, N 3.95.

ESI / m·z⁻¹: 628.2 [M]⁺, 688.3 [M-Cl+HO*i*-Pr]⁺

14.2.9 Synthese von Y(salpren)[N(SiMe₂H)₂]

Y[N(SiHMe₂)₂]₃(THF)₂ (0.40 g, 0.70 mmol, 1.0 eq) wird zu einer Lösung aus H₂Salpren (0.48 g, 0.70 mmol, 1.0 eq.) in 20 mL Toluol gegeben und das Gemisch über Nacht gerührt. Nach Einengen des Lösemittels bildet sich bei -32°C ein gelber Niederschlag. Nach Filtration kann bei -32°C **C-27** in als amorpher blassgelber Feststoff gewonnen werden.

Ausbeute: 0.05 g (8%)

Analytik:

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆) δ / ppm: 7.70 (s, 2H, **HC=N**), 7.62 (d, 2H, **CH_{Ar}**), 7.05 (d, 2H, **CH_{Ar}**), 5.00 (s, 2H, **Si(CH₃)₂H**), 4.45 (d, 2H, **NCHH**), 3.83 (m, 4H, THF), 2.75 (d, 2H, **NCHH**), 1.65 (s, 3H, -CH₃), 1.61 (s, 18H, *t*-Bu), 1.32 (m, 4H, THF), 1.33 (s, 18H, *t*-Bu), 0.77 (s, 3H, -CH₃), 0.36 (d, 12H, -Si(**CH₃**)₂H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) δ / ppm: 171.6, 164.5, 139.2, 136.7, 130.1, 129.7, 121.8, 74.9, 69.0, 36.3, 35.6, 33.9, 31.5, 30.1, 27.6, 25.4, 21.0, 3.6.

EA (für C₂₇H₂₂O₂):

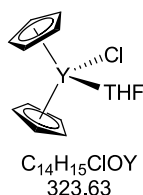
Berechnet / % C 62.51 H 9.03, N 5.09.

Experimentell / % C 63.74 H 8.85, N 5.45.

Masse (ESI): 621.3 [M-THF-(N(SiMe₂)H)₂]⁺

14.2.10 Synthese der Yttrocene

14.2.10.1 (Tetrahydrofurano)bis(cyclopentadienyl)yttrium(III)chlorid



Durchführung: Standard-Schlenk nach Den Haan.^[148]

Einer Lösung aus Cyclopentadienylnatrium (1.30 g, 14.76 mmol, 2.03 eq.) in THF (20 mL) wird langsam zu einer Suspension aus YCl₃·3 THF (3.00 g, 7.28 mmol, 1.0 eq.) in THF (100 mL) getropft. Danach wird das Reaktionsgemisch für 3 h am Rückfluss erhitzt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, wodurch ein weißer Feststoff entsteht. Aus diesem wird der Komplex durch Waschen mit trockenem Toluol extrahiert und bei -30°C auskristallisiert.

Ausbeute: 0.82 g (34%) weißer Feststoff

Analytik:

¹H NMR (300 MHz, C₆D₆) δ / ppm: 6.20 (s, 10H, C₅H₅), 3.48 (m, 4H, THF), 1.27 (m, 4H, THF).

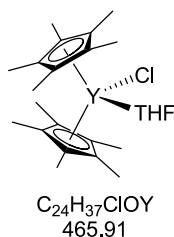
¹³C NMR (75 MHz, C₆D₆) δ / ppm: 113.35, 70.15, 25.84.

EA (für C₁₄H₁₅ClOY):

Berechnet / % C 51.96, H 5.55.

Experimentell / % C 48.10, H 5.25.

14.2.10.2 (Tetrahydrofurano)bis(pentamethylcyclopentadienyl)yttrium(III)chlorid



Durchführung: Standard-Schlenk nach Evans^[209]

Portionsweise wird festes KCP* (0.45 g, 2.56 mmol, 2.0 eq.) zu einer Suspension aus YCl₃ (0.25 g, 1.28 mmol, 1.0 eq.) in trockenem THF gegeben und über Nacht bei RT gerührt. Anschließend werden die festen Bestandteile abfiltriert und das Lösemittel im Vakuum entfernt, wodurch ein weißer Feststoff gewonnen wird. Aus diesem wird der Komplex durch Waschen mit trockenem Toluol extrahiert.

Ausbeute: 0.13 g (20%) weißer Feststoff

Analytik:

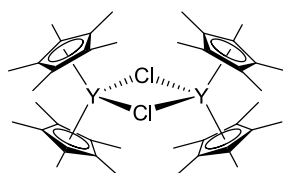
¹H NMR (300 MHz, C₆D₆) δ / ppm: 3.49 (m, ~4H, THF), 1.14 (m, ~4H, THF), 2.02 (s, 15H, -CH₃).

EA (für C₂₆H₄₃ClOY):

Berechnet / % C 61.87, H 8.00.

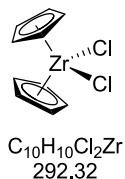
Experimentell / % C 60.52, H 8.34.

Anmerkung: Weitere Signale geringerer Intensität bei zwischen 2.5 ppm und 1.8 ppm deuten auf die Entstehung von μ-Cl-verbrückten Dimeren hin und erklären die Abweichung von der Elementaranalyse. Die Ausbildung dimerer Strukturen hängt u.a. von der Dauer der Trocknung im Vakuum ab.^[209-210]



14.2.11 Synthese der Zirconocene

14.2.11.1 *Bis(cyclopentadienyl)zirconium(IV)dichlorid*



Durchführung: Standard-Schlenk

NaCp (0.38 g, 4.31 mmol, 2.0 eq.) wird bei $-78^{\circ}C$ in Toluol (20 mL) suspendiert und mit $ZrCl_4$ (0.50 g, 2.15 mmol, 1.0 eq.) versetzt. Nach 1 h wird das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht weiter gerührt. Nach Filtration wird das Lösemittel im Vakuum entfernt und der Rückstand aus 5 mL THF umkristallisiert.

Ausbeute: 0.15 g (24%) weiße Kristalle

Analytik:

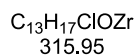
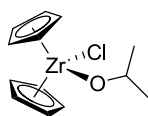
1H -NMR (300 MHz, C_6D_6) δ / ppm: 5.94 (s, 10H, C_5H_5)

^{13}C -NMR (75 MHz, C_6D_6) δ / ppm: 114.90

EA (für $C_{10}H_{10}Cl_2Zr$):

Berechnet / % C 41.09, H 3.45.

Experimentell / % C 40.26 H 3.32.

14.2.11.2 Bis(cyclopentadienyl)-*iso*-propoxylzirconium(IV)chlorid

Durchführung: Standard-Schlenk

Unter Lichtausschluss wird langsam trockenes *i*-PrOH (0.45 g, 7.49 mmol, 3.9 eq.) zu einer Suspension aus Cp₂ZrClH (0.50 g, 1.94 mmol, 1.0 eq.) in 40 mL Toluol getropft. Die Suspension wird für 90 min bei Raumtemperatur gerührt, wobei eine klare Lösung entsteht. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Produkt durch Sublimation (80°C, 5·10⁻² mbar) aufgereinigt.

Ausbeute: 0.49 g (80%) weißer Feststoff

Analytik:

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆) δ / ppm: 5.95 (s, 10H, C₅H₅), 4.04 (sept, 1H, O-CH-), 1.00 (d, 6H, -CH₃)

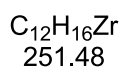
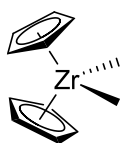
¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆) δ / ppm: 113.66, 76.70, 26.15.

EA (für C₁₃H₁₇ClOZr):

Berechnet / % C 49.42, H 5.42.

Experimentell / % C 47.56 H 4.74.

14.2.11.3 Bis(cyclopentadienyl)dimethylzirconium(IV)



Durchführung: Standard-Schlenk

Eine Suspension aus Cp_2ZrCl_2 (1.00 g, 4.29 mmol, 1.0 eq.) in 20 mL Diethylether wird bei -20° langsam mit Methyllithium (1.6 M in Diethylether, 5.38 mL, 8.58 mmol, 2.0 eq.) versetzt und bei $0^\circ C$ noch weitere 60 min gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Produkt durch Sublimation ($85^\circ C$, $5 \cdot 10^{-2}$ mbar) gereinigt.

Ausbeute: 0.45 g (42%) weiße Kristalle

Analytik:

1H -NMR (300 MHz, C_6D_6) δ / ppm: 5.72 (s, 10H, C_5H_5), 0.12 (s, 6H, $-CH_3$)

^{13}C -NMR (75 MHz, C_6D_6) δ / ppm: 110.71, 30.63.

EA (für $C_{12}H_{16}Zr$):

Berechnet / % C 57.31, H 6.41.

Experimentell / % C 56.84 H 6.31.

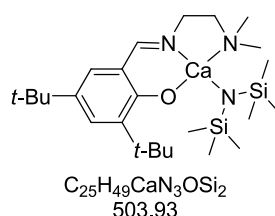
14.2.12 Synthese der Ytterbocene

Synthese und Analytik: U. Seemann^[150]

14.2.13 Synthese der Calciumkomplexe

Der dreizählige Ligand (1.0 eq.) wird in 15 mL THF gelöst, 2 m Natrium-bis(trimethylsilylamid)-Lösung in Ether (2.0 eq.) zugetropft und 1 h gerührt. Anschließend wird CaI_2 (1.0 eq.) zugegeben und das Reaktionsgemisch über Nacht gerührt. Es entsteht eine hellbraune, bläulich fluoreszierende Suspension. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt und der entstandene Feststoff mit 10 mL trockenem Dichlormethan extrahiert und das Lösemittel erneut im Vakuum entfernt.

14.2.13.1 [2,4-Di-tert-butyl-6-((2-(dimethylamino)ethylimino)methyl)phenolato] bis(trimethylsilyl)amidocalcium



Nach obiger Vorschrift werden Ligand (0.75 g, 2.47 mmol, 1.0 eq.), 2 m Natrium-bis(trimethylsilylamid) (2.47 mL, 4.93 mmol, 2.0 eq.) und CaI_2 (0.73 g, 2.47 mmol, 1.0 eq.) eingesetzt.

Ausbeute: 1.22 g (98%) brauner Feststoff

Analytik:

^1H NMR (300 MHz, C_6D_6) δ / ppm: 7.90 (s, 1H, $-\text{HC}=\text{N}-$), 7.69 (d, 1H, H_{Ar}), 7.10 (d, 1H, H_{Ar}), 3.61 (br, 2H, $-\text{CH}_2-$), 2.97 (br, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.82 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 1.77 (s, 9H, $t\text{-Bu}$), 1.46 (s, 9H, $t\text{-Bu}$), 0.10 (s, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

^{13}C NMR (75 MHz, C_6D_6) δ / ppm: 171.13, 169.43, 140.78, 132.58, 130.47, 128.81, 121.66, 60.69, 56.86, 45.88, 36.29, 34.38, 32.44, 30.62, 2.98.

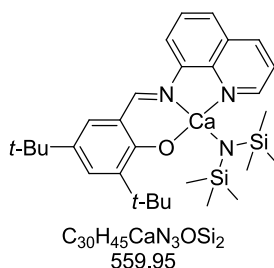
IR $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} : 2950, 2865, 1612, 1524, 1460, 1251.

EA (für $\text{C}_{25}\text{H}_{49}\text{CaN}_3\text{OSi}_2$):

Berechnet / % C 59.59, H 9.80, N 8.34,

Experimentell / % C 57.08, H 9.32, N 7.19.

14.2.13.2 2,4-Di-tert-butyl-6-((quinolin-8-ylimino)methyl)phenolatobis(trimethylsilyl)amidocalcium



Nach obiger Vorschrift werden Ligand (0.50 g, 1.39 mmol, 1.0 eq.), 2 M Natriumbis(trimethylsilylamid) (1.39 mL, 2.79 mmol, 2.0 eq.) und CaI_2 (0.41 g, 1.39 mmol, 1.0 eq.) eingesetzt.

Ausbeute: 0.75 g (96%) dunkelbrauner Feststoff

Analytik:

1H NMR (300 MHz, C_6D_6) δ / ppm: 8.62 (s, 1H, -HC=N-), 8.53 (dd, 1H, H_{Ar}), 7.72 (d, 1H, H_{Ar}), 7.34 (d, 1H, H_{Ar}), 7.23 (dd, 1H, H_{Ar}), 7.14 – 7.08 (m, 2H, H_{Ar}), 6.98 (dd, 1H, H_{Ar}), 6.35 (dd, 1H, H_{Ar}), 1.58 (s, 9H, *t*-Bu), 1.49 (s, 9H, *t*-Bu), 0.10 (s, 18H, $Si(CH_3)_3$).

^{13}C NMR (75 MHz, C_6D_6) δ / ppm: 172.05, 167.99, 150.09, 149.82, 144.06, 142.01, 137.91, 133.62, 131.34, 130.59, 129.73, 124.07, 122.52, 121.83, 116.64, 36.21, 34.49, 32.27, 30.17, 2.98.

IR $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} : 2948, 2900, 1583, 1521, 1457, 1426.

EA (für $C_{25}H_{49}CaN_3OSi_2$):

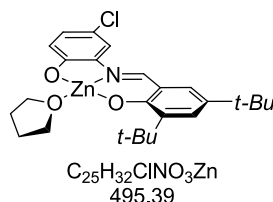
Berechnet / % C 64.35, H 8.10, N 7.50,

Experimentell / % C 58.67, H 6.80, N 6.06.

Anmerkung: EA deutet darauf hin, dass entstehendes NaI nicht vollständig abgetrennt werden konnte.

14.2.14 Synthese der Zinkkomplexe

14.2.14.1 [2,4-Di-tert-butyl-6-[(5-chloro-2-hydroxy-phenylimino)methyl]phenolato]zink(II)·THF



Durchführung: Standard-Schlenk

Der entsprechende Ligand (0.49 g, 1.37 mmol, 1.0 eq.) wird in 20 mL THF gelöst, langsam eine 1 M Lösung von ZnEt₂ in Hexan (0.91 mL, 0.17 g, 1.37 mmol, 1.0 eq.) zugetropft und für 2 h gerührt. Anschließend wird das Lösemittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit trockenem Pentan gewaschen.

Ausbeute: 0.63 g (93%) roter Feststoff

Analytik:

¹H NMR (300 MHz, C₆D₆): δ / ppm: 8.64 (s, 1H, -HC=N-), 7.29 (d, 1H, H_{Ar}), 7.20-7.08 (m, 2H, H_{Ar}), 6.91 (d, 1H, H_{Ar}), 6.69 (dd, 1H, H_{Ar}), 3.64 (m, 4H, THF), 1.74 (m, 4H, THF), 1.20 (s, 9H, t-Bu), 1.08 (s, 9H, t-Bu).

EA (für C₂₅H₃₂ClNO₃Zn):

Berechnet / % C 60.61, H 6.51, N 2.83.

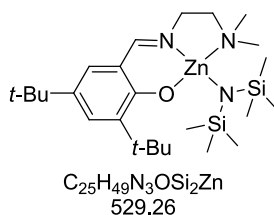
Experimentell / % C 61.03, H 6.41, N 2.52.

14.2.14.2 Allgemeine Vorschrift zur Synthese der Zinkkomplexe

Durchführung: Standard-Schlenk

Zink-bis(bis(trimethylsilyl)amid) (1.0 eq.) und Ligand (1.0 eq.) werden in 10 mL Lösemittel (Toluol oder THF) gelöst und bei Raumtemperatur für 2 h gerührt, danach das Lösemittel auf 1 mL eingengt und bei -30°C der Feststoff auskristallisiert.

14.2.14.3 [2,4-Di-tert-butyl-6-((2-(dimethylamino)ethylimino)methyl)phenolato]
bis(trimethylsilyl)amidozink



Nach obiger Vorschrift werden Ligand (0.83 g, 2.73 mmol, 1.0 eq.), Zinkbis(bis(trimethylsilyl)amid) (1.10 mL, 2.73 mmol, 1.0 eq.) und Toluol (10 mL) eingesetzt.

Ausbeute: 1.14 g (79%) grüne Nadeln

Analytik:

¹H NMR (300 MHz, C₆D₆) δ / ppm: 7.65 (d, 1H, -HC=N-), 7.40 (s, 1H, H_{Ar}), 6.86 (d, 1H, H_{Ar}), 2.77 (t, 2H, -CH₂N-), 1.88 (s, 6H, -N(CH₃)₂), 1.75 (s, 9H, t-Bu), 1.72 (t, 2H, -CH₂-), 1.39 (s, 9H, t-Bu), 0.38 (s, 18H, -Si(CH₃)₃).

¹³C NMR (75 MHz, C₆D₆) δ / ppm: 170.21, 168.73, 142.44, 135.27, 129.98, 128.82, 118.90, 60.65, 53.12, 46.59, 36.44, 34.38, 32.07, 30.31, 6.17.

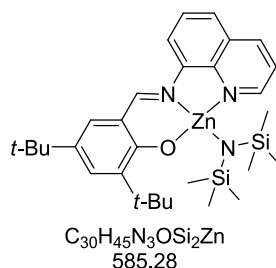
IR $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹: 2948, 2900, 1583, 1521, 1457, 1426.

EA (für C₂₅H₄₉N₃OSi₂Zn):

Berechnet / % C 56.73, H 9.33, N 7.94,

Experimentell / % C 55.23, H 8.04, N 7.21.

14.2.14.4 2,4-Di-tert-butyl-6-((quinolin-8-ylimino)methyl)phenolatobis(trimethylsilyl)amidozink(II)



Nach obiger Vorschrift werden Ligand (0.80 g, 2.22 mmol, 1.0 eq.), Zinkbis(bis(trimethylsilyl)amid) (0.90 mL, 2.22 mmol, 1.0 eq.) und Toluol (10 mL) eingesetzt.

Ausbeute: 0.88 g (68%) roter Kristalliner Feststoff

Analytik:

1H NMR (300 MHz, C_6D_6) δ / ppm: 8.62 (dd, 1H, -HC=N-), 8.17 (s, 1H, H_{Ar}), 7.76 (d, 1H, H_{Ar}), 7.36 (d, 1H, H_{Ar}), 7.08 – 7.02 (m, 3H, H_{Ar}), 6.94 (dd, 1H, H_{Ar}), 6.64 (dd, 1H, H_{Ar}), 1.87 (s, 9H, *t*-Bu), 1.43 (s, 9H, *t*-Bu), 0.26 (s, 18H, Si(CH₃)₃).

^{13}C NMR (75 MHz, C_6D_6) δ / ppm: 171.69, 166.98, 149.74, 143.43, 143.41, 140.27, 138.53, 136.19, 131.86, 129.58, 129.24, 128.23, 125.11, 122.91, 119.28, 115.86, 36.58, 34.51, 31.94, 30.43, 5.89.

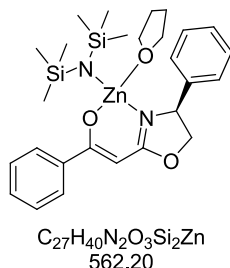
IR $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹: 2949, 2900, 2866, 1600, 1586, 1521, 1499, 1426.

EA (für $C_{30}H_{45}N_3OSi_2Zn$):

Berechnet / % C 61.56, H 7.75, N 7.18,

Experimentell / % C 62.09, H 7.91, N 7.05.

14.2.14.5 [1-Phenyl-2-((4S)-phenyl-4,5-dihydroxy-2-yl)propen-2-olato]bis(trimethylsilyl)amidozink



Eine Lösung von Zink-bis(bis(trimethylsilyl)amid) (0.76 mL, 1.88 mmol, 1.0 eq.) in 5 mL THF wird langsam zu einer Lösung von 1-Phenyl-2-((4S)-phenyl-4,5-dihydroxy-2-yl)propen-2-ol (0.50 g, 1.88 mmol, 1.0 eq.) in 15 mL THF gegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 2h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösemittel entfernt.

Ausbeute: 0.82 g (78%) gelber Feststoff

Analytik:

1H NMR (300 MHz, C_6D_6) δ / ppm: 8.13 – 8.01 (m, 2H, H_{Ar}), 7.26 – 6.82 (m, 8H, H_{Ar}), 5.87 (s, 1H, $-HC=C-$), 4.89 (dd, 1H, $-CHH-$), 3.83 (t, 1H, $-CHH-$), 3.63 – 3.54 (m, 1H, $-CH-$), 3.55 – 3.45 (m, 4H, THF), 1.31 – 1.23 (m, 4H, THF), 0.32 (s, 18H, $-Si(CH_3)_3$).

^{13}C NMR (75 MHz, C_6D_6) δ / ppm: 181.17, 174.04, 142.39, 140.72, 78.67, 73.71, 8.61, 67.29, 25.73, 5.92.

IR $\tilde{\nu}$ /cm $^{-1}$: 1594, 1574, 1525, 1487, 1454, 1355, 1299.

EA (für $C_{27}H_{40}N_2O_3Si_2Zn$):

Berechnet / % C 57.68, H 7.17, N 4.98,

Experimentell / % C 55.79, H 7.56, N 5.13.

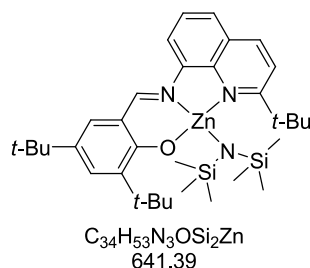
Nach der Umlagerung zusätzliche Signale:

1H NMR (300 MHz, C_6D_6) δ / ppm: 7.97 – 7.81 (m, 2H), 7.26 – 6.82 (m, 8H), 5.54 (s, 1H), 5.19 (s, 1H), 3.99 (t, 1H), 3.68 (dd, 1H), 0.20 (s, 18H).

^{13}C NMR (75 MHz, C_6D_6) δ / ppm: 178.50, 172.93, 142.24, 141.17, 79.69, 73.36, 67.61, 5.56.

Anmerkung: Die aromatischen Kohlenstoffsignale für den erwarteten, sowie den umgelagerten Komplex können detektiert, jedoch nicht genau zugeordnet werden, da die Dauer einer Messung im Zeitfenster der Umlagerung liegt. Die zwölf Signale liegen alle im Bereich von 127 – 131 ppm.

14.2.14.6 2,4-Di-tert-butyl-6-(((2-(tert-butyl)quinolin-8-yl)imino)methyl)phenolato-bis(trimethylsilyl)amidozink(II)



Durchführung: Standard-Schlenk

Der entsprechende Ligand (1.00 g, 2.40 mmol, 1.0 eq.) wird in 20 mL Toluol gelöst und tropfenweise mit Zink-bis[bis(trimethylsilyl)amid] (0.93 g, 2.40 mmol, 1.0 eq.) versetzt. Nach 1 h wird das Lösemittel im Vakuum entfernt.

Ausbeute: 1.52 g (>99%) roter Feststoff

Analytik:

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ / ppm: 8.57 (s, 1H, -HC=N-), 8.28 (d, 1H, H_{Ar}), 7.82 - 7.72 (m, 3H, H_{Ar}), 7.67 (d, 1H, H_{Ar}), 7.52 (d, 1H, H_{Ar}), 7.11 (d, 1H, H_{Ar}), 1.61 (s, 9H, *t*-Bu), 1.51 (s, 9H, *t*-Bu), 1.32 (s, 9H, *t*-Bu), -0.21-0.28 (m, 18H, -Si(CH₃)₃).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) δ / ppm: 171.19, 169.46, 145.50, 142.29, 140.68, 138.39, 136.56, 131.66, 130.07, 127.88, 127.29, 125.98, 121.31, 118.89, 118.58, 39.20, 36.12, 34.34, 31.68, 31.57, 31.11, 30.40, 29.96, 29.77, 5.72.

IR $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹: 2952, 2902, 2867, 1594, 1526, 1425, 1250, 1161, 882, 836, 790.

EA (für C₃₄H₅₃N₃OSi₂Zn):

Berechnet / % C 63.67, H 8.33, N 6.55.

Experimentell / % C 62.82, H 8.10, N 6.11.

ESI / m·z⁻¹: 479.1 [M-N(SiMe₃)₂]⁺

Anmerkung: Im ESI-MS-Spektrum treten neben des angegebenen Signals weitere Fragmente und Signale eines Adduktes der umgelagerten Spezies Lig₂Zn mit Na (m·z⁻¹ = 917.2) auf.

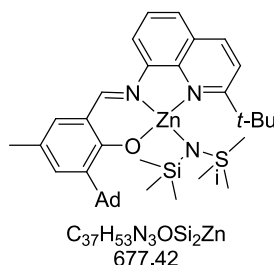
Nach der Umlagerung zusätzliche NMR-Signale:

^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ / ppm: 9.05 (s, 1H, $-\text{HC}=\text{N}-$), 7.95 (d, 1H, H_{Ar}), 7.56 (d, 1H, H_{Ar}), 7.48 (d, 1H, H_{Ar}), 7.44 (d, 1H, H_{Ar}), 7.35 (s, 1H, H_{Ar}), 7.17 (d, 1H, H_{Ar}), 7.01 (d, 1H, H_{Ar}), 1.44 (s, 9H, *t*-Bu), 1.33 (s, 9H, *t*-Bu), 1.29 (s, 9H, *t*-Bu).

NMR-Signale des THF-Adduktes **C-43-THF**.

^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ = 8.57 (s, 1H, $-\text{HC}=\text{N}-$), 8.28 (d, 1H, H_{Ar}), 7.81 - 7.73 (m, 3H, H_{Ar}), 7.66 (d, 1H, H_{Ar}), 7.51 (d, 1H, H_{Ar}), 7.10 (d, 1H, H_{Ar}), 3.68 (t, 4H, THF), 1.81 (t, 4H, THF), 1.60 (s, 9H, *t*-Bu), 1.51 (s, 9H, *t*-Bu), 1.31 (s, 9H, *t*-Bu), -0.25 (s, 18H, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

14.2.14.7 2-Adamantyl-6-(((2-(*tert*-butyl)quinolin-8-yl)imino)methyl)-4-methylphenolatobis(trimethylsilyl)amidozink(II)



Durchführung: Standard-Schlenk

Der entsprechende Ligand (0.50 g, 1.01 mmol, 1.0 eq.) wird in 10 mL Toluol gelöst und tropfenweise mit Zink-bis[bis(trimethylsilyl)amid] (0.39 g, 1.01 mmol, 1.0 eq.) versetzt. Nach 1 h wird das Lösemittel im Vakuum entfernt.

Ausbeute: n.a.

Analytik:

^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ / ppm: 8.52 (s, 1H, $-\text{HC}=\text{N}-$), 8.29 (d, 1H, H_{Ar}), 7.79-7.62 (m, 5H, H_{Ar}), 6.94 (d, 1H, H_{Ar}), 2.25 (s, 3H, $\text{Ar}-\text{CH}_3$), 1.65 (m, 15 H, Ad), -0.27 (s, 18H, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

EA (für $\text{C}_{37}\text{H}_{53}\text{N}_3\text{OSi}_2\text{Zn}$):

Berechnet / % C 65.60, H 7.89, N 6.20.

Experimentell / % C 69.77, H 7.92, N 6.08.

ESI / $m \cdot z^{-1}$: 515.2 $[M-N(SiMe_3)_2]^+$

Anmerkung:

Die Abweichung der Elementaranalyse ist auf restliches $HN(SiMe_3)_2$ zurückzuführen, welches im NMR-Spektrum bei δ / ppm: 0.11 ppm (s) identifiziert werden kann.

Aufgrund der Geschwindigkeit der Umlagerung kann nicht geklärt werden, ob die gewünschte Komplexspezies während der Reaktion als Zwischenstufe oder Nebenprodukt zum Komplex Lig_2Zn entsteht.

Im ESI-MS-Spektrum treten neben des angegebenen Signals weitere Fragmente und Signale eines Addukts der umgelagerten Spezies Lig_2Zn mit Na ($m \cdot z^{-1} = 989.4$) auf.

Nach der Umlagerung zusätzliche NMR-Signale:

1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ / ppm: 8.95 (s, 1H, $-HC=N-$), 8.00 (d, 1H, H_{Ar}), 7.24 (d, 1H, H_{Ar}), 7.22 (t, 2H, H_{Ar}), 7.17 - 7.15 (m, 2H, H_{Ar}), 2.22 (s, 3H, Ar- CH_3), 2.02 (d, 6H, Ad), 1.60 (s, 6H, Ad), 1.33 (s, 9H, *t*-Bu).

14.2.15 Allgemeine Vorschrift zur Polymerisation

Durchführung: Standard-Schlenk

Katalysator und Lacton (1.0 mL) werden im jeweiligen Molverhältnis auf 100°C erhitzt. Die Reaktion wird durch Abkühlen auf RT abgebrochen und das Polymer durch Überführen der Reaktionslösung in 100 mL Hex / DE 3:1 gefällt. Ist die Viskosität zu hoch, wird die Reaktionsmischung zuvor in 5 mL DCM gelöst. Abschließend wird der gewonnene Feststoff bei 50°C im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

14.2.16 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese von Copolymeren

β -Butyrolacton und β -Propiolacton werden im gewünschten Verhältnis zusammen mit Katalysator (0.001 eq.) für 24 h auf 100 °C erhitzt. Die Reaktion wird durch schnelles Abkühlen auf RT abgebrochen und das Polymer in 100 mL Hex / DE 3:1 gefällt.



Abschließend wird der gewonnene Feststoff bei 50°C im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

14.2.17 Allgemeine Vorschrift zur Carbonylierung von PO

Durchführung: Standard-Schlenk

$\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ vor jedem Versuch frisch hergestellt.^[211] Dazu wird Dicobaltoctacarbonyl (1.eq.) mit getrocknetem NaOH (10-20 eq.) in THF solange gerührt, bis sich Lösung entfärbt und ein blauer Niederschlag anfällt. Anschließend wird die Lösung über einen Spritzenfilter (Porengröße 45 μm) filtriert und am Vakuum das Lösemittel entfernt.

$\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ (1.0 eq.) wird mit der entsprechenden Lewis-Säure (1.0 eq.) in 10 mL PO gelöst, schnell in einen Handautoklaven überführt und mit 60 bar CO beaufschlagt. Die Reaktion wird nach vier Tagen Rühren bei RT durch Kühlen des Reaktors auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ in einem Trockeneis-Acetonbad und langsames Ablassen des CO Drucks abgebrochen. Die Umsatzbestimmung erfolgt über NMR.

15. Literaturverzeichnis

- [1] C.-J. Simon, F. Schnieders, in *Wirtschaftsdaten und Charts zum Kunststoffmarkt in Deutschland 2009*, Plastics-Europe, **2010**.
- [2] J. Hambrecht, in *BASF Geschäftsbericht 2009*, (BASF SE), Ludwigshafen, **2010**.
- [3] M. Herrmann, in *Business Data and Charts 2007*, EuropeanPlastics, **2009**.
- [4] Cefic-Studie, in *CHEManager*, 24, Darmstadt, **2006**, 12.
- [5] C. J. Simon, in *Plastics Business Data and Charts*, PlasticsEurope-Deutschland (Arbeitsausschuss Statistik und Marktforschung), **2005**, 1-38.
- [6] Y. Doi, K. Fokuta, in *Biodegradable Plastics and Polymers*, *Stud. Polym. Sci.*, Elsevier, Amsterdam, **1994**.
- [7] R. L182, 1999/31/EC, *Official Journal of the European Communities* **16. Juli 1999**, 42.
- [8] E. Grigat, W. Littek, W. Schulz-Schlitte, *Kunststoffe* **1997**, 87, 628-632.
- [9] J. Falbe, M. Regnitz, in *Römpp Chemielexikon 9. Auflage*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1995**.
- [10] T. Gräser, in *Biokunststoffe finden starken Zuspruch auf der grünen Woche (Pressemitteilung: Interessengemeinschaft Biologisch Abbaubare Werkstoffe e.V.)*, **26. Jan. 2004**.
- [11] C.-J. Simon, in *Wirtschaftsdaten und Grafiken zu Kunststoffen*, Verband Kunststoff-erzeugende Industrie e.V. (Arbeitsausschuss Statistik und Marktforschung), **2002**.
- [12] H. Käß, *Biokunststoffe und Bioverpackungen; Innovationen für eine nachhaltige Entwicklung*, *European Plastics*, **2006**.
- [13] *DIN V 54900; Prüfung der Kompostierbarkeit von Kunststoffen*, Deutsches Institut für Normung e.V., Berlin, **2000**.
- [14] H. Käß, in *Biokunststoffe und Bioverpackungen; Innovationen für eine nachhaltige Entwicklung*, *European Plastics*, **2006**, 1-16.
- [15] European Union, Norm EN 13432.
- [16] EuropeanBioplastics, *Bioplastics - Frequently Asked Questions*, **June 2008**.

- [17] GreenCarCongress, in *Study: Bio-Based Plastics Could Ultimately Replace Up to 90% of Total Global Consumption of Plastics in 2007*, **8. Nov. 2009**.
- [18] L. Shen, J. Haufe, M. K. Patel, in *Product overview and market projection of emerging bio-based plastics: PRO-BIP 2009*, **June 2009**.
- [19] A. Lendlein, *Chem. Unserer Zeit* **1999**, *33*, 279-295.
- [20] Y. Doi, *Microbial Polyesters*, VCH-Publishers, New York, **1990**.
- [21] A. J. Anderson, E. A. Dawes, *Microbiol. Rev.* **1990**, *54*, 450-472.
- [22] H. Brandl, R. A. Gross, R. W. Lenz, R. C. Fuller, *Adv. Biochem. Eng./Biotechnol.* **1990**, *41*, 77-93.
- [23] M. Lemoigne, *Bull. Soc. Chim. Biol.* **1925**, *8*, 770-782.
- [24] M. Lemoigne, *Ann. Inst. Pasteur* **1925**, *39*, 144-173.
- [25] G. A. M. Van der Walle, G. J. M. De Koning, R. A. Weusthuis, G. Eggink, *Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology* **2001**, *71*, 263-291.
- [26] M. Scandola, G. Ceccorulli, Y. Doi, *Int. J. Biol. Macromol.* **1990**, *12*, 112-117.
- [27] M. Scandola, G. Ceccorulli, M. Pizzoli, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1989**, *10*, 47-50.
- [28] P. Holmes, *Biologically Produced (R)-3-hydroxyalkanoate Polymers and Copolymers.*, Vol. 2, Elsevier, London, **1988**.
- [29] M. Breulmann, A. Künkel, S. Philipp, V. Reimer, K. O. Siegenthaler, G. Skupin, M. Yamamoto, in *Ullmann's Encycl. Indust. Chem.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, **2009**.
- [30] L. L. Wallen, W. K. Rohwedder, *Environ. Sci. Technol.* **1974**, *8*, 576-579.
- [31] N. Tanahashi, Y. Doi, *Macromolecules* **1991**, *24*, 5732-5733.
- [32] H. R. Kricheldorf, S. Eggerstedt, *Macromolecules* **1997**, *30*, 5693-5697.
- [33] N. Ajellal, M. Bouyahyi, A. Amgoune, C. M. Thomas, A. Bondon, I. Pillin, Y. Grohens, J.-F. Carpentier, *Macromolecules* **2009**, *42*, 987-993.
- [34] M. Zintl, F. Molnar, T. Urban, V. Bernhart, P. Preishuber-Pflügl, B. Rieger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2008**, *47*, 3458-3460.

- [35] H. Tsuji, A. Okumura, *Macromolecules* **2009**, *42*, 7263-7266.
- [36] K. Fukushima, Y. Kimura, *Polymer International* **2006**, *55*, 626-642.
- [37] H. Abe, I. Matsubara, Y. Doi, Y. Hori, A. Yamaguchi, *Macromolecules* **1994**, *27*, 6018-6025.
- [38] J. Lunt, X. Chen, in *Manufacture and Applications of PHBV polymers (Tianan Biologic Materials Co., Ltd.)*, Ningbo, **2008**.
- [39] J. Lunt, in *The Development and Commercialization of PHBV Polymers (Tianan Biologic Materials Co. Ltd.)*, Ningbo, **2009**.
- [40] M. Hakkarainen, *Adv. Polym. Sci.* **2002**, *157*, 113-138.
- [41] G. Braunegg, G. Lefebvre, K. F. Genser, *J. Biotechnol.* **1998**, *65*, 127-161.
- [42] *Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR): Biogas Basisdaten Deutschland Januar 2008*.
- [43] M. Jin, in *Biodegradable plastic PHA and their application. International conference on Green Materials and Green Olympics, 27-28 October 2007*, Beijing, **2007**.
- [44] G.-Q. Chen, in *Recent Biodegradable Plastics Development in China (Dept of Biological Sciences and Biotechnology)*, Beijing, **18. August 2008**.
- [45] A. Schneller, in *Polymere aus nachwachsenden Rohstoffen - Technische und ökonomische Herausforderungen*, BASF SE, Ludwigshafen, **2006**.
- [46] P. E. Mantelatto, A. M. Duzzi, T. Sato, N. A. S. Durao, R. V. Nonato, C. Rocchiccioli, S. M. Kessleringh, (PHB Industrial S. A., Brazil). Application: WO2005052175, **2005**.
- [47] G. Braunegg, R. Bona, M. Koller, E. Wallner, in *Sustainable Polymeric Materials from Renewable Resources and Agro-Industrial Waste. Expert Group Meeting on Environmentally Degradable Plastics and Sustainable Development (5-6 September 2002)* Triest, Italien, **2002**.
- [48] Z. Wei, L. Liu, M. Qi, *React. Funct. Polym.* **2006**, *66*, 1411-1419.
- [49] T. Biela, A. Kowalski, J. Libiszowski, A. Duda, S. Penczek, *Macromol. Symp.* **2006**, *240*, 47-55.
- [50] H. R. Kicheldorf, S. Rest, *Biomacromolecules* **2005**, *6*, 1345-1352.

- [51] W. Hsieh, Y. Wada, H. Mitomo, *Sen'I Gakkaishi* **2004**, 60, 95-98.
- [52] J. S. Plotkin, H. J. Coleman, A. Coker, M. Denye, in *Green Propylene: Process Technology (including Bioethanol, Biobutanol, Biodiesel, Biomass, and Vegetable Oil Routes) Production Costs, and Regional Supply/Demand Forecasts (Nexant Inc.)*, **2009**.
- [53] T. Sakakura, J.-C. Choi, H. Yasuda, *Chem. Rev.* **2007**, 2365.
- [54] M. Aresta, A. Dibenedetto, *Dalton Trans.* **2007**, 2975.
- [55] H. Hoberg, Y. Peres, C. Krueger, Y. H. Tsay, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 799.
- [56] H. Hoberg, D. Schaefer, G. Burkhart, C. Krueger, M. J. Romao, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 266, 203.
- [57] H. Hoberg, D. Schäfer, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 251, C51.
- [58] C. Bruckmeier, M. W. Lehenmeier, R. Reichardt, S. Vagin, B. Rieger, *Organometallics* **2010**, 29, 2199-2202.
- [59] M. Aresta, C. Pastore, P. Giannoccaro, G. Kovacs, A. Dibenedetto, I. Papai, *Chem. Eur. J.*, 13, 9028.
- [60] C. George, in *Kirk-Othmer Encycl. of Chem. Tech.*, Wiley-VCH, **16.11.2001**.
- [61] H. Hiller, R. Reimert, F. Marschner, H.-J. Renner, W. Boll, E. Supp, M. Brejc, W. Liebner, G. Schaub, G. Hochgesand, C. Higman, P. Kalteier, W.-D. Müller, M. Kriebel, H. Schlichting, H. Tanz, H.-M. Stönner, H. Klein, W. Hildebrand, V. Gronemann, U. Zwiefelhofer, J. Albrecht, C. J. Cowper, H. E. Driesen, in *Ullmann's Encycl. Indust. Chem.*, Wiley-VCH, **15.12.2006**.
- [62] D. Kahlich, U. Wiechern, J. Lindner, in *Ullmann's Encycl. Indust. Chem.*, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- [63] J. Fey, M. Dean, in *New BASF and Dow HPPO Plant in Antwerp Completes Start-Up Phase (BASF SE, DOW Chemical Company)*, Ludwigshafen, **03.05.2009**.
- [64] A. Tullo, in *Chemical & Engineering News*, 82, **06.09.2004**.
- [65] P. Preishuber-Pflügel, F. Molnar, B. Rieger, T. Urban, M. Zintl, B. Bildstein, H. Wölfl, in *Exploratory Research Forum (Controlling the stereostructure of poly(3-hydroxybutyrate) - what nature cannot do)*, BASF SE (confidential), Ludwigshafen, **2005**.

- [66] M. Allmendinger, F. Molnar, M. Zintl, G. A. Luinstra, P. Preishuber-Pflügl, B. Rieger, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 5327-5332.
- [67] M. Allmendinger, R. Eberhardt, G. Luinstra, B. Rieger, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5646-5647.
- [68] M. Allmendinger, Dissertation, Universität Ulm (Ulm), **2004**.
- [69] M. Allmendinger, R. Eberhardt, G. A. Luinstra, B. Rieger, *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, *204*, 564-569.
- [70] J. T. Lee, H. Alper, *Macromolecules* **2004**, *37*, 2417-2421.
- [71] M. Allmendinger, Dissertation, Universität Ulm (Ulm), **2004**.
- [72] A. Loefgren, A.-C. Albertsson, P. Dubois, R. Jerome, *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.* **1995**, *C35*, 379-418.
- [73] N. C. Billingham, M. G. Proctor, J. D. Smith, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *341*, 83-93.
- [74] A. Le Borgne, C. Pluta, N. Spassky, *Macromol. Rapid Commun.* **1994**, *15*, 955-960.
- [75] M. Möller, R. Känge, J. L. Hedrick, *J. Polym. Sci., Part A* **2000**, *38*, 2067-2074.
- [76] L. A. Schechtman, J. Kemper, *J. Polym. Prepr.* **1999**, *217*, 508-509.
- [77] Z. Jedlinski, M. Kowalczyk, P. Kurcok, G. Adamus, A. Matuszowicz, W. Sikorska, R. A. Gross, J. Xu, R. W. Lenz, *Macromolecules* **1996**, *29*, 3773-3777.
- [78] E. F. Connor, G. W. Nyce, M. Myers, A. Möck, J. L. Hedrick, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 914-915.
- [79] P. Kurcok, M. Smiga, Z. Jedlinski, *J. Polym. Sci., Part A* **2002**, *40*, 2184-2189.
- [80] L. R. Rieth, D. R. Moore, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 15239-15248.
- [81] S. Asano, T. Aida, S. Inoue, *Macromolecules* **1985**, *18*, 2057-2061.
- [82] J. E. Kemnitzer, S. P. McCarthy, R. A. Gross, *Macromolecules* **1993**, *26*, 1221-1229.
- [83] H. R. Kricheldorf, S.-R. Lee, N. Scharnagl, *Macromolecules* **1994**, *27*, 3139-3146.
- [84] Y. Hori, M. Suzuki, A. Yamaguchi, T. Nishishita, *Macromolecules* **1993**, *26*, 5533-5534.

- [85] A. Amgoune, C. M. Thomas, J.-F. Carpentier, *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 693-697.
- [86] E. Grunova, E. Kirillov, T. Roisnel, J.-F. Carpentier, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 6739-6752.
- [87] N. Ajellal, D. M. Lyubov, M. A. Sinenkov, G. K. Fukin, A. V. Cherkasov, C. M. Thomas, J.-F. Carpentier, A. A. Trifonov, *Chem.--Eur. J.* **2008**, *14*, 5440-5448.
- [88] C. Jaimes, M. Arcana, A. Brethon, A. Mathieu, F. Schue, J. M. Desimone, *Eur. Polym. J.* **1998**, *34*, 175-185.
- [89] N. Spassky, C. Pluta, V. Simic, M. Thiam, M. Wisniewski, *Macromol. Symp.* **1998**, *128*, 39-51.
- [90] A. Le Borgne, N. Spassky, *Polymer* **1989**, *30*, 2312-2319.
- [91] N. Ajellal, G. Durieux, L. Delevoye, G. Tricot, C. Dujardin, C. M. Thomas, R. M. Gauvin, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1032-1034.
- [92] M. Zintl, F. Molnar, T. Urban, V. Bernhart, P. Preishuber-Pflügl, B. Rieger, Institute of Inorganic Chemistry II, Materials and Catalysis, Ulm, **2007**.
- [93] R. Reichardt, Master's Thesis, TU München (München), **2008**.
- [94] M. Hmamouchi, C. Lavallee, R. E. Prud'homme, A. Leborgne, N. Spassky, *Macromolecules* **1989**, *22*, 130-135.
- [95] S. Bloembergen, D. A. Holden, T. L. Bluhm, G. K. Hamer, R. H. Marchessault, *Macromolecules* **1989**, *22*, 1656-1663.
- [96] O. Coulembier, P. Dubois, in *Handbook of Ring-Opening Polymerization* (Eds.: P. Dubois, O. Coulembier, J.-M. Raquez), Wiley, Weinheim, **2009**, 227-254.
- [97] G. A. Luinstra, *Polym. Rev.* **2008**, *48*, 192-219.
- [98] K. Nakano, N. Kosaka, T. Hiyama, K. Nozaki, *Dalton Trans.* **2003**, 4039-4050.
- [99] M. Zintl, Dissertation, University Ulm (Ulm), **2010**.
- [100] P. Kurcok, P. Dubois, R. Jerome, *Polym. Int.* **1996**, *41*, 479-485.
- [101] R. R. Roark, in *US Patent 5472574*, **1995**.
- [102] W. G. Fischer, *Fette Seifen Anstrichmittel* **1970**, *72*, 444-454.

- [103] G. F. Bergmann, *J. Anal. Chem.* **1958**, *164*, 347.
- [104] A. G. Nerheim, *J. Anal. Chem.* **1957**, *29*, 1546-1548.
- [105] Y. Yin, J. G. P. Binner, M. J. Hey, J. R. Mitchell, *J. Euro. Ceram. Soc.* **2006**, *26*, 1171–1177.
- [106] Fieser, Fieser, in *Reagents for Organic Synthesis, I*, Wiley, New York, **1967**.
- [107] M. Meier, Bachelor's Thesis, TU München (Garching), **2007**.
- [108] R. L. Paddock, S. T. Nguyen, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11498-11499.
- [109] D. E. Chavez, E. N. Jacobsen, *Org. Synth.* **2005**, *82*, 34-42.
- [110] D. J. Darensbourg, R. M. Mackiewicz, J. L. Rodgers, Cindy C. Fang, D. R. Billodeaux, J. H. Reibenspies, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6024-6034.
- [111] A. Ravve, in *Principles of polymer chemistry, I*, Springer, Heidelberg, **2000**.
- [112] F. A. Bovey, in *High Resolution NMR of Macromolecules*, Acad. Press, New York, **1972**.
- [113] M. Kuroki, T. Watanabe, T. Aida, S. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5903-5905.
- [114] D. J. Darensbourg, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2388-2410.
- [115] G. W. Coates, D. R. Moore, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6618 – 6639.
- [116] M. Isoda, H. Sugimoto, T. Aida, S. Inoue, *Macromolecules* **1997**, *30*, 57-62.
- [117] G. Adamus, M. Kowalczyk, *Biomacromolecules* **2008**, *9*, 696-703.
- [118] M. Kawalec, M. Smiga-Matuszowicz, P. Kurcok, *Eur. Polym. J.* **2008**, *44*, 3556-3563.
- [119] S. I. Vagin, R. Reichardt, S. Klaus, B. Rieger, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14367-14369.
- [120] A. W. Kleij, D. M. Tooke, A. L. Spek, J. N. H. Reek, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 4626-4634.
- [121] K. Nakano, T. Kamada, K. Nozaki, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 7274-7277.
- [122] W.-M. Ren, X. Zhang, Y. Liu, J.-F. Li, H. Wang, X.-B. Lu, *Macromolecules* **2010**, *43*, 1396-1402.
- [123] S. Sujith, J. K. Min, J. E. Seong, S. J. Na, B. Y. Lee, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 7306-7309.

- [124] A. Nakayama, N. Kawasaki, S. Aiba, Y. Maeda, I. Arvanitoyannis, N. Yamamoto, *Polymer* **1998**, *39*, 1213-1222.
- [125] DFG, in *Presseerklärung der DFG zu Änderungen in der Liste der MAK- und BET-Werten*, **19. Juli 2005**.
- [126] H. Chen, R. D. Archer, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5195-5202.
- [127] W. Dou, J.-N. Yao, W.-S. Liu, Y.-W. Wang, J.-R. Zheng, D.-Q. Wang, *Inorg. Chem. Comm.* **2007**, *10*, 105–108.
- [128] X.-Q. Lü, W.-X. Feng, Y.-N. Hui, T. Wei, J.-R. Song, S.-S. Zhao, W.-Y. Wong, W.-K. Wong, R. A. Jones, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 2714–2722.
- [129] S. Akine, T. Nabeshima, *Dalton Trans.* **2009**, 10395–10408.
- [130] E. Solari, C. Maltese, M. Latronico, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Dalton Trans.* **1998**, 2395-2400.
- [131] M. S. Refat, S. A. El-Korashy, D. N. Kumar, A. S. Ahmed, *Spectrochim. Acta, Part A* **2008**, *70A*, 898-906.
- [132] G. A. Luinstra, G. R. Haas, F. Molnar, V. Bernhart, R. Eberhardt, B. Rieger, *Chem.--Eur. J.* **2005**, *11*, 6298-6314.
- [133] V. K. Sivasubramanian, M. Ganesan, S. Rajagopal, R. Ramaraj, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1506-1514.
- [134] S. J. Wezenberg, E. C. Escudero-Adan, J. Benet-Buchholz, A. W. Kleij, *Chem. Eur. J.* **2009**.
- [135] J. L. Sessler, P. J. Melfi, G. D. Pantos, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 816–843.
- [136] T. Kurahashi, M. Hada, H. Fujii, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12394-12405.
- [137] A. F. Holleman, E. Wiberg, in *Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Auflage 101*, Gruyter, **1995**.
- [138] A. Amgoune, C. M. Thomas, S. Ilinca, T. Roisnel, J.-F. Carpentier, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2006**, *45*, 2782-2784.
- [139] E. Grunova, E. Kirillov, T. Roisnel, J.-F. Carpentier, *Organometallics* **2008**, *27*, 5691-5698.

- [140] V. Mahrova Tatyana, K. Fukin Georgy, V. Cherkasov Anton, A. Trifonov Alexander, N. Ajellal, J.-F. Carpentier, *Inorg Chem* **2009**, *48*, 4258-4266.
- [141] Q. Liu, C. Meermann, H. W. Goerlitzer, O. Runte, E. Herdtweck, P. Sirsch, K. W. Toernroos, R. Anwander, *Dalton Trans.* **2008**, 6170-6178.
- [142] C. M. Q. Liu, H. W. Goerlitzer, O. Runte, E. Herdtweck, P. Sirsch, K. W. Toernroos, R. Anwander, *Dalton Trans.* **2008**, 6170-6178.
- [143] W. Spaleck, M. Antberg, J. Rohrmann, A. Winter, B. Bachmann, P. Kiprof, J. Behm, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1373-1376.
- [144] W. Kaminsky, *Angew. Makromol. Chem.* **1994**, *223*, 101-120.
- [145] V. Busico, *Macromol. Chem. Phys.* **2007**, *208*, 26-29.
- [146] M. Yamashita, Y. Takemoto, E. Ihara, H. Yasuda, *Macromolecules* **1996**, *29*, 1798-1806.
- [147] K. Beckerle, K. C. Hultsch, J. Okuda, *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200*, 1702-1707.
- [148] K. H. Den Haan, J. H. Teuben, *J. Org. Chem.* **1987**, *322*, 321-329.
- [149] U. B. Seemann, J. E. Dengler, B. Rieger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2010**, *49*, 3489-3491.
- [150] U. B. Seemann, Dissertation, TU München (München), **2010**.
- [151] E. Ruckinstein, B. Ambeduri, *Polymer Synthesis Polymer Catalysis*, Springer-Verlag GmbH, **1996**.
- [152] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, Vieweg+Teubner, **2008**.
- [153] M. Hayakawa, M. Mitani, T. Yamada, T. Mukaiyama, *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *198*, 1305-1317.
- [154] K. Kostakis, S. Mourmouris, G. Karanikolopoulos, M. Pitsikalis, N. Hadjichristidis, *J. Polym. Sci., Part A* **2007**, *45*, 3524-3537.
- [155] Y. Ning, Y. Zhang, A. Rodriguez-Delgado, E. Y. X. Chen, *Organometallics* **2008**, *27*, 5632-5640.
- [156] M. Hayakawa, M. Mitani, T. Yamada, T. Mukaiyama, *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *198*, 1305-1317.

- [157] A.-C. Albertsson, I. K. Varma, *Adv. Polym. Sci.*, **157**, 1-40.
- [158] R. E. Maginn, S. Manastyrskyj, M. Dubeck, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 672-676.
- [159] C. Guillaume, J.-F. Carpentier, S. M. Guillaume, *Polymer* **2009**, *50*, 5909-5917.
- [160] D. J. Darensbourg, W. Choi, C. P. Richers, *Macromolecules* **2007**, *40*, 3521-3523.
- [161] D. Rivillo, H. Gulyas, J. Benet-Buchholz, E. C. Escudero-Adan, Z. Freixa, P. W. N. M. van Leeuwen, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 7247-7250.
- [162] D.-Y. Lee, J. F. Hartwig, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1169-1172.
- [163] E. Grunova, T. Roisnel, J.-F. Carpentier, *Dalton Trans.* **2009**, 9010-9019.
- [164] M. Cheng, D. R. Moore, J. J. Reczek, B. M. Chamberlain, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8738-8749.
- [165] M. Cheng, A. B. Attygalle, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11583-11584.
- [166] B. M. Chamberlain, M. Cheng, D. R. Moore, T. M. Ovitt, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3229-3238.
- [167] F. Minisci, E. Vismara, F. Fontana, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 5224-5227.
- [168] W.-H. Sun, K. Wang, K. Wedeking, D. Zhang, S. Zhang, J. Cai, Y. Li, *Organometallics* **2007**, *26*, 4781-4790.
- [169] S. K. Bertilsson, L. Tedenborg, D. A. Alonso, P. G. Andersson, *Organometallics* **1999**, *18*, 1281-1286.
- [170] H. R. Kricheldorf, M. Berl, N. Scharnagl, *Macromolecules* **1988**, *21*, 286-293.
- [171] J. R. Shelton, D. E. Agostini, J. B. Lando, *J. Polym. Sci., Part A-1: Polym. Chem.* **1971**, *9*, 2789-2799.
- [172] D. Seebach, S. Roggo, J. Zimmermann, *Stereochem. Org. Bioorg. Transform., Proc. Workshop Conf. Hoechst, 17th* **1987**, 85-126.
- [173] E. I. Klabunovskii, R. A. Sheldon, *Cattech* **1997**, *1*, 153-160 und darin enthaltene Referenzen.
- [174] G. Capozzi, S. Roelens, S. Talami, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 7932-7936.

- [175] S. Hauptmann, in *Organische Chemie, 2. Auflage*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, **1985**.
- [176] K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, *Organische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [177] T. L. Church, Y. D. Y. L. Getzler, C. M. Byrne, G. W. Coates, *Chem. Commun.* **2007**, 657-674.
- [178] Y. D. Y. L. Getzler, V. Mahadevan, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1174-1175.
- [179] J. T. Lee, P. J. Thomas, H. Alper, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 5424-5426.
- [180] M. Allmendinger, M. Zintl, R. Eberhardt, G. A. Luinstra, F. Molnar, B. Rieger, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 971-979.
- [181] M. Allmendinger, R. Eberhardt, G. Luinstra, B. Rieger, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5646-5647.
- [182] J. W. Kramer, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 3709-3712.
- [183] Y. D. Y. L. Getzler, V. Mahadevan, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *Pure Appl. Chem.* **2004**, *76*, 557-564.
- [184] V. Mahadevan, Y. D. Y. L. Getzler, G. W. Coates, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, *41*, 2781-2784.
- [185] M. Allmendinger, R. Eberhardt, G. A. Luinstra, F. Molnar, B. Rieger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1347-1352.
- [186] E. L. Eliel, S. H. Wilen, L. N. Mander, *Stereochem. Org. Compounds*, **1994**.
- [187] H. B. Kagan, J. C. Fiaud, *Top. Stereochem.* **1988**, *18*, 249-330.
- [188] J. F. Larrow, E. N. Jacobsen, *Topics Organomet. Chem.* **2004**, *6*, 123-152.
- [189] L. E. Martinez, J. L. Leighton, D. H. Carsten, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5897-5898.
- [190] T. P. Yoon, E. N. Jacobsen, *Science* **2003**, *299*, 1691-1693.
- [191] B. D. Brandes, E. N. Jacobsen, *Synlett* **2001**, 1013-1015.
- [192] E. N. Jacobsen, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 421-431.
- [193] S. E. Schaus, E. N. Jacobsen, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1001-1004.

- [194] E. N. Jacobsen, M. Tokunaga, J. F. Larrow, Application: WO200009463, **2000**.
- [195] S. E. Schaus, E. N. Jacobsen, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 7937-7940.
- [196] K. B. Hansen, J. L. Leighton, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10924-10925.
- [197] J. F. Larrow, S. E. Schaus, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7420-7421.
- [198] Z. Li, M. Fernandez, E. N. Jacobsen, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1611-1613.
- [199] M. Tokunaga, J. F. Larrow, F. Kakiuchi, E. N. Jacobsen, *Science* **1997**, *277*, 936-938.
- [200] S. E. Schaus, J. F. Larrow, E. N. Jacobsen, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 4197-4199.
- [201] T. Urban, Dissertation, Universität Ulm (Ulm), **2007**.
- [202] H. Woelfle, H. Kopacka, K. Wurst, P. Preishuber-Pfluegl, B. Bildstein, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 2493-2512.
- [203] P. Schorigin, *Chem. Ber.* **1927**, *60*, 2376-2381.
- [204] S. Dagorne, I. Janowska, R. Welter, J. Zakrzewski, G. Jaouen, *Organometallics* **2004**, *23*, 4706-4710.
- [205] M. Kauch, D. Hoppe, *Can. J. Chem.* **2001**, *79*, 1736-1746.
- [206] M. Kauch, D. Hoppe, *Synthesis* **2006**, 1575-1577.
- [207] W. F. Edgell, J. Lyford, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 1932-1933.
- [208] D. Domin, D. Benito-Garagorri, K. Mereiter, J. Froehlich, K. Kirchner, *Organometallics* **2005**, *24*, 3957-3965.
- [209] W. J. Evans, J. W. Grate, K. R. Levan, I. Bloom, T. T. Peterson, R. J. Doedens, H. Zhang, J. L. Atwood, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 3614-3619.
- [210] W. J. Evans, T. T. Peterson, M. D. Rausch, W. E. Hunter, H. Zhang, J. L. Atwood, *Organometallics* **1985**, *4*, 554-559.
- [211] W. F. Edgell, J. I. V. Lyford, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 1932-1933.

Technische Universität München

