TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN
Department Chemie
WACKER-Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie

Synthese zweikerniger Zinkkatalysatoren zur Copolymerisation von Kohlenstoffdioxid und Epoxiden

Maximilian Werner Lehenmeier

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.-Ing. Kai Olaf Hinrichsen
Prüfer der Dissertation:	1. Univ.-Prof. Dr. Dr. h.c. Bernhard Rieger
	2. Univ.-Prof. Dr. Klaus Köhler
	3. Univ.-Prof. Dr. Fritz E. Kühn

Die Dissertation wurde am 23.05.2012 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 23.10.2012 angenommen.

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. B. Rieger für die Aufnahme an seinem Lehrstuhl und die Stellung dieses interessanten Themas. Bedanken möchte ich mich ebenfalls für sein Interesse an meiner Arbeit, alle gedanklichen und synthetischen Freiheiten sowie für die vielen Anregungen und Diskussionen.

Ich bedanke mich für das angenehme und produktive Arbeitsklima bei allen Mitgliedern des WACKER-Lehrstuhls für Makromolekulare Chemie. Besonders bei Christian Bruckmeier, der mir stets mit Rat und Tat zur Seite stand, sowie bei Dr. Sergei Vagin und Dr. Joachim Dengler, die mir vor allem bei analytischen Fragestellungen eine große Unterstützung waren.

Dr. Carsten Troll danke ich für sein stets offenes Ohr bei Fragen und Problemen. Eigens erwähnen möchte ich auch Dr. Uwe Seemann, der mir als Problemlöser aller Art (Glovebox, Vakuumpumpe) jederzeit eine helfende Hand gab. Weiterhin gebührt Dr. Amir Doroodian und Dr. Stephan Klaus mein großer Dank für Diskussionen und Hilfestellungen.

Auch den Partnern im BMBF Projekt „CO_2 als Polymerbaustein“ gilt mein Dank. Besonders hervorheben möchte ich die Vertreter der BASF SE Dr. Anna Brym, Dr. Peter Deglmann, Dr. Hans-Helmut Görtz, Prof. Dr. Volker Warzelhan und Dr. Martin Jung.

Danken möchte ich ebenfalls meinem Laborkollegen Stefan Kissling für die stets gute Stimmung und die vielen hilfreichen Diskussionen.

Dank gilt Peter Altenbuchner, Richard Reithmeier, Patrick Werz, Naïma Hutter, Alexander Schöbel und Philip Zehetmaier nicht nur für die fachlichen Diskussionen und Hilfestellung innerhalb des Lehrstuhls, sondern auch und gerade wegen der fachfremden Unterhaltung außerhalb der Arbeitszeit.

Besonders bedanken will ich mich bei meiner Familie für ihre Unterstützungen während des gesamten Studiums und der Promotion. Ebenso gilt mein Dank meinem Bruder Constantin und meiner Freundin Isabel, die durch ihre tägliche Unterstützung trotz eigener Promotion diese Arbeit mit ermöglichten.

Phantasie ist etwas, was sich manche Leute gar nicht vorstellen können.

- *Gabriel Laub*

Inhaltsverzeichnis

0. Abkürzungsverzeichnis 6

1. Einleitung 7

1.1. Kohlenstoffdioxid als chemischer Rohstoff 7

1.1.1. Kohlenstoffdioxidemission und -speicherung 7

1.1.2. Bestehende chemische Prozesse zur Kohlenstoffdioxidverwertung 11

1.1.3. Prozesse an der Schwelle zur großtechnischen Nutzung 14

1.1.3.1. Polycarbonate aus CO_2 und Epoxiden auf dem Weg zur industriellen Reife 14

1.2. Poly(propylencarbonat) – der Massenkunststoff der Zukunft? 15

1.3. Katalysatoren für die Copolymerisation von CO_2 und Epoxiden – der Schlüssel zum Erfolg 22

1.3.1. Chrom- und cobaltbasierte Katalysatorsysteme 22

1.3.2. Selten verwendete Zentralmetalle für die Copolymerisation 26

1.3.3. Zinkkatalysatoren zur Reaktion von Kohlenstoffdioxid und Epoxiden 27

2. Strategien zur Katalysatorentwicklung 32

3. Ergebnisse und Diskussion 33

3.1. Untersuchungen zu den Reaktivitätsunterschieden von Propylenoxid und Cyclohexenoxid 33

3.1.1. Experimentelle Untersuchungen 33

3.1.1.1. Vorarbeiten 33

3.1.1.2. Kinetische Messungen 34

3.1.1.3. Terpolymerisationsversuche 38

3.1.2. Theoretische Berechnungen 41

3.1.2.1. Thermodynamik – Ringspannung der Epoxide 41

3.1.2.2. Mechanistische Berechnungen 45

3.1.3. Schlussfolgerungen und weitere Katalysatorentwicklung 48

3.2. Dinukleare Zinkkatalysatoren mit geschlossener BDI Struktur 52

3.2.1. Zweikernige Zinkkomplexe mit aromatischen Aminen 54

3.2.1.1. Katalysatorsynthesen ... 55
3.2.1.2. Copolymerisationen mit Kohlenstoffdioxid und Cyclohexenoxid ... 56
3.2.1.3. Kinetische Untersuchungen ... 62
3.2.1.4. Vergleich der Initiatoren für die Copolymerisation von Propylenoxid und Kohlenstoffdioxid ... 70
3.2.1.5. Variation der Ligandenstruktur ... 72
3.2.1.6. Copolymerisation mit Propylenoxid und Kohlenstoffdioxid ... 75
4. Zusammenfassung ... 78
5. Summary ... 84
6. Ausblick ... 90
7. Experimenteller Teil ... 92
7.1. Allgemeiner Teil ... 92
7.2. Spezieller Teil ... 95
7.2.1. Quantenchemische Methoden ... 95
7.2.2. Experimentelle Versuchsdurchführungen ... 96
7.2.2.1. Allgemeine Vorschrift für die Copolymerisation von Cyclohexenoxid und Kohlenstoffdioxid ... 96
7.2.2.2. Allgemeine Vorschrift für die Copolymerisation von Propylenoxid und Kohlenstoffdioxid ... 98
7.2.2.3. Allgemeine Vorschrift für die Terpolymerisation von Propylenoxid, Cyclohexenoxid und CO_2 ... 99
7.2.2.4. Allgemeine Vorschrift für die Copolymerisation von CO_2 und Cyclohexenoxid mit online ATR-IR-Spektroskopie ... 100
7.2.2.5. Synthese der dinuklearen β-Diketiminatozinkkomplexe ... 118
7.2.2.6. Synthese mononuklearer Zinkkatalysatoren ... 129
8. Literaturverzeichnis ... 130

0. Abkürzungsverzeichnis

a:	Jahr
Ac:	Acetyl
BDI:	β-Diketiminat
CCS:	Carbon Capture and Storage
CHC:	Cyclohexencarbonat
CHO:	Cyclohexenoxid
d:	Tage
DCM:	Dichlormethan
DMSO:	Dimethylsulfoxid
ESI:	Elektronenspray Ionisation
*i*Pr:	*iso*-Propyl
GPC:	Gelpermeationschromatographie
h:	Stunde
Me:	Methyl
Mio:	Millionen
MPa:	Megapascal
NMR:	Kernmagnetische Kernresonanz
MTG	Methanol zu Treibstoffen
PC:	Propylencarbonat
PCHC:	Poly(cyclohexencarbonat)
PDI:	Polydispersitätsindex
PPC:	Poly(propylencarbonat)
PPO:	Poly(propylenoxid)
PO:	Propylenoxid
ppm:	Parts per million
t:	Tonne
T_g:	Glasübergangstemperatur
THF:	Tetrahydrofuran
TOF:	Turn over frequency
TON:	Turn over number

1. Einleitung

1.1. Kohlenstoffdioxid als chemischer Rohstoff

In der Öffentlichkeit ist derzeit die Diskussion über umweltpolitische Themen in vollem Gange. Nicht nur die Zukunft der zivilen Nutzung der Atomkraft, auch das Reduzieren der Kohlenstoffdioxidkonzentration in der Atmosphäre erfahren enormes mediales Interesse. Erst kürzlich wurde das Gesetz zur Speicherung von CO_2 im Untergrund (CCS *C*arbon *C*apture and *S*torage) im Bundesrat nicht angenommen.[1] Jedoch wird nicht nur eine Einsparung an Kohlenstoffdioxid gefordert, sondern auch eine Verbesserung der Müllentsorgung durch biologisch abbaubare Stoffe. Um Einsparungen an CO_2 Emission zu erzielen, werden industrielle Prozesse durch Katalyse effizienter gestaltet.[2-5]

1.1.1. Kohlenstoffdioxidemission und -speicherung

Dennoch kann CO_2 nicht nur als „Klimasünder“ gesehen werden, sondern auch als Chance für die Chemie, dieses Gas als Baustein für Synthesen zu nutzen. Entgegen vieler Annahmen gilt das unter Normalbedingungen nicht-kondensierende Gas Kohlenstoffdioxid als einflussreichstes Treibhausgas und nicht Wasser.[6] Jedoch ist hier zu erwähnen, dass Kohlenstoffdioxid ein wichtiger Teil unserer Atmosphäre ist. *Lacis et al.* beschrieben 2011 eine Atmosphäre ohne CO_2. Berechnungen zeigten, dass dies nach 50 Jahren zu einem mit Eis bedeckten Planeten führen würde. Dagegen hat auch eine Erhöhung der Konzentration einen negativen Einfluss. Deshalb ist es wichtig ein gesundes Mittel an CO_2 in unserer Atmosphäre zu gewährleisten und dieses Gas als große Chance für die chemische Umsetzung zu sehen.[6]

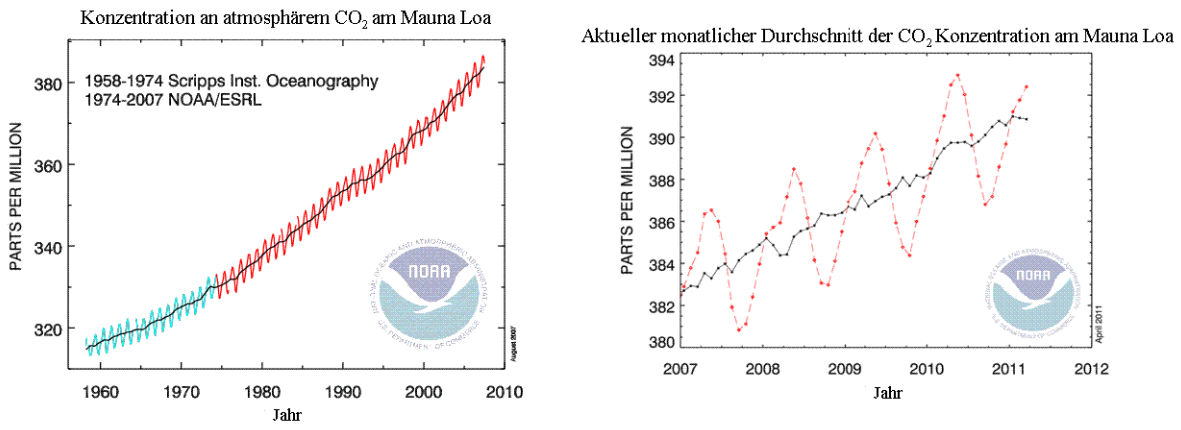


Abbildung 1: Entwicklung der CO_2 Konzentration in der Atmosphäre, rechts von 1960-2010, links von 2007 bis 2011.[7]

Eine Kompensation der weltweiten Emission durch chemische Nutzung ist noch nicht realisierbar. Dies kann an folgender einfachen Rechnung verdeutlicht werden. Wie in Abbildung 1 links zu sehen steigt die Konzentration an Kohlenstoffdioxid aufgrund der Industrialisierung stetig an. Gemessen wurde im April 2011 eine Konzentration von ca. 390 ppm CO_2.[7] Dies entspricht einem Wert von 3,04 Teratonnen, jährlich kommen aktuell 29 Milliarden Tonnen hinzu.[2, 4, 5] Alle hochvolumigen Prozesse zusammengenommen werden ca. 110 Millionen Tonnen CO_2 pro Jahr chemisch umgesetzt (s. Kapitel 1.1.2).[2-5] Trotz alle dem steigt die CO_2 Emission weltweit stetig an. Ein Ansatzpunkt der in der Politik ebenfalls kontrovers diskutiert wurde, war das Carbon Capture and Storage. Jedoch birgt dieses Verfahren einige gravierende Nachteile.

Erst kürzlich wurde durch den Bundesrat das Gesetz zur Demonstration und Anwendung von Technologien zur Abscheidung, zum Transport und zur dauerhaften Speicherung von Kohlendioxid nicht verabschiedet. Ziel dieses Gesetzes ist es, den Kohlenstoffdioxidgehalt in der Erdatmosphäre zu verringern, damit die Möglichkeit besteht, den Temperaturanstieg bis 2100 im Zuge des Klimawandels auf 2 °C zu begrenzen. Dazu müssten die globalen Emissionen von Treibhausgasen bis 2050 weltweit um mindestens 80% sinken. Allerdings steigt momentan der globale Energieverbrauch noch jährlich um 1,6% an.[1] Dies bedeutet, dass die Industriegesellschaft neue Wege finden muss, um prozessbedingte Emissionen durch Fortschritte in der Produktionstechnik und Effizienzfortschritte in einem gewissen Maße zu reduzieren. Die größten CO_2 Quellen sind Automobile und besonders Kraftwerke, die fossile Brennstoffe wie Kohle, Öl oder Gas verbrennen. Aufgrund der enormen Mengen an CO_2 müssten natürliche Lagerungsstätten gefunden werden. Eine Möglichkeit bietet das sog. Carbon Capture and Storage, jedoch sind hier nicht nur technische, sondern auch politische Hürden zu überwinden.

Die Gesetze zum CCS müssten länderübergreifend und einheitlich definiert werden. Weiter müsste es Kontrollgremien geben, welche die Sequestrierung und deren Mengen überwachen.[8] Das Grundprinzip von CCS besteht darin, das Kohlendioxid abzuscheiden und sicher in den Untergrund einzulagern, bevor es in die Atmosphäre entweicht und treibhauswirksam wird. Somit gliedert sich das Verfahren in drei große Schritte, die Abscheidung, den Transport und das Verpressen des Kohlendioxids (s. Abbildung 2).

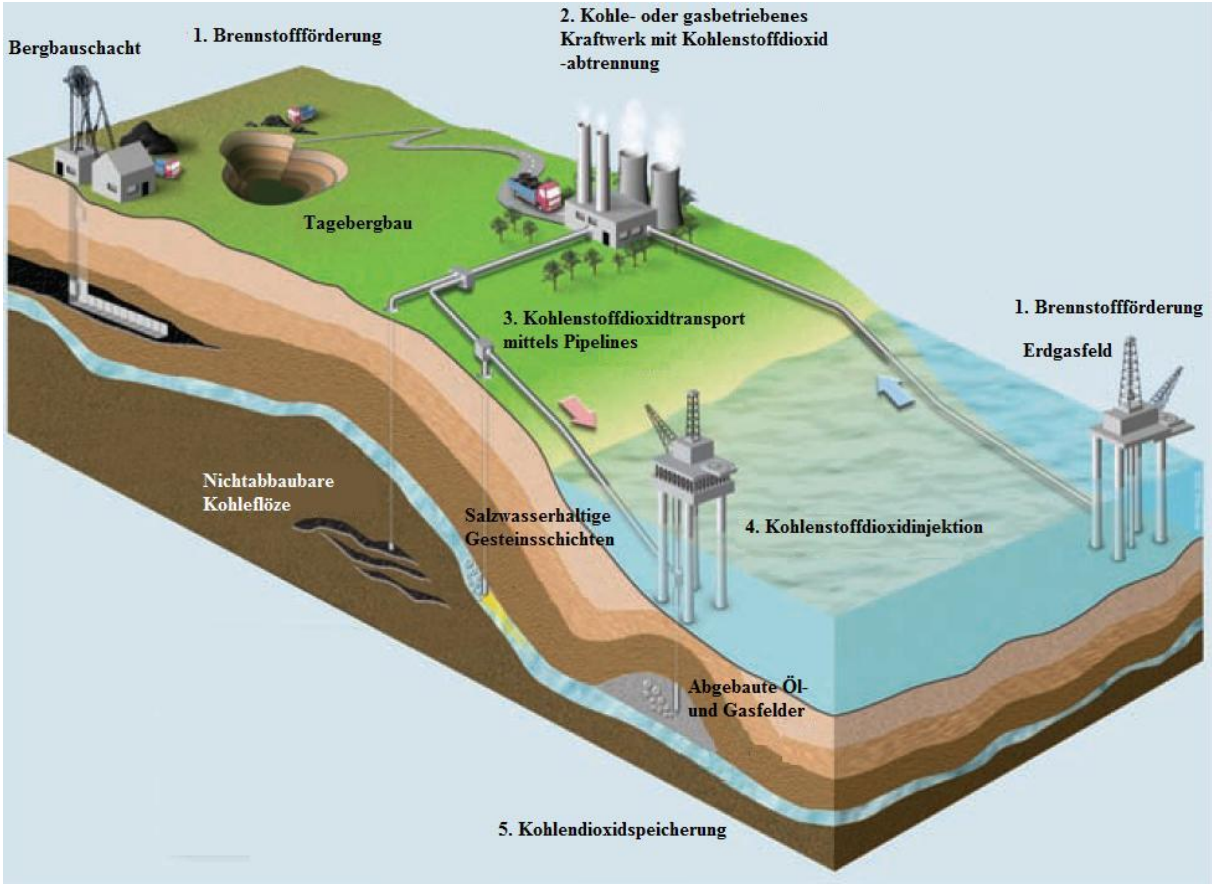


Abbildung 2: Veranschaulichung der Schritte zum CCS: 1. Kraftstoffförderung, 2. Energie- und CO_2-Erzeugung, 3. Transport, 4. Sequestrierung, 5. Speicherung.[8]

Die Abscheidung von Kohlenstoffdioxid aus Verbrennungsprozessen kann nach der Verbrennung (post combustion), vor der Verbrennung (pre combustion), oder durch das Oxyfuelverfahren bewerkstelligt werden. Beim post combustion Verfahren wird das CO_2 durch Aminwäschen aus dem Abgasstrom abgetrennt. Der große Nachteil dieser Methode ist der hohe Energieaufwand beim Wiederfreisetzten des ausgewaschenen Gases. Dies erhöht die Brennstoffmenge des Kraftwerks um 25-40%. Für pre combustion müssen Kraftwerke gebaut werden, die Kohle vergasen und Wasserstoff aus Syngas oder Methan produzieren können. Die technische Herausforderung liegt in der Beständigkeit der technischen Komponenten. Beim Oxyfuel-Verfahren wird reiner Sauerstoff zur Verbrennung verwendet. Dieses Verfah-

ren ist großtechnisch noch völlig unerprobt. Alle Verfahren zur Abtrennung von Kohlenstoffdioxid haben hingegen gemein, dass diese einen erheblichen Energiemehraufwand benötigen. Dies schlägt sich negativ auf den Wirkungsgrad der Kraftwerke aus.[2, 4, 5]

Der Transport von CO_2 ist indessen schon großtechnisch erprobt. Die Reinheit des Gases ist essentiell einerseits für die Langlebigkeit der Pipeline und andererseits um Überkompressionen des Gases zu vermeiden.

Allgemein bieten sich für die Speicherung tiefe Gesteinsschichten an, deren Poren mit Salzwasser gefüllt sind. Ab einer Tiefe von ungefähr 800 m wird das eingebrachte CO_2 so verdichtet, dass es im überkritischen Zustand bleibt. Wegen des hohen Joule-Thomson-Effekts des CO_2 muss dieses bei 75 °C und 140 bar verpresst werden, um zu hohen Druckabfall durch Abkühlen oder Hydrat-Eis-Kristallisation zu verhindern.[5, 8] Aufgrund des enormen Drucks besteht nun die Gefahr, dass das Kohlendioxid mit dem vorhandenen Wasser Kaltwassergeysire erzeugt. Im Untergrund gelöste, giftige Schwermetalle können somit in das regionale Grundwasser eingetragen werden. Des Weiteren kann es bei zu hohem Druck zu induzierten Erdbeben kommen, die im Einzelfall auch zu Erschütterungen führen können. Zum äußersten Notfall kann es in Vulkangebieten kommen, wenn sich CO_2 im Erdinneren anreichert und plötzlich in großen Mengen an die Oberfläche tritt. So geschah es bei der Katastrophe am Nyos-See in Kamerun 1986, bei der 1700 Menschen ums Leben kamen. Auch die Speicherung in den Weltmeeren birgt Risiken. So kann es zu einer hohen Leckrate kommen, was die Emission des Kohlenstoffdioxids nur verzögert. Falls das Entweichen des CO_2 auf unter 0,01% pro Jahr begrenzt werden könnte, besteht immer noch die Gefahr einer pH-Wertänderung der Meere oder des Entstehens von Kohlenstoffdioxidseen. Beide Szenarien hätten ungeahnte ökologische Folgen. Es kann also der Schluss gefasst werden, dass immer ein gewisses Restrisiko bei der Aufbewahrung von CO_2 in großen Speicherreservoiren im Erdinneren bestehen bleibt.[4, 8]

Im Gegensatz zur Sequestrierung von Kohlenstoffdioxid ergibt sich durch die stoffliche Nutzung CO_2 zusätzlich die Möglichkeit die Erdölabhängigkeit in den folgenden Jahren zu verringern. Bei gleichbleibender Nutzung der Erdölreserven werden diese in den kommenden Jahrzenten zur Neige gehen.[9-11] Das Problem der hohen Aktivierungsenergien bei der Umsetzung von Kohlenstoffdioxid muss daher durch geeignete Katalysatoren überwunden werden.

1.1.2. Bestehende chemische Prozesse zur Kohlenstoffdioxidverwertung

Vorteile des Gases sind die geringen Anschaffungskosten, Toxizität und Brennbarkeit, sowie die Verfügbarkeit in großen Mengen. Die Reaktionsträgheit ist das große Hemmnis dieser Chemie. Das Kohlenstoffdioxid muss einerseits durch Energieeintrag, andererseits durch geeignete Katalysatoren für die Reaktion aktiviert werden. Dabei bestehen zwei Wege für die CO_2 Aktivierung: erstens über Reduktion und zweitens durch nichtreduktive, katalytische Aktivierung. Reduktionsreaktionen beinhalten die Addition von Wasserstoff an CO_2 und/oder den Verlust eines Sauerstoffatoms. Meist erfolgt die Aktivierung durch Katalysatoren, welche das Molekül über die nucleophilen Sauerstoffatome an das Metallzentrum binden. Es kommt zu einer Polarisation des Moleküls und somit zu einer Verstärkung des elektrophilen Charakters am Kohlenstoffatom. Dadurch werden unter anderem Ameisensäure, Methanol, Methan und Synthesegas produziert. Trotz der Aktivierung des C_1-Bausteins sind Reaktionen mit CO_2 nur mit Hilfe reaktiver Reaktionspartner exotherm, wodurch nur eine limitierte Anzahl energiereicher Moleküle, wie elektronenarme ungesättigte Kohlenwasserstoffe, Wasserstoff, Aziridin und Epoxide, zur Verfügung steht (s. Abbildung 3 blauer Weg). Der Einsatz von elektrischer Energie, Wärme und Licht zur Überwindung der Barrieren stellt ebenfalls ein großes Forschungsgebiet dar (s. Abbildung 3 grüner Weg). Durch den hohen Energieeintrag, der für die Umsetzung nötig ist, ist es wichtig wertschaffende Produkte zu synthetisieren. Diese lassen sich grob in zwei große Gruppen einteilen, Wirk- und Werkstoffe.

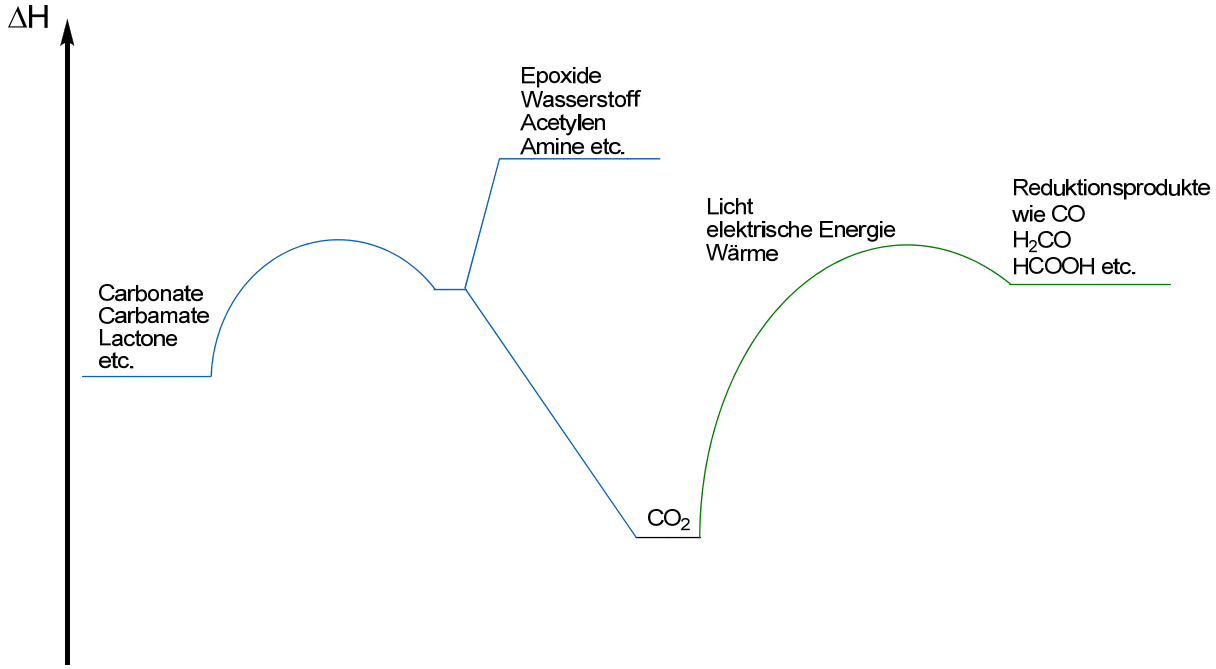


Abbildung 3: Mögliche Aktivierungsmethoden zur Kohlenstoffdioxidumsetzung.

Wichtig um den einzusetzenden Energieaufwand möglichst gering zu halten, oder sogar zu verringern, ist die Verwendung von Katalysatoren unersetzlich. Dadurch ist allerdings ein gewisser Reinheitsgrad der verwendeten CO_2 Ströme unumgänglich. Dies ist für jede Anwendung spezifisch, z. B. bei der Methanolherstellung sind die Katalysatoren sehr empfindlich gegenüber Schwefelwasserstoff. Etwaige Schwermetalle im Rauchgas sind bei der Harnstoffherstellung und dem späteren Einsatz als Dünger restlos zu entfernen.[4]

Es werden bereits verschiedene Reaktionen im industriellen Maßstab durchgeführt. Die seit 1922 nach Bosch und Meiser bekannte Harnstoffsynthese verarbeitet 70 Mio. t CO_2/a, gefolgt von der Herstellung anorganischer Carbonate und Pigmente mit 30 Mio. t CO_2/a. In der Produktion von Salicylsäure und Methanol werden weitere 30000 t CO_2/a bzw. 6000 t CO_2/a verarbeitet.

Harnstoff wird durch die Reaktion von Kohlenstoffdioxid mit Ammoniak hergestellt. Deshalb befinden sich Harnstoffanlagen in räumlicher Nähe zu Ammoniakanlagen, da hier beide Edukte sehr rein anfallen. Dabei findet Harnstoff nicht nur in der schon beschriebenen landwirtschaftlichen Nutzung, sondern auch als Pharmazeutika und in Zigaretten zur verbesserten Aufnahme von Nikotin Anwendung. Aber auch Polymere mit höherem CO_2-Fixierungspotential, wie z. B. Harnstoff-Formaldehyd-Harze, Melamin-Formaldehyd-Harze und Cellulosecarbamat werden mit Hilfe von Harnstoff synthetisiert.[4]

Ein weiteres großvolumiges Produkt mit der Verwendung von Kohlenstoffdioxid als C_1 Baustein ist Methanol. Dieses wird klassisch über Synthesegas hergestellt (Partielle Oxidation von Kohle, Wassergasreaktion, Wassergas-Shift-Reaktion, Partielle Oxidation von Methan, Steam Methane Reforming und Dry Methane Reforming). Hierbei handelt es sich um verschiedene Mischungen aus CO und H_2. Zur Methanolsynthese werden folgende Reaktionen verwendet (s. Schema 1).

Aus Synthesegas: $CO + 2\,H_2 \rightleftharpoons CH_3OH$ $\Delta H_{298\,K} = -90{,}8$ kJ/mol

$CO_2 + 3\,H_2 \rightleftharpoons CH_3OH + H_2O$ $\Delta H_{298\,K} = -49{,}8$ kJ/mol

Schema 1: Reaktionswege zu Methanol.

Alle Reaktionen sind Gleichgewichtsreaktionen, die über die richtige Wahl der Reaktionsbedingungen (Druck und Temperatur) zum erwünschten Produkt führen. Als Katalysatoren werden heterogene Katalysatoren verwendet. Eine weitere Möglichkeit zur Methanolsynthese ist die Kohlenstoffdioxidreduktion mit Wasserstoff. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass die fixierte Menge CO_2 stark von den verwendeten Methoden abhängig ist (s. Tabelle 1).

Tabelle 1: Kohlenstoffdioxidemissionen für verschiedene Methanolsynthesen.[4]

Methode und Vorketten	Spezifische CO_2 Emissionen [t CO_2 / t Methanol]				Gebundenes CO_2 [t]	**Freigesetzte CO_2 Menge [t]**
	Direkt	H_2 Produktion		Summe		
		Direkt	Stromvorkette			
Klassische Methanolsynthese	0,24	-	-	0,24	+-0	**+0,24**
Methanol aus CO_2 - H_2 aus Erdgas	-	1,89	0,02	1,91	1,38	**+0,53**
Methanol aus CO_2 - H_2 aus Elektrolyse (deutscher Strommix)	-	-	5,67	5,67	1,38	**+4,29**
CO_2 – H_2 aus Elektrolyse (Wasserkraft)	-	-	-	-	1,38	**-1,38**

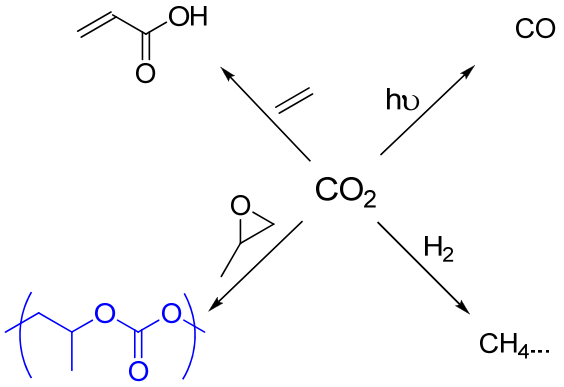
Jährlich werden weltweit ca. 30 Mio t Methanol verbraucht. Dieses wird besonders in Mobilitätsprozessen verwendet, als Kraftstoff oder Antiklopfadditiv. Weiterhin können mittels des MTG-Prozesses (methanol to gasoline) Kohlenwasserstoffe erhalten werden, hierbei besonders zu erwähnen sind Ethen und Propen.

„Bei Kopfschmerzen eine Aspirin“ - ein kleines Stück Kohlenstoffdioxid. Salizylsäure wird mittels der Kolbe-Schmitt-Synthese dargestellt. Die hohe *ortho* Selektivität ist dem dirigierenden Effekt des Natriums zuzuweisen. Nicht nur in Pharmazeutika, sondern auch als Konservierungsmittel und bei der Herstellung von flüssigkristallinen Polyestern findet die Säure und deren Ester Anwendung.

Cyclische und acyclische Carbonate finden verschiedenste Verwendungen, wie Lösungsmittel, Farbentferner, Elektrolyte in Batterien u. v. m. Cyclische Carbonate werden durch die Reaktion von Epoxiden mit Kohlenstoffdioxid dargestellt und stellen das thermodynamische Produkt dieser Reaktion dar. Dimethylcarbonat der wichtigste Vertreter der acyclischen Carbonate kann über die Reaktion von Harnstoff mit Methanol oder der Umesterung von Ethylencarbonat mit Methanol erhalten werden. Darüber hinaus sind Reaktionen mit Epoxiden und CO_2 zu cyclischen Carbonaten bekannt. Diese sind jedoch noch nicht in industrieller Anwendung, da hohe Katalysatorladungen, Temperaturen und Drücke erforderlich sind.[2,3, 5, 12-16]

1.1.3. Prozesse an der Schwelle zur großtechnischen Nutzung

In dem kürzlich erschienenen Übersichtsartikel unseres Lehrstuhls zur katalytischen Umsetzung von CO_2 wurde deutlich, welche Reaktionen eine mögliche spätere industrielle Nutzung erwarten lassen, Acrylsäure aus CO_2 und Olefinen, photokatalytische Reduktion und Produktion von Polycarbonaten. Aktuellste Entwicklungen und Veröffentlichungen zeigen große Fortschritte in allen Bereichen (s. Schema 2).[2-4, 17, 18]



Schema 2: Übersicht der Kohlenstoffdioxidumsetzungen.

1.1.3.1. Polycarbonate aus CO_2 und Epoxiden auf dem Weg zur industriellen Reife

Alle vorher angesprochenen Umsetzungen von Kohlenstoffdioxid besitzen Potential für den industriellen Einsatz. Derzeit überwiegen dennoch die großen Nachteile bezogen auf die Vollständigkeit des Katalysezyklus (Acrylsäure), oder das komplette Reaktionssystem (Halbzellenreaktionen Photokatalyse). Das am weitesten fortgeschrittene Projekt ist die Copolymerisation von Epoxiden und CO_2. Dies zeigt sich bereits an Firmen, die sich ausgiebig mit dieser Reaktion befassen, oder sogar schon Polycarbonate aus Kohlenstoffdioxid und Epoxiden anbieten (s. Abbildung 4).

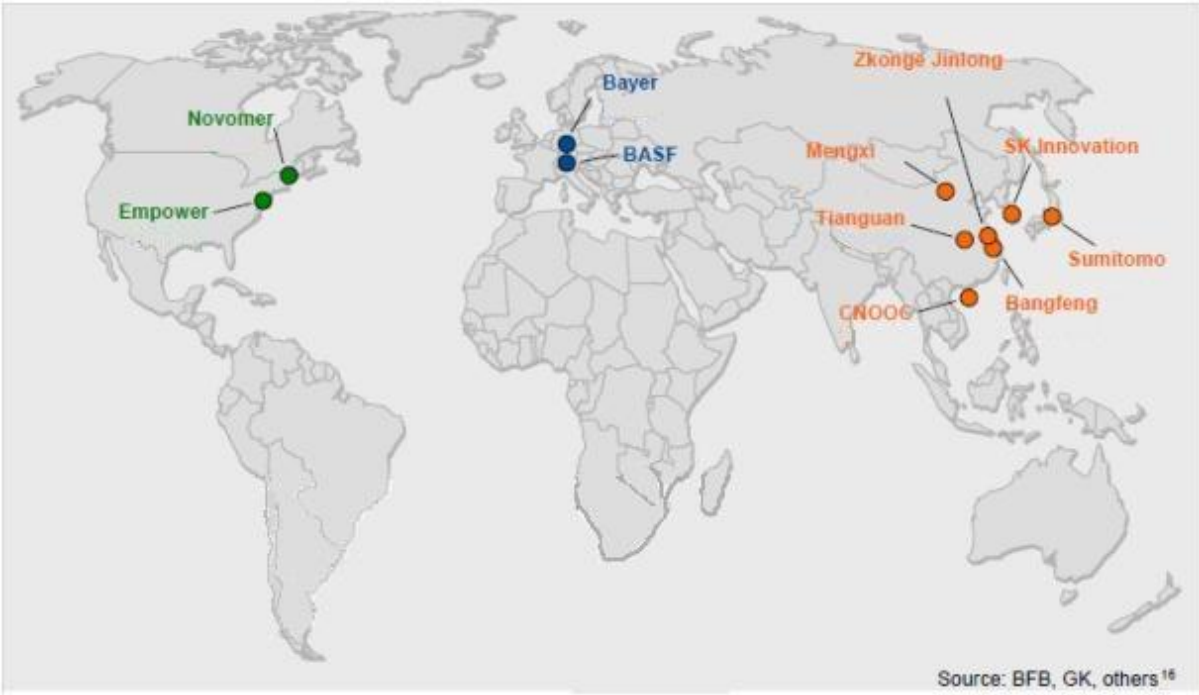


Abbildung 4: Global tätige Unternehmen, die sich mit der Copolymerisation von Epoxiden und CO_2 befassen.[19]

Jedoch bietet auch dieses Forschungsgebiet weiteren Spielraum für Verbesserungen. So müssen das Fehlen hochaktiver Katalysatoren und nachteilige Materialeigenschaften der Polycarbonate überwunden werden. Um das Potential dieses Weges weiter zu beleuchten soll folgendes Szenario dienen. Falls von den weltweit eingesetzten Kunststoffen 10% aus technisch fixiertem CO_2 aufgebaut würden, wären hierfür 20 Mio t CO_2/a nötig.[2, 4, 20-22] Dadurch kann Kohlenstoffdioxid als kostengünstige Kohlenstoffquelle dienen und die Abhängigkeit von erdölbasierten Syntheseverfahren verringern.

1.2. Poly(propylencarbonat) – der Massenkunststoff der Zukunft?

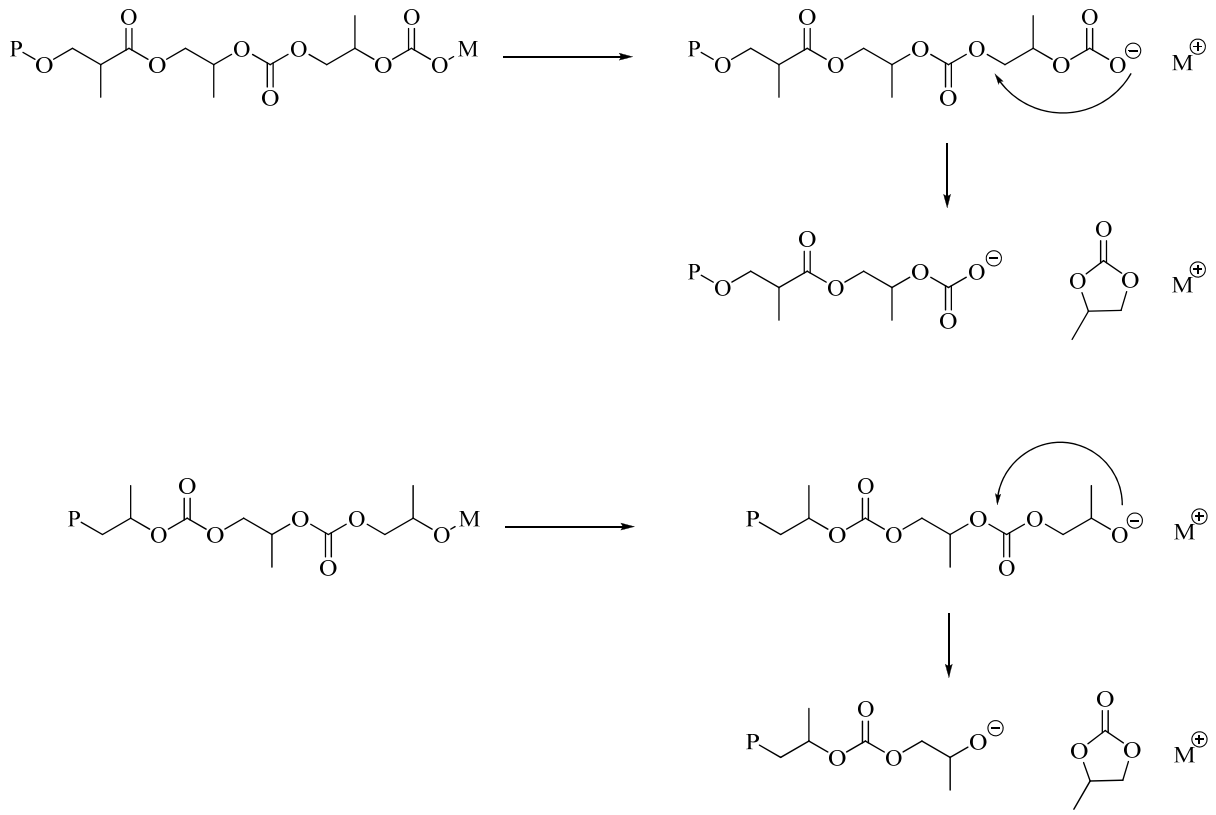
Bei der Copolymerisation von Kohlenstoffdioxid und Epoxiden ist das Poly(propylencarbonat) (PPC) aus ökonomischer Sicht der interessanteste Kunststoff, da dieser durch die günstigen, wie auch technisch verfügbaren Monomere CO_2 und Propylenoxid (PO) dargestellt wird. Kohlenstoffdioxid ist ein günstiger, leicht zugänglicher C_1-Baustein und Propylenoxid wird bereits großtechnisch in großen Volumina (acht Millionen Tonnen) synthetisiert. In den 1970er-1980er Jahren wurde Propylenoxid ausschließlich mit Hilfe des Chlorhydrinverfahrens produziert. Die Nachteile dieses Prozesses liegen in dem großen Verbrauch an Chlorgas, den niedrigen Selektivitäten und den großen Mengen an Abfallproduk-

ten, wie Calciumchlorid. Fortschritte wurden durch den Einsatz von Hydroperoxiden aus α-Methylbenzylalkohol, *tert*-Butanol und Cumol erzielt. Die Selektivität für PO wurde bis nahezu 97% klar verbessert. Jedoch bilden sich auch unter optimierten Reaktionsbedingungen Nebenprodukte der Oxidation und die Vorläufer der Hydroperoxide, welche aufwendig recycliert und reaktiviert werden müssen. Deshalb etablierten Firmenverbünde aus BASF/Dow und Evonik/Headwaters Propenepoxidierungen mittels Wasserstoffperoxid. Beim umweltfreundlichen HPPO-Verfahren (Hydrogen Peroxide Propylene Oxide) wird Propen über silicatgeträgerte Ti-Katalysatoren in einer Direktsynthese mittels H_2O_2 oxidiert, wobei als Abfallprodukt lediglich Wasser entsteht. Eine direkte Synthese von Propylenoxid aus Sauerstoff und Propen wäre immer noch wünschenswert.[20-22]

Neben diesen auf Erdöl basierenden Verfahren ist es möglich Propylenoxid auf zwei weiteren Synthesewegen zu erzeugen. Zum einen ist die Herstellung aus Bioglycerol denkbar. Glycerol fällt als Nebenprodukt bei der Biodieselherstellung an. Durch weitere Schritte kann dieses zu Propylenoxid umgesetzt werden.[23, 24] Allerdings wirft die Verwendung von Soja und Raps zur Biodieselherstellung ethische Fragen zur Verwendung von Nahrungsmitteln für die Treibstoffherstellung auf. Zudem wird bei der Herstellung wiederum CO_2 freigesetzt.[20-23, 25]

Zum anderen ist es auch möglich Propylenoxid aus Kohlenstoffdioxid herzustellen. Durch den Einsatz erneuerbarer Energien für die Wasserstoffgewinnung setzt dieser Syntheseweg außerdem kein Kohlendioxid frei. Für die Herstellung von Methanol aus CO_2 und Wasserstoff werden auf Al_2O_3 geträgerte mit Kupfer gemischte ZnO Partikel verwendet.[26] Die anschließende Umwandlung von Methanol zu Propen und die finale Umsetzung des Propens mit Wasserstoffperoxid resultiert in Propylenoxid. Dieses Propylenoxid kann nun mit CO_2 zur Reaktion gebracht werden. Somit ist die Fertigung von Kunststoffen mit sehr interessanten Eigenschaften ausgehend von CO_2 und Wasserstoff möglich ohne dabei zusätzliches CO_2 freizusetzen. Vorausgesetzt der Wasserstoff kann kohlenstoffdioxidfrei hergestellt werden. Dieser alternative Weg ist sehr innovativ und das entstehende Polycarbonat besteht zu 79 gew% aus CO_2 verglichen mit 43% auf dem herkömmlichen Weg.

Dennoch gestaltet sich die Synthese von Poly(propylencarbonat) äußerst schwierig, da das thermodynamisch günstigste Produkt bei der Reaktion von CO_2 und Propylenoxid das cyclische Carbonat ist. Dieses entsteht durch das sog. back biting, was der Depolymerisation des Polycarbonats entspricht. Als Voraussetzung gilt die Dissoziation der wachsenden Polymerkette vom Metallzentrum. Dadurch erhöht sich die Nucleophilie des Kettenendes und die Substitution kann stattfinden. Dies kann sowohl vom Carbonato, oder Alkoholatkettenende ausgehen (s. Schema 3).[27-29]



P: Polymerkette, M: Metall

Schema 3: Darstellung des cyclischen Carbonats nach Dissoziation der Polymerkette.

Eine weitere Hürde ist die unerwünschte Homopolymerisation von PO, da das energiereiche Molekül schon in Anwesenheit von Lewisbasen wie Hydroxid- und Alkoxidionen zu Poly(propylenoxid) (PPO) reagiert.[30]

Der erste Schritt der Katalyse, die Öffnung des Epoxids, weist eine leicht niedrigere freie Enthalpie auf, falls das Epoxid am sterisch weniger beanspruchten Kohlenstoff geöffnet wird (s. Schema 4). Oxirane werden indiziert von Nucleophilen immer in einer S_N2-artigen Reaktion geöffnet und somit bevorzugt am weniger gehinderten Kohlenstoffatom angegriffen. Hingegen kommt es durch die Öffnung mittels einer Lewissäure zum Angriff am höher substituierten Kohlenstoff, was einer S_N1-artigen Reaktion gleich kommt (a). Der nächste Schritt in der Copolymerisation ist die Insertion des Kohlenstoffdioxids in die Metall-Alkoxid-Bindung (b), welche in Konkurrenz zur Bildung von Etherbindungen durch konsekutiven Einbau des Epoxids steht (c). Hierbei ist zu beachten, dass durch die Wahl des Metalls, Konzentration des Epoxids und Erhöhung des CO_2 Drucks die Insertion von Kohlendioxid bevorzugt werden kann. Die aufeinander folgende Insertion zweier CO_2-Moleküle ist thermodynamisch, wie auch kinetisch unwahrscheinlich (d). Beim Vorliegen einer Alkoxideinheit am Metall kann es durch den Verlust der Koordination zur Bildung des thermodynamisch günstigsten cyclischen

Propylencarbonat kommen (f). Hingegen zeigen zusätzliche theoretische Berechnungen, dass es ebenfalls zur Bildung des cyclischen Carbonats kommen kann, falls ein freies Carbonatokettenende vorliegt (s. Abbildung 5).[31]

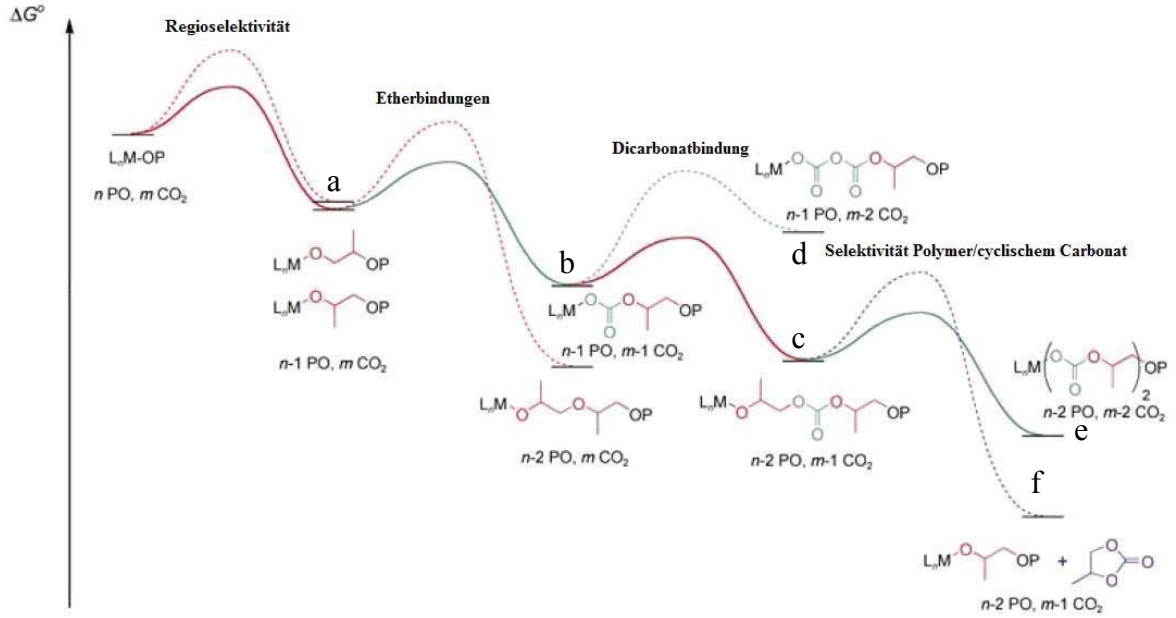


Abbildung 5: Quantenchemische Rechnungen des Reaktionsprofils für PO.[31]

Darensbourg betrachtete die Kettenpropagation für Propylenoxid und Cyclohexenoxid näher. Durch experimentelle Bestimmungen der Aktivierungsenergien der jeweiligen Bildung von Polycarbonat und cyclischem Carbonat konnte bewiesen werden, dass die Polymere als kinetische Produkte gelten. Weiter zu erwähnen ist, dass im Falle von Propylenoxid die Energiedifferenzen zwischen Bildung des Polycarbonats und Propylencarbonats viel geringer ist als im Falle von Cyclohexenoxid (s.Abbildung 6).[32]

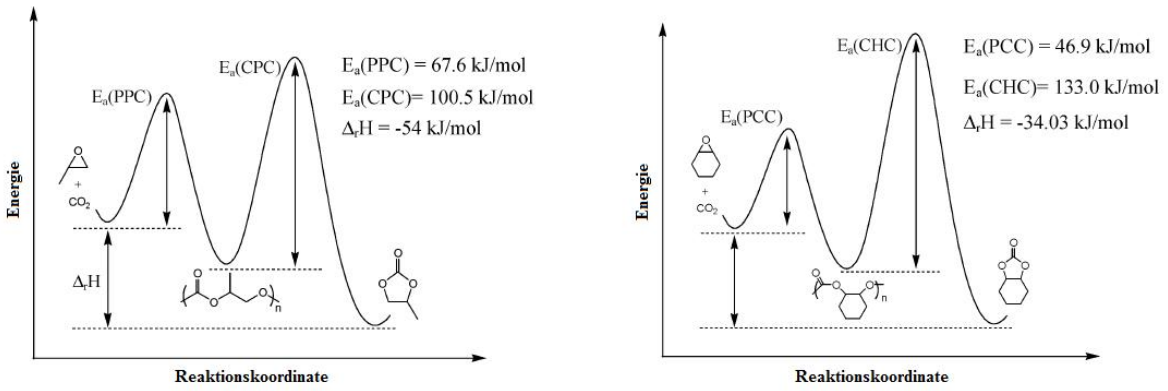


Abbildung 6: Experimentell ermittelte Aktivierungsenergien für die Reaktion PO und CHO mit CO_2.[32]

Polycarbonate, meist hergestellt aus Bisphenol-A und Phosgen, finden vielzählige Anwendungsmöglichkeiten in den unterschiedlichsten Bereichen unseres täglichen Lebens, wie z. B.

in optischen Medien, im Automobilbau und in medizinischen Anwendungen (s. Abbildung 7). Im Jahr 2000 wurden nahezu 2000 kt nachgefragt und verarbeitet. Die Vorteile dieses Kunststoffes liegen in den Eigenschaften, wie hohe Transparenz, Schlagzähigkeit, exzellente Verarbeitbarkeit, überdurchschnittliche Resistenz gegen Hitze und physikalische Beanspruchung, u. v. m.[33-34]

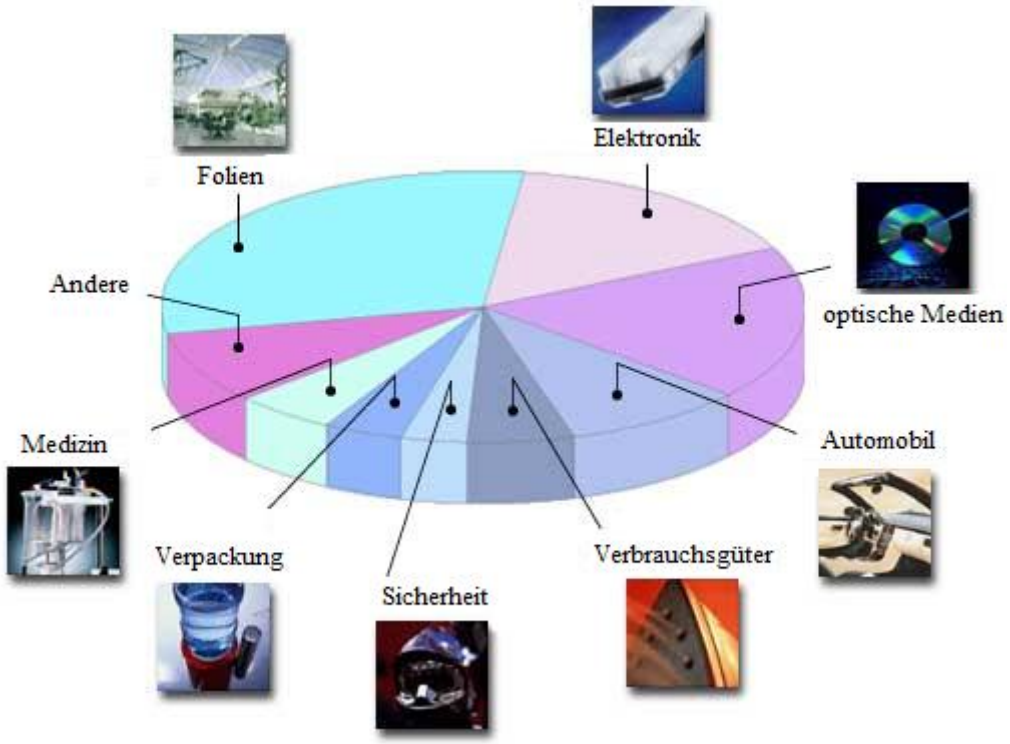
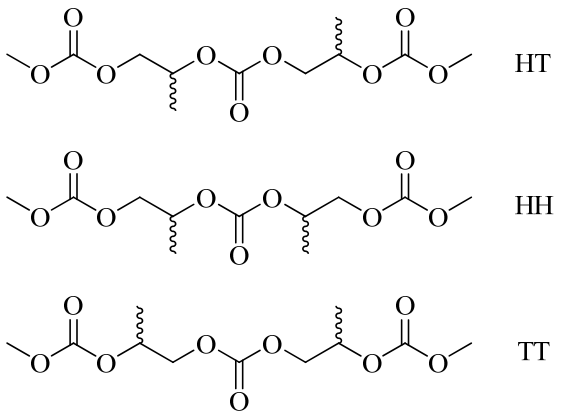


Abbildung 7: Verwendungen von Polycarbonaten.[33]

Polycarbonate aus CO_2 bieten den Vorteil des Ersatzes von Phosgen. Poly(propylencarbonat) ist im Gegensatz zu Poly(cyclohexencarbonat) nicht spröde. Des Weiteren ist Propylenoxid (PO) kostengünstiger und nach Ethylenoxid (EO) das am häufigsten produzierte Epoxidderivat. Weiter besitzt Poly(propylencarbonat) im Vergleich zu Poly(cyclohexencarbonat) einen deutlich höheren CO_2 Massenanteil im Polymer und eine niedrige Glasübergangstemperatur (T_g). Diese variiert je nach eingesetztem Katalysator, Molgewicht und Mikrostruktur des Polymers zwischen 25-45 °C. Dadurch wird die normal übliche Verarbeitung und die Endnutzung des Kunststoffes, verglichen mit Polycarbonaten aus Bisphenol A, erschwert. Einfluss auf die Glasübergangstemperatur haben u. a. die Molmasse des Makromoleküls, die Konnektivität der Monomere, sowie der Anteil an Etherbindungen. Eine Erhöhung der Erweichungstemperatur wird durch ein hohes Molekulargewicht, wie auch durch eine erhöhte Anzahl an Head-Tail-Verknüpfungen im Polymer erzielt (s. Schema 4).[29, 35] Neueste Entwicklungen

zeigen, dass stereoregulares Poly(cyclohexencarbonat) einen deutlich höheren Schmelzpunkt wie auch Glasübergang aufweist.[36]



Schema 4: Darstellung der möglichen Verknüpfungen und der potentiellen Stereochemie.

Ein hoher Prozentsatz an aufeinander folgenden Epoxideinheiten im Polymer wirkt sich hingegen negativ auf die Glasübergangstemperatur aus, wobei die Zersetzungstemperatur steigt. Im Mittel liegt die Temperatur bei der sich das Polymer zersetzt bei zirka 250 °C. Der Abbau beginnt mit back biting der Kettenenden und setzt sich durch Kettenspaltung weiter fort. Die mechanischen Eigenschaften des Polycarbonats ähneln denen von weich-Poly(vinylchlorid). Das E-Modul von PPC liegt im Bereich von 700-1400 MPa, was mit dem von Poly(propylen) vergleichbar ist. Die Bruchdehung nimmt sehr hohe Werte an und es kommt erst bei 1200% Dehnung des Polymers zum Bruch des Werkstücks. Ein weiterer großer Vorteil des Polycarbonats ist die biologische Abbaubarkeit des Kunststoffes. Die Abbaureaktionen wurden unter verschiedenen Bedingungen untersucht, nach Initiierung der Depolymerisation ist der Kunststoff nach zirka drei Monaten nahezu vollständig abgebaut. Des Weiteren besticht der Kunststoff durch hohe Transparenz und UV-Beständigkeit. Dennoch gestaltet sich die Verarbeitung durch Extrusion aufgrund der niedrigen Glasübergangstemperatur schwierig. So müssen Katalysatoren entwickelt werden, welche durch hohe Selektivität und Aktivität in der Copolymerisation von Kohlenstoffdioxid und Propylenoxid überzeugen. Durch den Einbau weiterer Monomere, wie Cyclohexenoxid, Styroloxid, Aziridin und Schwefeldioxid soll in naher Zukunft eine Optimierung der Glasübergangstemperatur auf die verschiedenen Anwendungen stattfinden. Dadurch könnte das Poly(propylencarbonat) als Massenkunststoff in unsere Gesellschaft Einzug finden. Aufgrund der guten Eigenschaften des Poly(propylencarbonats) stehen zahlreiche mögliche Anwendungsgebiete, u. a. als Komposite, Beschichtungsmaterial, Klebstoff und Verpackungsmaterial für Lebensmittel in Aussicht.[29, 35, 37-41]

Neuartige Kunststoffe konnten durch die Mischung von Poly(propylencarbonat) und weiteren biologisch abbaubaren Polymeren generiert werden. Verbundstoffe scheinen äußerlich gut mischbar zu sein und sind wie herkömmliche Thermoplaste durch Extrusion verarbeitbar. Gute Fließeigenschaften und geringer Schrumpf machen Spritzgussverfahren ebenfalls sehr gut einsetzbar (s. Abbildung 8).

Abbildung 8: Compounds mit der Verwendung von Poly(propylencarbonat).

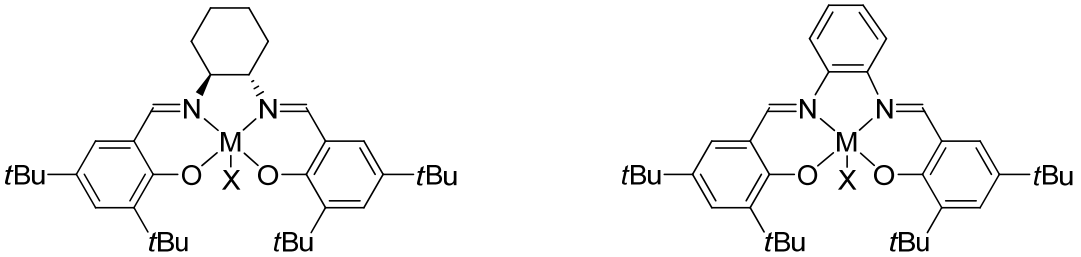
Natürlich sind auch für die Verbundsstoffe oder andere Anwendungen von PPC großvolumige Mengen im Kilotonnenmaßstab notwendig. Um die Kosten möglichst gering zu halten und um eine industrielle Umsetzung zu realisieren, müssen hochaktive Katalysatoren entwickelt werden.

1.3. Katalysatoren für die Copolymerisation von CO_2 und Epoxiden – der Schlüssel zum Erfolg

Allgemein ist zu den Katalysatoren für die Copolymerisation zu sagen, dass die Aktivität noch zu niedrig für einen industriellen Prozess mit großen jährlichen Chargen ist. Auf die verschiedensten Vor- und Nachteile der unterschiedlichen Zentralmetalle wird im folgenden Kapitel näher eingegangen. Zunächst muss erwähnt werden, dass für die meisten Komplexe nicht die CO_2 Insertion, sondern die Ringöffnung, oder Koordination des Epoxids geschwindigkeitsbestimmend ist.[42, 43] Somit wird meist nicht näher auf die Kohlenstoffaktivierung eingegangen, da es sich im Allgemeinen um eine Insertionsreaktion, vergleichbar mit der Kolbe Schmidt Synthese handelt.

1.3.1. Chrom- und cobaltbasierte Katalysatorsysteme

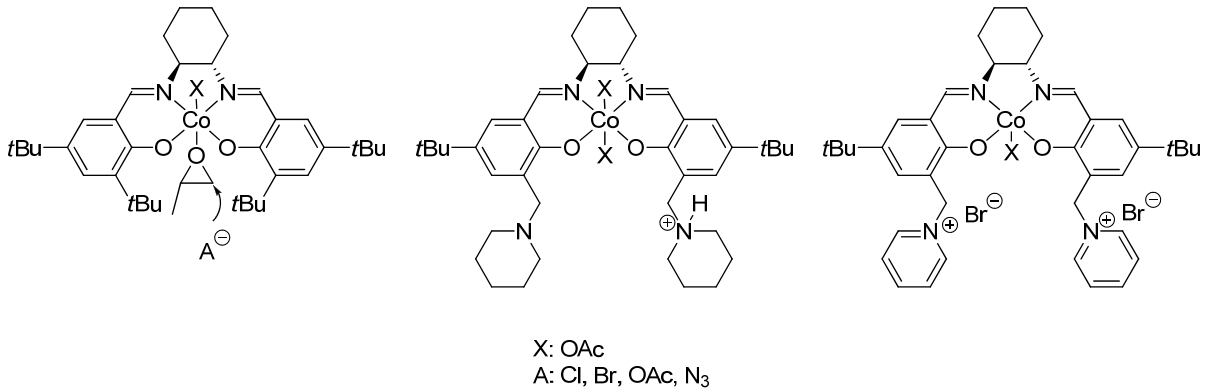
Wie eben erwähnt, müssen die Katalysatoren für die Copolymerisation vor allem fähig sein Epoxide zu öffnen. Die Untersuchungen von *Jacobson et al.* zur chiralen Ringöffnung von Epoxiden mit Cobaltsalenen brachten die Arbeitsgruppen um Coates und Darensbourgh auf die Idee diese Komplexe in der Reaktion von Epoxiden und Kohlenstoffdioxid zu verwenden.[32, 44-48] Zu Beginn der Arbeiten zeigten diese Katalysatoren eine sehr geringe Aktivität in der Copolymerisation von CO_2 und Propylenoxid (TOF=50-70 h^{-1}). Die Selektivitäten bezogen auf Polycarbonat gegenüber cyclischem Nebenprodukt waren sehr hoch (>97%). Ebenfalls sehr gute Werte lieferten die Katalysatoren bezogen auf den eingebauten Etheranteil in den jeweiligen Polymerketten, dieser lag unter 1% (s. Schema 5).[49-56]



M: Co, Cr
X: Cl, Br, OAc, N_3

Schema 5: Die ersten Chrom und Cobalt Salen (links)- und Salphenkomlexe (rechts).

Weitere Untersuchungen zeigten, dass die Zugabe von Halogeniden, Acetat, oder Azidionen mit großvolumigen Gegenionen die Katalyse stark beschleunigen (TOF=110-150 h^{-1}). Heute wird davon ausgegangen, dass der Cokatalysator das Epoxid öffnet, welches durch das Metallion vorkoordiniert und somit aktiviert wird. Jedoch zeigen auch Ergebnisse unserer Gruppe, dass eine derart „einfache“ Beschreibung nicht exakt zutrifft. Scheinbar dienen die positiven Gegenionen als Träger der Kette und „imitieren“ damit ein zweites Metallzentrum.[57-59] Dies verhindert eine mögliche Depolymerisation durch Verringerung der Nucleophilie des Kettenendes. Um die Rolle des Cokatalysators genau zu bestimmen sind noch weitere Studien nötig. Deshalb folgen Arbeiten zu Systemen in denen eben diese Cokatalysatoren schon am Ligandengerüst kovalent angebracht waren. Dadurch sollte die räumliche Nähe der zur Katalyse nötigen Partner während der ganzen Reaktion gewährleistet bleiben (TOF=500-700 h^{-1}) (s. Schema 6).[60-63]



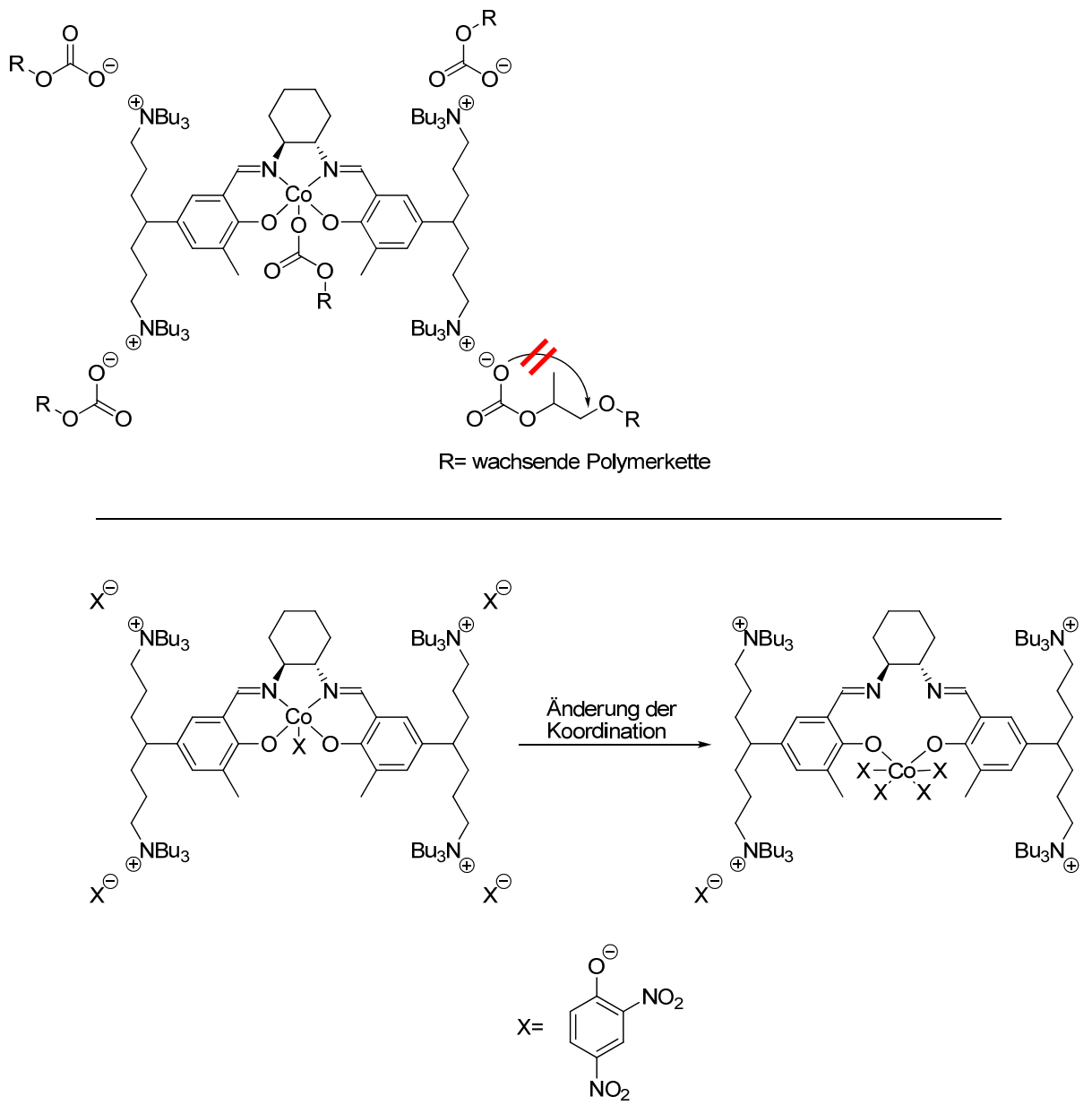
Schema 6: Öffnung des Epoxids durch Cokatalysator (links). Zwei Beispiele für geladene Seitengruppen an Salengerüsten.

Die Aktivitäten der Komplexe in der Copolymerisation konnten zwar gesteigert werden, aber der letzte große Aktivitätssprung in der Propylenoxid/Kohlenstoffdioxid Copolymerisation gelang *Lee et al.* (TOF=3000-26 000 h^{-1}). Hier wurden Komplexe mit kovalent gebundenen quartären Ammoniumgruppen am Salengerüst synthetisiert. Dadurch konnten sowohl höhere Aktivitäten, als auch bessere Selektivitäten erreicht werden. Die Autoren lieferten zwei Erklärungen für die außergewöhnlichen Aktivitäten, wobei zu sagen ist, dass beide nicht ohne Zweifel experimentell verifiziert wurden.[64, 65]

Erstens wird angenommen, dass das back biting durch größere coulombsche Wechselwirkungen zwischen den Ammoniumgruppen und dem anionischen Kettenende verhindert wird. Die Nukleophilie wird durch elektrostatische Wechselwirkungen verringert und ferner bleibt das Kettenende in der Nähe des Metallzentrums. Zweitens behaupten *Lee et al.* aufgrund von NMR-Spektroskopie, dass das Cobalt im Zentrum des Salen-Komplexes während der Reakti-

on nicht mehr von den Stickstoffatomen des Imingerüsts koordiniert wird. Es wird angenommen, dass Gegenanionen der quartären Ammoniumgruppen an das Metallzentrum koordinieren. Die Protonenspektren zeigen einen zweiten Satz an Signalen, der dieser Spezies zugeordnet werden. Folglich müsste sich die vierzähnige Koordination eines regulären Salensystems zu einer ungewöhnlichen bidentaten Koordination verändern (s. Schema 7).[66-73]

Der Vorteil dieser Koordination läge höchstwahrscheinlich in der monometallisch ablaufenden Reaktion. Normalerweise wird das Epoxid durch einen Metallkomplex vorkoordiniert und somit voraktiviert.[27, 37, 57, 59, 74] Dadurch wird es erst möglich, dass das schwache Nucleophil, die Carbonatoendgruppe, das Epoxid öffnen kann. Falls nun durch die veränderte Koordinationssphäre am Cobalt zwei *cis* Stellen für die Copolymerisation zur Verfügung stehen, könnten die Vorkoordination des Epoxids und das Nucleophil an einem Metall stattfinden. Das würde die S_N2 Reaktion deutlich beschleunigen. Zweifel an dieser Theorie bleiben dennoch bestehen, da zwei freie *cis* Stellen einen 90°-Winkel einschließen. Dieser wäre für eine S_N2 Reaktion sehr ungünstig und würde in einer hohen Aktivierungsenergie resultieren. Diese kontroverse Diskussion birgt viele offene Fragen für weitere Untersuchungen dieses hochaktiven Systems. Bemerkenswert ist, dass dies ausschließlich bei Me-Gruppen in *ortho*-Position zum Sauerstoff eintreten soll, bei Einsatz von *t*Bu- oder *i*Pr-Gruppen wird die ursprüngliche Koordinationsstruktur beibehalten. Für das Substitutionsmuster der Methylgruppen wurden extrem hohe Aktivitäten festgestellt (TOF-Wert von 26 000 h^{-1}). Die PPC/cPC Selektivität liegt bei über 99% und auch der Carbonatanteil im Polymer ist bei über 99%. Bei höheren PO/Katalysator-Verhältnissen von bis zu 100 000 werden immer noch hohe TOFs erhalten (TOF = 22 000 h^{-1}, TON = 22 000). Das Molekulargewicht beträgt dabei 285 000 g/mol, wobei 26 ppm Cobalt im isolierten Polymer vorhanden sind. Allerdings lässt sich der Cobaltgehalt durch Filtration über Silicagel weiter reduzieren. Die Filtration einer Polymerlösung über Silicagel ist wirtschaftlich äußerst fragwürdig. Der Katalysator kann anschließend nach Regeneration wieder eingesetzt werden, ohne beträchtlich an Aktivität zu verlieren.



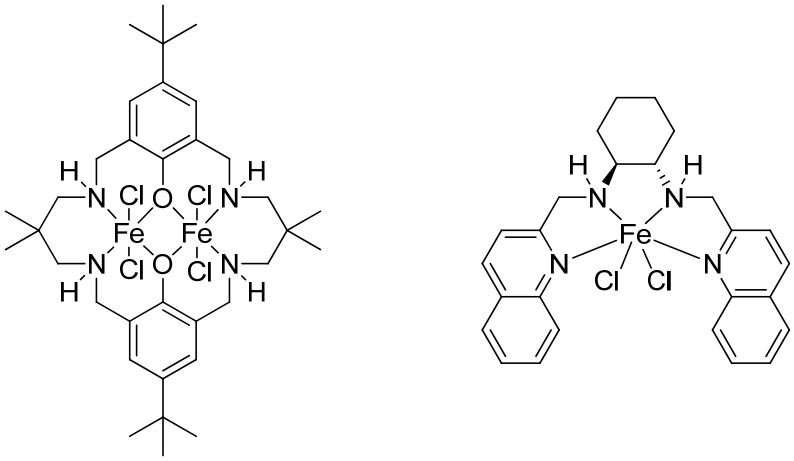
Schema 7: Coulombsche Wechselwirkungen zum Verhindern der Depolymerisation (oben), Veränderung der Koordinationsstruktur des Cobaltzentrums (unten).

Jedoch ist zu erwähnen, dass durch die Verwendung von Cobalt als giftiges Zentralmetall die oben aufgeführten Aktivitäten immer noch zu gering sind, um den Katalysator im Polymer zu belassen. Auch nach Aufarbeitung und Fällen des Polycarbonats ist es bei Gebrauch von Cobalt- und Chromkomplexen stets braun oder grün gefärbt.

1.3.2. Selten verwendete Zentralmetalle für die Copolymerisation

Natürlich wurden schon sehr viele Metalle in der Reaktion von Kohlenstoffdioxid und Epoxiden untersucht.[31, 37, 75] Viele neue Entwicklungen verwenden Seltene Erden als heterogene Katalysatoren, wobei die Aktivitäten und Selektivitäten die hohen Kosten dieser Metalle nicht annähernd kompensieren. Wie aus dem oberen Abschnitt erwähnt ist es von Vorteil ungiftige Zentralatome zu verwenden. Ergebnisse von *Nozaki et al.* zeigen Titan, Zircon, Germanium und Zinn mit vierzähnigen Liganden als aktive Zentralmetalle. Die Aktivitäten für die Bildung von Poly(propylencarbonat) sind jedoch sehr gering.[76]

Als besonders bevorzugtes Zentralmetall gilt natürlich Eisen. Durch die geringen Kosten und die ökologische Unbedenklichkeit bietet Eisen sehr großes Potential. Nahezu zeitgleich publizierten die Arbeitsgruppen um Williams und Rieger die ersten Eisenkatalysatoren für die Kupplung von CO_2 und Epoxiden. *Williams et al.* veröffentlichten einen dinuklearen Eisen(III)komplex für die Copolymerisation von Cyclohexenoxid und Kohlenstoffdioxid.[77] Unsere Arbeitsgruppe publizierte die hohe Aktivität eines chiralen Eisenkatalysators für die Kupplung von CO_2 und Propylenoxid. In beiden Fällen konnte ebenfalls ein dinuklearer Mechanismus durch kinetische Messungen und Vergleichsexperimenten mit mononuklearen Katalysatoren bewiesen werden. Ein Enantiomerenüberschuss im Produkt konnte nicht festgestellt werden.[12]

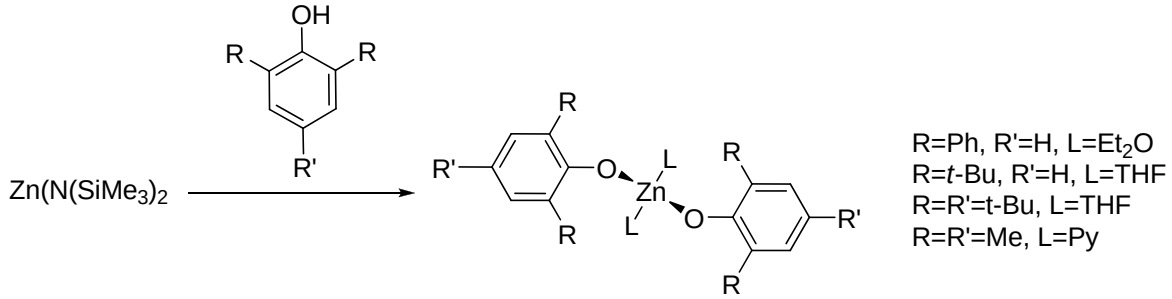


Schema 8: Erste Eisenkatalysatoren für die Kupplung von CO_2 und Epoxiden (links *Williams*[77] rechts *Rieger et al.*[12])

1.3.3. Zinkkatalysatoren zur Reaktion von Kohlenstoffdioxid und Epoxiden

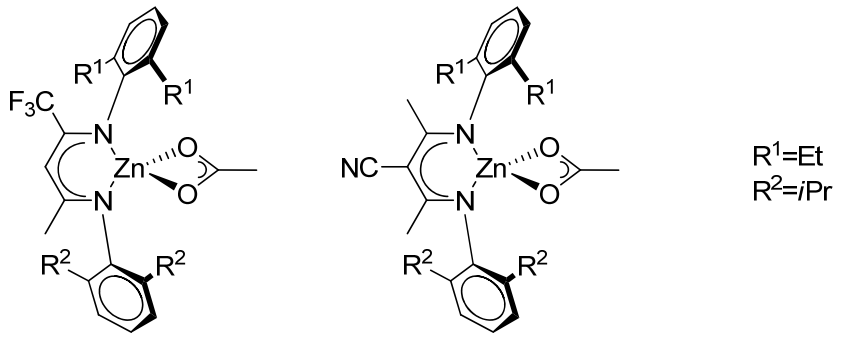
Aufgrund der im Gegensatz zu anderen ungiftigen Zentralmetallen hohen Aktivität des Zinks in Katalysatoren, überwiegt die Zahl an zinkbasierten Komplexen. Weitere Vorteile dieser Katalysatoren sind das kostengünstige Zentralmetall und die einfache und vollständige Abtrennung nach der Reaktion. Seit der Entdeckung der Copolymerisation von Propylenoxid mit CO_2 durch *Inoue et al.* wird die Entwicklung heterogener wie homogener Zinkkatalysatoren weiter vorangetrieben.[41, 59, 78] In der Copolymerisation von Propylenoxid und Kohlenstoffdioxid sind die Zinkglutarate zurzeit das Katalysatorsystem der Wahl.[79-83] Die günstige und einfache Herstellung durch Fällungsreaktion aus Zink(II)-Verbindungen und Glutarsäure, sowie die unübertroffene Aktivität im System PO und CO_2 verglichen mit anderen heterogenen Systemen steigern deren Attraktivität. In der Festkörperstruktur des heterogenen Katalysators nimmt die Glutarsäure zwei verschiedene Konformationen ein und stellt so die räumlichen Abstände zwischen den Zinkionen optimal ein.[83] Dies verdeutlicht auch die Tatsache, dass andere Katalysatoren, welche durch die Zugabe verschiedener protischer Substanzen generiert werden, die katalytische Aktivität der Zinkglutarate bei weitem nicht erreichen. Allerdings sind weder der Mechanismus der heterogenen Katalyse noch die Einflüsse auf die Aktivität der Katalysatoren geklärt. *Rieger et al.* konnten nachweisen, dass auch hier Zink-Zink-Abstände eine entscheidende Rolle für die Aktivität dieser Katalysatoren darstellen. Probleme bereiten vor allem die Evaluierung der aktiven Zentren, sowie die Bedeutung von Kristallinität, Oberfläche und Partikelgröße für die Katalyse.[80]

Um Einblicke in die mechanistischen Vorgänge der Reaktion zu erhalten, ist die Arbeit an „Single-Site"-Katalysatoren nötig. Homogene Zinkkatalysatoren wurden erstmals von *Darensbourg et al.* synthetisiert. Die Bisphenoxyzinkkomplexe sind in der Lage die Copolymerisation von Cyclohexenoxid mit CO_2 bei 55 bar, sowie die statistische Terpolymerisation von PO, CHO und CO_2 zu bewerkstelligen (s. Schema 9).[84-95]



Schema 9: Synthese der Zinkphenoxide.

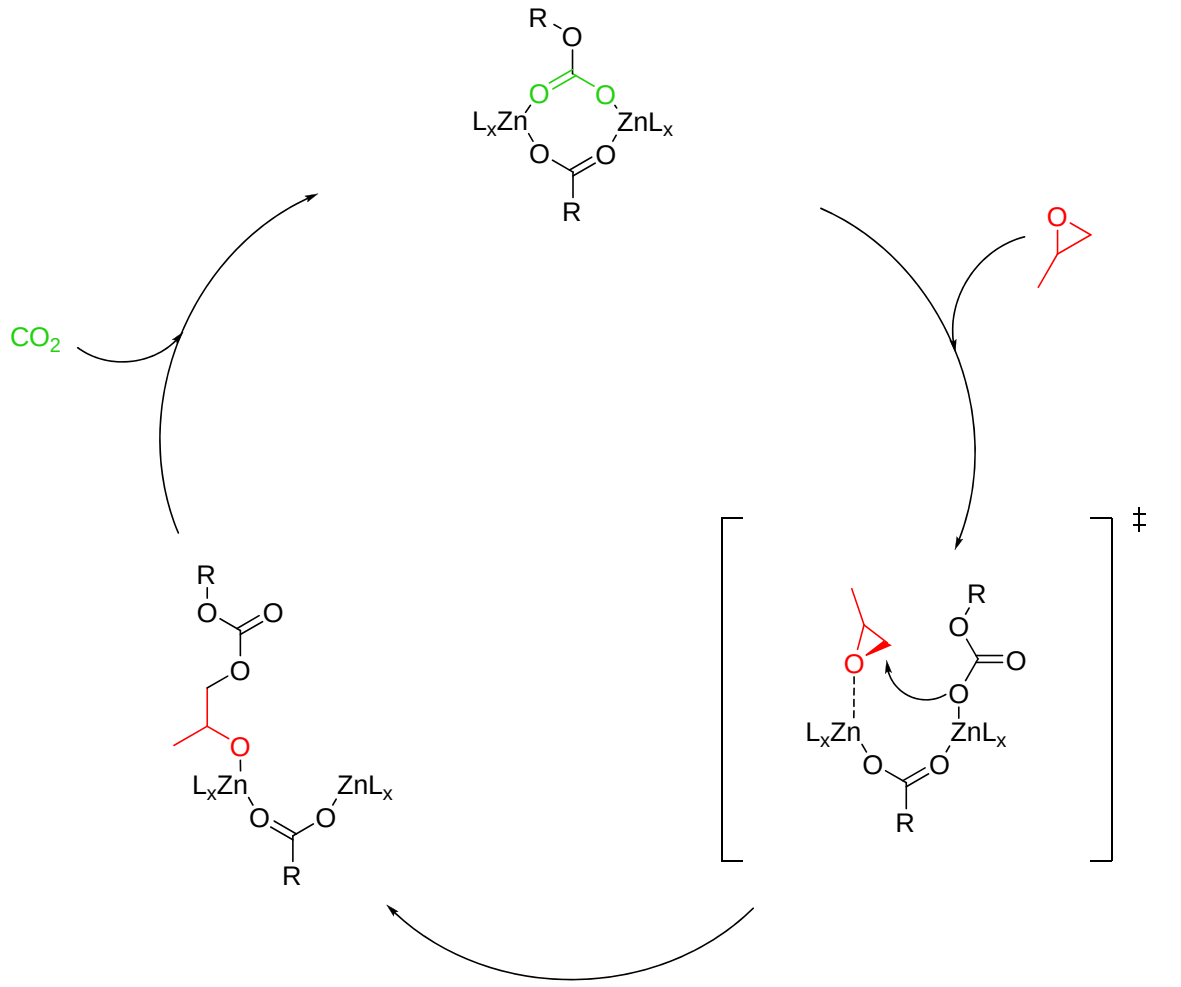
Eine weitere wichtige Reihe von „Single-Site“-Katalysatoren, die β-Diketiminatozinkkomplexe (BDI-Zn-Komplexe) wurden von *Coates et al.* entwickelt.[28, 42, 96-101] Die überwiegende Zahl dieser Katalysatoren copolymerisiert ausschließlich Cyclohexenoxid und Kohlenstoffdioxid. Dabei sind die unsymmetrischen BDI-Zinkkomplexe als einzige in der Lage die Darstellung von Poly(propylencarbonat) zu katalysieren (s. Schema 10).[28]



Schema 10: BDI-Zinkkalalysatoren für die Copolymerisation von CO_2 und Propylenoxid.

Dies geschieht in einer lebenden Polymerisation bei der Molgewichte von bis zu 40 000 g/mol erreicht werden. Bei den beschriebenen β-Diketiminatozinkkatalysatoren handelt es sich generell im festen Zustand wie auch in Lösung um Dimere. Schon früh erhärtete sich der Verdacht, dass bei der Copolymerisation von Epoxiden und Kohlenstoffdioxid zwei Metallzentren für eine erfolgreiche Kupplung der Monomere nötig sind. Der Bedarf zweier katalytisch aktiver Zentren an der Copolymerisation wird durch die mögliche Umsetzung von PO und CO_2 zum thermodynamisch stabilen Propylencarbonat (PC) deutlich. Um dies zu verhindern muss die wachsende Spezies immer an ein Metall gebunden sein.[42, 102]

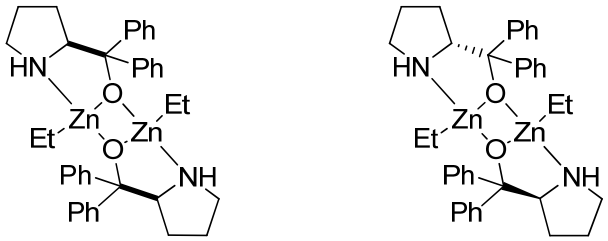
Eine weitere Annahme, welche die Theorie des dinuklearen Mechanismus festigt, liegt im Kettenwachstum. Zur alternierenden Copolymerisation von CO_2 und Epoxiden ist der nucleophile Angriff einer schwach nucleophilen Carbonatoendgruppe der wachsenden Kette auf ein Epoxid unabdingbar. Damit die Substitution möglich ist, muss das Epoxid durch eine Lewissäure vorkoordiniert und somit aktiviert werden. Geschieht dies in räumlicher Nähe zur Carbonatoendgruppe wird die Reaktion begünstigt. Diese Überlegungen stützen die These des dinuklearen Mechanismus, welcher durch *Rieger et al.* experimentell, wie auch durch quantenchemische Rechnungen vorgeschlagen und verifiziert wurde. Zusätzlich wird diese Hypothese durch die von *Coates et al.* durchgeführten kinetischen Untersuchungen weiter untermauert (s. Schema 11).[27, 42, 102]



L_x: ligand

Schema 11: Dinuklearer Mechanismus mit geschwindigkeitsbestimmendem Überganszustand der Ringöffnung.

Im Jahr 1999 verwendete *Nozaki et al.* eine Mischung aus Diethylzink und (*S*)-Diphenyl(pyrrolidin-2-yl)methanol für die Copolymerisation von CO_2 mit Cyclohexenoxid und *cis*-Butenoxid. Erst 2003 war es möglich die genaue Struktur dieses Katalysatorsystems zu bestimmen. Es bildeten sich je nach eingesetztem Substrat homo- und heterochirale Zinkkomplexe (s. Schema 12).

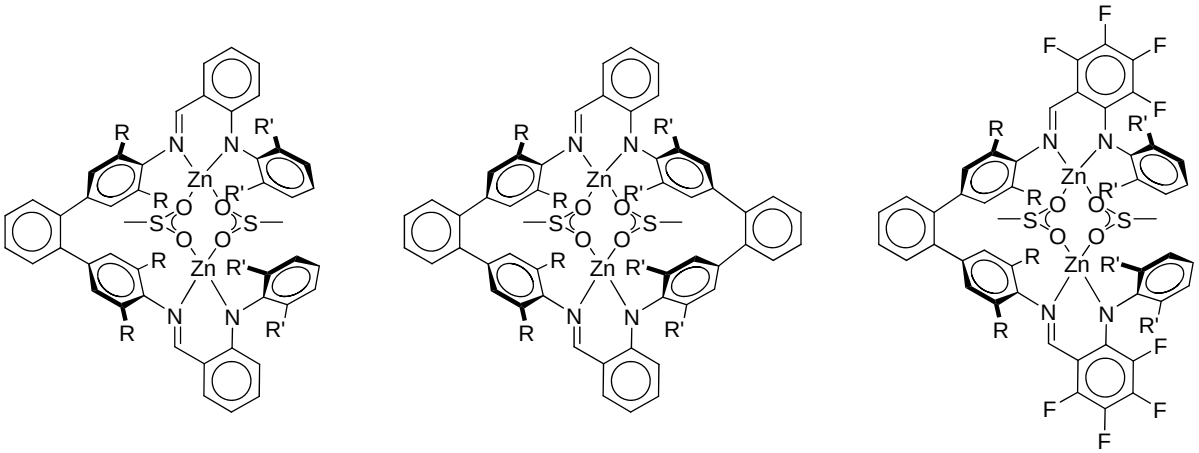


Schema 12: Homo- und heterochirale dinukleare Zinkkomplexe.

Die Copolymerisation von Cyclohexenoxid und Kohlenstoffdioxid bei 30 bar liefert Poly(cyclohexencarbonat). Dieses wurde basisch verseift und die entstehenden Diole weiter untersucht. *Meso*-Cyclohexandiol konnte nicht nachgewiesen werden, dies bestätigt, dass die Ringöffnung ausschließlich nach dem S_N2-Mechanismus abläuft. Der Enantiomerenüberschuss entsprach 70% an *(R,R)*-Cyclohexandiol. Dies war die erste Veröffentlichung zu Poly(cyclohexencarbonat) mit isotaktischen Einheiten.[103-105]

Es wurden dinukleare Zinkkomplexe für die Copolymerisation von cyclischen Epoxiden und Kohlenstoffdioxid publiziert, doch ein weiterer Fortschritt respektive des Mechanismus oder der Aktivitäten konnte nicht erzielt werden. Oft war die Löslichkeit der Komplexe in organischen Lösungsmitteln ein Problem. Die zweikernigen Systeme neigen mehr als die monometallischen Vertreter zur Bildung von Koordinationspolymeren.[100, 106-109]

Lee at al. gelang es Anilido-Aldimin-Liganden für dinukleare Komplexe zu synthetisieren. Hierbei konnten offene und geschlossene Ligandenstrukturen realisiert werden. Die Zink-Zink-Abstände liegen bei 4,88 Å für die offene und bei 4,69 Å für die geschlossene Form. Aktiv in der Copolymerisation von CHO und CO_2 ist jedoch nur der offene Komplex. Dies wird durch die bessere Zugänglichkeit der Zinkzentren erklärt. Aufgrund der Starrheit des Ligandengerüsts ist eine fehlende Interaktion der beiden Metallionen denkbar. Die Aktivitäten der offenen Struktur erreichen hohe Werte (TOF=200 h^{-1}) bei relativ hohen Verdünnungen (Katalysator/Epoxid=1/17000) (s. Schema 13).[110, 111]



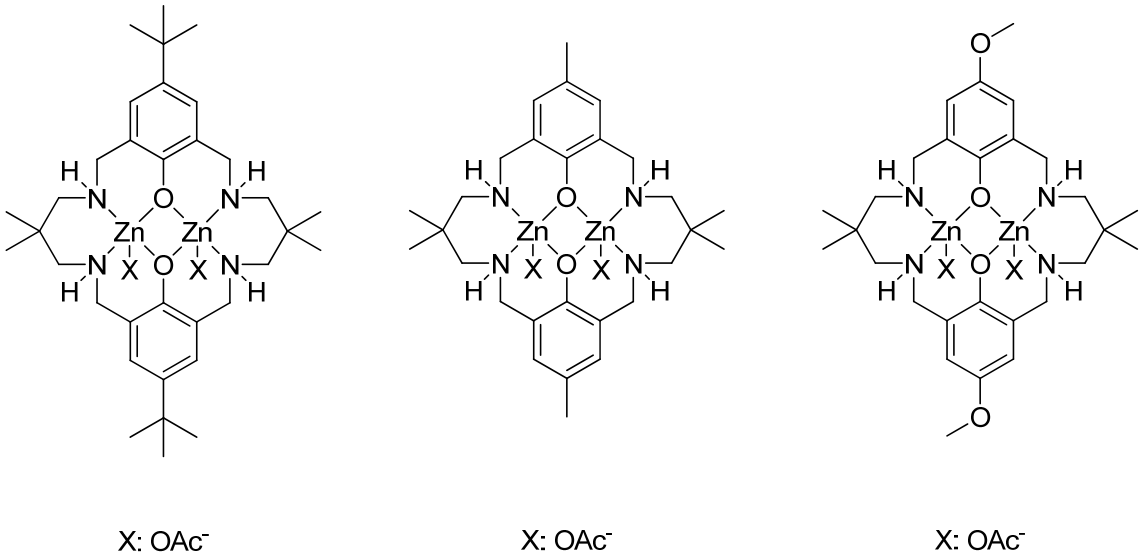
R = Me, Et, *i*-Pr
R'= Me, Et, *i*-Pr

Schema 13: Anilido-Aldimin-Komplexe, links: offene, mitte: geschlossene, rechts: perfluorierte Struktur.

Ein enormer Aktivitätssprung konnte durch die Perfluorierung des Phenylrings erreicht werden (TOF=2860 h^{-1}, Katalysator/CHO=1/50000). Die Autoren erklären die schnellere Reakti-

on durch den erhöhten Elektronenzug. Dadurch wird die Bindungsstärke zwischen Metall und Epoxid/CO_2 erhöht, was ebenfalls zu einer höheren Sensitivität gegenüber Kettentransferreagenzien, wie Wasser, Alkoholen etc. führt. Jedoch ist bei diesem Komplex die Selektivität bezogen auf den Carbonatanteil in der Kette wesentlich geringer als bei den unfluorierten Katalysatoren.

2009 veröffentlichen Williams und Kollegen einen dinuklearen Zinkkatalysator mit reduziertem Robsonligandengerüst. Dieser zeigt hohe Aktivitäten bereits bei 1 bar CO_2 Druck (TOF=25 h^{-1}) für die Darstellung von Poly(cyclohexencarbonat). Weitere Arbeiten am Substitutionsmuster (Me und OMe anstatt *t*Bu) erbrachte keine Steigerung in Aktivität oder Selektivität, da die Substitutionen in zu großer Entfernung zum aktiven Zentrum durchgeführt wurden (s. Schema 14).[112, 113]



Schema 14: Die von *Williams et al.* veröffentlichten Zinkkomplexe.

2. Strategien zur Katalysatorentwicklung

Aufgrund der oben dargelegten Vorteile der zinkbasierten Komplexe wird der Fokus dieser Arbeit auf Zink als Zentralmetall gelegt. Die beschriebenen Katalysatoren zeigen meist keine Polycarbonatbildung in der Reaktion von Propylenoxid und Kohlenstoffdioxid, sondern nur die Kupplung zu Propylencarbonat. Ausnahmen sind nur die Komplexe von Darensbourg und Coates. Dennoch sind die Aktivitäten dieser monometallischen Komplexe viel zu gering für einen industriellen Prozess. Außerdem zeigt Poly(propylencarbonat) im Gegensatz zu Poly(cylcohexencarbonat) deutlich bessere Eigenschaften für einen Massenkunststoff (vgl. Kapitel 1.2).

Die Arbeiten von Coates und Darensbourg lassen aufgrund der sehr unterschiedlichen Ligandenstrukturen keinen Rückschluss auf die nötigen Variationen eines Komplexes zur Optimierung in der Copolymerisation von Propylenoxid und Kohlenstoffdioxid zu. *Coates et al.* beschrieben keinen logischen Gedankengang zur Synthese des Komplexes für die PPC Herstellung. Es wurde nur darauf hingewiesen, dass ein aktiverer Katalysator für die Umsetzung von CHO und CO_2 gesucht wurde. Vorarbeiten dieser Arbeitsgruppe zeigten, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in der Ringöffnung des Epoxides liegt. Um diesen zu beschleunigen wurden elektronenziehende Gruppen in das Ligandensystem eingebracht. Dadurch wird die Koordination des Oxirans vor dem nucleophilen Angriff verstärkt. Das wiederum erleichtert die Ringöffnung des Epoxides.

Aus diesen Gründen war es wichtig die Reaktivitätsunterschiede der beiden Epoxide in einer methodischen experimentellen Untersuchung zu verifizieren. Durch die Kooperation mit der BASF SE in einem BMBF Projekt standen ebenfalls quantenchemische Rechnungen zur Verfügung. Diese sollten die experimentellen Daten unterstützen. Aus den Katalysatoruntersuchungen soll eine Hypothese zu den Unterschieden zwischen Propylen- und Cyclohexenoxid abgeleitet werden.

Aus den dadurch erhaltenen Ergebnissen sollen Katalysatorstrukturen ermittelt werden, um möglichst hohe Aktivitäten in den Copolymerisationen zu erhalten. Weiter müssen die Liganden so variiert werden können, dass sowohl die Elektronik, Sterik als auch der Zink-Zink-Abstand adressiert werden können.

3. Ergebnisse und Diskussion

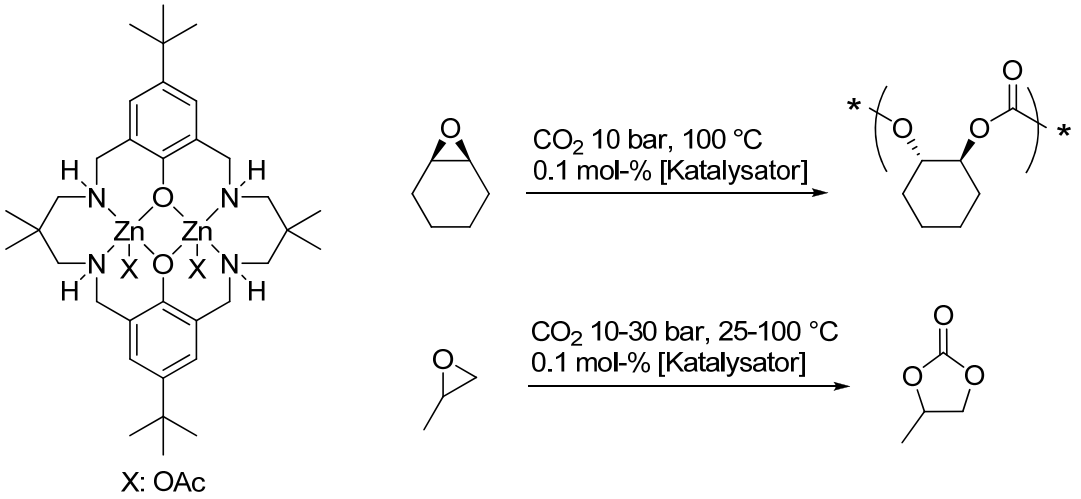
3.1. Untersuchungen zu den Reaktivitätsunterschieden von Propylenoxid und Cyclohexenoxid

Zu Beginn der vorliegenden Arbeit wurde von *Williams et al.* ein dinuklearer Zinkkatalysator publiziert. Dieser war bis dahin der aktivste Katalysator für die Copolymerisation von Cyclohexenoxid und CO_2 bereits bei einer Atmosphäre Gasdruck.[112]

3.1.1. Experimentelle Untersuchungen

3.1.1.1. Vorarbeiten

Die Synthese des Katalysators und die Versuche in der Reaktion von CO_2 und CHO konnten die Literaturwerte reproduzieren. Der Katalysator erzeugte in der Umsetzung von Propylenoxid und Kohlenstoffdioxid nicht das gewünschte Polymer, sondern nur cyclisches Nebenprodukt, Propylencarbonat (s. Schema 15). Dies wurde bei verschiedenen Reaktionsbedingungen getestet.



Schema 15: Dinuklearer Zinkkatalysator und die Reaktion der Epoxide mit Kohlenstoffdioxid.

Versuche mit konsekutiven Monomereinsatz beweisen, dass weder Propylenoxid noch Propylencarbonat als Katalysatorgift wirken. Dies sollte als Basis für die weiteren Untersuchungen dienen.[114]

3.1.1.2. Kinetische Messungen

Die Versuche mittels *in situ* ATR IR Spektroskopie dienen zur weiteren Klärung des möglichen Mechanismus. Hierfür wird ein MultiMax Autoklavensystem verwendet, welches mit IR-Spektroskopie gekoppelt werden kann. Dadurch wird es möglich die Reaktion am Verlauf der Polycarbonatbildung direkt zu verfolgen.

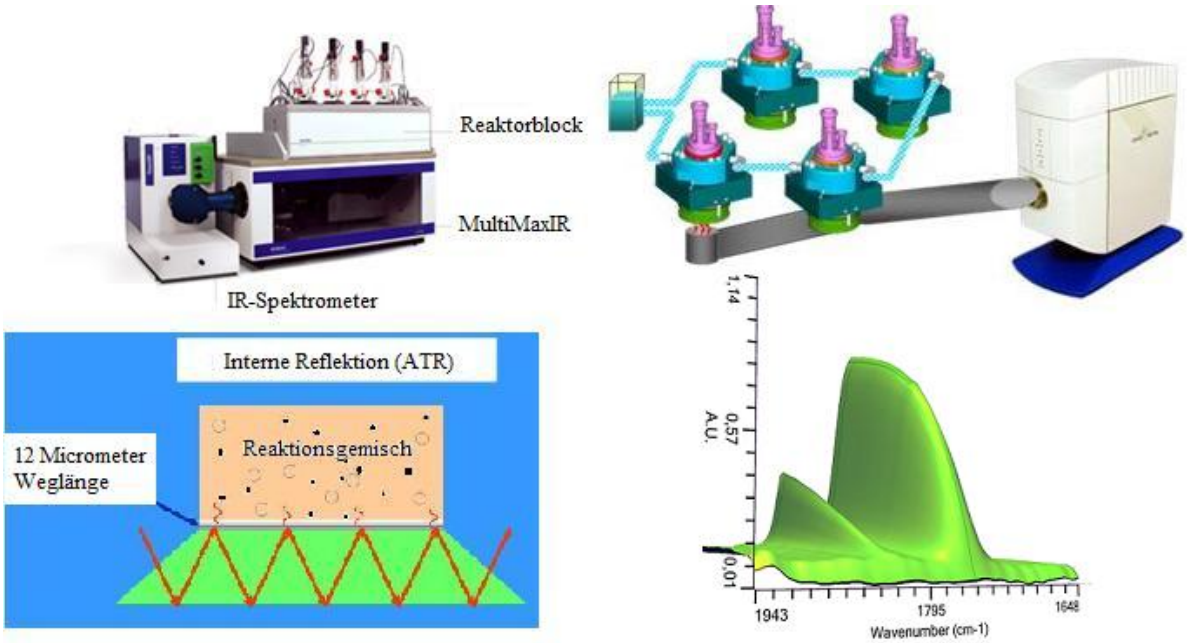
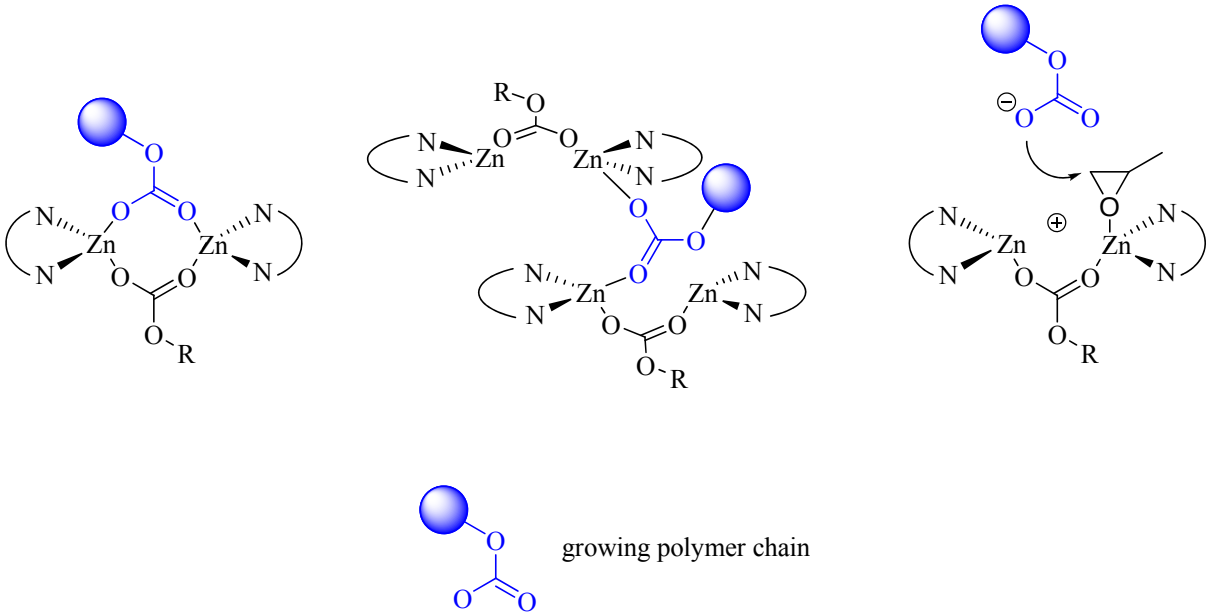


Abbildung 9: Darstellung der Funktion des ReactIR Autoklavensystems.

In Abbildung 9 ist oben das Vierfachautoklaven *in situ* IR System abgebildet. Hierbei können alle vier Reaktoren separat angesteuert werden. Die Messung erfolgt durch ein unten im Druckreaktor befindliches Diamantfenster. Durch interne Reflektion wird 12 Mikrometer in das Reaktionsgemisch „hinein“ gemessen. Die Aufnahme im zeitlichen Verlauf zeigt die Bildung des Polymers (1750 cm^{-1}) und der cyclischen Nebenprodukte (1800 cm^{-1}).

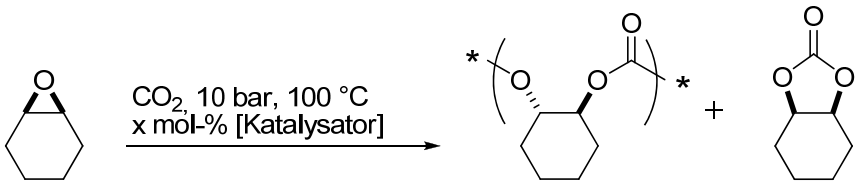
Dieses Meßgerät ermöglicht die Reaktionsordnung bezogen auf den Katalysator zu bestimmen. So kann nachgewiesen werden, ob die beiden Zinkzentren des Katalysators in einem kooperativen Mechanismus zusammenarbeiten, oder ob zwei Komplexmoleküle eine Polymerkette aufbauen. Weiter kann der Fall eintreten, dass die Ordnung von zwei durch die Dissoziation der wachsenden Spezies vom Katalysator hervorgerufen wird. Die freie

Polymerkette führt anschließend den nucleophilen Angriff auf das Epoxid durch. Dies kann aus der Michaelis-Menten-Gleichung abgeleitet werden.



Schema 16: Mögliche Mechanismen zum Aufbau von Polycarbonat (v. l.): inter-, intramolekular, nach Dissoziation.

Die Bestimmung der Reaktionsordnung bezogen auf den Katalysator wurde durch Reaktionen bei verschiedener Katalysatorkonzentration durchgeführt. Alle anderen Reaktionsteilnehmer, oder Reaktionsbedingungen wurden entweder in großem Überschuss eingesetzt, oder konstant gehalten (s. Schema 17).



Schema 17: Reaktionsschema zur Bestimmung der Katalysatorordnung.

Temperatur und Rührgeschwindigkeit werden während des gesamten Versuches konstant gehalten. Der CO_2 Druck wird ebenfalls gleich bleibend belassen, wodurch ein großer Überschuss an Kohlenstoffdioxid erreicht wird. Somit ist dies nicht ratenbestimmend. Das Epoxid wird in einem 1000fachen oder höheren Überschuss bezogen auf den Katalysator eingesetzt. Folglich kann die allgemeine Ratengleichung dieser Reaktion aufgestellt werden, welche von allen beteiligten Reaktionspartnern abhängig ist (s. Formel 1).

$$Rate = Ratenkonstante \cdot [CO_2]^n \cdot [Epoxid]^m \cdot [Katalysator]^p$$

Formel 1: Allgemeine Ratengleichung zur Copolymerisation von CO_2 und Epoxiden.

Da das Epoxid sowohl zum Polycarbonat als auch zum Cyclohexencarbonat umgesetzt wird, kann es zu einer Verfälschung der Ergebnisse durch eine unterschiedliche Epoxidkonzentration kommen. Es ist notwendig die Anfangssteigungen der verschiedenen Versuche immer bei konstantem Umsatz zu setzen. Durch das Sicherstellen, dass alle anderen Faktoren der Reaktion nicht ratenbestimmend sind, können diese in einer Konstante zusammengefasst werden. Dies gilt natürlich nur über einen kleinen Bereich der Reaktion, welcher im Allgemeinen zwischen 0-5% Umsatz liegt. Dies wird durch die Bestimmung der Anfangssteigungen der Bildung der beiden Reaktionsprodukte bei verschiedenen Komplexkonzentrationen realisiert (s. Formel 2).

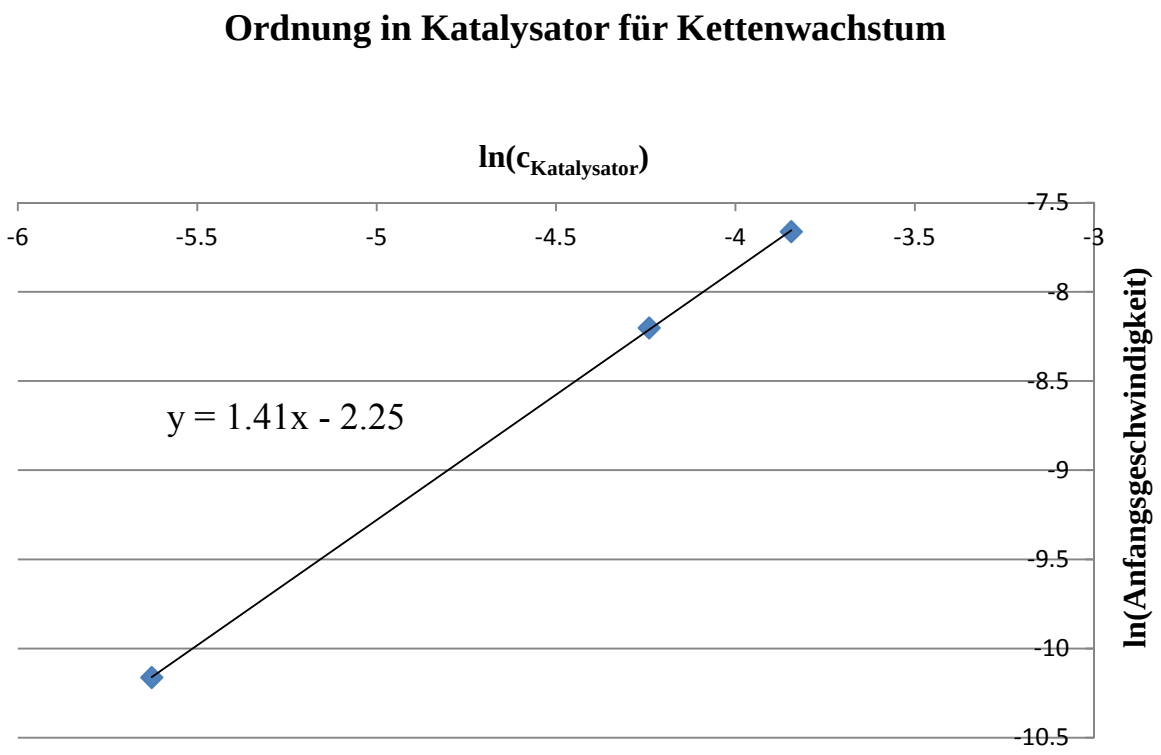
$$Rate = Konstante \cdot [Katalysator]^p$$

Formel 2: Fokussierung auf einen Reaktionsteilnehmer.

Durch doppeltlogarithmische Auftragung der Anfangsgeschwindigkeiten gegen die Katalysatorkonzentration kann die Ordnung bezogen auf den Katalysator durch Ermittlung der Steigung bestimmt werden (s. Formel 3).

$$\ln(Rate) = \ln(Konstante) + p \cdot \ln([Katalysator]$$

Formel 3: Linearisierung des Geschwindigkeitsgesetztes.



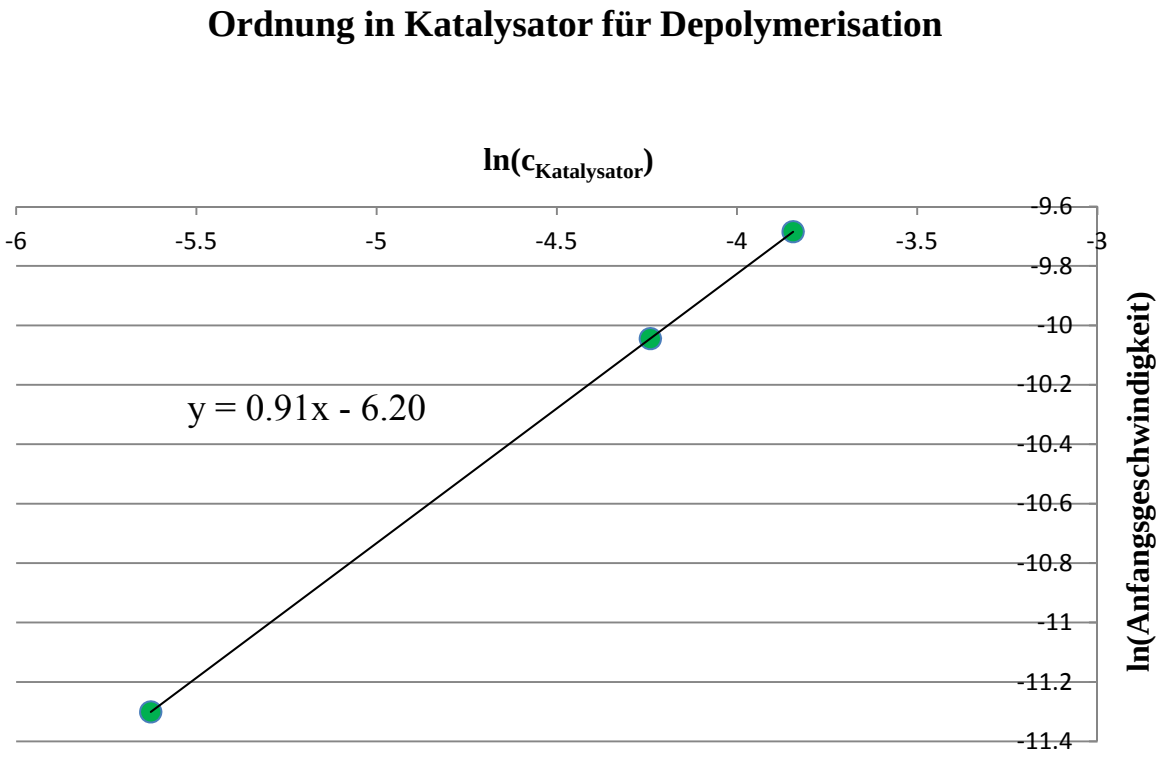


Diagramm 1: Bestimmung der Reaktionsordnung in Katalysator bezogen auf Polymerbildung (oben) und back biting (unten).

Die Auftragungen in Diagramm 1 zeigen eine Ordnung in Katalysator von 1,4 für die Kettenpropagation und eine Ordnung von 0,9 für die Depolymerisation. Die für das back biting er-

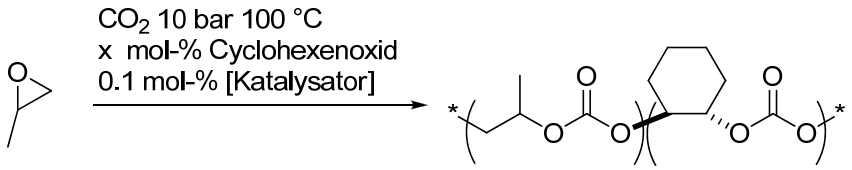
haltenen Ergebnisse entsprechen den mechanistischen Erwartungen. Die Kette dissoziiert vom Katalysator ab. Durch die nun erhöhte Nucleophilie kommt es zur Bildung des cyclischen Nebenproduktes und einer um eine Polymereinheit kürzeren Kette.

Die Reaktionsordnung im Falle der Copolymerisation liegt mit 1.4 zwischen 1 und 2. Die Ordnung des Katalysators bezieht sich auf die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion des Katalysezyklus, hier die Epoxidinkorporation.[43] Dies deutet entweder auf eine Mischung aus intra- und intermolekularen Reaktionen hin, oder auf den zusätzlichen Reaktionspfad der Dissoziation mit anschließendem nucleophilen Angriff des Kettenendes (s. Schema 16). Da die eindeutige Bestimmung dieser möglichen Anteile zum Mechanismus sehr schwer experimentell zu bestimmen ist, wird dies durch quantenchemische Rechnungen weiter untersucht. Auf diese wird in Kapitel 3.1.2.2 genauer eingegangen.

Aus den experimentellen Daten kann jedoch geschlossen werden, dass der Zink-Zink-Abstand auf die Comonomerselektivität nur mäßig Einfluss nimmt. Dies ist damit zu begründen, dass die Selektivität bezogen auf Polycarbonat gegenüber cyclischem Carbonat mit über 95% extrem hoch ist. Somit kann für dieses System der Abstand der aktiven Zentren nicht als Ausschlusskriterium für die Inaktivität in der Poly(propylencarbonat)bildung herangezogen werden.

3.1.1.3. Terpolymerisationsversuche

Die Polymerisationen mit drei verschiedenen Monomeren unterschiedlicher Zusammensetzung sollten folgende Sachverhalte beleuchten. Erstens, ob Terpolymere leichter darzustellen sind als Poly(propylencarbonat) und zweitens ob der Initiator für diesen Katalysator selektiv auf Cyclohexenoxid wirkt (s. Schema 18).



Schema 18: Terpolymerisationsversuche mit Propylenoxid, Cyclohexenoxid und Kohlenstoffdioxid.

Es werden fünf Terpolymerisationen mit verschiedenen Comonomerzusammensetzungen durchgeführt. Jeweils bei konstanten 10 bar CO_2 Druck, 100 °C und einer Katalysatorkonzentration von 0.1 mol-% bezogen auf die Summe der Molmengen der eingesetzten Epoxide (s. Tabelle 2). Die Reaktionszeit beträgt 24 Stunden. Aus den Ergebnissen ist ersichtlich, dass

mit steigendem Anteil an Cyclohexenoxid im Feed die Menge an erhaltenem Kunststoff zunächst sehr stark ansteigt, im weiteren Verlauf hingegen abflacht. Das Abflachen wird auf die steigende Viskosität mit steigender Masse an Polymer zurückgeführt. Durch die zunehmende Viskosität wird die Diffusion der Monomere zum aktiven Zentrum verlangsamt. So kommt die Reaktion nach bestimmter Zeit zum Erliegen. Mit dem Anteil an Propylencarbonat in der Produktzusammensetzung verhält es sich genau gegensätzlich. Mit sinkenden Propylenoxidanteil sinkt, wie erwartet, die Menge an erhaltenem Propylencarbonat (s. Diagramm 2).

Tabelle 2: Anteile an CHO und PO im Feed.

Cyclohexenoxid	Propylenoxid
9	1
7	3
1	1
3	7
1	9

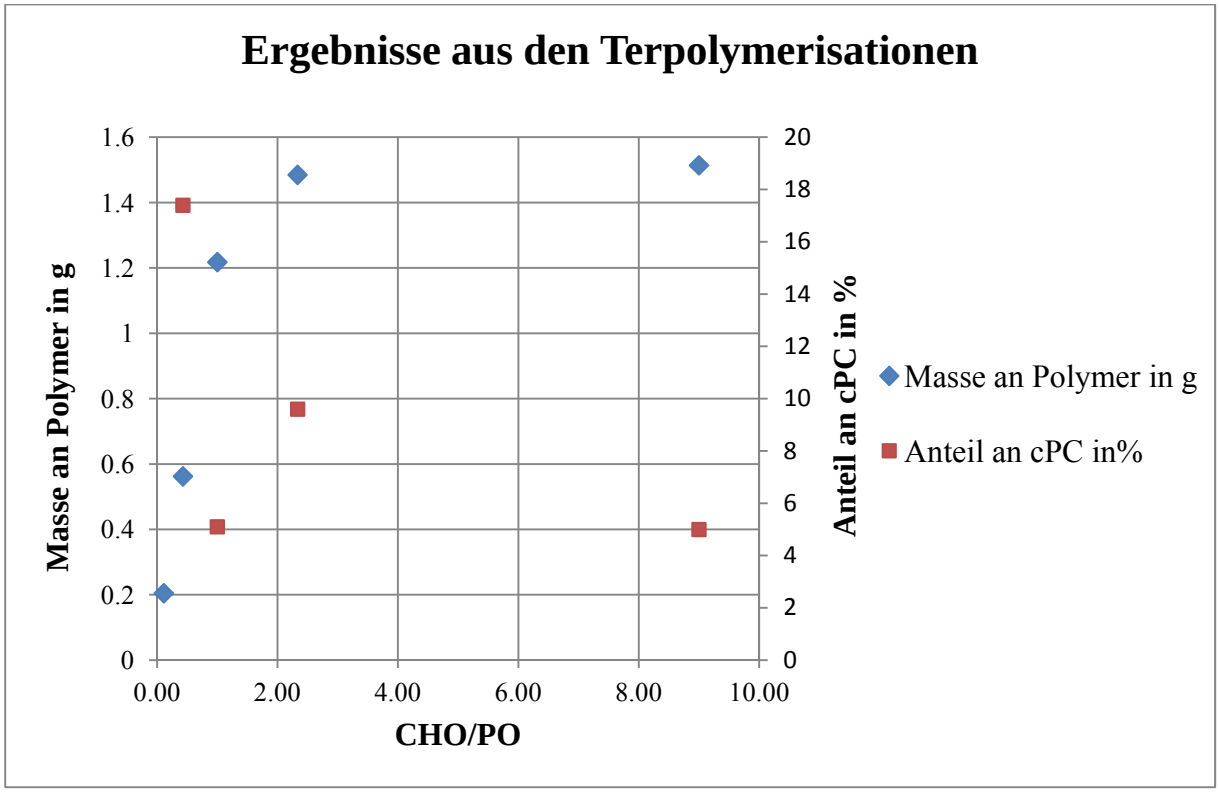
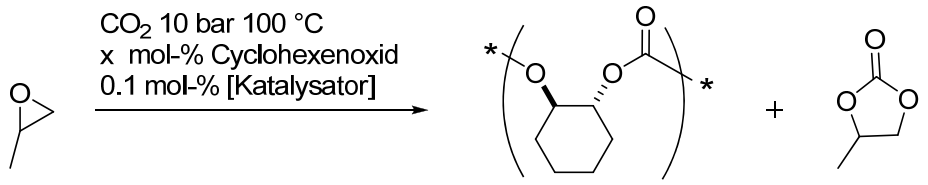


Diagramm 2: Masse an Polymer und Anteil an Propylencarbonat aufgetragen gegen das Verhältnis an CHO/PO.

Die genauere Analyse des erhaltenen Polymers mittels ^{1}H- und ^{13}C-NMR Spektroskopie zeigt ausschließlich Poly(cyclohexencarbonat). Weiter konnten keine Propylencarbonateinheiten

im Protonenspektrum identifiziert werden. Auch Kreuzsignale waren weder im Protonen- noch im Kohlenstoffspektrum zu erkennen (s. Schema 19). Alle umgesetzten Moleküle an Propylenoxid resultieren in Propylencarbonat oder Poly(propylenoxid)einheiten. Dies erklärt die oben beschriebenen Trends in Diagramm 2.



Schema 19: Produkte der verschiedenen Terpolymerisationen.

Diese Ergebnisse zeigen deutlich, dass Terpolymerisationen, wie auch Copolymerisationen von Propylenoxid und Kohlenstoffdioxid mit zinkbasierten Komplexen nicht einfach zu realisieren sind. Propylenoxid und Cyclohexenoxid sind somit in zinkkatalysierten Reaktionen stark unterschiedlich. Weiter wirkt der Initiator nicht selektiv auf Cyclohexenoxid. Da in den Terpolymerisationen stets ein Anteil an Cyclohexenoxid vorhanden ist, startet die Reaktion in allen Versuchen, was auch die Polymerbildung deutlich zeigt. Wächst nun die Poly(cyclohexencarbonat)kette entfernt sich die Acetatgruppe immer weiter vom aktiven Zentrum. Die Kettenpropagation erhöht diesen Abstand immer weiter und der Einfluss des Starters auf das wachsende Kettenende wird verschwindend gering.

Durch die experimentellen Ergebnisse kann ausgeschlossen werden, dass Propylenoxid oder Propylencarbonat den Katalysator vergiften. Weiter zeigt der Zink-Zink-Abstand für diesen Katalysator keine entscheidende Hinderung für die Copolymerisation von Propylenoxid und CO_2. Außerdem bewiesen die Terpolymerisationsversuche, dass der Initiator nicht selektiv auf Cyclohexenoxid wirkt. Durch die schwere Zugänglichkeit der Ringspannungsenergien werden hierfür thermodynamische Rechnungen zur Hilfe genommen.

3.1.2. Theoretische Berechnungen

Alle in dieser Arbeit aufgeführten theoretischen Rechnungen wurden im Rahmen des BMBF Projekts „CO_2 als Polymerbaustein“ durchgeführt. Diese wurden an Rechnern der BASF SE von Dr. Peter Deglmann durchgeführt. Alle in unserem Arbeitskreis durchgeführten Kalkulationen werden gesondert gekennzeichnet. Die quantenchemischen Rechnungen führen nicht nur zu einem tieferen Verständnis des Mechanismus, sondern liefern auch weitere Beweise und Zusätze zu den experimentellen Arbeiten.

3.1.2.1. Thermodynamik – Ringspannung der Epoxide

Die Energie, die bei der Öffnung eines Epoxides frei wird, kann für die Copolymerisation mit Kohlenstoffdioxid einen entscheidenden Einfluss besitzen, da hierdurch thermodynamische Barrieren leichter überschritten werden könnten. Ferner ist die Bestimmung der Energie in Kalorimetern nicht trivial. Einerseits muss das Lösemittel so gewählt werden, dass das Endprodukt nicht übermäßig stabilisiert wird und somit eine sehr hohe Solvatationsenergie erhält. Dies würde die Ergebnisse verfälschen. Andererseits ist die vollständige Umsetzung des eingesetzten Oxirans entscheidend. Aus diesen Gründen wird die Energie bei Öffnung der Epoxide durch quantenchemische Rechnungen ermittelt. Die Ringspannung kann in vielen verschiedenen Weisen definiert sein.
Als erstes wird zur Bestimmung der Ringspannung folgende thermodynamische Größen benötigt:

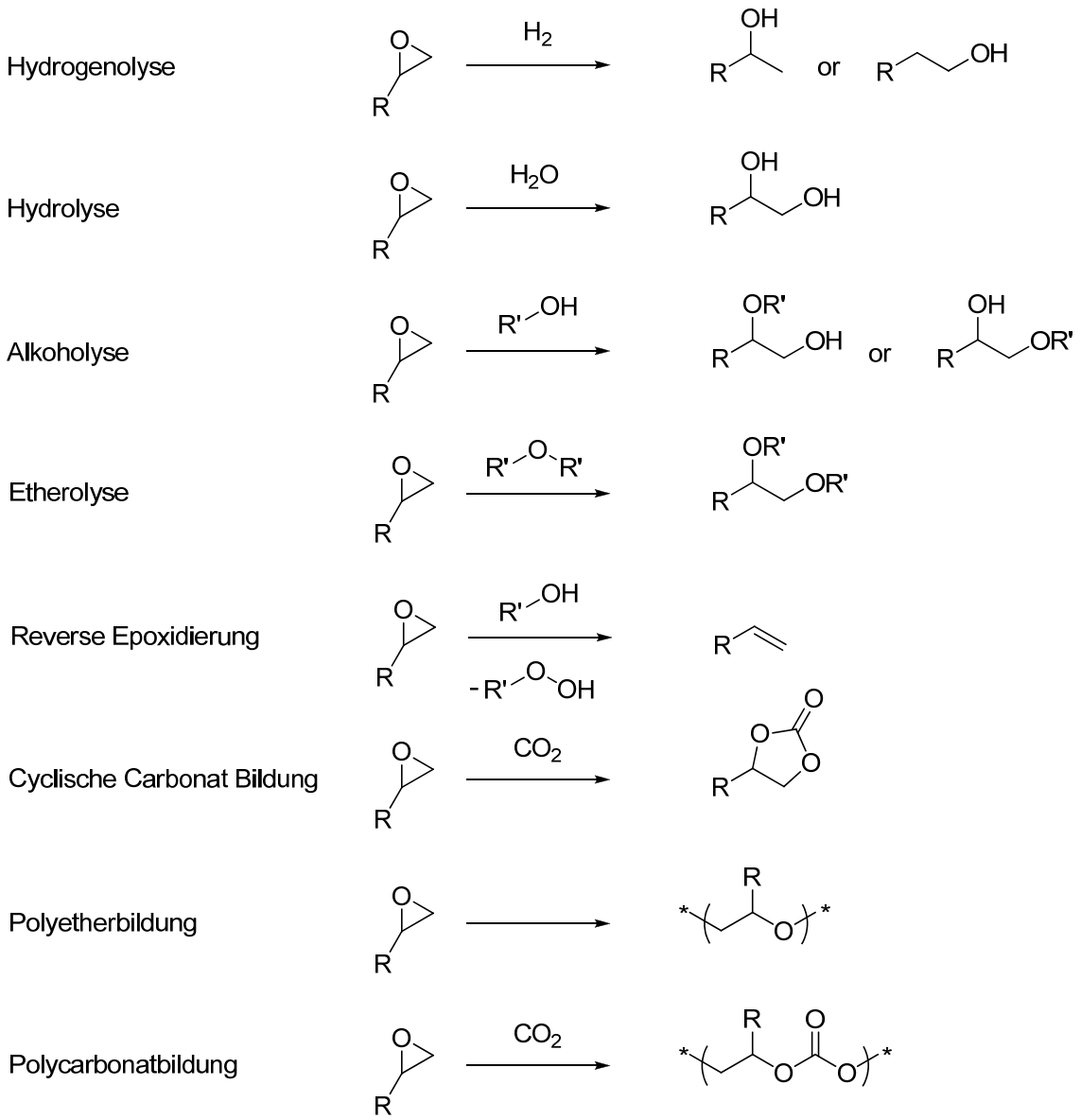
- Enthalpie der Ringöffnungsreaktion eines Epoxides, hier Ethylenoxid
- Enthalpie der Reaktion mit den Oxiranen PO und CHO

Die Ringspannung wird anschließend aus folgender Gleichung berechnet (s. Formel 4).

$$\Delta H(rel.\,Ringspannung) = \Delta H(Reaktion\ EO) - \Delta H(Reaktion\ Oxiran)$$

Formel 4: Bestimmung der Ringspannung.

Bei diesen Rechnungen werden folgend nur die Werte für Ethylenoxid, Propylenoxid und Cyclohexenoxid herausgehoben. Als mögliche Reaktionen dienen die in folgendem Schema dargestellten Verbindungen (s. Schema 20).



Schema 20: Reaktionen zur Bestimmung der Ringspannungen der Oxirane.

Die Nachteile der Hydrogenolyse und Hydrolyse von Epoxiden sind, dass bei asymmetrischen Epoxiden ein Produktgemisch erhalten werden kann. Dies macht die Rechnungen nicht eindeutig und somit komplex. Weiter überragen die bei der Hydrolyse auftretenden Energien der starken Wasserstoffbrückenbindungen die relativen Energieunterschiede der verschiedenen Epoxide bei weitem, sogar wenn neuartige Solvatationsmodelle angewendet werden. Weitere Probleme würden bei der Etherolyse auftreten, da hier die beiden Reste in sehr enger Nachbarschaft an ein Sauerstoffatom gebunden sind. Dieselben Fehler würden bei der Berechnung der Ringspannung durch Polyetherbindungen auftreten.

Aus diesen Gründen werden folgende Reaktionen selektiert:

- Etherolyse mit R=Methyl
- Reverse Epoxidierung
- Cyclische Carbonatbildung
- Polycarbonatbildung

Alle Rechnungen werden mit einem Becke Perdew-86 Funktional (BP86) und dem Programm TURBOMOLE mit einer effizienten RI-J-Näherung durchgeführt. Als Basissatz wird die SV(P) Basis verwendet, zusätzlich wird das Solvatationsmodel COSMO benutzt. Alle thermodynamischen Größen werden nach statistischen thermodynamischen Formeln bei 60 °C bestimmt. Als Lösungsmittel wird Toluol bei einem CO_2 Druck von 10 bar angenommen, simuliert durch das Solvatationsmodell COSMO-RS. Die erhaltenen Energien sind in folgender Tabelle zusammengefasst (s. Tabelle 3).

Tabelle 3: Enthalpien zu verschiedenen Reaktionen der Epoxide Ethylenoxid, Propylenoxid und Cyclohexenoxid.

Reaktion	abs. ΔH [kJ/mol]			ΔH_{rel} [kJ/mol]	ΔH_{rel} [kJ/mol]
	EO	PO	CHO	PO (ref EO)	CHO (ref EO)
Etherolyse (R'=-CH_3)	-90.9	-81.1	-84.0	-9.8	-6.9
Reverse Epoxidierung (R'=H)	+213.3	+218.9	+220.3	-5.6	-7.0
cyclische Carbonate Bildung	-62.7	-61.4	-60.7	-1.3	-2.0
Polycarbonat Bildung	-74.3	-56.8	-72.6	-17.5	-1.7

Anderen Zugang zu Ringspannungsenergien birgt die Methode nach *Lim et al.* Hier wird eine hypothetische Ringöffnung mit Methanol durchgeführt und der Enthalpieunterschied der Edukte und Produkte ermittelt. Die Berechnungen des Autor nach dem Vorgehen von *Lim et al.* zu diesem Sachverhalt, werden nach der *Hartree-Fock* (HF)-Methode mit einem 6-31+G(d, p) Basissatz durchgeführt. Der Vorteil dieser Methode ist der geringe Rechenaufwand. Dadurch ist die Genauigkeit nicht mit den oben beschriebenen Rechnungen vergleichbar. Durch das Koopmann Theorem ist bekannt, dass die HF Rechnungen trotz ihrer Einfachheit gut für Energiedifferenzen geeignet sind. Zur Berechnung der Enthalpien der Ringspannungen wird die Methanolyse verwendet. Die oben beschriebenen Nachteile der Solvatation werden durch die Vereinfachungen der Rechnung in der Gasphase eliminiert. Die Ringspannung von Propylenoxid und Cyclohexenoxid wird nach Formel 5 berechnet.

$$E(Ringspannung) = E(Epoxid) - E(Produkt) + E(Korrektur)$$

Formel 5: Berechnung der Ringspannung von PO und CHO mit der HF-Methode.

Es wird die Energiedifferenz aus dem Oxiran und dem geöffneten Molekül (Produkt) gebildet. Der Korrekturterm hat folgende Form:

E(Korrektur) = E(O-H)+E(C-H)+E(C-O)

Die Energien der einzelnen Korrekturterme sind wie folgt definiert:

$E(O\text{-}H) = E(CH_3OH)\text{-}E(CH_3O^{\cdot})$
$E(C\text{-}H) = E(CH_3OH)\text{-}E(CH_2^{\cdot}OH)$
$E(C\text{-}O) = E(CH_3OH)\text{-}E(CH_3^{\cdot})\text{-}E({}^{\cdot}OH)$

Der Korrekturfaktor besteht aus der Bindungsenergie einer C-O-Bindung, welche bei der Ringöffnung gebrochen wird. Der Betrag der C-H- und O-H-Bindungsenergien müssen aufgrund der neu entstehenden Enden der Ringöffnung berücksichtigt werden. Die erhaltenen Werte für die Ringspannung der Epoxide sind in folgender Tabelle zusammengefasst (s. Tabelle 4).

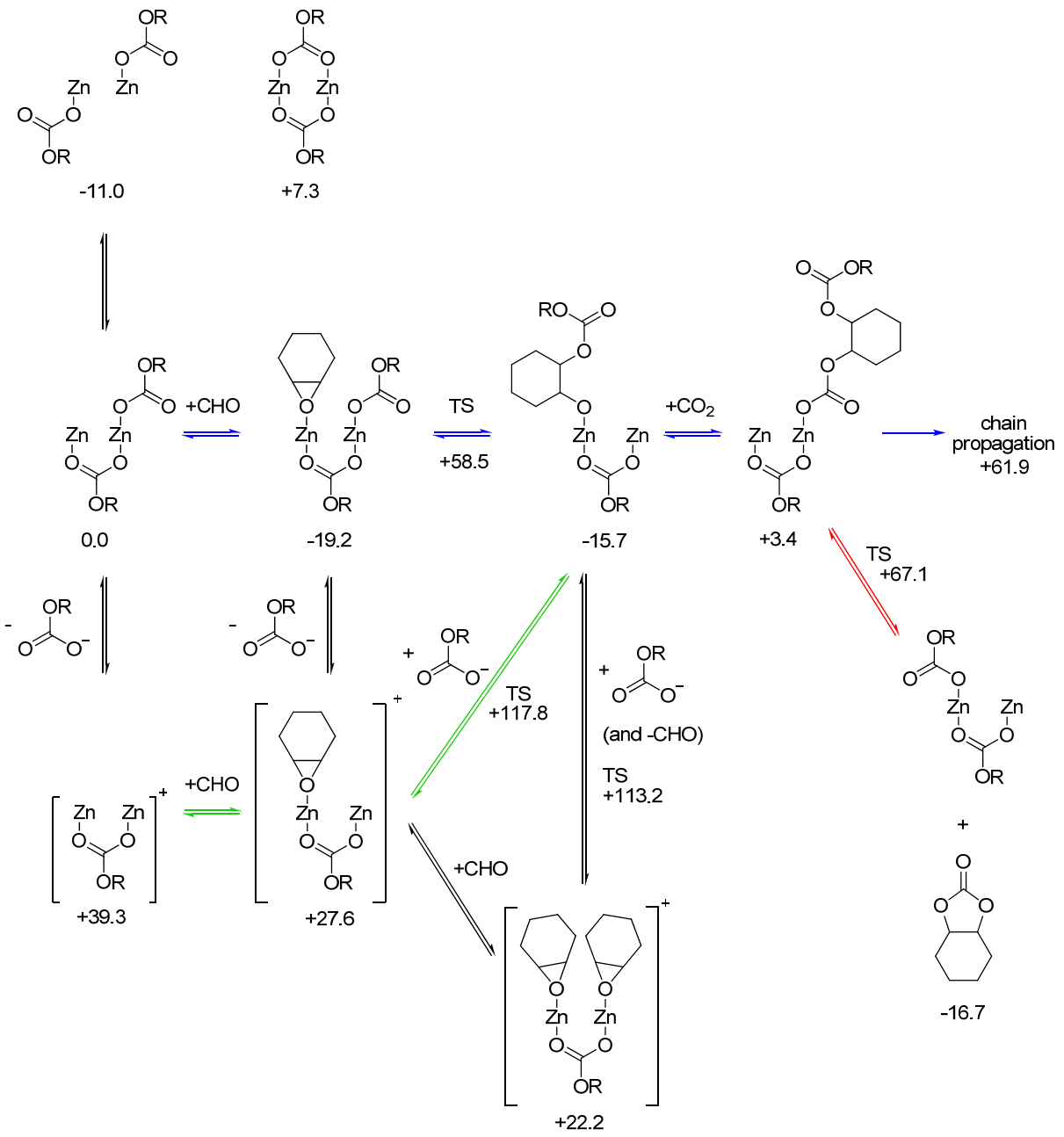
Tabelle 4: Berechnete Werte zu den Ringspannungen der Epoxide EO, PO und CHO aus der Methanolyse.

Epoxid	Ringspannung [kJ/mol]
EO	128.36
PO	120.85
CHO	106.28

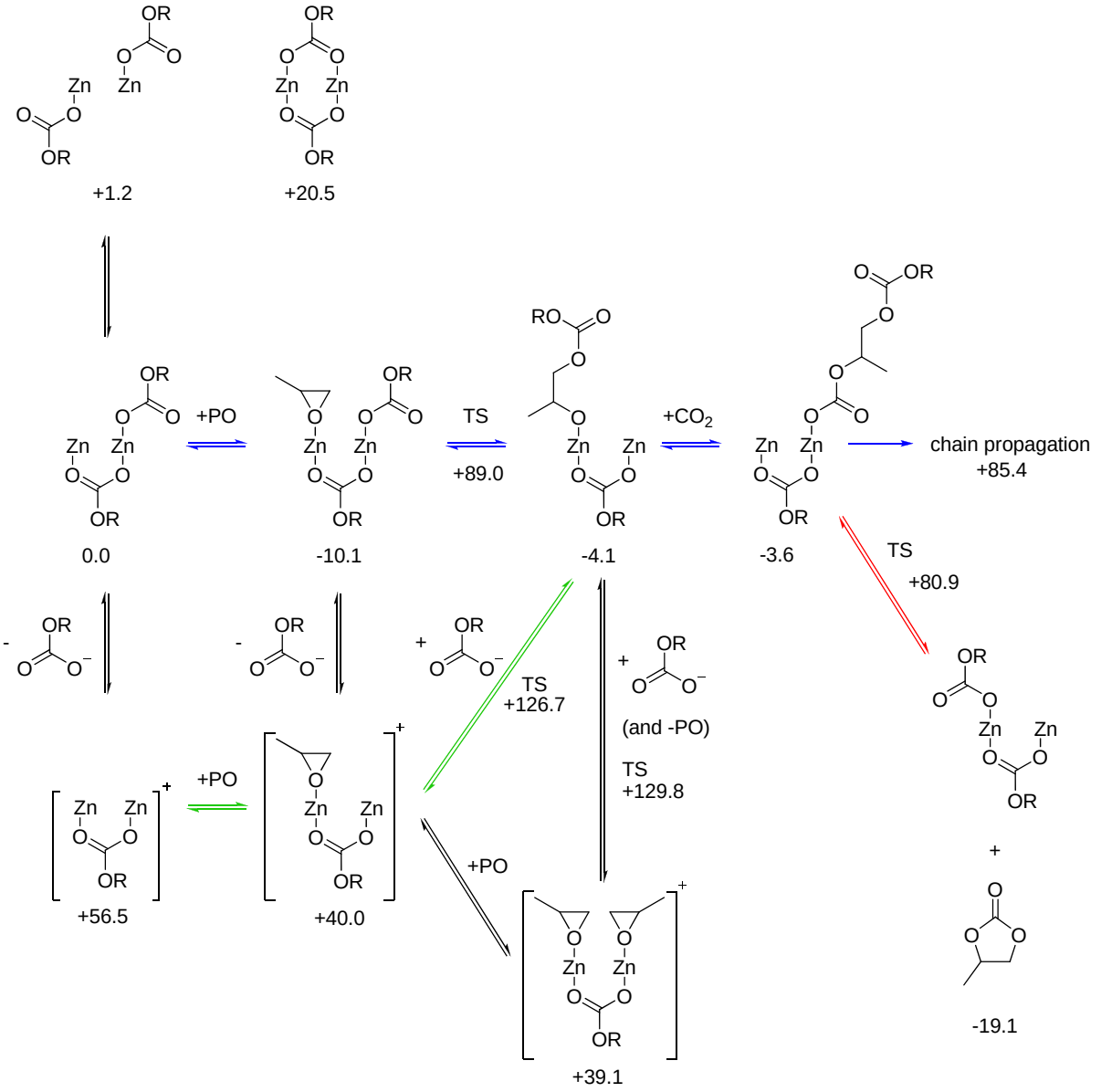
Sowohl die DFT- wie auch die HF-Berechnung zeigen die Vergleichbarkeit der Ringspannungen beider Epoxide. Somit ist die Enthalpie der Ringöffnung nicht der Grund für die unterschiedliche Produktselektivität in der Copolymerisation mit Kohlenstoffdioxid.

3.1.2.2. Mechanistische Berechnungen

Da die Thermodynamik der Hauptreaktion für beide Epoxide keine gravierenden Unterschiede aufweist, müssen die thermodynamischen Barrieren näher untersucht werden. Die Berechnungen zu Reaktionsintermediaten der Katalyse sind sehr aufwändig, da sowohl zwei Übergangsmetallzentren als auch eine große Anzahl an Atomen berechnet werden müssten. Eine weitere Hinderung für einfachere Rechenungen ist die Bestimmung der Übergangszustände, welche nicht einfach und nur mit komplexe Strukturalgorithmen zu lokalisieren sind. Deshalb wurden die Rechnungen abermals von Dr. Peter Deglmann durchgeführt, und zwar mit M06 Funktional und def2-TZVP als Basissatz, was sich als genaueste Rechenmethode herausstellte. Strukturoptimierungen und zusätzliche Rechnungen hierfür zu Gas und elektrischem Leiter werden mit einem BP86 Level und einem TZVP Basissatz durchgeführt. Als Lösungsmittel wird abermals Toluol verwendet. Der Kohlenstoffdioxiddruck wird auf 10 bar eingestellt.
In den folgenden Schemata sind die Ergebnisse der Berechnungen zu den jeweiligen Copolymerisationsmechanismen dargestellt. Die Annahme für diese Kalkulationen ist die beidseitige Aktivierung und ein Dicarbonat resting state. Die blauen Reaktionspfade markieren die Kettenpropagation mit nichtionischen Spezies. Kettenwachstum nach der Dissoziation des Acetats über positiv geladene Intermediate ist grün markiert. Rot entspricht der Depolymerisation zum cyclischen Carbonat. Der Vergleich aller Enthalpien der Zwischenprodukte (unter den jeweiligen Strukturformeln) und der Übergangszustände beweist, dass keine besonderen Senken entlang der Reaktionskoordinate auftreten. Die Energien der Übergangszustände (nur die höchsten Barrieren sind in den Schemata vermerkt) deuten keine unüberwindlichen Schritte an. Somit ist es für beide Epoxide möglich das Reaktionsschema zum Kettenwachstum zu durchlaufen (s. Schema 21 und Schema 22).



Schema 21: Ergebnisse der M06 Berechnungen zur Copolymerisation von CHO und CO_2.



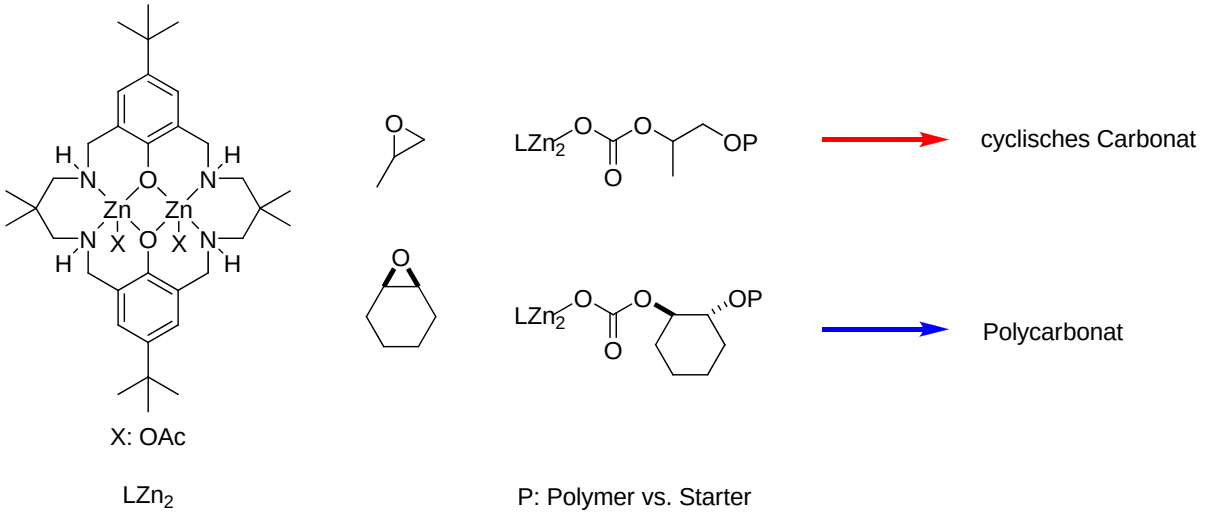
Schema 22: Ergebnisse der M06 Berechnungen zur Copolymerisation von PO und CO_2.

Aus diesen Ergebnissen ist ersichtlich, dass sowohl ein neutraler als auch ein positiv geladener Weg zur Kettenpropagation möglich ist. Dies nimmt Bezug auf die Ordnungsbestimmung in Kapitel 3.1.1.2: hier wurde die Reaktionsordnung in Katalysator auf 1.4 bestimmt. Die verschiedenen Reaktionspfade treten somit in der Reaktion auf und resultieren in der gemessenen Reaktionsordnung.

3.1.3. Schlussfolgerungen und weitere Katalysatorentwicklung

Aus den bisher erarbeiteten Erkenntnissen kann nun eine Hypothese für die Reaktivitätsunterschiede der beiden Epoxide formuliert werden. Die ersten experimentellen Versuche zeigen, dass der dinukleare Komplex nicht von Propylenoxid oder Propylencarbonat deaktiviert wird. Die Bestimmungen der Reaktionsordnung und quantenchemischen Mechanismusberechnungen legen eine Reaktion über mehrere Reaktionswege und deren komplexe Verknüpfung nahe. Zusätzliche Rechnungen zu der Reaktion von Propylenoxid und CO_2 deuten ebenfalls auf ein verzweigtes Reaktionsnetzwerk hin. Durch Vergleich der thermodynamischen Lage der Reaktionsintermediate und der Barrieren zu diesen lässt das Vorkommen von möglichen thermodynamischen Senken, aus denen eine Weiterreaktion unwahrscheinlich wäre ausschließen. Berechnungen der Ringspannung von Propylenoxid und Cyclohexenoxid schließen eine thermodynamische Bevorzugung eines der beiden Oxirane in der Reaktion mit Kohlenstoffdioxid aus.

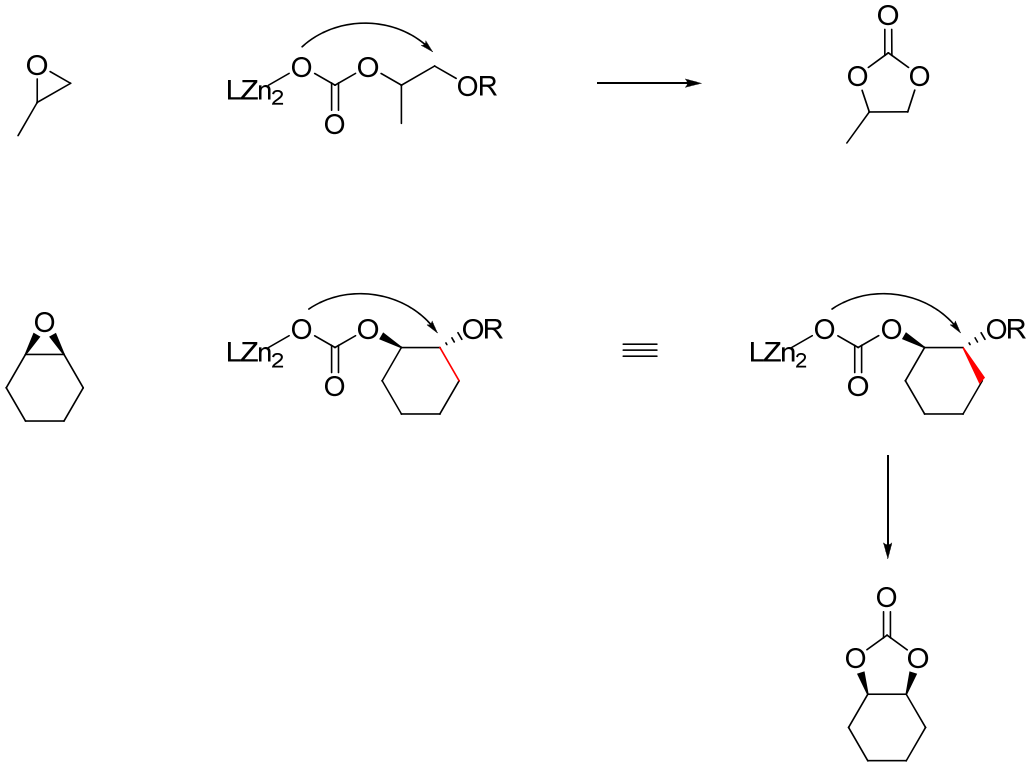
Aus diesen Ergebnissen müsste der Katalysator mit beiden Epoxiden und Kohlenstoffdioxid reagieren und Polycarbonat aufbauen. Die Reaktion von Oxiran und Kohlenstoffdioxid findet statt, nur mit unterschiedlichen Produktselektivitäten (s. Schema 23).



Schema 23: Unterschiedlicher Reaktionsausgang der beiden Epoxide mit CO_2.

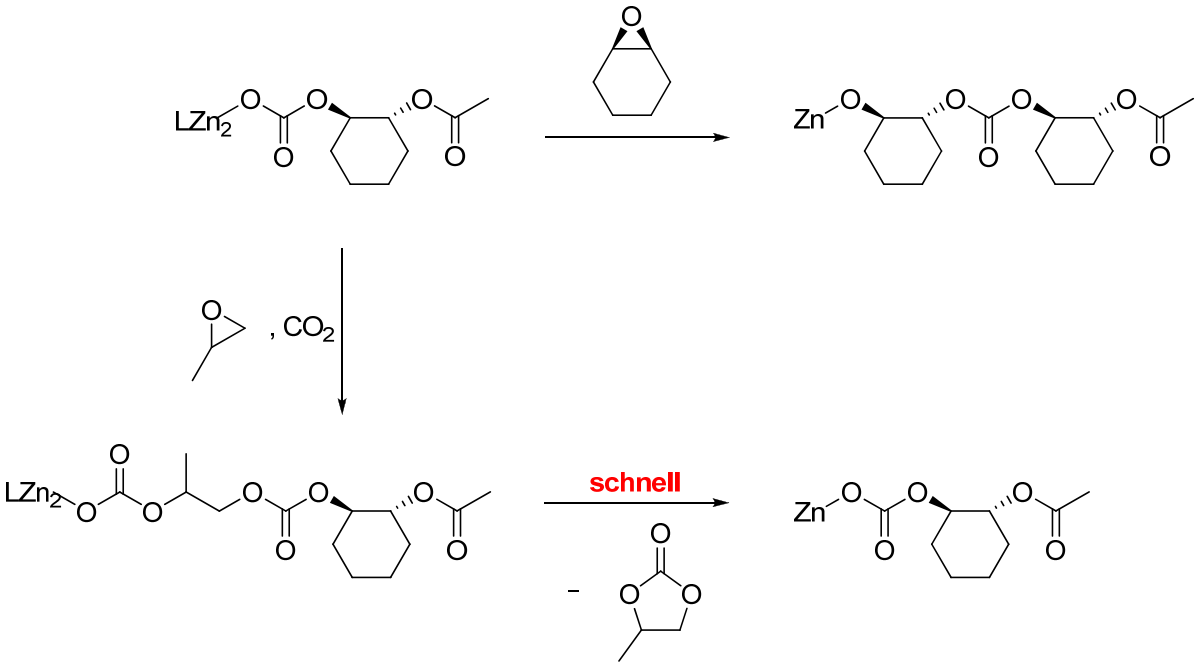
Die möglichen Gründe für diese Differenzen in der Selektivität können elektronischer oder sterischer Natur sein. Die thermodynamische Größe der Ringspannung ist aus den oben dargelegten Gründen nichtig für den Ausgang der Reaktion. Die Elektronik der beiden Moleküle ist trotz der höheren Substitution im Falle von Cyclohexenoxid durchaus vergleichbar. Deshalb müssen sterische Gründe für die Reaktivitätsunterschiede verantwortlich sein.

Die Sterik spielt eine entscheidende Rolle in der Depolymerisation. Der nucleophile Angriff des Kettenendes auf die vorherige Polycarbonateinheit verläuft im Falle von Propylenoxid vollständig ohne sterische Hinderung. Für Cyclohexenoxid ist dies nicht der Fall. Der Grund hierfür ist die Synthese des Oxirans. Aus Cyclohexen und der *syn*-Addition der Peroxosäure an die Doppelbindung entsteht ein *meso*-Epoxid. Aufgrund des S_N2-artigen Verlaufs der Ringöffnung in der zinkkatalysierten Copolymerisation liegt Cyclohexenoxid in einer *trans* Konformation in der Polycarbonatkette vor. Somit befinden sich Nucleophil und Abgangsgruppe nicht in derselben Ebene. Weiter zeigt die C-C-Bindung, in Schema 24 rot markiert in die Richtung des ankommenden Nucleophils und dies verhindert, oder verlangsamt stark die Depolymerisation im Falle von Cylohexenoxid.



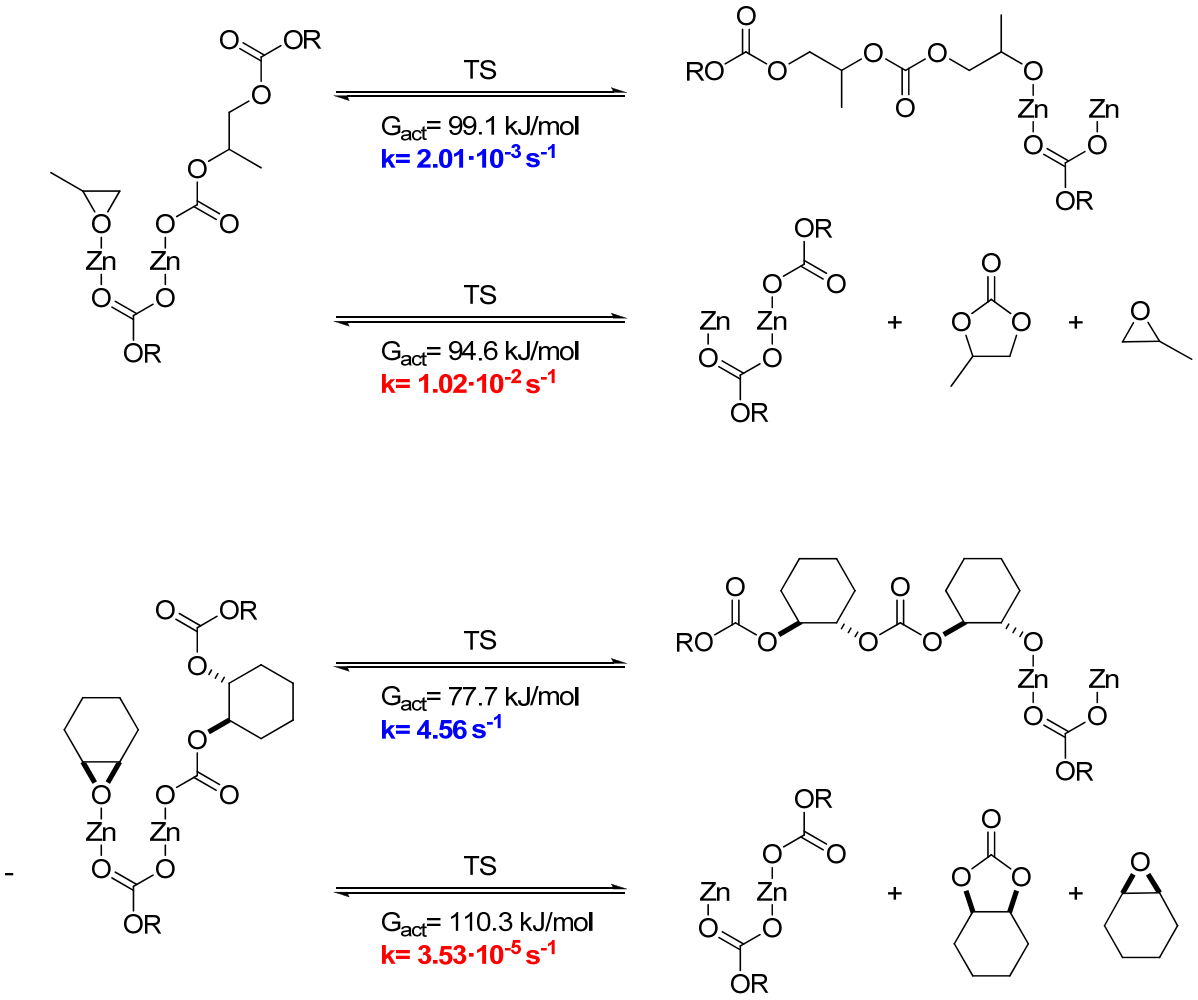
Schema 24: Betrachtung der Sterik in der Depolymerisation.

Die gegebenen Erklärungen begründen die Ergebnisse aus den Versuchen zur Terpolymerisation aus Kapitel 3.1.1.3. In diesen Experimenten wurden trotz des Einsatzes beider Epoxide im Feed nur Poly(cyclohexencarbonat) erhalten. Die gesamte, umgesetzte Menge Propylenoxid reagiert zu Propylencarbonat. Das bedeutet, dass beim Aufbau der Polymerkette nach jedem Molekül PO und CO_2 sofort das back biting wieder auftritt, da diese Reaktion hier außerordentlich schnell verläuft (s. Schema 25).



Schema 25: Erklärung für die Ergebnisse aus den Terpolymerisationsversuchen.

Genannte Erklärungen werden auch von den Rechnungen von Dr. Peter Deglmann unterstützt. Durch Berechnung der Ratenkonstanten für das Kettenwachstum, als auch für die Depolymerisation beider Epoxide, kann die oben dargelegte Hypothese weiter untermauert werden. Durch DFT Rechnungen wie in den mechanistischen Untersuchungen (vgl. Kapitel 3.1.2.2) können die Gibbschen freien Energien der jeweiligen Reaktionen berechnet werden. Die über die Eyring Gleichung bestimmten Ratenkonstanten sind in Schema 26 hervorgehoben.



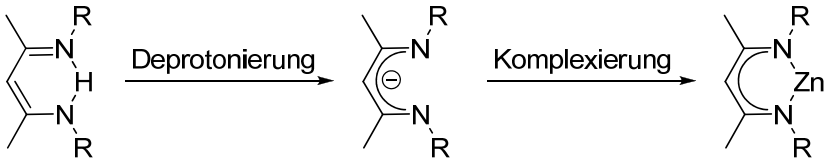
Schema 26: Berechnete Ratenkonstanten für die Copolymerisation und die Depolymerisation.

Im Falle von Propylenoxid ist die Depolymerisation fünfmal schneller als das Kettenwachstum. Für Cyclohexenoxid hingegen ist die Propagation 100 000 mal schneller als der Abbau der Kette. Weiter weist Cyclohexenoxid eine 2000 fach schnellere Kettenpropagation als Propylenoxid auf. Dies spiegelt ebenfalls die Ergebnisse der Terpolymerisation wieder, da hier deutlich weniger PO als CHO umgesetzt wird.

Aus diesen Untersuchungen kann abgeleitet werden, dass der Unterschied der Produktselektivität in den Copolymerisationen von Propylenoxid und Cyclohexenoxid mit CO_2 in der schnelleren Depolymerisation im Falle von Propylenoxid liegt.[74]

3.2. Dinukleare Zinkkatalysatoren mit geschlossener BDI Struktur

Alle in diesem Kapitel gezeigten Verbindungen liegen in einem Keto-Enol-Gleichgewicht vor, die Strukturformeln geben nur ein Isomer wieder. Aus den bis hierhin gewonnenen Ergebnissen muss ein Zinkkatalysator entworfen werden, der fähig ist Poly(proplyencarbonat) zu generieren und die Depolymerisation erfolgreich zu verhindern. Sterische und elektronische Modifikationen können zur Lösung dieses Sachverhalts beitragen. Das back biting ist über die Sterik am Katalysator nur schwer zu verhindern, weshalb hier auf die Elektronik der Komplexe Einfluss genommen wird. Die oben untersuchten Zinkkomplexe stellen für diese Versuche keine geeignete Leitstruktur dar, da hier die Modifikation am Liganden keinen direkten Einfluss auf das aktive Zentrum hervorruft. Hierfür bilden die β-Diketiminatoliganden (BDI) das beste Gerüst. Der Vorteil liegt in der Struktur dieser Chelatliganden. Schon die hohe Acidität und die daraus resultierende leichte Deprotonierung zeigen den beträchtlichen Energiegewinn bei Verlust eines Protons.[115] Dies ist auf die entstehende Mesomeriestabilisierung zurückzuführen. Nach Komplexierung wird der Sachverhalt noch deutlicher, da hier ein Sechsring mit sechs delokalisierten Elektronen entsteht (s. Schema 27).

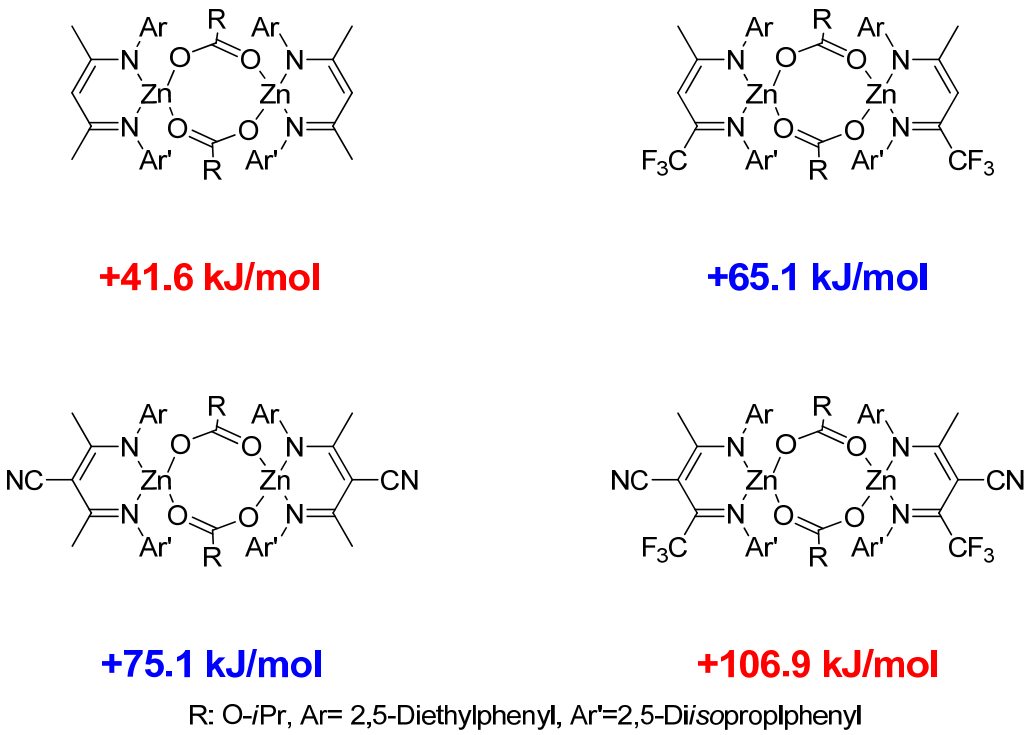


Schema 27: Elektronische Überlegungen zu den BDI-Systemen.

Durch das gewonnene aromatische System ist es nun durch Substitution am BDI-Liganden möglich die Elektronik des Metallzentrums zu variieren. Um die Depolymerisation zu verhindern muss versucht werden die Kette stärker an den Katalysator zu binden. Durch die blockierte Dissoziation der wachsenden Kette wird dem back biting vorgebeugt. Aus diesen Gründen liegt der weitere Fokus der Arbeit auf β-Diketiminatozinkkomplexen, weil durch elektronische Modifikation dieser beschriebene Effekt in weitem Bereich abgestimmt werden kann. Auch das back biting, welches am Katalysator stattfindet kann durch stärkere Zink-Sauerstoffbindungen unterdrückt werden.[74]

Die ausführlichen Arbeiten von *Coates et al.* lieferten zwei Zinkkatalysatoren für die Copolymerisation von Propylenoxid und Kohlenstoffdioxid. Jedoch sind nur zwei der zahlreichen Modifikationen dieser Komplexe aktiv, deshalb war es möglich eine quantenchemische Abschätzung der Lewisacidität, die für eine erfolgreiche Copolymerisation nötig ist, zu ermitteln. Dr. Peter Deglmann berechnet hierzu die Energien, die für eine Dissoziation der wachsenden

Kette nötig sind. Je höher der Wert dieser Energien ist, desto stärker ist die Kette an das Metallzentrum gebunden und desto höher ist dessen Lewisacidität (s. Schema 28).

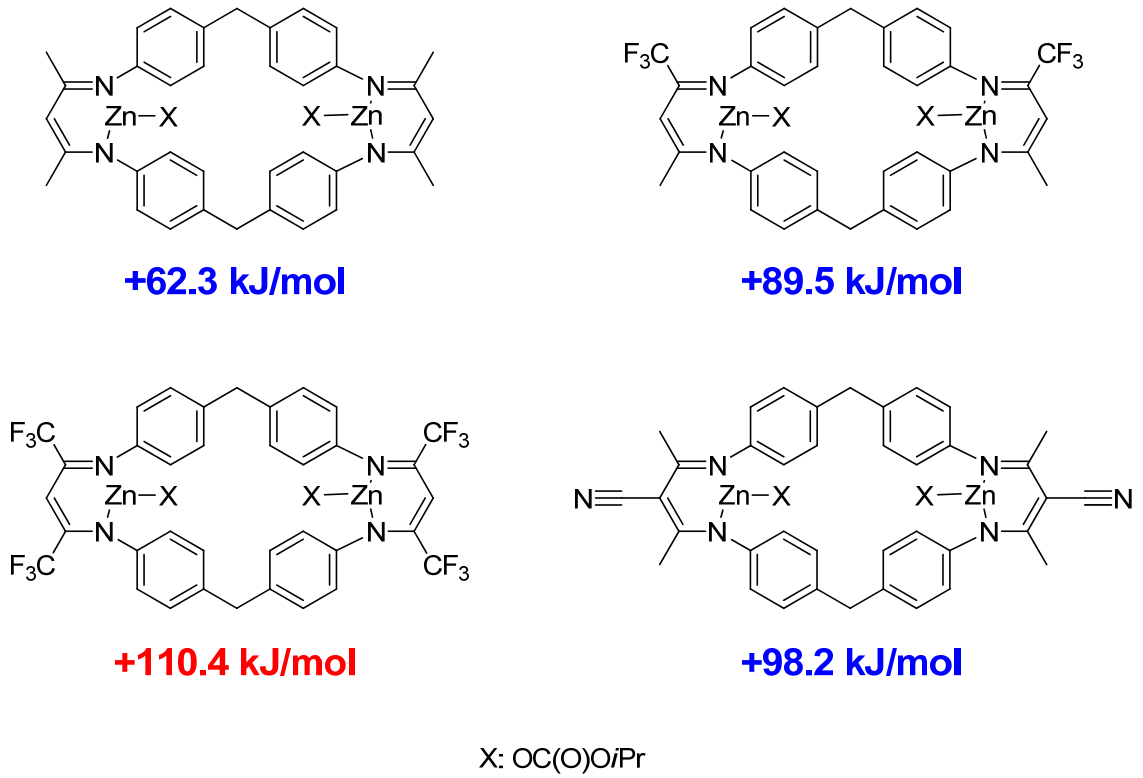


Schema 28: Dissoziationsenergien für die mononuklearen BDI-Zinkkomplexe.

Wie aus der Literatur bekannt sind die beiden Komplexe mit den in Schema 28 blau gekennzeichneten Dissoziationsenergien aktiv in der Copolymerisation von Propylenoxid und Kohlenstoffdioxid. Hingegen polymerisieren die anderen beiden nur Cyclohexenoxid und CO_2. Daraus kann nun ein Fenster der Dissoziationsenergien beschrieben werden, welches zwischen 41.6 kJ/mol und 106.9 kJ/mol liegt. Aus der beschriebenen Theorie sollten alle Katalysatoren, die in diesem Bereich liegen, Propylenoxid und CO_2 copolymerisieren. Alle Komplexe mit einer zu geringen Lewisacidität können das back biting nicht unterdrücken. Alle die eine zu hohe Dissoziationsenergie aufweisen binden das geöffnete Epoxid so stark an sich, dass eine Weiterreaktion unwahrscheinlich wird.

3.2.1. Zweikernige Zinkkomplexe mit aromatischen Aminen

Da für eine möglichst schnelle Copolymerisation zwei Metallzentren unumgänglich sind, wird weiter auf die dinuklearen BDI-Zinkkomplexe dieser Arbeit eingegangen. Die Berechnungen zu den Dissoziationsenergien sind in Schema 29 zusammengefasst.

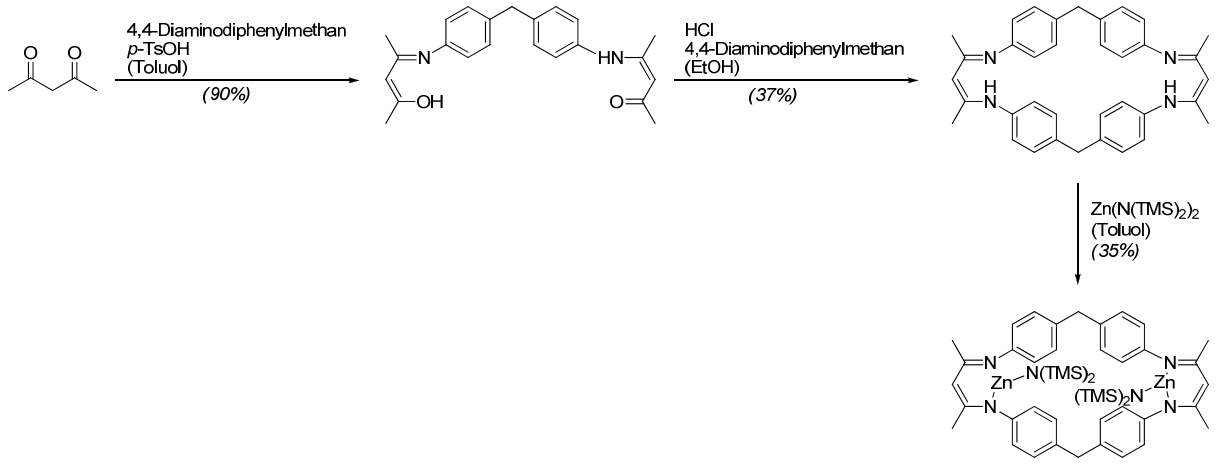


Schema 29: Dissoziationsenergien für die geplanten neuartigen BDI-Zinkkomplexe.

Die quantenchemischen Rechnungen deuten das große Potential dieser Komplexe für die Copolymerisation von Kohlenstoffdioxid und Epoxiden an. Aus den vorstehenden Überlegungen zeigen drei der vier Komplexe Dissoziationsenergien im berechneten Bereich (blau markierte Energien).

3.2.1.1. Katalysatorsynthesen

Zu Beginn der Arbeiten wird der unsubstituierte Komplex näher betrachtet. Die Synthese über drei Stufen gelingt in einer Gesamtausbeute von 12%. Die Verwendung des *Bis*[*bis*(trimethyl)silylamid)]zinkreagenz ist essentiell für die erfolgreiche Katalysatorsynthese. Die voluminösen Gruppen verhindern die Bildung von Koordinationspolymeren, die bei der Verwendung der üblichen Starter am Zink, wie Acetat, Ethylsulfinat und Methanolat auftritt. Der sterische Anspruch am Metall macht auch die unterkoordinierte Zinkspezies möglich. Statt der normalen vier Liganden am Zink sind es in dieser Struktur nur drei (s. Schema 30).



Schema 30: Reaktionsschema zum nicht literaturbekannten dinuklearen BDI-Zinkkomplex.

Die Reinheit des Produkts wird über Elementaranalyse bestätigt. Die symmetrische Struktur des Komplexes kann über ^{1}H- und ^{13}C-NMR Spektroskopie nachgewiesen werden. Wobei anzumerken ist, dass die Signale der Methylsilylgruppen im Protonen-NMR stark verbreitert sind. Durch Messungen bei höheren Temperaturen kann ein schärferes Signal erzielt werden. Auch die Signale der Phenylgruppen zeigen ein temperaturabhängiges Verhalten. Bei Raumtemperatur fallen die beiden erwarteten Dubletts auf ein Signal. Die Trennung kann durch Hochtemperaturmessungen erreicht werden. Dies ist auf die gehinderte Rotation der Methylsilyl- und Phenylgruppen zurückzuführen. Dadurch kann das Signal nicht als Mittel aus den Rotationszuständen erhalten werden (s. Abbildung 10). Das Kohlenstoffspektrum zeigt die erwarteten Signale.

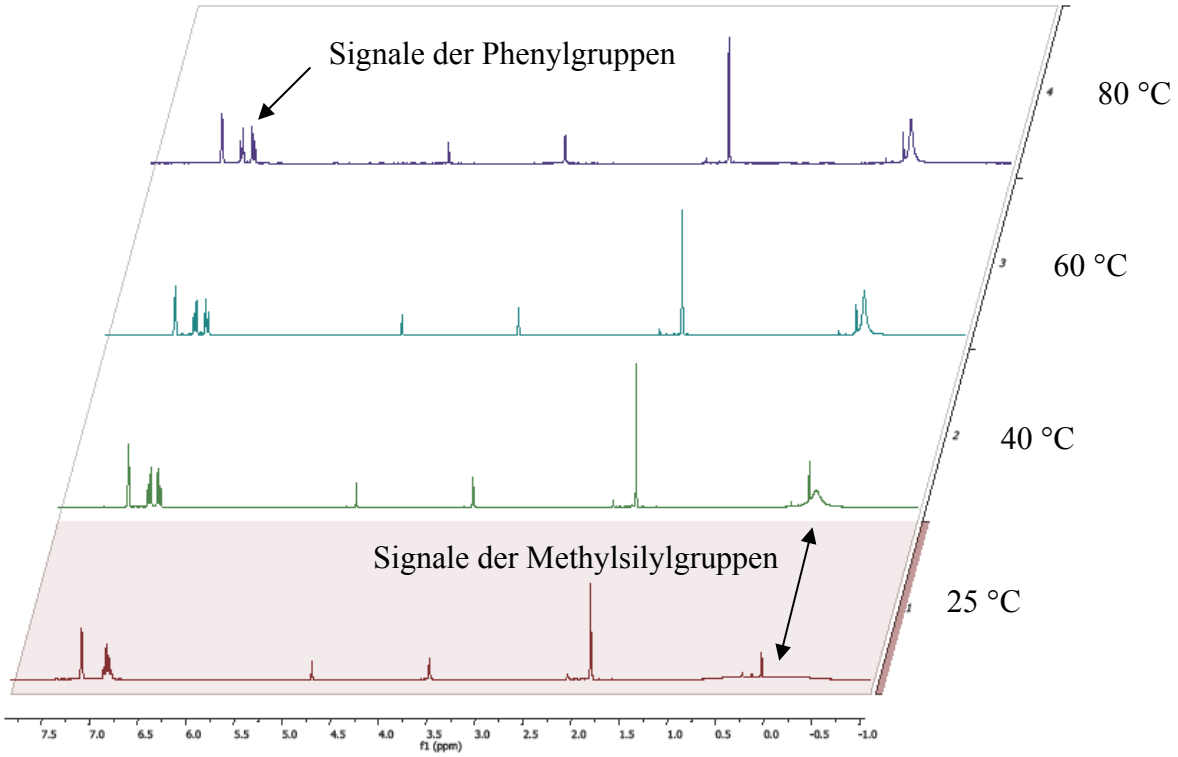
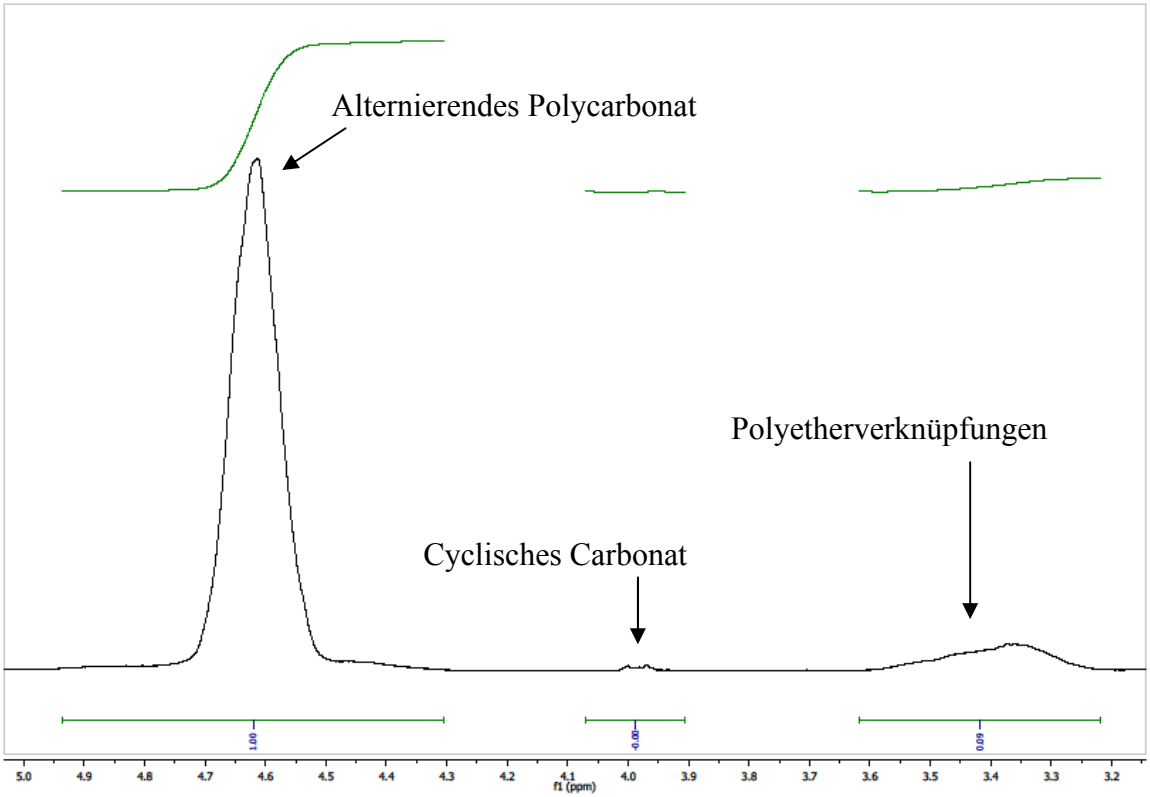


Abbildung 10: Hochtemperaturmessungen zum dinuklearen Zinkkomplex.

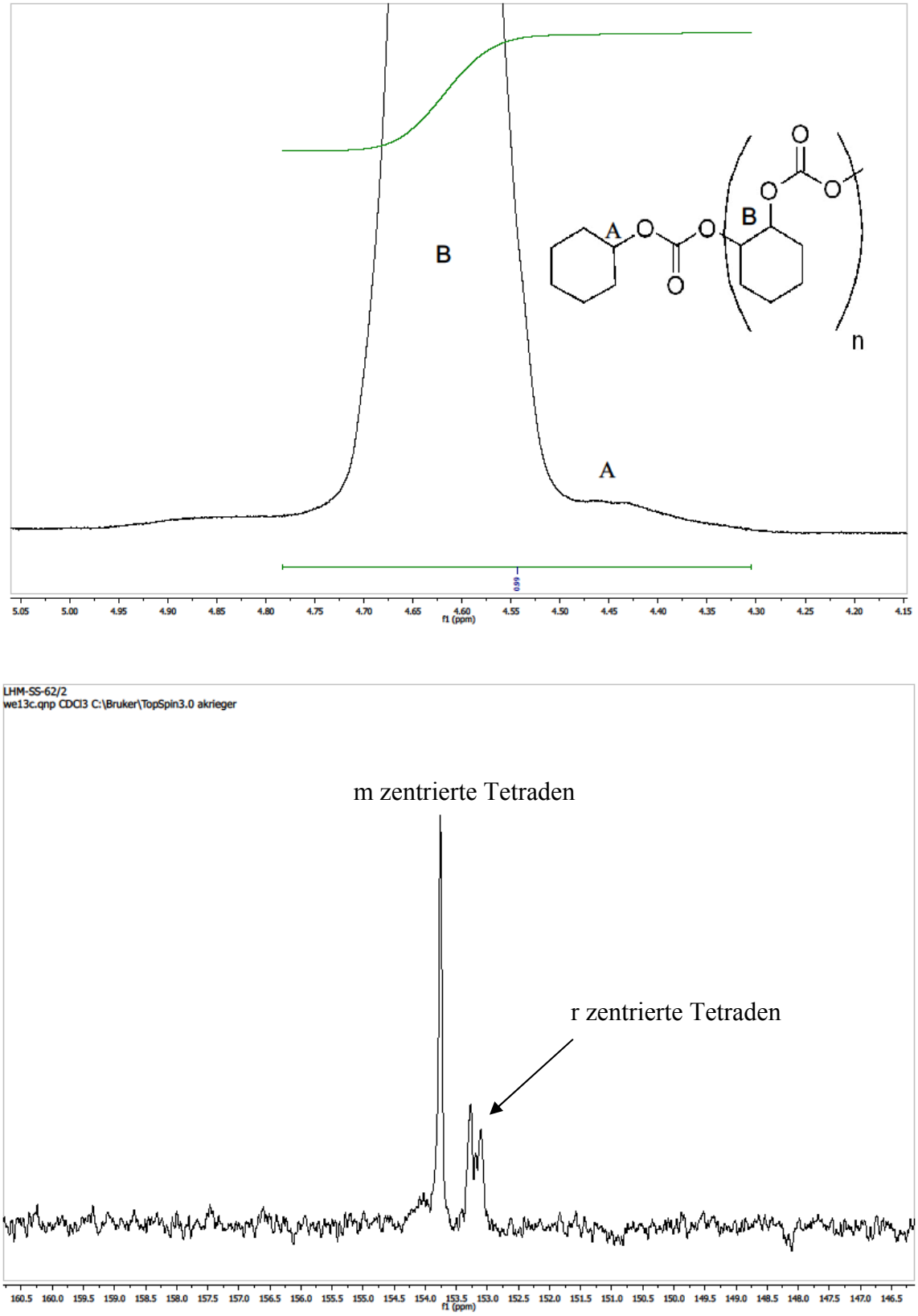
3.2.1.2. Copolymerisationen mit Kohlenstoffdioxid und Cyclohexenoxid

Bei der Reaktion von Cyclohexenoxid und CO_2 entsteht bei Einsatz des oben beschriebenen Katalysators Poly(cyclohexencarbonat) mit hoher Selektivität gegenüber Cyclohexencarbonat, mit größer als 99%. Der alternierende Anteil im Polymer beträgt zwischen 91 und 98%. Dies deutet auf eine gute Unterdrückung der Depolymerisation hin, dennoch zeigt der hohe Etheranteil eine sehr schnelle Ringöffnung des Epoxides gegenüber der CO_2 Insertion (s. Schema 31). Der in Abschnitt 3.1 beschriebene dinukleare Komplex weist im Vergleich bessere Werte des Prozentsatzes an Etherbindungen (<1%) auf, hier entstehen bis zu 10% cyclisches Nebenprodukt.



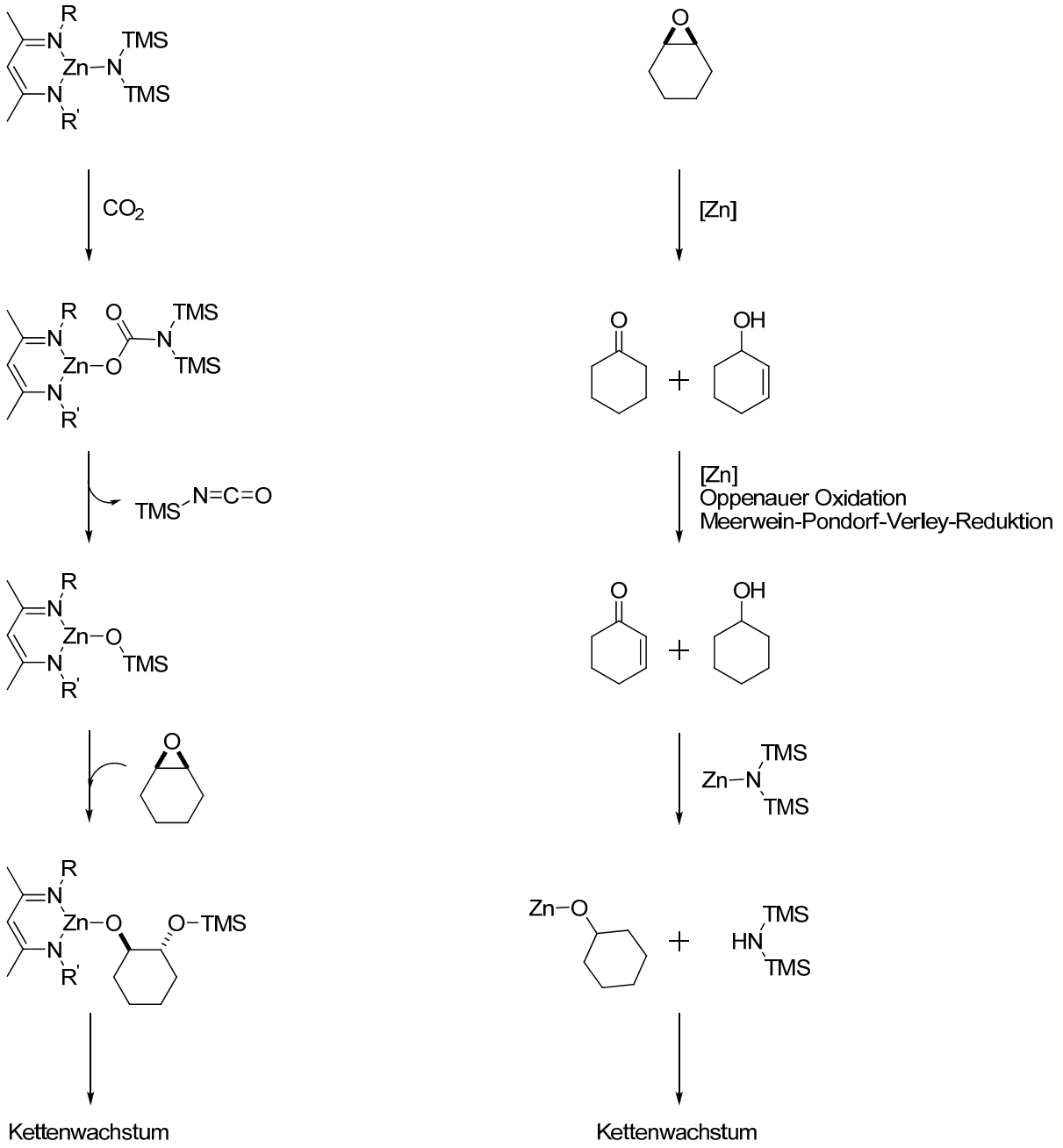
Schema 31: Ausschnitt aus dem Protonenspektrum des erhaltenen Polycarbonats.

Die genauere Analyse des Kohlenstoffspektrums zeigt keine stereospezifische Ringöffnung des Epoxids zu isotaktischen oder syndiotaktischen Einheiten im Polycarbonat. Die Gegenüberstellung der Carbonylregion der Spektren der erhaltenen Polymere zu ebenfalls ataktischen Poly(cyclohexencarbonaten) zeigt eine deutliche Übereinstimmung. Wohingegen beim Vergleich der syndiotaktischen Copolymere von *Nozaki et al.* und *Coates et al.* keine Identität erkennbar ist (s. Schema 32 unten).[49, 103-105]



Schema 32: Protonenspektrum zur Bestimmung der Endgruppen (oben), ^{13}C der Carbonylregion (unten).

Das ^{29}Si-NMR-Spektrum zeigt kein Signal, was darauf schließen lässt, dass die Hexamethyldisilylamidogruppen nicht als Nucleophil zum Start der Copolymerisation dienen. Die von *Coates et al.* postulierte Initiierung über die Umlagerung des Isocyants ist daher auszuschließen (s. Schema 33 links).[42] Die Endgruppenanalyse mittels ^{1}H-NMR zeigt deutlich Cyclohexanol als Endgruppe (s. Schema 32 oben). Diese entsteht durch die von *Duchateau et al.* beschriebene zinkkatalysierte Isomerisierung von Oxiranen zu Cyclohexanon und 2-Cyclohexen-1-ol. Nach Oppenauer Oxidation des Ketons und Meerwein-Pondorf-Verley-Reduktion des Alkohols, ebenfalls zinkkatalysiert, entsteht unter anderem Cyclohexanol.[116] Dieses reagiert nun mit der Hexamethyldisilylamidobase und generiert die Zinkspezies zum Start der Copolymerisation. Diese Endgruppen wurden von mehreren Arbeitsgruppen beobachtet (s. Schema 33 rechts).[106, 109, 112, 113]



Schema 33: Beide möglichen Initiierungsschritte nach Coates (links) und Duchateau (rechts).

Die weiteren Copolymerisationsversuche sind in Tabelle 5 zusammengefasst. In den ersten drei Einträgen ist zu sehen, dass mit geringer werdender Katalysatorladung die Aktivitäten (TON und TOF) ansteigen. Dies ist mit dem geringen Umsatz in derselben Zeit und der damit verbundenen niedrigeren Viskosität des Systems zu erklären. Somit wird erst später der Punkt erreicht an dem die Diffusion der Edukte zu stark verlangsamt wird. Weiter zeigt sich eine deutliche Druckäbhängigkeit der Aktivitäten (Einträge 4-6). Mit steigendem Druck erhöht sich die Effizienz des Katalysators, ebenso wie der Polycarbonatanteil in dem Makromolekül. Dies ist ein viel beschriebener Trend, da mit höherer Konzentration von CO_2 in Lösung die

Wahrscheinlichkeit zur Kohlenstoffdioxidinsertion nach erfolgreicher Ringöffnung des Epoxids steigt.[28, 55, 117] Die Versuche mit verschiedenen Temperaturen zeigen 100 °C als Optimum für die Copolymerisation (Einträge 2, 6, 7). Bei 80 °C ist die Temperatur zu niedrig, so dass die Initiierung der Polymerisation nicht stattfinden kann. Im Gegenteil dazu sinken bei 120 °C die Aktivität und Selektivität des Katalysators. Dies ist durch Bevorzugung von Nebenreaktionen zu erklären. Eine Zersetzung des Komplexes wird mittels ^{1}H-NMR-Messungen bei 120 °C ausgeschlossen. Eine Veränderung der Spektren ist selbst nach 20 Stunden nicht zu erkennen. Als weiterer Vergleich ist die Copolymerisation mit $Zn(N(TMS)_2)_2$ durchgeführt worden (s. Zeile 9). Dies zeigt, dass der Komplex essentiell für die Bildung des Polycarbonats ist, da mit dem Metallprecursor nur Poly(cyclohexenoxid) aufgebaut werden kann.

Tabelle 5: Erhaltene Werte aus den Copolymerisationen von Cyclohexenoxid und CO_2.

	T [°C]	CO_2 Druck [bar]	TON[b]	TOF[c]	%Polycarbonat[d]	Umsatz
1	100	10	628[e]	1255[e]	99	62.8
2	100	10	1649	4946	98	41.2
3	100	10	1750[f]	5249[f]	98	21.9
4	100	5	1194	3581	97	29.9
5	100	20	2529	7587	>99	63.2
6	120	10	1190	1785	92	29.8
7	80	10	0	0	0	0
8	80	14	9440[g]	2860[g]	79[g]	18.9
9	100	10	127[h]	127[h]	0[h]	3.2

[a] Copolymerisationen werden in einem vorgeheizten Druckreaktor für 20 Minuten bei einem Katalysator zu Epoxid Verhältnis von 1/4000 in einer Toluol Cyclohexenoxid Mischung (1/1 v/v) durchgeführt (außer anderweitig beschrieben). [b] Turn over number (TON) wird über die Division der umgesetzen Molmenge an Epoxid durch die Katalysatormenge in mol berechnet. [c] Turnover frequency wird durch die Division TOF=TON/Reaktionszeit erhalten. [d] Bestimmt durch die relativen Integrale der Signale δ=4.65 (Polycarbonat) und δ=4-4.08 ppm (cyclisches Carbonat). [e] Katalysator/Epoxid 1/1000, 30 Minuten Reaktionszeit in reinem Epoxid in einem nicht vorgeheizten Reaktor. [f] Katalysator/Epoxid 1/8000. [g] Katalysator von *Lee et al.* Copolymerisation in reinem CHO für 3.3 h.[27] [h] $Zn(N(TMS)_2)_2$ wird als Katalysator in reinem Epoxid eingesetzt.

Der Vergleich der bisher aktivsten dinuklearen Zinkkatalysator für die Copolymerisation von Cyclohexenoxid und Kohlenstoffdioxid mit den erhalten Werten zeigt eine Steigerung der

TOF um einen Faktor von drei (s. Tabelle 5, Einträge 5, 8). Die Frage woher diese enorme Aktivitätssteigerung herrührt, soll im nächsten Kapitel durch die Aufstellung der Ratengleichungen näher untersucht werden.

3.2.1.3. Kinetische Untersuchungen

Zu Beginn der kinetischen Analysen eines neuen Katalysatorsystems ist es notwendig sicherzustellen, dass die Reaktion im Autoklaven vollständig homogen abläuft. Meist werden in der Copolymerisation unpolare, nichtkoordinierende Lösungsmittel verwendet um einen Einfluss des Solvents auf die Katalyse zu verhindern. Dadurch ist eine gänzliche Lösung des Polymers nicht immer gewährleistet. Da die Messung wie in Abschnitt 3.1.1.2 erläutert von unten in den Druckreaktor stattfindet wäre ein Ausfallen des Polymers, oder des Katalysator fatal für kinetische Messungen. Um dies zu verhindern wird eine Copolymerisation zu Beginn ohne Rühren durchgeführt. Im Laufe der Reaktion wird der Mischvorgang manuell gestartet. Bei inhomoger Reaktion, wäre ein deutlicher Abfall des Copolymersignals erkennbar, da das ausgefallene Makromolekül so wieder in Lösung gebracht würde. Bei einer in einer Phase ablaufenden Reaktion wären nur geringe Änderungen des Copolymer- und Kohlenstoffdioxidsignals zu beobachten.

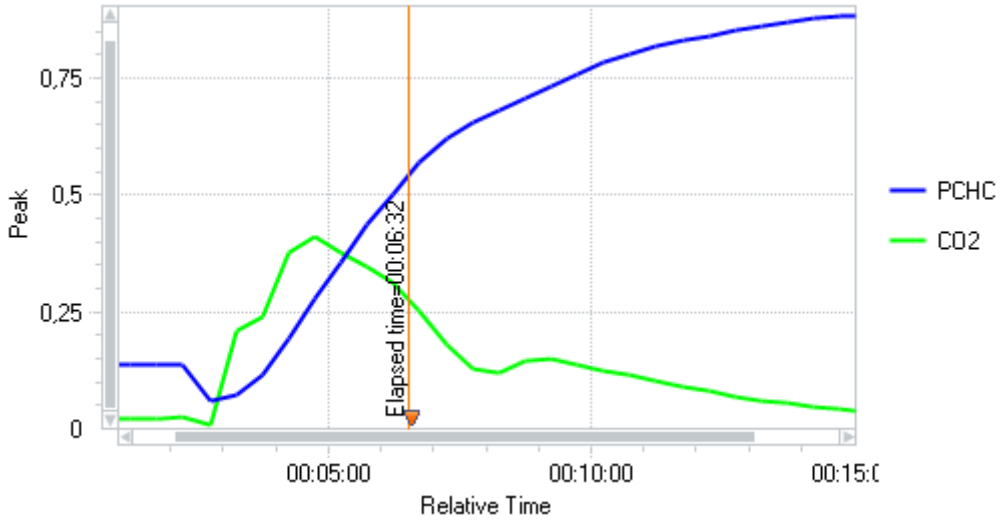


Abbildung 11: Copolymerisation anfangs ohne Rühren, bei 6:32 Minuten wird der Mischvorgang gestartet.

Aus dem beschriebenen Versuch ist erkennbar, dass die Reaktion vollständig homogen abläuft. Eine deutliche Änderung der Signale des Polymers (blau) und des CO_2 (grün) ist nicht zu erkennen (s. Abbildung 11).

Nun ist es möglich die Ordnung in Katalysator zu bestimmen. Die mathematischen, wie auch die experimentellen Vorgänge sind ebenfalls in Kapitel 3.1.1.2 aufgelistet. In vier Versuchen mit unterschiedlicher Katalysatorkonzentration, sonst jedoch völlig einheitlichen Reaktionsbedingungen wird jeweils die Anfangssteigung ermittelt. Die doppeltlogarithmische Auftragung von Anfangsgeschwindigkeit gegen Konzentration liefert eine Reaktionsordnung von eins (s. Diagramm 3).

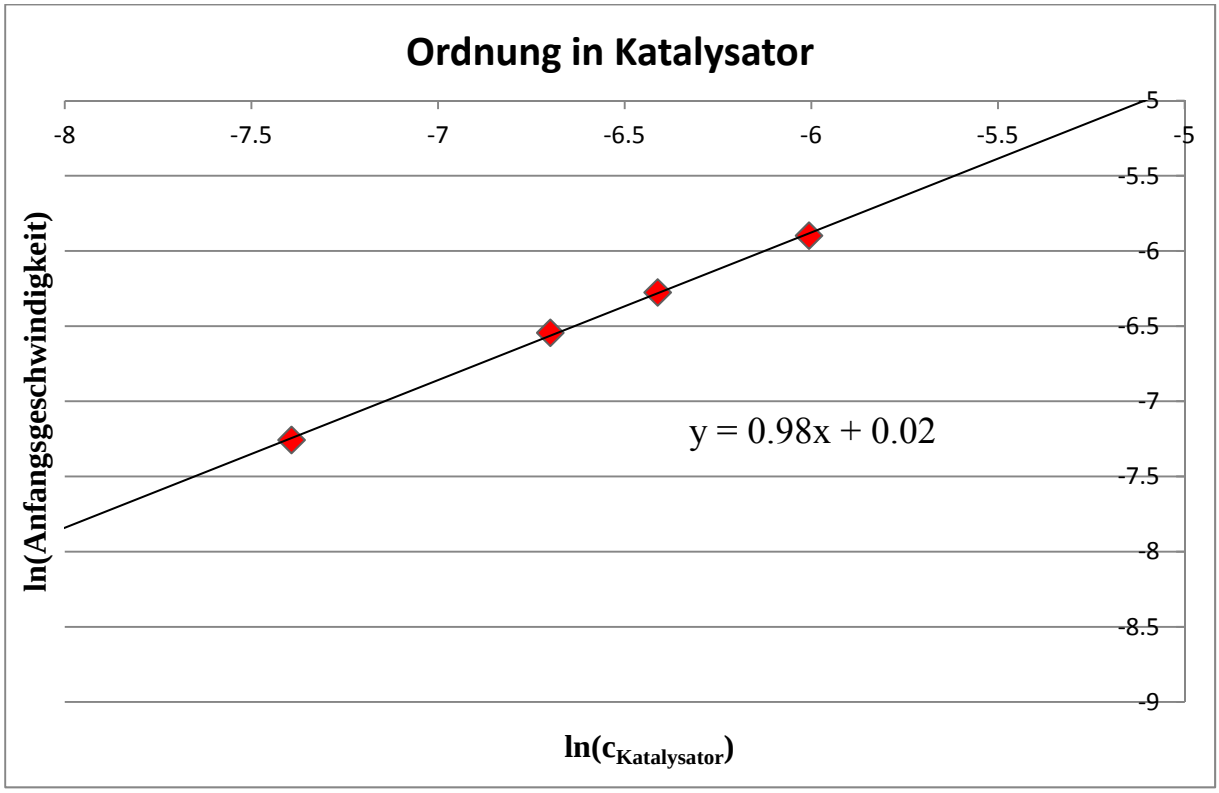
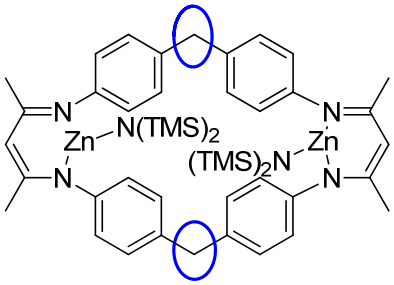


Diagramm 3: Bestimmung der Reaktionsordnung in Abhängigkeit der Katalysatorkonzentration.

Anders als in den vorherigen kinetischen Messungen bei Variation der Komplexkonzentration zeigt sich eine Reaktionsordnung von 1 bezogen auf die Katalysatorkonzentration. Dies beweist eine an einem Komplex ablaufende Reaktion. Aus den Ergebnissen von Coates,[42] dass zwei Metallzentren an der Kettenpropagation beteiligt sind und aus der Katalysatorstruktur, welche zwei Metallzentren trägt, kann eindeutig der bimetallische Mechanismus abgeleitet werden. Dieser Sachverhalt wird der flexiblen Struktur des Katalysators zugeschrieben. Die verbrückenden Methylengruppen des ansonsten starren BDI-Liganden machen es möglich, dass sich der Zink-Zink-Abstand flexibel einstellen kann. Dadurch sind die beiden aktiven Zentren perfekt miteinander verknüpft (s. Schema 34).



Schema 34: Komplex und verbrückende Methylengruppe.

Zur weiteren Betrachtung wird die Ordnung bei verschiedenen CO_2 Drücken bestimmt. Wichtig ist vor den Messungen festzustellen, ob die Kohlenstoffdioxidkonzentration linear mit dem Druck steigt. Eine Anwendung des Herny Gesetzes ist aufgrund der hohen Drücke nicht möglich. Somit wird die asymmetrische Streckschwingung des Kohlenstoffdioxids im IR-Spektrum in einem Gemisch von Toluol und Cyclohexenoxid (1/1 v/v) bei verschiedenen CO_2 Drücken aufgenommen (s. Diagramm 4).

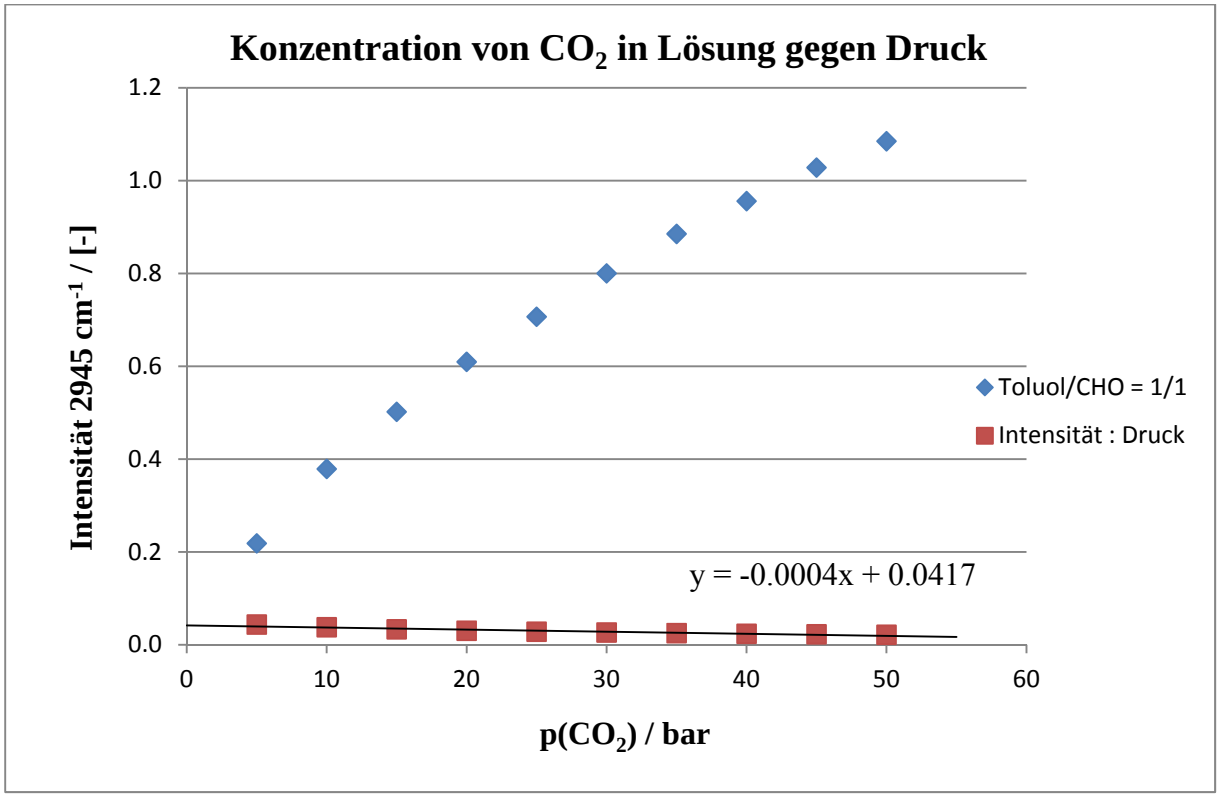


Diagramm 4: Die Abhängigkeit der Kohlenstoffdioxidkonzentration in Lösung vom anliegenden Druck.

Der lineare Anstieg der Konzentration von CO_2 in Lösung vom anliegenden Druck kann anhand der Division der Intensität durch den Druck bestimmt werden. Die dadurch erhaltene Gerade zeigt eine Steigung von Null. Durch diesen Sachverhalt kann die Ordnung in Kohlen-

stoffdioxid durch Messung der Raten zu Beginn der Reaktion in Abhängigkeit des Drucks gemessen werden (s. Diagramm 5).

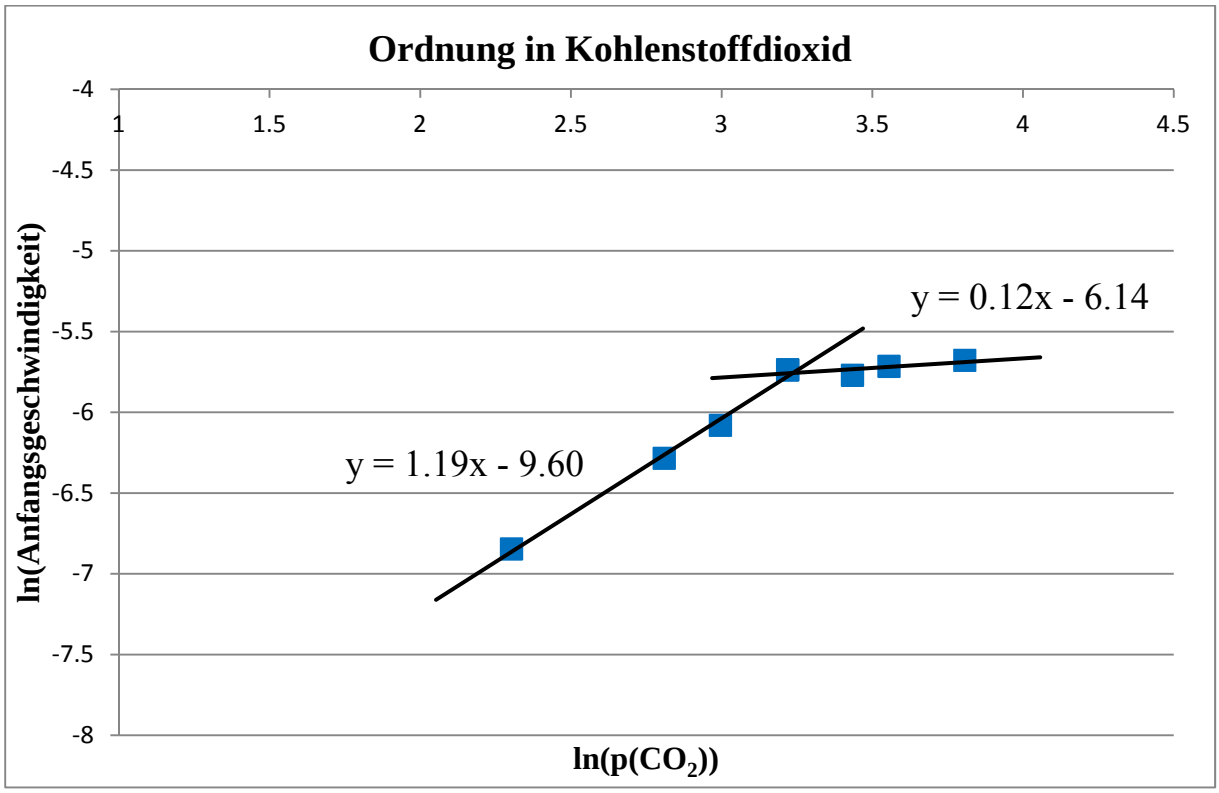


Diagramm 5: Ordnungsbestimmung für CO_2.

Bemerkenswert am Verlauf der Ordnung in Kohlenstoffdioxid ist der Wechsel der bei ca. 25 bar auftritt. Die ersten vier Punkte zeigen deutlich eine Ordnung von eins. Die weitere Steigerung des CO_2 Drucks zeigt im Anschluss eine Ordnung von null. Aus diesem Grund werden die Ordnungsbestimmungen für Cyclohexenoxid für zwei Drücke der unterschiedlichen Regime bestimmt. Jedoch muss vor der eigentlichen Messung sichergestellt werden, dass durch die Änderung der Polarität die Löslichkeit von CO_2 nicht maßgeblich verändert wird. Die Polarität ändert sich durch den Einsatz verschiedener Konzentrationen an Epoxid in Toluol, da diese beiden Substanzen deutliche Unterschiede in der Polarität aufweisen (Permittivität Toluol 2,38, Cyclohexenoxid 10,2).[118, 119]

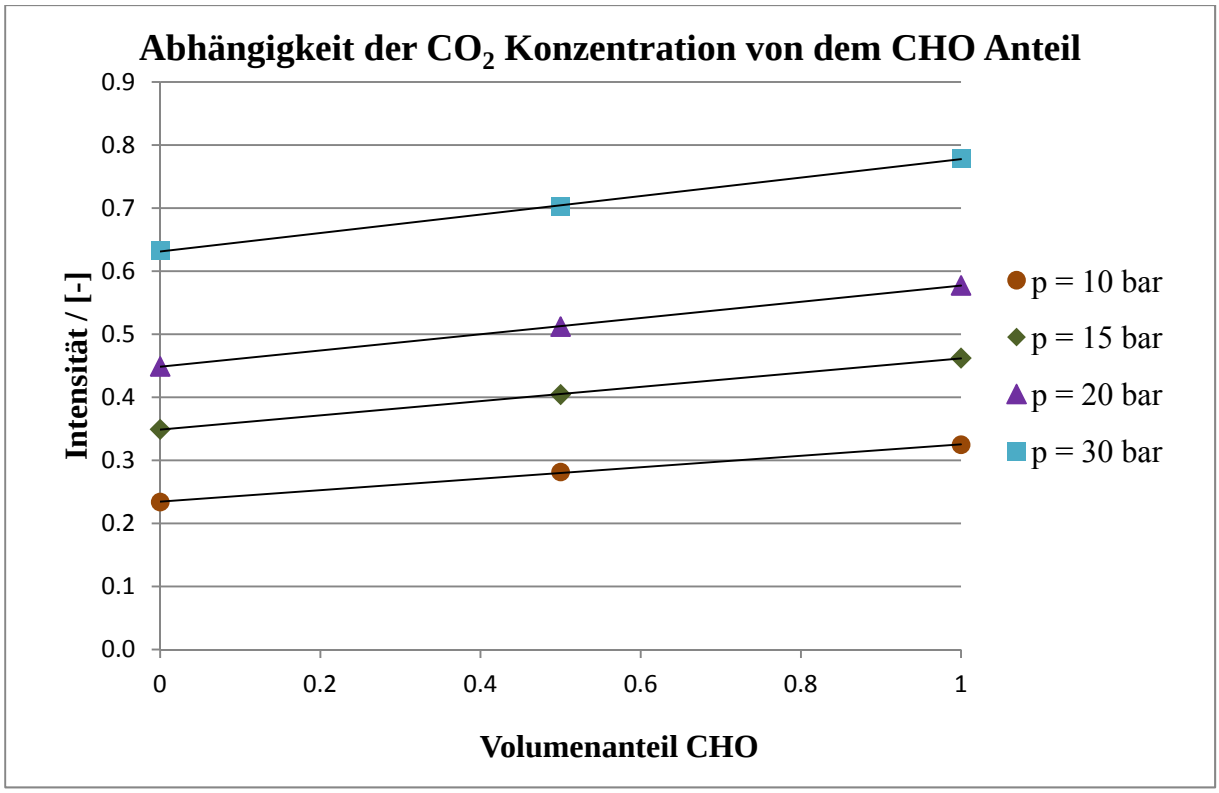
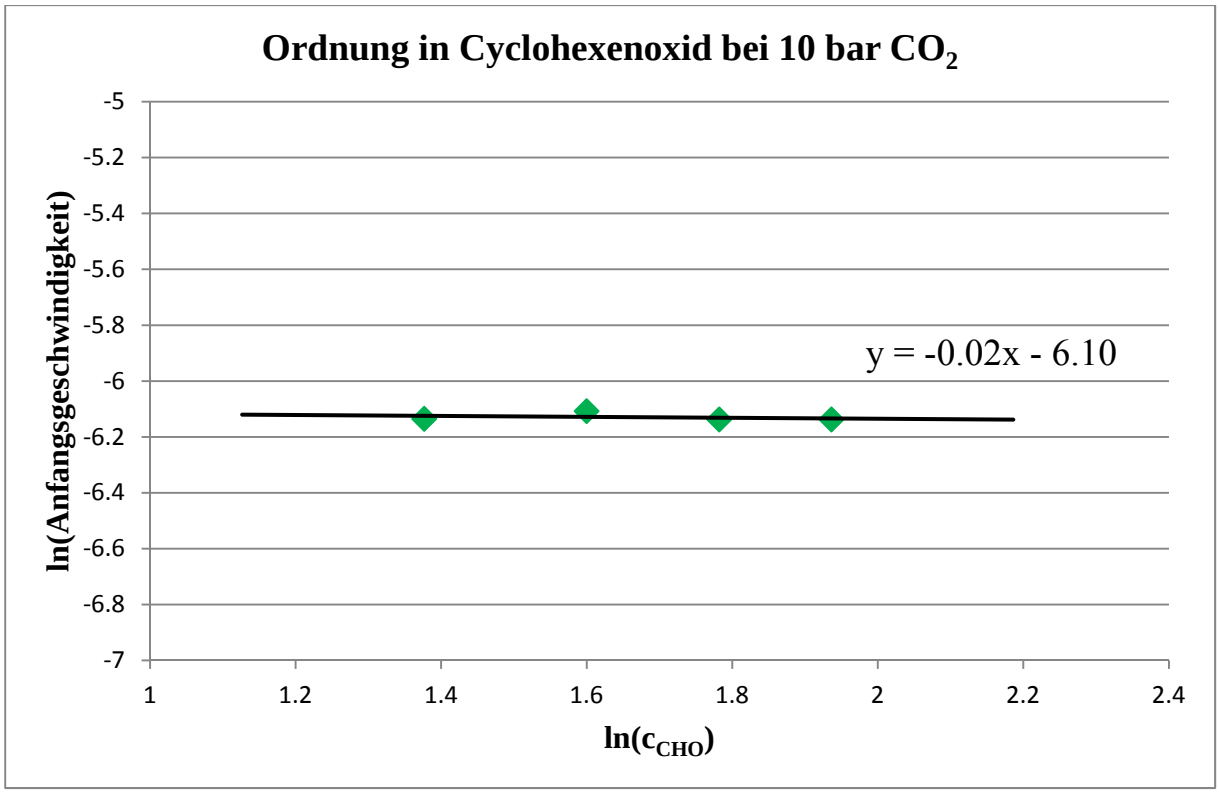


Diagramm 6: Verlauf der Konzentration von Kohlenstoffdioxid mit Änderung des CHO Anteils in der Mischung mit Toluol.

In Diagramm 6 ist eine deutliche Signalsteigerung, was einer höheren CO_2 Konzentration in Lösung entspricht, mit steigender Polarität erkennbar. Der Vorteil ist der stetig lineare Verlauf für die CO_2 Löslichkeit mit der Zusammensetzung des Mediums. Dadurch ist es möglich für die einzelnen Drücke durch lineare Regression einen Korrekturfaktor für jedes Experiment zu berechnen. Die Messungen der Ordnung für Cyclohexenoxid bei 10 und 30 bar sind bereits mit der Berichtigung versehen. Aus den Experimenten wird die Ordnung in Epoxid zu null bei 10 bar und eins bei 30 bar bestimmt (s. Diagramm 7).



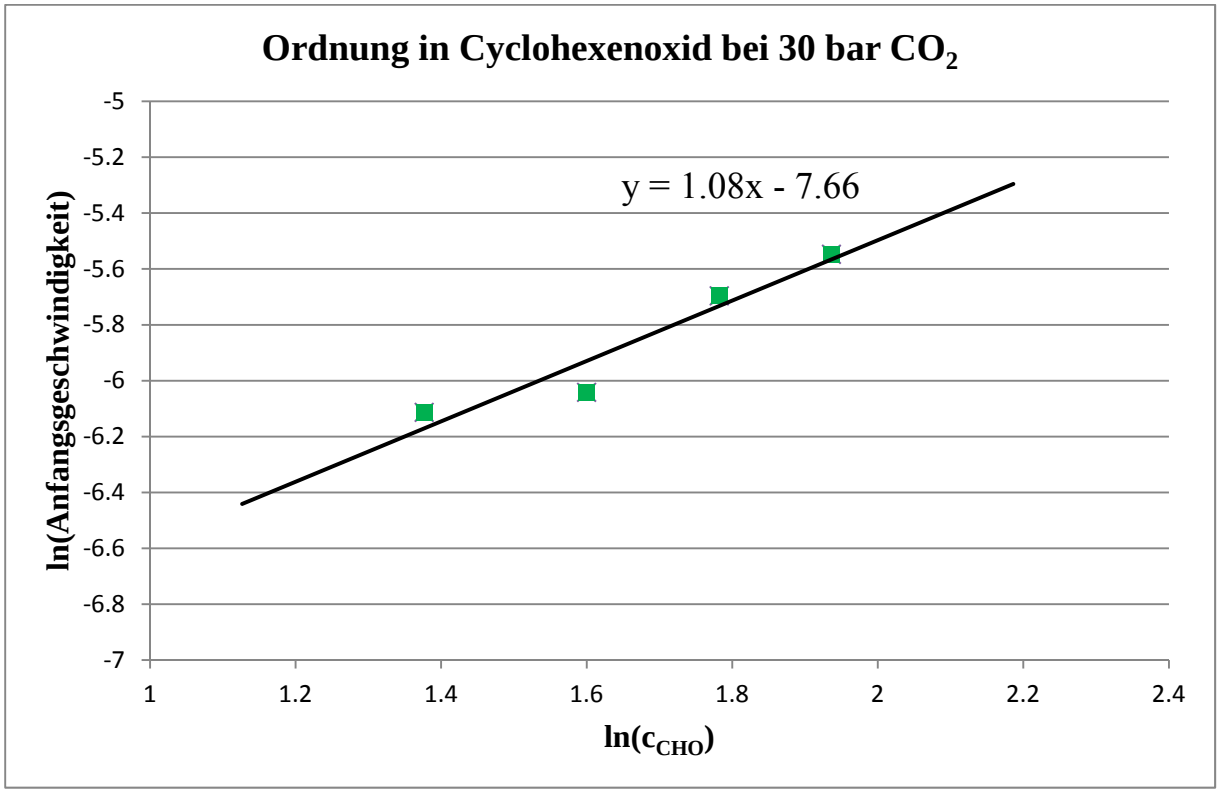


Diagramm 7: Ordnungsbestimmung für Cyclohexenoxid bei 10 bar (oben) und 30 bar (unten).

Durch all diese Messungen ist es nun möglich die Ratengleichungen aufzustellen, welche in den folgenden Formeln zusammengefasst werden (s. Formel 6).

$$r = k \cdot [CHO]^0 \cdot [CO_2]^1 \cdot [Komplex]^1 \text{ für 5-25 bar } CO_2$$
$$r = k \cdot [CHO]^1 \cdot [CO_2]^0 \cdot [Komplex]^1 \text{ für 25-45 bar } CO_2$$

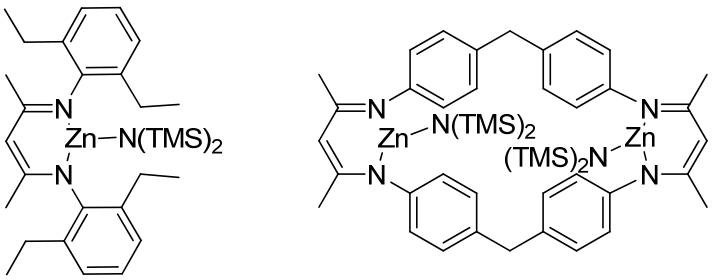
Formel 6: Erhaltene Geschwindigkeitsgesetze für beide Druckregime.

Aus den Veröffentlichungen von *Coates et al.* kann ebenfalls die Ratengleichung für die mononuklearen Zinkkomplexe entnommen werden.

$$r = k \cdot [CHO]^1 \cdot [CO_2]^0 \cdot [Komplex]^{1,7} \text{ für 10 bar } CO_2$$

Formel 7: Geschwindigkeitsgesetz für mononukleare β-Diketiminatozinkkatalysatoren.

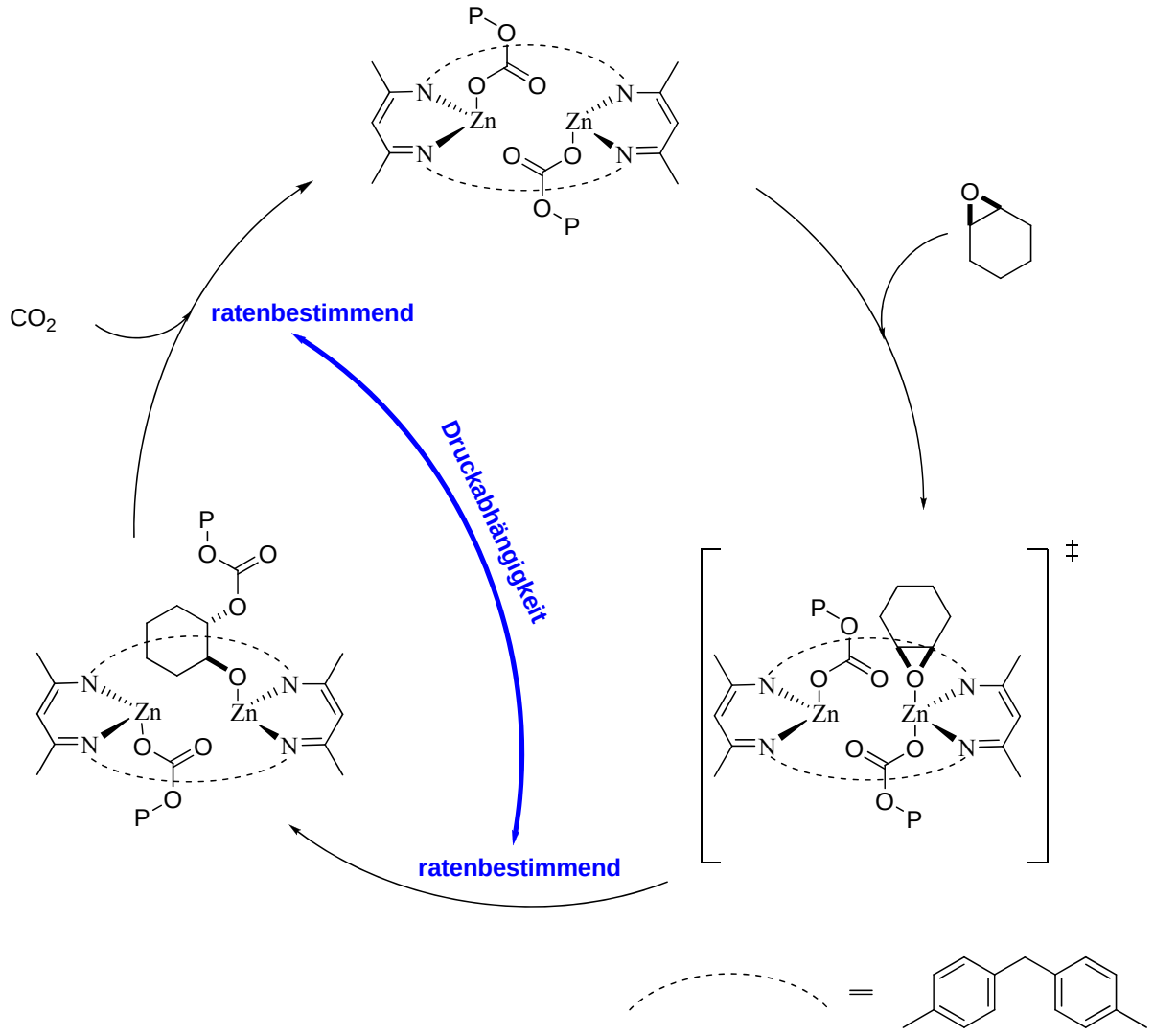
Im Vergleich der beiden Gleichungen (Formel 6 und Formel 7) werden einige Unterschiede deutlich. Da die Struktur der Komplexe außer der Methylenbrücke gut vergleichbar ist, ist ein Mechanismuswechsel auszuschließen (s. Schema 35). Die Ordnung der Katalysatoren ist wie erwartet für den binuklearen Komplex eins und für den mononuklearen 1,7, da zwei Metallzentren an der Copolymerisation beteiligt sind. Wie eben erwähnt, kann das System den optimalen Zink-Zink-Abstand durch die flexible Verknüpfung der beiden aktiven Zentren selbst einstellen.



Schema 35: Vergleich zwischen mononuklearen und bimetallischem BDI-Zinkkomplexen.

Für den in unserem Arbeitskreis entwickelten Komplex ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für den niedrigen Druckbereich die Kohlenstoffdioxidinsertion, da die Ordnung von CO_2 eins und die von Cyclohexenoxid null beträgt. Dies steht in deutlichem Gegensatz zu allen in der Literatur bisher beschriebenen Zinkkatalysatoren für die Copolymerisation. Hier ist stets die Ringöffnung, oder Koordination des Epoxides geschwindigkeitsbestimmend. Dies zeigt sich immer in einer Unabhängigkeit der Aktivität der Komplexe vom angelegten CO_2 Druck. Somit ist die hohe Aktivität der hier beschriebenen zweikernigen Komplexe auf die

Beschleunigung der Ringöffnung durch die perfekte Verknüpfung der aktiven Zentren zurückzuführen. Deren Rate erhöht sich so stark, dass selbst die CO_2 Insertion geschwindigkeitsbestimmend wird. Bei weiterer Druckerhöhung über 25 bar, wird die Ringöffnung für die Geschwindigkeit limitierend. Hohe Konzentrationen an Kohlenstoffdioxid beschleunigen dessen Insertion, dadurch wird die Rate der nucleophilen Substitution wieder übertrifft. Folglich ändert sich das Geschwindigkeitsgesetz (s. Formel 6 (unten)). Aus diesen Ergebnissen kann nun folgender Mechanismus für die Copolymerisation von CO_2 und Epoxiden mit binuklearen BDI-Komplexen formuliert werden. Aufgrund der oben dargelegten strukturellen Vergleichbarkeit wird dieser an die Literaturergebnisse angelehnt (s. Schema 36).[42]



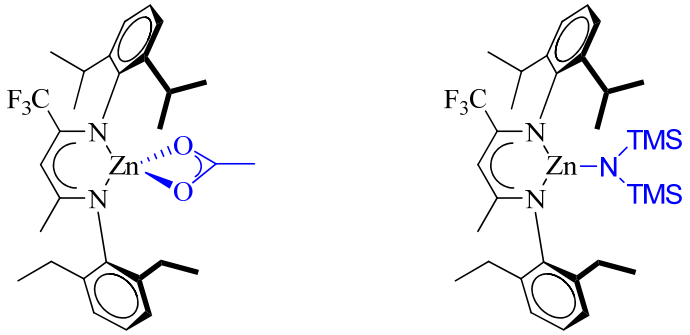
Schema 36: Postulierter Reaktionsmechanismus für die Copolymerisation von Cyclohexenoxid und CO_2.

Aufgrund der oben dargelegten Vorteile des Poly(propylencarbonat)s gegenüber Poly(cyclohexencarbonat) soll der beschriebene Katalysator für die Copolymerisation von Propylenoxid und Kohlenstoffdioxid modifiziert werden. Wegen der Vorarbeiten aus Abschnitt

3.1 wird in der vorliegenden Arbeit nur die elektronische Variation der Komplexe durchgeführt.

3.2.1.4. Vergleich der Initiatoren für die Copolymerisation von Propylenoxid und Kohlenstoffdioxid

Alle bisher bekannten Zinkkatalysatoren für die Copolymerisation von PO und CO_2 besitzen Acetate oder Alkoholate als Starter. Hexamethyldisilylamid wird in der Literatur noch nicht als Initiator der genannten Reaktion beschrieben. Um eine Inaktivität der zweikernigen Komplexe aufgrund der nicht möglichen Initiierung auszuschließen werden folgende Komplexe miteinander verglichen. Die linke Koordinationsverbindung ist nach *Coates et al.* literaturbekannt und aktiv für die Bildung von Poly(propylencarbonat).[28] Die rechte Verbindung wird als Vergleichskatalysator synthetisiert (s. Schema 37).



Schema 37: Katalysatoren für den Vergleich der beiden Initiatoren für die Reaktion von PO und CO_2.

Die ersten Experimente fokussieren sich auf die Reproduktion der Literaturergebnisse.[28] Der Eintrag 4 in Tabelle 6 ist das Vergleichsexperiment zu den publizierten Werten (Nummer 7 in Tabelle 6). Es zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung der Resultate. Der erste Versuch zu dem Hexamethyldisilylamid-Starter deutet vergleichbare Selektivitäten an, jedoch ist die Aktivität deutlich geringer (Eintrag 3). Somit stellt sich die Frage, ob es an einer langsameren Initiierung der Reaktion liegt oder an einer unterschiedlichen Tendenz zur Dimerbildung der Komplexe. Wie bereits erwähnt liegen die BDI-Acetatkomplexe in Lösung als Dimer durch Carboxylatverbrückung vor. Wegen der voluminösen Trimethylsilylgruppen wäre eine Dimerbildung sicherlich erschwert. Aus diesen Gründen wurden zwei weitere Versuche mit sehr kurzer und langer Reaktionszeit durchgeführt. Aus den Experimenten mit 35 Minuten ist erstaunlich, dass nur Propylencarbonat isoliert werden konnte. Der Acetatkomplex zeigt hier die deutlich geringeren Aktivitäten. Bei der Bildung von cyclischem Carbonat ist der Kom-

plex mit niedrigerer Dimerbildungskonstante im Vorteil. Die anfängliche niedrigere Aktivität macht der Carboxylat substituierte Komplex nach zwei Stunden mehr als wett. Dieser produziert in dieser Zeit doppelt so viel Produkt wie der Amid-Komplex. Bei der Copolymerbildung ist ein dimerer Katalysator klar im Vorzug. Das Dimer geht im Laufe der Copolymerisation immer mehr in das Monomer über, da die wachsende Polymerkette die beiden Monomereinheiten voneinander separieren. Dadurch nähern sich die Aktivitäten bei 17 Stunden Reaktionszeit wieder an. Die verringerte Aktivität des Acetat-Komplexes könnte an einer geringeren Lebensdauer liegen. Eindeutig verifiziert werden konnte hingegen die Vergleichbarkeit des Amid als Starter mit dem Acetat als Initiator.

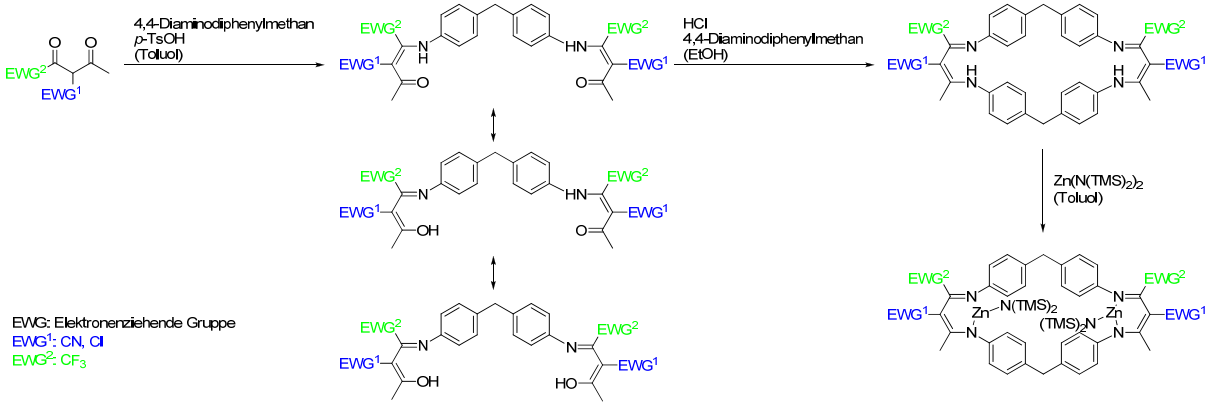
Tabelle 6: Zusammenfassung der Ergebnisse mit den mononuklearen BDI-Katalysatoren.

	Initiator	Zeit	cPC/PPC [%][d]	TON [-][b]	TOF [1/h][c]
1	$N(TMS)_2$	35 min	100/0	95	163
2	OAc		100/0	17	29
3	$N(TMS)_2$	2 h	23/77	235	118
4	OAc		22/78	460	230
5	$N(TMS)_2$	17 h	34/66	1705	100
6	OAc		50/50	300	18
7	OAc	2 h	13/87	424	212

[a] Copolymerisationen werden in einem vorgeheizten Druckreaktor für 35 Minuten, 2 Stunden, sowie 17 Stunden bei einem Katalysator zu Epoxid Verhältnis von 1/2000 in reinem Propylenoxid bei 20 bar CO_2 Druck durchgeführt. [b] Turn over number (TON) wird über die Division der umgesetzten Molmenge an Epoxid durch die Katalysatormenge in mol berechnet. [c] Turn-over frequency wird durch die Division TOF=TON/reaction period erhalten. [d] Bestimmt durch die relativen Integrale der Signale δ=5.01 (Polycarbonat) und δ=4.53 ppm (cyclisches Carbonat).

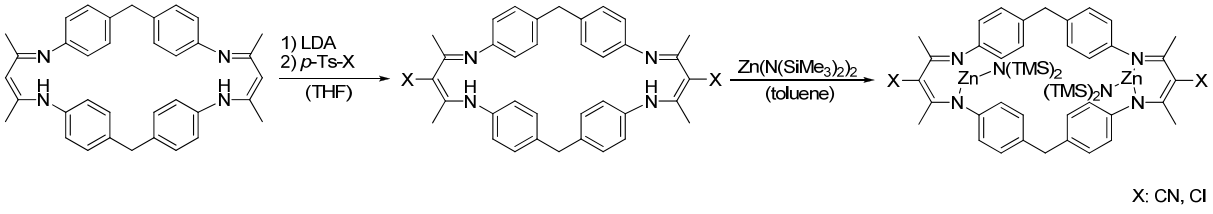
3.2.1.5. Variation der Ligandenstruktur

Die Schwierigkeit beim Einbringen der elektronenziehenden Gruppen liegt in der Reaktion zum vollständigen Liganden. Die Ringschlussreaktion hängt bedeutend von der Lage der Keto-Enol-Tautomerie ab. Je mehr es auf der Seite der Ketogruppe situiert ist, desto schneller und besser verläuft die Reaktion. In der organischen Chemie ist bekannt, dass bei 1,3-Ketonen das Gleichgewicht umso mehr auf der Seite des Enols liegt je stärker der Elektronenzug ist.[120] Da das Produkt der ersten Reaktion ein Verwandter einer 1,3-Ketoverbindung darstellt, ist dieses Prinzip ebenfalls anwendbar (s. Schema 38). Aus diesem Grund wird die Variation erst nach der Synthese des Makrozykluses durchgeführt oder eine andere Synthesestrategie verwendet. Diese werden in diesem Kapitel beschrieben.



Schema 38: Reaktionsschema zu den variierten Liganden mit angedeuteten Tautomeren.

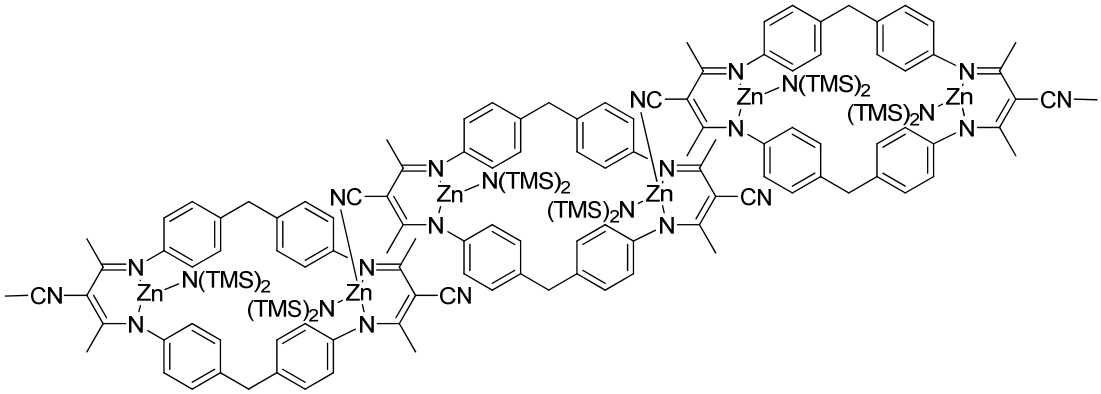
Ferner muss noch erwähnt werden, dass eine Komplexbildung aus dem Dienol nicht das gewünschte Produkt liefert. Bei der Reaktion mit $Zn(N(TMS)_2)_2$ werden zwei und nicht ein Ligand an die beiden Zinkzentren gebunden. Dadurch sitzt kein Initiator am Zink, eine Bildung des β-Diketiminats ist somit unabdingbar. Folgend werden die Synthesen vorgestellt, die vom schon bestehenden BDI-Liganden ausgehen (s. Schema 39).



Schema 39: Reaktion zur Einführung des Cyano- und Chlorosubstituenten.

Beide Komplexe können erfolgreich synthetisiert werden, wichtig ist der Einsatz der nicht nucleophilen Base LDA und ein möglichst vollständiger Umsatz zum modifizierten Liganden.

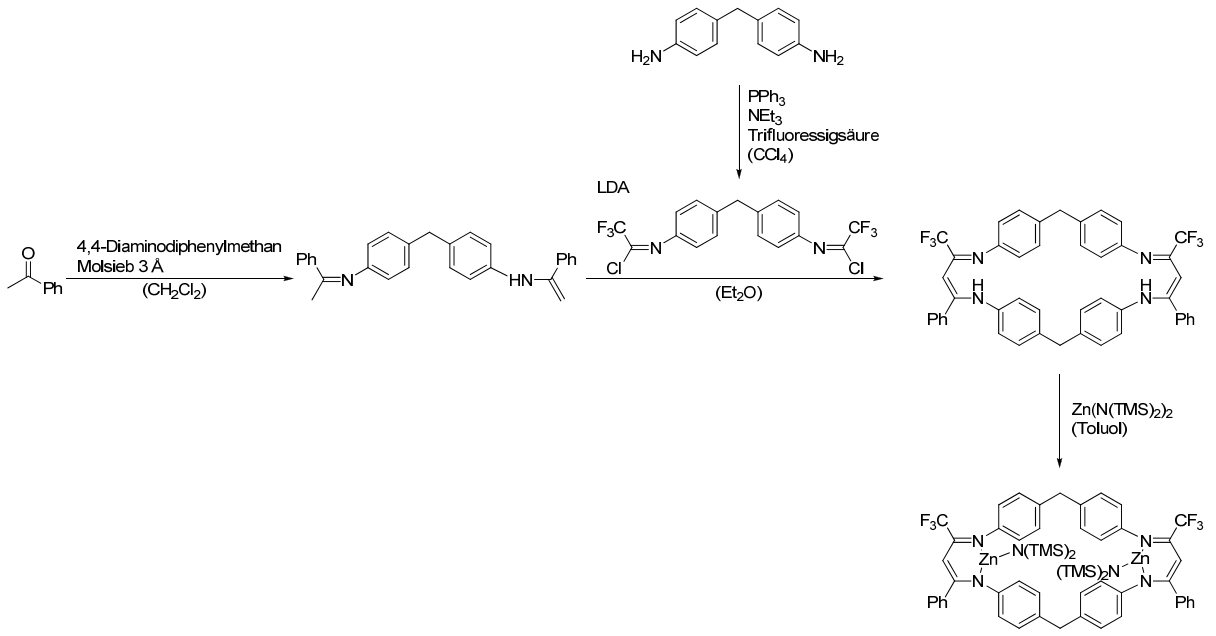
Nach der Komplexierung mit dem Cyano-substituierten Liganden wird ein schwer lösbarer Feststoff erhalten. Da CN-Gruppen sehr gute Liganden für das Zink darstellen und dieses in dem Komplex nur dreifach koordiniert, ist kommt es zur Bildung von Koordinationspolymeren. Dies ist für die mononuklearen Zinkkomplexe mit Cyanosubstitution bekannt.[100] Aus diesem Grund wird dieser Komplex im weiteren Verlauf wegen dessen heterogener Natur und Inaktivität nicht weiter berücksichtigt (s. Schema 40).



Schema 40: Ausschnitt aus der angenommenen Koordinationspolymerstruktur.

Um die Bildung der dreidimensionalen Netzwerke zu verhindern wird auf den weniger stark wechselwirkenden Substituenten Chlor zurückgegriffen.[92, 98, 121-122] Die Synthese wird analog zu der des Cyano-Komplexes durchgeführt. Die Löslichkeit des Katalysators ist erheblich verbessert. Die NMR-Spektren sind mit dem unsubstituierten Komplex vergleichbar. Jedoch ist eine Bildung von löslichen polymeren, oder oligomeren Strukturen nicht auszuschließen. In vergleichbaren Experimenten erreicht der unsubstituierte Komplex eine TOF von 1720 h^{-1}, der chlorierte Komplexe einen Wert von 1850 h^{-1}.

Um die Bildung von Koordinationspolymeren ausschließen zu können wird im Folgenden der Komplex mit der CF_3-Substitution besprochen. Die Einführung der Trifluormethylgruppen ist nicht trivial, da die oben beschriebene Synthese für diese Komplexe nicht durchführbar ist. Deshalb muss eine neue Syntheseroute entwickelt werden. Diese geht von einer völlig anderen retrosynthetischen Zerlegung des Moleküls aus (s. Schema 41).

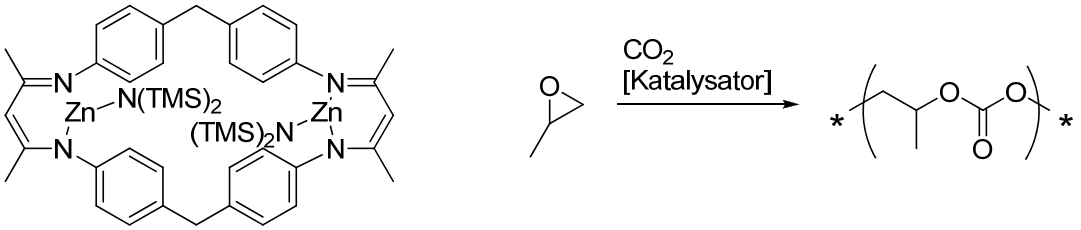


Schema 41: Reaktionsschema zum Komplex mit Trifluormethylgruppen.

Die bessere Isolierung des Acetophenonderivats in der ersten Stufe der Synthese ist der Grund für den Austausch der Methyl- gegen die Phenylgruppe. Die Reinheit des Eduktes ist Schlüssel für den Erfolg der Ringschlussreaktion. Der Komplex zeigt die erwarteten NMR-Spektren, welche auch die vorgeschlagene Struktur bestätigen. Die Löslichkeit der Koordinationsverbindung ist wegen der größeren Gruppen nochmals etwas besser als die des unsubstituierten Komplexes. In der Copolymerisation von CO_2 und Cyclohexenoxid zeigt der Katalysator eine Aktivität von 2200 h^{-1} (Vergleichsexperiment mit unsubstituierten Verbindung 1720 h^{-1}). Dies entspricht einer weiteren Erhöhung der Aktivität um ein Drittel. Die Selektivitäten bezogen auf Polycarbonat über cyclischem Nebenprodukt sind nahezu unverändert verglichen zum unsubstituierten Komplex. Da die Werte für den nicht variierten Komplex mit über 99% schon extrem hoch sind.

3.2.1.6. Copolymerisation mit Propylenoxid und Kohlenstoffdioxid

Die Reaktionen mit PO und CO_2 liefern für alle in diesem Abschnitt vorgestellten Katalysatoren, außer dem tirfluormethylsubstituierten Komplex, dieselben Ergebnisse. Deshalb werden zuerst exemplarisch die Resultate des unsubstituierten Komplexes näher erläutert. Wegen des niedrigen Siedepunktes des Propylenoxids ist es notwendig auf eine geringe Temperaturerhöhung in der Reaktion mit einer Druckerhöhung zu reagieren. Dies soll sicherstellen, dass in der katalysatorreichen Phase möglichst viel Epoxid zur Verfügung steht. Bei hohen Drücken und Temperaturen ist eine Phasenseparation wie es im Falle von Cyclohexenoxid und CO_2 schon beschrieben wurde nicht auszuschließen.[123-124]



Schema 42: Copolymerisation von Propylenoxid und Kohlenstoffdioxid mit dem unsubstituierten Katalysator.

In Tabelle 7 sind die Reaktionsbedingungen für die einzelnen Copolymerisationen aufgeführt. Erst bei 80 °C und 30 bar Druck wird ein geringer Umsatz erreicht. NMR Untersuchungen zeigen die Bildung von Poly(propylencarbonat) und Propylencarbonat in equimolarem Verhältnis (s. Abbildung 12).

Tabelle 7: Parameter für die Reaktion von Propylenoxid und CO_2

	Temperatur	Druck	Umsatz
1	25	10	0
2	40	10	0
3	60	10	0
4	80	30	<1%

Copolymerisationen werden in einem vorgeheizen Druckreaktor für 60 Minuten bei einem Katalysator zu Epoxid Verhältnis von 1/4000 in reinem Propylenoxid durchgeführt.

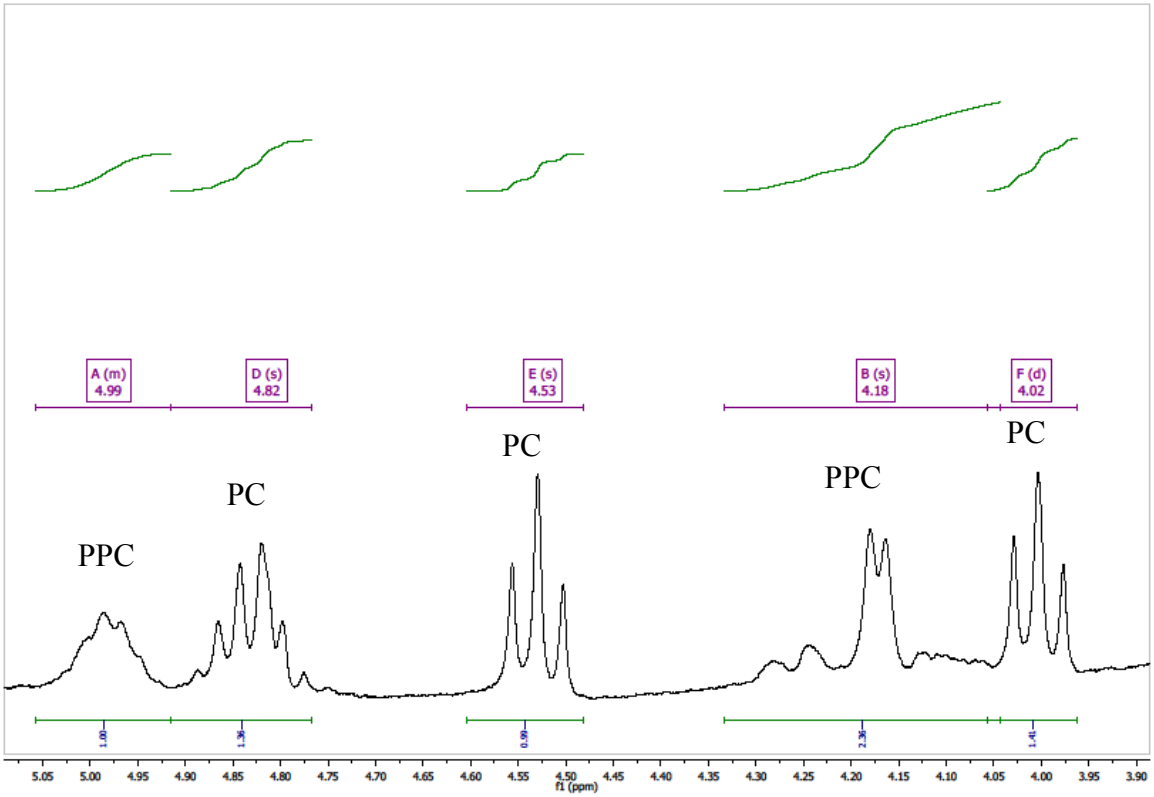


Abbildung 12: Ausschnitt aus einem repräsentativen ^{1}H-NMR Spektrum.

Bei Verwendung des trifluormethylsubstituierten Komplexes in der Copolymerisation wird derselbe Verlauf in den Umsätzen erhalten wie in Tabelle 7 beschrieben. Allerdings zeigt sich die Selektivität von Polymer gegenüber dem cyclischen Nebenprodukt klar verbessert. Es ist nahezu nur Poly(propylencarbonat) im Protonenspektrum detektierbar (s. Abbildung 13).
Hiermit gilt das Konzept zur Verhinderung der Depolymerisation durch die Anpassung der Lewisacidität als bewiesen. Das back biting weist die deutlich geringere Geschwindigkeit auf, als die langsame Propagation. Durch dies ist die sehr gute Selektivität dieses Katalysators für Polycarbonat erklärbar.

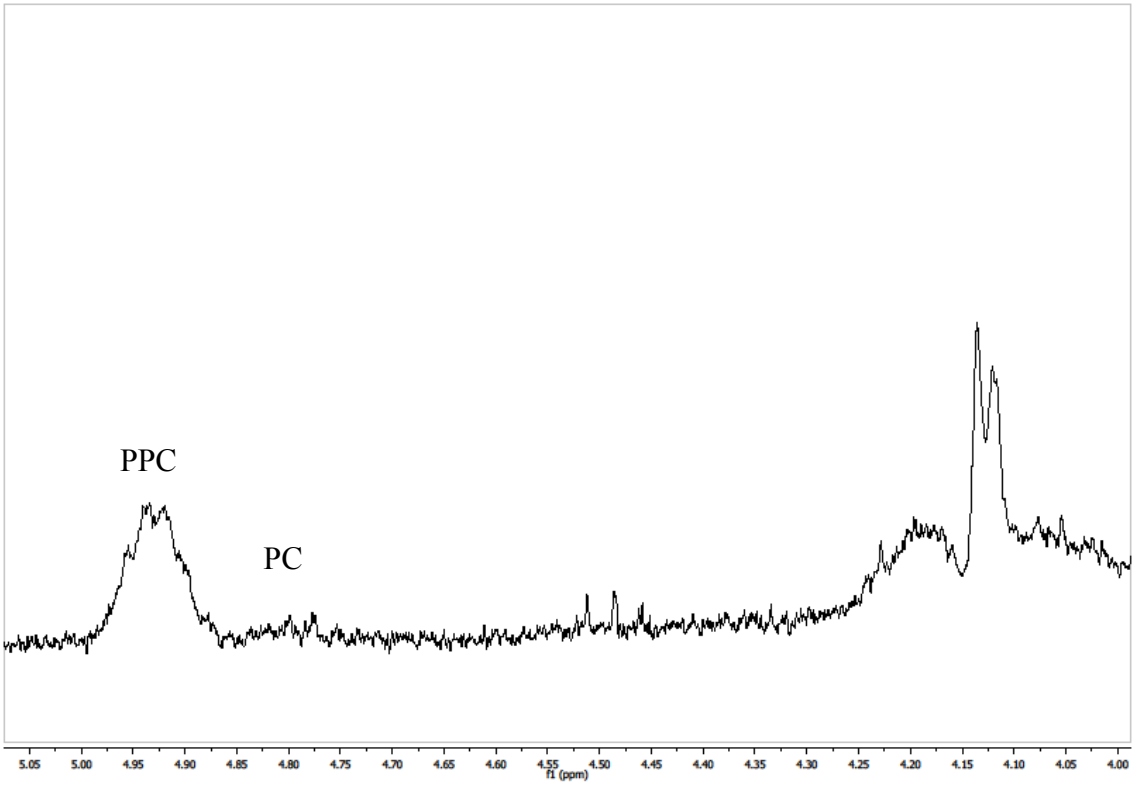


Abbildung 13: Ausschnitt aus dem ^{1}H-NMR Spektrum der Reaktion von PO und CO_2.

Positiv an diesen Ergebnissen ist die Tatsache, dass der Katalysator generell das erwünschte Produkt erzeugt. Zu kritisieren sind mit Sicherheit die geringen Umsätze, welche erst bei harschen Reaktionsbedingungen auftreten. Die niedrige Anzahl an Katalysezyklen deutet auf eine kurze Kettenpropagation hin. Diese bleibt anschließend in einem Stadium der Copolymerisation stehen. Somit ist die elektronische Modifikation des Liganden für die schnelle und erfolgreiche Copolymerisation von Propylenoxid und Kohlenstoffdioxid notwendig. Allerdings ist das nicht das einzige Kriterium für die erfolgreiche Synthese eines hochaktiven Katalysators für die Poly(propylencarbonat)bildung. Mögliche Gründe für dieses beschriebene Verhalten der Katalysatoren und die weitere Strategie werden im Ausblick (s. Kapitel 6) diskutiert.

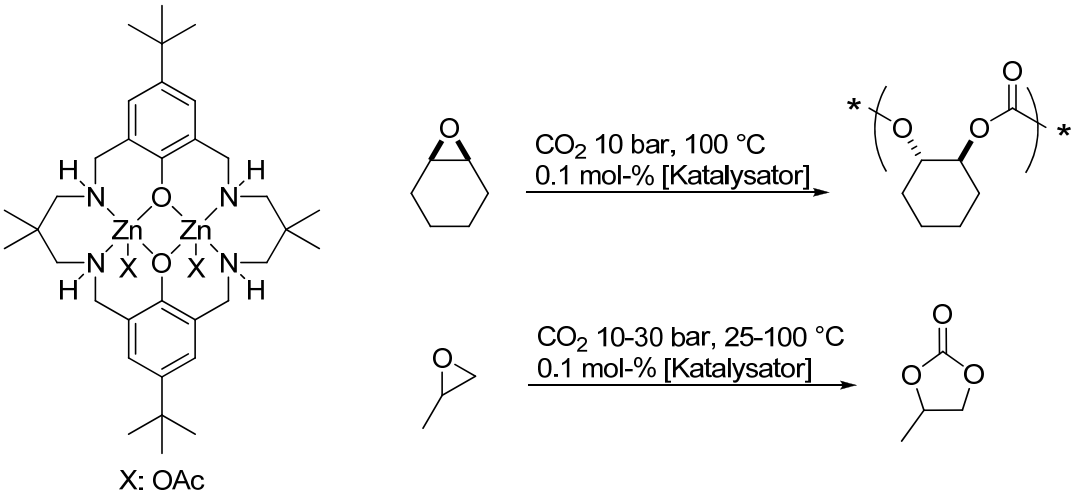
4. Zusammenfassung

Kohlenstoffdioxid stellt einen C_1-Baustein dar, der kostengünstig, ungiftig, nicht entflammbar und in großen Mengen vorhanden ist. Aufgrund des hohen Bedarfs an Energie bei der stofflichen Nutzung von CO_2 ist es zwingend nötig wertschaffende Produkte, wie Wirk- und Werkstoffe zu erzeugen. Letztere können mit der Reaktion von Kohlenstoffdioxid mit Epoxiden in der Copolymerisation erhalten werden.

Die hierbei entstehenden Polycarbonate weisen hervorragende Eigenschaften auf. Diese sind hohe Transparenz, UV Stabilität, biologische Abbaubarkeit, und gute Sauerstoff- und Wasser-Barriereeigenschaften. Die beiden Hauptvertreter dieser Klasse sind Poly(propylencarbonat) (PPC) und Poly(cyclohexencarbonat) (PCHC). Letzteres weist einige Nachteile gegenüber PPC auf. Cyclohexenoxid ist teurer verglichen mit dem großindustriellen Produkt Propylenoxid, desweiteren ist der resultierende Kunststoff enorm spröde.

Der niedrige Glasübergangspunkt des Poly(propylencarbonat)s von 25-35 °C ist nicht typisch für Standardkunststoffe, bietet jedoch Raum für neuartige Anwendungen. Wesentlich für die Umsetzung im industriellen Umfeld ist die Bereitstellung hochaktiver Katalysatoren, die geringer Zykluszeiten und gegebenen Falls eine kontinuierliche Reaktionsführung ermöglichen ohne komplexe Aufarbeitungsschritte anwenden zu müssen. Unter diesen Voraussetzungen erscheint das billige und nicht toxische Element Zink ideal.

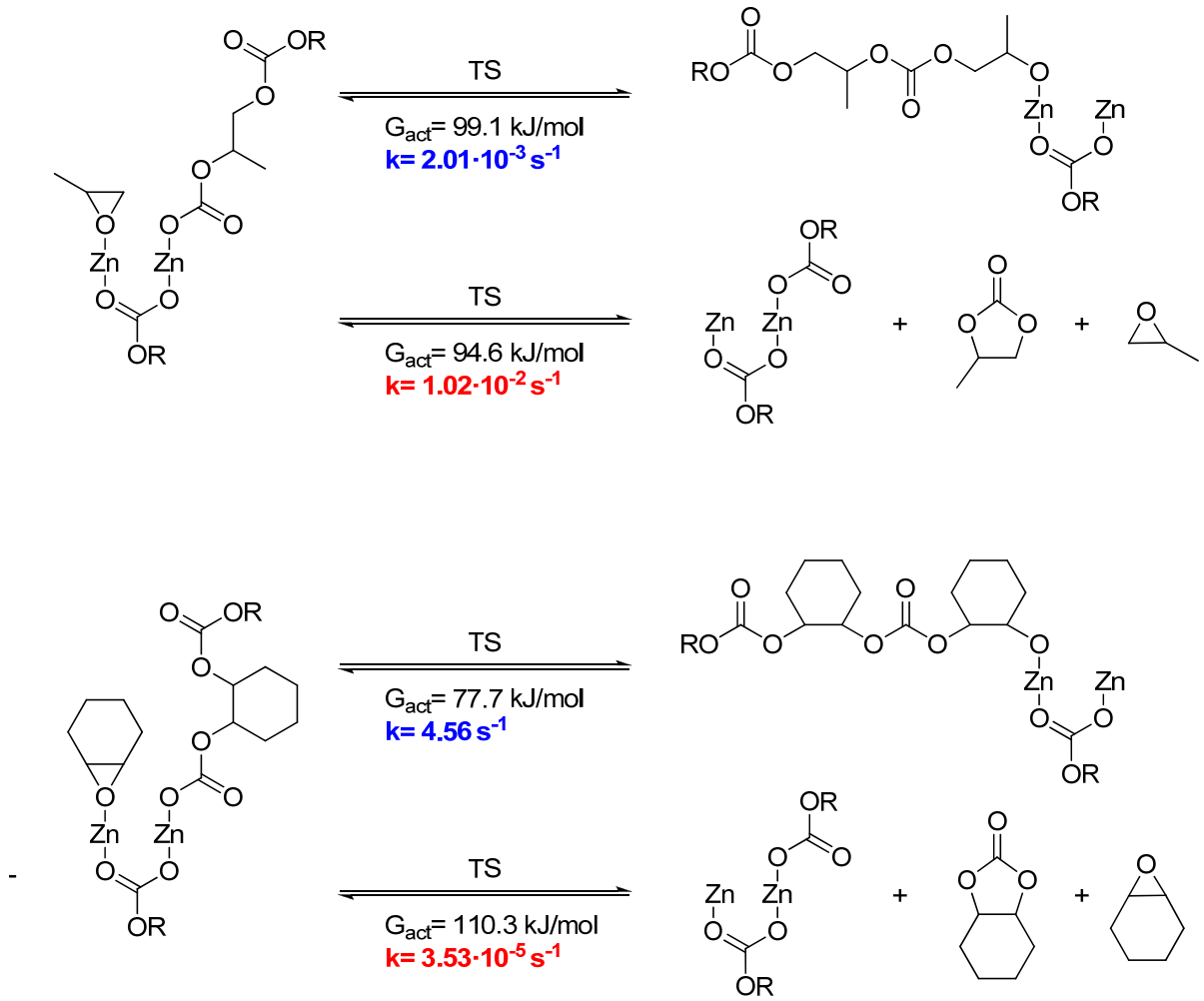
Zu Beginn der Arbeit stellte sich die Frage aus welchen Gründen diese eklatanten Reaktivitätsunterschiede der beteiligten Epoxide in der Copolymerisation mit CO_2 herrühren. Es wurde ein dinuklearer Zinkkatalysator, veröffentlicht von *Williams et al.*, als Modellkomplex verwendet. Dieser zeigte das übliche Verhalten von zinkbasierten Komplexen, Copolymerbildung im Falle von Cyclohexenoxid und CO_2, jedoch nur die Reaktion von Propylenoxid und Kohlenstoffdioxid zu Propylencarbonat (s. Schema 43).



Schema 43: Dinuklearer Zinkkatalysator und die Reaktion mit Epoxiden.

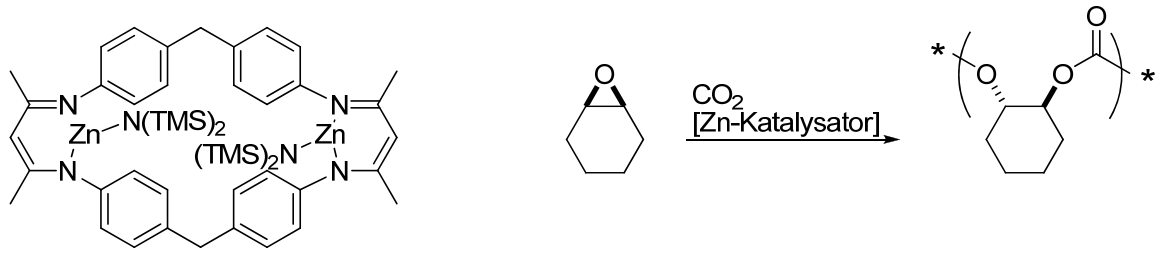
Aus Vorarbeiten ist bekannt, dass Propylenoxid und Propylencarbonat nicht als Katalysatorgift wirken. Kinetische Untersuchungen beweisen die Übereinstimmung mit dem unseren vorgeschlagenen Mechanismen der Depolymerisation zum cyclischen Carbonat. Hingegen zeigten die Experimente zum Kettenwachstum deutliche Abweichungen von der erwarteten Katalysatorordnung von eins. Dies beweist, dass der ratenbestimmende Schritt in der Propagation nicht definiert an einem Komplex abläuft, sondern einer komplexen Mischung an möglichen Reaktionspfaden entspricht. Somit ist der Zink-Zink-Abstand für die Copolymerisation von Cyclohexenoxid und Kohlenstoffdioxid nicht passend. Dadurch kann die Seperation der aktiven Zentren als Grund für die Inaktivität dieses Katalysators in der Polymerbildung aus Propylenoxid und CO_2 ausgeschlossen werden. Quantenchemische Rechnungen demonstrieren zusätzlich keine deutlichen Unterschiede in der Propagation im Falle von Propylenoxid zu Cyclohexenoxid. Terpolymerisationen aus Propylenoxid, Cyclohexenoxid und CO_2 mit variablen Comonomerzusammensetzungen liefern nur Poly(cyclohexencarbonat) und Propylencarbonat. Die Produktverteilung spiegelt sich in dem Verhältnis der zugegebenen Epoxide wieder. Erstaunlich ist, dass keine Propylencarbonateinheiten im Polymer detektiert werden können.

Die experimentellen Ergebnisse können nur durch eine überaus schnelle Depolymerisation im Falle von Propylenoxid erklärt werden. Aus quantenchemischen Untersuchungen geht hervor, dass die Ringspannungen der beiden Epoxide vergleichbare Energien aufweisen. Rechnungen des gesamten Katalysezyklus mit aufwändigeren Basissätzen und Rechenmethoden unterstützten genau diese These der schnellen back biting Reaktion (s. Schema 44).



Schema 44: Theoretische Berechnungen der Ratenkonstanten für Co- und Depolymerisation für Propylenoxid und Cyclohexenoxid.

Aus diesen Ergebnissen konnten neue Konzepte für ein weiterführendes Katalysator-design abgeleitet werden. Zinkkomplexe müssen so konstruiert werden, dass die Depolymerisation erfolgreich unterdrückt werden kann. Dies kann durch eine stärkere Anbindung der wachsenden Polymerkette an das Metallzentrum erfolgen. In Folge dessen muss die Lewisacidität des Zentralmetalls erhöht werden, damit bevorzugt die Kettenpropagation und nicht die Depolymerisation stattfindet. Hierfür stellen die β-Diketiminate (BDI) als vielseitig modifizierbare Ligandenstruktur eine vielversprechende Leitstruktur dar. Bei diesen Systemen ist durch Variation der elektronischen Struktur des Liganden ein direkter Effekt auf das Metallzentrum festzustellen. Aufgrund des dinuklearen Mechanismus der Copolymerisation wurden neuartige zweikernige Zinkkomplexe synthetisiert.



Schema 45: Neue Katalysatorstruktur und Copolymerisaion von Cyclohexenoxid und CO_2.

Der nicht literaturbekannte Komplex zeigte eine sehr hohe Produktselektivität, welche bei >99% Polycarbonatbildung gegenüber cyclischem Carbonat lag. Die Aktivitäten, die durch diesen Katalysator erreicht werden, verdreifachen die höchsten in der Literatur bekannten Aktivitäten für dinukleare Zinkkomplexe.

Im Anschluss stellte sich die Frage, woher diese noch nie erreichten Aktivitäten herrühren. Aus diesem Grund wurden kinetische Untersuchungen an dem oben beschriebenen System durchgeführt. Es zeigte sich eine Abhängigkeit des Geschwindigkeitsgesetzes vom Kohlenstoffdioxiddruck (s. Formel 8).

$$r = k \cdot [CHO]^0 \cdot [CO_2]^1 \cdot [Komplex]^1 \text{ für 5-25 bar } CO_2$$

$$r = k \cdot [CHO]^1 \cdot [CO_2]^0 \cdot [Komplex]^1 \text{ für 25-45 bar } CO_2$$

Formel 8: Erhaltene Geschwindigkeitsgesetze für die verschiedenen Druckbereiche.

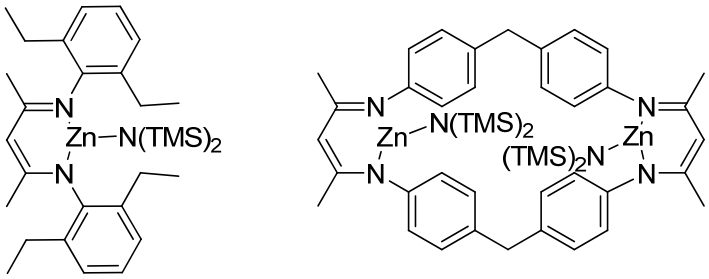
Der Vergleich dieser Geschwindigkeitsgesetze mit den von *Coates et al.* erhaltenen Ratengleichungen für mononukleare Zinkkomplexe zeigt für niedrige Druckbereiche deutliche Abweichungen bezogen auf die Ordnungen in Epoxid und CO_2 (s. Formel 9).

$$r = k \cdot [CHO]^1 \cdot [CO_2]^0 \cdot [Komplex]^{1,7} \text{ für 10 bar } CO_2$$

Formel 9: Geschwindigkeitsgesetz für einkernige β-Diketiminatozinkkatalysatoren.

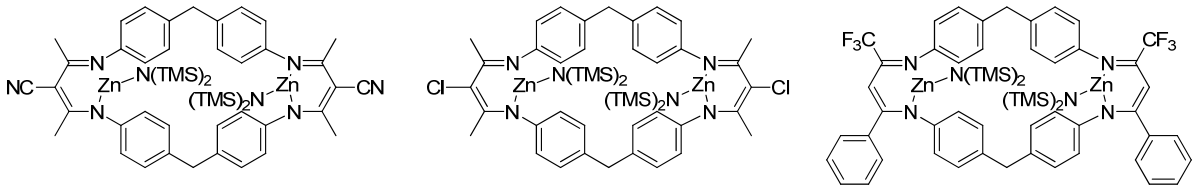
Da die Katalysatoren strukturell ähnlich sind, wird nicht von einer Mechanismusänderung ausgegangen, sondern von einer Verschiebung des ratenbestimmenden Schritts (s. Schema 46). Bei den mononuklearen BDI Komplexen nach *Coates et al.* liegt der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in der Ringöffnung des Epoxids (s. Formel 9). Im Falle des hier synthetisierten Katalysators wird durch die räumliche Nähe der beiden Metallzentren eine optimale Geometrie für die Ringöffnung geschaffen. Dadurch wird die S_N2 Reaktion so stark beschleunigt, dass die Insertion des Kohlenstoffdioxids ratenbestimmend wird. Im Falle von hohen

CO_2 Drücken verschiebt sich der bestimmende Schritt zurück zur Epoxidringöffnung, da genügend Kohlenstoffdioxid in Lösung vorliegt. Diese enorme Aktivitätssteigerung durch die räumliche Nähe der Metallzentren soll ebenso auf den Fall Propylenoxid übertragen werden. Wie bereits erörtert muss die Lewisacidität der Zinkionen so angepasst werden, dass die Depolymerisation unterdrückt wird.



Schema 46: Strukturvergleich des mono- und dinuklearen Katalysators.

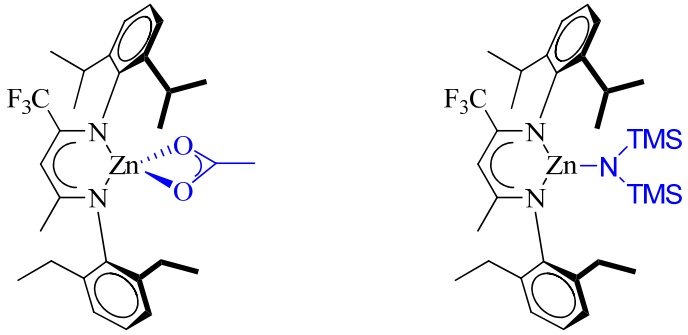
Es wurden drei verschiedene Katalysatoren synthetisiert (s. Schema 47). Der Komplex mit der Cyano-Substitution wurde für die Copolymerisationen nicht weiter berücksichtigt, da durch die Bildung von Koordinationspolymeren die homogene Natur der Katalyse verloren geht. Die geringe Tendenz des Chlors zur Bindung des Zinkzentrums verbessert die Löslichkeit des Katalysators merklich. Jedoch zeigt sich in der Copolymerisation von Cyclohexenoxid und Kohlenstoffdioxid eine nur geringe Aktivitätssteigerung. Eine Ausbildung von Koordinationspolymeren ist auch hier nicht vollständig auszuschließen. Hierdurch wird die vakante Stelle zur Epoxidbindung besetzt. Die Synthese des trifluormethylsubstituierten Komplexes brachte eine deutliche Steigerung bezogen auf die Löslichkeit des Komplexes, da eine Bildung von Koordinationen zwischen den Katalysatormolekülen nicht möglich ist. Die Aktivität konnte durch die Variation um ein weiteres Drittel gegenüber dem unsubstituiertem Katalysator gesteigert werden (2200 h^{-1} im Vergleichsexperiment mit unsubstituiertem Komplex 1720 h^{-1}).



Schema 47: Synthetisierte Katalysatoren mit elektronenziehenden Gruppen.

Alle in der Literatur bekannten Zinkkatalysatoren für die Copolymerisation von Propylenoxid und Kohlenstoffdioxid tragen Acetat, oder Alkoxide als Initiatoren für die Reaktion. Der hier verwendete Hexamethyldisilylamid-Starter war für diese vollkommen unbekannt. Deshalb

wurde ein literaturbekannter mononuklearer Zinkkatalysator mit Acetat als Gegenion mit dem neusynthetisierten Analogon mit Hexamethyldisilylamid verglichen (s. Schema 48). Es zeigt sich, dass dieser sehr wohl die Copolymerisation von Propylenoxid und Kohlenstoffdioxid initiiert.



Schema 48: Die in der Copolymerisation von Propylenoxid und CO_2 verglichenen Katalysatoren.

Durch dieses Ergebnis konnten alle in Schema 47 gezeigten Komplexe, sowie der unsubstituierte Komplex in der Copolymerisation von Propylenoxid und Kohlenstoffdioxid getestet werden. Die Resultate der Reaktionen waren für alle eingesetzten Komplexe, außer dem trifluormethylsubstituierten Katalysator identisch. Die Mehrheit der Koordinationsverbindungen bildeten bei einem Umsatz von kleiner als 1% eine equimolare Menge an Poly(propylencarbonat) und Propylencarbonat. Die CF_3-Substitution hingegen führt zu einer sehr hohen Selektivität zur Polycarbonatbildung. Das Resultat beweist eindeutig die Richtigkeit der angenommenen Theorie zur Verhinderung der Depolymerisation durch die Steigerung der Lewisacidität. Dies zeigt einerseits, dass die Katalysatoren fähig sind das gewünschte Produkt aufzubauen und dass das Konzept für die Steigerung zur Selektivität in Richtung Polymer stimmt. Andererseits ist dies nur bei harschen Bedingungen möglich. Somit ist die elektronische Variation eine Schlüsselkomponente für die Copolymerisation von CO_2 und Propylenoxid, jedoch nicht die einzige. Die geringen Umsätze deuten auf einen im Katalysezyklus schwer überwindbaren Schritt hin. Dieser und das weitere synthetische Vorgehen werden im Ausblick beschrieben. Dennoch ist festzustellen, dass die vorhergehenden methodischen Untersuchungen zu den Reaktivitäten von Propylenoxid und Cyclohexenoxid zu einem hochaktiven Katalysatorsystem führten. Die in dieser Arbeit behandelte elektronische Modifikation der Katalysatoren zeigte eine weitere Steigerung der Aktivität. Durch das gewählte Ligandenmotiv sind weitere Modifikationen möglich, welche zu dem gewünschten hochaktiven Katalysator für die Propylenoxid/Kohlenstoffdioxid Copolymerisation führen werden.

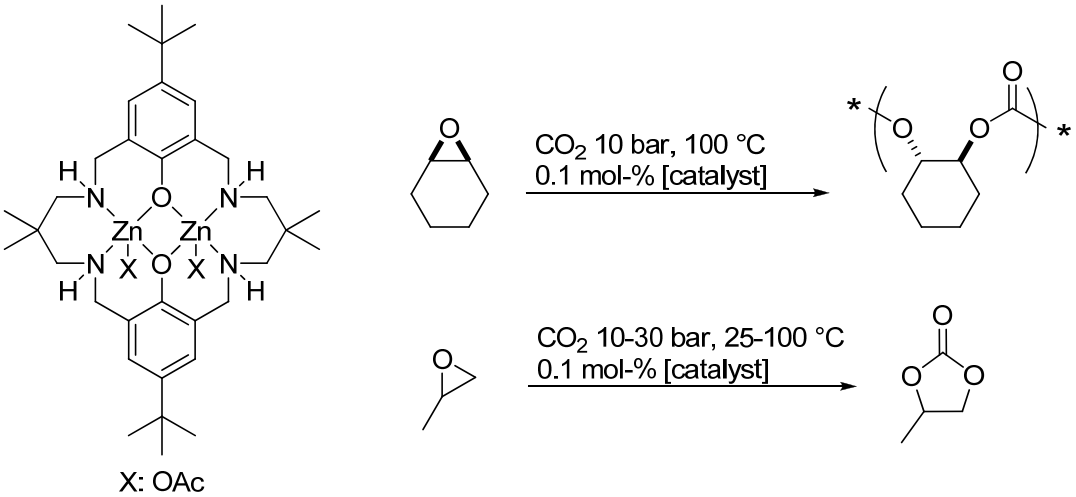
5. Summary

Steadily increasing CO_2 emissions provide a cheap non-toxic, non-flammable and abundantly available C_1 feedstock. To overcome the high kinetic (in case of C-O bond cleavage) and thermodynamic barriers associated with the conversion of carbon dioxide highly reactive molecules are necessary. Due to the energy intense process the generation of highly valuable products such as pharmaceutical agents and construction materials is required. The latter could be derived from the reaction of epoxides and CO_2.

The resulting polycarbonates show excellent properties, such as high transparency, UV stability, biodegradability, stiffness and good oxygen and water barriers. The most common are poly(propylene carbonate) (PPC) and poly(cyclohexene carbonate) (PCHC). However the latter posseses some major disadvantages compared to PPC. Cyclohexene oxide is far more expensive compared to propylene oxide as an industrial product and additionally the produced plastic is brittle.

Poly(propylene carbonate) suffers from a low glass transition temperature, which is not general for commodity plastics. However this is an opportunity for new applications. For the realization of an industrial process highly active catalysts and a continuous reaction are important factors. In this context the non-toxic and cheap metal zinc seems to be the perfect fit.

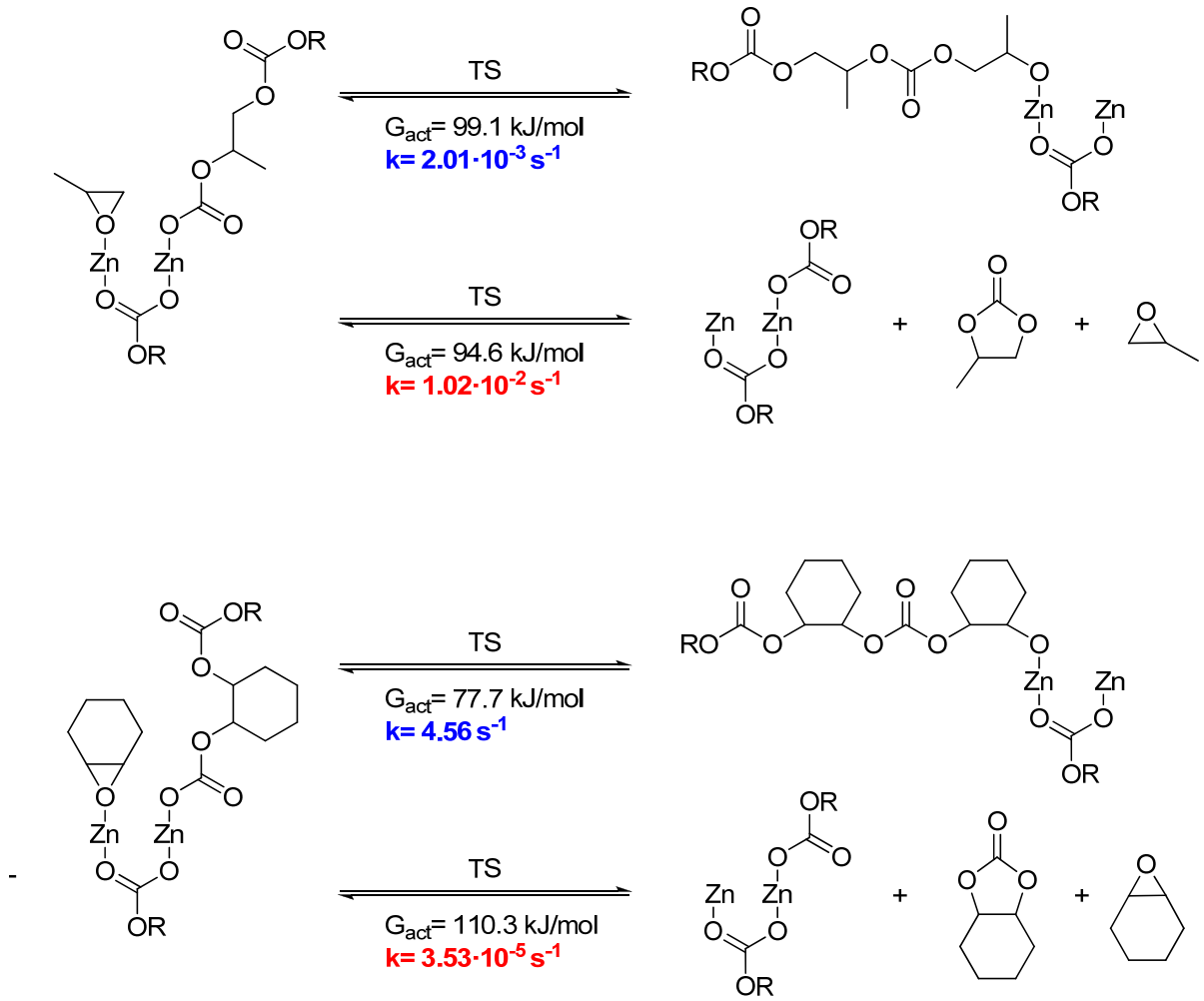
At the beginning of this work the question arose where the reactivity differences of the above mentioned epoxides is coming from. For systematic investigations the dinuclear zinc catalyst published by *Williams et al.* was used. This complex showed the typical behavior in the reaction of CO_2 and oxiranes. Formation of copolymer with cyclohexene oxide and propylene carbonate in case of propylene oxide (s. scheme 1).



scheme 1: Dinuclear zinc catalyst and the reaction with epoxides.

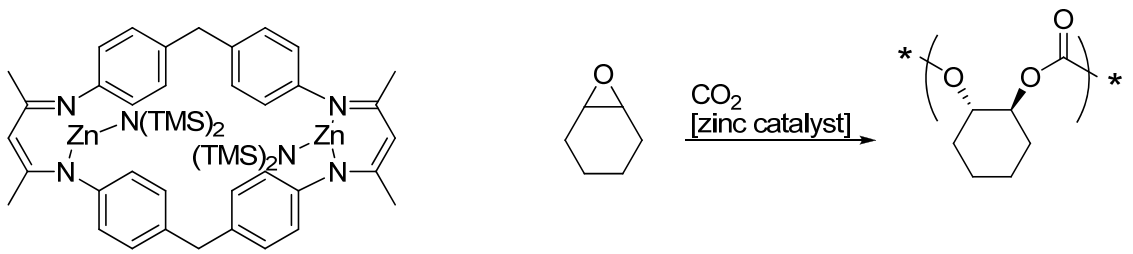
Preliminary work demonstrated catalyst poisoning by neither propylene oxide nor propylene carbonate. Kinetic investigations of the back biting reaction supported the underlying mechanism. Alterations were determined in the experiments concerning the chain propagation. This was explained by the complex mixture of possible reaction pathways. These results and theoretical calculations showed no real differences in the reaction profile of cyclohexene oxide compared to propylene oxide. Only poly(cyclohexene carbonate) and propylene carbonate is obtained in terpolymerisation reactions of cyclohexene oxide, propylene oxide and carbon dioxide with variable feeds. The product selectivity is reflected by the ratio of the used epoxides. It is important to mention that no propylene carbonate units were detected in the polymer chain.

Only a very fast depolymerisation reaction in the case of propylene oxide could explain the experimental results. Quantum mechanical investigations show comparable thermodynamic values in the ring opening reaction. Further calculations with complex basis sets and calculation method also support the hypothesis of very fast back biting reaction (s. scheme 2).



scheme 2: Theoretical calculations of the rate constants of co- and depolymerisation for propylene and cyclohexene oxide.

New concepts for catalyst design were derived from these results. The zinc catalysts have to successfully suppress the back biting reaction. Therefore a stronger bond between the growing polymer chain and the metal center is necessary. This has to be achieved by a stronger Lewis acidity of the zinc ions. Consequently β-diketiminates as ligand structure are extremely promising as the electronic variation of the ligand directly influences the Lewis acidity of the bound metal. New dinuclear zinc complexes were synthesized because of the bimetallic mechanism (s. scheme 3).



scheme 3: New catalyst structure and copolymerisation of cyclohexene oxide and carbon dioxide.

The selectivity of the literature unknown catalysts was extremely high (99%) of polycarbonate compared to cyclic carbonate. The obtained activities of this complex triple the highest reported values in literature for the copolymerisation of cyclohexene oxide and CO_2 with dinuclear zinc catalysts. For a better understanding of this very fast copolymerisation kinetic measurements were conducted. The rate equations show a dependence of the applied pressure (s. equation 1)

$$r = k \cdot [CHO]^0 \cdot [CO_2]^1 \cdot [catalyst]^1 \text{ for 5-25 bar } CO_2$$
$$r = k \cdot [CHO]^1 \cdot [CO_2]^0 \cdot [catalyst]^1 \text{ for 25-45 bar } CO_2$$

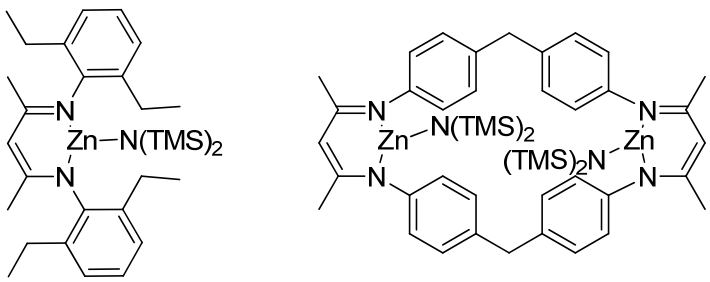
equation 1: Measured rate equations for both pressure regimes.

Compared with the results obtained by *Coates et al.* for low pressures major differences for the order in oxirane and carbon dioxide were obvious (s. equation 2). The catalysts show structural accordance; therefore a change in mechanism can be excluded. However the results were explained by the shift of the rate determining steps (s. scheme 4).

$$r = k \cdot [CHO]^1 \cdot [CO_2]^0 \cdot [catalyst]^{1,7} \text{ for 10 bar } CO_2$$

equation 2: Rate equation for mononuclear β-diketiminato zinc complexes

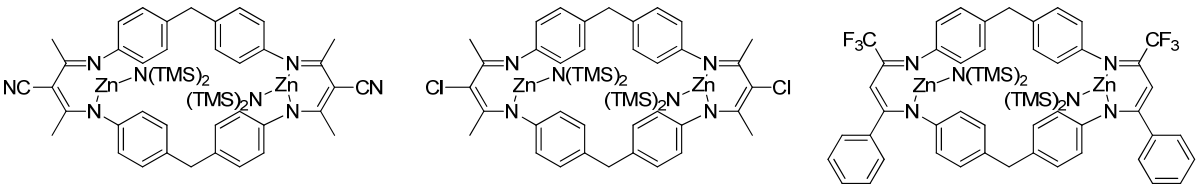
The rate determining step in the copolymerisation with the mononuclear catalysts is the ring opening of the epoxide (s. equation 2). The dinuclear catalysts synthesized in this work assume a perfect geometrical arrangement for the ring opening reaction. As a result the S_N2 reaction was strongly accelerated, so the CO_2 insertion became rate limiting. In cases of high CO_2 pressures the rate limiting step is shifted to the oxirane incorporation, as the rate of the insertion reaction raises with increasing carbon dioxide concentration.



scheme 4: Structural comparison of the mono- and dinuclear complexes.

The assignment of these enormous enhancements of activity by the spatial arrangement achieved by the flexible tether to the propylene oxide and carbon dioxide copolymerisation

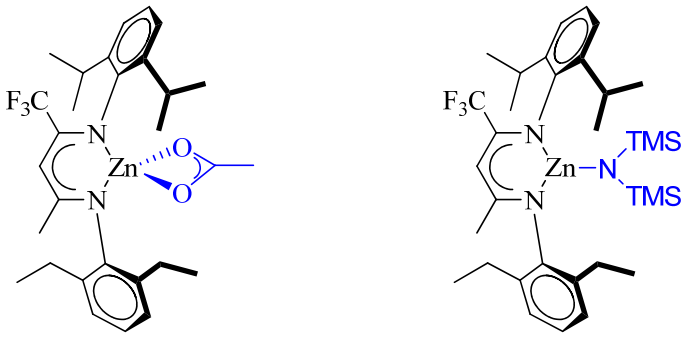
should be possible with an increase of the Lewis acidity of the zinc centers. Therefore three more catalysts were synthesized (s. scheme 5).



scheme 5: Bimetallic complexes with electron withdrawing groups.

The catalyst with the cyano groups was not considered in the copolymerisation reaction because of the heterogeneous nature of the catalyst due to coordination polymers. Chlorine as a weakly binding ligand for zinc improved the solubility of the complex. However the copolymerisation activity for cyclohexene oxide and CO_2 was only slightly increased. This was attributed to the remaining coordination of the chlorine to the active center thereby blocking the site necessary for epoxide coordination. The synthesis of the trifluoromethylsubstituted complex clearly increased the solubility and excluded all coordination effects mentioned above. The rate of carbon dioxide cyclohexene oxide copolymerisation was again increased by a third compared to the unsubstituted catalyst.

All known zinc-based catalysts for the copolymerisation of propylene oxide and carbon dioxide bear acetate or alkoxy groups to initiate the reaction. The hexamethyldisilylamide initiator is unknown to start this reaction. Therefore two mononuclear catalysts were synthesized, one with acetate and the other with hexamethyldisilylamid as counter ion (s. scheme 6). It was shown that both complexes are active in the copolymerisation of CO_2 and propylene oxide.



scheme 6: The catalysts used for the comparison of the initiators.

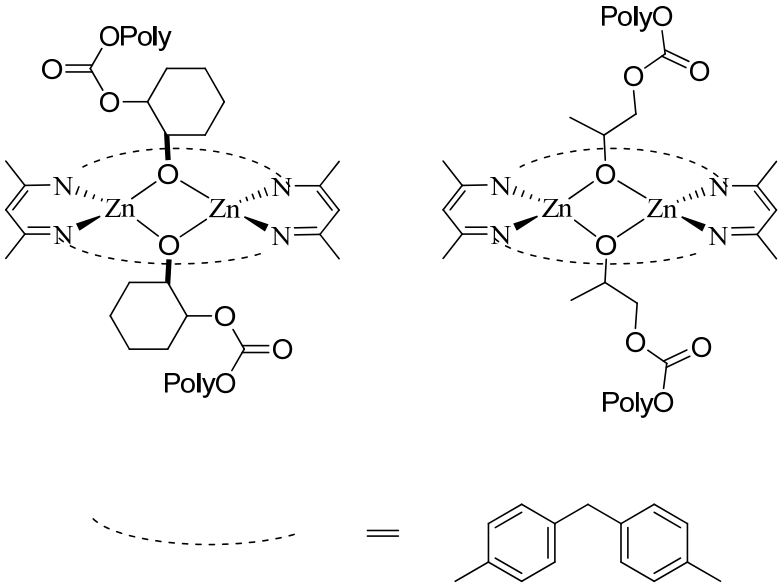
With this result all catalysts shown in scheme 5 were tested in the PO/CO_2 copolymerisation. All reactions with the different catalysts except the trifluormethyl substituted complex provided the same outcome. With a conversion of less than 1% an equimolar ratio of propylene carbonate and poly(propylene carbonate) was obtained. However in the case of the CF_3 sub-

stitution pattern the selectivity for polycarbonate formation is very high and exceeds 99%. The result clearly proved the hypothesis to inhibit the back biting with increasing Lewis acidity. On the one hand the catalysts are able to form the desired polycarbonate. On the other hand this is only possible under harsh reaction conditions and with small quantities. Hence the increase of the Lewis acidity is a key feature, however another part to accomplish the poly(propylene carbonate) formation at high rates is still missing. The very low conversions indicate a mechanistic step with high activation energy. This fact and the further synthetic strategy are discussed in chapter 6.

Nevertheless the methodical investigations of the reactivity differences of propylene and cyclohexene oxide in the copolymerisation with CO_2 have enabled the synthesis of catalysts with the highest reported activities in CO_2/CHO copolymerisation. The electronic modifications of the ligand structures led to even higher activities. With this catalyst system further substitutions patterns are possible, which would lead to the first dinuclear zinc catalyst for the copolymerisation of propylene oxide and carbon dioxide.

6. Ausblick

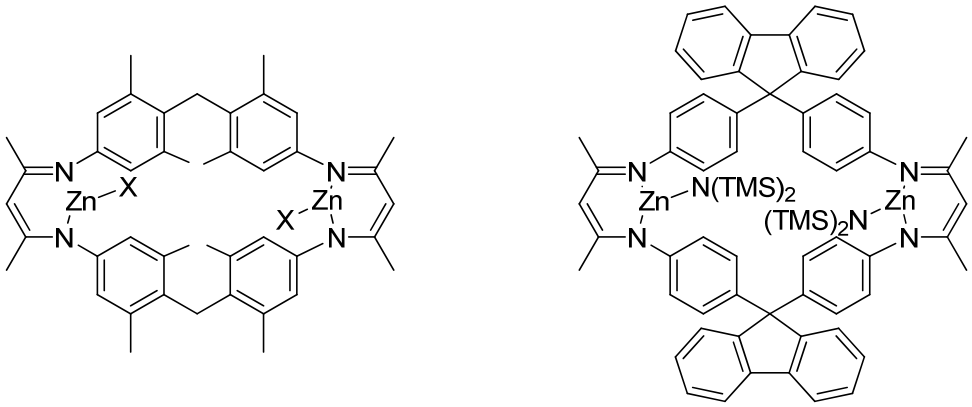
Wie in Kapitel 3.2.1.6 beschrieben liefern alle dinuklearen BDI-Komplexe nur sehr geringe Umsätze in der Copolymerisation von Propylenoxid und Kohlenstoffdioxid. Die niedrige Anzahl an erfolgreichen Katalysezyklen deutet auf einen sehr tiefliegenden resting state, oder eine schwer überwindbare Barriere in der Copolymerisation hin. Rechnungen von Dr. Peter Deglmann zeigen, dass die Bildung von überbrückenden Alkoxyspezies eine thermodynamisch sehr stabile Verbindung im Falle von Propylenoxid erzeugt (s. Schema 49).



Schema 49: Bildung der μ-Oxospezies für Cyclohexenoxid und Propylenoxid.

Die Bildung dieser viergliedrigen Ringe ist durch die bereits erwähnte flexible Verbindung über eine Methylenbrücke zwischen den beiden aromatischen Systemen möglich. Der Zink-Zink-Abstand wird in diesen Verbindungen sehr klein. Durch den größeren sterischen Anspruch des Cyclohexanrings im Falle von PCHC ist diese Verbindung thermodynamisch und kinetisch nicht so stabil wie für Propylenoxid.

Um nun zu verhindern, dass bei der Copolymerisation von Propylenoxid und CO_2 die thermodynamische Senke zu groß wird, darf der Metall-Metall-Abstand bestimmte Werte nicht unterschreiten. Allerdings soll eine gewisse Flexibilität des Ligandengerüstes gewahrt bleiben, um die hohen Aktivitäten von der Copolymerisation von Cyclohexenoxid und Kohlenstoffdioxid auf die von PO und CO_2 zu übertragen.



Schema 50: Sterische Variation der Komplexe.

In Schema 50 sind zwei Konzepte für die Verhinderung der sehr kleinen Zink-Zink-Abstände gezeigt. Bei der Verbindung links soll die sterische Abstoßung der Methylgruppen ein zu starkes „Zuklappen“ des Komplexes in der μ-Oxospezies verhindern. Der rechte Katalysator zielt auf die Ringspannung im Fluorenylfragment ab. Durch das relativ starre Gerüst der Phenylgruppen ist der Winkel im Fünfring kleiner als 109,5 °. Deshalb wird der Winkel zwischen den beiden BDI-Einheiten naturgemäß größer. Das angesprochene „Zuklappen“ ist somit ebenfalls gehindert.

Nach der elektronischen Variation muss nun in einer Folgearbeit die sterische Umgebung der Katalysatoren für die Copolymerisation von Propylenoxid und Kohlenstoffdioxid optimiert werden.

7. Experimenteller Teil

7.1. Allgemeiner Teil

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

Lösungsmittel

Absolutierte Lösungsmittel für den Einsatz in feuchtigkeitsempfindlichen Reaktionen wurden nach Standardverfahren[125] getrocknet und unter Argonatmosphäre aufbewahrt bzw. frisch destilliert eingesetzt.

CH_2Cl_2 wurde über Phosphorpentoxid getrocknet und anschließend destilliert. THF, Et_2O, Pentan, Toluol wurden aus einer Lösungsmitteltrocknungsanlage der Firma *MBraun* (Typ: MB SPS) bezogen.

Reagenzien

Kommerziell erhältliche Reagenzien wurden falls nicht anders erwähnt wie geliefert ohne weitere Reinigung direkt eingesetzt. Epoxide wurden über CaH_2 gerührt und anschließend destilliert.

Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Kernresonanzspektren wurden an einem Burker AV 300 aufgenommen. Die Angabe der chemischen Verschiebung erfolgt in δ-Werten (ppm) und bezieht sich auf den Restprotonengehalt des verwendeten Lösungsmittels ($CDCl_3$: ^1H, s, 7.26 ppm, ^{13}C, t, 77.0 ppm, DMSO-d^6: ^1H, quin, 2.50 ppm, ^{13}C, t, 39.4 ppm, DCM-d^2: ^1H, t, 5.32 ppm, ^{13}C, quin, 53.8 ppm, Tce-d^2: ^1H, s, 5.91 ppm, ^{13}C, t, 74.2 ppm).

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

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

Infrarotspektroskopie (IR)

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

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

Elementaranalyse (EA)

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

Massenspektroskopie (MS)

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

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

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

Matrixunterstützte-Laserdesorptions-Ionisation mit Flugzeitmassenanalysator (MALDI-TOF) Massenspektren wurden an einem *Bruker*-Daltonic Gerät mit einer Dithranol-Matrix (1,8,9-Trihydroxyanthracen) aufgenommen.

Gelpermeationschromatographie (GPC)

Für die Gelpermeationschromatographie wurde eine GPC 50 der Firma *Varian* verwendet (HPLC-Pumpe Mod. 510). Als Detektoren dienten ein RI-Detektor und ein Viskositäts-Detektor. Die verwendeten Säulen waren mit PLgel 5 µm (mixed B 60 cm). Als Eluent diente

Chloroform. Die Kalibrierung erfolgte anhand von Poly(styrol)standards und die Auswertung mithilfe einer Auswertesoftware (CIRUS).

Dünnschichtchromatographie (DC)

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

Säulenchromatographie

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

7.2. Spezieller Teil

7.2.1. Quantenchemische Methoden

Alle Berechnungen mit dem Becke-Perdew-86 Funktional[126-128] (BP86) werden mit dem Programmpacket TURBOMOLE[48] mit einer effektiven RI-J Näherung durchgeführt.[127] Dies schließt ebenfalls alle Strukturoptimierungen mit SV(P)[129] Basissatz in Kombination mit der Näherung eines elektrischen Leiters (dielektrische Konatene $\varepsilon=\infty$) nach dem Lösungsmodel COSMO mit ein.[130] Thermodynamische Funktionen werden nach dem Standard der statistischen Thermodynamik bei einer Temperatur von 60 °C berechnet. Aufgrund der Größe der betrachteten Spezies wird nur das Konfomer mit der geringsten Energie berücksichtigt. Da Systeme mit 80-100 Atomen typischerweise sehr geringe Energievibrationen aufweisen, führt die Näherung der unabhängigen Schwingungseigenzustände innerhalb der harmonischen Näherung zu Artefakten. Anstelle kleinere Modelle zu verwenden, werden die entropischen Anteile der Schwingungseigenzustände berechnet. Die Lösung der Moleküle wurde mit Hilfe der COSMO-RS-Methode durchgeführt.[131] Dies bedeutet eine genaue Betrachtung der elektrostatischen Effekte der intermolekularen Wechselwirkungen für die Mehrkomponentensysteme.[132] Dadurch werden weitere Rechnungen auf dem BP86 Level mit einem TZVP[133] Basissatz nötig, wobei in beiden Fällen eine gasförmige und elektrisch leitende Umgebung berücksichtigt werden muss. Daher wird Toluol als Modellsystem gewählt, obwohl die Lösung aus dem entsprechenden Comonomer Propylenoxid, oder Cyclohexenoxid relevanter wäre. Für die bessere Vergleichbarkeit aller Experimente wird die gleiche Umgebung gewählt. Der Kohlenstoffdioxiddruck wird auf 10 bar eingestellt.

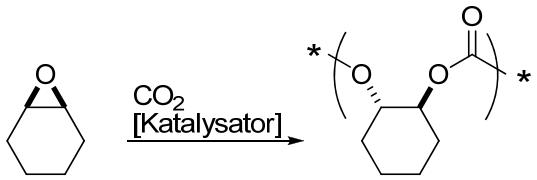
Für die Betrachtung chemischer Mechanismen werden genauere DFT Rechnungen mit dem M06-Funktionsal[134] durchgeführt. Hierfür wurde das Programmpacket NWChem verwendet.[135-136] Als Basissatz wurde def2-TZVP [136] benützt.

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

7.2.2. Experimentelle Versuchsdurchführungen

Der dinukleare Zinkkomplex nach *Williams et al.* wird nach folgender Literaturanweisung synthetisiert.[112]

7.2.2.1. Allgemeine Vorschrift für die Copolymerisation von Cyclohexenoxid und Kohlenstoffdioxid



Dinuklearer Zinkkatalysator (in den Verdünnungen Katalysator/Epoxid [mol/mol]: 1/1000, 1/2000, 1/4000, 1/8000, 1/10000) wird in Cyclohexenoxid (2.5 mL, 24.8 mmol, 1.0 eq., oder 5.0 mL, 49.6 mmol, 1.0 eq.) gelöst. Der Autoklav wird unter den gewünschten CO_2 Druck (5, 10, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50 bar) gesetzt. Der Reaktor wird nun auf die gewünschte Temperatur (80, 90, 95, 100, 110, 120 °C) geheizt, oder wurde eine Stunde vor der Reaktion bei der Temperatur inkubiert. Nach der Reaktion (0.5-72 Stunden) wird diese nach dem Entnehmen eines Aliquotes durch die Zugabe von Methanol (1.0 mL) und Salzsäure (10.0 mL, 1.0 M) abgebrochen. Anschließend wird mit Methylenchlorid extrahiert und die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet. Nach Filtration und dem Entfernen des Lösungsmittels wird das Polycarbonat in einem Vakuumtrockenschrank bis zu einem konstanten Gewicht getrocknet.

Poly(cyclohexencarbonat)

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$, 292 K): δ [ppm] = 4.58 (s, 39 H), 4.44-4.25 (m, 1 H), 1.30-2.04 (m, 166 H).

^{13}C-NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$, 292 K, PCHC): δ [ppm] = 153.3-153.9, 52.30, 24.6, 19.6.

Charakteristische Signale der Nebenprodukte

Cis-Cyclohexencarbonat:

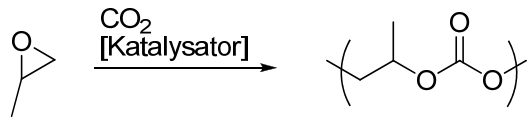
^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$, 292K): δ [ppm] = 3.99 (m, 2 H)

^{13}C-NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$, 292 K, PCHC): δ [ppm] = 137.7

Polyetherbindungen

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$, 292 K): δ [ppm] = 3.36 (s, br., 2 H)

7.2.2.2. Allgemeine Vorschrift für die Copolymerisation von Propylenoxid und Kohlenstoffdioxid



Dinuklearer Zinkkatalysator (in den Verdünnungen Katalysator/Epoxid [mol/mol]: 1/1000, 1/2000, 1/4000, 1/8000, 1/10000) wird in Propylenoxid (2.5 mL, 35.7 mmol, 1.0 eq., oder 5.0 mL, 71.4 mmol, 1.0 eq.) gelöst. Der Autoklav wird unter den gewünschten CO_2 Druck (10, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50 bar) gesetzt. Der Reaktor wird nun auf die gewünschte Temperatur (25, 40, 60, 80, 100 °C) geheizt, oder wurde eine Stunde vor der Reaktion bei der Temperatur inkubiert. Nach der Reaktion (0.5-72 Stunden) wird diese nach dem Entnehmen eines Aliquotes durch die Zugabe von Methanol (1.0 mL) und Salzsäure (10.0 mL, 1.0 M) abgebrochen. Anschließend wird mit Methylenchlorid extrahiert und die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet. Nach Filtration und dem Entfernen des Lösungsmittels wird das Polycarbonat in einem Vakuumtrockenschrank bis zu einem konstanten Gewicht getrocknet.

Poly(propylencarbonat)

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$, 292 K): δ [ppm] = 4.97 (d, ^3J=5.7 Hz, 1 H, *CH*), 4.32-4.05 (m, 2 H, CH_2), 1.30 (d, ^3J=5.7 Hz, 3 H, CH_3).

^{13}C-NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$, 292 K): δ [ppm] = 155.1, 73.6, 70.8, 19.7154.4-154.9, 72.3-72.6, 69.2-69.5, 16.3-16.5.

Charakteristische Signale der Nebenprodukte

Propylencarbonat

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$, 292 K): δ [ppm]c = 4.82 (sext, 1 H, *CH*, ^3J=6.72 Hz) 4.52 (t, 1 H, CH_2), 3.98 (dd, 1 H, CH_2, ^3J=7.27 Hz, ^2J=1.04 Hz), 1.44 (d, 3 H, CH_3, ^3J=6.24 Hz).

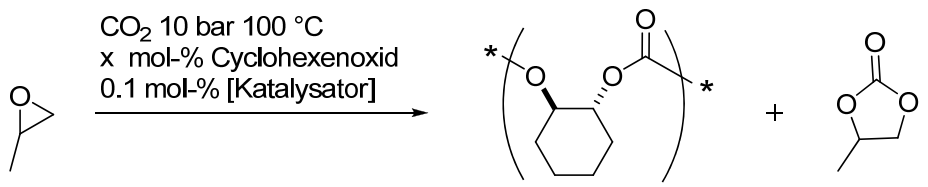
^{13}C-NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$, 292 K): δ [ppm] = 155.1, 73.6, 70.8, 19.7.

Polyetherbindungen

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$, 292 K): δ [ppm]c = 3.50 (s, br., 3 H)

^{13}C-NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$, 292 K): δ [ppm] = 73.0-76.0, 17.2-18.8.

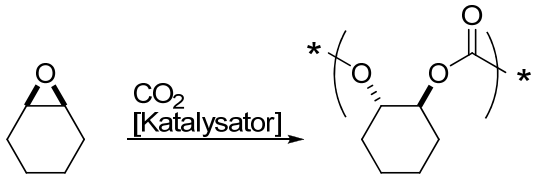
7.2.2.3. Allgemeine Vorschrift für die Terpolymerisation von Propylenoxid, Cyclohexenoxid und CO_2



Der Katalysator nach *Williams et al.* (0.1 mol-% bezogen auf die Summe der Molmengen der Epoxide) wird in Propylenoxid gelöst und die gewünschte Menge an Cyclohexenoxid zugegeben. Der Reaktor wird auf 100 °C erwärmt und unter den geforderten CO_2 Druck gesetzt. Nach 24 h Reaktionszeit wird diese nach dem Entnehmen eines Aliquotes durch die Zugabe von Methanol (1.0 mL) und Salzsäure (10.0 mL, 1.0 M) abgebrochen. Anschließend wird mit Methylenchlorid extrahiert und die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet. Nach Filtration und dem Entfernen des Lösungsmittels wird das Polycarbonat in einem Vakuumtrockenschrank bis zu einem konstanten Gewicht getrocknet.

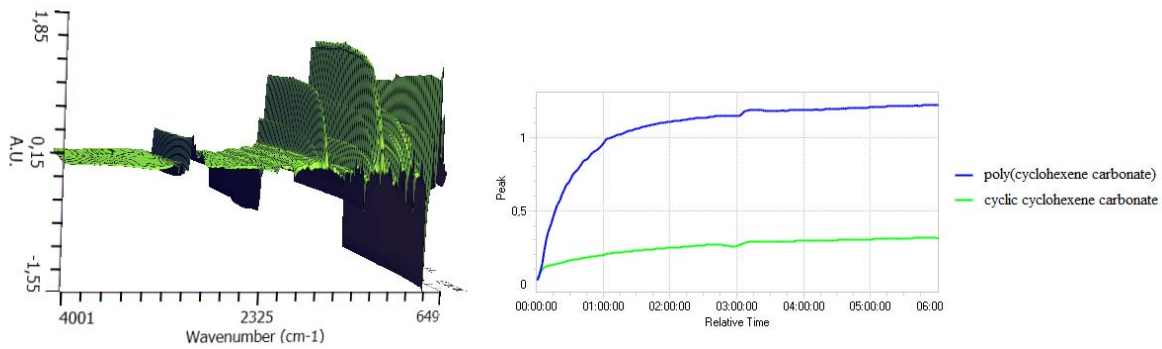
Verhältnis CHO/PO	Propylenoxid in mL, (mmol)	Cyclohexenoxid in mL, (mmol)
9/1	0.27 (3.90)	3.54 (35.10)
7/3	0.82 (11.70)	2.76 (27.30)
1/1	1.36 (19.50)	1.97 (19.50)
3/7	1.91 (27.30)	1.18 (11.70)
1/9	2.46 (35.10)	0.39 (3.90)

7.2.2.4. Allgemeine Vorschrift für die Copolymerisation von CO_2 und Cyclohexenoxid mit online ATR-IR-Spektroskopie



Dinuklearer Zinkkatalysator (in den Verdünnungen Katalysator/Epoxid [mol/mol]: 1/1000, 1/2000, 1/4000, 1/8000, 1/10000) wird in Cyclohexenoxid (2.5 mL, 24.8 mmol, 1.0 eq.) und Toluol (2.5 mL) gelöst. Bei Variation der Cyclohexenkonzentration wird die Lösungsmittelmenge so angepasst, dass das Gesamtvolumen 5.0 mL beträgt. Der Reaktor wurde eine Stunde vor der Reaktion bei der Temperatur (80, 90, 95, 100, 110, 120 °C) inkubiert. Der Autoklav wird nach Zugabe des Reaktionsgemisches unter den gewünschten CO_2 Druck (5, 10, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50 bar) gesetzt. Die Reaktion (0.5-2 Stunden) wird nach dem Entnehmen eines Aliquotes durch die Zugabe von Methanol (1.0 mL) und Salzsäure (10.0 mL, 1.0 M) abgebrochen. Anschließend wird mit Methylenchlorid extrahiert und die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet. Nach Filtration und dem Entfernen des Lösungsmittels wird das Polycarbonat in einem Vakuumtrockenschrank bis zu einem konstanten Gewicht getrocknet.

Beispiel für ein *in situ* IR Spektrum um die Reaktionsordnungen zu bestimmen.



Schema 51: IR Spektren von der Copoylmerisation von Cyclohexenoxid und CO_2 (links), die Signalprofile von Poly(cyclohexencarbonat) und Cyclohexencarbonat (rechts).

Ergebnisse der Ordnungsbestimmung für den Katalysator nach *Williams et al.*

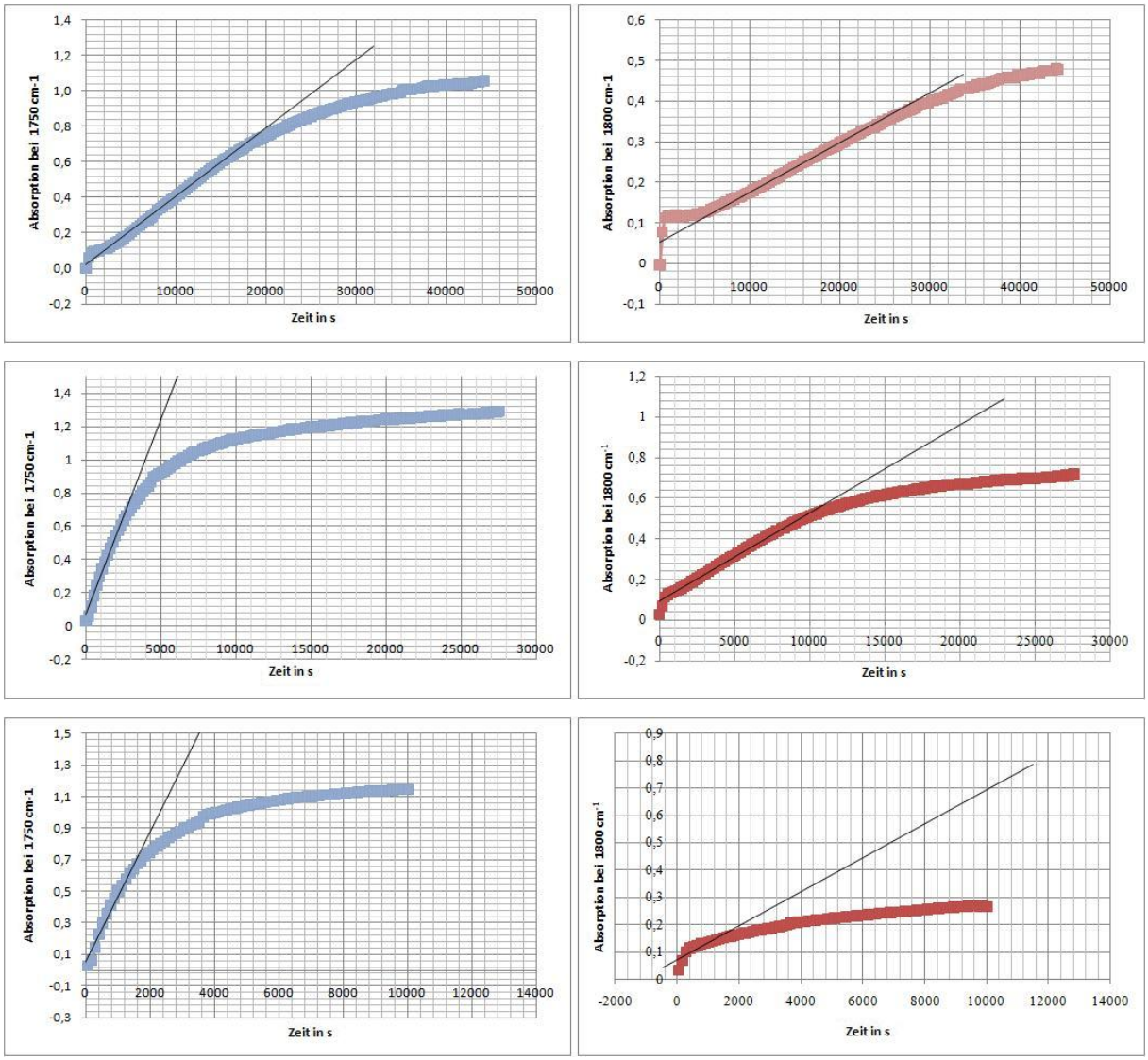


Diagramm 8: Signalprofile und lineare Regression für Poly(cyclohexencarbonat) (links) und Cyclohexencarbonat (rechts) für 0,05, 0,2 und 0,3 mol-% Katalysatorkonzentration (von oben nach unten)

Ergebnisse der Ordnungsbestimmung für den dinuklearen BDI-Katalysator

Die Bestimmung der Anfangsgeschwindigkeit wird bei geringen Umsätzen (<5%) durchgeführt. Die Steigung der linearen Regression wird stets bei selbem Umsatz ermittelt. Somit ist der Effekt einer unterschiedlichen Epoxidkonzentration eliminiert.

Reaktion zum Verifizieren der Homogenität der Katalyse wird zu Beginn ohne Durchmischung durchgeführt. Bei 6:32 wird der Rührer manuell eingeschaltet.

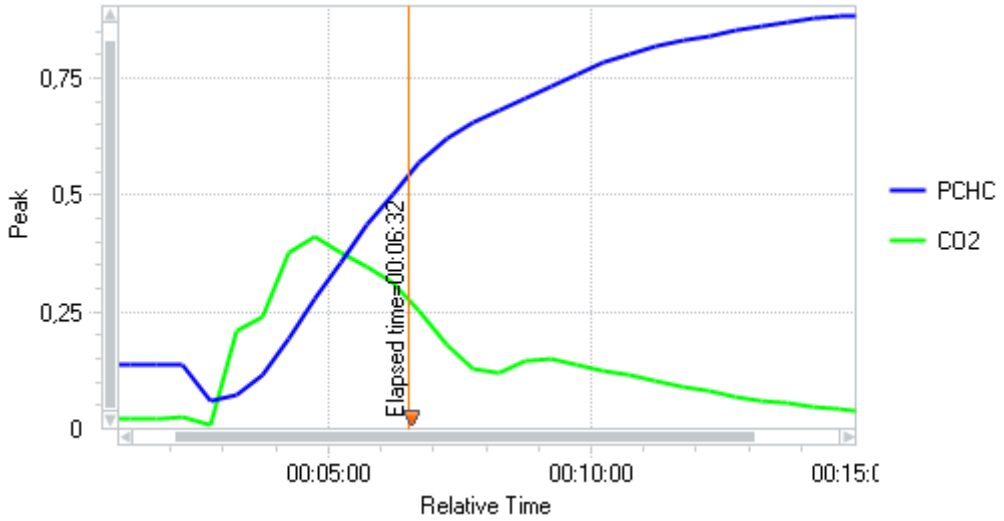
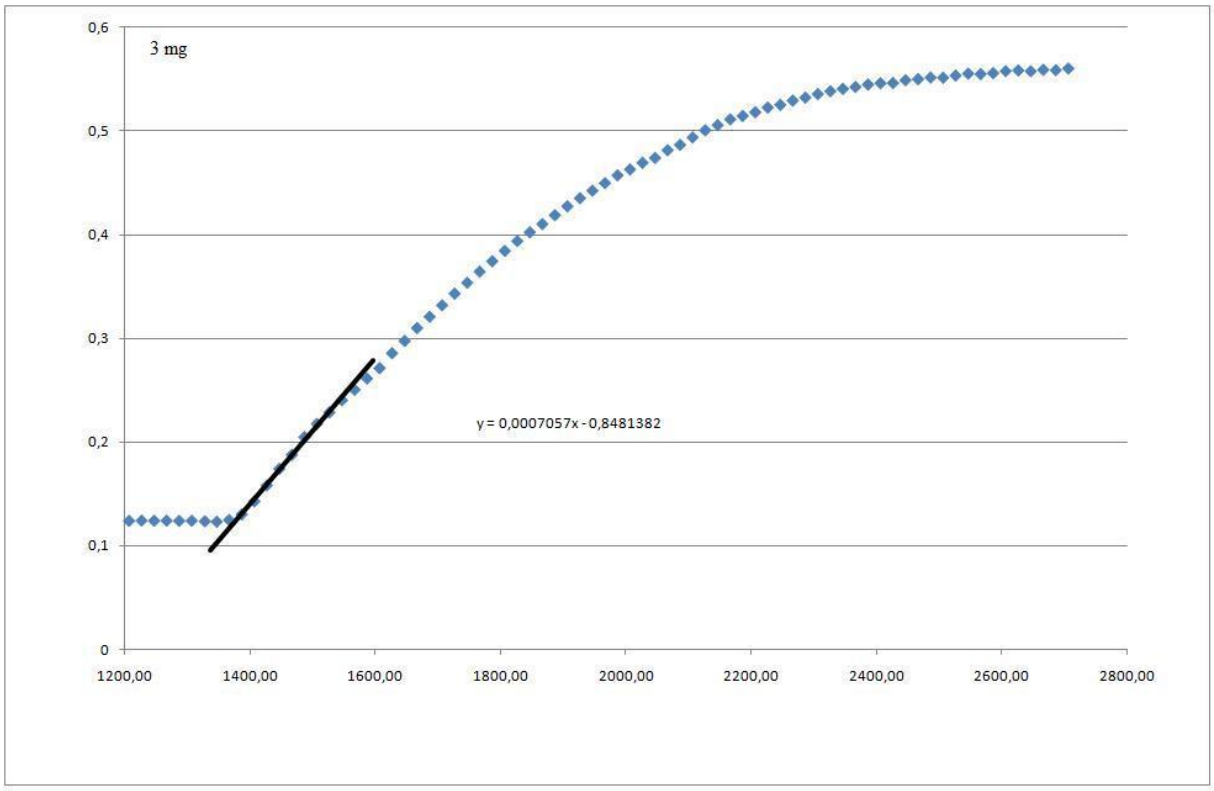
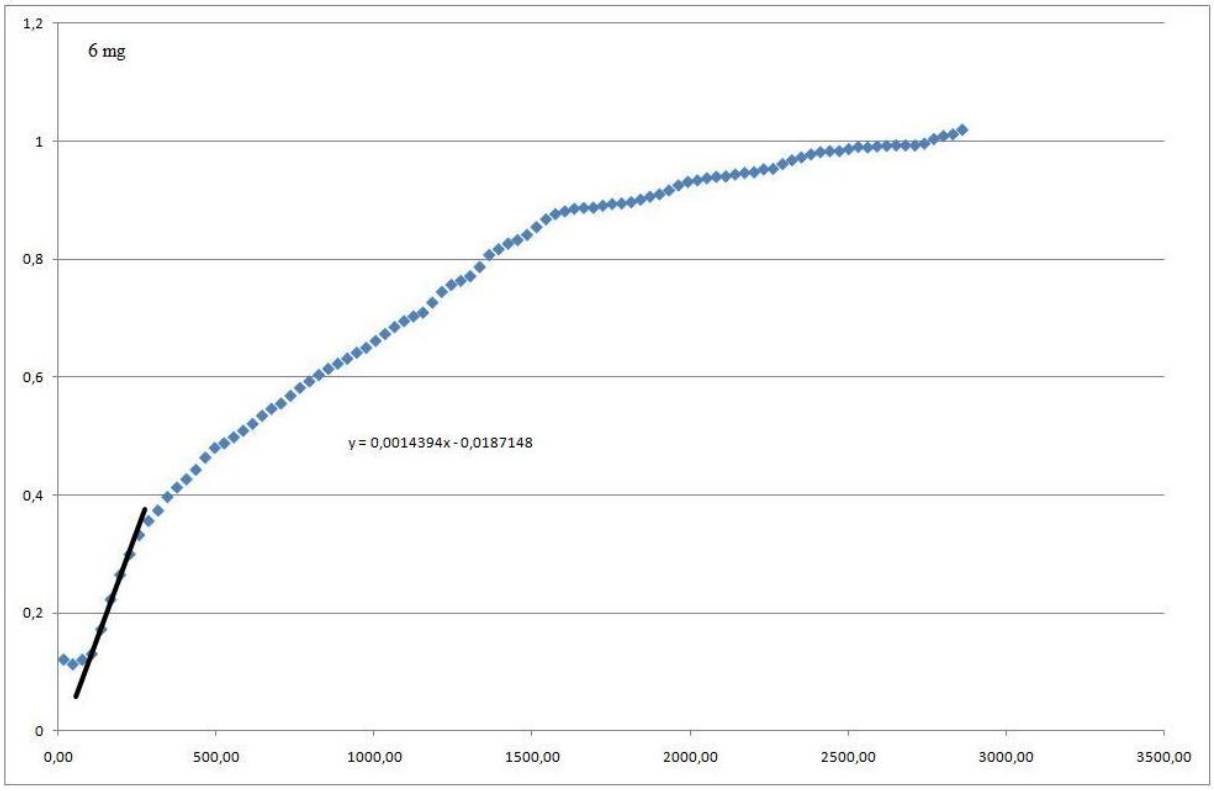
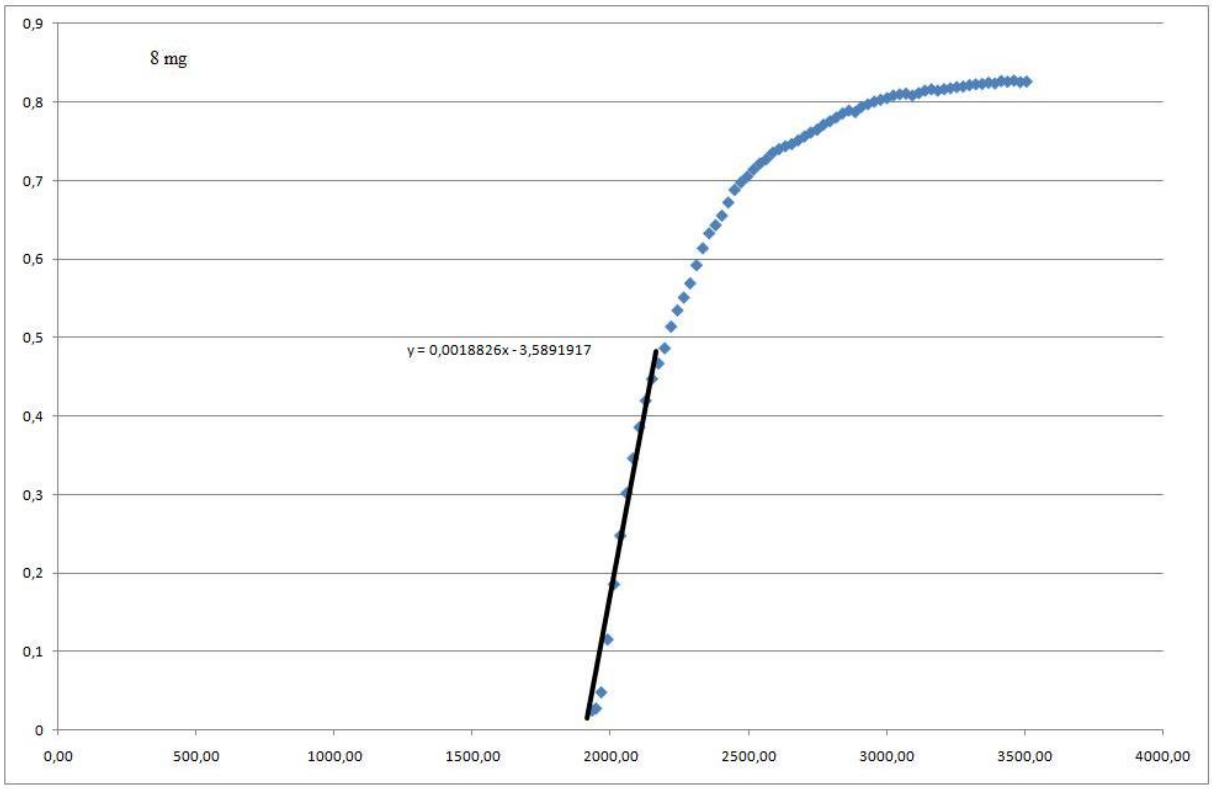


Abbildung 14: Profil der Reaktion von Cyclohexenoxid und CO_2 erst ohne, ab der orangen Linie mit Rühreinsatz.

Ordnungsbestimmung für Katalysator







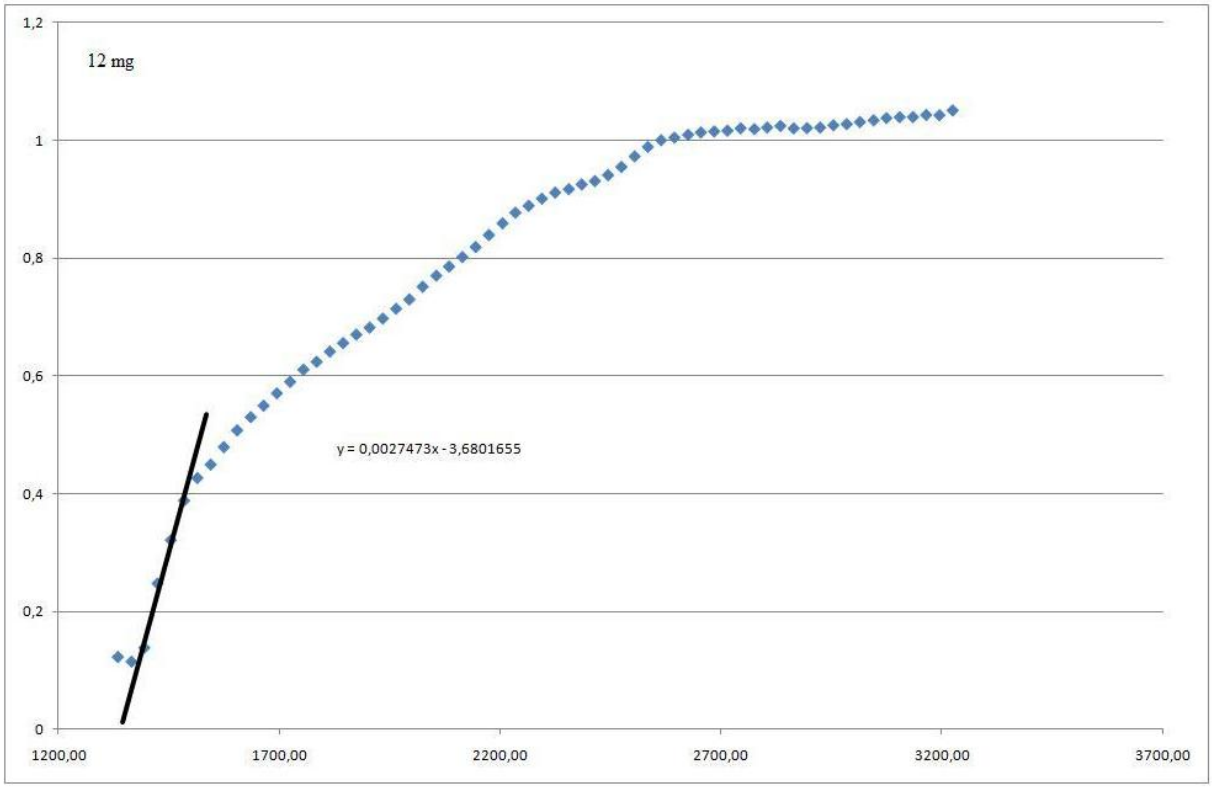
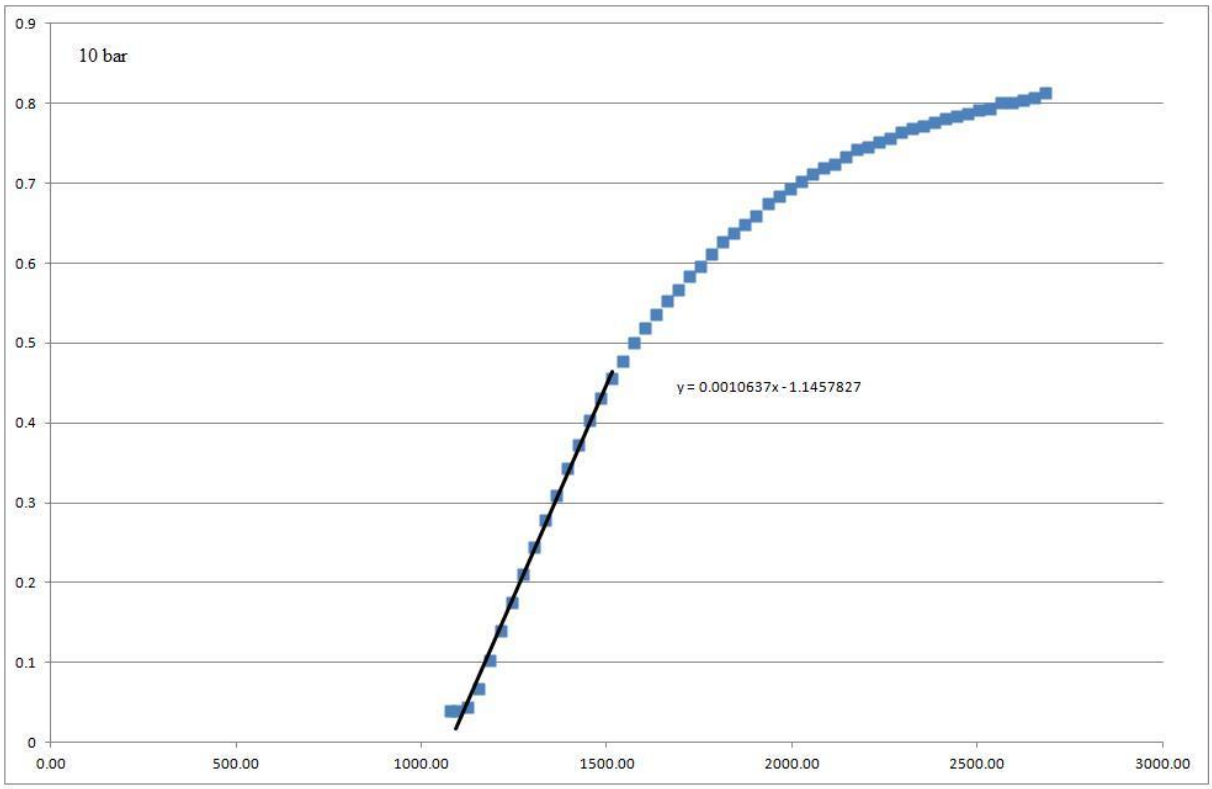


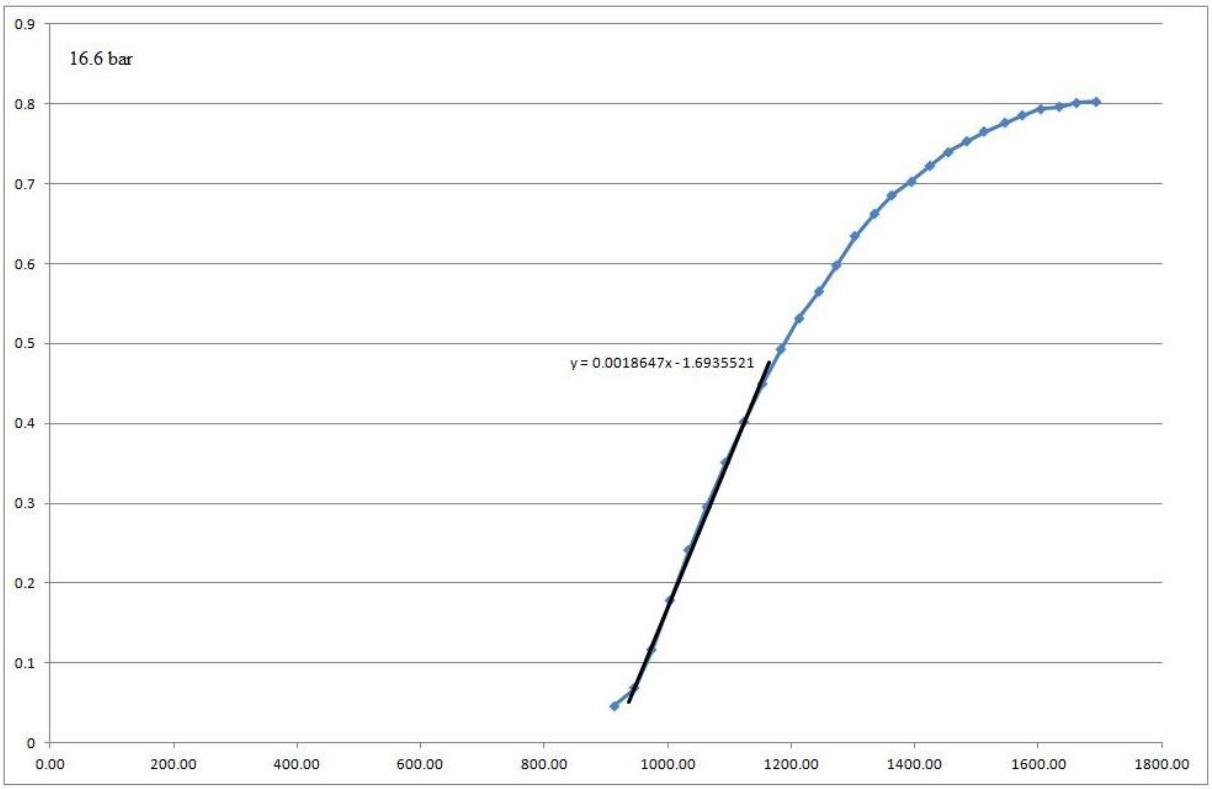
Diagramm 9: In situ IR Messung für 3, 6, 8, 12 mg Katalysator in der Copolymerisation von Cyclohexenoxid und CO_2.

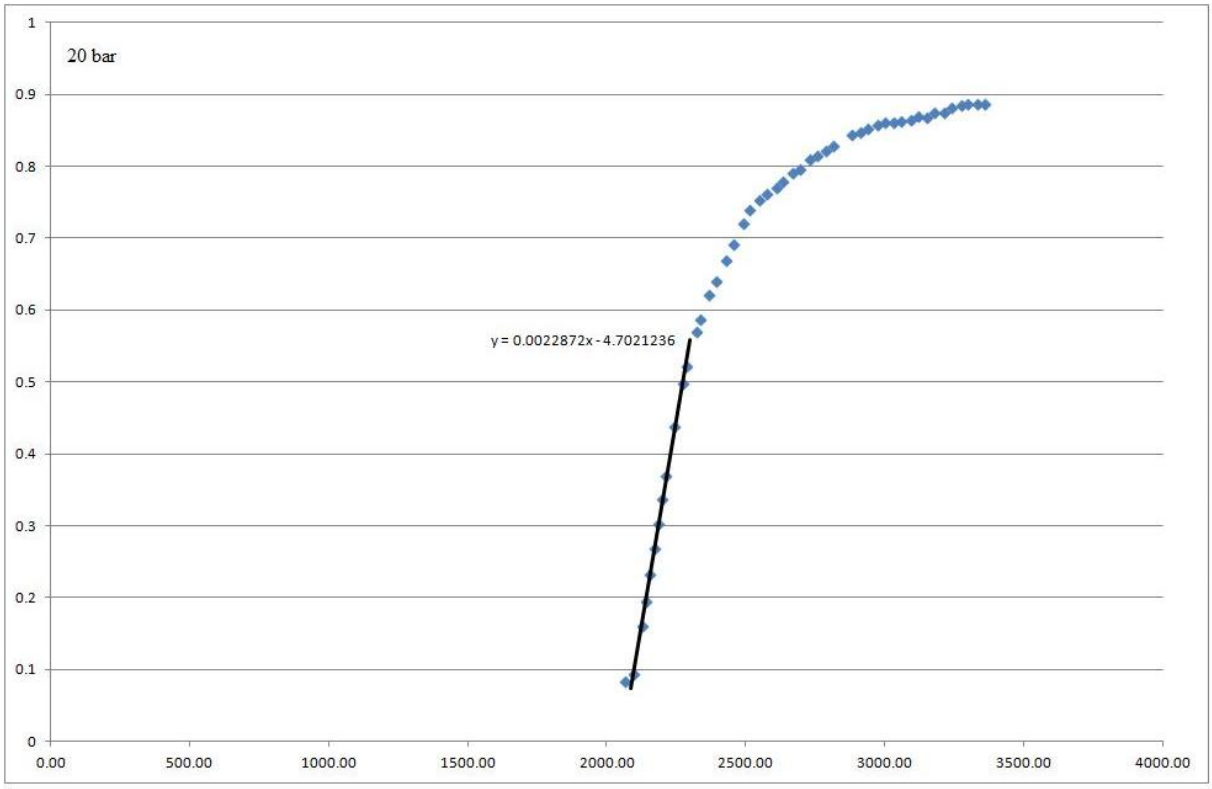
Tabelle 8: Zusammenfassung der Ergebnisse der IR Experimente.

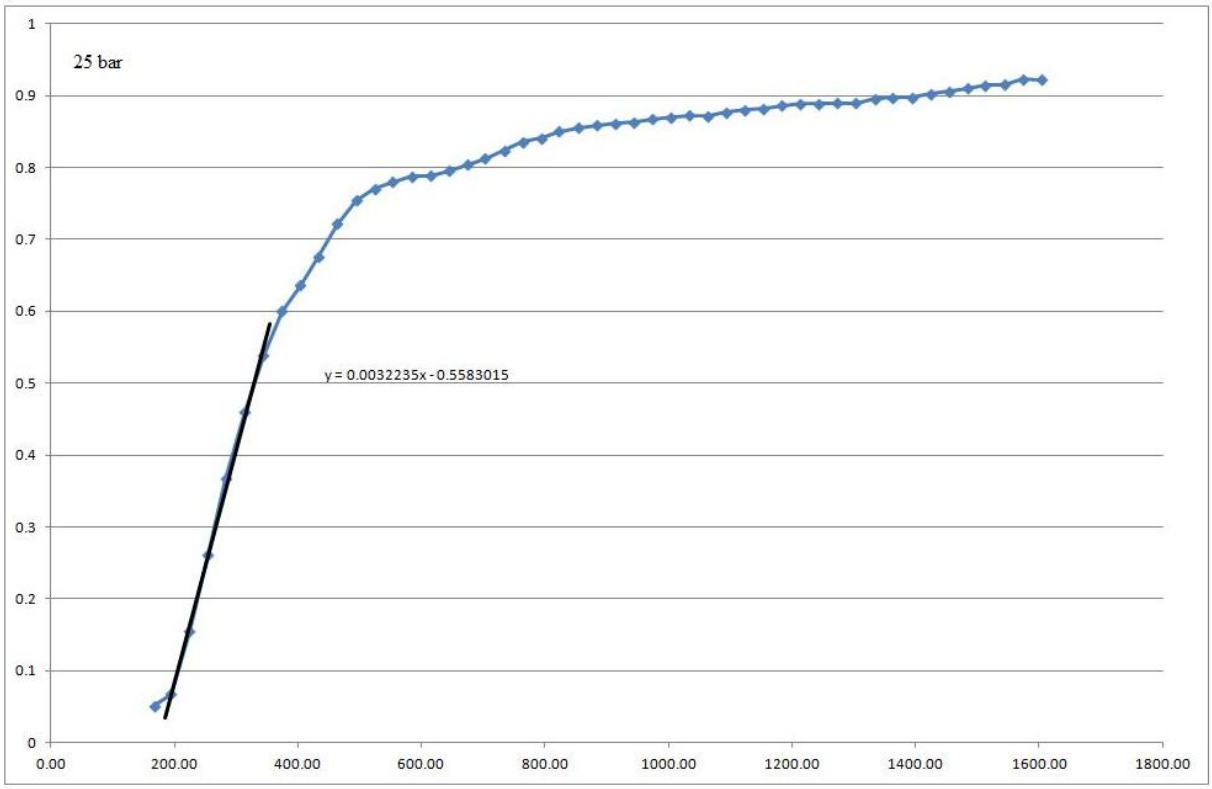
mol-% Kat	n(Kat) [mmol]	V [mL]	c(Kat) [mol/l]	ln(c(Kat))	$v_{(initial)}$	$\ln(v_{(initial)})$
0.05	0.0123	5	0.00246338	-6.0062197	0.0027473	-5.89713667
0.075	0.0082	5	0.00164226	-6.4116848	0.001938	-6.24609877
0.025	0.0062	5	0.00123169	-6.6993669	0.0014394	-6.54352892
0.0125	0.0031	5	0.00061585	-7.392514	0.0007057	-7.25632034

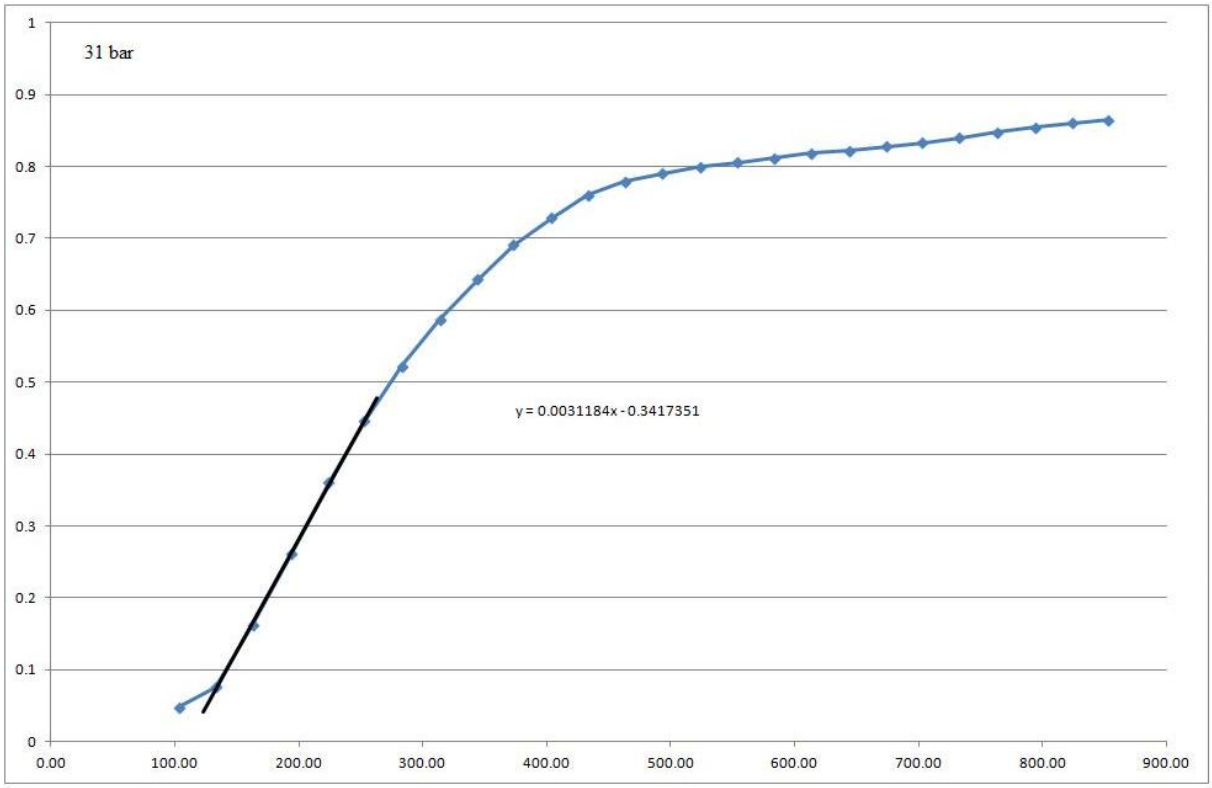
Ordnungsbestimmung für Kohlenstoffdioxid

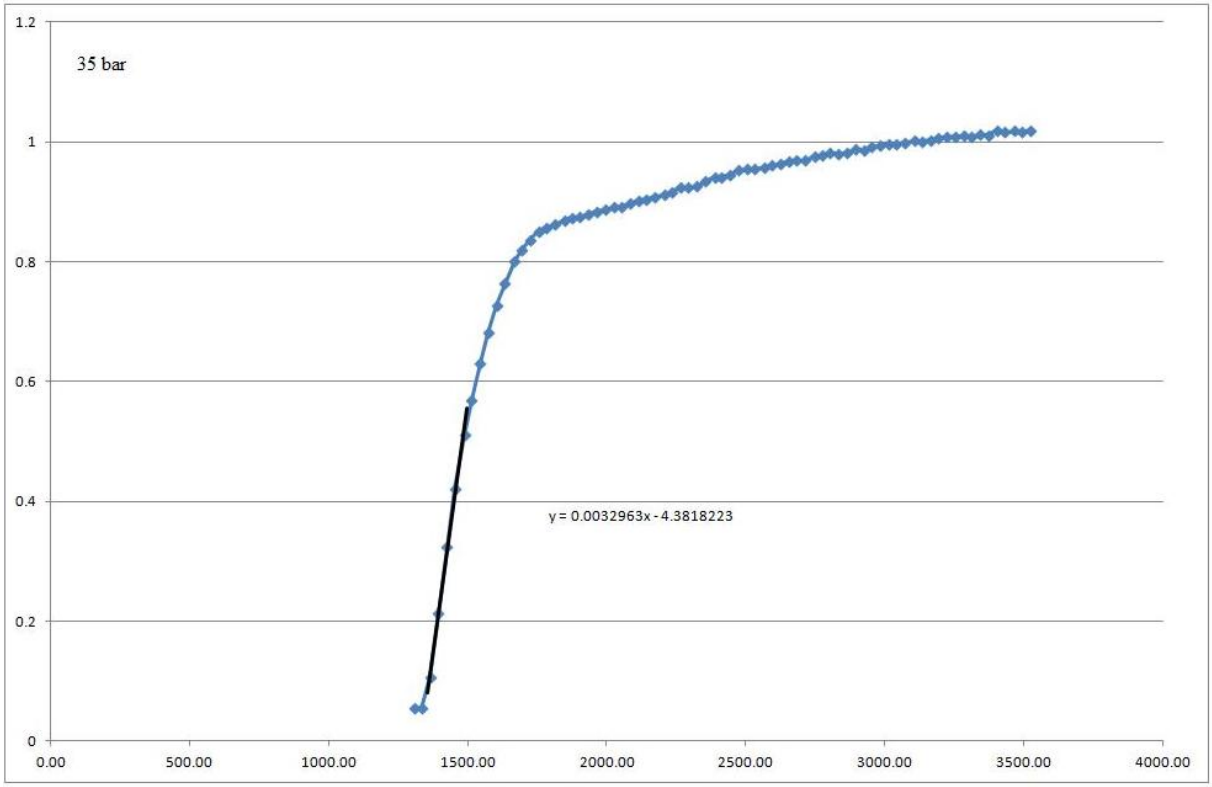





20 bar
y = 0.0022872x - 4.7021236
1
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
0.00
500.00
1000.00
1500.00
2000.00
2500.00
3000.00
3500.00
4000.00


25 bar
y = 0.0032235x - 0.5583015
1
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
0.00
200.00
400.00
600.00
800.00
1000.00
1200.00
1400.00
1600.00
1800.00


31 bar
y = 0.0031184x - 0.3417351
1
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
0.00
100.00
200.00
300.00
400.00
500.00
600.00
700.00
800.00
900.00


35 bar
y = 0.0032963x - 4.3818223
1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
0.00
500.00
1000.00
1500.00
2000.00
2500.00
3000.00
3500.00
4000.00

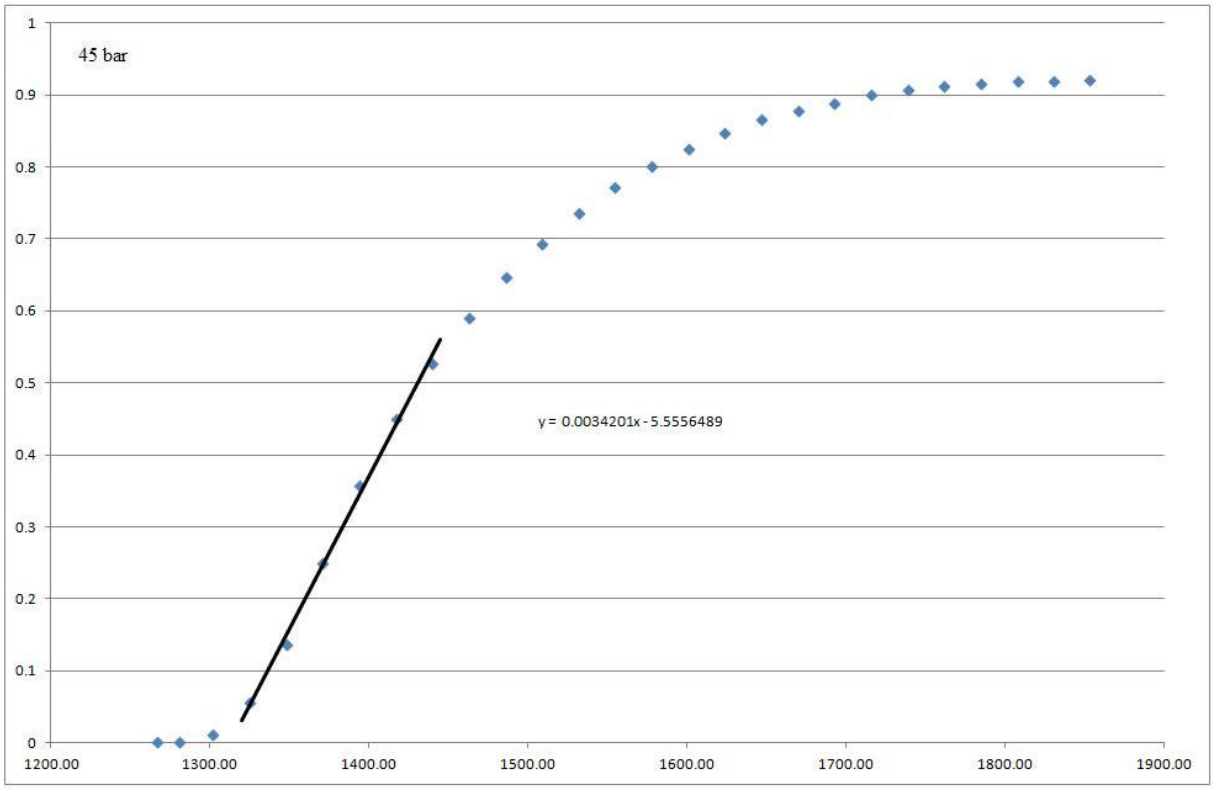


Diagramm 10: In situ IR Messung für 10, 16.6, 20, 25, 31, 35 und 40 bar CO_2 in der Copolymerisation von Cyclohexenoxid und CO_2.

Tabelle 9: Zusammenfassung der Ergebnisse der IR Experimente.

pressure [bar]	V [mL]	ln(p(CO_2))	$v_{(initial)}$	ln($v_{(initial)}$)
10	5	2.30258509	0.0010637	-6.84600188
16.6	5	2.8094027	0.0018647	-6.2846551
20	5	2.99573227	0.0022872	-6.08042692
25	5	3.21887582	0.0032235	-5.73728755
31	5	3.4339872	0.0031184	-5.77043523
35	5	3.55534806	0.0032963	-5.71495465
40	5	3.80666249	0.0034201	-5.67809718

Lineare Abhängigkeit der CO_2 Löslichkeit mit steigendem Druck

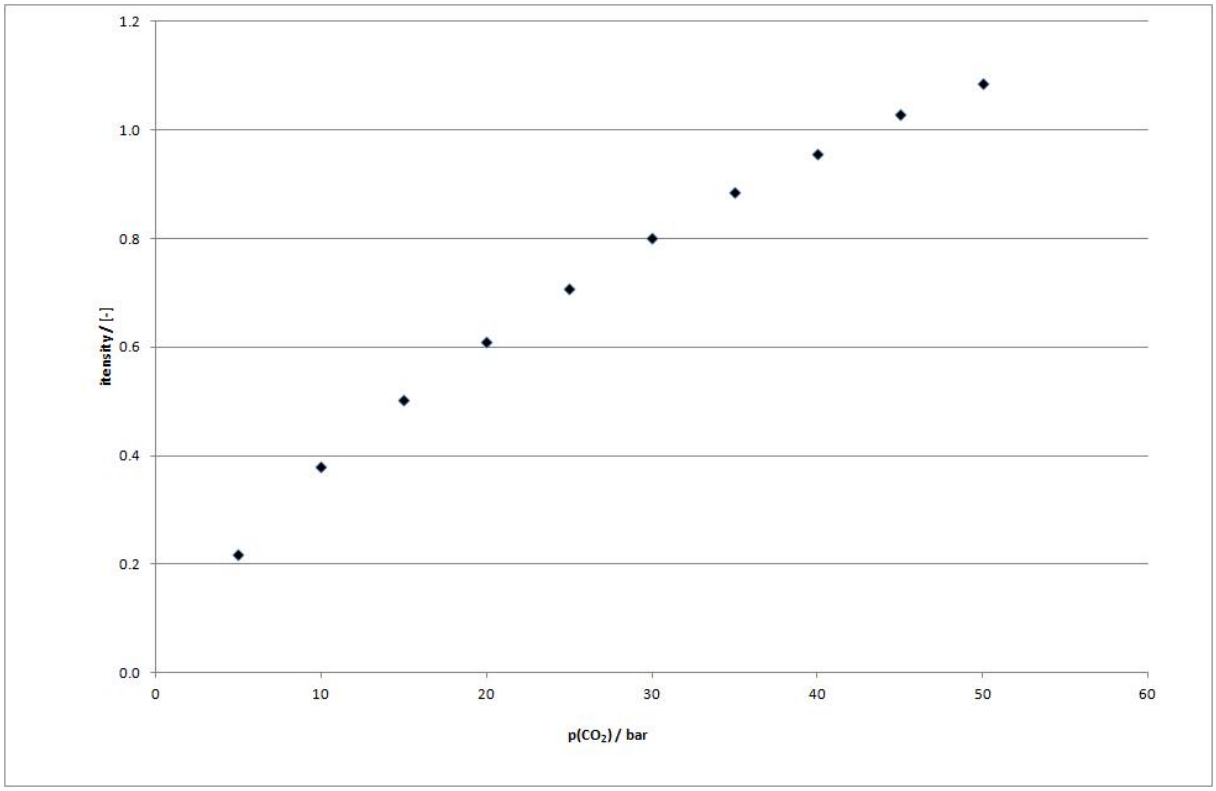


Diagramm 11: Löslichkeit von CO_2 in einer 1/1 (v/v) Mischung von Cyclohexenoxid und Toluol.

Copolymerisation mit verlängerter Reaktionszeit, weiterer Beweis für die schnelle CO_2 Insertion.

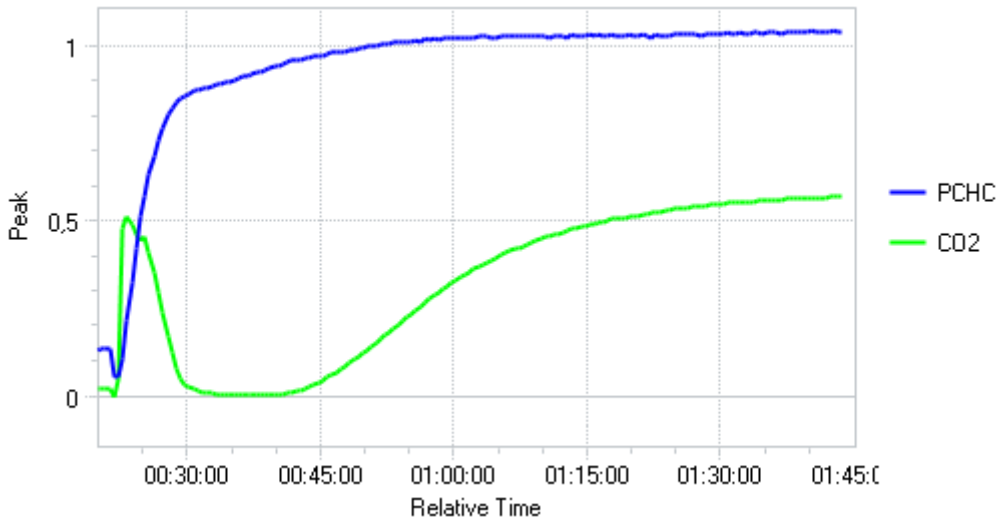
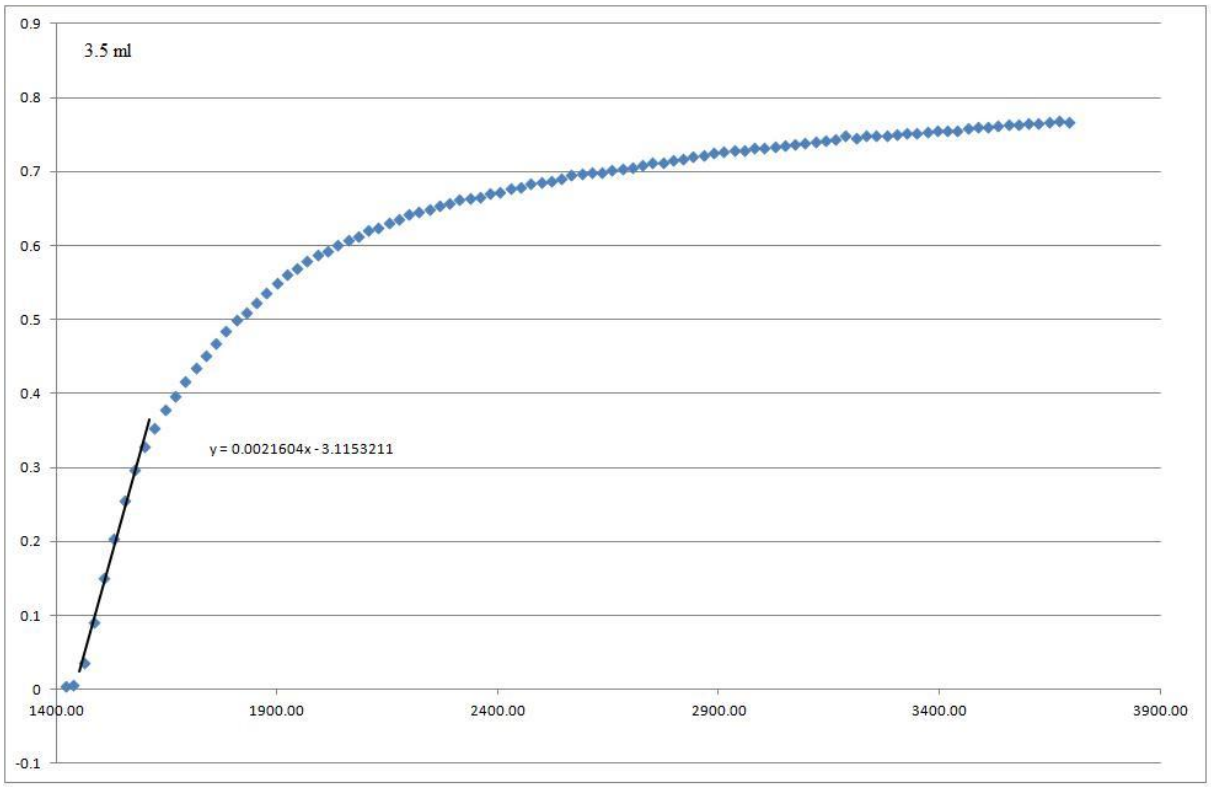
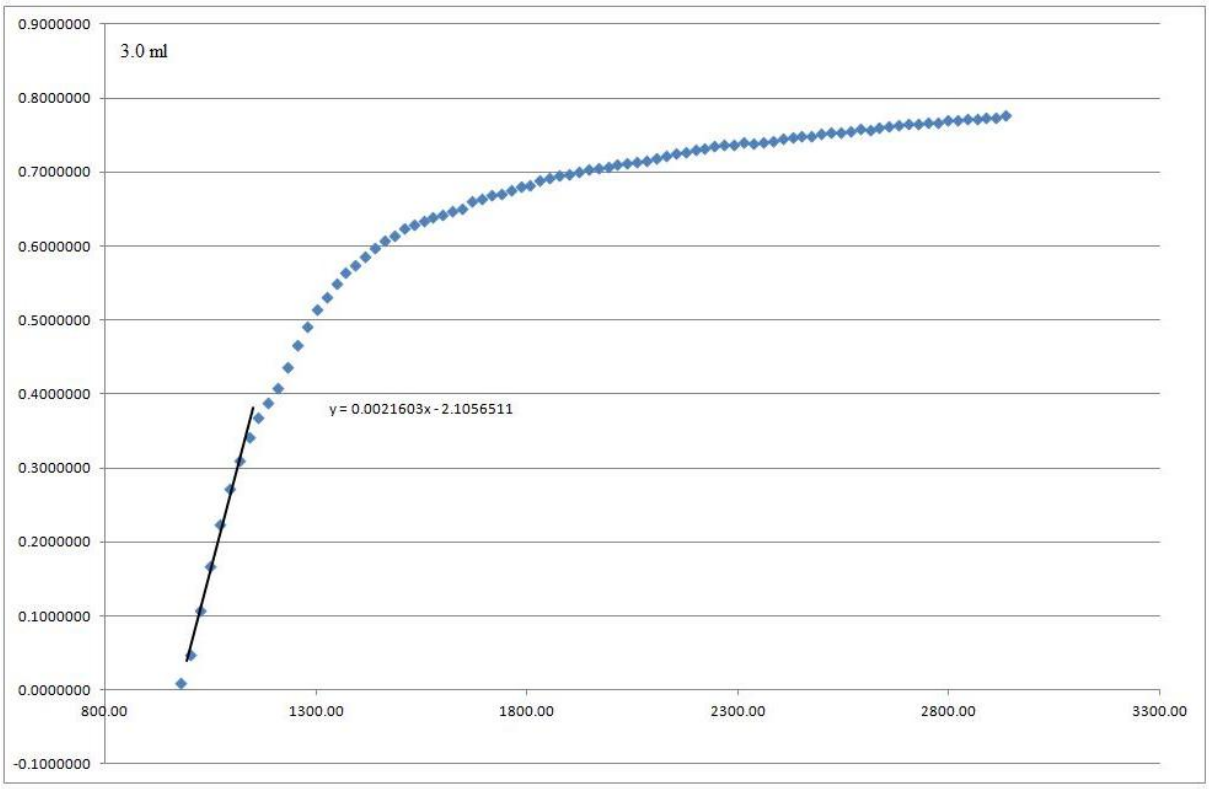


Abbildung 15: Profil der Reaktion von Cyclohexenoxid und CO_2 bei 10 bar.

Ordnungsbestimmung für Cyclohexenoxid bei 10 bar CO_2





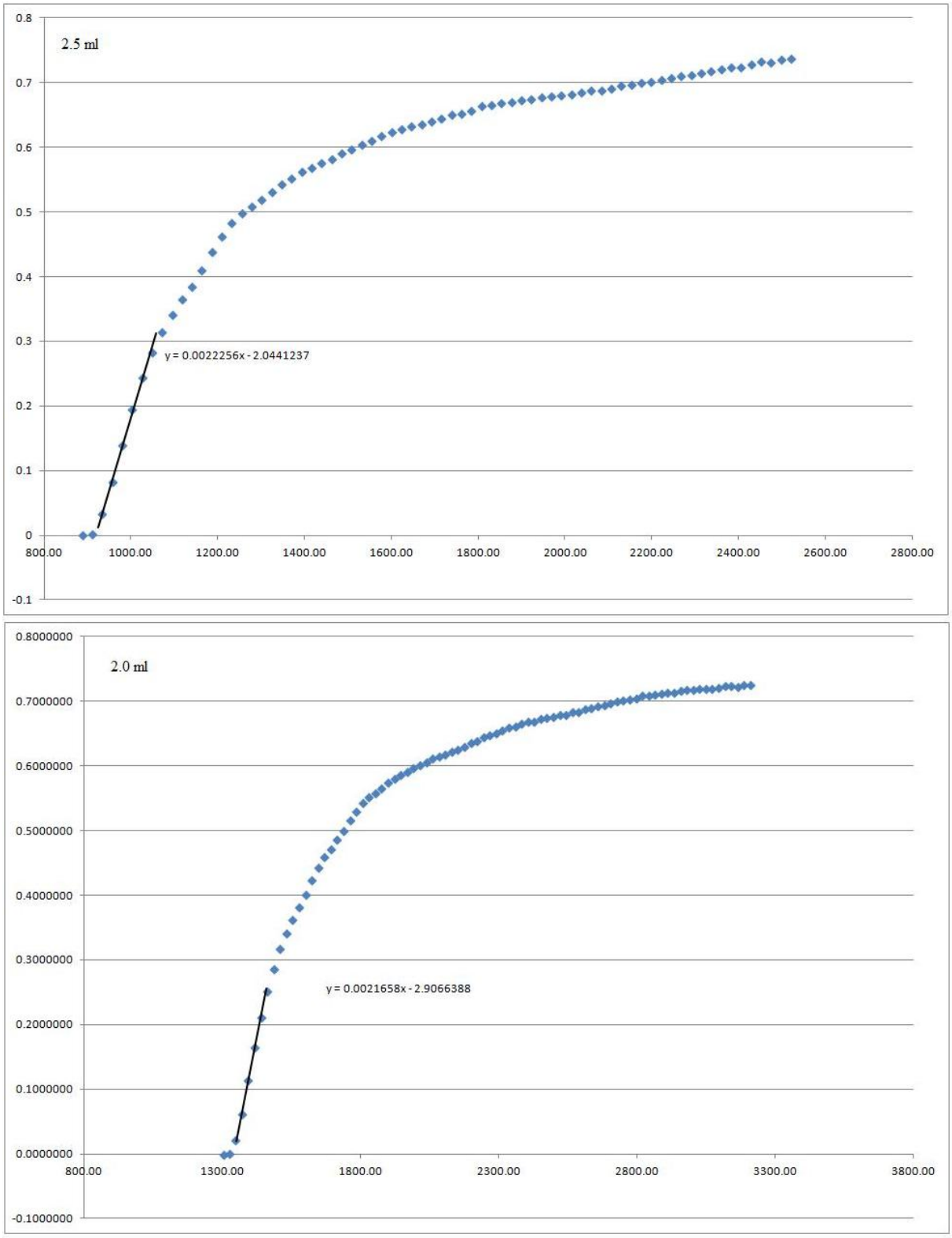
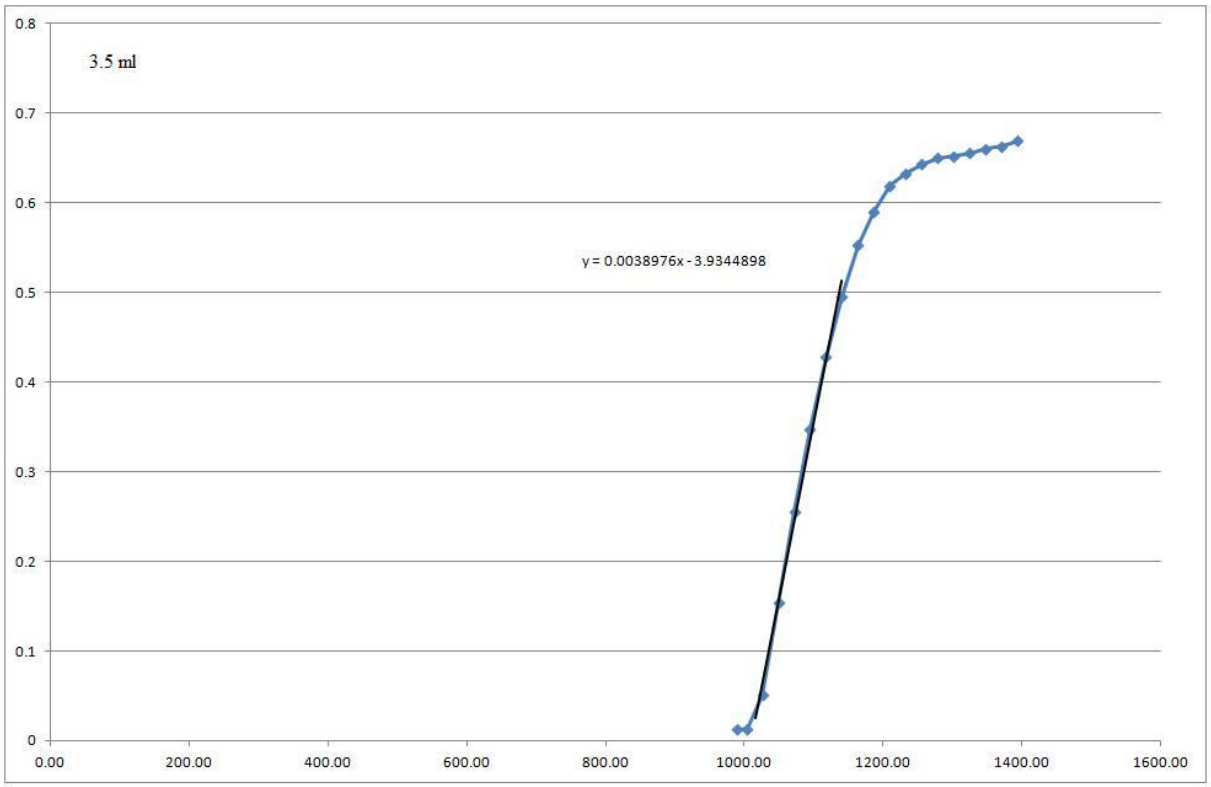


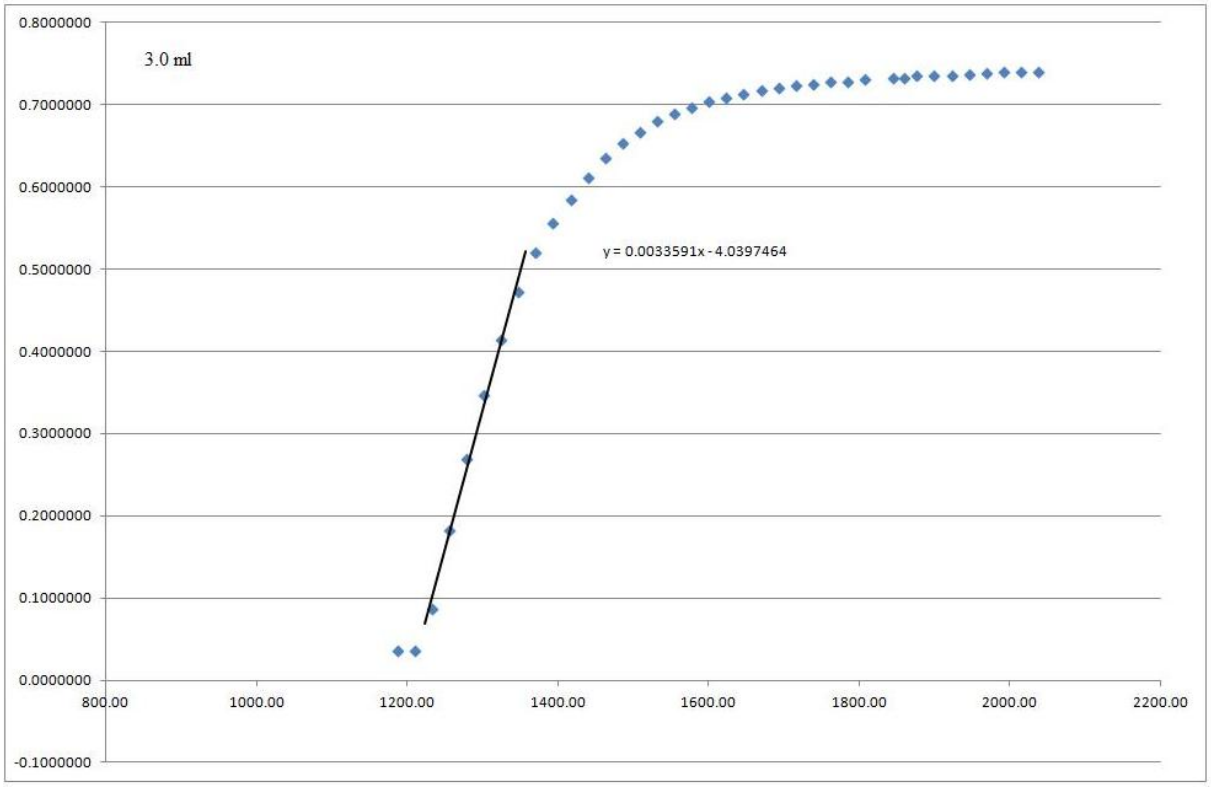
Diagramm 12: In situ IR Messung für 3.5 mL, 3.0 mL, 2.5 mL, 2.0 mL Cyclohexenoxid bei 10 bar CO_2.

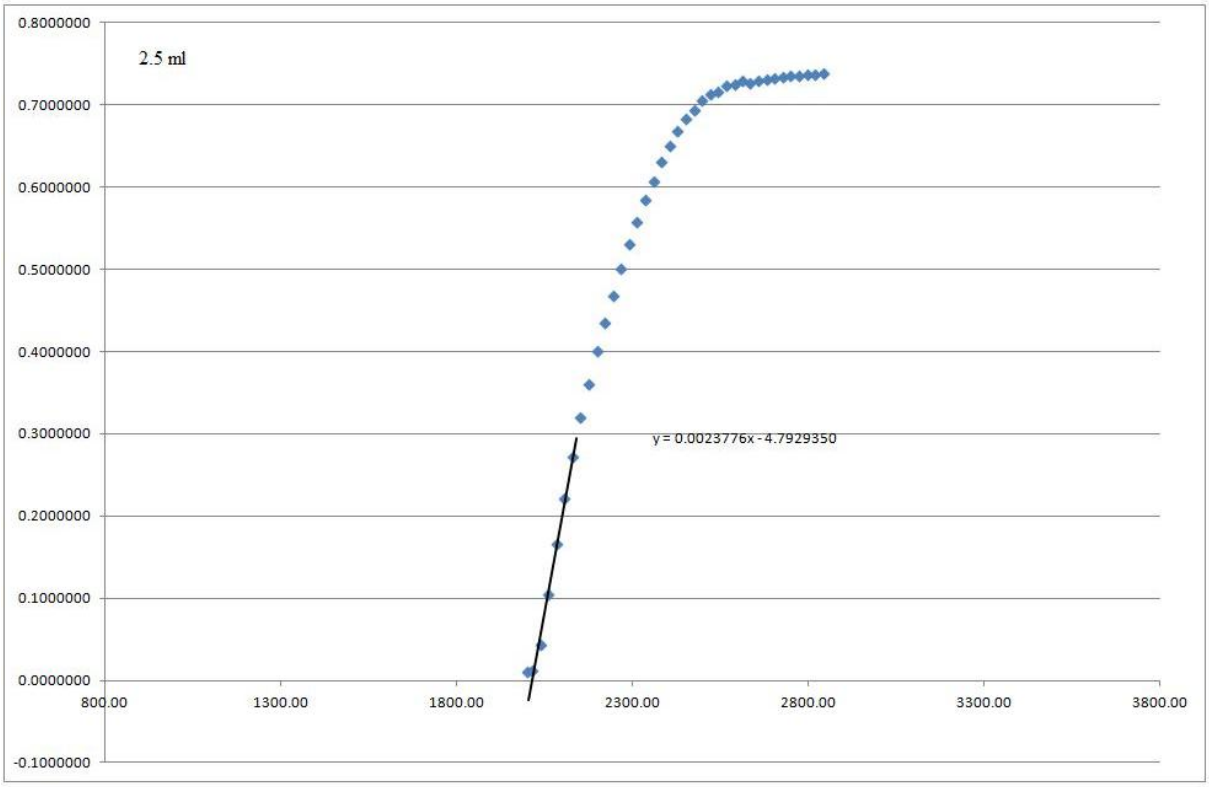
Tabelle 10: Zusammenfassung der Ergebnisse der IR Experimente.

V (CHO) [mL]	n (CHO) [mmol]	V [mL]	c(CHO) [mol/l]	ln(c(CHO))	$v_{initial}$	ln($v_{initial}$)
3.5	34.666	5	6.93	1.93628583	0.0021604	-6.13746
3.0	29.714	5	5.94	1.78213515	0.0021603	-6.13751
2.5	24.762	5	4.95	1.59981359	0.0022256	-6.10773
2.0	19.81	5	3.96	1.37667004	0.0021658	-6.13497

Ordnungsbestimmung für Cyclohexenoxid bei 30 bar CO_2







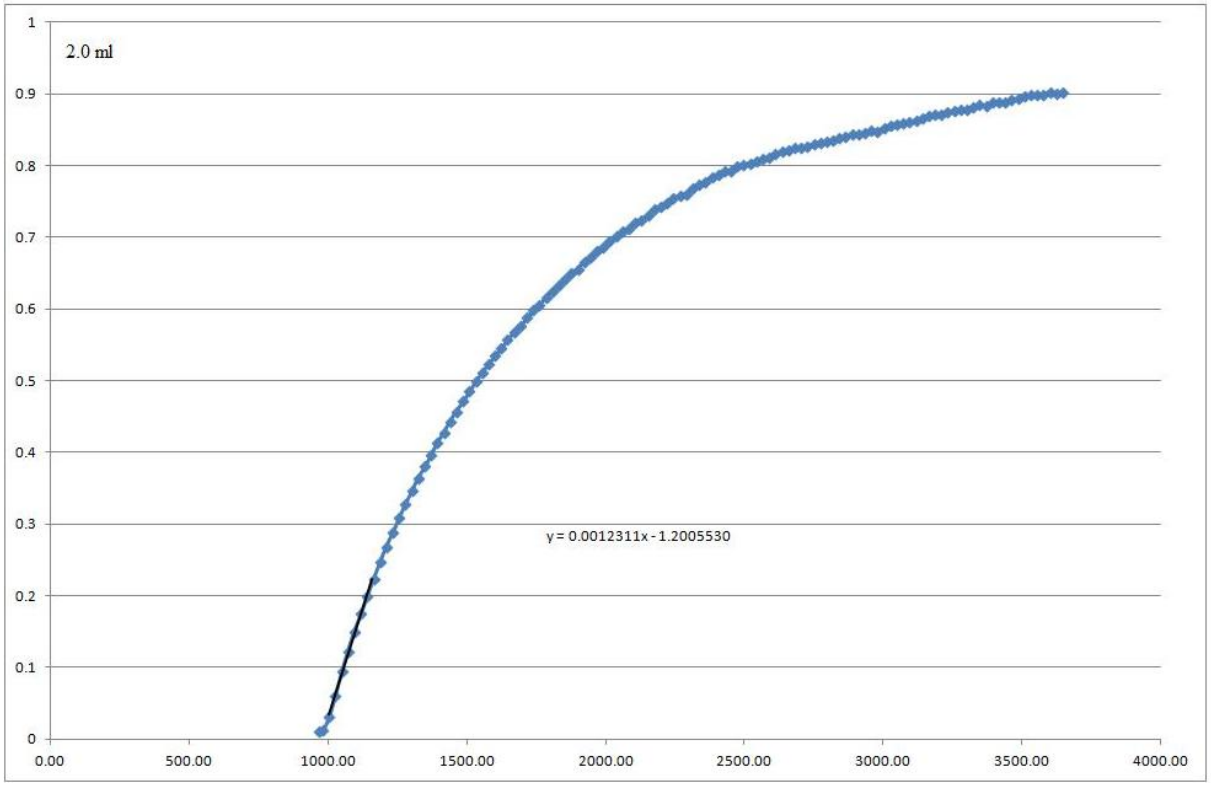


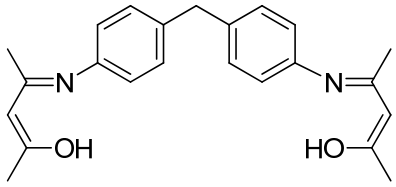
Diagramm 13: In situ IR Messung für 3.5 mL, 3.0 mL, 2.5 mL, 2.0 mL Cyclohexenoxid bei 30 bar CO_2.

Tabelle 11: Zusammenfassung der Ergebnisse der IR Experimente.

V (CHO) [mL]	n (CHO) [mmol]	V [mL]	c(CHO) [mol/l]	ln(c(CHO))	$v_{initial}$	ln($v_{initial}$)
3.5	34.66	5	6.93	1.93628583	0.0038976	-5.5474
3	29.71	5	5.94	1.78213515	0.0033591	-5.6961
2.5	24.76	5	4.95	1.59981359	0.0023776	-6.0417
2	19.81	5	3.96	1.37667004	0.0022133	-6.1132

7.2.2.5. Synthese der dinuklearen β-Diketiminatozinkkomplexe

$BdmH_2/2$



4,4-Diaminodiphenylmethan (5.79 g, 29.21 mmol, 0.5 eq.) wird in Toluol (50.00 mL) gelöst, mit Acetylaceton (6.00 mL, 58.43 mmol, 1.0 eq.), *para*-Toluolsulfonsäure (0.50 g, 2.92 mmol, 0.05 eq) versetzt und über Nacht am Wasserabscheider gekocht. Das Reaktionsgemisch wird mit $NaHCO_3$-Lösung gewaschen. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand in Hexan resuspendiert, nach Filtration wird ein Feststoff (9.51 g, 90%) erhalten.

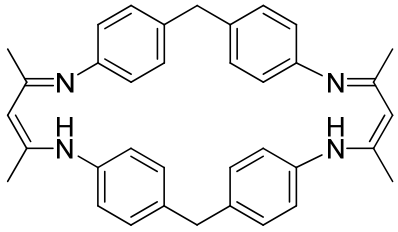
^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, 293 K): δ [ppm] = 1.98 (s, 6 H, C*H*$_3$) 2.09 (s, 6 H, C*H*$_3$), 3.95 (s, 2 H, C*H*$_2$), 5.17 (s, 2 H, C*H*), 7.03 (d, ^3J=8.30 Hz, 4 H, C*H*), 7.15 (d, ^3J=8.30 Hz, 4 H, C*H*), 12.44 (s, 2 H, N*H*).

^{13}C-NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$, 293 K): δ [ppm] = 196.0, 160.3, 138.2, 136.9, 129.5, 124.8, 97.5, 40.7, 29.2, 19.9.

EA (für $C_{23}H_{26}N_2O_2$): berechnet [%]: C 76.21, H 7.23, N 7.73, O 8.83
gemessen [%]: C 76.01, H 7.32, N 7.83

Masse (ESI): 385 g/mol $[M+Na]^+$

Bis(β-Diketiminatdiphenylmethan) ($BdmH_2$)



$BdmH_2$/2 (1.05 g, 2.90 mmol, 1.0 eq.) und 4,4-Diaminodiphenylmethanhydrochlorid (0.79 g, 2.90 mmol, 1.0 eq.) werden in Ethanol (70.08 mL) gelöst. Anschließend wird auf 80 °C erhitzt und über Nacht gerührt. Der gelbe Niederschlag wird in Wasser gelöst und das Amin durch Zugabe von $NaHCO_3$ Lösung freigesetzt und mit Methylenchlorid extrahiert. Nach Umkristallisation in Toluol wird ein Feststoff (0.57 g, 37.3%) erhalten.

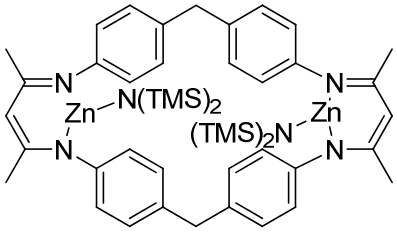
^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$, 294 K): δ [ppm] = 13.15 (s, 2H, *N-H*), 7.22 (m, 5 H, toluene-*C-H*), 6.95 (d, ^3J=7.5 Hz, 8H, *C-H*), 6.67 (d, ^3J=7.5 Hz, 8H, *C-H*), 4.79 (s, 2H, *C-H*), 3.73 (s, 4H, CH_2), 2.34 (s, 3H, toluene-CH_3), 2.02 (s, 12H, CH_3).

^{13}C-NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$, 294 K): δ [ppm] = 158.8, 142.5, 128.8, 123.1, 96.9, 41.23, 3.56, 19.9.

EA (für $C_{36}H_{36}N_4$ mit Toluol): berechnet [%]: C 83.73, H 7.19, N 9.08
gemessen [%]: C 83.44, H 7.19, N 8.87

Masse (ESI): 525 g/mol $[M+H]^+$

Bdm(Zn(N(TMS)$_2$)$_2$



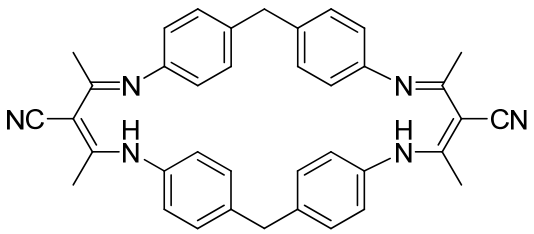
$BdmH_2$ (0.50 g, 0.81 mmol, 1.0 eq.) wird in Toluol (50.0 mL) gelöst, anschließend wird *Bis*[*bis*(trimethylsilyl)amido]zink (0.64 mL, 1.62 mmol, 2.0 eq.) zugegeben und 24 h bei 90 °C gerührt. Die klare Lösung wird im Vakuum getrocknet nach Waschen mit Diethylether (10.0 mL) wird ein Feststoff (0.26 g, 35.2%) erhalten.

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$, 295 K): δ [ppm] = 6.89 (m, 16H, *C-H*), 4.77 (s, 2H, *C-H*), 3.55 (s, 4H, *CH_2*), 1.86 (s, 12H, *CH_3*), 0.10 (br, 36H, Si-*CH_3*).

^{13}C-NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$, 294 K): δ [ppm] = 166.2, 145.9, 139.5, 129.7, 124.9, 100.1, 42.1, 23.2, 5.69.

EA (für $C_{48}H_{70}N_6Si_4Zn_2$): berechnet [%]: C 59.17, H 7.24, N 8.63
gemessen [%]: C 59.31, H 7.09, N 8.35

Bdm(CN)$_2$H$_2$



Diisopropylamin (0.28 mL, 2.03 mmol, 2.5 eq.) wird in THF (20.0 mL) gelöst und bei Raumtemperatur mit *n*-Butyllithium (0.81 mL, 2.03 mmol, 2.5 eq.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird für 120 Minuten gerührt. Anschließend wird BdmH$_2$ (0.50 g, 0.81 mmol, 1.0 eq.) zugegeben und zwei Stunden gerührt. Nach Zugabe von *para*-Toluolsulfonylcyanid (0.37 g, 2.03 mmol, 2.5 eq.) wird das Reaktionsgemsich für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der orange Feststoff wird abfiltriert, in Dichlormethan gelöst und zweimal mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Schließlich wird der Feststoff in Toluol umkristallisiert (0.76 g, 65.3%).

^{1}H-NMR (300 MHz, CDCl$_3$, 297 K): δ [ppm] = 14.94 (s, 2H, *N-H*), 7.13-7.08 (d, ^3J = 8.35 Hz, 8H, *C-H*), 6.76 – 6.81 (d, ^3J = 8.35 Hz, 8H, *C-H*), 3.85 (s, 4H, *CH$_2$*), 2.33 (s, 12H, *CH$_3$*).

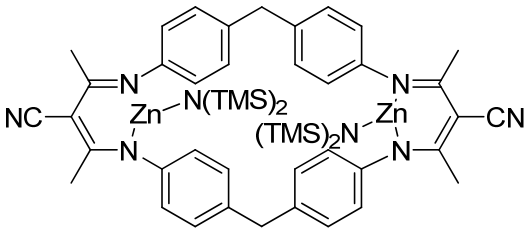
^{13}C-NMR (75.5 MHz, CDCl$_3$, 294 K): δ [ppm] = 164.6, 140.6, 140.0, 129.2, 128.4, 123.9, 122.0, 81.0, 41.7, 19.0.

IR (neat): ϋ [cm^{-1}]: 2188 (CN) (s), 1561 (s) 1504 (s), 1370 (m).

EA (für C$_{45}$H$_{42}$N$_6$ mit Toluol): berechnet [%]: C 82.29, H 6.64, N 11.07
gemessen [%]: C 81.36, H 6.71, N 10.94

Masse (ESI): 575 g/mol [M+H]$^+$

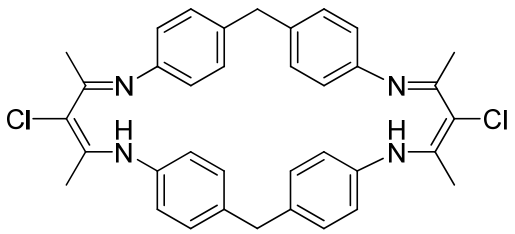
$Bdm(CN)_2Zn(N(TMS)_2)_2$



$Bdm(CN)_2H_2$ (0.092 g, 0.15 mmol, 1.0 eq.) wird in Toluol suspendiert. Nach Zugabe von *Bis*[*Bis*(trimethylsilyl)amido]zink (0.12 mL, 0.30 mmol, 2.0 eq.) wird das Reaktionsgemisch für 24 Stunden bei 90 °C gerührt. Die Suspension wird in Feststoff und Lösung getrennt, die Lösung wird im Vakuum getrocknet. Anschließend werden beide Fraktionen mit Diethylether gewaschen und getrocknet. Beide Fraktionen sind analytisch identisch, für NMR-Spektren war die Löslichkeit des Komplexes zu gering.

EA (für $C_{50}H_{68}N_8Si_4Zn_2$): berechnet [%]: C 58.63, H 6.69, N 10.94
gemessen [%]: C 59.58, H 6.72, N 10.58

Bdm(Cl)$_2$H$_2$

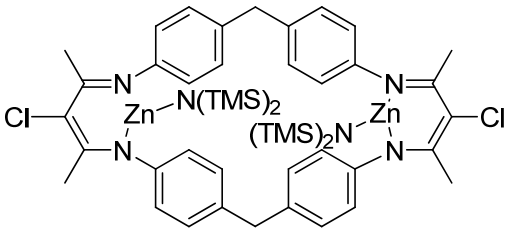


Diisopropylamin (0.057 mL, 0.405 mmol, 2.50 eq.) wird in THF (5 mL) gelöst und mit *n*-BuLi (0.25 mL, 0.405 mmol, 2.5 eq.) versetzt. Die leicht gelbliche Reaktionsmischung wird für zwei Stunden bei RT gerührt. Anschließend wird BdmH$_2$ (0.10 g, 0.16 mmol, 1.00 eq.) zugegeben und weitere zwei Stunden gerührt. Im nächsten Schritt wird *para*-Toluolsulfonsäurechlorid (0.077 g, 0.405 mmol, 2.50 eq.) zugegeben und für weitere 24 Stunden bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wird in Dichlormethan gelöst und zweimal mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Schließlich wird der Feststoff in Toluol umkristallisiert (0.058 g, 61.2%).

^{1}H-NMR (300 MHz, CDCl$_3$, 297 K): δ [ppm] = 13.47 (s, 2H, NH), 7.02 (d, ^3J = 8.1 Hz, 8H, C$_{ar}$H), 6.67 (d, ^3J = 8.1 Hz, 8H, C$_{ar}$H), 3.77 (s, 4H, CH$_2$), 2.24 (s, 12H, CH$_3$).
^{13}C-NMR (75.5 MHz, CDCl$_3$, 294 K): δ [ppm] = 158.2, 142.2, 138.1, 128.4, 123.6, 103.9, 41.6, 18.9.

EA (für C$_{36}$H$_{34}$Cl$_2$N$_4$):	berechnet [%]: C 72.84, H 5.77, N 9.44
	gemessen [%]: C 72.76, H 5.86, N 9.38
Masse (ESI):	594 g/mol [M+H]$^+$

Bdm(Cl)$_2$Zn(N(TMS)$_2$)$_2$



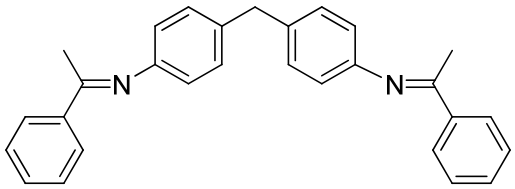
Bdm(Cl)$_2$H$_2$ (0.092 g, 0.15 mmol, 1.0 eq.) wird in Toluol suspendiert. Nach Zugabe von *Bis*[*Bis*(trimethylsilyl)amido]zink (0.12 mL, 0.30 mmol, 2.0 eq.) wird das Reaktionsgemisch für 24 Stunden bei 90 °C gerührt. Die entstehende Lösung wird im Vakuum getrocknet. Anschließend wird mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es wird ein schwerlöslicher Feststoff erhalten.

^{1}H-NMR (300 MHz, DMSO, 297 K): 7.01 (s br., 16H, *Phenyl-H*), 3.76 (s, 4H, Ph-*CH$_2$*-Ph), 2.32 (s, 12H, *CH$_3$*) -0.31 (s br., 36H, TMS)

EA (für $C_{48}H_{68}Cl_2N_6Si_4Zn_2$): berechnet [%]: C 55.27, H 6.57, N 8.06

gemessen [%]: C 54.30, H 6.66, N 7.87

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



4,4-Diaminodiphenylmethan (5.00 g, 25.22 mmol, 1.0 eq.) wird in Dichlormethan (40.0 mL) gelöst, anschließend wird Molsieb (100.88 g, 3 Å) und Acetophenon (5.91 mL, 50.44 mmol, 2.0 eq.) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird bei RT zwei Tage stehen gelassen. Nach Umkristallisation in Ethanol wird ein oranger Feststoff (5.94 g, 58.4%) erhalten.

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$, 297 K): δ [ppm] = 7.93-8.01 (m, 4H), 7.48-7.38 (m, 6H), 7.18 (d, ^{3}J=8.4 Hz, 4H), 6.74 (d, ^{3}J=8.4 Hz, 4H), 3.97 (s, 2H), 2.25 (s, 6H).

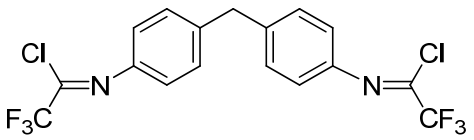
^{13}C-NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$, 294 K): δ [ppm] = 165.9, 149.6, 139.62 (s), 136.5, 133.3, 130.7, 129.7, 128.6, 127.4, 119.8, 115.6, 41.0, 17.7.

EA (für $C_{36}H_{34}Cl_2N_4$): berechnet [%]: C 86.53, H 6.51, N 6.96

gemessen [%]: C 86.14, H 6.61, N 7.04

Masse (ESI): 403 g/mol $[M+H]^+$

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



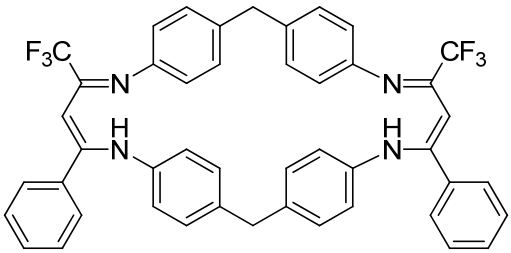
Triphenylphosphin (16.53 g, 22.70 mmol, 5.0 eq.), Triethylamin (3.50 mL, 25.22 mmol, 2.0 eq) werden in Tetrachlorethan (30.7 mL, 315.24 mmol, 25.0 eq.) gelöst. Trifluoressigsäure (1.75 mL. 22.70 mmol, 1.80 eq.) wird zugegeben und das Reaktionsgemisch 20 Min bei 0 °C gerührt. Danach wird 4,4-Diaminodiphenylmethan (2.50 g, 12.61 mmol, 1.0 eq.) in Tetrachlorethan (300.0 mL) über 20 Min zugegeben. Anschließend wird fünf Stunden am Rückfluss erhitzt, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand in Hexan (150 mL) aufgenommen, filtriert und der Rückstand mit Hexan (4 x 20 mL) gewaschen. Das Solvent wird entfernt und das Rohprodukt als Feststoff (1.56 g, 29.0%) erhalten.

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$, 297 K): δ [ppm] = 7.33-7.24 (m, 2H), 7.16-7.08 (m, 2H), 4.06 (s, 1H).

^{13}C-NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$, 294 K): δ [ppm] = 141.7, 140.4, 131.4 (q, ^{2}J = 43.0 Hz), 129.8, 121.6, 117.1 (q, ^{1}J = 277.0 Hz), 41.2.

EA (für $C_{36}H_{34}Cl_2N_4$): berechnet [%]: C 47.80, H 2.36, N 6.56
gemessen [%]: C 47.71, H 2.28, N 6.41

$Bdm(CF_3)_2(Ph)_2H_2$



n-BuLi (1.28 mL, 2.98 mmol, 4.0 eq.) wird bei RT in Diethylether (6 mL) mit Diisopropylamin (0.42 mL, 2.98 mmol, 4.0 eq.) versetzt. Nach zwei Stunden wird das Reaktionsgemisch bei RT mit 4,4'-Methylen-*bis*-(N-(phenyl-2-yliden)anilin) (0.30 g, 0.75 mmol, 1.0 eq.) versetzt. Nach 16 Stunden bei RT wird *N*',*N*''-(4,4'-Methylen-*bis*-(4,1-phenylen))*bis*(2,2,2-trifluoroacetimidoylchlorid) (0.32 g, 0.75 mmol, 1.0 eq.) in Diethylether (16 mL) zugetropft. Nach weiteren zwei Stunden bei RT wird die Reaktion durch Zugabe von ges. NH_4Cl-Lösung abgebrochen. Anschließend wird mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die organische Phase mit Wasser, ges. NH_4Cl-Lösung, ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum wird der Rückstand erst in Aceton und anschließend in Acetonitril umkristallisiert.

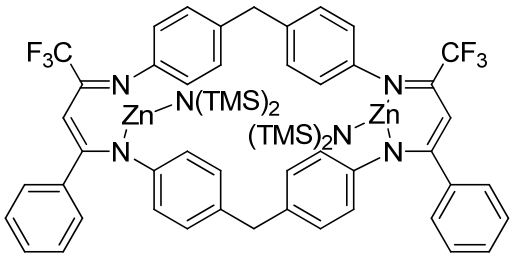
^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$, 297 K): δ [ppm] = 12.76 (s, 2H), 7.44-7.50 (m, 4H), 7.30-7.40 (m, 6H), 7.15 (d, ^3J =8.3 Hz, 4H), 6.84-6..78 (m, 8H), 6.52 (d, ^3J =8.3 Hz, 4H), 5.58 (s, 2H), 3.83 (s, 2H), 3.62 (s, 2H).

^{13}C-NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$, 294 K): δ [ppm] = 158.7, 149.9, 149.5, 144.4, 139.4, 138.8, 138.4, 135.8, 129.9, 129.3, 128.8, 128.8, 128.5, 123.5, 122.0, 94.2, 41.9, 41.0.

EA (für $C_{46}H_{34}F_6N_4$): berechnet [%]: C 73.01, H 4.53, N 7.40
gemessen [%]: C 72.60, H 4.46, N 7.63

Masse (ESI): 757 g/mol $[M+H]^+$

$Bdm(CF_3)_2(Ph)_2(Zn(N(TMS)_2)_2$



$Bdm(CF_3)_2(Ph)_2H_2$ (0.61 g, 0.81 mmol, 1.0 eq.) wird in Toluol (50.0 mL) gelöst, anschließend wird *Bis*[b*is*(trimethylsilyl)amido]zink (0.642 mL, 1.62 mmol, 2.0 eq.) zugegeben und 24 Stunden bei 90 °C gerührt. Die klare Lösung wird im Vakuum getrocknet. Nach dem Waschen mit Pentan (10.0 mL) wird ein Feststoff (0.30 g, 30.9%) erhalten.

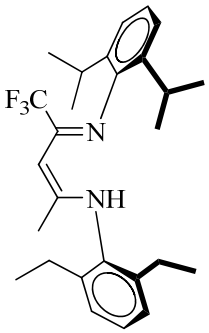
^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$, 295 K): δ [ppm] = 7.43-7.46 (m, 4H), 7.38 – 7.21 (m, 6H), 7.03 (s br., 4H), 6.80-6.83 (m, 8H), 6.56-6.59 (m, 4H), 5.70 (s, 2H), 3.80 (s, 2H), 3.54 (s, 2H). -0.27 (s br., 36H)

EA (für $C_{58}H_{68}F_6N_6Si_4Zn_2$): berechnet [%]: C 57.75, H 5.68, N 6.97

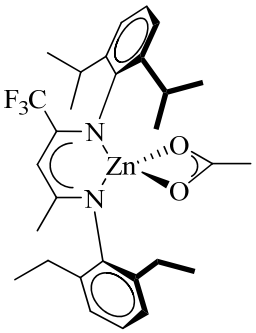
gemessen [%]: C 55.81, H 6.09, N 6.89

7.2.2.6. Synthese mononuklearer Zinkkatalysatoren

Der Ligand und der Komplex BDI-1 wurden nach folgender Literatursynthese hergestellt.[28]

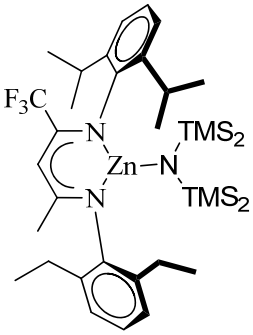


Ligand



BDI-1

BDI-2



Ligand (162 mg, 0.36 mmol, 1.0 eq.) wird in Toluol (5 mL) gelöst und *Bis*[*bis*(trimethylsilyl)amido]zink (0.14 mL, 0.36 mmol, 1.0 eq) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird vier Tage auf 90 °C erhitzt, im Anschluss wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der gelbe Rückstand in Toluol umkristallisiert. Es werden blockartige Kristalle erhalten (122 mg, 50 %).

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$, 295 K): δ [ppm] = 7.19-7.05 (m, 6H), 5.46 (s, 1H), 3.37 (hept, ^3J = 7.2 Hz, 2H), 2.36-2.67 (m, 4H), 1.46-1.32 (m, 15H), 1.12 (t, ^3J = 7.2 Hz, 6H)

EA (für $C_{33}H_{53}F_3N_3Si_2Zn$) berechnet [%] C 59.13, H 7.97, N 6.27

gemessen [%] C 59.09, H 7.89, N 6.43

8. Literaturverzeichnis

[1] Tagesschau: Länderkammer lehnt CO_2-Speicherung ab. http://www.tagesschau.de/inland/cozwei106.html (26.04.2012).

[2] M. Aresta, *Carbon Dioxide as Chemical Feedstok*, 1st Edition ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2012**.

[3] M. Cokoja, C. Bruckmeier, B. Rieger, W. A. Herrmann, F. E. Kuhn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8510-8537.

[4] W. Kuckshinrichs, P. Markewitz, J. Linssen, P. Zapp, M. Peters, B. Köhler, T. E. Müller, W. Leitner, *Weltweite Innovationen bei der Entwicklung von CCS-Technologien und Möglichkeiten der Nutzung und des Recyclings von CO_2*, 60. Band ed., Forschungszentrum Jülich GmbH Zentralbibliothek, Jülich, **2010**.

[5] M. Peters, B. Koehler, W. Kuckshinrichs, W. Leitner, P. Markewitz, T. E. Mueller, *Chem. Sus. Chem* **2011**, *4*, 1216-1240.

[6] A. A. Lacis, G. A. Schmidt, D. Rind, R. A. Ruedy, *Science* **2010**, *330*, 356-359.

[7] Earth System Research Laboratory: Atmospheric CO_2 at Mauna Loa Observatory. http://www.esrl.noaa.gov/gmd/obop/mlo/ (29.04.2012).

[8] D. P. Schrag, *Science* **2007**, *315*, 812-813.

[9] H. Arakawa, M. Aresta, J. N. Armor, M. A. Barteau, E. J. Beckman, A. T. Bell, J. E. Bercaw, C. Creutz, E. Dinjus, D. A. Dixon, K. Domen, D. L. DuBois, J. Eckert, E. Fujita, D. H. Gibson, W. A. Goddard, D. W. Goodman, J. Keller, G. J. Kubas, H. H. Kung, J. E. Lyons, L. E. Manzer, T. J. Marks, K. Morokuma, K. M. Nicholas, R. Periana, L. Que, J. Rostrup-Nielson, W. M. Sachtler, L. D. Schmidt, A. Sen, G. A. Somorjai, P. C. Stair, B. R. Stults, W. Tumas, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 953-996.

[10] I. S. Nashawi, A. Malallah, M. Al-Bisharah, *Energy Fuels* **2010**, *24*, 1788-1800.

[11] M. V. Feygin, V. M. Ryzhik, *Natural Resources Research* **2001**, *10*, 51-58.

[12] J. E. Dengler, M. W. Lehenmeier, S. Klaus, C. E. Anderson, E. Herdtweck, B. Rieger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 336-343.

[13] M. North, R. Pasquale, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2946-2948.

[14] R. L. Paddock, S. T. Nguyen, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11498-11499.

[15] A.-A. G. Shaikh, S. Sivaram, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 951-976.

[16] A. Decortes, A. M. Castilla, A. W. Kleij, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9822-9837.

[17] C. Bruckmeier, M. W. Lehenmeier, R. Reichardt, S. Vagin, B. Rieger, *Organometallics* **2010**, *29*, 2199-2202.

[18] C. Bruckmeier, M. W. Lehenmeier, R. Reithmeier, B. Rieger, J. Herranz, C. Kavakli, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 5026-5037.

[19] A. Brym: CO_2 als Polymerbaustein. Vortrag im Rahmen des BMBF Projekts (06.10.2011).

[20] F. Cavani, J. H. Teles, *Chem. Sus. Chem* **2009**, *2*, 508-534.

[21] J. M. Bregeault, *Dalton Trans.* **2003**, 3289-3302.

[22] W. Swodenk, H. Waldmann, *Chem. unserer Zeit* **1978**, *12*, 65-70.

[23] D. J. Darensbourg, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 10765-10780.

[24] Z. Yu, L. Xu, Y. Wei, Y. Wang, Y. He, Q. Xia, X. Zhang, Z. Liu, *Chem. Commun.* **2009**, 3934-3936.

[25] H. Michel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2516-2518.

[26] F. Liao, Y. Huang, J. Ge, W. Zheng, K. Tedsree, P. Collier, X. Hong, S. C. Tsang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2162-2165.

[27] G. A. Luinstra, G. R. Haas, F. Molnar, V. Bernhart, R. Eberhardt, B. Rieger, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 6298-6314.

[28] S. D. Allen, D. R. Moore, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14284-14285.

[29] G. A. Luinstra, *Polym. Rev.* **2008**, *48*, 192-219.

[30] R. E. Parker, N. S. Isaacs, *Chem. Rev.* **1959**, *59*, 737-799.

[31] G. W. Coates, D. R. Moore, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6618-6639.

[32] D. J. Darensbourg, J. C. Yarbrough, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6335-6342.

[33] Plastics Europe: Polycarbonate. http://www.plasticseurope.org/what-is-plastic/types-of-plastics/polycarbonate.aspx (27.04.2012).

[34] H.-G. Elias, *Makromoleküle*, 2., unveränderte Auflage ed., Hüthig & Welpf Verlag, Basel - Heidelberg, **1972**.

[35] G. A. Luinstra, E. Borchardt, *Adv. Polym. Sci.* **2012**, 1-20.

[36] G.-P. Wu, W.-M. Ren, Y. Luo, B. Li, W.-Z. Zhang, X.-B. Lu, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 5682–5688.

[37] D. J. Darensbourg, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2388-2410.

[38] X. C. Ge, Q. Zhu, Y. Z. Meng, *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *99*, 782-787.

[39] L. C. Du, Y. Z. Meng, S. J. Wang, S. C. Tjong, *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *92*, 1840-1846.

[40] M. F. Lai, J. Li, J. J. Liu, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2005**, *82*, 293-298.

[41] N. J. Robertson, Z. Qin, G. C. Dallinger, E. B. Lobkovsky, S. Lee, G. W. Coates, *Dalton Trans.* **2006**, 5390-5395.

[42] D. R. Moore, M. Cheng, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11911-11924.

[43] F. Jutz, A. Buchard, M. R. Kember, S. B. Fredriksen, C. K. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 17395-17405.

[44] L. P. C. Nielsen, C. P. Stevenson, D. G. Blackmond, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1360-1362.

[45] M. H. Wu, K. B. Hansen, E. N. Jacobsen, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 2012-2014.

[46] R. G. Konsler, J. Karl, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10780-10781.

[47] K. B. Hansen, J. L. Leighton, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10924-10925.

[48] Z. Qin, C. M. Thomas, S. Lee, G. W. Coates, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5484-5487.

[49] C. T. Cohen, C. M. Thomas, K. L. Peretti, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *Dalton Trans.* **2006**, 237-249.

[50] D. J. Darensbourg, J. L. Rodgers, C. C. Fang, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4498-4500.

[51] D. J. Darensbourg, J. C. Yarbrough, C. Ortiz, C. C. Fang, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7586-7591.

[52] D. J. Darensbourg, R. M. Mackiewicz, J. L. Rodgers, C. C. Fang, D. R. Billodeaux, J. H. Reibenspies, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6024-6034.

[53] D. J. Darensbourg, R. M. Mackiewicz, J. L. Rodgers, A. L. Phelps, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1831-1833.

[54] D. J. Darensbourg, J. L. Rodgers, R. M. Mackiewicz, A. L. Phelps, *Catal. Today* **2004**, *98*, 485-492.

[55] D. J. Darensbourg, R. M. Mackiewicz, D. R. Billodeaux, *Organometallics* **2005**, *24*, 144-148.

[56] D. J. Darensbourg, A. L. Phelps, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4622-4629.

[57] S. I. Vagin, R. Reichardt, S. Klaus, B. Rieger, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14367-14369.

[58] S. Klaus, S. I. Vagin, M. W. Lehenmeier, P. Deglmann, A. K. Brym, B. Rieger, *Macromolecules* **2011**, *44*, 9508-9516.

[59] S. Klaus, M. W. Lehenmeier, C. E. Anderson, B. Rieger, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 1460-1479.

[60] H. Sugimoto, S. Inoue, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 5561-5573.

[61] K. Nakano, T. Kamada, K. Nozaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7274-7277.

[62] X.-B. Lu, L. Shi, Y.-M. Wang, R. Zhang, Y.-J. Zhang, X.-J. Peng, Z.-C. Zhang, B. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1664-1674.

[63] D.-Y. Rao, B. Li, R. Zhang, H. Wang, X.-B. Lu, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 2830-2836.

[64] S. S, J. K. Min, J. E. Seong, S. J. Na, B. Y. Lee, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7306-7309.

[65] J. Min, J. E. Seong, S. J. Na, A. Cyriac, B. Y. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2009**, *30*, 745-748.

[66] S. J. Na, S. Sujith, A. Cyriac, B. E. Kim, J. Yoo, Y. K. Kang, S. J. Han, C. Lee, B. Y. Lee, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 10455-10465.

[67] S. Sujith, A. Cyriac, J. Seong, B. Y. Lee, *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **2009**, *237*.

[68] A. Cyriac, S. H. Lee, J. K. Varghese, E. S. Park, J. H. Park, B. Y. Lee, *Macromolecules* **2010**, *43*, 7398-7401.

[69] J. E. Seong, S. J. Na, A. Cyriac, B.-W. Kim, B. Y. Lee, *Macromolecules* **2010**, *43*, 903-908.

[70] J. Yoo, S. J. Na, H. C. Park, A. Cyriac, B. Y. Lee, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 2622-2630.

[71] A. Cyriac, S. H. Lee, B. Y. Lee, *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 950-956.

[72] A. Cyriac, S. H. Lee, J. K. Varghese, J. H. Park, J. Y. Jeon, S. J. Kim, B. Y. Lee, *Green Chem.* **2011**, *13*, 3469-3475.

[73] A. Cyriac, J. Y. Jeon, J. K. Varghese, J. H. Park, S. Y. Choi, Y. K. Chung, B. Y. Lee, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 1444-1447.

[74] M. W. Lehenmeier, C. Bruckmeier, S. Klaus, J. E. Dengler, P. Deglmann, A.-K. Ott, B. Rieger, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 8858-8869.

[75] M. R. Kember, A. Buchard, C. K. Williams, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 141-163.

[76] K. Nakano, K. Kobayashi, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10720-10723.

[77] A. Buchard, M. R. Kember, K. G. Sandeman, C. K. Williams, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 212-214.

[78] S. Inoue, H. Koinuma, T. Tsuruta, *Makromol. Chem.* **1969**, *130*, 210-220.

[79] R. Eberhardt, M. Allmendinger, M. Zintl, C. Troll, G. A. Luinstra, B. Rieger, *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, *205*, 42-47.

[80] S. Klaus, M. W. Lehenmeier, E. Herdtweck, P. Deglmann, A. K. Ott, B. Rieger, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13151-13161.

[81] M. Ree, J. Y. Bae, J. H. Jung, T. J. Shin, *Journal of Polymer Science, Part A Polymer Chemistry* **1999**, *37*, 1863-1876.

[82] M. Ree, Y. Hwang, J. S. Kim, H. Kim, G. Kim, *Catal. Today* **2006**, *115*, 134-145.

[83] Y. Q. Zheng, J. L. Lin, H. L. Zhang, *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.* **2000**, *215*, 535-536.

[84] D. J. Darensbourg, B. L. Mueller, C. J. Bischoff, S. S. Chojnacki, J. H. Reibenspies, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2418-2424.

[85] D. J. Darensbourg, M. W. Holtcamp, *Macromolecules* **1995**, *28*, 7577-7579.

[86] D. J. Darensbourg, M. W. Holtcamp, B. Khandelwal, K. K. Klausmeyer, J. H. Reibenspies, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 538-539.

[87] D. J. Darensbourg, S. A. Niezgoda, M. W. Holtcamp, J. D. Draper, J. H. Reibenspies, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2426-2432.

[88] D. J. Darensbourg, S. A. Niezgoda, J. D. Draper, J. H. Reibenspies, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4690-4698.

[89] D. J. Darensbourg, M. S. Zimmer, P. Rainey, D. L. Larkins, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 2852-2853.

[90] D. J. Darensbourg, M. W. Holtcamp, G. E. Struck, M. S. Zimmer, S. A. Niezgoda, P. Rainey, J. B. Robertson, J. D. Draper, J. H. Reibenspies, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 107-116.

[91] D. J. Darensbourg, M. S. Zimmer, *Macromolecules* **1999**, *32*, 2137-2140.

[92] D. J. Darensbourg, J. R. Wildeson, J. C. Yarbrough, J. H. Reibenspies, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12487-12496.

[93] D. J. Darensbourg, M. S. Zimmer, P. Rainey, D. L. Larkins, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1578-1585.

[94] D. J. Darensbourg, J. R. Wildeson, S. J. Lewis, J. C. Yarbrough, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7075-7083.

[95] D. J. Darensbourg, J. R. Wildeson, J. C. Yarbrough, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 973-980.

[96] M. Cheng, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11018-11019.

[97] M. Cheng, N. A. Darling, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *Chem. Commun.* **2000**, 2007-2008.

[98] 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.

[99] D. R. Moore, M. Cheng, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2599-2602.

[100] S. D. Allen, D. R. Moore, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *683*, 137-148.

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

[102] R. Eberhardt, M. Allmendinger, G. A. Luinstra, B. Rieger, *Organometallics* **2003**, *22*, 211-214.

[103] K. Nozaki, K. Nakano, T. Hiyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11008-11009.

[104] K. Nakano, K. Nozaki, T. Hiyama, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5501-5510.

[105] K. Nakano, T. Hiyama, K. Nozaki, *Chem. Commun.* **2005**, 1871-1873.

[106] Y. Xiao, Z. Wang, K. Ding, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3668-3678.

[107] M. F. Pilz, C. Limberg, B. B. Lazarov, K. C. Hultzsch, B. Ziemer, *Organometallics* **2007**, *26*, 3668-3676.

[108] D. F. Piesik, S. Range, S. Harder, *Organometallics* **2008**, *27*, 6178-6187.

[109] Y. L. Xiao, Z. Wang, K. L. Ding, *Macromolecules* **2006**, *39*, 128-137.

[110] B. Y. Lee, H. Y. Kwon, S. Y. Lee, S. J. Na, S. Han, H. Yun, H. Lee, Y.-W. Park, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3031-3037.

[111] T. Bok, H. Yun, B. Y. Lee, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 4228-4237.

[112] M. R. Kember, P. D. Knight, P. T. Reung, C. K. Williams, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 949-951.

[113] M. R. Kember, A. J. P. White, C. K. Williams, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 9535-9542.

[114] M. W. Lehenmeier, *Diplomarbeit,* **2009**.

[115] L. Bourget-Merle, M. F. Lappert, J. R. Severn, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3031-3065.

[116] W. J. Van Meerendonk, R. Duchateau, C. E. Koning, G.-J. Gruter, *Macromolecules* **2005**, *38*, 7306-7313.

[117] X.-B. Lu, Y. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3574-3577.

[118] Wikipedia: Lösungsmittel. http://de.wikipedia.org/wiki/Lösungsmittel (26.04.2012).

[119] T. Ikeda, R. Kewley, R. F. Curl, *J. Mol. Spectrosc.* **1972**, *44*, 459-469.

[120] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen*, 3. Auflage ed., Spektrum, München, **2004**.

[121] H. S. Kim, J. J. Kim, B. G. Lee, O. S. Jung, H. G. Jang, S. O. Kang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4096-4098.

[122] M. Nappa, J. S. Valentine, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 5075-5080.

[123] M. Super, E. J. Beckman, *Macromol. Symp.* **1998**, *127*, 89-108.

[124] M. Super, E. Berluche, C. Costello, E. Beckman, *Macromolecules* **1997**, *30*, 368-372.

[125] D. D. Perrin, W. L. F. Amarengo, D. R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals, Vol. 2nd ed.* , Pergamon Press, Oxford, **1980**.

[126] S. Mang, A. I. Cooper, M. E. Colclough, N. Chauhan, A. B. Holmes, *Macromolecules* **2000**, *33*, 303-308.

[127] J. P. Perdew, *Physical Review B* **1986**, *33*, 8822-8824.

[128] P. Deglmann, I. Mueller, F. Becker, A. Schaefer, K.-D. Hungenberg, H. Weiss, *Macromol. React. Eng.* **2009**, *3*, 496-515.

[129] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Ohm, M. Haser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *242*, 652-660.

[130] A. Klamt, G. Schuurmann, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1993**, 799-805.

[131] A. Schafer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829-5835.

[132] A. D. Becke, *Physical Review A* **1988**, *38*, 3098-3100.

[133] A. Schafer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571-2577.

[134] A. Klamt, F. Eckert, *Fluid Phase Equilib.* **2000**, *172*, 43-72.

[135] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215-241.

[136] NWChem, A Computational Chemistry Package for Parallel Computers, Version 5.1.1, E. J. Bylaska, W. A. de Jong, N. Govind, K. Kowalski, T. P. Straatsma, M. Valiev, D. Wang, E. Apra, T. L. Windus, J. Hammond, P. Nichols, S. Hirata, M. T. Hackler, Y. Zhao, P. D. Fan, R. J. Harrison, M. Dupuis, D. M. A. Smith, J. Nieplocha, V. Tipparaju, M. Krishnan, A. Vazquez-Mayagoitia, Q. Wu, T. Van Voorhis, A. A. Auer, M. Nooijen, L. D. Crosby, E. Brown, G. Cisneros, G. I. Fann, H. Fruchtl, J. Garza, K. Hirao, R. Kendall, J. A. Nichols, K. Tsemekhman, K. Wolinski, J. Anchell, D. Bernholdt, P. Borowski, T. Clark, D. Clerc, H. Dachsel, M. Deegan, K. Dyall, D. Elwood, E. Glendening, M. Gutowski, A. Hess, J. Jaffe, B. Johnson, J. Ju, R. Kobayashi, R. Kutteh, Z. Lin, R. Littlefield, X. Long, B. Meng, T. Nakajima, S. Niu, L. Pollack, M. Rosing, G. Sandrone, M. Stave, H. Taylor, G. Thomas, J. van Lenthe, A. Wong, Z. Zhang, Pacific Northwest National Laboratory, Richland, Washington, **2009**.