

Neutrale und robuste Zink-Halogenido-Guanidin-Komplexe für die Ringöffnungspolymerisation von *rac*-Lactid

Von der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften der RWTH Aachen
University zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften
genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Angela Sandra Metz, M. Sc.

aus

München

Berichter: *Professorin Dr. Sonja Herres-Pawlis*

Professorin Dr. Iris Opperl

Tag der mündlichen Prüfung: 04.06.2018

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Universitätsbibliothek verfügbar.

Eidesstattliche Versicherung

Ich, Angela Sandra Metz, versichere hiermit an Eides Statt, dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Titel:

Neutrale und robuste Zink-Halogenido-Guanidin-Komplexe für die Ringöffnungspolymerisation von
rac-Lactid

selbstständig und ohne unzulässige fremde Hilfe erbracht habe. Ich habe keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt. Für den Fall, dass die Arbeit zusätzlich auf einem Datenträger eingereicht wird, erkläre ich, dass die schriftliche und die elektronische Form vollständig übereinstimmen. Die Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Ort, Datum

Unterschrift

Belehrung:

§ 156 StGB: Falsche Versicherung an Eides Statt

Wer vor einer zur Abnahme einer Versicherung an Eides Statt zuständigen Behörde eine solche Versicherung falsch abgibt oder unter Berufung auf eine solche Versicherung falsch aussagt, wird mit Freiheitsstrafe bis zu drei Jahren oder mit Geldstrafe bestraft.

§ 161 StGB: Fahrlässiger Falscheid; fahrlässige falsche Versicherung an Eides Statt

(1) Wenn eine der in den §§ 154 bis 156 bezeichneten Handlungen aus Fahrlässigkeit begangen worden ist, so tritt Freiheitsstrafe bis zu einem Jahr oder Geldstrafe ein.

(2) Straflosigkeit tritt ein, wenn der Täter die falsche Angabe rechtzeitig berichtigt. Die Vorschriften des § 158 Abs. 2 und 3 gelten entsprechend.

Die vorstehende Belehrung habe ich zur Kenntnis genommen:

Ort, Datum

Unterschrift

Publikationsliste

- **Reactivity of zinc halide complexes containing camphor-derived guanidine ligands with technical *rac*-lactide**
A. Metz, J. Heck, C. M. Gohlke, K. Kröckert, Y. Louven, P. McKeown, A. Hoffmann, M. D. Jones, S. Herres-Pawlis, *Inorganics* **2017**, 5, 85.
- **Zn(II) chlorido complexes with novel aliphatic, chiral bisguanidine ligands as catalysts in the ring-opening polymerisation of *rac*-lactide using FT-IR spectroscopy in bulk**
A. Metz, P. McKeown, B. Esser, C. Gohlke, K. Kröckert, L. Laurini, M. Scheckenbach, S. N. McCormick, M. Oswald, A. Hoffmann, M. D. Jones, S. Herres-Pawlis, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 5557-5570.
- **Katalysatoren für die Produktion von Biokunststoffen**
A. Metz, A. Hoffmann, K. Hock, S. Herres-Pawlis, *Chem. unserer Zeit* **2016**, 50, 316-325.
- **Zinc chloride complexes with aliphatic and aromatic guanidine hybrid ligands and their activity in the ring-opening polymerisation of D,L-lactide**
A. Metz, R. Plothe, B. Glowacki, A. Koszalkowski, M. Scheckenbach, A. Beringer, T. Rösener, J. Michaelis de Vasconcellos, R. Haase, U. Flörke, A. Hoffmann, S. Herres-Pawlis, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 4974-4987.
- **Guanidine Metal Complexes for Bioinorganic Chemistry and Polymerisation Catalysis**
J. Stanek, T. Rösener, A. Metz, J. Mannsperger, A. Hoffmann, S. Herres-Pawlis, Springer International Publishing Switzerland **2015**, 95-165, DOI: 10.1007/7081_2015_173.

Konferenzbeiträge und Präsentationen

Iminiumsalz-Tagung 2017, Goslar	Poster: Zn chloride complexes with novel aliphatic, chiral bisguanidine ligands as catalysts in the ring-opening polymerisation of <i>rac</i> -lactide in bulk
Group meeting 2017, Bath	Vortrag: Zinc guanidine complexes – Valuable catalysts for the ring-opening polymerisation of lactide
3 rd EuCheMS Congress on Green and Sustainable Chemistry 2017, York	Vortrag: New Bisguanidine Zinc Complexes for the ring-opening polymerisation of technical lactide
EuCheMS-Tagung 2016, Sevilla	Poster: Zinc guanidine complexes – Valuable catalysts for the ring-opening polymerisation of lactide
SeleCa Workshop on Precision Polymerization Catalysis 2016, Aachen	Vortrag: Zinc guanidine complexes – Valuable catalysts for the ring-opening polymerisation of lactide
12. Koordinations- chemietreffen 2016, Kiel	Vortrag: Zink-Guanidin-Komplexe – Wertvolle Katalysatoren für die Ringöffnungspolymerisation von Lactid
11. Koordinations- chemietreffen 2015, Paderborn	Poster: Eine neue Generation von Zink-Guanidin-Komplexen: Wertvolle Katalysatoren für die Ringöffnungspolymerisation von Lactid

Kurzzusammenfassung

Der immer weiter steigende Einsatz von petrochemisch hergestellten Kunststoffen sowie den damit verbundenen Nachteilen führt zur Erforschung von Alternativen. Polylactid (PLA) ist ein biologisch abbaubares Polymer, welches aus erneuerbaren Rohmaterialien hergestellt werden kann. In der großtechnischen PLA-Synthese per Ringöffnungspolymerisation findet das für den menschlichen Organismus toxische Zinn(II)-ethylhexanoat als Katalysator Einsatz. Dieser Katalysator muss durch nicht-toxische Metalle (z. B. Zink) ersetzt werden. Als Liganden dienen hier neutrale Guanidinliganden, welche eine hohe Nukleophilie, positive Donoreigenschaften und gute Kombinationsmöglichkeiten verschiedenster Substituenten und Brückeneinheiten aufzeigen.

Diese Dissertation fokussiert sich auf die Optimierung neuer aliphatischer und aromatischer Hybridguanidin- und aliphatischer, chiraler Bisguanidinliganden mit variierenden Brückeneinheiten. Die Umsetzung der synthetisierten Ligandensystemen mit Zinkhalogeniden führt zu neuen Zinkhalogenidokomplexen, welche vollständig mithilfe von Einkristallröntgenstrukturanalyse, NMR-, IR-Spektroskopie und Massenspektrometrie charakterisiert und untereinander verglichen wurden. Die erhaltenen Zinkhalogenidokomplexe polymerisieren technisches *rac*-Lactid in der Schmelze zu farblosem PLA nach einer kurzen Reaktionszeit, welches von zentraler Bedeutung für die industrielle Nutzung ist. Zusätzlich wurde getestet, ob die Chiralität der Liganden einen Einfluss auf die Taktizität des resultierenden Polymers hat. Damit könnten die mechanischen Eigenschaften des Polylactids besser gesteuert werden. Ein Vergleich zwischen chiralen Bisguanidin- und Hybridguanidinkomplexen in Bezug auf die Aktivität in der Polymerisation sowie der Einfluss der Brückeneinheit und zwei verschiedener Zinksalze wurde herausgearbeitet. Zudem konnten mithilfe von Maldi-ToF-Messungen Endgruppenanalysen durchgeführt werden, welche zur Mechanismusaufklärung entscheidende Informationen lieferten. Zur Klärung der Molekülstruktur wurden dichtefunktionaltheoretische Berechnungen und natürliche Bindungsbitalanalysen miteinbezogen. Hier wurden die berechneten Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen der Komplexe untereinander verglichen und die Donorstärke der koordinierenden Stickstoffatome analysiert. Der Einfluss der Qualität des Lactidmonomers sowie die Hinzugabe eines Koinitiators wurde im Detail mit zwei unterschiedlichen Polymerisationsmethoden untersucht. Zusätzlich wurde ein Bis(chelat)-Komplex synthetisiert, welcher eine herausragende Aktivität in der Lactidpolymerisation zeigte.

In Kooperation mit dem Arbeitskreis Kögerler wurden Bis(chelat)-Zinkkomplexe mit anionischen Schiff-Base-Liganden erfolgreich als Katalysatoren in der ROP von Lactid eingesetzt.

Abstract

Due to the increasing use of petrochemical based plastics and the corresponding disadvantages an alternative has to be found. Polylactide (PLA) is a biodegradable polymer and is produced from renewable raw materials. Tin octanoate, which is toxic for the human organism, is nowadays commercially used as catalyst in the industrial PLA synthesis. This catalyst must therefore be replaced by a non-toxic alternative metal (e. g. zinc). Useful ligands are neutral guanidines which show high nucleophilicity, positive donor properties and great combination options of different substituents and bridging units.

This dissertation thesis focuses on the optimisation of new aliphatic and aromatic hybridguanidine and aliphatic, chiral bisguanidine ligands with varying bridging units. The reaction of the ligand systems with zinc salts leads to novel zinc halide complexes, which were in detail characterized by means of X-ray crystallography, NMR, IR spectroscopy and mass spectrometer. Afterwards they were compared among each other. The obtained zinc halide complexes polymerise technical lactide after short reaction times without solvent to a colourless polymer which is of large importance for all industrial usecases. Besides, the chirality of the ligands should have an impact on the tacticity of the PLA so that the mechanical properties of the polylactide can be varied. A comparison between chiral bisguanidine and hybrid guanidine complexes relating to polymerisation of lactide and the influence of the bridging unit and of different zinc salts has been elaborated. In addition end group analyses by means of Maldi-ToF measurements were carried out, which provided crucial information for mechanism clarification. To clarify the molecular structures, density functional theory (DFT) calculations and natural bond orbital (NBO) analysis have been performed. The calculated donor-acceptor interactions of the complexes were compared and the donor strength of the coordinating nitrogen atoms was analysed. The influence of the quality of the lactide monomer and the addition of a coinitiator was investigated with two different setups in detail. In addition, one bis(chelate)-complex was tested in the polymerisation which shows outstanding activity in lactide polymerisation.

In cooperation with the working group Kögerler robust bis(chelate) zinc complexes with anionic Schiff base ligands were successfully applied as catalysts for the ring-opening polymerisation of lactide.

Danksagung

Ich möchte mich an dieser Stelle bei allen bedanken, die mir bei der Anfertigung dieser Arbeit stets mit Rat und Tat zur Seite standen.

An erster Stelle gilt mein besonderer Dank Frau Prof. Dr. Sonja Herres-Pawlis, die mir ermöglichte meine Dissertation in ihrem Arbeitskreis anfertigen zu können. Die interessante und vielfältige Themenstellung ermöglichte mir, mein chemisches Wissen zu erweitern und mich in neue und komplexe Aufgabengebiete einzuarbeiten. Zudem möchte ich mich recht herzlich für die hilfreichen Anregungen, die intensive Betreuung und die stetige Unterstützung bedanken. Sie gab mir durch Ratschläge und neuen Ideen Kraft und Motivation, welche für das Gelingen dieser Arbeit ausschlaggebend waren. Anregungen für meine Forschung erlangte ich unter anderem durch diverse Kooperationen sowie durch die Möglichkeit an der Teilnahme an internationalen und nationalen Tagungen. Hierfür möchte ich Prof. Dr. Sonja Herres-Pawlis herzlich danken.

Bei Prof. Dr. Iris Ooppel möchte ich mich besonders für die Übernahme des Zweitgutachtens bedanken.

Für die sehr gute Betreuung, stete Hilfsbereitschaft sowie das Lösen der Kristallstrukturen möchte ich Dr. Alexander Hoffmann danken. Bei thematischen Problemen stand er stets mit Rat zur Seite und half somit geeignete Lösungen zu finden. Zusätzlich möchte ich ihm für die organisatorische Unterstützung danken ohne die die Durchführung dieser Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Darüber hinaus danke ich ihm für das Lesen und die Korrektur dieser Arbeit.

Weiterhin danke ich recht herzlich Dr. Matthew Jones von der Universität in Bath. Innerhalb meines zweimonatigen Forschungspraktikums konnte ich durch die Einarbeitung und Verwendung von weiteren Methoden meine Katalysatoren in der Polymerisation testen. Zusätzlich danke ich seinem Arbeitskreis für die freundliche Aufnahme und deren großer Hilfsbereitschaft.

Dr. Paul McKeown (Universität Bath) und Agnieszka Ksiazkiewicz (DWI Aachen) möchte ich danken für die MALDI-ToF Messungen. Alexander Ohligschläger (ITMC Aachen) danke ich für die Auswertung von gemessenen Dateien mit dem Programm PEAXACT. Dr. Klaus Beckerle danke ich für die Hilfe bei Messungen am Polarimeter. Unserem Forschungspartner Total Corbion danke ich für die Spende des Lactidmonomer. Sebastian Schmitz danke ich für die sehr gute Kooperation durch die schnelle Lieferung an Katalysatormaterial.

Ein Dank möchte ich den Analytikabteilungen des Departments Chemie und Pharmazie der LMU München sowie den Instituten für Anorganische und Organische Chemie der RWTH Aachen University aussprechen. Hierbei möchte ich Dr. Peter Mayer der LMU München sowie den Mitarbeitern von Prof. Dr. Ulrich Englert der RWTH Aachen für die röntgenkristallographischen Messungen danken. Ebenso

danke ich allen Mitarbeitern für die Durchführung der analytischen Messungen im Bereich der NMR-Spektroskopie, Elementaranalyse sowie Massenspektrometrie. Besonders danke ich hierbei Dr. Fink der RWTH Aachen für die Hilfe bei der NMR-Auswertung.

Claudia Nelleßen möchte ich danken für die freundliche Hilfsbereitschaft und die Unterstützung in allen organisatorischen Fragestellungen.

Ein weiterer besonderer Dank gilt dem gesamten Arbeitskreis für die sehr gute Arbeitsatmosphäre und den freundlichen und hilfsbereiten Umgang miteinander. Dementsprechend bedanke ich mich an dieser Stelle recht herzlich bei Julian, Julia, Thomas, Patricia, Pascal, Kristina, Florian, Ulrich, Johannes, Matthias, Jörn, Lena, Melanie, Dominic, Fabian, Isabella, Ruth, Claudia, Alexander und Katharina für ihre Anregungen und Diskussionsbereitschaft. Zusätzlich bedanke ich mich bei allen Praktikanten und Bacheloranden für die enge und motivierte Zusammenarbeit, welche maßgeblich zum Gelingen meiner Doktorarbeit beigetragen hat.

Meinen ehemaligen Kommilitonen der LMU München danke ich für die gegenseitige Unterstützung und Motivation während meines gesamten Studiums. Auch meinen Freunden danke ich für eine abwechslungsreiche Zeit außerhalb der Chemie. Die gemeinschaftlichen Urlaube, Erlebnisse und Erfahrungen führten zu einem hervorragenden Ausgleich neben der Promotion.

Einen besonderen Dank möchte ich meinem Lebensgefährten Fabian und seiner Familie aussprechen, welche mich in der Anfertigung dieser Arbeit stets unterstützten, auch in schwierigen Situationen immer ein offenes Ohr hatten und stets für Motivation sorgten.

Ein außerordentlicher Dank gilt zu guter Letzt meiner Familie, die mich während des Studiums und der Promotion immer unterstützte. Sie zeigten großes Verständnis und bewiesen sich als exzellenter Rückhalt. Vielen Dank!

Phantasie ist wichtiger als Wissen, denn Wissen ist begrenzt.

- Albert Einstein -

Abkürzungsverzeichnis

aliph.	aliphatisch
amin,gua	Aminguanidinstickstoffatom
Äq.	Äquivalent
arom.	aromatisch
ATRP	Atom transfer radical polymerisation
br.	breites Signal (NMR)
d	Dublett (NMR)
DCTB	<i>trans</i> -2-[3-(4- <i>tert</i> -Butylphenyl)-2-methyl-2-propenyliden]malononitrile
dd	Dublett von Dublett (NMR)
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMEG	Dimethylethylguanidin
DMS	Dimethylsulfat
EI	Elektronenstoßionisation
ESI	Elektronensprayionisation
FAB	Fast Atom Bombardement
FT-IR	Fourier-Transform-Infrarot
GPC	Gelpermeationschromatographie
HR	High Resolution (Hochauflösung)
I	Koinitiator
imin,gua	Iminguanidinstickstoffatom
IR	Infrarot
<i>J</i>	Kopplungskonstante
K	Katalysator
LA	Lactid
m	Multiplett (NMR), mittel (IR)
M/K	Monomer-Katalysator-Verhältnis
Maldi-ToF	Matrix-Assistierte Laser-Desorption-Ionisierung mit Flugzeitanalyse
MeCN	Acetonitril
M_n	zahlengemittelte Molmasse
MS	Massenspektrometrie
MsCl	Methansulfonylchlorid
M_w	gewichtsgemittelte Molmasse
NaTFA	Natriumtrifluoracetat
NBO	natürliche Bindungorbitalanalyse

NMR	Nuclear magnetic resonance
PBAT	Polybutyratadipat-Terephthalat
PBS	Polybutylensuccinat
PCL	Polycaprolacton
PD	Polydispersität
PE	Polyethylen
PET	Polyethylenterephthalat
PHA	Polyhydroxyalkanoat
PHB	Polyhydroxybuttersäure
PLA	Polylactid
PP	Polypropylen
ppm	parts per million (NMR)
P_r	Wahrscheinlichkeit heterotaktischer Kettenverknüpfung
PVC	Polyvinylchlorid
<i>rac</i>	racemisch
ROP	Ringöffnungspolymerisation
rpm	Revolutions per minute
s	Singulett (NMR), stark (IR)
t	Triplett (NMR)
tech.	technisch
TEG	Tetraethylguanidin
TGA	thermogravimetrische Analyse
TMG	Tetramethylguanidin
U	Umsatz
vs	sehr stark (IR)
VS	Vilsmeier-Salz
vw	sehr schwach (IR)
w	schwach (IR)
δ	chemische Verschiebung
v	Streckschwingung (IR)

Verbindungsverzeichnis

Die mit * gekennzeichneten Liganden und Komplexe sind bereits durch den Arbeitskreis bekannt und wurden resynthetisiert. Die Analytik der mit # gekennzeichneten Liganden und Komplexe wurde zur Vollständigkeit aus den Masterarbeiten von R. Tillmann, B. Glowacki und A. Metz übertragen bzw. sind Literatur bekannt.^{[1][2][3][4][5][6]} Die mit ' gekennzeichneten Liganden und Komplexe wurden vom Arbeitskreis Kögerler zur Verfügung gestellt.

Liganden

L1*	TMGdmae	L17	<i>trans</i> -TMG ₂ (1,2)ch
L2*	DMEGdmae	L18	<i>trans</i> -DMEG ₂ (1,2)ch
L3#	TMGdeae	L19	<i>R,R</i> -TMG ₂ (1,2)ch
L4#	DMEGdeae	L20	<i>R,R</i> -DMEG ₂ (1,2)ch
L5*	TMGdmap	L21*	TMG ₂ (1,3)ch
L6*	DMEGdmap	L22*	DMEG ₂ (1,3)ch
L7#	TMGdeap	L23*	TMG ₂ ca
L8#	TEGdeap	L24	DMEG ₂ ca
L9*	TMGdmab	L25*	TMGca
L10*	DMEGdmab	L26	DMEGca
L11#	TMGdeab	L27	TMGmaca
L12#	DMEGdeab	L28	DMEGmaca
L13#	TMG ₂ mdea	L29'	<i>p</i> -MeS-PhIM(2)PhO
L14#	DMEG ₂ mdea	L30'	<i>p</i> -MeS-PhIM(2)MeO(3)PhO
L15	TMG ₂ thf	L31'	<i>m</i> -MeS-PhIM(2)PhO
L16	DMEG ₂ thf	L32'	<i>p</i> -F-PhIM(2)PhO

Protonierte Liganden

[L9H]CF ₃ SO ₃ [#]	[HTMGdmab]CF ₃ SO ₃
[L17H ₂][ZnCl ₄]	<i>trans</i> -[H ₂ TMG ₂ (1,2)ch][ZnCl ₄]
[L17H ₂](CF ₃ SO ₃) ₂	<i>trans</i> -[H ₂ TMG ₂ (1,2)ch](CF ₃ SO ₃) ₂
[L18H ₂][ZnCl ₄]	<i>trans</i> -[H ₂ DMEG ₂ (1,2)ch][ZnCl ₄]
[L19H]Cl	<i>R,R</i> -[HTMG ₂ (1,2)ch]Cl

Komplexe

K1*	[Zn(TMgdmae)Cl ₂]	K16	[Zn(DMEG ₂ thf)Cl ₂]
K2*	[Zn(DMEGdmae)Cl ₂]	K17	[Zn(<i>trans</i> -TMG ₂ (1,2)ch)Cl ₂]
K3[#]	[Zn(TMgdmae)Cl ₂]	K18a	[Zn(<i>trans</i> -DMEG ₂ (1,2)ch)Cl ₂]
K4[#]	[Zn(DMEGdmae)Cl ₂]	K18b	[Zn(<i>trans</i> -DMEG ₂ (1,2)ch)Br ₂]
K5*	[Zn(TMgdmap)Cl ₂]	K19	[Zn(<i>R,R</i> -TMG ₂ (1,2)ch)Cl ₂]
K6*	[Zn(DMEGdmap)Cl ₂]	K20a	[Zn(<i>R,R</i> -DMEG ₂ (1,2)ch)Cl ₂]
K7[#]	[Zn(TMgdmap)Cl ₂]	K20b	[Zn{(R,R)-DMEG ₂ (1,2)ch}][OTf] ₂]
K8[#]	[Zn(TEGdeap)Cl ₂]	K21	[Zn(TMG ₂ (1,3)ch)Cl ₂]
K9*	[Zn(TMGdmab)Cl ₂]	K22	[Zn(DMEG ₂ (1,3)ch)Cl ₂]
K10*	[Zn(DMEGdmab)Cl ₂]	K25	[Zn(TMGca)Cl ₂]
K11[#]	[Zn(TMgdmae)Cl ₂]	K26a	[Zn(DMEGca)Cl ₂]
K12[#]	[Zn(DMEGdeab)Cl ₂]	K26b	[Zn(DMEGca)Br ₂]
K13[#]	[Zn(TMG ₂ mdea)Cl ₂]	K29'	[Zn(<i>p</i> -MeS-PhIM(2)PhO) ₂]
K14[#]	[Zn(DMEG ₂ mdea)Cl ₂]	K30'	[Zn(<i>p</i> -MeS-PhIM(2)MeO(3)PhO) ₂]
K15a	[Zn(TMG ₂ thf)Cl ₂]	K31'	[Zn(<i>m</i> -MeS-PhIM(2)PhO) ₂]
K15b	[Zn(TMG ₂ thf)Br ₂]	K32'	[Zn(<i>p</i> -F-PhIM(2)PhO) ₂]

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Einteilung von Polymeren nach ihren Eigenschaften in Bezug auf Nachhaltigkeit. ^[13]	2
Abbildung 2: Lebenszyklus von Polylactid. ^{[15][32]}	5
Abbildung 3: Optische Isomere der Milchsäure: L- und D-Milchsäure (links). Stereoisomere von Lactid (rechts).	5
Abbildung 4: Mikrostrukturen von Polylactid. ^[39]	7
Abbildung 5: Ausgewählte Katalysatoren mit anionischen Liganden für die ROP von Lactid.	14
Abbildung 6: Ausgewählte Katalysatoren mit neutralen Liganden für die ROP von Lactid.	17
Abbildung 7: Mesomeriestabilisierung der positiven Ladung innerhalb der Guanidinfunktion.....	18
Abbildung 8: Bisguanidinligand (links) und Hybridguanidinligand (rechts).	19
Abbildung 9: Ausgewählte Zinkguanidinkomplexe für die ROP von Lactid.....	20
Abbildung 10: Übersicht aller synthetisierten Ligandensysteme.....	30
Abbildung 11: Vilsmeier-Salz TMG, TEG und DMEG.	32
Abbildung 12: Übersicht aliphatischer und aromatischer Hybridguanidinliganden L1* - L12[#]	32
Abbildung 13: Molekülstrukturen des protonierten Liganden [L9H] CF₃SO₃[#] (links) und L10* (DMEGdmab) im Kristall. H-Atome sind aufgrund der Übersichtlichkeit nicht dargestellt (Ausnahme protoniertes H-Atom an der Guanidingruppe).	34
Abbildung 14: Übersicht der Bisguanidine L13[#] - L22*	36
Abbildung 15: Molekülstrukturen der protonierten Liganden [L17H₂] ²⁺ im Kristall von [L17H₂] [ZnCl₄] , [L17H₂] (CF₃SO₃)₂ , [L18H₂] ²⁺ im Kristall von [L18H₂] [ZnCl₄] , [L19H] ⁺ im Kristall von [L19H] Cl . Gegenionen sind nur gezeigt, wenn sie einen Kontakt zum Liganden aufweisen.	39
Abbildung 16: Übersicht der Guanidinliganden basierend auf Camphersäure L23* - L28	40
Abbildung 17: Molekülstrukturen von K1* - K12[#] . H-Atome sind aufgrund der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.....	45
Abbildung 18: Verschiedene Briefumschlag-Konformation der Molekülstruktur von K1* (links) und K9* (rechts).	47
Abbildung 19: Molekülstrukturen von K13[#] - K22 . H-Atome sind aufgrund der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. K13[#] , K18a und K20a sind ohne THF gezeigt.....	50
Abbildung 20: Optimierte Strukturen von K13[#] und K14[#] durch DFT-Berechnungen.	52
Abbildung 21: Molekülstrukturen von K25 und K26a . H-Atome sind aufgrund der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.....	54
Abbildung 22: Molekülstrukturen von K15b , K18b und K26b . H-Atome sind aufgrund der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.	56
Abbildung 23: Bis(chelat)-Komplex K20b von <i>R,R</i> -DMEG ₂ (1,2)ch L20 mit Triflat als Gegenion.....	57
Abbildung 24: Komplettes ESI-Massenspektrum von K20b (links) und vergrößerte Ausschnitte aus dem ESI-Spektrum (rechts).....	59
Abbildung 25: ¹ H-NMR-Spektrum eines PLA-Polymerisationsgemisches.	62
Abbildung 26: Schematische Darstellung der chemischen Verschiebung (ppm) der Tetrade von PLA in einem homonuklear entkoppelten a) ¹ H-NMR- bzw. b) ¹³ C-NMR-Spektrum von PLA aus <i>rac</i> -Lactid, c) ¹ H-NMR- bzw. d) ¹³ C-NMR-Spektrum von PLA aus <i>meso</i> -Lactid. ^[38]	64
Abbildung 27: Auftragung der Messdaten (ln[1/(1-U)]) gegen t) der Polymerisation von techn. <i>rac</i> -Lactid mit K1* [Zn(TMGDmae)Cl ₂] im Verhältnis 500:1 bei 150 °C. Orangefarbene Messreihe: Lactid drei Tage am Hochvakuum getrocknet, Katalysator außerhalb der Box abgewogen, vermörsert im Porzellanmörser. Blaue Messreihe: Lactid und Katalysator vier Tage am Hochvakuum bei 40 °C getrocknet, Katalysator außerhalb der Box abgewogen, vermörsert im Achat-Mörser, Reaktionsgefäß mit Schliff Fett und Gabelklemme verschlossen.	66

Abbildung 28: Reproduzierbarkeits-Experiment. Unterschiedliche Farben symbolisieren die unterschiedlichen Reaktionsreihen. Auftragung der Messdaten ($\ln[1/(1-U)]$ gegen t) der Polymerisation von techn. <i>rac</i> -Lactid im Verhältnis 500:1, 150 °C, Katalysator K1* , Polymerisation I.....	67
Abbildung 29: Auftragung der Messdaten ($\ln[1/(1-U)]$ gegen t) der Polymerisation von techn. <i>rac</i> -Lactid mit K15a [$\text{Zn}(\text{TMG}_2\text{thf})\text{Cl}_2$] im Verhältnis 500:1 bei 150 °C. Orangefarbene Messreihe (Polymerisation I): Lactid drei Tage am Hochvakuum, Katalysator außerhalb der Box abgewogen, vermörsert im Porzellanmörser. Grüne Messreihe (Polymerisation III): Lactid gelagert im Gefrierschrank einer Glovebox, Katalysator in der Box abgewogen, vermörsert im Achat-Mörser, Reaktionsgefäße mit Schliff Fett und Gabelklemme verschlossen.....	69
Abbildung 30: Auftragung von $\ln[1/(1-U)]$ gegen t bei 150 °C, Verhältnis 500:1 für die Lactidpolymerisation Variante II mit den Komplexen K1* , K2* , K5* , K6* , K9* und K10*	72
Abbildung 31: Auftragung von $\ln[1/(1-U)]$ gegen t bei 150 °C, Verhältnis 500:1 für die Lactidpolymerisation Variante III mit den Komplexen K15a-K22	74
Abbildung 32: Auftragung von $\ln[1/(1-U)]$ gegen t für die ROP von <i>rac</i> -Lactid und L-Lactid mit K20a , 500:1, 150 °C.....	76
Abbildung 33: Auftragung der k_{app} -Werte gegen die Katalysatorkonzentration (Monomer:Katalysator = 250:1, 500:1, 750:1, 1000:1) mit K18a bei 150 °C.....	77
Abbildung 34: Auftragung von $\ln[1/(1-U)]$ gegen t bei 150 °C, Verhältnis 500:1 für die Lactidpolymerisation Variante III mit den Komplexen K25 und K26a	78
Abbildung 35: Zeitaufgelöstes FT-IR Spektrum der Polymerisation von <i>rac</i> -Lactid mit K26a	80
Abbildung 36: Schematische Darstellung eines FT-IR Reaktionsgefäßes.....	80
Abbildung 37: Kinetiken der Polymerisationsmethoden a-d mit K16 bei 140 °C, 400 rpm.....	81
Abbildung 38: Auftragung von $\ln[1/(1-U)]$ gegen t bei 150 °C, Verhältnis 500:1 für die Lactidpolymerisation Variante III mit Zinkbromidokomplexen K15b , K18b und K26b	83
Abbildung 39: Auftragung von $\ln[1/(1-U)]$ gegen t bei 150 °C, Verhältnis 500:1 für die Lactidpolymerisation Variante III mit den Zinkchloridokomplexen und den Zinkbromidokomplexen von K15a/b , K18a/b und K26a/b	85
Abbildung 40: MALDI-ToF-Messung der Polymerisation unter 3.3.2 nach 3 h. Bedingungen: 500:1 ($[\text{Zn}(\text{DMEG}_2\text{thf})\text{Cl}_2]$, K16), 150 °C, technisches <i>rac</i> -Lactid. $M_n = 13.000$ g/mol, $M_w = 22.000$ g/mol, PD = 1,76.....	88
Abbildung 41: MALDI-ToF-Messung der Polymerisationsmethode c unter 3.3.3 nach 7 h. Bedingungen: 1000:1 ($[\text{Zn}(\text{DMEG}_2\text{thf})\text{Cl}_2]$, K16), 140 °C, 400 rpm, umkristallisiertes <i>rac</i> -Lactid. $M_n = 4.500$ g/mol, $M_w = 6.000$ g/mol, PD = 1,31.....	89
Abbildung 42: MALDI-ToF-Messung der Polymerisationsmethode d unter 3.3.3 nach 7 h. Bedingungen: 1000:1:10 ($[\text{Zn}(\text{DMEG}_2\text{thf})\text{Cl}_2]$, K16), 140 °C, 400 rpm, umkristallisiertes <i>rac</i> -Lactid. $M_n = 11.000$ g/mol, $M_w = 13.500$ g/mol, PD = 1,23.....	89
Abbildung 43: Produktverteilung (<i>meso</i> -, <i>rac</i> -Lactid, zyklische Oligomere, PLA) von K15a , K16 , K18a und K26a , 1000:1:(10), 140 °C, 5 bzw. 13 h.....	91
Abbildung 44: Produktverteilung (<i>meso</i> -, <i>rac</i> -Lactid, zyklische Oligomere, PLA) von K20b , 500:1, 150 °C, 10 min.....	92
Abbildung 45: Ligandensysteme mit variierenden Substituenten L29'-L32'	102
Abbildung 46: Bis(chelat)-Zinkkomplexe mit anionischen Ligandensystemen K29'-K32'	103
Abbildung 47: Semilogarithmische Auftragung des Umsatzes gegen die Zeit der Lactidpolymerisation mit K29'-K32' , 150 °C, 1000:1.....	104
Abbildung 48: M_n und M_w gegen den Umsatz von K29' (links) und K30' (rechts). Umsatz startet ab 45 und 35 %, da zuvor keine Polymerproben erhalten werden konnten.....	105
Abbildung 49: Resynthetisierte bzw. vorhandene Hybridguanidinliganden L1* - L8#	123

Abbildung 50: Resynthetisierte bzw. vorhandene Bisguanidinliganden L13[#] , L21[*] und L22[*]	126
Abbildung 51: Isotopenverteilung mithilfe des Programms Maspec für das Fragment {[Zn{(R,R)-DMEG(1,2)ch}](OTf)} ⁺ (links) und {[Zn{(R,R)-DMEG ₂ (1,2)ch}](OTf)} ⁺ (rechts) für K20b	161
Abbildung 52: Polymerisationskinetik a-d mit K15a bei 140 °C, 400 rpm.	162
Abbildung 53: Polymerisationskinetik a-d mit K18a bei 140 °C, 400 rpm.	162
Abbildung 54: Polymerisationskinetik a und d mit K26a bei 140 °C, 400 rpm.	163
Abbildung 55: MALDI-ToF Messung der Polymerisationsmethode unter 3.3.2 (Polymerisationsvariante III) nach 2 h. Bedingungen: 500:1 ([Zn(TMGe ₂ thf)Cl ₂], K15a), 150 °C, technisches <i>rac</i> -Lactid. M _n = 16.000 g/mol, M _w = 24.000 g/mol, PD = 1,49.	163
Abbildung 56: MALDI-ToF Messung der Polymerisationsmethode unter 3.3.2 (Polymerisationsvariante III) nach 6 h. Bedingungen: 500:1 ([Zn(trans-TMGe ₂ (1,2)ch)Cl ₂], K17), 150 °C, technisches <i>rac</i> -Lactid. M _n = 22.000 g/mol, M _w = 35.000 g/mol, PD = 1,62.	164
Abbildung 57: MALDI-ToF Messung der Polymerisationsmethode unter 3.3.2 (Polymerisationsvariante III) nach 3 h. Bedingungen: 500:1 ([Zn(trans-DMEG ₂ (1,2)ch)Cl ₂], K18a), 150 °C, technisches <i>rac</i> -Lactid. M _n = 15.000 g/mol, M _w = 24.000 g/mol, PD = 1,58.	164
Abbildung 58: MALDI-ToF Messung der Polymerisationsmethode unter 3.3.2 (Polymerisationsvariante III) nach 1 h. Bedingungen: 500:1 ([Zn(TMGe)Cl ₂], K25), 150 °C, technisches <i>rac</i> -Lactid. M _n = 10.000 g/mol, M _w = 17.000 g/mol, PD = 1,72.	165
Abbildung 59: MALDI-ToF Messung der Polymerisationsmethode c unter 3.3.3 nach 7 h. Bedingungen: 1000:1 ([Zn(TMGe ₂ thf)Cl ₂], K15a), 140 °C, umkristallisiertes <i>rac</i> -Lactid. M _n = 8.000 g/mol, M _w = 11.500 g/mol, PD = 1,38.	165
Abbildung 60: MALDI-ToF Messung der Polymerisationsmethode c unter 3.3.3 nach 7 h. Bedingungen: 1000:1 ([Zn(trans-DMEG ₂ (1,2)ch)Cl ₂], K18a), 140 °C, umkristallisiertes <i>rac</i> -Lactid. M _n = 10.000 g/mol, M _w = 15.000 g/mol, PD = 1,53.	166
Abbildung 61: MALDI-ToF Messung der Polymerisationsmethode d unter 3.3.3 nach 7 h. Bedingungen: 1000:1 ([Zn(TMGe ₂ thf)Cl ₂], K15a):10 [BzOH], 140 °C, 400 rpm, umkristallisiertes <i>rac</i> -Lactid. M _n = 11.000 g/mol, M _w = 13.500 g/mol, PD = 1,19.	166
Abbildung 62: MALDI-ToF Messung der Polymerisationsmethode d unter 3.3.3 nach 7 h. Bedingungen: 1000:1 ([Zn(trans-DMEG ₂ (1,2)ch)Cl ₂], K18a):10 [BzOH], 140 °C, 400 rpm, umkristallisiertes <i>rac</i> -Lactid. M _n = 9.500 g/mol, M _w = 12.200 g/mol, PD = 1,29.	167
Abbildung 63: MALDI-ToF Messung der Polymerisationsmethode d unter 3.3.3 nach 7 h. Bedingungen: 1000:1 ([Zn(DMEGca)Cl ₂], K26a):10 [BzOH], 140 °C, 400 rpm, umkristallisiertes <i>rac</i> -Lactid. M _n = 8.000 g/mol, M _w = 9.500 g/mol, PD = 1,15.	167
Abbildung 64: Molekülstrukturen von [L9H]CF₃SO₃[#] (links) und L10[*] (rechts). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.	170
Abbildung 65: Molekülstrukturen von L_H17a (links) und [L17H₂](CF₃SO₃)₂ (rechts). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.	171
Abbildung 66: Molekülstrukturen von [L18H₂][ZnCl₄] (links) und [L19H]Cl (rechts). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.	173
Abbildung 67: Molekülstrukturen von K1[*] (links) und K2[*] (rechts). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.	174
Abbildung 68: Molekülstrukturen von K3[#] (links) und K4[#] (rechts). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.	175
Abbildung 69: Molekülstrukturen von K5[*] (links) und K6[*] (rechts). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.	177
Abbildung 70: Molekülstrukturen von K7[#] (links) und K8[#] (rechts). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.	178

Abbildung 71: Molekülstrukturen von K9* (links) und K10* (rechts). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.....	179
Abbildung 72: Molekülstrukturen von K11[#] (links) und K12[#] (rechts). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.....	181
Abbildung 73: Molekülstrukturen von K13[#] (links) und K14[#] (rechts). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.....	182
Abbildung 74: Molekülstrukturen von K15a (links) und K15b (rechts). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.....	184
Abbildung 75: Molekülstrukturen von K16 (links) und K17 (rechts). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.....	185
Abbildung 76: Molekülstrukturen von K18a (links) und K118b (rechts). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Zur besseren Übersicht ist bei K18a das THF-Molekül nicht dargestellt.....	187
Abbildung 77: Molekülstrukturen von K19 (links) und K20a (rechts). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.....	188
Abbildung 78: Molekülstrukturen von K21 (links) und K22 (rechts). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.....	190
Abbildung 79: Molekülstrukturen von K25 (oben) und K26a (unten). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.....	191
Abbildung 80: Molekülstrukturen von K26b . Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.....	193

Schemataverzeichnis

Schema 1: Bakterielle Synthese von Polyhydroxyalkanoaten (PHA) am Beispiel von PHB. ^[28]	4
Schema 2: Synthese von Lactat aus Glucose.....	4
Schema 3: Polykondensation von Milchsäure.....	8
Schema 4: Kationischer Polymerisationsmechanismus von Lactid mit Methyltrifluormethylsulfonat. ^[42]	9
Schema 5: Anionischer Polymerisationsmechanismus von Lactid.....	10
Schema 6: Aktiviertes-Monomer-Mechanismus von Lactid.	11
Schema 7: Koordinations-Insertions-Mechanismus bei der ROP von Lactid.	12
Schema 8: Mechanismus des Kettenstarts der ROP von Lactid mit Bis(chelat)-Zinkguanidinkomplex 15 . ^[127]	22
Schema 9: Öffnung des 2. Lactidmoleküls im Koordinations-Insertions-Mechanismus der ROP von Lactid mit Bis(chelat)-Zinkguanidinkomplex 15 . ^[127]	23
Schema 10: Darstellung des Vilsmeier-Salzes.	31
Schema 11: Synthese eines Hybridguanidinliganden. ^{[100][142]}	32
Schema 12: Synthese von dmab- und deab-Liganden. ^{[145][146]}	33
Schema 13: Gabriel-Synthese von N-Methyldiethanolamin zu N ¹ -(2-Aminoethyl)-N ¹ -methylethan-1,2-diamin.....	37
Schema 14: Darstellung des (3R,4S)-Tetrahydrofuran-3,4-diamins ausgehend aus Anhydroerythritol.	37
Schema 15: Darstellung des Campherdiamins ausgehend von Camphersäure.....	40
Schema 16: Methylierung der Monoaminhybridguanidinliganden zu L27 und L28	41
Schema 17: Katalysierte ROP von Lactid.	60
Schema 18: Intramolekulare Umesterung bei Polylactid.....	62

Schema 19: Keto-Enol-Tautomerie von Lactid.....	63
Schema 20: Intermolekulare Umesterung bei Polylactid.....	71

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Aktivität von Zinkguanidinkomplexen in der ROP von Lactid. Polymerisationsbedingungen: [M]/[K] = 500:1, 150 °C.....	21
Tabelle 2: Guanidinbande, ¹ H- und ¹³ C-NMR-Signale der Guanidineinheit von L9* - L12#	34
Tabelle 3: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für [L9H]CF₃SO₃# und L10*	35
Tabelle 4: Guanidinbande, ¹ H- und ¹³ C-NMR-Signale der Guanidineinheit von L14# - L20	38
Tabelle 5: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für [L17H₂][ZnCl₄] , [L17H₂](CF₃SO₃)₂, [L18H₂][ZnCl₄] und [L19H]Cl	39
Tabelle 6: Guanidinbande, ¹ H- und ¹³ C-NMR-Signale der Guanidineinheit von L23* - L28	41
Tabelle 7: Übersicht der Zinkchloridokomplexe mit Hybridguanidinliganden K1* - K12#	42
Tabelle 8: Guanidinbanden und ¹³ C-NMR-Signale der Guanidineinheit von K1* - K12#	44
Tabelle 9: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von K1* - K12#	46
Tabelle 10: Guanidinbanden und ¹³ C-NMR-Signale der Guanidineinheit von K13# - K22	49
Tabelle 11: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von K13# - K22	51
Tabelle 12: Vergleich der protonierten Liganden [L17H₂][ZnCl₄] und [L18H₂][ZnCl₄] mit den Zinkchloridokomplexen K17 und K18a	53
Tabelle 13: Guanidinschwingung im IR-Spektrum von L17 , L18 , [L17H₂][ZnCl₄] , [L18H₂][ZnCl₄] , K17 , K18a	54
Tabelle 14: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von K25 und K26a	55
Tabelle 15: Guanidinbanden und ¹³ C-NMR-Signale der Guanidineinheit von K25 und K26a	55
Tabelle 16: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von K15b , K18b und K26b	56
Tabelle 17: Charakteristische Schwingungsbanden von L20 , K20b und Zinktriflat.....	58
Tabelle 18: Umsatz, M _n und PD-Wert nach 23 h und k _{app} von Polymerisation I und II.....	67
Tabelle 19: Reproduzierbarkeit der Polymerisation I mit K1* . Umsatz nach 23 h und k _{app}	68
Tabelle 20: Umsatz, M _n und PD-Wert nach 10 h und k _{app} von Polymerisation I und III mit K15a	69
Tabelle 21: Umsätze, M _n und PD-Werte nach verschiedenen Zeiten und k _{app} von Polymerisationsvariante II mit K1* , K2* , K5* , K6* , K9* und K10* (500:1, 150 °C).....	72
Tabelle 22: Polymerisation von <i>rac</i> -Lactid mit dem Zusatz von Benzylalkohol als Koinitiator mit K1* , K5* und K6* bei 150°C, 500:1:1.....	73
Tabelle 23: Umsätze, M _n und PD-Werte nach 6 h und k _{app} von Polymerisation III mit K15a - K22	75
Tabelle 24: Polymerisationsdaten mit K25 und K26a nach 2 h.....	78
Tabelle 25: Polymerisationsbedingungen für die Polymerisationsmethoden a-d	79
Tabelle 26: Polymerisationsdaten der Polymerisationsmethoden a-d für K15a , K16 , K18a und K26a	82
Tabelle 27: Umsätze, M _n und PD-Werte nach 120 min und k _{app} von Polymerisation III mit K15b , K18b und K26b	84
Tabelle 28: Polymerisationsergebnisse für K20b mit <i>rac</i> -Lactid bei 150 °C und variierenden M/K- Verhältnissen. U, M _n , und PD nach 10 min.	86
Tabelle 29: Ergebnisse der Endgruppenanalyse anhand von Maldi-ToF-Messungen (RWTH Aachen Universität, DWI, Zentrum für Polymertechnologie, Gerät: Bruker ultrafleXtreme) mit K20b bei 150 °C, 100:1 bzw. 100:1:1.....	90
Tabelle 30: Berechnete Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für K1* - K12# [Gaussian09, TPSSh, def2-TZVP, GD3BJ, SMD: MeCN].....	94

Tabelle 31: Berechnete Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für K15a-K22 [Gaussian09, TPSSh, def2-TZVP, GD3BJ, SMD: MeCN].	95
Tabelle 32: Berechnete Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für K25-K26a [Gaussian09, TPSSh, def2-TZVP, GD3BJ, SMD: MeCN].	96
Tabelle 33: Berechnete Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für Zinkbromidokomplexe K15b, K18b, K26b [Gaussian09, TPSSh, def2-TZVP, GD3BJ, SMD: MeCN].	97
Tabelle 34: Natürliche Ladungen von Zink-, $N_{\text{imin,gua}^-}$, N_{amin^-} und Cl-Atomen [e^- Einheiten], Energien [kcal/mol] für Donor-Akzeptor-Wechselwirkung für K1*[#]-K12[#] [Gaussian09, TPSSh/def2-TZVP und NBO 6.0].	99
Tabelle 35: Natürliche Ladungen von Zink-, $N_{\text{imin,gua}^-}$ und Cl-Atome [e^- Einheiten], Energien [kcal/mol] für Donor-Akzeptor-Wechselwirkung für K15a-K22 . [Gaussian09, TPSSh/def2-TZVP und NBO 6.0]	100
Tabelle 36: Natürliche Ladungen von Zink-, $N_{\text{imin,gua}^-}$, N_{amin^-} und Cl-Atomen [e^- Einheiten] für K25, K26a [Gaussian09, TPSSh/def2-TZVP und NBO 6.0].	100
Tabelle 37: Natürliche Ladungen von Zink-, $N_{\text{imin,gua}^-}$, N_{amin^-} und Cl-Atomen [e^- Einheiten] für K15b, K18b und K26b [Gaussian09, TPSSh/def2-TZVP und NBO 6.0].	101
Tabelle 38: Umsätze, M_n , PD-Werte und k_{app} von K29'-K32' .	104
Tabelle 39: Endgruppenanalyse der Polymere anhand einer Maldi-ToF-Messung (RWTH Aachen Universität, DWI, Zentrum für Polymertechnologie, Gerät: Bruker ultrafleXtreme) mit K32' und Benzylalkohol, 150 °C, 100:1:1.	106
Tabelle 40: Auflistung der verwendeten Lösungsmittel und Reagenzien.	113
Tabelle 41: Bench marking für $[\text{Zn}(\text{DMEGdeab})\text{Cl}_2]$ K12[#] mit GD3BJ.	168
Tabelle 42: Berechnete Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von K16 [Gaussian09, TPSSh, def2-TZVP, GD3BJ, SMD: MeCN] ohne Fixierung beider Zn- $N_{\text{imin,gua}^-}$ -Bindungslängen.	169
Tabelle 43: Natürliche Ladungen von Zink-, $N_{\text{imin,gua}^-}$ und Cl- Atome, Energien [kcal/mol] für Donor-Akzeptor-Wechselwirkung für K16 [Gaussian09, TPSSh/def2-TZVP und NBO 6.0] ohne Fixierung beider Zn- $N_{\text{imin,gua}^-}$ -Bindungslängen.	169
Tabelle 44: Vergleich von berechneten und aus Molekülstruktur erhaltenen Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] beispielhaft für K15a-K17 [Gaussian09, TPSSh, def2-TZVP, GD3BJ, SMD: MeCN].	169
Tabelle 45: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von [L9H]CF₃SO₃[#] und L10* .	170
Tabelle 46: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von [L17H₂][ZnCl₄] und [L17H₂](CF₃SO₃)₂ .	172
Tabelle 47: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von [L18H₂][ZnCl₄] und [L19H]Cl .	173
Tabelle 48: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von K1*[#] und K2*[#] .	174
Tabelle 49: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von K3[#] und K4[#] .	176
Tabelle 50: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von K5*[#] und K6*[#] .	177
Tabelle 51: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von K7[#] und K8[#] .	178
Tabelle 52: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von K9*[#] und K10*[#] .	180
Tabelle 53: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von K11[#] und K12[#] .	181
Tabelle 54: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von K13[#] und K14[#] .	183
Tabelle 55: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von K15a und K15b .	184
Tabelle 56: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von K16 und K17 .	185
Tabelle 57: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von K18a und K18b .	187
Tabelle 58: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von K19 und K20a .	188
Tabelle 59: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von K21 und K22 .	190
Tabelle 60: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von K25 und K26a .	192
Tabelle 61: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von K26b .	193

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG.....	1
1.1	Biokunststoffe.....	1
1.2	Polylactid	4
1.3	Synthese von Polylactid	8
1.3.1	Stufenwachstumsreaktion.....	8
1.3.2	Kettenwachstumsreaktion	8
1.4	Katalysatoren für die Ringöffnungspolymerisation von Lactid.....	12
1.4.1	Katalysatoren mit anionischen Ligandensystemen.....	13
1.4.2	Katalysatoren mit neutralen Ligandensystemen.....	16
1.4.3	Katalysatoren mit Guanidinliganden.....	18
1.5	Polymerisationsmechanismus von Lactid mit Zink-Hybridguanidinkomplexen.....	21
1.6	Dichtefunktionaltheorie (DFT) und Natürliche Bindungsorbitalanalyse (NBO)	23
2	ZIELSETZUNG UND GLIEDERUNG.....	27
2.1	Zielsetzung	27
2.2	Gliederung.....	28
3	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	31
3.1	Synthese und Untersuchung von Hybridguanidinliganden, Bisguanidinliganden, Guanidinliganden basierend auf Camphersäure und protonierten Guanidinliganden	31
3.1.1	Synthese und Charakterisierung von Hybridguanidinliganden	32
3.1.2	Synthese und Charakterisierung von Bisguanidinliganden	36
3.1.3	Synthese und Charakterisierung von Guanidinliganden basierend auf Camphersäure	40
3.1.4	Zusammenfassung.....	41
3.2	Synthese von Zinkguanidinkomplexen.....	42
3.2.1	Synthese und Charakterisierung von Zinkchloridokomplexen mit Hybridguanidinliganden ...	42
3.2.2	Synthese und Charakterisierung von Zinkchloridokomplexen mit Bisguanidinliganden	47
3.2.3	Synthese und Charakterisierung von Zinkchloridokomplexen mit Guanidinliganden basierend auf Camphersäure	54
3.2.4	Synthese und Charakterisierung von Zinkbromidokomplexen mit Guanidinliganden	55
3.2.5	Synthese und Charakterisierung eines Bisguanidinliganden mit Zinktriflat.....	57
3.2.6	Zusammenfassung.....	60
3.3	Ringöffnungspolymerisation von <i>rac</i> -Lactid	60
3.3.1	Optimierung der verschiedenen Polymerisationstechniken.....	65
3.3.2	Polymerisation mit ZnCl ₂ -Komplexen.....	70
3.3.2.1	Polymerisationen mit Zinkchloridokomplexen mit Hybridguanidinliganden.....	70

3.3.2.2 Polymerisationen mit Zinkchloridokomplexen mit Bisguanidinliganden.....	73
3.3.2.3 Polymerisationen mit Zinkchloridokomplexen mit Monoaminhybridguanidinliganden ..	77
3.3.3 Verschiedene Polymerisationstechniken mit Zinkchloridokomplexen mit Bisguanidinliganden und Monoaminhybridguanidinliganden.....	79
3.3.4 Polymerisation mit ZnBr ₂ -Komplexen	82
3.3.5 Vergleich der verschiedenen Komplexe auf deren Aktivität in der Polymerisation von <i>rac</i> - Lactid	84
3.3.6 Bis(chelat)-Komplex mit nicht-koordinierenden Anionen.....	85
3.3.6.1 Polymerisation mit Bis(chelat)-Komplex K20b	85
3.3.6.2 Vergleich mit dem entsprechenden Zinkchloridokomplex	86
3.3.7 Endgruppenanalyse.....	87
3.3.8 Zusammenhang zwischen Katalysator und Anteil an <i>meso</i> -Lactid und zyklischen Oligomeren	90
3.4 Theoretische Studien	92
3.4.1 Benchmarking.....	92
3.4.2 Optimierung der Molekülstruktur der Komplexe.....	93
3.4.2.1 Theoretische Strukturoptimierung für Hybridguanidinkomplexe.....	93
3.4.2.2 Theoretische Strukturoptimierung für Bisguanidinkomplexe	94
3.4.2.3 Theoretische Strukturoptimierung für Monoaminhybridguanidinkomplexe	96
3.4.2.4 Theoretische Strukturoptimierung für Guanidinkomplexe mit Zinkbromid	96
3.4.3 NBO-Analyse.....	97
3.4.3.1 NBO-Ladungen und Charge-Transfer-Energien der Zinkchlorido-Hybridguanidinkomplexe	97
3.4.3.2 NBO-Ladungen und Charge-Transfer-Energien der Zinkchlorido-Bisguanidinkomplexe ..	99
3.4.3.3 NBO-Ladungen und Charge-Transfer-Energien der Zinkchlorido-Monoaminhybrid- guanidinkomplexe	100
3.4.3.4 NBO-Ladungen und Charge-Transfer-Energien der Zinkbromido-Guanidinkomplexe ...	101
3.4.4 Einfluss der Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen auf die Polymerisationsgeschwindigkeit..	101
3.5 Polymerisation mit Bis(chelat)-Zinkkomplexen mit anionischen Liganden	102
3.5.1 Endgruppenbestimmung für Bis(chelat)-Zinkkomplexe mit anionischen Liganden	105
4 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	107
4.1 Zusammenfassung	107
4.2 Ausblick.....	110
5 EXPERIMENTELLER TEIL.....	113
5.1 Allgemeine Arbeitstechniken	113
5.2 Lösungsmittel und Reagenzien.....	113
5.3 Analytische und computerchemische Methoden	114
5.4 Synthese der Edukte.....	118
5.4.1 Synthese der Vorstufen von L9* und L10*	118

5.4.2	Synthese der Vorstufen von L11[#] und L12[#]	119
5.4.3	Synthese der Vorstufen von L13[#] und L14[#]	119
5.4.4	Synthese der Vorstufen von L15 und L16	120
5.4.5	Synthese der Vorstufen von L23* - L28	122
5.4.6	Synthese der Vilsmeiersalze	122
5.5	Synthese der Guanidinliganden^{[100][142]}	122
5.5.1	Hybridguanidinliganden	123
5.5.1.1	Resynthese und bereits vorhandene Hybridguanidinliganden	123
5.5.2	Bisguanidinliganden	125
5.5.2.1	Resynthese und bereits vorhandene Bisguanidinliganden	125
5.5.2.2	Neuartige Bisguanidinliganden	126
5.5.3	Synthese von Guanidinliganden basierend auf Camphersäure	129
5.6	Synthese von Zinkkomplexen	133
5.6.1	Zinkchloridkomplexe mit Hybridguanidinliganden	133
5.6.2	Zinkhalogenidkomplexe mit Bisguanidinliganden.....	140
5.6.3	Bis(chelat)-Komplex mit einem Bisguanidinliganden und Zinktriflat	148
5.6.4	Zinkhalogenidkomplexe mit Monoaminhybridguanidinliganden	149
5.7	Ringöffnungspolymerisation von Lactid	151
5.7.1	Allgemeine Vorgehensweise unter anderem bei Kinetikstudien	151
5.7.2	Vorgehensweise bei Kinetikstudien mit einem react FT-IR Spektrometer	152
6	LITERATUR	153
7	ANHANG	160

1 Einleitung

Die weltweite Kunststoffproduktion lag 2016 bei über 310 Millionen Tonnen pro Jahr.^{[7][8]} Den größten Marktsektor bilden dabei Verpackungen, welche in der Regel eine sehr kurze Lebensdauer besitzen. Jährlich gelangen ca. 5-12 Millionen Tonnen Plastik in die Weltmeere.^[9] Dieses wird durch Salzwasser, Sonneneinstrahlung, Wind und Wellen zu kleinen Mikropartikeln zersetzt. Bei den Zersetzungsprozessen des Plastikmülls werden Bisphenol A, Phthalate oder Flammschutzmittel freigesetzt, welche sich in der Nahrungskette anreichern. Die Erforschung biologisch abbaubarer Kunststoffe hat daher eine sehr große Aktualität und auch Dringlichkeit gewonnen. Bei biologisch abbaubaren Kunststoffen kann sich der Kunststoff unter biologischen Bedingungen innerhalb kurzer Zeit bei 60 °C zu CO₂ und Wasser zersetzen.^[10] Neben dem Vorteil der erheblich (ca. 500-mal) schnelleren Zersetzungszeit als konventionelle Kunststoffe kann die Herstellung von Biokunststoffen in vielen Fällen unabhängig von den endlichen, fossilen Rohstoffen erfolgen.^[10]

1.1 Biokunststoffe

Der Begriff Biokunststoffe ist nicht eindeutig festgelegt und vereint drei Klassen von Polymeren. Das sind zum einen Polymere, welche biologisch abbaubar sind und aus nicht nachwachsenden Rohstoffen bestehen, und zum anderen Polymere, welche aus erneuerbaren Rohstoffen bestehen und nicht biologisch abbaubar sind. Zudem existieren auch Biokunststoffe, die beide Kriterien erfüllen (biologisch abbaubar und aus erneuerbaren Rohstoffen bestehen). Die Definition von biologisch abbaubaren Kunststoffen ist, dass der Abbau unter industriellen Bedingungen innerhalb von 6 Monaten erfolgen muss. Hierbei muss ein Abbaugrad von min. 90 % für Polymermischungen innerhalb eines wässrigen Mediums erreicht worden sein. Die hierfür beschriebene Testmethode basiert auf der Definition der europäischen Norm DIN EN 13432.^[11] Neben der Entsorgung ist das Recycling eine weitere Alternative. Jedoch sind hier die anfallenden Plastikmengen noch zu gering, dass es sich finanziell für die industrielle Verwendung rentieren würde.^[12] In Abbildung 1 sind die einzelnen Kunststoffe den entsprechenden Klassen zugeordnet.

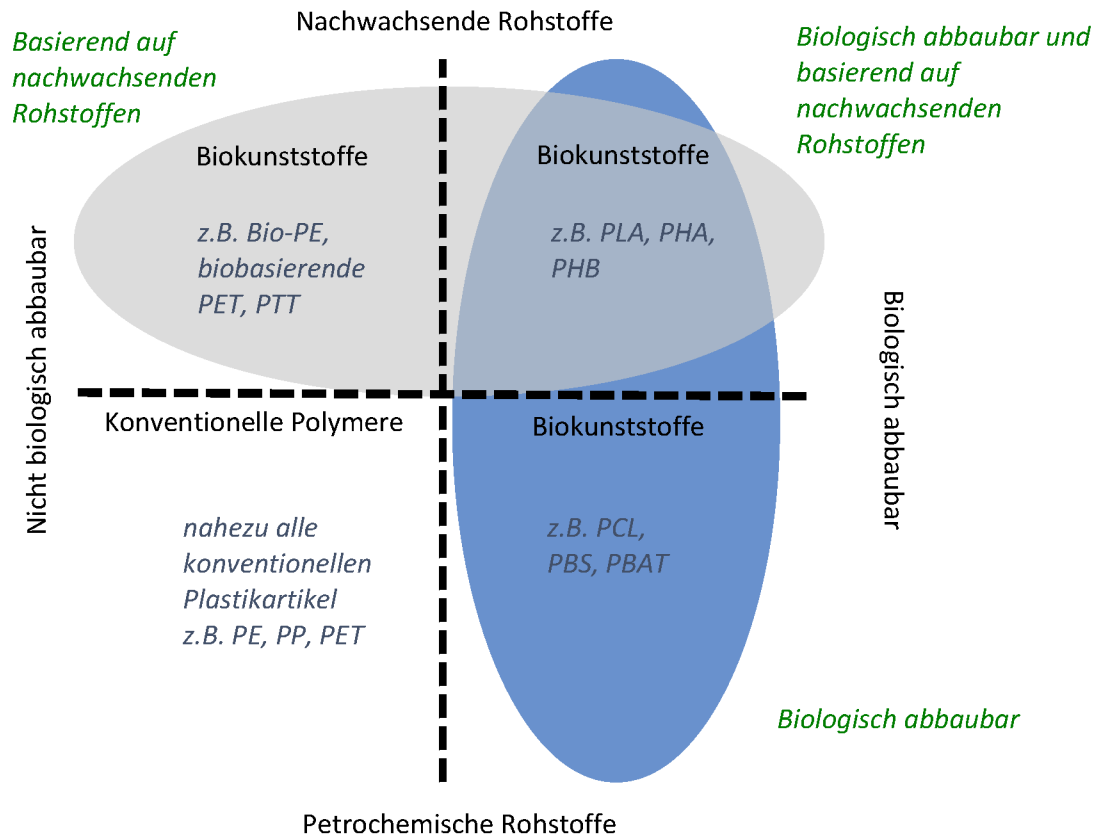


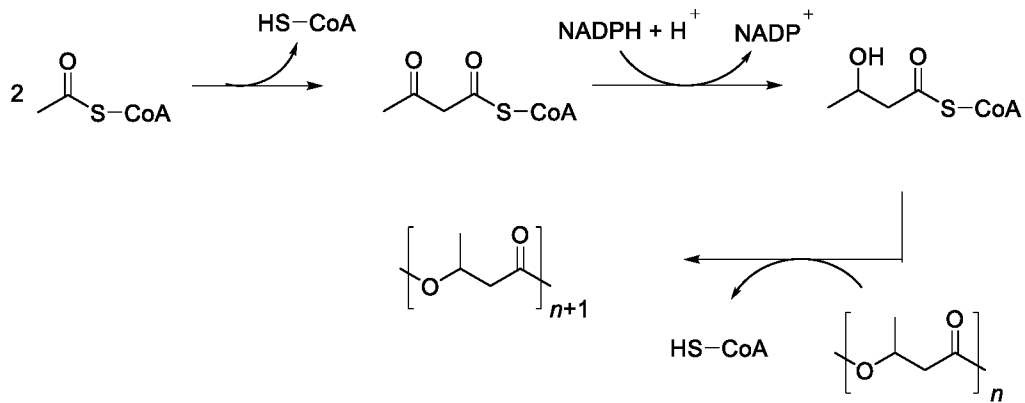
Abbildung 1: Einteilung von Polymeren nach ihren Eigenschaften in Bezug auf Nachhaltigkeit.^[13]

Polyactid (PLA), Polyhydroxyalkanoat (PHA) und Polyhydroxybuttersäure (PHB) werden aus nachwachsenden Rohstoffen synthetisiert und sind biologisch abbaubar. Polybutylensuccinat (PBS) wird dagegen aus einer Mischung aus nachwachsenden sowie erdölbasierenden Rohstoffen hergestellt und die Abbaubarkeit ist steuerbar über die Kettenlänge. PBS weist jedoch eine deutlich verlangsamte Abbaubarkeit gegenüber PLA auf, kann jedoch, unter der Voraussetzung einer geeigneten Kettenlänge und kleiner Schichtdicke (z. B. Verpackungsfolien), ähnlich wie PLA biologisch abgebaut werden.^{[12][14]} Weitere biologisch abbaubare Kunststoffe, die aus fossilen Brennstoffen synthetisiert werden, sind Polycaprolacton (PCL) und Polybutyratadipat-Terephthalat (PBAT). Diese werden häufig in Kombination mit anderen Biokunststoffen verwendet, um deren mechanische und physikalische Eigenschaften besser einstellen zu können. Weiterhin existieren Biokunststoffe, welche einerseits auch aus nachwachsenden Rohstoffen dargestellt werden können, jedoch Jahrhunderte benötigen, um vollständig abgebaut zu werden, da sie chemisch konventionell aufgebaut sind (z.B. Bio-PE, Bio-PET). Im Gegensatz zu den vorgestellten Biokunststoffen zeichnen sich konventionelle Polymere durch deren schwere Abbaubarkeit sowie deren Herstellung aus fossilen Ressourcen aus. Beispiele hierfür sind unter anderem PET, PP und PE.

Anwendung finden die drei Klassen der Biokunststoffe vor allem in Verpackungen, Kleidungsfasern, im 3D-Druck und in medizinischen sowie pharmazeutischen Bereichen.^{[15][16][17][18][19]} Herkömmliche Kunststoffe können bis zu 85 % durch alle drei Klassen der Biokunststoffe ersetzt werden.^[20]

Im Folgenden wird die Klasse der Polyhydroxyalkanoate genauer beschrieben. Diese weisen ebenso wie Polylactid einen großen Marktanteil auf. Polyhydroxyalkanoate (PHA) sind wasserunlösliche lineare Polyester, welche aus nachwachsenden Rohstoffen bestehen und biologisch abbaubar sind. Zur Herstellung werden Bakterien, Hefepilze sowie Pflanzen (Tabak, Mais, Raps) verwendet. Diese müssen dabei eine große Menge an Stärke bzw. Kohlenstoffquellen bereitstellen und einen Mangel an Nährstoffen wie Phosphor, Sauerstoff oder Stickstoff aufweisen.^{[21][22]} Die Polymere werden als Speicherstoffe in Zellen als lichtbrechendes Granulat eingelagert.^[23] PHA ist eine Polymerklasse, die aus Hydroxycarbonsäuremonomeren aufgebaut ist. Durch die unterschiedliche Zusammensetzung kann eine große Vielfalt an unterschiedlichen Polymeren und somit ein breites Anwendungsspektrum des Kunststoffs erzielt werden. Das bekannteste Polymer dieser PHA-Klasse ist Polyhydroxybutyrat (PHB). Diese Polymerkette ist aus dem gleichen Baustein aufgebaut und vergleichbar mit dem konventionellen Kunststoff Polypropylen. Der Abbau kann sowohl unter aeroben als auch anaeroben Bedingungen ablaufen.

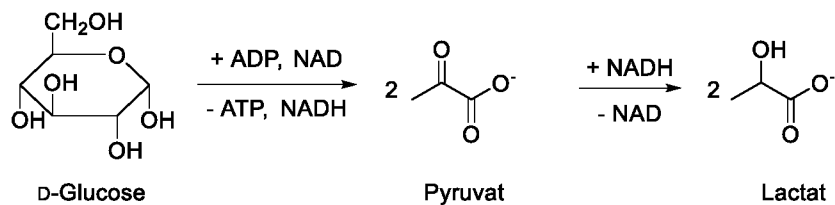
In Schema 1 ist die bakterielle Herstellung von PHB dargestellt. Das Enzym β -Ketothiolase katalysiert die Herstellung von Acetoacetyl-CoA aus zwei Acetyl-CoA-Molekülen. Das Acetoacetyl-CoA wird anschließend durch die NADPH-abhängige Acetoacetyl-CoA-Reduktase zu β -Hydroxybutyryl-CoA reduziert. Die anschließende PHB-Synthase bewirkt nun die PHB-Polymerisation.^[24] Neben der bakteriellen Herstellung kann PHB auch fermentativ aus Zuckerrohr oder nicht-fermentativ über Kohlenmonoxid und Propylenoxid synthetisiert werden. Die Ringöffnung des β -Butyrolacton stellt sich als die beste nicht-fermentative Methode heraus, bei der die Molmassen und deren Verteilung steuerbar sind.^{[24][25]} Polyhydroxybutyrat (PHB) findet aktuell breite Anwendung in Hygieneartikeln und im medizinischen Bereich, jedoch existieren hierbei auch Nachteile wie die geringe Reißfestigkeit und die niedrige Glasübergangstemperatur.^{[21][26]} Im Bereich der Biokunststoffe weist PLA aufgrund seiner hervorragenden Eigenschaften die breiteste Anwendung und auch den größten Marktanteil von allen Biokunststoffen auf und wird als der große Wachstumstreiber innerhalb des Biokunststoffmarkts gehandelt.^[27]



Schema 1: Bakterielle Synthese von Polyhydroxyalkanoaten (PHA) am Beispiel von PHB.^[28]

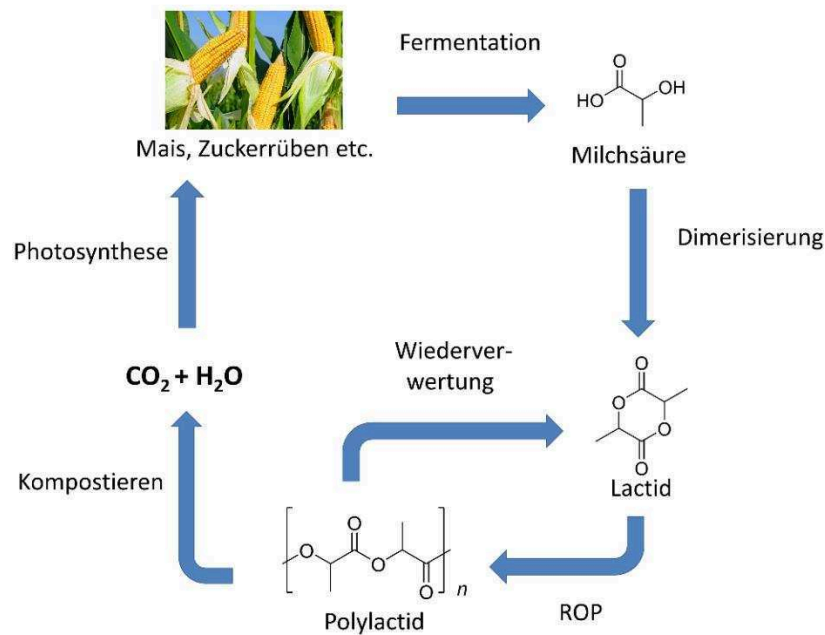
1.2 Polylactid

Die Ausgangsverbindung Lactid kann aus Mais, Zuckerrüben oder Maisstroh bzw. aus landwirtschaftlichen Abfallprodukten von Molkereien über Fermentation zur Milchsäure hergestellt werden.^{[15][29][30][31][32][33][34][35][36]} Hierbei wird aus Glucose durch Energiegewinn und Erzeugung des Reduktionsmittels NADH Pyruvat erhalten, welches darauffolgend mit NADH zu Lactat reduziert wird (Schema 2).^[37] Eine anschließende Dimerisierung führt zum erwünschten Lactid, welches die Ausgangsverbindung für die spätere Ringöffnungspolymerisation (ROP) bildet.



Schema 2: Synthese von Lactat aus Glucose.

Durch eine Metall-katalysierte Ringöffnung von Lactid kann Polylactid gebildet werden. Bei einer anschließenden Kompostierung entsteht neben Wasser auch Kohlenstoffdioxid, welches über die Photosynthese von Pflanzen wieder aufgenommen und verarbeitet werden kann (Abbildung 2). Dementsprechend liegt hierbei ein umwelt- und ressourcenschonender Kreislauf vor, der eine neutrale CO₂-Bilanz von Polylactid in Bezug auf die Eduktseite bewirkt.

Abbildung 2: Lebenszyklus von Polylactid.^{[15][32]}

Ein zusätzlicher Vorteil des Polylactids ist die Vielfalt der Anwendungen sowie seine Modifizierbarkeit. Dabei können über die Mikrostruktur (Taktizität) des PLAs die mechanischen und physikalischen Eigenschaften wie Härte, Schmelzpunkt, biologische Abbaubarkeit oder Kristallinität bestimmt werden. In Abbildung 3 sind zum einen die optisch aktiven Isomere der Milchsäure (D- und L-Milchsäure) und zum anderen die Stereoisomere von Lactid dargestellt. Da Lactid das Dimer der Milchsäure ist, können drei mögliche Diastereomere gebildet werden. *Meso*-Lactid ist diastereomer zu den zueinander enantiomeren D- und L-Lactid-Molekülen.

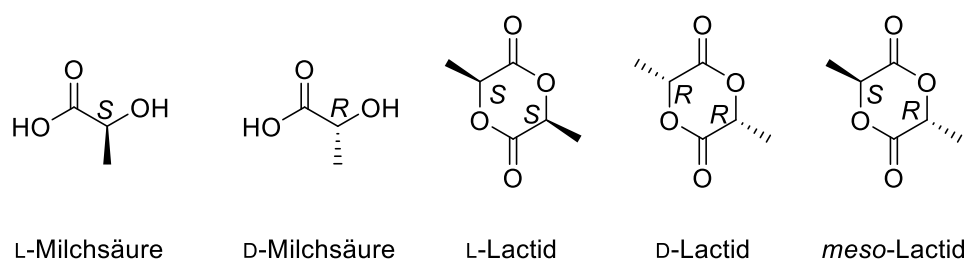
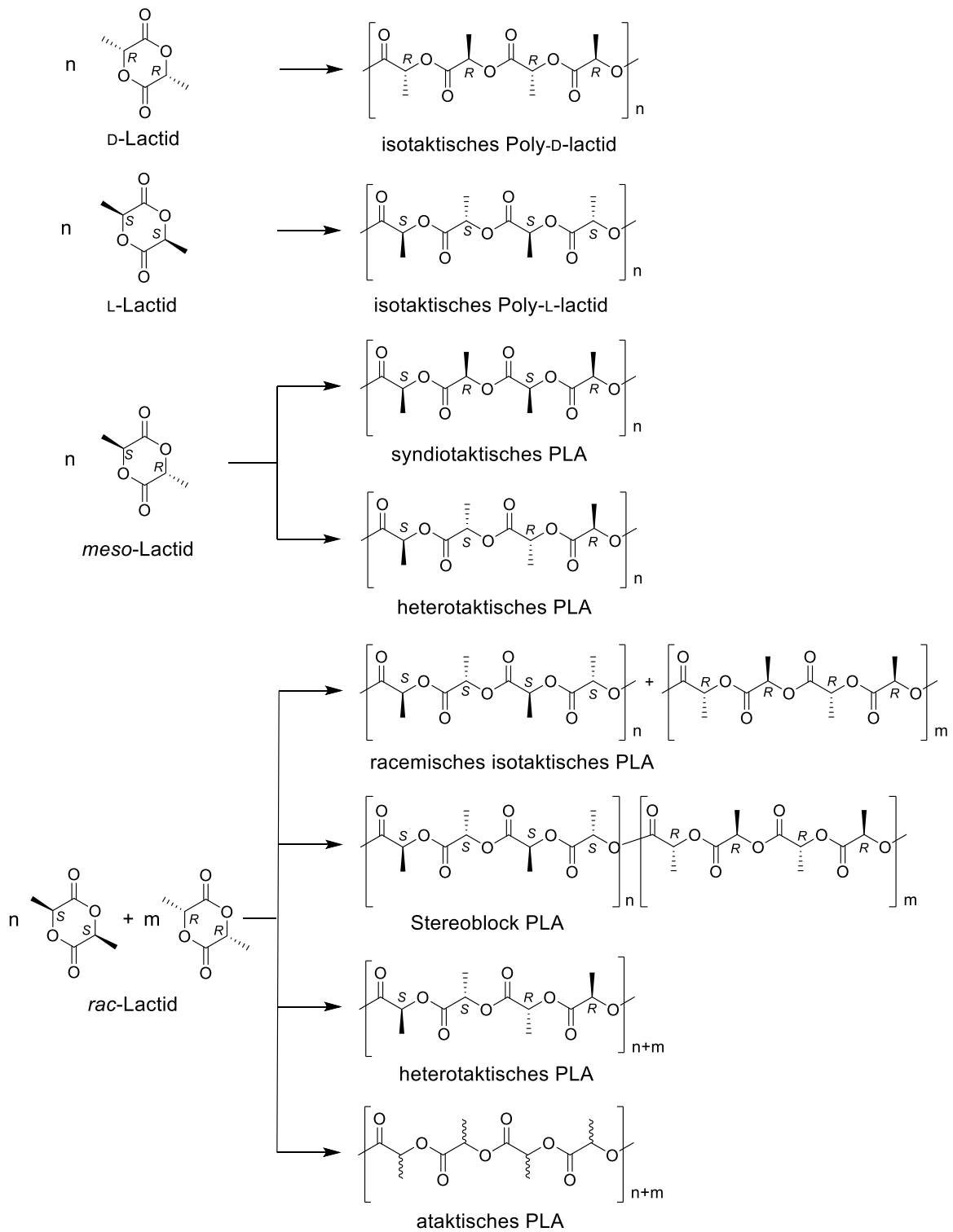


Abbildung 3: Optische Isomere der Milchsäure: L- und D-Milchsäure (links). Stereoisomere von Lactid (rechts).

Durch die Verwendung verschiedener Stereoisomere des Lactidmonomers sowie verschiedener Katalysatoren und Reaktionsbedingungen können für die Herstellung des Polylactids variierende Mikrostrukturen erhalten werden. In Abbildung 4 sind die verschiedenen Kombinationsmöglichkeiten der Stereoisomere des Lactids und die daraus resultierenden Produkte dargestellt. Wird

enantiomerenreines L- oder D-Lactid eingesetzt, entsteht isotaktisches PLA. Das isotaktische Polymer zeichnet sich durch einen Schmelzbereich von 170 – 180 °C, große Härte und thermoplastische Eigenschaften aus. Jedoch weist es einen langsamen biologischen Abbau auf.^{[15][35]} Im Gegensatz dazu wird heterotaktisches oder syndiotaktisches PLA aus *meso*-Lactid erhalten. Die Taktizität hängt von der Seite ab, mit welcher das Lactidmonomer an den Katalysator koordiniert. Entweder resultiert die Abfolge *-RRSS-* oder *RSRS-*. Mit racemischen Lactid (Gemisch aus L- und D-Lactid im Verhältnis 1:1) kann je nach Katalysator neben isotaktischem auch heterotaktisches, Stereoblock- und ataktisches PLA synthetisiert werden. Ataktisches PLA ist amorph, flexibel und dehnbarer als isotaktisches PLA. Ebenso ist der Schmelzpunkt deutlich niedriger (130 °C). PLA bzw. Stereoblock-PLA weist die höchste Kristallinität mit einer Schmelztemperatur von 230 °C auf.^{[16][32][38]} Das Maß der Stereoselektivität wird mit dem Wert $P_{m/i}$ bzw. $P_{r/s}$ beschrieben. Bei einem P_r -Wert von z.B. 0,9 wird die Abfolge *-SSRR-* bevorzugt eingebaut, welches einem heterotaktischen PLA entspricht. Mit anderen Worten, dieser Wert von 0,9 zeigt eine Wahrscheinlichkeit von 90 %, dass eine (*R,R*)-Lactideinheit nach einer (*S,S*)-Lactideinheit (oder umgekehrt) verknüpft wird.^[39] Ein P_r -Wert zwischen 0,0 und 0,5 kennzeichnet eine Anreicherung von isotaktischen Verknüpfungen, bei 0,5 liegt eine ataktische Konfiguration vor und ein Wert zwischen 0,5 und 1 zeigt eine Anreicherung von heterotaktischen Verknüpfungen.^[39]

Durch die gute Steuerung der mechanischen und chemischen Eigenschaften findet PLA eine sehr vielfältige Anwendung. Insbesondere die Kettenlänge, Mikrostruktur und Polydispersität kann dabei im Vergleich zu ähnlichen Polymeren sehr gut gesteuert werden. Bei Verpackungsmaterialien findet häufig ataktisches PLA Anwendung, da es durch die schnelle Abbaurate und den flexiblen Charakter den Ansprüchen der Verpackungsindustrie gerecht wird. Neben den Einsatz von Verpackungsmaterial besitzt PLA weiterhin auch das Potential Plexiglas langfristig zu ersetzen, da dieses ebenso eine hohe optische Transparenz aufweist.^[40] Auch in medizinischen und pharmazeutischen Bereichen findet es heutzutage bereits Anwendung. Zum Beispiel werden Nahtmaterial und medizinische Implantate aus PLA hergestellt, um Knochenbrüche zu fixieren bzw. Schnitte auf der Hautoberfläche zu reparieren.^[41] In der pharmazeutischen Forschung wird derzeit erforscht, ob durch den langsamen und konstanten Abbau von PLA Medikamente kontrolliert in den Körper transportiert werden können.^[16]

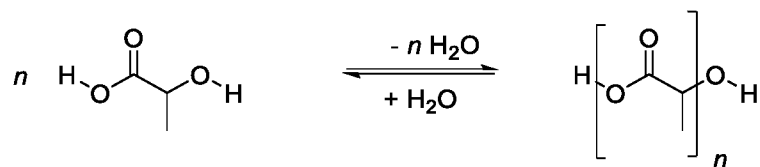
Abbildung 4: Mikrostrukturen von Polylactid.^[39]

1.3 Synthese von Polylactid

Da PLA das Polymer der Milchsäure ist, existieren zwei verschiedene Methoden der Polymerisation. Zum einen kann PLA über die Kondensationsreaktion von Milchsäure und zum anderen über die Ringöffnungspolymerisation (ROP, Kettenwachstumsreaktion) von Lactid erhalten werden. Die ROP kann über den kationischen-, anionischen-, Koordinations-Insertions- und „aktiviertes Monomer“- (organokatalytischer) Mechanismus ablaufen. Im Folgenden werden alle Mechanismen erläutert.

1.3.1 Stufenwachstumsreaktion

Bei der Polykondensation als Stufenwachstumsreaktion können nur hohe Molmassen erzielt werden, wenn der Umsatz hoch genug ist. Da dies eine Gleichgewichtsreaktion ist, welche durch Wasser auf die Eduktseite verschoben wird, wird häufig nur brüchiges, glasiges Polymer mit niedrigen Molmassen erhalten. Um längere Ketten zu erzielen, muss das Gleichgewicht auf die Produktseite verschoben werden (Schema 3). Dies geschieht nur unter hohen Temperaturen mittels Entfernung des Wassers sowie langen Reaktionszeiten.^[29] Daraus folgt, dass die ROP die effizientere Methode zur Synthese von PLA ist, da diese unter milderer Bedingungen abläuft und kontrollierte Molmassen erzielt werden können.



Schema 3: Polykondensation von Milchsäure.

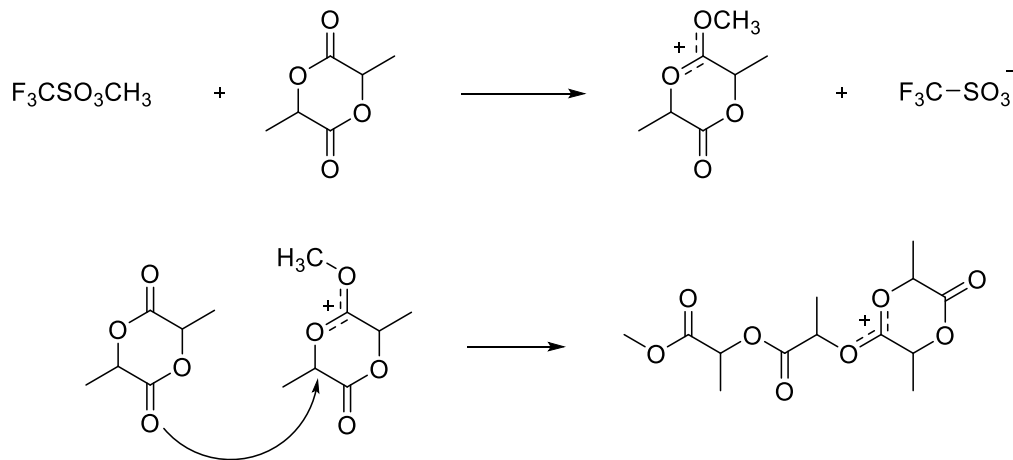
1.3.2 Kettenwachstumsreaktion

Durch das Katalysatorsystem wird der Mechanismus (kationisch, anionisch, organokatalytisch oder Koordinations-Insertions-Mechanismus) bestimmt.

Kationische Ringöffnungspolymerisation

Der kationische Mechanismus tritt in Anwesenheit von Protonen- und Lewis-Säuren sowie Acylierungs- und Alkylierungsmitteln auf.^[42] Der initiierte Schritt findet statt, wenn eines der exozyklischen Sauerstoffatome des Lactidmoleküls durch den Initiator entweder alkyliert oder protoniert wird. Durch einen nukleophilen Angriff eines weiteren Monomers kann die Alkyl-Sauerstoff-Bindung gebrochen werden. Der Kettenwachstum wird durch die Addition weiterer Monomere solange fortgeführt, bis die Polymerisation durch ein Nukleophil wie Wasser beendet wird (Schema 4).^[43] Die Nachteile dieser Reaktion sind, dass durch Nebenreaktionen und durch den Abbruch des Kettenwachstums keine

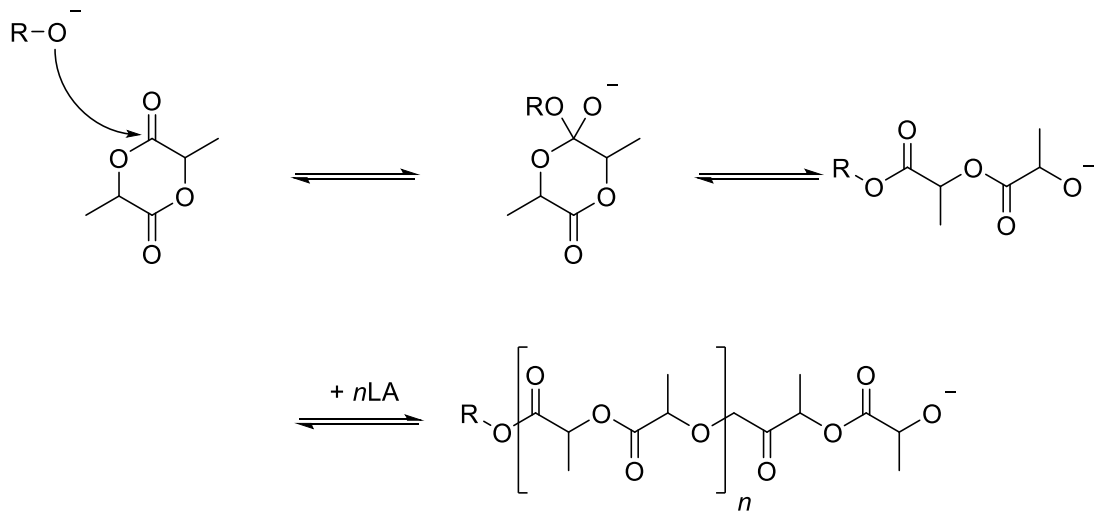
lebende Polymerisation erhalten werden kann. Zudem sind die Molmassen gering und die Kettenlänge ist nicht über das Monomer/Initiator-Verhältnis steuerbar.



Schema 4: Kationischer Polymerisationsmechanismus von Lactid mit Methyltrifluormethylsulfonat.^[42]

Anionische Ringöffnungspolymerisation

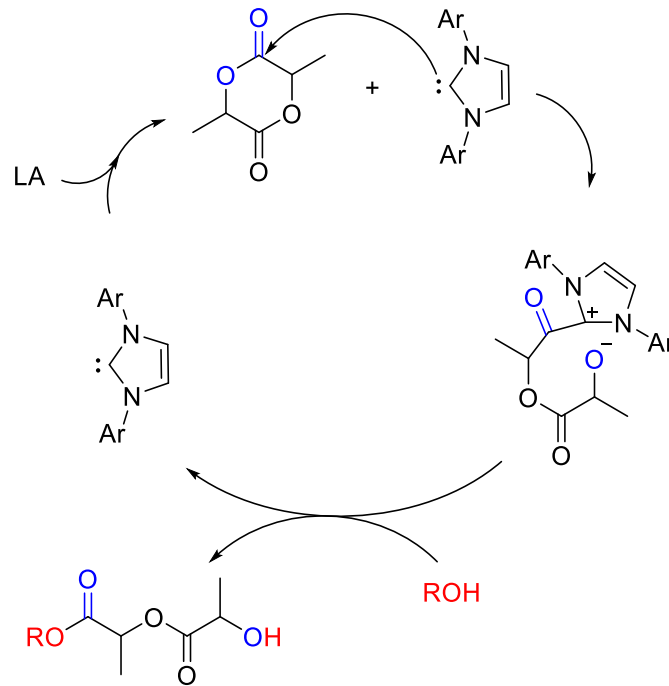
Bei einem anionischen Ringöffnungsmechanismus dienen Alkalimetalloxide und starke Basen als Initiatoren. Die anionische Ringöffnung wird initiiert, wenn das nukleophile Anion des Initiators die Carbonylgruppe des Lactids angreift. Durch den anschließenden Bruch der Carbonylkohlenstoff-endozyklischen Sauerstoffbindung wird der Ring geöffnet. Dieses Sauerstoffanion bleibt als Lactat am Polymerende und ist in der Lage, weitere Lactidmonomere zu öffnen und einzubauen (Schema 5). Unter Idealbedingungen kann die Kettenlänge über das Monomer/Initiator-Verhältnis gesteuert werden. Hierbei liegen kaum Abbruchreaktionen vor, welches zu einer engen Polydispersität führt. Ein Nachteil hierbei ist die benötigte hohe Basizität des Initiators, welche zu Deprotonierungen des Monomers und anschließend zu einer Racemisierung führen kann. Mit hochaktiven Katalysatoren kann es bei hohen Temperaturen zu intra- und intermolekularen Umesterungen kommen, welche zu einer Verkürzung der Kettenlänge oder einer Verbreiterung der Polydispersität führen. Dies bewirkt, dass diese Polymerisation deshalb nicht zur Synthese von hohen Molmassen geeignet ist.^{[15][18][42]}



Schema 5: Anionischer Polymerisationsmechanismus von Lactid.

Aktiviertes-Monomer-Mechanismus (Organokatalytischer Mechanismus)

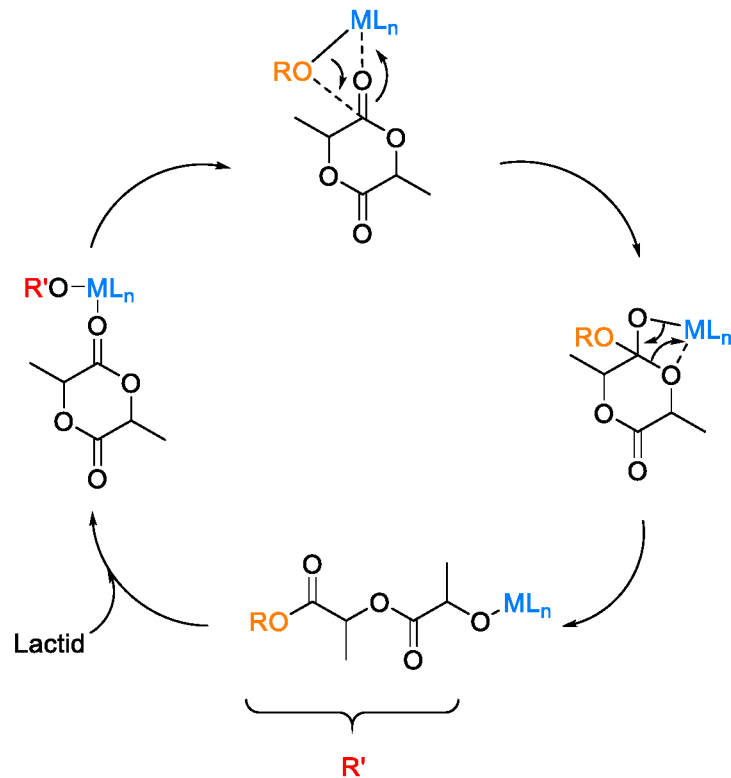
Der aktivierte-Monomer-Mechanismus wird bei der ROP durch Organokatalysatoren, wie zum Beispiel heterozyklische Carbene oder Wasserstoffbrücken-Donoren, initiiert. In Schema 6 ist dabei der Mechanismus am Beispiel eines *N*-heterozyklischen Carbens dargestellt. Das Carben greift nukleophil zunächst an dem Carbonylkohlenstoffatom des Lactidmonomers an. Hierbei wird der Ring geöffnet und das aktivierte Lactid reagiert mit einem exogenen Alkoholmolekül. Die ringgeöffnete Form dient in einem weiteren Schritt als Alkohol und das freigesetzte Carben führt zur Öffnung weiterer Monomere. Dieser Mechanismus läuft ebenso nach einer lebenden Polymerisation ab, da die Kettenlänge gut steuerbar über das Monomer/Initiator-Verhältnis ist. Hierbei konnten jedoch noch keine hohen Molmassen erzielt werden.^{[16][44]}



Schema 6: Aktiviertes-Monomer-Mechanismus von Lactid.

Koordinations-Insertions-Mechanismus

Die gut kontrollierbare Synthese von Polyestern hinsichtlich Zusammensetzung und Molekulargewicht verläuft nach dem Koordinations-Insertions-Mechanismus. Typische Initiatoren sind hierbei Metallverbindungen mit anionischen oder neutralen Ligandensystemen. Als Koinitiator kann zusätzlich ein Alkohol eingesetzt werden. In Schema 7 ist der Mechanismus am Beispiel eines Metallalkoxid-Komplexes dargestellt. Das exozyklische Sauerstoffatom des Lactidmonomers koordiniert nukleophil an das Metallzentrum des Katalysators. In einem weiteren Schritt wird die Acyl-Sauerstoff-Bindung (zwischen der Carbonylgruppe und dem endozyklischen Sauerstoffatom) des Lactids aufgebrochen. Das Lactid insertiert dabei in die Metallalkoxid-Bindung. Weitere Lactidmonomere werden geöffnet und in die Bindung zwischen dem Metallzentrum und dem benachbarten Sauerstoffatom eingebaut. Hierbei wächst die Kette solange weiter, bis kein Monomer mehr vorhanden ist. Auch bei dieser Polymerisation handelt es sich um eine lebende Polymerisation, bei der jedoch keine Racemisierung stattfinden kann, da keine ionischen Zwischenstufen durchlaufen werden. Jedoch können Umesterungsreaktionen auftreten, welche zu kürzeren Ketten, zu einer verbreiterten Polydispersität oder zyklischen Oligomeren führen.^{[16][17][18][29][30][34][38][45][46][47]}



Schema 7: Koordinations-Insertions-Mechanismus bei der ROP von Lactid.

1.4 Katalysatoren für die Ringöffnungspolymerisation von Lactid

In den letzten zwei Dekaden wurde eine Vielzahl an Katalysatorsystemen entwickelt und in der ROP von Lactid getestet. Bei vielen Polymerisationen werden neben dem Katalysator zusätzliche Koinitiatoren, wie z. B. Benzylalkohol, addiert. Dabei wird eine Metall-Alkoholat-Spezies gebildet, welche den Koordinations-Insertions-Mechanismus initiiert. Single-Site-Katalysatoren vereinen Katalysator und Initiator. Sie weisen häufig im Vergleich zu klassischen Katalysatoren eine bessere Kontrolle, höhere Aktivität und Selektivität in Bezug auf das Polymer auf.

Die industriellen Anforderungen an das Katalysatorsystem sind klar definiert und bekannt: Unter industriellen Bedingungen ist die Arbeit ohne Lösungsmittel deutlich vorteilhafter und günstiger (Polymerisation mittels Reaktiv-Extrusion), ebenso sollte das System bei Temperaturen bis zu 200 °C stabil bleiben und die Polymerisation nach maximal vier Stunden beendet sein.^{[17][29][42][45][46]} Der Katalysator sollte eine hohe Toleranz gegenüber Feuchtigkeit, Luft, sauren Verunreinigungen aufweisen und ungiftig sein.^{[22][31][35][45][48]} Feijen *et al.* publizierte weitere Kriterien, die ein industriell genutzter Katalysator erfüllen soll. Zwei der wichtigen Faktoren sind dabei die käufliche Verfügbarkeit der Liganden sowie die entstehenden Produktionskosten. Weiterhin besonders wichtig ist, dass der Katalysator in hohen Ausbeuten erhalten werden kann. Die erzielten Polymere sollen hohe Molmassen und niedrige Polydispersitäten aufweisen sowie farblos sein.^[49]

Aufgrund dieser Kriterien wurde ein sehr breites Feld an Katalysatorsystemen studiert. Die Eigenschaften des Katalysators können durch die Ligandenfamilie (anionische oder neutrale Ligandensysteme) und das Metallzentrum (Magnesium, Calcium, Aluminium, Zinn, Zink, Eisen, Lanthanoide, uvm.) optimal gesteuert werden. Jedoch erfüllen nur sehr wenige Systeme die industriell erwünschten Kriterien.

1.4.1 Katalysatoren mit anionischen Ligandensystemen

Insbesondere die nachfolgenden anionischen Ligandensysteme wurden häufig als stabilisierende Liganden am Metallzentrum eingesetzt:

- Trispyrazolylborate^{[50][51]}
- Aminophenolate^[52]
- β -Ketimate^{[39][53][54][55][56][57][58][59]}
- Salan-/ Salen-/ Salalen-Liganden und Schiff-Basen^{[60][61][62][63][64][65][66][67][68][69][70]}

In Abbildung 5 sind Beispiele für Katalysatorsysteme mit anionischen Liganden dargestellt. Der bekannteste und industriell verwendete Katalysator für die ROP von Lactid ist Zinn(II)-ethylhexanoat ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$, Abbildung 5, 1). Hierbei können mit einem Koinitiator Molmassen von bis zu 1.000.000 g/mol und einer kleinen Polydispersität von 1,1 erhalten werden. Zinn(II)-ethylhexanoat ist kommerziell erhältlich, stabil und weist eine gute Löslichkeit in der Lactidschmelze auf. Ein wesentliches Problem ist jedoch, dass durch einen erhöhten Kunststoffverbrauch sich vermehrt Zinn in den Polymeren und anschließend auf Industriekompostanlagen anreichert. Das PLA wird biologisch abgebaut, aber der darin enthaltene Katalysator bleibt zurück. Die Konzentration an Zinn in Lebensmittelverpackungen wird von der US-amerikanischen FDA (Food and Drug Administration) auf einen Wert von 1-2 Gewichtsprozent begrenzt.^[71] Aufgrund der zytotoxischen Eigenschaften von Zinn sind diese Katalysatoren in der Benutzung im großen Maßstab uninteressant, da das verbleibende Zinn im Polymer in einem ergänzenden und kostenintensiven Schritt entfernt werden muss.^{[18][19][72]} Neben dem giftigen $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ findet auch Zinkpulver als Katalysator Anwendung. Dieses weist jedoch eine deutlich schlechtere Aktivität sowie schlechtere Kontrolle auf.^[73]

In Abbildung 5 sind Mg-, Ca-, Al-, Zn-, Ti-, Hf-, Y- und Zr-Komplexe mit unterschiedlichen anionischen Ligandensystemen dargestellt, welche eine sehr gute Aktivität in der ROP von Lactid zeigten.

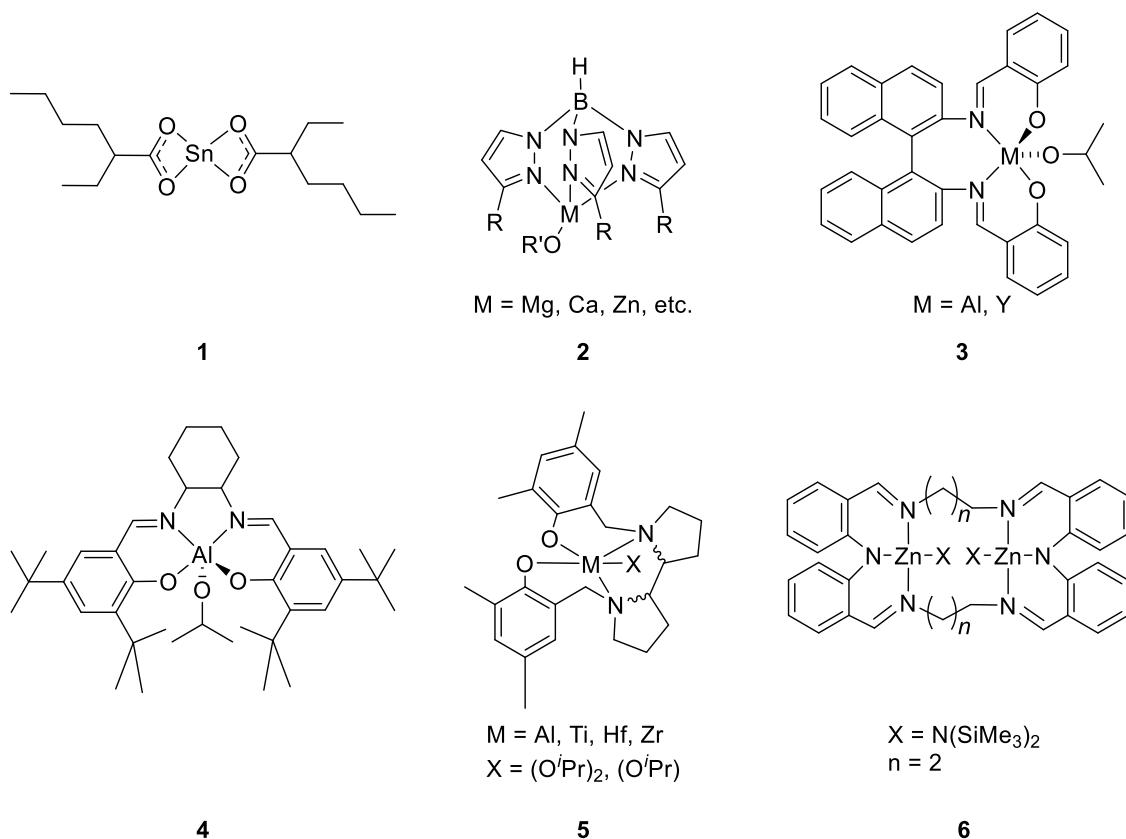


Abbildung 5: Ausgewählte Katalysatoren mit anionischen Liganden für die ROP von Lactid.

Chisholm *et al.* führte die Klasse der Trispyrazolylborate **2** als Ligandensystem für die ROP ein.^[50] Hierbei dienen als Metallzentren Magnesium-, Zink-, Calciumionen, uvm. Seine Studien zeigten die ersten gut untersuchten Single-Site-Katalysatoren. Der Einsatz dieser Systeme in der ROP von Lactid lieferte sehr gute PD-Werte im Bereich von 1,1-1,3. Bei Raumtemperatur in Dichlormethan (Verhältnis 500:1) konnte mit dem Mg-Komplex nach 60 Minuten ein Umsatz von 90 % erhalten werden, wohingegen die analogen Zn-Komplexe erst nach sechs Tagen diesen Umsatz lieferten. Hierfür wurde sublimiertes Lactid verwendet. Je polarer die M–OR Bindung ist, desto schneller ist die Ringöffnung.^[50] Die Arbeitsgruppe von Coates beschäftigt sich dagegen unter anderem mit β -Ketiminat-Komplexen sowie mit Salen-Komplexen (**3**, Abbildung 5). Die Salenliganden koordinieren sowohl Yttrium als auch Aluminium. Der Yttriumkomplex weist dabei im Vergleich zum Aluminiumkomplex keine Stereokontrolle in der ROP auf. Der enantiomerenreine Al-Komplex **3** polymerisiert sublimiertes *meso*-Lactid zu syndiotaktischem PLA. *Rac-3* polymerisiert *meso*-Lactid zu heterotaktischem PLA. Diese Polymerisationen finden in Toluol bei 70 °C statt. Nach fünf Stunden kann dabei ein Umsatz von 46 % erhalten werden mit einer sehr guten Polydispersität von 1,05 und Molmassen von 6.280 g/mol.^[74]

Isotaktisches PLA kann mit dem Aluminiumkomplex **4** erzielt werden. Die hier verwendeten Salenliganden weisen eine große synthetische Flexibilität auf und die Brückeneinheit kann einfach

variiert werden, wodurch der Einbau von chiralen Brückeneinheiten die Taktizität des Polymers beeinflussen kann. Feijen *et al.* beschreiben sowohl den *R,R*- als auch den *rac*-Komplex **4**. Mit (*R,R*)-**4** und *rac*-Lactid wurde bei 70 °C in Toluol und zwei Tagen Reaktionsdauer ein Umsatz von 21 % ($M_n = 2.400$ g/mol, PD = 1,04) und ein P_r -Wert von 0,08 erhalten. Nach 12 Tagen kann mit (*rac*)-**4** unter exakt gleichen Bedingungen ein Umsatz von 85 % erzielt werden mit einem P_r -Wert von 0,07 und mit M_n -Werten von 7.700 g/mol, welche in guter Übereinstimmung mit den theoretischen Werten sind. Erstaunlicherweise macht es in Bezug auf die Mikrostruktur des resultierenden PLA keinen Unterschied, ob der racemische Komplex oder der enantiomerenreine (*R,R*)-Komplex in der ROP eingesetzt wird. In beiden Fällen wird mit *rac*-Lactid isotaktisches PLA erhalten. Diese Systeme zeigen eine kleine Polydispersität sowie eine exzellente Stereokontrolle. Die erhaltenen Ergebnisse können weiterhin auch in der Lactidschmelze bei 130 °C erzielt werden.^[49]

Die Gruppe um Jones synthetisierte Bipyrrolidin-Salan-Komplexe **5** mit verschiedenen Metallzentren.^{[62][63]} Der $Zr(R,R-5)(OiPr)_2$ -Komplex erzielt bei 130 °C in der Schmelze nach 10 Minuten ein Umsatz von 55 % mit Molmassen von 16.500 g/mol. Diese Katalysatorsysteme sind deutlich schneller als die Katalysatorsysteme **2-4**. Es kann darüber hinaus isotaktisches PLA ($P_r = 0,3$) mit einem guten PD-Wert von 1,13 erhalten werden. Mit dem $Zr(meso-5)(OiPr)_2$ -Komplex konnte ebenso isotaktisches PLA aus umkristallisierten Lactid synthetisiert werden. Der Bipyrrolidin-Salan-Ligand bildet auch mit anderen Metallen Komplexe; sie zeigten ähnliche Aktivitäten, jedoch unterschiedliche Taktizitäten der erhaltenen Polymere. Mit Hafnium- und Zirkoniumkomplexen wird hochisotaktisches und mit Aluminium heterotaktisches PLA erhalten. Es konnte in vorangegangenen Arbeiten von Williams *et al.* gezeigt werden, dass bei Lu(III)- und La(III)-Komplexen ein Wechsel der Selektivitäten mit den Atomradien zusammenhängt. Kleinere Radien führten in dieser Studie zu isotaktischem PLA.^[75] Im Gegensatz dazu stehen jedoch die veröffentlichten Ergebnisse der Gruppe um Jones. In diesen produziert der größere Hf(IV)-Komplex isotaktisches PLA, während der Al(III)-Komplex zu heterotaktischem PLA führt. Diese Widersprüchlichkeit zeigt die Komplexität dieser Chemie, welche im Detail noch weiter analysiert werden muss, um ein vollständiges Verständnis zu erhalten.^{[62][63]} Bei den Polymerisationen mit Komplex **2** und **3** wurde sublimiertes Lactid und bei Komplex **5** umkristallisiertes Lactid eingesetzt.

Die schnellsten bislang publizierten Systeme wurden von der Gruppe Williams veröffentlicht. Der dinukleare Zinkkomplex **6** mit stark donierenden Diphenylamin-basierten [2+2]-Imin-Makrozyklen zeigt die besten Polymerisationsraten. Bei Raumtemperatur in THF, einer Katalysatorkonzentration von 0,0005 mol% und 40 Äquivalenten eines Koinitiators (bezogen auf die Konzentration des Katalysators) wird bereits unter zwei Minuten schon ein Umsatz von 80 % erhalten. Die Molmasse liegt bei 45.000 g/mol und der PD-Wert von 1,03 spiegelt die sehr gute Kontrolle wider. Die vergleichbaren

mononuklearen Zinkkomplexe sind in etwa sechsmal langsamer als der dinukleare Komplex. Die besten Aktivitäten werden mit dem Komplex erhalten, bei dem der Ligand eine gefaltete Konformation einnimmt. Dies führt zu kurzen intermetallischen Bindungslängen und einer offenen Koordinationsstelle am Metallzentrum, welche zu einer Verbesserung der Koordination des Lactidmonomers führt.^[76]

Ein Großteil der bereits beschriebenen Systeme hat wesentlichen Einfluss auf die Taktizität des Polymers. Dabei gibt es diverse Faktoren, die unmittelbare Auswirkungen auf die Mikrostruktur besitzen. So spielt das Lösungsmittel, die Temperatur und die Chiralität des Komplexes sowie das Polymer-Kettenende eine entscheidende Rolle. Die Koordination des Lactids an das Metallzentrum des Katalysators basiert hierbei auf einem kinetischen Schritt, welcher durch niedrige Temperaturen begünstigt wird.^[75] Im Koordinations-Insertions-Mechanismus liegen zwei Arten der Kontrolle der Taktizität vor. Zum einen wird die Taktizität durch das Polymer-Kettenende kontrolliert und zum anderen wird es durch die Chiralität des Katalysators bestimmt.^[77]

Obwohl diese Single-Site-Katalysatorsysteme mit anionischen Liganden (Ausnahme Sn(II)octanoat **1**) eine hohe Aktivität sowie eine hervorragende Kontrolle der Taktizität aufweisen, finden sie für die industrielle Nutzung keine Anwendung. Die Nachteile sind hierbei die Sensibilität gegenüber Luft, Verunreinigungen (Milchsäure und Wasserverunreinigungen im technischen Lactid) und Feuchtigkeit. Dies führt dazu, dass das Lactid aufgereinigt werden muss (Sublimation oder Umkristallisation). Die Polymerisation findet somit ausschließlich unter inerten Bedingungen statt. Hinzu kommt, dass viele Katalysatoren nur eine hohe Aktivität im Lösungsmittel bei Temperaturen bis zu 70 °C zeigten und höhere Temperaturen gar nicht tolerieren.

Das Metallzentrum in den Komplexen wird von Hauptgruppen- zu Nebengruppen- und bis zu seltenen Erdmetallen stark variiert. In Bezug auf die Toxizität wird z.B. Aluminium im Zusammenhang mit der Alzheimererkrankung diskutiert. Dies begründet sich in dem Fund erhöhter Aluminiumkonzentrationen im Gehirngewebe von Alzheimer-Patienten.^[78] Der Nachteil von seltenen Erdmetallen ist, dass diese zum Teil toxisch sind und ihre Gewinnung kostenintensiv ist.^[79]

1.4.2 Katalysatoren mit neutralen Ligandensystemen

Um endlich robustere Katalysatoren zu erhalten, werden seit einiger Zeit neutrale Liganden eingesetzt, die die Toleranz gegenüber Wasser, Ethanol und Milchsäure verbessern sollten. In Kombination mit dem gesundheitlich meist unbedenklichen Zink als Metallzentrum werden daher seit einiger Zeit Zinkkomplexe mit neutralen Liganden als vielversprechende Alternative in der ROP von Lactid betrachtet. Eine große Vielfalt neutraler Liganden sind hierfür bereits eingesetzt worden, z. B.

Phosphinimine^{[80][81][82][83][84]}, Iminopyridine^{[85][86]}, Trispyrazolylmethane^[87], Carbene^{[88][89]}, Piperidinylbenzylamin^[90] und Guanidin-Systeme^{[48][91][92][93]}. In Abbildung 6 sind ausgewählte Komplexsysteme mit neutralen Liganden aufgeführt, welche in der Vergangenheit eine sehr gute Aktivität in der ROP zeigten.

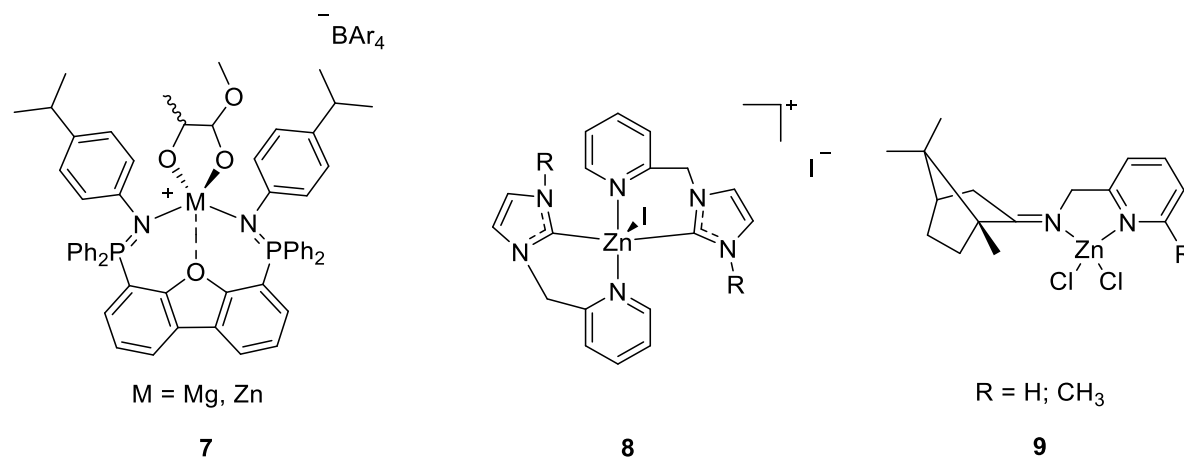


Abbildung 6: Ausgewählte Katalysatoren mit neutralen Liganden für die ROP von Lactid.

Komplex **7** war der erste veröffentlichte kationische Komplex, welcher eine Aktivität bei moderaten Temperaturen in der ROP zeigte (Abbildung 6). Er repräsentiert die Klasse der kationischen Phosphiniminkomplexe. Als Metallzentrum diente hierbei Mg und Zn, als Initiator Lactat oder andere anionische Spezies. Ein vollständiger Umsatz konnte nach 50 Minuten bei 25 °C in DCM erhalten werden. Die Taktizität konnte dabei nur gering beeinflusst werden. Die Molmassen sind bei größeren Katalysatormengen in Übereinstimmung mit den theoretisch bestimmten Werten. Sobald die Konzentration jedoch abnimmt, stimmen die Molmassen mit den theoretischen nicht mehr überein. Aufgrund der Empfindlichkeit des Komplexes wurde das verwendete Lactid in Toluol umkristallisiert und anschließend zweimal sublimiert. Somit fand die Polymerisation unter Inertgas-Atmosphäre statt und erfüllte nicht die Hoffnung auf besondere Robustheit.^{[81][82][94]} Die Gruppe von Tolman beschäftigt sich dagegen unter anderem mit Carben-Zinkkomplexen, welche bei der Polymerisation von Lactid hohe Umsätze erzielen konnten (Abbildung 6, Komplex **8**). In den Studien konnten bei 140 °C nach 5 Minuten Umsätze bis zu 96 % mit Molmassen von 14.000 g/mol erreicht werden. Jedoch liegt die Polydispersität bei 2,45 und zeigt somit keine optimale Kontrolle. Die Polymerisation mit Tolman's Carbenen findet sowohl in der Lösung als auch in der Schmelze statt. Das verwendete Lactid wurde ebenfalls mehrmals aufgereinigt und die Polymerisation wurde unter strikten Inertgasbedingungen durchgeführt.^{[88][89]}

Jeong synthetisiert *in situ* Diisopropoxid-Zinkkomplexe mit Camphorylimin **9** und produziert damit heterotaktisch-angereichertes PLA mit einer engen Molmassenverteilung und guter Kontrolle bei 25 °C in THF. Nach 10 Minuten werden Molmassen von 14.000 g/mol, ein PD-Wert von 1,3 und ein P_r-Wert von 0,74 erhalten. Das hierfür verwendete Lactid wurde nicht weiter aufgereinigt. Der am Pyridinring befindende Rest hat keinen Einfluss auf die Polymerisation.^{[85][86]} Bei den neutralen Systemen **7** und **8** wurde aufgereinigtes Lactid verwendet, welches nicht den aktuellen Anforderungen der industriellen Nutzung entspricht. Komplex **9** zeigt eine bessere Robustheit (Verwendung von technischem Lactid), jedoch finden die Polymerisationen ausschließlich im Lösungsmittel statt, welches ebenso ein Nachteil für die großtechnische Anwendung darstellt. Eine größere Robustheit in der Lactidschmelze, bei der auch technisches Lactid Einsatz findet, wird mit Zinkguanidinkomplexen erreicht.

1.4.3 Katalysatoren mit Guanidinliganden

Die neutralen und robusten Guanidinliganden sind eine bereits bekannte Ligandenklasse, welche Komplexe mit hervorragender Aktivität in der ROP von Lactid stabilisieren.^{[48][93][95][96]} Guanidine sind Harnstoffderivate, welche in der Natur aufgrund deren hoher Basizität als Protonenspeicher verwendet werden und in der essentiellen Aminosäure L-Arginin vorkommen. Sie gehören unter den neutralen, organischen Basen zu den stärksten Brønstedt-Basen. Die hohe Basizität ist durch die sehr gute Stabilisierung der protonierten Guanidineinheit begründet.^[97] In Abbildung 7 sind dazu die mesomeren Grenzstrukturen dargestellt. Diese führen zu sehr guten Koordinationseigenschaften der Stickstoffatome. Durch verschiedene Substituenten können die Donoreigenschaften weiter verbessert werden.

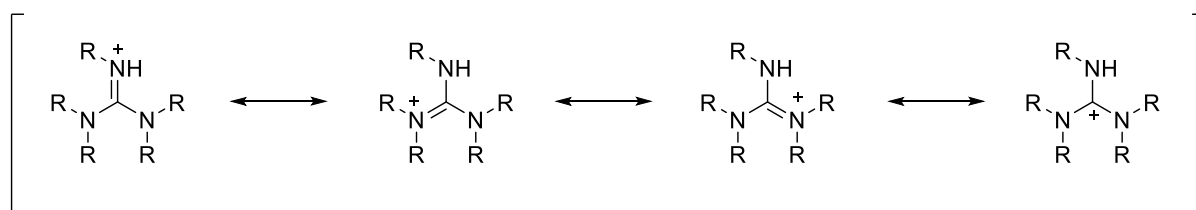


Abbildung 7: Mesomeriestabilisierung der positiven Ladung innerhalb der Guanidinfunktion.

Bei den Guanidinliganden kann zwischen Hybrid- und Bisguanidinliganden unterschieden werden (Abbildung 8). Beide Ligandensysteme setzen sich dabei aus drei Einheiten zusammen. Als Bisguanidinliganden werden zwei Guanidineinheiten, welche über eine Brückeneinheit miteinander verbunden sind, definiert. Bei den Hybridguanidinliganden wird eine Guanidineinheit durch eine Aminfunktion ersetzt. Zum einen kann dabei die Brückeneinheit stark variiert werden (Phenylen, Ethyl, Propyl, Pyridyl), zum anderen existiert eine große Variation der Guanidin- bzw.

Amineinheiten.^{[22][98][99][100]} Somit kann eine vielfältige Ligandenbibliothek erhalten werden. Diese können stabile Komplexe mit nahezu allen 3d-Metallen bilden.^{[48][91][92][93][96][98][99][101][102]}

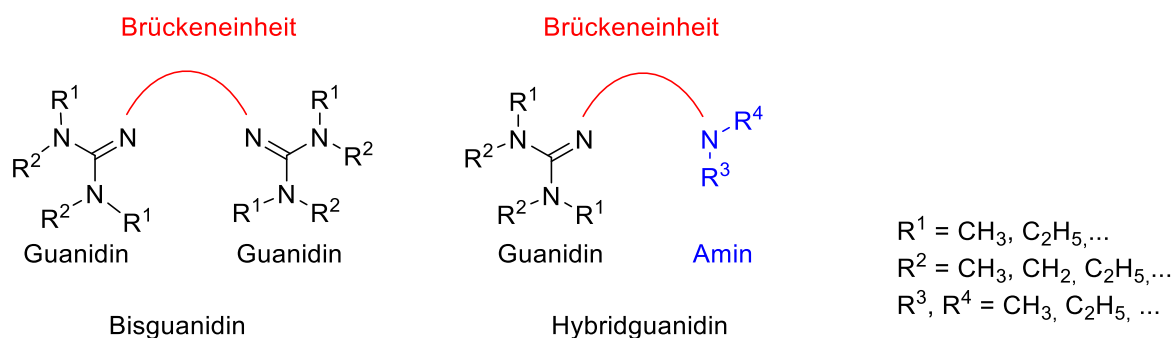


Abbildung 8: Bisguanidinligand (links) und Hybridguanidinligand (rechts).

Guanidinverbindungen wurden bereits in verschiedensten Gebieten und Studien ausführlich erforscht. Allgemeine koordinationschemische Themen wurden von den Gruppen Himmel und Tamm untersucht.^{[92][103][104][105][106][107][108][109]} Tamm *et al.* erforschte dabei die Effekte der basischen Imidazolin-2-imin-Stickstoffdonoren auf deren Koordination von Übergangsmetallen (Ti, Ru, U, etc.), z.B. in der Polymerisation von ϵ -Caprolacton.^{[107][110][111]} Guanidinliganden in Verbindung mit Zn, Mg oder kationischem Al wurden als Alkyltransferreagenzien und (Ko)-Katalysatoren verwendet.^{[92][103][104][105]} Des Weiteren wurden Guanidinverbindungen in der bioanorganischen Chemie häufig als Tyrosinase-Modell-Komplexe^{[4][6][112][113][114][115][116][117]} oder als Modellkomplexe für den entatischen Zustand eingesetzt.^{[118][119][120]} Darüber hinaus finden sie Anwendung in der ATRP (atom transfer radical polymerisation)^{[102][121][122][123][124][125][126]} von Styrol und als Zinkkomplexe in der ROP von Lactid.^{[127][128]} In der ROP dienen diese Systeme zum Teil aufgrund der hohen Nucleophilie sowie Basizität als Single-Site-Katalysatoren.

Im Folgenden werden ausgewählte Zinkguanidinkomplexe vorgestellt, welche für die ROP von Lactid geeignet sind. Für alle beschriebenen Polymerisationsexperimente mit Zinkguanidinkomplexen wurde ein Verhältnis von 500:1 gewählt und technisches *rac*-Lactid verwendet, welches nicht zuvor aufgereinigt wurde. Das Zinkion wurde ausgewählt, da es ein essentielles, kostengünstiges und unbedenkliches Element ist, das als gute Lewisäure mit einer Vielzahl an Liganden stabile Komplexe bilden kann. Die ersten aliphatischen Bis(guanidin)-stabilisierten Zinkkomplexe, welche eine Aktivität in der ROP zeigten, wurden 2007 von Börner *et al.* publiziert. Bei Komplexen mit dem identischen Liganden hängt die Aktivität der Polymerisation von dem Zinksalz sowie von der Koordinationsumgebung am Metallzentrum ab (Mono(chelat)-Komplex gegen Bis(chelat)-Komplex). Komplexe mit Triflat als nicht-koordinierendes Anion sowie Chloridionen weisen eine höhere Aktivität auf als vergleichbare Acetat-Komplexe. Nach 24 Stunden mit Komplex **10** (X = Cl) konnten Umsätze von

79 % und eine Molmasse von 22.000 g/mol erreicht werden (Abbildung 9), wohingegen mit **10** (X = OAc) nur ein Umsatz von 69 % mit $M_n = 15.000$ g/mol erzielt wurde. Die längsten Ketten und der höchste Umsatz wurden mit dem Triflatkomplex **11** erreicht. Dies zeigt die höhere Aktivität von Bis(chelat)-Komplexen im Vergleich zu Mono(chelat)-Komplexen. Zudem konnte gezeigt werden, dass bei niedrigeren Reaktionstemperaturen längere Molmassen erhalten wurden. Dies wird maßgeblich durch die geringere Anzahl an Nebenreaktionen bedingt.^[129]

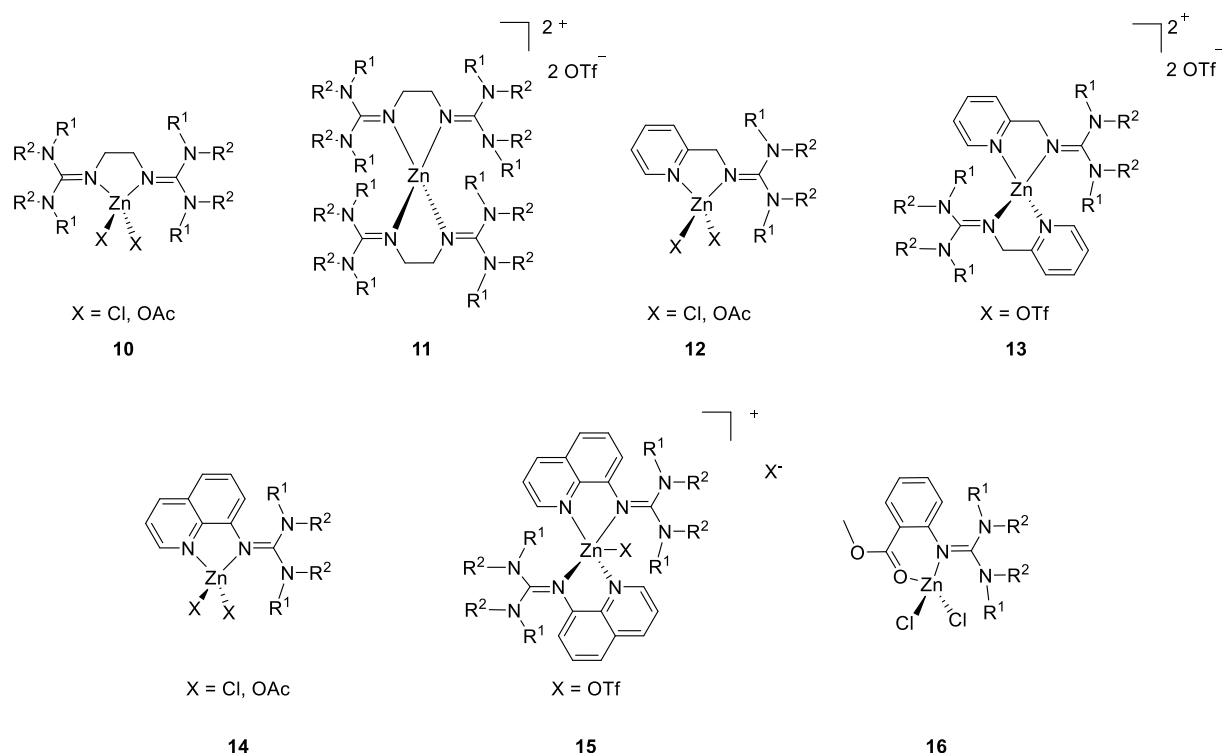


Abbildung 9: Ausgewählte Zinkguanidinkomplexe für die ROP von Lactid.

Ebenso zeigten die weniger sterisch anspruchsvollen Zinkkomplexe mit Guanidinpyridin- und Guanidinchinolinhybridliganden **12-15** eine Aktivität in der ROP von Lactid. Wie bei den Bis(guanidin)-stabilisierten Komplexen hängt bei gleichbleibendem Ligandendesign die Aktivität bei den Hybridguanidinkomplexen von dem Anion des Zinksalzes und der Koordinationsumgebung am Metallzentrum ab. Bis(chelat)-Komplexe (**13/15**) weisen eine höhere Aktivität als vergleichbare Mono(chelat)-Komplexe (**12/14**) auf. Triflatanionen führen zu einer höheren Lewis-Acidität am Zinkatom, welche die Koordination positiv beeinflusst. Nach 24 Stunden konnte mit **14** mit Chloridoliganden kein Umsatz und mit Acetatoliganden ein Umsatz von 58 % mit sehr kurzen Molmassen erhalten werden. Im Gegensatz dazu konnte mit dem Bis(chelat)-Komplex **15** ein Umsatz von 92 % und Molmassen von bis zu 77.000 g/mol erzielt werden. Bis(chelat)-Komplex **13** zeigt sogar nach sechs Stunden schon einen nahezu vollständigen Umsatz, jedoch mit deutlich kürzeren Molmassen.^{[2][48][98]} Die schnellsten Polymerisationsraten mit Zinkguanidinkomplexen wurden bis dato

mit *N,O*-Guanidinhybridliganden (Komplex **16**) erzielt. Diese robusten und luftstabilen Komplexe sind hoch aktiv in der Schmelzpolymerisation von technischem Lactid und produzieren nach nur 90 Minuten einen Umsatz von 52 % mit Molmassen von 49.400 g/mol (Tabelle 1).^[101]

Tabelle 1: Aktivität von Zinkguanidinkomplexen in der ROP von Lactid. Polymerisationsbedingungen: [M]/[K] = 500:1, 150 °C.

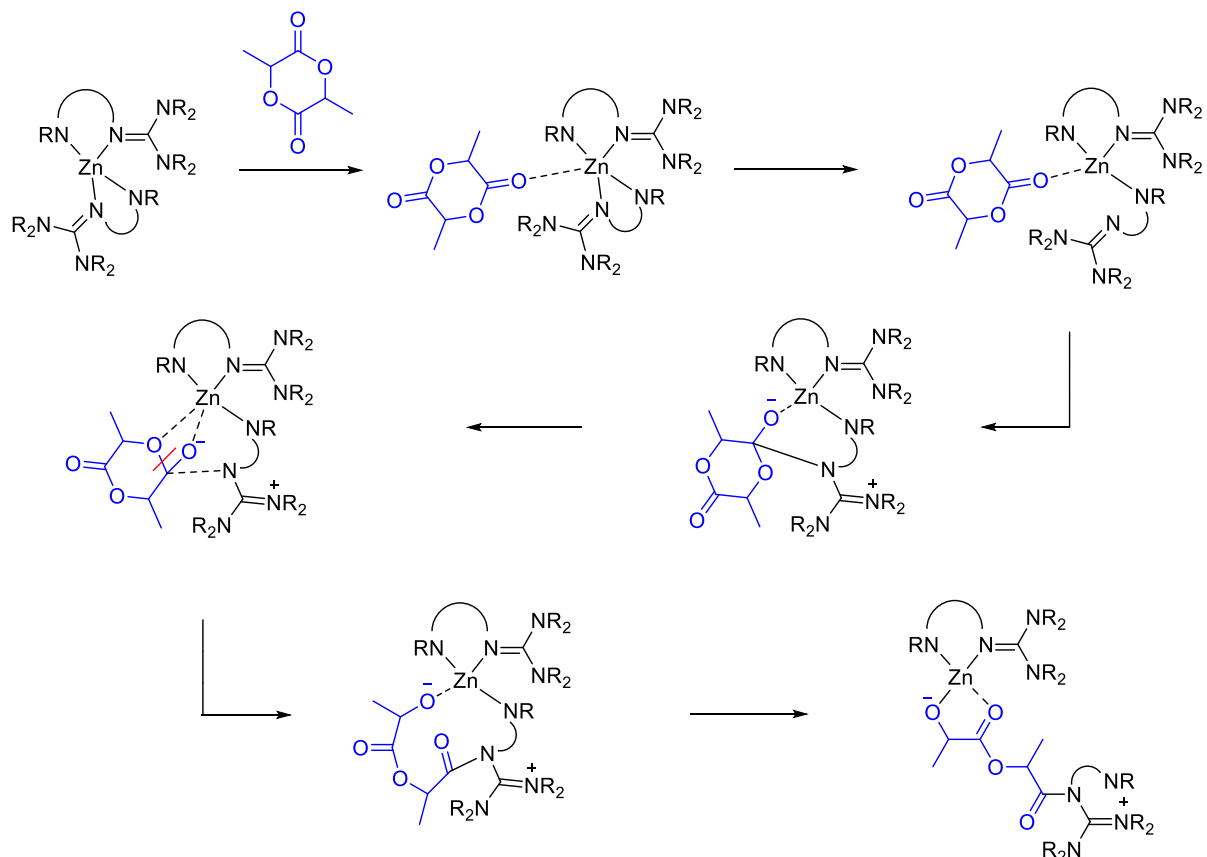
	Katalysator	t	U [%]	M _n [g/mol]
10 (X = Cl) ^[129]	[Zn(DMEG ₂ e) ₂ Cl ₂]	24 h	79	22.000
10 (X = OAc) ^[129]	[Zn(DMEG ₂ e) ₂ (OAc) ₂]	24 h	69	15.000
11 ^[129]	[Zn(DMEG ₂ e) ₂][OTf] ₂	24 h	83	24.000
12 (X = Cl) ^[98]	[Zn(DMEGpy)Cl ₂]	24 h	74	44.000 (M _w)
12 (X = OAc) ^[98]	[Zn(DMEGpy)OAc ₂]	24 h	76	21.000 (M _w)
13 ^[2]	[Zn(DMEGpy) ₂][OTf] ₂	6 h	89	23.800
14 (X = Cl) ^[98]	[Zn(DMEGqu)Cl ₂]	24 h	0	-
14 (X = OAc) ^[98]	[Zn(DMEGqu)OAc ₂]	48 h	58	9.000
15 ^[98]	[Zn(DMEGqu) ₂ (OTf)][OTf]	24 h	92	77.000
16 ^[101]	[Zn(DMEGasme)Cl ₂]	90 min	52	49.400

Die dargestellten Systeme eignen sich aufgrund ihrer Robustheit hervorragend für die Polymerisation von technischem Lactid. Darüber hinaus besitzen diese Katalysatoren neben der Robustheit den Vorteil, dass der Katalysator im Polymer verbleiben kann und dieses keine kostenintensive Aufreinigung bedingt.

1.5 Polymerisationsmechanismus von Lactid mit Zink-Hybridguanidinkomplexen

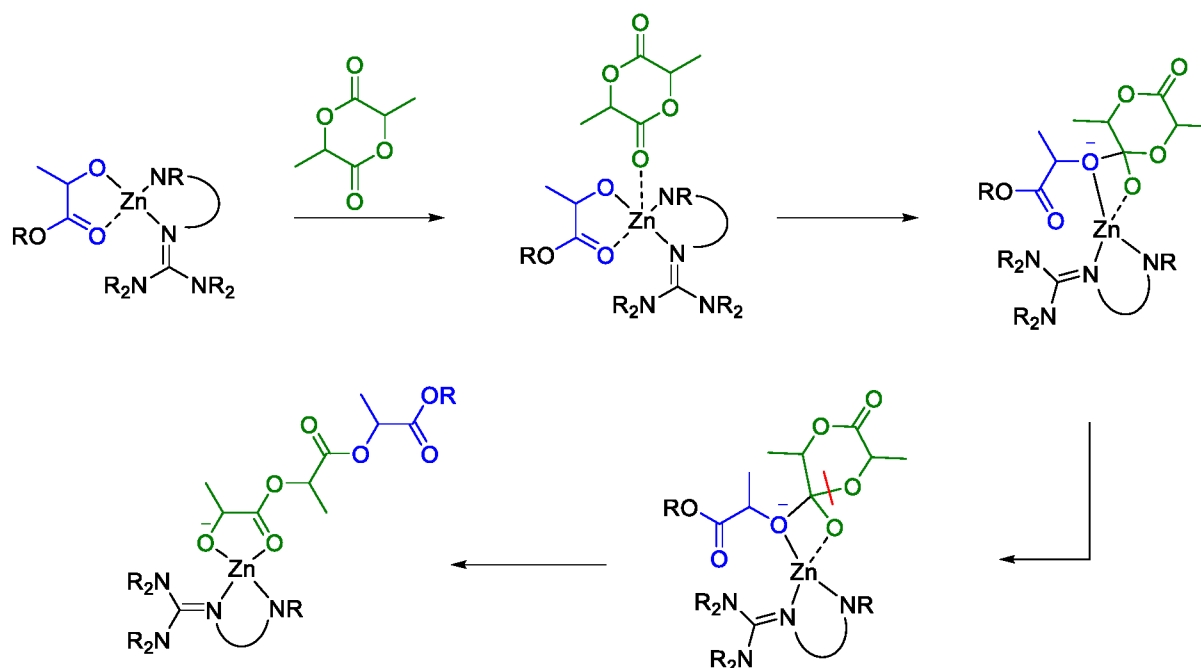
Bislang sind meist Komplexe mit anionischen Ligandensystemen bzw. Reaktionen mit Zusatz eines aktivierten Alkohols bekannt. Jedoch sind bei der Polymerisation mit Zinkguanidinkomplexen keine Koinitiatoren erforderlich. Der Grund hierfür soll durch den Mechanismus mit Zinkhybridguanidinkomplexen beschrieben werden. Durch experimentelle und quantenchemische Studien wurde ein Mechanismus für die ROP mit dem Katalysator **15** entwickelt. UV/Vis- und Fluoreszenzstudien bewiesen, dass am Kettenende der Ligand des Komplexes gebunden ist. Aufgrund der Komplexstruktur und der Polymerisationsergebnisse wurde dadurch auf einen Koordinations-Insertions-Mechanismus geschlossen (Schema 8).^[127] Der dabei berechnete Mechanismus des Kettenstarts ist in Schema 8 dargestellt. In einem ersten Schritt koordiniert das Lactidmonomer mit

einem exozyklischen Sauerstoffatom an das Zinkion. Hierbei löst sich eine Guanidineinheit eines Liganden vom Zinkatom und das Guanidinstickstoffatom greift nukleophil an dem Carbonylkohlenstoffatom des Lactids an. Das dadurch entstehende tetraedrische Intermediat wird an der C-O-Bindung gebrochen, wodurch der Ring geöffnet wird. Der Ligand löst sich daraufhin vom Zinkion und bleibt am geöffneten Kettenende zurück. Zuletzt wird das Zinkion von einem Carbonylsauerstoffatom und einem Lactatsauerstoffatom des geöffneten Lactids koordiniert.^[127]



Schema 8: Mechanismus des Kettenstarts der ROP von Lactid mit Bis(chelat)-Zinkguanidinkomplex **15**.^[127]

In Schema 9 ist der entsprechende Kettenwachstumsschritt abgebildet. Alle weiteren Lactidmonomere (grün) koordinieren an das Metallzentrum. Das an das Zinkion koordinierende Lactat (blau) wirkt über einen nukleophilen Angriff initiiierend auf das Lactidmonomer. Hierbei entsteht ein tetraedrisches Intermediat, wodurch anschließend das neue Monomer in die Zink-Polylactid-Bindung inseriert wird. Dieser Zyklus ist beendet, sobald alle Monomere aufgebraucht sind bzw. die Polymerisation vollständig durchgeführt worden ist.^[127]



Schema 9: Öffnung des 2. Lactidmoleküls im Koordinations-Insertions-Mechanismus der ROP von Lactid mit Bis(chelat)-Zinkguanidinkomplex 15.^[127]

1.6 Dichtefunktionaltheorie (DFT) und Natürliche Bindungsorbitalanalyse (NBO)

Das Grundprinzip der Dichtefunktionaltheorie (DFT) ist die exakte Darstellung des quantenmechanischen Vielteilchenproblems durch ein effektives Einteilchenpotential, welches gelöst die Einteilchendichte ergibt. Im Jahre 1964 beschrieben erstmals Hohenberg und Kohn die entsprechenden theoretischen Grundlagen.^[130] Die Elektronendichte im Grundzustand wird bestimmt und daraus alle weiteren Eigenschaften. Zunächst wird die Elektronendichte durch N Einelektronen-Wellenfunktionen (Kohn-Sham-Funktionen) bestimmt, welche N Lösungen der Schrödingergleichung in einem effektiven Potential darstellen. Diese aufsummiert ergeben die Elektronendichte, welche den Hamilton-Operator bestimmt. Der Hamilton-Operator bestimmt wiederum die Wellenfunktion und alle Moleküleigenschaften als Erwartungswerte entsprechender Operatoren. Die Gesamtenergie des Grundzustands ist ein Funktional dieser Dichte. Das Funktional der berechneten Energie ist die Summe fünf verschiedener Energien: kinetische Energie der Elektronen E_T , Kern-Elektron-Anziehung E_V , Elektron-Elektron Abstoßung E_J , Austauschenergie E_X (aufgrund des Antisymmetrieprinzips für Fermionen) und Korrelationsenergie E_C (Differenz zwischen der exakten und Hartree-Fock-Energie).^[131] E_T , E_V und E_J sind für alle DFT-Funktionale gleich berechnet. E_X und E_C werden in der DFT, aufgrund von Definitionsproblemen, nicht separiert. Deshalb ist der Austausch-Korrelationsterm E_{XC} die Summe aller Vielteilcheneffekte. Das effektive Potential wird durch die Summe des externen Potentials (Anziehung der Elektronen durch Atomkerne), elektrostatische Wechselwirkung der Elektronen untereinander (Abstoßung eines Elektrons im effektiven Potential aller anderen) und das Austausch-

Korrelationspotential (Behandlung der Vielteilcheneffekte) bestimmt. Das Austausch-Korrelationspotential hängt dabei von der Elektronendichte an allen Orten ab und kann somit nur sehr schwer exakt berechnet werden. Es reicht hierbei meist, eine genäherte Lösung für diesen Term zu finden. Durch die sog. lokale Dichtenäherung (LDA) bzw. Gradientennäherung (GGA) oder Hybrid-Methoden kann der Term angenähert werden. Diese beschreiben ausreichend die Grundzustandsgeometrien, Frequenzen und optische Anregungen. Bei der LDA wird die Austausch-Korrelationsenergie durch die Elektronendichte an einem Ort berechnet, bei der ein homogenes Elektronengas angenommen wird, wohingegen bei der GGA zusätzlich die Ableitung der Dichte nach dem Ort miteinbezogen wird. Bei den Hybrid-Methoden wird nur ein Teil nach der Dichtefunktionaltheorie berechnet, während der zweite Teil als Austauschenergie der Kohn-Sham Funktionen wie bei der Hartree-Fock-Methode bestimmt wird. Das Problem dabei ist, den Anteil der Austauschenergie klar zu definieren und exakt zu bestimmen.^[132] Die in dieser Arbeit verwendeten Funktionale (B3LYP und TPSSH)^{[133][134][135][136]} basieren auf der GGA bzw. meta-GGA, welche für Moleküle gute Ergebnisse im Verhältnis zum Rechenaufwand liefern. Beide Funktionale sind Hybrid-Funktionale. Als Basissatz wurden hier die Basissätze von Ahlrichs *et al.* (def2-SVP, def2-TZVP, def2-QZVP)^[137] sowie 6-31g(d) von Pople^[138] *et al.* verwendet. Diese erwiesen sich für Guanidinsysteme am geeignetsten.^{[95][102][127]} Basissätze basieren auf vordefinierten atomzentrierten Funktionen, welche durch Linearkombination die MOs (Molekülorbitale) aufbauen.

Die natürliche Bindungsorbitalanalyse (NBO) basiert auf einer geeigneten Transformation der Einelektronendichtematrix und kann an die Geometrieoptimierung angeschlossen werden.^{[139][140][141]} Diese ermöglicht die Bestimmung des Charakters von Bindungen sowie die Hybridisierung der beteiligten Bindungspartner und die Ladung von Atomen in Molekülen. Zunächst wird die Basis der einzelnen Atomorbitale (AO), welche durch den Basissatz definiert sind, schrittweise in die natürlichen Atomorbitale (NAO) transformiert. Anschließend werden diese in natürliche Hybridorbitale (NHO), natürliche Bindungsorbitale (NBO) und natürliche lokalisierte Molekülorbitale (NLMO) transformiert.

Basis AO → NAO → NHO → NBO → NLMO

Die NAOs werden in Kernorbitale, Valenzorbitale und Rydbergorbitale unterteilt. Die NBOs des Moleküls werden aus je zwei oder drei der aus den NAO kombinierten NHOs gebildet. Hierbei wird entweder zwischen besetzten Lewis-Orbitalen und nicht-Lewis-Orbitalen unterschieden. Bei den Lewis-Orbitalen kann weiterhin zwischen bindenden Valenzorbitalen (BD), besetzten kernnahen Orbitalen (CR) und freien Valenz-Elektronenpaaren (LP) unterschieden werden. Nicht-Lewis-Orbitale sind antibindende Valenzorbitale (BD*), nichtbindende/unbesetzte Valenzorbitale (LV) und Rydberg-Orbitale.^[139]

In dieser Arbeit dienen die NBO-Berechnungen zur Untersuchung der Donor-Akzeptor-Wechselwirkung (Charge-Transfer-Energie aus der Störungstheorie 2. Ordnung) zwischen Liganden und Metallzentrum sowie zur Bestimmung der Ladungen der einzelnen Donoren und des Zentralmetalls im Molekül. Die Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen geben Aufschluss über die Donorstärke der Liganden zum Metallzentrum und die NBO-Ladungen der Donoren geben Informationen zur Basizität dieser.

2 Zielsetzung und Gliederung

2.1 Zielsetzung

Kunststoffe finden aufgrund ihrer Produkteigenschaften in verschiedensten Anwendungsbereichen Einsatz. Das Problem ist jedoch, dass herkömmliche Kunststoffe eine sehr lange Lebensdauer aufweisen und die Herstellung aus fossilen und immer knapper werdenden petrochemischen Ressourcen erfolgt. Eine geeignete Alternative hierbei stellt das biologisch abbaubare Polylactid dar.

Polylactid basiert auf nachwachsenden Rohstoffen und kann biologisch abgebaut werden.^[15] Die Ringöffnungspolymerisation von Lactid zu Polylactid basiert auf einem Koordinations-Insertions-Mechanismus. Industriell wird hierfür ein zytotoxischer Zinn-Katalysator aufgrund der sehr hohen Aktivität und guten Kontrolle in der Ringöffnungspolymerisation von Lactid verwendet. Um dieses Problem zu umgehen, wird ein für den menschlichen Organismus nicht-toxischer Katalysator benötigt. Dieser soll eine ebenso hohe Aktivität und wirtschaftliche Nutzbarkeit bieten. Viele Arbeitsgruppen beschäftigen sich mit der Synthese neuer Komplexsysteme für die ROP von Lactid, jedoch basieren diese meist auf anionischen Liganden, welche zumeist empfindlich gegenüber Feuchtigkeit und Sauerstoff sind. Deshalb sollen in dieser Arbeit Studien in Richtung eines kostengünstigen Katalysators unternommen werden, welcher robust gegenüber Feuchtigkeit, Luft und Verunreinigungen im Monomer ist, zusätzlich bei hohen Temperaturen stabil bleibt und eine hohe Aktivität in der Ringöffnungspolymerisation von technischem *rac*-Lactid zeigt.

Eine Kombination aus dem nicht-toxischen Metall Zink mit neutralen N-Donorverbindungen zeigten bislang sehr großes Potential.^[48] Eine hohe Lewis-Acidität des Metallzentrums sowie nukleophile, neutrale Ligandensysteme sind für die Polymerisation von entscheidender Bedeutung. Guanidinliganden sind N-Donoren, welche diese Eigenschaften vereinen. Eine maßgeschneiderte Synthese ist durch Variation der Brücken-, Guanidineinheit und der Aminfunktion möglich. Durch die Koordination an das Zinkmetall entstehen Komplexe, die robust und biokompatibel sind.

Ein Hauptaugenmerk liegt zunächst auf der Synthese neuer Hybrid- und Bisguanidinliganden (Abbildung 10). Neben aliphatischen und aromatischen Brückeneinheiten werden chirale Zentren eingebaut, um den Einfluss auf die Taktizität des resultierenden Polymers zu überprüfen. Diese neu synthetisierten, neutralen N-Donorliganden werden mit Zinksalzen komplexiert. Die dargestellten Zinkkomplexe werden im Hinblick auf die Aktivität in der Ringöffnungspolymerisation von technischem Lactid getestet. Der Einfluss der Gegenionen des Zinksalzes sowie der Einfluss der Brückeneinheiten und der verschiedenen Guanidineinheiten der Komplexe soll überprüft werden. Zudem soll analysiert

werden, ob die chiralen Komplexe bei der Polymerisation Einfluss auf die Polymerarchitektur haben. Ein weiteres Ziel stellt die Optimierung der Versuchsparameter (Versuchsapparatur, Qualität von Lactid, Hinzugabe eines Koinitiators) in der Polymerisation dar. Zudem sollen Endgruppenanalysen Indizien für den Mechanismus liefern. Der Zusammenhang zwischen den Molekülstrukturdaten der Komplexe soll durch DFT- und NBO-Analysen nach Möglichkeit korreliert werden. Zudem werden neben neutralen Ligandensystemen auch stabile, robuste Bis(chelat)-Zinkkomplexe mit anionischen Schiff-Base-Liganden auf deren Aktivität in der Polymerisation untersucht und der Mechanismus der Ringöffnung mithilfe von Endgruppenanalyse bestimmt.

2.2 Gliederung

In Kapitel 3 werden die Ergebnisse dieser Dissertation präsentiert und diskutiert. Dabei wird die Synthese der Hybridguanidinliganden, Bisguanidinliganden und Guanidinliganden basierend auf Camphersäure (Hybrid- und Bisguanidinliganden) vorgestellt. Ein Teil der synthetisierten Ligandensysteme **L1***-**L28** weisen ein chirales Zentrum auf und alle Systeme unterscheiden sich in deren Brückeneinheit (Kapitel 3.1, Abbildung 10). Anschließend werden in Kapitel 3.2 die erhaltenen Guanidin-Zinkchlorido-Molekülstrukturen beschrieben. Es findet auch hier zuerst die Charakterisierung der Hybridguanidin-, Bisguanidinkomplexe gefolgt von Monoaminhybridguanidinkomplexe auf Basis der Camphersäure statt. Des Weiteren werden auch ausgewählte Zinkbromido- und Triflatokomplexe beschrieben.

In Kapitel 3.3 werden die Ergebnisse der Ringöffnungspolymerisation von Lactid mit ausgewählten Katalysatoren aus 3.2 zusammengefasst. Hierbei werden die Polymerisationsergebnisse der Hybridguanidinkomplexe und der Bisguanidinkomplexe verglichen. Ebenso wird gezeigt, dass bei den Mono(chelat)-Komplexen die Zinkbromidokomplexe eine höhere Aktivität als vergleichbare Zinkchloridokomplexe aufzeigen. Der synthetisierte Bis(chelat)-Komplex zeigte im Vergleich zu dem entsprechenden Mono(chelat)-Komplex eine herausragende Aktivität. Bei allen getesteten Komplexen wird der Einfluss der Brückeneinheit sowie der Guanidineinheit auf die Polymerisationsaktivität im Detail untersucht. Es wird gezeigt, dass die Chiralität des Komplexes keine Auswirkungen auf die Taktizität des Polymers hat. Ebenso hat die Qualität des Lactids keinen gravierenden Einfluss auf die Geschwindigkeit der Polymerisation. Zusätzlich wird die Ringöffnung mithilfe von Maldi-ToF-Messungen im Detail analysiert. Hierbei wird bei ausgewählten Polymerisationen Benzylalkohol als Koinitiator beigefügt, um zu überprüfen, ob er maßgeblich an der Initiierung des Lactidmonomers beteiligt ist.

Mithilfe der Dichtefunktionaltheorie werden Strukturoptimierungen durchgeführt und diese zeigen gleiche Trends wie die Ergebnisse aus den erhaltenen Molekülstrukturen der Komplexe aus Kapitel 3.2.

Die optimierten Strukturen werden mit der natürlichen Bindungsorbitalanalyse (NBO) analysiert, um so die NBO-Ladungen am Metallzentrum und der koordinierenden Stickstoff- / Halogenidendonoren sowie die Stärke der Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zu bestimmen. Bei den Hybridguanidinkomplexen zeigen die Guanidinstickstoffdonoren eine stärkere Bindung zum Metallzentrum als Aminstickstoffdonoren. Anschließend werden diese mit der Aktivität in der Polymerisation korreliert.

Zum Schluss werden Bis(chelat)-Zinkkomplexe mit anionischen Schiff-Base-Liganden in der Polymerisation von Lactid untersucht. Zusätzlich wird eine Endgruppenbestimmung durchgeführt, um zu überprüfen, welche Verbindungen an der Ringöffnung beteiligt sind.

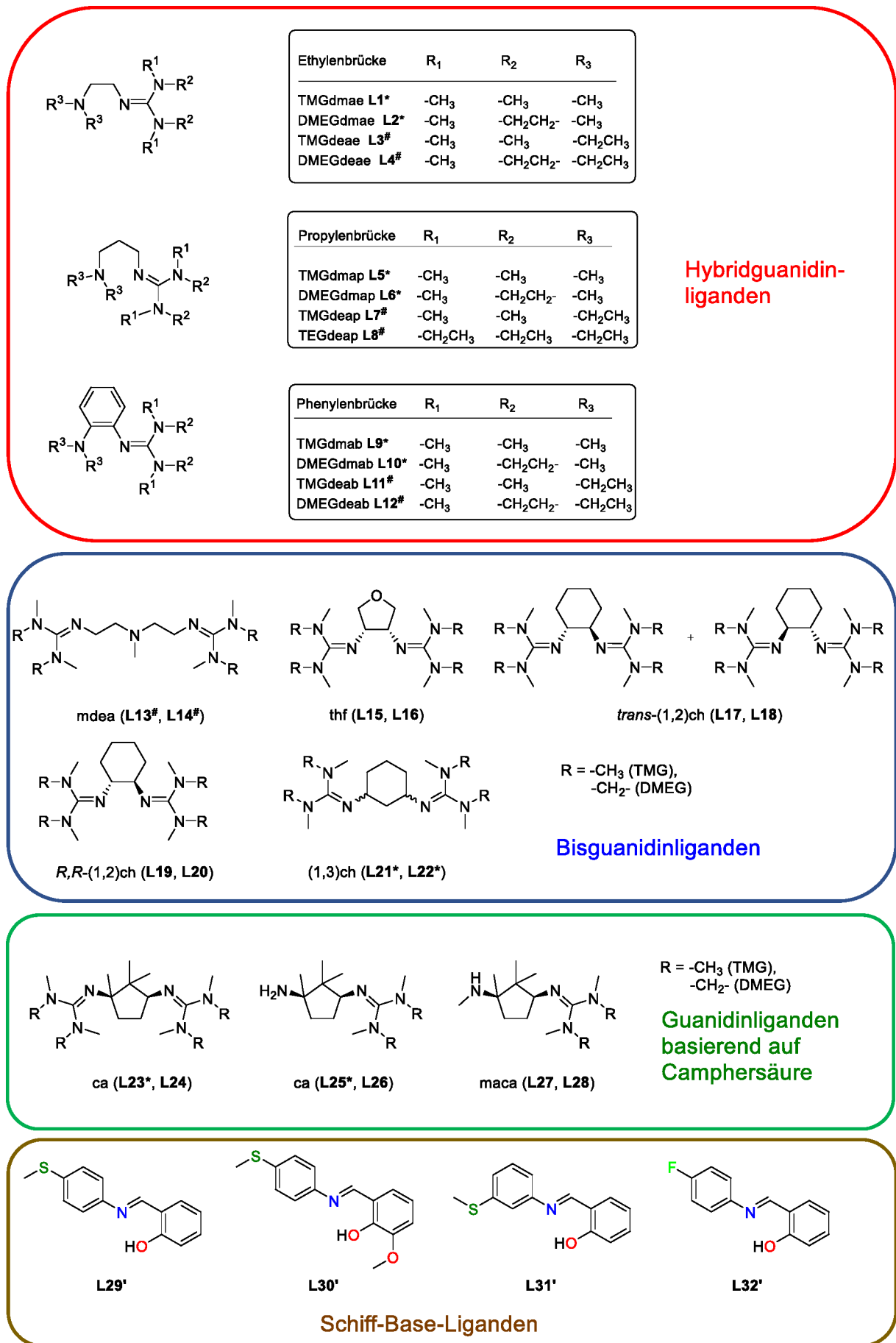
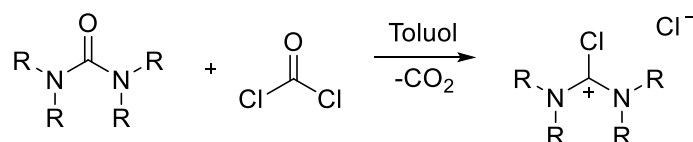


Abbildung 10: Übersicht aller synthetisierten Ligandensysteme.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Synthese und Untersuchung von Hybridguanidinliganden, Bisguanidinliganden, Guanidinliganden basierend auf Camphersäure und protonierten Guanidinliganden

Guanidinliganden sind aufgrund ihrer außergewöhnlichen Koordinationseigenschaften, hohen Nukleophilie, guten Donoreigenschaften und Neutralität als Ligandensystem sehr gefragt. Das Ligandendesign kann durch variierende Brückeneinheiten sowie weiteren variablen Aminendonoren und verschiedenen Guanidineinheiten variabel angepasst werden. Dadurch kann der Bisswinkel, die Donorstärke und somit die Koordinationseigenschaften beeinflusst werden. Die allgemeine Synthese basiert auf einer Vorschrift von Kantlehner *et al.*, die durch Herres-Pawlis *et al.* verfeinert wurde.^{[100][142]} Durch eine Kondensationsreaktion des entsprechenden Vilsmeier-Salzes (Chlorformamidiniumchlorid) mit einem primären Amin kann der Guanidinligand dargestellt werden. Bei zweizähligen Liganden kann zwischen Hybridguanidin- und Bisguanidinliganden unterschieden werden (Abbildung 8). Im Falle der Hybridguanidine wird ein primäres Amin mit einem Vilsmeier-Salz zur Reaktion gebracht, und bei der Synthese eines Bisguanidinliganden wird ein Diamin mit zwei Äquivalenten Vilsmeier-Salz umgesetzt. Bei den Hybridguanidinliganden dient als zweite Donorfunktion ein Amin. Die allgemeine Herstellung der Vilsmeier-Salze erfolgt mit dem entsprechenden Harnstoffderivat und Phosgen unter Abspaltung von Kohlenstoffdioxid (Schema 10).^{[142][143][144]}



Schema 10: Darstellung des Vilsmeier-Salzes.

Anschließend wird das erhaltene Vilsmeier-Salz mit dem primären Amin und der Hilfsbase Triethylamin in Acetonitril für mehrere Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das erhaltene Guanidiniumchlorid wird deprotoniert und die erwünschte Guanidinverbindung kann erhalten werden (Schema 11). Die in dieser Arbeit verwendeten Vilsmeier-Salze sind *N,N,N',N'*-Tetramethylchlorformamidiniumchlorid (TMG-VS), *N,N,N',N'*-Tetraethylchlorformamidiniumchlorid (TEG-VS) und *N,N'*-Dimethylethylchlorformamidiniumchlorid (DMEG-VS) (Abbildung 11). Die Herstellung der verwendeten Amine wird in den folgenden Abschnitten beschrieben. Anschließend kann die Umsetzung zu einem Guanidinliganden durchgeführt werden.

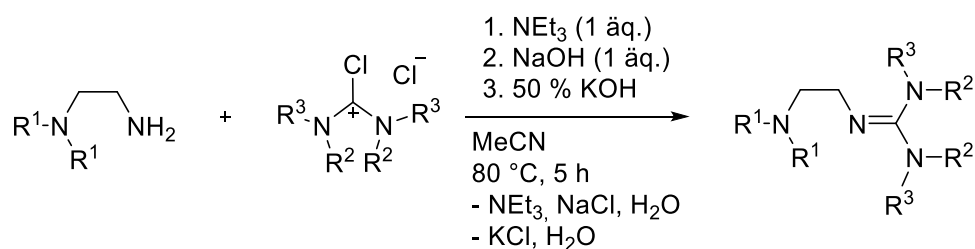
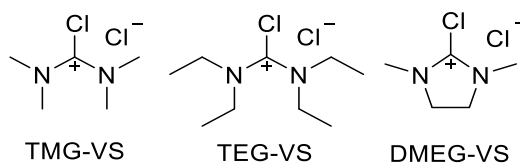
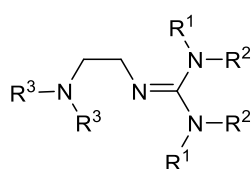
Schema 11: Synthese eines Hybridguanidinliganden.^{[100][142]}

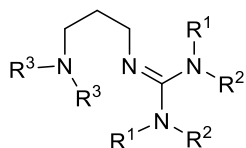
Abbildung 11: Vilsmeier-Salz TMG, TEG und DMEG.

3.1.1 Synthese und Charakterisierung von Hybridguanidinliganden

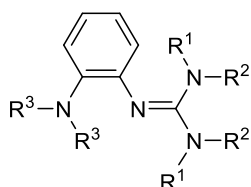
In diesem Kapitel besitzen die Hybridguanidinliganden als zweite N-Donorfunktion ein tertiäres Amin, welches mit Alkylgruppen substituiert ist. Zum einen wird zwischen Methyl- und Ethylgruppen am tertiären Amin variiert, zum anderen wird die Brückeneinheit (aliphatisch oder aromatisch) modifiziert sowie zwischen TMG, TEG und DMEG als Guanidineinheit unterschieden (Abbildung 12).



Ethylenbrücke	R ₁	R ₂	R ₃
TMGdmae L1*	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃
DMEGdmae L2*	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ -	-CH ₃
TMGdeae L3[#]	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₂ CH ₃
DMEGdeae L4[#]	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ -	-CH ₂ CH ₃



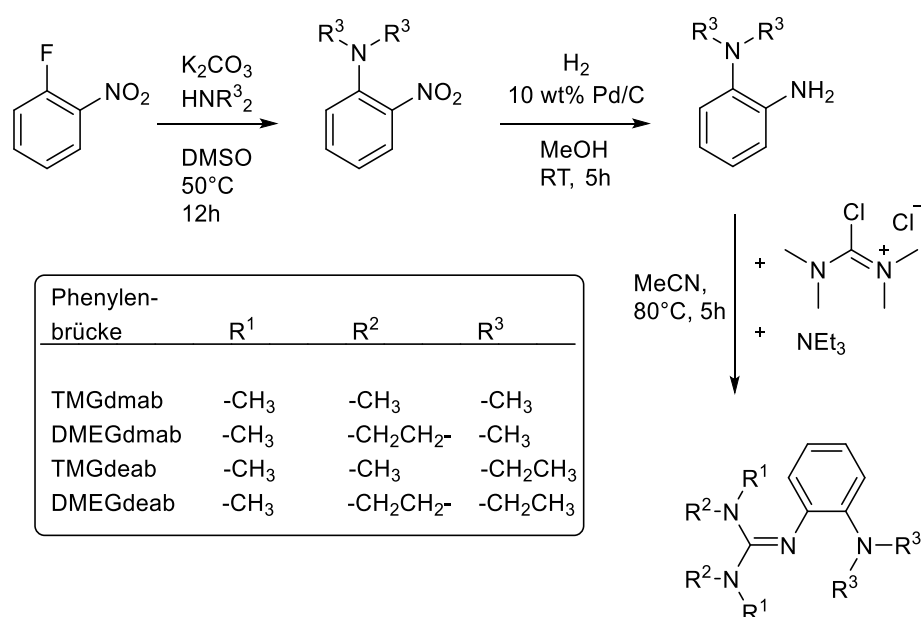
Propylenbrücke	R ₁	R ₂	R ₃
TMGdmap L5*	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃
DMEGdmap L6*	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ -	-CH ₃
TMGdeap L7[#]	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₂ CH ₃
TEGdeap L8[#]	-CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₃



Phenylenbrücke	R ₁	R ₂	R ₃
TMGdmab L9*	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃
DMEGdmab L10*	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ -	-CH ₃
TMGdeab L11[#]	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₂ CH ₃
DMEGdeab L12[#]	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ -	-CH ₂ CH ₃

Abbildung 12: Übersicht aliphatischer und aromatischer Hybridguanidinliganden **L1***-**L12[#]**.

TMGdmae (**L1***)^[4], DMEGdmae (**L2***)^[4], TMGdeae (**L3***)^[4], DMEGdeae (**L4***)^[1], TMGdmap (**L5***)^[6], DMEGdmap (**L6***)^[1], TMGdeap (**L7***)^[6], TEGdeap (**L8***)^[6] wurden resynthetisiert bzw. sind literaturbekannt.^[99] Das entsprechende Amin hierfür ist käuflich erhältlich. Für die Resynthese von TMGdmab (**L9***)^[2], DMEGdmab (**L10***)^[2], TMGdeab (**L11***)^[3] und DMEGdeab (**L12***)^[3] dient 1-Fluor-2-nitrobenzol als Ausgangsverbindung.^[99] In einem ersten Schritt greift das Dimethylamin (dmab) bzw. Diethylamin (deab) nukleophil an dem Kohlenstoffatom in *ortho*-Stellung zu der Nitrogruppe an. Es wird ein leichtflüchtiges, orangefarbenes Produkt erhalten. Anschließend wird die Nitrogruppe mit Wasserstoff in Anwesenheit des Katalysators Palladium auf Kohle zum primären Amin reduziert (Schema 12).^{[2][99][145][146]} Hierbei wird unter strengen sauerstofffreien Bedingungen gearbeitet, da so eine mögliche Rückreaktion zum Edukt vermieden werden kann.



Schema 12: Synthese von dmab- und deab-Liganden.^{[145][146]}

Alle Liganden werden nach der Methode von Herres-Pawlis *et al.* basierend auf dem Protokoll von Kantlehner synthetisiert (Schema 11).^{[100][142]}

In Tabelle 2 werden die IR-Banden und ¹H- bzw. ¹³C-NMR-Signale der Guanidineinheiten **L9***-**L12*** verglichen. Die Guanidinschwingungen der TMG-Einheiten (**L9***, **L11***) im IR-Spektrum sind im Vergleich zu den DMEG-Liganden zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Im ¹H-NMR-Spektrum kann gezeigt werden, dass die Signale der Guanidineinheiten identisch sind. Die ¹³C-NMR-Signale des Guanidinkohlenstoffatoms sind bei den TMG-Liganden ins Tieffeld verschoben. Dies ist dadurch begründet, dass sich im TMG-Liganden die Elektronendichte am Guanidinkohlenstoffatom durch eine Abschirmung verringert. Die Verschiebungen der IR-Signale der TMG-Einheit zu schwächeren Schwingungen spiegeln eine schwächere C_{gua}-N_{imin,gua}-Bindung wider.

Tabelle 2: Guanidinbande, ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale der Guanidineinheit von **L9***-**L12#**.

	Guanidinbande IR [cm^{-1}]	^1H -NMR-Signale Guanidineinheit [ppm]	^{13}C -NMR-Signale Guanidineinheit [ppm]
L9*	1600; 1586; 1572	2,66	158,1
L10*	1649	3,25; 2,64	153,7
L11#	1577; 1566; 1484	2,65	158,6
L12#	1649	3,22; 2,60	153,9

Molekülstrukturen von Hybridguanidinliganden

Die Synthese von Guanidinliganden erfolgt unter Stickstoffatmosphäre, da sie enorm hygroskopisch sind. Bei der Komplexsynthese mit Metallsalzen kann die Bildung protonierter Ligandenverbindungen auftreten. Ein Grund für die Protonierung kann eine protische Verunreinigung im Metallsalz sein. Die Metallsalze werden im HCl-Strom getrocknet und können dadurch saure Verunreinigungen enthalten.^[147] Von dem Ligand **L9*** konnte bei der Umsetzung mit Zinktriflat eine protonierte Molekülstruktur erhalten werden. **[L9H]CF₃SO₃#** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Ligand **L10*** kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle (Abbildung 13).^[3]

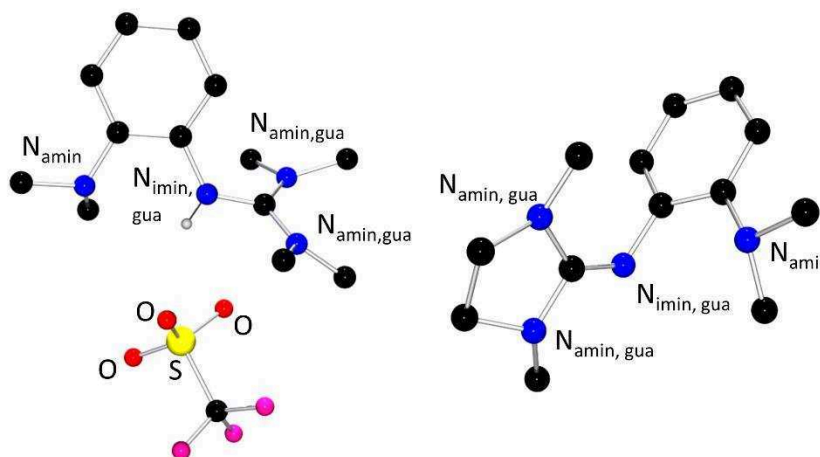


Abbildung 13: Molekülstrukturen des protonierten Liganden **[L9H]CF₃SO₃#** (links) und **L10*** (DMEGdmab) im Kristall. H-Atome sind aufgrund der Übersichtlichkeit nicht dargestellt (Ausnahme protoniertes H-Atom an der Guanidingruppe).

[L9H]CF₃SO₃# ist am Iminstickstoffatom des Guanidins einfach protoniert. Monoprotonierte Spezies zeigen eine Protonierung des $\text{N}_{\text{imin, gua}}$ -Atoms, da dieses basischer ist als der tertiäre Aminodonor. Hier dient das Triflat als nicht-kordinierendes Anion. Von **L10*** konnte eine Molekülstruktur des freien Liganden erhalten werden (Abbildung 13, rechts).

Die Intraguanidinverdrillung ist durch den Winkel zwischen zwei Ebenen definiert, die durch die Atome $N_{\text{amin,gua}}N_{\text{amin,gua}}N_{\text{imin,gua}}$ und $C_{\text{gua}}C_{\text{amin}}C_{\text{amin}}$ verlaufen. Falls beide Ebenen deckungsgleich sind, weisen die π -Orbitale die größte Überlappung auf. Jedoch ist meist aufgrund sterischer Wechselwirkungen eine Abweichung von der Planarität zu beobachten. Bei dem TMG-Liganden **[L9H]CF₃SO₃[#]** (29.1 °) ist die Verdrillung deutlich größer als bei dementsprechenden DMEG-Liganden **L10*** (13.3 °) (Tabelle 3). Dies lässt sich auf die freie Rotation der Methylgruppen bei **[L9H]CF₃SO₃[#]** zurückführen. **L10*** besitzt hingegen eine starre Ethylenbrücke, die nur eine geringe Torsion zulässt.^{[98][99][102]} Ein weiterer wichtiger Parameter wurde von Sundermeyer *et al.* definiert.^[148] Der ρ -Wert beschreibt die Bindungsverhältnisse der Guanidin-C_{gua}N₃-Einheit (Formel 1).

$$\rho = \frac{2a}{(b+c)} \quad (1)$$

Die Variable a ist die Bindungslänge von C_{gua}-N_{imin,gua} und b und c ist die Bindungslänge von C_{gua}-N_{amin,gua}. Ist der Wert gleich 1, so ist die Doppelbindung in der Guanidin-Einheit vollständig über alle drei Bindungen delocalisiert. **[L9H]CF₃SO₃[#]** ist am N_{imin,gua}-Atom protoniert und somit liegt der ρ -Wert bei 1,02, da hier die C_{gua}-N_{imin,gua}-Doppelbindung verlängert wird und die C_{gua}-N_{amin,gua}-Bindungen verkürzt werden. Der Ligand **L10*** liegt unprotoniert vor und somit beträgt der Strukturparameter ρ 0,93, welcher eine moderate Delocalisierung aufzeigt.

Die Protonierung von **[L9H]CF₃SO₃[#]** zeigt einen Kontakt des N_{imin,gua}-H-Atoms zu einem Sauerstoffatom des Triflatanions. Diese Bindungslänge beträgt 2,202 Å und entspricht einer schwachen elektrostatischen Wasserstoffbrückenbindung.^{[148][150][151]}

Tabelle 3: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **[L9H]CF₃SO₃[#]** und **L10***.

	[L9H]CF₃SO₃[#]	L10*
Bindungslängen [Å]		
C_{gua}-N_{imin,gua}	1,355(2)	1,283(2)
C_{gua}-N_{amin,gua}	1,327(2)	1,380(2)
	1,337(2)	1,378(2)
Strukturparameter		
ρ ^[a]	1,02	0,93
Ebenenwinkel [°]		
Intraguanidinverdrillung ^[b]	29,1	13,3

[a] $\rho = \frac{2a}{(b+c)}$ mit $a = d(\text{C}_{\text{gua}}-\text{N}_{\text{imin,gua}})$ und b und $c = d(\text{C}_{\text{gua}}-\text{N}_{\text{amin,gua}})$ ^[148] [b] Diese Verdrillung zeigt den Winkel zwischen den Ebenen von N_{imin,gua}, N_{amin,gua}, N_{amin,gua} und C_{gua}, C_{Alk}, C_{Alk}. Zwei Ebenenwinkel existieren für jede Guanidineinheit. Der Mittelwert aller Ebenenwinkel wird gebildet.

3.1.2 Synthese und Charakterisierung von Bisguanidinliganden

Bei der Substanzklasse der Bisguanidine befinden sich zwei Guanidineinheiten verbrückt an einem Liganden (Abbildung 14). Für die Guanidinsynthese wird ein primäres Diamin benötigt.

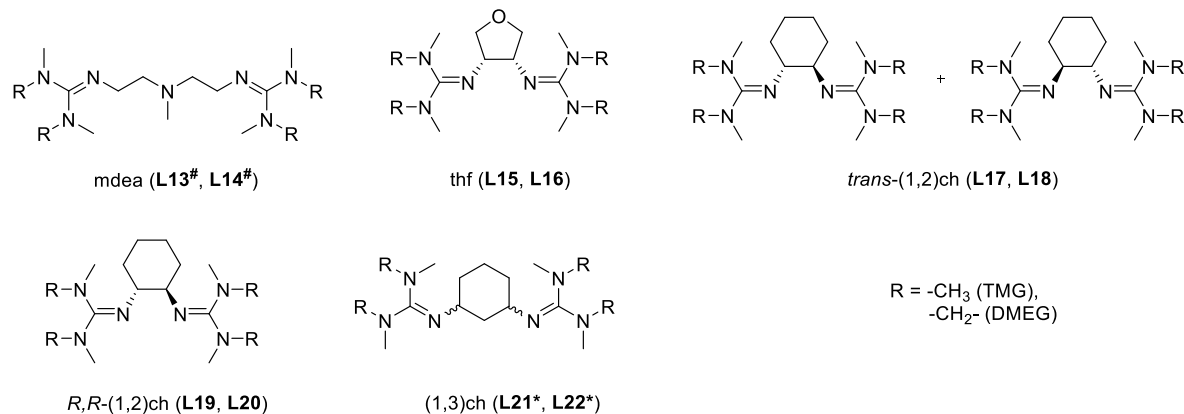
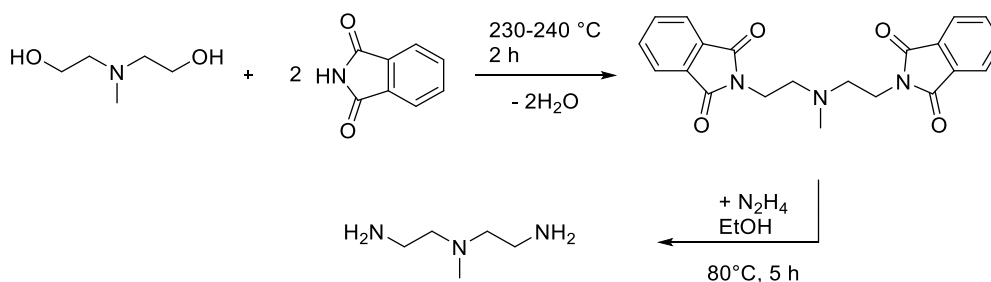
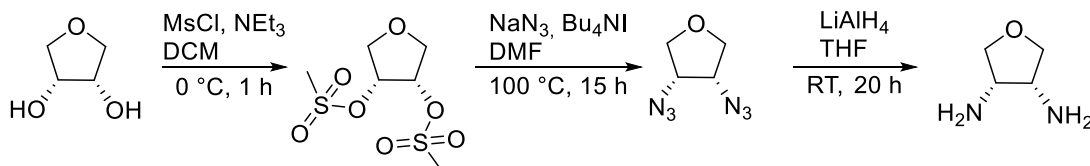


Abbildung 14: Übersicht der Bisguanidine **L13#-L22***.

Es wird zwischen verschiedenen Brückeneinheiten variiert. TMG_2thf (**L15**), DMEG_2thf (**L16**), *trans*- $\text{TMG}_2(1,2)\text{ch}$ (**L17**), *trans*- $\text{DMEG}_2(1,2)\text{ch}$ (**L18**), *R,R*- $\text{TMG}_2(1,2)\text{ch}$ (**L19**) und *R,R*- $\text{DMEG}_2(1,2)\text{ch}$ (**L20**) wurden hier erstmals synthetisiert. Zum einen dienen *N*-Methyldiethanolamin (**L13#**, **L14#**) und Anhydroerythritol (**L15**, **L16**) als Startmaterial. **L17-L22*** werden aus den entsprechenden käuflich erhältlichen Diaminen synthetisiert. TMG_2mdea (**L13#**), DMEG_2mdea (**L14#**), $\text{TMG}_2(1,3)\text{ch}$ (**L21***) und $\text{DMEG}_2(1,3)\text{ch}$ (**L22***) wurden resynthetisiert.^{[3][100][152][153]} Das Diamin für die mdea-Ligandensynthese wird über eine Gabriel-Synthese ausgehend von *N*-Methyldiethanolamin synthetisiert.^[153] Zunächst wird das Startmaterial mit Phthalimid als Schutzgruppe bei hohen Temperaturen umgesetzt. Das Diamin kann durch die weitere Reaktion mit Hydrazin-Monohydrat erhalten werden (Schema 13). Die Liganden mit „thf“ als Rückgrat werden nach dem Mechanismus von Ohta *et al.* dargestellt.^[154] Zunächst wird eine gute Abgangsgruppe generiert und danach kann durch die Reaktion mit Natriumazid ein Diazid erhalten werden. Die anschließende Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid führt zu dem erwünschten Diamin (Schema 14).^[155] Für **L17-L20** dient als Startmaterial (\pm)-*trans*-1,2-Diaminocyclohexan bzw. (1*R*,2*R*)-(-)-Diaminocyclohexan. **L21*** und **L22*** werden aus einem Isomerengemisch von 1,3-Cyclohexandiamin synthetisiert. Alle Diamine werden anschließend mit zwei Äquivalenten Vilsmeier-Salz und zwei Äquivalenten Triethylamin umgesetzt, um den entsprechenden Bisguanidinliganden zu erhalten. Die erhaltenen DMEG-Liganden sind gelbbraune Öle, wohingegen die TMG-Liganden gelbbraune zähflüssige Öle, die leicht auskristallisieren, sind.



Schema 13: Gabriel-Synthese von *N*-Methyldiethanolamin zu *N*¹-(2-Aminoethyl)-*N*¹-methylethan-1,2-diamin.



Schema 14: Darstellung des (3*R*,4*S*)-Tetrahydrofuran-3,4-diamins ausgehend aus Anhydroerythritol.

Bei diesen Ligandensystemen wird neben der unterschiedlichen Brückeneinheit auch die Guanidineinheit zwischen TMG und DMEG variiert. Die Liganden **L19** und **L20** sind chiral, um somit einen möglichen Einfluss auf die Taktizität des Polymers in der Lactidpolymerisation zu erhalten. **L17** und **L18** liegen jeweils als racemisches Gemisch vor, und **L19** und **L20** sind beide jeweils enantiomerenrein.^[156] Die Liganden **L21*** und **L22*** liegen als Isomerengemisch vor. Jedoch findet die Kristallisation aufgrund der Sterik nur mit einem Konformer statt. Dies führt zu einem enantiomerenreinen Komplex.

Es werden die Bisguanidinliganden im Hinblick auf die Guanidinschwingung im IR-Spektrum sowie die ¹H- und ¹³C-NMR-Signale der Guanidineinheit untereinander verglichen (Tabelle 4). Abermals zeigt sich, dass die Banden der Guanidinschwingungen der DMEG-Einheit zu höheren Wellenzahlen verschoben sind, welche auf eine stärkere Bindung hinweist. Die TMG- und die DMEG-Guanidinsignale untereinander zeigen im ¹H-NMR-Spektrum gleiche Verschiebungen auf. Die ¹³C-NMR-Signale der C_{gua}-Atome sind bei DMEG-Liganden im Vergleich zu TMG-Liganden ins Hochfeld verschoben. Dies begründet sich durch ein elektronenreicheres Guanidinkohlenstoffatom der DMEG-Einheit.

Tabelle 4: Guanidinbande, ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale der Guanidineinheit von **L14**[#]-**L20**.

	Guanidinbande IR [cm^{-1}]	^1H -NMR-Signale Guanidineinheit [ppm]	^{13}C -NMR-Signale Guanidineinheit [ppm]
L15	1600	2,65	160,7
L16	1646	3,06; 2,99; 2,66	156,5
L17	1597	2,67; 2,50	160,2
L18	1651	3,17; 2,91	157,2
L19	1597	2,74	159,8
L20	1661	3,20; 2,91; 2,72	155,4

Molekülstrukturen protonierter Bisguanidinliganden

Die Gründe, warum bei einer Kristallisation protonierte Liganden erhalten werden können, wurden in Abschnitt 3.1.1 genauer erläutert. Auch bei den Bisguanidinliganden konnten protonierte Strukturen isoliert werden. Von dem Ligand **L17** konnten mit verschiedenen Salzen zwei unterschiedliche protonierte Molekülstrukturen erhalten werden. Beide Strukturen sind an den Iminstickstoffatomen protoniert. **[L17H₂][ZnCl₄]**, **[L17H₂](CF₃SO₃)₂** und **[L18H₂][ZnCl₄]** sind zweifach protoniert, wohingegen **[L19H]Cl** einfach protoniert vorliegt (Abbildung 15).

Alle protonierten Liganden weisen eine vollständige Delokalisierung der Guanidineinheit mit einem ρ -Wert von 0,99 / 1,00 auf. Die unprotonierte Guanidinseite bei **[L19H]Cl** weist eine moderate Delokalisierung von 0,95 auf. Hierbei ist die $N_{\text{imin,gua}}\text{-C}_{\text{gua}}$ -Bindungslänge gleich, welche bei protonierten Stickstoffatomen verlängert ist. **[L18H₂][ZnCl₄]** ist im Vergleich zu den anderen protonierten Liganden ein DMEG-Ligand, deshalb liegt hier im Vergleich zu den TMG-Liganden (32,8 °-35,5 °) eine geringere Intraguanidinverdrillung vor (Tabelle 5). **[L17H₂][ZnCl₄]** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe *Cc*, **[L17H₂](CF₃SO₃)₂** monoklin in der Raumgruppe *P2₁/n*, **[L18H₂][ZnCl₄]** orthorhombisch in der Raumgruppe *P2₁2₁2* und **[L19H]Cl** ebenfalls orthorhombisch in der Raumgruppe *P2₁2₁2₁*. Alle kristallisieren mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle.

Bei **[L17H₂](CF₃SO₃)₂** ist ein Kontakt von dem $N_{\text{imin,gua}}\text{-H}$ -Atom zu den Sauerstoffatom des Triflatanions detektiert worden. Diese Bindung von 2,089 Å zeigt eine schwache elektrostatische Wasserstoffbrückenbindung.^{[151][157]}

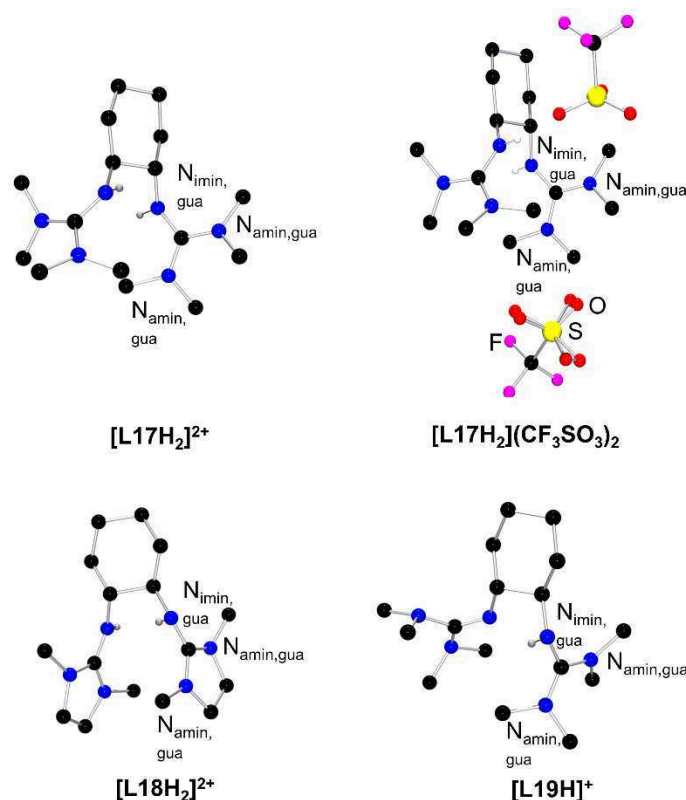


Abbildung 15: Molekülstrukturen der protonierten Liganden [L17H₂]²⁺ im Kristall von [L17H₂][ZnCl₄], [L17H₂](CF₃SO₃)₂, [L18H₂]²⁺ im Kristall von [L18H₂][ZnCl₄], [L19H]⁺ im Kristall von [L19H]Cl. Gegenionen sind nur gezeigt, wenn sie einen Kontakt zum Liganden aufweisen.

Tabelle 5: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für [L17H₂][ZnCl₄], [L17H₂](CF₃SO₃)₂, [L18H₂][ZnCl₄] und [L19H]Cl.

	[L17H ₂][ZnCl ₄]	[L17H ₂](CF ₃ SO ₃) ₂	[L18H ₂][ZnCl ₄]	[L19H]Cl
Bindungslängen [Å]				
C_{gua}-N_{imin,gua}	1,332(2); 1,339(2)	1,330(4); 1,332(4)	1,323(2); 1,340(3)	1,338(2); 1,277(2)
C_{gua}-N_{amin,gua}	1,346(2); 1,344(2)	1,334(4); 1,355(4)	1,329(2); 1,342(2)	1,348(2); 1,338(2)
	1,336(2); 1,346(2)	1,334(4); 1,344(4)	1,343(3); 1,334(3)	1,277(2); 1,403(2)
Strukturparameter				
ρ^[a]	0,99; 1,00	0,99; 0,99	0,99; 1,00	1,00; 0,95
Ebenenwinkel [°]				
Intraguanidin-verdrillung^[b]	33,2	32,8	10,7	35,5

[a] $\rho = \frac{2a}{(b+c)}$ mit $a = d(\text{C}_{\text{gua}}-\text{N}_{\text{imin,gua}})$ und b und $c = d(\text{C}_{\text{gua}}-\text{N}_{\text{amin,gua}})$.^[148] [b] Diese Verdrillung zeigt den Winkel zwischen den Ebenen von N_{imin,gua}, N_{amin,gua}, N_{amin,gua} und C_{gua}, C_{Alk}, C_{Alk}. Zwei Ebenenwinkel existieren für jede Guanidineinheit. Der Mittelwert aller Ebenenwinkel wird gebildet.

3.1.3 Synthese und Charakterisierung von Guanidinliganden basierend auf Camphersäure

Diese Ligandensysteme basieren alle auf dem identischen Grundgerüst der Camphersäure. TMG₂ca (**L23***)^[158] und DMEG₂ca (**L24**) besitzen zwei Guanidineinheiten, wohingegen TMGca (**L25***)^[158] und DMEGca (**L26**) Monoaminhybridguanidinliganden sind. Diese besitzen neben der Guanidineinheit eine donierende primäre Amingruppe. **L23*** und **L25*** wurden kürzlich von der Gruppe von Schindler publiziert.^[158] Bei TMGmaca (**L27**) und DMEGmaca (**L28**) wird an der freien primären Amingruppe eine Methylgruppe addiert. Hierbei wird eine elektronendonierende Gruppe eingebaut, welche die Elektronendichte erhöht und somit zu besseren Donoreigenschaften führt (Abbildung 16). Der erste Schritt der allgemeinen Synthese für alle sechs unterschiedlichen Liganden **L23*-L28** ist in Schema 15 dargestellt. Die Vorstufe (1*R*,3*S*)-Campherdiamin wird über eine Curtius-Umlagerung ausgehend von (1*R*,3*S*)-Camphersäure mit Natriumazid dargestellt.^[158] Anschließend folgt die Umsetzung mit einem Äquivalent (**L25*-L28**) Vilsmeiersalz oder mit zwei Äquivalenten Vilsmeiersalz (**L23***, **L24**).^{[100][142]} **L27** / **L28** kann erhalten werden, indem **L25*** bzw. **L26** mit Natriumhydrogencarbonat in Wasser vorgelegt wird. Es folgt die tropfenweise Zugabe von Dimethylsulfat (DMS). Das azide Elektronenpaar der Amingruppe des Liganden greift am DMS an, und somit kann eine positiv geladene sekundäre Amingruppe gebildet werden. Durch die basische Lösung wird der Ligand deprotoniert, und es entsteht CO₂ und Wasser (Schema 16). Hierbei handelt es sich um chirale Liganden, welche zunächst mit Zinksalzen zur Reaktion gebracht werden, um anschließend den Einfluss auf die Taktizität in der Lactidpolymerisation zu überprüfen.

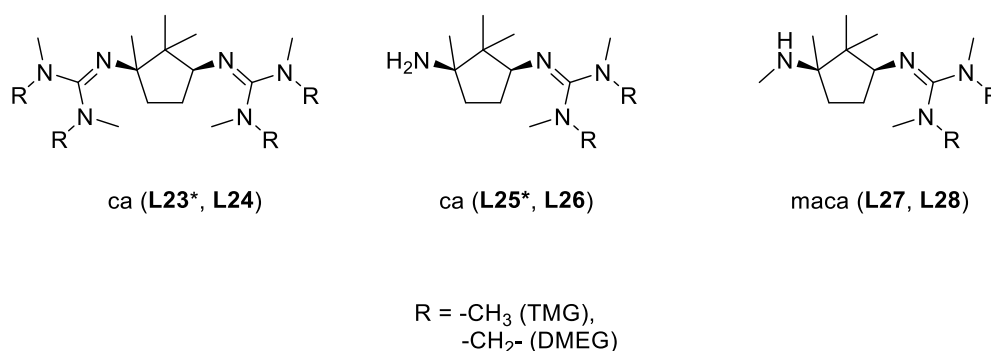
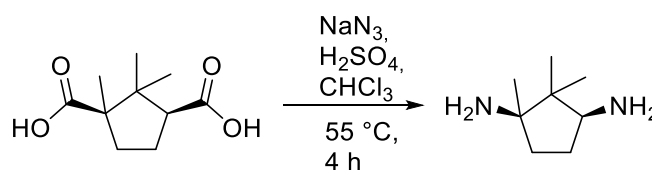
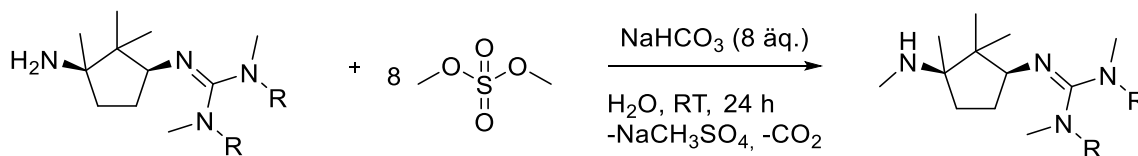


Abbildung 16: Übersicht der Guanidinliganden basierend auf Camphersäure **L23*-L28**.



Schema 15: Darstellung des Campherdiamins ausgehend von Camphersäure.

Schema 16: Methylierung der Monoaminhybridguanidinliganden zu **L27** und **L28**.

In Tabelle 6 werden die IR-Banden und ^1H - bzw. ^{13}C -NMR-Signale der Guanidineinheiten verglichen. Die Bande der Guanidinschwingung der DMEG-Einheiten sind im Vergleich zu den TMG-Liganden zu höheren Wellenzahlen verschoben. Dies resultiert aus der stärkeren Bindung. Im ^1H -NMR-Spektrum wird gezeigt, dass die Verschiebungen ähnlich sind. Die ^{13}C -NMR-Signale des Guanidinkohlenstoffatoms liegen bei den Liganden basierend auf Camphersäure bei etwa 160 ppm und zeigen somit, dass die Elektronendichte am Guanidinkohlenstoffatom bei TMG und DMEG-Liganden gleich ausgeprägt ist.

Tabelle 6: Guanidinbande, ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale der Guanidineinheit von **L23***-**L28**.

	Guanidinbande IR [cm^{-1}]	^1H -NMR-Signale Guanidineinheit [ppm]	^{13}C -NMR-Signal Guanidineinheit [ppm]
L23*	1612	2,71	160,1
L24	1657	3,25; 2,77	162,2
L25*	1618	2,76	159,5
L26	1701	3,24; 2,75	162,2
L27	1610	3,05; 2,97	161,0
L28	1637	3,68; 3,52; 2,99	157,2

3.1.4 Zusammenfassung

Es konnte eine Vielzahl unterschiedlicher Guanidinliganden synthetisiert werden. Diese unterscheiden sich in deren Brückeneinheit sowie in der Guanidineinheit. Außerdem wird zwischen Hybridguanidin-, Bisguanidin- und Guanidinliganden basierend auf Camphersäure unterschieden. Ein Teil der gezeigten Liganden weisen zusätzlich chirale Zentren auf, welche Einfluss auf die Taktizität des erhaltenen Lactidpolymers haben soll. Ein Vergleich der IR-Spektren sowie NMR-Spektren der synthetisierten Guanidinliganden zeigt, dass die Guanidinbande der DMEG-Einheit zu höheren Wellenzahlen verschoben ist. Zudem ist das C_{gua} -Atom der DMEG-Einheit im Vergleich zur TMG-Einheit im ^{13}C -NMR-Spektrum ins Hochfeld verschoben. Dies wird bei allen Hybrid- bzw. Bisguanidinliganden beobachtet. Das begründet sich darin, dass bei DMEG-Komplexen das C_{gua} -Atom elektronenreicher ist. Lediglich bei den Guanidinliganden basierend auf Camphersäure ist die Verschiebung im ^{13}C -NMR-Spektrum unabhängig von der Guanidineinheit. Daraus resultiert, dass die Elektronendichte bei beiden

Guanidineinheiten gleich verteilt ist. Das IR-Signal der Guanidinschwingung zeigt bei den DMEG-Liganden eine stärkere $C_{\text{gua}}-N_{\text{imin,gua}}$ -Bindung auf.

3.2 Synthese von Zinkguanidinkomplexen

Die Synthese der Zinkguanidinkomplexe findet ausschließlich in einer Glovebox unter Stickstoffatmosphäre statt, um die Möglichkeit einer Protonierung der Liganden aufgrund von Feuchtigkeit aus der Luft so gering wie möglich zu halten. Es wird mit absolutierten Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran, Acetonitril und Diethylether gearbeitet. Das Zinksalz (Zinkchlorid ($ZnCl_2$), Zinkbromid ($ZnBr_2$), Zinktriflat ($Zn(OTf)_2$)) und der Ligand werden in einer geringen Menge an THF oder/und Acetonitril gelöst, und anschließend wird der gelöste Ligand zum gelösten Zinksalz zugetropft. Im Falle einer klaren Lösung wird Diethylether eindiffundiert. Falls ein Feststoff bei der Zugabe ausfällt, wird der Ansatz abfiltriert und anschließend Diethylether eindiffundiert bzw. durch Hitze versucht in Lösung zu bringen. Bei dem Erhalt von Einkristallen wurden diese durch Einkristallröntgenstrukturanalyse, IR- und NMR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie charakterisiert.

Dieses Kapitel ist analog zu dem Kapitel der Ligandensynthese gegliedert. Zunächst werden alle Molekülstrukturen der Mono(chelat)-Komplexe mit Zinkchlorid beschrieben. Anschließend folgen die Molekülstrukturen mit Zinkbromid und zuletzt wird die Synthese eines Bis(chelat)-Komplexes mit nicht-kordinierenden Anionen beschrieben.

3.2.1 Synthese und Charakterisierung von Zinkchloridkomplexen mit Hybridguanidinliganden

In Tabelle 7 sind die Zinkchloridkomplexe **K1*** $[Zn(TMgdmae)Cl_2]^{[1]}$, **K2*** $[Zn(DMEGdmae)Cl_2]^{[159]}$, **K3*** $[Zn(TMgdmae)Cl_2]^{[1]}$, **K4*** $[Zn(DMEGdmae)Cl_2]^{[1]}$, **K5*** $[Zn(TMgdmap)Cl_2]^{[1]}$, **K6*** $[Zn(DMEGdmap)Cl_2]^{[1]}$, **K7*** $[Zn(TMgdmap)Cl_2]^{[1]}$, **K8*** $[Zn(TEGdeap)Cl_2]^{[1]}$, **K9*** $[Zn(TMgdmap)Cl_2]^{[2]}$, **K10*** $[Zn(DMEGdmap)Cl_2]^{[2]}$, **K11*** $[Zn(TMgddeab)Cl_2]^{[3]}$ und **K12*** $[Zn(DMEGdeab)Cl_2]^{[3]}$ aufgelistet. Die Einkristalle konnten durch Eindiffundieren von Diethylether bzw. langsames Abdampfen des Lösungsmittels erhalten werden (Abbildung 17).^[99]

Tabelle 7: Übersicht der Zinkchloridkomplexe mit Hybridguanidinliganden **K1***-**K12***.

Ligand	TMGdmae ^{[4][5]}	DMEGdmae ^{[4][5]}	TMGdmae ^{[4][5]}	DMEGdmae ^{[1][5]}
Komplex	K1* ^[1]	K2* ^[159]	K3* ^[1]	K4* ^[1]
Ligand	TMGdmap ^{[6][5]}	DMEGdmap ^{[1][5]}	TMGdeap ^{[6][5]}	TEGdeap ^{[6][5]}
Komplex	K5* ^[1]	K6* ^[1]	K7* ^[1]	K8* ^[1]
Ligand	TMGdmab ^[2]	DMEGdmab ^[2]	TMGdeab ^[3]	DMEGdeab ^[3]
Komplex	K9* ^[2]	K10* ^[2]	K11* ^[3]	K12* ^[3]

Das Zinkatom ist jeweils tetraedrisch von zwei Chloratomen und zwei N-Donoratomen der Guanidin- und Aminfunktion umgeben. **K1***/**K10*** kristallisieren orthorhombisch in der Raumgruppe $P2_12_12_1$, **K2***/**K3#**/**K7#** monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ bzw. **K4#**/**K5#**/**K9***/**K11#** in $P2_1/c$. **K6*** kristallisiert orthorhombisch in $Pca2_1$, **K8#** tetragonal in $P4$ und **K12#** orthorhombisch in $Pna2_1$. Alle Komplexe (Ausnahme **K6***, 8 Formeleinheiten) kristallisieren in vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Bindungslängen der Zn-N_{imin,gua}-Bindungen (z. B. 2,004(3) in **K1***; 2,037(1) in **K2***, 2,034(1) in **K4#**; 2,013(1) in **K9***) sind deutlich kürzer als von Zn-N_{amin}-Bindungen (2,106(3) in **K1***; 2,089(1) in **K2***; 2,100(1) in **K4#**; 2,116(1) in **K9***). Dies weist auf einen stärkeren σ -Donorcharakter der Guanidinfunktion hin (Tabelle 9).^[99] Die Bindungslänge zwischen dem Zinkatom und den Chloridionen liegt zwischen 2,21-2,27 Å. Die Größe des Winkels zwischen den beiden Stickstoffatomen und dem Zinkion hängt von der Brückeneinheit ab. Bei einer Ethylenbrücke (**K1***-**K4#**, **K9***-**K12#**) liegt der Winkel zwischen 80,5(1)°-86,5(1)°, wohingegen er sich bei einer Propylenbrücke (**K5***-**K8#**) zwischen 97,4(1)°-98,4(1)° befindet. Im Vergleich zu dem Winkel in einem idealen Tetraeder (109,5°) sind diese Winkel zu klein. Der Ebenenwinkel zwischen ZnCl₂- und ZnN₂-Ebene stimmt mit 83,9°-90,0° nahezu mit dem Wert für eine ideale tetraedrische Geometrie (90,0°) überein. Der τ_4 -Wert spiegelt die Koordinationsgeometrie der Komplexe wider. Ein Wert nahe eins zeigt eine ideale tetraedrische Anordnung, wohingegen ein Wert nahe null eine quadratisch-planare Koordination widerspiegelt.^[160] Alle Zinkkomplexe zeigen Werte von 0,88-0,94 auf, welches einer verzerrt tetraedrischen Geometrie entspricht. Die verzerrten Strukturen hängen mit der Größe der Chloridionen zusammen. Auffallend ist, dass die Zn-N_{imin,gua}-Bindungslängen der TMG-Komplexe (2,004(3) in **K1***; 2,012(1) in **K3#**) kürzer sind als bei vergleichbaren DMEG-Komplexen (2,037(1) in **K2***; 2,034(1) in **K4#**). Dadurch kann gefolgert werden, dass die TMG-Einheit ein stärkerer Donor ist.^{[102][122]} Wie gut die Doppelbindung der Guanidineinheit delokalisiert ist, kann durch den Strukturparameter ρ beschrieben werden.^[148] Die Komplexe mit einem aromatischen Rückgrat **K9***-**K12#** zeigen tendenziell einen größeren ρ -Wert als die aliphatischen Komplexe **K1***-**K8#**. Das spiegelt die leicht stärkere Delokalisierung der Guanidineinheit in aromatischen Komplexen wider.^[98] Die Intraguanidinverdrillung wird bestimmt durch den Winkel zwischen den beiden Ebenen von (N_{amin,gua}-N_{imin,gua}-N_{amin,gu}) und (C_{amin}-C_{gua}-C_{amin}) der Guanidineinheit. TMG-Komplexe weisen eine stärkere Verdrillung auf als vergleichbare DMEG-Komplexe. Begründet ist dies durch die freie Rotation der Methylgruppen der TMG-Einheit.^{[4][48][95][98][102][161]}

In Tabelle 8 werden die IR-Banden und ¹³C-NMR-Signale der Guanidineinheiten von **K1***-**K12#** verglichen. Die TMG-Guanidinbanden der aliphatischen Hybridguanidinkomplexe sind im Vergleich zu den DMEG-Guanidinbanden zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben (Tabelle 8). Bei den aromatischen Hybridguanidinkomplexen sind die Guanidinbanden unabhängig ob TMG- oder DMEG-Komplex zu gleichen Wellenzahlen verschoben. Die ¹³C-NMR-Signale des Guanidinkohlenstoffatoms

befinden sich im Bereich von 160 – 165 ppm, unabhängig, ob eine TMG- oder DMEG-Einheit vorliegt. Im Vergleich zu den Hybridguanidinliganden sind die ^{13}C -Signale der Guanidineinheiten ins Tieffeld verschoben, welches auf eine geringere Elektronendichte am Kohlenstoffatom hinweist. Dies ist durch die Koordination des Guanidinstickstoffatoms bedingt, welches Elektronendichte in die Stickstoff-Zink-Bindung schiebt.

Tabelle 8: Guanidinbanden und ^{13}C -NMR-Signale der Guanidineinheit von **K1***-**K12#**.

	Guanidinbande IR [cm^{-1}]	^{13}C -NMR-Signale Guanidineinheit [ppm]
K1*	1558; 1541	165,6
K2*	1608	164,0
K3#	1558; 1531	165,6
K4#	1606	163,6
K5*	1564; 1533	166,4
K6*	1603	167,4
K7#	1560; 1540	166,6
K8#	1536	166,5
K9*	1572; 1539	164,6
K10*	1564; 1540	162,6
K11#	1541	163,9
K12#	1563	161,9

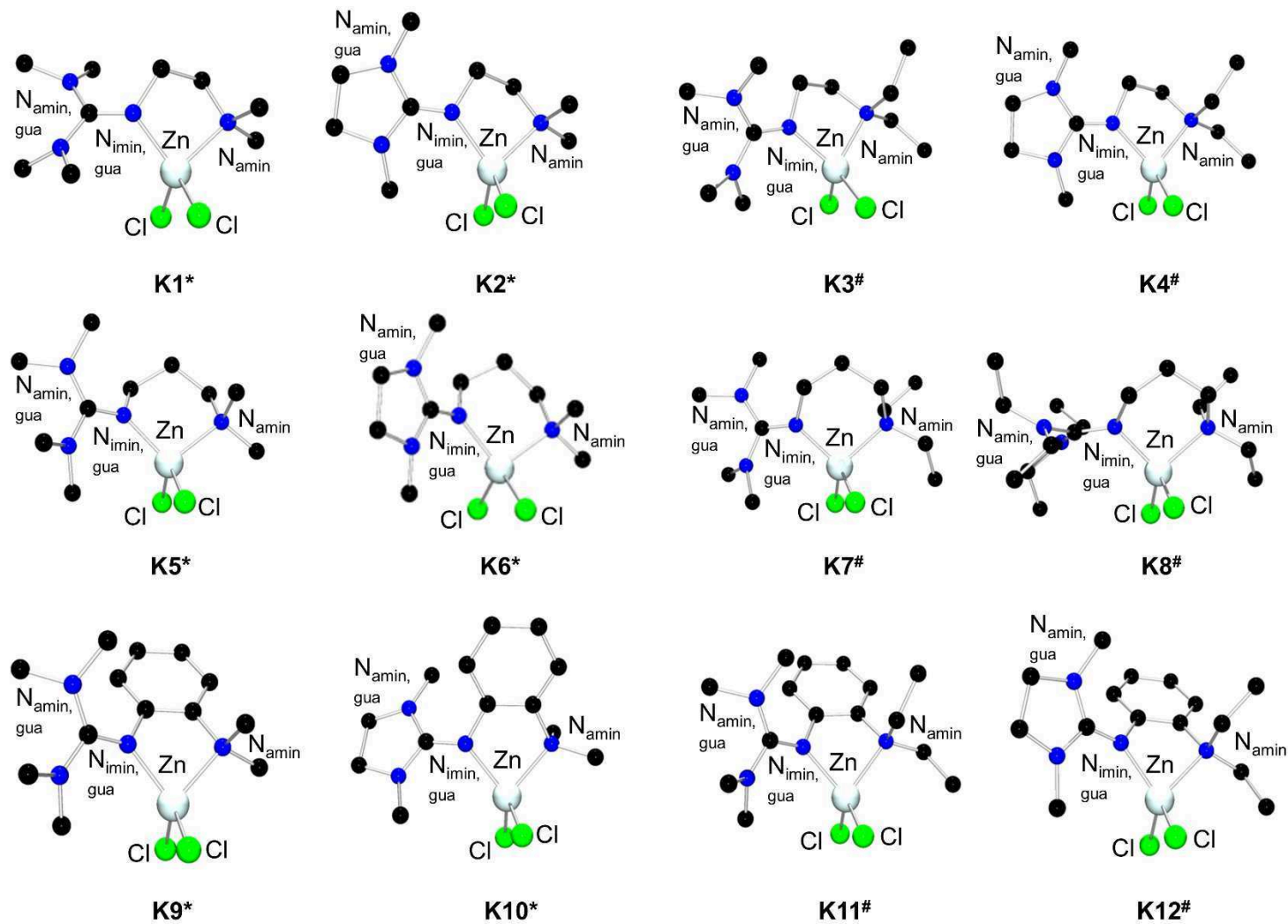


Abbildung 17: Molekülstrukturen von K1*-K12#. H-Atome sind aufgrund der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Tabelle 9: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von **K1***-**K12#**.

	K1*	K2*	K3#	K4#	K5*	K6*
Zn-N_{imin,gua}	2,004(3)	2,037(1)	2,102(2)	2,034(2)	1,993(2)	1,997(3)
Zn-N_{amin}	2,106(3)	2,089(1)	2,033(2)	2,100(2)	2,095(2)	2,088(3)
Zn-Cl	2,235(2)	2,229(1)	2,223(1)	2,231(1)	2,227(1)	2,242(1)
	2,226(1)	2,245(1)	2,250(1)	2,242(1)	2,261(1)	2,255(1)
N-Zn-N	86,5(1)	86,3(1)	85,7(1)	85,6(1)	98,4(1)	97,5(1)
∠ (ZnCl₂, ZnN₂)	85,2(1)	84,3(1)	83,9(1)	86,1(1)	87,5(1)	86,4(1)
∠ (ZnN_{imin,gua}N_{amin}, CN₃)	34,1(2)	14,0(1)	24,9(1)	11,6(1)	30,4(1)	30,7(1)
$\rho^{[a]}$	0,96	0,96	0,97	0,96	0,97	0,97
$\tau_4^{[b]}$	0,89	0,88	0,90	0,91	0,94	0,93
Intraguanidinverdrillung^[c]	33,7	14,4	34,2	15,0	32,9	12,9
	K7#	K8#	K9*	K10*	K11#	K12#
Zn-N_{imin,gua}	1,992(2)	2,002(3)	2,013(2)	2,022(2)	2,026 (2)	2,030 (2)
Zn-N_{amin}	2,111(2)	2,119(3)	2,116(2)	2,102(2)	2,158 (2)	2,139 (2)
Zn-Cl	2,251(1)	2,265(1)	2,232(1)	2,208(1)	2,214 (1)	2,215 (1)
	2,243(1)	2,231(1)	2,208(1)	2,232(1)	2,219 (1)	2,227 (1)
N-Zn-N	98,4(1)	97,4(1)	82,4 (1)	82,5(1)	80,5 (1)	81,2(1)
∠ (ZnCl₂, ZnN₂)	87,1(1)	87,9(1)	87,2 (1)	89,3(1)	89,7 (1)	90,0 (1)
∠ (ZnN_{imin,gua}N_{amin}, CN₃)	32,2(1)	17,8(1)	27,3(1)	32,9(1)	32,7 (2)	27,2 (2)
$\rho^{[a]}$	0,97	0,97	0,97	0,99	0,97	0,98
$\tau_4^{[b]}$	0,92	0,90	0,90	0,88	0,92	0,88
Intraguanidinverdrillung^[c]	34,9	37,1	32,6	9,2	32,2	7,3

[a] $\rho = \frac{2a}{(b+c)}$ mit $a = d(\text{C}_{\text{gua}} - \text{N}_{\text{imin,gua}})$ und b und $c = d(\text{C}_{\text{gua}} - \text{N}_{\text{amin,gua}})$.^[148] [b] $\tau_4 = \frac{360^\circ - (\alpha + \beta)}{141^\circ}$.^[160] [c] Diese Verdrillung zeigt den Winkel zwischen den Ebenen von $\text{N}_{\text{imin,gua}}$, $\text{N}_{\text{amin,gua}}$, $\text{N}_{\text{amin,gua}}$ und C_{gua} , C_{AIk} , C_{AIk} . Zwei Ebenenwinkel existieren für jede Guanidineinheit. Der Mittelwert aller Ebenenwinkel wird gebildet.

In den Komplexen **K1***-**K4[#]** und **K9***-**K12[#]** ist ein Fünfring gebildet worden. Der Fünfring liegt in der energetisch bevorzugten Briefumschlag-Konformation vor (Abbildung 18).^[162] In Komplex **K1*** wird eine Ebene mit vier Atomen (Zn-N_{imin,gua}-C-N_{amin}) aufgespannt, bei der ein Kohlenstoffatom aus der Ebene zeigt (0,57 Å). Bei **K9*** hingegen zeigt das Zinkatom aus der Ebene von N_{imin,gua}-N_{amin}-C-C (0,85 Å). In **K1*** ist das Kohlenstoffatom in *endo*-Position und bei **K9*** das Zinkatom. Das unflexible, aromatische Rückgrat von **K9*** führt zu der unterschiedlichen Anordnung. Diese Anordnung konnte bei allen weiteren Komplexen mit aromatischem Rückgrat erhalten werden (**K9***-**K12[#]**). Die Anordnung aller aliphatischen Systeme mit Ethylenbrücken ist identisch (**K1***-**K4[#]**).

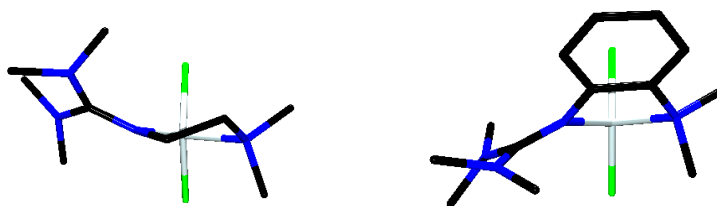


Abbildung 18: Verschiedene Briefumschlag-Konformation der Molekülstruktur von **K1*** (links) und **K9*** (rechts).

3.2.2 Synthese und Charakterisierung von Zinkchloridkomplexen mit Bisguanidinliganden

In Abbildung 19 sind die Molekülstrukturen aller synthetisierten Zinkchloridkomplexe mit Bisguanidinliganden gezeigt, **K13[#]**^[3] ([Zn(TMGe₂mdea)Cl₂] x THF), **K14[#]**^[3] ([Zn(DMEGe₂mdea)Cl₂]), **K15a** ([Zn(TMGe₂thf)Cl₂]), **K16** ([Zn(DMEGe₂thf)Cl₂]), **K17** ([Zn(*trans*-TMGe₂(1,2)ch)Cl₂]), **K18a** ([Zn(*trans*-DMEGe₂(1,2)ch)Cl₂] x THF), **K19** ([Zn(*R,R*-TMGe₂(1,2)ch)Cl₂]), **K20a** ([Zn(*R,R*-DMEGe₂(1,2)ch)Cl₂] x THF), **K21** ([Zn(TMGe₂(1,3)ch)Cl₂]) und **K22** ([Zn(DMEGe₂(1,3)ch)Cl₂]). Als Lösungsmittel für die Komplexierung von Ligand und Zinksalz dient THF. Nach dem Vermischen beider Lösungen wird dieser Ansatz so lange geschüttelt, bis der komplette Niederschlag aufgelöst ist, und anschließend wird Diethylether eindiffundiert. Die erhaltenen Kristalle wurden mit NMR-, und IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Einkristallröntgenstrukturanalyse vollständig charakterisiert. **K13[#]/K16/K21** kristallisieren triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$, **K14[#]** orthorhombisch in *Pbca*, **K15a/K22** monoklin in $P2_1/n$, **K18a/K19/K20a** monoklin in $P2_1$ und **K17** monoklin in $P2_1/c$. **K13/K16/K18a-K21** kristallisieren mit zwei Formeleinheiten, **K14[#]** mit acht Formeleinheiten und **K15a/K17/K22** mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. In Tabelle 11 sind relevante Bindungslängen und -winkel zusammengefasst. Alle Komplexe sind vierfach koordiniert mit einer verzerrt tetraedrischen Geometrie. Das Zinkatom ist von zwei Chloridionen und zwei Guanidinstickstoffatomen koordiniert. Ausnahme ist hierbei **K14[#]**, denn hier koordiniert ein Guanidinstickstoffatom und ein tertiärer Amidonor an das Metallzentrum. Bei dem verwandten TMGe-Komplex **K13[#]** koordinieren beide Stickstoffatome der Guanidineinheiten an

das Zinkion. Diese unterschiedliche Koordinationsumgebung kann durch die unterschiedlichen sterischen Eigenschaften der DMEG-Einheit im Vergleich zur TMG-Einheit begründet werden. Die Zn-N_{amin}-Bindung ist auch bei Komplex **K14[#]**, wie bei den Hybridguanidinkomplexen, deutlich länger als die Zn-N_{imin,gua}-Bindung, welches auf die besseren Donoreigenschaften des N_{imin,gua}-Donors zurückzuführen ist. Die beiden Zn-N_{imin,gua}-Bindungslängen der Bisguanidinkomplexe liegt im Komplex **K13[#]** bei 2.040(1) und 2.052(1) Å, welche eine gute Übereinstimmung zeigen. Dies kann auch bei den weiteren Bisguanidinkomplexen (**K15a-K22**) gezeigt werden. Bei den Bisguanidinkomplexen bei denen beide Guanidinstickstoffatome koordinieren zeigen Komplexe mit TMG-Substituenten kürzere Zn-N_{imin,gua}-Bindungslängen im Vergleich zu DMEG-Substituenten. Die Zn-Cl-Bindungslänge variiert zwischen 2,22-2,36 Å. Alle Komplexe mit einer Ethylenbrücke als Brückeneinheit (**K14[#]-K20**) zeigen einen ZnN₂-Bisswinkel zwischen 83,8 °-85,9 °. Bei einer Propylenbrücke (**K21, K22**) beträgt dieser in etwa 100 ° und bei einer Brücke über fünf Atome (**K13[#]**) liegt der Winkel bei 116,9 °.

Der Winkel zwischen den beiden Koordinationsebenen (ZnCl₂, ZnN₂) liegt bei 75,2 ° – 89,7 ° und weist auf eine verzerrt tetraedrische Geometrie hin. Zusätzlich zeigt der τ₄-Wert eine verzerrt tetraedrische Anordnung an. **K14[#]**, **K21** und **K22** (τ₄-Wert: 0,91) zeigen im Vergleich zu **K13[#]**, **K15a-K20a** (τ₄-Wert: 0,82-0,87) die geringste Verzerrung. Eine moderate Delokalisierung der Guanidin-Doppelbindung wird beobachtet. Der ρ-Wert liegt zwischen 0,92-0,97 (Tabelle 11). Ein weiterer wichtiger Faktor ist die Guanidinverdrillung. Komplexe mit TMG-Einheiten sind stärker verdrillt als vergleichbare DMEG-Komplexe, welches auf die starre Geometrie der DMEG-Einheit zurückzuführen ist.

Mithilfe eines Polarimeters konnte bewiesen werden, dass **K17** und **K18a** als Racemat und **K19-K22** enantiomerenrein vorliegen. Die Bindungswinkel und -längen des racemischen Gemisches von **K17** und **K18a** sind innerhalb der Signifikanzgrenzen identisch mit denen von dem chiralen, enantiomerenreinen *R,R*-**K19** und *R,R*-**K20a** (Ausnahme: Winkel zwischen der ZnN₂- und C_{gua}N₃-Ebene und Intraguanidinverdrillung von **K17** und **K19**).

In Tabelle 10 sind die Guanidinschwingungen sowie die ¹³C-NMR-Signale der Bisguanidinkomplexe **K13[#]-K22** aufgelistet. Die DMEG-Guanidinbande ist im Vergleich zu den entsprechenden TMG-Guanidinbanden zu höheren Wellenzahlen verschoben, welches auf eine stärkere C_{gua}-N_{imin,gua}-Bindung hinweist. Für alle Systeme wird eine gleiche Verschiebung des ¹³C-NMR-Signals der Guanidineinheit erhalten. Diese Signale sind im Vergleich zu den ¹³C-NMR-Signale der Bisguanidinliganden ins Tieffeld verschoben. Eine stärkere Entschirmung der Komplexe ist durch eine geringere Elektronendichte am Kohlenstoffatom durch die Koordination des benachbarten Guanidinstickstoffatoms an das Zinkmetall bedingt.

Tabelle 10: Guanidinbanden und ^{13}C -NMR-Signale der Guanidineinheit von **K13[#]**-**K22**.

	Guanidinbande IR [cm^{-1}]	^{13}C -NMR-Signale Guanidineinheit [ppm]
K13[#]	1560	166,7
K14[#]	1621	165,2
K15a	1547, 1529	166,0
K16	1575	164,9
K17	1564	165,8
K18a	1563	165,7
K19	1565, 1540	165,8
K20a	1599	165,7
K21	1548, 1518	166,9
K22	1569	-

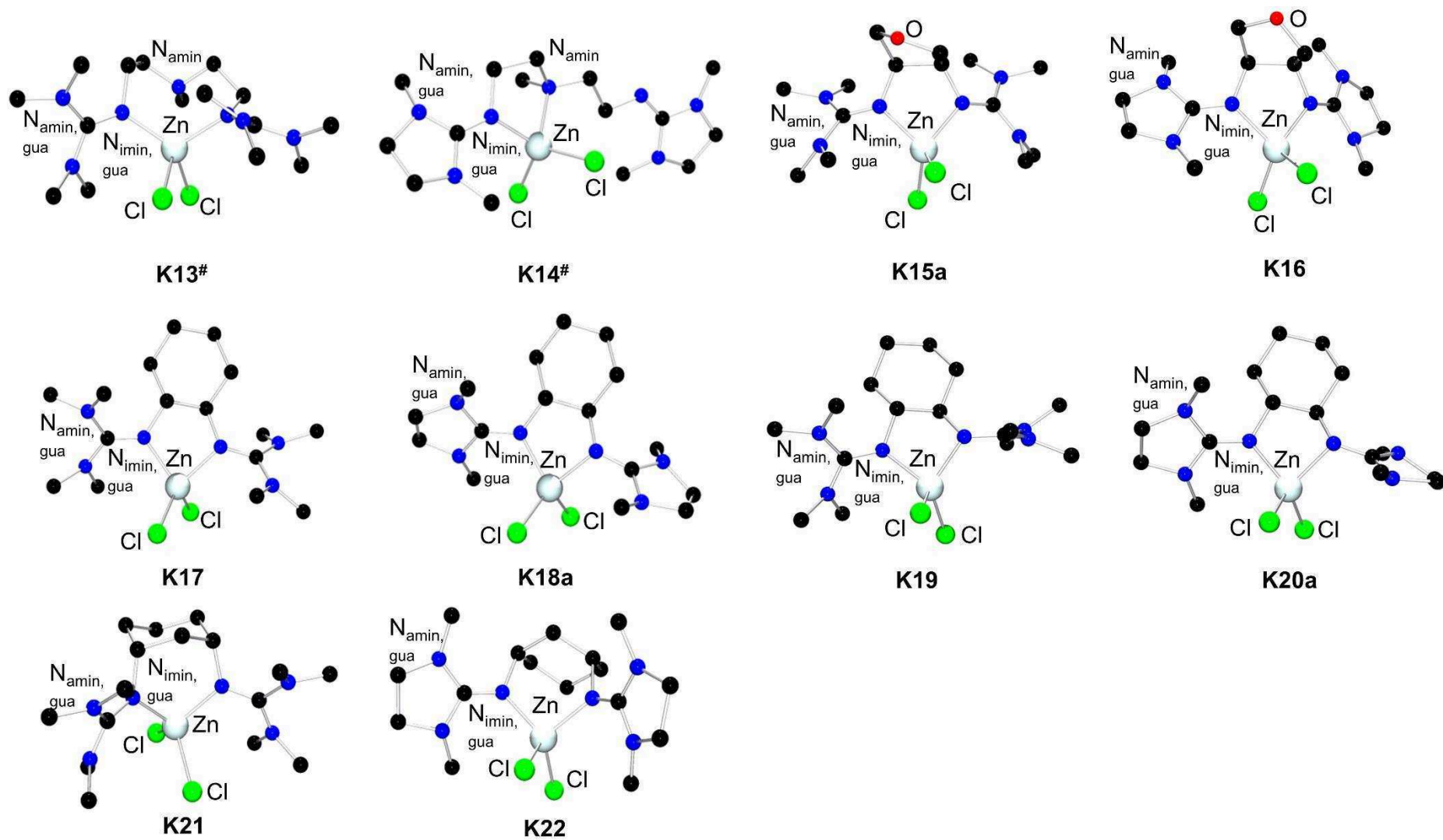


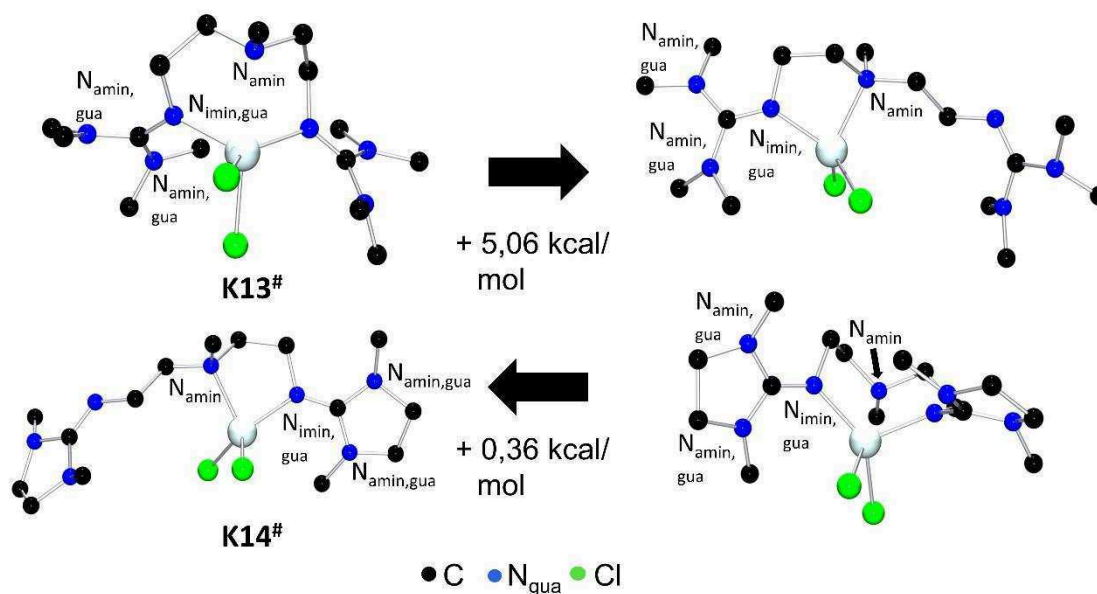
Abbildung 19: Molekülstrukturen von **K13#-K22**. H-Atome sind aufgrund der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. **K13#**, **K18a** und **K20a** sind ohne THF gezeigt.

Tabelle 11: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von **K13#-K22**.

Bindungslängen [Å]										
	K13# x THF	K14#	K15a	K16	K17	K18a x THF	K19	K20a x THF	K21	K22
Zn-N_{imin,gua}	2,040(2)	2,034(2)	2,017(2)	2,035(2)	2,028(2)	2,032(2)	2,029(2)	2,042(2)	2,019(2)	2,026(2)
	2,052(2)	2,087(2)*	2,037(2)	2,041(2)	2,031(2)	2,038(2)	2,031(2)	2,053(2)	2,039(2)	2,043(2)
Zn-Cl	2,357(1)	2,217(1)	2,244(1)	2,236(1)	2,240(1)	2,226(1)	2,249(1)	2,238(2)	2,281(1)	2,272(1)
	2,286(1)	2,238(1)	2,262(1)	2,276(1)	2,260(1)	2,269(1)	2,262(1)	2,283(2)	2,273(1)	2,293(1)
Bindungswinkel [°]										
N-Zn-N	116,9(1)	85,9(1)	83,8(1)	84,8(2)	84,9(1)	85,0(1)	84,5(1)	84,9(1)	98,7(1)	98,5(1)
∠ (ZnCl₂, ZnN₂)	81,2	86,2	82,8	82,0	75,2	81,7	82,6	81,7	88,6	89,7
∠ (ZnN₂, C_{gua}N₃)	37,0/75,9	36,8	34,8/36,0	20,1/30,2	36,3/58,6	41,9/61,4	51,5/66,0	41,8/61,6	37,0/37,5	37,6/38,4
Strukturparameter										
ρ^[a]	0,96/0,97	0,92/0,96	0,96/0,97	0,95/0,95	0,96/0,97	0,96/0,97	0,96/0,97	0,96/0,97	0,96/0,96	0,96/0,96
τ₄^[b]	0,82	0,91	0,82	0,85	0,86	0,87	0,87	0,87	0,91	0,91
Intraguanidin-verdrillung^[c]	33,0	12,7	34,7	14,7	33,2	14,4	31,6	14,4	37,7	13,5

[a] $\rho = \frac{2a}{(b+c)}$ mit $a = d(\text{C}_{\text{gua}} - \text{N}_{\text{imin,gua}})$ und b und $c = d(\text{C}_{\text{gua}} - \text{N}_{\text{amin,gua}})$.^[148] [b] $\tau_4 = \frac{360^\circ - (\alpha + \beta)}{141^\circ}$.^[160] [c] Diese Verdrillung zeigt den Winkel zwischen den Ebenen von $\text{N}_{\text{imin,gua}}$, $\text{N}_{\text{amin,gua}}$, $\text{N}_{\text{amin,gua}}$ und C_{gua} , C_{Alk} , C_{Alk} . Zwei Ebenenwinkel existieren für jede Guanidineinheit. Der Mittelwert aller Ebenenwinkel wird gebildet.

Der Grund für die unterschiedliche Koordinationssituation von **K13[#]** und **K14[#]** kann durch DFT-Berechnungen genauer betrachtet werden. Als Funktional dient TPSSh mit dem Basissatz def2-TZVP im Lösungsmittel Acetonitril (Lösungsmittelmodell: SMD) und der empirischen Grimme-Dispersionskorrektur mit Becke-Johnson-Dämpfung. Die Startstrukturen werden aus den Festkörperstrukturen erhalten. In **K13[#]** koordinieren beide Guanidindonoren an das Zinkmetall und bei **K14[#]** nur eine Guanidineinheit und ein tertiärer Amindonor des Rückgrats. Hierbei werden die Energien der optimierten Strukturen der möglichen Koordinationsisomere verglichen. Die optimierte Energie für **K13[#]** (beide Guanidineinheiten koordinieren am Zinkmetall) ist 5,06 kcal/mol kleiner als die der Koordination mit einem Guanidinstickstoffdonor und einem Amindonor. Bei **K14[#]** ist die optimierte Energie der erhaltenen Molekülstruktur um 0,36 kcal/mol höher als bei einer Koordination mit beiden Guanidindonoren. Das führt zu einer theoretischen Begünstigung der Koordination über beide Guanidindonoren für beide Komplexe (Abbildung 20). Jedoch ist eine Energiedifferenz von 0,36 kcal/mol zu gering und liegt im Fehlerbereich der DFT. Zusätzlich liefert die DFT keine exakten Energien, sondern ist eine Näherung. Die Energiedifferenz ist hierbei zu gering, um aussagekräftige Rückschlüsse ziehen zu können, somit kann die Koordination durch weitere Faktoren beeinflusst werden wie z.B. Packungseffekte im Festkörper.

Abbildung 20: Optimierte Strukturen von **K13[#]** und **K14[#]** durch DFT-Berechnungen.

Vergleich der Molekülstrukturen der protonierten Ligandensysteme mit den Komplexsystemen

Die erhaltenen Zinkchloridokomplexe von **K17** und **K18a** werden mit den zweifach protonierten Liganden **[L17H₂][ZnCl₄]** und **[L18H₂][ZnCl₄]** verglichen. Hierbei ist die C_{gua}-N_{imin,gua}-Bindungslänge bei den protonierten Strukturen länger als bei den Komplexen. Jedoch sind die C_{gua}-N_{amin,gua}-Bindungen bei den Komplexen wiederum länger als bei den vergleichbaren protonierten Liganden (Tabelle 12). Daraus resultiert, dass die Guanidin-Doppelbindung bei den protonierten Strukturen (0,99 / 1,00) besser delokalisiert ist als bei den Zinkkomplexen (0,96 / 0,97). Die Intraguanidinverdrillung zeigt bei den protonierten Liganden ähnliche Werte wie bei den entsprechenden Komplexen.

Tabelle 12: Vergleich der protonierten Liganden **[L17H₂][ZnCl₄]** und **[L18H₂][ZnCl₄]** mit den Zinkchloridokomplexen **K17** und **K18a**.

	[L17H₂][ZnCl₄]	K17	[L18H₂][ZnCl₄]	K18a
C_{gua}-N_{imin,gua} [Å]	1,332(2); 1,339(2)	1,314(2); 1,319(2)	1,323(2); 1,340(3)	1,314(3); 1,317(3)
C_{gua}-N_{amin,gua} [Å]	1,346(2); 1,344(2); 1,336(2); 1,346(2)	1,374(2); 1,364(2); 1,357(2); 1,368(2)	1,329(2); 1,342(2); 1,343(3); 1,334(3)	1,349(3); 1,393(3); 1,362(3); 1,367(3)
ρ^[a]	0,99; 1,00	0,96; 0,97	0,99; 1,00	0,96; 0,97
Intraguanidinverdrillung^[b]	33,2	33,2	10,7	14,4

[a] $\rho = \frac{2a}{(b+c)}$ mit $a = d(\text{C}_{\text{gua}}-\text{N}_{\text{imin,gua}})$ und b und $c = d(\text{C}_{\text{gua}}-\text{N}_{\text{amin,gua}})$.^[148] [b] Diese Verdrillung zeigt den Winkel zwischen den Ebenen von N_{imin,gua}, N_{amin,gua}, N_{amin,gua} und C_{gua}, C_{Alk}, C_{Alk}. Zwei Ebenenwinkel existieren für jede Guanidineinheit. Der Mittelwert aller Ebenenwinkel wird gebildet.

Vergleich der IR-Daten der protonierten Liganden mit den Komplexen

Um in Zukunft besser unprotonierte von protonierten und von komplexierenden Liganden zu unterscheiden, wurden IR-Spektren der Verbindungen aufgenommen und verglichen. Die in Tabelle 13 aufgelisteten Guanidinschwingungen aus den IR-Spektren zeigen, dass bei den protonierten Liganden höhere Wellenzahlen erhalten werden als bei den entsprechenden Komplexen. Bei **[L17H₂][ZnCl₄]** ist die charakteristische Bande bei 1606 und 1568 cm⁻¹, wohingegen sie bei **K17** bei 1595 und 1564 cm⁻¹ liegt. Deutlicher wird es bei **[L18H₂][ZnCl₄]**. Hier ist die Guanidinbande bei 1620 / 1594 cm⁻¹ und bei **K18a** bei 1563 / 1501 cm⁻¹. Der unprotonierte Ligand **L17** zeigt die Guanidinschwingung bei 1597 cm⁻¹, welche sich im Bereich von **K17** befindet. **L18** hingegen ist im Vergleich zu dem protonierten Liganden **[L18H₂][ZnCl₄]** und **K18a** zu höheren Wellenzahlen verschoben. In beiden Fällen weist der Komplex niedrigere Wellenzahlen auf als der protonierte und unprotonierte Ligand. Die Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen bei der Koordination an ein Metallzentrum ist durch eine Verringerung der

Elektronendichte der Bindung und somit zu einer Schwächung der Bindung begründet. Eine schwächere Bindung benötigt energieärmere Strahlung zur Anregung der Schwingung.

Tabelle 13: Guanidinschwingung im IR-Spektrum von **L17**, **L18**, **[L17H₂][ZnCl₄]**, **[L18H₂][ZnCl₄]**, **K17**, **K18a**.

	L17	[L17H₂][ZnCl₄]	K17	L18	[L18H₂][ZnCl₄]	K18a
$\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{gua}})$ [cm^{-1}]	1597	1606, 1568	1595, 1564	1651	1620, 1594	1563, 1501

3.2.3 Synthese und Charakterisierung von Zinkchloridokomplexen mit Guanidinliganden basierend auf Camphersäure

Es konnten Einkristalle der Zinkchloridokomplexe mit dem Monoaminhybridguanidinliganden **L25*** und **L26** erhalten werden (Abbildung 21). In beiden Komplexen $[\text{Zn}(\text{TMGca})\text{Cl}_2]$ **K25** und $[\text{Zn}(\text{DMEGca})\text{Cl}_2]$ **K26a** befinden sich zwei Moleküle in der asymmetrischen Einheit. Da beide Konformere ähnliche Bindungslängen und -winkel haben, wird nur jeweils eine genauer diskutiert. Die Einkristalle können durch die Umsetzung des gelösten Zinksalzes mit Ligand in THF und anschließendem Eindiffundieren von Diethylether erreicht werden. **K25** kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ ($Z = 8$) und **K26a** monoklin in $P2_1$ ($Z = 4$). Beide kristallisieren in einer Sohnke-Raumgruppe, welches einen Hinweis auf eine enantiomerenreine Kristallisation liefert. Denn nur in einer Sohnke-Raumgruppe können enantiomerenreine, chirale Verbindungen auskristallisieren. Das Zinkatom ist vierfach von einem primären Amindonor, einem Guanidindonor und zwei Chloridionen koordiniert. Wie zuvor beschrieben, besitzt die Aminogruppe (2,053(3); 2,065(4) Å) eine schwächere Donorkraft als die Guanidino-Gruppe (1,986(3); 2,013(4) Å) (Tabelle 14). Der ZnN_2 -Winkel beträgt ca. 100° und der Ebenenwinkel \angle ($\text{ZnCl}_2, \text{ZnN}_2$) liegt bei 80° . Der Strukturparameter τ_4 zeigt einen Wert bei 0,88 / 0,89 und spiegelt eine verzerrt tetraedrische Struktur wider. Die Delokalisierung der Guanidin-Doppelbindung ist durch den Strukturparameter ρ beschrieben. Beide Komplexe haben einen Wert von 0,96 / 0,97, welcher einer moderaten Delokalisierung entspricht. Die Intraguanidinverdrillung für **K25** ist aufgrund der freien Rotation der Methylgruppen der TMG-Einheit deutlich ausgeprägter als für **K26a**.

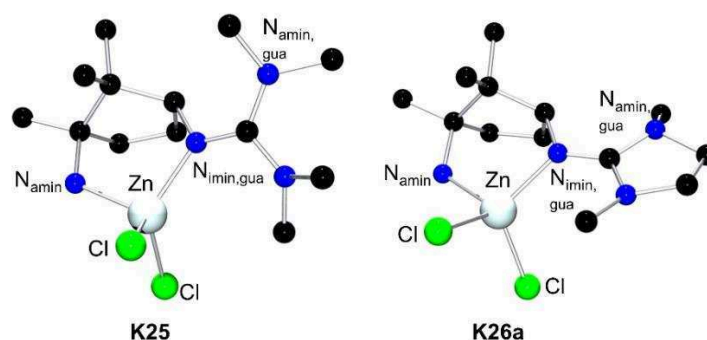
Abbildung 21: Molekülstrukturen von **K25** und **K26a**. H-Atome sind aufgrund der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Tabelle 14: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von **K25** und **K26a**.

	K25	K26a
Zn-N_{imin,gua} [Å]	1,986(3)	2,013(4)
Zn-N_{amin} [Å]	2,053(3)	2,065(4)
Zn-Cl [Å]	2,246(2); 2,284(1)	2,261(2); 2,292(2)
N_{amin}-Zn-N_{imin,gua} [°]	99,8(2)	100,3(2)
∠ (ZnCl₂, ZnN₂) [°]	80,3	80,6
ρ^[a]	0,97	0,96
τ₄^[b]	0,89	0,88
Intraguandinverdrillung^[c]	35,6	13,1

[a] $\rho = \frac{2a}{(b+c)}$ mit $a = d(\text{C}_{\text{gua}}-\text{N}_{\text{imin,gua}})$ und b und $c = d(\text{C}_{\text{gua}}-\text{N}_{\text{amin,gua}})$.^[148] [b] $\tau_4 = \frac{360^\circ - (\alpha + \beta)}{141^\circ}$.^[160] [c] Diese Verdrillung zeigt den Winkel zwischen den Ebenen von $\text{N}_{\text{imin,gua}}$, $\text{N}_{\text{amin,gua}}$, $\text{N}_{\text{amin,gua}}$ und C_{gua} , C_{Alk} , C_{Alk} . Zwei Ebenenwinkel existieren für jede Guanidineinheit. Der Mittelwert aller Ebenenwinkel wird gebildet.

In Tabelle 15 sind die Guanidinschwingungen und die ¹³C-NMR-Signale der Monoaminhybridguanidinkomplexe **K25-K26a** aufgelistet. Die Guanidinbanden sowie die ¹³C-NMR-Signale der Guanidineinheit weisen bei beiden Komplexen die gleiche Verschiebung auf. Im Vergleich zu den Monoaminhybridguanidinliganden ist die Guanidinbande zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben und die ¹³C-NMR-Signale stärker tieffeldverschoben. Durch die Koordination des Guanidinstickstoffatoms an das Zinkion wird die $\text{C}_{\text{gua}}-\text{N}_{\text{imin,gua}}$ -Bindung geschwächt und die Elektronendichte am Guanidinkohlenstoffatom vermindert.

Tabelle 15: Guanidinbanden und ¹³C-NMR-Signale der Guanidineinheit von **K25** und **K26a**.

	Guanidinbande IR [cm ⁻¹]	¹³ C-NMR-Signale Guanidineinheit [ppm]
K25	1594, 1559	165,0
K26a	1583	163,7

3.2.4 Synthese und Charakterisierung von Zinkbromidkomplexen mit Guanidinliganden

Bei der Umsetzung von Zinkbromid mit Guanidinliganden konnten Molekülstrukturen von $[\text{Zn}(\text{TMG}_2\text{thf})\text{Br}_2]$ **K15b**, $[\text{Zn}(\text{trans-DMEG}_2(1,2)\text{ch})\text{Br}_2]$ **K18b** und $[\text{Zn}(\text{DMEGca})\text{Br}_2]$ **K26b** erhalten werden (Abbildung 22). Diese wurden analog zu den Zinkchloridkomplexen erhalten. Das Salz und der Ligand wurden separat in THF gelöst und langsam zusammengegeben. In die klare Lösung wurde Diethylether eindiffundiert. Die erhaltenen Kristalle wurden vollständig charakterisiert (Einkristallröntgenstrukturanalyse, NMR-, IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie). Bei **K18b** und **K26b** existieren zwei Konformere in der asymmetrischen Einheit. Diese stimmen in ihren

Bindungslängen/-winkeln überein und somit wird nur ein Konformer diskutiert. Alle drei Strukturen kristallisieren monoklin in den Raumgruppen $P2_1/n$ (**K15b**), $P2_1/c$ (**K18b**) und $P2_1$ (**K26b**). Zwei der Zinkkomplexe besitzen einen Bisguanidinliganden, welcher über beide Guanidinstickstoffdonoren koordiniert (**K15b**, **K18b**). Bei dem dritten Komplex handelt es sich um ein Monoaminhybridguanidinkomplex **K26b** bei dem ein primärer Aminodonor und ein Guanidinstickstoffdonor an das Zinkion koordiniert. Ebenso wie in den Zinkchloridokomplexen sind die Zinkionen in den Zinkbromidokomplexen verzerrt tetraedrisch umgeben. Bei **K26b** kann deutlich gezeigt werden, dass der N_{amin} -Donor (2,041(5) Å) eine längere Bindung zu dem Zinkion als der $N_{\text{imin,gua}}$ -Donor (2,006(5) Å) aufweist (Tabelle 16), welches auf den stärkeren Donorcharakter des $N_{\text{imin,gua}}$ -Atoms hinweist. Einen Unterschied der Zinkbromidokomplexe zu den Zinkchloridokomplexen ist in der Zn-Br-/Zn-Cl-Bindungslänge gezeigt. Diese ist aufgrund des größeren Ionenradius des Bromions länger als die Zn-Cl-Bindung. Alle weiteren Winkel und Strukturparameter weisen Ähnlichkeiten zu den analogen Zinkchloridokomplexen auf.

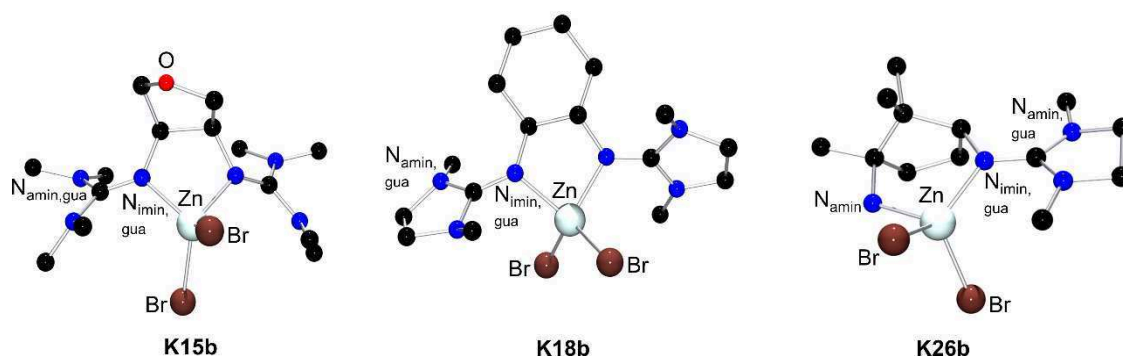


Abbildung 22: Molekülstrukturen von **K15b**, **K18b** und **K26b**. H-Atome sind aufgrund der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Tabelle 16: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von **K15b**, **K18b** und **K26b**.

	K15b	K18b	K26b
Zn-$N_{\text{imin,gua}}$ [Å]	2,013(3)	2,046(3)	2,006(5)
Zn-$N_{\text{imin,gua}}$ [Å]	2,031(3)	2,044(3)	2,041(5)*
Zn-Br [Å]	2,374(1); 2,383(1)	2,386(1); 2,388(1)	2,395(2); 2,434(2)
$N_{\text{amin}}\text{-Zn-}N_{\text{gua}}$ [°]	83,9(2)	84,6(1)	101,3(2)
\angle (ZnBr₂,ZnN₂) [°]	82,7	76,3	83,4
ρ^[a]	0,96; 0,97	0,95; 0,96	0,97
τ_4^[b]	0,87	0,84	0,87
Intraguanidinverdrillung^[c]	32,7	14,3	7,1

[a] $\rho = \frac{2a}{(b+c)}$ mit $a = d(\text{C}_{\text{gua}}\text{-}N_{\text{imin,gua}})$ und b und $c = d(\text{C}_{\text{gua}}\text{-}N_{\text{amin,gua}})$.^[148] [b] $\tau_4 = \frac{360^\circ - (\alpha + \beta)}{141^\circ}$.^[160] [c] Diese Verdrillung zeigt den Winkel zwischen den Ebenen von $N_{\text{imin,gua}}$, $N_{\text{amin,gua}}$, $N_{\text{amin,gua}}$ und C_{gua} , C_{Alk} , C_{Alk} . Zwei Ebenenwinkel existieren für jede Guanidineinheit. Der Mittelwert aller Ebenenwinkel wird gebildet. * Zn- N_{amin}

3.2.5 Synthese und Charakterisierung eines Bisguanidinliganden mit Zinktriflat

In vorangegangenen Arbeiten konnte gezeigt werden, dass Bis(chelat)-Triflatokomplexe eine sehr hohe Aktivität in der Lactidpolymerisation besitzen, deshalb wurde ein Fokus auf die Kristallisation solcher Bis(chelat)-Komplexe gelegt. Da durch die verschiedensten Kristallisationsmethoden keine Einkristalle erhalten werden konnten, wurde versucht, ein amorphes Pulver zu synthetisieren. Es wurde mit dem Ligand **L20** und Zinktriflat ein weißes Pulver erhalten, welches weitgehend charakterisiert wurde (Abbildung 23). Es konnte mithilfe der ESI-Massenspektrometrie die Existenz eines Bis(chelat)-Komplexes nachgewiesen werden (Abbildung 24).

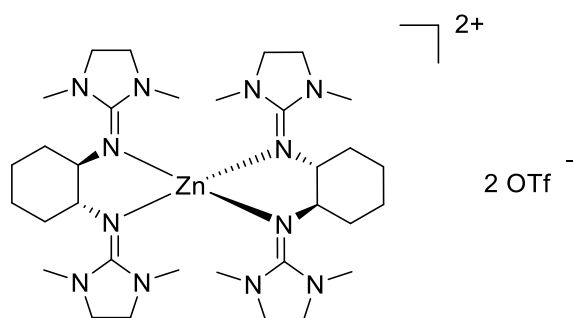


Abbildung 23: Bis(chelat)-Komplex **K20b** von *R,R*-DMEG₂(1,2)ch **L20** mit Triflat als Gegenion.

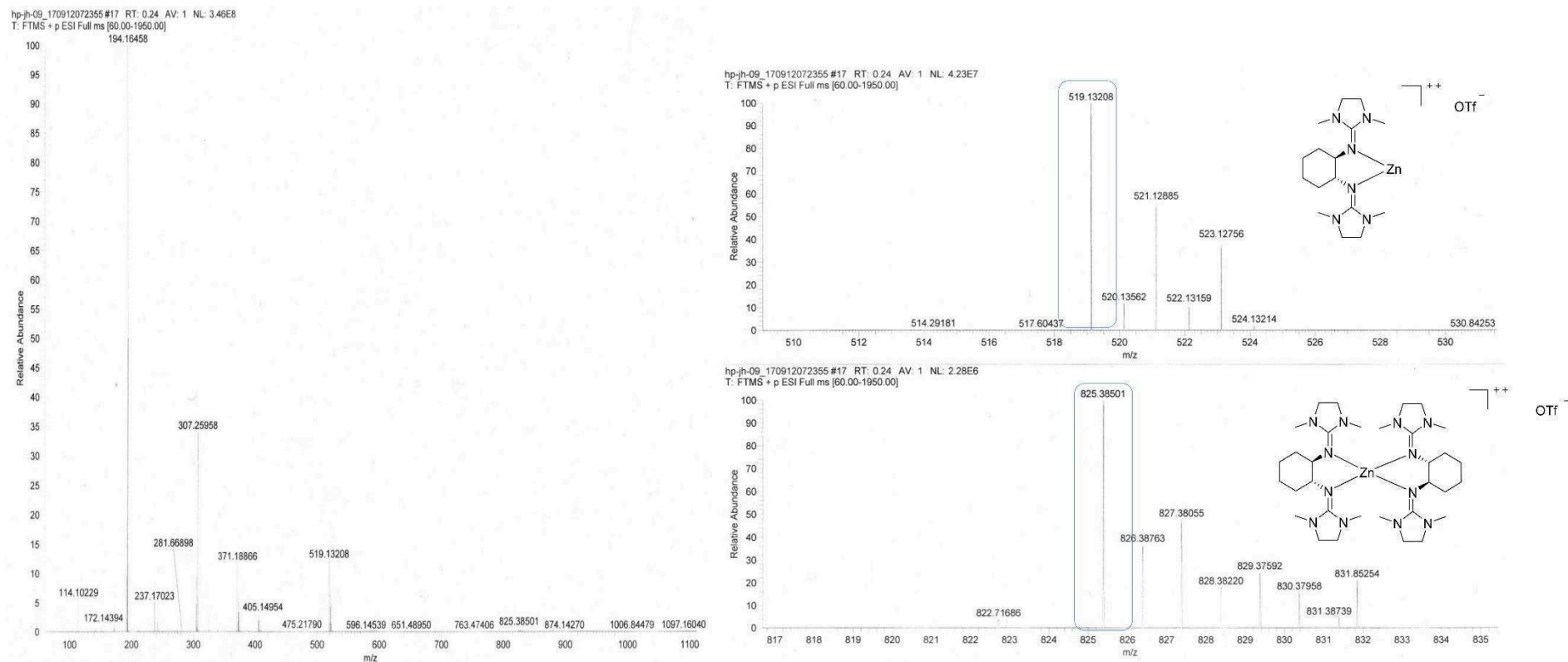
In Abbildung 24 ist das komplette ESI-Massenspektrum des Komplexes **K20b** dargestellt. Hierbei sind im Bereich von 519 g/mol und 825 g/mol Fragmentationenpeaks zu erkennen, welche dem Komplex zugeordnet werden können. In Abbildung 24 werden diese Bereiche vergrößert dargestellt, um somit die Isotopenverteilung mit den theoretischen Ergebnissen aus den Maspec-Spektren (Anhang 7, Abbildung 51) vergleichen zu können. Die Isotopenpeaks im Bereich von 825 – 832 g/mol werden dem Kation $\{[Zn((R,R)\text{-DMEG}_2(1,2)\text{ch})_2](\text{OTf})\}^+$ des Komplexes zugeordnet. Die weitere vergrößerte Aufnahme in Abbildung 24 zeigt Isotopenpeaks im Bereich 519 – 524 g/mol. Diese weisen auf ein weiteres Zerfallsprodukt des **K20b**-Komplexes hin. Hierbei wurde **K20b** zu $\{[Zn((R,R)\text{-DMEG}_2(1,2)\text{ch})](\text{OTf})\}^+$ fragmentiert. Wird das Isotopenmuster der gemessenen Spektren (Abbildung 24) mit den berechneten Isotopenspektren verglichen (Anhang 7, Abbildung 51), wird eine gute Übereinstimmung der relativen Intensitäten erhalten. Dies ist ein Hinweis auf die obige Molekülstruktur. Ein weiterer Hinweis auf die erfolgreiche Synthese von **K20b** zeigt das gemessene IR-Spektrum. Dieses zeigt neben der Guanidinschwingung ($\tilde{\nu} = 1564 \text{ cm}^{-1}$) auch eine sehr intensive Triflatschwingung bei 1029 cm^{-1} . Die Guanidinschwingung ist im Vergleich zu der Schwingung im Liganden um 100 cm^{-1} verschoben. Diese Verschiebung wird durch die Koordination des Liganden an das Zinkmetall begründet. Hierbei wird die Bindung der $C_{\text{gua}}\text{-N}_{\text{imin,gua}}$ geschwächt. Die Triflatschwingung wird zudem im Komplex detektiert, welche im Vergleich zum reinen Zinktriflatsalz nur sehr gering

3 Ergebnisse und Diskussion

verschoben ist (Tabelle 17). Diese geringe Verschiebung wurde auch bei vorangegangenen Arbeiten erhalten.^[163]

Tabelle 17: Charakteristische Schwingungsbanden von **L20**, **K20b** und Zinktriflat.

	L20	K20b	Zn(OTf)₂
	Schwingungsbande $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]		
ν (C=N_{imin,gua})	1661	1564	-
ν (C-F)	-	1029	1034

Abbildung 24: Komplettes ESI-Massenspektrum von **K20b** (links) und vergrößerte Ausschnitte aus dem ESI-Spektrum (rechts).

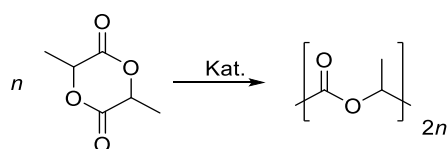
3.2.6 Zusammenfassung

Alle Komplexe wurden durch NMR- und IR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie und Einkristallröntgenstrukturanalyse vollständig charakterisiert. Sie sind luftstabil und hydrolysieren nicht. Bei allen Mono(chelat)-Komplexen ist das Zinkatom vierfach von zwei Halogenidionen und von einem bzw. zwei Guanidinstickstoffdonoren und einem oder keinem Amindonor koordiniert. Die verzerrt tetraedrische Anordnung ist durch den τ_4 -Wert beschrieben. Die Koordination des $N_{\text{imin,gua}}$ -Donors zum Zinkion resultiert in einer kürzeren Bindungslänge, welche auf einen stärkeren Donorcharakter im Vergleich zum N_{amin} -Donor, hinweist. Zusätzlich zeigen alle DMEG-Komplexe im Vergleich zu den entsprechenden TMG-Komplexen eine tendenziell längere Zn- $N_{\text{imin,gua}}$ -Bindung auf. Monoaminhybridguanidinkomplexe weisen eine kürzere Zn- $N_{\text{imin,gua}}$ -Bindungslänge im Vergleich zu den Hybrid- und Bisguanidinkomplexen auf.

Bei den Zinkchloridokomplexen konnte anhand des ^{13}C -NMR-Spektrums gezeigt werden, dass die Guanidinkohlenstoffsignale im Vergleich zu den Signalen der entsprechenden Liganden tieffeldverschoben sind. Durch die Komplexbildung wird die Elektronendichte am Guanidinkohlenstoffatom verringert, welche zu der Verschiebung führt. Zusätzlich konnte bei den Monoaminhybridguanidinkomplexen gezeigt werden, dass die Guanidinbande eine geringere energetische Schwingung und somit eine schwächere Bindung im Vergleich zu den entsprechenden Liganden aufweist. Dies ist durch die Koordination an ein Metallzentrum bedingt.

3.3 Ringöffnungspolymerisation von *rac*-Lactid

Das Hauptziel dieser Arbeit ist es neben neuem Ligandendesign und Komplexsynthesen, diese dargestellten Katalysatoren anschließend in der Ringöffnungspolymerisation von Lactid zu testen (Schema 17). Dabei ist es besonders wichtig auf die industrielle Nutzung einzugehen. Das Ziel hierbei ist, stabile Komplexsysteme zu synthetisieren, welche technisches Lactid (ohne weitere Aufreinigung) mit hohen Molmassen kontrolliert polymerisieren.



Schema 17: Katalysierte ROP von Lactid.

In vorangegangenen Arbeiten bewiesen Bis(chelat)-Guanidinkomplexe eine bessere Aktivität in der Lactidpolymerisation als vergleichbare Mono(chelat)-Guanidinkomplexe.^{[48][98][101][127]} Als Beispiel konnte mit den Zinkchlorido-Guanidinchinolinkomplexen ($[\text{Zn}(\text{TMG}/\text{DMEGqu})\text{Cl}_2]$) keine Aktivität in

der Schmelzpolymerisation nachgewiesen werden, wohingegen die entsprechenden Bis(chelat)-Komplexe einen vollständigen Umsatz nach 24 h mit sehr hohen Molmassen lieferten.^{[98][127][129]} Die Herausforderung liegt nun darin, Zinkchloridkomplexe mit einer guten Aktivität in der Schmelze zu erhalten. Es werden ausgewählte Komplexe, welche in Kapitel 3.2 beschrieben worden sind, getestet. Hierbei wird vor allem der Einfluss der unterschiedlichen Brückeneinheit sowie der Unterschied zwischen Hybrid- und Bisguanidinliganden genauer erforscht. Es wird die Geschwindigkeit der Katalyse durch Mono(chelat)- im Vergleich zu den Bis(chelat)-Komplexen überprüft. Weiterhin wird der Unterschied zwischen Chlorido- und Bromido-Gegenionen genauer betrachtet. Zudem wird überprüft, ob die chiralen Komplexe die Taktizität des resultierenden Polymers beeinflussen können. Mit ausgewählten Zinkchloridkomplexen werden verschiedene Optimierungsmethoden durchgeführt, um zu überprüfen, ob die Qualität des Lactids bzw. die Addition eines Koinitiators Auswirkungen auf die Polymerisation haben. Hierbei werden zusätzlich Endgruppenanalysen der Polymere durchgeführt.

Zur Untersuchung der Polymerisationskinetiken werden die Umsätze *via* ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt. In Abbildung 25 ist ein ¹H-NMR-Spektrum exemplarisch dargestellt. Es treten zwei Signalgruppen auf. Die Signalgruppe im Tieffeld resultiert von der CH-Gruppe im Lactidring. Die CH₃-Gruppe des Lactids befindet sich im Hochfeld bei ca. 1,5 ppm. Zur Umsatzbestimmung wird die Signalgruppe bei 1,5 ppm genauer betrachtet, da diese eine höhere Intensität zeigt. Neben dem Multiplett der CH₃-Gruppe des Polylactids bei 1,55 ppm treten drei weitere Peaks auf: zwei Dubletts bei 1,68 und 1,63 ppm, welche von dem Lactidmonomer (*meso*- bzw. *rac*-Lactid) stammen, und ein Multiplett im Hochfeld bei 1,44 ppm, welches die zyklischen Oligomere widerspiegelt. Das exemplarische ¹H-NMR-Spektrum weist einen Umsatz von 39 % auf. Durch die Bestimmung der Integrale kann über die Formel 2 der Umsatz bestimmt werden.

$$U = \frac{[PLA]}{[PLA] + [meso-Lactid] + [rac-Lactid] + [zykl. Oligomere]} \quad (2)$$

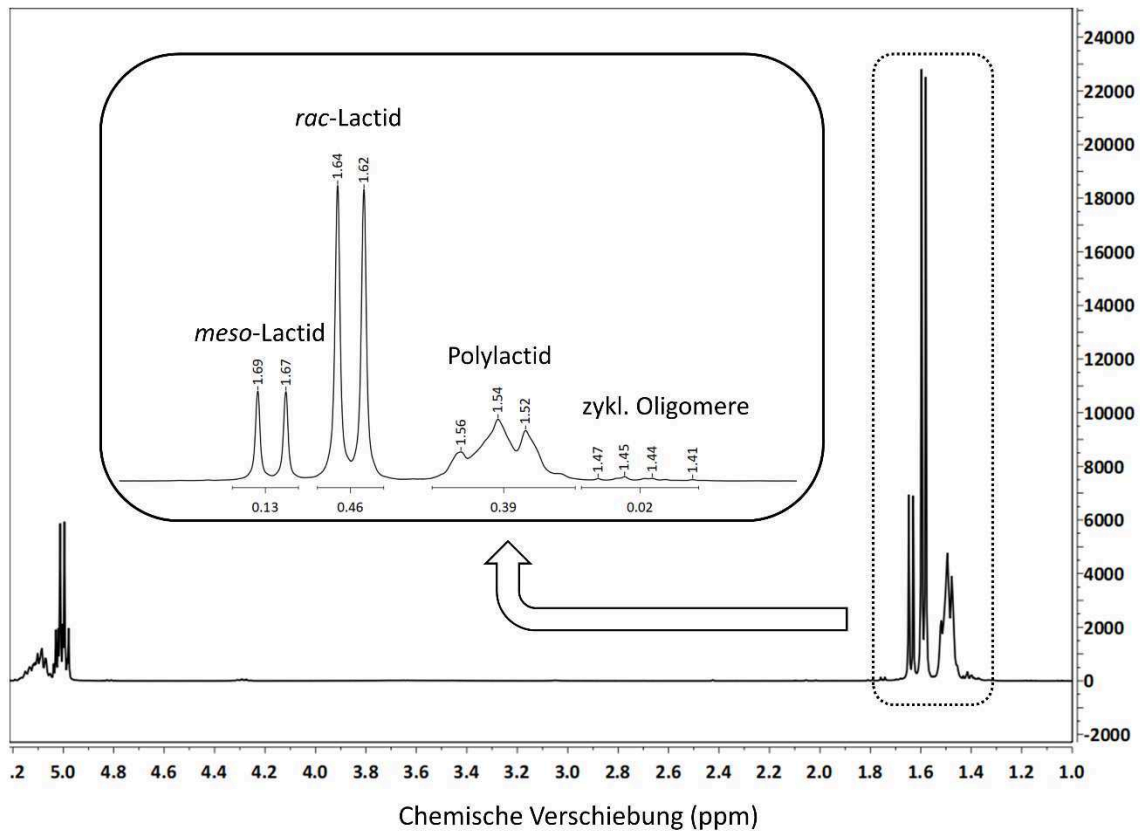
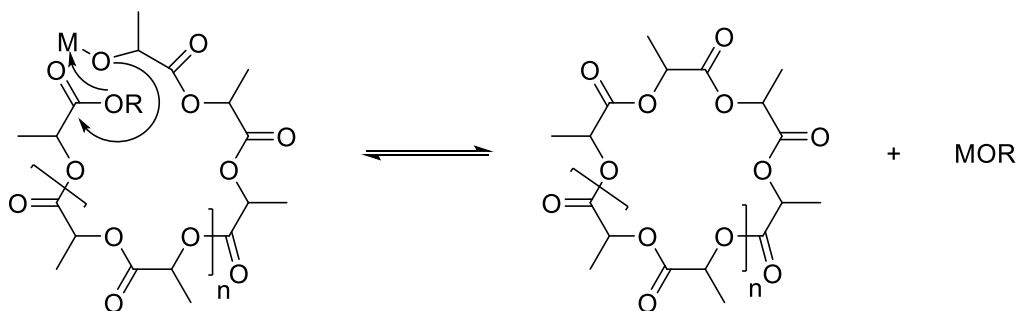


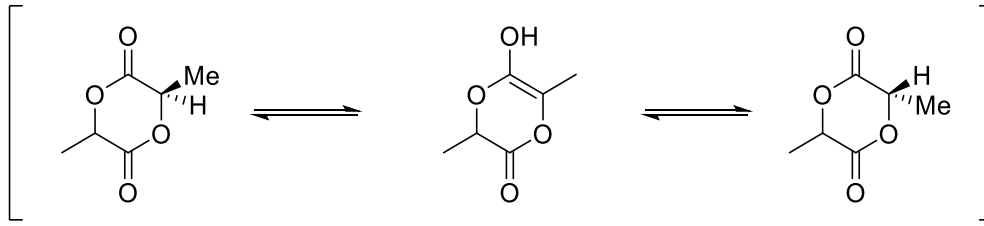
Abbildung 25: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eines PLA-Polymerisationsgemisches.

Zyklische Oligomere können durch intramolekulare Umesterungen auftreten (Schema 18), wodurch die Molmasse verkürzt und die Molmassenverteilung verbreitert wird.^[15]



Schema 18: Intramolekulare Umesterung bei Polylactid.

Meso-Lactid kann durch die Metallkomplex-katalysierte Keto-Enol-Tautomerie gebildet werden. Hierbei geht die Stereoinformation verloren (Schema 19). Welche der Nebenreaktionen wie oft auftritt, hängt von dem Katalysator, der Temperatur und der Reaktionszeit ab.



Schema 19: Keto-Enol-Tautomerie von Lactid.

Eine kontrollierte ROP von Lactid erfolgt über den Koordinations-Insertions-Mechanismus. Dieser basiert auf einer kontrollierten Reaktion erster Ordnung. Die Konzentration des Katalysators bleibt während der Polymerisation konstant. Ab einem Umsatz von 80 % ist das Reaktionsgemisch aufgrund der hohen Konzentration an Polylactid sehr viskos und die Wahrscheinlichkeit, dass eine PLA-Kette auf ein Monomermolekül stößt, sinkt. Somit sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit meist. Die Geschwindigkeitskonstante (k_{app} in s^{-1}) des linearen Bereichs wird aus dem Umsatz ermittelt. Im Folgenden wird dieser Zusammenhang hergeleitet.

$$v = -\frac{d[LA]}{dt} = k_{app} \cdot [LA] \quad (3)$$

Durch Integration von Formel 3 kann Gleichung 4 erhalten werden.

$$\int_{[LA]_0}^{[LA]_t} \frac{d[LA]}{[LA]} = \int_{t_0}^t -k_{app} dt \quad (4)$$

Das Lösen der Integrale führt zu Formel 5. Diese zeigt den Zusammenhang zwischen der Zeit und dem natürlichen Logarithmus der Lactidkonzentration.

$$\ln\left(\frac{[LA]_t}{[LA]_0}\right) = -k_{app} \cdot t \quad (5)$$

Der Umsatz U wird bestimmt durch die Lactidkonzentration zum Zeitpunkt $t = 0$ ($[LA]_0$) und die Konzentration zu einem beliebigen Zeitpunkt t ($[LA]_t$) geteilt durch die Lactidkonzentration zu $t = 0$ ($[LA]_0$) (Formel 6).

$$U = \frac{[LA]_0 - [LA]_t}{[LA]_0} \quad (6)$$

Wird Gleichung 6 in Formel 5 eingesetzt, kann der für die kinetischen Untersuchungen notwendige Zusammenhang hergestellt werden.

$$\ln\left(\frac{[LA]_0}{[LA]_t}\right) = \ln\left(\frac{1}{1-U}\right) = k_{app} \cdot t \quad (7)$$

Durch die Auftragung der Zeit t gegen $\ln\left(\frac{1}{1-U}\right)$ kann die Geschwindigkeitskonstante k_{app} bestimmt werden.

Die Eigenschaften von Polymeren können durch deren Mikrostruktur eingestellt werden. So ist beispielsweise isotaktisches Polylactid semikristallin mit einem Schmelzpunkt von 170 °-180 °C. Ataktisches Polylactid ist amorph und hat einen Schmelzpunkt von 130 °C. Die Mikrostruktur kann durch chirale Komplexe, sowie Lösungsmittel und Polymerkettenende gesteuert werden. In dieser Arbeit wurden chirale Komplexsysteme synthetisiert, um deren Einfluss auf die Taktizität zu überprüfen. Die Taktizität wird durch die Stellung der Methylgruppen des Polylactids überprüft. Mithilfe eines homonuklear entkoppelten ^1H - bzw. ^{13}C -NMR-Spektrums kann die Taktizität des resultierenden Polymers bestimmt werden.^{[38][39]} Hierbei werden die Signale der unterschiedlich angeordneten Methylgruppen entkoppelt. In Abbildung 26 sind die aufgespalteten Signale Lactid-Tetraden zugeordnet. Es kommt auf die Insertionsrichtung des Lactidmoleküls an, welche Tetraden gebildet wird. Laut dem Bovey-Formalismus steht „i“ für eine *iso*- und „s“ für eine *syn*-Beziehung zwischen zwei Stereozentren. Bei der Herstellung von isotaktischem PLA aus L-Lactid entsteht SSSS als Tetraden, welches der -iii-Sequenz entspricht.^{[38][164]}

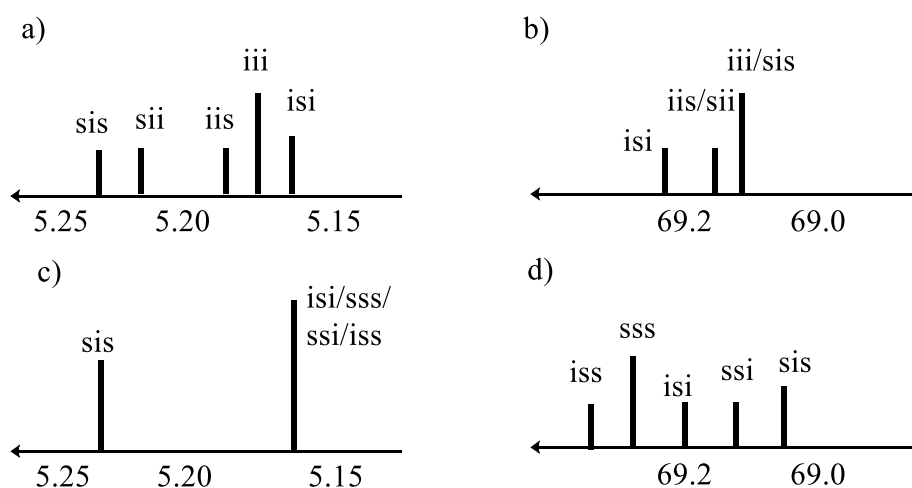


Abbildung 26: Schematische Darstellung der chemischen Verschiebung (ppm) der Tetraden von PLA in einem homonuklear entkoppelten a) ^1H -NMR- bzw. b) ^{13}C -NMR-Spektrum von PLA aus *rac*-Lactid, c) ^1H -NMR- bzw. d) ^{13}C -NMR-Spektrum von PLA aus *meso*-Lactid.^[38]

Durch Formel 8 kann die Taktizität bestimmt werden. Der P_r -Wert gibt die Wahrscheinlichkeit der Bildung einer neuen racemischen Diade (Wahrscheinlichkeit für heterotaktische Kettenverknüpfung) an.^[38] Hierbei wird nur das *sis*-Integral benötigt.

$$P_r = \sqrt{2 \cdot [\textit{sis}]} \quad (8)$$

Das resultierende Polymer wird anschließend durch Gelpermeationschromatographie analysiert. Hierbei sind drei Größen von ausschlaggebender Bedeutung. Die zahlengemittelte Molmasse M_n , M_w für die gewichtsgemittelte Molmasse und PD für den Quotienten aus gewichtsgemittelter und

zahlengemittelter Molmasse. Die Polydispersität (PD) kann durch Formel 9 bestimmt werden. Bei einer kontrollierten Reaktion liegt dieser Wert im Optimalfall zwischen 1,00 und 1,50.

$$PD = \frac{M_w}{M_n} \quad (9)$$

3.3.1 Optimierung der verschiedenen Polymerisationstechniken

Zunächst muss die Polymerisationstechnik optimiert werden. Im Lactidmonomer gibt es neben Milchsäureverunreinigungen auch Wasser als Verunreinigung. Diese Verunreinigung beeinflusst die Polymerisation maßgeblich, da das enthaltene Wasser zusätzlich die Polymerisation initiiert. Dadurch kann die Reaktionsgeschwindigkeit und die Molmasse der Polymere beeinflusst werden. Somit ist es essentiell, den Wassergehalt des Lactids konstant zu halten, um die Polymerisationen reproduzieren und mit anderen Polymerisationen vergleichen zu können. Zu Beginn wurden zwei verschiedene Polymerisationsmethoden verwendet. Bei den Polymerisationskinetiken, die in Abbildung 27 gezeigt sind, beträgt das Verhältnis Lactid zu Katalysator 500:1 und die Temperatur 150 °C. Die Unterschiede sind die unterschiedliche Dauer der Trocknung des Lactidmonomers, die Verwendung unterschiedlicher Mörser, und die Verschliessung der Reaktionsgefäße. Bei Polymerisation I (orangefarbene Gerade) wurde das Lactid drei Tage am Hochvakuum (5×10^{-2} mbar) getrocknet, der Katalysator **K1*** wurde ausserhalb der Box abgewogen und beide Edukte in eine Glovebox eingeschleust. Das Homogenisieren fand in einem Mörser aus Porzellan statt. Das Reaktionsgemisch wurde in Reaktionsgefäße gefüllt, welche mit einem Glasstopfen verschlossen wurden. Bei Polymerisation II (blaue Gerade) fand die Homogenisierung in einem Achat-Mörser statt. Die Homogenisierungsdauer war bei beiden Polymerisationsvarianten gleich lang. Das Lactid und der Katalysator wurden vier Tage bei 40 °C am Hochvakuum (5×10^{-2} mbar) getrocknet, und die Reaktionsgefäße wurden luftdicht mit Schliff fett und einer Gabelklemme verschlossen. Die Reaktionszeit betrug zwischen 20 Minuten und 23 Stunden. Da nach fünf Minuten das Gemisch geschmolzen ist, wurde dies als die Startzeit gewählt. Die Polymeransätze werden nach der gewünschten Zeit zur Beendigung der Polymerisation aus dem Heizofen genommen und unter Wasser abgekühlt. Das Gemisch wird in wenig Dichlormethan gelöst, und ein Aliquot wird für die Umsatzbestimmung mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie entnommen. Der Rest wird in eisgekühltem Ethanol gefällt und im 50 °C-Ofen getrocknet.

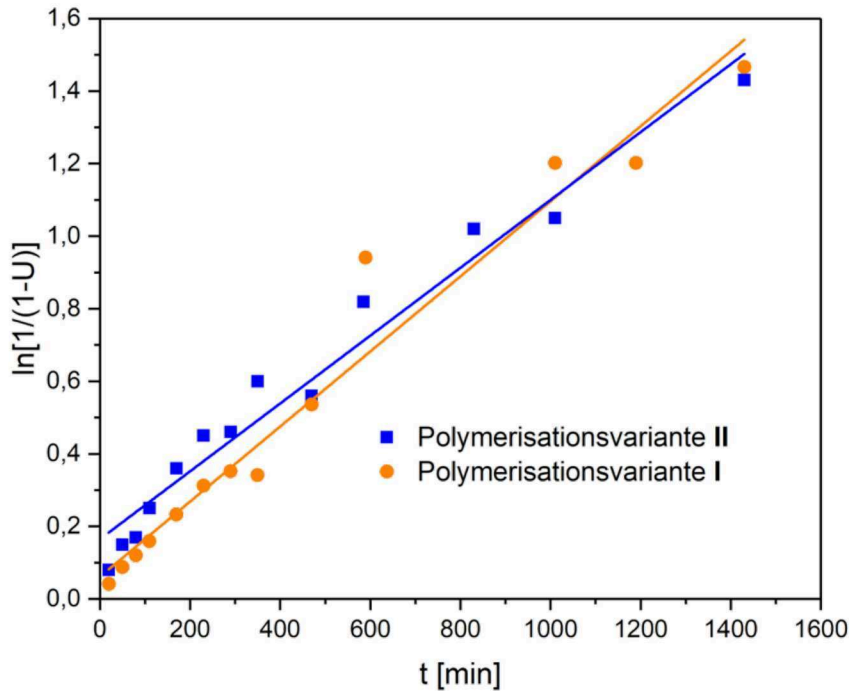


Abbildung 27: Auftragung der Messdaten ($\ln[1/(1-U)]$) gegen t) der Polymerisation von techn. *rac*-Lactid mit **K1*** $[\text{Zn}(\text{TMGDmae})\text{Cl}_2]$ im Verhältnis 500:1 bei 150 °C. Orangefarbene Messreihe: Lactid drei Tage am Hochvakuum getrocknet, Katalysator außerhalb der Box abgewogen, vermörsert im Porzellanmörser. Blaue Messreihe: Lactid und Katalysator vier Tage am Hochvakuum bei 40 °C getrocknet, Katalysator außerhalb der Box abgewogen, vermörsert im Achat-Mörser, Reaktionsgefäß mit Schliff Fett und Gabelklemme verschlossen.

Beide Polymerisationen spiegeln eine gut kontrollierte Reaktion pseudo-1. Ordnung wider. Die Umsätze sind bei beiden Polymerisationen nach 23 Stunden komplett ($U = 76 - 77\%$). Die Reaktionsgeschwindigkeit ist ebenso bei beiden Polymerisationen nahezu identisch. Jedoch produziert Polymerisation I nach 3 h ein bräunliches Polymer, was auf die nicht dicht verschlossenen Reaktionsgefäße zurückzuführen ist. Hierbei oxidiert der Katalysator durch gewisse Mengen an Sauerstoff. Zudem kann bei Polymerisation I kein Polymer in eisgekühltem Ethanol gefällt werden, da mehr Ketten aufgrund größerer Mengen an Verunreinigungen, wie Wasser, initiiert werden und somit kürzere Ketten gebildet werden. Bei Polymerisation II konnten nach 23 Stunden Polymere mit einer Molmasse von 18.000 g/mol und einem PD-Wert von 1,63 erhalten werden (Tabelle 18). Die Molmassen sind im Vergleich zu den theoretischen Molmassen ($M_{n,\text{theor.}} = 55.000 \text{ g/mol}$) deutlich kürzer. Der Grund hierfür sind ebenso Wasserreste im Lactidmonomer, welche als zusätzliche Initiatoren fungieren.

Tabelle 18: Umsatz, M_n und PD-Wert nach 23 h und k_{app} von Polymerisation I und II.

Polymerisation	Umsatz [%] ^[a]	M_n [g/mol] ^[b]	PD ^[b]	k_{app} [10^{-5} s^{-1}] ^[c]
I (orangefarbene Gerade)	77	-*	-*	$1,7 \pm 0,1$
II (blaue Gerade)	76	18.000	1,63	$1,5 \pm 0,1$

Polymerisationsbedingungen: Lösungsmittelfrei, 150 °C, M/K = 500/1. [a] Integration der Methinregion der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren. [b] Bestimmt durch Gelpermeationschromatographie (GPC) in THF. [c] Geschwindigkeitskonstante bestimmt durch $\ln[1/(1-U)]$ gegen Zeit. * Ketten sind für die GPC-Messung zu kurz.

Um die Reproduzierbarkeit zu überprüfen, wurde die Polymerisationsvariante I mit **K1*** dreimal durchgeführt (Abbildung 28). Eine sehr gute Übereinstimmung der drei Polymerisationen ist zu erkennen. Die k_{app} -Werte und die Umsätze nach 23 h sind für alle drei Polymerisationen nahezu identisch (Tabelle 19).

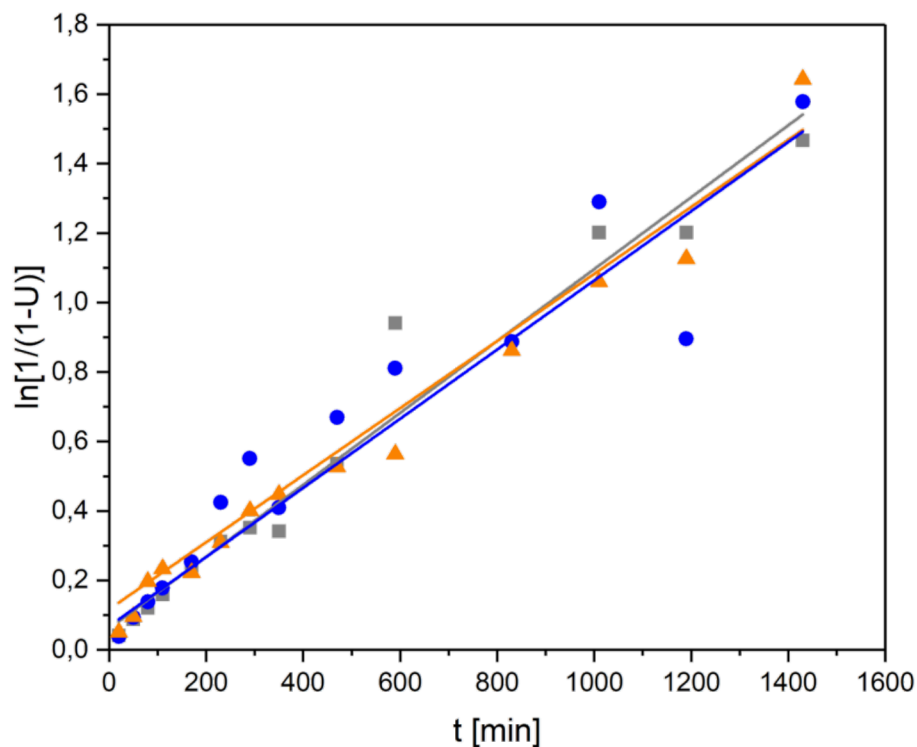


Abbildung 28: Reproduzierbarkeits-Experiment. Unterschiedliche Farben symbolisieren die unterschiedlichen Reaktionsreihen. Auftragung der Messdaten ($\ln[1/(1-U)]$ gegen t) der Polymerisation von techn. *rac*-Lactid im Verhältnis 500:1, 150 °C, Katalysator **K1***, Polymerisation I.

Tabelle 19: Reproduzierbarkeit der Polymerisation I mit **K1***. Umsatz nach 23 h und k_{app} .

Kinetik	Umsatz [%] ^[a]	k_{app} [10^{-5} s^{-1}] ^[b]
Orangefarbene (I)	77	$1,7 \pm 0,1$
Blau	80	$1,7 \pm 0,1$
Grau	81	$1,7 \pm 0,1$

Polymerisationsbedingungen: Lösungsmittelfrei, 150 °C, M/K = 500/1. [a] Integration der Methinregion der ¹H-NMR-Spektren. [b] Geschwindigkeitskonstante bestimmt durch $\ln[1/(1-U)]$ gegen Zeit.

Im Folgenden wurde eine neue Polymerisationsvariante entwickelt, um die Reproduzierbarkeit und die einzelnen Polymerisationen untereinander exakt vergleichen zu können. Mit einem weiteren Katalysator **K15a** wurden zwei verschiedene Polymerisationsvarianten getestet. Das Verhältnis betrug 500:1 und die Reaktionstemperatur 150 °C. Polymerisation **I** wurde zuvor schon beschrieben. Bei Polymerisation **III** ist das technische Lactid originalverpackt in eine Glovebox eingeschleust worden und wurde dort in einem Gefrierschrank bei -33 °C gelagert. Der Katalysator wurde am Hochvakuum für mehrere Tage getrocknet und anschließend in eine Glovebox eingeschleust. Beides wurde in einer Glovebox in einem Achatmörser vermengt und anschließend in die Reaktionsgefäße gefüllt. Diese wurden luftdicht verschlossen und in einem Reaktionsofen auf die entsprechende Temperatur gebracht. Nach 10 h ist in beiden Polymerisationsansätzen die Polymerisation beendet ($U = 79 - 83 \%$) (Tabelle 20). Die Reaktionsgeschwindigkeit zeigt in beiden Varianten die gleiche Geschwindigkeitskonstante auf. In Abbildung 29 ist die sehr gute Kontrolle der Polymerisation mit **K15a** gezeigt. Auffallend ist auch hier, dass die unterschiedlichen Qualitäten an Lactid keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit haben, jedoch aber auf die Molmasse. Auch bei Polymerisation **III**, mit einem konstant geringen Anteil an Wasser im Lactidmonomer, können Molmassen von etwa 15.000 g/mol erhalten werden, wohingegen bei Polymerisation **I** kein polymeres Material erhalten werden konnte. Die erhaltenen Molmassen von Polymerisation **III** sind deutlich zu klein im Vergleich zu den theoretischen Molmassen. Ein Grund hierfür ist die größere Menge an Wasserverunreinigungen im Lactidmonomer. Bei Polymerisationsvariante **III** wurde für alle folgenden Kinetiken die gleiche Charge Lactid verwendet. Da es direkt originalverpackt in einer Glovebox gelagert wird, bleibt die Wasserkonzentration konstant.

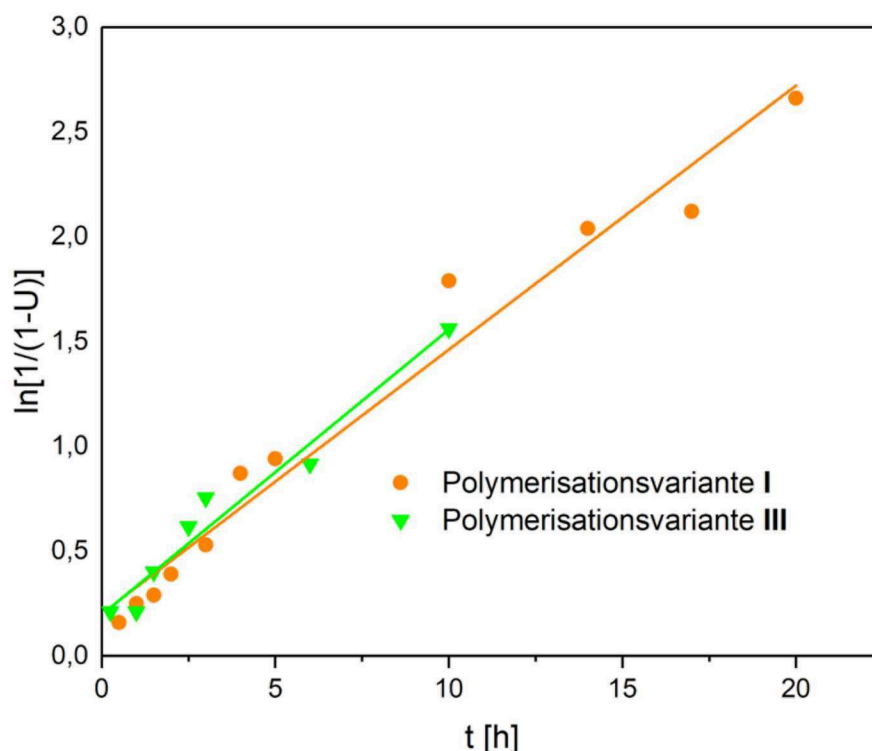


Abbildung 29: Auftragung der Messdaten ($\ln[1/(1-U)]$) gegen t der Polymerisation von techn. *rac*-Lactid mit **K15a** [$\text{Zn}(\text{TMG}_2\text{thf})\text{Cl}_2$] im Verhältnis 500:1 bei 150 °C. Orangefarbene Messreihe (Polymerisation I): Lactid drei Tage am Hochvakuum, Katalysator außerhalb der Box abgewogen, vermörsert im Porzellanmörser. Grüne Messreihe (Polymerisation III): Lactid gelagert im Gefrierschrank einer Glovebox, Katalysator in der Box abgewogen, vermörsert im Achat-Mörser, Reaktionsgefäße mit Schliff Fett und Gabelklemme verschlossen.

Tabelle 20: Umsatz, M_n und PD-Wert nach 10 h und k_{app} von Polymerisation I und III mit **K15a**.

Polymerisation	Umsatz [%] ^[a]	M_n [g/mol] ^[b]	PD ^[b]	k_{app} [10^{-5} s^{-1}] ^[c]
I (orangefarbene Gerade)	83	-*	-*	$3,5 \pm 0,2 \cdot 10^{-5}$
III (grüne Gerade)	79	15.000	1,63	$3,6 \pm 0,4 \cdot 10^{-5}$

Polymerisationsbedingungen: Lösungsmittelfrei, 150 °C, M/K = 500/1. [a] Integration der Methinregion der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren. [b] Bestimmt durch Gelpermeationschromatographie (GPC) in THF. [c] Geschwindigkeitskonstante bestimmt durch $\ln[1/(1-U)]$ gegen Zeit. * Ketten sind für die GPC-Messung zu kurz.

Mit diesen Experimenten konnte gezeigt werden, dass die Wasserreste im Lactidmonomer auf die Geschwindigkeitskonstante kaum einen Einfluss haben, jedoch auf die Molmassen. Diese sind bei einer höheren Wasserkonzentration deutlich kleiner, da das Wasser als initierende Spezies bei der Ringöffnung von Lactid mitwirkt. Der Wassergehalt des Lactids sollte daher unbedingt konstant gehalten werden, damit alle Polymerisationsergebnisse untereinander vergleichbar sind. Zudem konnte gezeigt werden, dass durch Sauerstoff bräunliche Polymere erhalten werden, welche durch eine Oxidation des Katalysators entstehen. Solche Effekte sind für eine industrielle Nutzung nicht von Vorteil.

Für die Polymerisationen mit Hybridguanidinkomplexen wurde Polymerisationsvariante **II** verwendet. Jedoch wurde die Methode Schritt für Schritt weiter verfeinert, um die Reproduzierbarkeit sowie Vergleichbarkeit untereinander besser zu gewährleisten. Das führte zur Verwendung von Polymerisationsvariante **III** für die Polymerisationen mit Bisguanidinkomplexen und Monoaminhybridguanidinkomplexen.

3.3.2 Polymerisation mit ZnCl_2 -Komplexen

Im Folgenden werden Zinkchloridokomplexe mit Hybridguanidin-, Bisguanidin- und Monoaminhybridguanidinligandensystemen in der Schmelzpolymerisation von technischem, unsublimiertem *rac*-Lactid getestet. Das Verhältnis beträgt, wenn nicht anders erwähnt, 500:1 und die Reaktionstemperatur 150 °C. Die Zeit variiert zwischen 30 min und 24 h. Der Umsatz wird *via* $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt und die Molmassen werden durch Gelpermeationschromatographie analysiert. Es wird technisches Lactid verwendet und hohe Temperaturen, um die industriellen Bedingungen besser zu modellieren. Jede Polymerisationskinetik wurde mindestens zweimal durchgeführt. Der Startpunkt der Messung ist, sobald das Lactidmonomer geschmolzen ist.

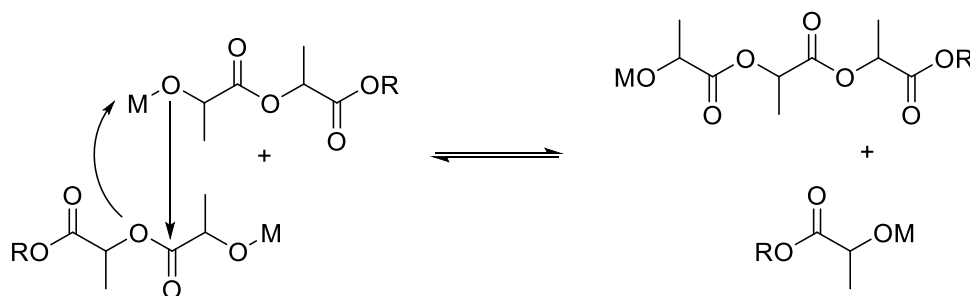
3.3.2.1 Polymerisationen mit Zinkchloridokomplexen mit Hybridguanidinliganden

Es werden die Komplexe **K1*** ($[\text{Zn}(\text{TMGdmae})\text{Cl}_2]$), **K2*** ($[\text{Zn}(\text{DMEGdmae})\text{Cl}_2]$), **K5*** ($[\text{Zn}(\text{TMGdmap})\text{Cl}_2]$), **K6*** ($[\text{Zn}(\text{DMEGdmap})\text{Cl}_2]$), **K9*** ($[\text{Zn}(\text{TMGdmab})\text{Cl}_2]$) und **K10*** ($[\text{Zn}(\text{DMEGdmab})\text{Cl}_2]$) in der Polymerisation genauer studiert, denn diese unterscheiden sich in ihrer Brückeneinheit. Die weiteren sechs Hybridguanidinkomplexe (**K3***, **K4***, **K7***, **K8***, **K11***, **K12***), welche nicht für die Polymerisation von Lactid getestet wurden, weisen das gleiche Rückgrat auf und unterscheiden sich lediglich in deren donierender tertiärer Amineinheit. In Abbildung 30 sind die Messdaten der Polymerisationen (Polymerisationsmethode **II**) von technischem *rac*-Lactid aufgetragen, wobei der lineare Trend aller Geraden eine Reaktion erster Ordnung bestätigt. Anfänglich läuft die Polymerisation oftmals mit einer erhöhten Aktivität ab, welche zu Geraden führen, die nicht durch den Ursprung verlaufen. Grund hierfür sind zusätzliche Initiierungsprozesse, welche auf Verunreinigungen im technischen Lactid zurückzuführen sind.

Die Zinkchloridokomplexe mit einem aromatischen Rückgrat (**K9*** und **K10***) zeigen die geringste Aktivität in der Polymerisation (Abbildung 30). Die Reaktionsgeschwindigkeiten betragen $5,0 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ und der Umsatz ist nach 24 h sehr gering (40 %). Komplexe mit einer Ethylenbrücke sind deutlich schneller. Hier liegt k_{app} bei $1,5$ und $1,7 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ (Tabelle 21) und ein Umsatz nach 24 h von 75 % kann erreicht werden. Die schnellste Polymerisation kann jedoch mit **K6*** ($k_{app} = 3,3 \cdot 10^{-5}$, Umsatz nach 14 h bei 80 %) erreicht werden. Als Brückeneinheit dient hierbei eine Propylenbrücke. Jedoch kann eine

Depolymerisierung beobachtet werden, da die Molmassen und der Umsatz nach 24 h zurückgegangen sind. Es hat keinen signifikanten Einfluss auf die Geschwindigkeit, ob TMG oder DMEG als Guanidineinheit vorliegt. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass dmap-Komplexe (**K5*** und **K6***) schneller Lactid polymerisieren als entsprechende dmae-Komplexe (**K1*** und **K2***). Die beiden Komplexe mit den aromatischen Liganden (**K9*** und **K10***) zeigen die geringste Aktivität. Dies ist begründet durch verschieden große Winkel zwischen den Zinkzentrum und den koordinierenden Stickstoffatomen. Im Falle einer Propylenbrücke (**K5***, **K6***) beträgt dieser 98° , bei einer Ethylenbrücke (**K1***, **K2***) liegt er bei 86° und bei einer Phenylenbrücke (**K9***, **K10***) bei 82° . Zusätzlich hat die Bindungslänge zwischen den beiden Kohlenstoffatomen, an denen sich jeweils das koordinierende Stickstoffatom befindet, einen Einfluss auf die Polymerisationsaktivität. Bei einer Propylenbrücke wird die längste Bindungslänge erhalten, welches in der höchsten Reaktionsgeschwindigkeit in dieser Serie resultiert. Hingegen ist die Bindungslänge der beiden C-Atome durch die Delokalisierung im Aromaten verkürzt. All diese Faktoren können Einfluss auf die ringöffnenden Eigenschaften des Katalysators auf die Lactidmonomere haben.

Die zahlengemittelten Molmassen befinden sich zwischen 13.000 – 19.400 g/mol. Diese Werte weichen stark von den theoretisch berechneten Werten ab, welche sich zwischen 42.500 – 67.700 g/mol befinden (Tabelle 21). Mögliche Gründe für diese Abweichungen sind intra- und intermolekulare Umesterungsreaktionen (Schema 18, Schema 20). Der PD-Wert liegt in einem Bereich von 1,5, welcher ebenso auf Umesterungsreaktionen zurückzuführen ist.



Schema 20: Intermolekulare Umesterung bei Polylactid.

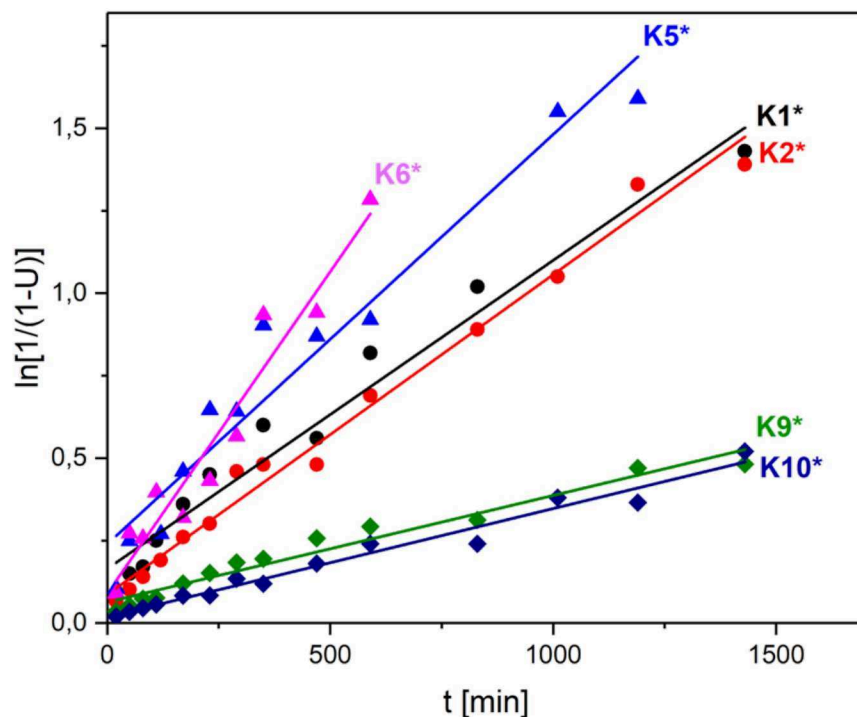


Abbildung 30: Auftragung von $\ln[1/(1-U)]$ gegen t bei 150 °C, Verhältnis 500:1 für die Lactidpolymerisation Variante II mit den Komplexen **K1***, **K2***, **K5***, **K6***, **K9*** und **K10***.

Tabelle 21: Umsätze, M_n und PD-Werte nach verschiedenen Zeiten und k_{app} von Polymerisationsvariante II mit **K1***, **K2***, **K5***, **K6***, **K9*** und **K10*** (500:1, 150 °C).

[a]	k_{app} [$10^{-5} s^{-1}$] ^[b]	t [min]	Umsatz [%] ^[c]	$M_{n,exp.}$ [g/mol] ^[d]	$M_{n,theor.}$ [g/mol]	PD ^[d]
K1*	$1,5 \pm 0,1$	830	64	19.400	46.000	1,52
K1*	$1,5 \pm 0,1$	1430	76	18.000	54.700	1,63
K2*	$1,7 \pm 0,1$	830	59	18.200	42.500	1,21
K2*	$1,7 \pm 0,1$	1430	75	16.100	54.000	1,60
K5*	$2,2 \pm 0,2$	830	70	15.600	50.400	1,55
K5*	$2,2 \pm 0,2$	1430	86	16.600	61.900	1,60
K6*	$3,3 \pm 0,3$	830	94	13.000	67.700	1,77
K6*	$3,3 \pm 0,3$	1430	76	13.000	54.700	1,58
K9*	$0,5 \pm 0,03$	830	27	-*	-	-
K9*	$0,5 \pm 0,03$	1430	38	-*	-	-
K10*	$0,5 \pm 0,03$	830	21	-*	-	-
K10*	$0,5 \pm 0,03$	1430	41	-*	-	-

[a] Polymerisationsbedingungen: Lösungsmittelfrei, 150 °C, M/K = 500/1. [b] Geschwindigkeitskonstante bestimmt durch $\ln[1/(1-U)]$ gegen Zeit. [c] Integration der Methinregion der 1H -NMR-Spektren. [d] Bestimmt durch Gelpermeationschromatographie (GPC) in THF. *Ketten sind für die GPC-Messung zu kurz.

Um den exakten Mechanismus genauer zu untersuchen, wurde als Koinitiator [I] Benzylalkohol zur Polymerisation gegeben. Die Reaktionszeit betrug hierbei 14 h, das Verhältnis $[M]/[K]/[I]$ 500/1/1 und die Reaktionstemperatur 150 °C in der Schmelze. Die bislang schnellsten Systeme wurden als Katalysatoren verwendet (**K1***, **K5*** und **K6***). Der Zusatz des Koinitiators bewirkt, dass die Polymerisation schneller abläuft. Mit **K1*** konnten nach 14 h Umsätze von 75 % erhalten werden, wohingegen ohne Koinitiator ein Umsatz von 64 % bestimmt werden konnte. Die Molmassen sind ungefähr halb so groß im Vergleich zu Reaktionen ohne Koinitiator (Tabelle 22). **K5*** mit Benzylalkohol ermöglicht Molmassen von 8.400 g/mol, und ohne Koinitiator wird eine Molmasse von 15.600 g/mol erhalten. Das bestätigt die Annahme, dass der Benzylalkohol bei der Initiierung des Lactidmonomers eine entscheidende Rolle spielt. Bei der Polydispersität macht der Zusatz eines Koinitiators keinen gravierenden Unterschied.

Tabelle 22: Polymerisation von *rac*-Lactid mit dem Zusatz von Benzylalkohol als Koinitiator mit **K1***, **K5*** und **K6*** bei 150°C, 500:1:1.

[a]	Umsatz [%] ^[b]	$M_{n,exp.}$ [g/mol] ^[c]	$M_{n,theor.}$ [g/mol]	PD ^[c]
K1*	75	8.300	27.000	1,55
K5*	86	8.400	31.000	1,64
K6*	81	10.900	29.000	1,57

[a] Polymerisationsbedingungen: Lösungsmittelfrei, 150 °C, $M/I/K = 500/1/1$, $t = 14$ h. [b] Integration der Methinregion der ¹H-NMR-Spektren. [c] Bestimmt durch Gelpermeationschromatographie (GPC) in THF.

3.3.2.2 Polymerisationen mit Zinkchloridkomplexen mit Bisguanidinliganden

In diesem Abschnitt wird auf die Polymerisationsaktivität von Zinkchloridkomplexen mit Bisguanidinliganden eingegangen. Die Polymerisationsaktivität der Komplexe **K13[#]** und **K14[#]** wurde bereits in der Masterarbeit von A. Metz untersucht.^[3]

Hierbei wird die Polymerisationsvariante **III** verwendet. Das technische Lactidmonomer wird bei -33 °C im Gefrierschrank einer Glovebox gelagert und das Lactid/Katalysator (500:1)-Gemisch wird unter Stickstoffatmosphäre in einem Achat-Mörser fein zermahlen und homogenisiert. In jedes der Reaktionsgefäße werden zwischen 180-200 mg des Reaktionsgemisches gegeben und luftdicht verschlossen. Die Reaktionszeit betrug zwischen 30 Minuten und 10 Stunden. Eine große Bedeutung wird der Brückeneinheit der Komplexe bzw. der Einsatz unterschiedlicher Guanidineinheiten beigemessen. **K15a** und **K16** haben ein thf- und **K17-K22** ein Cyclohexan-Rückgrat. Bei **K17-K20a** befinden sich beide Guanidineinheiten am Kohlenstoffatom C1 und C2 des Cyclohexanrings. Diese unterscheiden sich nur hinsichtlich ihrer Konfiguration. **K17** und **K18** liegen jeweils als Racemat vor, wohingegen **K19** und **K20a** enantiomerenrein vorliegen. Die Guanidineinheiten bei **K21** und **K22**

befinden sich am Kohlenstoffatom C1 und C3 des Cyclohexanrings. Kinetische Untersuchungen wurden durchgeführt, um die Reaktionsordnung zu bestimmen. In Abbildung 31 sind die semilogarithmischen Graphen der Polymerisation mit den Komplexen **K15a-K22** gezeigt. Eine Reaktion erster Ordnung kann detektiert werden und stimmt mit einer kontrollierten Reaktion überein^{[29][48][93][94][127]} Ein Teil der Messungen verläuft nicht durch den Ursprung. Dies hängt mit der oftmals zu Beginn schnelleren Polymerisation zusammen. Dies ist begründet durch zusätzliche Initiierungsprozesse, welche von Verunreinigungen im technischen Lactid herrühren.

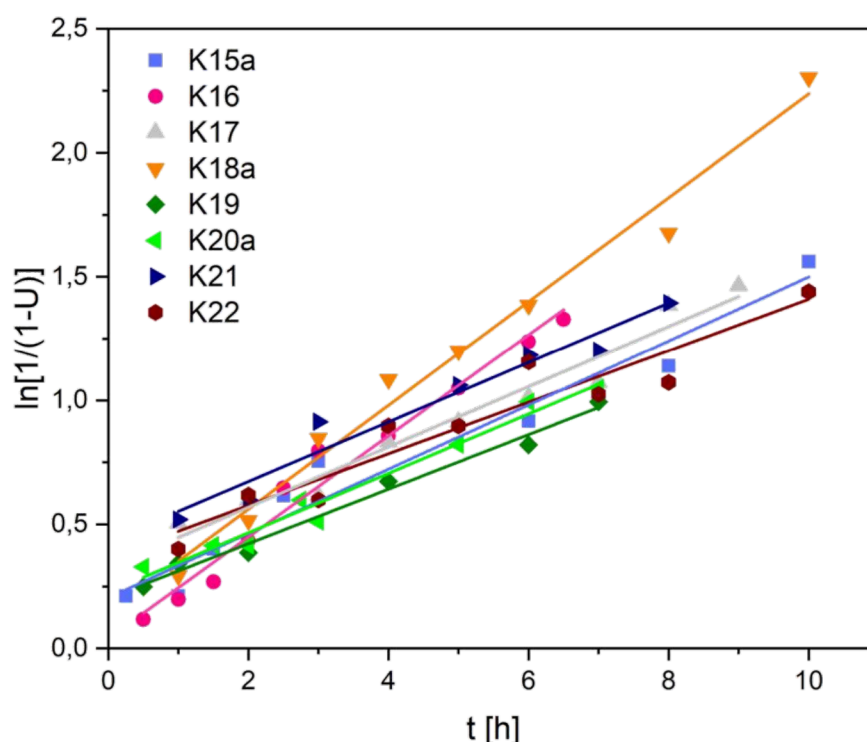


Abbildung 31: Auftragung von $\ln[1/(1-U)]$ gegen t bei $150\text{ }^\circ\text{C}$, Verhältnis 500:1 für die Lactidpolymerisation Variante III mit den Komplexen **K15a-K22**.

Die schnellste Reaktionsgeschwindigkeit kann für die Komplexe **K16** ($k_{app} = 5,7 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) und **K18a** ($k_{app} = 5,8 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) bestimmt werden. Die weiteren Komplexe zeigen halb so große Aktivitäten ($k_{app} = 2,9\text{-}3,6 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) (Tabelle 23). **K16** und **K18a** haben die gleiche Guanidineinheit, jedoch unterscheiden sie sich in ihren Brückeneinheiten. In dieser Serie der Bisguanidinkomplexe wird zwischen drei Brückeneinheiten unterschieden. Komplexe mit einer C_2 -Brücke zeigen tendenziell eine höhere Polymerisationsaktivität als vergleichbare Komplexe mit einer C_3 -Brücke. Die *trans*-Komplexe **K17** und **K18a** zeigen ähnliche Reaktionsgeschwindigkeiten wie die *R,R*-Komplexe **K19** und **K20**. Die Polymerisation ist nach sechs Stunden bei allen Komplexen nahezu vollständig. Die Molmassen liegen nach sechs Stunden zwischen $14.000\text{-}26.000 \text{ g/mol}$ und der PD-Wert befindet sich zwischen $1,5\text{-}2,2$ (Tabelle 23). Im Vergleich zu den theoretischen Molmassen sind diese deutlich zu klein. Hierbei werden

durch Kettentransferreaktionen kürzere Ketten durch das restliche Wasser im Lactidmonomer gebildet. Zusätzlich könnten intra- und intermolekulare Umesterungen stattfinden, welche ebenso zu kürzeren Ketten führen.^[15]

Tabelle 23: Umsätze, M_n und PD-Werte nach 6 h und k_{app} von Polymerisation III mit **K15a-K22**.

[a]	$k_{app}^{[b]}$ [10^{-5} s^{-1}]	Umsatz [%] ^[c]	$M_{n,exp.}$ [g/mol] ^[d]	$M_{n,theor.}$ [g/mol]	PD ^[d]	P_r ^[e]
K15a	$3,6 \pm 0,3$	60	14.000	43.200	1,59	0,54
K16	$5,7 \pm 0,3$	71	16.000	51.100	1,72	0,56
K17	$3,4 \pm 0,2$	64	21.500	46.000	1,62	0,52
K18a	$5,8 \pm 0,3$	79	20.000	56.900	1,53	0,53
K19	$3,0 \pm 0,2$	63 (7h)	20.000	45.400	1,47	0,51
K20a	$3,3 \pm 0,2$	63	19.000	45.400	1,62	0,53
K21	$3,3 \pm 0,3$	69	25.500	49.700	1,57	0,52
K22	$2,9 \pm 0,3$	69	16.000	49.700	2,21	0,56

[a] Polymerisationsbedingungen: 6 h, M/K = 500/1, 150 °C, Lösungsmittelfrei, techn. *rac*-Lactid. [b] Geschwindigkeitskonstante bestimmt durch $\ln[1/(1-U)]$ gegen Zeit. [c] Integration der Methinregion der ¹H-NMR-Spektren. [d] Bestimmt durch Gelpermeationschromatographie (GPC) in THF. [e] Wahrscheinlichkeit der racemischen Kettenverknüpfung bestimmt durch ein homonuklear entkoppeltes ¹H-NMR-Spektrum^{[39][51]}

Die Taktizität der erhaltenen Polymere wurde mithilfe eines homonuklear entkoppelten ¹H-NMR-Spektrums erhalten.^{[39][51]} In allen acht Komplexen wurde ein P_r -Wert zwischen 0,51-0,56 bestimmt, welcher auf ein ataktisches Polymer hinweist (Tabelle 23). Es wurde erwartet, dass die chiralen Komplexe **K19** – **K22** einen Einfluss auf die Taktizität des Polymers haben, jedoch konnte dies nicht gezeigt werden. Hierfür wurde am Beispiel von **K20a** überprüft, ob der Komplex nach 4-stündiger Erhitzung auf die Polymerisationstemperatur von 150 °C seine Konfiguration beibehält. Die Chiralität konnte mithilfe eines Polarimeters festgestellt werden. Ein weiteres Experiment zeigte, dass die Verwendung von sublimierten Lactid und dem chiralen Komplex **K20a** bei 150 °C keinen Einfluss auf die Taktizität hat. Somit ist ausgeschlossen, dass Wasser oder andere Verunreinigungen die Taktizität des entstehenden Polymers beeinflussen. Der Grund für den geringen Einfluss auf die Stereokontrolle könnte dadurch erklärt werden, dass die Stereoinformation des Komplexes aufgrund zu geringer sterischer Hinderung nicht auf das Polymer übertragen werden kann.

Polymerisation mit L-Lactid und K20a

Neben der Molmasse spielt auch die Mikrostruktur des Polymers eine entscheidende Rolle in Bezug auf die physikalischen und mechanischen Eigenschaften. Welche Taktizität erhalten wird, hängt unter anderem davon ab, welches Lactid polymerisiert wird. Wird L-Lactid verwendet, entsteht kristallines

isotaktisches PLA. Bei der Verwendung von *rac*-Lactid wird isotaktisches, ataktisches, heterotaktisches oder Stereoblock PLA gebildet. Nicht nur die Wahl des Lactidmonomers kann die Mikrostruktur beeinflussen, ebenso das Katalysatorsystem und Lösungsmittel. Der chirale Komplex **K20a** soll *rac*- und L-Lactid bei 150 °C polymerisieren. Der Grund für die Auswahl dieses Komplexes ist durch die Chiralität begründet, da dieser Komplex eventuell ein Stereoisomer des Lactids bevorzugt. Das Verhältnis ist 500:1 und die Polymerisationsvariante III wird gewählt. In Abbildung 32 ist die Auftragung von $\ln[1/(1-U)]$ gegen die Zeit für die kinetischen Untersuchungen der Polymerisation von *rac*- und L-Lactid gezeigt. Die Geschwindigkeitskonstante k_{app} von L-Lactid ($k_{app} = 3,8 \pm 0,4 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) und *rac*-Lactid ($k_{app} = 3,3 \pm 0,2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) zeigt unter Betrachtung des Fehlers die gleiche Aktivität auf. **K20a** zeigt somit keine Bevorzugung eines bestimmten Lactid-Enantiomers und katalysiert beide mit etwa der gleichen Aktivität.

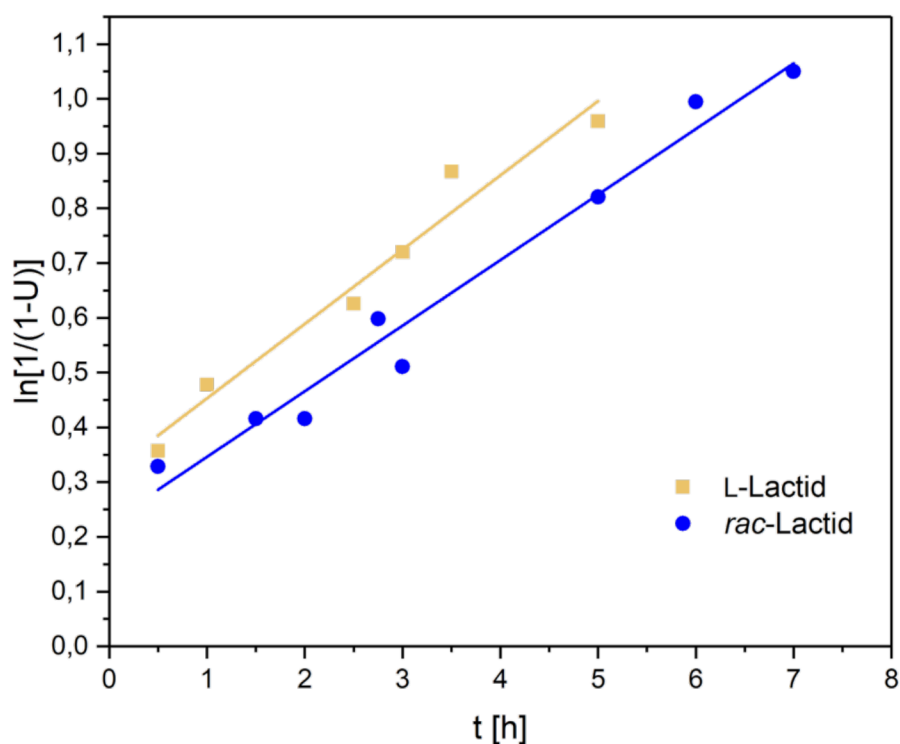


Abbildung 32: Auftragung von $\ln[1/(1-U)]$ gegen t für die ROP von *rac*-Lactid und L-Lactid mit **K20a**, 500:1, 150 °C.

Bestimmung von k_p

Für eine bessere Aufklärung der Reaktionsraten wurde für den bislang schnellsten Bisguanidinkomplex **K18a** die Polymerisation mit verschiedenen Monomer-Katalysator-Verhältnissen durchgeführt (250:1, 500:1, 750:1, 1000:1). Das Verhältnis und die Reaktionszeit variieren, die Reaktionstemperatur beträgt dabei 150 °C. Die Vorgehensweise basiert auf der Polymerisationsvariante III. Die erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten k_{app} wurden gegen die Katalysatorkonzentration aufgetragen (Abbildung

33). Aus der linearen Regression kann die Polymerisationsgeschwindigkeitskonstante k_p bestimmt werden. Ein k_p -Wert für **K18a** von $2,7 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}\text{M}^{-1}$ kann erhalten werden. Diese Geschwindigkeitskonstante k_p ermöglicht es, verschiedene Katalysatorsysteme bei gleichen Bedingungen aber unabhängig vom eingesetzten Lactid/Katalysator-Verhältnis zu vergleichen. Im Vergleich zu anderen Guanidinkatalysatoren kann dieser Komplex zwischen dem Bis(chelat)-Komplex von Börner *et al.* [$\text{Zn}-(\text{TMGqu})_2\text{OTf}]\text{OTf}$ ($k_p = 2,6 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}\text{M}^{-1}$) bzw. den *N,O*-Guanidinsystemen von Schäfer *et al.* ($k_p = 9,5 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}\text{M}^{-1}$) eingeordnet werden.^{[101][127]} Somit zeigt der robuste Zinkkomplex **K18a** mit neutralen *N,N*-Donorliganden die schnellste Polymerisationsaktivität. Jedoch sind Zinkkomplexe mit neutralen *N,O*-Donorsystemen schneller.^[101]

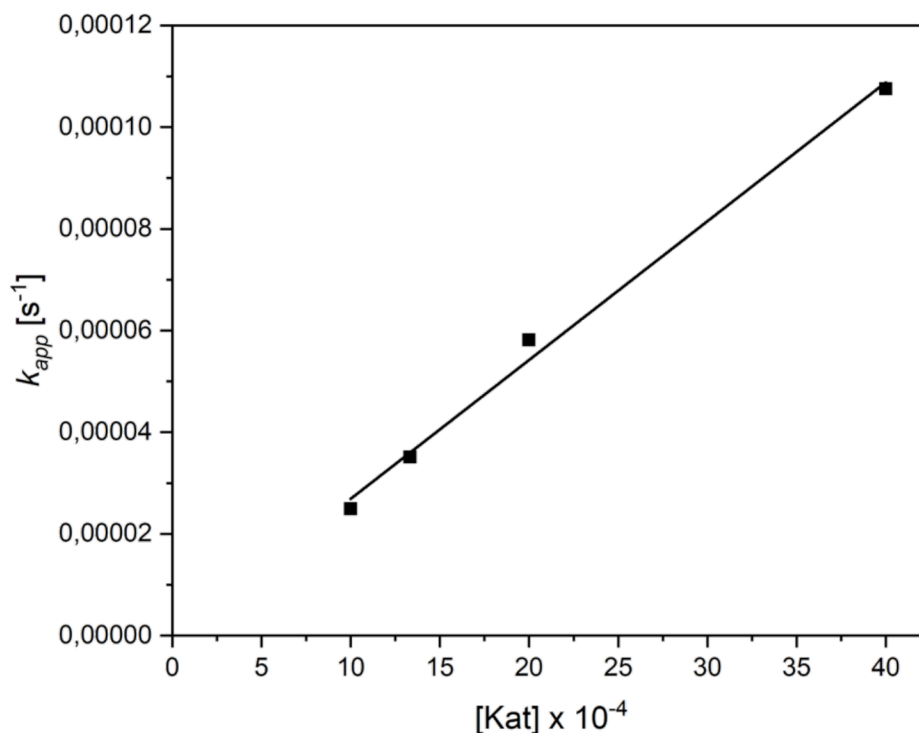


Abbildung 33: Auftragung der k_{app} -Werte gegen die Katalysatorkonzentration (Monomer:Katalysator = 250:1, 500:1, 750:1, 1000:1) mit **K18a** bei 150 °C.

3.3.2.3 Polymerisationen mit Zinkchloridkomplexen mit Monoaminhybridguanidinliganden

Neben den bisher getesteten Zinkchloridkomplexen mit Hybrid- und Bisguanidinliganden werden Monoaminhybridguanidinliganden basierend auf Camphersäure getestet. Die Polymerisationsbedingungen sind unter 3.3.1 ausführlich beschrieben (Variante III). Das Verhältnis beträgt 500:1 bei 150 °C. Beide Komplexe zeigen sehr schnelle Polymerisationsraten und eine kontrollierte Reaktion 1. Ordnung (Abbildung 34). **K25** polymerisiert mit einer Geschwindigkeit von $9,9 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ und **K26a** mit $7,3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ (Tabelle 24). Diese Reaktionsraten sind bis *dato* die schnellsten für Zinkchloridkomplexe mit neutralen *N,N*-Guanidinliganden. Nach zwei Stunden konnten sehr hohe Umsätze von 55 bzw. 64 % erhalten werden. Die Molmasse beträgt zwischen 5.000-20.000 g/mol,

welche im Vergleich zu den theoretisch berechneten deutlich zu kurz ist. Intra- und intermolekulare Umesterungsreaktionen sowie das zusätzliche Wasser im Lactidmonomer führen zu verkürzten Kettenlängen.

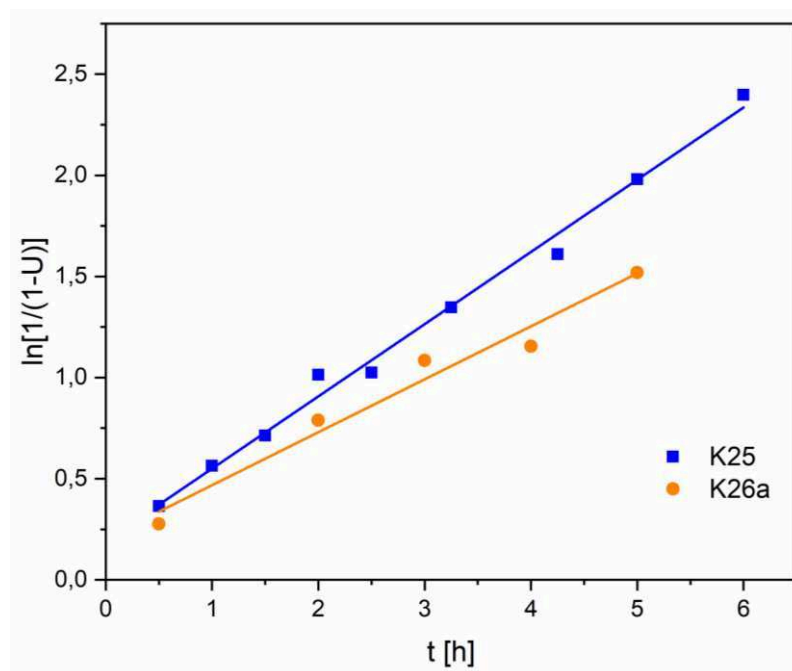


Abbildung 34: Auftragung von $\ln[1/(1-U)]$ gegen t bei $150\text{ }^\circ\text{C}$, Verhältnis 500:1 für die Lactidpolymerisation Variante III mit den Komplexen **K25** und **K26a**.

Tabelle 24: Polymerisationsdaten mit **K25** und **K26a** nach 2 h.

[a]	$k_{app}^{[b]}$ [10^{-5} s^{-1}]	Umsatz [%] ^[c]	$M_{n,exp.}$ [g/mol] ^[d]	$M_{n,theor.}$ [g/mol]	PD ^[d]	P_r ^[e]
K25	$9,9 \pm 0,3$	64	20.000	46.000	1,70	0,58
K26a	$7,3 \pm 0,7$	55	5.100	39.500	1,72	0,56

[a] Polymerisationsbedingungen: 2 h, M/K = 500/1, $150\text{ }^\circ\text{C}$, Lösungsmittelfrei, techn. *rac*-Lactid. [b] Geschwindigkeitskonstanten bestimmt durch $\ln[1/(1-U)]$ gegen Zeit. [c] Integration der Methinregion der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren. [d] Bestimmt durch Gelpermeationschromatographie (GPC) in THF. [e] Wahrscheinlichkeit der racemischen Kettenverknüpfung bestimmt durch ein homonuklear entkoppeltes $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum.^{[39][51]}

Um die Taktizität des resultierenden Polymers zu überprüfen, wurden homonuklear entkoppelte $^1\text{H-NMR}$ -Spektren aufgenommen. Der P_r -Wert liegt für **K25** bei 0,58 und bei 0,56 für **K26a**, welches auf ein ataktisches Polymer mit leicht heterotaktischer Tendenz hinweist (Tabelle 24). Ein Grund hierfür ist, dass die Stereoinformation des Katalysators aufgrund zu geringer sterischer Hinderung und der hohen Beweglichkeit bei hohen Temperaturen nicht auf das Polymer übertragen werden kann.

3.3.3 Verschiedene Polymerisationstechniken mit Zinkchloridkomplexen mit Bisguanidinliganden und Monoaminhybridguanidinliganden

Die vielversprechendsten Komplexe werden für weitere Untersuchungen (z.B. per React-IR-Spektroskopie) verwendet. Bei den Bisguanidinkomplexen stachen **K15a**, **K16** und **K18a** als die Komplexe mit den schnellsten Reaktionsgeschwindigkeiten heraus. Bei den Monoaminhybridguanidinkomplexen zeigten beide Komplexe eine ähnliche Reaktionsgeschwindigkeit. Hier wurde der Komplex **K26a** ausgewählt, da dieser die höchste Ausbeute in der Komplexsynthese lieferte. Der Einfluss verschiedener Qualitäten von Lactid (technisches vs. umkristallisiertes) sowie die Zugabe des Koinitiators Benzylalkohol wurden genauer erforscht. In Tabelle 25 sind alle wichtigen Parameter der Polymerisationsmethoden **a-d** aufgeführt. Die Reaktionstemperatur wurde aufgrund von technischen Eigenschaften der IR-Sonde auf 140 °C gehalten, und mithilfe eines mechanischen Rührers wurde die Schmelze konstant bei 400 rpm gerührt. Bei den Polymerisationsmethoden **a** und **b** wurde die Reaktionsgeschwindigkeit *via* ¹H-NMR-Spektroskopie verfolgt, wohingegen bei den Methoden **c** und **d** die Reaktion *via* FT-IR-Spektroskopie verfolgt wurde, was eine deutlich bessere Zeitauflösung liefert.

Tabelle 25: Polymerisationsbedingungen für die Polymerisationsmethoden **a-d**.

	Verhältnis [Monomer:Katalysator:Initiator]	Qualität des <i>rac</i> -Lactids	Umsatzbestimmung
a	1000:1:0	technisch	¹ H-NMR
b	1000:1:10	technisch	¹ H-NMR
c	1000:1:0	umkristallisiert	FT-IR
d	1000:1:10	umkristallisiert	FT-IR

Die Polymerisationsmethoden **a** und **b** wurden mit unsublimierten, technischen Lactid durchgeführt, um die industriellen Bedingungen besser zu modellieren. Das Verhältnis betrug bei **a** 1000:1 und bei **b** 1000:1:10. Jede Polymerisationsmessung wurde in einem Young-Schlenkrohr mit einem Rührfisch in einem Ölbad durchgeführt. Zunächst wurde in einer Glovebox das fein zermahlene und vermengte Monomer-Katalysator-Gemisch (1000:1) in ein Rohr gefüllt und anschließend wurden 10 Äquivalente Benzylalkohol hinzugegeben. Bei den Methoden **c** und **d** wurde in Toluol umkristallisiertes *rac*-Lactid verwendet. Der Versuch fand zudem in einem sog. „Jacketed Vessel“ (Abbildung 36) mit einem mechanischen Rührer (400 rpm) statt. Hierbei wurde die Polymerisationskinetik mit einer FT-IR-Sonde bestimmt. Alle fünf Minuten wurde eine Messung aufgenommen. Der Bereich zwischen 1260 cm⁻¹ und 1160 cm⁻¹ zeigt die C-O-C-Streckschwingung des Lactidmonomers und die asymmetrische C-O-C-Schwingung in der Polymerkette des Polylactids (Abbildung 35).^[165] Die Integration dieser beiden Bereiche zeigt die relative Monomer/Polylactid-Konzentration. In Abbildung 37 ist der

semilogarithmische Umsatz gegen die Zeit aller vier Polymerisationstechniken von **K16** aufgetragen. Alle Varianten zeigen eine kontrollierte Polymerisation 1. Ordnung. Die Reaktionszeit betrug sieben Stunden bei den Methoden **c** und **d**, fünf Stunden bei **b** und 13 h bei **a**.

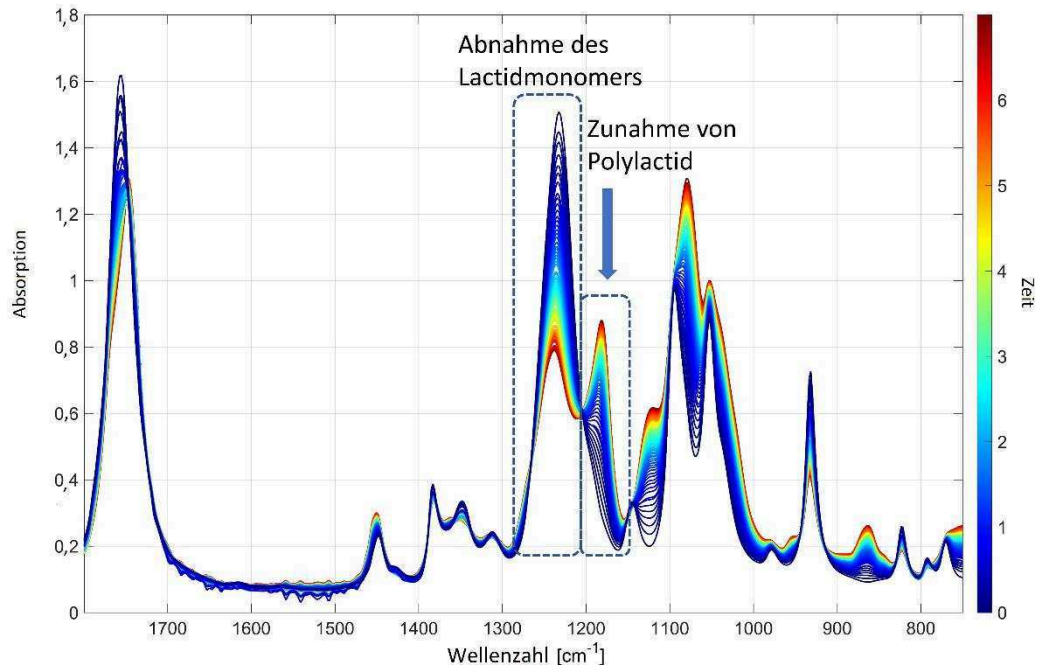


Abbildung 35: Zeitaufgelöstes FT-IR Spektrum der Polymerisation von *rac*-Lactid mit **K26a**.

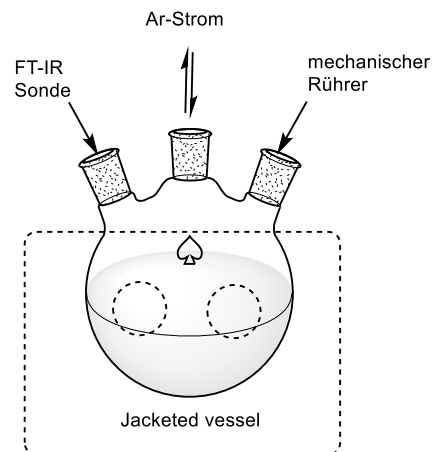


Abbildung 36: Schematische Darstellung eines FT-IR Reaktionsgefäßes.

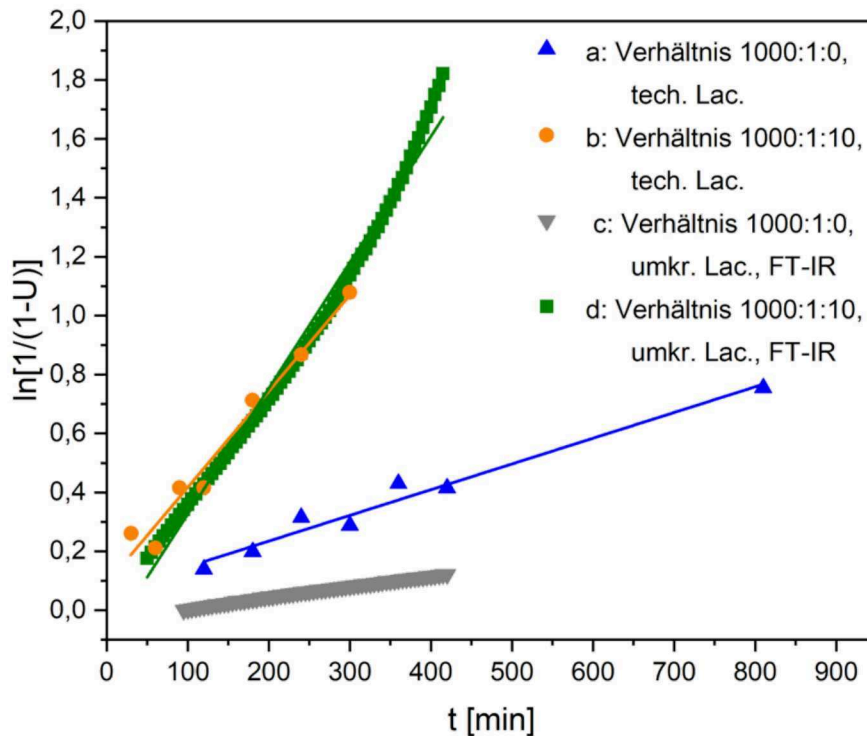


Abbildung 37: Kinetiken der Polymerisationsmethoden a-d mit **K16** bei 140 °C, 400 rpm.

Bei dem Vergleich der Methoden **a** und **c** (ohne Benzylalkohol) zu **b** und **d** (mit Benzylalkohol) fällt auf, dass die Polymerisationen mit Initiator mehr als doppelt so schnell sind (Tabelle 26). Nach fünf Stunden kann ein Umsatz von etwa 70 % bei **b** erzielt werden, bei **a** hingegen liegt dieser nach 13 h bei 50 % (**K16**). Auch bei Polymerisationsmethode **d** kann nach sieben Stunden ein Umsatz von etwa 70 % erhalten werden, wobei bei gleicher Zeit bei Polymerisationsmethode **c** nur zwischen 26 % und 44 % erreicht werden (Umsatz *via* $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt) (Tabelle 26). In Tabelle 26 werden alle Reaktionskonstanten für die verschiedenen Polymerisationsvarianten und Komplexe aufgelistet. Bei Methode **c** zeigen die drei betrachteten Komplexe sehr ähnliche Reaktionsgeschwindigkeiten. Werden Methode **c** und **a** verglichen, wird beobachtet, dass die Polymerisation nach Methode **a** geringfügig schneller ist, da hier mehr initiiierende Systeme mitwirken. Der Unterschied ist jedoch sehr gering. Polymerisationsmethode **b** und **d** zeigen ebenso ähnliche Reaktionsgeschwindigkeiten. Es kann zudem gezeigt werden, dass die Komplexe mit thf als Rückgrat (**K15a**, **K16**) höhere Umsätze nach sieben Stunden erzielen. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten sind größer als bei den Komplexen **K18a** und **K26a**. Die Molmassen bei Methode **d** sind in guter Übereinstimmung mit den theoretischen Werten ($M_n = 10.000\text{-}11.000\text{ g/mol}$). Zusätzlich zeigen die PD-Werte eine gut kontrollierte Polymerisation (1,15-1,29). Die Molmassen bei den Polymerisationsmethoden **a-c** sind deutlich zu klein. Gründe hierfür könnten zusätzliche initiiierende Systeme und intra-/intermolekulare Umesterungen sein. Ein zusätzlicher Grund könnte die Dauer der Polymerisation sein. Je mehr Zeit eine Polymerisation benötigt, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit, dass Nebenreaktionen auftreten,

welche zu kürzeren Ketten führen. Die Reaktionskinetiken für die verschiedenen Polymerisationsvarianten mit **K15a**, **K18a** und **K26a** befinden sich im Anhang (Abbildung 52-54).

Tabelle 26: Polymerisationsdaten der Polymerisationsmethoden **a-d** für **K15a**, **K16**, **K18a** und **K26a**.

[a]	Polymerisations- methode	Reaktions- zeit [h]	Umsatz [%] ^[b]	$M_{n,exp.}$ [g/mol] ^[c]	PD ^[c]	k_{app} [s ⁻¹] ^[d]
K15a	a	13	56	5.000	1,67	$1,7 \cdot 10^{-5}$
	b	5	72	4.500	1,57	$5,4 \cdot 10^{-5}$
	c	7	44	8.000	1,38	$1,3 \cdot 10^{-5}$
	d	7	73	11.000	1,19	$7,0 \cdot 10^{-5}$
K16	a	13	52	-*	-*	$1,5 \cdot 10^{-5}$
	b	5	66	-*	-*	$6,4 \cdot 10^{-5}$
	c	7	26	4.400	1,31	$1,0 \cdot 10^{-5}$
	d	7	77	11.000	1,23	$7,2 \cdot 10^{-5}$
K18a	a	13	35	15.000	1,29	$7,8 \cdot 10^{-6}$
	b	5	72	-*	-*	$4,6 \cdot 10^{-5}$
	c	7	44	10.000	1,53	$1,5 \cdot 10^{-5}$
	d	7	70	9.500	1,29	$4,8 \cdot 10^{-5}$
K26a	a	13	63	56.000	1,57	$1,4 \cdot 10^{-5}$
	d	7	65	8.000	1,15	$4,8 \cdot 10^{-5}$

[a] Bedingungen: 140 °C, 400 rpm, Lösungsmittelfrei. [b] Integration der Methinregion der ¹H-NMR-Spektren. [c] Bestimmt durch Gelpermeationschromatographie (GPC) in THF. [d] Geschwindigkeitskonstanten bestimmt durch $\ln[1/(1-U)]$ gegen Zeit. * Ketten sind zu kurz für GPC-Messungen.

Abschließend kann festgestellt werden, dass Polymerisationen mit Benzylalkohol zwei- bis sieben Mal schneller sind als ohne. Die Trends der Polymerisationsmethoden **b** und **d** stimmen überein und die Reaktionsgeschwindigkeiten zeigen ebenso ähnliche Werte. Hierdurch konnte gezeigt werden, dass die Qualität des Lactids bei den Polymerisationen mit Benzylalkohol keinen großen Unterschied macht. Die schnellste Polymerisation konnte mit **K16**, Benzylalkohol und umkristallisiertem Lactid erhalten werden. Für **K26a** wurden nur zwei Varianten getestet, da wie oben gezeigt, der Einfluss der Qualität des Lactids sehr gering ist. Deshalb wurde ein Experiment mit technischem Lactid und ohne Koinitiator durchgeführt und ein weiteres mit Benzylalkohol und umkristallisiertem Lactid. Hierbei sind ähnliche Trends erhalten worden wie bei den Bisguanidinkomplexen.

3.3.4 Polymerisation mit ZnBr₂-Komplexen

Es konnten neben Zinkchloridkomplexen auch Zinkbromidkomplexe erhalten werden. Als Liganden dienten hierbei zwei Bisguanidine, welche ein thf- bzw. Cyclohexanrückgrat besitzen (**K15b** ([Zn(TMG₂thf)Br₂]), **K18b** ([Zn(DMEG₂(1,2)ch)Br₂])). Der dritte Zinkbromidkomplex bindet einen

Monoaminhybridguanidinliganden **K26b** ($[\text{Zn}(\text{DMEGca})\text{Br}_2]$). **K15b** weist TMG-Einheiten auf, wohingegen es sich bei **K18b** und **K26b** um DMEG-Komplexe handelt. In vorangegangenen Abschnitten konnte gezeigt werden, dass die unterschiedlichen Guanidineinheiten keinen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Polymerisation haben. Das Verhältnis betrug 500:1, die Reaktionstemperatur 150 °C und die Polymerisation fand in luftdicht verschlossenen Reaktionsgefäßen ohne Rühren statt. Das verwendete Lactid wurde im Gefrierschrank der Glovebox gelagert. Die Polymerisationsvariante **III** wurde gewählt. Alle Polymerisationskinetiken zeigten eine sehr gute Kontrolle (Abbildung 38). Der schnellste Katalysator ist **K26b** mit einem k_{app} -Wert von $1,28 \pm 0,1 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (Tabelle 27). Ähnlich schnell ist auch **K18b** mit einem Cyclohexanrückgrat. **K15b** zeigt im Vergleich zu den anderen beiden Komplexen eine halb so schnelle Polymerisationsrate ($k_{app} = 6,0 \pm 0,3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$). Die Polymere mit **K15b** zeigen jedoch eine sehr gute Übereinstimmung mit den theoretischen Molmassen. Nach zwei Stunden weist das erhaltene Polymer Molmassen von 23.000 g/mol auf und die theoretisch erwarteten Molmassen liegen bei 21.600 g/mol. Bei **K18b** und **K26b** sind die Ketten deutlich kürzer. Es können nach zwei Stunden Umsätze von 30 % (**K15b**) bis zu 62 % (**K26b**) erhalten werden.

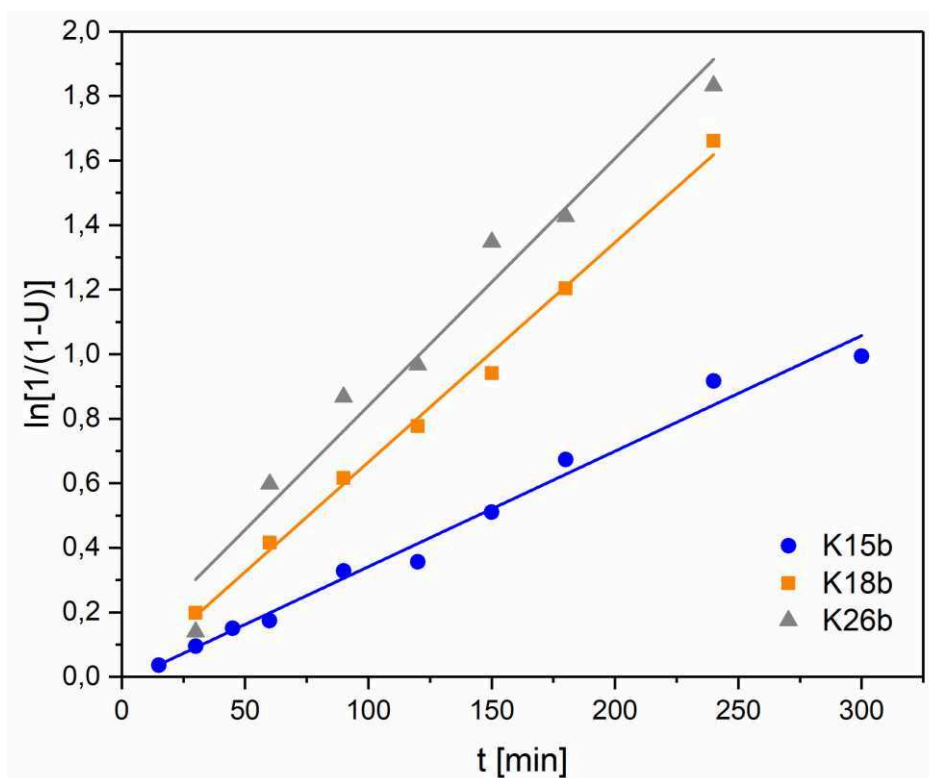


Abbildung 38: Auftragung von $\ln[1/(1-U)]$ gegen t bei 150 °C, Verhältnis 500:1 für die Lactidpolymerisation Variante **III** mit Zinkbromidokomplexen **K15b**, **K18b** und **K26b**.

Tabelle 27: Umsätze, M_n und PD-Werte nach 120 min und k_{app} von Polymerisation III mit **K15b**, **K18b** und **K26b**.

[a]	$k_{app}^{[b]}$ [10^{-5} s^{-1}]	Umsatz [%] ^[c]	$M_{n,exp.}$ [g/mol] ^[d]	$M_{n,theor.}$ [g/mol]	PD ^[d]
K15b	$6,0 \pm 0,3$	30	23.000	21.600	1,46
K18b	$11,3 \pm 0,4$	54	26.500	38.800	1,60
K26b	$12,8 \pm 1,0$	62	12.500	44.600	1,84

[a] Polymerisationsbedingungen: zwei Stunden, M/K = 500/1, 150 °C, Lösungsmittelfrei, techn. *rac*-Lactid.

[b] Geschwindigkeitskonstante bestimmt durch $\ln[1/(1-U)]$ gegen Zeit. [c] Integration der Methinregion der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren. [d] Bestimmt durch Gelpermeationschromatographie (GPC) in THF.

3.3.5 Vergleich der verschiedenen Komplexe auf deren Aktivität in der Polymerisation von *rac*-Lactid

Zusammenfassend kann reflektiert werden, dass die Monoaminhybridguanidinkomplexe, gefolgt von Bisguanidinkomplexen und anschließend Hybridguanidinkomplexen die höchste Aktivität in der Lactidpolymerisation aufweisen. Bei Variation des Zinksalzes konnte gezeigt werden, dass die Bromido- im Vergleich zu den Chloridokomplexen eine schnellere Polymerisationskinetik aufweisen (Abbildung 39). Der Grund hierfür ist, dass die Koordination des Lactidmonomers durch einen größeren Winkel am Zinkmetall begünstigt ist. Zwischen den Guanidineinheiten (TMG und DMEG) existieren keine Unterschiede in der Polymerisationsaktivität. Die aromatischen Hybridguanidinkomplexe zeigen mit Abstand die geringste Polymerisationsaktivität. Durch Optimierungen der Polymerisationsparameter konnte gezeigt werden, dass mit einem Koinitiator, umkristallisierten Lactid und den thf-Komplexen **K15a** und **K16** die höchste Aktivität erhalten werden konnte. Weitere Experimente lieferten das Ergebnis, dass die Qualität des Lactids nur eine untergeordnete Rolle spielt. Ein Einfluss chiraler Komplexe auf die Mikrostruktur des resultierenden Polymers kann nicht beobachtet werden. Der Grund hierfür ist, dass die Stereoinformation aufgrund zu geringer sterischer Hinderung nicht auf das Polymer übertragen werden kann. Die zahlengemittelten Molmassen sind tendenziell zu klein, da Wasserreste im Lactidmonomer zusätzlich Lactidketten öffnen und somit zur Bildung kürzerer Ketten führen.

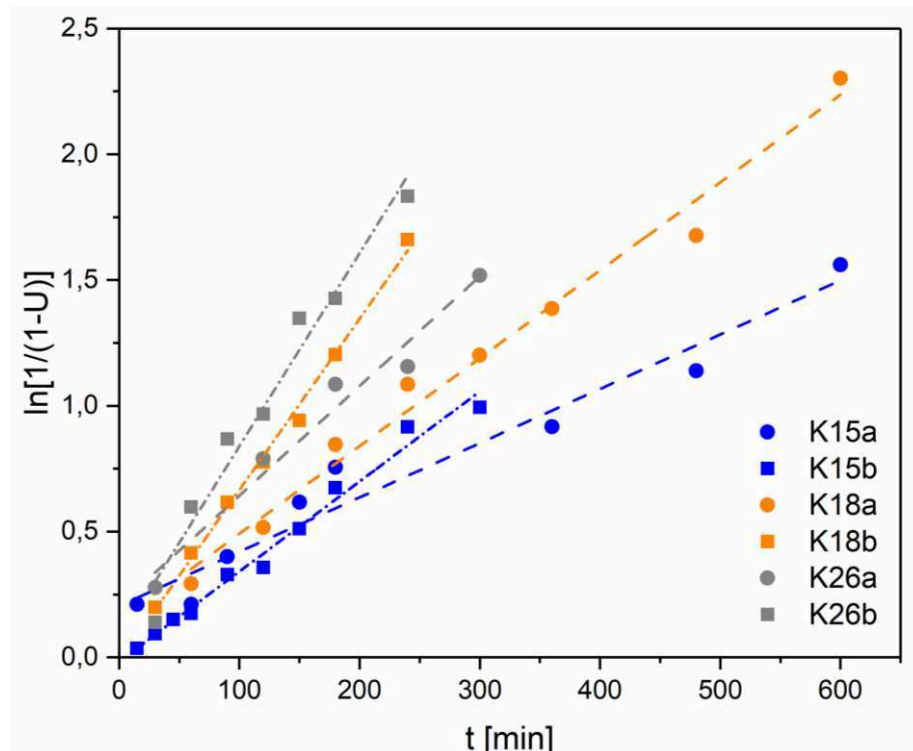


Abbildung 39: Auftragung von $\ln[1/(1-U)]$ gegen t bei 150 °C, Verhältnis 500:1 für die Lactidpolymerisation Variante III mit den Zinkchloridokomplexen und den Zinkbromidokomplexen von **K15a/b**, **K18a/b** und **K26a/b**.

3.3.6 Bis(chelat)-Komplex mit nicht-koordinierenden Anionen

In vorangegangenen Arbeiten konnte gezeigt werden, dass Chinolinguanidin-Bis(chelat)-Triflatkomplexe eine sehr hohe Aktivität und gute Molmassen mit technischem Lactid liefern. Jedoch zeigten die vergleichbaren Zinkchloridokomplexe unter gleichen Bedingungen keine Aktivität.^{[98][127][129]} Da die hier synthetisierten Zinkchloridokomplexe bereits eine sehr hohe Aktivität zeigten, wäre es erstrebenswert Zinktriflatkomplexe zu erhalten. Diese auszukristallisieren stellte jedoch eine große Herausforderung dar. Deshalb wurde ein amorphes Pulver, welches vollständig charakterisiert wurde, für die Polymerisationen verwendet. Der chirale Ligand **L20** wurde verwendet, um zu überprüfen, ob ein chiraler Bis(chelat)-Komplex einen Einfluss auf die Taktizität des Polymers ausüben kann. Dieser hat durch die Koordination zweier Liganden an das Metallzentrum eine größere Stereoinformation, welche die Taktizität beeinflussen könnte.

3.3.6.1 Polymerisation mit Bis(chelat)-Komplex K20b

Die Polymerisationen von **K20b** mit *rac*-Lactid fanden bei 150 °C mit der Polymerisationsvariante III im Heizofen statt. Da eine Testpolymerisation mit dem Verhältnis 500:1 eine sehr hohe Aktivität aufzeigte, wurden verschiedene M/K-Verhältnisse gewählt. Eine deutliche Verlangsamung konnte hierbei nicht erreicht werden. Somit konnten mit den bisherigen Polymerisationstechniken keine aussagefähigen Polymerisationskinetiken erhalten werden.

Bei einem Verhältnis von 500:1 wurde nach zehn Minuten ein Umsatz von 91 % erzielt, 74 % bei 2000:1 und 33 % bei 5000:1 (Tabelle 28). Eine Polymerisationskinetik kann somit nur mit einem reactRaman- oder -IR-Spektrometer verfolgt werden. Die Molmassen liegen bei einem Umsatz von 91 % (Verhältnis 500:1) bei 35.500 g/mol, welche im Vergleich zu den theoretischen Molmassen halb so groß sind. Gründe hierfür sind zusätzliche Kettenstarts durch Wasserreste im Monomer. Bei einem Verhältnis von 2000:1 wurde nach 10 und 100 Minuten die Taktizität des resultierenden Polymers bestimmt. Es wird in beiden Fällen ein P_r -Wert von 0,51 erhalten. Das zeigt, dass dieser Komplex mit zwei koordinierenden, chiralen Liganden keinen Einfluss auf die Mikrostruktur hat. Möglicherweise reichen die stereochemischen Eigenschaften des Liganden nicht aus, um Auswirkungen auf die Taktizität des Polymers zu erzielen.

Tabelle 28: Polymerisationsergebnisse für **K20b** mit *rac*-Lactid bei 150 °C und variierenden M/K-Verhältnissen. M_n , und PD nach 10 min.

M/K-Verhältnis	Umsatz [%] ^[a]	$M_{n,exp.}$ [g/mol] ^[b]	$M_{n,theor.}$ [g/mol]	PD ^[b]
500:1	91	35.500	65.500	1,80
2000:1	74	77.000	213.000	1,76
5000:1	33	16.900	237.600	1,81

Polymerisationsbedingungen: 10 min, 150 °C, Lösungsmittelfrei, techn. *rac*-Lactid. [a] Integration der Methin-region der ¹H-NMR-Spektren. [b] Bestimmt durch Gelpermeationschromatographie (GPC) in THF.

3.3.6.2 Vergleich mit dem entsprechenden Zinkchloridokomplex

Der chirale Ligand **L20** wird für die Komplexsynthese von Mono(chelat)-Zinkchloridokomplex **K20a** und Bis(chelat)-Zinktriflatkomplex **K20b** eingesetzt. Ein Vergleich der beiden Komplexe zeigt komplett unterschiedliche Polymerisationsaktivitäten. Bei dem gleichen Verhältnis von 500:1 liefert **K20a** erst nach sieben Stunden einen Umsatz von 65 %, wohingegen mit **K20b** schon nach zehn Minuten ein Umsatz von 91 % erreicht wird. Bei einem Umsatz von 63 % nach sechs Stunden wird mit **K20a** eine zahlengemittelte Molmasse von 19.000 g/mol erzielt. Dahingegen wird bei **K20b** nach zehn Minuten eine mehr als doppelt so lange Kettenlänge erhalten. Das führt dazu, dass die Polymerisationsaktivität mit Bis(chelat)-Komplexen und schwach koordinierenden Triflatanionen um ein Vielfaches gesteigert wird. Zudem kann die Kettenlänge deutlich verlängert werden. Für die extremen Unterschiede in der Polymerisationsgeschwindigkeit ist somit nicht das Ligandendesign verantwortlich. Bei **K20b** sind zwei Guanidinliganden am Zinkion koordiniert, wohingegen bei **K20a** nur ein Ligand koordiniert ist. Grund für die bessere Aktivität von **K20b** ist die höhere Lewis-Acidität des Zinkzentrums. Eine höhere Lewis-Acidität erleichtert die Koordination der Lactidmonomere an das Metallzentrum.^[98] Der Grund, warum bei einem Verhältnis von 500:1 nur halb so lange Ketten entstehen, ist noch nicht geklärt. Hierzu muss zunächst die Molekülstruktur des Komplexes erhalten werden, um Aussagen über die Bindungslängen

und -winkel treffen zu können. Die erhaltene Molekülstruktur kann dann als Ausgangsverbindung für die exakte Mechanismusaufklärung dienen. Des Weiteren sind umfangreiche Kinetiken vonnöten, die mit hoher Zeitauflösung den Einfluß des Katalysators beleuchten.

3.3.7 Endgruppenanalyse

Für Einblicke in den Polymerisationsmechanismus wurden Endgruppenanalysen für ausgewählte Polymere mithilfe von Maldi-ToF-Messungen an der University of Bath (Gerät: Bruker Autoflex speed Instrument) durchgeführt. Als Matrix diente hierbei *trans*-2-[3-(4-tert-Butylphenyl)-2-methyl-2-propenyliden]malononitril (DCTB) (10 mg/mL, 50 µL) und Natriumtrifluoacetat (NaTFA) (5 mg/mL, 2 µL). Es wurden ausgewählte Polymere verwendet, die unter verschiedenen Polymerisationsmethoden mithilfe von Zinkchlorido-Bisguanidin- bzw. Monoaminhybridguanidinkomplexen (**K15a**, **K16**, **K18a**, **K26a**) hergestellt wurden. Bei der Polymerisation in Kapitel 3.3.2 (500:1, techn. *rac*-Lactid, 150 °C, Heizofen) mit **K15a**, **K16**, **K18a** und **K26a** konnte als Endgruppe der Polymere Ethanolat, Natriumionen und H⁺ bestimmt werden. Die Ethanolat-Endgruppe resultiert aus der Fällung des Polymergemisches in Ethanol. Die H⁺-Endgruppe dient aufgrund des Wassers im technischen Lactid bzw. aus der Fällung in Ethanol als Endgruppe und die Natriumionen wurden zu der Messung zugesetzt. Als Beispiel wird in Abbildung 40 die Maldi-ToF-Messung des Polymers mit dem Komplex **K16** gezeigt. An diesem Beispiel wird gezeigt, dass neben der Lactideinheit von 144 g/mol eine zweite Abfolge existiert, welche um 72 g/mol verschoben ist. Dies kann durch Umesterungsreaktionen erklärt werden. Ein Vergleich der Molmassen zeigt, dass die Werte aus der GPC-Analytik größere Werte zeigen, als die, welche in der Maldi-ToF-Messung erhalten wurden. Dies ist durch die Fragmentierung bei Maldi-Messungen bedingt.

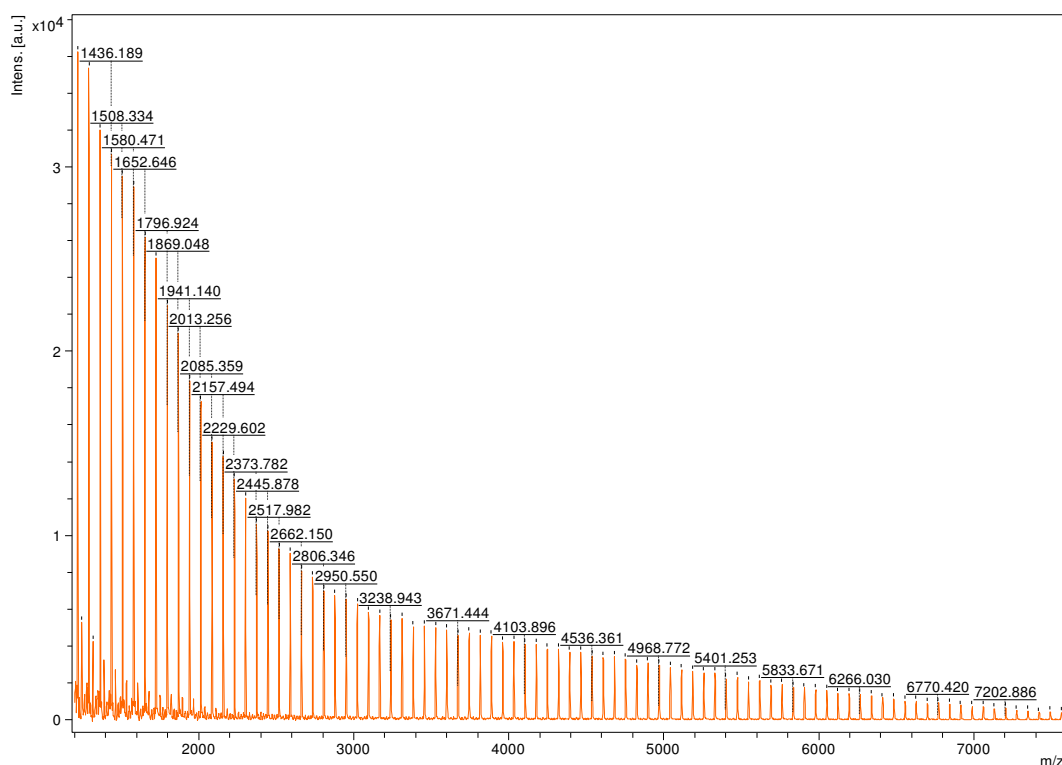


Abbildung 40: Maldi-ToF-Messung der Polymerisation unter 3.3.2 nach 3 h. Bedingungen: 500:1 ([Zn(DMEG₂thf)Cl₂], **K16**), 150 °C, technisches *rac*-Lactid. $M_n = 13.000$ g/mol, $M_w = 22.000$ g/mol, PD = 1,76.

Bei den Polymerisationen in Kapitel 3.3.3 wird zum einen die Qualität des Lactids variiert und zum anderen ein Koinitiator zugegeben (Benzylalkohol). Das Verhältnis betrug 1000:1 bzw. 1000:1:10, die Reaktionstemperatur 140 °C und die Rührgeschwindigkeit 400 rpm. Das erhaltene Polymergemisch wurde in Ethanol gefällt. Das bei Polymerisationsmethode **c** erhaltene Polymer (ohne Benzylalkohol, umkristallisiertes *rac*-Lactid) zeigt HO⁻ als Endgruppe, welches von dem restlichen Wasser im Lactidmonomer resultiert (Abbildung 41). Die bei Methode **d** (mit Benzylalkohol und umkristallisiertem *rac*-Lactid) erhaltene Endgruppe ist BnO⁻ mit H⁺ (Abbildung 42). Diese Ergebnisse zeigen, dass Benzylalkohol die Polymerisation initiiert. Die Wiederholungseinheit bei Polymerisationsmethode **d** ist 144 g/mol, welche einen sehr geringen Grad an Umesterungsreaktionen aufzeigt. Dies ist bemerkenswert für Polymerisationen bei Temperaturen oberhalb von 140 °C und resultiert in einer sehr engen Polydispersität von 1,23. In Abbildung 40 und in Abbildung 41 tritt hingegen ein höherer Grad an Umesterungsreaktionen auf, denn hierbei ist die Wiederholungseinheit neben 144 g/mol auch 72 g/mol. Ebenso werden mehrere Ketten parallel zueinander gestartet. In Abbildung 41 werden sowohl in der Maldi-ToF-Messung als auch bei der GPC-Analytik gleiche Molmassen von 4.500 g/mol erhalten. Hingegen werden im Vergleich zur Maldi-ToF-Messung bei Abbildung 42 bei der GPC-Analyse doppelt so lange Ketten erhalten.

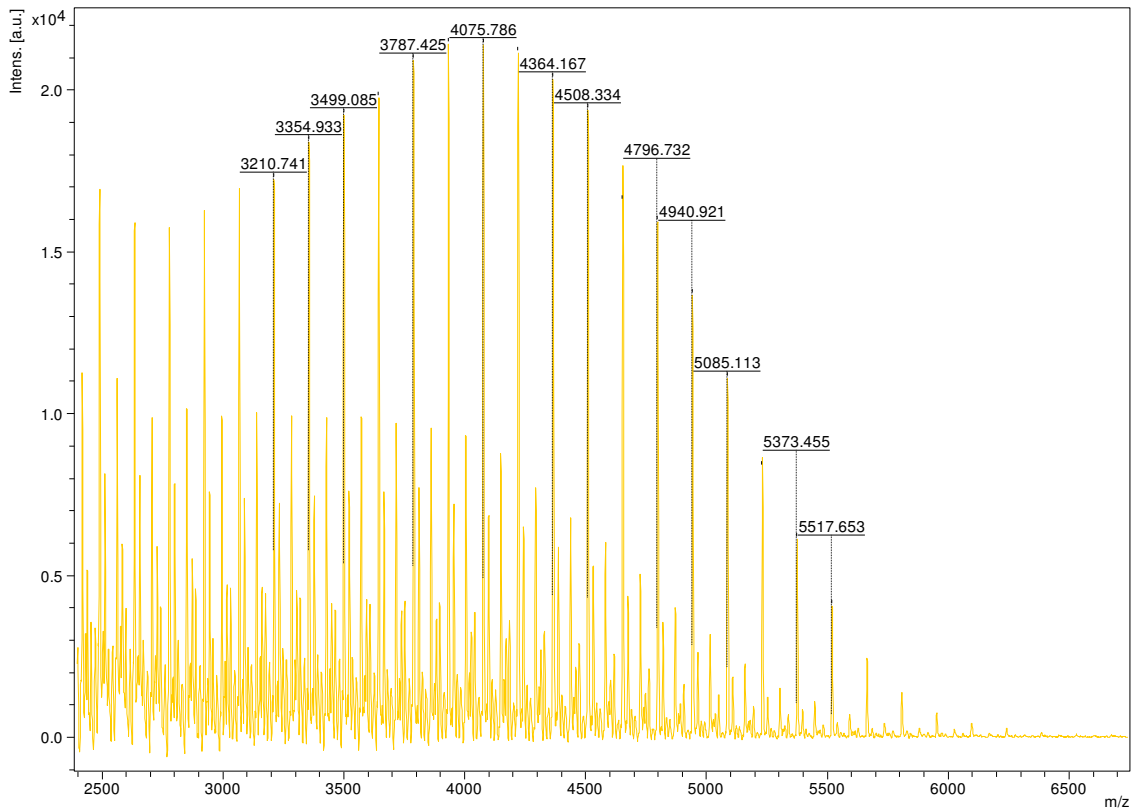


Abbildung 41: Maldi-ToF-Messung der Polymerisationsmethode **c** unter 3.3.3 nach 7 h. Bedingungen: 1000:1 ([Zn(DMEG₂thfCl₂), **K16**), 140 °C, 400 rpm, umkristallisiertes *rac*-Lactid. $M_n = 4.500$ g/mol, $M_w = 6.000$ g/mol, PD = 1,31.

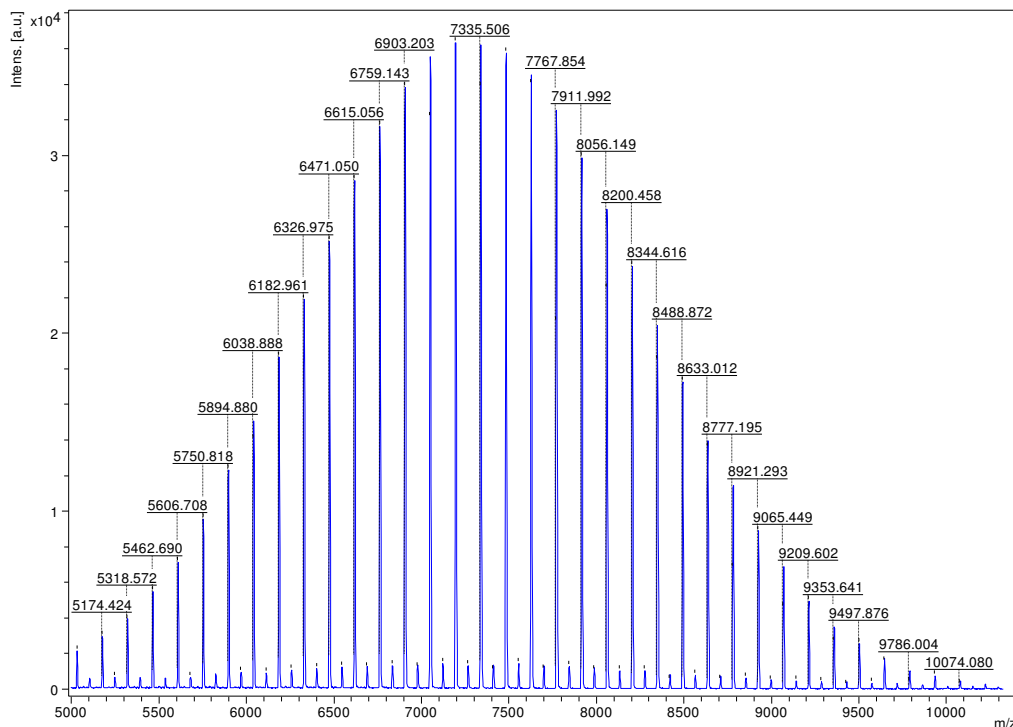


Abbildung 42: Maldi-ToF-Messung der Polymerisationsmethode **d** unter 3.3.3 nach 7 h. Bedingungen: 1000:1:10 ([Zn(DMEG₂thfCl₂), **K16**), 140 °C, 400 rpm, umkristallisiertes *rac*-Lactid. $M_n = 11.000$ g/mol, $M_w = 13.500$ g/mol, PD = 1,23.

Alle weiteren Maldi-ToF-Spektren sind im Anhang gezeigt (Anhang, Abbildung 55-63).

Endgruppenbestimmung mit Bis(chelat)-Zinktriflatkomplex K20b

Da bei der Polymerisation mit **K20b** bei einem Verhältnis von 500:1 relativ lange Ketten gebildet werden, wird nun ein Verhältnis von 100:1 bzw. 100:1:1 (Benzylalkohol) gewählt. Somit können kürzere Ketten erhalten werden, welche mithilfe von Maldi-ToF-Messungen untersucht werden. Diese Polymere können aufgrund der kurzen Ketten nicht in Ethanol gefällt werden. Die Reaktionstemperatur betrug 150 °C und die Reaktionszeit 10 Minuten. Es konnte bei beiden Varianten ein Umsatz von 92 % erzielt werden. Die resultierenden Polymere wurden mithilfe der Maldi-Massenspektrometrie der RWTH Aachen Universität (DWI, Zentrum für Polymertechnologie, Gerät: Bruker ultrafleXtreme) (als Matrix diente DCTB und NaTFA) näher untersucht. Als Endgruppen beider Polymere konnte der Komplex **K20b**, der Komplex ohne Triflatanionen sowie der Ligand **L20** erhalten werden. In vorangegangenen Arbeiten konnte gezeigt werden, dass der Guanidinligand eine Kette öffnet und das Zinkion mit dem zweiten Liganden am anderen Kettenende verweilt.^[48] Bei der Polymerisation mit Benzylalkohol konnte zusätzlich als Endgruppe Benzylalkoholat erhalten werden (Tabelle 29). Die Maldi-ToF-Ergebnisse lieferten auch Ethanolat sowie Hydroxid als Endgruppe. Diese Polymerproben wurden nicht in Ethanol gefällt, deshalb ist Ethanol neben Wasser eine weitere Verunreinigung im Lactidmonomer. Beide Verunreinigungen sind in der Lage Kettenstarts zu initiieren.

Tabelle 29: Ergebnisse der Endgruppenanalyse anhand von Maldi-ToF-Messungen (RWTH Aachen Universität, DWI, Zentrum für Polymertechnologie, Gerät: Bruker ultrafleXtreme) mit **K20b** bei 150 °C, 100:1 bzw. 100:1:1.

Endgruppe	M [g/mol]	Anteil [%] (ohne Benzylalkohol)	Anteil [%] (mit Benzylalkohol)
-OH	17	2,1	2,6
-OCH ₂ CH ₃	45	1,2	3,8
Komplex K20b	976	1,0	2,0
Komplex K20b – 2 OTf	678	1,1	3,5
Ligand L20	306	1,0	2,1
-OC ₇ H ₇	107	-	2,4

3.3.8 Zusammenhang zwischen Katalysator und Anteil an *meso*-Lactid und zyklischen Oligomeren

In den Kapiteln zuvor konnte der Einfluss verschiedener Komplexe auf die Polymerisation von *rac*-Lactid gezeigt werden. In dem ¹H-NMR-Spektrum in Abbildung 25 ist zu erkennen, dass es neben dem Signal des Polylactids und des *rac*-Lactidmonomers auch noch zwei weitere Signale gibt. Das ins Tieffeld verschobene Signal resultiert von gebildeten *meso*-Lactid und das ins Hochfeld verschobene Multiplett stammt von zyklischen Oligomeren. Es wird im Speziellen auf die Produktverteilung der

Bisguanidinkomplexe (**K15a**, **K16**, **K18a**) und Monoaminhybridguanidinkomplexe (**K26a**) eingegangen, da diese unter exakt denselben Bedingungen durchgeführt wurden. Zudem wurden alle Polymerisationen mit Zusatz eines Koinitiators durchgeführt. Hierbei wird der Einfluss von Benzylalkohol als Koinitiator betrachtet. In Abbildung 43 ist graphisch die Produktverteilung der Komplexe **K15a** ($[\text{Zn}(\text{TMG}_2\text{thf})\text{Cl}_2]$), **K16** ($[\text{Zn}(\text{MEG}_2\text{thf})\text{Cl}_2]$), **K18a** ($[\text{Zn}(\text{DMEG}_2(1,2)\text{ch})\text{Cl}_2]$) und **K26a** ($[\text{Zn}(\text{DMEGca})\text{Cl}_2]$) mit technischem *rac*-Lactid aufgetragen. Das Verhältnis bei den Polymerisationen betrug 1000:1 bzw. die mit Benzylalkohol 1000:1:10. Es wurde jeweils die Reaktionszeit verwendet, die eine nahezu vollständige Umsetzung zum Polylactid zeigte. Bei den Polymerisationen ohne Benzylalkohol lag die Reaktionsdauer bei 13 h und mit Benzylalkohol bei 5 h (Polymerisationsmethoden **a** und **b**, Kapitel 3.3.3). Mit **K26a** wurde keine Polymerisation mit Benzylalkohol und technischem Lactid durchgeführt.

Die Polymerisationen ohne Benzylalkohol zeigen nach längerer Reaktionsdauer (13 h) deutlich geringere Umsätze als die Reaktionen mit Benzylalkohol. Ebenso wird mit Bisguanidinkomplexen ohne Initiator mehr *meso*-Lactid im Vergleich wie mit Koinitiator gebildet (7-11 %) und die Anteile an zyklischen Oligomeren sind bei allen Polymerisationen relativ gering (0-5 %). Bei Polymerisationen mit Benzylalkohol liegt der *meso*-Lactidanteil bei 2 % und spiegelt eine geringe Racemisierung wider. Polymerisationen ohne Benzylalkohol zeigen hingegen bei gleicher Reaktionszeit (5 h) einen größeren *meso*-Lactidanteil auf (5-9 %).

Der Bis(chelat)-Komplex **K20b** bildet nach 10 Minuten durch die sehr schnelle Polymerisation bei einem Verhältnis von 500:1 nahezu keine Nebenprodukte (*meso*-Lactid, zyklische Oligomere) (Abbildung 44). Lediglich 8 % *rac*-Lactidmonomer und 1 % *meso*-Lactid wurden erhalten.

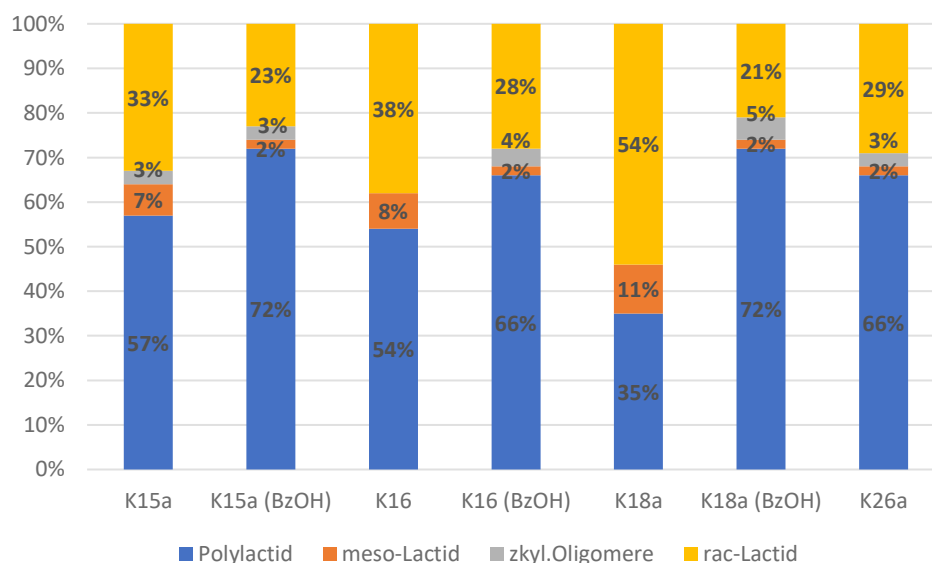


Abbildung 43: Produktverteilung (*meso*-, *rac*-Lactid, zyklische Oligomere, PLA) von **K15a**, **K16**, **K18a** und **K26a**, 1000:1:(10), 140 °C, 5 bzw. 13 h.

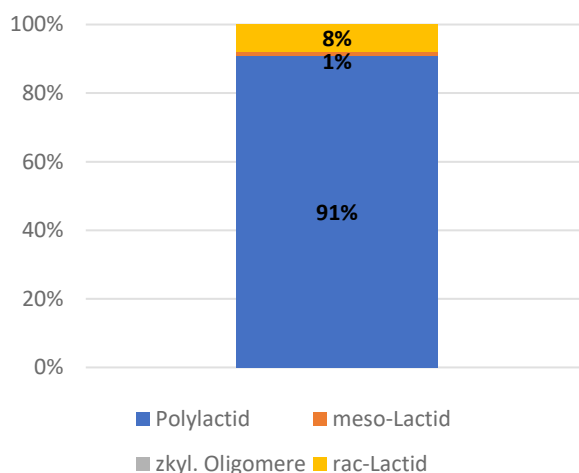


Abbildung 44: Produktverteilung (*meso*-, *rac*-Lactid, zyklische Oligomere, PLA) von **K20b**, 500:1, 150 °C, 10 min.

3.4 Theoretische Studien

Um tiefere Einblicke in die Donoreigenschaften der Liganden in Komplexe zu erhalten, wurden Berechnungen auf Grundlage der Dichtefunktionaltheorie durchgeführt. Als Startstruktur dienten die Daten der erhaltenen Festkörperstrukturen. Zunächst wurden die optimierten Strukturen mit den experimentellen Molekülstrukturen verglichen. Anschließend wurden die optimierten Strukturen als Ausgangsstruktur zur Untersuchung der Koordinationseigenschaften der Liganden zum Metall mithilfe von NBO-Analysen untersucht.

3.4.1 Benchmarking

An Komplex **K12[#]** wurde zunächst ein DFT-Benchmarking durchgeführt. Dazu wurde systematisch das Hybridfunktional B3LYP und TPSSh jeweils mit dem Double-Zeta-Basissatz 6-31G(d), def2-SVP, dem Triple-Zeta-Basissatz def2-TZVP und dem Quadruple-Zeta-Basissatz def2-QZVP in der Gasphase mit empirischer Dispersionskorrektur mit Becke-Johnson-Dämpfung kombiniert. Das Funktional TPSSh mit dem Basissatz def2-TZVP und empirischer Dispersionskorrektur mit Becke-Johnson-Dämpfung wurde auch im Lösungsmittel Acetonitril (SMD) durchgeführt. Dies erwies sich als die beste Kombination bezüglich Genauigkeit und allgemeiner Performance für diese Systeme (Anhang, Tabelle 41). Die aus der Einkristallröntgenstrukturanalyse gewonnenen Daten wurden daraufhin jeweils mit dieser Methode geometrieoptimiert und die Ergebnisse verglichen.

3.4.2 Optimierung der Molekülstruktur der Komplexe

3.4.2.1 Theoretische Strukturoptimierung für Hybridguanidinkomplexe

In Tabelle 30 sind die Geometrieoptimierungen für **K1***-**K12[#]** zusammengefasst. Die berechneten Strukturen zeigen verlängerte Bindungslängen von Zn-N_{imin,gua}, Zn-N_{amin} und Zn-Cl gegenüber den experimentellen Festkörperstrukturen. Wie in Kapitel 3.2.1 diskutiert wurde, ist auch hier die Zn-N_{imin,gua}-Bindungslänge in **K1*** (2,025 Å) deutlich kürzer als in **K2*** (2,057 Å). In **K3[#]** (2,042 Å) und **K4[#]** (2,063 Å) wird derselbe Trend erhalten. Die Trends stimmen mit den Molekülstrukturen überein. Die Berechnungen zeigen, dass der Winkel zwischen ZnN₂ und C_{gua}N₃ bei aliphatischen TMG-Komplexen größer ist als bei vergleichbaren DMEG-Systemen. **K1*** hat einen Ebenenwinkel zwischen ZnN₂ und C_{gua}N₃ von 29,1 ° und **K2*** von 18,7 °. Bei aromatischen Komplexen **K9***-**K12[#]** ist kein Unterschied zwischen TMG- und DMEG-Systemen zu erkennen. Der ρ-Wert ist bei aromatischen Systemen größer als bei aliphatischen. **K9***-**K12[#]** zeigen einen ρ-Wert von 0,98-0,99 auf, wohingegen **K1***-**K8[#]** einen Wert zwischen 0,95-0,97 aufweisen. Diese Werte sind in guter Übereinstimmung mit den erhaltenen Daten der Festkörperstrukturen.

Tabelle 30: Berechnete Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **K1***-**K12#** [Gaussian09, TPSSh, def2-TZVP, GD3BJ, SMD: MeCN].

	K1*	K2*	K3#	K4#	K5*	K6*
Zn-N_{imin,gua} [Å]	2,025	2,057	2,042	2,063	2,010	2,013
Zn-N_{amin} [Å]	2,153	2,126	2,139	2,129	2,124	2,122
Zn-Cl [Å]	2,285	2,270	2,278	2,283	2,300	2,284
	2,289	2,290	2,295	2,295	2,286	2,315
N-Zn-N [°]	85,8	85,6	84,1	85,1	96,4	98,7
∠ (ZnCl₂, ZnN₂) [°]	87,6	85,4	84,7	85,5	87,1	88,6
∠ (ZnN₂, C_{gua}N₃) [°]	29,1	18,7	27,5	20,0	36,4	33,3
τ₄^[a]	0,88	0,93	0,89	0,89	0,88	0,90
ρ^[b]	0,97	0,95	0,97	0,96	0,97	0,96
	K7#	K8#	K9*	K10*	K11#	K12#
Zn-N_{imin,gua} [Å]	2,022	2,015	2,044	2,053	2,047	2,049
Zn-N_{amin} [Å]	2,197	2,131	2,169	2,164	2,168	2,169
Zn-Cl [Å]	2,304	2,284	2,256	2,274	2,270	2,267
	2,301	2,321	2,283	2,261	2,297	2,296
N-Zn-N [°]	97,8	98,1	80,4	79,8	80,8	80,3
∠ (ZnCl₂, ZnN₂) [°]	85,6	88,3	88,2	89,1	86,6	87,9
∠ (ZnN₂, C_{gua}N₃) [°]	35,8	69,9	30,5	31,1	28,5	31,1
τ₄^[a]	0,93	0,87	0,87	0,87	0,88	0,88
ρ^[b]	0,97	0,97	0,98	0,98	0,99	0,99

[a] $\tau_4 = \frac{360^\circ - (\alpha + \beta)}{141^\circ}$, $\alpha, \beta =$ größte Winkel um das Zentralatom.^[160] [b] $\rho = \frac{2a}{(b+c)}$ mit $a = d(\text{C}_{\text{gua}}-\text{N}_{\text{imin,gua}})$ und b und $c = d(\text{C}_{\text{gua}}-\text{N}_{\text{amin,gua}})$.^[148]

3.4.2.2 Theoretische Strukturoptimierung für Bisguanidinkomplexe

Für die Bisguanidinkomplexe **K15a-K22** sind die Geometrieoptimierungen in Tabelle 31 aufgelistet. Da **K16** während der Geometrieoptimierung in ein lokales Minimum läuft, welches stark von der experimentell bestimmten Struktur abweicht, wurden die Zn-N_{imin,gua}-Bindungslängen fixiert (Anhang, Tabelle 42 & 43). Bei allen weiteren Komplexen sind die berechneten Strukturen in guter Übereinstimmung mit den experimentell erhaltenen. Die berechneten Bindungslängen für Zn-N_{imin,gua} (2,04-2,07 Å) und Zn-Cl (2,29-2,34 Å) werden als zu lang berechnet. Die Bindungswinkel, τ₄- und ρ-Parameter zeigen ähnliche Werte zu den erhaltenen Daten aus den experimentell bestimmten Molekülstrukturen auf. Bei **K16** weicht der Winkel zwischen den beiden Ebenen ZnN₂ und C_{gua}N₃ stark von den experimentell bestimmten Winkeln ab. In Anhang 7, Tabelle 44 sind die berechneten und die aus den Molekülstrukturen enthaltenen Bindungslängen und -winkel von **K15a-K17** beispielhaft gegenübergestellt. Die racemischen Komplexe **K17** und **K18a** weisen nahezu die gleichen Werte auf wie die chiralen Komplexe **K19** und **K20a**.

Tabelle 31: Berechnete Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **K15a-K22** [Gaussian09, TPSSh, def2-TZVP, GD3BJ, SMD: MeCN].

	K15a	K16	K17	K18a	K19	K20a	K21	K22
Zn-N_{imin,gua} [Å]	2,050	2,035	2,040	2,054	2,038	2,054	2,044	2,043
	2,065	2,041	2,053	2,067	2,042	2,067	2,044	2,052
Zn-Cl [Å]	2,311	2,292	2,324	2,294	2,297	2,294	2,329	2,320
	2,307	2,342	2,307	2,323	2,307	2,323	2,337	2,344
N-Zn-N [°]	83,5	84,5	83,5	83,9	84,2	83,9	99,0	100,3
∠ (ZnCl₂, ZnN₂) [°]	86,9	87,6	76,2	79,5	79,6	79,4	89,9	88,4
∠ (ZnN₂, C_{gua}N₃) [°]	32,5/36,3	33,2/41,9	44,7/61,8	39,9/56,7	50,2/58,3	39,9/56,6	35,6/35,7	35,7/34,3
τ₄ ^[a]	0,87	0,81	0,79	0,83	0,82	0,83	0,89	0,90
ρ ^[b]	0,97/0,97	0,93/0,97	0,97/0,97	0,96/0,96	0,97/0,97	0,96/0,96	0,97/0,97	0,97/0,96

[a] $\tau_4 = \frac{360^\circ - (\alpha + \beta)}{141^\circ}$ α, β = größte Winkel um das Zentralatom.^[160] [b] $\rho = \frac{2a}{(b+c)}$ mit $a = d(\text{C}_{\text{gua}}\text{-N}_{\text{imin,gua}})$ und b und $c = d(\text{C}_{\text{gua}}\text{-N}_{\text{amin,gua}})$.^[148]

3.4.2.3 Theoretische Strukturoptimierung für Monoaminhybridguanidinkomplexe

Die erhaltenen Geometrieoptimierungen für die Komplexe **K25** und **K26a** sind in Tabelle 32 aufgelistet. Die Bindungslängen der $N_{\text{imin,gua}}$ - und N_{amin} -Atome zu dem Zinkion werden als zu lang vorausgesagt. Der Trend jedoch entspricht den Werten der experimentell bestimmten Geometrie. Die Winkel sowie die Strukturparameter τ_4 und ρ sind in guter Übereinstimmung mit den experimentell erhaltenen Werten. Die Zn- $N_{\text{imin,gua}}$ -Bindung (2,009; 2,053 Å) ist hier (wie bei den Hybridguanidinkomplexen) deutlich kürzer als die Zn- N_{amin} -Bindung (2,080; 2,105 Å). Dies ist ein Indiz für den stärkeren Donorcharakter der $N_{\text{imin,gua}}$ -Donoren im Vergleich zu den N_{amin} -Donoren.

Tabelle 32: Berechnete Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **K25-K26a** [Gaussian09, TPSSH, def2-TZVP, GD3BJ, SMD: MeCN].

	K25	K26a
Zn-$N_{\text{imin,gua}}$ [Å]	2,009	2,053
Zn-N_{amin} [Å]	2,080	2,105
Zn-Cl [Å]	2,302; 2,314	2,303; 2,345
N-Zn-N [°]	99,3	97,9
\angle (ZnCl₂, ZnN₂) [°]	83,5	75,3
τ_4^[a]	0,86	0,81
ρ^[b]	0,97	0,95
Intr Guanidinverdrillung^[c]	35,6	14,5

[a] $\tau_4 = \frac{360^\circ - (\alpha + \beta)}{141^\circ}$, $\alpha, \beta =$ größte Winkel um das Zentralatom.^[160] [b] $\rho = \frac{2a}{(b+c)}$ mit $a = d(\text{C}_{\text{gua}} - N_{\text{imin,gua}})$ und b und $c = d(\text{C}_{\text{gua}} - N_{\text{amin,gua}})$.^[148] [c] Diese Verdrillung zeigt den Winkel zwischen den Ebenen von $N_{\text{imin,gua}}$, $N_{\text{amin,gua}}$, $N_{\text{amin,gua}}$ und C_{gua} , C_{Alk} , C_{Alk} . Zwei Ebenenwinkel existieren für jede Guanidineinheit. Der Mittelwert aller Ebenenwinkel wird gebildet.

3.4.2.4 Theoretische Strukturoptimierung für Guanidinkomplexe mit Zinkbromid

In Tabelle 33 sind die Geometrieoptimierungen der Zinkbromidokomplexe dargestellt. Auch hier sind die vorausgesagten Bindungslängen deutlich länger als die in den erhaltenen Molekülstrukturen im Festkörper. Die Bindungswinkel entsprechen den Winkeln aus der Festkörper-Molekülstruktur. Die Strukturparameter τ_4 und ρ sind in guter Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Parametern. Bei **K26b** ist die Bindungslänge des $N_{\text{imin,gua}}$ -Donors zum Zinkzentrum deutlich kürzer als von dem N_{amin} -Donor zum Zinkion.

Tabelle 33: Berechnete Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für Zinkbromidokomplexe **K15b**, **K18b**, **K26b** [Gaussian09, TPSSh, def2-TZVP, GD3BJ, SMD: MeCN].

	K15b	K18b	K26b
Zn-N_{imin,gua} [Å]	2,056	2,051	2,024
Zn-N_{imin,gua/amin} [Å]	2,049	2,071	2,093
Zn-Br [Å]	2,418; 2,412	2,434; 2,399	2,425; 2,430
ZnN₂ [°]	82,9	84,0	99,1
∠ (ZnCl₂, ZnN₂) [°]	86,3	79,0	88,7
τ₄ ^[a]	0,89	0,84	0,89
ρ ^[b]	0,96; 0,97	0,96; 0,96	0,96
Intraguandidinverdrillung ^[c]	34,01	11,3	6,2

[a] $\tau_4 = \frac{360^\circ - (\alpha + \beta)}{141^\circ}$ $\alpha, \beta =$ größte Winkel um das Zentralatom.^[160] [b] $\rho = \frac{2a}{(b+c)}$ mit $a = d(\text{C}_{\text{gua}} - \text{N}_{\text{imin,gua}})$ und b und $c = d(\text{C}_{\text{gua}} - \text{N}_{\text{amin,gua}})$.^[148] [c] Diese Verdrillung zeigt den Winkel zwischen den Ebenen von $\text{N}_{\text{imin,gua}}$, $\text{N}_{\text{amin,gua}}$, $\text{N}_{\text{amin,gua}}$ und C_{gua} , C_{Alk} , C_{Alk} . Zwei Ebenenwinkel existieren für jede Guanidineinheit. Der Mittelwert aller Ebenenwinkel wird gebildet.

3.4.3 NBO-Analyse

Für genauere Untersuchungen der Donorsituation wurden für alle Komplexe natürliche Bindungsorbitalanalysen (NBO) durchgeführt.^{[139][140][141]} Diese beschreiben eine Verbindung zwischen Struktureigenschaften und elektronischen Eigenschaften von Komplexen. Aufbauend auf den optimierten Strukturen mit dem Funktional TPSSh und dem Basissatz def2-TZVP im Lösungsmittel Acetonitril und empirischer Dispersionskorrektur mit Becke-Johnson-Dämpfung wurden NBO-Analysen durchgeführt. Es wurden NBO-Ladungen und Charge-Transfer-Energien (Störungstheorie zweiter Ordnung) für die Donorstärke der Stickstoffdonoratome zu den Zinkionen durchgeführt. Um eine Aussage über die besseren Donoreigenschaften treffen zu können, muss die Bindungslänge in Kombination mit der Charge-Transfer-Energie betrachtet werden. NBO-Ladungen spiegeln nicht die absoluten Ladungen wider, sondern die Trends, die einen guten Eindruck der elektronischen Effekte geben.

3.4.3.1 NBO-Ladungen und Charge-Transfer-Energien der Zinkchlorido-Hybridguanidinkomplexe

Die berechneten Ladungen für das Zinkatom der Komplexe **K1***-**K12[#]** liegen in einem Bereich von +1,5 bis +1,6 (Tabelle 34). Bei den donierenden Stickstoffatomen der Guanidineinheit wurde eine negativere Ladung (-0,8) als bei den N-Atomen der Aminfunktion (-0,5) erhalten. Somit erscheint das $\text{N}_{\text{imin,gua}}$ -Atom basischer als das N_{amin} -Atom. Um die Koordinationseigenschaften zu verdeutlichen, wurden Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen quantifiziert. Bei **K2***, **K3[#]** und **K6[#]**-**K8[#]** wurde die Bindung der $\text{N}_{\text{imin,gua}}$ - und N_{amin} -Atome zu dem Zinkatom durch den NBO-Code als kovalente Bindung interpretiert. Deshalb konnten hierfür keine Donor-Akzeptor-Energien bestimmt werden. Die Wechselwirkungen der Komplexe **K1***, **K4[#]**, **K5*** und **K9***-**K12[#]** in Kombination mit den Bindungslängen

zeigen stärkere Donoreigenschaften des Guanidinstickstoffatoms zum Zinkmetall als das Amin. Abschließend können die Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen und die Bindungslänge der $N_{\text{imin,gua}}$ -Zn-Bindung der TMG-Komplexe mit einer Ethylen (**K1***)-, Propylen (**K5***)- und Phenylenbrücke (**K9***) untereinander verglichen werden. **K1*** hat eine Zn- $N_{\text{imin,gua}}$ -Wechselwirkungsenergie von 45,5 und **K5*** von 47,7 kcal/mol und die kürzeste $N_{\text{imin,gua}}$ -Zn-Bindungslänge. Die Propylenbrücke bei **K5*** führt zu geringfügig besseren Donoreigenschaften der Guanidineinheit als bei **K1***. Die Wechselwirkungsenergien des freien Elektronenpaares von N_{amin} zum Zinkatom zeigen in beiden Fällen die gleichen Trends. In **K1*** ist die Wechselwirkungsenergie von $LP(N_{\text{amin}})$ - $LV(\text{Zn})$ 30,0 und in **K5*** 30,6 kcal/mol. Im Vergleich zu **K1*** und **K5***, hat **K9*** für beide, $LP(N_{\text{imin,gua}})$ - $LV(\text{Zn})$ (42,4 kcal/mol) und $LP(N_{\text{amin}})$ - $LV(\text{Zn})$ (26,9 kcal/mol), die niedrigsten Wechselwirkungsenergien und die längsten Bindungslängen der $N_{\text{imin,gua}}$ -Zn- und N_{amin} -Zn-Bindung. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen, die Ladungen der koordinierenden Stickstoffatome und die Bindungslängen die stärkere Donorfähigkeit der $N_{\text{imin,gua}}$ -Atome im Vergleich zu den N_{amin} -Atomen beweisen. Außerdem haben die aliphatischen Komplexe (vor allem **K1*** und **K5***) meist bessere Donoreigenschaften der Stickstoffatome zum Zinkatom als vergleichbare aromatische Komplexe (**K9***-**K12[#]**). Gründe hierfür kann zum einen das delokalisierte π -Elektronensystem der aromatischen Systeme sein, zum anderen der -I-Effekt der Phenylengruppe, welche die Donoreigenschaften beider Stickstoffgruppen schwächt.^[166]

Tabelle 34: Natürliche Ladungen von Zink-, $N_{\text{imin,gua}}$ -, N_{amin} - und Cl-Atomen [e^- Einheiten], Energien [kcal/mol] für Donor-Akzeptor-Wechselwirkung für **K1***-**K12#** [Gaussian09, TPSSh/def2-TZVP und NBO 6.0].

	K1*	K2*	K3#	K4#	K5*	K6*
Zn	1,55	1,55	1,56	1,56	1,57	1,56
$N_{\text{imin,gua}}$	-0,77	-0,76	-0,78	-0,77	-0,78	-0,80
N_{amin}	-0,53	-0,53	-0,54	-0,54	-0,54	-0,54
Cl	-0,84	-0,84	-0,84	-0,84	-0,84	-0,84
	-0,85	-0,84	-0,84	-0,84	-0,85	-0,85
LP($N_{\text{imin,gua}}$)- LV(Zn)	45,5	<i>kov.</i>	<i>kov.</i>	42,2	47,7	<i>kov.</i>
LP(N_{amin})- LV(Zn)	30,0	<i>kov.</i>	<i>kov.</i>	29,8	30,6	<i>kov.</i>
	K7#	K8#	K9*	K10*	K11#	K12#
Zn	1,57	1,57	1,56	1,56	1,55	1,56
$N_{\text{imin,gua}}$	-0,79	-0,80	-0,76	-0,77	-0,77	-0,78
N_{amin}	-0,54	-0,54	-0,53	-0,53	-0,54	-0,54
Cl	-0,84	-0,83	-0,83	-0,83	-0,84	-0,84
	-0,85	-0,85	-0,84	-0,83	-0,83	-0,83
LP($N_{\text{imin,gua}}$)- LV(Zn)	<i>kov.</i>	<i>kov.</i>	42,4	42,1	41,2	41,9
LP(N_{amin})- LV(Zn)	<i>kov.</i>	<i>kov.</i>	26,9	27,7	26,5	26,7

3.4.3.2 NBO-Ladungen und Charge-Transfer-Energien der Zinkchlorido-Bisguanidinkomplexe

In Tabelle 35 sind die natürlichen Ladungen von Zink-, Stickstoff- und Chloratomen sowie die Donor-Akzeptor-Wechselwirkungsenergien zusammengefasst. Die Ladung der Zinkatome befindet sich in einem Bereich von +1,6. Für die donierenden Stickstoffatome der Guanidineinheit werden Ladungen zwischen -0,7 bis -0,8 erhalten. Für **K19** und **K22** können keine Wechselwirkungsenergien erhalten werden. Der Grund hierfür ist, dass die Bindungen der beiden $N_{\text{imin,gua}}$ -Atome zu dem Zinkatom als kovalente Bindungen vom NBO-Code interpretiert werden. Die Guanidengruppen von **K21** demonstrieren die höchsten Donor-Akzeptor-Wechselwirkungsenergien (**K21**, 41,6 kcal/mol; Ausnahme **K16**). Dieser Komplex hat als Rückgrat eine Cyclohexanbrücke, bei der sich die beiden Guanidinstickstoffatome an C1 und C3 befinden. **K15a-K18a** und **K20a** weisen geringere Wechselwirkungsenergien auf. Die Gemeinsamkeit dieser ist eine Ethylenbrücke zwischen beiden Guanidineinheiten. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass Guanidineinheiten verbunden über eine Propylenbrücke (**K21** / **K22**) stärkere Wechselwirkungsenergien aufzeigen im Vergleich zu Ethylenbrücken, welche die bessere Orbitalüberlappung der Guanidineinheiten demonstrieren.^[99] Die Donor-Akzeptor-Wechselwirkung von **K16** zeigt, dass beide Guanidindonoren zu unterschiedlichen

Wechselwirkungen führen. Dies kann ebenso bei den natürlichen Ladungen der Stickstoffatome, welche sich erheblich unterscheiden, gezeigt werden.

Tabelle 35: Natürliche Ladungen von Zink-, $N_{\text{imin,gua}}$ - und Cl-Atome [e^- Einheiten], Energien [kcal/mol] für Donor-Akzeptor-Wechselwirkung für **K15a-K22**. [Gaussian09, TPSSh/def2-TZVP und NBO 6.0]

	K15a	K16	K17	K18a	K19	K20a	K21	K22
Zn	1,56	1,55	1,56	1,55	1,56	1,55	1,57	1,57
$N_{\text{imin,gua}}$	-0,78	-0,81	-0,78	-0,78	-0,78	-0,78	-0,78	-0,80
	-0,76	-0,69	-0,78	-0,78	-0,78	-0,78	-0,78	-0,81
Cl	-0,84	-0,70	-0,85	-0,84	-0,85	-0,84	-0,86	-0,86
	-0,85	-0,84	-0,84	-0,85	-0,85	-0,85	-0,85	-0,84
LP($N_{\text{imin,gua}}$)	33,8	47,3	31,8	24,4	<i>kov.</i>	29,1	41,6	<i>kov.</i>
-LV(Zn)	32,6	33,3	27,7	29,8	<i>kov.</i>	35,4	41,6	<i>kov.</i>

3.4.3.3 NBO-Ladungen und Charge-Transfer-Energien der Zinkchlorido-Monoaminhybrid-guanidinkomplexe

In Tabelle 36 sind die Zn-, N_{amin} - und $N_{\text{imin,gua}}$ -Ladungen von **K25** und **K26a** aufgelistet. Die berechneten Zinkladungen liegen bei +1,6 und die donierenden Stickstoffatome der primären Amine haben eine sehr große negative Ladung (-1,0), wohingegen die Ladungen der Guanidinstickstoffatome bei -0,8 liegen. Das N_{amin} erscheint daher basischer als die $N_{\text{imin,gua}}$ -Atome. Bei diesen beiden Komplexen wurde die Zn-N-Bindung als kovalente Bindung betrachtet und somit können keine Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen bestimmt werden. Die Ladung und somit die Basizität des N_{amin} -Donors steht hier also im Gegensatz zu den Ergebnissen der NBO-Berechnungen der Hybridguanidinkomplexe (Kapitel 3.4.3.1). Bei den Hybridguanidin-Systemen ist das $N_{\text{imin,gua}}$ -Atom basischer und der stärkere Donor, im Kontrast zu den Aminendonoren. Normalerweise sind Guanidine die stärkeren Donoren und weisen eine hohe Basizität auf, jedoch zeigen hier die NBO-Analysen, dass das Amin stärker basisch ist. Die höhere Basizität und die besseren Donoreigenschaften stehen somit nicht immer im Zusammenhang.

Tabelle 36: Natürliche Ladungen von Zink-, $N_{\text{imin,gua}}$ -, N_{amin} - und Cl-Atomen [e^- Einheiten] für **K25**, **K26a** [Gaussian09, TPSSh/def2-TZVP und NBO 6.0].

	K25	K26a
Zn	1,56	1,56
N_{amin}	-0,95	-0,95
$N_{\text{imin,gua}}$	-0,78	-0,76
Cl	-0,85; -0,85	-0,85; -0,85

3.4.3.4 NBO-Ladungen und Charge-Transfer-Energien der Zinkbromido-Guanidinkomplexe

Die erhaltenen NBO-Ergebnisse der Zinkbromidokomplexe **K15b**, **K18b** und **K26b** sind in Tabelle 37 aufgelistet. Das Zinkatom hat eine positive Ladung von +1,5. Bei den Komplexen mit Bisguanidinliganden kann für beide donierende Guanidinstickstoffatome eine Ladung von -0,8 erhalten werden, wohingegen bei dem Monoaminhybridguanidinkomplex das Aminstickstoffatom eine negativere Ladung aufweist. Dies wurde in Kapitel 3.4.3.3 diskutiert. Die Bromidionen weisen eine negative Ladung von -0,8 auf. Diese ist im Vergleich zu den Chloridokomplexen schwächer negativ. Es konnten keine Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen erhalten werden, da die Zn-N-Bindung als kovalent betrachtet wurde.

Tabelle 37: Natürliche Ladungen von Zink-, $N_{\text{imin,gua}}$, N_{amin} und Cl-Atomen [e^- Einheiten] für **K15b**, **K18b** und **K26b** [Gaussian09, TPSSh/def2-TZVP und NBO 6.0].

	K15b	K18b	K26b* (Hybrid)
Zn	1,50	1,49	1,49
$N_{\text{imin,gua}} / N_{\text{amin}}^*$	-0,75	-0,78	-0,95
$N_{\text{imin,gua}}$	-0,78	-0,79	-0,79
Br	-0,81; -0,80	-0,80; -0,81	-0,81; -0,81

3.4.4 Einfluss der Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen auf die Polymerisationsgeschwindigkeit

Es wird nun überprüft, ob die NBO-Ladungen sowie die Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen der einzelnen Komplexe einen Einfluss auf die Polymerisationsgeschwindigkeit haben. Die Zinkchloridokomplexe mit Monoaminhybridguanidinliganden sind schneller als die mit Bisguanidinliganden und als die mit Hybridguanidinliganden. Der Grund hierfür könnte sein, dass zwei Guanidineinheiten einen stärkeren basischen Einfluss auf den gesamten Komplex ausüben und eine Erhöhung der Lewis-Acidität am Metallzentrum erzeugen, welches zu einer Begünstigung der Polymerisation führt. Bei den Monoaminhybridguanidinkomplexen ist auffällig, dass im Vergleich zu den anderen beiden Systemen das primäre N_{amin} -Atom eine stärker negative NBO-Ladung im Vergleich zu dem $N_{\text{imin,gua}}$ -Atom besitzt, welche auf eine sehr starke Basizität hindeutet. Umso negativer die NBO-Ladungen der Stickstoffatome sind, desto basischer ist das System und die Polymerisation von Lactid wird dadurch begünstigt.^{[95][167]} Die erhaltenen Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen zeigen keinen einheitlichen Zusammenhang mit der Aktivität. Ein Teil der Komplexe besitzt bei den Zn-N-Bindungen kovalenten Charakter. Bei den Hybridguanidinkomplexen konnte gezeigt werden, dass bei einer größeren Donor-Akzeptor-Wechselwirkungsenergie die Polymerisation schneller abläuft. Um eine allgemein gültige Aussage treffen zu können, müssen noch weitere Untersuchungen durchgeführt werden.

3.5 Polymerisation mit Bis(chelat)-Zinkkomplexen mit anionischen Liganden

In einer Kooperation mit dem Arbeitskreis Kögerler (RWTH Aachen) wurden Bis(chelat)-Zinkkomplexe mit anionischen Ligandensystemen auf deren Aktivität in der Lactidpolymerisation getestet (Abbildung 45). Im Vergleich zu den Guanidinliganden sind diese Liganden bei der Koordination nicht neutral, sondern negativ geladen, wodurch keine weiteren Anionen (Triflat oder Chlorid) beteiligt sind.

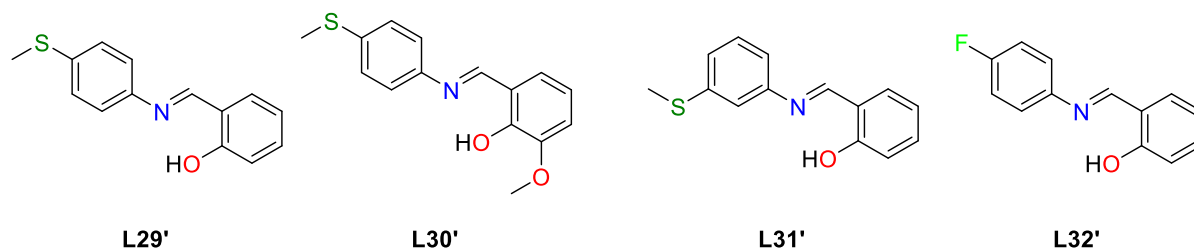
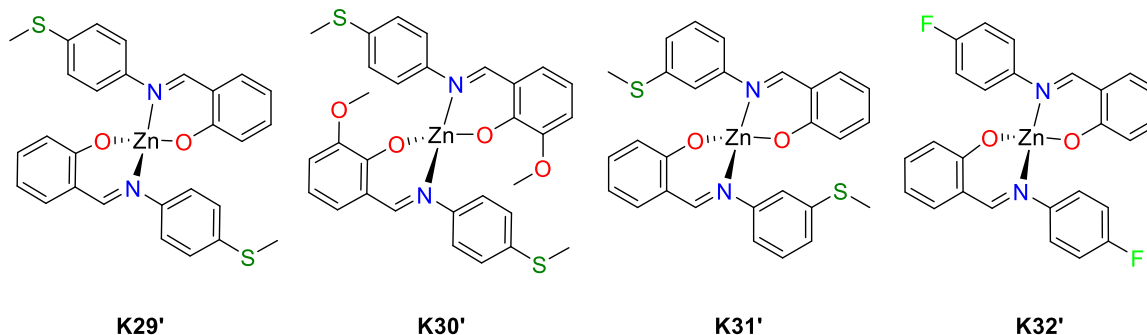


Abbildung 45: Ligandensysteme mit variierenden Substituenten **L29'**-**L32'**.

In Kapitel 1 sind die Nachteile anionischer Ligandensysteme ausführlich beschrieben. Oft sind die darauf basierenden Single-Site-Katalysatoren für den Einsatz im industriellen Bereich, aufgrund der Empfindlichkeit gegenüber Luft und Feuchtigkeit, nicht geeignet.^{[30][34]} Das Lactidmonomer muss zum Teil umkristallisiert bzw. sublimiert werden und die Reaktion findet unter Inertgasbedingungen statt, welches einen enorm großen Aufwand für die Industrie darstellt. Die hier verwendeten Schiff-Base-Komplexe sind jedoch gegenüber Feuchtigkeit und Luft sehr stabil (Abbildung 46). Sie können für längere Zeit an Luft gelagert werden, ohne dass sie eine Veränderung der Struktur zeigen. Die vier Schiff-Base-Katalysatorsysteme unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Substituenten. Hierbei soll der Einfluss der Substitution auf die Polymerisation überprüft werden. Alle Ligandensysteme besitzen zwei aromatische Systeme. Auf der einen Seite befindet sich ein Thioether am Aromaten und auf der anderen Seite ein Phenolsubstituent (**L29'**-**L31'**). Bei **L30'** ist in *ortho*-Stellung zu der Hydroxygruppe eine Methoxy-Gruppe. Der Unterschied zwischen **L29'** und **L31'** ist die Position des Thioethers am Aromaten. Bei **L29'** befindet sich dieser in *para*-Position, wohingegen er sich bei **L31'** in *meta*-Stellung befindet. **L32'** hat anstatt dem Thioether ein Fluoratom in *para*-Stellung. Es koordinieren jeweils zwei Liganden an einem Zinkatom. Das Metallzentrum wird von der Hydroxygruppe des Phenolsubstituenten und dem Iminatom koordiniert. In der Molekülstruktur des Komplexes **K32'** befindet sich zusätzlich Ethanol. Daher wurden die Katalysatoren für drei Tage am Hochvakuum getrocknet, um jegliches Lösungsmittel zu entfernen.

Abbildung 46: Bis(chelat)-Zinkkomplexe mit anionischen Ligandensystemen **K29'**-**K32'**.

Diese vier Komplexe wurden nun auf ihre Polymerisationsaktivität und die Auswirkungen der verschiedenen Substituenten getestet. Das verwendete Lactid wurde im -33 °C -Gefrierschrank in einer Glovebox gelagert und nicht weiter aufgereinigt, um die industriellen Bedingungen besser zu imitieren. Alle Polymerisationen fanden bei 150 °C im Heizofen statt (Polymerisationsvariante **III**). Zunächst wurde eine Polymerisation mit dem Verhältnis 500:1 und dem Katalysator **K29'** durchgeführt. Nach 30 Minuten war jedoch ein Umsatz von über 60 % erhalten worden, weshalb ein Verhältnis von 1000:1 als geeigneter erschien. Dies verlangsamt die Polymerisation und somit werden die Fehler durch zeitliche Schwankungen minimiert. Die Auftragungen in Abbildung 47 zeigen einen linearen Trend, welcher der Beweis für eine Reaktion 1. Ordnung ist. Die schnellste Polymerisation wird mit **K32'** erreicht ($k_{app} = 4,8 \cdot 10^{-4}\text{ s}^{-1}$), gefolgt von **K31'** ($k_{app} = 4,3 \cdot 10^{-4}\text{ s}^{-1}$) und **K29'** ($k_{app} = 3,8 \cdot 10^{-4}\text{ s}^{-1}$). Halb so schnell ist **K30'** mit einer Reaktionsrate von $k_{app} = 2,2 \cdot 10^{-4}\text{ s}^{-1}$ (Tabelle 38). Die Komplexe weisen alle eine gelbe Färbung auf, welche sich dementsprechend auch auf das Polymergemisch überträgt. Jedoch ist das Polymer nach der Fällung farblos. Somit sind diese Katalysatoren im Hinblick auf Robustheit und Aktivität für die industrielle Nutzung interessant.

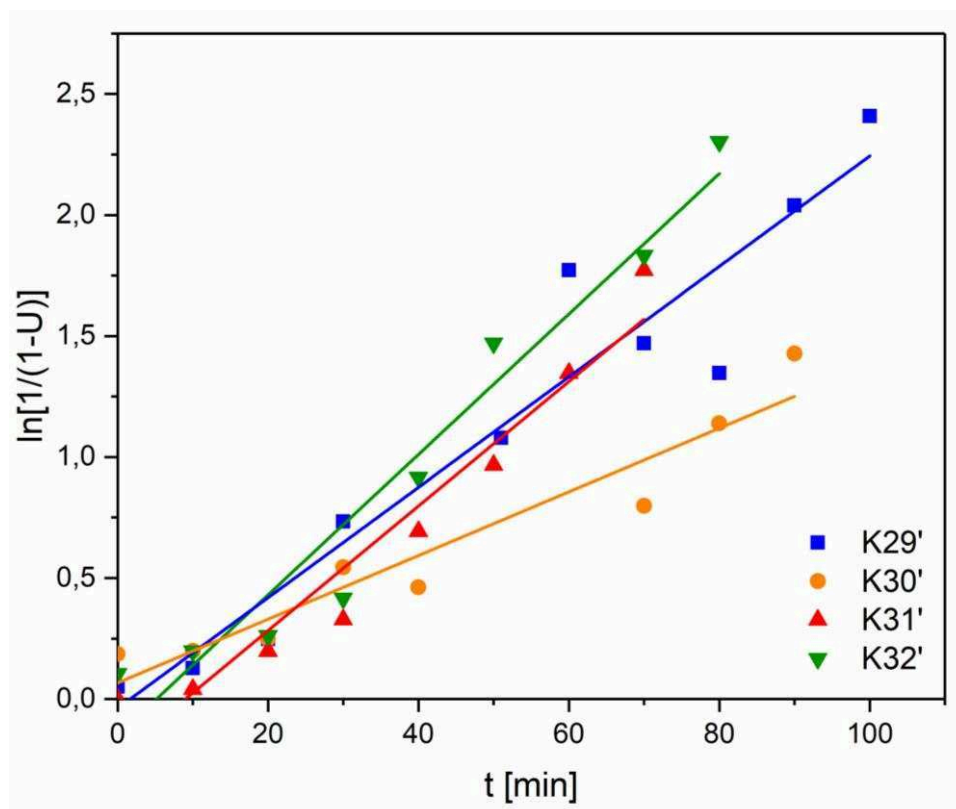


Abbildung 47: Semilogarithmische Auftragung des Umsatzes gegen die Zeit der Lactidpolymerisation mit **K29'-K32'**, 150 °C, 1000:1.

Die erhaltenen Umsätze nach 30 Minuten liegen in einem Bereich zwischen 28 – 52 %, und nach 90 Minuten können Umsätze bis zu 76 – 90 % erreicht werden (Tabelle 38). Die Molmassen liegen nach 30 Minuten zwischen 19.000-37.000 g/mol, welche nicht in guter Übereinstimmung mit den theoretischen Molmassen sind (40.300-74.900 g/mol). Wasserreste im Lactidmonomer dienen hier zusätzlich als Ketteninitiator, wodurch mehr und kürzere Ketten gebildet werden.

Tabelle 38: Umsätze, M_n , PD-Werte und k_{app} von **K29'-K32'**.

[a]	$k_{app}^{[b]}$ [10^{-4} s^{-1}]	t [min]	Umsatz [%] ^[c]	$M_{n,exp.}$ [g/mol] ^[d]	$M_{n,theor.}$ [g/mol]	PD ^[d]
K29'	$3,8 \pm 0,4$	30	52	25.000	74.900	1,51
K29'	$3,8 \pm 0,4$	90	87	39.500	125.300	1,62
K30'	$2,2 \pm 0,3$	30	42	-*	-	-*
K30'	$2,2 \pm 0,3$	90	76	29.000	109.000	1,73
K31'	$4,3 \pm 0,4$	30	28	37.000	40.300	1,50
K31'	$4,3 \pm 0,4$	70	83	48.000	119.500	1,59
K32'	$4,8 \pm 0,4$	30	34	19.000	49.000	1,90
K32'	$4,8 \pm 0,4$	90	90	34.000	129.600	2,05

[a] Polymerisationsbedingungen: Lösungsmittelfrei, 150 °C, M/K = 1000/1. [b] Geschwindigkeitskonstante bestimmt durch $\ln[1/(1-U)]$ gegen Zeit. [c] Integration der Methinregion der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren. [d] Bestimmt durch Gelpermeationschromatographie (GPC) in THF. *Ketten sind für die GPC-Messung zu kurz.

Die Auftragung der zahlengemittelten und gewichtsgemittelten Molmassen gegen den Umsatz von **K29'** und **K30'** zeigt bei 150 °C einen nahezu linearen Verlauf bis zu einem Umsatz zwischen 70 – 80 % (Abbildung 48). Danach sinkt die Molmasse rapide ab. Dies kann auf eine Depolymerisation der Ketten zurückgeführt werden. Bei einem Umsatz größer 80 % ist kaum mehr Lactidmonomer vorhanden, welches in die Ketten eingebaut werden kann. Das führt dazu, dass der aktive Katalysator bestehende Ketten verkürzt. Es entstehen kürzere Ketten, welche in Abbildung 48 zu sehen sind. Alle Ketten sind jedoch mit den theoretischen Werten nicht im Einklang.

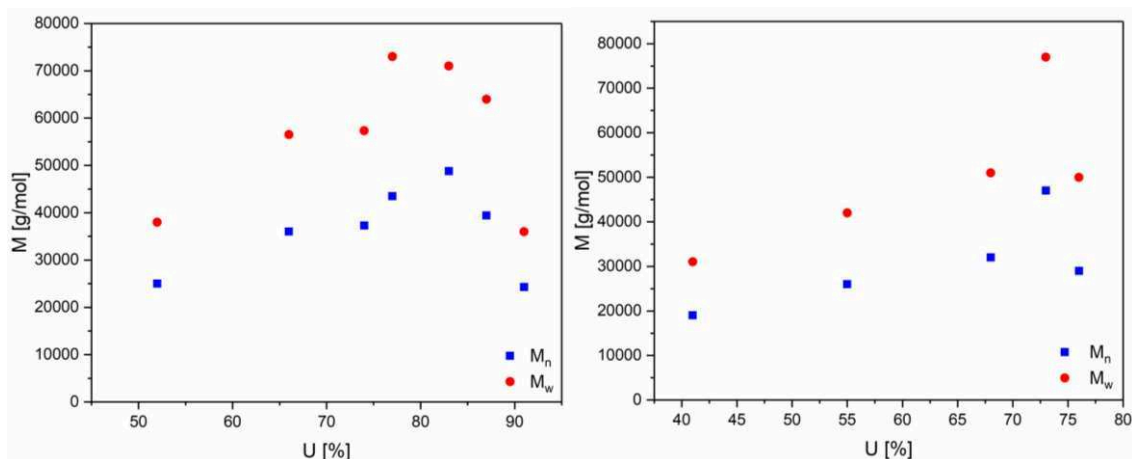


Abbildung 48: M_n und M_w gegen den Umsatz von **K29'** (links) und **K30'** (rechts). Umsatz startet ab 45 und 35 %, da zuvor keine Polymerproben erhalten werden konnten.

Der P_r -Wert für die Taktizitätsbestimmung liegt bei **K29'** bei 0,58, bei **K30'** 0,55, bei **K31'** 0,57 und bei **K32'** 0,57. Somit kann ein ataktisches Polymer, mit leichter Tendenz zum heterotaktischen, erzeugt werden. Elektronische Effekte führen zu den geringfügig unterschiedlichen Aktivitäten. Die einzelnen Liganden unterscheiden sich in der Art und Position der Substituenten am aromatischen System. Das führt dazu, dass die Imin-Gruppe durch die verschiedenen mesomeren und induktiven Effekte beeinflusst wird. Diese Effekte haben jedoch auf das Metallzentrum nur eine untergeordnete Rolle. Deshalb befinden sich alle Reaktionsgeschwindigkeiten in der gleichen Größenordnung.

Die erhaltenen Reaktionsgeschwindigkeiten sind um ein Vielfaches größer als die von Mono(chelat)-Zinkkomplexen mit neutralen Guanidinliganden. Jedoch weisen Bis(chelat)-Zinkkomplexe mit neutralen Guanidinliganden eine höhere Aktivität auf.

3.5.1 Endgruppenbestimmung für Bis(chelat)-Zinkkomplexe mit anionischen Liganden

Es wurden für die Polymere, erhalten mit Komplex **K31'** und **K32'**, Maldi-ToF-Messungen zur Endgruppenbestimmung an der RWTH Aachen Universität (DWI, Zentrum für Polymertechnologie, Gerät: Bruker ultrafleXtreme) durchgeführt. Um kurze Poly lactidketten (notwendig für die Messung)

zu erhalten, wurde ein Verhältnis von 100:1 gewählt. Dieses Polymergemisch wurde aufgrund zu kurzer Ketten nicht in Ethanol gefällt. Mit dem schnellsten System **K32'** wurde zusätzlich eine Messung mit Benzylalkohol durchgeführt (100:1:1). Die Polymerisationsdauer betrug bei **K32'** fünf Minuten bei 150 °C. Der Umsatz betrug bei **K32'** mit Benzylalkohol 59 % und ohne Benzylalkohol 84 %. Bei **K31'** konnte nach 15 Minuten ein Umsatz von 70 % erhalten werden. Es konnte jedoch nur für die Messung mit **K32'** und Benzylalkohol ein verwertbares Ergebnis erhalten werden (Tabelle 39). Diese Ergebnisse zeigen, dass Wasser, Ethanol (aus dem Lactidmonomer oder aus dem Komplex), der Komplex **K32'**, der Ligand **L32'** und Benzylalkohol als Endgruppe der Ketten dienen. Werden die Werte mit den Messungen aus Kapitel 3.3.7 verglichen, fällt auf, dass der Anteil an **K32'** und **L32'** deutlich größer ist. Vermutlich initiieren der anionische Ligand und der Komplex im Vergleich zu Wasser, Ethanol und Benzylalkohol mehr Ketten.

Tabelle 39: Endgruppenanalyse der Polymere anhand einer Maldi-ToF-Messung (RWTH Aachen Universität, DWI, Zentrum für Polymertechnologie, Gerät: Bruker ultrafleXtreme) mit **K32'** und Benzylalkohol, 150 °C, 100:1:1.

Endgruppe	M [g/mol]	Anteil [%]
-OH	17	2,8
-OCH ₂ CH ₃	45	2,6
Komplex K32'	493	4,6
Ligand L32'	214	6,2
-OC ₇ H ₇	107	2,5

4 Zusammenfassung und Ausblick

4.1 Zusammenfassung

Das Hauptziel dieser Arbeit war die Entwicklung von neuen Zinkkomplexen als Katalysatoren für die Ringöffnungspolymerisation von technischem Lactid. Als Ligandensystem wurden neutrale Guanidinliganden verwendet, da diese in Kombination mit dem nicht toxischen Zinkmetall biokompatibel und robust gegenüber Feuchtigkeit und Sauerstoff sind und somit die wesentlichen Anforderungen einer großtechnischen PLA-Synthese erfüllen.

Es wurden drei unterschiedliche Guanidinklassen (re-)synthetisiert: Aliphatische und aromatische Hybridguanidinliganden (**L1***-**L12[#]**), aliphatische Bisguanidinliganden (**L13[#]**-**L22**) und auf Camphersäure basierende Hybrid-/ Bisguanidinliganden (**L23***-**L28**). Bei den Hybridguanidinliganden wurden die Brückeneinheit (Ethylen-, Propylen- und Phenylenbrücke) sowie die Guanidineinheit (TMG, TEG und DMEG) und die tertiäre Aminfunktion variiert. Die erste Gruppe der Liganden **L1*** (TMGdmae), **L2*** (DMEGdmae), **L3[#]** (TMGdeae) und **L4[#]** (DMEGdeae) besaßen dabei eine Ethylenbrücke. **L5*** (TMGdmap), **L6*** (DMEGdmap), **L7[#]** (TMGdeap) und **L8[#]** (TEGdeap) wiesen im Gegensatz dazu eine Propylenbrücke auf. Die dritte Gruppe (**L9*** (TMGdmab), **L10*** (DMEGdmab), **L11[#]** (TMGdeab) und **L12[#]** (DMEGdeab)) umfasste die Hybridguanidinliganden, die eine Phenylenbrücke enthalten. Es wurden ebenso Bisguanidinliganden synthetisiert, um deren Einfluss auf die Polymerisationsaktivität zu überprüfen. Hierbei wurde zwischen einem Methyldiethanamin-Rückgrat (TMG₂mdea (**L13[#]**), DMEG₂mdea (**L14[#]**)), einem THF-Rückgrat (TMG₂thf (**L15**), DMEG₂thf (**L16**)) und einem Cyclohexan-Rückgrat (*trans*-TMG₂(1,2)ch (**L17**), *trans*-DMEG₂(1,2)ch (**L18**), *R,R*-TMG₂(1,2)ch (**L19**), *R,R*-DMEG₂(1,2)ch (**L20**), TMG₂(1,3)ch (**L21**) und DMEG₂(1,3)ch (**L22**)) unterschieden. Die Cyclohexanliganden unterscheiden sich dabei in der Position der Guanidineinheiten. Des Weiteren konnten Guanidinliganden basierend auf Camphersäure über eine Curtius-Umlagerung dargestellt werden. Es wurden Bisguanidinliganden (TMG₂ca (**L23***), DMEG₂ca (**L24**)), Monoaminhybridguanidinliganden (TMGca (**L25***), DMEGca (**L26**)) und Hybridguanidinliganden mit einem sekundären Amin (TMGmaca (**L27**), DMEGmaca (**L28**)) (re-)synthetisiert. Alle synthetisierten Liganden, mit Ausnahme der auf Camphersäure basierenden (**L23***, **L24**, **L27** und **L28**), konnten erfolgreich mit Zinkchlorid zu kristallinen Komplexen umgesetzt werden. Auch die Kombination von Zinkbromid mit **L15**, **L18** und **L26** führte zum Erhalt von jeweils einer Molekülstruktur. Alle dargestellten Komplexe wurden dabei vollständig mittels ¹H-NMR-, ¹³C-NMR-, IR-Spektroskopie und Massenspektrometrie bzw. Elementaranalyse charakterisiert. Die synthetisierten Halogenidokomplexe zeigten alle eine verzerrt tetraedrische Koordination. Bei den

Hybridguanidinkomplexen koordinierte das Guanidinstickstoffatom und das tertiäre Amin an das Metallzentrum, wohingegen bei Bisguanidinkomplexen zwei Guanidinstickstoffatome (Ausnahme **K14[#]**: ein Guanidinstickstoffatom und ein tertiäres Amin) an das Metallzentrum koordinieren. Das Zinkmetall wurde bei den Monoaminhybridguanidinkomplexen **K25** und **K26** von einem Guanidinstickstoffatom und einem primären Amin gebunden. Die Guanidingruppe zeigte in allen Fällen im Vergleich zum N_{amin}-Donor eine stärkere Bindung zum Zentralmetall. Zusätzlich wurde der chirale Ligand **L20** mit Zinktriflat zu einem amorphen Pulver umgesetzt, welches weitgehend charakterisiert werden konnte. Hierbei handelte es sich um einen Bis(chelat)-Komplex mit zwei nicht-koordinierenden Triflatanionen.

Die synthetisierten Zinkkomplexe wurden mithilfe kinetischer Untersuchungen auf deren Aktivität in der lösungsmittelfreien Ringöffnungspolymerisation von *rac*-Lactid getestet. Zunächst wurde eine geeignete Methode entwickelt, um eine gute Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit mit anderen Systemen zu generieren. Diese wurde optimiert, indem zwei ausgewählte Komplexe mit Lactid in verschiedenen Reinheitsgraden und in verschiedenen Reaktionsapparaturen kombiniert wurden. Beide Variationen zeigten dabei einen Einfluss auf die Molmassen und auf die Polymerfärbung jedoch keinen auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Die Qualität des eingesetzten Lactidmonomers bestimmte maßgeblich die Länge der resultierenden Polymerketten. Dementsprechend nimmt die Molmasse mit einem steigenden Wassergehalt ab. Gleichzeitig führt eine Verunreinigung des Lactids durch Sauerstoff zu einer bräunlichen Verfärbung, welche die Eignung für einen industriellen Einsatz deutlich reduziert. Um letztendlich die Reproduzierbarkeit der erhaltenen Ergebnisse sowie die industrielle Relevanz zu gewährleisten, wurde das Lactidmonomer im Gefrierschrank einer Glovebox gelagert und die Reaktionsapparatur luftdicht verschlossen.

Hybridguanidinkomplexe weisen eine moderate Aktivität in der ROP von technischem Lactid auf. Es konnte gezeigt werden, dass Komplexe mit aliphatischem Rückgrat (Propylenbrücke (**K5***, **K6***) aktiver als Ethylenbrücke (**K1***, **K2***)) eine höhere Aktivität aufweisen als mit einem aromatischen Rückgrat (**K9*** und **K10***). Gründe hierfür sind zum einen der größere ZnN₂-Winkel des Propylenrückgrats, zum anderen der größere räumliche Abstand der beiden koordinierenden Stickstoffatome, welche zu einer Begünstigung der Koordination der Lactidmonomere führten. Außerdem konnte die geringere Aktivität durch das weniger flexible aromatische Rückgrat erklärt werden. Eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit in der ROP von Lactid wiesen Bisguanidinkomplexe auf. Nach sechs Stunden waren die Umsätze bei einem Verhältnis von 500:1 nahezu vollständig. Zudem konnte gezeigt werden, dass zu Beginn die Reaktion mit einer deutlich größeren Geschwindigkeit abläuft. Dies begründete sich in einem höheren Umsatz, welcher zu einer gesteigerten Viskosität führte und dementsprechend die Reaktion verlangsamte. Die Geschwindigkeitskonstante k_p wurde für **K18a** bestimmt und zeigt den

höchsten Wert für neutrale und robuste *N,N*-Donorliganden ($k_p = 2,7 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}\text{M}^{-1}$). Mit den Zinkchloridokomplexen der Monoaminhybridguanidinliganden **K25** und **K26a** konnten sehr hohe Geschwindigkeitskonstanten k_{app} erhalten werden, welche nach zwei Stunden Umsätze von über 54 % aufwiesen. Der unterschiedliche Einsatz von TMG- oder DMEG-Komplexen zeigte bei keinem getesteten Komplexsystem einen Einfluss in der Polymerisationsgeschwindigkeit. Im Vergleich zu den theoretisch berechneten Molmassen wiesen die getesteten Komplexe jedoch deutlich kürzere Ketten auf. Dies wurde durch die zusätzlichen Ketteninitiatoren aus dem Lactidmonomer begründet.

Ein weiterer wichtiger Aspekt war die Beeinflussung der Taktizität des Polymers durch chirale Katalysatoren (**K19-K26a**). Hierbei konnte, aufgrund eines geringen sterischen Einflusses des Ligandensystems auf das Lactid sowie eine eventuell langsame Initiierung des Katalysators, lediglich ataktisches Polymer dargestellt werden. Wasserverunreinigungen im Lactidmonomer hatten dabei keinerlei Auswirkungen auf die Stereokontrolle.

Die Aktivität von ausgewählten Komplexen (**K15a**, **K16**, **K18a** und **K26a**) wurde in der ROP durch Variation der Lactidqualität sowie Hinzunahme von Benzylalkohol als Koinitiator optimiert. Hierbei wurde der Unterschied von technischem und umkristallisiertem Lactid sowie der Mechanismus durch die Addition eines Koinitiators überprüft. Die Hinzunahme eines Koinitiators führte zu einer deutlichen Erhöhung der Polymerisationsaktivität. Dabei wurde der Koinitiator anhand einer Endgruppenanalyse als Kettenende identifiziert. Die verschiedenen Qualitäten des Lactidmonomers übten keinen signifikanten Einfluss auf die Polymerisationsgeschwindigkeit aus und die erhaltenen Trends stimmten untereinander überein. Die Wasserreste im technischen Lactidmonomer waren für die zu kurzen Polymerketten verantwortlich.

Ein Vergleich der Ergebnisse der Polymerisationen mit verschiedenen koordinierenden Anionen zeigte eine etwas schnellere Polymerisation der Zinkbromidokomplexe im Gegensatz zu vergleichbaren Chloridokomplexen auf. Dies wurde durch den unterschiedlichen Ionenradius der Halogenide begründet, da dadurch die Koordinationsumgebung für das Lactidmonomer vergrößert wurde. Diese Systeme zeigten im Vergleich zu bereits veröffentlichten *N,N*-Zinkguanidinkatalysatoren die schnellsten Reaktionsgeschwindigkeiten k_{app} .

Für die in der ROP untersuchten Katalysatoren wurden die Molekülstrukturen mit DFT-Berechnungen optimiert und darauf aufbauend Ladungsberechnungen der einzelnen Atome bzw. die Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen mithilfe von NBO-Analysen bestimmt. Die Bindungslängen der optimierten Strukturen wurden im Vergleich zu den Molekülstrukturdaten tendenziell als zu lang prognostiziert, jedoch stimmt der Trend überein. Die Bindungswinkel und Strukturparameter waren hingegen in guter Übereinstimmung. Durch die Ladungen der koordinierenden Stickstoffatome und

der Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen konnte verdeutlicht werden, dass die Guanidinstickstoffatome einen stärkeren Donoreinfluß zum Metallzentrum ausübten als Amindonoren. Bei den Monoaminhybridguanidinliganden wiesen die Guanidinstickstoffatome ebenso eine kürzere Bindungslänge auf, jedoch zeigten NBO-Analysen, dass die Ladung des koordinierenden, primärenamins negativer als die des Guanidins ist. Dies ist ein Hinweis auf die stärkere Basizität des Amins und die Bindungslängen zeigen die besseren Donoreigenschaften der Guanidineinheit. Die Basizität der koordinierenden Stickstoffatome hatte somit Einfluss auf die Aktivität in der Polymerisation. Umso basischer die Stickstoffatome sind, desto schneller ist die ROP von Lactid.

Der Bis(chelat)-Komplex **K20b** zeigte in der ROP von Lactid die schnellste Reaktionsgeschwindigkeit. Hier konnte bereits nach zehn Minuten ein Umsatz von 91 % erhalten werden. Aufgrund der sehr hohen Aktivität war es nicht möglich mit der optimierten Methode verwendbare Kinetikuntersuchungen durchzuführen.

Die re- bzw. neu synthetisierten Zinkhalogenidsysteme wiesen eine sehr hohe Aktivität in der Polymerisation von *rac*-Lactid auf und sind bis *dato* die schnellsten Systeme mit neutralen *N,N*-Guanidinliganden. Für die industrielle Nutzung haben diese Systeme den Vorteil, dass sie robust gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit sind, farblose Polymere erzeugen sowie in der Schmelze technisches Lactid mit guten Umsätzen polymerisieren.

Abschließend wurden Zinkkomplexe mit anionischen Schiff-Base-Liganden in der ROP von Lactid getestet, die sich als sehr stabil in der Gegenwart von Feuchtigkeit und Luft erwiesen, welches ein ausschlaggebendes Kriterium für die industrielle Nutzung ist. Insgesamt wurden vier Komplexe mit unterschiedlichen Substituenten getestet. Nach 90 Minuten und einem Lactid/Katalysator-Verhältnis von 1000:1 konnten sehr hohe Umsätze zwischen 76 – 90 % erhalten werden. Nach dem Erreichen eines gewissen Umsatzes trat eine Depolymerisation auf. Die Aktivität der Polymerisation ist abhängig von der Lewis-Acidität am Metallzentrum, welche durch mesomere und induktive Effekte der Substituenten beeinflusst wurde.

4.2 Ausblick

In dieser Arbeit wurden verschiedene Mono(chelat)-Zinkhalogenidkomplexe synthetisiert, welche in der Schmelzpolymerisation von Lactid gute Ergebnisse erzielten. Um Einfluss auf die Mikrostruktur des Polymers zu haben, werden chirale Katalysatoren benötigt. Die in dieser Arbeit synthetisierten Komplexe hatten eine sterisch zu geringe Stereoinformation, welche nicht auf das Polymer übertragen werden konnte, deshalb sollen in weiteren Arbeiten chirale Komplexe mit einer besser übertragbaren Stereoinformation synthetisiert werden. Durch die Steuerung der Taktizität des Polymers wird die

Einsetzbarkeit des Polymers deutlich gesteigert. Neben Mono(chelat)-Komplexen wurde ein Bis(chelat)-Komplex mit schwach koordinierenden Triflatanionen erhalten. Dieser zeigte eine hervorragende Aktivität, konnte jedoch nicht in kristalliner Form erhalten werden. Weitere Ziele liegen somit in dem Erhalt einer Molekülstruktur und in der daran anschließenden Analyse. Außerdem sollen weitere Guanidinliganden, welche als Mono(chelat)-Komplexe eine hohe Aktivität in der ROP zeigten, mit Zinktriflat umgesetzt werden. Da diese Systeme eine sehr hohe Aktivität versprechen, sollen diese zur exakten Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten mithilfe eines reactRaman-Spektrometers genauer untersucht werden.

Diese Dissertation befasste sich ausschließlich mit dem Lewis-sauren Zinkmetallzentrum sowie der Polymerisation von Lactid. Als weiterführende Idee könnten ausgewählte Ligandensysteme mit variierenden Lewis-sauren Metallzentren umgesetzt werden, um diese in der ROP von Lactid zu testen. Zusätzlich können weitere Monomere mit den bereits bekannten Zinkkomplexen polymerisiert werden.

In dieser Arbeit wurde durch Endgruppenanalyse gezeigt, dass verschiedene Initiatoren an der Ringöffnung beteiligt sind. Aufbauend auf diesen Ergebnissen sollte der Mechanismus mit verschiedenen Initiatoren (Wasser, Ethanol, Katalysator und Ligand) mithilfe von DFT-Rechnungen bestimmt werden. Welcher Initiator wie schnell das Lactidmonomer öffnet, muss in nachfolgenden Arbeiten ausführlich untersucht werden. Somit könnte das Problem der zusätzlichen Initiierung durch Wasser oder Ethanol, welches zu kürzeren Ketten führt, minimiert werden. Zudem können mit DFT-Berechnungen gezielt Systeme untersucht werden, welche gute Polymerisationschancen versprechen, um diese anschließend zu synthetisieren und in der ROP von Lactid einzusetzen.

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Alle Synthesen wurden, wenn nicht anders erwähnt, unter Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschluss bzw. in einer Glovebox unter N₂-Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Für alle Synthesen wurden die Glasgeräte im Trockenschrank bei 130 °C gelagert und vor dem Einsatz unter Vakuum ausgeheizt und unter Stickstoff abgekühlt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Literaturangaben getrocknet und unter Stickstoffatmosphäre destilliert.^[168]

5.2 Lösungsmittel und Reagenzien

Im Folgenden werden die verwendeten Chemikalien aufgelistet (Tabelle 40). Die Vilsmeiersalze *N,N,N',N'*-Dimethylethylenchlorformamidiniumchlorid und *N,N,N',N'*-Tetramethylchlorformamidiniumchlorid waren im Arbeitskreis vorhanden.^{[100][142]} Die verwendeten Lösungsmittel werden nach standardisierten Verfahren getrocknet und unter Stickstoffatmosphäre destilliert.^[168]

Tabelle 40: Auflistung der verwendeten Lösungsmittel und Reagenzien.

Chemikalien	Hersteller	CAS-Nummer
(±)- <i>trans</i> -1,2-Diaminocyclohexan	Sigma Aldrich	112-22-8
(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)-(-)-1,2-Diaminocyclohexan	Abcr	20439-47-8
(1 <i>R</i> ,3 <i>S</i>)-(+)-Camphersäure	Sigma Aldrich	124-83-4
1,3-Diaminocyclohexan	TCI	3385-21-5
1,4-Anhydroerythritol	Sigma Aldrich	4358-64-9
1-Fluor-2-nitrobenzol	Sigma Aldrich	1493-27-2
Diethylamin	Sigma Aldrich	109-89-7
D-Lactid	Total Corbion	25038-75-9
Hydrazin-Monohydrat	Sigma Aldrich	7803-57-8
Lithiumaluminiumhydrid	Sigma Aldrich	16853-85-3
L-Lactid	Total Corbion	4511-42-6
Methansulfonylchlorid	Fluka Analytical	124-63-0
<i>N,N</i> -Diethanolmethylamin	Acros Organics	105-59-9
<i>N,N</i> -Dimethylethyldiamin	Sigma Aldrich	108-00-9
Natriumazid	Acros Organics	26628-22-8
Pd/C (10%)	Aldrich	7440-05-3
Phthalimid	Janssen Chimica	85-41-6
Triethylamin	Abcr	121-44-8
Zinkbromid	Sigma Aldrich	7699-45-8
Zinkchlorid	Alfa Aesar	7646-85-7
Zinktrifluormethansulfonat	Sigma Aldrich	54010-75-2

5.3 Analytische und computerchemische Methoden

IR-Spektroskopie

Die Infrarotspektren wurden am Institut für Organische Chemie an der LMU München mit dem Spektrum BX FT-IR System der Firma Perkin Elmer mit einer Smiths DuraSampIIR II Diamant ATR-Einheit und einer Auflösung von 4 cm^{-1} aufgenommen (**L9***-**L12#**, **L14#**, **L15-L18**, **K1***-**K14#**, **K15a**, **K16-K18a**, **K21**, **K22**, Ausnahme **K2***). **K2*** wurde an einem FT-IR-Spektrometer P510 der Firma Nicolet mit einer Auflösung von 2 cm^{-1} aufgenommen. Dieser Feststoff wurde als KBr-Pressling vermessen.

Die Liganden und Komplexe **L19**, **L20**, **L23*-L28**, **K15b**, **K18b**, **K20a**, **K25** und **K26** wurden am Spektrometer Thermofisher AvatarTM am Institut für Anorganische Chemie der RWTH Aachen Universität bei Raumtemperatur mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} aufgenommen. Feststoffe wurden als KBr-Presslinge und Öle/Flüssigkeiten zwischen zwei NaCl-Platten vermessen.

Die FT-IR-Spektren von **K19** und **K20b** wurden mit einem IRTracer 100 der Firma Shimadzu mit einem CsI-BeamSplitter in Kombination mit einer ATR-Einheit Quest der Firma Specac mit einem robusten monolithischen Diamantkristall mit einer Auflösung von 2 cm^{-1} durchgeführt.

NMR-Spektroskopie

Die ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR- und 2D-Spektren der Liganden bzw. Komplexe **L9***-**L12#**, **L14#**, **L15-L18**, **K1***-**K14#**, **K15a**, **K16-K18a**, **K21** und **K22** mit Ausnahme von **K2*** wurden mit den Kernresonanzspektrometern *Jeol EX400* (400 MHz für ^1H -NMR, 100 MHz für ^{13}C -NMR) und *Jeol EX270* (270 MHz für ^1H -NMR, 68 MHz für ^{13}C -NMR) der Anorganischen Chemie der LMU München aufgenommen. Die Liganden **L19**, **L20**, **L23*-L28** und Komplexe **K15b**, **K18b**, **K19**, **K20a**, **K20b**, **K25**, **K26** wurden am Spektrometer BRUKER AVANCE II/III der Anorganischen Chemie der RWTH Aachen Universität mit 400 MHz (^1H -NMR) bzw. 100 MHz (^{13}C -NMR) vermessen. Die NMR Spektren für **K2*** wurden an einem Kernresonanzspektrometer Bruker Avance (500 MHz für ^1H -NMR bzw. 125 MHz für ^{13}C -NMR) an der Universität Paderborn aufgenommen. Als deuterierte Lösungsmittel wurden CDCl_3 und CD_3CN verwendet. Das jeweils eingesetzte Lösungsmittel ist bei der jeweiligen Verbindung genannt und wurde zudem als interner Standard genutzt ($\text{CDCl}_3 = 7.26\text{ ppm}$, $\text{CD}_3\text{CN} = 2.13\text{ ppm}$). Die aufgeführten chemischen Verschiebungen beziehen sich auf die δ -Skala und sind in ppm angegeben. Die Zuordnung der Signale erfolgte mittels COSY-, HSQC- und HMBC-Experimenten. Die NMR-Spektren wurden bei Raumtemperatur ($25\text{ }^\circ\text{C}$) aufgenommen. Folgende Abkürzungen wurden verwendet, um die Multiplizitäten der Signale im ^1H -NMR-Spektrum zu charakterisieren: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, dd = Dublett von Dublett, m = Multiplett.

Die homonuklear entkoppelten ^1H -NMR-Spektren wurden mit einem BRUKER AVANCE II/III Spektrometer aufgezeichnet. Zur Bestimmung des P_r -Wertes (Wahrscheinlichkeit der heterotaktischen Verknüpfung in Polylactid) wurden zunächst die Integrale der Tetradensignale [sis] im ^1H -NMR-Spektrum bestimmt. Anhand dieser konnte dann der P_r -Wert mit $P_r = \sqrt{2[\text{sis}]}$ bestimmt werden.^[39]

Massenspektrometrie

Für die Massenspektrometrie wurde die Methode der Elektronenstoß (EI)-, Elektronenspray (ESI)- und die Fast Atom Bombardement (FAB)-Ionisation verwendet. Die EI-Massenspektrometrie wurde an dem Institut der Anorganischen Chemie der RWTH Aachen Universität an dem Spektrometer Finnigan MAT95 der Firma Thermofisher mit einer Quellenspannung von 70 eV durchgeführt (**L19**, **L20**, **L23***, **L24 - L26**). Das Massenspektrum für **K2*** wurde an einem Finnigan MAT 40 Massenspektrometer mit 70 eV aufgenommen. ESI-MS wurden an einem Thermo Finnigan LTQ FT Ultra Fourier Transform-Massenspektrometer durchgeführt (**L9*-L12#**, **L14#**, **L15-L18**, **K1***, **K3#-K5***, **K7#**, **K8#**). Die Spraykapillarentspannung betrug 4 kV und die Heizkapillartemperatur 250 °C. **L27** und **L28** sowie die Komplexe **K15b**, **K18b**, **K19**, **K20a**, **K20b**, **K25** und **K26** wurden am Institut für Organische Chemie der RWTH Aachen Universität an dem ESI-MS-Spektrometer LTQ-Orbitrap XL der Firma Thermofisher mit einer Spannung von 4.49 kV und einer Heizkapillartemperatur von 299.54 °C gemessen. Die FAB-MS-Messungen wurden in der Anorganischen Chemie der LMU München an einem MS 700 der Firma JEOL unter Verwendung einer Nitrobenzylalkohol-Matrix (NBO-Matrix) im positiven und negativen Modus durchgeführt. Der Beschuss mit Xenon-Atomen (8 kV) auf einem Kupfertarget führte zur Ionisation (**K9*-K14#**, **K15a**, **K16-K18a**, **K21**, **K22**).

Matrix-assistierte Laser-Desorption-Ionisierung (MALDI) mit Flugzeitanalyse (ToF)

Maldi-ToF-Massenspektren von Polylactid, katalysiert mit **K15a**, **K16**, **K17**, **K18a**, **K25** und **K26a** wurden an einem *Bruker Autoflex speed Instrument* (University of Bath) aufgenommen. Die Endgruppenanalysen für Polymere katalysiert mit **K20b** und **K32'** wurden an einem MALDI-ToF-Massenspektrometer *Bruker ultrafleXtreme* (DWI Aachen) durchgeführt. Als Matrix diente bei beiden Instrumenten DCTB (trans-2-[3-(4-tert-Butylphenyl)-2-methyl-2-propenyliden]malonitril) (10 mg/mL, 50 μL) und ionisiert wurde mit Natriumtrifluoracetat (5 mg/mL, 10 μL). Ein Tropfen der zu untersuchenden Probe wurde auf den Probenträger mit DCTB und NaTFA aufgebracht.

Gelpermeationschromatographie

Die mittleren Molmassen und die Molmassenverteilungen der synthetisierten Polymere werden mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt. Hier dient THF als mobile Phase mit einer

Flussrate von 1 mL/min. Die GPC wurde mit der GPCmax der Firma Viscotek durchgeführt und ist eine Kombination einer HPLC-Pumpe, zwei Malvern Viscotek T Säulen (poröses Styrol-divinylbenzolpolymer) mit einer maximalen Porengröße von 500 und 5000 Å und einem Brechungsindexdetektor (VE-3580) und einem Viskositätsdetektor (Viscotek 270 Dual Detector). Die Probenkonzentration betrug 5 g/L. Zur Auswertung der GPC-Ergebnisse wurde eine universelle Kalibrierung angewendet.

Die GPC-Analysen der Polymerisationen mit einem *react*-FT-IR Spektrometer wurden an einem Agilent 1260 GPC/SEC MDS ausgestattet mit zwei PLgel 5 µm MIXED-D 300 x 7.5 mm Säulen und einer Vorsäule PLgel 5 µm MIXED Guard 50 x 7.5 mm durchgeführt. Die Porengröße beträgt 5 µm. Als Detektor wurde ein differentieller Brechungsindexdetektor (1260 Infinity MDS) verwendet. Die Probenkonzentration betrug 5 g/L, Messtemperatur 35 °C und als Flussmittel diente THF (1 mL/min). Zur Auswertung wurde eine konventionelle Kalibrierung angewendet. Die Kalibrierung erfolgte mit einer Reihe von Polystyrolstandardproben.

Elementaranalyse

Die Elementaranalysen für **K1***, **K6***, **K11[#]** wurden mit einem Gerät vom Typ vario EL und vario MICRO der Firma Elementar gemessen. **K2*** wurde an einem Analysator Modell 240 der Firma Perkin-Elmer durchgeführt.

Einkristall-Röntgenstrukturanalyse

Die Kristallstrukturdaten der Liganden und Komplexe sind in Tabelle 45 bis 61 aufgelistet. Die Abbildungen 64 bis 80 zeigen die Molekülstrukturen. Die Messungen für **[L9H]CF₃SO₃[#]**, **L10[#]**, **K1***, **K8[#]** und **K11[#]** wurden mit einem *Oxford KM4 XCalibur2*-Diffraktometer im ω -scan Modus bei einer Temperatur von 100 bzw. 173 K mit MoK α -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å) und einem Graphit-Monochromator gemessen. **K2*** wurde mit einem Bruker *AXS SMART APEX CCD* gemessen. **[L17H₂][ZnCl₄]**, **[L17H₂](CF₃SO₃)₂**, **[L18H₂][ZnCl₄]**, **K3[#]-K7[#]**, **K9***, **K10***, **K12[#]-K14[#]**, **K15a**, **K16-K18a**, **K21** und **K22** wurden mit einem Bruker *D8 Venture* mit einem *APEX2 CCD*-Detektor gemessen. Verwendet wurde eine MoK α -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å) und ein Graphit-Monochromator. Die Kristalle wurden bei 100 K und im ω - φ -Modus vermessen. Datenreduktion und Absorptionskorrektur wurden mit dem Programm CRYALIS (Oxford, 2008) und CRYALIS RED (Oxford, 2008) (**K1***, **K8[#]**, **K11[#]**) oder mit SAINT und SADABS (**K2***, **K3[#]-K7[#]**, **K9***, **K10***, **K12[#]-K14[#]**, **K15a**, **K16-K18a**, **K21**, **K22**) durchgeführt.^[169] Die Messungen für **[L19H]Cl**, **K15b**, **K18b**, **K19**, **K20a**, **K25**, **K26a** und **K26b** wurden mit einem Bruker *D8-Goniometer* mit einem *APEX CCD* Detektor gemessen. Eine *Incoatec microsource* mit MoK α -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å) wurde verwendet und die Temperatur wurde mit einem Oxford Cryostream 700

konstant auf 100 K gehalten und die Daten im ω -scan Modus gemessen. Die Daten wurden mit SAINT^[170] integriert und die Absorptionskorrektur wurde mit SADABS durchgeführt.^[170] **K16** ist verzwillingt und hier wurde die Absorptionskorrektur mit dem Programm TWINABS durchgeführt.^[171]

Die Strukturen wurden mit direkten und konventionellen Fourier-Methoden gelöst, alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop durch *Voll-Matrix-Technik* basierend auf F² (XPREF^[172], SHELXS^[173] und ShelXle^[174]) verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden auf idealisierten Lagen mit dem Reitermodell verfeinert.

Polarimeter

Im Arbeitskreis von Prof. Dr. Okuda der Anorganischen Chemie der RWTH Aachen Universität wurden ausgewählte Liganden/Komplexe am Polarimeter der Firma Jasco P-2000 mit einer Wellenlänge von 589 nm und einer Pfadlänge von 10 cm vermessen.

Quantenchemische Berechnungen

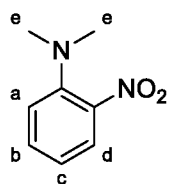
Alle quantenchemischen Berechnungen (DFT) erfolgten mit dem Programm Gaussian09, Version D.01 bzw. E.01.^{[175][176]} Die Startstrukturen für alle Komplexe wurden aus den Molekülstrukturen der erhaltenen Röntgenstrukturanalysen generiert. Die Strukturoptimierungen wurden mit dem nicht-lokalen Hybrid *meta* GGA TPSSh^[135]-Funktional und dem Ahlrichs Basissatz def2-TZVP^[137] ausgeführt. Hierbei wurde das Lösungsmittelmodell (SMD, Acetonitril)^[177] verwendet und als empirische Dispersionskorrektur wurde die D3-Dispersion mit Becke-Johnson-Dämpfung, wie sie in Gaussian09 (Version D.01/E.01) implementiert ist, angewendet.^{[178][179]} Weiterführende NBO Berechnungen wurden mit dem Programm NBO 6.0 durchgeführt.^{[139][140][141]} Alle Rechnungen wurden am CoolMUC2-Cluster des Leibniz-Rechenzentrums der Bayerischen Akademie der Wissenschaften durchgeführt.

Thermogravimetrische Analyse (TGA)

TGA-Messungen wurden an einem *Setsys Evolution TGA 16/18* von Setaram durchgeführt. Das Programm Calisto wurde für die Datensammlung und -verarbeitung verwendet. Die Probe wurde in einen 170 μ L-Aluminiumtiegel gegeben und ein Temperaturverlauf von 30 °C bis 300 °C (5 K/min) wurde eingestellt.

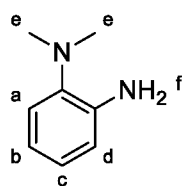
5.4 Synthese der Edukte

5.4.1 Synthese der Vorstufen von L9* und L10*

N,N-Dimethyl-2-nitroanilin^{[2][146]}

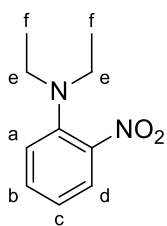
In 45 mL DMSO wird 1-Fluor-2-nitrobenzol (42.5 mmol, 5.99 g, 1.0 äq.) gelöst. Anschließend wird ein Überschuss an Kaliumcarbonat (59.5 mmol, 8.25 g, 1.4 äq.) hinzugegeben. Durch Zutropfen von Dimethylamin (40 % in H₂O, 51.1 mmol, 6.00 mL, 1.2 äq.) verändert sich die Farbe von schwach orangefarben zu neonorange. Bei 50 °C wird das Reaktionsgemisch über Nacht gerührt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Durch Zugabe von 150 mL Wasser wird die Reaktion beendet. Das Produkt wird durch Extraktion mit Ethylacetat (3 x 75 mL) isoliert, mit einer gesättigten Natriumchloridlösung (2 x 50 mL) gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Durch Entfernen des Lösungsmittels unter verminderten Druck konnte ein orangefarbenes, flüchtiges Öl (96 %, 40.7 mmol, 6.76 g) erhalten werden.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 7.74 (dd, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 1.6 Hz, 1H, **d**), 7.38 (ddd, ³J = 8.6, 7.1 Hz, ⁴J = 1.1 Hz, 1H, **c**), 7.01 (dd, ³J = 8.5 Hz, ⁴J = 1.1 Hz 1H, **a**), 6.80 (ddd, ³J = 8.2, 7.1 Hz, ⁴J = 1.1 Hz, 1H, **b**), 2.87 (s, 6H, **e**) ppm.

N,N-Dimethylbenzol-1,2-diamin^{[2][146]}

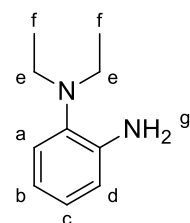
N,N-Dimethyl-2-nitroanilin (20.3 mmol, 2.76 g) wird zu 150 mL frisch destilliertem Methanol gegeben. Nachdem das Gemisch drei Mal entgast wurde, wird Pd/C (10% Pd, 0.16 g) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird drei Mal mit Wasserstoff gespült und anschließend wird unter einer Wasserstoffatmosphäre gerührt. Die Farbe des Gemisches ändert sich von orangefarben über grün nach farblos. Unter Inertgasbedingungen wird die Lösung filtriert und das Lösungsmittel unter Schutzgas und verminderten Druck entfernt. Das Produkt wird als luftempfindliche Flüssigkeit (92 %, 19.3 mmol, 2.63 g) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 7.14 (dd, ³J = 7.7, 1.4 Hz, 1H, **d**), 7.04 (m, 1H, **c**), 6.87 (m, 2H, **b**), 6.82 (dd, ³J = 7.7, 1.4 Hz, 1H, **a**), 4.06 (br. s, 2H, **f**), 2.79 (s, 6H, **e**).

5.4.2 Synthese der Vorstufen von L11[#] und L12[#]***N*¹,*N*¹-Diethyl-2-nitroanilin**^{[3][180]}

1-Fluor-2-nitrobenzol (43.0 mmol, 6.00 g, 1.0 äq.) wird in 45 mL DMSO gelöst. Ein Überschuss an Kaliumcarbonat (59.5 mmol, 8.25 g, 1.9 äq.) wird hinzugegeben und durch anschließendes Zutropfen von Diethylamin (51.6 mmol, 3.77 g, 1.7 äq.) verändert sich die Farbe von leicht orangefarben zu neonorangefarben. Über Nacht wird das Reaktionsgemisch bei 50 °C gerührt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Reaktion wird durch Zugabe von 150 mL Wasser beendet. Das Produkt wird mit Ethylacetat (3 x 75 mL) extrahiert, mit einer gesättigten Natriumchloridlösung (2 x 50 mL) gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Durch Entfernen des Lösungsmittels unter verminderten Druck konnte ein orangefarbenes, flüchtiges Öl (98 %, 42.5 mmol, 8.25 g) erhalten werden.

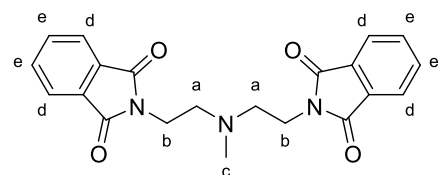
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.63 (d, ³J = 8.2 Hz, 1H, **d**), 7.41 (m, 1H, **c**), 7.14 (d, ³J = 8.4 Hz, 1H, **a**), 6.91 (m, 1H, **b**), 3.14 (q, ³J = 7.1 Hz, 4H, **e**), 1.07 (t, ³J = 7.1 Hz, 6H, **f**) ppm.

***N*¹,*N*¹-Diethylbenzol-1,2-diamin**^[3]

*N*¹,*N*¹-Diethyl-2-nitroanilin (20.1 mmol, 3.90 g) wird zu 150 mL frisch destilliertem Methanol gegeben. Die Lösung wird drei Mal entgast und mit Pd/C (10% Pd, 0.16 g) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird drei Mal mit Wasserstoff gespült und anschließend wird unter einer Wasserstoffatmosphäre bei Raumtemperatur gerührt. Die Farbe der Lösung ändert sich von orangefarben über grün nach farblos.

Nach Beendigung der Hydrierung wird die Lösung unter inerten Bedingungen abfiltriert und das Lösungsmittel unter Schutzgas und verminderten Druck entfernt. Das Produkt wird als luftempfindliche, braune Flüssigkeit (92 %, 18.1 mmol, 2.97 g) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 7.08 (dd, ³J = 8.1, ⁴J = 1.5 Hz, 1H, **d**), 6.98 (td, ³J = 7.4, 1.5 Hz, 1H, **c**), 6.79 (m, 2H, **a/b**), 4.14 (br. s, 2H, **g**), 3.00 (m, 4H, **e**), 1.05 (m, 6H, **f**) ppm.

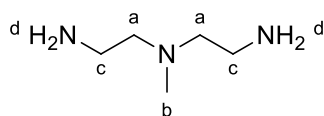
5.4.3 Synthese der Vorstufen von L13[#] und L14[#]**2,2-(Methylazandiyl)bis(ethan-2,1-diyl)bis(isoindolin-1,3-dion)**^{[152][153]}

Phthalimid (70.0 mmol, 10.30 g, 2.3 äq.) wird bis zur Schmelze auf 240 °C erhitzt. Zu dem flüssigen Phthalimid wird *N*-Methyldiethanolamin (30.0 mmol, 3.57 g, 1 äq.) langsam zutropft. Das Reaktionsgemisch wird so lange erhitzt, bis das

entstehende Wasser vollständig abdestilliert ist. Nach Abkühlen der Reaktionslösung, werden 7.5 mL einer 15%-KOH-Lösung hinzugegeben. Anschließend wird die KOH-Lösung abdekantiert und weitere 5 mL der 15% KOH-Lösung und 30 mL CHCl_3 zum Reaktionsgemisch gegeben. Die wässrige Phase wird erneut mit CHCl_3 (2 x 30 mL) extrahiert. Die organische Phase wird mit 2.5 mL 15% KOH-Lösung und 5 mL Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter verminderten Druck entfernt. Zur Aufreinigung des Produktes wird aus einem Gemisch aus Chloroform und Methanol umkristallisiert. Der farblose Feststoff wird in einer Ausbeute von 66 % (19.8 mmol, 7.47 g) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 7.66 (m, 8H, **d/e**), 3.74 (t, 3J = 6.4 Hz, 4H, **b**), 2.70 (t, 3J = 6.4 Hz, 4H, **a**), 2.38 (s, 3H, **c**) ppm.

N^1 -(2-Aminoethyl)- N^1 -methylethan-1,2-diamin^{[152][153]}



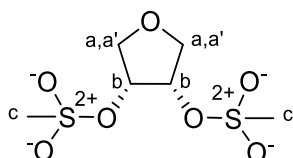
2,2-(Methylazandiyl)bis(ethan-2,1-diyl)bis(isoindolin-1,3-dion) (26.0 mmol, 10.00 g, 1 äq) wird in 50 mL Ethanol gelöst. Anschließend wird Hydrazin-Monohydrat (11.0 mmol, 4.24 g, 4 äq.) hinzugegeben und

das Reaktionsgemisch wird für fünf Stunden unter Rückfluss erhitzt. Der abgekühlte farblose Feststoff wird mit Ethanol versetzt und über Nacht gerührt. Hierbei muss darauf geachtet werden, dass der farblose, schaumartige Feststoff in Lösung geht. Der unlösliche Teil kann verworfen werden. Anschließend wird das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt und es wird ein gelbes Öl erhalten, welches anschließend unter Vakuum (5.0×10^{-2} mbar, 50 °C) destilliert wird. Das Produkt wird als farblose Flüssigkeit in einer Ausbeute von 49 % (12.7 mmol, 1.49 g) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 2.62 (t, 3J = 6.0 Hz, 4H, **c**), 2.27 (t, 3J = 6.0 Hz, 4H, **a**), 2.07 (m, 3H, **b**), 1.17 (br. s, 4H, **d**) ppm.

5.4.4 Synthese der Vorstufen von L15 und L16

(3*R*,4*S*)-Tetrahydrofuran-3,4-diyl-dimethansulfonat^{[154][155]}



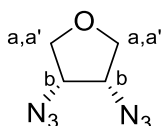
(3*R*,4*S*)-Tetrahydrofuran-3,4-diol (20.0 mmol, 1.64 mL) und Triethylamin (60.0 mmol, 8.36 mL) werden in 20 mL DCM gelöst. Bei 0 °C wird Methansulfonylchlorid (44.0 mmol, 3.42 mL), gelöst in 5 mL DCM, zur Reaktionslösung zugetropft. Nach zwei Stunden Rühren bei 0 °C wird das

Produkt mit DCM (3 x 30 mL) extrahiert und mit einer gesättigten NaCl-Lösung (3 x 30 mL) gewaschen. Die organische Phase wird mit MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Das Produkt wird in einer Ausbeute von 80 % (16.0 mmol, 4.16 g) als gelblicher Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 5.19 (m, 2H, **b**), 4.16 (m, 2H, **a**), 3.99 (m, 2H, **a'**), 3.14 (s, 6H, **c**) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 75.8 (CH, **b**), 70.1 (CH_2 , **a/a'**), 38.8 (CH_3 , **c**) ppm.

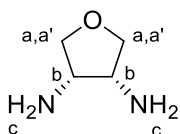
3,4-Diazidotetrahydrofuran^{[154][155]}



(3*R*,4*S*)-Tetrahydrofuran-3,4-diyldimethansulfonat (15.4 mmol, 4.00 g) wird in 50 mL DMF gelöst. Anschließend wird Natriumazid (76.9 mmol, 5.00 g) und der Phasentransferkatalysator Bu_4NI (1.5 mmol, 0.52 g) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei 100 °C gerührt. Anschließend wird das Produkt mit Ethylacetat (3 x 50 mL) extrahiert und mit einer gesättigten NaCl-Lösung (3 x 50 mL) gewaschen. Die vereinten organischen Phasen werden mit MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel wird unter verminderten Druck entfernt. Das Produkt wird als braunes Öl in einer Ausbeute von 64 % (9.9 mmol, 1.52 g) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 4.12 (m, 2H, **b**), 4.01 (m, 2H, **a**), 3.75 (m, 2H, **a'**) ppm.

3,4-Diaminotetrahydrofuran^{[154][155]}



Bei 0 °C wird LiAlH_4 (51.9 mmol, 1.97 g) in 100 mL THF (dest.) suspendiert. Anschließend wird 3,4-Diazidotetrahydrofuran (13.0 mmol, 2.00 g), gelöst in 40 mL THF (dest.), zur LiAlH_4 -Suspension hinzugetropft. Über Nacht wird das $M_{\text{exakt}} = 102.08$ g/mol Gemisch bei Raumtemperatur gerührt. Um die Reaktion zu neutralisieren, werden bei 0 °C langsam 2 mL Wasser und 3 mL einer 15%-NaOH-Lösung hinzugegeben. Um keine überschüssigen Wasserrückstände im Produkt zu haben, wird das restliche LiAlH_4 vollständig mit wässrigen Na_2SO_4 neutralisiert. Zur Aufreinigung wird die Reaktionslösung über Kieselgur filtriert und mit THF gewaschen. Ein gelbliches Öl kann durch Entfernen des Lösungsmittels unter verminderten Druck erhalten werden. Die Ausbeute beträgt 50 % (6.5 mmol, 0.66 mg).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 3.95 (m, 2H, **b**), 3.45 (m, 2H, **a**), 3.36 (m, 2H, **a'**), 1.28 (br. s, 4H, **c**) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 74.0 (CH_2 , **a/a'**), 54.2 (CH, **b**) ppm.

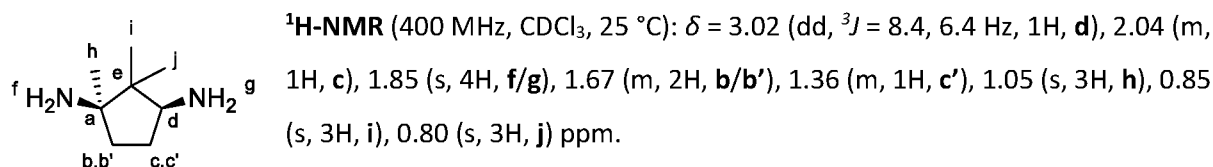
$^{14}\text{N-NMR}$ (29 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = -363.9 (br. s, **c**) ppm.

HR-MS-ESI(+): MeCN, m/z (%), $M = \text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$: berechnet: 103.0866 [$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O} + \text{H}$]⁺; gefunden: 103.0865 [$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O} + \text{H}$]⁺.

5.4.5 Synthese der Vorstufen von L23* - L28

1,2,2-Trimethylcyclopentan-1,3-diamin^{[181][182]}

Camphersäure (1.6 mmol, 0.32 g) wird in konzentrierte Schwefelsäure (96%-ig, 1 mL) und Chloroform (5 mL) auf 55 °C erhitzt. Innerhalb von einer Stunde wird Natriumazid (14.5 mmol, 0.94 g) hinzugegeben. Die Reaktionslösung wird vier Stunden unter Rückfluss gerührt. Nach anschließendem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Gemisch mit einer konzentrierten NaOH-Lösung (30 mL einer 1 M NaOH-Lösung) stark basisch gemacht (pH-Wert = 14). Das Produkt wird mit Chloroform (3 x 40 mL) extrahiert, mit einer gesättigten NaCl-Lösung (2 x 10 mL) gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter verminderten Druck konnte ein gelbes Öl mit einer Ausbeute von 88 % (1.4 mmol, 0.20 g) erhalten werden.



¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 61.6 (C, **a**), 61.0 (CH, **d**), 46.4 (C, **e**), 38.2 (CH₂, **b/b'**), 30.2 (CH₂, **c/c'**), 25.6 (CH₃, **h**), 22.5 (CH₃, **j**), 16.5 (CH₃, **i**) ppm.

5.4.6 Synthese der Vilsmeiersalze

Die Vilsmeiersalze *N,N,N',N'*-Dimethylethylenchlorformamidiniumchlorid und *N,N,N',N'*-Tetramethylethylenchlorformamidiniumchlorid waren im Arbeitskreis vorhanden und wurden nach der Literaturvorschrift synthetisiert.^{[100][142]}

5.5 Synthese der Guanidinliganden^{[100][142]}

Das entsprechende Amin (für Hybridguanidine: 30.0 mmol, für Bisguanidine: 15.0 mmol) wird in 60 mL Acetonitril gelöst. Anschließend wird Triethylamin (30.0 mmol, 4.15 mL) als Hilfsbase hinzugegeben und bei 0 °C das Vilsmeiersalz (30.0 mmol; 5.16 g bei TMG-VS und 5.10 g für DMEG-VS), gelöst in 40 mL Acetonitril, hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht unter Rückfluss gerührt. Mit wässriger NaOH (40.0 mmol, 1.60 g in 20 mL) wird die Lösung deprotoniert und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. 20 mL einer 50 %-KOH-Lösung wird hinzugegeben und kurze Zeit gerührt. Danach wird das Produkt mit Acetonitril (3 x 50 mL) extrahiert, über Aktivkohle und Natriumsulfat getrocknet. Anschließend wird über Kieselgur filtriert und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt.

5.5.1 Hybridguanidinliganden

Im Folgenden wird die Analytik aller resynthetisierten und bereits vorhandenen Hybridguanidinliganden aufgelistet.

5.5.1.1 Resynthese und bereits vorhandene Hybridguanidinliganden

Die Liganden **L1***, **L2***, **L5***, **L6***, **L9*** und **L10*** wurden resynthetisiert und die Liganden **L3#**, **L4#**, **L7#**, **L8#**, **L11#** und **L12#** waren bereits vorhanden und wurden zur Vollständigkeit aufgelistet. **L1***-**L3#**^[4], **L4#**^[5] **L5***^[6], **L6***^[5] **L7#**^[6] und **L8#**^[6] sind bereits Literaturbekannt und in Abbildung 49 gezeigt. **L9***-**L12#** wurden in noch keiner öffentlichen, wissenschaftlichen Arbeit charakterisiert.

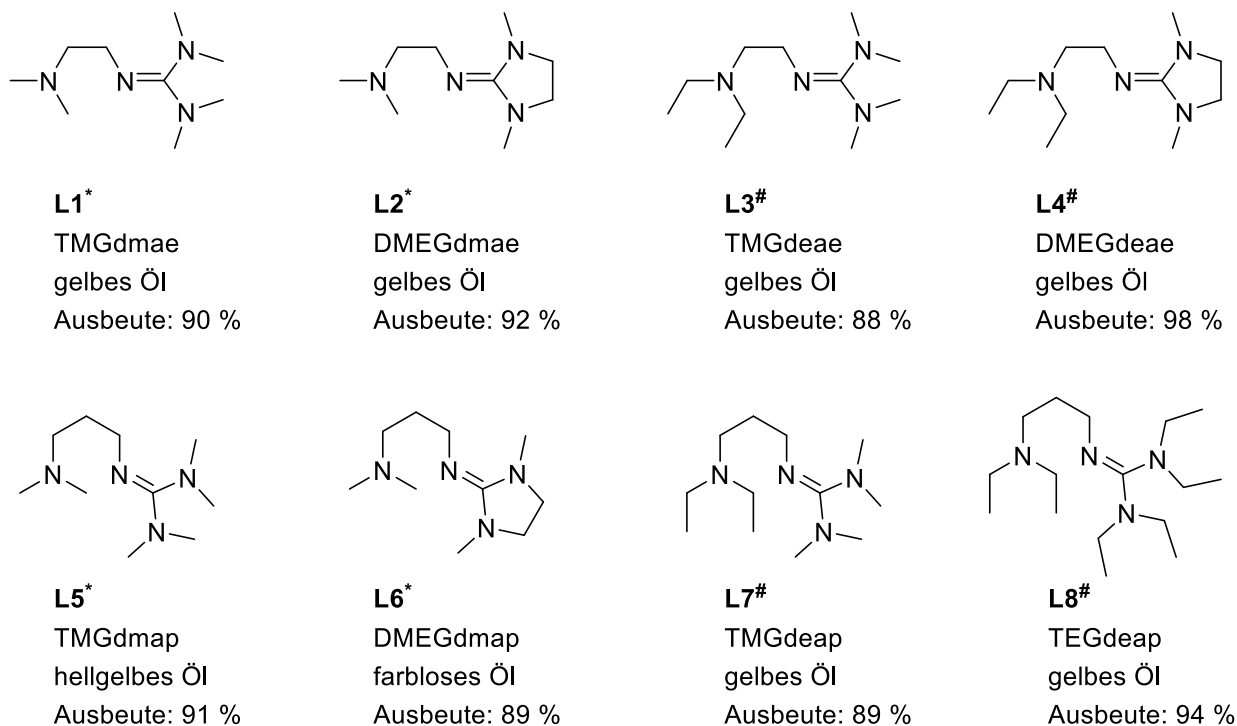
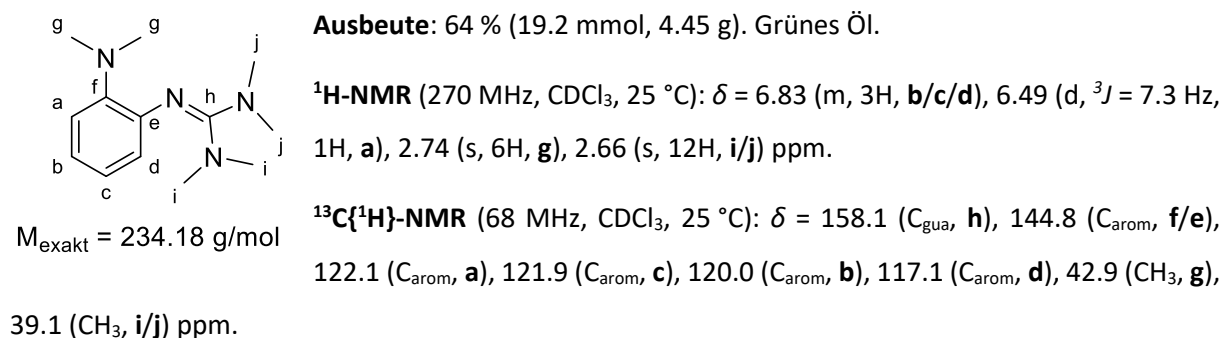


Abbildung 49: Resynthetisierte bzw. vorhandene Hybridguanidinliganden **L1***- **L8#**.

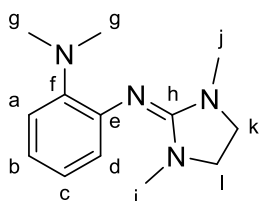
2-(2-(Dimethylamino)benzol)-1,1,3,3-tetramethylguanidin **L9*** (TMGdmab)^{[2][99]}



IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3051 [vw (v(C-H_{arom.}))], 2998 [w (v(C-H_{arom.}))], 2930 [w (v(C-H_{aliph.}))], 2850 [w (v(C-H_{aliph.}))], 2817 [w (v(C-H_{aliph.}))], 2769 [w (v(C-H_{aliph.}))], 1600 [s (v(C=N_{gua}))], 1572 [vs (v(C=N_{gua}))], 1586 [vs (v(C=N_{gua}))], 1444 (s), 1423 (m), 1369 (vs), 1315 (m), 1290 (m), 1263 (w), 1231 (m), 1202 (m), 1134 (vs), 1100 (m), 1046 (m), 1014 (s), 944 (s), 914 (m), 848 (w), 779 (m), 750 (s), 732 (s), 693 (m) cm⁻¹.

HR-MS-ESI(+): MeCN, m/z (%), M = C₁₃H₂₂N₄: berechnet: 235.1923 [C₁₃H₂₂N₄ + H]⁺, 190.1344 [C₁₁H₁₆N₃]⁺; gefunden: 235.1920 (60) [C₁₃H₂₂N₄ + H]⁺, 190.1340 (100) [C₁₁H₁₆N₃]⁺.

2-(2-(Dimethylamino)benzol)-1,1,3,3-dimethylethylguanidin L10* (DMEGdmab)^{[2][99]}



Ausbeute: 63 % (18.9 mmol, 4.39 g). Violettes Öl.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 6.80 (m, 4H, **a-d**), 3.25 (s, 4H, **k/l**), 2.79 (s, 6H, CH₃, **g**), 2.64 (s, 6H, **i/j**) ppm.

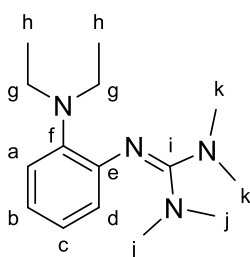
¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 153.7 (C_{gua}, **h**), 145.6 (C_{arom}, **f**), 143.1 (C_{arom}, **e**), 123.2 (C_{arom}, **a**), 121.5 (C_{arom}, **c**), 120.7 (C_{arom}, **b**), 117.1 (C_{arom}, **d**), 48.4 (CH₂, **k/l**), 42.8 (CH₃, **g**), 34.8 (CH₃, **i/j**) ppm.

M_{exakt} = 232.17 g/mol

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3047 [w (v(C-H_{arom.}))], 3017 [vw (v(C-H_{arom.}))], 2984 [w (v(C-H_{arom.}))], 2936 [m (v(C-H_{arom.}))], 2852 [m (v(C-H_{aliph.}))], 2819 [m (v(C-H_{aliph.}))], 2772 [m (v(C-H_{aliph.}))], 1649 [vs (v(C=N_{gua}))], 1583 (m), 1567 (m), 1483 (s), 1477 (s), 1446 (s), 1435 (s), 1410 (m), 1392 (s), 1377 (m), 1356 (m), 1314 (m), 1278 (s), 1267 (m), 1240 (m), 1227 (m), 1191 (m), 1159 (m), 1120 (m), 1097 (m), 1073 (m), 1051 (m), 1032 (s), 992 (m), 967 (m), 944 (s), 918 (m), 866 (w), 857 (m), 847 (m), 772 (m), 752 (vs), 740 (s), 707 (m), 694 (m) cm⁻¹.

HR-MS-ESI(+): MeCN, m/z (%), M = C₁₃H₂₀N₆: berechnet: 233.1766 [C₁₃H₂₀N₆ + H]⁺; gefunden: 233.1762 (100) [C₁₃H₂₀N₆ + H]⁺.

2-(2-(Diethylamino)phenyl)-1,1,3,3-tetramethylguanidin L11# (TMGdeab)^{[3][99]}



Ausbeute: 87 % (26.1 mmol, 6.12 g). Violettes Öl.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 6.82 (m, 3H, **b/c/d**), 6.50 (m, 1H, **a**), 3.18 (q, ³J = 8.7 Hz, 7.9 Hz, 4H, **g**), 2.65 (s, 12H, **j/k**), 0.97 (t, ³J = 7.1 Hz, 6H, **h**) ppm.

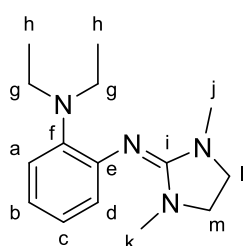
¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 158.6 (C_{gua}, **i**), 147.0 (C_{arom}, **f**), 142.1 (C_{arom}, **e**), 123.4 (C_{arom}, **a**), 122.9 (C_{arom}, **c**), 121.6 (C_{arom}, **b**), 120.4 (C_{arom}, **d**), 45.7 (CH₂, **g**), 40.1 (CH₃, **j/k**), 12.4 (CH₃, **h**) ppm.

M_{exakt} = 262.22 g/mol

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3054 [vw (v(C-H_{arom.}))], 2968 [w (v(C-H_{arom.}))], 2927 [m (v(C-H_{aliph.}))], 2870 [m (v(C-H_{aliph.}))], 2807 [w (v(C-H_{aliph.}))], 1602 [vs (v(C=N_{gua.}))], 1577 [vs (v(C=N_{gua.}))], 1566 [vs (v(C=N_{gua.}))], 1484 (vs), 1440 (s), 1425 (m), 1403 (w), 1360 (vs), 1328 (m), 1263 (m), 1233 (s), 1201 (m), 1176 (m), 1134 (vs), 1101 (m), 1064 (m), 1049 (m), 1013 (s), 916 (w), 893 (w), 841 (w), 780 (m), 749 (s), 736 (s), 723 (m), 690 (m) cm⁻¹.

HR-MS-ESI(+): MeCN, m/z (%), M = C₁₅H₂₆N₄: berechnet: 263.2236 [C₁₅H₂₆N₄ + H]⁺; gefunden: 263.2228 (100) [C₁₅H₂₆N₄ + H]⁺, 218.1651 [C₁₃H₂₀N₃]⁺, 147.0915 [C₉H₁₁N₂]⁺.

***N*¹-(1,3-Dimethylimidazolidin-2-yliden)-*N*²,*N*²-diethylbenzol-1,2-diamin **L12**[#] (DMEGdeab)^{[3][99]}**



$M_{\text{exakt}} = 260.20$ g/mol

Ausbeute: 87 % (26.1 mmol, 6.06 g). Violettes Öl.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 6.85 (m, 4H, **a-d**), 3.22 (s, 4H, **l/m**), 3.16 (q, ³*J* = 7.0 Hz, 4H, **g**), 2.60 (s, 6H, **k/j**), 0.97 (t, ³*J* = 7.0 Hz, 6H, **h**) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 153.9 (C_{gua.}, **i**), 145.4 (C_{arom.}, **f**), 143.0 (C_{arom.}, **e**), 124.3 (C_{arom.}, **a**), 122.5 (C_{arom.}, **c**), 121.4 (C_{arom.}, **b**), 121.0 (C_{arom.}, **d**), 49.1 (CH₂, **l/m**), 45.2 (CH₂, **g**), 35.3 (CH₃, **j/k**), 12.8 (CH₃, **h**) ppm.

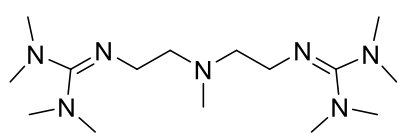
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3048 [vw (v(C-H_{arom.}))], 2967 [w (v(C-H_{arom.}))], 2928 [w (v(C-H_{aliph.}))], 2839 [w (v(C-H_{aliph.}))], 1704 (w), 1649 [vs (v(C=N_{gua.}))], 1601 (m), 1582 (s), 1483 (s), 1437 (s), 1412 (m), 1390 (s), 1328 (w), 1276 (s), 1236 (s), 1196 (m), 1175 (m), 1142 (w), 1099 (m), 1072 (m), 1029 (s), 967 (m), 921 (w), 902 (vw), 878 (vw), 848 (vw), 791 (w), 748 (s), 714 (m), 691 (m) cm⁻¹.

HR-MS-ESI(+): MeCN, m/z (%), M = C₁₅H₂₄N₄: berechnet: 261.2079 [C₁₅H₂₄N₄ + H]⁺; gefunden: 261.2072 (100) [C₁₅H₂₄N₄ + H]⁺, 232.1679 [C₁₃H₂₀N₄]⁺.

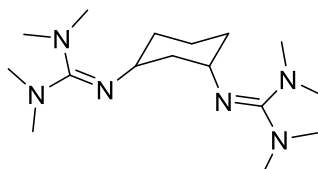
5.5.2 Bisguanidinliganden

5.5.2.1 Resynthese und bereits vorhandene Bisguanidinliganden

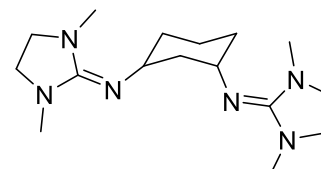
Die literaturbekannten Bisguanidinliganden **L13**[#], **L21**^{*} und **L22**^{*} wurden nach Literaturvorschrift hergestellt bzw. waren im Arbeitskreis vorhanden und sind in Abbildung 50 dargestellt.^{[100][152][153]} Da Ligand **L14**[#] in noch keiner wissenschaftlichen Arbeit veröffentlicht wurde, ist die Analytik hier ausführlich beschrieben.

**L13#**

TMG₂mdea
bräunliches Öl
Ausbeute: 88 %

**L21***

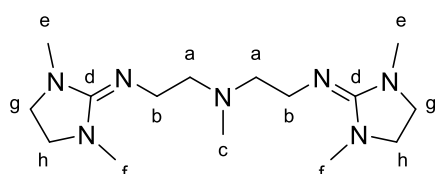
TMG₂(1,3)ch
farbloses Öl
Ausbeute: 95 %

**L22***

DMEG₂(1,3)ch
farbloses Öl
Ausbeute: 95 %

Abbildung 50: Resynthetisierte bzw. vorhandene Bisguanidinliganden **L13#**, **L21*** und **L22***.

***N*¹-(1,3-Dimethylimidazolidin-2-yliden)-*N*²-(2-((1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)amino)ethyl)-*N*²-methylethan-1,2-diamin **L14#** (DMEG₂mdea)^[3]**



$M_{\text{exakt}} = 309.26 \text{ g/mol}$

Ausbeute: 71 % (10.7 mmol, 3.29 g). Gelb-bräunliches Öl.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C): $\delta = 3.42$ (t, ³*J* = 18.5 Hz, 4H, **b**), 3.09-2.99 (m, 8H, **g/h**), 2.68 (d, ³*J* = 17.5 Hz, 12H, **e/f**), 2.57-2.44 (m, 4H, **a**), 2.27 (d, ³*J* = 21.3 Hz, 3H, **c**) ppm.

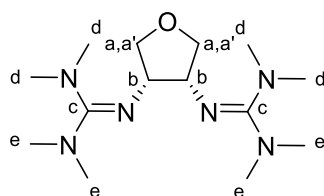
¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CDCl₃, 25 °C): $\delta = 157.6$ (C_{gua}, **d**), 61.9 (CH₃, **c**), 49.6 (CH₂, **b**), 46.3 (CH₂, **a**), 43.9 (CH₃, **e/f**), 36.5 (CH₂-CH₂, **g/h**) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2934$ (w), 2832 (m), 1654 [vs (ν(C=N_{gua}))], 1481 (m), 1435 (m), 1411 (m), 1378 (m), 1262 (s), 1228 (m), 1197 (m), 1119 (m), 1066 (m), 1015 (m), 985 (w), 953 (m), 885 (w), 856 (w), 798 (w), 760 (w), 720 (m), 642 (m), 610 (w) cm⁻¹.

HR-MS-ESI(+): MeCN, *m/z* (%), *M* = C₁₅H₃₁N₇: berechnet: 310.2719 [C₁₅H₃₁N₇ + H]⁺; gefunden: 310.2712 [C₁₅H₃₁N₇ + H]⁺, 197.1760 [C₁₀H₂₁N₄]⁺, 140.1181 [C₇H₁₄N₃]⁺.

5.5.2.2 Neuartige Bisguanidinliganden

2,2'-(Tetrahydrofuran-3,4-diyl)bis(1,1,3,3-tetramethylguanidin) **L15 (TMG₂thf)**



$M_{\text{exakt}} = 298.25 \text{ g/mol}$

Ausbeute: 69 % (10.4 mmol, 3.08 g). Brauner Feststoff.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C): $\delta = 3.94$ (m, 2H, **b**), 3.84 (m, 2H, **a**), 3.68 (m, 2H, **a'**), 2.66 (s, 12H, **d**), 2.65 (s, 12H, **e**) ppm.

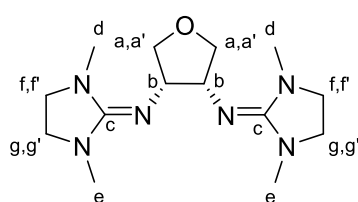
¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CDCl₃, 25 °C): $\delta = 160.7$ (C_{gua}, **c**), 72.8 (CH₂, **a/a'**), 59.3 (CH, **b**), 38.4 (CH₃, **d/e**) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2928 (m), 2881 (m), 2800 (w), 1600 [vs ($\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{gua}})$)], 1499 (m), 1454 (m), 1424 (m), 1406 (m), 1366 (s), 1320 (m), 1294 (w), 1238 (m), 1172 (w), 1131 (s), 1093 (m), 1062 (s), 1026 (m), 1010 (m), 997 (m), 936 (m), 923 (m), 898 (m), 869 (m), 781 (m), 743 (m), 711 (w), 694 (w), 657 (m) cm^{-1} .

MS-ESI(+): MeCN, m/z (%), M = $\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{O}$: 299.3 [$\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{O} + \text{H}$]⁺, 254.2 [$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_5\text{O}$]⁺, 156.1 [$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O} + \text{H}$]⁺.

HR-MS-ESI(+): MeCN, m/z (%), M = $\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{O}$: berechnet: 299.2559 [$\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{O} + \text{H}$]⁺; gefunden: 299.2555 [$\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{O} + \text{H}$]⁺.

***N,N'*-(Tetrahydrofuran-3,4-diyl)bis(1,3-dimehtylimidazolidin-2-imin) L16 (DMEG₂thf)**



$M_{\text{exakt}} = 294.22 \text{ g/mol}$

Ausbeute: 73 % (11.0 mmol, 3.22 g). Gelbes Öl.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 4.14 (td, $^3J = 4.2, 2.1 \text{ Hz}$, 2H, **b**), 3.87 (m, 1.6 Hz, 2H, **a**), 3.63 (m, 2H, **a'**), 3.06 (m, 4H, **f/g**), 2.99 (m, 4H, **f'/g'**), 2.66 (s, 12H, **d/e**) ppm.

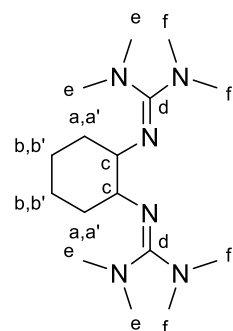
¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 156.5 (C_{gua} , **c**), 74.3 (CH_2 , **a/a'**), 58.4 (CH , **b**), 49.0 (CH_2 , **f-g**), 36.2 (CH_3 , **d/e**) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3300 (vw), 2928 (m), 2840 (m), 1646 [vs ($\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{gua}})$)], 1613 (s), 1482 (m), 1437 (m), 1410 (m), 1379 (s), 1260 (s), 1196 (m), 1117 (m), 1058 (m), 1027 (m), 997 (m), 958 (m), 919 (m), 889 (m), 854 (w), 761 (m), 717 (m), 667 (m), 627 (m), 580 (m) cm^{-1} .

MS-ESI(+): MeCN, m/z (%), M = $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O}$: 295.2 [$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O} + \text{H}$]⁺, 182.1 [$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}$]⁺.

HR-MS-ESI(+): MeCN, m/z (%), M = $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O}$: berechnet: 295.2246 [$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O} + \text{H}$]⁺; gefunden: 295.2242 [$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O} + \text{H}$]⁺.

2',2'-(Cyclohexan-1,2-diyl)bis(1,1,3,3-tetramethylguanidin) L17 (*trans*-TMG₂(1,2)ch)



$M_{\text{exakt}} = 310.28 \text{ g/mol}$

Ausbeute: 69 % (10.4 mmol, 3.21 g). Gelbes Öl. $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = 0^\circ$ (d = 1 dm, MeCN).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 2.98 (m, 2H, **c**), 2.67 (s, 12H, **e**), 2.50 (s, 12H, **f**), 1.70 (m, 2H, **a**), 1.63 (m, 2H, **b**), 1.41 (m, 2H, **a'**), 1.23 (m, 2H, **b'**) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 160.2 (C_{gua} , **d**), 61.7 (CH , **c**), 39.8 (CH_3 , **e**), 39.2 (CH_3 , **f**), 33.1 (CH , **a/a'**), 25.4 (CH_2 , **b/b'**) ppm.

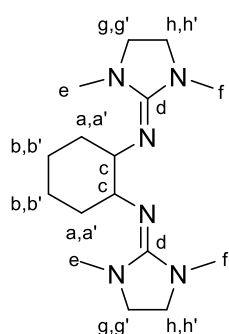
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3483 (vw), 3418 (vw), 3142 (w), 2999 (w), 2924 (m), 2851 (m), 2794 (m), 2656 (vw), 1597 [vs ($\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{gua}})$)], 1492 (m), 1452 (s), 1437 (m), 1424

(m), 1409 (m), 1357 (vs), 1300 (m), 1257 (m), 1230 (m), 1207 (m), 1186 (w), 1170 (w), 1136 (s), 1126 (s), 1110 (s), 1062 (m), 1024 (m), 1009 (m), 999 (m), 939 (w), 927 (m), 906 (m), 854 (m), 829 (w), 799 (w), 781 (m), 757 (m), 730 (m), 660 (w) cm^{-1} .

MS-ESI(+): MeCN, m/z (%), M = $\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{N}_6$: 311.3 [$\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{N}_6 + \text{H}$]⁺, 266.2 [$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{N}_5$]⁺, 168.2 [$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{N}_3$]⁺, 154.1 [$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_4$]⁺.

HR-MS-ESI(+): MeCN, m/z (%), M = $\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{N}_6$: berechnet: 311.2923 [$\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{N}_6 + \text{H}$]⁺; gefunden: 311.2919 [$\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{N}_6 + \text{H}$]⁺.

***N,N'*-(Cyclohexan-1,2-diyl)bis(1,3-dimethylimidazolidin-2-imin) L18 (*trans*-DMEG₂(1,2)ch)**



$M_{\text{exakt}} = 306.25 \text{ g/mol}$

Ausbeute: 84 % (12.5 mmol, 3.84 g). Braunes Öl. $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = 0^\circ$ (d = 1 dm, MeCN).

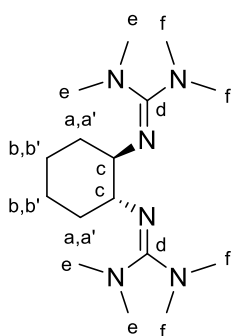
¹H-NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 3.25$ (m, 2H, c), 3.17 (s, 4H, h/g), 2.91 (s, 4H, h'/g'), 2.68 (s, 12H, e/f), 1.68 (m, 2H, a), 1.55 (m, 2H, b), 1.38 (m, 2H, a'), 1.16 (m, 2H, b') ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 157.2$ (C_{gua} , d), 61.7 (CH, c), 49.7 (CH_2 , g-h), 34.6 (CH_3 , e/f), 31.6 (CH_2 , a/a'), 25.4 (CH, b/b') ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3302$ (vw), 2920 (m), 2847 (m), 1651 [vs ($\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{gua}})$)], 1478 (m), 1444 (m), 1410 (m), 1374 (m), 1260 (s), 1225 (m), 1196 (m), 1137 (w), 1118 (w), 1094 (w), 1065 (w), 1021 (m), 990 (w), 956 (m), 910 (w), 901 (w), 858 (w), 848 (w), 812 (w), 797 (w), 761 (w), 717 (m), 642 (w), 561 (m), 581 (m) cm^{-1} .

HR-MS-ESI(+): MeCN, m/z (%), M = $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{N}_6$: berechnet: 307.2610 [$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{N}_6 + \text{H}$]⁺; gefunden: 307.2605 [$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{N}_6 + \text{H}$]⁺.

***R,R*-2',2'-(Cyclohexan-1,2-diyl)bis(1,1,3,3-tetramethylguanidin) L19 (*R,R*-TMG(1,2)₂ch)**



$M_{\text{exakt}} = 310.28 \text{ g/mol}$

Ausbeute: 62 % (9.3 mmol, 2.88 g). Gelbes Öl. $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -194^\circ$ (d = 1 dm, CH_2Cl_2).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 3.06$ (s, 2H, c), 2.74 (s, 12H, e), 2.59 (s, 12H, f), 1.76 (m, 2H, a), 1.71 (m, 2H, b), 1.49 (m, 2H, a'), 1.30 (t, ³J = 9.9 Hz, 2H, b') ppm.

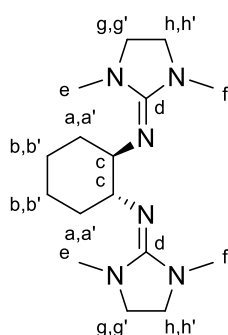
¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 159.8$ (C_{gua} , d), 63.0 (CH, c), 40.1 (CH_3 , e), 39.0 (CH_3 , f), 34.2 (CH_2 , a/a'), 26.0 (CH_2 , b/b') ppm.

IR (NaCl): $\tilde{\nu}$ = 3483 (vw), 3418 (vw), 3142 (w), 2999 (w), 2924 (m), 2851 (m), 2794 (m), 2656 (vw), 1597 [vs ($\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{gua}})$)], 1492 (m), 1452 (s), 1437 (m), 1424 (m), 1409 (m), 1357 (vs), 1300 (m), 1257 (m), 1230 (m), 1207 (m), 1186 (w), 1170 (w), 1136 (s), 1126 (s), 1110 (s), 1062 (m), 1024 (m), 1009 (m), 999 (m), 939 (w), 927 (m), 906 (m), 854 (m), 829 (w), 799 (w), 781 (m), 757 (m), 730 (m), 660 (w) cm^{-1} .

MS-EI(+): m/z (%), M = $\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{N}_6$: 311.4 (7) [$\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{N}_6 + \text{H}$]⁺, 310.4 (20) [$\text{C}_{14}\text{H}_{34}\text{N}_6$]⁺, 195.3 (70) [$\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{N}_3$]⁺, 167.3 (20) [$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}_3$]⁺, 154.3 (15) [$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_4$]⁺, 100.2 (55) [$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2$]⁺, 85.2 (87) [$\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2$]⁺.

HR-MS-EI(+): m/z (%), M = $\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{N}_6$: berechnet: 310.2845 [$\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{N}_6$]⁺; gefunden: 310.2841 [$\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{N}_6$]⁺.

***R,R,N,N'*-(Cyclohexan-1,2-diyl)bis(1,3-dimethylimidazolidin-2-imin) L20 (*R,R*-DMEG2(1,2)ch)**



Ausbeute: 80 % (12.0 mmol, 3.67 g). Gelbes Öl. $[\alpha]_D^{25} = -9.35^\circ$ (d = 1 dm, CH_2Cl_2).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 3.29 (m, 2H, c), 3.20 (m, 4H, g/h), 2.91 (m, 4H, g'/h'), 2.72 (s, 12H, e/f), 1.74 (m, 2H, a), 1.64 (m, 2H, b), 1.42 (m, 2H, a'), 1.27 (m, 2H, b') ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 155.4 (C_{gua} , d), 60.6 (CH, c), 48.1 (CH_2 , g-h), 34.5/34.4 (CH_2 , a/a'), 32.8 (CH_3 , e/f), 23.5 (CH_2 , b/b') ppm.

$M_{\text{exakt}} = 306.25 \text{ g/mol}$

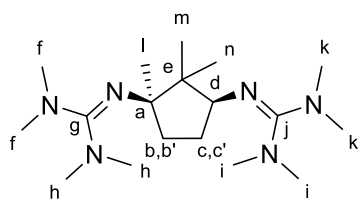
IR (NaCl): $\tilde{\nu}$ = 2925 (s), 2850 (s), 1661 [vs ($\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{gua}})$)], 1480 (m), 1446 (m), 1411 (m), 1378 (s), 1264 (s), 1229 (m), 1198 (m), 1138 (w), 1094 (w), 1065 (w), 1030 (m), 991 (w), 963 (m), 861 (w), 761 (w), 720 (w) cm^{-1} .

MS-EI(+): m/z (%), M = $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{N}_6$: 307.4 (10) [$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{N}_6 + \text{H}$]⁺, 306.4 (33) [$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{N}_6$]⁺, 210.3 (20) [$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{N}_4$]⁺, 193.3 (15) [$\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{N}_3$]⁺, 154.12 (12) [$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_4$]⁺, 113.2 (66) [$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_3 + \text{H}$]⁺.

HR-MS-EI(+): m/z (%), M = $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{N}_6$: berechnet: 307.2532 [$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{N}_6 + \text{H}$]⁺; gefunden: 307.2528 [$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{N}_6 + \text{H}$]⁺.

5.5.3 Synthese von Guanidinliganden basierend auf Camphersäure

2,2'-(1,2,2-Trimethylcyclopentan-1,3-diyl)bis(1,1,3,3-tetramethylguanidin) L23* (TMG₂ca)^[158]



$M_{\text{exakt}} = 338.32 \text{ g/mol}$

Ausbeute: 75 % (11.3 mmol, 3.81 g). Gelbes Öl.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 3.41 (m, 1H, d), 2.76 (s, 12H, f/h), 2.70 (d, 12H, i/k), 1.99 (m, 1H, c), 1.83 (m, 2H, b/b'), 1.53 (m, 1H, c'), 1.16 (s, 3H, l), 0.93 (s, 3H, m), 0.75 (s, 3H, n) ppm.

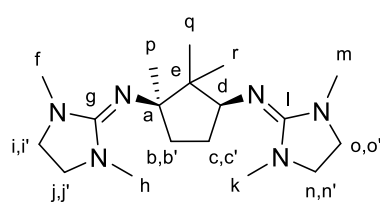
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 160.1 (C_{gua} , **g/j**), 67.2 (CH, **d**), 61.0 (C, **a**), 47.3 (C, **e**), 40.2 (CH_3 , **f/h**), 40.1 (CH_2 , **b/b'**), 38.7 (CH_3 , **i/k**), 29.1 (CH_2 , **c/c'**), 22.9 (CH_3 , **n**), 21.5 (CH_3 , **l**), 18.9 (CH_3 , **m**) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3188 (vw), 2934 (m), 2866 (m), 2793 (w), 1715 (w), 1612 [vs ($\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{gua}})$)], 1494 (m), 1451 (m), 1406 (m), 1358 (s), 1237 (m), 1121 (s), 1105 (s), 1063 (m), 1016 (m), 988 (m), 941 (w), 917 (m), 865 (w), 834 (w), 783 (m), 755 (w), 738 (w) cm^{-1} .

MS-EI(+): m/z (%), M = $\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{N}_6$: 338.4 [$\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{N}_6$] $^+$, 224.3 [$\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{N}_3$] $^+$, 170.2 [$\text{C}_9\text{H}_{20}\text{N}_3$] $^+$.

HR-MS-EI(+): m/z (%), M = $\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{N}_6$: berechnet: 338.3158 [$\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{N}_6$] $^+$; gefunden: 338.3155 [$\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{N}_6$] $^+$.

N,N'-1,2,2-Trimethylcyclopentan-1,3-diylbis(1,3-dimethylimidazolidin-2imin) L24 (DMEG₂ca)



M_{exakt} = 334.28 g/mol

Ausbeute: 79 % (11.9 mmol, 3.96 g). Gelbes Öl.

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 3.71 (m, 1H, **d**), 3.25 (s, 8H, **i-j/n-o**), 2.77 (s, 12H, **f/h/k/m**), 2.05 (m, 1H, **c**), 1.85 (m, 2H, **b/b'**), 1.58 (m, 1H, **c'**), 1.19 (s, 3H, **p**), 0.98 (s, 3H, **q**), 0.79 (s, 3H, **r**) ppm.

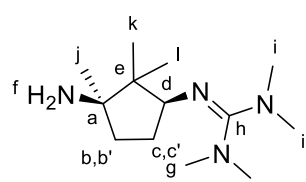
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 162.2 (C_{gua} , **g/l**), 62.7 (CH, **d**), 53.8 (C, **a**), 47.3 (C, **e**), 45.2 (CH_2 , **i-j/n-o**), 37.7 (CH_2 , **b/b'**), 31.7 (CH_3 , **f/h/k/m**), 29.8 (CH_2 , **c/c'**), 22.8 (CH_3 , **p**), 21.6 (CH_3 , **r**), 18.7 (CH_3 , **q**) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2936 (w), 2868 (w), 1697 (vs), 1657 [vs ($\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{gua}})$)], 1502 (m), 1478 (m), 1439 (m), 1395 (m), 1372 (m), 1248 (s), 1197 (m), 1116 (w), 1079 (m), 1030 (m), 984 (w), 957 (m), 933 (w), 857 (vw), 828 (vw), 761 (s), 719 (w).

MS-EI(+): m/z (%), M = $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{N}_6$: 334.3 [$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{N}_6$] $^+$, 291.2 [$\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{N}_6$] $^+$, 222.2 [$\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{N}_3$] $^+$, 168.2 [$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{N}_3$] $^+$.

HR-MS-EI(+): m/z (%), M = $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{N}_6$: berechnet: 334.2845 [$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{N}_6$] $^+$; gefunden: 334.2844 [$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{N}_6$] $^+$.

2-(3-Amino-2,2,3-trimethylcyclopentyl)-1,1,3,3-tetramethylguanidin L25* (TMGca)^[158]



M_{exakt} = 240.23 g/mol

Ausbeute: 72 % (21.6 mmol, 5.18 g). Gelbes Öl.

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 3.42 (dd, 3J = 8.0, 4.7 Hz, 1H, **d**), 2.96 (br. s, 2H, **f**), 2.76 (s, 12H, **g/i**), 2.10 (m, 1H, **c**), 1.75 (m, 2H, **b/b'**), 1.54 (m, 1H, **c'**), 1.04 (s, 3H, **j**), 0.89 (s, 3H, **k**), 0.76 (s, 3H, **l**) ppm.

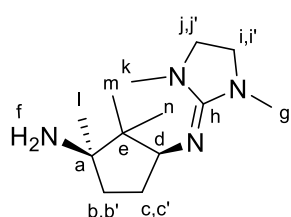
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 159.5 (C_{gua} , **h**), 66.9 (CH, **d**), 61.1 (C, **a**), 47.9 (C, **e**), 40.3 (CH_3 , **g/i**), 39.1 (CH_2 , **b/b'**), 29.4 (CH_2 , **c/c'**), 25.1 (CH_3 , **j**), 23.9 (CH_3 , **l**), 17.9 (CH_3 , **k**) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2955 (s), 2863 (s), 2798 (m), 1702 (m), 1618 [vs ($\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{gua}})$)], 1495 (m), 1468 (m), 1400 (m), 1367 (s), 1310 (w), 1241 (m), 1127 (s), 1064 (m), 1025 (m), 1011 (m), 928 (w), 901 (w), 867 (vw), 843 (vw), 796 (vw), 758 (vw).

MS-EI(+): m/z (%), M = $\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{N}_4$: 240.1 (13) [$\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{N}_4$]⁺, 224.1 (10) [$\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{N}_3$]⁺, 183.1 (65) [$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}_3$]⁺, 168.5 (4) [$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_4$]⁺, 153.4 (8) [$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_3$]⁺, 114.4 (100) [$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{N}$]⁺, 113.4 (55) [$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{N}$]⁺, 110.4 (9) [C_8H_{14}]⁺.

HR-MS-EI(+): m/z (%), M = $\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{N}_4$: berechnet: 240.2314 [$\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{N}_4$]⁺; gefunden: 240.2304 [$\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{N}_4$]⁺.

3-((1,3-Dimethylimidazolidin-2-yliden)amino)-1,2,2-trimethylcyclopentan-1-amin L26 (DMEGca)



Ausbeute: 78 % (23.4 mmol, 5.58 g). Gelbes Öl.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 3.70 (dd, 3J = 7.7, 3.8 Hz, 1H, **d**), 3.24 (s, 4H, **i-j**), 2.98 (br. s, 2H, **f**), 2.75 (s, 6H, **g/k**), 2.06 (m, 1H, **c**), 1.77 (m, 2H, **b/b'**), 1.53 (m, 1H, **c'**), 1.00 (s, 3H, **l**), 0.91 (s, 3H, **m**), 0.77 (s, 3H, **n**) ppm.

M_{exakt} = 238.22 g/mol

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 162.2 (C_{gua} , **h**), 65.3 (CH, **d**), 61.5 (C, **a**), 49.4 (C, **e**), 45.2 (CH_2 , **i-j**), 39.9 (CH_2 , **b/b'**), 31.6 (CH_3 , **g/k**), 29.1 (CH_2 , **c/c'**), 24.6 (CH_3 , **l**), 24.6 (CH_3 , **n**), 17.9 (CH_3 , **m**) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2949 [s ($\nu(\text{C}-\text{H}_{\text{aliph}})$)], 2866 [s ($\nu(\text{C}-\text{H}_{\text{aliph}})$)], 2463 w, 1701 [vs ($\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{gua}})$)], 1560 (m), 1507 (s), 1442 (s), 1396 (s), 1281 (s), 1200 (m), 1120 (m), 1080 (m), 1031 (s), 957 (m), 931 (m), 906 (w), 858 (w), 762 (m), 721 (w), 649 (m), 581 (s), 473 (vs) cm^{-1} .

MS-EI(+): m/z (%), M = $\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{N}_4$: 238.6 (1) [$\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{N}_4$]⁺, 222.5 (2) [$\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{N}_3$]⁺, 206.5 (2) [$\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{N}_3$]⁺, 181.5 (6) [$\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{N}_3$]⁺, 168.5 (4) [$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_4$]⁺, 153.4 (8) [$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_3$]⁺, 114.4 (100) [$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{N}$]⁺, 113.4 (55) [$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{N}$]⁺, 110.4 (9) [C_8H_{14}]⁺.

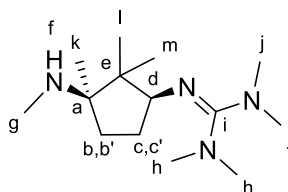
HR-MS-EI(+): m/z (%), M = $\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{N}_4$: berechnet: 238.2157 [$\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{N}_4$]⁺; gefunden: 238.2149 [$\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{N}_4$]⁺.

Methylierung von Guanidinliganden mit freier Amin-Gruppe → Synthese von L27 und L28

Der entsprechende Guanidinligand (**L25*** bzw. **L26**) (0.5 mmol) wird in destilliertem Wasser (8 mL) vorgelegt. Anschließend wird unter Rühren eine wässrige NaHCO_3 -Lösung (4.0 mmol, 2.00 mL) zugegeben. Durch Zutropfen von Dimethylsulfat (4.0 mmol, 0.38 mL) kann eine starke Gasentwicklung beobachtet werden. Das Reaktionsgemisch wird 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die saure Reaktionslösung wird mit verdünnter Natronlauge auf pH 6 eingestellt und auf 60 °C erhitzt. Nach anschließender Zugabe einer Kaliumhydroxid-Lösung (50 Gew-%, 5 mL) wird das Gemisch mit

Acetonitril (3 x 20 mL) extrahiert. Die organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt.

2-((1S,3R)-2,2,3-Trimethyl-3-(methylamino)cyclopentyl)-1,1,3,3-tetramethyl-guanidin (TMGmaca) L27



$M_{\text{exakt}} = 254.25 \text{ g/mol}$

Ausbeute: 92 % (0.48 mmol, 0.12 g). Farbloser Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 3.71$ (s, 3H, **g**), 3.44 (dd, $^3J = 7.7$, 2.6 Hz, 1H, **d**), 3.05 (s, 6H, **h**), 2.97 (s, 6H, **j**), 2.29 (m, 1H, **c**), 1.92 (m, 1H, **c'**), 1.78 (m, 2H, **b/b'**), 1.49 (m, 1H, **f**), 1.14 (s, 3H, **k**), 1.04 (s, 3H, **l**), 0.90 (s, 3H, **m**) ppm.

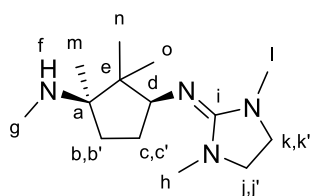
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 161.0$ (C_{gua} , **i**), 66.2 (CH, **d**), 61.9 (C, **a**), 54.4 (CH_3 , **g**), 47.9 (C, **e**), 40.5 (CH_3 , **h**), 40.0 (CH_3 , **j**), 37.7 (CH_2 , **b/b'**), 29.9 (CH_2 , **c/c'**), 26.0 (CH_3 , **k**), 24.6 (CH_3 , **m**), 17.7 (CH_3 , **l**) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2960$ [m ($\nu(\text{C-H}_{\text{aliph}})$)], 2851 [w ($\nu(\text{C-H}_{\text{aliph}})$)], 1671 (m), 1610 [m ($\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{gua}})$)], 1577 (m), 1461 (w) 1404 (w), 1255 (vs), 1217 (vs), 1157 (m), 1064 (s), 1019 (s), 904 (w), 882 (w), 760 (s), 618 (m), 576 (m), 561 (m), 441 (m) cm^{-1} .

MS-ESI(+): MeCN/MeOH, m/z (%), $M = \text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{N}_4$: 255.2 (30) [$\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{N}_4 + \text{H}$] $^+$, 224.2 (15) [$\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{N}_3$] $^+$.

HR-MS-ESI(+): MeCN/MeOH, m/z (%), $M = \text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{N}_4$: berechnet: 255.2549 [$\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{N}_4 + \text{H}$] $^+$, gefunden: 255.2531 [$\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{N}_4 + \text{H}$] $^+$.

(1R,3S)-3-((1,3-Dimethylimidazolidin-2-yliden)amino)-N,1,2,2-tetramethylcyclopentan-1-amin L28 (DMEGmaca)



$M_{\text{exakt}} = 252.23 \text{ g/mol}$

Ausbeute: 78 % (0.39 mmol, 0.11 g). Farbloser Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 3.75$ (s, 1H, **d**), 3.74 (s, 3H, **g**), 3.68 (m, 2H, **j/k**), 3.52 (m, 2H, **j'/k'**), 2.99 (s, 6H, **h/l**), 2.24 (m, 1H, **c**), 1.92 (m, 1H, **c'**), 1.87 (m, 2H, **b/b'**), 1.70 (m, 1H, **f**), 1.15 (s, 3H, **m**), 1.03 (s, 3H, **n**), 0.90 (s, 3H, **o**) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 157.2$ (C_{gua} , **i**), 65.8 (CH, **d**), 62.4 (C, **a**), 54.5 (CH_3 , **g**), 49.6 (CH_2 , **j-k**), 45.2 (C, **e**), 38.1 (CH_2 , **b/b'**), 35.4 (CH_3 , **h/l**), 31.3 (CH_2 , **c/c'**) 25.9 (CH_3 , **m**), 24.8 (CH_3 , **o**), 17.4 (CH_3 , **n**) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2960$ [m ($\nu(\text{C-H}_{\text{aliph}})$)], 2874 [w ($\nu(\text{C-H}_{\text{aliph}})$)], 1637 [s ($\nu(\text{C=N}_{\text{gua}})$)], 1463 (m), 1411 (w), 1384 (w), 1255 (vs), 1217 (vs), 1156 (m), 1063 (m), 1019 (m), 760 (m), 618 (w), 576 (m), 560 (w), 441 (w) cm^{-1} .

MS-ESI(+): MeCN/MeOH, m/z (%), M = $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{N}_4$: 253.2 (20) [$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{N}_4 + \text{H}$]⁺, 222.2 (30) [$\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{N}_3$]⁺.

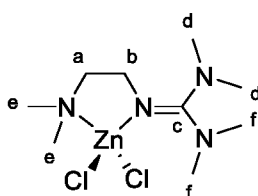
HR-MS-ESI(+): MeCN/MeOH, m/z (%), M = $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{N}_4$: berechnet: 253.2392 [$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{N}_4 + \text{H}$]⁺, gefunden: 253.2377 [$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{N}_4 + \text{H}$]⁺.

5.6 Synthese von Zinkkomplexen

In einer Glovebox wird eine Lösung des jeweiligen Liganden (1.2 mmol, 1.2 äq.) in absolutiertem THF (2 mL) langsam zu einer Lösung der jeweiligen Zinkverbindung (1.0 mmol, 1 äq.), gelöst in THF und/oder MeCN (2 mL) gegeben. Anschließend wird das Gemisch homogenisiert. Im Falle einer klaren Lösung wird Et_2O über eine Etherbrücke langsam diffundiert. Falls ein Feststoff/Niederschlag entstanden ist, wird diese Reaktionslösung erhitzt und heiß abfiltriert und die Lösung wird langsam abgekühlt. Wenn keine Kristalle gebildet werden, wird auch hier Et_2O eindiffundiert. Die entstandenen Kristalle werden mit Et_2O gewaschen und am Hochvakuum getrocknet.

5.6.1 Zinkchloridkomplexe mit Hybridguanidinliganden

2-(2-(Dimethylamino)ethyl)-1,1,3,3-tetramethylguanidin **Zink(II)chlorid** **K1***
[[Zn(TMGDmae)Cl₂]]^{[99][1]}



$M_{\text{exakt}} = 320.05 \text{ g/mol}$

Ausbeute: 43 % (0.43 mmol, 0.11 g). Farblose Kristalle.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 3.25$ (m, 2H, CH_2 , **b**), 2.95 (s, 6H, CH_3 , **d**), 2.83 (s, 6H, CH_3 , **f**), 2.70 (m, 2H, CH_2 , **a**), 2.56 (s, 6H, CH_3 , **e**) ppm.

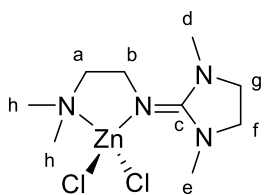
¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 165.6$ (C_{gua} , **c**), 60.5 (CH_2 , **a**), 46.5 (CH_3 , **d/f**), 44.3 (CH_2 , **b**), 40.0 (CH_3 , **e**) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3264$ [vw ($\nu(\text{C-H}_{\text{aliph}})$)], 2892 [w ($\nu(\text{C-H}_{\text{aliph}})$)], 1623 (w), 1558 [vs ($\nu(\text{C=N}_{\text{gua}})$)], 1541 [s ($\nu(\text{C=N}_{\text{gua}})$)], 1454 (m), 1427 (m), 1399 (s), 1345 (m), 1329 (m), 1281 (w), 1239 (m), 1154 (m), 1112 (w), 1081 (m), 1060 (m), 1029 (m), 1017 (m), 985 (w), 948 (m), 917 (w), 886 (m), 856 (w), 798 (m), 769 (w), 752 (m), 714 (w), 676 (w), 619 (w), 607 (vw) cm^{-1} .

MS-ESI(+): MeCN, m/z (%), M = $\text{C}_9\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{Zn}$: 187.2 (100) [$\text{C}_9\text{H}_{22}\text{N}_4 + \text{H}$]⁺.

$\text{C}_9\text{H}_{22}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{Zn}$ (322.58): berechnet: C 33.5, H 6.9, N 17.4; gefunden: C 33.5, H 6.7, N 17.4.

***N*¹-(1,3-Dimethylimidazolidin-2-yliden)-*N*²,*N*²-dimethylethan-1,2-diamin Zink(II)chlorid K2*
 ([Zn(DMEGdmac)Cl₂])^{[99][159]}**



Ausbeute: 74 % (0.74 mmol, 0.20 g). Farblose Kristalle.

¹H-NMR (500 MHz, CD₃CN, 25 °C): δ = 3.57 (m, 2H, **b**), 3.42 (s, 4H, **f/g**), 3.06 (s, 6H, **d/e**), 2.68 (m, 2H, **a**), 2.51 (s, 6H, **h**) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125 MHz, CD₃CN, 25 °C): δ = 164.0 (C_{gua}, **c**), 59.7 (CH₂, **a**), 49.6 (CH₂, **f/g**), 45.3 (CH₃, **h**), 44.2 (CH₂, **b**), 36.5 (CH₃, **d/e**) ppm.

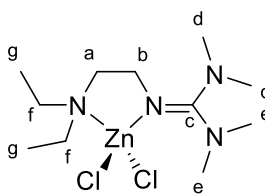
M_{exakt} = 318.04 g/mol

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2993 [w (v(C-H_{aliph}))], 2972 [w (v(C-H_{aliph}))], 2954 [m (v(C-H_{aliph}))], 2918 [m (v(C-H_{aliph}))], 2879 [m (v(C-H_{aliph}))], 2846 [w (v(C-H_{aliph}))], 2804 [w (v(C-H_{aliph}))], 1608 [vs (v(C=N_{gua}))], 1508 (m), 1460 (m), 1425 (m), 1404 (m), 1385 (m), 1348 (m), 1302 (m), 1263 (m), 1184 (vw), 1159 (vw), 1105 (vw), 1084 (m), 1041 (w), 1018 (m), 980 (vw), 947 (m), 906 (w), 804 (w), 769 (w), 729 (w), 648 (vw), 611 (w), 561 (vw), 530 (vw) cm⁻¹.

MS-ESI(+): MeCN, m/z (%), M = C₉H₂₀Cl₂N₄Zn: 324 (2) [C₉H₂₀N₄³⁷Cl₂⁶⁶Zn, C₉H₂₀N₄³⁵Cl³⁷Cl⁶⁸Zn]⁺, 323 (1) [C₉H₂₀N₄³⁵Cl³⁷Cl⁶⁷Zn, C₈¹³CH₂₀N₄³⁵Cl³⁷Cl⁶⁶Zn, C₈¹³CH₂₀N₄³⁵Cl₂⁶⁸Zn]⁺, 322 (3) [C₉H₂₀N₄³⁵Cl³⁷Cl⁶⁶Zn, C₉H₂₀N₄³⁷Cl₂⁶⁴Zn, C₉H₂₀N₄³⁵Cl₂⁶⁸Zn]⁺, 321 (1) [C₉H₂₀N₄³⁵Cl₂⁶⁷Zn, C₈¹³CH₂₀N₄³⁵Cl₂⁶⁶Zn, C₈¹³CH₂₀N₄³⁵Cl³⁷Cl⁶⁴Zn]⁺, 320 (4) [C₉H₂₀N₄³⁵Cl₂⁶⁶Zn, C₉H₂₀N₄³⁵Cl³⁷Cl⁶⁴Zn]⁺, 319 (1) [C₈¹³CH₂₀N₄³⁵Cl₂⁶⁴Zn]⁺, 318 (3) [C₉H₂₀N₄³⁵Cl₂⁶⁴Zn]⁺, 283 (37) [C₉H₂₀N₄ClZn]⁺, 184 (83) [C₉H₂₀N₄]⁺.

C₉H₂₀N₄Cl₂Zn (318.04): berechnet: C 33.7, H 6.3, N 17.5, gefunden: C 33.7, H 6.3, N 17.6.

2-(2-(Diethylamino)ethyl)-1,1,3,3-tetramethylguanidin Zink(II)chlorid K3# ([Zn(TMGdeae)Cl₂])^{[1][99]}



Ausbeute: 61 % (0.61 mmol, 0.21 g). Farblose Kristalle.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 3.24 (t, ³J = 5.50 Hz, 2H, **b**), 3.15 (m, 2H, **f**), 2.96 (s, 6H, **d**), 2.83 (s, 6H, **e**), 2.81 (m, 2H, **f**), 2.74 (m, 2H, **a**), 1.15 (t, ³J = 7.1 Hz, 6H, **g**) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 165.6 (C_{gua}, **c**), 53.8 (CH₂, **a**), 44.5 (CH₂, **f**), 43.8 (CH₂, **b**), 40.1 (CH₃, **d**), 40.0 (CH₃, **e**), 8.4 (CH₃, **g**) ppm.

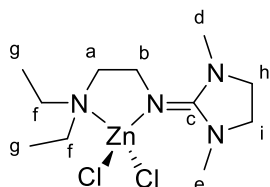
M_{exakt} = 348.08 g/mol

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2922 [s (v(C-H_{aliph}))], 2853 [m (v(C-H_{aliph}))], 1736 (m), 1717 (m), 1670 (w), 1616 (m), 1558 [vs (v(C=N_{gua}))], 1531 [s (v(C=N_{gua}))], 1507 (m), 1469 (vs), 1455 (s), 1392 (vs), 1347 (m), 1309 (m), 1258 (m), 1232 (m), 1216 (m), 1157 (m), 1136 (m), 1081 (s), 1063 (s), 1036 (s), 1005 (m), 942 (w), 919 (m), 889 (m), 820 (m), 781 (s), 736 (s), 669 (m), 611 (m) cm⁻¹.

MS-ESI(+): MeCN, m/z (%), M = C₁₁H₂₆Cl₂N₄Zn: 215.4 (100) [C₁₁H₂₆N₄ + H]⁺.

$C_{11}H_{26}N_4Cl_2Zn$ (297.27): berechnet: C 37.7, H 7.5, N 16.0; gefunden: C 37.6, H 7.3, N 15.8.

N^1 -(1,3-Dimethylimidazolidin-2-yliden)- N^2,N^2 -diethylethan-1,2-diamin Zink(II)chlorid K4[#]
 $([Zn(DMEGdeae)Cl_2])^{[1][99]}$



Ausbeute: 55 % (0.55 mmol, 0.19 g). Farblose Kristalle.

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): δ = 3.52 (dd, 3J = 6.3, 4.9 Hz, 2H, **b**), 3.41 (s, 4H, CH_2 , **h/i**), 3.17 (m, 2H, **a**), 3.11 (s, 6H, **d/e**), 2.78 (m, 4H, **f**), 1.14 (t, 3J = 7.18 Hz, 6H, **g**) ppm.

M_{exakt} = 346.07 g/mol

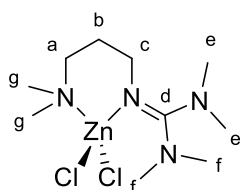
$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): δ = 163.6 (C_{gua} , **c**), 53.2 (CH_2 , **a**), 50.0 (CH_2 , **h/i**), 43.9 (CH_3 , **d/e**), 43.8 (CH_2 , **f**), 37.2 (CH_2 , **b**), 8.2 (CH_3 , **g**) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2942 [w ($\nu(C-H_{\text{aliph}})$)], 1606 [vs ($\nu(C=N_{\text{gua}})$)], 1509 (m), 1489 (m), 1458 (m), 1425 (m), 1405 (m), 1384 (m), 1349 (m), 1300 (s), 1246 (m), 1156 (m), 1078 (m), 1039 (m), 1008 (m), 908 (m), 822 (m), 778 (m), 739 (s), 647 (m), 637 (m), 609 (m) cm^{-1} .

MS-ESI(+): MeCN, m/z (%), M = $C_{11}H_{24}Cl_2N_4Zn$: 213.4 (100) [$C_{11}H_{24}N_4 + H$]⁺.

$C_{11}H_{24}Cl_2N_4Zn$ (348.62): berechnet: C 37.9, H 6.9, N 16.1; gefunden: C 37.9, H 6.9, N 16.2.

2-(3-(Dimethylamino)propyl)-1,1,3,3-tetramethylguanidin Zink(II)chlorid K5*
 $([Zn(TMgdmap)Cl_2])^{[1][99]}$



Ausbeute: 83 % (0.83 mmol, 0.30 g). Farblose Kristalle.

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): δ = 3.35 (t, 3J = 5.22 Hz, 2H, **a**), 2.87 (s, 12H, **e/f**), 2.52 (s, 8H **c/g**), 1.81 (ddd, 3J = 10.86, 6.32, 4.53 Hz, 2H, **b**) ppm.

M_{exakt} = 334.07 g/mol

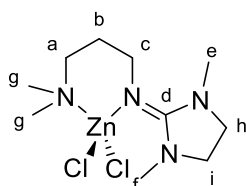
$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): δ = 166.4 (C_{gua} , **d**), 61.1 (CH_2 , **a**), 50.5 (CH_2 , **c**), 46.3 (CH_2 , **b**), 39.8 (CH_3 , **e/f**), 27.4 (CH_3 , **g**) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2853 [vw ($\nu(C-H_{\text{aliph}})$)], 1564 [vs ($\nu(C=N_{\text{gua}})$)], 1533 [s ($\nu(C=N_{\text{gua}})$)], 1462 (m), 1425 (m), 1393 (s), 1362 (w), 1343 (m), 1303 (w), 1229 (m), 1179 (w), 1154 (m), 1099 (w), 1087 (w), 1056 (m), 1030 (m), 1008 (w), 967 (m), 918 (m), 855 (m), 763 (m), 713 (w), 637 (w), 623 (w) cm^{-1} .

MS-ESI(+): MeCN, m/z (%), M = $C_{10}H_{24}Cl_2N_4Zn$: 301.2 (20) [$C_{10}H_{24}N_4^{35}Cl^{66}Zn$; $C_{10}H_{24}N_4^{37}Cl^{64}Zn$]⁺, 299.2 (100) [$C_{10}H_{24}N_4^{35}Cl^{64}Zn$]⁺.

$C_{10}H_{24}Cl_2N_4Zn$ (336.61): berechnet: C 35.7, H 7.2, N 16.6; gefunden: C 35.6, H 7.1, N 16.6.

***N*¹-(1,3-Dimethylimidazolidin-2-yliden)-*N*³,*N*³-dimethylpropan-1,3-diamin Zink(II)chlorid K6*
 ([Zn(DMEGdmap)Cl₂])^{[1][99]}**



$M_{\text{exakt}} = 332.05 \text{ g/mol}$

Ausbeute: 46 % (0.46 mmol, 0.15 g). Farblose Kristalle.

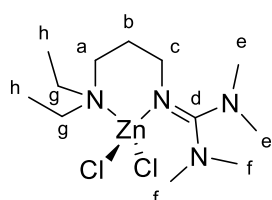
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C): $\delta = 3.56$ (t, ³*J* = 5.22 Hz, 2H, **a**), 3.44 (s, 4H, **h/i**), 2.98 (s, 6H, **g**), 2.85 (d, ³*J* = 5.43 Hz, 2H, **c**), 2.52 (s, 6H, **e/f**), 1.80 (q, ³*J* = 5.30 Hz, 2H, **b**) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CDCl₃, 25 °C): $\delta = 167.4$ (C_{gua}, **d**), 61.0 (CH₂, **c**), 50.0 (CH₂, **a**), 49.2 (CH₂, **h/i**), 46.2 (CH₃, **e/f**), 37.4 (CH₃, **g**), 28.2 (CH₂, **b**) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2953$ [w (ν(C-H_{aliph}))], 1737 (w), 1603 [vs (ν(C=N_{gua}))], 1518 (m), 1464 (m), 1430 (m), 1406 (m), 1363 (m), 1344 (m), 1294 (m), 1229 (m), 1097 (w), 1055 (m), 1035 (m), 1010 (m), 936 (w), 912 (w), 859 (w), 775 (s), 715 (w), 683 (w), 651 (w), 619 (w), 609 (w) cm⁻¹.

C₁₀H₂₂N₄Cl₂Zn (334.59) berechnet: C 35.9, H 6.6, N 16.7; gefunden: C 35.8, H 6.4, N 16.6.

2-(3-(Diethylamino)propyl)-1,1,3,3-tetramethylguanidin Zink(II)chlorid K7# ([Zn(TMGeap)Cl₂])^{[1][99]}



$M_{\text{exakt}} = 362.10 \text{ g/mol}$

Ausbeute: 41 % (0.41 mmol, 0.15 g). Farblose Kristalle.

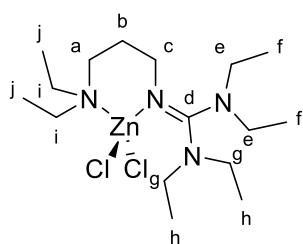
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C): $\delta = 3.31$ (br. s., 3H, **e**), 3.24 (m, 2H **a**), 3.08 (br. s., 3H, **e**), 2.92 (m, 2H, **c**), 2.83 (s, 6H, **f**), 2.76 (dq, ³*J* = 14.1, ⁴*J* = 7.1 Hz, 4H, **g**), 1.78 (dt, ³*J* = 10.56, 5.40 Hz, 2H, **b**), 1.13 (t, ³*J* = 7.25 Hz, 6H, **h**) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CDCl₃, 25 °C): $\delta = 166.6$ (C_{gua}, **d**), 54.4 (CH₂, **c**), 50.7 (CH₂, **a**), 44.8 (CH₂, **g**), 39.8 (CH₃, **e/f**), 26.4 (CH₂, **b**), 7.6 (CH₃, **h**) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2905$ [w (ν(C-H_{aliph}))], 1560 [vs (ν(C=N_{gua}))], 1540 [vs (ν(C=N_{gua}))], 1468 (m), 1448 (m), 1427 (m), 1396 (s), 1362 (w), 1349 (m), 1324 (w), 1283 (w), 1226 (w), 1165 (m), 1150 (m), 1139 (m), 1102 (m), 1062 (w), 1045 (m), 1032 (w), 1011 (w), 962 (w), 942 (w), 907 (w), 884 (w), 822 (w), 783 (w), 765 (m), 739 (m), 718 (w), 638 (w), 622 (vw), 613 (vw), 606 (vw) cm⁻¹.

MS-ESI(+): MeCN, m/z (%), M = C₁₂H₂₈Cl₂N₄Zn: 229.0 (100) [C₁₂H₂₈N₄ + H]⁺.

C₁₂H₂₈N₄Cl₂Zn (364.66) berechnet: C 39.5, H 7.7, N 15.3; gefunden: C 39.5, H 7.8, N 15.4.

2-(3-(Diethylamino)propyl)-1,1,3,3-tetraethylguanidin Zink(II)chlorid K8# ([Zn(TEGdeap)Cl₂])^{[1][99]}


Ausbeute: 57 % (0.57 mmol, 0.24 g). Farblose Kristalle.

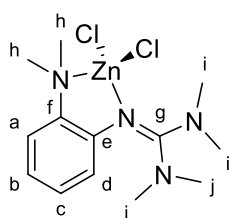
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 3.65 (br. s., 2H, **e/g**), 3.25 (m, 2H, **a**), 3.16 (m, 2H, **e/g**), 3.08 (d, ³J = 6.05 Hz, 4H, **e/g/i**), 2.91 (m, 2H, **c**), 2.78 (m, 2H, **i**), 1.75 (dt, ³J = 10.4, 5.3 Hz, 2H, **b**), 1.10 (m, 18H, **f/h/j**) ppm.

M_{exakt} = 418.16 g/mol **¹³C{¹H}-NMR** (100 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 166.5 (C_{gua}, **d**), 54.4 (CH₂, **c**), 51.3 (CH₂, **a**), 43.6 (CH₂, **e/g/i**), 42.0 (CH₂, **e/g/i**), 26.3 (CH₂, **b**), 13.6 (d, ³J = 18.93 Hz, CH₃, **f/h/j**), 13.1 (CH₃ **f/h/j**), 7.7 (CH₃, **f/h/j**) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2969 [m (v(C-H_{aliph}))], 2930 [w (v(C-H_{aliph}))], 1728 (w), 1536 [vs (v(C-H_{gua}))], 1489 (m), 1436 (vs), 1380 (m), 1342 (m), 1284 (s), 1206 (m), 1147 (m), 1103 (m), 1073 (m), 1042 (m), 1016 (m), 1005 (m), 963 (m), 928 (m), 859 (w), 792 (m), 749 (m), 738 (m), 701 (m), 636 (w), 605 (m) cm⁻¹.

MS-ESI(+): MeCN, m/z (%), M = C₁₆H₃₆Cl₂N₄Zn: 285.3 (100) [C₁₆H₃₆N₄ + H]⁺.

C₁₆H₃₆N₄Cl₂Zn (420.77) berechnet: C 45.7, H 8.6, N 13.3; gefunden: C 45.7, H 8.9, N 13.3.

2-(2-(Dimethylamino)phenyl)-1,1,3,3-tetramethylguanidin
Zink(II)chlorid
K9*
([Zn(TMGMab)Cl₂])^{[2][99]}


Ausbeute: 85 % (0.85 mmol, 0.32 g). Farblose Kristalle.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 7.35 (dd, ³J = 8.1 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, 1H, **a**), 7.17 (ddd, ³J = 8.0, 7.4, ⁴J = 1.4 Hz, 1H, **c**), 7.01 (ddd, ³J = 8.1, 7.4, ⁴J = 1.5 Hz, 1H, **b**), 6.57 (dd, ³J = 8.0 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, 1H, **d**), 2.98 (s, 6H, **h**), 2.89 (s, 12H, **i/j**) ppm.

M_{exakt} = 368.05 g/mol **¹³C{¹H}-NMR** (100 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 164.0 (C_{gua}, **g**), 142.1 (C_{arom}, **f**), 141.9 (C_{arom}, **e**), 127.7 (C_{arom}, **c**), 122.9 (C_{arom}, **b**), 121.0 (C_{arom}, **a**), 120.1 (C_{arom}, **d**), 48.9 (CH₃, **h**), 40.6 (CH₃, **i**), 40.0 (CH₃, **j**) ppm.

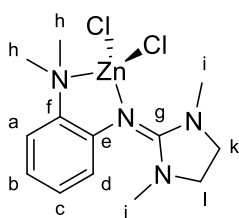
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3055 [vw (v(C-H_{arom}))], 3008 [w (v(C-H_{arom}))], 2964 [w (v(C-H_{aliph}))], 2867 [w (v(C-H_{aliph}))], 2797 [w (v(C-H_{aliph}))], 1608 (vw), 1594 (vw), 1577 (w), 1572 [vs (v(C-H_{gua}))], 1539 [vs (v(C-H_{gua}))], 1572 [vs (v(C-H_{gua}))], 1482 (m), 1468 (m), 1453 (m), 1437 (m), 1420 (s), 1407 (m), 1393 (vs), 1343 (m), 1284 (m), 1262 (m), 1239 (m), 1205 (m), 1182 (w), 1156 (s), 1144 (m), 1115 (w), 1102 (m), 1097 (m), 1065 (w), 1041 (m), 1035 (s), 1018 (m), 983 (w), 925 (m), 862 (m), 852 (m), 815 (m), 762 (s), 749 (m), 712 (m) cm⁻¹.

MS-FAB(+): m/z (%), M = C₁₃H₂₂Cl₂N₄Zn: 337.3 (50) [C₁₃H₂₂N₄³⁷Cl⁶⁶Zn]⁺, 335.3 (76) [C₁₃H₂₂N₄³⁷Cl⁶⁴Zn], C₁₃H₂₂N₄³⁵Cl⁶⁶Zn]⁺, 333.3 (84) [C₁₃H₂₂N₄³⁵Cl⁶⁴Zn]⁺, 235.4 (100) [C₁₃H₂₂N₄ + H]⁺, 190.3 (72) [C₁₁H₁₆N₃]⁺.

MS-FAB(-): m/z (%), M = C₁₃H₂₂Cl₂N₄Zn: 35.5 (2) (2) [³⁵Cl]⁻, 37.5 (0.6) [³⁷Cl]⁻.

C₁₃H₂₂N₄Cl₂Zn (370.63) berechnet: C 42.1, H 6.0, N 15.1; gefunden: C 42.1, H 6.0, N 15.0.

2-((1,3-Dimethylimidazolidin-2-yliden)amino)-N,N-dimethylanilin **Zink(II)chlorid** **K10***
[[Zn(DMEGdmab)Cl₂]]^{[2][99]}



Ausbeute: 89 % (0.89 mmol, 0.32 g). Gelbe Kristalle.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 7.30 (dd, ³J = 8.1 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, 1H, **a**), 7.13 (ddd, ³J = 8.1, 7.4, ⁴J = 1.5 Hz, 1H, **c**), 6.97 (ddd, ³J = 8.0, 7.4, ⁴J = 1.5 Hz, 1H, **b**), 6.85 (dd, ³J = 8.1 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, 1H, **d**), 3.65 (d, ³J = 5.7 Hz, 4H, **k/l**), 2.90 (s, 6H, **i/j**), 2.89 (s, 6H, **h**) ppm.

M_{exakt} = 366.04 g/mol

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CDCl₃, 25 °C) δ = 162.6 (C_{gua}, **g**), 141.9 (C_{arom}, **f**), 141.1 (C_{arom}, **e**), 127.3 (C_{arom}, **c**), 122.3 (C_{arom}, **b**), 121.4 (C_{arom}, **a**), 120.5 (C_{arom}, **d**), 48.5 (CH₂, **k/l**), 48.2 (CH₃, **h**), 35.7 (CH₃, **i/j**) ppm.

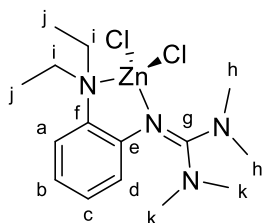
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2961 [w (ν(C-H_{arom}))], 2901 [w (ν(C-H_{aliph}))], 2875 [w (ν(C-H_{aliph}))], 2803 [vw (ν(C-H_{aliph}))], 1599 (m), 1582 (m), 1564 [s (ν(C-H_{gua}))], 1540 [vs (ν(C-H_{gua}))], 1484 (s), 1458 (m), 1448 (m), 1421 (s), 1414 (m), 1410 (m), 1387 (m), 1294 (m), 1274 (m), 1235 (w), 1211 (w), 1187 (m), 1166 (m), 1160 (m), 1151 (w), 1102 (m), 1084 (w), 1044 (m), 1022 (m), 981 (m), 945 (w), 923 (s), 865 (m), 822 (m), 774 (vs), 752 (m), 742 (m), 697 (w), 611 (m) cm⁻¹.

MS-FAB(+): m/z (%), M = C₁₃H₂₀Cl₂N₄Zn: 335.3 (39) [C₁₃H₂₀N₄³⁷Cl⁶⁶Zn]⁺, 333.3 (59) [C₁₃H₂₀N₄³⁷Cl⁶⁴Zn, C₁₃H₂₀N₄³⁵Cl⁶⁶Zn]⁺, 331.3 (65) [C₁₃H₂₀N₄³⁵Cl⁶⁴Zn]⁺, 233.4 (100) [C₁₃H₂₀N₄ + H]⁺.

MS-FAB(-): m/z (%), M = C₁₃H₂₀Cl₂N₄Zn: 37.5 (0.6) [³⁷Cl]⁻, 35.5 (2) [³⁵Cl]⁻.

C₁₃H₂₀N₄Cl₂Zn (368.61) berechnet: C 42.4, H 5.5, N 15.2; gefunden: C 42.5, H 5.4, N 15.1.

2-(2-(Diethylamino)phenyl)-1,1,3,3-tetramethylguanidin Zink(II)chlorid K11# [Zn(TMGeab)Cl₂]^{[3][99]}



Ausbeute: 65 % (0.65 mmol, 0.26 g). Braune Kristalle.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 7.21 (d, ³J = 8.1 Hz, 1H, **a**), 7.14 (t, ³J = 8.3 Hz, 1H, **c**), 6.96 (t, ³J = 8.3 Hz, 1H, **b**), 6.55 (d, ³J = 8.3 Hz, 1H, **d**), 3.22 (s, 4H, **i**), 2.95 (s, 12H, **h/k**), 1.17 (s, 6H, **j**) ppm.

M_{exakt} = 396.09 g/mol

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 163.8 (C_{gua}, **g**), 142.6 (C_{arom}, **f**), 138.7 (C_{arom}, **e**), 127.5 (C_{arom}, **c**), 124.1 (C_{arom}, **b**), 122.1 (C_{arom}, **a**), 120.2 (C_{arom}, **d**), 47.8 (CH₂, **i**), 40.8 (CH₃, **h/k**), 40.1 (CH₃, **j**) ppm.

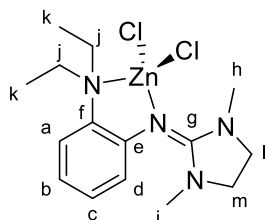
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2978 [vw (v(C-H_{arom.}))], 2937 [vw (v(C-H_{aliph.}))], 2879 [vw (v(C-H_{aliph.}))], 2790 [vw (v(C-H_{aliph.}))], 1631 (vw), 1541 [vs (v(C=N_{gua.}))], 1475 (m), 1445 (m), 1420 (m), 1396 (s), 1343 (w), 1287 (vw), 1262 (vw), 1230 (w), 1210 (w), 1152 (m), 1118 (w), 1103 (w), 1061 (w), 1042 (w), 1029 (m), 1011 (w), 922 (vw), 886 (w), 872 (w), 849 (w), 823 (m), 811 (m), 792 (m), 776 (s), 753 (m), 729 (w), 707 (m), 668 (vw), 632 (w), 620 (w), 605 (w) cm⁻¹.

MS-FAB(+): m/z (%), M = C₁₅H₂₆Cl₂N₄Zn: 367.1 (3) [C₁₅H₂₆³⁷CIN₄⁶⁸Zn]⁺, 366.1 (3) [C₁₄¹³CH₂₆³⁵CIN₄⁶⁸Zn]⁺, 365.1 (10) [C₁₅H₂₆³⁷CIN₄⁶⁶Zn; C₁₅H₂₆³⁵CIN₄⁶⁸Zn]⁺, 364.1 (7) [C₁₅H₂₆³⁵CIN₄⁶⁷Zn; C₁₄¹³CH₂₆³⁵CIN₄⁶⁶Zn; C₁₄¹³CH₂₆³⁷CIN₄⁶⁴Zn]⁺, 363.1 (15) [C₁₅H₂₆³⁵CIN₄⁶⁶Zn; C₁₅H₂₆³⁷CIN₄⁶⁴Zn]⁺, 362.1 (5) [C₁₄¹³CH₂₆³⁵CIN₄⁶⁴Zn]⁺, 361.1 (20) [C₁₅H₂₆³⁵CIN₄⁶⁴Zn]⁺, 263.4 (40) [C₁₅H₂₆N₄ + H]⁺.

HR-MS-FAB(+): MeCN, m/z (%), M = C₁₅H₂₆Cl₂N₄Zn: berechnet: 361.1137 [C₁₅H₂₆³⁵CIN₄⁶⁴Zn]⁺, gefunden: 361.1128 [C₁₅H₂₆³⁵CIN₄⁶⁴Zn]⁺.

C₁₅H₂₆Cl₂N₄Zn (396.08): berechnet: C 45.2, H 6.6, N 14.1, Cl 17.8, gefunden: C 45.0, H 6.5, N 14.0, Cl 17.7.

N¹-(1,3-Dimethylimidazolidin-2-yliden)-N²,N²-diethylbenzol-1,2-diamin Zink(II)chlorid K12[#]
[Zn(DMEGdeab)Cl₂]^{[3][99]}



Ausbeute: 73 % (0.73 mmol, 0.29 g). Grüne Kristalle.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 7.26 (dd, ³J = 8.0 ⁴J = 1.4 Hz, 1H, **a**), 7.14 (ddd, ³J = 7.9, 7.4, ⁴J = 1.5 Hz, 1H, **c**), 6.94 (m, 2H, **b/d**), 3.56 (m, 4H, **l/m**), 3.18 (m, 4H, **j**), 2.77 (s, 6H, **h/i**), 1.09 (t, ³J = 7.2 Hz, 6H, **k**) ppm.

M_{exakt} = 394.07 g/mol **¹³C{¹H}-NMR** (100 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 161.9 (C_{gua}, **g**), 141.3 (C_{arom}, **f**), 137.8 (C_{arom}, **e**), 126.1 (C_{arom}, **c**), 122.8 (C_{arom}, **b**), 120.5 (C_{arom}, **a**), 120.2 (C_{arom}, **d**), 47.4 (CH₂, **j**), 45.9 (CH₃, **l/m**), 34.2 (CH₂, **h/i**), 8.6 (CH₃, **k**) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2984 [vw (v(C-H_{arom.}))], 2936 [vw (v(C-H_{aliph.}))], 2887 [vw (v(C-H_{aliph.}))], 2805 [vw (v(C-H_{aliph.}))], 1598 (m), 1579 (s), 1563 [vs (v(C=N_{gua.}))], 1531 (s), 1482 (s), 1463 (m), 1448 (m), 1417 (s), 1389 (m), 1378 (m), 1293 (s), 1270 (m), 1210 (m), 1154 (m), 1119 (w), 1102 (m), 1081 (w), 1037 (m), 1009 (m), 983 (w), 927 (vw), 888 (w), 858 (w), 818 (w), 797 (w), 767 (vs), 745 (s), 726 (w), 699 (w), 659 (m) cm⁻¹.

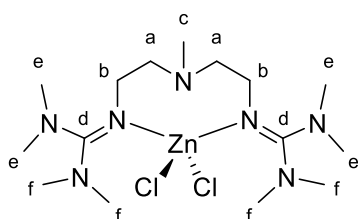
MS-FAB(+): m/z (%), M = C₁₅H₂₄Cl₂N₄Zn: 365.1 (10) [C₁₅H₂₄³⁷CIN₄⁶⁸Zn]⁺, 364.1 (10) [C₁₄¹³CH₂₄³⁵CIN₄⁶⁸Zn]⁺, 363.1 (30) [C₁₅H₂₄³⁷CIN₄⁶⁶Zn; C₁₅H₂₄³⁵CIN₄⁶⁸Zn]⁺, 362.1 (10) [C₁₅H₂₄³⁵CIN₄⁶⁷Zn; C₁₄¹³CH₂₄³⁵CIN₄⁶⁶Zn; C₁₄¹³CH₂₄³⁷CIN₄⁶⁴Zn]⁺, 361.1 (45) [C₁₅H₂₄³⁵CIN₄⁶⁶Zn; C₁₅H₂₄³⁷CIN₄⁶⁴Zn]⁺, 360.1 (15) [C₁₄¹³CH₂₄³⁵CIN₄⁶⁴Zn]⁺, 359.1 (50) [C₁₅H₂₄³⁵CIN₄⁶⁴Zn]⁺, 261.4 (100) [C₁₅H₂₄N₄ + H]⁺.

MS-FAB(-): m/z (%) = 35.0 (2) [³⁵Cl]⁻.

HR-MS-FAB(+): m/z (%), M = C₁₅H₂₄Cl₂N₄Zn: berechnet: 359.0980 [C₁₅H₂₄³⁵ClN₄⁶⁴Zn]⁺, gefunden: 359.0981 [C₁₅H₂₄³⁵ClN₄⁶⁴Zn]⁺.

5.6.2 Zinkhalogenidokomplexe mit Bisguanidinliganden

2,2'-((Methylazandiyl)bis(ethan-2,1-diyl)bis(1,1,3,3-tetramethylguanidin) Zink(II)chlorid K13#
[Zn(TMG₂mdea)Cl₂]^{[3][99]}



M_{exakt} = 447.16 g/mol

Ausbeute: 58 % (0.58 mmol, 0.26 g). Sandfarbene Kristalle.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 3.12 (m, 4H, **b**), 2.92 (m, 12H, **e**), 2.80 (s, 12H, **f**), 2.50 (s, 7H, **a/c**) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 166.7 (C_{gua}, **d**), 58.9 (CH₃, **c**), 47.1 (CH₂, **b**), 46.7 (CH₂, **a**), 40.1 (CH₃, **e**), 39.7 (CH₃, **f**) ppm.

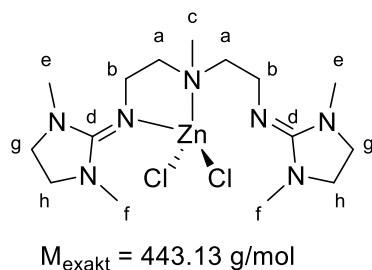
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2937 [w (v(C-H_{aliph.}))], 2875 [w (v(N_{amin}-CH₃))], 1644 (w), 1560 [vs (v(C=N_{gua.}))], 1482 (m), 1459 (m), 1424 (m), 1390 (s), 1345 (m), 1271 (m), 1237 (s), 1144 (s), 1063 (s), 1028 (s), 993 (m), 949 (m), 905 (m), 886 (m), 819 (w), 772 (w), 752 (m), 669 (w), 636 (vs), 611 (m) cm⁻¹.

MS-FAB(+): m/z (%), M = C₁₅H₃₅Cl₂N₇Zn: 453.1 (3) [C₁₅H₃₅³⁷Cl₂N₇⁶⁶Zn; C₁₅H₃₅³⁵Cl³⁷ClN₇⁶⁸Zn]⁺, 452.1 (15) [C₁₅H₃₅³⁵Cl³⁷ClN₇⁶⁷Zn; C₁₄¹³CH₃₅³⁵Cl³⁷ClN₇⁶⁶Zn; C₁₄¹³CH₃₅³⁵Cl₂N₇⁶⁸Zn]⁺, 451.1 (5) [C₁₅H₃₅³⁵Cl³⁷ClN₇⁶⁶Zn; C₁₅H₃₅³⁷Cl₂N₇⁶⁴Zn; C₁₅H₃₅³⁵Cl₂N₇⁶⁸Zn]⁺, 450.1 (25) [C₁₅H₃₅³⁵Cl₂N₇⁶⁷Zn; C₁₄¹³CH₃₅³⁵Cl₂N₇⁶⁴Zn]⁺, 449.1 (5) [C₁₅H₃₅³⁵Cl₂N₇⁶⁶Zn; C₁₅H₃₅³⁵Cl³⁷ClN₇⁶⁴Zn]⁺, 448.1 (20) [C₁₄¹³CH₃₅³⁵Cl₂N₇⁶⁴Zn]⁺, 447.1 (5) [C₁₅H₃₅³⁵Cl₂N₇⁶⁴Zn]⁺, 418.1 (3) [C₁₅H₃₅³⁷ClN₇⁶⁸Zn]⁺, 417.1 (3) [C₁₄¹³CH₃₅³⁵ClN₇⁶⁸Zn]⁺, 416.1 (10) [C₁₅H₃₅³⁷ClN₇⁶⁶Zn; C₁₅H₃₅³⁵ClN₇⁶⁸Zn]⁺, 415.1 (5) [C₁₅H₃₅³⁵ClN₇⁶⁷Zn; C₁₄¹³CH₃₅³⁵ClN₇⁶⁶Zn; C₁₄¹³CH₃₅³⁷ClN₇⁶⁴Zn]⁺, 414.1 (15) [C₁₅H₃₅³⁵ClN₇⁶⁶Zn; C₁₅H₃₅³⁷ClN₇⁶⁴Zn]⁺, 413.1 (5) [C₁₄¹³CH₃₅³⁵ClN₇⁶⁴Zn]⁺, 412.1 (20) [C₁₅H₃₅³⁵ClN₇⁶⁴Zn]⁺, 314.5 (100) [C₁₅H₃₅N₇ + H]⁺.

MS-FAB(-): m/z (%), M = C₁₅H₃₅Cl₂N₇Zn: 35.0 (10) [³⁵Cl]⁻.

HR-MS-FAB(+): m/z (%), M = C₁₅H₃₅Cl₂N₇Zn: berechnet: 448.1701 [C₁₅H₃₆³⁵Cl₂N₇⁶⁴Zn]⁺, 412.1934 [C₁₅H₃₅³⁵ClN₇⁶⁴Zn]⁺, gefunden: 448.1727 [C₁₅H₃₆³⁵Cl₂N₇⁶⁴Zn]⁺, 412.1928 [C₁₅H₃₅³⁵ClN₇⁶⁴Zn]⁺.

2-((1,3-Dimethylimidazolidin-2-yliden)amino)-N-(2-((1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)amino)ethyl)-N-methyletan-1-amin Zink(II)chlorid K14[#] [Zn(DMEG₂mdea)Cl₂]^{[3][99]}



Ausbeute: 58 % (0.58 mmol, 0.26 g). Hellbraune Kristalle.

¹H-NMR (400 MHz, CD₃CN, 25 °C): $\delta = 3.63$ (m, 4H, **b**), 3.42 (m, 12H, **e/f**), 2.96 (br. s, 11H, **c/g/h**), 2.61 (s, 4H, **a**) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CD₃CN, 25 °C): 165.2 (C_{gua}, **d**), 59.3 (CH₃, **c**), 51.0 (CH₃, **e/f**), 46.1 (CH₂, **b**), 44.1 (CH₂, **a**), 37.9 (CH₂-CH₂, **g/h**) ppm.

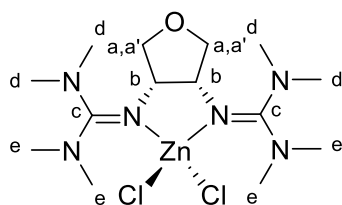
IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2982$ [vw (v(C-H_{aliph.}))], 2901 [w (v(C-H_{aliph.}))], 2851 [w (v(C-H_{aliph.}))], 1656 (s), 1621 [vs (v(C=N_{gua.}))], 1503 (m), 1489 (m), 1461 (m), 1405 (m), 1380 (m), 1344 (w), 1291 (s), 1275 (m), 1231 (m), 1207 (w), 1130 (w), 1080 (m), 1042 (w), 1008 (m), 976 (w), 959 (m), 913 (w), 856 (w), 831 (w), 789 (m), 752 (w), 731 (m), 717 (m) cm⁻¹.

MS-FAB(+): m/z (%), M = C₁₅H₃₁Cl₂N₇Zn: 448.1 (3) [C₁₅H₃₁³⁵Cl³⁷CIN₅¹⁵N₂⁶⁴Zn + H; C₁₅H₃₁³⁷Cl₂N₇⁶⁴Zn + H]⁺, 446.1 (5) [C₁₅H₃₁³⁵Cl₂N₇⁶⁶Zn + H; C₁₅H₃₁³⁵Cl³⁷CIN₇⁶⁴Zn + H]⁺, 444.1 (4) [C₁₅H₃₁³⁵Cl₂N₇⁶⁴Zn + H]⁺, 414.1 (10) [C₁₅H₃₁³⁷CIN₇⁶⁸Zn]⁺, 413.1 (10) [C₁₄¹³CH₃₁³⁵CIN₇⁶⁸Zn]⁺, 412.1 (40) [C₁₅H₃₁³⁷CIN₇⁶⁴Zn; C₁₅H₃₁³⁵CIN₇⁶⁸Zn]⁺, 411.1 (20) [C₁₅H₃₁³⁵CIN₇⁶⁷Zn; C₁₄¹³CH₃₁³⁵CIN₇⁶⁶Zn; C₁₄¹³CH₃₁³⁷CIN₇⁶⁸Zn]⁺, 410.1 (70) [C₁₅H₃₁³⁵CIN₇⁶⁶Zn; C₁₅H₃₁³⁷CIN₇⁶⁴Zn]⁺, 409.1 (20) [C₁₄¹³CH₃₁³⁵CIN₇⁶⁴Zn]⁺, 408.1 (80) [C₁₅H₃₁³⁵CIN₇⁶⁴Zn]⁺, 310.5 (100) [C₁₅H₃₁N₇ + H]⁺.

MS-FAB(-): m/z (%), M = C₁₅H₃₁Cl₂N₇Zn: 35.0 (10) [³⁵Cl]⁻.

HR-MS-FAB(+): m/z (%), M = C₁₅H₃₁Cl₂N₇Zn: berechnet: 408.1621 [C₁₅H₃₁³⁵CIN₇⁶⁴Zn]⁺, gefunden: 408.1629 [C₁₅H₃₁³⁵CIN₇⁶⁴Zn]⁺.

(3R,4S)-2,2'-(Tetrahydrofuran-3,4-diyl)bis(1,1,3,3-tetramethylguanidin) Zink(II)chlorid K15a [Zn(TMGe₂thf)Cl₂]



Ausbeute: 62 % (0.62 mmol, 0.27 g). Gelbe Kristalle. TGA: ~200 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C): $\delta = 4.08$ (ddd, ³J = 6.1, 4.3, 1.9 Hz, 2H, **b**), 3.92 (m, 2H, **a**), 3.70 (m, 2H, **a'**), 2.98 (s, 12H, **d**), 2.83 (s, 12H, **e**) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CDCl₃, 25 °C): $\delta = 166.0$ (C_{gua}, **c**), 74.5 (CH₂, **a/a'**), 59.6 (CH, **b**), 40.2 (CH₃, **d/e**) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3402$ (w), 2983 (w), 2937 (w), 2869 (w), 2799 (vw), 1676 (w), 1623 (w), 1574 (m), 1547 [vs (v(C=N_{gua.}))], 1529 [vs (v(C=N_{gua.}))], 1480 (m), 1463 (m), 1457 (m), 1424 (s), 1414 (m), 1394 (vs), 1346

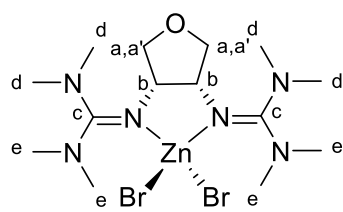
(m), 1286 (w), 1233 (m), 1146 (m), 1115 (m), 1109 (m), 1063 (m), 1045 (m), 1020 (m), 941 (m), 921 (m), 910 (m), 878 (m), 814 (m), 785 (m), 768 (w), 737 (w), 716 (w), 687 (w), 667 (w), 615 (w), 589 (w), 574 (m) cm^{-1} .

MS-FAB(+): MeCN, m/z (%), M = $\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{ON}_6\text{Cl}_2\text{Zn}$: 403.1 (1) [$\text{C}_{14}\text{H}_{30}^{37}\text{ClN}_5^{15}\text{NO}^{68}\text{Zn}$]⁺, 402.1 (1) [$\text{C}_{13}^{13}\text{CH}_3^{35}\text{ClN}_6\text{O}^{68}\text{Zn}$]⁺, 401.1 (5) $\text{C}_{14}\text{H}_{30}^{37}\text{ClN}_6\text{O}^{66}\text{Zn}$; $\text{C}_{14}\text{H}_{30}^{35}\text{ClN}_6\text{O}^{68}\text{Zn}$]⁺, 400.1 (1) [$\text{C}_{14}\text{H}_{30}^{35}\text{ClN}_6\text{O}^{67}\text{Zn}$; $\text{C}_{13}^{13}\text{CH}_3^{35}\text{ClN}_6\text{O}^{66}\text{Zn}$; $\text{C}_{13}^{13}\text{CH}_3^{37}\text{ClN}_6\text{O}^{64}\text{Zn}$]⁺, 399.1 (10) [$\text{C}_{14}\text{H}_{30}^{35}\text{ClN}_6\text{O}^{66}\text{Zn}$; $\text{C}_{14}\text{H}_{30}^{37}\text{ClN}_6\text{O}^{64}\text{Zn}$]⁺, 398.1 (1) [$\text{C}_{13}^{13}\text{CH}_3^{35}\text{ClN}_6\text{O}^{64}\text{Zn}$]⁺, 397.1 (10) [$\text{C}_{14}\text{H}_{30}^{35}\text{ClN}_6\text{O}^{64}\text{Zn}$]⁺, 299.7 [$\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{O} + \text{H}$]⁺.

HR-MS-FAB(+): MeCN, m/z (%) = M = $\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{ON}_6\text{Cl}_2\text{Zn}$: berechnet: 397.1461 [$\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{ON}_6^{35}\text{Cl}^{64}\text{Zn}$]⁺, gefunden: 397.1441 [$\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{ON}_6^{35}\text{Cl}^{64}\text{Zn}$]⁺.

(3R,4S)-2,2'-(Tetrahydrofuran-3,4-diyl)bis(1,1,3,3-tetramethylguanidin) Zink(II)bromid K15b

[Zn(TMKG2thf)Br₂]



$M_{\text{exakt}} = 520.01 \text{ g/mol}$

Ausbeute: 49 % (0.49 mmol, 0.26 g). Hellgelbe Kristalle.

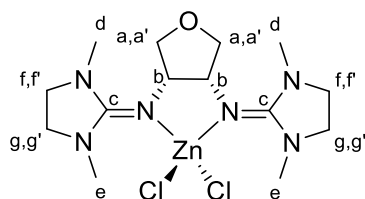
¹H-NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 4.10$ (m, 2H, **b**), 3.95 (m, 2H, **a**), 3.75 (m, 2H, **a'**), 3.01 (s, 12H, **d**), 2.84 (s, 12H, **e**) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 166.2$ (C_{gua} , **c**), 74.6 (CH_2 , **a/a'**), 59.9 (CH, **b**), 40.2 (CH_3 , **d/e**) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3007$ (w), 2983 (w), 2935 (m), 2863 (m), 2796 (w), 1571 [$\text{s}(\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{gua}}))$], 1548 [$\text{vs}(\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{gua}}))$], 1478 (s), 1463 (m), 1423 (vs), 1347 (m), 1233 (m), 1156 (s), 1146 (m), 1114 (m), 1063 (m), 1044 (m), 1019 (m), 940 (m), 922 (m), 875 (w), 818 (w), 788 (w), 711 (vw), 575 (w), 485 (w), 454 (w), 436 (w) cm^{-1} .

HR-MS-ESI(+): MeOH, m/z (%), M = $\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{Br}_2\text{N}_6\text{OZn}$: 448.0907 (<1) [$\text{C}_{13}^{13}\text{CH}_3^{81}\text{BrN}_6\text{O}^{68}\text{Zn}$]⁺, 447.0892 (3) [$\text{C}_{14}\text{H}_{30}^{81}\text{BrN}_6\text{O}^{68}\text{Zn}$]⁺, 445.0892 (8) [$\text{C}_{14}\text{H}_{30}^{81}\text{BrN}_6\text{O}^{66}\text{Zn}$; $\text{C}_{14}\text{H}_{30}^{79}\text{BrN}_6\text{O}^{68}\text{Zn}$]⁺, 443.0917 (12) [$\text{C}_{14}\text{H}_{30}^{79}\text{BrN}_6\text{O}^{66}\text{Zn}$; $\text{C}_{14}\text{H}_{30}^{81}\text{BrN}_6\text{O}^{64}\text{Zn}$]⁺, 441.0941 (10) [$\text{C}_{14}\text{H}_{30}^{79}\text{BrN}_6\text{O}^{64}\text{Zn}$]⁺; berechnet: 441.0956 [$\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{BrN}_6\text{OZn}$]⁺.

(3*R*,4*S*)-*N,N'*-(Tetrahydrofuran-3,4-diyl)bis(1,3-dimethylimidazolidin-2-imin) Zink(II)chlorid K16
[Zn(DMEG₂thf)Cl₂]



$M_{\text{exakt}} = 427.09 \text{ g/mol}$

Ausbeute: 71 % (0.71 mmol, 0.30 g). Gelbe Kristalle.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C): $\delta = 4.31$ (ddd, ³*J* = 5.8, 4.1, 1.7 Hz, 2H, **b**), 3.94 (m, 2H, **a**), 3.87 (m, 2H, **a'**), 3.64 (m, 4H, **f/g**), 3.25 (m, 4H, **f'/g'**), 3.07 (s, 12H, **d/e**) ppm.

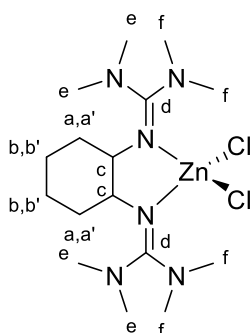
¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CDCl₃, 25 °C): $\delta = 164.9$ (C_{gua}, **c**), 73.8 (CH₂, **a/a'**), 59.6 (CH, **b**), 49.7 (CH₃, **f-g**), 37.6 (CH₂, **d/e**) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3385$ (w), 2941 (w), 2865 (m), 1661 (m), 1604 (s), 1575 [vs (ν(C=N_{gua}))], 1499 (s), 1483 (s), 1455 (s), 1418 (s), 1401 (s), 1331 (m), 1283 (s), 1263 (s), 1232 (m), 1203 (m), 1108 (m), 1060 (s), 1036 (s), 1000 (m), 972 (m), 909 (s), 883 (m), 852 (m), 808 (s), 738 (s), 671 (s) cm⁻¹.

MS-FAB(+): MeCN, *m/z* (%), *M* = C₁₄H₂₆OCl₂N₆Zn: 399.1 (<1) [C₁₄H₂₆O³⁷CIN₆⁶⁸Zn]⁺; 398.1 (<1) [C₁₃¹³CH₂₆O³⁵CIN₆⁶⁸Zn]⁺; 397.1 (3) [C₁₄H₂₆O³⁷CIN₆⁶⁶Zn; C₁₄H₂₆O³⁵CIN₆⁶⁸Zn]⁺; 396.1 (2) [C₁₄H₂₆O³⁵CIN₆⁶⁷Zn; C₁₃¹³CH₂₆O³⁵CIN₆⁶⁶Zn; C₁₃¹³CH₂₆O³⁷CIN₆⁶⁴Zn]⁺; 395.1 (5) [C₁₄H₂₆O³⁵CIN₆⁶⁶Zn; C₁₄H₂₆O³⁷CIN₆⁶⁴Zn]⁺; 394.1 (1) [C₁₃¹³CH₂₆O³⁵CIN₆⁶⁴Zn]⁺; 393.5 (6) [C₁₄H₂₆O³⁵CIN₆⁶⁴Zn]⁺; 295.6 (100) [C₁₄H₂₆ON₆ + H]⁺.

HR-MS-FAB(+): MeCN, *m/z* (%) = *M* = C₁₄H₂₆OCl₂N₆Zn: berechnet: 393.1148 [C₁₄H₂₆OCIN₆Zn]⁺, gefunden: 393.1165 [C₁₄H₂₆OCIN₆Zn]⁺.

2',2'-(Cyclohexan-1,2-diyl)bis(1,1,3,3-tetramethylguanidin) Zink(II)chlorid K17
[Zn(trans-TMG₂(1,2)ch)Cl₂]



$M_{\text{exakt}} = 444.15 \text{ g/mol}$

Ausbeute: 60 % (0.60 mmol, 0.27 g). Gelbe Kristalle.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C): $\delta = 3.04$ (m, 8H, **c/e**), 2.85 (s, 12H, **e/f**), 2.76 (s, 6H, **f**) 1.71 (m, 2H, **b**), 1.62 (m, 2H, **a**), 1.33 (m, 2H, **b'**), 0.99 (s, 2H, **a'**) ppm.

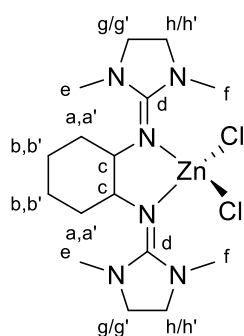
¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CDCl₃, 25 °C): $\delta = 165.8$ (C_{gua}, **d**), 62.3 (CH, **c**), 40.5 (CH₃, **e**), 39.8 (CH₃, **f**), 39.4 (CH₃, **e**), 38.8 (CH₃, **f**), 31.6 (CH₂, **a/a'**), 25.4 (CH₂, **b/b'**) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3389$ (w), 3242 (m) 3010 (w), 2991 (w), 2955 (m), 2902 (w), 2854 (w), 1614 (m), 1595 (s), 1564 [vs (ν(C=N_{gua}))], 1533 (s), 1462 (m), 1444 (m), 1425 (m), 1403 (s), 1393 (vs), 1371 (m), 1363 (m), 1343 (m), 1313 (m), 1256 (m), 1242 (m), 1230 (m), 1179 (m), 1154 (m), 1145 (m), 1108 (w), 1099 (m), 1085 (m), 1065 (m), 1055 (m), 1029 (m), 1021 (m), 1007 (m), 989 (m), 967 (m), 938 (w), 917 (m), 901 (m), 855 (m), 817 (m), 771 (m), 762 (s), 712 (m) cm⁻¹.

MS-FAB(+): MeCN, m/z (%), M = C₁₆H₃₄Cl₂N₆Zn: 415.2 (<1) [C₁₆H₃₄N₆⁶⁸Zn³⁷Cl]⁺, 414.2 (<1) [C₁₅¹³CH₃₄N₆⁶⁶Zn³⁷Cl; C₁₅¹³CH₃₄N₆⁶⁸Zn³⁵Cl]⁺, 413.2 (<1) [C₁₆H₃₄N₆⁶⁶Zn³⁷Cl; C₁₆H₃₄N₆⁶⁸Zn³⁵Cl]⁺, 412.2 (<1) [C₁₆H₃₄N₆⁶⁷Zn³⁵Cl; C₁₅¹³CH₃₄N₆⁶⁶Zn³⁵Cl; C₁₅¹³CH₃₄N₆⁶⁴Zn³⁷Cl]⁺, 411.2 (<1) [C₁₆H₃₄N₆⁶⁶Zn³⁵Cl; C₁₆H₃₄N₆⁶⁴Zn³⁷Cl]⁺, 410.2 (<1) [C₁₅¹³CH₃₄N₆⁶⁴Zn³⁵Cl]⁺, 409.2 (<1) [C₁₆H₃₄N₆⁶⁴Zn³⁵Cl]⁺, 311.8 (100) [C₁₆H₃₄N₆ + H]⁺, 196.5 (20) [C₁₁H₂₂N₃]⁺.

HR-MS-FAB(+): MeCN, m/z (%), M = C₁₆H₃₄Cl₂N₆Zn: berechnet: 409.1825 [C₁₆H₃₄³⁵ClN₆⁶⁴Zn]⁺, gefunden: 409.1826 [C₁₆H₃₄³⁵ClN₆⁶⁴Zn]⁺.

***N,N'*-(Cyclohexan-1,2-diyl)bis(1,3-dimethylimidazolidin-2-imin) Zink(II)chlorid K18a [Zn(*trans*-DMEG₂(1,2)ch)Cl₂] x THF**



M_{exakt} = 440.12 g/mol

Ausbeute: 69 % (0.69 mmol, 0.30 g). Gelbe Kristalle. TGA: ~200 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 3.59 (m, 2H, **c**), 3.38 (m, 8H, **g-h**), 2.99 (s, 12H, **e/f**), 2.10 (d, ²J = 13.6 Hz, 2H, **a**), 1.71 (d, ³J = 9.7 Hz, 2H, **b**), 1.31 (t, ³J = 9.7 Hz, 2H, **b'**), 1.02 (m, 2H, **a'**) ppm.

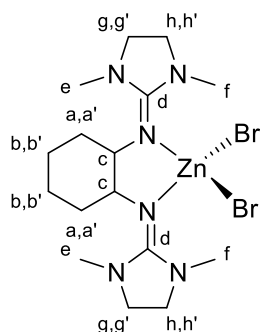
¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 165.7 (C_{gua}, **d**), 61.4 (CH₂, **g-h**), 50.7 (CH, **c**), 48.1 (CH, **c**), 35.7 (CH₃, **e/f**), 31.3 (CH₂, **a/a'**), 25.0 (CH₂, **b/b'**) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2923 (m), 2851 (m), 1563 [vs (ν(C=N_{gua}))], 1501 (vs), 1480 (s), 1465 (m), 1417 (m), 1401 (s), 1382 (m), 1366 (m), 1343 (m), 1308 (m), 1285 (s), 1264 (s), 1235 (s), 1217 (m), 1202 (m), 1138 (w), 1117 (m), 1067 (m), 1025 (m), 978 (m), 968 (m), 932 (w), 906 (m), 865 (m), 849 (m), 785 (m), 745 (s), 656 (m) cm⁻¹.

MS-FAB(+): MeCN, m/z (%), M = C₁₆H₃₀Cl₂N₆Zn: 411.1 (<1) [C₁₆H₃₀N₆⁶⁸Zn³⁷Cl]⁺, 410.1 (<1) [C₁₅¹³CH₃₀N₆⁶⁶Zn³⁷Cl; C₁₅¹³CH₃₀N₆⁶⁸Zn³⁵Cl]⁺, 409.1 (<1) [C₁₆H₃₀N₆⁶⁶Zn³⁷Cl; C₁₆H₃₀N₆⁶⁸Zn³⁵Cl]⁺, 408.1 (<1) [C₁₆H₃₀N₆⁶⁷Zn³⁵Cl; C₁₅¹³CH₃₀N₆⁶⁶Zn³⁵Cl; C₁₅¹³CH₃₀N₆⁶⁴Zn³⁷Cl]⁺, 407.1 (<1) [C₁₆H₃₀N₆⁶⁴Zn³⁵Cl³⁷Cl; C₁₆H₃₀N₆⁶⁶Zn³⁵Cl]⁺, 406.1 (<1) [C₁₅¹³CH₃₀N₆⁶⁴Zn³⁵Cl]⁺, 405.1 (<1) [C₁₆H₃₀N₆⁶⁴Zn³⁵Cl]⁺, 307.4 (100) [C₁₆H₃₀N₆ + H]⁺, 194.3 (75) [C₁₁H₂₀N₃]⁺.

HR-MS-FAB(+): MeCN, m/z (%) M = C₁₆H₃₀Cl₂N₆Zn: berechnet: 405.1512 [C₁₆H₃₀³⁵ClN₆⁶⁴Zn]⁺, gefunden: 405.1521 [C₁₆H₃₀³⁵ClN₆⁶⁴Zn]⁺.

***N,N'*-(Cyclohexan-1,2-diyl)bis(1,3-dimethylimidazolidin-2-imin) Zink(II)bromid K18b [Zn(*trans*-DMEG₂(1,2)ch)Br₂]**



$M_{\text{exakt}} = 528.02 \text{ g/mol}$

Ausbeute: 58 % (0.58 mmol, 0.31 g). Gelbe Kristalle.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 3.82$ (d, $^3J = 5.8 \text{ Hz}$, 1H, **c**), 3.48 (d, $^3J = 5.7 \text{ Hz}$, 1H, **c**), 3.34 (s, 8H, **g-h**), 3.02 (s, 12H, **e/f**), 2.06 (d, $^2J = 14.0 \text{ Hz}$, 2H, **a**), 1.73 (m, 2H, **b**), 1.26 (m, 2H, **b'**), 1.03 (m, 2H, **a'**) ppm.

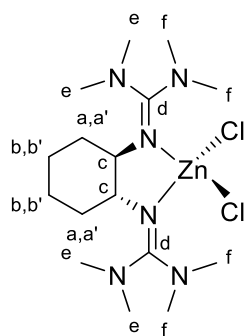
¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CDCl₃): $\delta = 158.2$ (C_{gua}, **d**), 61.7 (CH₂, **g-h**), 49.8 (CH, **c**), 36.4 (CH₃, **e/f**), 31.7 (CH₂, **a/a'**), 25.3 (CH₂, **b/b'**) ppm.

IR ($\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]) = 3473 (vw), 3443 (w), 3423 (w), 2919 (m), 2850 (m), 1564 [vs (v(C=N_{gua}))], 1504 (m), 1480 (m), 1463 (m), 1454 (m), 1415 (m), 1402 (m), 1380 (m), 1367 (m), 1344 (m), 1285 (m), 1269 (m), 1236 (m), 1216 (w), 1192 (w), 1127 (w), 1073 (w), 1030 (m), 978 (w), 953 (w), 932 (w), 866 (m), 850 (w), 787 (w), 742 (w), 669 (w), 601 (w), 512 (vw), 481 (vw), 437 (vw).

MS-ESI(+): MeCN, m/z (%), M = C₁₆H₃₀Br₂N₆Zn: 454.6 (<1) [C₁₆H₃₀⁸¹BrN₆⁶⁷Zn; C₁₅¹³CH₃₀⁸¹BrN₆⁶⁶Zn; C₁₅¹³CH₃₀⁷⁹BrN₆⁶⁸Zn]⁺, 453.1 (<1) [C₁₆H₃₀⁸¹BrN₆⁶⁶Zn; C₁₆H₃₀⁷⁹BrN₆⁶⁸Zn]⁺, 451.1 (<1) [C₁₆H₃₀⁷⁹BrN₆⁶⁶Zn; C₁₆H₃₀⁸¹BrN₆⁶⁴Zn]⁺, 450.1 (<1) [C₁₅¹³CH₃₀⁷⁹BrN₆⁶⁴Zn]⁺, 449.1 (<1) [C₁₆H₃₀⁷⁹BrN₆⁶⁴Zn]⁺, 307.3 (100) [C₁₆H₃₀N₆ + H]⁺, 194.2 (30) [C₁₁H₂₀N₃]⁺.

HR-MS-ESI(+): MeCN, m/z (%) = M = C₁₆H₃₀Br₂N₆Zn: berechnet: 449.1007 [C₁₆H₃₀BrN₆⁶⁴Zn]⁺, gefunden: 449.0988.

***R,R*-2',2'-(Cyclohexan-1,2-diyl)bis(1,1,3,3-tetramethylguanidin) Zink(II)chlorid K19 [Zn(*R,R*-TMG₂(1,2)ch)Cl₂]**



$M_{\text{exakt}} = 444.15 \text{ g/mol}$

Ausbeute: 42 % (0.42 mmol, 0.18 g). Farblose Kristalle. [α]_D²⁵ = 71.5 ° (d = 1 dm, CH₂Cl₂).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C): $\delta = 3.07$ (m, 2H, **c**), 3.05 (s, 6H, **e**), 2.86 (d, $^4J = 8.8 \text{ Hz}$, 12H, **f**), 2.77 (s, 6H, **e**), 1.72 (dd, $^3J = 11.0, 3.0 \text{ Hz}$, 2H, **b**); 1.64 (m, 2H, **a**), 1.33 (m, 2H, **b'**); 1.00 (m, 2H, **a'**) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CDCl₃, 25 °C): $\delta = 165.8$ (C_{gua}, **d**), 62.3 (CH, **c**), 40.5 (CH₃, **e**), 39.9 (CH₃, **e**), 39.4 (CH₃, **f**), 38.8 (CH₃, **f**), 31.6 (CH₂, **a/a'**), 25.4 (CH₂,

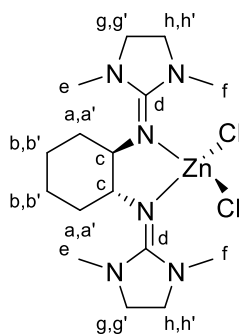
b/b') ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2940 (m), 1613 (m), 1565 (s), 1540 (vs), 1529 (vs), 1465 (s), 1406 (s), 1388 (s), 1340 (w), 1323 (w), 1298 (w), 1286 (w), 1240 (w), 1224 (w), 1155 (m), 1065 (w), 1027 (m), 1008 (w), 959 (w), 904 (w), 891 (w), 888 (w), 859 (w), 846 (w), 806 (w), 792 (m), 733 (w), 628 (m), 619 (m) cm^{-1} .

MS-ESI(+): MeCN, m/z (%), M = $\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{Cl}_2\text{N}_6\text{Zn}$: 413.2 (<1) [$\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{N}_6^{66}\text{Zn}^{37}\text{Cl}$; $\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{N}_6^{68}\text{Zn}^{35}\text{Cl}$]⁺, 412.2 (<1) [$\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{N}_6^{67}\text{Zn}^{35}\text{Cl}$; $\text{C}_{15}^{13}\text{CH}_3\text{N}_6^{66}\text{Zn}^{35}\text{Cl}$; $\text{C}_{15}^{13}\text{CH}_3\text{N}_6^{64}\text{Zn}^{37}\text{Cl}$]⁺, 411.2 (<1) [$\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{N}_6^{66}\text{Zn}^{35}\text{Cl}$; $\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{N}_6^{64}\text{Zn}^{37}\text{Cl}$]⁺, 410.2 (<1) [$\text{C}_{15}^{13}\text{CH}_3\text{N}_6^{64}\text{Zn}^{35}\text{Cl}$]⁺, 409.2 (<1) [$\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{N}_6^{64}\text{Zn}^{35}\text{Cl}$]⁺, 311.3 (100) [$\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{N}_6 + \text{H}$]⁺, 196.2 (10) [$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{N}_3$]⁺.

HR-MS-ESI(+): MeCN, m/z (%), M = $\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{Cl}_2\text{N}_6\text{Zn}$: berechnet: 409.1825 [$\text{C}_{16}\text{H}_{34}^{35}\text{ClN}_6^{64}\text{Zn}$]⁺, gefunden: 409.1804 [$\text{C}_{16}\text{H}_{34}^{35}\text{ClN}_6^{64}\text{Zn}$]⁺.

***R,R-N,N'*-(Cyclohexan-1,2-diyl)bis(1,3-dimethylimidazolidin-2-imin) Zink(II)chlorid K20a [$\text{Zn}(\text{R,R-DMEG}_2(1,2)\text{ch})\text{Cl}_2$] x THF**



$M_{\text{exakt}} = 440.12 \text{ g/mol}$

Ausbeute: 35 % (0.35 mmol, 0.15 g). Farblose Kristalle. $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = 49.4^\circ$ (d = 1 dm, CH_2Cl_2).

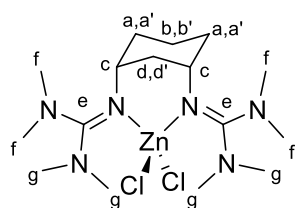
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 3.67 (m, 4H, **g/h**), 3.47 (m, 4H, **g'/h'**), 3.36 (dd, 3J = 5.7, 3.0 Hz, 2H, **c**), 3.28 (s, 6H, **e**), 2.99 (s, 6H, **f**), 2.10 (m, 2H, **a**), 1.71 (m, 2H, **b**), 1.32 (m, 2H, **b'**), 1.03 (m, 2H, **a'**) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 165.7 (C_{gua} , **d**), 61.4 (CH_2 , **c**), 49.4 (CH_2 , **g-h**), 35.8 (CH_3 , **e/f**), 31.3 (CH_2 , **a/a'**), 25.0 (CH_2 , **b/b'**) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2934 (m), 2854 (m), 1599 [vs ($\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{gua}})$)], 1505 (s), 1481 (m), 1418 (m), 1418 (m), 1403 (m), 1383 (m), 1342 (m), 1290 (m), 1235 (m), 1114 (m), 1073 (w), 1032 (m), 979 (w), 953 (w), 866 (w), 785 (w) cm^{-1} .

MS-ESI(+): MeOH, m/z (%), M = $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{N}_6\text{Zn}$: 411.1 (1) [$\text{C}_{16}\text{H}_{30}^{37}\text{ClN}_6^{68}\text{Zn}$]⁺, 410.1 (<1) [$\text{C}_{15}^{13}\text{CH}_3^{37}\text{ClN}_6^{66}\text{Zn}$; $\text{C}_{15}^{13}\text{CH}_3^{35}\text{ClN}_6^{68}\text{Zn}$]⁺, 409.1 (6) [$\text{C}_{16}\text{H}_{30}^{37}\text{ClN}_6^{66}\text{Zn}$; $\text{C}_{16}\text{H}_{30}^{35}\text{ClN}_6^{68}\text{Zn}$]⁺, 408.1 (1) [$\text{C}_{16}\text{H}_{30}^{35}\text{ClN}_6^{67}\text{Zn}$; $\text{C}_{15}^{13}\text{CH}_3^{35}\text{ClN}_6^{66}\text{Zn}$; $\text{C}_{15}^{13}\text{CH}_3^{37}\text{ClN}_6^{64}\text{Zn}$]⁺, 407.1 (10) [$\text{C}_{16}\text{H}_{30}^{35}\text{ClN}_6^{66}\text{Zn}$; $\text{C}_{16}\text{H}_{30}^{37}\text{ClN}_6^{64}\text{Zn}$]⁺, 406.2 (2) [$\text{C}_{15}^{13}\text{CH}_3^{35}\text{ClN}_6^{64}\text{Zn}$]⁺, 405.2 (12) [$\text{C}_{16}\text{H}_{30}^{35}\text{ClN}_6^{64}\text{Zn}$]⁺, 307.3 (60) [$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{N}_6 + \text{H}$]⁺, 194.2 (100) [$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_3$]⁺.

HR-MS-ESI(+): MeOH, m/z (%) = M = $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{N}_6\text{Zn}$: berechnet: 405.1512 [$\text{C}_{16}\text{H}_{30}^{35}\text{ClN}_6^{64}\text{Zn}$]⁺, gefunden: 405.1503 [$\text{C}_{16}\text{H}_{30}^{35}\text{ClN}_6^{64}\text{Zn}$]⁺.

2',2'-((1R,3S)-Cyclohexan-1,3-diyl)bis(1,1,3,3-tetramethylguanidin)**Zink(II)chlorid****K21****[Zn(TM_G₂(1,3)ch)Cl₂]**M_{exakt} = 444.15 g/mol

Ausbeute: 28 % (0.28 mmol, 0.13 g). Gelbe Kristalle. $[\alpha]^{25}_\lambda = 95^\circ$ (d = 1 dm, CH₂Cl₂).

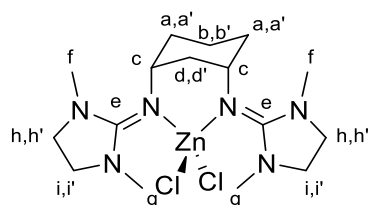
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C): $\delta = 3.54$ (m, 2H, **c**), 2.90 (s, 12H, **f**), 2.82 (s, 12H, **g**) 1.55 (m, 8H, **a/a'/b/b'/d/d'**) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CDCl₃, 25 °C): $\delta = 166.9$ (C_{gua}, **e**), 53.3 (CH, **c**), 40.4 (CH₃, **f/g**), 36.1; 34.9; 15.7 (CH₂, **a/a'/b/b'/d/d'**) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3000$ (w), 2923 (m), 2888 (m), 2873 (m), 2817 (w), 2796 (w), 1614 (m), 1548 [vs (ν(C=N_{gua}))], 1518 (vs), 1466 (s), 1441 (m), 1422 (s), 1404 (s), 1391 (vs), 1385 (vs), 1367 (s), 1357 (s), 1318 (m), 1291 (m), 1279 (m), 1271 (m), 1235 (m), 1191 (m), 1157 (m), 1141 (s), 1123 (m), 1084 (m), 1061 (m), 1045 (m), 1033 (s), 1017 (m), 972 (m), 919 (m), 908 (m), 834 (m), 808 (m), 778 (s), 763 (m), 737 (m), 679 (m) cm⁻¹.

MS-FAB(+): MeCN, m/z (%), M = C₁₆H₃₄Cl₂N₆Zn: 415.2 (10) [C₁₆H₃₄N₆⁶⁸Zn³⁷Cl]⁺, 414.2 (10) [C₁₅¹³CH₃₄N₆⁶⁶Zn³⁷Cl; C₁₅¹³CH₃₄N₆⁶⁸Zn³⁵Cl]⁺, 413.2 (40) [C₁₆H₃₄N₆⁶⁶Zn³⁷Cl; C₁₆H₃₄N₆⁶⁸Zn³⁵Cl]⁺, 412.2 (25) [C₁₆H₃₄N₆⁶⁷Zn³⁵Cl; C₁₅¹³CH₃₄N₆⁶⁶Zn³⁵Cl; C₁₅¹³CH₃₄N₆⁶⁴Zn³⁷Cl]⁺, 411.2 (60) [C₁₆H₃₄N₆⁶⁶Zn³⁵Cl; C₁₆H₃₄N₆⁶⁴Zn³⁷Cl]⁺, 410.2 (20) [C₁₅¹³CH₃₄N₆⁶⁴Zn³⁵Cl]⁺, 409.2 (70) [C₁₆H₃₄N₆⁶⁴Zn³⁵Cl]⁺, 311.7 (100) [C₁₆H₃₄N₆ + H]⁺, 196.5 (25) [C₁₁H₂₂N₃]⁺.

HR-MS-FAB(+): MeCN, m/z (%) = M = C₁₆H₃₄Cl₂N₆Zn: berechnet: 409.1825 [C₁₆H₃₄³⁵ClN₆⁶⁴Zn]⁺, gefunden: 409.1837 [C₁₆H₃₄³⁵ClN₆⁶⁴Zn]⁺.

N,N'-((1R,3S)-Cyclohexan-1,3-diyl)bis(1,3-dimethylimidazolidin-2-imin)**Zink(II)chlorid****K22****[Zn(DMEG₂(1,3)ch)Cl₂]**M_{exakt} = 440.12 g/mol

Ausbeute: 24 % (0.24 mmol, 10.6 g). Gelbe Kristalle. $[\alpha]^{25}_\lambda = 167^\circ$ (d = 1 dm, CH₂Cl₂).

¹H-NMR (400 MHz, CD₃CN, 25 °C): $\delta = 3.79$ (m, 2H, **c**), 3.31 (m, 8H, **h-h'**), 2.83 (s, 12H, **f/g**), 1.87, 1.70, 1.45 (m, 8H, **a/a'/b/b'/d/d'**) ppm.

¹³C{¹H}-NMR nicht messbar, aufgrund des racemischen Gemisches (da als Startmaterial das *trans*-Gemisch diente).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2942 (w), 2875 (w), 1597 (s), 1569 [vs ($\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{gua}})$)], 1501 (m), 1477 (m), 1454 (m), 1415 (m), 1402 (m), 1382 (m), 1290 (m), 1282 (m), 1259 (m), 1204 (w), 1187 (m), 1123 (m), 1079 (w), 1061 (w), 1040 (m), 987 (m), 956 (m), 926 (m), 847 (w), 793 (m), 720 (m), 712 (m), 683 (w) cm^{-1} .

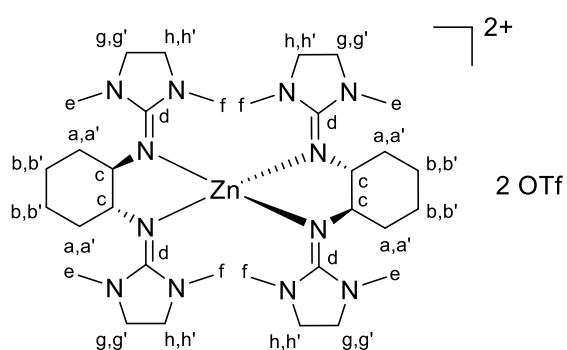
MS-FAB(+): MeCN, m/z (%), M = $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{N}_6\text{Zn}$: 411.1 (<1) [$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{N}_6^{68}\text{Zn}^{37}\text{Cl}$]⁺, 410.1 (<1) [$\text{C}_{15}^{13}\text{CH}_3\text{N}_6^{66}\text{Zn}^{37}\text{Cl}$; $\text{C}_{15}^{13}\text{CH}_3\text{N}_6^{68}\text{Zn}^{35}\text{Cl}$]⁺, 409.1 (3) [$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{N}_6^{66}\text{Zn}^{37}\text{Cl}$; $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{N}_6^{68}\text{Zn}^{35}\text{Cl}$]⁺, 408.1 (<1) [$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{N}_6^{67}\text{Zn}^{35}\text{Cl}$; $\text{C}_{15}^{13}\text{CH}_3\text{N}_6^{66}\text{Zn}^{35}\text{Cl}$; $\text{C}_{15}^{13}\text{CH}_3\text{N}_6^{64}\text{Zn}^{37}\text{Cl}$]⁺, 407.1 (5) [$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{N}_6^{64}\text{Zn}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$; $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{N}_6^{66}\text{Zn}^{35}\text{Cl}$]⁺, 406.1 (<1) [$\text{C}_{15}^{13}\text{CH}_3\text{N}_6^{64}\text{Zn}^{35}\text{Cl}$]⁺, 405.6 (10) [$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{N}_6^{64}\text{Zn}^{35}\text{Cl}$]⁺, 307.7 (100) [$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{N}_6 + \text{H}$]⁺, 194.5 (50) [$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_3$]⁺.

HR-MS-FAB(+): MeCN, m/z (%) = M = $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{N}_6\text{Zn}$: berechnet: 405.1512 [$\text{C}_{16}\text{H}_{30}^{35}\text{ClN}_6^{64}\text{Zn}$]⁺, gefunden: 405.1500 [$\text{C}_{16}\text{H}_{30}^{35}\text{ClN}_6^{64}\text{Zn}$]⁺.

5.6.3 Bis(chelat)-Komplex mit einem Bisguanidinliganden und Zinktriflat

R,R-*N,N'*-(Cyclohexan-1,2-diyl)bis(1,3-dimethylimidazolidin-2-imin) Zink(II)triflat **K20b** [$\text{Zn}\{\{R,R\}\text{-DMEG}_2(1,2)\text{ch}\}_2\}(\text{OTf})_2$]

Die Synthese erfolgte in einer Glovebox unter Stickstoffatmosphäre. Zuerst wird eine heiße Lösung des Liganden (*R,R*)-DMEG₂(1,2)ch **L20** (0.5 mmol, 0.15 g, 2.5 äq.) in THF (2 mL) vorgelegt. Unter konstantem Rühren wird eine heiße Lösung Zn(OTf)₂ (0.2 mmol, 73.00 mg, 1 äq.) in THF (2 mL), zugetropft. Et₂O (ca. 20 mL) wird unter Rühren zugetropft und für mehrere Stunden gerührt. Der entstandene weiße Feststoff wird vom Lösungsmittel abgetrennt und mehrmals mit Et₂O gewaschen und anschließend getrocknet. Es konnte keine Molekülstruktur erhalten werden. Hierbei stimmt die gemessene Analytik mit der Struktur eines Bis(chelat)-Komplexes am besten überein.



$M_{\text{exakt}} = 974.34 \text{ g/mol}$

e/f, 33.6 (CH_2 , **a/a'**), 24.9 (CH_2 , **b/b'**) ppm.

Ausbeute: 68 % (0.14 mmol, 0.13 g). Farbloser Feststoff.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 3.74 (m, 4H, **c**), 3.49; 3.28 (m, 16H, **g-h**), 2.94 (s, 24H, **e/f**), 1.94 (m, 4H, **a**), 1.74 (m, 4H, **b**), 1.33 (m, 8H, **a'/b'**) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 160.0 (C_{gua} , **d**), 68.1 (CH_2 , **c**), 49.4 (CH_2 , **g-h**), 35.7 (CH_3 ,

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2944 (vw), 2860 (vw), 1564 [m ($\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{gua}})$)], 1504 w, 1485 w, 1458 w, 1421 w, 1407 w, 1384 vw, 1346 w, 1263 [s ($\nu(\text{C-F})$)], 1241 w, 1222 w, 1204 w, 1137 m, 1081 vw, 1063 w, 1029 [vs ($\nu(\text{C-F})$)], 979 w, 955 w, 932 vw, 866 m, 791 m, 753 w, 741 m, 665 w, 635 vs, 612 w, 572 m, 516 m cm^{-1} .

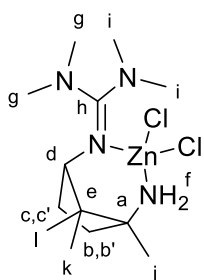
MS-ESI(+): MeCN, m/z (%), M = C₃₂H₆₀N₁₂Zn(CF₃SO₃)₂: 830.4 (<1) [C₃₂¹³CH₆₀N₁₂⁶⁸ZnF₃SO₃]⁺, 829.4 (<1) [C₃₃H₆₀N₁₂⁶⁸ZnF₃SO₃; C₃₃H₆₀N₁₂⁶⁷ZnF₃SO₃; C₃₁¹³C₂H₆₀N₁₂⁶⁶ZnF₃SO₃]⁺, 828.4 (<1) [C₃₃H₆₀N₁₂⁶⁷ZnF₃SO₃; C₃₂¹³CH₆₀N₁₂⁶⁶ZnF₃SO₃]⁺, 827.4 (<1) [C₃₃H₆₀N₁₂⁶⁴ZnF₃³⁴SO₃; C₃₃H₆₀N₁₂⁶⁶ZnF₃SO₃; C₃₁¹³C₂H₆₀N₁₂⁶⁴ZnF₃SO₃]⁺, 826.4 (<1) [C₃₃H₆₀N₁₁¹⁵N⁶⁴ZnF₃SO₃; C₃₂¹³CH₆₀N₁₂⁶⁴ZnF₃SO₃]⁺, 825.4 (<1) [C₃₃H₆₀N₁₂⁶⁴ZnF₃SO₃]⁺, 524.1 (<1) [C₁₆¹³CH₃₀N₆⁶⁸ZnF₃SO₃], 523.1 (6) [C₁₇H₃₀N₆⁶⁸ZnF₃SO₃], 522.1 (2) [C₁₇H₃₀N₆⁶⁷ZnF₃SO₃; C₁₆¹³CH₃₀N₆⁶⁶ZnF₃SO₃], 521.1 (10) [C₁₇H₃₀N₆⁶⁶ZnF₃SO₃; C₁₇H₃₀N₆⁶⁶ZnF₃SO₃]⁺, 520.1 (2) [C₁₆¹³CH₃₀N₆⁶⁴ZnF₃SO₃]⁺, 519.1 (15) [C₁₇H₃₀N₆⁶⁴ZnF₃SO₃]⁺, 307.3 (35) [C₁₆H₃₀N₆ + H]⁺, 194.2 (100) [C₁₁H₂₀N₃]⁺.

HR-MS-ESI(+): MeCN, m/z (%) = M = C₃₂H₆₀N₁₂Zn(CF₃SO₃)₂: berechnet: 825.3875 [C₃₃H₆₀N₁₂⁶⁴ZnF₃SO₃]⁺, 519.1343 [C₁₇H₃₀N₆⁶⁴ZnF₃SO₃]⁺, gefunden: 825.3850 [C₃₃H₆₀N₁₂⁶⁴ZnF₃SO₃]⁺, 519.1321 [C₁₇H₃₀N₆⁶⁴ZnF₃SO₃]⁺.

5.6.4 Zinkhalogenidokomplexe mit Monoaminhybridguanidinliganden

2-(3-Amino-2,2,3-trimethylcyclopentyl)-1,1,3,3-tetramethylguanidin Zink(II)chlorid K25
([Zn(TMGCa)Cl₂])

Ausbeute: 40 % (0.40 mmol, 0.15 g). Farblose Kristalle. TGA: ~250 °C.



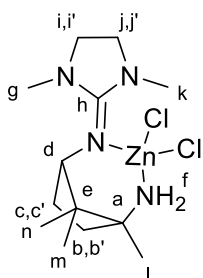
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 3.58 (d, ³J = 8.3 Hz, 1H, **d**), 2.97 (s, 6H, **g**), 2.84 (s, 6H, **i**), 2.49 (br. s, 2H, **f**), 2.38 (m, 1H, **c**), 2.14 (m, 2H, **b/c'**), 1.88 (m, 1H, **b'**), 1.24 (s, 3H, **j**), 1.16 (s, 3H, **k**), 0.95 (s, 3H, **l**) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 165.0 (C_{gua}, **h**), 70.1 (CH, **d**), 65.3 (C, **a**), 48.7 (C, **e**), 40.8 (CH₂, **g/i**), 36.6 (CH₂, **b/b'**), 32.3 (CH₂, **c/c'**), 27.2 (CH₃, **l**), 25.4 (CH₃, **j**), 18.6 (CH₃, **k**) ppm.

M_{exakt} = 374.10 g/mol

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3414 (m), 3283 (m), 3269 (m), 3233 (vs), 3155 (s), 3011 (m), 2977 (vs), 2953 (vs), 2929 (vs), 2877 (s), 2798 (m), 1594 [vs (ν(C=N_{gua}))], 1559 [vs (ν(C=N_{gua}))], 1524 (vs), 1478 (vs), 1466 (vs), 1408 (vs), 1392 (vs), 1378 (vs), 1371 (vs), 1318 (m), 1295 (m), 1242 (s), 1229 (s), 1168 (s), 1148 (s), 1101 (s), 1079 (s), 1060 (s), 1034 (s), 1023 (s), 1002 (m), 977 (m), 954 (m), 931 (s), 913 (m), 890 (m), 852 (m), 771 (m), 734 (m), 719 (w), 636 (m), 617 (m), 602 (m), 574 (m), 558 (w), 533 (m) cm⁻¹.

HR-MS-ESI(+): MeCN, m/z (%), M = C₁₃H₂₈Cl₂N₄Zn: 344.1279 (4) [C₁₂¹³CH₂₈³⁵CIN₄⁶⁸Zn]⁺, 343.1256 (20) [C₁₃H₂₈³⁷CIN₄⁶⁶Zn; C₁₃H₂₈³⁵CIN₄⁶⁸Zn]⁺, 342.1295 (5) [C₁₃H₂₈³⁵CIN₄⁶⁷Zn; C₁₂¹³CH₂₈³⁵CIN₄⁶⁶Zn; C₁₂¹³CH₂₈³⁷CIN₄⁶⁴Zn]⁺, 341.1275 (25) [C₁₃H₂₈³⁵CIN₄⁶⁶Zn; C₁₃H₂₈³⁷CIN₄⁶⁴Zn]⁺, 340.1339 (4) [C₁₂¹³CH₂₈³⁵CIN₄⁶⁴Zn]⁺, 339.1308 (30) [C₁₃H₂₈³⁵CIN₄⁶⁴Zn]⁺, 241.2402 (100) [C₁₃H₂₈N₄ + H]⁺, 224.2135 (20) [C₁₃H₂₆N₃]⁺; berechnet: 339.1294 [C₁₃H₂₈CIN₄Zn]⁺, 241.2392 [C₁₃H₂₈N₄ + H]⁺, 224.2127 [C₁₃H₂₆N₃]⁺.

3-((1,3-Dimethylimidazolidin-2-yliden)amino)-1,2,2-trimethylcyclopentan-1-amin Zink(II)chlorid K26a ([Zn(DMEGca)Cl₂])


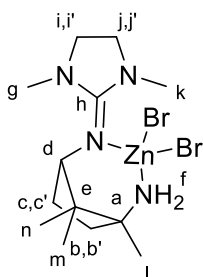
Ausbeute: 65 % (0.65 mmol, 0.24 g). Farblose Kristalle.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 3.85 (dd, ³J = 8.3, 2.1 Hz, 1H, **d**), 3.50 (m, 2H, **i/j**), 3.35 (m, 2H, **i'/j'**), 3.10 (s, 6H, **g/k**), 2.50 (s, 2H, **f**), 2.38 (m, 1H, **c**), 2.28 (m, 1H, **c'**), 2.04 (m, 1H, **b**), 1.86 (m, 1H, **b'**), 1.23 (s, 3H, **l**), 1.16 (s, 3H, **m**), 0.95 (s, 3H, **n**) ppm.

$M_{\text{exakt}} = 372.08$ g/mol **¹³C{¹H}-NMR** (100 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 163.7 (C_{gua}, **h**), 68.7 (CH, **d**), 65.5 (C, **a**), 49.9 (CH₂, **i-j**), 48.4 (C, **e**), 38.5 (CH₃, **g/k**), 36.7 (CH₂, **b/b'**), 33.1 (CH₂, **c/c'**), 26.4 (CH₃, **n**), 25.1 (CH₃, **l**), 18.4 (CH₃, **m**) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3442 (w), 3233 (m), 3155 (w), 2965 (m), 2872 (w), 1583 [vs (ν(C=N_{gua}))], 1501 (m), 1466 (m), 1424 (m), 1405 (m), 1382 (w), 1288 (m), 1254 (w), 1168 (w), 1148 (w), 1123 (w), 1102 (w), 1081 (w), 1061 (w), 1040 (w), 992 (vw), 963 (w), 942 (vw), 868 (vw), 807 (vw), 726 (vw) cm⁻¹.

HR-MS-ESI(+): MeCN, m/z (%), M= C₁₃H₂₆Cl₂N₄Zn: 365.1527 (25) [C₁₃H₂₆³⁷ClN₄Na⁶⁶Zn + H; C₁₃H₂₆³⁵ClN₄Na⁶⁸Zn + H]⁺, 363.1539 (35) [C₁₃H₂₆³⁵ClN₄Na⁶⁶Zn + H; C₁₃H₂₆³⁷ClN₄Na⁶⁴Zn + H]⁺, 361.1571 (60) [C₁₃H₂₆³⁵ClN₄Na⁶⁴Zn + H]⁺, 343.1056 (10) [C₁₃H₂₆³⁷ClN₄⁶⁸Zn]⁺, 341.1079 (40) [C₁₃H₂₆³⁷ClN₄⁶⁶Zn; C₁₃H₂₆³⁵ClN₄⁶⁸Zn]⁺, 339.1098 (60) [C₁₃H₂₆³⁵ClN₄⁶⁶Zn; C₁₃H₂₆³⁷ClN₄⁶⁴Zn]⁺, 337.1131 (65) [C₁₃H₂₆³⁵ClN₄⁶⁴Zn]⁺, 239.2226 (100) [C₁₃H₂₆N₄ + H]⁺, 222.1961 (55) [C₁₃H₂₄N₃]⁺; berechnet: 361.1108 [C₁₃H₂₆ClN₄NaZn + H]⁺, 337.1132 [C₁₃H₂₆ClN₄Zn]⁺, 239.2230 [C₁₃H₂₆N₄ + H]⁺, 222.1970 [C₁₃H₂₄N₃]⁺.

3-((1,3-Dimethylimidazolidin-2-yliden)amino)-1,2,2-trimethylcyclopentan-1-amin Zink(II)bromid K26b ([Zn(DMEGca)Br₂])


Ausbeute: 43 % (0.43 mmol, 0.20 g). Farblose Kristalle.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 3.88 (d, ³J = 10.3 Hz, 1H, **d**), 3.54 (m, 2H, **i/j**), 3.35 (m, 2H, **i'/j'**), 3.13 (s, 6H, **g/k**), 2.55 (br. s, 2H, **f**), 2.36 (m, 2H, **c/c'**), 2.09 (m, 1H, **b**), 1.86 (m, 1H, **b'**), 1.24 (s, 3H, **l**), 1.19 (s, 3H, **m**), 0.95 (s, 3H, **n**) ppm.

$M_{\text{exakt}} = 459.98$ g/mol **¹³C{¹H}-NMR** (100 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 163.8 (C_{gua}, **h**), 68.9 (CH, **d**), 65.9 (C, **a**), 49.9 (CH₂, **i-j**), 48.5 (C, **e**), 39.0 (CH₃, **g/k**), 36.7 (CH₂, **b/b'**), 33.1 (CH₂, **c/c'**), 26.2 (CH₃, **n**), 25.1 (CH₃, **l**), 18.7 (CH₃, **m**) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3279 (m), 3226 (m), 3146 (m), 2960 (m), 2925 (m), 2871 (m), 1586 [vs (ν(C=N_{gua}))], 1505 (m), 1458 (m), 1421 (m), 1397 (m), 1384 (m), 1291 (m), 1225 (m), 1167 (m), 1147 (m), 1120 (m), 1079 (m), 1034 (m), 966 (w), 945 (w), 859 (vw), 800 (vw), 703 (vw) cm⁻¹.

HR-MS-ESI(+): MeOH, m/z (%), M = C₁₃H₂₆Cl₂N₄Zn: 386.1358 (<1) [C₁₃H₂₆⁸¹BrN₄⁶⁷Zn; C₁₂¹³CH₂₆⁸¹BrN₄⁶⁶Zn; C₁₂¹³CH₂₆⁷⁹BrN₄⁶⁸Zn]⁺, 385.0566 (<1) [C₁₃H₂₆⁸¹BrN₄⁶⁶Zn; C₁₃H₂₆⁷⁹BrN₄⁶⁸Zn]⁺, 384.0989 (<1) [C₁₃H₂₆⁷⁹BrN₄⁶⁷Zn; C₁₂¹³CH₂₆⁷⁹BrN₄⁶⁶Zn; C₁₂¹³CH₂₆⁸¹BrN₄⁶⁴Zn]⁺, 383.0598 (<1) [C₁₃H₂₆⁷⁹BrN₄⁶⁶Zn; C₁₃H₂₆⁸¹BrN₄⁶⁴Zn]⁺, 382.0663 (<1) [C₁₂¹³CH₂₆⁷⁹BrN₄⁶⁴Zn]⁺, 381.0622 (<1) [C₁₃H₂₆⁷⁹BrN₄⁶⁴Zn]⁺, 239.2227 (100) [C₁₃H₂₆N₄ + H]⁺, 222.1963 (72) [C₁₃H₂₄N₃]⁺; berechnet: 381.0632 [C₁₃H₂₆BrN₄Zn]⁺, 239.2236 [C₁₃H₂₆N₄ + H]⁺, 222.1970 [C₁₃H₂₄N₃]⁺.

5.7 Ringöffnungspolymerisation von Lactid

Es wurden zwei Polymerisationsmethoden verwendet, die ausführlich in den nächsten beiden Unterkapiteln erläutert werden. In 5.7.1 wird technisches *rac*-Lactid verwendet, wohingegen in 5.7.2 umkristallisiertes *rac*-Lactid Anwendung fand.

5.7.1 Allgemeine Vorgehensweise unter anderem bei Kinetikstudien

Für diese Polymerisationsmethode (Polymerisationsvariante III) werden die Reaktionsgefäße in einer Glovebox vorbereitet. Das technische *rac*-Lactid wird bei -33 °C in einer Glovebox gelagert. Zunächst wird das Lactid und der Katalysator im Verhältnis 500:1 (13.9 mmol, 2.00 g *rac*-Lactid, wenn nicht anders beschrieben) abgewogen und in einem Achat-Mörser fein vermengt. Zehn Reaktionsgefäße mit je 0.19 g des Gemisches werden befüllt und luftdicht mit Schliff Fett und einer Gabelklemme verschlossen. Außerhalb der Glovebox werden sie in einem Heizschrank auf 150 °C erhitzt. Die Polymerisation startet sobald das Gemisch geschmolzen ist. Dies ist nach fünf Minuten der Fall.

Bei einem Teil der Kinetikstudien, wurde zum Vergleich mit anderen Messungen, ein Verhältnis von 1000:1 bzw. 1000:1:10 (Benzylalkohol) gewählt. Die Schritte des Abwiegens und Homogenisierens in der Glovebox erfolgen analog. Nach dem Homogenisieren wird 1.00 g des pulverisierten Gemisches in ein Young-Schlenkrohr gefüllt. Im Fall von Benzylalkohol, wird dies mithilfe einer Pipette (0.5 – 10 µL Pipette der Firma Eppendorf) direkt in das Schlenkrohr gegeben. In einem Ölbad bei 140 °C und einer Rührgeschwindigkeit von 400 rpm, wird das Reaktionsgemisch erhitzt.

Die Aufarbeitung erfolgt bei beiden Polymerisationsvarianten analog. Die Reaktion wird durch Abkühlen des Reaktionsgefäßes unter fließendem Wasser beendet. Das Polymergemisch wird in wenig Dichlormethan (ca. 1 mL) gelöst und anschließend wird ein Aliquot für die Umsatzbestimmung entnommen. Das Lösungsmittel Dichlormethan wird am Hochvakuum entfernt und zur Umsatzbestimmung *via* ¹H-NMR-Spektroskopie wird deuteriertes Chloroform zugegeben. Das PLA wird in ca. 200 mL Ethanol gefällt und bei 50 °C getrocknet.

5.7.2 Vorgehensweise bei Kinetikstudien mit einem react FT-IR Spektrometer

Polymerisationskinetiken werden mit den Komplexen **K15a**, **K16**, **K18a** und **K26a** mit einem *react*-FT-IR Spektrometer aufgenommen. Es wird ein Bruker Matrix-MF-FT-IR Spektrometer, ausgestattet mit einer Diamant-ATR-Sonde (IN350 T), verwendet. Alle Reaktionen wurden unter Argongegenstrom in einem speziell dafür gestalteten „Jacketed Vessel“ ausgeführt. Das „Jacketed Vessel“ ist mit einem mechanischen Rührer (Rührgeschwindigkeit 400 rpm) ausgestattet. Um die Temperatur konstant zu halten (am Gerät eingestellte Temperatur: 150 °C, Reaktionstemperatur: 140 °C) ist das Gefäß mit einem Huber Petite- Fleur-NR-Zirkulationsthermostaten verbunden. Das umkristallisierte (nicht sublimierte) *rac*-Lactid (140.0 mmol, 20.16 g) wurde in das „Jacketed Vessel“ gefüllt und auf 140 °C erhitzt. Zu diesem Zeitpunkt, bevor die IR-Sonde in die Lactidschmelze platziert wird, wird ein Hintergrundspektrum aufgenommen. Anschließend wird unter Argongegenstrom der Katalysator (1.39×10^{-4} mol) [und ggf. Benzylalkohol (1.39×10^{-3} mol, 0.15 g)] hinzugegeben. Nach jeweils fünf Minuten wurde ein IR-Spektrum aufgezeichnet und die Ab- bzw. Zunahme der C-O-C-Schwingungen konnte mit einer OPUS-Software aufgenommen werden (Bruker Optik GmbH 2014).^[165]

6 Literatur

- [1] R. Tillmann, Neue aliphatische Zink-Hybridguanidin-Komplexe für die Lactidpolymerisation, Masterarbeit, Technische Universität Dortmund, **2013**.
- [2] B. Glowacki, Lactidpolymerisation mit neuen Zink-Hybridguanidin-Komplexen, Masterarbeit, Technische Universität Dortmund, **2013**.
- [3] A. S. Metz, Ringöffnungspolymerisation von Lactid mit Zink-Guanidin-Komplexen, Masterarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2014**.
- [4] R. Haase, T. Beschnitt, U. Flörke, S. Herres-Pawlis, *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *374*, 546–557.
- [5] R. Haase, Sauerstoffaktivierung und -übertragung durch Kupfer-Komplexe mit polyfunktionellen Guanidinliganden, Doktorarbeit, Universität Paderborn, **2010**.
- [6] S. Herres-Pawlis, R. Haase, P. Verma, A. Hoffmann, P. Kang, T. D. P. Stack, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 5426–5436.
- [7] L. C. M. Lebreton, J. van der Zwet, J.-W. Damsteeg, B. Slat, A. Andrady, J. Reisser, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 15611.
- [8] <https://www.bmbf.de/de/311-000-000-tonnen-kunststoffe-werden-weltweit-jaehrlich-hergestellt-3277.html>, **2016**, Stand: 20.03.2018.
- [9] J. R. Jambeck, R. Geyer, C. Wilcox, T. R. Siegler, M. Perryman, A. Andrady, R. Narayan, K. L. Law, *Science* **2015**, *347*, 768–771.
- [10] A. Detzel, B. Kauertz, C. Derreza-Greeven, *Untersuchung der Umweltwirkungen von Verpackungen aus biologisch abbaubaren Kunststoffen*, Institut Für Energie-und Umweltforschung Heidelberg GmbH, **2012**.
- [11] *European Union*, Norm EN 13432, **2000**.
- [12] H.-J. Endres, A. Siebert-Raths, *Engineering Biopolymers*, Hanser Publishers Munich, **2011**.
- [13] *European Bioplastics, What Are Bioplastics. Material Types, Terminology, and Labels - an Introduction*, **2017**.
- [14] J. H. Zhao, X. Q. Wang, J. Zeng, G. Yang, F. H. Shi, Q. Yan, *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**, *97*, 2273–2278.
- [15] D. Garlotta, *J. Polym. Environ.* **2001**, *9*, 63–84.
- [16] O. Dechy-Cabaret, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 6147–6176.
- [17] J. Wu, T. L. Yu, C. T. Chen, C. C. Lin, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 602–626.
- [18] H. R. Kricheldorf, *Chemosphere* **2001**, *43*, 49–54.
- [19] H. R. Kricheldorf, K. Bornhorst, H. Hachmann-Thiessen, *Macromolecules* **2005**, *38*, 5017–5024.
- [20] *European Bioplastics, Frequently Asked Questions on Bioplastics*, **2016**.
- [21] <https://www.gesundheitsindustrie-bw.de/de/fachbeitrag/aktuell/bakterien-basteln-bioplastik/>, **2009**, Stand: 20.03.2018.
- [22] A. Metz, A. Hoffmann, K. Hock, S. Herres-Pawlis, *Chem. unserer Zeit* **2016**, *50*, 316–325.
- [23] N. Jecquel, C.-W. Lo, Y.-H. Wei, H.-S. Wu, S. S. Wang, *Biochem. Eng. J.* **2008**, 15–27.
- [24] M. Koller, P. Hesse, C. Kutschera, R. Bona, J. Nascimento, S. Ortega, J. A. Agnelli, G. Braunegg, *Sustainable Embedding of the Bioplastic Poly-(3-Hydroxybutyrate) into the Sugarcane Industry: Principles of a Future-Oriented Technology in Brazil*, Springer Verlag Berlin Heidelberg, **2009**.

- [25] M. Allmendinger, R. Eberhardt, G. A. Luinstra, B. Rieger, *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, *204*, 564–569.
- [26] J. Lunt, X. Chen, *Manufacture and Applications of PHBV Polymers*, Tianan Biologic Materials Co., Ltd, Ningbo, **2008**.
- [27] *European Bioplastics, Bioplastics. Facts and Figures*, **2016**.
- [28] N. Tanadchangsang, J. Yu, *Biotechnol. Bioeng.* **2012**, *109*, 2808–2818.
- [29] R. Platel, L. Hodgson, C. Williams, *Polym. Rev.* **2008**, *48*, 11–63.
- [30] R. Auras, L. T. Lim, S. E. M. Selke, H. Tsuji, *Poly(Lactic Acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications*, John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, USA, **2010**.
- [31] K. Sudesh, T. Iwata, *Clean - Soil, Air, Water* **2008**, *36*, 433–442.
- [32] R. Auras, B. Harte, S. Selke, *Macromol. Biosci.* **2004**, *4*, 835–864.
- [33] B. J. O’Keefe, M. A. Hillmyer, W. B. Tolman, *Dalton Trans.* **2001**, 2215–2224.
- [34] S. Inkinen, M. Hakkarainen, A. C. Albertsson, A. Södergård, *Biomacromolecules* **2011**, *12*, 523–532.
- [35] C. M. Thomas, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 165–173.
- [36] S. A. Miller, *ACS Macro Lett.* **2013**, *2*, 550–554.
- [37] O. Schmid, *Meta-Analyse LCA Bio-Basierte Polymere*, Nova-Institut GmbH, **2012**.
- [38] M. J. Stanford, A. P. Dove, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 486–494.
- [39] B. M. Chamberlain, M. Cheng, D. R. Moore, T. M. Ovitt, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3229–3238.
- [40] V. Fattori, M. Melucci, L. Ferrante, M. Zambianchi, I. Manet, W. Oberhauser, G. Giambastiani, M. Frediani, G. Giachic, N. Camaioni, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 2849–2853.
- [41] W. Amass, A. Amass, B. Tighe, *Polym. Int.* **1998**, *47*, 89–144.
- [42] A. P. Gupta, V. Kumar, *Eur. Polym. J.* **2007**, *43*, 4053–4074.
- [43] H. R. Kricheldorf, R. Dunsing, *Macromol. Chem.* **1986**, *187*, 1611–1625.
- [44] E. F. Connor, G. W. Nyce, M. Myers, A. Möck, J. L. Hedrick, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 914–915.
- [45] R. E. Drumright, P. R. Gruber, D. E. Henton, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1841–1846.
- [46] C. A. Wheaton, P. G. Hayes, B. J. Ireland, *Dalton Trans.* **2009**, 9226, 4832.
- [47] P. J. Dijkstra, H. Du, J. Feijen, *Polym. Chem.* **2011**, 520–527.
- [48] I. dos Santos Vieira, S. Herres-Pawlis, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 765–774.
- [49] Z. Zhong, P. J. Dijkstra, J. Feijen, *Angew. Chemie* **2002**, *114*, 4692–4695; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4510–4513.
- [50] M. Chisholm, N. W. Eilerts, J. C. Huffman, S. S. Iyer, M. Pacold, K. Phomphrai, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11845–11854.
- [51] M. H. Chisholm, J. Gallucci, K. Phomphrai, *Chem. Comm.* **2003**, 384, 48–49.
- [52] V. Poirier, T. Roisnel, J.-F. Carpentier, Y. Sarazin, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 523–34.
- [53] M. Cheng, A. B. Attygalle, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, C. U. V, N. York, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 4727, 11583–11584.
- [54] A. P. Dove, V. C. Gibson, E. L. Marshall, A. J. P. White, D. J. Williams, *Dalton Trans.* **2004**, 570–578.
- [55] M. H. Chisholm, J. C. Gallucci, K. Phomphrai, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8004–10.

- [56] K. A. Gerling, N. M. Rezayee, A. L. Rheingold, D. B. Green, J. M. Fritsch, *Dalton Trans.* **2014**, 43, 16498–16508.
- [57] Y.-H. Chen, Y.-J. Chen, H.-C. Tseng, C.-J. Lian, H.-Y. Tsai, Y.-C. Lai, S. C. N. Hsu, M. Y. Chiang, H.-Y. Chen, *RSC Adv.* **2015**, 5, 100272–100280.
- [58] C. Scheiper, D. Dittrich, C. Wölper, D. Bläser, J. Roll, S. Schulz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 2230–2240.
- [59] C. Scheiper, S. Schulz, C. Wölper, D. Bläser, J. Roll, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, 639, 1153–1159.
- [60] M. D. Jones, M. G. Davidson, C. G. Keir, L. M. Hughes, M. F. Mahon, D. C. Apperley, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 635–642.
- [61] E. L. Whitelaw, M. G. Davidson, M. D. Jones, *Chem. Comm.* **2011**, 47, 10004–10006.
- [62] M. D. Jones, S. L. Hancock, P. McKeown, P. M. Schäfer, A. Buchard, L. H. Thomas, M. F. Mahon, J. P. Lowe, *Chem. Comm.* **2014**, 50, 15967–15970.
- [63] M. D. Jones, L. Brady, P. McKeown, A. Buchard, P. M. Schäfer, L. H. Thomas, M. F. Mahon, T. J. Woodman, J. P. Lowe, *Chem. Sci.* **2015**, 6, 5034–5039.
- [64] S. M. Kirk, H. C. Quilter, A. Buchard, L. H. Thomas, G. Kociok-Kohn, M. D. Jones, *Dalton Trans.* **2016**, 45.
- [65] X. Wang, K. Zhao, Y. Al-Khafaji, S. Mo, T. J. Prior, M. R. J. Elsegood, C. Redshaw, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 2017, 1951–1965.
- [66] W. Yang, K. Zhao, T. J. Prior, D. L. Hughes, A. Arbaoui, M. R. J. Elsegood, C. Redshaw, *Dalton Trans.* **2016**, 45, 11990–12005.
- [67] A. Stopper, K. Press, J. Okuda, I. Goldberg, M. Kol, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 9140–50.
- [68] A. Sauer, A. Kapelski, C. Fliedel, S. Dagorne, M. Kol, J. Okuda, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 9007–23.
- [69] C. Hermans, W. Rong, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Dalton Trans.* **2016**, 45, 8127–8133.
- [70] C. Bakewell, A. J. P. White, N. J. Long, C. K. Williams, *Inorg. Chem.* **2015**, 2204–2212.
- [71] A. Stjerndahl, A. F. Wistrand, A. C. Albertsson, *Biomacromolecules* **2007**, 937–940.
- [72] R. Mazarro, A. De Lucas, I. Gracia, J. F. Rodriguez, *J. Biomed. Mater. Res. Part B Appl. Biomater.* **2007**, 196–203.
- [73] G. Schwach, J. Coudane, R. Engel, M. Vert, *Polym. Int.* **1998**, 46, 177–182.
- [74] T. M. Ovitt, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 1316–1326.
- [75] C. Bakewell, A. J. P. White, N. J. Long, C. K. Williams, *Angew. Chem.* **2014**, 126, 9380–9384; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 9226–9230.
- [76] A. Thevenon, C. Romain, M. S. Bennington, A. J. P. White, H. J. Davidson, S. Brooker, C. K. Williams, *Angew. Chemie* **2016**, 128, 8822–8827; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 8680–8685.
- [77] M. H. Chisholm, N. J. Patmore, Z. Zhou, *Chem. Comm.* **2005**, 127–129.
- [78] A. Mirza, A. King, C. Troakes, C. Exley, *J. Trace Elem. Med. Biol.* **2017**, 40, 30–36.
- [79] B. Adler, R. Müller, *Seltene Erdmetalle - Gewinnung, Verwendung und Recycling*, Universitätsverlag Ilmenau, **2014**.
- [80] H. Sun, J. S. Ritch, P. G. Hayes, *Inorg. Chem.* **2011**, 8063–8072.
- [81] C. A. Wheaton, P. G. Hayes, *Chem. Comm.* **2010**, 46, 8404–8406.
- [82] C. A. Wheaton, P. G. Hayes, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 3861–3869.
- [83] B. J. Ireland, C. A. Wheaton, P. G. Hayes, *Organometallics* **2010**, 1079–1084.

- [84] C. A. Wheaton, B. J. Ireland, P. G. Hayes, *Organometallics* **2009**, 1282–1285.
- [85] K. S. Kwon, S. Nayab, J. H. Jeong, *Polyhedron* **2015**, 85, 615–620.
- [86] K. S. Kwon, S. Nayab, J. H. Jeong, *Polyhedron* **2017**, 23–29.
- [87] M. G. Cushion, P. Mountford, *Chem. Comm.* **2011**, 47, 2276–2278.
- [88] T. R. Jensen, L. E. Breyfogle, M. A. Hillmyer, W. B. Tolman, *Chem. Comm.* **2004**, 135, 2504–2505.
- [89] T. R. Jensen, C. P. Schaller, M. A. Hillmyer, W. B. Tolman, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 5881–5891.
- [90] J. Liu, H. Ma, *Dalton Trans.* **2014**, 43, 9098.
- [91] A. Neuba, S. Herres-Pawlis, O. Seewald, J. Börner, A. J. Heuwing, U. Flörke, G. Henkel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, 636, 2641–2649.
- [92] M. Reinmuth, P. Walter, M. Enders, E. Kaifer, H. J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 83–90.
- [93] J. Stanek, T. Rösener, A. Metz, J. Mannsperger, A. Hoffmann, S. Herres-Pawlis, *Topics in Heterocyclic Chemistry*, Springer International Publishing Switzerland, **2015**.
- [94] C. A. Wheaton, P. G. Hayes, *Comments Inorg. Chem.* **2011**, 32, 127–162.
- [95] J. Börner, I. dos Santos Vieira, M. D. Jones, A. Döring, D. Kuckling, U. Flörke, S. Herres-Pawlis, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 4441–4456.
- [96] I. dos Santos Vieira, S. Herres-Pawlis, *Z. Naturforsch. B* **2012**, 67b, 320–330.
- [97] T. Ishikawa, T. Isobe, *Chem. Eur. J.* **2002**, 552–557.
- [98] J. Börner, U. Flörke, K. Huber, A. Döring, D. Kuckling, S. Herres-Pawlis, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 2362–2376.
- [99] A. Metz, R. Plothe, B. Glowacki, A. Koszalkowski, M. Scheckenbach, A. Beringer, T. Rösener, J. Michaelis de Vasconcellos, R. Haase, U. Flörke, A. Hoffmann, S. Herres-Pawlis, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 4974–4987.
- [100] S. Herres-Pawlis, A. Neuba, O. Seewald, T. Seshadri, H. Egold, U. Flörke, G. Henkel, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 4879–4890.
- [101] P. M. Schäfer, M. Fuchs, A. Ohligschläger, R. Rittinghaus, P. McKeown, E. Akin, M. Schmidt, A. Hoffmann, M. A. Liauw, M. D. Jones, S. Herres-Pawlis, *ChemSusChem* **2017**, 10, 3547–3556.
- [102] T. Rösener, O. Bienemann, K. Sigl, N. Schopp, F. Schnitter, U. Flörke, A. Hoffmann, A. Döring, D. Kuckling, S. Herres-Pawlis, *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 13550–13562.
- [103] D. Domide, C. Neuhäuser, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2170–2178.
- [104] A. Maronna, E. Bindewald, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 1302–1314.
- [105] E. Bindewald, R. Lorenz, O. Hübner, D. Brox, D.-P. Herten, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Dalton Trans.* **2015**, 44, 3467–3485.
- [106] M. Tamm, D. Petrovic, S. Randoll, S. Beer, T. Bannenberg, P. G. Jones, J. Grunenberg, *Org. Biomol. Chem.* **2007**, 5, 523–530.
- [107] J. Volbeda, P. G. Jones, M. Tamm, *Inorg. Chim. Acta* **2014**, 422, 158–166.
- [108] T. Glöge, D. Petrovic, C. G. Hrib, C. Daniliuc, E. Herdtweck, P. G. Jones, M. Tamm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, 636, 2303–2308.
- [109] T. Glöge, F. Aal, S.-A. Filimon, P. G. Jones, J. Michaelis de Vasconcellos, S. Herres-Pawlis, M. Tamm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2015**, 641, 2204–2214.
- [110] X. Wu, M. Tamm, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, 260, 116–138.

- [111] I. S. R. Karmel, M. Botoshansky, M. Tamm, M. S. Eisen, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 694–696.
- [112] S. Herres-Pawlis, S. Binder, A. Eich, R. Haase, B. Schulz, G. Wellenreuther, G. Henkel, M. Rübhausen, W. Meyer-Klaucke, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 8678–8682.
- [113] S. Herres-Pawlis, U. Flörke, G. Henkel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3815–3824.
- [114] M. Schatz, V. Raab, S. P. Foxon, G. Brehm, S. Schneider, M. Reiher, M. C. Holthausen, J. Sundermeyer, S. Schindler, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4460–4464; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4360–4363.
- [115] C. Würtele, E. Gaoutchenova, K. Harms, M. C. Holthausen, J. Sundermeyer, S. Schindler, *Angew. Chemie* **2006**, *118*, 3951–3954; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3867–3869.
- [116] D. Maiti, D. H. Lee, K. Gaoutchenova, C. Würtele, M. C. Holthausen, A. A. Narducci Sarjeant, J. Sundermeyer, S. Schindler, K. D. Karlin, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 88–91; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 88–91.
- [117] J. S. Woertink, L. Tian, D. Maiti, H. R. Lucas, R. A. Himes, K. D. Karlin, F. Neese, C. Würtele, M. C. Holthausen, E. Bill, J. Sundermeyer, S. Schindler, E. I. Solomon, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 9450–9459.
- [118] A. Hoffmann, S. Binder, A. Jesser, R. Haase, U. Flörke, M. Gnida, M. Salomone Stagni, W. Meyer-Klaucke, B. Lebsanft, L. E. Grünig, S. Schneider, M. Hashemi, A. Goos, A. Wetzel, M. Rübhausen, S. Herres-Pawlis, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 305–310; *Angew. Chemie Int. Ed.* **2014**, *53*, 299–304.
- [119] A. Hoffmann, J. Stanek, B. Dicke, L. Peters, B. Grimm-Lebsanft, A. Wetzel, A. Jesser, M. Bauer, M. Gnida, W. Meyer-Klaucke, M. Rübhausen, S. Herres-Pawlis, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 4731–4743.
- [120] J. Stanek, N. Sackers, F. Fink, M. Paul, L. Peters, R. Grunzke, A. Hoffmann, S. Herres-Pawlis, *Chem. Eur. J.* **2017**, 15738–15745.
- [121] A. Hoffmann, O. Bienemann, I. dos Santos Vieira, S. Herres-Pawlis, *Z. Naturforsch. B* **2014**, *69*, 589–595.
- [122] O. Bienemann, R. Haase, A. Jesser, T. Beschnitt, A. Döring, D. Kuckling, I. dos Santos Vieira, U. Flörke, S. Herres-Pawlis, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 2367–2379.
- [123] A. Hoffmann, O. Bienemann, I. dos Santos Vieira, S. Herres-Pawlis, *Polymers* **2014**, *6*, 995–1007.
- [124] D. Petrovic, L. M. R. Hill, P. G. Jones, W. B. Tolman, M. Tamm, *Dalton Trans.* **2008**, 887–894.
- [125] O. Bienemann, R. Haase, U. Flörke, A. Döring, D. Kuckling, S. Herres-Pawlis, *Z. Naturforsch. B* **2010**, *65*, 798–806.
- [126] O. Bienemann, A.-K. Froin, I. dos Santos Vieira, R. Wortmann, A. Hoffmann, S. Herres-Pawlis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 1683–1690.
- [127] J. Börner, I. dos Santos Vieira, A. Pawlis, A. Döring, D. Kuckling, S. Herres-Pawlis, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 4507–4512.
- [128] A. Döring, U. Flörke, A. Hoffmann, M. D. Jones, D. Kuckling, J. Michaelis De Vasconcellos, S. Herres-Pawlis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2015**, 2147–2156.
- [129] J. Börner, S. Herres-Pawlis, U. Flörke, K. Huber, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 5645–5651.
- [130] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **1964**, *136*, 864–871.
- [131] A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Mineola (N. Y.), Dover Publications, **1996**.
- [132] C. J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry - Theory and Models*, John Wiley & Sons Ltd., The Atrium, Southern Gate, Chichester, England, **2004**.
- [133] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [134] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [135] J. M. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 146401.

- [136] V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, J. Tao, J. P. Perdew, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 12129–12137.
- [137] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297.
- [138] M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. DeFrees, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3654–3665.
- [139] F. Weinhold, C. Landis, *Valency and Bonding - A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective*, Cambridge University, New York, **2005**.
- [140] E. D. Glendening, C. R. Landis, F. Weinhold, *J. Comp. Chem.* **2013**, *34*, 1429–1437.
- [141] E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, C. R. Landis, F. Weinhold, *NBO 6.0*, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, **2013**.
- [142] W. Kantlehner, E. Haug, W. W. Mergen, P. Speh, T. Maier, J. J. Kapassakalidis, H. J. Bräuner, H. Hagen, *Liebigs Ann. Chem.* **1984**, 108–126.
- [143] H. Eilingsfeld, M. Seefelder, H. Weidinger, *Angew. Chemie* **1960**, *72*, 836–845.
- [144] H. Eilingsfeld, G. Neubauer, M. Seefelder, H. Weidinger, *Chem. Ber.* **1964**, *97*, 1232–1245.
- [145] M. Albrecht, M. M. Lindner, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 8733.
- [146] P. Ren, O. Vechorkin, Z. Csok, I. Salihu, R. Scopelliti, X. Hu, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 8906–8911.
- [147] O. Lange, *Chemisch-Technische Vorschriften, Metalle Und Minerale*, Springer-Verlag, **2013**.
- [148] V. Raab, K. Harms, J. Sundermeyer, B. Kovačević, Z. B. Maksić, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 8790–8797.
- [149] F. Wennmohs, Theoretische Untersuchungen schwacher Wasserstoffbrückenbindungen zu Schwefel, Universität Bochum Ruhr, **2003**.
- [150] G. R. Desiraju, T. Steiner, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 191–192.
- [151] G. A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, **1997**.
- [152] J. England, Y. Guo, K. M. Van Heuvelen, M. A. Cranswick, G. T. Rohde, E. L. Bominaar, E. Münck, L. Que, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11880–11883.
- [153] J. Sienkiewicz, E. Goss, A. Stanczak, *Pol. J. Chem.* **1990**, *64*, 77.
- [154] M. O. T. Ohta, S. Komoriya, U. Toshiharu, K. Uoto, Y. Nakamoto, H. Naito, A. Mochizui, T. Nagata, H. Kanno, N. Haginoya, K. Yoshikawa, M. Nagamochi, S. Kobayashi, *Daiichi Pharm. Co.* **2005**, *US 2005/00*.
- [155] R. P. SmithKline Beecham Pharm., G. S. B. P. T. ATTRILL, D. SmithKline Beecham Pharmaceutical Bell, F. SmithKline Beecham Pharm. FINNEY, D. SmithKline Beecham Pharmaceuticals MILLER, *Smithkline Beecham Plc*, **1996**, *EP0741731*.
- [156] A. Metz, P. McKeown, B. Esser, C. Gohlke, K. Kröckert, L. Laurini, M. Scheckenbach, S. N. McCormick, M. Oswald, A. Hoffmann, M. D. Jones, S. Herres-Pawlis, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 5557–5570.
- [157] W. C. Hamilton, J. C. Ibers, *Hydrogen Bonding in Solids*, New York, **1986**.
- [158] M. Wern, J. Ortmeier, P. Josephs, T. Schneider, A. Neuba, G. Henkel, S. Schindler, *Inorg. Chim. Acta* **2017**, 1–5.
- [159] J. Börner, Zinkkomplexe mit polyfunktionellen Guanidinliganden, Masterarbeit, Universität Paderborn, **2006**.
- [160] L. Yang, D. R. Powell, R. P. Houser, *Dalton Trans.* **2007**, 955–964.
- [161] J. Börner, U. Flörke, A. Döring, D. Kuckling, S. Herres-Pawlis, *Macromol. Symp.* **2010**, *296*, 354–365.
- [162] A. Hoffmann, J. Börner, U. Flörke, S. Herres-Pawlis, *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 1185–1193.
- [163] I. dos Santos Vieira, Zinkkomplexe mit neutralen N-Donorliganden als Katalysatoren der

- Ringöffnungspolymerisation von Lactid, Universität Dortmund, **2013**.
- [164] K. A. M. Thakur, R. T. Kean, M. T. Zell, E. Padden, E. J. Munson, *Chem. Comm.* **1998**, 1913–1914.
- [165] C. J. Chuck, M. G. Davidson, G. Gobijs du Sart, P. K. Ivanova-Mitseva, G. I. Kociok-Köhn, L. B. Manton, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 10804–10811.
- [166] P. Paetzold, *Chemie: Eine Einführung*, Walter De Gruyter, **2009**.
- [167] J. Börner, U. Flörke, T. Glöge, T. Bannenberg, M. Tamm, M. D. Jones, A. Döring, D. Kuckling, S. Herres-Pawlis, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2009**, *316*, 139–145.
- [168] J. Leonhard, B. Lygo, G. Procter, *Praxis Der Organischen Chemie*, VCH Weinheim, **1996**.
- [169] Bruker, *SMART (Version 5.62)*, *SAINT (Version 8.18C, 2011)*, *SHELXTL (Version 6.10)*, *SADABS (Version V2012/1)*, AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, **2002**.
- [170] Bruker AXS Inc., *SMART (Version 5.631)*, *SAINT (Version 8.37A)* and *SADABS (Version 2008/1)*, Madison, Wisconsin, USA, **2008**.
- [171] G. M. Sheldrick, *TWINABS (Version 2008/1)*, Göttingen, Deutschland, University of Göttingen, **2008**.
- [172] Bruker, *XPREP*, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, **2007**.
- [173] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1990**, *46*, 467–473.
- [174] C. B. Hübschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Cryst.* **2011**, *44*, 1281–1284.
- [175] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian 09, revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, **2010**.
- [176] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian 09, revision E.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2013**.
- [177] A. V. Marenich, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. B* **2009**, 6378–6396.
- [178] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comp. Chem.* **2011**, *32*, 1456.
- [179] L. Goerigk, S. Grimme, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 6670.
- [180] M. Ebisawa, M. Ueno, Y. Oshima, Y. Kondo, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 8918–8921.
- [181] D. Jaramillo, D. P. Buck, J. G. Collins, R. R. Fenton, F. H. Stootman, N. J. Wheate, J. R. Aldrich-wright, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 839–849.
- [182] R. D. Gillard, P. D. Newman, R. S. Vagg, P. A. Williams, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *233*, 79–84.

7 Anhang

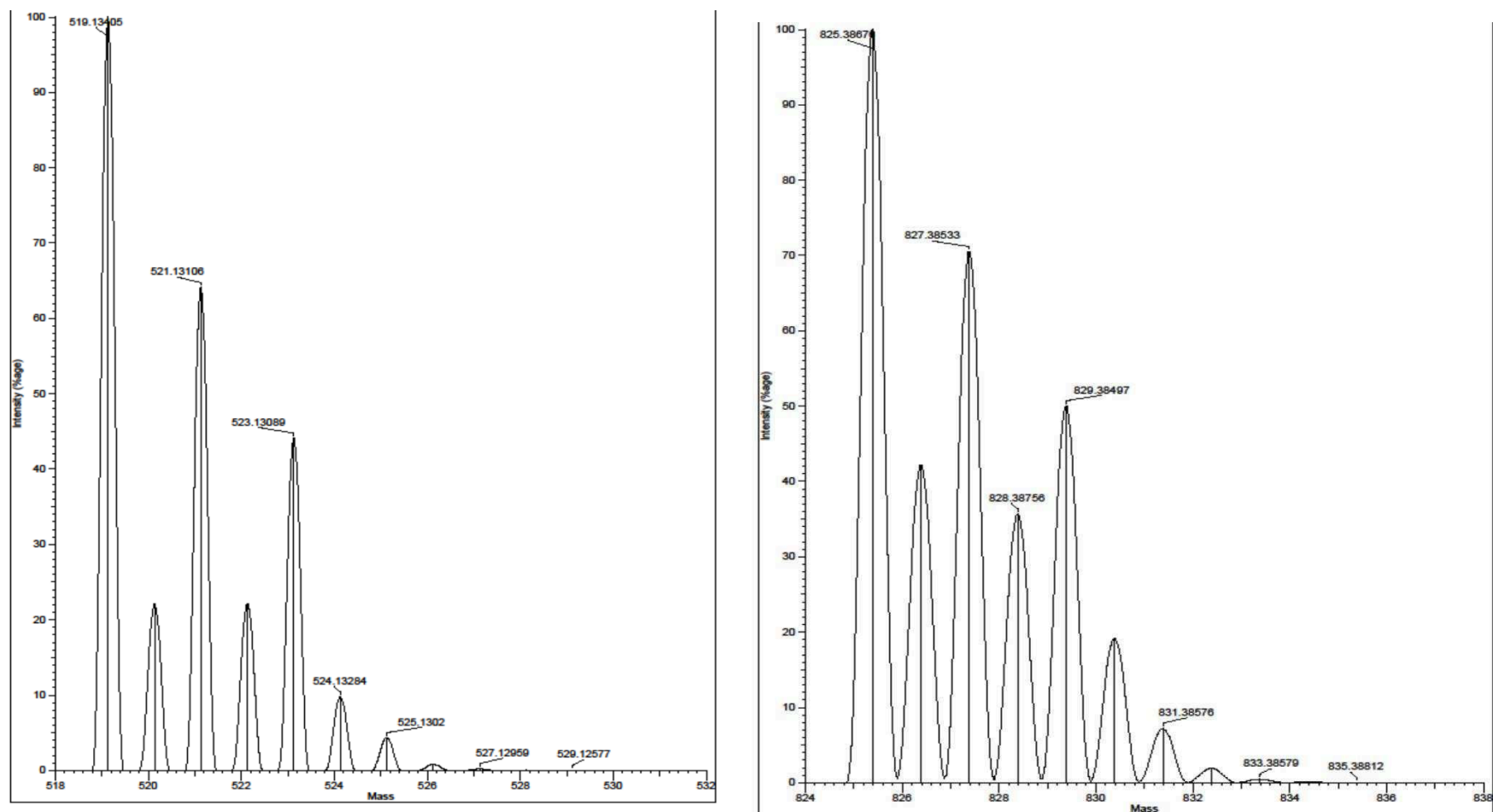


Abbildung 51: Isotopenverteilung mithilfe des Programms Maspec für das Fragment $\{[Zn\{(R,R)\text{-DMEG}(1,2)ch\}](OTf)\}^+$ (links) und $\{[Zn\{(R,R)\text{-DMEG}_2(1,2)ch\}](OTf)\}^+$ (rechts) für K20b.

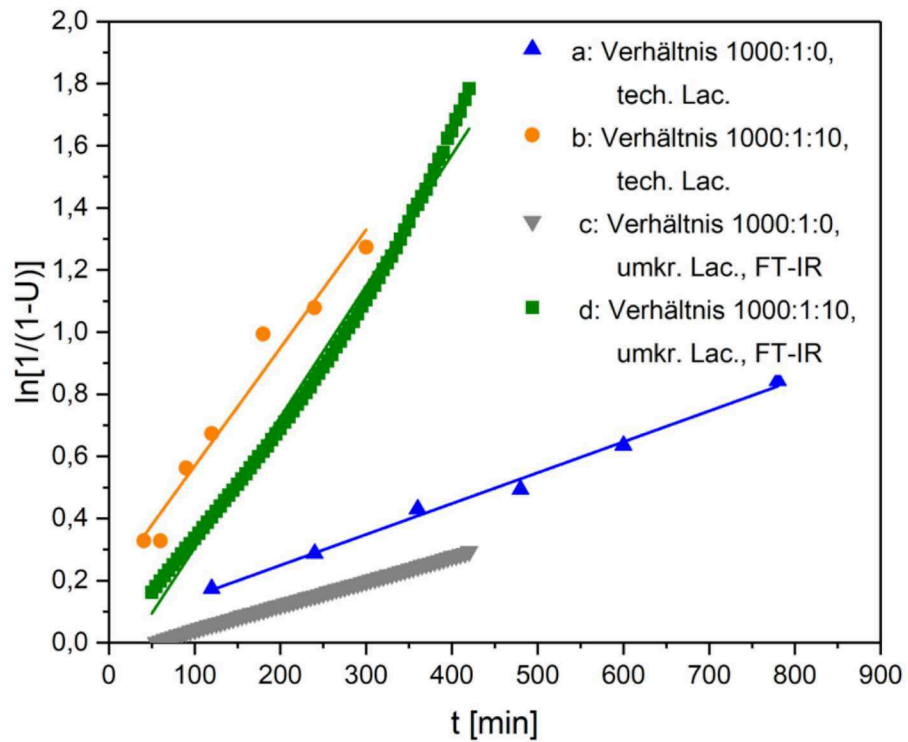


Abbildung 52: Polymerisationskinetik a-d mit K15a bei 140 °C, 400 rpm.

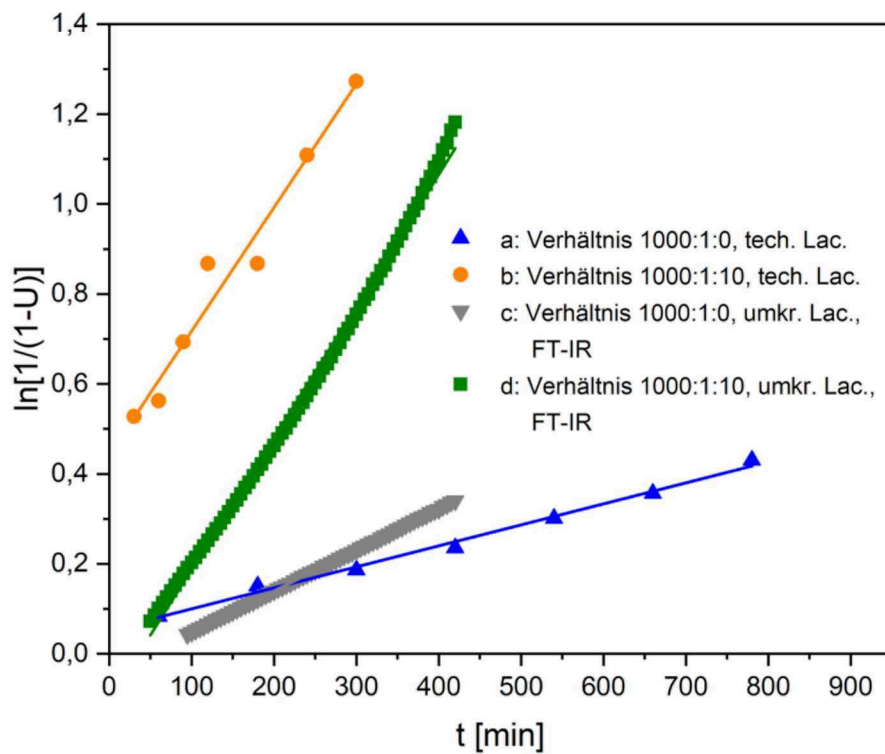


Abbildung 53: Polymerisationskinetik a-d mit K18a bei 140 °C, 400 rpm.

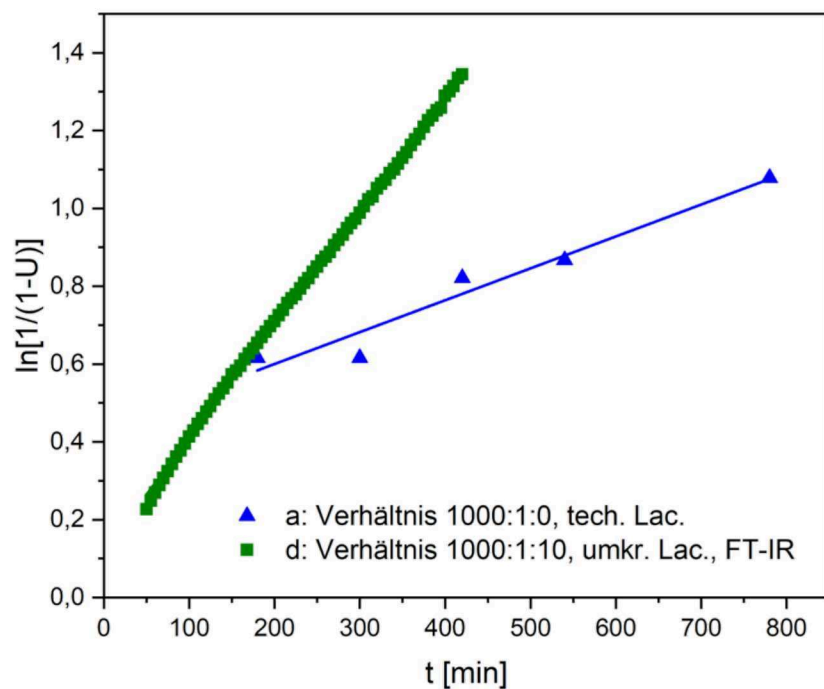


Abbildung 54: Polymerisationskinetik a und d mit K26a bei 140 °C, 400 rpm.

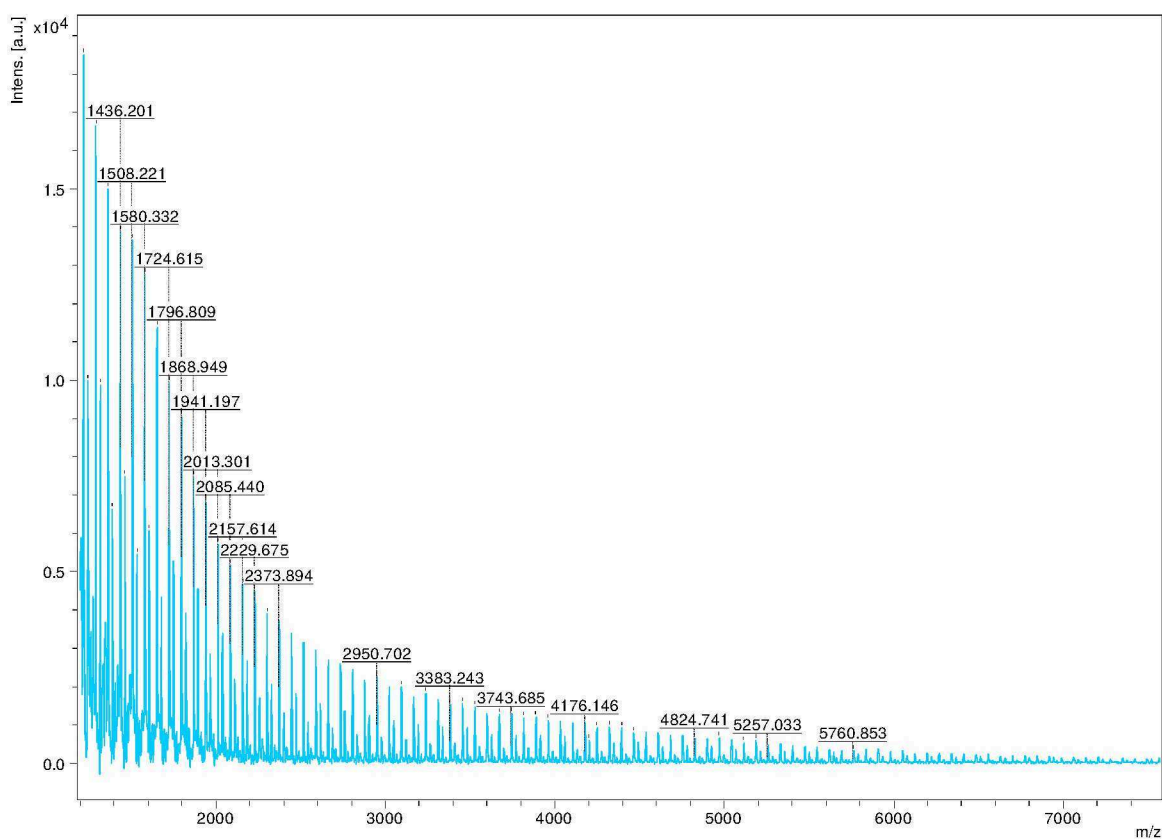


Abbildung 55: Maldi-ToF Messung der Polymerisationsmethode unter 3.3.2 (Polymerisationsvariante III) nach 2 h. Bedingungen: 500:1 ($[\text{Zn}(\text{TMG}_2\text{thf})\text{Cl}_2]$, K15a), 150 °C, technisches *rac*-Lactid. $M_n = 16.000 \text{ g/mol}$, $M_w = 24.000 \text{ g/mol}$, PD = 1,49.

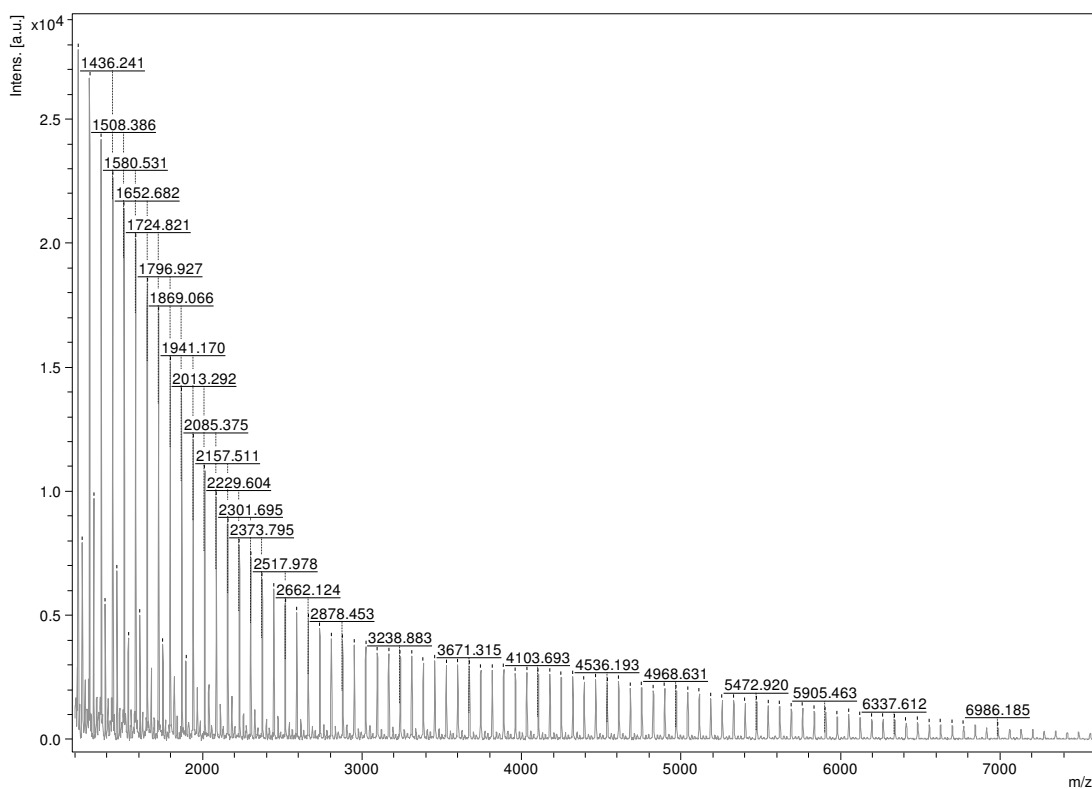


Abbildung 56: Maldi-ToF Messung der Polymerisationsmethode unter 3.3.2 (Polymerisationsvariante III) nach 6 h. Bedingungen: 500:1 ([Zn(*trans*-TMG₂(1,2)ch)Cl₂], **K17**), 150 °C, technisches *rac*-Lactid. M_n = 22.000 g/mol, M_w = 35.000 g/mol, PD = 1,62.

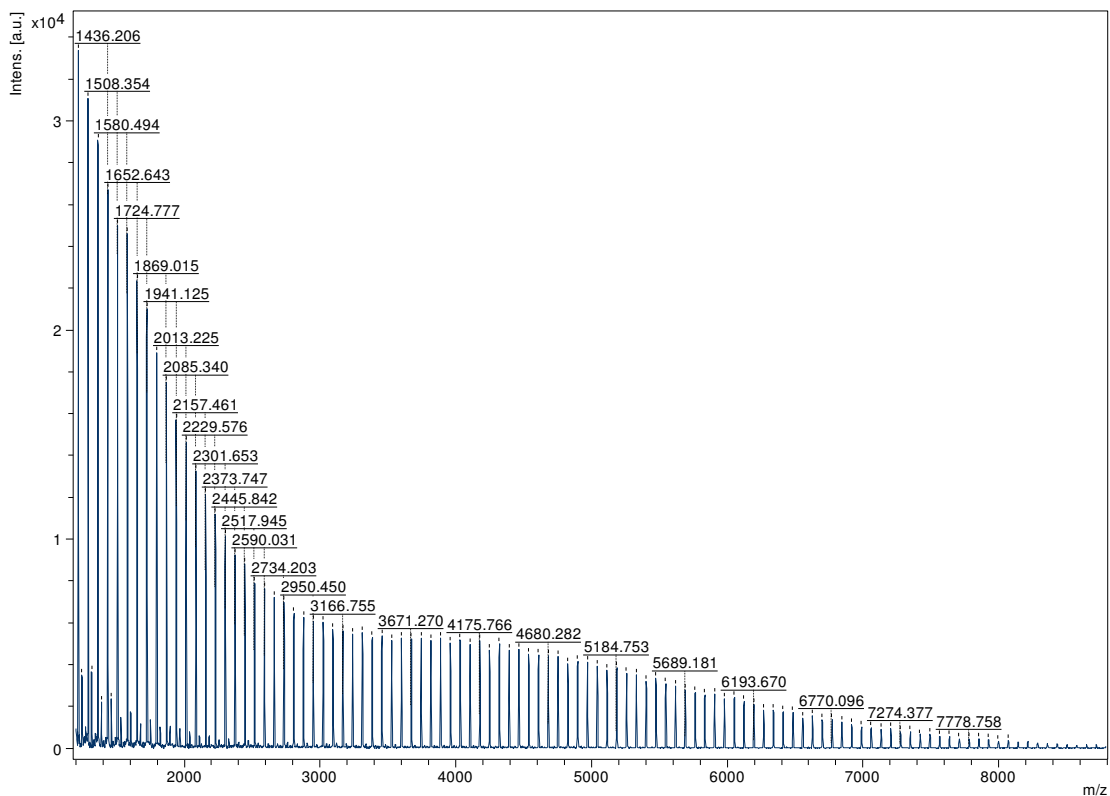


Abbildung 57: Maldi-ToF Messung der Polymerisationsmethode unter 3.3.2 (Polymerisationsvariante III) nach 3 h. Bedingungen: 500:1 ([Zn(*trans*-DMEG₂(1,2)ch)Cl₂], **K18a**), 150 °C, technisches *rac*-Lactid. M_n = 15.000 g/mol, M_w = 24.000 g/mol, PD = 1,58.

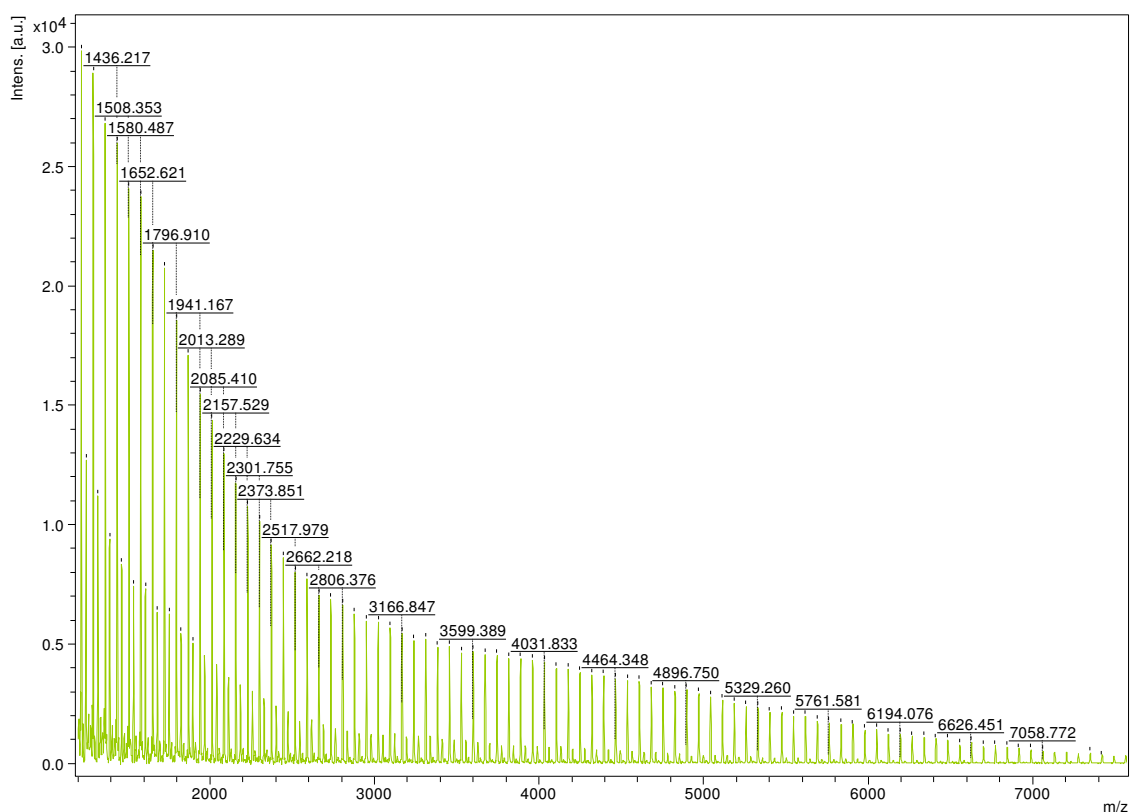


Abbildung 58: Maldi-ToF Messung der Polymerisationsmethode unter 3.3.2 (Polymerisationsvariante III) nach 1 h. Bedingungen: 500:1 ([Zn(TMGCa)Cl₂], **K25**), 150 °C, technisches *rac*-Lactid. M_n = 10.000 g/mol, M_w = 17.000 g/mol, PD = 1,72.

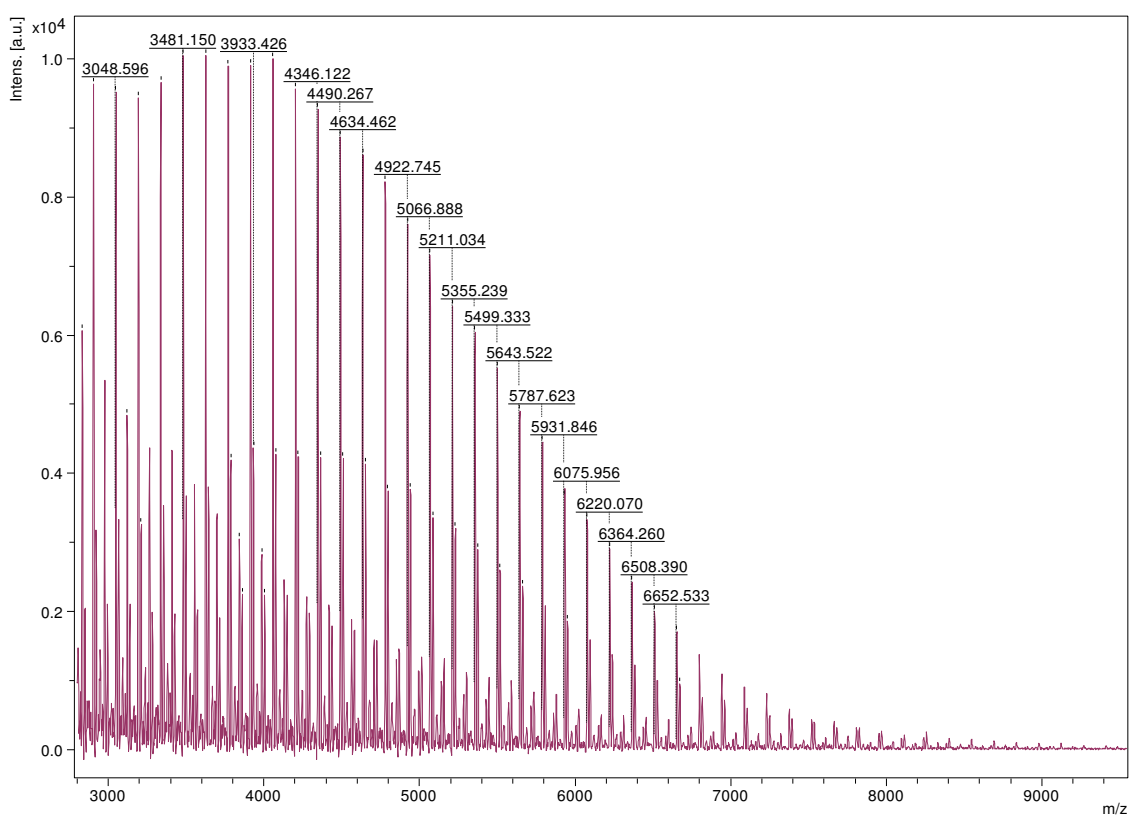


Abbildung 59: Maldi-ToF Messung der Polymerisationsmethode **c** unter 3.3.3 nach 7 h. Bedingungen: 1000:1 ([Zn(TMGe₂thf)Cl₂], **K15a**), 140 °C, umkristallisiertes *rac*-Lactid. M_n = 8.000 g/mol, M_w = 11.500 g/mol, PD = 1,38.

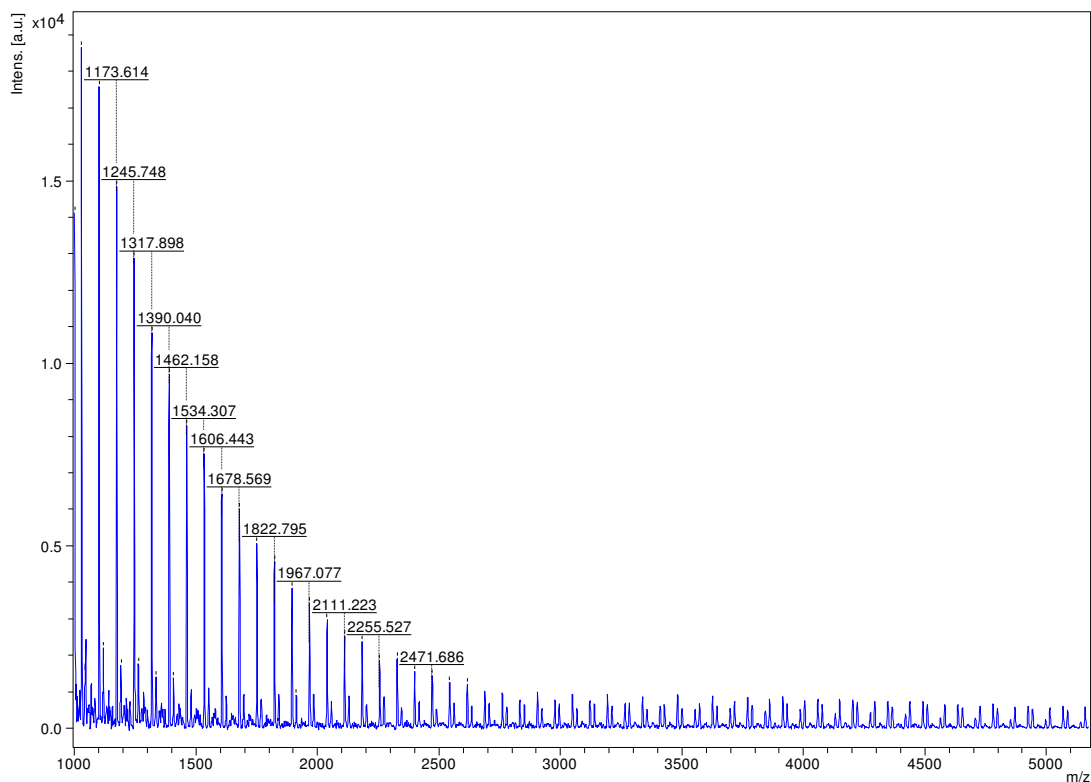


Abbildung 60: Maldi-ToF Messung der Polymerisationsmethode **c** unter 3.3.3 nach 7 h. Bedingungen: 1000:1 ([Zn(*trans*-DMEG₂(1,2)ch)Cl₂], **K18a**), 140 °C, umkristallisiertes *rac*-Lactid. M_n = 10.000 g/mol, M_w = 15.000 g/mol, PD = 1,53.

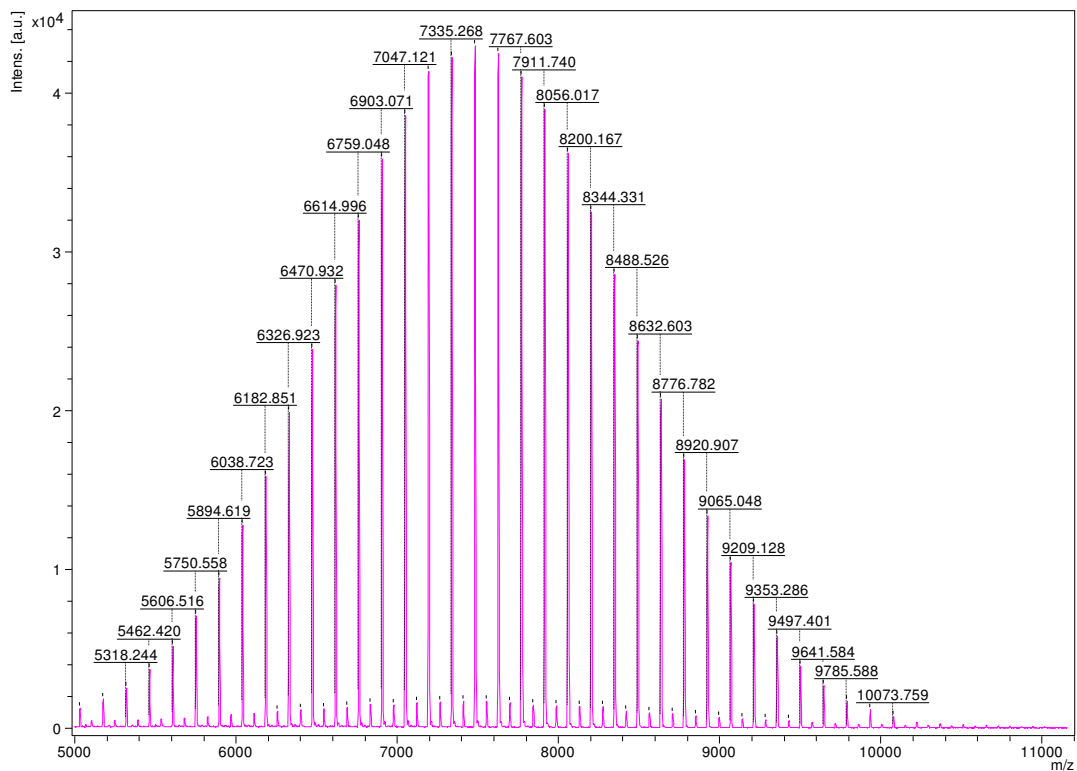


Abbildung 61: Maldi-ToF Messung der Polymerisationsmethode **d** unter 3.3.3 nach 7 h. Bedingungen: 1000:1 ([Zn(TMGe₂thf)Cl₂], **K15a**):10 [BzOH], 140 °C, 400 rpm, umkristallisiertes *rac*-Lactid. M_n = 11.000 g/mol, M_w = 13.500 g/mol, PD = 1,19.

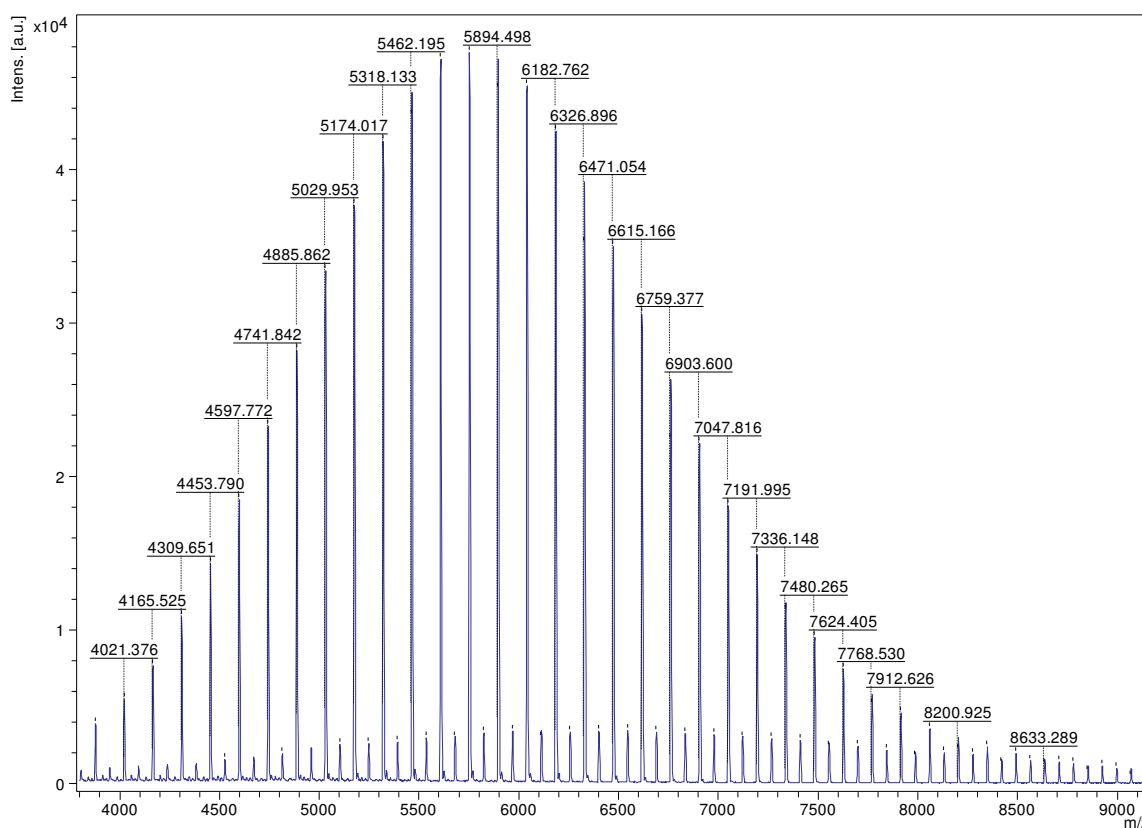


Abbildung 62: Maldi-ToF Messung der Polymerisationsmethode **d** unter 3.3.3 nach 7 h. Bedingungen: 1000:1 ([Zn(trans-DMEG₂(1,2)ch)Cl₂], **K18a**):10 [BzOH], 140 °C, 400 rpm, umkristallisiertes *rac*-Lactid. $M_n = 9.500$ g/mol, $M_w = 12.200$ g/mol, PD = 1,29.

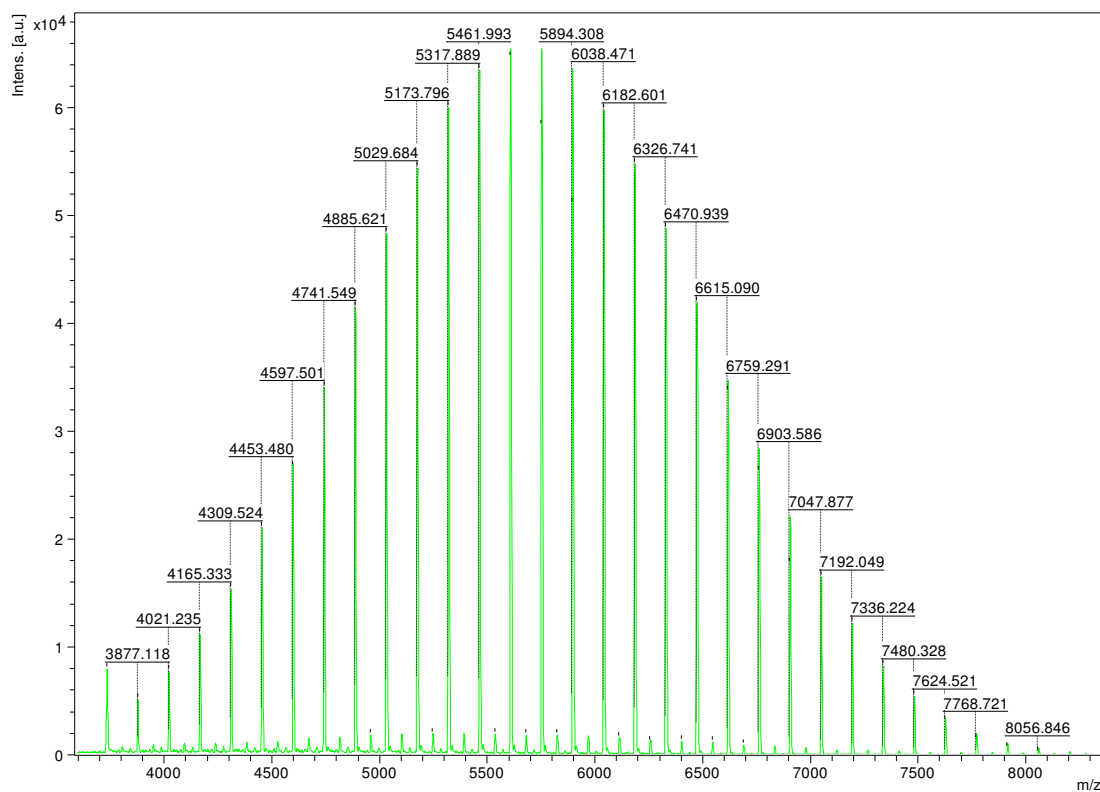


Abbildung 63: Maldi-ToF Messung der Polymerisationsmethode **d** unter 3.3.1 nach 7 h. Bedingungen: 1000:1 ([Zn(DMEGca)Cl₂], **K26a**):10 [BzOH], 140 °C, 400 rpm, umkristallisiertes *rac*-Lactid. $M_n = 8.000$ g/mol, $M_w = 9.500$ g/mol, PD = 1,15.

Tabelle 41: Bench marking für [Zn(DMEGdeab)Cl₂] **K12**[#] mit GD3BJ.

Basissatz	Funktional	Zn-Cl	Zn-Cl	Zn-N _{imin,gua}	Zn-N _{amin}	Cl-Zn-Cl	N _{imin,gua} -Zn-N _{amin}
def2-TZVP	B3LYP	2,217	2,237	2,083	2,207	128,8	79,7
	TPSSH	2,206	2,224	2,072	2,181	128,8	79,7
	TPSSH (SMD: MeCN)	2,267	2,296	2,049	2,169	116,9	80,3
def2-SVP	B3LYP	2,213	2,249	2,084	2,198	129,5	80,1
	TPSSH	2,209	2,241	2,072	2,175	129,5	80,1
def2-QZVP	B3LYP	2,216	2,235	2,086	2,219	127,9	79,6
	TPSSH	2,208	2,220	2,070	2,182	128,3	79,8
631G (d)	B3LYP	2,223	2,247	2,024	2,126	124,2	82,3
	TPSSH	2,213	2,234	2,009	2,101	123,9	82,5
Molekülstruktur	Molekülstruktur	2,215(1)	2,227(1)	2,030(2)	2,139(2)	114,7(1)	81,2(1)

Tabelle 42: Berechnete Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von **K16** [Gaussian09, TPSSh, def2-TZVP, GD3BJ, SMD: MeCN] ohne Fixierung beider Zn-N_{imin,gua}-Bindungslängen.

	Zn-N _{imin,gua} [Å]	Zn-Cl [Å]	N-Zn-N [°]	∠ (ZnCl ₂ , ZnN ₂) [°]	∠ (ZnN ₂ , C _{gua} N ₃) [°]	τ ₄ ^[a]	ρ ^[b]
K16	1,967; 2,156	2,295; 2,328	83,1	88,8	33,9; 42,4	0,94	0,98; 0,97

$$[a] \tau_4 = \frac{360^\circ - (\alpha + \beta)}{141^\circ} [160] \quad [b] \rho = \frac{2a}{(b+c)} \text{ mit } a = d(C_{\text{gua}} - N_{\text{imin,gua}}) \text{ und } b \text{ und } c = d(C_{\text{gua}} - N_{\text{amin,gua}}). [148]$$

Tabelle 43: Natürliche Ladungen von Zink-, N_{imin,gua}⁻ und Cl- Atome, Energien [kcal/mol] für Donor-Akzeptor-Wechselwirkung für **K16** [Gaussian09, TPSSh/def2-TZVP und NBO 6.0] ohne Fixierung beider Zn-N_{imin,gua}-Bindungslängen.

	Zn	N _{imin,gua}	Cl	LP(N _{imin,gua})-LV(Zn) [kcal/mol]
K16	1,55	-0,66; -0,83	-0,71; -0,83	65,5; 32,5

Tabelle 44: Vergleich von berechneten und aus Molekülstruktur erhaltenen Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] beispielhaft für **K15a-K17** [Gaussian09, TPSSh, def2-TZVP, GD3BJ, SMD: MeCN].

	K15a (DFT)	K15a (Molekülstruktur)	K16 (DFT)	K16 (Molekülstruktur)	K17 (DFT)	K17 (Molekülstruktur)
Zn-N_{imin,gua} [Å]	2,050	2,017(2)	2,035	2,035(2)	2,040	2,028(2)
	2,065	2,037(2)	2,041	2,041(2)	2,053	2,031(2)
Zn-Cl [Å]	2,311	2,244(1)	2,292	2,236(1)	2,324	2,240(1)
	2,307	2,262(1)	2,342	2,276(1)	2,307	2,260(1)
N-Zn-N [°]	83,5	83,8(1)	84,5	84,8(2)	83,5	84,9(1)
∠ (ZnCl₂, ZnN₂) [°]	86,9	82,8	87,6	82,0	76,2	75,2
∠ (ZnN₂, C_{gua}N₃) [°]	32,5/36,3	34,8/36,0	33,2/41,9	20,1/30,2	44,7/61,8	36,3/58,6
τ₄^[a]	0,87	0,82	0,81	0,85	0,79	0,86
ρ^[b]	0,97/0,97	0,96/0,97	0,93/0,97	0,95/0,9	0,97/0,97	0,96/0,97
				5		

$$[a] \tau_4 = \frac{360^\circ - (\alpha + \beta)}{141^\circ} \alpha, \beta = \text{größte Winkel um das Zentralatom.} [160] \quad [b] \rho = \frac{2a}{(b+c)} \text{ mit } a = d(C_{\text{gua}} - N_{\text{imin,gua}}) \text{ und } b \text{ und } c = d(C_{\text{gua}} - N_{\text{amin,gua}}). [148]$$

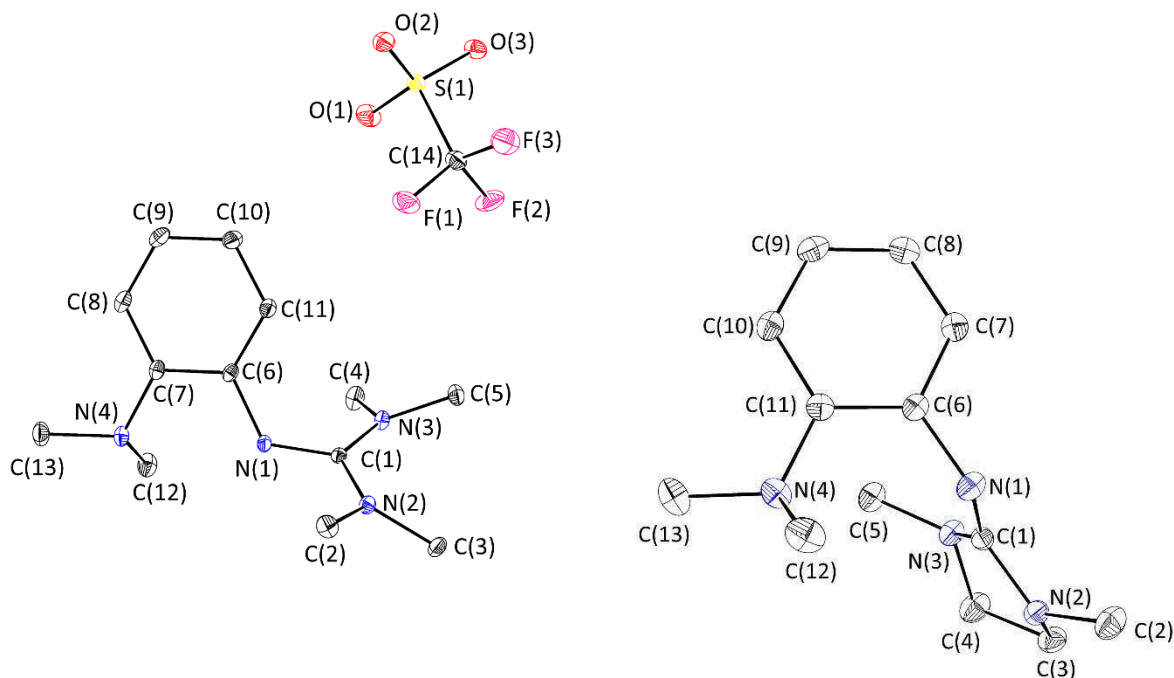


Abbildung 64: Molekülstrukturen von **[L9H]CF₃SO₃[#]** (links) und **L10*** (rechts). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 45: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **[L9H]CF₃SO₃[#]** und **L10***.

	[L9H]CF₃SO₃[#]	L10*
Identifikationsnummer	so012	so009
Summenformel	C ₁₄ H ₂₃ F ₃ N ₄ O ₃ S	C ₁₃ H ₂₀ N ₄
Molmasse	384,42 g/mol	232,33 g/mol
Temperatur	173 (2) K	173 (2) K
Wellenlänge	0,71069 Å	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	Triklin, <i>P</i> $\bar{1}$
Dimension der Elementarzelle (EZ)	a = 8,2693(4) Å, α = 90° b = 28,2752(12) Å, β = 98,426(4)° c = 7,9779(4) Å, γ = 90°	a = 7,1996(8) Å, α = 75,982(8)° b = 8,3069(8) Å, β = 74,687(9)° c = 11,7389(12) Å, γ = 84,141(8)°
Volumen	1845,21 (14) Å ³	656,43 (12) Å ³
Formeleinheit pro EZ	4	2
berechnete Dichte	1,384 mg/m ³	1,175 mg/m ³

Absorptionskoeffizient	0,225 mm ⁻¹	0,073 mm ⁻¹
F(000)	808	252
Kristallgröße	0,30 x 0,20 x 0,15 mm	0,29 x 0,20 x 0,13 mm
Theta-Messbereich	4,32 bis 25,35°	4,30 bis 25,35°
Indexbereich	-9 ≤ h ≤ 9, -34 ≤ k ≤ 32, -7 ≤ l ≤ 9	-8 ≤ h ≤ 4, -10 ≤ k ≤ 9, -14 ≤ l ≤ 13
Zahl unabhängiger Reflexe	3357 [R(int)=0,0312]	2358 [R(int)=0,0242]
Zahl gemessener Reflexe	9255	3263
max. und min. Transmission	0,9670 und 0,9356	0,9902 und 0,9787
Reflexe/ Restraints/Parameter	3357/0/236	2358/0/158
Goodness of fit für F ²	1,030	1,024
R-Werte [>2θ(I)]	R1 = 0,0383, wR2 = 0,0854	R1 = 0,0479, wR2 = 0,1040
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0,0540, wR2 = 0,0958	R1 = 0,0729, wR2 = 0,1199
max. und min. Restelektronendichte	0,218 und -0,386 e.A ⁻³	0,153 und -0,192 e.A ⁻³

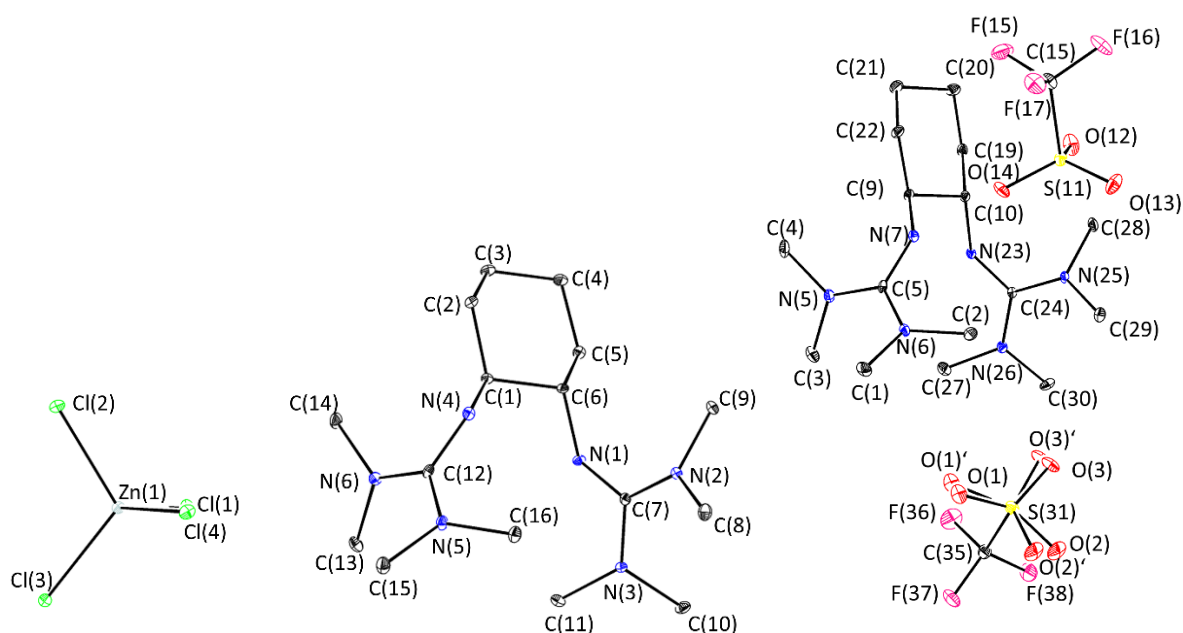


Abbildung 65: Molekülstrukturen von **[L17H₂][ZnCl₄]** (links) und **[L17H₂](CF₃SO₃)₂** (rechts). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 46: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von [L17H₂][ZnCl₄] und [L17H₂](CF₃SO₃)₂.

	[L17H ₂][ZnCl ₄]	[L17H ₂](CF ₃ SO ₃) ₂
Identifikationsnummer	tv189_0m_1	tv247_0m_1
Summenformel	C ₁₆ H ₃₆ N ₆ ZnCl ₄	C ₁₈ H ₃₆ F ₆ N ₆ O ₆ S ₂
Molmasse	519,68 g/mol	610,65 g/mol
Temperatur	100 (2) K	100 (2) K
Wellenlänge	0,71073 Å	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, Cc	Monoklin, P2 ₁ /n
Dimension der Elementarzelle (EZ)	a = 15,1412(5) Å, α = 90° b = 12,4869(4) Å, β = 95,7190(10)° c = 12,7369(4) Å, γ = 90°	a = 14,8184(14) Å, α = 90° b = 12,4875(13) Å, β = 108,660(3)° c = 15,7123(13) Å, γ = 90°
Volumen	2396,14(13) Å ³	2754,6(4) Å ³
Formeleinheit pro EZ	4	4
berechnete Dichte	1,441 mg/m ³	1,472 mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0,225 mm ⁻¹	0,278 mm ⁻¹
F(000)	1088	1280
Kristallgröße	0,10 x 0,09 x 0,06 mm	0,08 x 0,01 x 0,01 mm
Theta-Messbereich	3,21 bis 26,43°	2,74 bis 25,03°
Indexbereich	±18, ±15, -5 ≤ l ≤ 15	±17, ±14, ±18
Zahl unabhängiger Reflexe	4624 [R(int)=0,0290]	4837 [R(int)=0,0882]
Zahl gemessener Reflexe	21412	15231
max. und min. Transmission	0,7454 und 0,7050	0,9972 und 0,9781
Reflexe/ Restraints/Parameter	4624/4/260	4837/0/369
Goodness of fit für F ²	1,031	1,029
R-Werte [I > 2θ(I)]	R1 = 0,0176, wR2 = 0,0389	R1 = 0,0524, wR2 = 0,0935
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0,0198, wR2 = 0,0394	R1 = 0,1120, wR2 = 0,1096
Absoluter Strukturparameter	0,005(5)	-
max. und min. Restelektronendichte	0,273 und -0,158 e.Å ⁻³	0,477 und -0,318 e.Å ⁻³

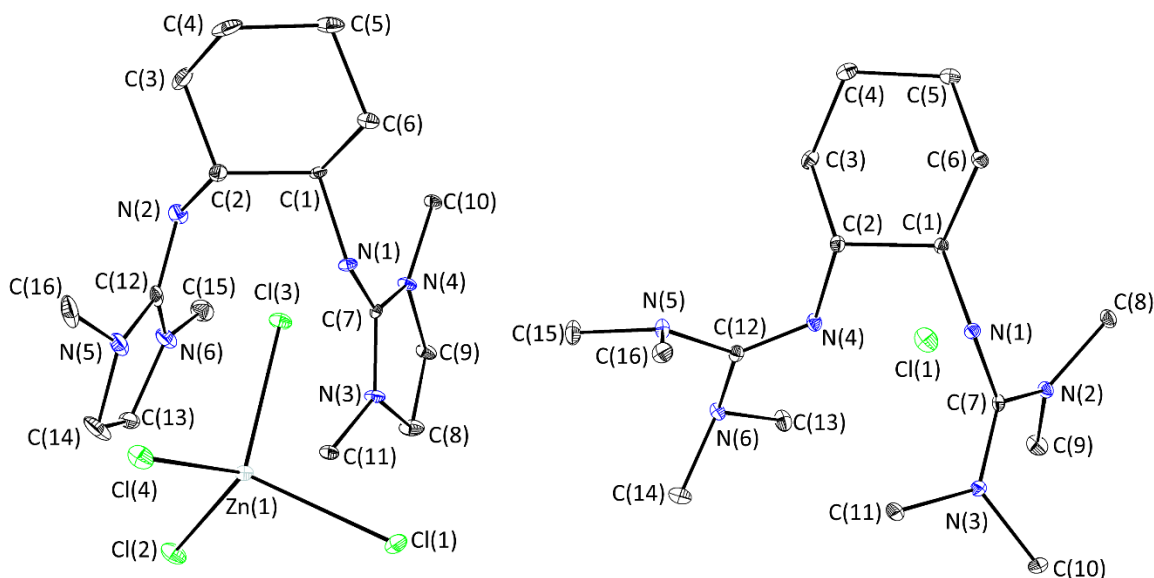


Abbildung 66: Molekülstrukturen von **[L18H₂][ZnCl₄]** (links) und **[L19H]Cl** (rechts). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 47: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **[L18H₂][ZnCl₄]** und **[L19H]Cl**.

	[L18H₂][ZnCl₄]	[L19H]Cl
Identifikationsnummer	sv387	n17_a70m_1
Summenformel	C ₁₆ H ₃₂ N ₆ ZnCl ₄	C ₁₆ H ₃₅ N ₆ Cl
Molmasse	515,65 g/mol	346,95 g/mol
Temperatur	100 (2) K	100 (2) K
Wellenlänge	0,71073 Å	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	Orthorhombisch, <i>P</i> ₂ ₁ ₂ ₁ ²	Orthorhombisch, <i>P</i> ₂ ₁ ₂ ₁ ²
Dimension der Elementarzelle (EZ)	a = 13,9052(5) Å, α = 90° b = 18,210(6) Å, β = 90° c = 8,9874(4) Å, γ = 90°	a = 8,1742(5) Å, α = 90° b = 11,7628(7) Å, β = 90° c = 20,2854(12) Å, γ = 90°
Volumen	2314,60(15) Å ³	1950,5(2) Å ³
Formeleinheit pro EZ	4	4
berechnete Dichte	1,480 mg/m ³	1,182 mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1,537 mm ⁻¹	0,205 mm ⁻¹
F(000)	1072	760
Kristallgröße	0,10 x 0,06 x 0,04 mm	0,19 x 0,16 x 0,15 mm
Theta-Messbereich	2,91 bis 26,44°	2,00 bis 30,45°

Indexbereich	$\pm 17, -22 \leq k \leq 23, \pm 11$	$\pm 11, \pm 16, \pm 28$
Zahl unabhängiger Reflexe	4761 [R(int)=0,0502]	5749 [R(int)=0,0515]
Zahl gemessener Reflexe	40330	31558
max. und min. Transmission	0,9411 und 0,8615	0,9698 und 0,9620
Reflexe/ Restraints/Parameter	4761/1/254	5749/0/220
Goodness of fit für F^2	1,049	1,036
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0249, wR2 = 0,0456	R1 = 0,0377, wR2 = 0,0853
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0,0338, wR2 = 0,0476	R1 = 0,0450, wR2 = 0,0888
Absoluter Strukturparameter	-0,004(7)	0,01(4)
max. und min. Restelektronendichte	0,244 und -0,223 e. \AA^{-3}	0,354 und -0,176 e. \AA^{-3}

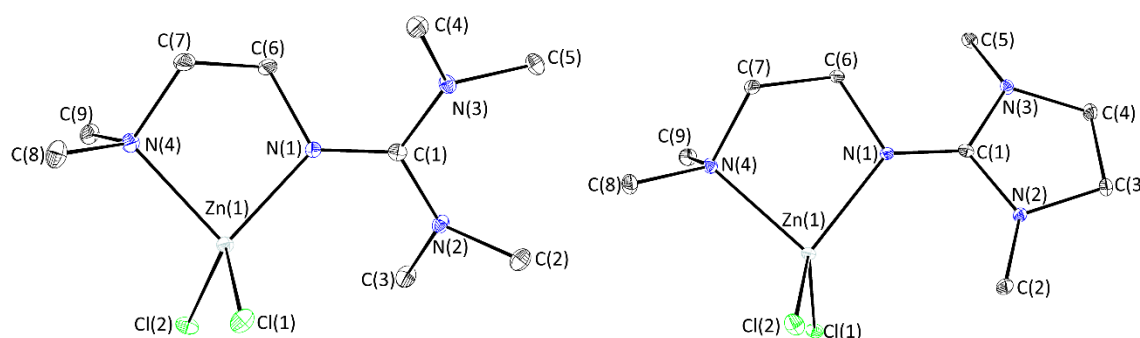


Abbildung 67: Molekülstrukturen von **K1*** (links) und **K2*** (rechts). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 48: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **K1*** und **K2***.

	K1*	K2*
Identifikationsnummer	ro007	rv160
Summenformel	$\text{C}_9\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{Zn}$	$\text{C}_9\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{Zn}$
Molmasse	322,58 g/mol	320,56 g/mol
Temperatur	100 (2) K	120 (2) K
Wellenlänge	0,71073 Å	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	Orthorhombisch, $P2_12_12_1$	Monoklin, $P2_1/n$
Dimension der Elementarzelle (EZ)	$a = 7,719(1) \text{ \AA}, \alpha = 90^\circ$ $b = 13,662(1) \text{ \AA}, \beta = 90^\circ$	$a = 13,201(1) \text{ \AA}, \alpha = 90^\circ$

	$c = 13,723(1) \text{ \AA}, \gamma = 90^\circ$	$b = 7,901(1) \text{ \AA}, \beta = 108,887(1)^\circ$
		$c = 13,847(1) \text{ \AA}, \gamma = 90^\circ$
Volumen	$1447,2(1) \text{ \AA}^3$	$1366,5(2) \text{ \AA}^3$
Formeleinheit pro EZ	4	4
berechnete Dichte	$1,481 \text{ mg/m}^3$	$1,558 \text{ mg/m}^3$
Absorptionskoeffizient	$2,049 \text{ mm}^{-1}$	$2,169 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	672	664
Kristallgröße	$0,33 \times 0,26 \times 0,17 \text{ mm}$	$0,37 \times 0,32 \times 0,23 \text{ mm}$
Theta-Messbereich	$4,21 \text{ bis } 27,48^\circ$	$1,85 \text{ bis } 27,88^\circ$
Indexbereich	$-4 \leq h \leq 10, -16 \leq k \leq 17, -5 \leq l \leq 17$	$\pm 17, \pm 10, \pm 18$
Zahl unabhängiger Reflexe	2679 [R(int)=0,0273]	3252 [R(int)=0,0225]
Zahl gemessener Reflexe	3748	11644
max. und min. Transmission	0,7221 und 0,5513	0,6353 und 0,5008
Reflexe/ Restraints/Parameter	2679/0/151	3252/0/145
Goodness of fit für F^2	0,993	1,064
R-Werte [$ I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0312, wR_2 = 0,0568$	$R_1 = 0,0241, wR_2 = 0,0605$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,0355, wR_2 = 0,0600$	$R_1 = 0,0272, wR_2 = 0,0620$
Absoluter Strukturparameter	0.047(14)	-
max. und min. Restelektronendichte	$0,472 \text{ und } -0,426 \text{ e.\AA}^{-3}$	$0,350 \text{ und } -0,245 \text{ e.\AA}^{-3}$

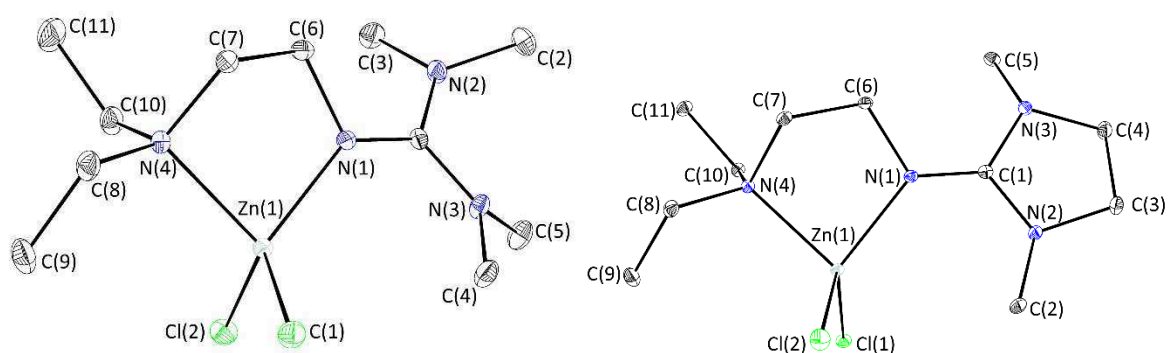


Abbildung 68: Molekülstrukturen von **K3#** (links) und **K4#** (rechts). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 49: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von K3# und K4#.

	K3#	K4#
Identifikationsnummer	qq066	rv013
Summenformel	C ₁₁ H ₂₆ Cl ₂ N ₄ Zn	C ₁₁ H ₂₄ Cl ₂ N ₄ Zn
Molmasse	350,63 g/mol	348,61 g/mol
Temperatur	200(2) K	100(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, P2 ₁ /n	Monoklin, P2 ₁ /c
Dimension der Elementarzelle (EZ)	a = 7,3080(3) Å, $\alpha = 90^\circ$ b = 9,8686(4) Å, $\beta = 91,641(2)^\circ$ c = 23,1461(9) Å, $\gamma = 90^\circ$	a = 12,1864(5) Å, $\alpha = 90^\circ$ b = 8,0788(4) Å, $\beta = 93,340(2)^\circ$ c = 15,6430(7) Å, $\gamma = 90^\circ$
Volumen	1668,61(12) Å ³	1537,46(12) Å ³
Formeleinheit pro EZ	4	4
berechnete Dichte	1,396 mg/m ³	1,506 mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1,783 mm ⁻¹	1,935 mm ⁻¹
F(000)	736	728
Kristallgröße	0,193 × 0,105 × 0,071 mm	0,131 × 0,102 × 0,098 mm
Theta-Messbereich	2,24 bis 25,50°	3,03 bis 25,50°
Indexbereich	±8, ±11, -26 ≤ l ≤ 28	±14, ±9, ±18
Zahl unabhängiger Reflexe	3100 [R(int)=0,0331]	2865 [R(int)=0,0374]
Zahl gemessener Reflexe	27371	41567
max. und min. Transmission	0,7456 und 0,6812	0,7457 und 0,7070
Reflexe/ Restraints/Parameter	3100/0/169	2865/0/167
Goodness of fit für F ²	1,365	1,077
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0213, wR2 = 0,0579	R1 = 0,0190, wR2 = 0,0488
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0,0272, wR2 = 0,0591	R1 = 0,0204, wR2 = 0,0495
max. und min. Restelektronendichte	0,288 und -0,293 e.Å ⁻³	0,322 und -0,185 e.Å ⁻³

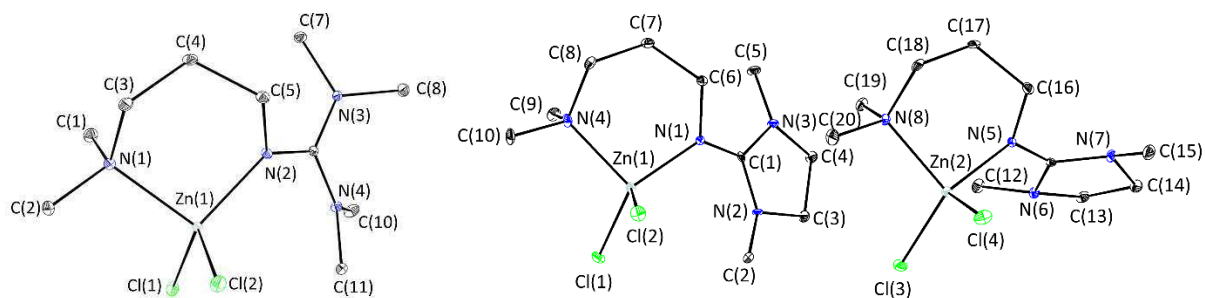


Abbildung 69: Molekülstrukturen von **K5*** (links) und **K6*** (rechts). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 50: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **K5*** und **K6***.

	K5*	K6*
Identifikationsnummer	rv006	qv043
Summenformel	C ₁₀ H ₂₄ Cl ₂ N ₄ Zn	C ₁₀ H ₂₂ Cl ₂ N ₄ Zn
Molmasse	336,60 g/mol	334,59 g/mol
Temperatur	100(2) K	100(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, <i>P2₁/c</i>	Orthorhombisch, <i>Pca2₁</i>
Dimension der Elementarzelle (EZ)	a = 10,5923(6) Å, α = 90° b = 9,8210(6) Å, β = 104,634(2)° c = 15,1739(8) Å, γ = 90°	a = 22,2886(8) Å, α = 90° b = 11,2120(4) Å, β = 90° c = 11,6870(4) Å, γ = 90°
Volumen	1527,29(15) Å ³	2920,58(18) Å ³
Formeleinheit pro EZ	4	8
berechnete Dichte	1,464 mg/m ³	1,522 mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1,944 mm ⁻¹	2,033 mm ⁻¹
F(000)	704	1392
Kristallgröße	0,17 × 0,09 × 0,09 mm	0,15 × 0,06 × 0,04 mm
Theta-Messbereich	2,50 bis 25,50°	2,53 bis 26,38°
Indexbereich	±12, ±11, ±18	±27, ±13, ±14
Zahl unabhängiger Reflexe	2835 [R(int)=0,0377]	5900 [R(int)=0,0606]
Zahl gemessener Reflexe	33301	23458

max. und min. Transmission	0,8506 und 0,7359	0,9177 und 0,7475
Reflexe/ Restraints/Parameter	2835/0/160	5900/1/316
Goodness of fit für F^2	1,077	1,022
R-Werte [$>2\theta(I)$]	R1 = 0,0229, wR2 = 0,0709	R1 = 0,0329, wR2 = 0,0570
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0,0278, wR2 = 0,0892	R1 = 0,0498, wR2 = 0,0614
Absoluter Strukturparameter	-	0.007(9)
max. und min. Restelektronendichte	0,639 und -0,579 e.A ⁻³	0,397 und -0,353 e.A ⁻³

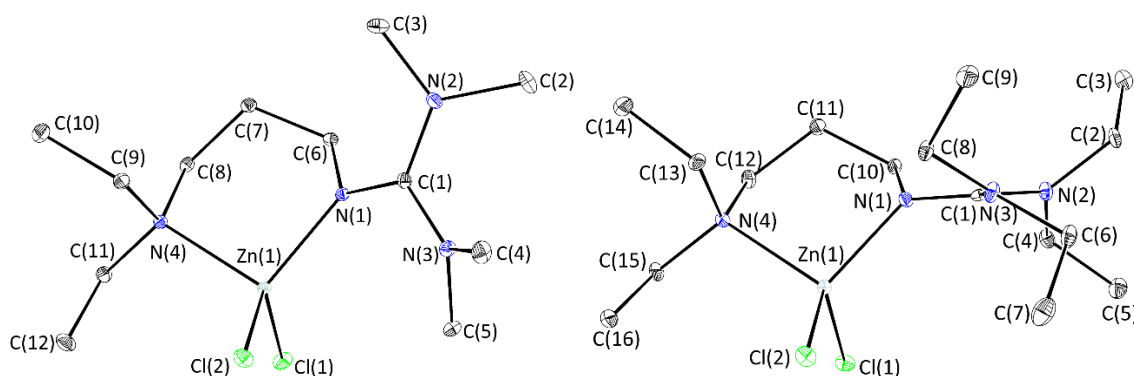


Abbildung 70: Molekülstrukturen von **K7#** (links) und **K8#** (rechts). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 51: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **K7#** und **K8#**.

	K7#	K8#
Identifikationsnummer	rv025	ro002
Summenformel	C ₁₂ H ₂₈ Cl ₂ N ₄ Zn	C ₁₆ H ₃₆ Cl ₂ N ₄ Zn
Molmasse	364,65 g/mol	420,76 g/mol
Temperatur	100(2) K	100(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, $P2_1/n$	Tetragonal, $P\bar{4}$
Dimension der Elementarzelle (EZ)	a = 10,6734(4) Å, $\alpha = 90^\circ$ b = 11,2459(5) Å, $\beta = 106,307(2)^\circ$	a = 17,5457(5) Å, $\alpha = 90^\circ$ b = 17,5457(5) Å, $\beta = 90^\circ$ c = 6,9259(5) Å, $\gamma = 90^\circ$

	$c = 14,8072(6) \text{ \AA}, \gamma = 90^\circ$	
Volumen	$1705,84(12) \text{ \AA}^3$	$2132,15(18) \text{ \AA}^3$
Formeleinheit pro EZ	4	4
berechnete Dichte	$1,420 \text{ mg/m}^3$	$1,311 \text{ mg/m}^3$
Absorptionskoeffizient	$1,747 \text{ mm}^{-1}$	$1,407 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	768	896
Kristallgröße	$0,186 \times 0,144 \times 0,050 \text{ mm}$	$0,35 \times 0,15 \times 0,10 \text{ mm}$
Theta-Messbereich	2,10 bis $25,50^\circ$	4,19 bis $26,37^\circ$
Indexbereich	$\pm 12, \pm 13, \pm 17$	$-21 \leq h \leq 9, -10 \leq k \leq 21, -7 \leq l \leq 8$
Zahl unabhängiger Reflexe	3176 [R(int)=0,0493]	4226 [R(int)=0,0338]
Zahl gemessener Reflexe	57714	7274
max. und min. Transmission	0,6471 und 0,5795	0,8721 und 0,6387
Reflexe/ Restraints/Parameter	3176/0/178	4226/0/216
Goodness of fit für F^2	1,101	1,028
R-Werte [$ \gt 2\theta(I)$]	R1 = 0,0204, wR2 = 0,0490	R1 = 0,0333, wR2 = 0,0665
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0,0240, wR2 = 0,0509	R1 = 0,0365, wR2 = 0,0694
Absoluter Strukturparameter	-	0.175(13)
max. und min. Restelektronendichte	0,331 und $-0,194 \text{ e.\AA}^{-3}$	0,533 und $-0,328 \text{ e.\AA}^{-3}$

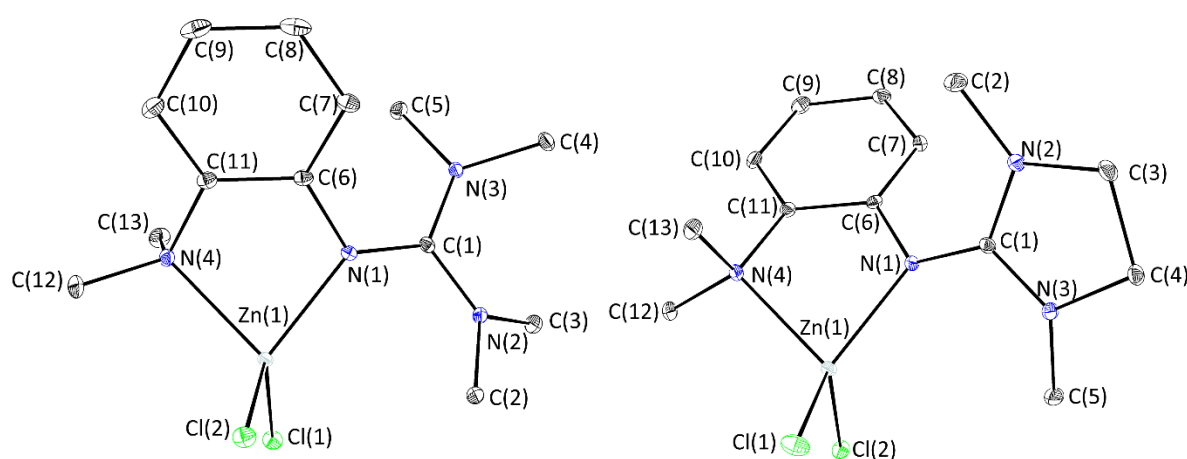


Abbildung 71: Molekülstrukturen von **K9*** (links) und **K10*** (rechts). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 52: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **K9*** und **K10***.

	K9*	K10*
Identifikationsnummer	rv202	rv222
Summenformel	C ₁₃ H ₂₂ Cl ₂ N ₄ Zn	C ₁₃ H ₂₀ Cl ₂ N ₄ Zn
Molmasse	370,62 g/mol	368,60 g/mol
Temperatur	123(2) K	123(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, <i>P</i> ₂ ₁ / <i>c</i>	Orthorhombisch, <i>P</i> ₂ ₁ ₂ ₁ ₂ ₁
Dimension der Elementarzelle (EZ)	a = 9,2823(4) Å, α = 90° b = 15,3126(7) Å, β = 107,6160(10)° c = 12,3395(5) Å, γ = 90°	a = 9,9430(5) Å, α = 90° b = 10,3109(5) Å, β = 90° c = 15,7511(7) Å, γ = 90°
Volumen	1671,64(12) Å ³	1614,82(13) Å ³
Formeleinheit pro EZ	4	4
berechnete Dichte	1,473 mg/m ³	1,516 mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1,785 mm ⁻¹	1,847 mm ⁻¹
F(000)	768	760
Kristallgröße	0,12 × 0,08 × 0,06 mm	0,18 × 0,11 × 0,10 mm
Theta-Messbereich	3,17 bis 28,35°	3,13 bis 28,35°
Indexbereich	±12, ±20, -15 ≤ l ≤ 16	-13 ≤ h ≤ 12, ±13, ±21
Zahl unabhängiger Reflexe	4175 [R(int)=0,0379]	4017 [R(int)=0,0488]
Zahl gemessener Reflexe	44661	43620
max. und min. Transmission	0,9005 und 0,8144	0,8368 und 0,7286
Reflexe/ Restraints/Parameter	4175/0/187	4017/0/185
<i>Goodness of fit</i> für F ²	1,058	1,032
R-Werte [<i>I</i> > 2θ(<i>I</i>)]	R1 = 0,0236, wR2 = 0,0536	R1 = 0,0223, wR2 = 0,0450
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0,0330, wR2 = 0,0566	R1 = 0,0295, wR2 = 0,0466
Absoluter Strukturparameter	-	0,004(7)
max. und min. Restelektronendichte	0,437 und -0,222 e.Å ⁻³	0,437 und -0,222 e.Å ⁻³

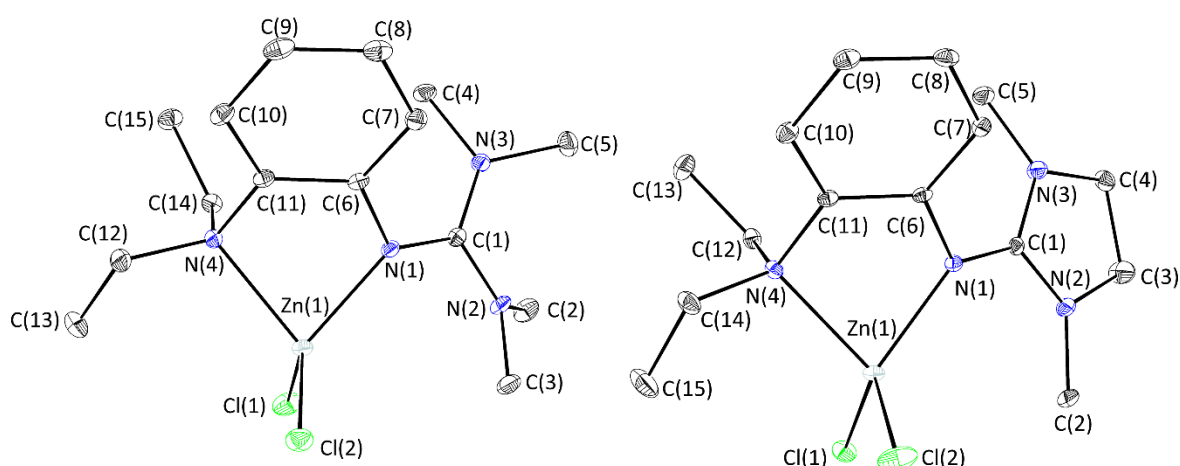


Abbildung 72: Molekülstrukturen von **K11#** (links) und **K12#** (rechts). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 53: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **K11#** und **K12#**.

	K11#	K12#
Identifikationsnummer	so020	sv101p
Summenformel	C ₁₅ H ₂₆ Cl ₂ N ₄ Zn	C ₁₅ H ₂₄ Cl ₂ N ₄ Zn
Molmasse	398,67 g/mol	396,65 g/mol
Temperatur	173 (2) K	173 (2) K
Wellenlänge	0,71073 Å	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, <i>P2₁/c</i>	Orthorhombisch, <i>Pna2₁</i>
Dimension der Elementarzelle (EZ)	a = 12,2453(6) Å, α = 90° b = 10,2547(4) Å, β = 109,699(5)° c = 15,4190(7) Å, γ = 90°	a = 16,2013(7) Å, α = 90° b = 10,3874(5) Å, β = 90° c = 10,5241(5) Å, γ = 90°
Volumen	1822,88(14) Å ³	1771,09(14) Å ³
Formeleinheit pro EZ	4	4
berechnete Dichte	1,453 mg/m ³	1,488 mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1,642 mm ⁻¹	1,690 mm ⁻¹
F(000)	832	824
Kristallgröße	0,30 x 0,25 x 0,20 mm	0,18 x 0,10 x 0,08 mm
Theta-Messbereich	4,20 bis 26,37°	2,33 bis 27,52°
Indexbereich	±15, ±12, -19 ≤ l ≤ 17	-21 ≤ h ≤ 20, -13 ≤ l ≤ 12, ±13

Zahl unabhängiger Reflexe	3707 [R(int)=0,0502]	4072 [R(int)=0,0477]
Zahl gemessener Reflexe	10349	55977
max. und min. Transmission	0,7348 und 0,6386	0,8621 und 0,7783
Reflexe/ Restraints/Parameter	3707/0/205	4072/1/203
Goodness of fit für F ²	1,051	1,210
R-Werte [$l > 2\theta(l)$]	R1 = 0,0296, wR2 = 0,0663	R1 = 0,0217, wR2 = 0,0524
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0,0392, wR2 = 0,0708	R1 = 0,0286, wR2 = 0,0649
Absoluter Strukturparameter	-	-0.004(9)
max. und min. Restelektronendichte	0,360 und -0,323 e.A ⁻³	0,404 und -0,356 e.A ⁻³

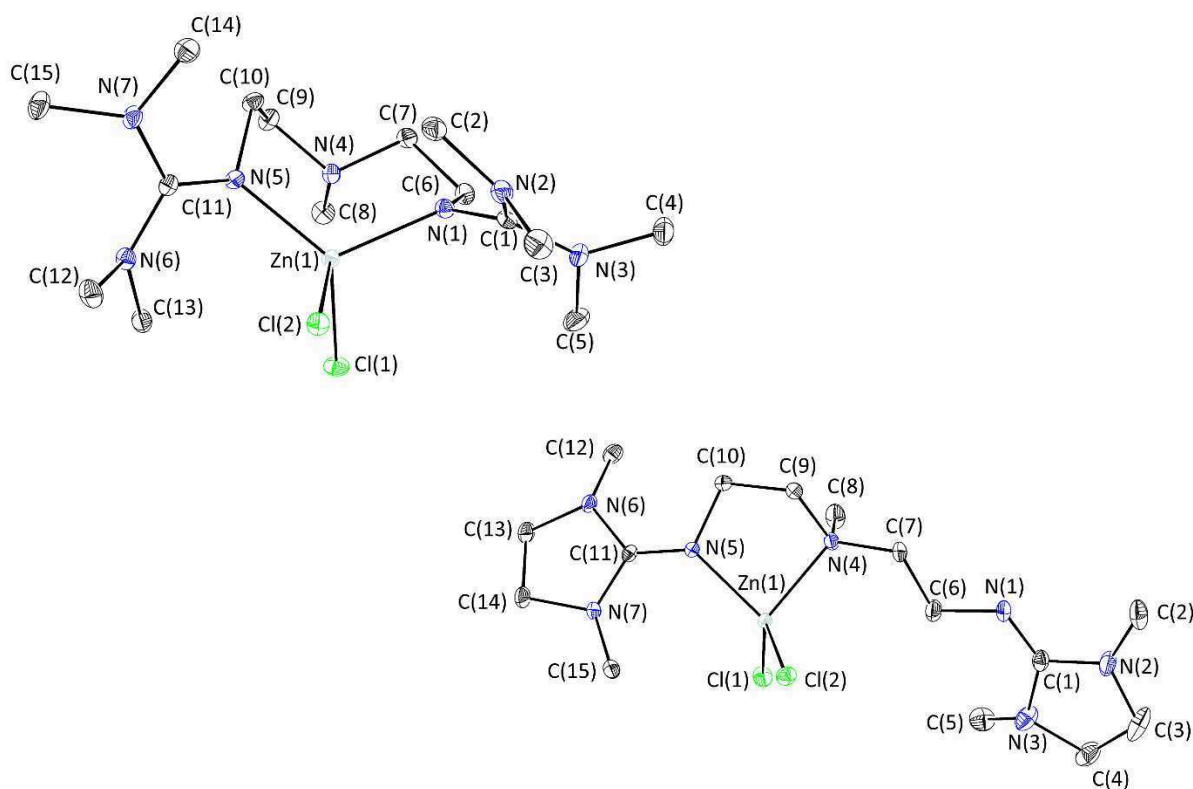


Abbildung 73: Molekülstrukturen von **K13[#]** (links) und **K14[#]** (rechts). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 54: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von K13# und K14#.

	K13#	K14#
Identifikationsnummer	sv078p1	sv091
Summenformel	C ₁₅ H ₃₅ Cl ₂ N ₇ Zn	C ₁₅ H ₃₁ Cl ₂ N ₇ Zn
Molmasse	449,77 g/mol	445,74 g/mol
Temperatur	173 (2) K	173 (2) K
Wellenlänge	0,71073 Å	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, $P\bar{1}$	Orthorhombisch, $Pbca$
Dimension der Elementarzelle (EZ)	a = 9,3653(5) Å, $\alpha = 78,6890(10)^\circ$ b = 9,8197(5) Å, $\beta = 71,518(2)^\circ$ c = 14,7201(8) Å, $\gamma = 71,4280(10)^\circ$	a = 9,8290(5) Å, $\alpha = 90^\circ$ b = 13,5957(8) Å, $\beta = 90^\circ$ c = 31,2120(18) Å, $\gamma = 90^\circ$
Volumen	1210,21(11) Å ³	4170,9(4) Å ³
Formeleinheit pro EZ	2	8
berechnete Dichte	1,234 mg/m ³	1,420 mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1,247 mm ⁻¹	1,447 mm ⁻¹
F(000)	476	1872
Kristallgröße	0,14 x 0,10 x 0,04 mm	0,80 x 0,12 x 0,02 mm
Theta-Messbereich	2,93 bis 25,70°	2,87 bis 25,40°
Indexbereich	$\pm 11, \pm 11, \pm 17$	$\pm 11, \pm 16, \pm 37$
Zahl unabhängiger Reflexe	4579 [R(int)=0,0534]	3820 [R(int)=0,0380]
Zahl gemessener Reflexe	33776	57637
max. und min. Transmission	0,9518 und 0,8447	0,8620 und 0,7999
Reflexe/ Restraints/Parameter	4579/0/235	3820/0/231
Goodness of fit für F ²	1,066	1,069
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0356, wR2 = 0,0861	R1 = 0,0278, wR2 = 0,0673
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0,0486, wR2 = 0,0907	R1 = 0,0334, wR2 = 0,0699
max. und min. Restelektronendichte	0,266 und -0,333 e.Å ⁻³	0,480 und -0,269 e.Å ⁻³

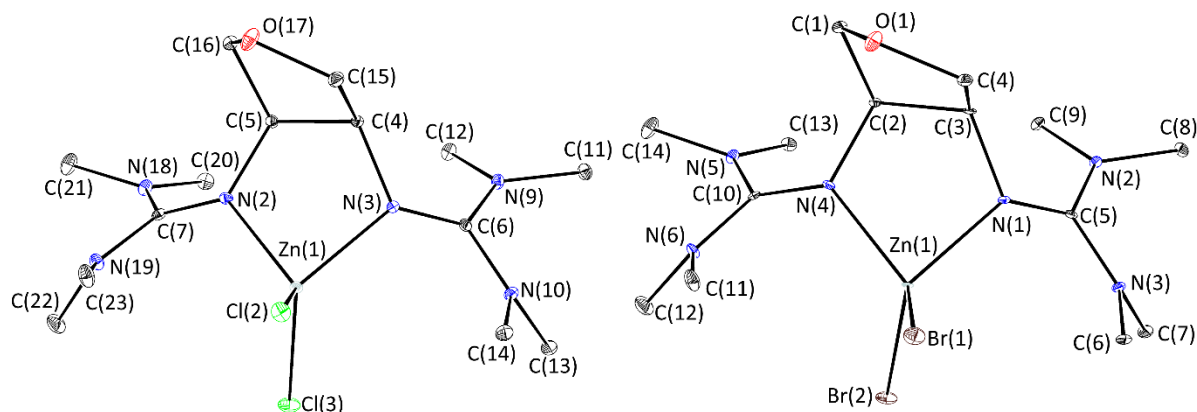


Abbildung 74: Molekülstrukturen von **K15a** (links) und **K15b** (rechts). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 55: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **K15a** und **K15b**.

	K15a	K15b
Identifikationsnummer	tv241_0m	q17_a16sadm-1
Summenformel	C ₁₄ H ₃₀ Cl ₂ N ₆ OZn	C ₁₄ H ₃₀ Br ₂ N ₆ OZn
Molmasse	434,71 g/mol	523,63 g/mol
Temperatur	100 (2) K	100 (2) K
Wellenlänge	0,71073 Å	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	Monoklin, <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Dimension der Elementarzelle (EZ)	a = 10,1526(3) Å, α = 90° b = 15,8753(5) Å, β = 95,9240(10)° c = 12,6424(4) Å, γ = 90°	a = 10,3605(14) Å, α = 90° b = 15,939(2) Å, β = 96,068(2)° c = 12,7860(17) Å, γ = 90°
Volumen	2026,76(11) Å ³	2099,6(5) Å ³
Formeleinheit pro EZ	4	4
berechnete Dichte	1,425 mg/m ³	1,656 mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1,489 mm ⁻¹	4,989 mm ⁻¹
F(000)	912	1056
Kristallgröße	0,10 x 0,08 x 0,05 mm	0,50 x 0,40 x 0,25 mm
Theta-Messbereich	3,00 bis 26,40°	2,05 bis 26,52°

Indexbereich	$\pm 12, \pm 19, \pm 15$	$\pm 12, \pm 19, \pm 16$
Zahl unabhängiger Reflexe	4149 [R(int)=0,0372]	4331 [R(int)=0,0662]
Zahl gemessener Reflexe	28184	25275
max. und min. Transmission	0,9293 und 0,8654	0,3685 und 0,1893
Reflexe/ Restraints/Parameter	4149/0/225	4331/6/229
Goodness of fit für F^2	1,046	1,038
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0224, wR2 = 0,0502	R1 = 0,0337, wR2 = 0,0808
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0,0300, wR2 = 0,0531	R1 = 0,0425, wR2 = 0,0845
max. und min. Restelektronendichte	0,387 und $-0,237 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$	0,628 und $-0,966 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$

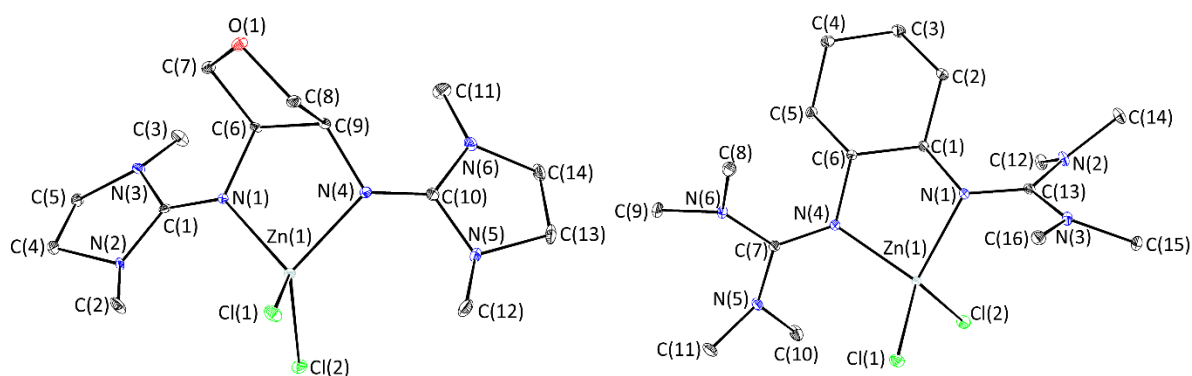
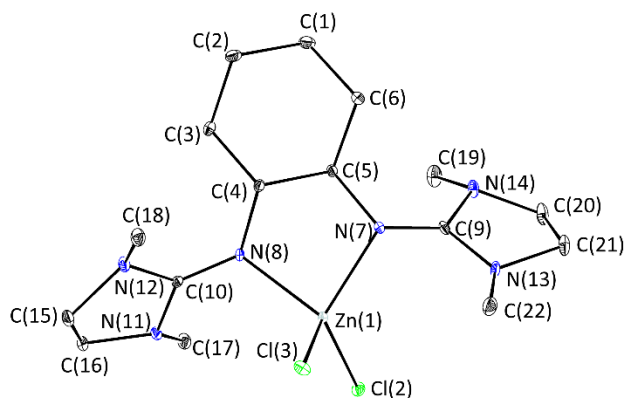


Abbildung 75: Molekülstrukturen von **K16** (links) und **K17** (rechts). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 56: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **K16** und **K17**.

	K16	K17
Identifikationsnummer	tv217_p1	tv295_0m_1
Summenformel	$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{N}_6\text{OZn}$	$\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{Cl}_2\text{N}_6\text{Zn}$
Molmasse	428,66 g/mol	446,76 g/mol
Temperatur	100 (2) K	100 (2) K
Wellenlänge	0,71073 Å	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, $P\bar{1}$	Monoklin, $P2_1/c$
Dimension der Elementarzelle (EZ)	$a = 8,2787(3) \text{ Å}, \alpha = 99,5714(14)^\circ$	$a = 10,1300(3) \text{ Å}, \alpha = 90^\circ$

	$b = 9,0273(3) \text{ \AA}, \beta = 96,2220(14)^\circ$	$b = 12,5939(4) \text{ \AA}, \beta = 93,1970(10)^\circ$
	$c = 14,0793(6) \text{ \AA}, \gamma = 114,7820(13)^\circ$	$c = 17,0798(5) \text{ \AA}, \gamma = 90^\circ$
Volumen	$923,19(6) \text{ \AA}^3$	$2175,58(11) \text{ \AA}^3$
Formeleinheit pro EZ	2	4
berechnete Dichte	$1,542 \text{ mg/m}^3$	$1,364 \text{ mg/m}^3$
Absorptionskoeffizient	$1,634 \text{ mm}^{-1}$	$1,386 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	444	944
Kristallgröße	$0,09 \times 0,08 \times 0,01 \text{ mm}$	$0,10 \times 0,08 \times 0,05 \text{ mm}$
Theta-Messbereich	2,99 bis $25,00^\circ$	3,04 bis $26,40^\circ$
Indexbereich	$\pm 9, \pm 10, 0 \leq l \leq 16$	$\pm 12, \pm 15, \pm 21$
Zahl unabhängiger Reflexe	3207 [R(int)=0,0000]	4453 [R(int)=0,0255]
Zahl gemessener Reflexe	3207	42705
max. und min. Transmission	0,938 und 0,8669	0,9339 und 0,8738
Reflexe/ Restraints/Parameter	3207/0/220	4453/0/234
<i>Goodness of fit</i> für F^2	1,105	1,060
R-Werte [$ I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0262, wR_2 = 0,0663$	$R_1 = 0,0197, wR_2 = 0,0490$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,0290, wR_2 = 0,0703$	$R_1 = 0,0225, wR_2 = 0,0503$
max. und min. Restelektronendichte	0,659 und $-0,442 \text{ e.\AA}^{-3}$	0,434 und $-0,205 \text{ e.\AA}^{-3}$



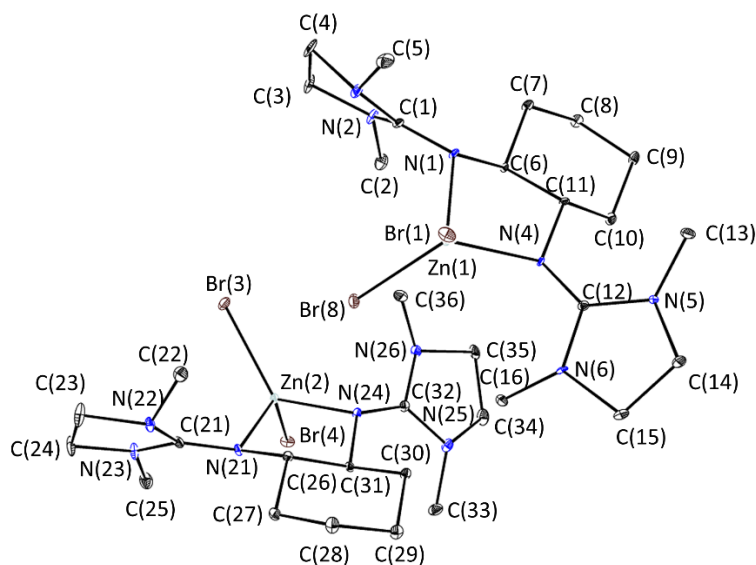


Abbildung 76: Molekülstrukturen von **K18a** (links) und **K18b** (rechts). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Zur besseren Übersicht ist bei **K18a** das THF-Molekül nicht dargestellt.

Tabelle 57: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **K18a** und **K18b**.

	K18a x THF	K18b
Identifikationsnummer	tv027_0m	n17_a08sad_p-1_pl
Summenformel	C ₂₀ H ₃₈ Cl ₂ N ₆ OZn	C ₁₆ H ₃₀ Br ₂ N ₆ Zn
Molmasse	514,83 g/mol	531,65 g/mol
Temperatur	100 (2) K	100 (2) K
Wellenlänge	0,71073 Å	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, <i>P</i> ₂ ₁	Monoklin, <i>P</i> ₂ ₁ / <i>c</i>
Dimension der Elementarzelle (EZ)	a = 13,0668(6) Å, α = 90° b = 7,9864(3) Å, β = 118,8160(10)° c = 13,4247(5) Å, γ = 90°	a = 13,4843(10) Å, α = 90° b = 25,8780(18) Å, β = 113,9670(10)° c = 1,3.3248(10) Å, γ = 90°
Volumen	1227,48(9) Å ³	4248,7(5) Å ³
Formeleinheit pro EZ	2	8
berechnete Dichte	1,393 mg/m ³	1,662 mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1,242 mm ⁻¹	4,930 mm ⁻¹
F(000)	544	2140
Kristallgröße	0,10 x 0,10 x 0,02 mm	0,32 x 0,27 x 0,24 mm

Theta-Messbereich	3,02 bis 27,54°	1,65 bis 28,82°
Indexbereich	±16, ±10, ±17	±18, -35≤k≤34, -18≤l≤17
Zahl unabhängiger Reflexe	5639 [R(int)=0,0311]	11038 [R(int)=0,0900]
Zahl gemessener Reflexe	21425	60936
max. und min. Transmission	0,9756 und 0,8859	0,3842 und 0,3015
Reflexe/ Restraints/Parameter	5639/1/275	11038/0/459
Goodness of fit für F ²	1,034	1,019
R-Werte [>2θ(I)]	R1 = 0,0292, wR2 = 0,0676	R1 = 0,0399, wR2 = 0,0744
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0,0356, wR2 = 0,0697	R1 = 0,0659, wR2 = 0,0836
Absoluter Strukturparameter	-0,002(8)	-
max. und min. Restelektronendichte	0,556 und -0,434 e·Å ⁻³	0,860 und -0,897 e·Å ⁻³

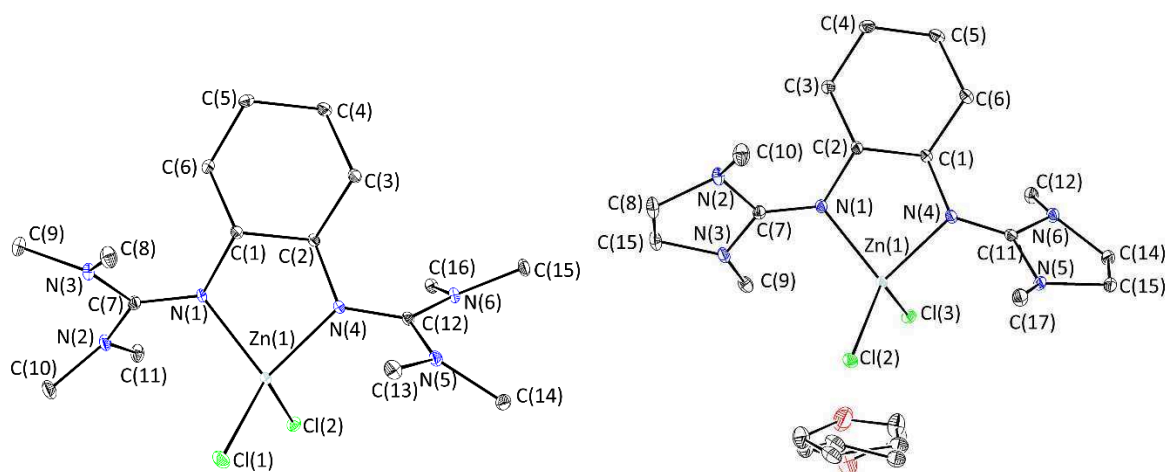


Abbildung 77: Molekülstrukturen von **K19** (links) und **K20a** (rechts). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 58: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **K19** und **K20a**.

	K19	K20a x THF
Identifikationsnummer	n17_a96-2	m17_a35sad-1
Summenformel	C ₁₆ H ₃₄ Cl ₂ N ₆ Zn	C ₂₀ H ₃₈ Cl ₂ N ₆ OZn
Molmasse	446,76 g/mol	514,83 g/mol
Temperatur	100 (2) K	100 (2) K
Wellenlänge	0,71073 Å	0,71073 Å

Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, $P2_1$	Monoklin, $P2_1$
Dimension der Elementarzelle (EZ)	$a = 8,7965(5) \text{ \AA}, \alpha = 90^\circ$ $b = 9,9314(5) \text{ \AA}, \beta = 102,3670(10)^\circ$ $c = 12,8508(7) \text{ \AA}, \gamma = 90^\circ$	$a = 13,125(8) \text{ \AA}, \alpha = 90^\circ$ $b = 8,046(5) \text{ \AA}, \beta = 118,557(7)^\circ$ $c = 13,522(8) \text{ \AA}, \gamma = 90^\circ$
Volumen	$1096,61(10) \text{ \AA}^3$	$1254,3(12) \text{ \AA}^3$
Formeleinheit pro EZ	2	2
berechnete Dichte	$1,353 \text{ mg/m}^3$	$1,363 \text{ mg/m}^3$
Absorptionskoeffizient	$1,375 \text{ mm}^{-1}$	$1,215 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	472	544
Kristallgröße	0,19 x 0,13 x 0,12 mm	0,25 x 0,15 x 0,12 mm
Theta-Messbereich	2,37 bis $27,88^\circ$	1,71 bis $27,88^\circ$
Indexbereich	$\pm 11, \pm 13, \pm 16$	$\pm 17, -\pm 10, \pm 17$
Zahl unabhängiger Reflexe	5228 [R(int)=0,0287]	5964 [R(int)=0,0395]
Zahl gemessener Reflexe	14996	16184
max. und min. Transmission	0,8524 und 0,7802	0,8679 und 0,7510
Reflexe/ Restraints/Parameter	5228/1/234	5964/1/297
<i>Goodness of fit</i> für F^2	0,984	1,006
R-Werte [$I > 2\theta(I)$]	$R1 = 0,0251, wR2 = 0,0519$	$R1 = 0,0337, wR2 = 0,0779$
R-Werte (alle Daten)	$R1 = 0,0268, wR2 = 0,0525$	$R1 = 0,0390, wR2 = 0,0801$
Absoluter Strukturparameter	0,012(7)	-0,001(9)
max. und min. Restelektronendichte	0,458 und $-0,209 \text{ e.\AA}^{-3}$	0,906 und $-0,534 \text{ e.\AA}^{-3}$

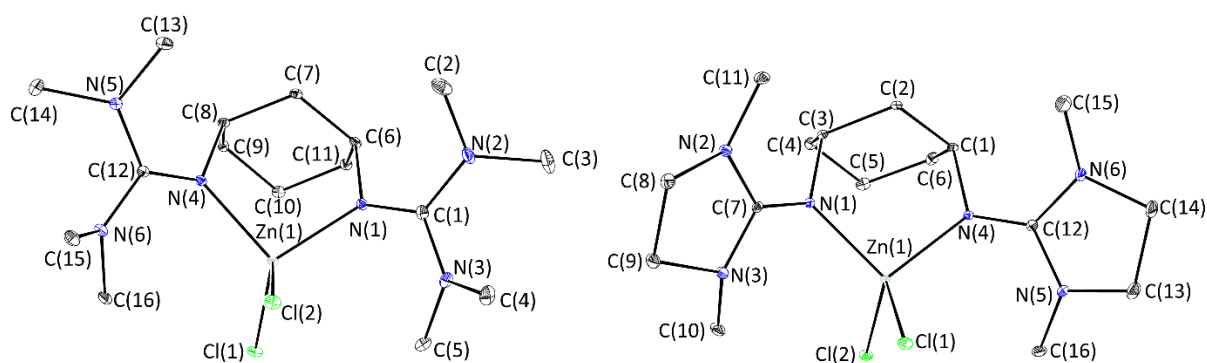


Abbildung 78: Molekülstrukturen von **K21** (links) und **K22** (rechts). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 59: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **K21** und **K22**.

	K21	K22
Identifikationsnummer	tv342	tv356_0m_1
Summenformel	$C_{16}H_{34}Cl_2N_6Zn$	$C_{16}H_{30}Cl_2N_6Zn$
Molmasse	446,76 g/mol	442,73 g/mol
Temperatur	100 (2) K	100 (2) K
Wellenlänge	0,71073 Å	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, $P\bar{1}$	Monoklin, $P2_1/n$
Dimension der Elementarzelle (EZ)	$a = 7,8034(5) \text{ \AA}$, $\alpha = 81,974(2)^\circ$ $b = 9,6109(6) \text{ \AA}$, $\beta = 86,794(2)^\circ$ $c = 14,7110(10) \text{ \AA}$, $\gamma = 73,618(2)^\circ$	$a = 8,2123(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$ $b = 20,4883(7) \text{ \AA}$, $\beta = 99,8600(10)^\circ$ $c = 11,8426(4) \text{ \AA}$, $\gamma = 90^\circ$
Volumen	$1047,97(12) \text{ \AA}^3$	$1963,16(12) \text{ \AA}^3$
Formeleinheit pro EZ	2	4
berechnete Dichte	$1,416 \text{ mg/m}^3$	$1,498 \text{ mg/m}^3$
Absorptionskoeffizient	$1,439 \text{ mm}^{-1}$	$1,536 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	472	928
Kristallgröße	0,10 x 0,09 x 0,08 mm	0,09 x 0,06 x 0,04 mm
Theta-Messbereich	3,00 bis 26,39	3,21 bis 27,15°
Indexbereich	$\pm 9, -11 \leq k \leq 12, \pm 18$	$\pm 10, -\pm 26, \pm 15$

Zahl unabhängiger Reflexe	4272 [R(int)=0,0261]	4350 [R(int)=0,0354]
Zahl gemessener Reflexe	14942	37032
max. und min. Transmission	0,8936 und 0,8695	0,9411 und 0,8742
Reflexe/ Restraints/Parameter	4272/0/234	4350/0/230
<i>Goodness of fit</i> für F^2	1,088	1,074
R-Werte [$ \gt 2\theta(I)$]	R1 = 0,0236, wR2 = 0,0534	R1 = 0,0225, wR2 = 0,0514
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0,0300, wR2 = 0,0555	R1 = 0,0274, wR2 = 0,0533
max. und min. Restelektronendichte	0,296 und -0,367 e.A ⁻³	0,361 und -0,303 e.A ⁻³

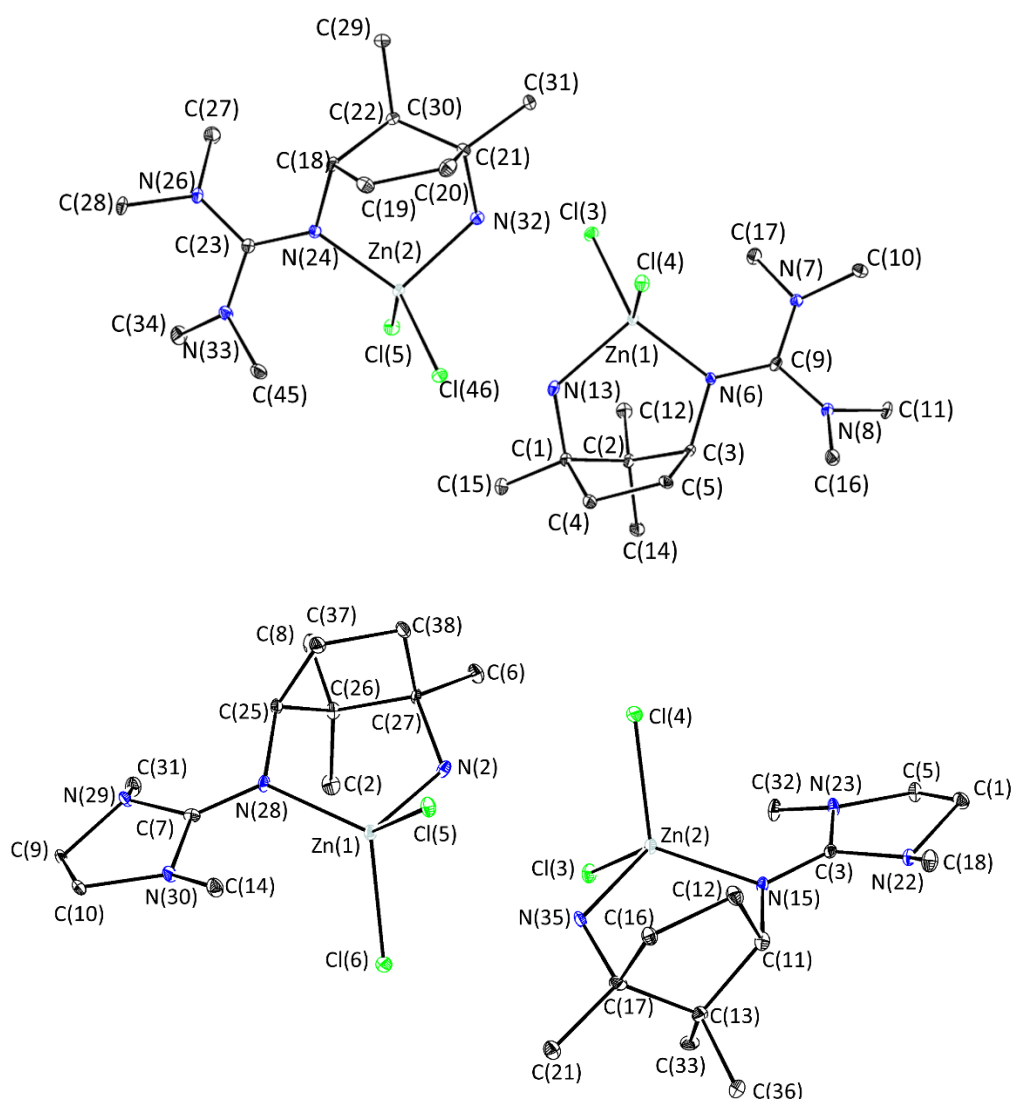


Abbildung 79: Molekülstrukturen von **K25** (oben) und **K26a** (unten). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 60: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **K25** und **K26a**.

	K25	K26a
Identifikationsnummer	n16_a123	n16_a77sad2
Summenformel	C ₁₃ H ₂₈ Cl ₂ N ₄ Zn	C ₁₃ H ₂₆ Cl ₂ N ₄ Zn
Molmasse	376,66 g/mol	374,65 g/mol
Temperatur	100 (2) K	100 (2) K
Wellenlänge	0,71073 Å	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	Orthorhombisch, <i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	Monoklin, <i>P</i> 2 ₁
Dimension der Elementarzelle (EZ)	a = 13,4778(17) Å, α = 90° b = 15,173(2) Å, β = 90° c = 17,570(2) Å, γ = 90°	a = 9,4718(16) Å, α = 90° b = 18,095(3) Å, β = 103,908(3)° c = 10,1331(18) Å, γ = 90°
Volumen	3593,1(8) Å ³	1685,8(5) Å ³
Formeleinheit pro EZ	8	4
berechnete Dichte	1,393 mg/m ³	1,476 mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1,661 mm ⁻¹	1,770 mm ⁻¹
F(000)	1584	784
Kristallgröße	0,24 x 0,21 x 0,18 mm	0,23 x 0,16 x 0,16 mm
Theta-Messbereich	1,90 bis 28,38	2,22 bis 28,49
Indexbereich	-17 ≤ h ≤ 12, ±20, -23 ≤ l ≤ 22	±12, -±24, ±13
Zahl unabhängiger Reflexe	8953 [R(int)=0,0776]	8244 [R(int)=0,0556]
Zahl gemessener Reflexe	28044	17928
max. und min. Transmission	0,7542 und 0,6912	0,7649 und 0,6863
Reflexe/ Restraints/Parameter	8953/4/391	8244/3/387
<i>Goodness of fit</i> für F ²	0,946	0,985
R-Werte [<i>I</i> > 2θ(<i>I</i>)]	R1 = 0,0438, wR2 = 0,0888	R1 = 0,0434, wR2 = 0,0885
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0,0579, wR2 = 0,0942	R1 = 0,0600, wR2 = 0,0942
Absoluter Strukturparameter	0,013(10)	0,000(13)
max. und min. Restelektronendichte	0,420 und -0,413 e.Å ⁻³	0,449 und -0,427 e.Å ⁻³

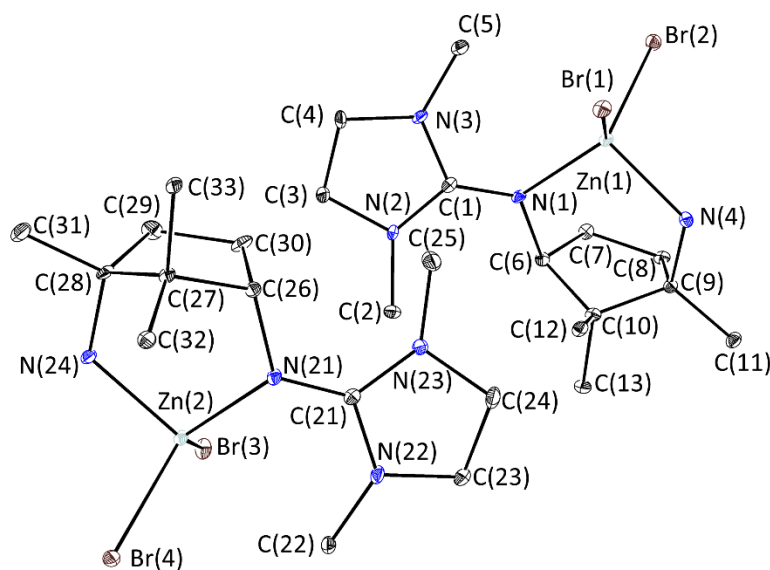


Abbildung 80: Molekülstrukturen von **K26b**. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 61: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **K26b**.

K26b	
Identifikationsnummer	q17_a37sadm-2_pl
Summenformel	$C_{13}H_{26}Br_2N_4Zn$
Molmasse	463,57 g/mol
Temperatur	100 (2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, $P2_1$
Dimension der Elementarzelle (EZ)	$a = 9,2972(19) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$ $b = 14,257(3) \text{ \AA}$, $\beta = 101,844(3)^\circ$ $c = 13,200(3) \text{ \AA}$, $\gamma = 90^\circ$
Volumen	$1712,4(6) \text{ \AA}^3$
Formeleinheit pro EZ	4
berechnete Dichte	$1,798 \text{ mg/m}^3$
Absorptionskoeffizient	$6,098 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	928
Kristallgröße	0,23 x 0,20 x 0,19 mm

Theta-Messbereich	1,58 bis 26,56
Indexbereich	± 11 , $-\pm 17$, ± 16
Zahl unabhängiger Reflexe	7045 [R(int)=0,0516]
Zahl gemessener Reflexe	20541
max. und min. Transmission	0,3904 und 0,3345
Reflexe/ Restraints/Parameter	7045/10/385
<i>Goodness of fit</i> für F^2	1,027
R-Werte [$I > 2\theta(I)$]	R1 = 0,0455, wR2 = 0,1129
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0,0519, wR2 = 0,1164
Absoluter Strukturparameter	0,009(13)
max. und min. Restelektronendichte	1,989 und $-1,153 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$
