

***N,O*-Donor-Zinkkomplexe für die Ringöffnungspolymerisation von zyklischen Ethern**

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

Pascal Martin Schäfer, M.Sc.

aus

Fulda

Berichter: Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Sonja Herres-Pawlis
Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Andrij Pich

Tag der mündlichen Prüfung: 01.10.2019

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Universitätsbibliothek verfügbar.

Eidesstattliche Erklärung

Pascal Martin Schäfer

erklärt hiermit, dass diese Dissertation und die darin dargelegten Inhalte die eigenen sind und selbständig, als Ergebnis der eigenen originären Forschung, generiert wurden.

Hiermit erkläre ich an Eides statt

1. Diese Arbeit wurde vollständig oder größtenteils in der Phase als Doktorand dieser Fakultät und Universität angefertigt;
2. Sofern irgendein Bestandteil dieser Dissertation zuvor für einen akademischen Abschluss oder eine andere Qualifikation an dieser oder einer anderen Institution verwendet wurde, wurde dies klar angezeigt;
3. Wenn immer andere eigene- oder Veröffentlichungen Dritter herangezogen wurden, wurden diese klar benannt;
4. Wenn aus anderen eigenen- oder Veröffentlichungen Dritter zitiert wurde, wurde stets die Quelle hierfür angegeben. Diese Dissertation ist vollständig meine eigene Arbeit, mit der Ausnahme solcher Zitate;
5. Alle wesentlichen Quellen von Unterstützung wurden benannt;
6. Wenn immer ein Teil dieser Dissertation auf der Zusammenarbeit mit anderen basiert, wurde von mir klar gekennzeichnet, was von anderen und was von mir selbst erarbeitet wurde;
7. Teile dieser Arbeit wurden zuvor veröffentlicht und zwar in:

2019

“Tuning a robust system: N,O zinc guanidine catalysts for the ROP of lactide”, P. M. Schäfer, P. McKeown, M. Fuchs, R. D. Rittinghaus, A. Hermann, J. Henkel, S. Seidel, C. Roitzheim, A. N. Ksiazkiewicz, A. Hoffmann, A. Pich, M. D. Jones, S. Herres-Pawlis, Dalton Trans., 48, 6071–6082.

“New kids in lactide polymerization: highly active robust iron guanidine complexes as superior catalysts”, R. D. Rittinghaus, P. M. Schäfer, P. Albrecht, C. Conrads, A. Hoffmann, A. N. Ksiazkiewicz, O. Bienemann, A. Pich, S. Herres-Pawlis, ChemSusChem, 12, 2161–2165.

“Heteroleptic β -ketoiminate zinc phenoxide complexes as efficient catalysts for the ring opening polymerization of lactide”, S. Gosh, P. M. Schäfer, D. Dittrich, C. Schleiper, P. Steiniger, G. Fink, A. N. Ksiazkiewicz, A. Tjaberings, C. Wölper, A. H. Gröschel, A. Pich, S. Herres-Pawlis, S. Schulz, *ChemistryOpen*, 8, 951–960.

“Towards new robust Zn(II) complexes for the ring-opening polymerization of lactide under industrial relevant conditions” P. M. Schäfer, K. Dankhoff, M. Rothmund, A. N. Ksiazkiewicz, A. Pich, R. Schobert, B. Weber, S. Herres-Pawlis, *ChemistryOpen*, 8, 1020–1026.

2018 *“Synthesis, Structures, and Catalytic Activity of Homo- and Heteroleptic Ketoiminate Zinc Complexes in Lactide Polymerization”*, P. Steiniger, P. M. Schäfer, C. Wölper, J. Henkel, A. N. Ksiazkiewicz, A. Pich, S. Herres-Pawlis, S. Schulz, *Eur. J. Inorg. Chem*, 4014–4021.

2017 *“Highly Active N,O Zinc Guanidine Catalysts for the Ring-Opening Polymerization of Lactide”*, 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*, 10, 3547–3556.

21.10.2019

Pascal M. Schäfer

Publikationen

- 2019 *"Tuning a robust system: N,O zinc guanidine catalysts for the ROP of lactide"*, P. M. Schäfer, P. McKeown, M. Fuchs, R. D. Rittinghaus, A. Hermann, J. Henkel, S. Seidel, C. Roitzheim, A. N. Ksiazkiewicz, A. Hoffmann, A. Pich, M. D. Jones, S. Herres-Pawlis, Dalton Trans., 48, 6071–6082.
- "New kids in lactide polymerization: highly active robust iron guanidine complexes as superior catalysts"*, R. D. Rittinghaus, P. M. Schäfer, P. Albrecht, C. Conrads, A. Hoffmann, A. N. Ksiazkiewicz, O. Bienemann, A. Pich, S. Herres-Pawlis, ChemSusChem, 12, 2161–2165.
- "Heteroleptic β -ketoiminate zinc phenoxide complexes as efficient catalysts for the ring opening polymerization of lactide"*, S. Gosh, P. M. Schäfer, D. Dittrich, C. Schleiper, P. Steiniger, G. Fink, A. N. Ksiazkiewicz, A. Tjaberings, C. Wölper, A. H. Gröschel, A. Pich, S. Herres-Pawlis, S. Schulz, ChemistryOpen, 8, 951–960.
- "Towards new robust Zn(II) complexes for the ring-opening polymerization of lactide under industrial relevant conditions"* P. M. Schäfer, K. Dankhoff, M. Rothmund, A. N. Ksiazkiewicz, A. Pich, R. Schobert, B. Weber, S. Herres-Pawlis, ChemistryOpen, 8, 1020–1026.
- 2018 *"Synthesis, Structures, and Catalytic Activity of Homo- and Heteroleptic Ketoiminate Zinc Complexes in Lactide Polymerization"*, P. Steiniger, P. M. Schäfer, C. Wölper, J. Henkel, A. N. Ksiazkiewicz, A. Pich, S. Herres-Pawlis, S. Schulz, Eur. J. Inorg. Chem, 4014–4021.
- 2017 *"Highly Active N,O Zinc Guanidine Catalysts for the Ring-Opening Polymerization of Lactide"*, 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, 10, 3547–3556.
- 2015 *"Metal influence on the iso- and hetero-selectivity of complexes of bipyrrrolidine derived salan ligands for the polymerization of rac-lactide"*, 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., 6, 5034–5039.
- 2014 *"Zirconium complexes of bipyrrrolidine derived salan ligands for the isoselective polymerization of rac-lactide"*, M. D. Jones, S. L. Hancock, P. McKeown, P. M. Schäfer, A. Buchard, L. H. Thomas, M. F. Mahon, J. P. Lowe, Chem. Commun., 50, 15967–15970.

Konferenzbeiträge

- 09.2018 Poster: "*N,O zinc complexes in the ring-opening polymerization of lactide*", Jahrestagung der Fachgruppe Nachhaltigen Chemie (GDCh), Aachen.
- 09.2017 Vortrag: "*Fast and robust: novel highly active N,O zinc guanidine catalysts for the ring opening polymerisation of lactide*", 3rd EuCheMS Congress on Green and Sustainable Chemistry, York, Großbritannien.
- 09.2016 Poster: "*N,O zinc complexes in the ring-opening polymerization of lactide*", 3rd EuCheMS Congress, Sevilla, Spanien.

Kurzzusammenfassung

Kunststoffe aus nachwachsenden Rohstoffen stellen eine sehr gute Alternative zu erdölbasierten Materialien dar und nehmen einen wachsenden Anteil in der Kunststoffproduktion ein. Die Polyester Polylactid (PLA) und Polycaprolacton (PCL) sind biobasierte und bioabbaubare Biokunststoffe, die aus stärkehaltigen Pflanzen hergestellt werden können. Besonders PLA ist aufgrund seiner günstigen mechanischen Eigenschaften ein guter Ersatzstoff für bestehende Kunststoffe. Es wird daher in der Verpackungsindustrie, in medizinischen Anwendungen und in der Elektronikindustrie verwendet. Die Ringöffnungspolymerisation (ROP) von Lactid (LA) im großtechnischen Maßstab wird meistens unter Verwendung des Katalysators Zinn(II)octanoat durchgeführt. Dieser Katalysator polymerisiert Lactid über einen Koordinations-Insertions-Mechanismus. Der toxische Katalysator verbleibt nach der Polymerisation *in bulk* in der Polymermatrix und akkumuliert sich nach der Kompostierung im Erdreich. Daher muss der Katalysator durch nicht-toxische Systeme ersetzt werden, um eine Gefahr für Mensch und Umwelt zu vermeiden. Neutrale *N,O*-Guanidin-Liganden und Zink als biokompatibles Metall stellen eine innovative Alternative zu dem zinnhaltigen Katalysator dar.

In dieser Dissertation werden zahlreiche nicht-toxische *N,O*-Guanidinzinkkomplexe präsentiert. Die Guanidine besitzen entweder ein aromatisches oder ein aliphatisches Rückgrat. Das aromatische Rückgrat des Liganden wurde durch unterschiedliche elektronische Substituenten an verschiedenen Positionen des Aromaten funktionalisiert, um den elektronischen Einfluss auf die katalytische Aktivität der Systeme zu untersuchen. Die Struktur der synthetisierten Zinkkomplexe wurde röntgenkristallographisch aufgeklärt und durch NMR- und IR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie untersucht. Die Aktivität der Systeme wurde anhand von Polymerisationsstudien mit technischem nicht-aufgereinigtem Lactid oder destilliertem ϵ -Caprolacton ermittelt. Hierzu wurden die Polymerisationen durch ^1H -NMR-Messungen oder *in situ*-Raman-Spektroskopie überwacht. Zur Einordnung der katalytischen Aktivität der Systeme wurden die Geschwindigkeitskonstanten k_{app} und k_{p} ermittelt. Hierbei erreichten einige Systeme den Geschwindigkeitsbereich des häufig in der Industrie verwendeten Katalysators $\text{Sn}(\text{Oct})_2$. Zudem wurde durch die Bestimmung der beiden Konstanten der Einfluss der unterschiedlichen aromatischen Substituenten auf die Aktivität in der ROP von LA herausgearbeitet. Zur näheren Aufklärung des ablaufenden Mechanismus wurden Endgruppenanalysen u.a. durch Zugabe eines Koinitiators durchgeführt. Die Analyse erfolgte durch MALDI-ToF-Messungen und ^1H - sowie ^{19}F -NMR-Spektroskopie. Im Rahmen von drei Kooperationsprojekten wurden *N,O*-Donor-Zinkkomplexe mit anionischem Ligandensystem in der ROP von Lactid *in bulk* und in Lösung auf ihre katalytische Aktivität getestet. Hierbei stand der industrielle Einsatz der Systeme bzw. die Aktivität in Lösung bei Raumtemperatur im Vordergrund.

Abstract

Plastics made from renewable raw materials are a very attractive alternative to petroleum-based materials and are playing an increasingly important role in the production of plastics. Polyesters like polylactide (PLA) and polycaprolactone (PCL) are bio-based and biodegradable bioplastics, which can be produced from starchy plants. Due to its favourable mechanical properties, PLA in particular is a good substitute for existing plastics. It is used as packaging material, in medical applications and in the electronics industry. The ring-opening polymerisation (ROP) of lactide (LA) on an industrial scale is usually carried out using the catalyst tin(II)octanoate ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$). This catalyst polymerises lactide to the polymer *via* a coordination-insertion mechanism. Besides having good polymerisation properties, the catalyst is toxic and it remains in the polymer matrix after polymerisation and accumulates in the soil after composting. Therefore, the catalyst must be replaced by non-toxic systems in order to avoid risks to organisms and nature. Neutral *N,O*-guanidine ligands and zinc as a biocompatible metal represent a good alternative to the tin-containing catalyst.

In this dissertation numerous non-toxic *N,O*-guanidine zinc complexes are presented. The guanidines have either an aromatic or an aliphatic backbone. The aromatic backbone of the guanidine was functionalised with substituents having electron-donating and electron-withdrawing properties at different positions of the aromatic backbone to investigate their electronic influence on the catalytic properties of the complexes. The structure of the synthesised zinc complexes was solved by X-ray crystallography and analysed by NMR and IR spectroscopy as well as mass spectrometry. The activity of the systems was investigated by polymerisation studies with technical non-purified lactide or distilled ϵ -caprolactone. Polymerisation was monitored by ^1H -NMR measurements or *in situ* Raman spectroscopy. The rate constants k_{app} and k_p were determined to classify the catalytic activity of the systems. Some complexes reached the activity range of the industrially used catalyst $\text{Sn}(\text{Oct})_2$. In addition, the influence of the different aromatic substituents on the activity in the ROP of LA was highlighted out by determining the two rate constants. End group analyses were carried out by adding a co-initiator to clarify the mechanism. The analysis was performed by MALDI-ToF measurements and ^1H and ^{19}F NMR spectroscopy. In three cooperation projects *N,O*-donor zinc complexes with anionic ligand systems were tested for their catalytic activity in the ROP of lactide *in bulk* and in solution. The focus was laid on the industrial applicability of the systems and the activity in solution at room temperature.

Danksagung

Mein ganz besonderer Dank gilt Prof. Dr. Sonja Herres-Pawlis für die Betreuung dieser Doktorarbeit und die damit verbundene Themenstellung. Bereits während meines Masterstudiums konnte sie mich für diese Thematik begeistern, weshalb ich nicht nur meine Masterarbeit, sondern auch meine Promotion in ihrem Arbeitskreis anfertigen wollte. Ich danke ihr für das große Vertrauen, das sie in mich steckte, Forschungsprojekte selbstständig weiter zu entwickeln und bei offenen Fragen sehr zeitnah in persönlichen Gesprächen Ideen und mögliche Lösungswege zu erhalten. Ich bin dankbar, dass ich an internationalen Tagungen teilnehmen und einen zweimonatigen Auslandsaufenthalt an der University of Bath, UK absolvieren durfte. Ich bedanke mich für die Möglichkeit, so viele Studierende und Auszubildende betreut zu haben.

Herrn Prof. Dr. Andrij Pich danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Ich danke der Hanns-Seidel-Stiftung e.V. für das erhaltene Promotionsstipendium (aus Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung, BMBF). Durch die erhaltene Förderung wurde mir ein fachlicher Ausgleich während meiner Promotion und eine finanzielle Unabhängigkeit ermöglicht.

Meinen weiteren Dank spreche ich Herrn Dr. Alexander Hoffmann für die vielen Ideen und Anregungen während meiner Promotionszeit aus. Ich danke ihm für die fachlichen Diskurse zu späterer Stunde und die hohe Hilfsbereitschaft bei fachlichen Fragestellungen. Ich danke ihm zudem für das Lösen der Kristallstrukturen und die Korrektur dieser Arbeit.

Zudem danke ich Prof. Dr. Matthew D. Jones (University of Bath, UK) für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis für einen zweimonatigen Forschungsaufenthalt. Ich danke, dass ich die ihm zur Verfügung stehende Infrastruktur an der Universität nutzen durfte und für die vielen fachlichen Gespräche und Anregungen. In diesem Zusammenhang danke ich auch Dr. Paul McKeown für die Hilfe vor Ort und den fachlichen Austausch.

An dieser Stelle bedanke ich mich auch bei Prof. Dr. Birgit Weber und Katja Dankhoff, M.Sc., (Universität Bayreuth) für die gemeinsame Kooperation und die angenehme Kommunikation im Rahmen des Projektes.

Herrn Prof. Dr. Stephan Schulz, Dr. Swarup Gosh sowie Dr. Phillip Steiniger (Universität Duisburg/Essen) danke ich für zwei erfolgreiche Kooperationsprojekte.

Für toxikologische Untersuchungen danke ich Herrn Prof. Dr. Henner Hollert und Carina Lackmann, M.Sc. (RWTH Aachen University).

Für gemeinsame Kooperationen danke ich weiterhin Andreas Ohlgeschläger, M.Sc. (Arbeitskreis Prof. Dr. M. Liauw, RWTH Aachen University) für die ersten *in situ*-Ramanspektroskopie-Messungen, Agnieszka Ksiazkiewicz, M.Sc. (Arbeitskreis Prof. Dr. A. Pich, RWTH Aachen University & DWI Aachen) für MALDI-ToF Messungen, Dr. Klaus Beckerle (Arbeitskreis Prof. Dr. J. Okuda, RWTH Aachen University) für DSC-Messungen und Brigitte Jansen (Arbeitskreis Prof. Dr. P. Kögerler, RWTH Aachen University) für TGA-Messungen.

Ich danke den verschiedenen Analytikbeauftragten des Instituts für Anorganische Chemie (Frau Brigitte Pütz, Herrn Toni Gossen, Frau Rachida Bomahrat) und des Instituts für Organische Chemie für die Durchführung der analytischen Messungen sowie die Hilfe bei fachlichen Fragestellungen. Ich danke auch Herrn Dr. Gerhard Fink für die NMR-spektroskopischen Messungen und die Hilfe bei fachlichen Fragestellungen. Frau Melanie Paul, M.Sc. und dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Ulli Englert (RWTH Aachen University) danke ich für die röntgenspektroskopischen Messungen.

Der Firma Total Corbion PLA danke ich für großzügige Lactid-Spenden.

Mein herzlichster Dank gilt auch der mechanischen Werkstatt; im besonderem Herrn Thorsten Marioneck und Herrn Peter Rong für die Hilfestellung bei praktischen Problemen. Herrn Dipl.-Ing. Peter Kaluza danke ich für die ersten Raman-Reaktor-Entwürfe. Für die Detailplanung und Fertigstellung des Raman-Reaktors danke ich Herrn Guido Kirf.

Mein Dank gilt meinen Bachelorstudierenden, Forschern und Forscherinnen sowie Auszubildenden, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Namentlich möchte ich daher erwähnen: Maximilian Schmidt, M.Sc., Martin Fuchs, M.Sc., Ruth Rittinghaus, M.Sc., Alina Hermann, M.Sc., Christoph Roitzheim, M.Sc., Johanna Henkel, B.Sc., Sebastian Seidel, B.Sc., Fabian Fink, M.Sc., Verena Kempkes, B.Sc., Regina Dietrich, B.Sc., Niklas Lothmann, Anke Braun, Helena Crützen.

Ich danke dem kompletten Arbeitskreis Herres-Pawlis und Claudia Nelleßen für die tolle Arbeitsatmosphäre und den Zusammenhalt, der mich durch die Zeit der Promotion getragen hat.

Den Korrektoren dieser Arbeit (Dr. Thomas Rösener, Melanie Paul, M.Sc. und Ruth Rittinghaus, M.Sc.) danke ich für die kritische Auseinandersetzung mit dieser wissenschaftlichen Forschung.

Zu guter Letzt danke ich meinen Eltern Lioba und Martin Schäfer, meinen Brüdern Marcel und Lucas Schäfer sowie meinem Freundeskreis und meiner Freundin Dorothea Hippe für die Unterstützung während des Studiums und meiner Promotionszeit.

„Wachet, steht im Glauben, seid mutig und seid stark!“

- 1. Korinther 16,13

Abkürzungsverzeichnis

Ac	Acetyl
aliph.	aliphatisch
arom.	aromatisch
asme	Anthranilsäuremethylester
ATRP	Atom transfer radical polymerisation
BnOH	Benzylalkohol
br	breites Signal
COSY	correlation spectroscopy (NMR)
δ	chemische Verschiebung (NMR), Deformationsschwingung (IR)
d	Dublett (NMR)
DCM	Dichlormethan
DCTB	<i>trans</i> -2-[3-(4- <i>tert</i> -butylphenyl)-2-methyl-2-propenyliden]malononitril
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMEG	Dimethylethylguanidin
ϵ -CL	ϵ -Caprolacton
eech	Ethylestercyclohexan
EA	Elementaranalyse
EI	Elektronenstoßionisation
ESI	Elektronensprayionisation
Et	Ethyl
FT-IR	Fourier-Transform-Infrarot
GPC	Gelpermeationschromatographie
Gua	Guanidin
HMF	5-(Hydroxymethyl)furan-2-carbaldehyd
HR	high resolution (Hochauflösung)
I ⁻	Base/Nukleophil
Init.	Initiator
IR	Infrarot
J	Kopplungskonstante
K	Komplex
k_{app}	apparente Geschwindigkeitskonstante
k_p	Geschwindigkeit der Polymerisation
Ko-I	Koinitiator
LA	Lactid
m	Multiplett (NMR), medium (mittel, IR)
[M]/[I]	Monomer-zu-Initiator-Verhältnis
MALDI-ToF	Matrix-Assistierte Laser-Desorption-Ionisierung mit Flugzeitanalyse
Me	Methyl
MeCN	Acetonitril
M_n	zahlengemittelte Molmasse
M_η	viskositätsgemittelte Molmasse
MS	Massenspektrometrie

M_w	massengemittelte Molmasse
ν	Streckschwingung (IR)
n	Wiederholungseinheit
NMR	nuclear magnetic resonance (Kernspinresonanzspektroskopie)
PCL	Polycaprolacton
PD	Polydispersität
PE	Polyethylen
PGA	Polyhydroxyessigsäure
PHA	Polyhydroxyalkanoat
PHB	Polyhydroxybuttersäure
PHBV	Polyhydroxyvaleriansäure
PLA	Polylactid
PP	Polypropylen
ppm	parts per million (Millionstel, NMR)
P_r	Wahrscheinlichkeit heterotaktischer Kettenverknüpfung
PS	Polystyrol
PVC	Polyvinylchlorid
q	Quartett (NMR)
R	organischer Rest
<i>rac</i>	racemisch
ROP	Ringöffnungspolymerisation
s	Singulett (NMR), strong (stark, IR)
t	Triplett (NMR)
TGA	thermogravimetrische Analyse
TMG	Tetramethylguanidin
vs	very strong (sehr stark, IR)
VS	Vilsmeier-Salz
vw	very weak (sehr schwach, IR)
w	weak (schwach, IR)

Verbindungsverzeichnis

Die Verbindungen **L1**, **L2** wurden entsprechend der Literatur resynthetisiert.^[1] Die Verbindungen **K1**, **K2**, **K3** und **K4** wurden in der eigenen Masterarbeit erstmalig synthetisiert und für diese Arbeit resynthetisiert.^[1b] Die Verbindungen **K19–K23** wurden aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. B. Weber (Universität Bayreuth) zur Verfügung gestellt. Die Verbindungen **K24–K35** stammen aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. S. Schulz (Universität Duisburg/Essen).

Liganden

L1	DMEGasme	L7	TMG5Measme
L2	TMGasme	L8	DMEG5Measme
L3	TMG4NMe ₂ asme	L9	TMG5NMe ₂ asme
L4	DMEG4NMe ₂ asme	L10	TMGeech
L5	TMG5Clasme	L11	DMEGeech
L6	DMEG5Clasme	L12	TMG2Meequ

Komplexe

K1	[ZnCl ₂ (DMEGasme)]	K19	C ₃₀ H ₃₆ N ₄ O ₁₀ Zn ₂
K2	[ZnCl ₂ (TMGasme)]	K20	C ₂₈ H ₃₂ N ₄ O ₈ Zn ₂
K3	[ZnBr ₂ (DMEGasme)]	K21	C ₂₈ H ₃₀ N ₆ O ₈ Zn ₂
K4	[ZnBr ₂ (TMGasme)]	K22	C ₂₈ H ₃₂ N ₄ O ₁₀ Zn ₂
K5	[ZnCl ₂ (TMG4NMe ₂ asme)]	K23	C ₄₀ H ₄₀ N ₄ O ₁₀ Zn ₂
K6	[ZnCl ₂ (DMEG4NMe ₂ asme)]	K24	[(MeNacac)ZnEt]
K7	[ZnCl ₂ (TMG5Clasme)]	K25	[(MeNacac)ZnOAr]
K8	[ZnBr ₂ (TMG5Clasme)]	K26	[dmap-Zn(MeNacac)Et]
K9	[ZnCl ₂ (DMEG5Clasme)]	K27	[(MeNacac) ₂ Zn]
K10	[ZnCl ₂ (DMEG5Measme)]	K28	[C ₂ -Zn-2,6-DiMeOPh]
K11	[ZnCl ₂ (TMG5Measme)]	K29	[C ₂ -Zn-3,5-DiMeOPh]
K12	[ZnBr ₂ (TMG5Measme)]	K30	[C ₂ -Zn- <i>para</i> - ⁿ Bu-OPh]
K13	[ZnCl ₂ (TMG5NMe ₂ asme)]	K31	[C ₂ -Zn-OPh]
K14	[ZnBr ₂ (TMG5NMe ₂ asme)]	K32	[C ₃ -Zn-2,6-DiMeOPh]
K15	[ZnCl ₂ (TMGeech)] · THF	K33	[C ₃ -Zn-3,5-DiMeOPh]
K16	[ZnBr ₂ (TMGeech)]	K34	[C ₃ -Zn- <i>para</i> - ⁿ Bu-OPh]
K17	[ZnCl ₂ (TMG2Meequ)]	K35	[C ₃ -Zn-OPh]
K18	[Zn(TMG2Meequ) ₂](OTf) ₂ · 2 MeCN		

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1. Isomere der Milchsäure und Stereoisomere des Lactids.....	3
Abbildung 2. Mögliche Mikrostrukturen von Polylactid. ^[43]	12
Abbildung 3. Schematische Darstellung der Methinsignale von PLA eines homonuklear entkoppelten ¹ H-NMR-Spektrums (links), sowie eine Beispieldetrate von PLA (rechts). ^[38b]	13
Abbildung 4. Ausgewählte Katalysatoren mit anionischem Ligandensystem für die ROP zyklischer Ester.	16
Abbildung 5. Ausgewählte Zinkkatalysatoren mit anionischem Ligandensystem für die ROP zyklischer Ester.	18
Abbildung 6. Mesomere Grenzstrukturen der protonierten Guanidinium-Spezies.....	20
Abbildung 7. Ausgewählte Zink-Guanidinkomplexe für die ROP von <i>rac</i> -Lactid.	22
Abbildung 8. Molekülstrukturen von K1–K4 im Festkörper.	30
Abbildung 9. DSC-Spektrum von K2.....	32
Abbildung 10. Semilogarithmische Auftragung der Polymerisation von <i>rac</i> -LA; [LA]/[Init.] = 500:1, Init. = [ZnCl ₂ (DMEGasme)] K1, T = 150 °C; Umsatzbestimmung durch ¹ H-NMR-Spektroskopie. k_{app} : $1.07 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$	34
Abbildung 11. Links: Foto einer PLA-Probe. Rechts: UV/VIS-Spektrum von PLA (18 mg, synthetisiert unter Verwendung von K1) bei 295 K in THF (3 mL).	34
Abbildung 12. Semilogarithmische Auftragung der Polymerisation von <i>rac</i> -LA; [LA]/[Init.] = 500:1, Init. = [ZnCl ₂ (DMEGasme)] K1, T = 150 °C; bestimmt durch <i>in situ</i> -Raman-Spektroskopie in einem Autoklav. k_{app} : $1.07 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$	36
Abbildung 13. Auftragung von k_{app} gegen [Init.] für K3. k_{app} -Werte für die Polymerisation von <i>rac</i> -LA; [LA]/[Init.] = 500:1, 750:1, 1000:1 und 2000:1.	37
Abbildung 14. ¹ H-NMR-Spektrum des Polymers (Polymerisation initiiert durch [ZnCl ₂ (DMEGasme)] (K1) und dem Koinitiator (3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl)methanol bei [M]/[I]/[Ko-I] = 100:1:1, 150 °C, 30 min + Zugabe des freien Koinitiators nach der Polymerisation).	38
Abbildung 15. Vergleich des ¹⁹ F-NMR-Spektrums des Polymers (Polymerisation initiiert durch [ZnCl ₂ (DMEGasme)] (K1) und dem Koinitiator (3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl)methanol bei [M]/[I]/[Ko-I] = 100:1:1, 150 °C, 30 min + Zugabe des freien Koinitiators nach der Polymerisation) und dem ¹⁹ F-NMR-Spektrum des Polymers (Polymerisation initiiert durch [ZnCl ₂ (DMEGasme)] (K1) und dem Koinitiator [3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl)methanol bei [M]/[I]/[Ko-I] = 100:1:1, 150 °C, 30 min).	38
Abbildung 16. Vergleich des ¹ H-NMR-Spektrums des Polymers (Polymerisation initiiert durch [ZnCl ₂ (DMEGasme)] (K1) und dem Koinitiator [3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl)methanol bei [M]/[I]/[Ko-I] = 100:1:1, 150 °C, 30 min + Zugabe des freien Koinitiators nach der Polymerisation) und dem ¹ H-NMR-Spektrum des Polymers (Polymerisation initiiert durch [ZnCl ₂ (DMEGasme)] (K1) und dem Koinitiator [3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl)methanol bei [M]/[I]/[Ko-I] = 100:1:1, 150 °C, 30 min).	39
Abbildung 17. MALDI-ToF-Spektrum des Polymers (Polymerisation initiiert durch [ZnCl ₂ (DMEGasme)] (K1) und dem Koinitiator [3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl)methanol ([M]/[I]/[Ko-I] = 100:1:1, 150 °C, 260 rpm, 30 min, 90 % Umsatz, techn. LA)). Für m/z 1274.3103: M(LA) _n + M(Ko-I) + M(Na ⁺) + M(H ⁺).	39
Abbildung 18. ¹ H-NMR-Spektrum des Polymers (Polymerisation initiiert durch [ZnCl ₂ (DMEGasme)] (K1) [M]/[I] = 100:1, 150 °C, 30 min).	40
Abbildung 19. Homonuklear entkoppeltes ¹ H-NMR-Spektrum (CDCl ₃ , 400 MHz) von PLA. Die Synthese des Polymers erfolgte durch Polymerisation von <i>rac</i> -LA mit K1 bei 150 °C.	41
Abbildung 20. Liganden L3–L9.	45
Abbildung 21. Molekülstrukturen von K5–K14 im Festkörper. Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht nicht dargestellt.	47
Abbildung 22. Reaktor für die Polymerisation von zyklischen Estern in der Schmelze bzw. bei hohen Temperaturen. Links: Skizze des Reaktors. Rechts: Foto vom Messaufbau.	49
Abbildung 23. Charakteristische Banden des Ramanspektrums von PLA und LA (Aufnahme eines Spektrums alle 10 Sekunden, Anregung bei 785 nm).	49
Abbildung 24. Semilogarithmische Auftragung der Polymerisation von <i>rac</i> -LA; [LA]/[Init.] = 500:1, Init. = [ZnCl ₂ (TMG4NMe ₂ asme)] K5, T = 150 °C; Umsatzbestimmung durch ¹ H-NMR-Spektroskopie.	50
Abbildung 25. Semilogarithmische Auftragung der Polymerisation von <i>rac</i> -LA; [LA]/[Init.] = 500:1, Init. = [ZnCl ₂ (TMG5Clasme)] K7, T = 150 °C; Umsatzbestimmung durch <i>in situ</i> -Raman-Spektroskopie, Doppelbestimmung. k_{app} : $2.39 \pm 0.005 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$	50
Abbildung 26. Links: Semilogarithmische Auftragung der Polymerisation von <i>rac</i> -LA mit Init. = [ZnCl ₂ (TMG5Measme)] K11; [LA]/[Init.] = 500:1 ($k_{app} = 2.95 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$), 750:1 ($k_{app} = 1.56 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$), 1000:1 ($k_{app} = 0.91 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$) und 1250:1 ($k_{app} = 0.65 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$), Init. = [ZnCl ₂ (TMG5Measme)] K11, T = 150 °C; Umsatzbestimmung durch <i>in situ</i> -Raman-Spektroskopie. Rechts: Auftragung der ermittelten k_{app} -Werte gegen [Init.] für K11; $k_p = 4.11 \times 10^{-2} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	51
Abbildung 27. Links: Semilogarithmische Auftragung der Polymerisation von nicht-gereinigtem <i>rac</i> -LA mit K13 [ZnCl ₂ (TMG5NMe ₂ asme)] [M]/[I] = 500:1 ($k_{app} = 5.48 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$), 625:1 ($k_{app} = 3.86 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$), 1000:1 ($k_{app} = 0.97 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$) und 2000:1 ($k_{app} = 0.20 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$) bei 150 °C, 260 rpm, Umsatzbestimmung durch <i>in situ</i> -IR- & Raman-Spektroskopie. Rechts: Auftragung der ermittelten k_{app} -Werte gegen [Init.] für K13; $k_p = 4.11 \times 10^{-2} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	52
Abbildung 28. Semilogarithmische Auftragung der Polymerisation von <i>rac</i> -LA; [LA]/[Ko-I]/[Init.] = 625:1:1, Init. = [ZnCl ₂ (TMG5Clasme)], Ko-I: (3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl)methanol K13, T = 150 °C; Umsatzbestimmung durch ¹ H-NMR-Spektroskopie, k_{app} : $14.14 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$	53

Abbildung 29. ^1H -NMR-Spektrum des Polymers (Polymerisation initiiert durch $[\text{ZnCl}_2(\text{TMG5NMe}_2\text{asme})]$ (K13) und dem Koinitiator (3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl)methanol bei $[\text{M}]/[\text{I}]/[\text{Ko-I}] = 50:1:1$, $150\text{ }^\circ\text{C}$, 2 min, nicht-gereinigtes <i>rac</i> -LA).	56
Abbildung 30. Synthese der Guanidine TMGeech (L10, $\text{R}^1 = \text{CH}_3$) und DMEGeech (L11, $\text{R}^1 = -\text{CH}_2\text{CH}_2-$) ausgehend von Ethyl- <i>cis</i> -2-amino-1-cyclohexancarboxylat-Hydrochlorid.	59
Abbildung 31. Molekülstrukturen von K15 und K16 im Festkörper. Wasserstoffatome und ein THF-Molekül (K15) wurden zur besseren Übersicht nicht dargestellt.	60
Abbildung 32. Semilogarithmische Auftragung der Polymerisation von L-LA; $[\text{LA}]/[\text{Init.}] = 1800:1$, $\text{Init.} = [\text{ZnCl}_2(\text{TMGeech})]$ K15, $T = 150\text{ }^\circ\text{C}$; Umsatzbestimmung durch <i>in situ</i> -Raman-Spektroskopie, $k_{\text{app}}: 1.34 \times 10^{-2}\text{ s}^{-1}$.	62
Abbildung 33. Auftragung der ermittelten k_{app} -Werte gegen $[\text{Init.}]$ für K15; $k_p = 2.67\text{ L mol}^{-1}\text{ s}^{-1}$.	63
Abbildung 34. Reaktionsordnung der Polymerisation von Lactid katalysiert durch K15. Auftragung des Logarithmus von k_{app} gegen den Logarithmus von $[\text{Init.}]$. Steigung der Regressionsgeraden: 0.962	63
Abbildung 35. Thermogramm des Komplexes $[\text{ZnCl}_2(\text{TMGeech})] \cdot \text{THF}$ (K15).	64
Abbildung 36. Abnahme der charakteristischen Ramanverschiebung von ϵ -Caprolacton bei $648\text{--}780\text{ cm}^{-1}$. Ein Polymer-Lactid-Film auf der Raman-Sonde, bedingt durch hohe Umsätze und mangelnde Durchmischung der Polymermasse nach ca. 500 s, führte zu einem sprunghaften Verlauf der Bande im Raman-Spektrum.	66
Abbildung 37. Semilogarithmische Auftragung der Polymerisation von ϵ -CL; $[\epsilon\text{-CL}]/[\text{Init.}] = 1800:1$, $\text{Init.} = [\text{ZnCl}_2(\text{TMGeech})]$ K15, $T = 150\text{ }^\circ\text{C}$; Umsatzbestimmung durch <i>in situ</i> -Raman-Spektroskopie, $k_{\text{app}}: 6.91 \times 10^{-4}\text{ s}^{-1}$.	66
Abbildung 38. Auftragung der ermittelten k_{app} -Werte gegen $[\text{Init.}]$ für K15 in der ROP von ϵ -CL; $k_p = 9.57 \times 10^{-2}\text{ L mol}^{-1}\text{ s}^{-1}$.	67
Abbildung 39. Molekülstrukturen von K17 und K18 im Festkörper. Wasserstoffatome, Triflat-Gegenionen (K18) und MeCN (K18) wurden zur besseren Übersicht nicht dargestellt.	70
Abbildung 40. Auftragung von k_{app} gegen $[\text{Init.}]$ von K20. Bedingungen: nicht-gereinigtes <i>rac</i> -LA, $150\text{ }^\circ\text{C}$, 260 rpm, $[\text{M}]/[\text{I}] = 500:1, 625:1, 1000:1, 1500:1, 2000:1$.	75
Abbildung 41. Semilogarithmische Auftragung der Polymerisation von nicht-gereinigtem <i>rac</i> -LA mit K23 $[\text{M}]/[\text{I}] = 500:1$, $150\text{ }^\circ\text{C}$, 260 rpm, Umsatzbestimmung durch <i>in situ</i> -Raman-Spektroskopie.	76
Abbildung 42. Schema der Komplexe K24 – K27.	79
Abbildung 43. Auftragung der Ringöffnungspolymerisation (ROP) von <i>rac</i> -Lactid mit den Komplexen K25 (blau) und K26 (rot): Semilogarithmische Auftragung der Polymerisation von <i>rac</i> -LA gegen die Zeit ($[\text{M}]/[\text{I}] = 100:1$, $25\text{ }^\circ\text{C}$, CDCl_3). Umsatzbestimmung durch ^1H -NMR-Spektroskopie.	81
Abbildung 44. Schema der Komplexe K28 – K35.	84
Abbildung 45. Auftragung der Ringöffnungspolymerisation (ROP) von <i>rac</i> -Lactid mit den Komplexen K28 (grau) und K32 (rot): Semilogarithmische Auftragung der Polymerisation von <i>rac</i> -LA gegen die Zeit ($[\text{M}]/[\text{I}] = 1600:1$ für K28 und $[\text{M}]/[\text{I}] = 800:1$ für K32, $25\text{ }^\circ\text{C}$, CDCl_3). Umsatzbestimmung durch ^1H -NMR-Spektroskopie.	85
Abbildung 46. Strukturen der (re-)synthetisierten Liganden L1–L12: DMEGasme (L1), TMGasme (L2), TMG4NMe ₂ asme (L3), DMEG4NMe ₂ asme (L4), TMG5Clasme (L5), DMEG5Clasme (L6), TMG5Measme (L7), DMEG5Measme (L8), TMG5NMe ₂ asme (L9), TMGeech (L10), DMEGeech (L11), TMG2Meequ (L12).	89
Abbildung 47. Strukturen der (re-)synthetisierten Komplexe K1–K18: $[\text{ZnCl}_2(\text{DMEGasme})]$ (K1), $[\text{ZnCl}_2(\text{TMGasme})]$ (K2), $[\text{ZnBr}_2(\text{DMEGasme})]$ (K3), $[\text{ZnBr}_2(\text{TMGasme})]$ (K4), $[\text{ZnCl}_2(\text{TMG4NMe}_2\text{asme})]$ (K5), $[\text{ZnCl}_2(\text{DMEG4NMe}_2\text{asme})]$ (K6), $[\text{ZnCl}_2(\text{TMG5Clasme})]$ (K7), $[\text{ZnBr}_2(\text{TMG5Clasme})]$ (K8), $[\text{ZnCl}_2(\text{DMEG5Clasme})]$ (K9), $[\text{ZnCl}_2(\text{DMEG5Measme})]$ (K10), $[\text{ZnCl}_2(\text{TMG5Measme})]$ (K11), $[\text{ZnBr}_2(\text{TMG5Measme})]$ (K12), $[\text{ZnCl}_2(\text{TMG5NMe}_2\text{asme})]$ (K13), $[\text{ZnBr}_2(\text{TMG5NMe}_2\text{asme})]$ (K14), $[\text{ZnCl}_2(\text{TMGeech})] \cdot \text{THF}$ (K15), $[\text{ZnBr}_2(\text{TMGeech})]$ (K16), $[\text{ZnCl}_2(\text{TMG2Meequ})]$ (K17), $[\text{Zn}(\text{TMG2Meequ})_2](\text{OTf})_2 \cdot 2\text{ MeCN}$ (K18).	90
Abbildung 48. Semilogarithmische Auftragung der Polymerisationen von techn. <i>rac</i> -LA $[\text{M}]/[\text{I}] = 500:1$, Initiatoren: K1, K2, K3 und K4; $T = 150\text{ }^\circ\text{C}$; bestimmt durch ^1H -NMR-Spektroskopie.	131
Abbildung 49. Semilogarithmische Auftragung der Polymerisationen von techn. <i>rac</i> -LA $[\text{M}]/[\text{I}] = 750:1$, Initiatoren: K1, K2, K3 und K4; $T = 150\text{ }^\circ\text{C}$; bestimmt durch ^1H -NMR-Spektroskopie.	131
Abbildung 50. Semilogarithmische Auftragung der Polymerisationen von techn. <i>rac</i> -LA $[\text{M}]/[\text{I}] = 1000:1$, Initiatoren: K1, K2, K3 und K4; $T = 150\text{ }^\circ\text{C}$; bestimmt durch ^1H -NMR-Spektroskopie.	132
Abbildung 51. Auftragung von k_{app} gegen $[\text{Init.}]$ für K1, K2, K3 und K4.	132
Abbildung 52. Molmassen (M_n) von PLA (gemessen <i>via</i> GPC) gegen den Monomerumsatz und Vergleich mit den theoretischen Molmassen. Bedingungen der Polymerisation: verwendeter Komplex: K1, $[\text{M}]/[\text{I}] = 500:1$, $150\text{ }^\circ\text{C}$.	133
Abbildung 53. Semilogarithmische Auftragung der Polymerisation von subl. <i>rac</i> -LA $[\text{M}]/[\text{I}] = 500:1$, Initiator: K1; $T = 150\text{ }^\circ\text{C}$; bestimmt durch ^1H -NMR-Spektroskopie.	133
Abbildung 54. Semilogarithmische Auftragung der Polymerisationen von techn. <i>rac</i> -LA (Doppelbestimmung) $[\text{M}]/[\text{I}] = 500:1$, Initiator: K13; $T = 150\text{ }^\circ\text{C}$, 260 rpm; bestimmt durch <i>in situ</i> -IR- und Raman-Spektroskopie.	134
Abbildung 55. Semilogarithmische Auftragung der Polymerisationen von techn. <i>rac</i> -LA (Doppelbestimmung) $[\text{M}]/[\text{I}] = 2000:1$, Initiator: K13; $T = 150\text{ }^\circ\text{C}$, 260 rpm; bestimmt durch <i>in situ</i> -Raman-Spektroskopie.	135
Abbildung 56. ^1H -NMR-Spektrum des Polymers (Polymerisation von nicht-gereinigtem <i>rac</i> -Lactid $[\text{M}]/[\text{I}] = 500:1$) unter Verwendung von TMG5NMe ₂ asme (L9) bei $150\text{ }^\circ\text{C}$, 260 rpm. Umsatz von 9 % nach 90 min, kein	

Polymer konnte zur näheren Charakterisierung erhalten werden). Bildung von <i>meso</i> -Lactid (1.72 ppm, d) während der Reaktion.....	136
Abbildung 57. ¹ H-NMR-Spektrum des Polymers (Polymerisation von nicht-gereinigtem <i>rac</i> -Lactid ([M]/[I]/[Ko-I] = 500:1:1) unter Verwendung von TMG5NMe ₂ asme (L9) und [3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl]methanol bei 150 °C, 260 rpm. Umsatz von 9 % nach 90 min, kein Polymer konnte zur näheren Charakterisierung erhalten werden). Bildung von <i>meso</i> -Lactid (1.72 ppm, d) während der Reaktion.....	136
Abbildung 58. ¹ H-NMR-Spektrum des Polymers (Polymerisation initiiert mit K13 und dem Koinitiator [3,5-Bis(trifluormethyl)- phenyl]methanol ([M]/[I]/[Ko-I] = 50:1:1), 2 min, 150 °C, 260 rpm, nicht-gereinigtes Lactid, $M_n = 10\,000\text{ g mol}^{-1}$, $PD = 1.2$, Umsatz: 94 %).	137
Abbildung 59. ¹⁹ F-NMR-Spektrum des Polymers (Polymerisation initiiert mit K13 und dem Koinitiator [3,5-Bis(trifluormethyl)- phenyl]methanol ([M]/[I]/[Ko-I] = 50:1:1), 2 min, 150 °C, 260 rpm, nicht-gereinigtes Lactid, $M_n = 10\,000\text{ g mol}^{-1}$, $PD = 1.2$, Umsatz: 94 %).	137
Abbildung 60. Homonuklear entkoppeltes ¹ H-NMR-Spektrum (CDCl ₃ , 400 MHz) von PLA. Die Synthese des Polymers erfolgte durch Polymerisation von <i>rac</i> -LA mit K13 bei 150 °C.....	138
Abbildung 61. Semilogarithmische Auftragung der Polymerisation von techn. <i>rac</i> -LA [M]/[I] = 500:1, Initiator: K19; $T = 150\text{ °C}$, 260 rpm; bestimmt durch <i>in situ</i> -Raman-Spektroskopie.	139
Abbildung 62. Semilogarithmische Auftragung der Polymerisationen von techn. <i>rac</i> -LA, Initiator: K20; $T = 150\text{ °C}$, 260 rpm; bestimmt durch <i>in situ</i> -Raman-Spektroskopie.	139
Abbildung 63. Semilogarithmische Auftragung der Polymerisation von techn. <i>rac</i> -LA [M]/[I] = 500:1, Initiator: K22; $T = 150\text{ °C}$, 260 rpm; bestimmt durch <i>in situ</i> -Raman-Spektroskopie.	140
Abbildung 64. Semilogarithmische Auftragung der Polymerisation von techn. <i>rac</i> -LA [M]/[I] = 500:1, Initiator: K23; $T = 150\text{ °C}$, 260 rpm; bestimmt durch <i>in situ</i> -Raman-Spektroskopie.	141
Abbildung 65. MALDI-ToF-Spektrum für des Polymers (Polymerisation initiiert durch [ZnCl ₂ (TMG5NMe ₂ asme)] (K13) und dem Koinitiator 3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl]methanol ([M]/[I]/[Ko-I] = 100:1:1, 150 °C, 260 rpm, 1.5 min, 79 % Umsatz, techn. LA, $M_n = 17\,000\text{ g mol}^{-1}$, $PD = 1.2$)).	142
Abbildung 66. MALDI-ToF-Spektrum von PLA erhalten durch Polymerisation von <i>rac</i> -LA und K22 bei einem Verhältnis von 70:1 bei 150 °C und 260 rpm. Ligand (C ₁₂ H ₁₃ N ₂ O ₃) = 11.15 %, OH = 11.18 %, Zink + Ligand (C ₁₂ H ₁₃ N ₂ O ₃ Zn) = 25.44 %, Acetat (C ₂ H ₃ O ₂) = 33.23 %.	143
Abbildung 67. MALDI-ToF-Spektrum von PLA erhalten durch Polymerisation von <i>rac</i> -LA und K25 bei einem Verhältnis von 100:1 bei 26 °C in CDCl ₃	143
Abbildung 68. MALDI-ToF-Spektrum von PLA erhalten durch Polymerisation von <i>rac</i> -LA und K25 bei einem Verhältnis von 100:1 bei 26 °C in CDCl ₃	144
Abbildung 69. MALDI-ToF-Spektrum von PLA erhalten durch Polymerisation von <i>rac</i> -LA und K25 bei einem Verhältnis von 100:1 bei 26 °C in CDCl ₃	144
Abbildung 70. MALDI-ToF-Spektrum von PLA erhalten durch Polymerisation von <i>rac</i> -LA und K26 bei einem Verhältnis von 100:1 bei 26 °C in CDCl ₃	145
Abbildung 71. MALDI-ToF-Spektrum von PLA erhalten durch Polymerisation von <i>rac</i> -LA und K26 bei einem Verhältnis von 100:1 bei 26 °C in CDCl ₃	145
Abbildung 72. MALDI-ToF-Spektrum von PLA erhalten durch Polymerisation von <i>rac</i> -LA und K26 bei einem Verhältnis von 100:1 bei 26 °C in CDCl ₃	146
Abbildung 73. MALDI-ToF-Spektrum von PLA erhalten durch Polymerisation von <i>rac</i> -LA und K26 bei einem Verhältnis von 100:1 bei 26 °C in CDCl ₃	146
Abbildung 74. Semilogarithmische Auftragung der Polymerisation von subl. <i>rac</i> -LA [M]/[I] = 1600:1 pro Komplex, Initiator: K28; $T = 26\text{ °C}$, CDCl ₃ ; bestimmt durch <i>in situ</i> - ¹ H-NMR-Spektroskopie.....	147
Abbildung 75. Semilogarithmische Auftragung der Polymerisation von subl. <i>rac</i> -LA [M]/[I] = 800:1 pro Komplex, Initiator: K29; $T = 26\text{ °C}$, CDCl ₃ ; bestimmt durch <i>in situ</i> - ¹ H-NMR-Spektroskopie.....	147
Abbildung 76. Semilogarithmische Auftragung der Polymerisation von subl. <i>rac</i> -LA [M]/[I] = 800:1 pro Komplex, Initiator: K30; $T = 26\text{ °C}$, CDCl ₃ ; bestimmt durch <i>in situ</i> - ¹ H-NMR-Spektroskopie.....	148
Abbildung 77. Semilogarithmische Auftragung der Polymerisation von subl. <i>rac</i> -LA [M]/[I] = 800:1 pro Komplex, Initiator: K31; $T = 26\text{ °C}$, CDCl ₃ ; bestimmt durch <i>in situ</i> - ¹ H-NMR-Spektroskopie.....	148
Abbildung 78. Semilogarithmische Auftragung der Polymerisation von subl. <i>rac</i> -LA [M]/[I] = 800:1 pro Komplex, Initiator: K32; $T = 26\text{ °C}$, CDCl ₃ ; bestimmt durch <i>in situ</i> - ¹ H-NMR-Spektroskopie.....	149
Abbildung 79. Semilogarithmische Auftragung der Polymerisation von subl. <i>rac</i> -LA [M]/[I] = 800:1 pro Komplex, Initiator: K33; $T = 26\text{ °C}$, CDCl ₃ ; bestimmt durch <i>in situ</i> - ¹ H-NMR-Spektroskopie.....	149
Abbildung 80. Semilogarithmische Auftragung der Polymerisation von subl. <i>rac</i> -LA [M]/[I] = 800:1 pro Komplex, Initiator: K34; $T = 26\text{ °C}$, CDCl ₃ ; bestimmt durch <i>in situ</i> - ¹ H-NMR-Spektroskopie.....	150
Abbildung 81. Semilogarithmische Auftragung der Polymerisation von subl. <i>rac</i> -LA [M]/[I] = 800:1 pro Komplex, Initiator: K35; $T = 26\text{ °C}$, CDCl ₃ ; bestimmt durch <i>in situ</i> - ¹ H-NMR-Spektroskopie.....	150
Abbildung 82. MALDI-ToF-Spektrum von L-PLA erhalten durch Polymerisation von L-LA und K28 bei einem Verhältnis von 50:1 bei 25 °C in CH ₂ Cl ₂	151
Abbildung 83. Molekülstrukturen von [ZnCl ₂ (DMEGasme)] (K1, <i>links</i>) und [ZnCl ₂ (TMGasme)] (K2, <i>rechts</i>). Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.....	152
Abbildung 84. Molekülstrukturen von [ZnBr ₂ (DMEGasme)] (K3, <i>links</i>) und [ZnBr ₂ (TMGasme)] (K4, <i>rechts</i>). Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.....	153
Abbildung 85. Molekülstrukturen von [ZnCl ₂ (TMG4NMe ₂ asme)] (K5, <i>links</i>) und [ZnCl ₂ (DMEG4NMe ₂ asme)] (K6, <i>rechts</i>). Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.....	154

Abbildung 86. Molekülstrukturen von $[\text{ZnCl}_2(\text{TMG5Clasme})]$ (K7, <i>links</i>) und $[\text{ZnBr}_2(\text{TMG5Clasme})]$ (K8, <i>rechts</i>). Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.	155
Abbildung 87. Molekülstrukturen von $[\text{ZnCl}_2(\text{DMEG5Clasme})]$ (K9, <i>links</i>) und $[\text{ZnCl}_2(\text{DMEG5Measme})]$ (K10, <i>rechts</i>). Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.	156
Abbildung 88. Molekülstrukturen von $[\text{ZnCl}_2(\text{TMG5Measme})]$ (K11, <i>links</i>) und $[\text{ZnBr}_2(\text{TMG5Measme})]$ (K12, <i>rechts</i>). Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.	157
Abbildung 89. Molekülstrukturen von $[\text{ZnCl}_2(\text{TMG5NMe}_2\text{asme})]$ (K13, <i>links</i>) und $[\text{ZnBr}_2(\text{TMG5NMe}_2\text{asme})]$ (K14, <i>rechts</i>). Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.	158
Abbildung 90. Molekülstrukturen von $[\text{ZnCl}_2(\text{TMGeech})] \cdot \text{THF}$ (K15, <i>links</i>) und $[\text{ZnBr}_2(\text{TMGeech})]$ (K16, <i>rechts</i>). Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.	159
Abbildung 91. Molekülstrukturen von $[\text{ZnCl}_2(\text{TMG2Meequ})]$ (K17, <i>links</i>) und $[\text{Zn}(\text{TMG2Meequ})_2](\text{OTf})_2 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (K18, <i>rechts</i>). Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.	160
Abbildung 92. Molekülstruktur von H-TMGasme (KL2). Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.	161

Schemataverzeichnis

Schema 1. Lebenszyklus von Lactid.	4
Schema 2. Lebenszyklus von ϵ -Caprolacton. ^[14]	5
Schema 3. Kationische Ringöffnung von Lactid unter Verwendung von Trifluormethansulfonsäure. ^[27a]	6
Schema 4. Anionische Ringöffnung von Lactid durch Basen/Nukleophile. ^[29]	7
Schema 5. Anionische Ringöffnung initiiert durch Lithiumdiisopropylamid (LDA). ^[30]	7
Schema 6. Organokatalytische Ringöffnung von Lactid unter Verwendung des Guanidins TBD. ^[37b]	8
Schema 7. Koordinations-Insertions-Mechanismus von Lactid. ^[38a]	9
Schema 8. Intra- (oben) und Intermolekulare Umesterungen (unten).	10
Schema 9. Gleichgewichtseinstellung von Zinn(II)-2-ethylhexanoat ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) und einem Alkohol (ROH). ^[48]	15
Schema 10. Bildung des Chlorformamidiniumchlorids. ^[71-72]	21
Schema 11. Synthese eines Bis- und Hybridguanidins. ^[71-72]	21
Schema 12. Synthese von DMEGasme (L1, $\text{R}^1 = -\text{CH}_2\text{CH}_2-$) und TMGasme (L2, $\text{R}^1 = -\text{CH}_3$).	30
Schema 13. Ringöffnungspolymerisation (ROP) von Lactid.	33
Schema 14. Synthese der Hybridguanidine TMG/DMEG4NMe ₂ asme (L3 & L4), TMG/DMEG5Clasme (L5 & L6), TMG/DMEG5Measme (L7 & L8) und TMG5NMe ₂ asme (L9).	43
Schema 15. ROP von ϵ -Caprolacton zu PCL.	65
Schema 16. Syntheseroute des Guanidins TMG2Meequ (L12) ausgehend von 2-Methyl-8-nitrochinolin.	69
Schema 17. Synthese der Zinkkomplexe K19–K23.	73

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°].	31
Tabelle 2. Polymerisationsdaten für <i>rac</i> -LA mit den Initiatoren K1–K4 unter Verwendung der „Schlenkrohr“-Polymerisationstechnik. ^[a]	35
Tabelle 3. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°).	46
Tabelle 4. Polymerisationsdaten für <i>rac</i> -LA mit Katalysator K11. ^[a]	51
Tabelle 5. Polymerisationsdaten für <i>rac</i> -LA mit Katalysator K13. ^[a]	52
Tabelle 6. Polymerisationsdaten für <i>rac</i> -LA mit den Katalysatoren K5, K7, K11 und K13. ^[a]	53
Tabelle 7. Polymerisation von <i>rac</i> -Lactid mit K13 unter Verwendung der „Schlenkrohr“-Polymerisationstechnik. ^[a]	54
Tabelle 8. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°].	61
Tabelle 9. Polymerisationsdaten für <i>rac</i> -LA mit Katalysator K15. ^[a]	62
Tabelle 10. Polymerisationsdaten für L-LA mit Katalysator K15. ^[a]	64
Tabelle 11. Polymerisationsdaten für ϵ -Caprolacton mit Katalysator K15. ^[a]	67
Tabelle 12. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°].	71
Tabelle 13. Polymerisationsdaten für <i>rac</i> -LA mit den Komplexen K19, K20, K22 & K23. ^[a]	74
Tabelle 14. Polymerisationsdaten für <i>rac</i> -LA mit Katalysator K20. ^[a]	75
Tabelle 15. Polymerisationsdaten für <i>rac</i> -LA mit den Komplexen K24–K27.	82
Tabelle 16. Polymerisationsdaten für die Kinetiken durchgeführt mit K28–K35. ^[a]	86

Tabelle 17. Übersicht über die verschiedenen Einwaagen der Polymerisationen von <i>rac</i> -LA in Lösung unter Verwendung von K28–K35.	126
Tabelle 18. Polymerisationsdaten für <i>rac</i> -LA mit Katalysator K13. ^[a]	134
Tabelle 19. Polymerisationsdaten für <i>rac</i> -LA mit Katalysator K13. ^[a]	135
Tabelle 20. Polymerisationsdaten für <i>rac</i> -LA mit Katalysator K20. ^[a]	140
Tabelle 21. MALDI-ToF-Ergebnisse der Polymere erhalten durch Polymerisation von L-LA und K28–K35 bei einem Verhältnis von 50:1 bei 25 °C in CH ₂ Cl ₂	151

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1. Biokunststoffe	1
1.2. Polylactid und Polycaprolacton	3
1.2.1. Darstellung von Lactid	3
1.2.2. Darstellung von ϵ -Caprolacton	4
1.3. Ringöffnungspolymerisation	5
1.3.1. Kationische Polymerisation	6
1.3.2. Anionische Polymerisation	7
1.3.3. Organokatalytische Polymerisation	8
1.3.4. Koordinations-Insertions-Mechanismus	9
1.3.5. Umesterungen als Nebenreaktionen	10
1.3.6. Stereokontrolle in der Ringöffnungspolymerisation	10
1.3.7. Kinetik der kontrollierten Ringöffnungspolymerisation zyklischer Ester	13
1.4. Katalysatoren für die ROP von Lactid	14
1.4.1. Industrielle Polymerisation	14
1.4.2. Bedeutende Katalysatoren in der Literatur	16
1.4.3. Zinkbasierte Katalysatoren	18
1.4.4. Guanidin-Metallkomplexe als Katalysatoren	20
2. Zielsetzung und Gliederung	25
2.1. Motivation und Ziel der Arbeit	25
2.2. Gliederung der Forschungsergebnisse	26
3. Ergebnisse und Diskussion	29
3.1. Neutrale und robuste <i>N,O</i> -Guanidin-Zinkkomplexe für die ROP von <i>rac</i> -Lactid	29
3.1.1. Resynthese der Hybridguanidine DMEGasme und TMGAsme	29
3.1.2. Resynthese der Komplexe K1-K4	30
3.1.3. Katalytische Polymerisation von Lactid	33
3.1.4. Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k_p	36
3.1.5. Mechanistische Untersuchungen der Polymerisation	37
3.1.6. Zusammenfassung der Forschungsergebnisse	41
3.2. Modifizierte asme-Hybridguanidine als Liganden für Zinkkomplexe in der ROP von zyklischen Estern	43
3.2.1. Synthese der Guanidine TMG/DMEG4NMe ₂ asme, TMG/DMEG5Clasme, TMG/DMEG5Measme & TMG5NMe ₂ asme	43
3.2.2. Synthese der Komplexe	45
3.2.3. Katalytische Polymerisation von Lactid	48
3.2.4. Zusammenfassung der Ergebnisse	57
3.3. Aliphatische Guanidine mit <i>N,O</i> -Donorfunktion	59
3.3.1. Synthese der Guanidine TMGeech (L10) und DMEGeech (L11)	59
3.3.2. Synthese von [ZnCl ₂ (TMGeech)] · THF (K15) & [ZnBr ₂ (TMGeech)] (K16)	60
3.3.3. Polymerisation von Lactid	61
3.3.4. Polymerisation von ϵ -Caprolacton	65
3.3.5. Zusammenfassung der Forschungsergebnisse	67
3.4. Chinolin-Pincer-Ligand	69
3.4.1. Synthese von TMG2Meequ	69
3.4.2. Synthese der Zinkkomplexe K17 & K18	70
3.4.3. Katalytische Aktivität von K17 & K18	72
3.4.4. Zusammenfassung der Ergebnisse	72
3.5. Schiff-Base-ähnliche Zinkkatalysatoren für die ROP von LA	73
3.5.1. Synthese der Zinkkomplexe mit anionischem Ligandengerüst	73
3.5.2. Bestimmung der katalytischen Aktivität in der ROP von Lactid	74
3.5.3. Zusammenfassung der Projektergebnisse	77

3.6.	Zink-Ketoiminat-Komplexe für die ROP von <i>rac</i> -LA.....	79
3.6.1.	Synthese der Zink-Ketoiminat-Komplexe	79
3.6.2.	Polymerisationsergebnisse	80
3.6.3.	Zusammenfassung der Kooperationsergebnisse.....	82
3.7.	β -Ketoiminat-Zink-Phenoxidkomplexe für die ROP von LA	83
3.7.1.	Synthese der β -Ketoiminat-Zink-Phenoxidkomplexe	83
3.7.2.	Kinetische und mechanistische Untersuchungen der Komplexe in der ROP von <i>rac</i> -LA	84
3.7.3.	Zusammenfassung der Kooperationsergebnisse.....	87
4.	Zusammenfassung und Ausblick	89
4.1.	Zusammenfassung der Forschungsergebnisse	89
4.2.	Ausblick.....	93
5.	Experimenteller Teil	95
5.1.	Allgemeines	95
5.2.	Physikalische Methoden	96
5.2.1.	Massenspektrometrie	96
5.2.2.	IR-Spektroskopie	97
5.2.3.	Elementaranalyse (EA)	97
5.2.4.	NMR-Spektroskopie	97
5.2.5.	Gelpermeationschromatographie (GPC).....	98
5.2.6.	Reaktionsüberwachung	98
5.2.7.	Einkristall-Röntgenstrukturanalyse.....	98
5.2.8.	Thermogravimetrische Analyse (TGA).....	99
5.2.9.	Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC).....	99
5.3.	Experimentelle Durchführung	100
5.3.1.	Synthese der Vorstufen L3–L9.....	100
5.3.2.	Allgemeine Synthesevorschrift für Hybridguanidine.....	108
5.3.3.	Synthese der Zinkkomplexe	115
5.3.4.	Polymerisationen	123
6.	Literaturverzeichnis	127
7.	Anhang	131

1. Einleitung

Das Wort „Kunststoffe“ ist im heutigen deutschen Sprachraum ein weit verbreiteter Begriff und beschreibt im Wesentlichen die von *Hermann Staudinger* definierte „hochmolekulare“ oder auch makromolekulare Chemie.^[2] Ursprünglich entstammt das Wort „Kunststoffe“ aus der gleichnamigen Zeitschrift von *Ernst Richard Escales*, die sich in dieser Zeit neuen Materialien wie Kunstfasern, Kautschuk, Kunstharzen und Zellstofferzeugnissen widmete. Erst Mitte des 20. Jahrhunderts konnte sich die Benennung in der wissenschaftlichen Welt und der breiten Bevölkerung als Oberbegriff einer chemischen Klasse durchsetzen.^[3]

In der industriellen Produktion stehen die synthetischen Kunststoffe im Vordergrund. Sie sind im Alltag der Menschen heutzutage kaum mehr wegzudenken und finden Einsatz in der Verpackungsindustrie, Medizin, Elektronik und in Verkehrsmitteln. Seit dem Jahr 2015 werden jährlich schätzungsweise 380 Millionen Tonnen Kunststoffe aus Rohöl synthetisiert. Die häufigsten Synthesekunststoffe sind dabei Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Polystyrol (PS) und Polyvinylchlorid (PVC). Der Bedarf an diesen Materialien ist nach wie vor steigend und stellt die Menschheit aufgrund der knapper werdenden Erdöle Ressourcen vor große Herausforderungen.^[4] Die Materialien zeichnen sich, im Gegensatz zu ihrem Verwendungszweck, in der Regel durch eine hohe Lebenszeit aus, weshalb eine zunehmende Verschmutzung unseres Planeten zu beobachten ist. Durch die Küstenstreifen und Flüsse gelangen im Jahr bis zu 15 Millionen Tonnen der Materialien in die Ozeane und bilden sichtbare Müllteppiche.^[4-5] Durch mechanische und photochemische Zerkleinerung der Kunststoffe bilden sich Mikroplastikpartikel, die durch Lebewesen aufgenommen und im Gewebe abgelagert werden. Durch die Nahrungskette erreichen sie auch den menschlichen Körper, wobei die dadurch entstehenden Folgen noch nicht absehbar sind.^[6]

1.1. Biokunststoffe

Eine Lösung zur Vermeidung von konventionellen Kunststoffen sind Biokunststoffe, die biologisch abgebaut werden können. Die Kompostierbarkeit von Biokunststoffen ist gesetzlich eindeutig geregelt und durch die Europäische Norm DIN EN 13432 festgelegt. Ein kompostierbarer Biokunststoff muss laut Norm innerhalb von 90 Tagen zu 90 % so abgebaut sein, dass nach dem Sieben durch ein 2 mm Sieb nicht mehr als 10 % Rückstand zu seiner Ursprungsmasse verbleibt.^[7] Diese Angaben beziehen sich auf die Kompostierung eines Stoffes unter industriellen Bedingungen. Hierbei werden Faktoren wie die Temperatur, pH-Wert, Feuchtigkeit und bakterielle Zusammensetzung optimal eingestellt, um eine zeitnahe und effektive Kompostierung zu erreichen.

Der Begriff „Biokunststoffe“ ist aber nicht zu verwechseln mit der Bezeichnung „Biopolymer“. Während sich das Wort „Biopolymer“ auf natürlich vorkommende Polymere wie Polysaccharide und Proteine bezieht, beschreibt das Wort „Biokunststoff“ synthetisch hergestellte Polymere, die aus bioverfügbaren Quellen, also natürlichen Rohstoffen, stammen oder deren Polymer biologisch abbaubar, demnach kompostierbar ist. Der Begriff wird also auch für Polymere verwendet, die zwar aus bioverfügbaren Materialien hergestellt werden können, jedoch nicht kompostierbar sind, wie z.B. Bio-PE und Bio-PP. Wiederum solche Kunststoffe, die lediglich aus Rohöl hergestellt werden, sich in der der Natur jedoch zeitnah abbauen lassen, fallen auch unter die Kategorie der Biokunststoffe.^[8]

Biokunststoffe, die aus bioverfügbaren Materialien gewonnen werden können und zeitnah abgebaut werden, sind beispielsweise Polyester wie Polymilchsäure (Polylactid, PLA), Polycaprolacton (PCL), Polyglycolsäure (Polyglycolid, PGA) und Polyhydroxybuttersäure (Polyhydroxybutyrate, PHB), aber auch Polysaccharide wie Cellulose und Stärke.^[9] Mit einer Jahresproduktion von 2.05 Millionen Tonnen, was einem Marktanteil von 1 % entspricht, nehmen die Biokunststoffe derzeit noch einen sehr geringen Teil in der Kunststoffproduktion ein. Während 60 % der hergestellten Biokunststoffe für Verpackungsmaterialien verwendet werden, fallen 40 % für landwirtschaftliche, pharmazeutische und medizinische Zwecke an.^[10] So findet PGA vor allem Einsatz als Nahtmaterial in der medizinischen Versorgung. Die Hydrophilie und der enzymatische Abbau im menschlichen Körper sind als besondere Eigenschaften des Materials hervorzuheben.^[11] In seinen Eigenschaften ähnelt PHB hingegen denen von Polypropylen, dennoch ist das Material deutlich kristalliner. Es eignet sich daher als Teil eines Copolymers wie PHBV (Poly-3-hydroxybutyrat-co-3-hydroxyvalerat) oder für PLA-Blends.^[10b, 12] PLA hingegen findet hauptsächlich Verwendung in der Verpackungsindustrie und als Folie. Es ersetzt damit petrochemisch-basierte Kunststoffe wie PET, PE, PP, PS und PVC. Weitere Anwendungen sind Verschalungen für Mobiltelefone, Becher, Textilien und Teile für die Automobilindustrie. Zudem wird PLA-Granulat als Ausgangsmaterial für die 3D-Drucktechnik genutzt.^[8, 13] Der Werkstoff Polycaprolacton (PCL) kann erst seit kurzem als biobasierter und bioabbaubarer Kunststoff in die Liste der Biokunststoffe aufgenommen werden. Durch die Möglichkeit ϵ -Caprolacton wirtschaftlich sinnvoll aus nachwachsenden Rohstoffen zu gewinnen, wird dieser den Kriterien der Kunststoffklasse gerecht.^[14] PCL wird, ähnlich wie PLA, in der Verpackungsindustrie und Arzneimittelvergabe eingesetzt. Mit PLA bildet PCL, welches sehr gegensätzliche physikalische Eigenschaften aufweist, die Möglichkeit für ganz neue Materialien mit interessanten Eigenschaften.^[15]

1.2. Polylactid und Polycaprolacton

1.2.1. Darstellung von Lactid

Den Ausgangsstoff für Lactid bildet die Milchsäure (Abbildung 1), welche im Jahre 1780 erstmals von dem Chemiker *Carl Wilhelm Scheele* durch Isolation aus saurer Milch gewonnen werden konnte.^[16] Die industrielle Herstellung der Milchsäure gelingt durch einen Fermentationsprozess von Maisstärke oder Zuckerrohr (Schema 1). Generell eignen sich sowohl reine Monosaccharide als auch Polysaccharide für den Fermentationsprozess. Am häufigsten werden jedoch Glukose und Saccharose verwertet. Das natürliche Isomer der Milchsäure, das durch die Verwendung der Bakterien *Lactobacillus delbrueckii* oder *Lactobacillus amylophilus* im Fermentationsprozess entsteht, ist die L-Milchsäure. Die Darstellung von zwei Milchsäuremolekülen zeichnet sich durch ihre optimale Atomeffizienz bei der Verwendung von Hexosen aus.^[17] Die Herstellung enantiomerenreiner D-Milchsäure ist ebenso relevant, da je nach Einsatz des jeweiligen Isomers in der Polymerisation Stereokonfigurationen im Polymer erhalten werden, die über die physikalischen Polymereigenschaften entscheiden.^[18] Die Gewinnung der beiden Isomere gelingt chemokatalytisch ausgehend von racemischer Milchsäure durch enantioselektive Hydrolyse unter Verwendung der *Candida rugosa*-Lipase (CRL) oder durch Chromatographie.^[19]

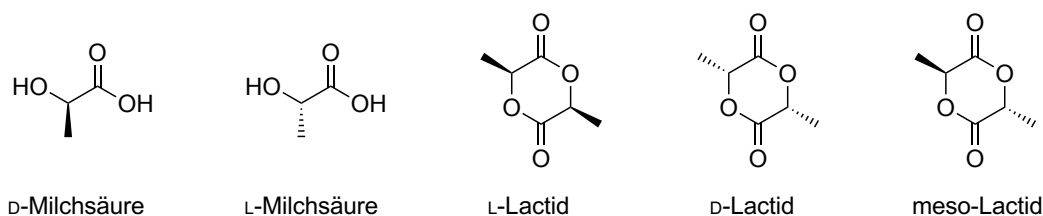
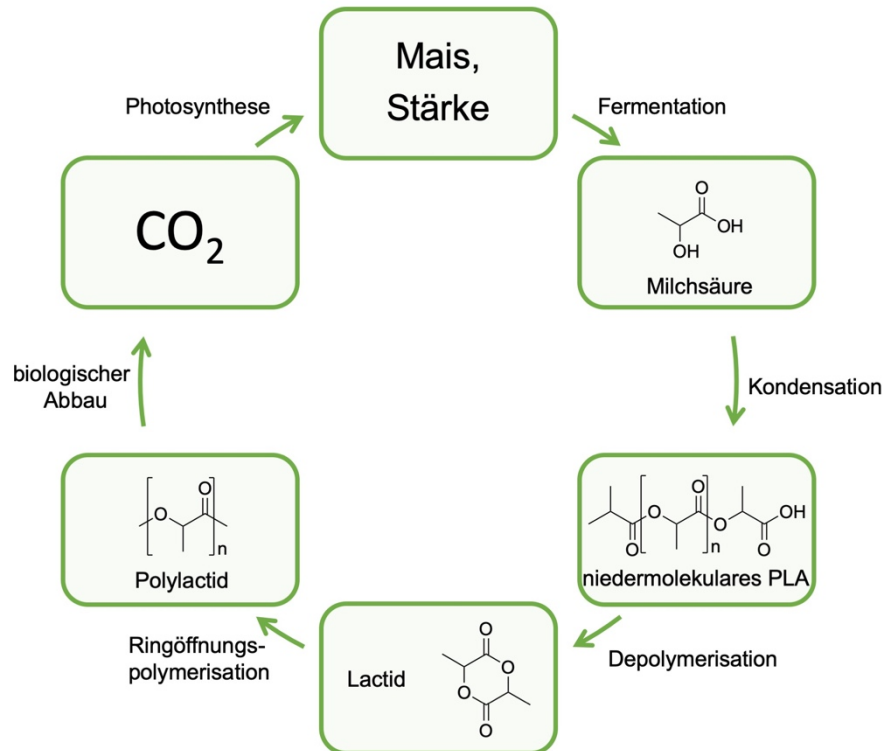


Abbildung 1. Isomere der Milchsäure und Stereoisomere des Lactids.

Aus zwei Milchsäurebausteinen wird dann in einem zweistufigen Verfahren Lactid gebildet. Durch eine Polykondensation der Milchsäure bildet sich zunächst unter Wasserabspaltung ein Präpolymer, das Oligolactide mit 10-70 Wiederholungseinheiten besitzt. Durch verminderten Druck und Temperaturen um die 180 °C lässt sich das Kondensationsprodukt Wasser entfernen. Anschließend werden die Oligomere thermisch gecrackt, wobei der zyklische Diester Lactid gebildet wird. Der Cracking-Prozess umfasst eine intramolekulare Umesterung bei der Katalysatoren auf Zinnbasis wie $\text{Sn}(\text{Oct})_2$, SnHPO_3 und SnO verwendet werden.^[20] Industrielle Hersteller von Lactid sind die Unternehmen *Total Corbion PLA*, *NatureWorks* und *Futero*.



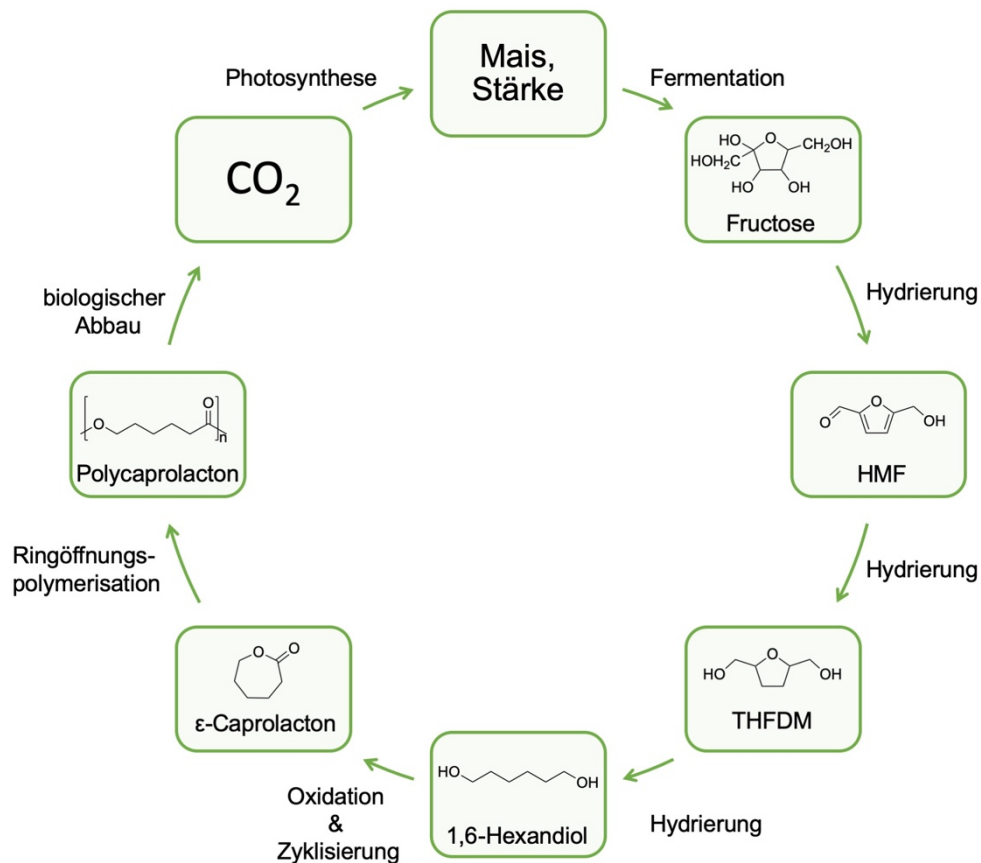
Schema 1. Lebenszyklus von Lactid.

Das erhaltene Lactid trägt jedoch einige Verunreinigungen mit sich, die durch fraktionelle Destillation industriell entfernt werden müssen.^[21] Typischerweise ist das Lactid durch Wasser, Milchsäure, Oligomere der Milchsäure und *meso*-Lactid verunreinigt. Nach dem Aufreinigungsprozess der Firma *Total Corbion PLA* ist die Wasserkonzentration unter 0.03 %, die Konzentration von *meso*-LA unter 2 % und die Konzentration der freien Säure unter einem Wert von 7 meq kg^{-1} gesunken.^[22] Diese Qualität des Lactids wird häufig als „technisches Lactid“ definiert. In der Forschung erfolgen meist weitere Aufreinigungen, um die Verunreinigungen zu minimieren. Durch Umkristallisieren in heißem Toluol liegt das Lactid nach Trocknen unter Hochvakuum deutlich reiner vor. Eine höhere Qualität kann jedoch durch Sublimation im Hochvakuum erzielt werden.^[23]

1.2.2. Darstellung von ϵ -Caprolacton

Die industrielle Synthese von ϵ -Caprolacton geschieht in der Regel über eine Baeyer-Villiger-Oxidation von erdölbasiertem Cyclohexanon mit Peroxyessigsäure, welches durch Hydrierung von Benzol und einem konsekutiven Raschig-Prozess gewonnen wird (Schema 2). Das entstandene ϵ -Caprolacton wird durch Aminierung zum ϵ -Caprolactam umgewandelt, welches hauptsächlich für die Nylon-6-Produktion weiterverwendet wird. Kürzlich zeigten *Thaore et al.* eine nachhaltige Syntheseroute unter industriellen Bedingungen ausgehend von

biobasierten Rohstoffen, die eine deutlich bessere CO_2 -Bilanz im Vergleich mit früheren Synthesewegen vorweist.^[14] Durch Fermentation von Maisstroh wird D-Fructose gewonnen, die in 5-Hydroxymethylfurfural (5-HMF) umgewandelt wird. Eine anschließende Hydrierung mit Ruthenium- oder Raney-Nickel-Katalysatoren liefert Tetrahydro-2,5-furandimethanol (THFDM). Durch erneute Hydrierung kann 1,6-Hexandiol gewonnen werden, das unter Oxidation und Wasserabspaltung zum ϵ -Caprolacton zyklisiert werden kann.^[24]



Schema 2. Lebenszyklus von ϵ -Caprolacton.^[14]

1.3. Ringöffnungspolymerisation

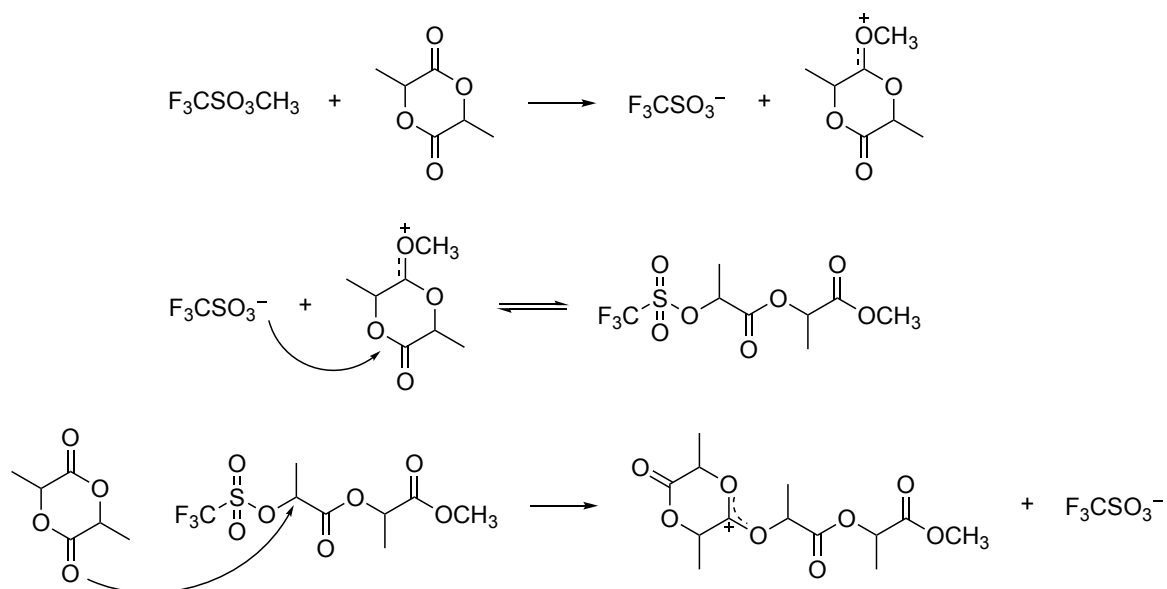
Die Polymerisation zu Polylactid ist grundsätzlich über zwei verschiedene Methoden zugänglich. Ausgehend von reiner Milchsäure ist die Synthese des entsprechenden Polymers über eine direkte Kondensationsreaktion möglich. Diese Form der Polymerisation bringt jedoch einige Nachteile mit sich. Das anfallende Kopplungsprodukt Wasser stört in der Gleichgewichtsreaktion die Bildung hoher Molmassen des Polylactids. Um die Bildung kurzer Ketten zu vermeiden, muss das Wasser aufwendig entfernt werden. Die gebildeten Oligomere werden anschließend in einer Schmelzpolymerisation zu längeren PLA-Strängen weiterpolymerisiert. Hierbei können Nebenreaktionen stattfinden, die zu einer breiten Verteilung der Molmassen führen. Eine Kontrolle der Polymerisation ist schwierig, und so weist

das erhaltene Polymer schlechte mechanische Eigenschaften (geringe Härte, Zugfestigkeit, Schmelztemperatur) auf.

Die Polymerisation von PLA ausgehend von Lactid – dem zyklischen Dimer der Milchsäure – stellt eine effizientere Methode dar. Durch die Ringöffnungspolymerisation (ROP) können je nach Mechanismus hohe Molmassen, eine gute Kontrolle der Polymerisation und gute mechanische Eigenschaften des Materials erhalten werden. Die ROP zyklischer Ester ist eine Kettenwachstumsreaktion und kann über vier unterschiedliche Mechanismen ablaufen.^[25]

1.3.1. Kationische Polymerisation

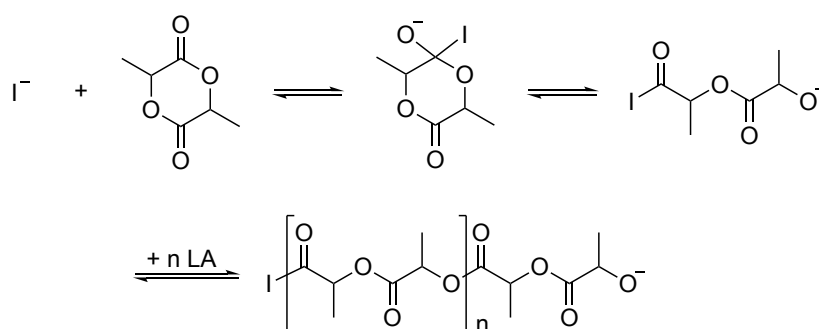
Die Ringöffnungspolymerisation von zyklischen Estern ist unter Verwendung von Lewis-Säuren, Alkylierungs- und Acylierungsmitteln möglich. Erste Untersuchungen durch *Dittrich* und *Schulz* im Jahr 1971 zeigten jedoch keinen Erfolg beim Einsatz von Triethyloxoniumtetrafluoroborat oder Phenyldiazoniumhexafluorophosphat.^[26] Die Verwendung von Trifluormethansulfonsäure (HOTf) oder Methyltrifluormethansulfonat ermöglichte hingegen die Polymerisation. Jedoch können die Molmassen nicht durch das Monomer-zu-Initiator-Verhältnis ($[M]/[I]$) gesteuert werden. Durch das Auftreten von Neben- und Abbruchreaktionen liegt daher keine lebende Polymerisation vor.^[27] Der Mechanismus der kationischen Polymerisation startet mit der Aktivierung des Carbonylsauerstoffatoms des Lactids durch die Lewis-Säure (Schema 3). Es kommt zu einem Bindungsbruch, sodass sich der Ring öffnet. Durch einen S_N2 -Angriff eines weiteren Lactids an das Triflat-Kettenende des geöffneten Lactids kommt es zu einer Propagation der Polymerisation.^[25, 27a, 28]



Schema 3. Kationische Ringöffnung von Lactid unter Verwendung von Trifluormethansulfonsäure.^[27a]

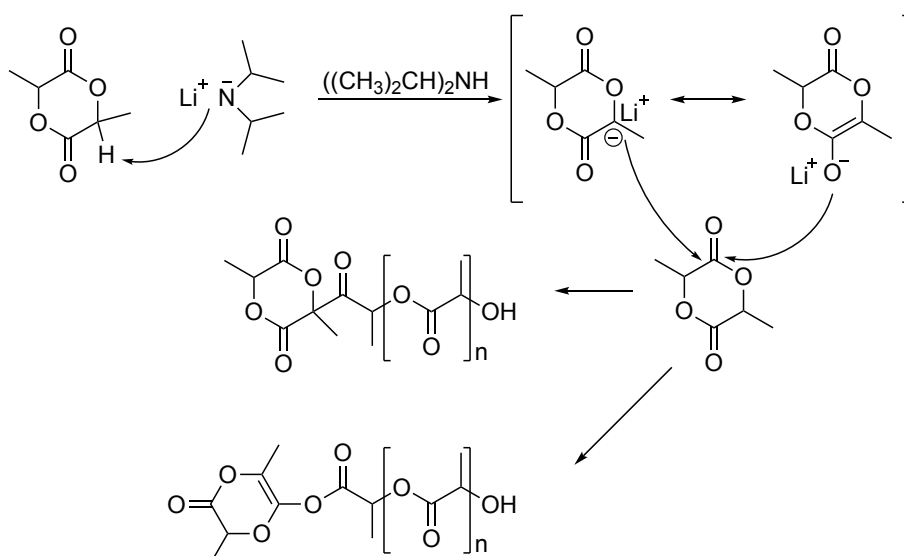
1.3.2. Anionische Polymerisation

Zyklische Ester können auch durch starke Basen/Nukleophile (I^-) und Metallalkoxide geöffnet werden. Zunächst erfolgt ein nukleophiler Angriff der Base oder Alkoxid-Spezies an ein Carbonyl-Kohlenstoffatom des zyklischen Esters (Schema 4). Es kommt zu einem Bindungsbruch der Acylbindung unter Öffnung des Rings. Die entstandene Alkoxidfunktion am Kettenende bleibt erhalten und öffnet im weiteren Verlauf durch einen erneuten nukleophilen Angriff weitere Monomereinheiten.^[29]



Schema 4. Anionische Ringöffnung von Lactid durch Basen/Nukleophile.^[29]

Bei der Verwendung von Lithiumdiisopropylamid-mono-tetrahydrofuran (LDA) als Initiator stellten *Jhurry et al.* fest, dass die im ^1H -NMR-Spektrum erwarteten Signale der endständigen Diisopropylaminogruppe fehlen. Daher wird ein anderer Mechanismus für die anionische Polymerisation vorgestellt, bei dem LDA zunächst ein Proton des Lactids abstrahiert (Schema 5). Das entstandene Enolat öffnet in dem darauffolgenden Schritt ein weiteres Lactid, wobei die Acylbindung gespalten wird. Das neue Alkoxidanion propagiert im weiteren Verlauf die Polymerisation.^[30]

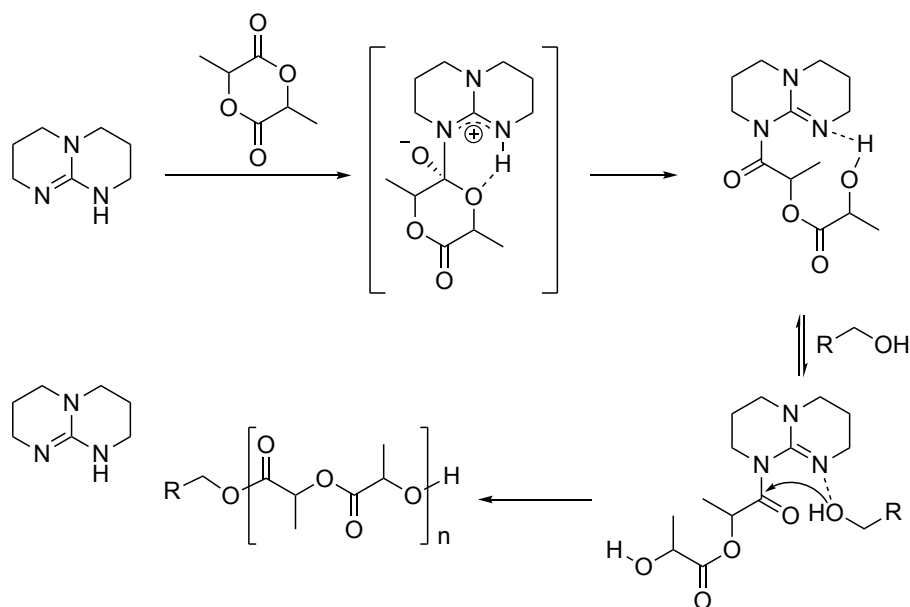


Schema 5. Anionische Ringöffnung initiiert durch Lithiumdiisopropylamid (LDA).^[30]

Arbeiten von *Jedlinski et al.* beschrieben die Aktivität von Kaliummethoxid und primären Alkoxiden.^[31] Weitere aktive Initiatoren wurden von *Kricheldorf et al.*^[32] und *Kasperczyk et al.*^[33] diskutiert. Da durch Variation des Monomer-zu-Initiator-Verhältnisses die Molmassen gesteuert werden können und eine enge Molmassenverteilung erhalten wird, ist die anionische Polymerisation eine lebende Polymerisation. Dennoch geht die anionische Polymerisation mit einem Verlust der Chiralität einher.^[28]

1.3.3. Organokatalytische Polymerisation

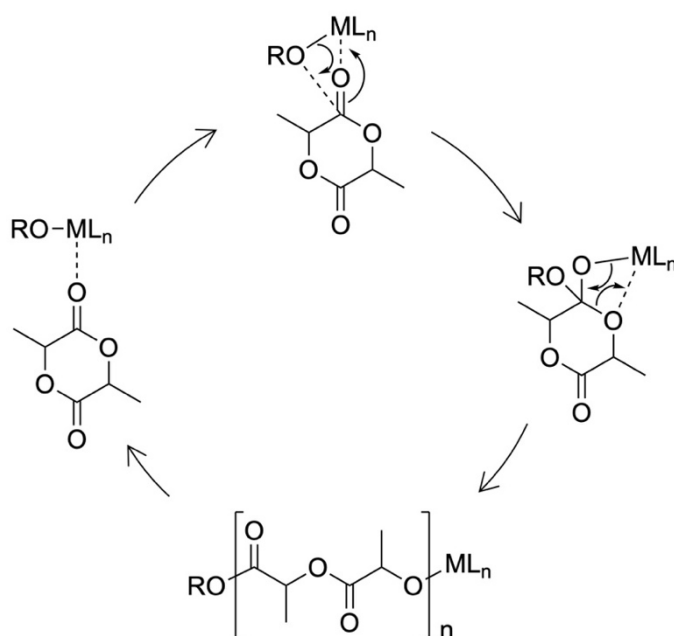
Eine kontrollierte Ringöffnung ist auch organokatalytisch durch die Verwendung von *N*-heterozyklischen Carbenen^[34], Phosphinen^[35] und Aminen^[28] möglich. Erste Ergebnisse mit den Basen 4-(Dimethylamino)-pyridin (DMAP) und 4-(1-Pyrrolidiny)pyridin (PPY) präsentierten *Hedrick et al.* im Jahr 2001.^[36] Als hoch effiziente Organokatalysatoren erwiesen sich auch Guanidine. Besonders das Guanidin 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.9]dec-5-en (TBD) zeigt eine hohe Aktivität in der Ringöffnungspolymerisation der zyklischen Ester Lactid, ϵ -Caprolacton und δ -Valerolacton.^[37] Initiiert wird die Polymerisation durch einen nukleophilen Angriff des Stickstoffatoms des Imins an das Carbonyl-Kohlenstoffatom des Esters (Schema 6). Es folgt ein Protonentransfer vom Stickstoffatom zum Sauerstoffatom des Heterozyklus unter der Öffnung des Esters. Dabei stabilisiert das entstandene Amid die endständige Alkoholfunktion durch Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung. Weiterer Alkohol führt unter Abgabe des Protons an das TBD-Amid zu einer Alkoxidspezies, die den geöffneten Ring durch eine Veresterung vom TBD-Gerüst löst.^[37b]



Schema 6. Organokatalytische Ringöffnung von Lactid unter Verwendung des Guanidins TBD.^[37b]

1.3.4. Koordinations-Insertions-Mechanismus

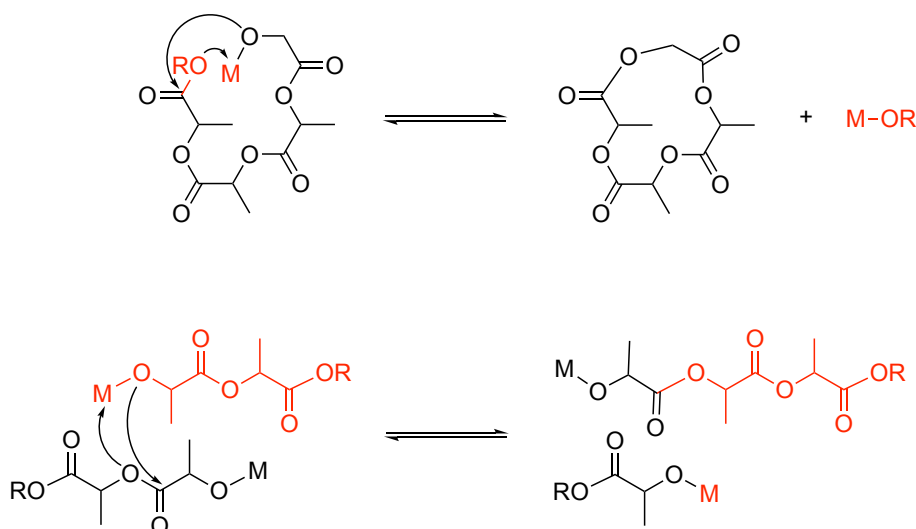
Der in der Ringöffnung von zyklischen Estern dominierende Mechanismus ist der Koordinations-Insertions-Mechanismus. Voraussetzung für eine Reaktion nach diesem Mechanismus ist die Anwesenheit von Metallsalzen oder Metallkomplexen. Die erhaltenen Molmassen liegen meist mit geringen Polydispersitäten vor und können sehr präzise über das $[M]/[I]$ -Verhältnis, sowohl in Lösung, als auch in der Schmelzpolymerisation, gesteuert werden. Je nach Design des Katalysators ist zudem eine stereochemische Kontrolle bei der Polymerisation von Lactid möglich, weshalb so auch Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften des Polymers genommen werden kann.^[25, 28, 38] Der initiierende Schritt bei diesem Mechanismus ist die Koordination des Carbonylsauerstoffatoms des Monomers an das Metallzentrum (Schema 7). Die dadurch erfolgte Aktivierung des Monomers ermöglicht im Folgenden einen Angriff eines Nukleophils, wie z.B. einer Alkoxidgruppe, eines Guanidins oder von Wasser an das Carbonylkohlenstoffatom. Es folgt die Ringöffnung unter der Insertion des Monomers in die vorherige kovalente Metall-Sauerstoff-Bindung. Der geöffnete Ring trägt an einem Ende die Alkoxidgruppe, das Guanidin oder Hydroxid und an dem anderen Ende die Metallalkoxid-Gruppe, welche nun für die Propagation der Polymerisation zur Verfügung steht. Erste Überlegungen zu diesem Mechanismus wurden im Jahr 1971 von *Dittrich* und *Schulz* durch die Arbeit mit Zinkverbindungen publiziert.^[26] Experimentelle Bestätigungen für den ablaufenden Mechanismus gelangen sowohl *Kricheldorf et al.*^[39] im Jahre 1988 als auch *Teyssié et al.*^[40] im Jahre 1991 durch die Verwendung von $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ als Katalysator.



Schema 7. Koordinations-Insertions-Mechanismus von Lactid.^[38a]

1.3.5. Umesterungen als Nebenreaktionen

Nebenreaktionen bei der Ringöffnungspolymerisation von zyklischen Estern sind, abhängig vom eingesetzten Katalysator, ein häufig beobachtetes Phänomen unabhängig vom ablaufenden Mechanismus.^[39] Neben Hydrolysereaktionen treten vor allem Umesterungen auf. Hierbei ist zwischen der inter- und intramolekularen Umesterung zu unterscheiden. Während die intermolekulare Umesterung durch eine Reaktion zwischen zwei unterschiedlichen Polymerketten zu einer Verbreiterung der Molmassenverteilung führt, entstehen bei der intramolekularen Umesterung kürzere Ketten und Oligomere (Schema 8).^[41]



Schema 8. Intra- (oben) und Intermolekulare Umesterungen (unten).

1.3.6. Stereokontrolle in der Ringöffnungspolymerisation

Durch die beiden Stereozentren im Lactid, wie in Kapitel 1 erwähnt, liegen drei Isomere (D-Lactid, L-Lactid und *meso*-Lactid) vor. Zudem wird durch ein 1:1-Gemisch der beiden reinen Isomere racemisches Lactid (*rac*-LA) erhalten. Durch die Polymerisation der jeweiligen Isomere können, teilweise abhängig vom eingesetzten Katalysator, unterschiedliche Mikrostrukturen in der Polymerkette erhalten werden. Die Anordnung der Stereozentren in der Kette entscheidet über die Kristallinität und damit über physikalische Eigenschaften, wie z.B. den Schmelzpunkt, die Härte und die Zugfestigkeit des Polymers. Aber auch chemische Eigenschaften werden von der Anordnung der Stereozentren beeinflusst. So hängen die Löslichkeit und die Abbaubarkeit des Polymers maßgeblich von der Kristallinität der Polymere ab. Isotaktisches Polylactid wird durch die Polymerisation von enantiomerenreinem L- oder D-Lactid erhalten (Abbildung 2). In der Mikrostruktur wiederholen sich hierbei die Stereozentren in der gleichen Konfiguration. Dadurch wird eine hohe Kristallinität der Polymerketten erzeugt, sodass die Schmelztemperatur des Materials bei 170 °C liegt. Die Polymerisation von *meso*-Lactid hingegen führt zu Polymerketten mit alternierenden *R*- und

S-Stereozentren, wodurch sich die Ketten nicht gut aneinander lagern können und das Polymer eine geringe Kristallinität erhält. Das erhaltene syndiotaktische Polylactid schmilzt daher schon bei einer Temperatur von 151 °C.^[18] Die Polymerisation von racemischem Lactid ermöglicht prinzipiell drei weitere Mikrostrukturen: Heterotaktisches Polylactid mit abwechselnd eingebauten D- und L-Lactid-Einheiten ist ein amorphes Polymer, das keinen definierten Schmelzpunkt besitzt. Ataktisches Polylactid liegt vor, wenn der Einbau des Isomers keiner Ordnung folgt. Das Polymer ist ebenfalls amorph und hat gute Elastizitätseigenschaften. Der Abbau des Polymers erfolgt zudem schneller.^[38a, 42] Eine weitere interessante Mikrostruktur bilden die Stereoblöcke. Diese bestehen aus isotaktischen Di- oder Multiblöcken von jeweils einem Stereozentrum. Stereokomplexe Polymere formen besonders dichte kristalline Einheiten und können Schmelzpunkte von 220-230 °C erzielen. Sie heben sich damit deutlich von den anderen Mikrostrukturen in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften ab.^[18]

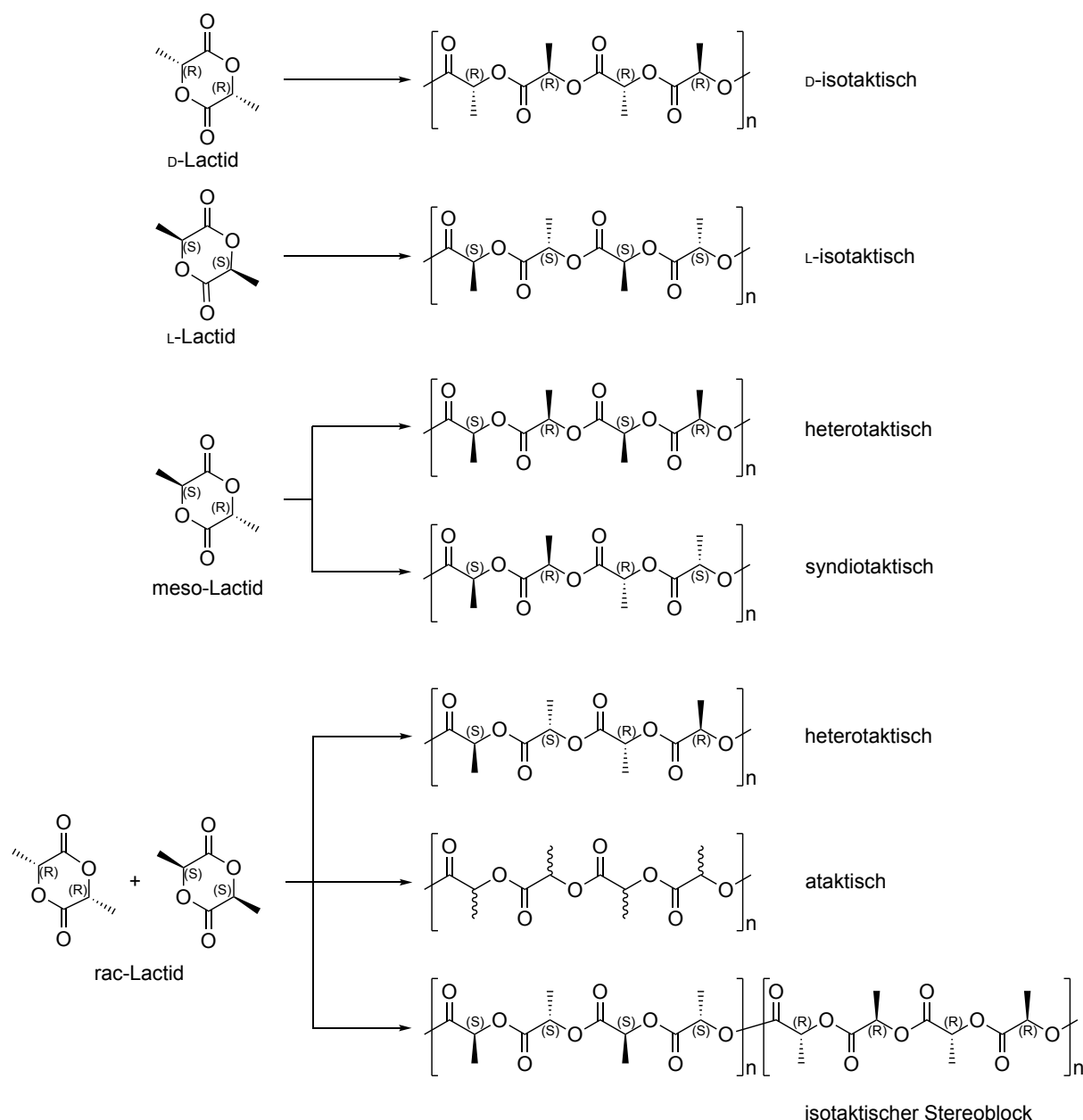


Abbildung 2. Mögliche Mikrostrukturen von Polylactid.^[43]

Die Bestimmung der vorliegenden Mikrostruktur gelingt durch ^1H - oder ^{13}C -NMR-Spektroskopie.^[44] Durch eine homonukleare Entkopplung zwischen den Signalen der Methyl- und Methinprotonen können einzelne Singulettsignale der Methinprotonen dargestellt werden ($\delta = 5.15\text{--}5.25$ ppm). Aufgrund der Möglichkeit unterschiedlicher Stereokonfigurationen der beiden Nachbarprotonen ergeben sich fünf verschiedene Kombinationen und folglich fünf verschiedene Verschiebungen der jeweiligen Methinprotonen im Spektrum (*sis*, *sii*, *iis*, *iii* und *isi*). Eine *iso*-Nachbarschaft wird mit dem Buchstaben „i“ ausgedrückt, wenn die Abfolge der Stereozentren eine *R,R*- oder *S,S*-Konfiguration aufweist. Eine *syndio*-Nachbarschaft („s“) hingegen liegt vor, wenn die Abfolge der Stereozentren eine *R,S*- oder *S,R*-Konfiguration ist. Aus diesen möglichen Konstellationen ergeben sich fünf Tetraden (*sis*, *sii*, *iis*, *iii*, *isi*) mit einem jeweiligen Singulettsignal im entkoppelten Protonenspektrum (Abbildung 3). Durch den

mathematischen Ausdruck der Wahrscheinlichkeit racemischer Verkettungen (P_r) lässt sich die Taktizität des Polymers bestimmen. Dem P_r -Wert steht mit dem P_m -Wert die Wahrscheinlichkeit isotaktischer Verkettungen gegenüber. Durch Integration der *sis*-Tetrade im entkoppelten Protonenspektrum kann der P_r -Wert nach folgender Gleichung 2 ermittelt werden:

$$P_r + P_m = 1 \quad \text{Gleichung 1}$$

$$\sqrt{2 \times [\text{sis}]} = P_r \quad \text{Gleichung 2}$$



Abbildung 3. Schematische Darstellung der Methinsignale von PLA eines homonuklear entkoppelten ^1H -NMR-Spektrums (links), sowie eine Beispieltetrade von PLA (rechts).^[38b]

Mit einem P_r -Wert von 1 liegt heterotaktisches PLA vor ($P_m = 0$, Gleichung 1). Ist $P_r = 0$, so ist isotaktisches PLA das Resultat der Polymerisation ($P_m = 1$). Ataktisches Polylactid wurde erhalten, wenn der P_r -Wert bei 0.5 liegt.

1.3.7. Kinetik der kontrollierten Ringöffnungspolymerisation zyklischer Ester

Polymerisationen, die nach dem Koordinations-Insertions-Mechanismus verlaufen, können als eine Reaktion pseudo-erster Ordnung beschrieben werden. Da die Initiatorkonzentration während der kompletten Polymerisation konstant bleibt, kann sie in die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante integriert und durch k_{app} ausgedrückt werden. Das allgemeine Geschwindigkeitsgesetz lautet daher:

$$v = -\frac{d[M]}{dt} = k_p \cdot [M] \cdot [I] = k_{app} \cdot [M] \quad \text{Gleichung 3}$$

Durch das Aufstellen der Integrale wird Gleichung 4 erhalten.

$$\int_{[M]_0}^{[M]_t} \frac{d[M]}{[M]} = \int_{t_0}^t -k_{app} dt \quad \text{Gleichung 4}$$

Die Integration der Gleichung führt zu Gleichung 5.

$$[M]_t = [M]_0 \cdot e^{-k_{app}t} \quad \text{Gleichung 5}$$

Durch anschließendes Logarithmieren und dem Einsetzen von Gleichung 6 in die Gleichung 7 erhält man den Ausdruck Gleichung 8.

$$X_i = \frac{[M]_0 - [M]_t}{[M]_0} \quad \text{Gleichung 6}$$

$$\ln\left(\frac{[M]_0}{[M]_t}\right) = k_{app} \cdot t \quad \text{Gleichung 7}$$

Durch das semilogarithmische Auftragen der Monomerkonzentration gegen die Zeit kann die Geschwindigkeitskonstante k_{app} aus der Steigung der linearen Regression erhalten werden.

$$\ln\left(\frac{[M]_0}{[M]_t}\right) = \ln\left(\frac{1}{1 - X_i}\right) = k_{app} \cdot t \quad \text{Gleichung 8}$$

1.4. Katalysatoren für die ROP von Lactid

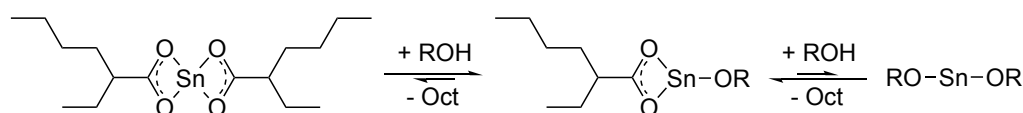
Die Polymerisation von Polylactid ist ein intensiv erforschtes Feld in der Literatur der Polymerisation zyklischer Ester. Zahlreiche Katalysatoren für die Ringöffnungspolymerisation von Lactid sind getestet und in chemischen Journalen veröffentlicht worden. Hinzu kommen diverse Patente, die neue Katalysatoren für den industriellen Einsatz beinhalten.^[45] Wie in Kapitel 1.3 vorgestellt, gibt es im Wesentlichen vier mögliche Mechanismen, die die Ringöffnung zyklischer Ester zugänglich machen. Aufgrund der hohen Kontrolle der Reaktionsgeschwindigkeit, der Molmassen und der Stereoselektivität haben metallbasierte Katalysatoren den höchsten Anteil unter den publizierten Systemen für die ROP von Lactid. Neben dem Metall ist der Fokus hierbei stark auf das Ligandendesign des Metallkomplexes gerichtet. Chiralität und Sterik des Liganden bilden in Kombination mit dem verwendeten Metall die kontrollierende Einheit über die Polymerisation.

Im Folgenden sind Meilensteine der Katalysatorentwicklung zusammengefasst. Der Fokus liegt auf dem industriellen Einsatz, hoch aktiven und stereoselektiven Metallkatalysatoren, zinkbasierten Metallkatalysatoren und Metall-Guanidinkomplexen in der ROP von zyklischen Estern.

1.4.1. Industrielle Polymerisation

Eine Massenproduktion von Polylactid und anderen zyklischen Estern als Ersatzstoff für erdölbasierte Kunststoffe ist nur dann konkurrenzfähig, wenn eine Wettbewerbsfähigkeit in der Produktion des Polymers gegeben ist. Dies umfasst sowohl die praktische Umsetzbarkeit als auch geringe Produktionskosten. Demnach sind an den Katalysator für die Ringöffnungspolymerisation einige Bedingungen geknüpft, die *Feijen et al.* wie folgt formuliert

hat: Zunächst ist die Ligandensynthese des Metallkomplexes kostengünstig zu halten. Dies beinhaltet einen leichten Syntheseweg ausgehend von gut zugänglichen Ausgangsstoffen und hohen Ausbeuten. Die anschließende Metallkomplexsynthese muss ebenfalls leicht durchführbar sein und hohe Ausbeuten mit sich bringen. Für die praktische Handhabung ist ein flüssiger Aggregatzustand zudem favorisiert. Da die Polymerisation in der Schmelze stattfindet, um teure Lösungsmittel zu umgehen, muss der Katalysator bei min. 130 °C stabil sein und unempfindlich gegenüber restlichen Verunreinigungen (Wasser, Milchsäure) im Lactid sein. Darüber hinaus müssen die Molmassen möglichst hoch sein, eine enge Molmassenverteilung aufweisen und hohe Umsätze erreichen. Idealerweise ist die Gestaltung einer Mikrostruktur durch den Katalysator möglich.^[46] Ein seit vielen Jahrzehnten gut erforschter und in der Industrie häufig verwendeter Katalysator ist Zinnoctanoat ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$, Zinn(II)-2-ethylhexanoat). Der Komplex allein ist in der Lage, zyklische Ester wie Lactid und ϵ -Caprolacton in kurzer Zeit zu hohen Molmassen ($M_n = 1000000 \text{ g mol}^{-1}$) zu polymerisieren. Jedoch ist die Polymerisation nicht kontrolliert und ein linearer Zusammenhang zwischen den Molmassen (M_n) und dem Umsatz ist nicht gegeben. Restliches Wasser im Monomer und im Katalysator sowie freie 2-Ethylhexansäure bilden hierbei die initiiierende Spezies.^[47] Duda *et al.* konnten zeigen, dass sich bei Zugabe eines Alkohols als Koinitiator ein Gleichgewicht vom $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ zum Monoalkoxid bis hin zum Bisalkoxid einstellt (Schema 9). Die Polymerisation läuft unter Zugabe eines Alkohols schneller und kontrollierter ab. Mechanistische Untersuchungen ergaben, dass das gebildete Zinnmonoalkoxid als wahrer Initiator in der Polymerisation agiert.^[48]



Schema 9. Gleichgewichtseinstellung von Zinn(II)-2-ethylhexanoat ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) und einem Alkohol (ROH).^[48]

Aber auch Zinn(II)butoxid ($\text{Sn}(\text{OBu})_2$) zeigt in der Polymerisation von zyklischen Estern eine hohe Aktivität. In der Schmelze bei 120 °C konnten nach 19 h Molmassen von knapp 1 Mio. g mol^{-1} und ein Umsatz von 100 % erreicht werden ($[\text{Sn}(\text{OBu})_2]_0 = 5.5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$). Zinnoctanoat ist durch die US-amerikanische Gesundheitsbehörde (FDA) als Katalysator in der Polymerisation von zyklischen Estern zugelassen. Da nach der homogenen Katalyse der Metallkomplex im Polymer verbleibt, können die zinnhaltigen Systeme mit Organismen je nach Anwendungsgebiet des Kunststoffes wechselwirken. Zudem können sich die Zinnverbindungen nach einer Kompostierung im Erdreich anreichern. Da die Toxizität organischer Zinnverbindungen hinreichend bekannt ist, sind diese Systeme in der Industrie langfristig zu ersetzen.^[49]

1.4.2. Bedeutende Katalysatoren in der Literatur

Im Jahr 2014 veröffentlichten Jones *et al.* verschiedene Zirkoniumkomplexe von Bipyrrrolidin abgeleiteten Salanliganden in der Polymerisation von racemischem Lactid in Lösung und in der Schmelze. Dabei konnte isotaktisches Stereoblock-Polymer mit einem Wert von $P_m = 0.86$ erhalten werden. Bei einem $[M]/[I]$ -Verhältnis von 100:1 konnte nach 8 h bei Raumtemperatur in $CDCl_3$ 85 % PLA erreicht werden. Unter Verwendung desselben Komplexes in der Schmelze bei 130 °C ($[M]/[I] = 300:1$) lag eine geringere Isotaktizität mit $P_m = 0.66$ vor. Die Polymerisation wird durch eine „enantiomorphic site“-Kontrolle gesteuert, bei der das Λ -Enantiomer des Komplexes nur L-Lactid polymerisiert. Kommt es jedoch zu einem Fehleinbau von D-Lactid, so wechselt der Komplex zum Δ -Enantiomer, sodass lediglich weiteres D-Lactid in die Polymerkette eingebaut wird.^[50] Weitere Untersuchungen des Ligandensystems mit anderen Metallen zeigten, dass bei Verwendung von Hafnium ebenso isotaktisches PLA erhalten wird ($P_m = 0.84$), wohingegen der Einsatz von Aluminium zu heterotaktischem PLA führt ($P_r = 0.87$).^[51]

Die Bildung von isotaktischem Polylactid ist auch durch die Verwendung von Salen-Aluminiumkomplexen möglich.^[52] Spassky *et al.* veröffentlichten 1996 chirale Schiff-Base-Aluminiumkomplexe, die gezielt nur D-Lactid-Einheiten zum Polymer verarbeiten. Die Polymerisation wurde bei 70 °C in Toluol bei einem Verhältnis von $[M]/[I] = 75:1$ mit dreifach umkristallisiertem *rac*-LA durchgeführt.^[53] Anschließende Arbeiten von Ovitt und Coates zeigten, dass die Bildung von syndiotaktischem Polylactid ausgehend von *meso*-Lactid möglich ist.^[38b, 54]

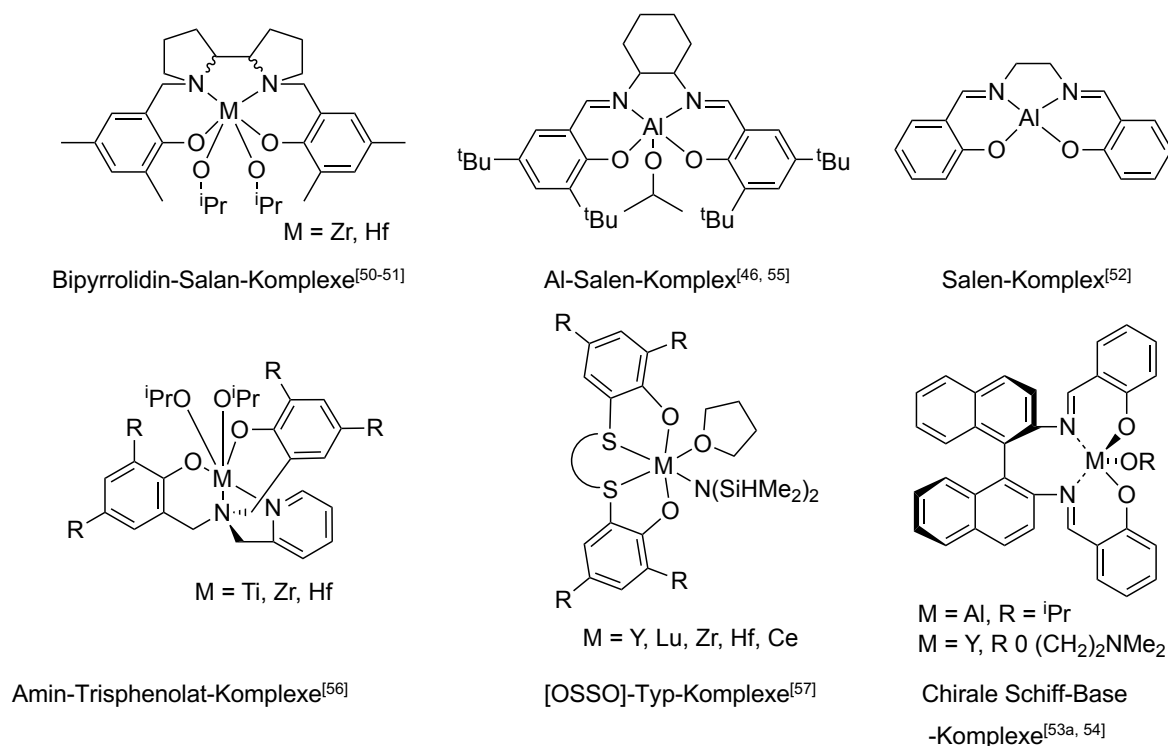


Abbildung 4. Ausgewählte Katalysatoren mit anionischem Ligandensystem für die ROP zyklischer Ester.

Arbeiten von *Okuda et al.* beschrieben verschiedene schwefelverbrückte Bisphenolat-Scandiumkomplexe ([OSSO]-Typ), die heterotaktisches Polylactid mit Werten von bis zu $P_T = 0.96$ bilden.^[57a] Weitere Komplexe mit modifizierten [OSSO]-Systemen wurden mit den Metallen Yttrium und Luthetium gebildet, die ebenfalls heterotaktisches PLA aus *rac*-LA synthetisierten. Mechanistische Untersuchungen der Stereokontrolle und der Geschwindigkeit der Polymerisation ergaben, dass der sterische Einfluss der Substituenten am Aromaten sowie die Brückeneinheit zwischen den beiden Schwefelatomen die Kontrolle übernehmen. Auch hier ändert sich durch eine C₃- oder C₄-Brücke die Beweglichkeit des Ligandengerüsts, sodass die Δ - und Λ -Konfiguration des Komplexes ermöglicht wird. Durch eine dadurch resultierende „enantiomorphic site“-Kontrolle ist die Heterotaktizität zu begründen. Aber auch ein wachsender sterischer Anspruch am Aromaten erhöht die Heterotaktizität geringfügig.^[57b] Nachfolgende Arbeiten mit [OSSO]-Typ-Liganden und den Metallen Zirkonium und Hafnium ergaben heterotaktisches PLA bei der Polymerisation von *meso*-LA.^[57d] Durch die Verwendung des Metalls Cer konnte die Polymerisation von *meso*-Lactid geschaltet werden. Während die Polymerisationsaktivität des Ce(III)-Komplexes sehr ausgeprägt war, stoppte die Polymerisation sofort, wenn das Metall zu Ce(IV) oxidiert wurde. Eine direkte Reaktivierung durch Reduktion des Metalls setzte die Polymerisation fort und bildete syndiotaktisches PLA mit $P_S = 0.77$.^[57c]

Davidson et al. testeten erfolgreich verschiedene Titan-, Zirkonium- und Hafniumkomplexe, die als Ligand Aminophenolate tragen. Die Komplexe konnten nicht nur kontrolliert die Polymerisation zyklischer Ester steuern, sondern auch Block-Copolymere aus Polylactid und Polycaprolacton bilden. Die Zirkonium- und Hafniumkomplexe zeichneten sich zudem durch eine hohe Stereokontrolle bei der Polymerisation von *rac*-LA aus. Wurden keine sterisch anspruchsvollen Aminophenolatliganden verwendet, so war die Synthese von isotaktischem PLA mit $P_m = 0.75$ in der Schmelzpolymerisation bei 130 °C möglich.^[58] In einer weiteren Publikation wurden Germaniumkomplexe mit Amin-Trisphenolat-Liganden präsentiert, welche die ersten Germaniumalkoxid-Single-Site-Katalysatoren in der Literatur darstellen. In der Schmelze bei 130 °C konnte ausgehend von *rac*-Lactid heterotaktisches PLA mit $P_T = 0.81$ synthetisiert werden. Der Austausch des Germaniums durch Titan erhöhte die Aktivität des Katalysators, jedoch unter Verlust der Stereokontrolle, sodass ataktisches Polylactid erhalten wurde. Durch eine Substitution durch Zirkonium oder Hafnium konnte die Stereoselektivität zurückgewonnen werden. In der Schmelzpolymerisation wurde in kurzer Zeit heterotaktisches Material ($P_T = 0.96$, $[M]/[I] = 300:1$, 130 °C, 6 min, Umsatz: 78 %, *rac*-LA) erhalten.^[56]

Salen-Aluminiumkomplexe wurden von *Feijen et al.* näher in der Polymerisation von Lactid in Lösung und in der Schmelze untersucht. Die Katalysatoren zeichneten sich durch eine gute Molmassenkontrolle und die Eigenschaft isotaktisches Polymer zu produzieren ($P_T = 0.93$)

aus.^[46] Die Verwendung eines Cyclohexyl-Salenliganden, der auch als *Jacobsen*-Ligand bekannt ist, mit Aluminiumalkoxid zeigte, dass vornehmlich D-Lactid in die Polymerkette eingebaut wird, wenn *rac*-Lactid polymerisiert wird. Ursache hierfür sind die unterschiedlichen Polymerisationsgeschwindigkeiten für die beiden Enantiomere. Über das Verhältnis zwischen D- und L-Lactid konnten die Eigenschaften des Polymers gesteuert werden. Bei einem Verhältnis von L-Lactid/D-Lactid = 80:20 wurde ein isotaktisch-ataktisches Stereoblockpolymer gebildet mit einem Schmelzpunkt von $T_m = 155\text{ °C}$.^[55]

1.4.3. Zinkbasierte Katalysatoren

Auf der Suche nach Ersatzstoffen für die industrielle Polymerisation von zyklischen Estern sind Zinkkomplexe in den Fokus aktueller Forschung gerückt. Katalysatoren auf Basis von Zink bieten den Vorteil, dass sie meist biokompatibel sind und stabile Komplexe bilden können. Da sie zudem meist farblos sind, ist auch das Polymer nach der Polymerisation klar und farblos, was unter ästhetischen Gesichtspunkten eine wichtige Voraussetzung für die Vermarktung ist.

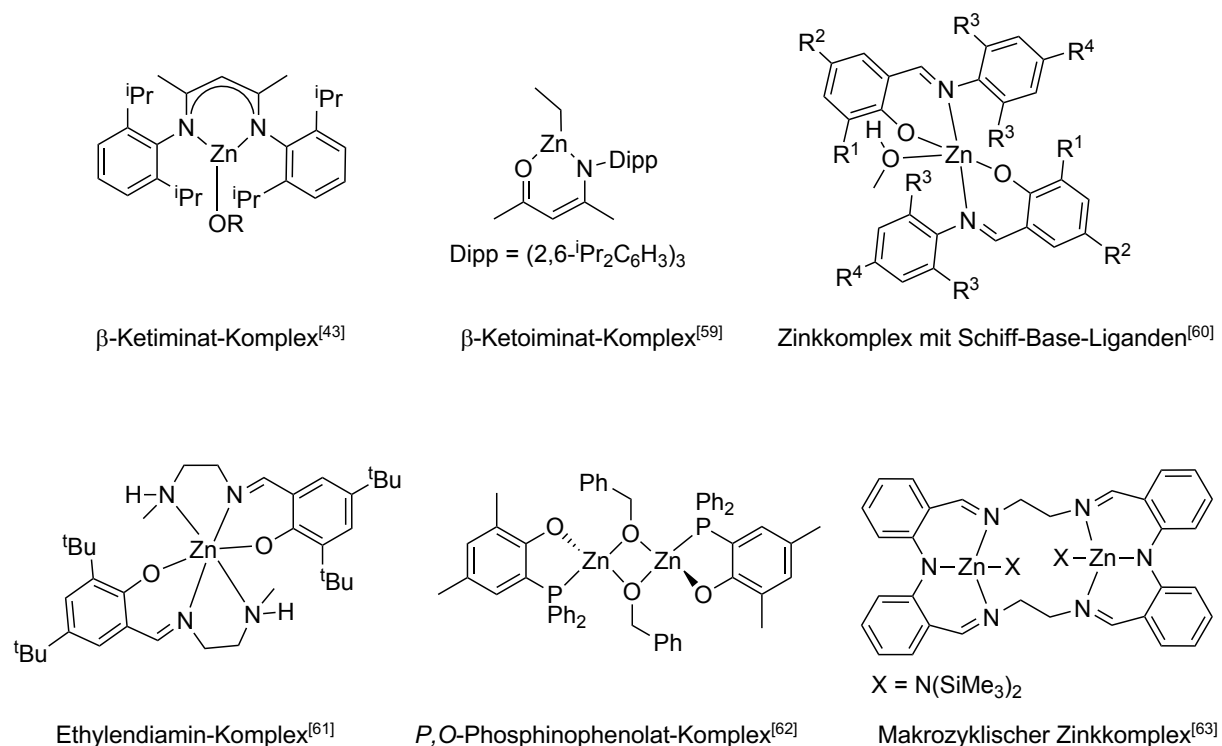


Abbildung 5. Ausgewählte Zinkkatalysatoren mit anionischem Ligandensystem für die ROP zyklischer Ester.

Eine weitere wichtige Rolle für die Stabilität der Zinkkomplexe spielen die Liganden. Meist werden für die Komplexbildung eines Metalls anionische Ligandensysteme verwendet. Der Vorteil hierbei ist die große Donorstärke der Chelatliganden, sodass eine starke Bindung zum Metallzentrum aufgebaut werden kann. Zahlreiche Zinkkomplexe sind in der Literatur bekannt,

die eine gute bis sehr gute Aktivität in der Ringöffnungspolymerisation von zyklischen Estern aufweisen. Dennoch wird besonders bei Zinkkomplexen mit einem anionischem Ligandengerüst aufgereinigtes Lactid (umkristallisiert oder sublimiert) verwendet, da die entsprechenden Komplexe bei Anwesenheit von restlichem Wasser oder Milchsäure zerstört werden und ihre Aktivität in der Polymerisation verlieren. Um die Stabilität und Robustheit gegenüber den Verunreinigungen zu erhöhen, sind Zinkkomplexe mit neutralen Liganden entwickelt worden. Im Folgenden werden einige interessante Zinkkomplexe vorgestellt, die entweder aufgrund ihrer hohen Aktivität, Stereoselektivität oder ihrem Einsatz in der Polymerisation unter industriellen Bedingungen Aufmerksamkeit erhalten haben.

Coates *et al.* entwickelten im Jahr 2001 Zinksysteme mit β -Ketiminatliganden und testeten diese in der Polymerisation der jeweiligen Enantiomere von Lactid in Lösung bei 0 °C. Während die Polymerisation von L-Lactid erwartungsgemäß isotaktisches Material bildet, wurde bei der Polymerisation von *rac*-Lactid heterotaktisches PLA ($P_T = 0.94$) erhalten. Syndiotaktisches PLA ($P_T = 0.76$) bildete sich bei der Polymerisation von *meso*-Lactid. Die Autoren zeigten, dass bei der Polymerisation eine Reaktion erster Ordnung vorliegt und der Katalysator als Single-Site-Katalysator agiert.^[43]

β -Diketoiminat-Zinkkomplexe wurden von Schulz *et al.* entwickelt und erfolgreich in der Polymerisation *in bulk* bei 160 °C getestet. Nach 8 min bei einem $[M]/[I]$ -Verhältnis von 200:1 war die Polymerisation von Lactid zu Polylactid beendet.^[64] Von derselben Gruppe entwickelte Zinkkomplexe mit tridentaten β -Diketiminat-Liganden erwiesen sich ebenso aktiv in der ROP von Lactid. Die Zugabe von Lewis-Basen wie DBU erhöhte die Reaktionsgeschwindigkeit. Zudem wurde der Einfluss von sterischen und elektronischen Veränderungen des Liganden des entsprechenden Katalysators auf die Reaktionsgeschwindigkeit der ROP näher untersucht.^[59]

Tridentate Zinkkomplexe mit *NNO*-Donoren wurden von Lin *et al.* synthetisiert und erbrachten bei der Polymerisation von *rac*-Lactid nach einer Woche Reaktionszeit bei -55 °C ($[M]/[I] = 100:1$, Umsatz: 50 %) heterotaktisches PLA ($P_T = 0.91$).^[65]

Hayes & Wheaton stellten einige Zinkkomplexe mit neutralen Phosphininliganden vor, die sich als hoch aktive Systeme in der ROP von Lactid auch bei Temperaturen bis -7 °C erwiesen.^[66] Tolman *et al.* testeten verschiedene Zinkkomplexe mit Carbenliganden, konnten jedoch nur eine schwächere Aktivität nachweisen als bei einem reinen Einsatz des Carbens als Organokatalysator.^[67]

P,O-Phosphinphenolat-Zinkkomplexe wurden von Dagorne *et al.* in der ROP von Lactid und ϵ -Caprolacton erfolgreich getestet. In der Polymerisation beider zyklischer Ester zeigten die Katalysatoren hohe Aktivitäten unter lebenden Bedingungen und gut kontrollierte Molmassen mit geringen Polydispersitäten von max. $PD = 1.13$.^[62]

Davidson *et al.* entwickelten robuste Zinkkatalysatoren, die nicht-sublimiertes Lactid in 30 min ($[M]/[I] = 300:1$, $130\text{ }^{\circ}\text{C}$) bis zu 80 % polymerisierten. Hierbei konnten Molmassen von $M_n = 41200\text{ g mol}^{-1}$ mit einem PD -Wert von 1.43 erhalten werden.^[60]

Arbeiten von Jones *et al.* untersuchten in jüngster Vergangenheit Zinkkomplexe mit Schiff-Basen. Die Liganden konnten durch eine einfache Kondensationsreaktion hergestellt werden und wurden in der Komplexierung von $\text{Zn}(\text{Et})_2$ eingesetzt. Die Polymerisationen wurden mit einfach umkristallisiertem Lactid bei $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter industriellen Bedingungen durchgeführt. Kinetiken der unterschiedlichen Systeme wurden durch *in situ*-IR-Spektroskopie aufgezeichnet. Die Systeme zeigten eine hohe Aktivität bei der Polymerisation von Lactid bei niedrigen Katalysatorkonzentrationen ($[M]/[I]/[\text{BnOH}] = 10\,000:1:100$) und bildeten farblose Polymere. Mit TOF-Werten von $100\,000\text{ h}^{-1}$ sind die Systeme als sehr schnell einzustufen.^[61]

Hoch aktive Zinkkomplexe wurden von Williams *et al.* publiziert.^[63, 68] Die Forschungsgruppe entwickelte unter anderem Dizinkkomplexe mit diphenylaminbasierten[2+2]-Imin-Makrozyklen. In der Polymerisation konnte der schnellste Katalysator in Lösung und bei Raumtemperatur mit einer Konzentration von 0.002 mol% eingesetzt werden, sodass eine kontrollierte Polymerisation ablaufen konnte. Der schnellste makrozyklische Dizinkkatalysator zeigte TOF-Werte von bis zu $60\,000\text{ h}^{-1}$. Es ist jedoch anzumerken, dass auch hier, wie in den meisten Polymerisationen von Lactid, umkristallisiertes oder sublimiertes Lactid verwendet wurde.

1.4.4. Guanidin-Metallkomplexe als Katalysatoren

Neutrale Liganden mit einer großen Donorstärke für die Komplexierung von Metallen sind Guanidine.^[69] Mit pK_s -Werten von bis zu 13.6 weisen die Systeme eine hohe Basizität auf.^[70] Ihre hervorragende Eigenschaft, Metallkomplexe zu bilden, zeigt sich auch in den vielfältigen Koordinationsgeometrien, die sie einnehmen können.

Die guten Donoreigenschaften basieren auf der Stabilisierung der protonierten Guanidinium-Spezies. Hierbei ist die Ladung über die komplette Guanidineinheit delokalisiert, was durch mesomere Grenzstrukturen in Abbildung 6 veranschaulicht wird.

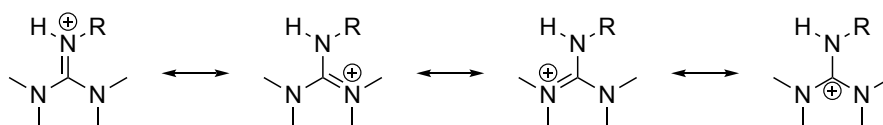
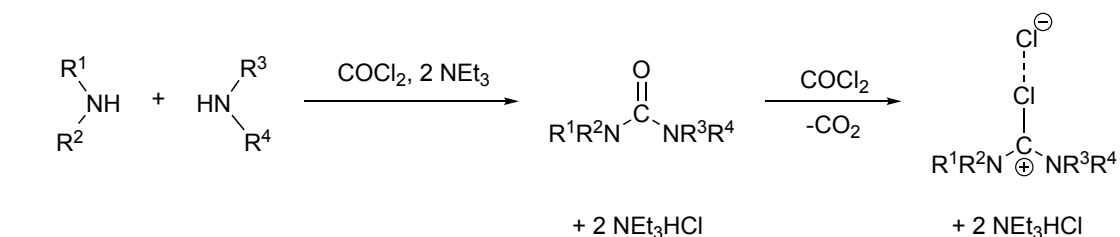


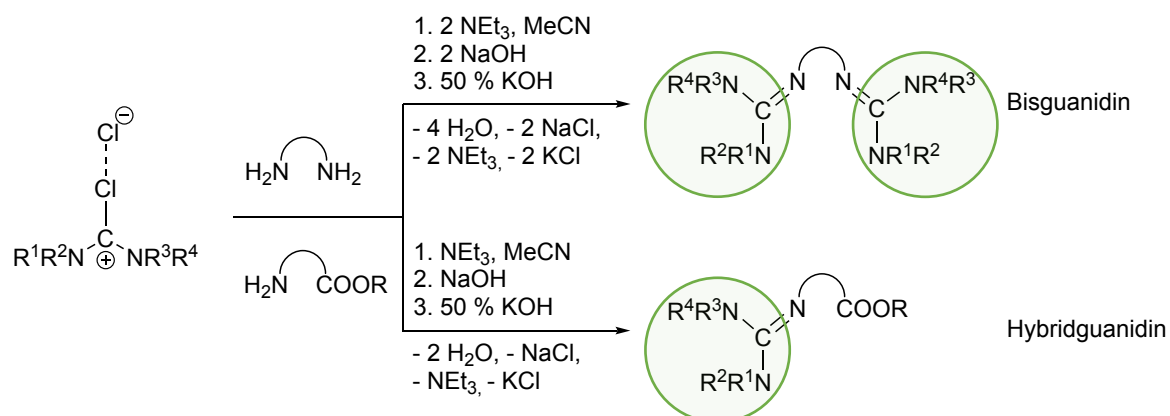
Abbildung 6. Mesomere Grenzstrukturen der protonierten Guanidinium-Spezies.

Eine Möglichkeit, Guanidine mit hohen Ausbeuten zu synthetisieren, wurde von Kantlehner *et al.* vorgestellt.^[71] Zur Gewinnung des für die Guanidinsynthese wichtigen Vilsmeiersalzes (Chlorformamidiniumchlorid) wird zunächst Phosgen mit dem entsprechenden

Harnstoffderivat umgesetzt (Schema 10). Das erhaltene Vilsmeiersalz (VS) kann dann mit dem gewünschten primären Amin zum Guanidin umgesetzt werden (Schema 11).



Schema 10. Bildung des Chlorformamidiniumchlorids.^[71-72]



Schema 11. Synthese eines Bis- und Hybridguanidins.^[71-72]

Je nach Anzahl der primären Amine in einem Molekül lassen sich Hybrid-, Bis-, Tris- oder auch Tetrakisguanidine herstellen. Während der Fokus bei Hybridguanidinliganden darauf liegt, eine weitere funktionelle Gruppe an das Metallzentrum zu binden, werden bei Bisguanidinen unterschiedliche Brückeneinheiten (C_2/C_3 -Aliphaten, zyklische Aliphaten, Aromaten) zwischen den Guanidineinheiten variiert. Zur näheren Charakterisierung von Guanidinen können zwei Parameter angegeben werden, die strukturelle Eigenschaften der Guanidine näher beschreiben. Der Geometrieparameter ρ (Gleichung 9) gibt Auskunft über die Delokalisierung der Elektronen in der Guanidineinheit. Ermittelt wird er durch folgende Formel, wobei „a“ die Bindungslänge zwischen dem Iminstickstoffatom und dem Kohlenstoffatom ist und b bzw. c die Bindungslänge der Amine zum Kohlenstoffatom sind:^[73]

$$\rho = \frac{2a}{b + c} \quad \text{Gleichung 9}$$

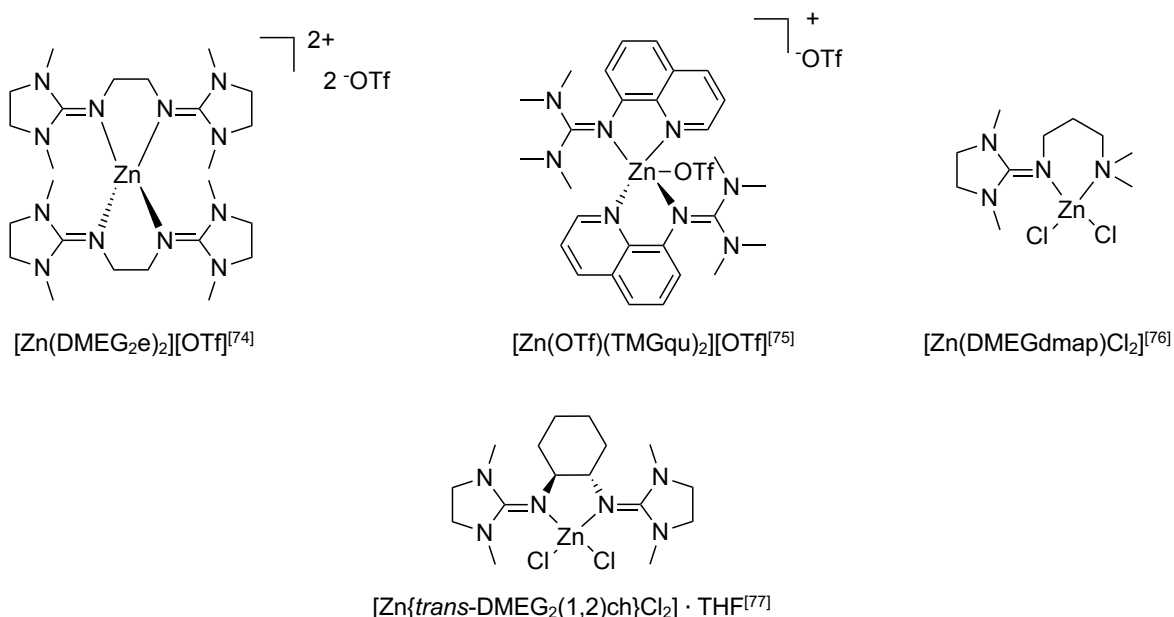


Abbildung 7. Ausgewählte Zink-Guanidinkomplexe für die ROP von *rac*-Lactid.

Die Intraguanidinverdrillung beschreibt den Winkel zwischen den Ebenen der Stickstoffatome in der Guanidineinheit ($C_{Gua}N_3$) und den Kohlenstoffatomen des jeweiligen Amins ($N_{amin}C_3$). Dadurch lässt sich die Abweichung der Struktur von der zu erwarteten Planarität der Guanidineinheit beschreiben.

Aufgrund der hohen Stabilität der Komplexe mit diesen neutralen Liganden haben Guanidin-Metallkomplexe eine Anwendung in vielen Bereichen gefunden. So dienen sie zum einen als Katalysatoren für die Aktivierung von Sauerstoff^[78], in der ATRP von Styrol^[79] und als Modellkomplexe für den entatischen Zustand^[80].

Guanidine bilden mit Zink stabile und robuste Komplexe, die sich als hoch aktiv in der Polymerisation von technischem nicht-gereinigtem Lactid erwiesen. Einer der ersten erfolgreich getesteten Systeme ist ein Bischelatkomplex mit dem Bisguanidin DMEG_{2e}. Der Zinktriflatkomplex $[Zn(DMEG_2e)_2](OTf)_2$ setzte *rac*-Lactid in 24 h zum entsprechenden Polymer mit einem Umsatz von 83 % bei 150 °C ($[M]/[I] = 500:1$) um. Hierbei konnten moderate Kettenlängen von 38200 g mol⁻¹ erhalten werden.^[74] Deutlich höhere Molmassen konnten mit einem Bischelattriflatkomplex erzielt werden, der durch einen aromatischen Hybridguanidinliganden stabilisiert wurde. Der entsprechende Komplex $[Zn(TMGu)_2(OTf)](OTf)$ polymerisiert unter identischen Reaktionsbedingungen und $[M]/[I]$ -Verhältnissen *rac*-LA innerhalb von 24 h zu 93 % PLA mit einer molaren Masse von 70000 g mol⁻¹. Mechanistische Untersuchungen zeigten, dass die Polymerisation nach einem Koordinations-Insertions-Mechanismus verläuft, bei dem der Imin-Stickstoff des Guanidins das Carbonylkohlenstoffatom des Lactids angreift, wobei eine Koordination des Carbonylsauerstoffatoms zum Zinkatom zustande kommt. Anschließend öffnet sich der Lactidring, wobei das Lactid in die Metall-Guanidinbindung insertiert. Es schließt sich die

Propagation der Kette an. Dieser Mechanismus wurde durch theoretische Studien entwickelt und das Vorhandensein des Guanidins am Kettenende des Polymers durch Fluoreszenzspektroskopie nachgewiesen.^[75] Eine hohe Aktivität in der Polymerisation zeigte auch der Zink-Chloridokomplex $[\text{Zn}(\text{DMEGdmap})\text{Cl}_2]$. Nach 830 min ($k_{\text{app}} = 3.3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) konnte ein Umsatz von 94 % erreicht werden. Jedoch lagen die Kettenlängen statt einem theoretischen Wert von 67900 g mol^{-1} lediglich bei 13000 g mol^{-1} .^[76] Ein weiterer interessanter Zinkchlorido-Guanidinkomplex ist $[\text{Zn}\{\text{trans-DMEG}_2(1,2)\text{ch}\}\text{Cl}_2] \cdot \text{THF}$. Der chirale Komplex katalysierte die Polymerisation von Lactid nach 6 h mit einem Umsatz von 79 % und Molmassen von 20000 g mol^{-1} . Mit $k_{\text{app}} = 5.8 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ist das System etwas schneller in der Polymerisation als $[\text{Zn}(\text{DMEGdmap})\text{Cl}_2]$. Trotz seines chiralen Ligandensystems konnte keine Stereokontrolle in der Polymerisation erreicht werden, sodass lediglich ataktisches PLA bei der Polymerisation von nicht-gereinigtem *rac*-Lactid erhalten wurde. Die Endgruppenanalyse der erhaltenen Polymere ergab, dass restliches Wasser aus dem Lactid für die Initiation der Polymerisation verantwortlich war. Verwendeter Koinitiator konnte am Kettenende nachgewiesen werden.^[77]

Bisher überzeugte jedoch noch kein Katalysator als Ersatzstoff für $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ in der Ringöffnungspolymerisation von zyklischen Estern unter industriellen Bedingungen, weshalb die Suche nach geeigneten Katalysatoren eine hohe Relevanz in der Forschung einnimmt.

2. Zielsetzung und Gliederung

2.1. Motivation und Ziel der Arbeit

Der steigende Verbrauch an Kunststoffen und die damit einhergehende Zunahme an Kunststoffabfällen in unserer Umwelt ist ein ernstzunehmendes Problem geworden. Die langlebigen Materialien sind heutzutage im Tonnenmaßstab in den Flüssen und Meeren zu finden und stellen eine Bedrohung für alle Lebewesen dar. Zudem ist die Verknappung der petrochemischen Ressourcen ein weiteres Argument für die Suche nach alternativen Materialien.^[4]

Eine Möglichkeit die erdölbasierten und nicht-abbaubaren Kunststoffe zu ersetzen, bilden die Biokunststoffe Polylactid und Polycaprolacton. Beide Polymere können durch eine Ringöffnungspolymerisation der bioverfügbaren, zyklischen Ester Lactid und ϵ -Caprolacton synthetisiert werden und sind biologisch abbaubar. In der derzeitigen industriellen Herstellung dieser Polyester werden zinnhaltige Katalysatoren wie Zinn-octanoat ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) verwendet. Die Katalysatoren verbleiben nach der Polymerisation *in bulk* in der Polymermatrix und können sich bei einem biologischen Abbau der Polymere in der Erde akkumulieren. Da die Zytotoxizität zinnhaltiger Katalysatoren hinlänglich bekannt ist, stellen hohe Konzentrationen des Katalysators nach dem Abbauprozess eine Gefahr für Mensch und Umwelt dar.^[25]

Ziel dieser Dissertation ist daher die Entwicklung eines robusten, nicht-toxischen Katalysators, der eine hohe Aktivität in der Ringöffnungspolymerisation zyklischer Ester zeigt. Der Katalysator soll resistent gegenüber Verunreinigungen im Monomer wie Feuchtigkeit und Milchsäurereste sein und in der Schmelze bei über 130 °C Polymere mit hohen Molmassen und geringen Polydispersitäten ausbilden. Die Synthese des Katalysators soll zudem kostengünstig und in der Herstellung einfach gehalten werden.^[46]

Zinkguanidinkomplexe mit *N,N*-Donoren erwiesen sich in der Vergangenheit als gute Katalysatoren in der Ringöffnungspolymerisation von industriell genutztem Lactid. Zum einen sind Guanidine aufgrund der hohen Basizität des Imin-Stickstoffes gute neutrale Donoren und zum anderen besitzt das nicht-toxische Zink eine hohe Lewis-Acidität. Die Kombination aus diesen beiden Eigenschaften sorgt für eine Robustheit der hochaktiven Katalysatoren gegenüber Verunreinigungen im Monomer.^[67b, 75a, 76]

Im Rahmen dieser Arbeit sollen erstmalig Zinkguanidinkomplexe mit *N,O*-Donoren als Katalysatoren für die Ringöffnungspolymerisation von Lactid und ϵ -Caprolacton im Mittelpunkt stehen. Die Guanidine sollen aus einem aromatischen und aliphatischen Rückgrat bestehen, das neben der Guanidinfunktion (*N*-Donor) eine Carboxylgruppe (*O*-Donor) trägt. Die entsprechenden Guanidine sollen als Liganden in der Synthese von Zinkkomplexen mit unterschiedlichen Zinksalzen eingesetzt werden. Die erhaltenen Komplexe sollen auf ihre

Aktivität in der Ringöffnungspolymerisation der beiden zyklischen Ester getestet werden. Für die aktivsten Systeme sollen tiefergehende kinetische Studien durchgeführt werden, um eine Einordnung der Polymerisationsgeschwindigkeit im Vergleich zu bestehenden Systemen zu erhalten. Zudem steht der Reaktionsmechanismus der ablaufenden Polymerisation durch kinetische Analysen und Endgruppenanalysen im Zentrum der Arbeit. Taktizitätsmessungen sowie Molmassenbestimmungen der Polymere sollen Aufschluss über die physikalischen Eigenschaften des Polymers geben.

In Kooperation mit den Arbeitskreisen von *Prof. Dr. B. Weber* und von *Prof. Dr. S. Schulz* sollen weitere *N,O*-Donor-Zinkkomplexe mit anionischen Liganden in der ROP von Lactid kinetisch näher untersucht werden.

2.2. Gliederung der Forschungsergebnisse

Die Ergebnisse der während der Dissertation erhobenen Forschungsdaten sind in Kapitel 3 dargestellt. Dieses Kapitel ist in sieben Unterkapitel aufgeteilt, jedes Unterkapitel behandelt ein in sich geschlossenes Themengebiet. In Kapitel 3.1 wird aufbauend auf den Ergebnissen meiner Masterarbeit die kinetische Betrachtung der Zinkkomplexe **K1–K4** fortgeführt. Neben der Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k_{app} und k_p wird eine Methodenentwicklung in der ROP von Lactid *in bulk* präsentiert. An die kinetischen Untersuchungen schließen sich mechanistische Aufklärungen an. Die durch Kooperation mit dem Arbeitskreis von *Prof. Dr. H. Hollert* erhaltenen Toxizitätsmessungen eines der Komplexe werden abschließend in diesem Kapitel vorgestellt.

Das Unterkapitel 3.2 widmet sich der Modifizierung der Guanidine aus Kapitel 3.1. Durch das Einbringen von unterschiedlichen Substituenten am aromatischen Rückgrat des Hybridguanidins wird der elektronische Einfluss der Substituenten auf die katalytische Aktivität in der ROP von Lactid untersucht. Neben der Vorstellung der Synthesen der unterschiedlichen Guanidine und Zinkkomplexe wurden ausführliche kinetische Studien zur Polymerisationsgeschwindigkeit mit der *in situ*-Raman-Spektroskopie durchgeführt. Zudem folgte diesen Untersuchungen die nähere Betrachtung des Mechanismus der katalytischen Polymerisation.

Aliphatische Guanidine mit einem Cyclohexylrückgrat werden in Kapitel 3.3 beschrieben. Der Einfluss von unterschiedlichen Lactidqualitäten und der Reaktionstemperatur stehen besonders im Fokus der Diskussion. Zudem werden die Polymerisationen von Lactid und ϵ -Caprolacton mit einem aliphatischen Zinkguanidinkomplex kinetisch näher untersucht.

Kapitel 3.4 behandelt die Modifizierung des literaturbekannten TMGqu-Systems. An der zweiten Position des Chinolins soll ein Methylester substituiert werden. Mit dem Guanidin als möglichen Pincer-Liganden sollen Zinkkomplexe synthetisiert, strukturell näher untersucht und in der ROP von Lactid getestet werden.

Das Kooperationsprojekt mit dem Arbeitskreis von *Prof. Dr. B. Weber* der Universität Bayreuth wird in Kapitel 3.5 vorgestellt. Fünf erhaltene Zinkkomplexe mit anionischen *N,O*-Donoren werden in der ROP von nicht-gereinigtem technischen *rac*-LA *in bulk* getestet. Kinetische sowie mechanistische Fragestellungen und toxikologische Ergebnisse bilden den Schwerpunkt des Kapitels.

Die beiden Unterkapitel 3.6 und 3.7 beschäftigen sich mit zwei Kooperationsprojekten, die durch Zusammenarbeit mit dem Arbeitskreis von *Prof. Dr. S. Schulz* entstanden sind. Sensible Zinkkomplexe mit einem anionischen Ligandensystem wurden auf ihre Aktivität in der ROP von Lactid untersucht. Die Ergebnisse der Polymerisationen von Lactid in Lösung werden vorgestellt und diskutiert. Endgruppenanalysen sowie kinetische Daten werden zur Bestimmung des ablaufenden Mechanismus herangezogen.

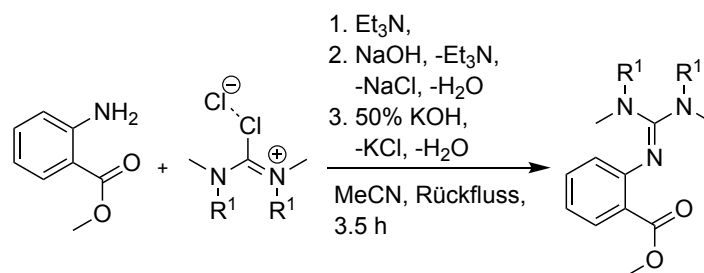
3. Ergebnisse und Diskussion

3.1. Neutrale und robuste *N,O*-Guanidin-Zinkkomplexe für die ROP von *rac*-Lactid

In diesem Abschnitt wird die katalytische Aktivität von vier *N,O*-Donor-Zinkkomplexen (**K1–K4**) in der Ringöffnungspolymerisation von nicht-gereinigtem technischem Lactid vorgestellt. Das hier dargestellte Projekt wurde während der vorangegangenen Masterarbeit begonnen und in der Promotion weitergeführt. Die erstmalige Synthese von DMEGasme (**L1**) und TMGasme (**L2**) wurde jedoch von *E. Akin* im Rahmen einer Dissertation durchgeführt.^[1a] Die dargestellten Zinkchlorido- und Zinkbromidokomplexe (**K1–K4**) mit **L1** und **L2** sind während der Masterarbeit erstmalig synthetisiert und charakterisiert worden.^[1b] Erste Aktivitätsmessungen der Systeme in der Ringöffnungspolymerisation von *rac*-Lactid konnten damals beschrieben werden. Neue Erkenntnisse in der Polymerisation von Lactid unter Verwendung der Systeme **K1–K4** werden im Folgenden näher beleuchtet. Neben der Optimierung der Standard-Polymerisationsmethode wurde zudem eine Umsatzbestimmung für die Katalyse mit **K1** unter Verwendung der *in situ*-Raman-Spektroskopie getestet. Für alle Systeme wurde die Geschwindigkeitskonstante k_p ermittelt und es folgten nähere mechanistische Untersuchungen zum ablaufenden Reaktionsmechanismus. Hierbei wurden Endgruppenanalysen unter Verwendung der NMR-Spektroskopie und MALDI-ToF-Messungen durchgeführt.

3.1.1. Resynthese der Hybridguanidine DMEGasme und TMGasme

Die Hybridguanidine Methyl-2-((1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)amino)benzoat (DMEGasme, **L1**) und Methyl-2-(bis(dimethylamino)methylenamino)benzoat (TMGasme, **L2**) wurden auf Grundlage der Synthesevorschrift von *E. Akin* und der allgemeinen Syntheseroute von *Kantlehner et al.* sowie *Herres-Pawlis et al.* hergestellt.^[1, 71-72] Das kostengünstige, kommerziell erhältliche, primäre Amin Methylantranilat wurde mit dem entsprechenden Vilsmeiersalz *N,N,N',N'*-Dimethylethylenchlorformamidiniumchlorid (DMEG) bzw. *N,N,N',N'*-Tetramethylchlorformamidiniumchlorid (TMG) versetzt (Schema 12). Die Vilsmeiersalze wurden von *Prof. Dr. S. Herres-Pawlis* zur Verfügung gestellt. Die entsprechenden Guanidine wurden durch abschließende Deprotonierung in hohen Ausbeuten und guter Reinheit als gelbe, viskose Öle erhalten. Ihre Charakterisierung erfolgte durch NMR-Spektroskopie, IR-Spektroskopie, DSC-Messungen (für **K2**) sowie Massenspektrometrie.



Schema 12. Synthese von DMEGasme (**L1**, $\text{R}^1 = -\text{CH}_2\text{CH}_2-$) und TMGasme (**L2**, $\text{R}^1 = -\text{CH}_3$).

3.1.2. Resynthese der Komplexe K1-K4

Die Guanidine DMEGasme (**L1**) und TMGasme (**L2**) wurden als Liganden in der Synthese von Zinkchlorido- und Zinkbromidokomplexen eingesetzt. Die Umsetzung von **L1** und **L2** mit den Zinksalzen ZnCl_2 und ZnBr_2 in THF unter Eindiffundieren von Diethylether führte zu Einkristallen, die durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden konnten. Die Strukturen der erhaltenen Zinkkomplexe $[\text{ZnCl}_2(\text{DMEGasme})]$ (**K1**), $[\text{ZnCl}_2(\text{TMGasme})]$ (**K2**), $[\text{ZnBr}_2(\text{DMEGasme})]$ (**K3**) und $[\text{ZnBr}_2(\text{TMGasme})]$ (**K4**) sind in Abbildung 8 dargestellt. Die charakteristischen Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 1 aufgelistet. Die vier Verbindungen **K1–K4** liegen als neutrale Komplexe vor und kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{c}$ (**K1**, **K3**, **K4**) bzw. in der monoklinen Raumgruppe $\text{I2}/\text{c}$ (**K2**). In **K1–K4** sind die Zinkatome vierfach durch ein Hybridguanidin sowie zwei Halogenide koordiniert.

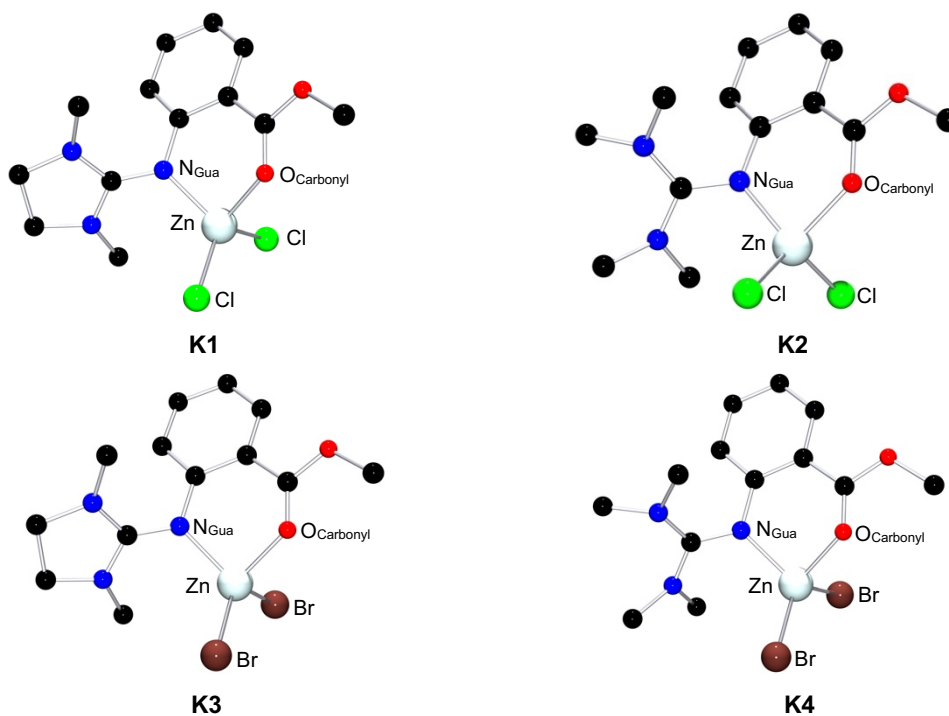


Abbildung 8. Molekülstrukturen von **K1–K4** im Festkörper.

Die Hybridguanidine koordinieren mit dem Imin-Stickstoffatom (N_{Gua}) der Guanidineinheit und mit dem Carbonylsauerstoffatom (O_{Carbonyl}) der Estergruppe. Die Bindungslängen für $\text{Zn}-N_{\text{Gua}}$ und $\text{Zn}-O_{\text{Carbonyl}}$ sind in allen Komplexen im Rahmen des Fehlers gleich groß. Mit Werten von 1.997(2)–2.004(3) Å sind die Bindungslängen für $\text{Zn}-N_{\text{Gua}}$ jedoch kürzer als die Bindungslängen $\text{Zn}-O_{\text{Carbonyl}}$ mit Werten von 2.028(4)–2.044(3) Å (Tabelle 1), was auf eine höhere Donorstärke des Guanidins schließen lässt. Alle vier Komplexe **K1–K4** liegen tetraedrisch verzerrt vor, was durch den Strukturparameter τ_4 mit Werten in einem Bereich von 0.85–0.90 deutlich wird. Der Strukturparameter beschreibt die Koordinationsgeometrie des Komplexes. Mit einem τ_4 -Wert von 1 liegt eine vollständig tetraedrische Koordination vor, wohingegen ein τ_4 -Wert von 0 eine quadratisch-planare Koordinationsumgebung angibt.^[81] Die leichte tetraedrische Verzerrung wird auch durch die Winkel der Chelatebenen (ZnCl_2 , ZnNO) verdeutlicht, welche zwischen 85.9(1)° und 88.3(1)° liegen und von einem Idealwert von 90° abweichen. Der Strukturparameter ρ beschreibt, wie in Kapitel 1.4.4 dargestellt ist, die Delokalisierung der Doppelbindung in der Guanidineinheit. Für **K1–K4** liegt der Wert des Strukturparameters zwischen 1.00 und 1.01, was auf eine vollständige Delokalisierung der Elektronen hinweist.^[73] Die Intraguanidinverdrillung wird durch die Winkel zwischen den Ebenen charakterisiert, welche die drei Stickstoffatome ($N_{\text{Amin}}-N_{\text{Gua}}-N_{\text{Amin}}$) und Kohlenstoffatome ($C_{\text{Amin}}-C_{\text{Gua}}-C_{\text{Amin}}$) aufspannen.

Tabelle 1. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°].

Komplex	$\text{Zn}-N_{\text{Gua}}$	$\text{Zn}-\text{O}$	$\text{Zn}-\text{X}$	$\text{N}-\text{Zn}-\text{O}$	(ZnX_2 , ZnNO)	$\rho^{[a]}$	$\tau_4^{[b]}$	Guanidin- verdrillung ^[c]
K1 (X = Cl)	2.001(3)	2.032(3)	2.230(1) 2.206(1)	89.5(1)	88.3	1.00	0.90	8.6
K2 (X = Cl)	1.998(4)	2.038(3)	2.224(1) 2.212(2)	90.2(1)	86.5	1.00	0.85	28.6
K3 (X = Br)	1.997(2)	2.028(4)	2.364(1) 2.340(1)	89.6(1)	87.6	0.89	0.89	8.5
K4 (X = Br)	2.000(3)	2.044(3)	2.362(1) 2.343(1)	88.7(1)	85.9	0.87	0.87	28.9

[a] $\rho = \frac{2a}{(b+c)}$ mit $a = d(\text{C}_{\text{Gua}}-N_{\text{Gua}})$ und b und $c = d(\text{C}_{\text{Gua}}-N_{\text{Amin}})$. [b] $\tau_4 = \frac{360^\circ - (\alpha + \beta)}{141^\circ}$. [c] Winkel zwischen den Ebenen, die durch N_{Gua} , N_{Amin} , N_{Amin} und C_{Gua} , C_{Amin} , C_{Amin} aufgespannt werden.

Die beiden Komplexe **K1** und **K3** mit DMEGasme als Liganden weisen eine Guanidinverdrillung von 8.6° auf. Der Wert ist deutlich kleiner als bei den entsprechenden TMGasme-Komplexen **K2** und **K4** mit einem Durchschnittswert von 28.8°. Aufgrund der starren Ethylenbrücke in den DMEGasme-Komplexen ist die freie Rotation der Guanidineinheit verhindert.

Eine weitere Charakterisierung der Komplexe erfolgte durch NMR-Spektroskopie, IR-Spektroskopie und Massenspektrometrie. Im ^1H -NMR-Spektrum aller vier Komplexe

(**K1–K4**) ist im Vergleich zum Liganden (**L1–L2**) eine deutliche Signalverschiebung der aromatischen Protonen des Guanidinliganden in das Tieffeld zu beobachten. Im ^{13}C -NMR-Spektrum verschieben sich vor allem die Kohlenstoffsignale des quaternären Kohlenstoffatoms in der Guanidineinheit und des Carbonylkohlenstoffatoms der Estergruppe von **K1–K4** im Vergleich zu **L1–L2** in das Tieffeld. In den ^1H -NMR-Spektren von **K2** und **K4** wird zudem deutlich, dass die Methylgruppen des Guanidins TMGasme nicht mehr magnetisch äquivalent vorliegen. Das Singulettsignal von **L2** spaltet sich in den Komplexspektren in zwei Singulettsignale (je sechs Protonen) auf, wobei eines breiter und hochfeldverschoben vorliegt. Die Ursache des breiten Singulettsignals liegt an der Nähe der beiden Methylgruppen zum Zinkatom, welches die Elektronen der beiden Methylgruppen besser abschirmen kann und es in Folge zu einer Hochfeldverschiebung kommt. Charakteristisch in den IR-Spektren von **K1–K4** ist die Verschiebung der Schwingungsbanden von $\text{C}=\text{O}$ und $\text{C}=\text{N}$ zu kleineren Wellenzahlen. Für **L1** liegt die $\text{C}=\text{O}$ -Schwingungsbande bei 1721 cm^{-1} , während sie für Komplex **K1** bei 1643 cm^{-1} ($\Delta = 78\text{ cm}^{-1}$) liegt. Die charakteristische Guanidinschwingung $\text{C}=\text{N}$ liegt für **L1** bei 1643 cm^{-1} und verschiebt sich um 93 cm^{-1} zu einer Wellenzahl von 1550 cm^{-1} für **K1**. In den Massenspektren konnten die Signale der vier Komplexe **K1–K4** mit fehlendem Halogenid identifiziert werden.

Die vier beschriebenen Systeme **K1–K4** sind die ersten *N,O*-Guanidin-Zinkkomplexe die bisher in der Literatur beschrieben wurden. Die vier farblosen Komplexe zeichnet eine große Robustheit gegenüber Feuchtigkeit und Luft aus. Dynamische Differenzkalorimetrie-messungen (DSC) für **K2** (Abbildung 9) ergaben, dass der Komplex erst bei einer Temperatur von 213 °C zu schmelzen beginnt und sich dabei zersetzt. Der Prozess startete bereits bei 200 °C , sodass eine thermische Stabilität bis zu dieser Temperatur gewährleistet ist.

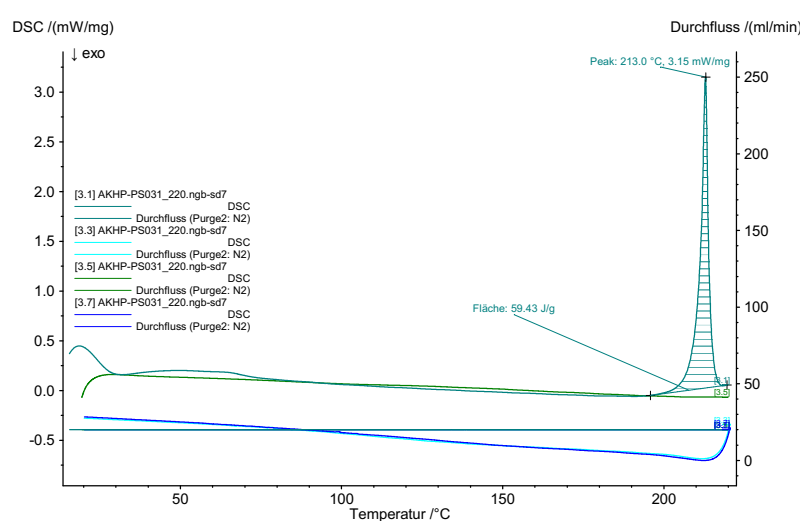
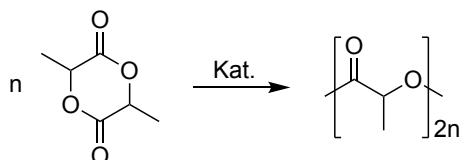


Abbildung 9. DSC-Spektrum von **K2**.

3.1.3. Katalytische Polymerisation von Lactid

Die Komplexe **K1–K4** wurden bereits im Rahmen der Masterarbeit erfolgreich auf ihre Aktivität in der Ringöffnungspolymerisation von technischem *rac*-Lactid in der Schmelze getestet (Schema 13).



Schema 13. Ringöffnungspolymerisation (ROP) von Lactid.

Erste Untersuchungen der Systeme während der Masterarbeit wurden in Schliffkappen-Gefäßen durchgeführt. Die mit dem Polymerisationsgemisch gefüllten Kappen (je 200 mg) wurden in einen Aluminiumblock gesetzt, der sich in einem auf 150 °C temperierten Heizschrank befand. Nach der gewünschten Reaktionszeit wurde das entsprechende Reaktionsgefäß aus dem Heizschrank entnommen, abgekühlt und zur Umsatzbestimmung durch ¹H-NMR-Spektroskopie aufgearbeitet. Die molaren Massen M_n (zahlengemittelte Molmasse) und M_w (gewichtsgemittelte Molmasse) sowie die Polydispersität (PD) der Polymere wurden durch Gelpermeationschromatographie (GPC) ermittelt.

Eine Durchmischung der jeweiligen Proben erfolgte während der Polymerisation nicht. Polymerisationen unter Verwendung dieser Methode und unter Einsatz von **K2** mit nicht-gereinigtem *rac*-Lactid (technische Qualität) ergaben PLA mit einem Umsatz von 51 % nach 2 h. Molmassen von $M_w = 31000 \text{ g mol}^{-1}$ und einer Polydispersität von $PD = 2$ konnten erzielt werden. Der durch kinetische Untersuchungen ermittelte k_{app} -Wert liegt bei $4.44 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

Zur Verbesserung der Polymerisationsmethode wurden kinetische Untersuchungen in Schlenkrohren durchgeführt, welche einen magnetischen Rührkern beinhalteten. Die Schlenkrohre wurden mit etwa je 500 mg Reaktionsgemisch beladen und in ein Ölbad bei 150 °C eingesetzt. Der Rührkern bewegte sich zu Beginn der Messung mit einer Geschwindigkeit von 260 rpm, kam jedoch bei zunehmendem Polymerisationsgrad des Lactids zum Stoppen. Die Komplexe **K1–K4** wurden bei verschiedenen Monomer-zu-Initiator-Verhältnissen ($[M]/[I] = 500:1, 750:1, 1000:1$ und $2000:1$) getestet. Auch bei dieser Methode wurden die Reaktionsgefäße nach der entsprechenden Reaktionszeit aus dem Ölbad genommen, unter fließendem Wasser abgekühlt und durch Lösen mit Dichlormethan (DCM) aufgearbeitet. Während eine kleine Menge des gelösten Reaktionsgemisches zur Umsatzbestimmung via ¹H-NMR-Spektroskopie herangezogen wurde, wurde der größere Teil des gelösten Reaktionsgemisches in Ethanol gefällt, um das Polylactid von Monomerrückständen abzutrennen. Durch eine semilogarithmische Auftragung der

Lactidkonzentration gegen die Zeit konnte aus der Steigung der linearen Regression k_{app} ermittelt werden.

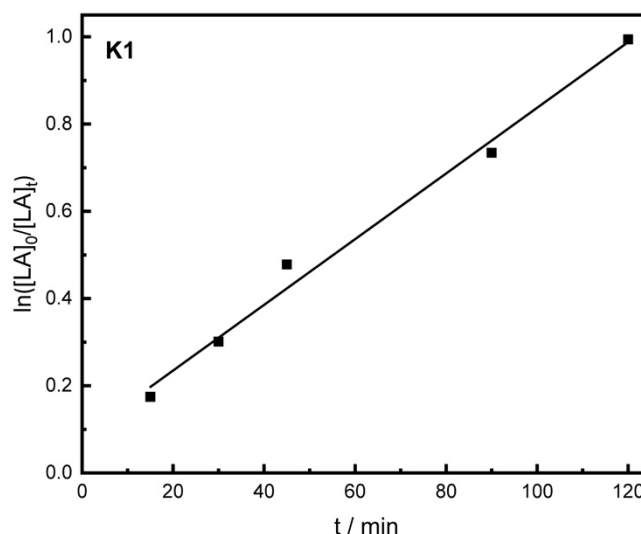


Abbildung 10. Semilogarithmische Auftragung der Polymerisation von *rac*-LA; [LA]/[Init.] = 500:1, Init. = [ZnCl₂(DMEGasme)] **K1**, $T = 150\text{ °C}$; Umsatzbestimmung durch ^1H -NMR-Spektroskopie. k_{app} : $1.07 \times 10^{-4}\text{ s}^{-1}$.

Eine kontrollierte Polymerisation erster Ordnung in Abhängigkeit von der Monomerkonzentration kann aus Abbildung 10 entnommen werden. Die Polymerisation wurde durch den Zink-Chlorido-Komplex **K1** katalysiert und k_{app} betrug $1.26 \pm 0.07\text{ s}^{-1}$. Bereits nach 90 min Reaktionszeit wurde ein Umsatz von 52 % und Molmassen von $M_n = 49400\text{ g mol}^{-1}$ erreicht.

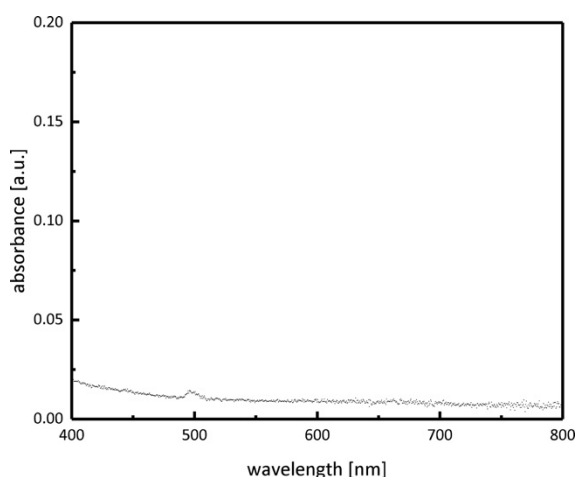


Abbildung 11. Links: Foto einer PLA-Probe. Rechts: UV/VIS-Spektrum von PLA (18 mg, synthetisiert unter Verwendung von **K1**) bei 295 K in THF (3 mL).

Das erhaltene Polymer wurde mittels UV/VIS-Spektroskopie untersucht und zeigte keine Absorbanz im sichtbaren Bereich von 400–800 nm, weshalb es als farblos eingestuft werden kann (Abbildung 11). Eine identische Reaktionsgeschwindigkeit zeigte auch **K2** mit TMGasme als Liganden. Mit $k_{app} = 1.09 \pm 0.10\text{ s}^{-1}$ sowie Molmassen von $M_n = 35000\text{ g mol}^{-1}$ wird deutlich, dass das Rühren der Reaktionsmischung eine Verdopplung der

Polymerisationsgeschwindigkeit verursacht und die Kettenlängen der Polymere beeinflusst. Durch die gute Durchmischung wird die Diffusionshemmung herabgesetzt, sodass die Kettenpropagation besser voranschreiten kann. Die Bromido-Komplexe **K3** und **K4** mit $k_{app} = 1.01 \pm 0.10 \text{ s}^{-1}$ ($[\text{ZnCl}_2(\text{DMEGasme})]$, **K3**) und $k_{app} = 1.03 \pm 0.15 \text{ s}^{-1}$ ($[\text{ZnCl}_2(\text{TMGasme})]$, **K4**) sind hinsichtlich der Geschwindigkeitskonstanten in der ROP von Lactid gleich zu den entsprechenden Chlorido-Systemen, produzieren jedoch höhere Molmassen mit $M_n = 46900 \text{ g mol}^{-1}$ ($PD = 1.6$, **K3**). Bei einem $[\text{M}]/[\text{I}]$ -Verhältnis von 100:1 unter Verwendung von **K1** wird bereits nach wenigen Minuten ein Umsatz von 90 % erzielt.

Die identischen katalytischen Aktivitäten der Chlorido- und Bromido-Komplexe mit den beiden Liganden DMEGasme (**L1**) und TMGasme (**L2**) führen zu dem Ergebnis, dass weder die donierenden Halogenide, noch die Brückeneinheit im Guanidin einen Einfluss auf die Polymerisationsgeschwindigkeit haben. Diese Beobachtung wird durch die identischen Zn–O_{Carbonyl}– und Zn–N_{Gua}-Bindungslängen der Strukturen **K1–K4** sowie der ähnlichen Koordinationsgeometrie aller Komplexe um das Zn-Atom, das als aktives Zentrum wirkt, unterstrichen.

Über die beschriebenen kinetischen Messungen in Schlenkrohren hinaus, wurde eine Polymerisation in einem Autoklav durchgeführt und durch *in situ*-Raman-Spektroskopie aufgezeichnet.^[82] Die Raman-Messung wurde unter Verwendung von Katalysator **K1** bei einem $[\text{M}]/[\text{I}]$ -Verhältnis von 500:1, einer Temperatur von 150 °C und einer Rührgeschwindigkeit von 60 rpm durchgeführt (mit A. Ohligschläger, Arbeitskreis Prof. Dr. M. A. Liauw, RWTH Aachen University). Die Messung startete, nachdem das Lactid vollständig geschmolzen war und der Autoklav die gewünschte Temperatur erreicht hatte. Ab diesem Zeitpunkt wurde alle zwei Minuten ein Raman-Spektrum aufgenommen. Durch eine semilogarithmische Auftragung konnte der k_{app} -Wert für die Polymerisation unter Verwendung der beschriebenen Methode ermittelt werden. Mit einer Geschwindigkeit von $k_{app} = 1.07 \pm 0.15 \text{ s}^{-1}$ liegt der Wert in derselben Region wie der durch ¹H-NMR-Spektroskopie ermittelte Wert.

Tabelle 2. Polymerisationsdaten für *rac*-LA mit den Initiatoren **K1–K4** unter Verwendung der „Schlenkrohr“-Polymerisationstechnik.^[a]

Initiator	$k_p^{[b]}$ ($\text{L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	$k_{app}^{[c]}$ (10^{-4} s^{-1})	Umsatz ^[d] (%)	$M_{theo}^{[e]}$ (g mol^{-1})	$M_n^{[f]}$ (g mol^{-1})	$M_w^{[f]}$ (g mol^{-1})
K1	10.95×10^{-3}	1.26 ± 0.07	52 ± 2	37400	49400	69100
K2	9.48×10^{-3}	1.09 ± 0.10	52 ± 2	37400	35000	49000
K3	7.26×10^{-3}	1.01 ± 0.10	53 ± 2	38200	46900	70400
K4	8.25×10^{-3}	1.03 ± 0.15	55 ± 2	39600	42600	68100

[a] Bedingungen: 150 °C, lösungsmittelfrei, nicht-gereinigtes technisches Lactid. [b] Bestimmt durch Auftragung von k_{app} gegen $[\text{I}]$. [c] $[\text{M}]/[\text{I}] = 500:1$, 90 min; bestimmt durch die Steigung der semilogarithmischen Auftragung der Monomerkonzentration gegen die Zeit. [d] Bestimmt durch ¹H-NMR-Spektroskopie. [e] $M_{theo} = 72000 \text{ g mol}^{-1}$ für 100 % Umsatz für $[\text{M}]/[\text{I}] = 500:1$. [f] Bestimmt durch GPC (in THF).

Zudem wurden auch Polymerisationen mit sublimierten *rac*-Lactid durchgeführt ($[M]/[I] = 500:1$, $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, 260 rpm). Die ermittelte Reaktionsgeschwindigkeit $k_{\text{app}} = 0.33 \times 10^{-4}\text{ s}^{-1}$ lag deutlich niedriger als solche, die bei der Polymerisation mit nicht-gereinigtem Lactid erreicht werden konnten. Die Ursache für die geringere Geschwindigkeit liegt in der Qualität des sublimierten Lactids. Nicht-gereinigtes Lactid enthält Reste von Wasser und Milchsäure, das im Rahmen des Sublimationsprozesses von Lactid entfernt wird. Doch gerade die protischen Verunreinigungen im Lactid sind für die erfolgreiche Polymerisation notwendig, da sie eine initiiierende Rolle in der Reaktion einnehmen.

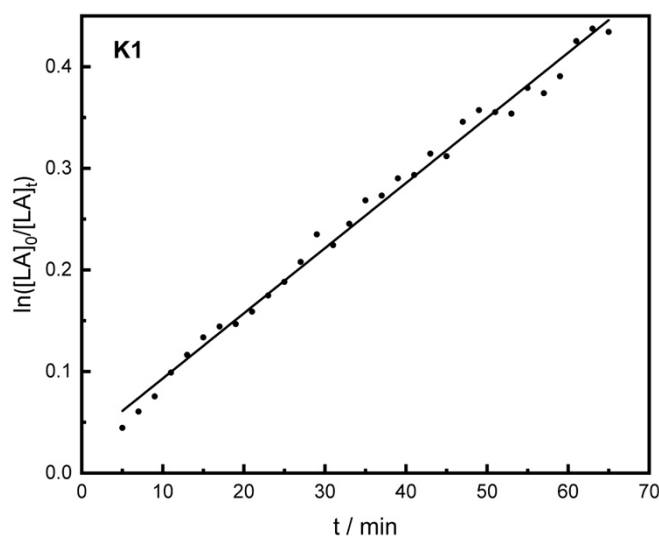


Abbildung 12. Semilogarithmische Auftragung der Polymerisation von *rac*-LA; $[LA]/[Init.] = 500:1$, $Init. = [ZnCl_2(DMEGasme)]$ **K1**, $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$; bestimmt durch *in situ*-Raman-Spektroskopie in einem Autoklav. $k_{\text{app}}: 1.07 \times 10^{-4}\text{ s}^{-1}$.

3.1.4. Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k_p

Zur besseren Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit der Polymerisation wurden verschiedene Polymerisationen bei diversen Monomer-zu-Initiator-Verhältnissen durchgeführt. Die erhaltenen k_{app} -Werte wurden gegen die entsprechende Initiatorkonzentration aufgetragen (Abbildung 13). Aus der Steigung der linearen Regression konnte der k_p -Wert für den jeweils eingesetzten Katalysator entnommen werden. Dieser Wert ermöglicht einen Vergleich zwischen verschiedenen Polymerisationen, die mit anderen Katalysatorsystemen durchgeführt worden sind. Für **K1** wurde auf diese Weise ein k_p -Wert von $10.95 \times 10^{-3}\text{ L mol}^{-1}\text{ s}^{-1}$ bestimmt. In der Literatur ist zuvor ein robuster Komplex mit einem k_p -Wert von $2.6 \times 10^{-3}\text{ L mol}^{-1}\text{ s}^{-1}$ publiziert worden.^[75a] Dieses System ist um Faktor vier langsamer in der ROP von *rac*-Lactid als die Systeme **K1–K4**. In der Literatur sind zudem weitere Zinkkomplexe bekannt, die mit nicht-sublimiertem Lactid in der Schmelze als Katalysatoren eingesetzt worden sind. Jones *et al.* synthetisierten Zinkkomplexe mit Schiffbase-Liganden, die bei einem $[M]/[I]$ -Verhältnis von $300:1$ *rac*-Lactid innerhalb von

30 min bei 130 °C zu PLA mit Umsätzen von 33–80 % polymerisierten.^[60] Im Vergleich zu dem industriell genutzten Katalysator $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ sind die Katalysatoren **K1–K4** jedoch immer noch zu langsam und produzieren geringere Molmassen. Dennoch sind die hier dargestellten robusten Katalysatoren bis zu diesem Punkt die schnellsten neutralen Zinkkatalysatoren mit neutralem Ligandensystem, die nicht-gereinigtes Lactid zu PLA polymerisieren. Sie stellen daher eine biokompatible und nachhaltige Alternative zu den bisher verwendeten Katalysatoren in der industriellen Polymerisation dar.

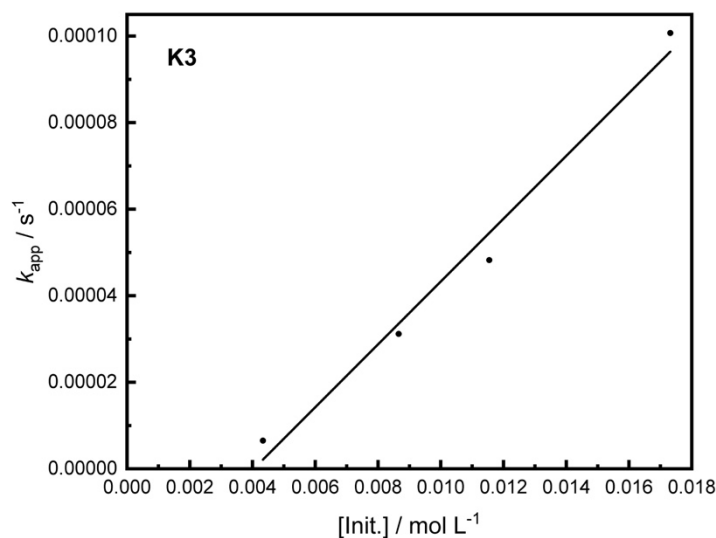


Abbildung 13. Auftragung von k_{app} gegen $[\text{Init.}]$ für **K3**. k_{app} -Werte für die Polymerisation von *rac*-LA; $[\text{LA}]/[\text{Init.}] = 500:1, 750:1, 1000:1$ und $2000:1$.

3.1.5. Mechanistische Untersuchungen der Polymerisation

Um die Polymerisation hinsichtlich des ablaufenden Mechanismus besser zu verstehen, wurden Endgruppenanalysen mittels ^1H -NMR- und ^{19}F -NMR-Spektroskopie durchgeführt. Hierzu wurde eine Polymerisation mit **K1** und dem Koinitiator (3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl)methanol bei $[\text{M}]/[\text{I}]/[\text{Ko-I}] = 100:1:1$ durchgeführt. Die erhaltenen Spektren des Polymers zeigen zwei Signale des Koinitiators im aromatischen Bereich und ein Singulett des Koinitiators im ^{19}F -NMR-Spektrum. Bei einem Vergleich der erhaltenen Signale mit denen des freien Alkohols sowohl im ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 14), als auch im ^{19}F -NMR-Spektrum (Abbildung 15), werden Unterschiede in der chemischen Verschiebung der Signale deutlich, die durch den gebundenen Alkohol am Polymer-Kettenende verursacht werden (Abbildung 16).

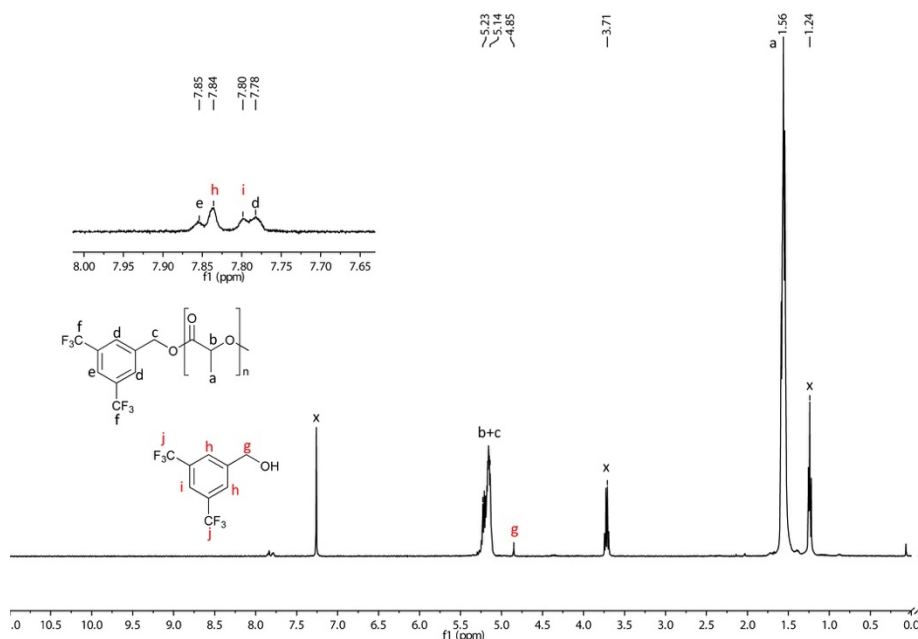


Abbildung 14. ^1H -NMR-Spektrum des Polymers (Polymerisation initiiert durch $[\text{ZnCl}_2(\text{DMEGasme})]$ (**K1**) und dem Koinitiator (3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl)methanol bei $[\text{M}]/[\text{I}]/[\text{Ko-I}] = 100:1:1$, $150\text{ }^\circ\text{C}$, 30 min + Zugabe des freien Koinitiators nach der Polymerisation).

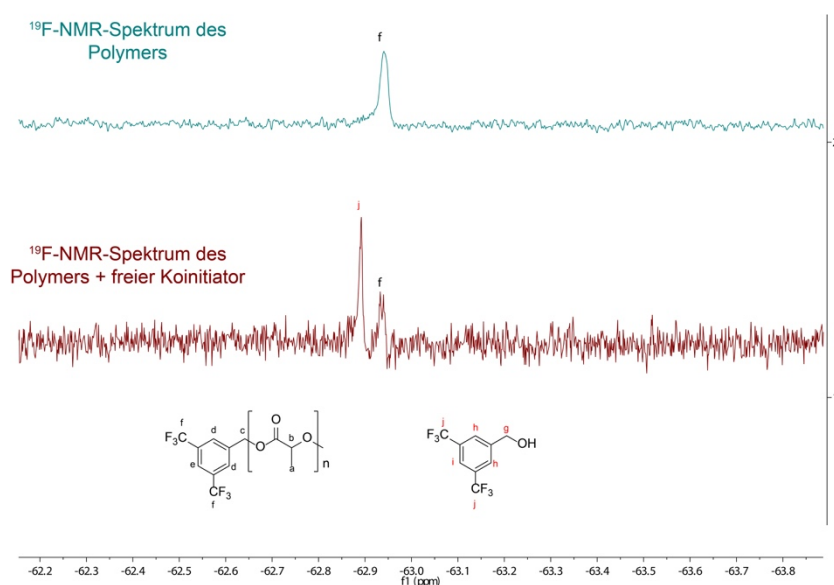


Abbildung 15. Vergleich des ^{19}F -NMR-Spektrums des Polymers (Polymerisation initiiert durch $[\text{ZnCl}_2(\text{DMEGasme})]$ (**K1**) und dem Koinitiator (3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl)methanol bei $[\text{M}]/[\text{I}]/[\text{Ko-I}] = 100:1:1$, $150\text{ }^\circ\text{C}$, 30 min + Zugabe des freien Koinitiators nach der Polymerisation) und dem ^{19}F -NMR-Spektrum des Polymers (Polymerisation initiiert durch $[\text{ZnCl}_2(\text{DMEGasme})]$ (**K1**) und dem Koinitiator [3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl]methanol bei $[\text{M}]/[\text{I}]/[\text{Ko-I}] = 100:1:1$, $150\text{ }^\circ\text{C}$, 30 min).

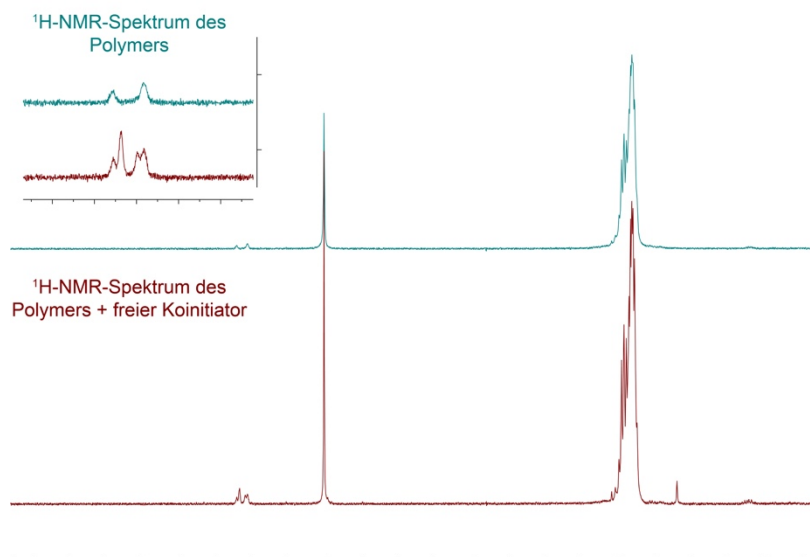


Abbildung 16. Vergleich des ^1H -NMR-Spektrums des Polymers (Polymerisation initiiert durch $[\text{ZnCl}_2(\text{DMEGasme})]$ (**K1**) und dem Koinitiator [3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl]methanol bei $[\text{M}]/[\text{I}]/[\text{Ko-I}] = 100:1:1$, $150\text{ }^\circ\text{C}$, 30 min + Zugabe des freien Koinitiators nach der Polymerisation) und dem ^1H -NMR-Spektrum des Polymers (Polymerisation initiiert durch $[\text{ZnCl}_2(\text{DMEGasme})]$ (**K1**) und dem Koinitiator [3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl]methanol bei $[\text{M}]/[\text{I}]/[\text{Ko-I}] = 100:1:1$, $150\text{ }^\circ\text{C}$, 30 min).

Die Beobachtung wurde auch durch eine MALDI-ToF-Messung (*Dr. P. McKeown*, Arbeitskreis von *Dr. Matthew D. Jones*, University of Bath, UK) verifiziert, bei welcher der Alkohol am Kettenende identifiziert werden konnte (Abbildung 17).

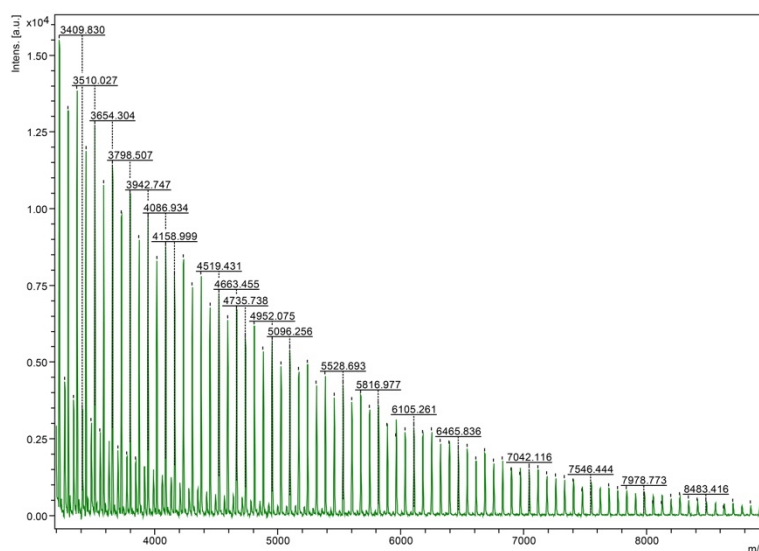


Abbildung 17. MALDI-ToF-Spektrum des Polymers (Polymerisation initiiert durch $[\text{ZnCl}_2(\text{DMEGasme})]$ (**K1**) und dem Koinitiator [3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl]methanol ($[\text{M}]/[\text{I}]/[\text{Ko-I}] = 100:1:1$, $150\text{ }^\circ\text{C}$, 260 rpm, 30 min, 90 % Umsatz, techn. LA)). Für m/z 1274.3103: $\text{M}(\text{LA})_7 + \text{M}(\text{Ko-I}) + \text{M}(\text{Na}^+) + \text{M}(\text{H}^+)$.

Zur näheren Klärung des ablaufenden Mechanismus wurden weitere Untersuchungen unternommen. Da keine Sättigungskinetik bei der Bestimmung von k_p zu beobachten war, konnte ein Aktiviertes-Monomer-Mechanismus ausgeschlossen werden. Daher wird ein Koordinations-Insertions-Mechanismus für die ablaufende Polymerisation postuliert. Zur

näheren Betrachtung wurde **K1** mit 1 äq. des Koinitiators sowie Lactid in CDCl_3 gelöst. Hierbei wurden jedoch keine Änderungen in der chemischen Verschiebung festgestellt. Weder die Signale des Komplexes, noch die Signale des Alkohols zeigen eine Verschiebung im NMR-Spektrum. Veränderte Verschiebungen wären normalerweise bei Systemen üblich, die nach dem Koordinations-Insertions-Mechanismus verlaufen.^[83] Dennoch ist anzumerken, dass diese Studien in Lösung nicht mit dem Verhalten der Systeme in der Schmelze zu vergleichen sind und die Aufklärung des exakten Mechanismus durch experimentelle Untersuchungen schwierig bleibt.

Neben den Studien unter Verwendung eines Koinitiators wurde getestet, ob der Komplex selbst in der Lage ist, die Polymerisation zu initiieren. Hierzu wurden Experimente mit **K1** in der Schmelze bei einem Verhältnis von $[\text{M}]/[\text{I}] = 100:1$ bei 150 °C durchgeführt. Nach 30 min wurden Polymere mit einer Molmasse von $M_n = 56800\text{ g mol}^{-1}$ erhalten. Das Polymer wurde in CDCl_3 gelöst und ein ^1H -NMR-Spektrum wurde von der Probe aufgenommen. Dieses zeigte drei verschobene Signale des Guanidins im Vergleich zum freien Liganden (**L1**) und dem freien Komplex (**K1**). Daher ist neben Wasser als Hauptinitiator der Polymerisation auch unter Opferung eines Teiles des Zinkkomplexes der Ligand in der Lage, die Polymerisation zu initiieren.^[75a]

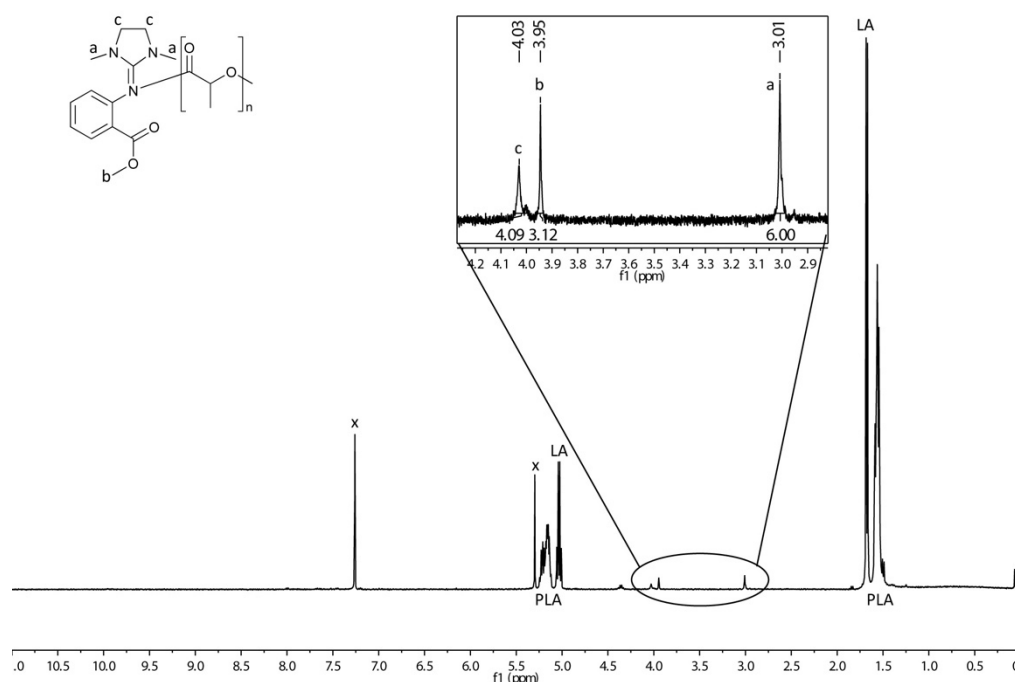


Abbildung 18. ^1H -NMR-Spektrum des Polymers (Polymerisation initiiert durch $[\text{ZnCl}_2(\text{DMEGasme})]$ (**K1**) $[\text{M}]/[\text{I}] = 100:1$, 150 °C , 30 min).

Taktizitätsuntersuchungen einer aus *rac*-Lactid gewonnenen Polylactidprobe ergaben, dass ataktisches Polylactid (Abbildung 19) synthetisiert wurde. Eine Epimerisierung während der Polymerisation konnte durch Polymerisation von L-LA und NMR-Untersuchungen an dieser tatsächlich rein isotaktischen Probe ausgeschlossen werden.

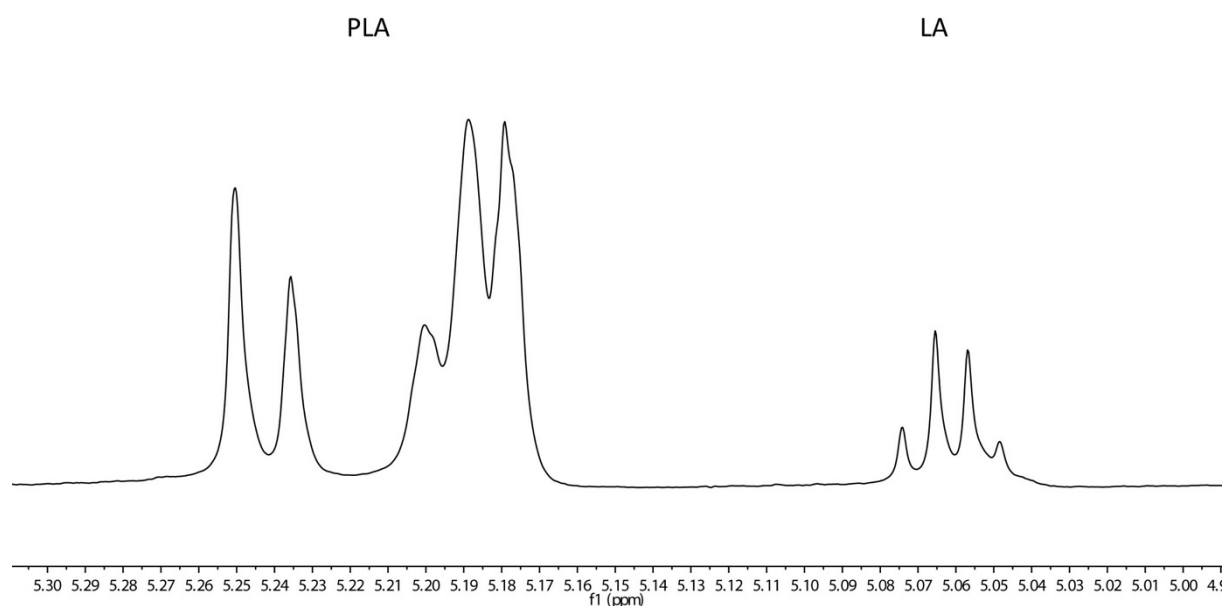


Abbildung 19. Homonuklear entkoppeltes ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3 , 400 MHz) von PLA. Die Synthese des Polymers erfolgte durch Polymerisation von *rac*-LA mit **K1** bei 150 °C.

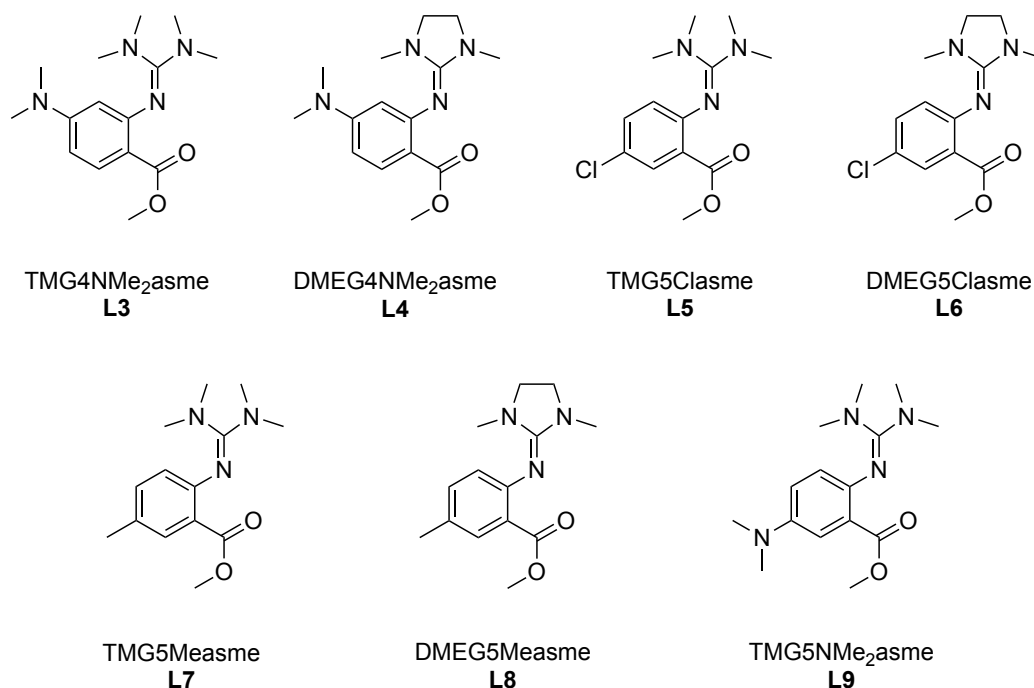
Der Komplex **K2** wurde toxikologisch durch C. Lackmann (Arbeitskreis Prof. Dr. H. Hollert, RWTH Aachen University) näher untersucht. Fischembryotoxizitätstests mit einem Limit-Test von 100 mg/L des Zinkkomplexes zeigten keine Mortalität der Embryos. Der Limit-Test beschreibt hierbei die Aufnahmegrenze, bis zu welcher eine Substanz nicht toxisch ist.^[84] Ein etwas verspäteter Schlupf der Fische ist, bedingt durch die Anlagerung des Zinkkomplexes an die äußere Fruchthülle, zu beobachten. Zytotoxizitätsmessungen mit MTT (3-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-2,5-diphenylterazoliumbromid) zeigten mit 40 mg L⁻¹ die höchste nicht-toxische Konzentration, weshalb eine toxische Unbedenklichkeit von **K2** gegeben ist.^[85] Ein weiterer Test mit ER(α) Calux (Östrogenreaktive Chemikalie – aktivierte Luciferase-Genexpression) mit einer Höchstkonzentration von 40 mg L⁻¹ zeigte ebenfalls keine endokrine Aktivität.^[86]

3.1.6. Zusammenfassung der Forschungsergebnisse

In diesem Kapitel wurden zwei verschiedene *N,O*-Hybridguanidinliganden hergestellt und zur Herstellung von Zinkchlorido- und Zinkbromido-Komplexen verwendet. Die vier daraus resultierten Komplexe wurden vollständig durch NMR- und IR-Spektroskopie sowie Röntgenstrukturanalyse und Massenspektrometrie charakterisiert. Die robusten und luftstabilen Komplexe erwiesen sich als hoch aktiv in der Ringöffnungspolymerisation von nicht-gereinigtem technischem *rac*-Lactid in der Schmelze. Die erhaltenen farblosen Polymere zeigten industrietaugliche Molmassen von über $M_n = 40000 \text{ g mol}^{-1}$. Es wurden kinetische Messungen durchgeführt, die auf eine Reaktion erster Ordnung hinweisen. Für alle Komplexe

wurde zur genauen Beschreibung der katalytischen Aktivität die Geschwindigkeitskonstante k_p bestimmt. Mit einem k_p -Wert von $10.95 \times 10^{-3} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ sind die Komplexe die schnellsten robusten, biokompatiblen Katalysatoren im Bereich der Ringöffnungspolymerisation von technischem Lactid. Zur mechanistischen Aufklärung wurde eine Endgruppenanalyse durchgeführt. Es konnte gezeigt werden, dass ein zusätzlicher Koinitiator die Polymerisation initiiert, weshalb ein Koordinations-Insertions-Mechanismus vorgeschlagen wurde. Darüber hinaus zeigten die Komplexe eine hohe Temperaturstabilität und Epimerisierungen während der Polymerisation konnten ausgeschlossen werden. Die Katalysatoren sind daher für die katalytische Verwendung in der industriellen Produktion von Polylactid geeignet und stellen aufgrund ihrer nicht-toxischen Eigenschaften eine Alternative zu dem bisher eingesetzten Katalysator $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ dar.

(DMEG4NMe₂asme) notwendigen Amins Methyl-2-amino-4-(dimethylamino)benzoat wurde zunächst die günstige, kommerziell erhältliche 4-Chloro-2-nitrobenzoesäure (**1**) mit Methanol unter Verwendung von Thionylchlorid verestert. Das erhaltene Produkt Methyl-4-chlor-2-nitrobenzoat (**1a**) wurde in einer anschließenden Buchwald-Hartwig-Kreuzkupplung unter Verwendung von [Pd₂(dba)₃] und *DavePhos* mit Dimethylaminhydrochlorid zu Methyl-4-(dimethylamino)-2-nitrobenzoat (**1b**) umgesetzt. Im letzten Schritt erfolgte durch eine Reduktion der Nitro-Gruppe mit Wasserstoff die Synthese von Methyl-2-amino-4-(dimethylamino)benzoat (**1c**).^[87] Die Darstellung von **L5** & **L6** startete ausgehend von der 5-Chlor-2-nitrobenzoesäure (**2**) mit einer säurekatalysierten Veresterung mit Methanol zu Methyl-5-chlor-2-nitrobenzoat (**2a**). Durch anschließende Reduktion der Nitrogruppe wurde das primäre Amin Methyl-2-amino-5-chlorbenzoat (**2b**) erhalten.^[88] Durch Umsetzung mit den Vilsmeier-Salzen TMG-VS und DMEG-VS konnten die entsprechenden Guanidine TMG5Clasme (**L5**) und DMEG5Clasme (**L6**) erhalten werden. Die Synthese der Guanidine TMG5Measme (**L7**) und DMEG5Measme (**L8**) startete analog zur Synthese von **2a** mit einer Veresterung von 5-Methyl-2-nitrobenzoesäure (**3**) zu 5-Methyl-2-nitrobenzoat (**3a**). Diesem Syntheseschritt folgte eine Hydrierung zu dem primären Amin Methyl-2-amino-5-methylbenzoat (**3b**), welches als Edukt für die Guanidine **L7** und **L8** diente. Das Guanidin TMG5NMe₂asme (**L9**) trägt, im Gegensatz zu **L3** und **L4**, die Dimethylamin-Gruppe in *para*-Position zur Guanidineinheit am aromatischen Rückgrat. Die Darstellung des für die Guanidinsynthese notwendigen Amins startete mit einer aromatischen Substitutionsreaktion von 5-Chlor-2-nitrobenzoesäure (**4**) mit Dimethylamin. Das erhaltene Zwischenprodukt 5-(Dimethylamino)-2-nitrobenzoesäure (**4a**) wurde anschließend mit Methanol säurekatalysiert zu Methyl-5-(dimethylamino)-2-nitrobenzoat (**4b**) verestert. Durch eine Hydrierung der Aminogruppe wurde das primäre Amin Methyl-2-amino-5-(dimethylamino)benzoat (**4c**) hergestellt.^[89] Ausgehend hiervon wurde durch Umsetzung mit TMG das Guanidin TMG5NMe₂asme (**L9**) erhalten. Alle Syntheseschritte zeichneten sich durch gute Reaktionsumsätze und milde Reaktionsbedingungen aus (siehe Kapitel 0). Alle Guanidine **L3–L9** (Abbildung 20) wurden vollständig mittels NMR- und IR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie charakterisiert.

Abbildung 20. Liganden **L3–L9**.

3.2.2. Synthese der Komplexe

Die im vorherigen Kapitel beschriebenen Guanidine wurden als Liganden in der Komplexierung von Zinksalzen eingesetzt. Durch Umsetzung der Guanidine **L3–L9** mit Zink(II)chlorid wurden die Komplexe [ZnCl₂(TMG4NMe₂asme)] (**K5**), [ZnCl₂(DMEG4NMe₂asme)] (**K6**), [ZnCl₂(TMG5Clasme)] (**K7**), [ZnCl₂(DMEG5Clasme)] (**K9**), [ZnCl₂(DMEG5Measme)] (**K10**), [ZnCl₂(TMG5Measme)] (**K11**) und [ZnCl₂(TMG5NMe₂asme)] (**K13**) erhalten. Die Umsetzung der Liganden **L5**, **L7** und **L9** mit Zink(II)bromid ergab zudem die Komplexe [ZnBr₂(TMG5Clasme)] (**K8**), [ZnBr₂(TMG5Measme)] (**K12**) und [ZnBr₂(TMG5NMe₂asme)] (**K14**). Bei allen zehn Komplexen **K5–K14** konnten Einkristalle erhalten werden, sodass ihre Struktur mittels Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden konnte (Abbildung 21). Auf Basis der erhaltenen Daten sollte die Aktivität der Systeme in der ROP von Lactid eingeordnet werden.

Die Komplexe **K5–K14** sind durch zwei Halogenide, dem Carbonylsauerstoffatom (O_{carbonyl}) des Esters und dem Imin-Stickstoffatom (N_{Gua}) der Guanidineinheit vierfach koordiniert. Mit $\tau_4 = 0.85–0.91$ bevorzugen alle Komplexe eine tetraedrische Geometrie, die jedoch leicht verzerrt ist (Tabelle 3).^[81] Diese Beobachtung wird durch die Ebenenwinkel ZnNO und ZnX₂ gestützt. Mit Werten zwischen 81.6–88.4° weichen die Winkel leicht vom idealen Tetraederwinkel von 90° ab. Mit einem τ_4 -Wert von 0.91 und einem Ebenenwinkel von 88.4° ist Komplex **K6** ([ZnCl₂(DMEG4NMe₂asme)]) einem idealen Tetraeder strukturell am nächsten.

Tabelle 3. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°).

Komplex	Zn–N _{Gua}	Zn–O	Zn–X	N–Zn–O	(ZnX ₂ , ZnNO)	$\rho^{[a]}$	$\tau_4^{[b]}$	Guanidin- verdrillung ^[c]
K5 (X = Cl)	1.988(2)	2.076(2)	2.215(1) 2.225(1)	88.3(1)	85.4	1.00	0.89	31.1
K6 (X = Cl)	1.993(2)	2.029(1)	2.216(1) 2.225(1)	89.2(1)	88.4	1.00	0.91	8.1
K7 (X = Cl)	1.999(1)	2.072(1)	2.212(1) 2.212(1)	87.2(1)	84.0	1.00	0.86	29.1
K8 (X = Br)	1.997(1)	2.071(1)	2.348(1) 2.344(1)	87.3(1)	83.8	1.00	0.85	28.3
K9 (X = Cl)	2.003(1)	2.047(1)	2.200(1) 2.215(1)	88.4(1)	85.5	1.01	0.87	9.5
K10 (X = Cl)	1.994(3)	2.036(2)	2.197(1) 2.220(1)	88.5(1)	88.0	1.01	0.88	8.9
K11 (X = Cl)	1.992(1)	2.064(1)	2.213(4) 2.216(4)	87.1(1)	86.1	1.00	0.88	28.9
K12 (X = Br)	1.987(4)	2.060(4)	2.344(1) 2.344(1)	87.3(2)	85.9	1.00	0.87	28.1
K13 (X = Cl)	1.981(3)	2.091(2)	2.214(1) 2.221(1)	86.8(1)	81.8	1.00	0.86	32.1
K14 (X = Br)	1.980(4)	2.089(3)	2.353(1) 2.349(1)	87.1(1)	81.6	1.00	0.86	32.8

[a] $\rho = \frac{2a}{(b+c)}$ mit $a = d/(C_{Gua}-N_{Gua})$ und b und $c = d/(C_{Gua}-N_{Amin})$. [b] $\tau_4 = \frac{360^\circ - (\alpha + \beta)}{141^\circ}$. [c] Die Winkel zwischen den Ebenen, die durch N_{Gua}, N_{Amin}, N_{Amin} und C_{Gua}, C_{Amin}, C_{Amin} aufgespannt werden.

Trotz der unterschiedlichen elektronischen Einflüsse der Substituenten in *para*- und *meta*-Position zur Guanidineinheit sind die Bindungslängen Zn–N_{Gua} für **K5–K14** im Rahmen der Signifikanz gleich lang. Bei Komplex **K13** ist die Bindungslänge für Zn–O mit einer Länge von 2.091(2) Å etwas länger als bei **K6** mit einem Wert von 2.029(1) Å. Die Delokalisierung der Elektronen in der Guanidineinheit, ausgedrückt durch den Wert ρ , beträgt 1.00–1.01. Es liegt daher eine vollständige Delokalisierung der Guanidin- π -Elektronen in allen Komplexen (**K5–K14**) vor. Die Analyse der Guanidinverdrillung zeigt, dass die Komplexe mit einer TMG-Guanidineinheit eine Verdrillung im Bereich von 28.1–32.8° aufweisen, während die Komplexe mit einer DMEG-Guanidineinheit eine Verdrillung zwischen 8.1–9.5° besitzen. Im Vergleich zu den Daten der unsubstituierten Komplexe **K1–K4** ist im Rahmen des Fehlers keine Abweichung in den Bindungslängen und -winkeln, sowie den Strukturparametern (ρ , τ_4) und der Guanidinverdrillung zu beobachten. Auf Grundlage dieser physikalischen Parameter kann kein Einfluss dieser auf die Donorstärke der Liganden ermittelt werden.

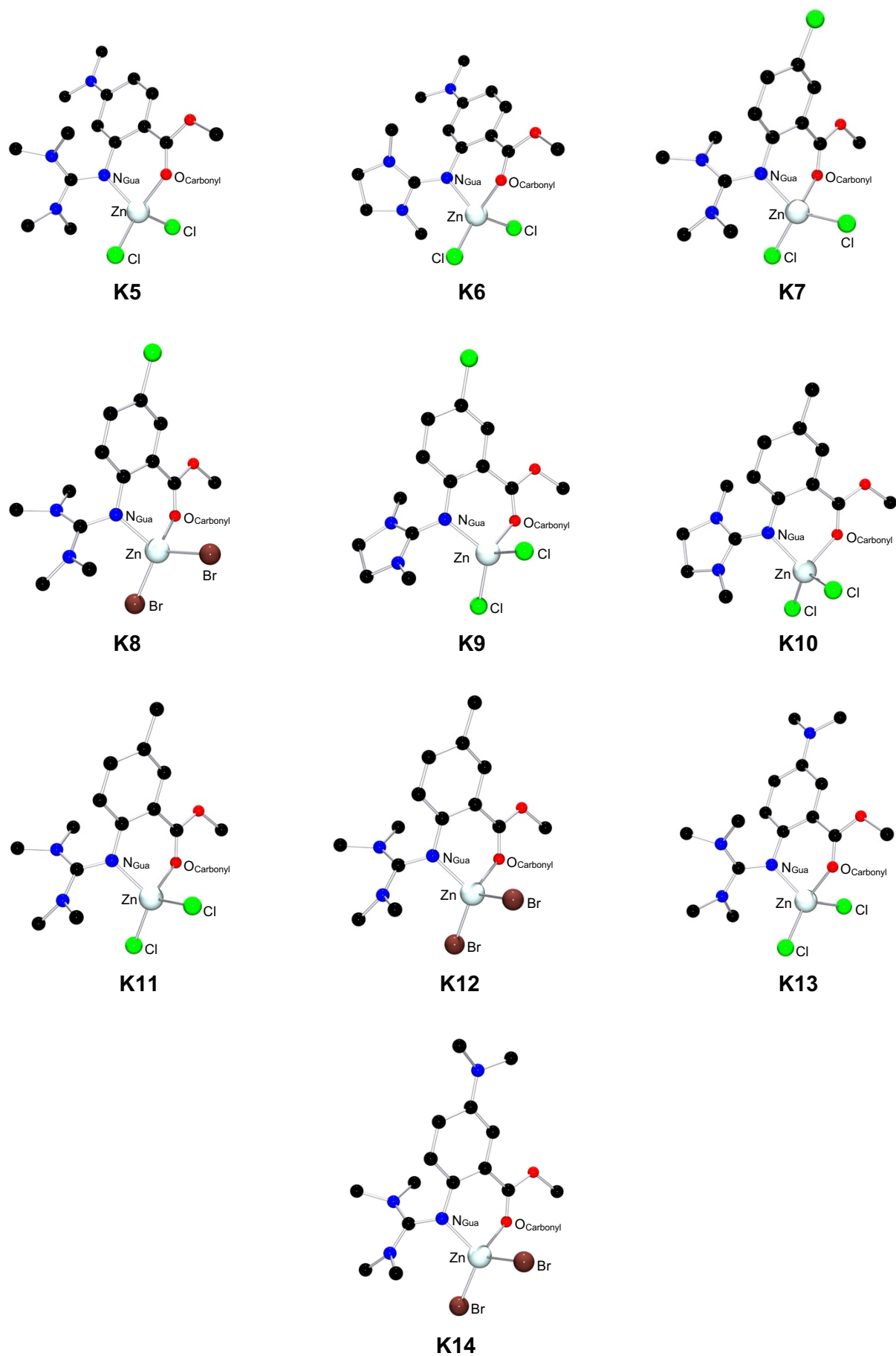


Abbildung 21. Molekülstrukturen von **K5–K14** im Festkörper. Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

3.2.3. Katalytische Polymerisation von Lactid

Zur Bestimmung der katalytischen Aktivität der modifizierten asme-Systeme in der Ringöffnungspolymerisation von Lactid wurden lediglich die Komplexe $[\text{ZnCl}_2(\text{TMG4NMe}_2\text{asme})]$ (**K5**), $[\text{ZnCl}_2(\text{TMG5Clasme})]$ (**K7**), $[\text{ZnCl}_2(\text{TMG5Measme})]$ (**K11**) und $[\text{ZnCl}_2(\text{TMG5NMe}_2\text{asme})]$ (**K13**) herangezogen. Wie im vorherigen Kapitel gezeigt wurde, besitzen die unsubstituierten Systeme mit einer DMEG-Guanidineinheit oder als Zinkbromido-Komplex identische Aktivitäten wie die TMGasme-Chlorido-Komplexe in der Polymerisation des zyklischen Esters Lactid. Daher wurden im Folgenden nur Zinkchlorido-Systeme mit einer TMG-Guanidineinheit exemplarisch hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität getestet. Die vier Komplexe wurden unter lösungsmittelfreien Bedingungen mit nicht-gereinigtem technischem *rac*-Lactid bei 150 °C unter industriellen Bedingungen eingesetzt. Um den elektronischen Einfluss der verschiedenen Substituenten und Positionen am aromatischen Ring der vier Systeme zu vergleichen, wurden die apparenten Polymerisationsgeschwindigkeiten k_{app} für **K5**, **K7**, **K11** und **K13** ermittelt. Eine detailliertere Betrachtung der Aktivität der Komplexe in der Katalyse durch Ermittlung von k_p wurde für die beiden Systeme **K11** und **K13** vorgenommen. Die Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten k_{app} für **K5** und anfänglich für **K13** wurde mit der Polymerisationsmethode „Schlenkrohr“, wie bereits in Kapitel 3.1.3 beschrieben, durchgeführt. Die Kinetik der Polymerisation unter Verwendung von **K5** erfolgte bei einem $[\text{M}]/[\text{I}]$ -Verhältnis von 500:1 und einer Rührgeschwindigkeit von 260 rpm bei 150 °C Ölbadtemperatur. Die Verfolgung der Kinetik wurde wiederum durch Polymerisationen in einem bestimmten Zeitintervall und einer anschließenden Umsatzbestimmung durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie durchgeführt.

Die Polymerisationseigenschaften der Systeme **K7**, **K11** und **K13** hingegen wurden mittels *in situ*-Raman-Spektroskopie untersucht. Ausgehend von Bauplänen des Reaktors von *Liauw et al.* wurde für den Arbeitskreis *Herres-Pawlis* ein neuer Reaktor entwickelt (Abbildung 22). Ausgestattet ist der Reaktor mit einem Thermofühler und einer Bohrung, in der die Ramansonde eingelassen werden kann. Die Saphirlinse der Ramansonde ist in unmittelbarer Nähe zu dem Rührwerk, sodass ein Erblinden der Ramansonde minimiert wurde.

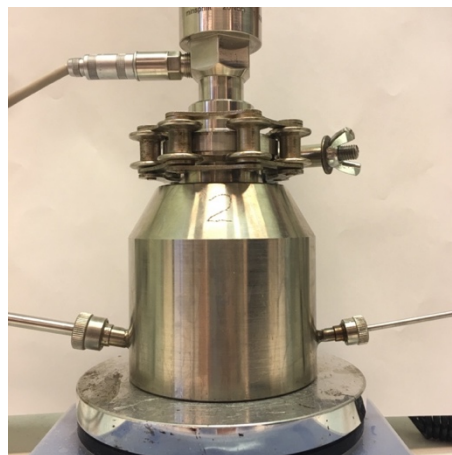
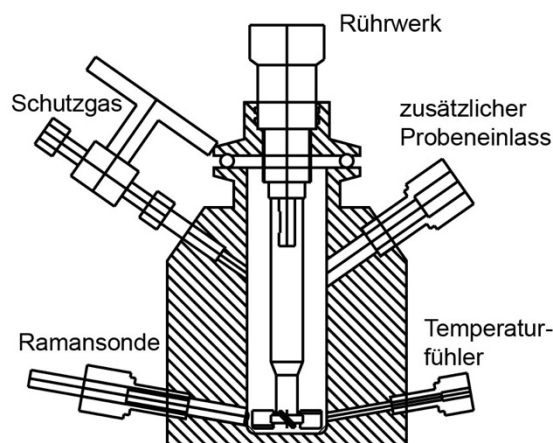


Abbildung 22. Reaktor für die Polymerisation von zyklischen Estern in der Schmelze bzw. bei hohen Temperaturen. *Links:* Skizze des Reaktors. *Rechts:* Foto vom Messaufbau.

Die Polymerisation wurde durch Beobachtung der charakteristischen Bande für die Ringschwingung des Lactids bei 650 cm^{-1} und der charakteristischen Bande für die Schwingung des C–O–Rückgrates des Polylactids bei 870 cm^{-1} verfolgt (Abbildung 23). Die Bestimmung der Polymerisationskinetik wurde durch Integration der Lactidschwingungsbande bei 650 cm^{-1} durchgeführt. Die dadurch errechnete Monomerkonzentration zum Zeitpunkt t wurde logarithmiert und gegen die entsprechende Reaktionszeit aufgetragen, sodass aus der Steigung der linearen Regression der k_{app} -Wert entnommen werden konnte.

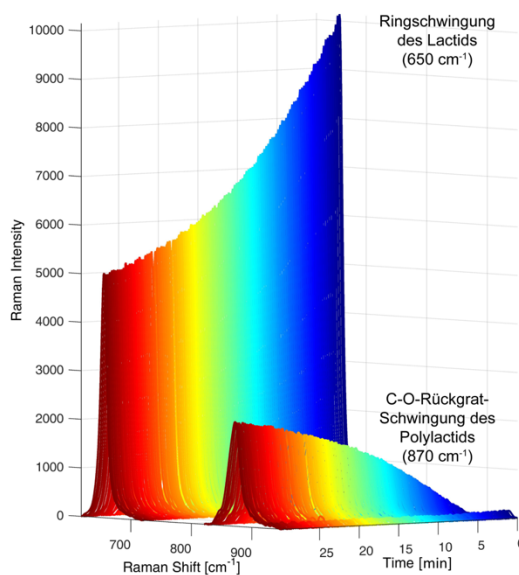


Abbildung 23. Charakteristische Banden des Ramanspektrums von PLA und LA (Aufnahme eines Spektrums alle 10 Sekunden, Anregung bei 785 nm).

Die Polymerisation für Komplex **K5** ist in Abbildung 24 dargestellt und zeigt einen k_{app} -Wert von $6.7 \times 10^{-5}\text{ s}^{-1}$ bei einem Verhältnis von $[\text{M}]/[\text{I}] = 500:1$. Nach 90 min Reaktionszeit hat der Komplex mit der Dimethylamino-Gruppe in *meta*-Position zur Guanidineinheit 48 % des Lactids in das entsprechende Polymer umgewandelt. Im Vergleich zu dem unsubstituierten

Komplex $[\text{ZnCl}_2(\text{TMGAsme})]$ (**K2**) mit $k_{\text{app}} = 1.09 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ($[\text{M}]/[\text{I}] = 500:1$) zeigt Komplex **K5** mit einer elektronenschiebenden Gruppe in *meta*-Position zur Guanidineinheit eine signifikant langsamere Polymerisationsaktivität.

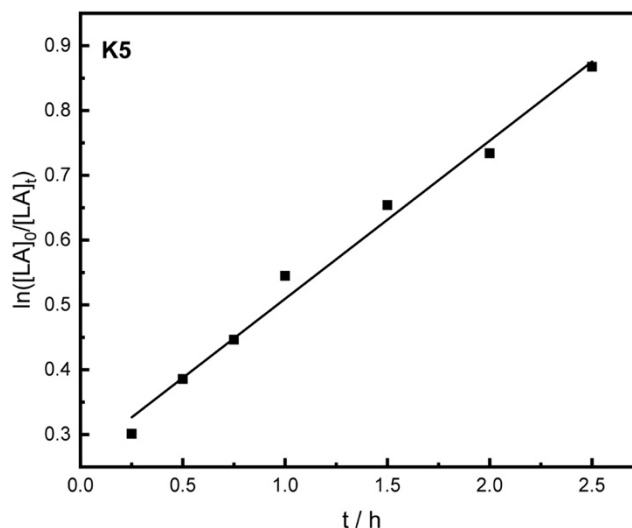


Abbildung 24. Semilogarithmische Auftragung der Polymerisation von *rac*-LA; $[\text{LA}]/[\text{Init.}] = 500:1$, $\text{Init.} = [\text{ZnCl}_2(\text{TMG4NMe}_2\text{asme})]$ **K5**, $T = 150^\circ\text{C}$; Umsatzbestimmung durch ^1H -NMR-Spektroskopie. $k_{\text{app}}: 6.7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

Daher wurde der Einfluss einer elektronenziehenden Gruppe in *para*-Position zur Guanidineinheit getestet. Die Einführung eines Chlor-Substituenten (**K7**) führt zu einem Anstieg der Aktivität des katalytischen Prozesses.

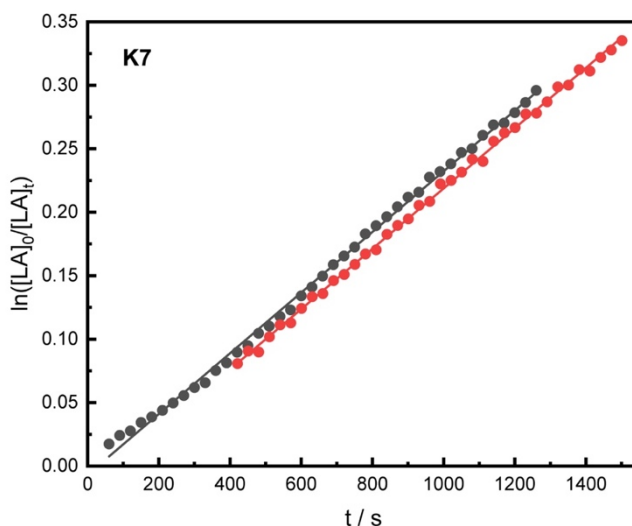


Abbildung 25. Semilogarithmische Auftragung der Polymerisation von *rac*-LA; $[\text{LA}]/[\text{Init.}] = 500:1$, $\text{Init.} = [\text{ZnCl}_2(\text{TMG5Clasme})]$ **K7**, $T = 150^\circ\text{C}$; Umsatzbestimmung durch *in situ*-Raman-Spektroskopie, Doppelbestimmung. $k_{\text{app}}: 2.39 \pm 0.005 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Mit einer Geschwindigkeitskonstanten von $k_{\text{app}} = 2.39 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ($[\text{M}]/[\text{I}] = 500:1$) ist Komplex **K7** zweimal schneller als der unsubstituierte Komplex **K2** (Abbildung 25). Durch das Einführen eines elektronenziehenden Substituenten wird die Lewisacidität des Metalls erhöht und die

Polymerisation beschleunigt.^[90] Wird eine Methylgruppe in *para*-Position zur Guanidineinheit eingebaut, so verdoppelt sich erneut die Geschwindigkeit der Polymerisation im Vergleich zu **K7**. Komplex **K11** weist eine Geschwindigkeitskonstante von $k_{app} = 4.92 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ auf und ist fünfmal schneller als $[\text{ZnCl}_2(\text{TMGasme})]$ **K2** (Abbildung 26). Für dieses System wurde die Propagationskonstante k_p durch das Auftragen der verschiedenen Geschwindigkeitskonstanten k_{app} gegen die jeweilig verwendete Katalysatorkonzentration bestimmt (Tabelle 4). Die Analyse der Molmassen der Polymere zeigte, dass die experimentell ermittelten Werte bei einem Verhältnis von 500:1, 1000:1 und 1250:1 deutlich von den theoretischen Werten abweichen. Der Grund hierfür ist die Deaktivierung des Katalysators durch Verunreinigungen im Monomer. Bei geringeren Katalysatorkonzentrationen wird der Effekt durch kleinere Molmassen deutlich.

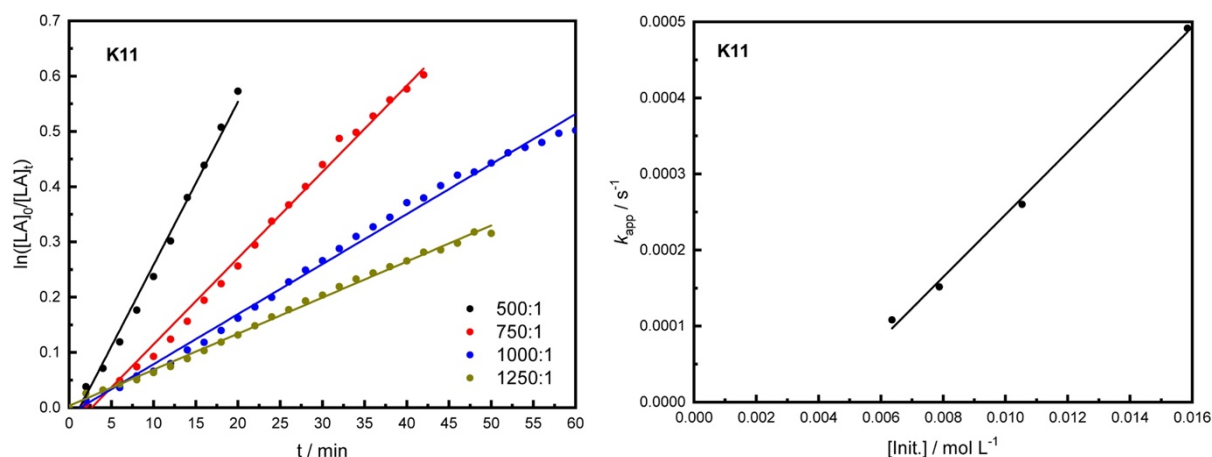


Abbildung 26. Links: Semilogarithmische Auftragung der Polymerisation von *rac*-LA mit $Init. = [\text{ZnCl}_2(\text{TMGSMeasme})]$ **K11**; $[LA]/[Init.] = 500:1$ ($k_{app} = 2.95 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$), $750:1$ ($k_{app} = 1.56 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$), $1000:1$ ($k_{app} = 0.91 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$) und $1250:1$ ($k_{app} = 0.65 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$), $Init. = [\text{ZnCl}_2(\text{TMGSMeasme})]$ **K11**, $T = 150^\circ \text{C}$; Umsatzbestimmung durch *in situ*-Raman-Spektroskopie. Rechts: Auftragung der ermittelten k_{app} -Werte gegen $[Init.]$ für **K11**; $k_p = 4.11 \times 10^{-2} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Tabelle 4. Polymerisationsdaten für *rac*-LA mit Katalysator **K11**.^[a]

$[M]/[I]$	$k_{app} (\text{min}^{-1})^{[b]}$	Zeit	Umsatz (%) ^[c]	$M_{theo} (\text{g mol}^{-1})^{[d]}$	$M_n (\text{g mol}^{-1})^{[e]}$	$PD^{[e]}$
500	2.95×10^{-2}	36 min	68	49000	85500	1.5
750	1.56×10^{-2}	78 min	63	68000	74700	1.5
1000	0.91×10^{-2}	170 min	58	83500	56300	1.4
1250	0.65×10^{-2}	322 min	54	97200	46400	1.3

[a] Bedingungen: 150°C , lösungsmittelfrei, nicht-gereinigtes technisches Lactid. [b] Bestimmt durch die Steigung der semilogarithmischen Auftragung der Monomerkonzentration gegen die Zeit. [c] Bestimmt durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie. [d] $[M]/[I] \times \text{Molmasse LA} \times \text{Umsatz}$. [e] Bestimmt durch GPC (in THF).

K13 zeigte jedoch die höchste Aktivität in der Ringöffnungspolymerisation von Lactid (Tabelle 5). Der Komplex $[\text{ZnCl}_2(\text{TMG5NMe}_2\text{asme})]$ trägt eine Dimethylamino-Gruppe in *para*-Position zum Imin-Stickstoffatom der Guanidineinheit und scheint den höchsten Einfluss in der Polymerisationsgeschwindigkeit zu haben. Mit $k_p = 6.10 \times 10^{-2} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ist der Komplex

sechsmal schneller als das unsubstituierte Analogon (Abbildung 27). Der elektronenschiebende Einfluss der Substituenten in *para*-Position zur Guanidineinheit von **K11** und **K13** konnte in der Festkörperstruktur nicht nachgewiesen werden, wird jedoch in der Katalyse deutlich.

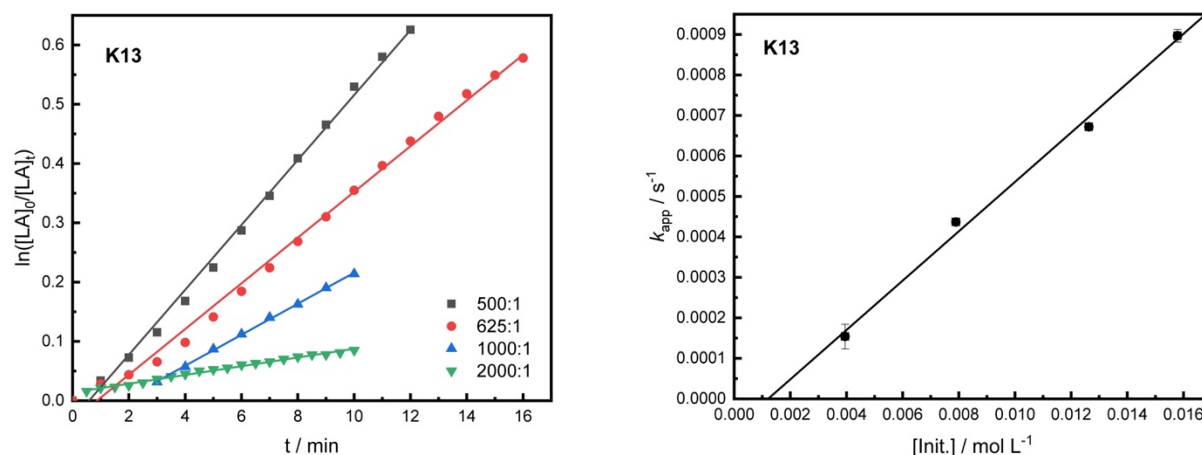


Abbildung 27. Links: Semilogarithmische Auftragung der Polymerisation von nicht-gereinigtem *rac*-LA mit **K13** [$\text{ZnCl}_2(\text{TMG}5\text{NMe}_2\text{asme})$] $[M]/[I] = 500:1$ ($k_{app} = 5.48 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$), $625:1$ ($k_{app} = 3.86 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$), $1000:1$ ($k_{app} = 0.97 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$) und $2000:1$ ($k_{app} = 0.20 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$) bei 150°C , 260 rpm, Umsatzbestimmung durch *in situ*-IR- & Raman-Spektroskopie. Rechts: Auftragung der ermittelten k_{app} -Werte gegen $[Init.]$ für **K13**; $k_p = 4.11 \times 10^{-2} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Tabelle 5. Polymerisationsdaten für *rac*-LA mit Katalysator **K13**.^[a]

$[M]/[I]$	$k_{app} (\text{min}^{-1})^{[b]}$	Zeit	Umsatz (%) ^[c]	$M_{theo} (\text{g mol}^{-1})^{[d]}$	$M_n (\text{g mol}^{-1})^{[e]}$	$PD^{[e]}$
500	5.48×10^{-2}	30 min	69	49700	55500	1.3
625	3.86×10^{-2}	38 min	73	65700	70000	1.4
1000	0.97×10^{-2}	90 min	49	70600	45000	1.2
2000	0.20×10^{-2}	46 min	29	83500		

[a] Bedingungen: 150°C , lösungsmittelfrei, nicht-gereinigtes technisches Lactid. [b] Bestimmt durch die Steigung der semilogarithmischen Auftragung der Monomerkonzentration gegen die Zeit. [c] Bestimmt durch ^1H -NMR-Spektroskopie. [d] $[M]/[I] \times \text{Molmasse LA} \times \text{Umsatz}$. [e] Bestimmt durch GPC (in THF).

Selbst unter Laborbedingungen, bei denen der Massentransport aufgrund von Viskositätszunahme bei hohen Umsätzen eine Herausforderung darstellt, kann *rac*-Lactid bis zu 81 % in das entsprechende PLA umgewandelt werden. Während bei einem $[M]/[I]$ -Verhältnis von 500:1 und 625:1 eine gute Übereinstimmung der theoretischen und experimentellen Molmassen zu beobachten sind, weichen die erhaltenen Molmassen der Polymere bei geringerer Katalysatorkonzentration deutlich von den theoretischen Werten ab. Auch hier deaktivieren Verunreinigungen im Monomer den Katalysator und beeinflussen so die Molmassen der Polylactid-Ketten. Bei geringeren Katalysatorkonzentrationen kommt dieser Effekt deutlicher zum Tragen. Bei einem Verhältnis von 2000:1 kann aufgrund zu kurzer Polymerketten kein Polymer mehr gefällt werden, weshalb die Molmassen des beobachteten Polymers nicht ermittelt werden konnten.

K13 ist der am ehesten favorisierte Komplex, um den industriell verwendeten Katalysator $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ zu ersetzen. Mit einem k_p -Wert von $16.7 \times 10^{-2} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (unter gleichen Bedingungen)^[91] ist $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ nur dreimal schneller als **K13**. Damit ist dieser Komplex nahe an der Zielgeschwindigkeit für ein industriell nutzbares System in der Ringöffnungspolymerisation von Lactid. Wird der Polymerisation von *rac*-LA mit **L13** ein Koinitiator hinzugegeben ($[\text{M}]/[\text{Ko-I}]/[\text{I}] = 625:1:1$), so verdoppelt sich die Geschwindigkeitskonstante (Abbildung 28).

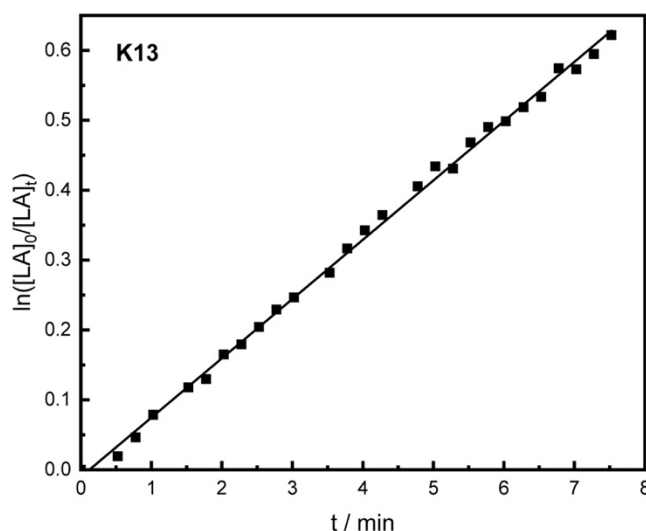


Abbildung 28. Semilogarithmische Auftragung der Polymerisation von *rac*-LA; $[\text{LA}]/[\text{Ko-I}]/[\text{Init.}] = 625:1:1$, $\text{Init.} = [\text{ZnCl}_2(\text{TMG5Clasme})]$, Ko-I: (3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl)methanol **K13**, $T = 150^\circ\text{C}$; Umsatzbestimmung durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie, $k_{\text{app}}: 14.14 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Tabelle 6. Polymerisationsdaten für *rac*-LA mit den Katalysatoren **K5**, **K7**, **K11** und **K13**.^[a]

Initiator	$k_p^{[b]}$ ($\text{L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	$k_{\text{app}}^{[c]}$ (s^{-1})	Zeit	Umsatz ^[d] (%)	$M_{\text{theo.}}^{[e]}$ (g mol^{-1})	$M_n^{[f]}$ (g mol^{-1})	M_w (g mol^{-1})
K5		6.7×10^{-5}	90 min	48	33800	34600	48400
K7		$2.39 \pm 0.005 \times 10^{-4}$	53 min	25	18000	43900	61500
K11	4.11×10^{-2}	4.92×10^{-4}	36 min	68	49000	85500	128300
K13	$6.10 \pm 0.34 \times 10^{-2}$	$8.82 \pm 0.16 \times 10^{-4}$	2 h	81	58300	71000	99400

[a] Bedingungen: 150°C , lösungsmittelfrei, nicht-gereinigtes technisches Lactid. [b] Bestimmt durch Auftragung von k_{app} gegen $[\text{I}]$. [c] $[\text{M}]/[\text{I}] = 500:1$, 90 min; bestimmt durch die Steigung der semilogarithmischen Auftragung der Monomerkonzentration gegen die Zeit. [d] Bestimmt durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie. [e] $M_{\text{theo.}} = 72000 \text{ g mol}^{-1}$ für 100 % Umsatz für $[\text{M}]/[\text{I}] = 500:1$. [f] Bestimmt durch GPC (in THF).

Erste Polymerisationsuntersuchungen mit **K13** bei $[\text{M}]/[\text{I}] = 500:1$ bei 150°C unter Verwendung der „Schlenkrohr“-Polymerisationstechnik führten bei zunehmenden Umsätzen und steigender Reaktionszeit zu einer Abnahme der Molmassen (Tabelle 7). Während nach einer Stunde Polymerisationszeit ein Umsatz von 65 % und Molmassen mit $M_n = 47200 \text{ g mol}^{-1}$ erzielt werden konnten, so lagen nach 5 h ein Umsatz bei 80 % und Molmassen mit $M_n = 15000 \text{ g mol}^{-1}$ vor. Bereits bei Umsätzen von 50 % stoppt bei dieser Polymerisationsmethode das Rühren durch den magnetischen Rührkern aufgrund der

zunehmenden Viskosität des Polymers. Die mangelnde Durchmischung führt zu einer Depolymerisation; hierauf deuten die kürzer werdenden Polymerketten (Abfall der Molmasse auf bis zu 15000 g mol^{-1}) bei höheren Polymerisationszeiten hin.

Tabelle 7. Polymerisation von *rac*-Lactid mit **K13** unter Verwendung der „Schlenkrohr“-Polymerisationstechnik.^[a]

Zeit (h)	Umsatz (%) ^[b]	M_{theo} (g mol^{-1}) ^[c]	M_n (g mol^{-1}) ^[d]	PD
0.5	53	38200	46100	1.5
1	65	46800	47200	1.6
1.5	66	47500	43200	1.7
2	70	50400	12200	2.1
2.5	73	52600	21000	1.9
3	75	54000	18000	1.9
4	79	56900	16400	2.1
5	80	57600	15000	2.1

[a] Bedingungen: 150°C , lösungsmittelfrei, nicht-gereinigtes technisches *rac*-LA, $[\text{M}]/[\text{I}] = 500:1$. [b] Bestimmt durch ^1H -NMR-Spektroskopie. [c] Kalkuliert unter der Annahme, dass jeder Komplex eine Kette propagiert. M_{theo} : $72\,000 \text{ g mol}^{-1}$ für einen Umsatz von 100 % bei einem Verhältnis von $[\text{M}]/[\text{I}] = 500:1$. [d] Bestimmt durch GPC (in THF).

Werden die Molmassen der Polymere betrachtet, die durch die verschiedenen Katalysatoren im Ramanreaktor polymerisiert worden sind, so wird deutlich, dass die gemessenen Molmassen höher sind als die theoretischen (Tabelle 6). Da kein externer Koinitiator für die Polymerisation eingesetzt wurde, ist die theoretische Molmasse unter der Annahme berechnet worden, dass jedes Zinkatom eines Komplexes die Polymerketten propagiert. Die Initiation erfolgt durch restliches Wasser im Monomer, weshalb die gemessenen Molmassen bei einem Verhältnis von 500:1 höher liegen als die theoretischen Werte. Mit gemessenen Molmassen über 40000 g mol^{-1} sind die Katalysatoren für den industriellen Einsatz geeignet. Für die Polymerisation mit Katalysator **K13** sind Molmassen von 71000 g mol^{-1} zu erreichen (Tabelle 6). Damit werden im Ramanreaktor deutlich höhere Kettenlängen als unter Verwendung der „Schlenkrohr“-Polymerisationstechnik erzielt. Diese Beobachtung verdeutlicht, dass das kontinuierliche Rühren im Ramanreaktor eine Depolymerisation der Polymerketten unterdrückt und unterstreicht somit die Vorzüge des Reaktors im Vergleich zu den Schlenkrohren. Dennoch sind die kleiner werdenden Molmassen bei geringeren Katalysatorkonzentrationen, bedingt durch eine Deaktivierung des Katalysators durch Verunreinigungen im Monomer, ein Problem bei einem Einsatz des Katalysators in der Industrie.

Um das Polymerisationsverhalten der Ligandenklasse tiefergehend zu untersuchen, wurden weitere Polymerisationsexperimente mit dem schnellsten Katalysator **K13** durchgeführt. Zu diesem Zweck wurde die katalytische Aktivität der Komplexe in der Polymerisation von umkristallisiertem und sublimiertem *rac*-Lactid getestet. Für die Polymerisation unter Verwendung von umkristallisiertem Lactid wurde bei einem Verhältnis von $[\text{M}]/[\text{I}] = 500:1$ ein

k_{app} -Wert von $7.92 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ermittelt. Unter denselben Bedingungen ergab die Polymerisation von sublimiertem Lactid einen k_{app} -Wert von $7.93 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Demnach sind die beiden Reaktionsgeschwindigkeiten gleich schnell im Vergleich zu der Polymerisation mit nicht-gereinigtem technischem Lactid. Zudem werden mit steigender Qualität des Lactids höhere Molmassen erhalten. Grund hierfür ist die Abnahme der Wasserkonzentration, die jedoch für die Initiation der Polymerisation verantwortlich ist. Bei der Polymerisation von umkristallisiertem Lactid wurden Molmassen von $M_n = 98000 \text{ g mol}^{-1}$ und Molmassen von $M_n = 101000 \text{ g mol}^{-1}$ für die Polymerisation von sublimiertem Lactid erhalten. Damit liegen die Molmassen um 30000 g mol^{-1} höher als die, welche durch Polymerisation von nicht-gereinigtem technischem Lactid erzielt werden konnten ($M_n = 71000 \text{ g mol}^{-1}$). Um kurze Polymerketten zu erhalten, wurden Polymerisationsexperimente mit kleinen $[M]/[I]$ -Verhältnissen (10:1 und 30:1) durchgeführt. Hierbei wurden jedoch ebenfalls hohe Molmassen erhalten, die für eine MALDI-ToF-Messung zur Analyse der Endgruppen nicht geeignet sind. Diese Ergebnisse legen nahe, dass Verunreinigungen im Monomer sowie der koordinierende Ligand in der Lage sind, die Polymerisation bei Anwesenheit des Zinkkatalysators zu initiieren. Ähnliche Beobachtungen wurden bereits bei dem unsubstituierten TMGasme-System gemacht (Kapitel 3.1.5).

Durch Zugabe eines Koinitiators (3,5-Bis(trifluormethyl)benzylalkohol) bei einem Verhältnis von $[M]/[I]/[Ko-I] = 100:1:1$ konnten Molmassen von $M_n = 17000 \text{ g mol}^{-1}$ erhalten werden. Diese liegen nahe zu dem theoretischen Wert von $M_n = 14400 \text{ g mol}^{-1}$ und zeigen, dass durch Zugabe eines zusätzlichen Alkohols die Molmassen während der Katalyse durch den Zinkkomplex kontrolliert werden können. MALDI-ToF- und NMR-Experimente (^1H - & ^{19}F -NMR) zeigen, dass am Kettenende des Polymers sowohl der Komplex und der Alkohol, aber auch zu einem geringeren Anteil der Ligand, zu finden sind (Abbildung 29).

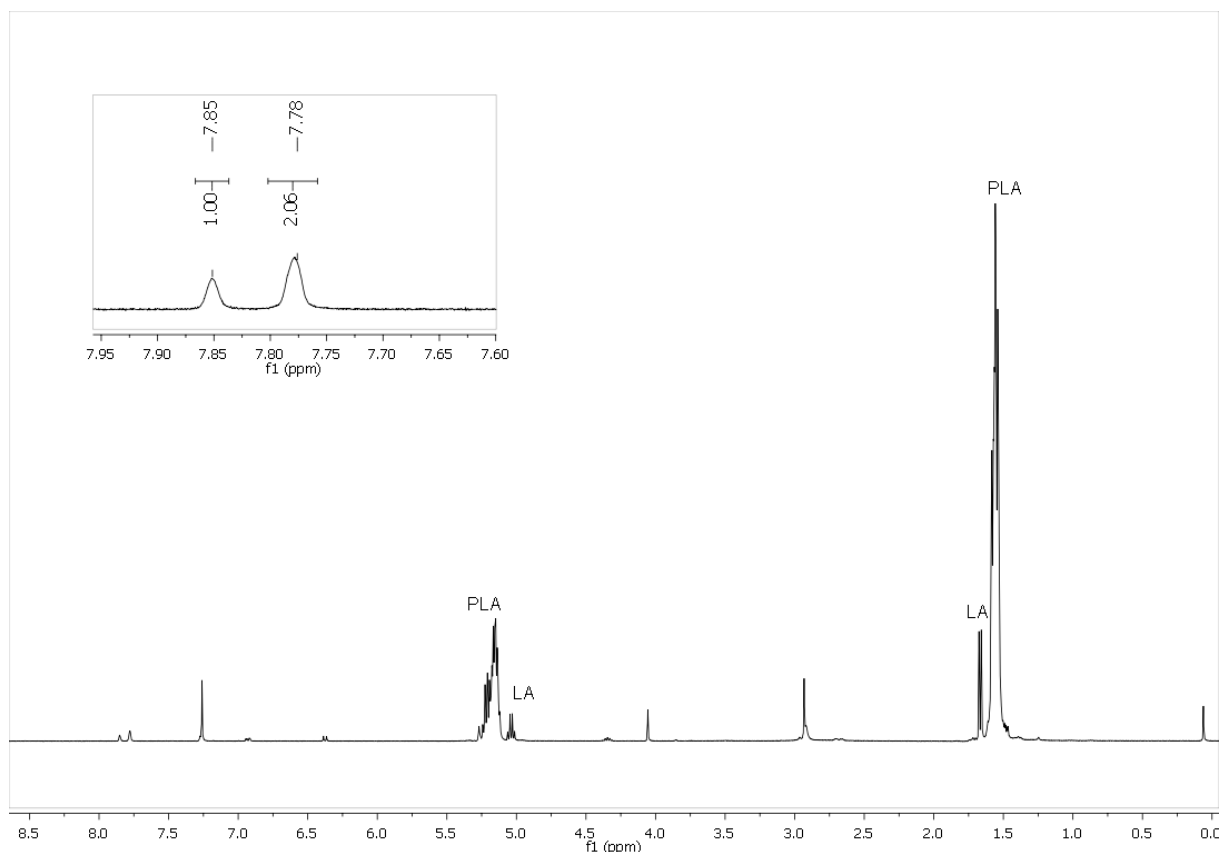


Abbildung 29. ^1H -NMR-Spektrum des Polymers (Polymerisation initiiert durch $[\text{ZnCl}_2(\text{TMG5NMe}_2\text{asme})]$ (**K13**) und dem Koinitiator (3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl)methanol bei $[\text{M}]/[\text{I}]/[\text{Ko-I}] = 50:1:1$, $150\text{ }^\circ\text{C}$, 2 min, nicht-gereinigtes *rac*-LA).

Alle getesteten Komplexe **K5**, **K7**, **K11** und **K13** zeichneten sich als hoch aktive und robuste Katalysatoren in der Ringöffnungspolymerisation von Lactid aus. Die Taktizitätsbestimmung durch homonuklear entkoppelte ^1H -NMR-Spektroskopie ergab, dass ausschließlich ataktisches Polymer gebildet wird. Um die Stabilität des aktivsten Komplexes **K13** bei hohen Temperaturen zu bestätigen, wurde eine TGA-Messung durchgeführt. Bei $150\text{ }^\circ\text{C}$ ist über die gesamte Messperiode kein Massenverlust zu verzeichnen, weshalb eine thermische Stabilität vorliegt.

Um zu klären, dass der Komplex die aktive Spezies in der Ringöffnungspolymerisation darstellt und nicht das Guanidin als Organokatalysator agiert, wurden weitere Experimente mit dem reinen Guanidin durchgeführt. Hierzu wurde ein Polymerisationsansatz mit Lactid und dem reinen Guanidin vorbereitet, sowie ein Reaktionsgemisch, das aus Lactid, dem Guanidin und einem Koinitiator bestand. Für beide Reaktionen wurde ein PLA-Umsatz von 9 % nach 90 min erhalten. Nach der Umsatzbestimmung wurde versucht das Polymer zu fällen, um eine Molmassenbestimmung mit dem Polymer durchzuführen. Es konnte jedoch kein Polymer erhalten werden. Während der Polymerisation konnte zudem die Bildung von *meso*-Lactid beobachtet werden. Aus den beiden Experimenten geht hervor, dass grundsätzlich eine Polymerisation von Lactid mit dem reinen Guanidin möglich ist, jedoch in viel geringerem Ausmaß.

Neben der Polymerisation von Lactid wurde auch getestet, ob der Katalysator auch andere zyklische Ester polymerisieren kann. Aufgrund von bioverfügbaren Quellen sowie der Bioabbaubarkeit von ϵ -Caprolacton wurde das Monomer für eine Testpolymerisation verwendet. Die Polymerisation von ϵ -Caprolacton erfolgte bei 150 °C, 260 rpm und einem [M]/[I]-Verhältnis von 300:1 mit **K13**. Nach 7 h wurde ein Umsatz von 28 % ermittelt. Molmassen von $M_n = 24100 \text{ g mol}^{-1}$ konnten *via* Gelpermeationschromatographie nachgewiesen werden. Wenn auch die Polymerisation von ϵ -Caprolacton deutlich langsamer als die von Lactid verlief, so wird jedoch deutlich, dass der Einsatz von *N,O*-Guanidin-Zinkkomplexen in der ROP verschiedener Ester möglich ist und weitere Forschung im Bereich der Copolymerisation ein hohes Anwendungspotential dieser Systeme verspricht.

3.2.4. Zusammenfassung der Ergebnisse

In diesem Kapitel wurden sieben verschiedene Guanidinliganden mit einer *N,O*-Donorfunktion hergestellt und für die Synthese von Zinkhalogenido-Komplexen verwendet. Die Guanidine beinhalten elektronenziehende und elektronenschiebende Gruppen in *para*- und *meta*-Position zu der Guanidineinheit. Die Komplexe wurden erfolgreich in der Ringöffnungspolymerisation von nicht-gereinigtem technischem *rac*-Lactid in der Schmelze getestet. Zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k_{app} wurden *in situ*-Raman-Spektroskopiemessungen bei verschiedenen [M]/[I]-Verhältnissen durchgeführt. Während eine Substitution in *meta*-Position zur Guanidineinheit einen negativen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit in der ROP von Lactid zeigte, steigt jedoch die Polymerisationsaktivität, wenn in *para*-Position ein Chlor, eine Methylgruppe oder eine Dimethylamingruppe eingeführt wird. Die Polymerisationsdaten zeigten, dass der Einfluss auf die katalytische Aktivität durch die Dimethylamingruppe in *para*-Position mit einer Geschwindigkeitskonstanten von $k_p = 6.10 \times 10^{-2} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ am größten ist. Im Vergleich zu dem unsubstituierten Komplex $[\text{ZnCl}_2(\text{TMGasme})]$ ist **K13** sechsfach schneller. Bei einem Vergleich von Komplex **K13** mit dem industriell verwendeten Katalysator $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ ist **K13** dreimal langsamer. **K13** produziert ataktisches Polymer mit Molmassen von $M_n = 71000 \text{ g mol}^{-1}$ ([M]/[I] = 500:1), weshalb eine industrielle Verwendung möglich ist. Polymerisationsstudien mit unterschiedlichen Qualitäten an Lactid und unterschiedlichen [M]/[I]-Verhältnissen ergaben, dass der Katalysator **K13** Verunreinigungen im Monomer zur Ringöffnung des Lactids nutzt. Die Zugabe eines Coinitiators führte zu einer Kontrolle der Molmassen. Die in diesem Kapitel vorgestellten Katalysatoren beinhalten ein hohes Potential, um den giftigen Zinnkatalysator in der industriellen Produktion von PLA durch Guanidin-Zinkkomplexe mit *N,O*-Donoren zu ersetzen.

3.3. Aliphatische Guanidine mit *N,O*-Donorfunktion

Auf Grundlage der erfolgreichen Katalyseergebnisse der aromatischen *N,O*-Guanidin-Zinkkomplexe der „asme“-Systeme und ihrer Derivate lag der Fokus im Folgenden auf aliphatischen *N,O*-Donor-Guanidinen. Dabei sollte das aromatische Gerüst durch einen Cyclohexanring ersetzt werden. Um den Syntheseaufwand des Guanidins niedrig zu halten, damit eine industrielle Umsetzbarkeit gewährleistet ist, wurde nach kommerziell erwerblichen primären Aminen mit einem Cyclohexylgerüst und einem Ester gesucht. Die kostengünstigste Variante stellte das Amin Ethyl-*cis*-2-amino-1-cyclohexancarboxylat-Hydrochlorid dar. Im Gegensatz zu dem „asme“-System liegt bei diesem primären Amin ein Ethylester statt einem Methylester vor. Die Synthese des Komplexes sowie erste kinetische Untersuchungen in der ROP von Lactid und ϵ -Caprolacton werden vorgestellt.

3.3.1. Synthese der Guanidine TMGeech (L10) und DMEGeech (L11)

Die Synthese der Guanidine Ethyl-2-((bis(dimethylamino)methylen)amino)cyclohexan-1-carboxylat (TMGeech, L10) und Ethyl-2-((1,3,-dimethylimidazolidin-2-yliden)amino)cyclohexan-1-carboxylat (DMEGeech, L11) erfolgte analog zu der von *Kantlehner et al.* sowie *Herres-Pawlis et al.* entwickelten Syntheseroute (Abbildung 30). Da das eingesetzte primäre Amin Ethyl-*cis*-2-amino-1-cyclohexancarboxylat-Hydrochlorid (Isomerengemisch) als Hydrochlorid vorlag, wurden zwei Äquivalente Triethylamin zum Entfernen des Hydrochlorids vor und während der Synthese eingesetzt. Auch die zur Aufarbeitung verwendete Natronlauge wurde stöchiometrisch angepasst. Die Aufarbeitung der Reaktion musste am selben Tag erfolgen und durfte nicht zu lange mit der Natronlauge während der Aufarbeitung gerührt werden, da ansonsten eine Verseifung des Esters als Nebenreaktion ablief. Die erhaltenen Guanidine L10 & L11 lagen als farblose Flüssigkeiten vor und konnten ohne zusätzliche Reinigung in der Komplexsynthese als Liganden eingesetzt werden.

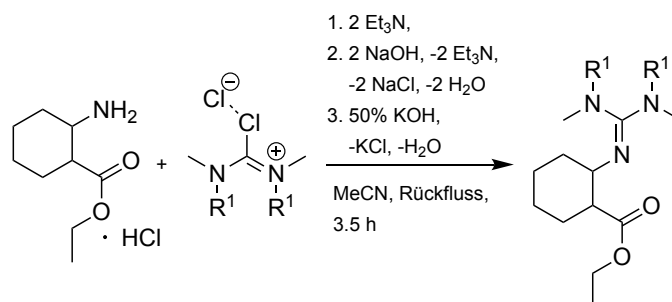


Abbildung 30. Synthese der Guanidine TMGeech (L10, $R^1 = \text{CH}_3$) und DMEGeech (L11, $R^1 = -\text{CH}_2\text{CH}_2-$) ausgehend von Ethyl-*cis*-2-amino-1-cyclohexancarboxylat-Hydrochlorid.

3.3.2. Synthese von $[\text{ZnCl}_2(\text{TMGeech})] \cdot \text{THF}$ (**K15**) & $[\text{ZnBr}_2(\text{TMGeech})]$ (**K16**)

Das erhaltene Guanidin TMGeech (**L10**) wurde im Folgenden als Ligand zur Bildung von Zinkchlorido- und Zinkbromido-Komplexen verwendet. Die Synthese erfolgte durch Lösen des entsprechenden Zinksalzes (ZnCl_2 bzw. ZnBr_2) sowie des Guanidins in THF. Nach dem Vereinen der beiden Lösungen und Eindiffundieren von Diethylether wurden Einkristalle erhalten, die röntgenkristallographisch untersucht werden konnten (Abbildung 31). Zudem erfolgte eine Charakterisierung von **K15** durch NMR- und IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse.

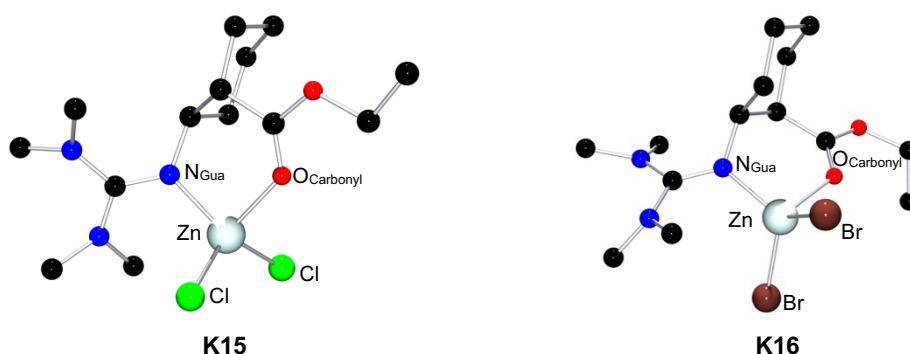


Abbildung 31. Molekülstrukturen von **K15** und **K16** im Festkörper. Wasserstoffatome und ein THF-Molekül (**K15**) wurden zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

In den Komplexen **K15** und **K16** wird das Zinkatom jeweils durch ein Hybridguanidin und zwei Halogenide vierfach koordiniert. Die Koordination des Hybridguanidins erfolgt über das Iminstickstoffatom der Guanidineinheit sowie das Carbonylsauerstoffatom des Ethylesters. Beide Komplexe zeigen im Rahmen des Fehlers identische Bindungslängen für $\text{Zn}-\text{N}_{\text{Gua}}$ mit 1.974(2) Å für **K15** und 1.988(2) Å für **K16** (Tabelle 8). Die Bindungslängen des Carbonylsauerstoffatoms zum Zinkatom ($\text{Zn}-\text{O}_{\text{Carbonyl}}$) sind mit 2.079(2) Å für **K15** und 2.077(2) Å für **K16** gleich groß, im Vergleich zu $\text{Zn}-\text{N}_{\text{Gua}}$ jedoch etwas länger. Die Bindungslängen für $\text{Zn}-\text{N}_{\text{Gua}}$ und $\text{Zn}-\text{O}_{\text{Carbonyl}}$ sind zudem identisch zu denen von **K2** aus Kapitel 3.1.2. Die Komplexe **K15** und **K16** zeigen eine leicht tetraedrisch verzerrte Geometrie, was durch den τ_4 -Wert zum Ausdruck kommt. Mit Werten von $\tau_4 = 0.84$ (**K15**) und $\tau_4 = 0.83$ (**K16**) liegt eine identische Verzerrung wie bei **K2** aus Kapitel 3.1.2 vor. Diese Verzerrung wird ebenfalls durch die Chelatebenenwinkel ($\text{ZnX}_2, \text{ZnN}_{\text{Gua}}\text{O}$) mit 83.2° für **K15** und 83.1° für **K16** deutlich. Mit einem Wert von $\rho = 0.97$ für beide Komplexe sind die π -Elektronen in der Guanidineinheit nicht vollständig delokalisiert, was durch die fehlende Aromatizität des Rückgrates verursacht wird.^[92] Die Guanidinverdrillung ist mit 35.3° für **K15** und 34.3° für **K16** ausgeprägter als bei den „asme“- und „asme-Derivate“-Systemen (**K1–K14**).

Tabelle 8. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°].

Komplex	Zn–N _{Gua}	Zn–O	Zn–X	N _{Gua} –Zn–O	(ZnX ₂ , ZnN _{Gua} O)	$\rho^{[a]}$	$\tau_4^{[b]}$	Guanidin- verdrillung ^[c]
K15 (X = Cl)	1.974(2)	2.079(2)	2.214(1) 2.231(1)	91.9(1)	83.2	0.97	0.84	35.3
K16 (X = Br)	1.988(2)	2.077(2)	2.358(1) 2.374(1)	91.9(1)	83.1	0.97	0.83	34.3
K2 (X = Cl)	1.998(4)	2.038(3)	2.224(1) 2.212(2)	90.2(1)	86.5	1.00	0.85	28.6

[a] $\rho = \frac{2a}{(b+c)}$ mit $a = d/(C_{\text{Gua}}-N_{\text{Gua}})$ und b und $c = d/(C_{\text{Gua}}-N_{\text{Amin}})$. [b] $\tau_4 = \frac{360^\circ - (\alpha + \beta)}{141^\circ}$. [c] Winkel zwischen den Ebenen, die durch N_{Gua}, N_{Amin}, N_{Amin} und C_{Gua}, C_{Amin}, C_{Amin} aufgespannt werden.

3.3.3. Polymerisation von Lactid

Zur Einordnung der katalytischen Aktivität von **K15** in der Ringöffnungspolymerisation von technischem *rac*-Lactid wurde zunächst eine Testpolymerisation mit der „Schlenkrohr“-Polymerisationsmethode durchgeführt. Es wurde ein [M]/[I]-Verhältnis von 500:1 gewählt und das Schlenkrohr mit dem Polymerisationsgemisch wurde in ein Ölbad bei 150 °C, ausgestattet mit einem magnetischen Rührkern (260 °C), gesetzt. Sobald das Reaktionsgemisch geschmolzen war, wandelte es sich in wenigen Minuten zu einem farblosen Polymer mit einem Umsatz von 95 % gemäß ¹H-NMR-Spektroskopie um. Die Analyse des Polymers *via* Gelpermeationschromatographie ergab eine Molmasse von $M_n = 74400 \text{ g mol}^{-1}$ und einen $PD = 1.7$. Der Komplex zeigt damit eine ausgesprochen hohe Aktivität in der ROP von Lactid. Weitere kinetische Untersuchungen wurden bei verschiedenen Monomer-zu-Initiator-Verhältnissen im Stahlreaktor mittels *in situ*-Raman-Spektroskopie durchgeführt. Die Messungen der Polymerisationsgeschwindigkeiten zeigten bei allen [M]/[I]-Verhältnissen Unregelmäßigkeiten in der spektroskopischen Umsatzbestimmung. Daher konnten keine Auswertungen über eine semilogarithmische Auftragung der Monomerkonzentrationen gegen die Zeit zur k_{app} -Bestimmung vorgenommen werden. In Tabelle 9 sind die Ergebnisse der Umsatzbestimmung *via* ¹H-NMR-Spektroskopie sowie die Molmassen der Bestimmung durch GPC aufgeführt. Während bei [M]/[I] = 500:1 nahezu ein Vollumsatz von *rac*-LA zum entsprechenden Polymer zu beobachten ist, wird bei einem Verhältnis von [M]/[I] = 2000:1 ein Maximalumsatz von 40 % erreicht. Liegt die Molmasse bei [M]/[I] = 500:1 noch bei $M_n = 75000 \text{ g mol}^{-1}$ und damit nahe dem theoretischen Wert von $M_n = 69000 \text{ g mol}^{-1}$, so ist bei einem Verhältnis von [M]/[I] = 2000:1 eine Molmasse von $M_n = 43000 \text{ g mol}^{-1}$ zu verzeichnen. Mit diesem Wert weicht die gemessene Molmasse deutlich von der theoretischen Molmasse von $M_n = 115000 \text{ g mol}^{-1}$ ab. Eine erste mögliche Erklärung für die hohe Abweichung der Polymerisationsergebnisse bei höheren [M]/[I]-Verhältnissen schien in der Qualität des eingesetzten technischen *rac*-Lactids und der Sensibilität des Komplexes **K15** begründet zu

sein. Ein restlicher Wassergehalt sowie Säureverunreinigungen im Lactid deaktivieren den Katalysator, weshalb die ablaufende Polymerisation besonders bei geringen Katalysatorkonzentrationen abbricht.

Tabelle 9. Polymerisationsdaten für *rac*-LA mit Katalysator **K15**.^[a]

[M]/[I]	Zeit (s)	Umsatz (%) ^[b]	M_{theo} (g mol ⁻¹) ^[c]	M_n (g mol ⁻¹) ^[d]	PD
500:1	270	95	69000	75000	1.7
1000:1	180	88	126000	91000	1.6
1200:1	218	79	136000	63000	1.6
1400:1	220	69	140000	31000	1.6
2000:1	540	40	115000	43000	1.5

[a] Bedingungen: 150 °C, lösungsmittelfrei, nicht-gereinigtes technisches Lactid. [b] Bestimmt durch ¹H-NMR-Spektroskopie. [c] [M]/[I] x Molmasse LA x Umsatz. [d] Bestimmt durch GPC (in THF).

Um den Einfluss der Qualität des Lactids auf die Polymerisationsgeschwindigkeit von **K15** näher zu ergründen, wurde bei verschiedenen [M]/[I]-Verhältnissen einfach umkristallisiertes L-Lactid polymerisiert (Abbildung 32). Die Ergebnisse der verschiedenen Polymerisationen in Tabelle 10 zeigen, dass durch Verwendung von reinerem Lactid die Polymerisation kontrollierter abläuft. Zum einen können in kürzerer Zeit Umsätze zwischen 71 % und 89 % und zum anderen Molmassen von bis zu $M_n = 124000$ g mol⁻¹ erreicht werden.

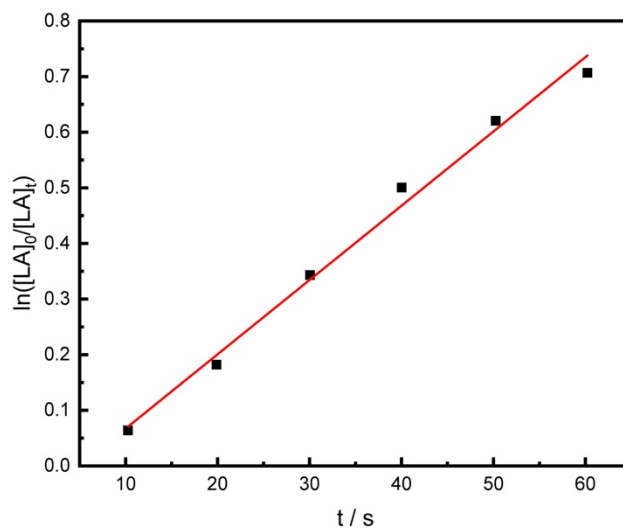


Abbildung 32. Semilogarithmische Auftragung der Polymerisation von L-LA; [LA]/[Init.] = 1800:1, Init. = [ZnCl₂(TMGeach)] **K15**, $T = 150$ °C; Umsatzbestimmung durch *in situ*-Raman-Spektroskopie, k_{app} : $1,34 \times 10^{-2}$ s⁻¹.

Für alle Polymerisationen konnten zudem k_{app} -Werte für die verwendeten Katalysatorkonzentrationen in der ROP von Lactid ermittelt werden. Die Geschwindigkeitskonstanten k_{app} wurden zur Bestimmung von k_p gegen die jeweilige Katalysatorkonzentration aufgetragen. Aus der Steigung der linearen Regression wurde eine Geschwindigkeitskonstante von $k_p = 2,7$ L mol⁻¹ s⁻¹ ermittelt (Abbildung 33). Im Vergleich zu

dem Komplex $[\text{ZnCl}_2(\text{TMGasme})]$ (**K2**) ist der hier vorgestellte Komplex 250-fach schneller in der ROP von Lactid. Ein ermittelter k_p -Wert für die Polymerisation von $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ mit technischem *rac*-Lactid ergab einen Wert von $16.7 \times 10^{-2} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.^[93] Damit übersteigt die Aktivität von **K15** deutlich den in der Industrie am häufigsten verwendeten Katalysator um ein Vielfaches.

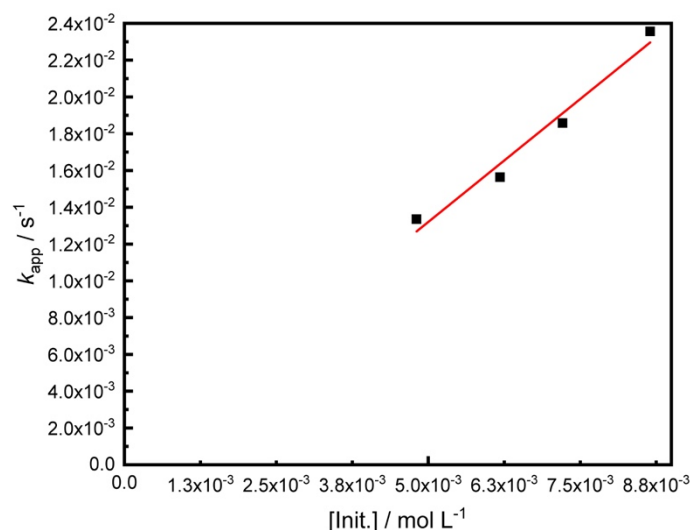


Abbildung 33. Auftragung der ermittelten k_{app} -Werte gegen $[\text{Init.}]$ für **K15**; $k_p = 2.67 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Durch die Auftragung des Logarithmus von k_{app} gegen den Logarithmus der Initiatorkonzentration konnte aus der Steigung der linearen Regression die Reaktionsordnung ermittelt werden. Mit einer Steigung von 0.962 liegt eine Reaktion erster Ordnung vor, was auf eine kontrollierte ROP hindeutet (Abbildung 34).

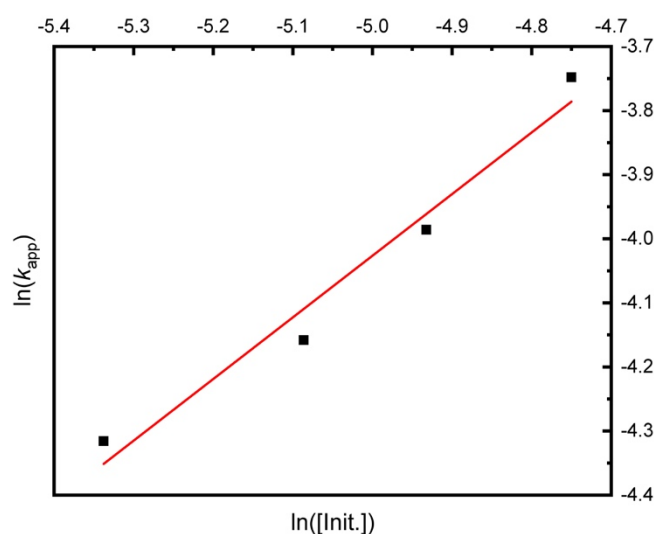


Abbildung 34. Reaktionsordnung der Polymerisation von Lactid katalysiert durch **K15**. Auftragung des Logarithmus von k_{app} gegen den Logarithmus von $[\text{Init.}]$. Steigung der Regressionsgeraden: 0.962

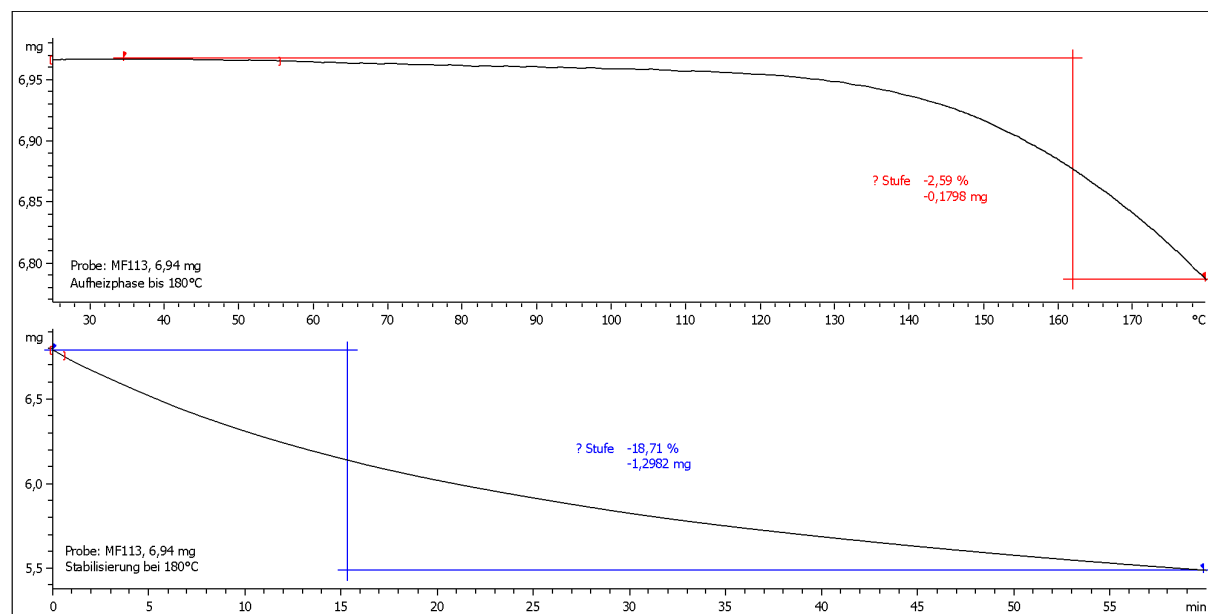
Tabelle 10. Polymerisationsdaten für L-LA mit Katalysator **K15**.^[a]

$[M]/[I]$	$k_{app} (s^{-1})^{[b]}$	Zeit (s)	Umsatz (%) ^[c]	$M_{theo} (g \text{ mol}^{-1})^{[d]}$	$M_n (g \text{ mol}^{-1})^{[e]}$	$PD^{[e]}$
1000	2.4×10^{-2}	90	88	127000	124000	1.6
1200	1.9×10^{-2}	160	89	154000	116000	1.6
1400	1.6×10^{-2}	120	83	128000	101000	1.5
1800	1.3×10^{-2}	230	71	184000	86000	1.4

[a] Bedingungen: 150 °C, lösungsmittelfrei, einfach umkristallisiertes L-Lactid. [b] Bestimmt durch die Steigung der semilogarithmischen Auftragung der Monomerkonzentration gegen die Zeit. [c] Bestimmt durch ¹H-NMR-Spektroskopie. [d] $[M]/[I] \times \text{Molmasse L-LA} \times \text{Umsatz}$. [e] Bestimmt durch GPC (in THF).

Dennoch wird aus Tabelle 10 deutlich, dass mit fallender Katalysatorkonzentration die gemessenen Molmassen von den theoretischen Werten zunehmend abweichen. Grund hierfür ist, dass für die Initiierung der Polymerisation restliches Wasser im Monomer verantwortlich ist. Dadurch bleibt die Initiatorkonzentration für alle $[M]/[I]$ -Verhältnisse gleich und liefert somit ähnliche Molmassen. Dennoch sind die Molmassen hoch genug, um sie in der technischen Anwendung einzusetzen.

Bei einem Verhältnis von $[M]/[I] = 2000:1$ kommt die Polymerisation schon nach kurzer Zeit zum Erliegen. Dieser große Sprung in der katalytischen Aktivität zwischen $[M]/[I] = 1800:1$ und $[M]/[I] = 2000:1$ ist mit den bisherigen Erkenntnissen nicht zu erklären. Daher wurde eine TGA-Messung des Komplexes **K15** durchgeführt (Abbildung 35).



RWTH-Aachen IAC : METTLER

STAR® SW 12.10

Abbildung 35. Thermogramm des Komplexes $[ZnCl_2(TMGeach)] \cdot THF$ (**K15**).

Der Komplex wurde stufenweise auf 180 °C erhitzt und dann über einen Zeitraum von einer Stunde konstant bei 180 °C gehalten. Bereits bei einer Temperatur von 162 °C war ein Massenverlust von 2.59 % zu verzeichnen. Bei einer Temperatur von 180 °C war bereits nach

15.3 min ein Massenverlust von 18.71 % zu beobachten. Der Komplex ist daher lediglich bis 160 °C thermisch stabil.

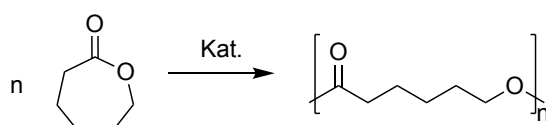
Die Ergebnisse der TGA-Messung lassen sich daher als Grund für die schwache Aktivität des Komplexes **K15** in der ROP von Lactid bei geringen Katalysatorkonzentrationen von $[M]/[I] = 2000:1$ heranziehen. Die geringen Mengen an Katalysator und die dadurch länger benötigte Polymerisationszeit führten dazu, dass während der Polymerisation der Komplex **K15** sukzessiv zerfiel und die Polymerisation zum Erliegen kam.

Taktizitätsuntersuchungen der Polymere ergaben, dass bei Verwendung von *rac*-LA ataktisches Polymer mit $P_r = 0.55$ erhalten wurde. Bei einer Polymerisation von L-Lactid blieb eine Epimerisierung aus und es wurde rein isotaktisches Material gewonnen.

3.3.4. Polymerisation von ϵ -Caprolacton

Aufgrund der hohen Aktivität des Komplexes **K15** in der Ringöffnungspolymerisation von Lactid wurde der Komplex auch auf seine katalytische Aktivität in der ROP von ϵ -Caprolacton (

Schema 15) getestet.



Schema 15. ROP von ϵ -Caprolacton zu PCL.

Hierzu wurde einfach destilliertes ϵ -Caprolacton (ϵ -CL) bei einer Temperatur von 150 °C bei verschiedenen $[M]/[I]$ -Verhältnissen in der Polymerisation getestet. Die Reaktionsüberwachung erfolgte *via in situ*-Raman-Spektroskopie im Stahlreaktor bei einer Rührgeschwindigkeit von 260 rpm. Die Integration der charakteristischen Ramanverschiebung von ϵ -Caprolacton bei 648–780 cm^{-1} (Abbildung 36) und die Auftragung der semilogarithmierten Monomerkonzentration gegen die Zeit ergab die in Tabelle 11 angegebenen k_{app} -Werte.

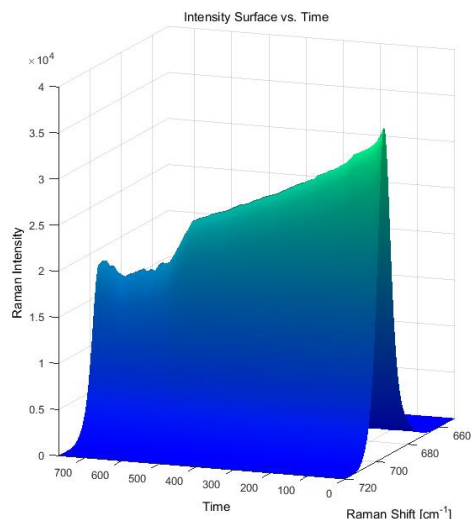


Abbildung 36. Abnahme der charakteristischen Ramanverschiebung von ϵ -Caprolacton bei 648–780 cm^{-1} . Ein Polymer-Lactid-Film auf der Raman-Sonde, bedingt durch hohe Umsätze und mangelnde Durchmischung der Polymermasse nach ca. 500 s, führte zu einem sprunghaften Verlauf der Bande im Raman-Spektrum.

Die Ergebnisse der Aktivitätsmessungen zeigen, dass **K15** auch in der Ringöffnung von ϵ -Caprolacton hoch aktiv ist. Im Vergleich zur Polymerisation von Lactid ist die Polymerisation des Lactons jedoch 100-fach langsamer. Bei einem $[M]/[I]$ -Verhältnis von 1000:1 wird nach 13 min ein Umsatz von 50 % erzielt.

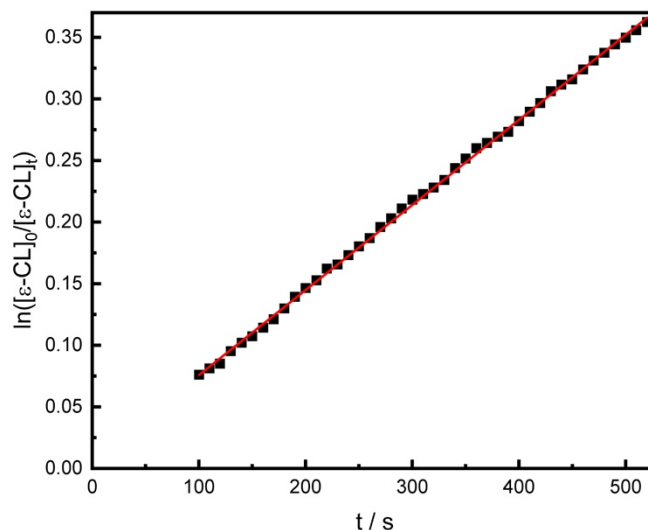


Abbildung 37. Semilogarithmische Auftragung der Polymerisation von ϵ -CL; $[\epsilon\text{-CL}]/[\text{Init.}] = 1800:1$, $\text{Init.} = [\text{ZnCl}_2(\text{TMGeech})]$ **K15**, $T = 150\text{ }^\circ\text{C}$; Umsatzbestimmung durch *in situ*-Raman-Spektroskopie, k_{app} : $6.91 \times 10^{-4}\text{ s}^{-1}$.

Das erhaltene, farblose Polymer weist eine Molmasse von $M_n = 79000\text{ g mol}^{-1}$ auf und liegt damit über dem Wert der theoretisch erwarteten Molmasse von $M_{\text{theo}} = 56000\text{ g mol}^{-1}$. Trotz der verschiedenen $[M]/[I]$ -Verhältnisse und unterschiedlicher Umsätze sind die Molmassen der erhaltenen Polymere in einem ähnlichen Bereich von $M_n = 66000\text{--}88000\text{ g mol}^{-1}$. Die Ketten werden daher durch restliches Wasser im Monomer initiiert.

Tabelle 11. Polymerisationsdaten für ϵ -Caprolacton mit Katalysator **K15**.^[a]

[M]/[I]	k_{app} (s ⁻¹) ^[b]	Zeit (min)	Umsatz (%) ^[c]	M_{theo} (g mol ⁻¹) ^[d]	M_n (g mol ⁻¹) ^[e]	PD
1000	6.9×10^{-4}	13	50	56000	79000	1.6
1400	4.1×10^{-4}	19	36	58000	87000	1.6
1600	2.8×10^{-4}	28	29	53000	88000	1.6
1800	3.2×10^{-4}	20	29	60000	75000	1.7
2000	2.4×10^{-4}	69	20	45000	66000	1.5

[a] Bedingungen: 150 °C, lösungsmittelfrei, destilliertes ϵ -Caprolacton. [b] Bestimmt durch die Steigung der semilogarithmischen Auftragung der Monomerkonzentration gegen die Zeit. [c] Bestimmt durch ¹H-NMR-Spektroskopie. [d] [M]/[I] x Molmasse ϵ -CL x Umsatz. [e] Bestimmt durch GPC (in THF).

Durch Auftragung der logarithmierten k_{app} -Werte gegen die Katalysatorkonzentration konnte aus der Steigung der linearen Regression k_p ermittelt werden. Die Auftragung ergab einen k_p -Wert von 9.6×10^{-2} L mol⁻¹ s⁻¹ (Abbildung 38). Eine Einordnung dieses Wertes durch Vergleich mit Werten aus der Literatur konnte nicht getroffen werden, da keine entsprechenden Vergleichswerte existieren.

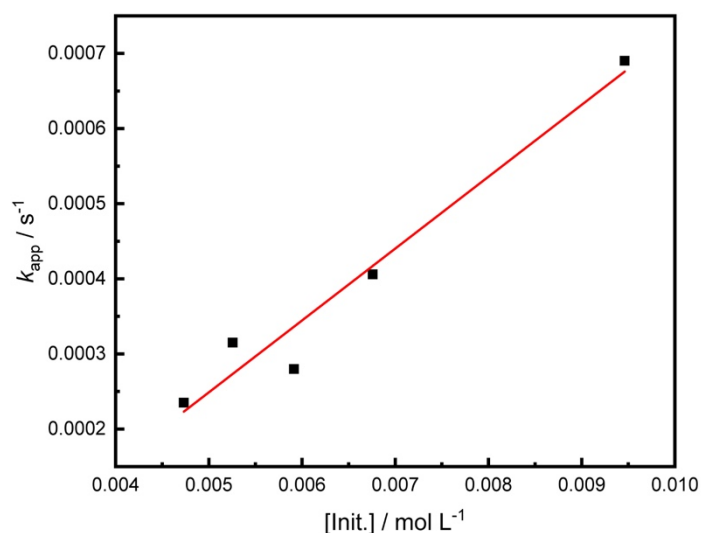


Abbildung 38. Auftragung der ermittelten k_{app} -Werte gegen [Init.] für **K15** in der ROP von ϵ -CL; $k_p = 9.57 \times 10^{-2}$ L mol⁻¹ s⁻¹.

3.3.5. Zusammenfassung der Forschungsergebnisse

In diesem Abschnitt wurden zwei Zink-Guanidinkomplexe mit *N,O*-Donorfunktion vorgestellt. Das Rückgrat des Guanidins besteht aus einem Cyclohexanring, der durch die Guanidineinheit und einen Ethylester in *ortho*-Position zum Carboxy-Guanidin funktionalisiert ist. Die Guanidinsynthese erfolgte in einem Syntheseschritt, ausgehend von dem kommerziell erhältlichen primären Amin. Durch Komplexierung der Zinksalze ZnCl₂ und ZnBr₂ wurden die entsprechenden Zinkhalogenidokomplexe **K15** ([ZnCl₂TMGeech] · THF) und **K16** ([ZnBr₂TMGeech]) erhalten. Beide Strukturen wurden durch Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt; für **K15** erfolgte zudem die Charakterisierung durch NMR- und IR-Spektroskopie

sowie durch Massenspektrometrie und Elementaranalyse. Komplex **K15** wurde in der Polymerisation von technischem *rac*-LA und einfach umkristallisiertem L-LA getestet. Für die Polymerisation von L-LA konnte durch Polymerisation zu verschiedenen $[M]/[I]$ -Verhältnissen der k_p -Wert ermittelt werden. Mit $k_p = 2.7 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ist **K15** 250-fach schneller als der industriell verwendete Katalysator $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ und der bislang schnellste Zinkguanidin-Komplex mit *N,O*-Donorfunktion in der ROP von Lactid. Bei einem Verhältnis von $[M]/[I] = 2000:1$ kommt die Polymerisation jedoch nach kurzer Zeit zum Erliegen. TGA-Messungen zeigten, dass sich mit der Zeit der Katalysator bei einer Reaktionstemperatur von 150°C zersetzt. Bei geringen Katalysatorkonzentrationen stieg die Reaktionszeit, sodass der Katalysator für eine längere Zeit den hohen Temperaturen ausgesetzt war und sich durch Zersetzung deaktivierte. Diesem Problem könnte durch Zugabe eines Koinitiators entgegengewirkt werden, da die Reaktionszeit der Polymerisation kürzer werden würde. Zudem sollte die Polymerisation in einem Temperaturbereich zwischen $110\text{--}120^\circ\text{C}$ getestet werden, da in diesem Bereich die Zersetzung des Katalysators ausbleibt, was aus TGA-Messungen hervorgeht. Eine weitere Methode stellt die Polymerisation in Lösung dar. Hierbei könnten Diffusionsschwierigkeiten bei niedrigeren Temperaturen umgangen werden.

Der Katalysator zeigte sich ebenfalls als hoch aktiv in der Ringöffnungspolymerisation von ϵ -Caprolacton. Eine erste Einschätzung der Polymerisationsgeschwindigkeit gelang durch Bestimmung des k_p -Wertes. Die erfolgreiche Polymerisation von ϵ -Caprolacton *in bulk* bietet die Möglichkeit Copolymere mit Lactid herzustellen. Ziel weiterer Forschung sollte daher die Synthese von Block-Copolymeren und statistischen Copolymeren sein. Entsprechende bioabbaubare Copolymere bieten die Möglichkeit neuer Materialeigenschaften und können daher weitere erdölbasierte Polymere ersetzen.

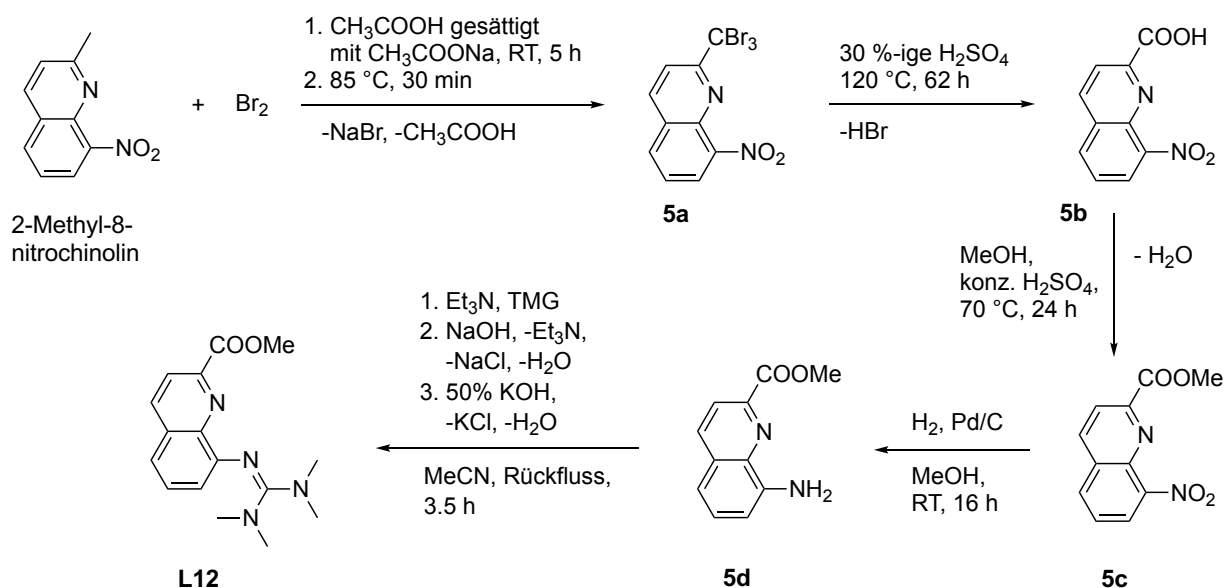
Darüber hinaus sollten mechanistische Untersuchungen durch Endgruppenanalyse für die Polymerisation mit **K15** vorgenommen werden, um den Ablauf der Katalyse besser zu verstehen und den Unterschied zu den aromatischen Systemen herauszuarbeiten.

3.4. Chinolin-Pincer-Ligand

Im folgenden Abschnitt wird die Synthese eines TMGqu-Derivats beschrieben. Durch die Einführung eines Methylesters in ortho-Position sollte ein Pincer-Ligand hergestellt werden. Derartige Ligandensysteme zeichnen sich durch ein tridentates Donorsystem aus und können so Komplexe mit hoher Stabilität und Aktivität bilden. Zudem kann durch das Ligandengerüst die Stereoselektivität in der Polymerisation beeinflusst werden.^[94] Katalytisch aktive Komplexe mit einem Pincer-Liganden wurden erfolgreich unter anderem von *Wheaton & Hayes*^[95], *Pellecchia et al.*^[96] und *Walter et al.*^[97] präsentiert.

3.4.1. Synthese von TMG2Meequ

Ziel der Synthese war die Einführung eines Methylesters an der zweiten Position im Chinolingerüst des Guanidins TMGqu (8-(Bis(dimethylamino)methylenamino)chinolin). Die Synthese verlief in fünf Teilschritten und startete ausgehend von dem kommerziell erhältlichen 2-Methyl-8-nitrochinolin (Schema 16). Die ersten beiden Syntheseschritte erfolgten nach der Vorschrift von *Gadomsky et al.*^[98]



Schema 16. Syntheseroute des Guanidins TMG2Meequ (**L12**) ausgehend von 2-Methyl-8-nitrochinolin.

Im ersten Syntheseschritt wurde 2-Methyl-8-nitrochinolin mit Brom versetzt, um die Methylgruppe zu einer CBr_3 -Gruppe (**5a**) zu funktionalisieren. Hierbei konnte eine Ausbeute von 97 % (Lit.: 99 %^[98]) erhalten werden. Im nachfolgenden Schritt wurde die CBr_3 -Gruppe zur Carboxylgruppe hydrolysiert (**5b**). Nach der Vorschrift von *Gadomsky et al.* soll das Reaktionsgemisch soweit erhitzt werden, bis ein Rückfluss des Lösungsmittels stattfindet und die eingesetzte 8-Nitrochinolin-2-carbonsäure (**5b**) vollständig gelöst vorliegt. Es wurde daher

eine Ölbadtemperatur von 140 °C gewählt, da sich erst bei dieser Temperatur ein Rückfluss einstellte. Hierbei konnten nach der Aufarbeitung lediglich Ausbeuten von bis zu 50 % (Lit.: 97.2 %^[98]) erreicht werden. Durch Variation der Temperatur konnte bei 120 °C Ölbadtemperatur die ablaufende Nebenreaktion verringert werden, sodass die Ausbeute von **5c** auf 63 % stieg. Die Carbonsäure wurde anschließend mit Methanol säurekatalysiert verestert (**5d**). Es schloss sich eine Reduktion der Nitrogruppe zum primären Amin (**5e**) durch Verwendung von Wasserstoff und Pd/C als Katalysator an. Das primäre Amin wurde im letzten Syntheseschritt durch Umsetzung mit dem Vilsmeier-Salz TMG zum entsprechenden Guanidin TMG2Meequ (**L12**) transformiert.

3.4.2. Synthese der Zinkkomplexe **K17** & **K18**

Durch Umsetzung des Guanidins TMG2Meequ (**L12**) mit den Zinksalzen ZnCl_2 und $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (Zinktriflat) wurden die entsprechenden Zinkkomplexe $[\text{ZnCl}_2(\text{TMG2Meequ})]$ (**K17**) und $[\text{Zn}(\text{TMG2Meequ})_2][\text{OTf}]_2 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**K18**) erhalten. Die Struktur der Komplexe konnte durch Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden (Abbildung 39). Eine weitere Charakterisierung erfolgte durch NMR- und IR-Spektroskopie sowie durch Massenspektrometrie.

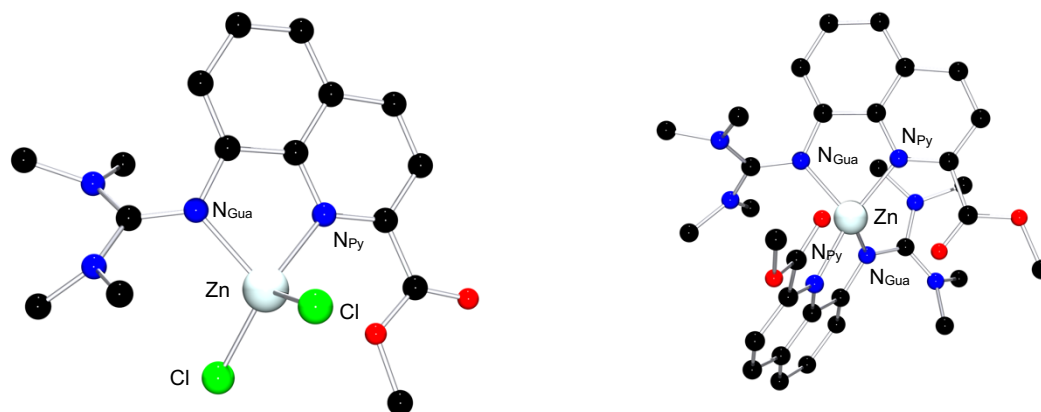


Abbildung 39. Molekülstrukturen von **K17** und **K18** im Festkörper. Wasserstoffatome, Triflat-Gegenionen (**K18**) und MeCN (**K18**) wurden zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

Der Komplex **K17** kristallisiert im triklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe $P\bar{1}$. Das Zinkatom ist vierfach durch das Imin-Stickstoffatom der Guanidineinheit, durch den Stickstoffdonor des Chinolins und die beiden Chloridionen koordiniert. Der Sauerstoffdonor der Methoxygruppe des Guanidins bildet mit 2.563 Å keine koordinative Bindung aus (Tabelle 12). Das Guanidin liegt daher nicht als Pincer-Ligand vor. Mit einem τ_4 -Wert von 0.82 liegt eine leicht tetraedrisch verzerrte Geometrie vor. Dies wird durch den Ebenenwinkel (ZnCl_2 , $\text{ZnN}_{\text{Gua}}\text{N}_{\text{Py}}$) mit einem Wert von 80.2° zudem bestätigt. Mit $\text{Zn}-\text{N}_{\text{Gua}} = 2.050(2)$ Å ist die Bindung des Imin-Stickstoffatoms zum Zinkatom im Vergleich zu den anderen Donoren am

kürzesten. Im Vergleich zu der Bindungslänge Zn–N_{Gua} mit 2.034(1) des nicht modifizierten Komplexes [ZnCl₂(TMGqu)] ist die Bindungslänge nahezu identisch. Eine deutliche Abweichung liegt jedoch bei der Bindungslänge des Stickstoffatoms des Chinolins zum Zinkion bei einem Vergleich der beiden Komplexe vor. Mit 2.102(2) Å ist die Bindungslänge von **K17** deutlich größer als die des Komplexes [ZnCl₂(TMGqu)] mit 2.044(1) Å, was durch die elektronenziehende Eigenschaft des Esters begründet ist.^[92] Beide Komplexe haben jedoch eine sehr ähnliche tetraedrische Verzerrung. Mit einem ρ -Wert von 0.98 für **K17** und 0.99 für [ZnCl₂(TMGqu)] liegt die Guanidineinheit in beiden Komplexen vollständig delokalisiert vor. Mit 32.8° ist die Guanidinverdrillung von **K17** etwas ausgeprägter als die von [ZnCl₂(TMGqu)] mit 29.5°.

Tabelle 12. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°].

Komplex	Zn–N _{Gua}	Zn–N _{py}	Zn–Cl	N _{Gua} – Zn–N _{py}	(ZnCl ₂ , ZnN _{Gua} N _{py}) & (ZnN _{Gua} N _{py} , ZnN _{Gua} N _{py})	$\rho^{[a]}$	$\tau_4^{[b]}$	Guanidin- verdrillung ^[c]
K17	2.050(2)	2.102(2)	2.233(1) 2.244(1)	80.1(1)	80.2	0.98	0.82	32.8
[ZnCl₂(TMGqu)]^[75b]	2.034(1)	2.044(1)	2.217(1) 2.238(1)	82.34(5)	79.31(3)	0.99	0.85	29.5
K18	2.023(3)	2.041(3)		81.8(1)	74.7	1.00	0.63	31.9
	2.027(3)	2.033(3)		81.5(1)		1.00		31.0
[Zn(OTf)(TMGqu)₂](OTf)	2.031(3)	2.052(3)		82.1(1)	58.9	1.01		28.0
· THF	2.011(3)	2.071(3)		81.9(1)				

[a] $\rho = \frac{2a}{(b+c)}$ mit $a = d(\text{C}_{\text{Gua}}\text{--N}_{\text{Gua}})$ und b und $c = d(\text{C}_{\text{Gua}}\text{--N}_{\text{Amin}})$. [b] $\tau_4 = \frac{360^\circ - (\alpha + \beta)}{141^\circ}$. [c] Die Winkel zwischen den Ebenen, die durch N_{Gua}, N_{Amin}, N_{Amin} und C_{Gua}, C_{Amin}, C_{Amin} aufgespannt werden.

Komplex **K18** kristallisiert hingegen im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$. Das Zinkion ist auch hier vierfach koordiniert. Zwei Hybridguanidine bilden eine stark verzerrte tetraedrische Struktur mit $\tau_4 = 0.63$ und einem Ebenenwinkel (ZnCl₂, ZnN_{Gua}N_{py}) von 74.7° aus, was durch den starken sterischen Einfluss des Esters bewirkt wird. Die beiden Guanidine donieren jeweils mit dem Imin-Stickstoffatom der Guanidineinheit sowie dem Stickstoff des Chinolin-Rückgrates an das Zinkatom. Es liegt in dieser Struktur daher auch kein Pincer-Ligand vor. Die Carbonylsauerstoffatome des Esters zeigen mit 2.591 Å und 2.627 Å zum Zinkatom keine koordinative Bindung, aber es kann als geringe Wechselwirkung zum Zinkatom eingestuft werden. Im Vergleich zu der fünffach koordinierten Struktur [Zn(OTf)(TMGqu)₂](OTf) · THF fehlt bei **K18** ein koordinierendes Triflatanion, weshalb ein Vergleich der beiden Komplexe aufgrund struktureller Unterschiede nicht vollständig erfolgen kann. Während die Bindungslängen Zn–N_{Gua} mit 2.023(3) Å und 2.027(3) Å gleich groß zu denen von [Zn(OTf)(TMGqu)₂](OTf) · THF mit 2.031(3) Å und 2.011(3) Å sind, ist eine

Abweichung der Bindungslänge Zn–N_{Py} festzustellen. Mit Zn–N_{Py} = 2.041(3) Å und 2.033(3) Å für **K18** sind die Bindungslängen kürzer als bei [Zn(OTf)(TMGqu)₂](OTf) · THF mit Zn–N_{Py} = 2.052(3) Å und 2.071(3) Å. Die π -Elektronen der TMG-Guanidineinheit liegen mit $\rho = 1.00$ für **K18** und $\rho = 1.01$ für [Zn(OTf)(TMGqu)₂](OTf) · THF vollständig delokalisiert vor. Die Guanidinverdrillung beider Komplexe bewegt sich in einem Bereich von 28.0–31.9°.

3.4.3. Katalytische Aktivität von K17 & K18

Die beiden in Kapitel 3.4.2 dargestellten Komplexe [ZnCl₂(TMG2Meequ)] (**K17**) und [Zn(TMG2Meequ)₂](OTf)₂ · 2 MeCN (**K18**) wurden auf ihre Aktivität als Katalysatoren in der Ringöffnungspolymerisation von Lactid getestet. Beide Katalysatoren wurden als Initiator mit einem Verhältnis von [M]/[I] = 500:1 mit umkristallisiertem L-Lactid vermischt und mit der „Schlenkrohr“-Polymerisationstechnik im Ölbad bei 150 °C getestet. Nach 24 h Reaktionszeit konnte unter Verwendung von **K17** kein Umsatz zum Polymer festgestellt werden. Ein ähnliches Experiment mit [ZnCl₂(TMGqu)] und technischem *rac*-LA lieferte ebenfalls kein Polymer.^[75b] Das Experiment zur Polymerisation von L-LA durch Katalyse mit **K18** erbrachte nach 66 h einen Umsatz von 52 % und Molmassen von $M_n = 33\,000\text{ g mol}^{-1}$ ($PD = 1.7$). Damit zeigte der Komplex **K18** eine deutlich schlechtere Aktivität als der Vergleichskomplex [Zn(OTf)(TMGqu)₂](OTf) · THF. Die deutlich schlechtere Aktivität ist anhand der Struktur im Festkörper erklärbar. Mechanistisch betrachtet dient das koordinierende Triflatanion im Komplex als „Platzhalter“ für ein Lactidmolekül, das zur Ringöffnung an das Zinkatom des Komplexes koordiniert.^[75a] Zum einen ist in Komplex **K18** das Zink nur vierfach durch zwei Hybridguanidine koordiniert, sodass das Triflatanion als „Platzhalter“ fehlt, und zum anderen ist der Zugang zu dem Zinkatom durch die beiden Ester der Hybridguanidine erschwert.

3.4.4. Zusammenfassung der Ergebnisse

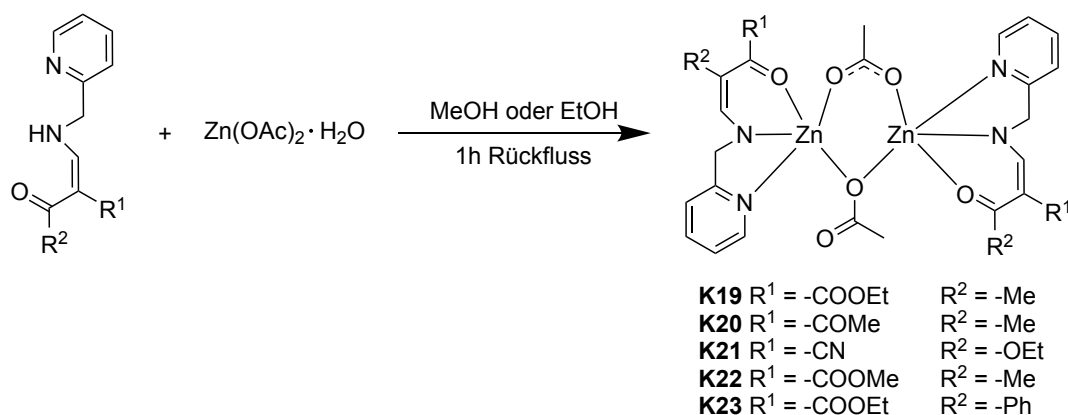
Zusammengefasst konnte durch eine fünfstufige Synthese das Guanidin TMG2Meequ hergestellt werden. Durch erfolgreiche Komplexierung zweier Zinksalze konnten die Strukturen [ZnCl₂(TMG2Meequ)] (**K17**) und [Zn(TMG2Meequ)₂](OTf)₂ · 2 MeCN (**K18**) erhalten werden. In beiden Strukturen donieren jeweils die Stickstoffatome des Imins und des Chinolins an das Zinkatom, weshalb das Guanidin nicht als Pincer-Ligand eingeordnet werden kann. Als Katalysator in der Ringöffnungspolymerisation von Lactid zeigte **K17** keine Aktivität. Mit **K18** konnte nach 66 h ein Umsatz von 52 % erhalten werden. In zukünftigen Projekten könnte das Metallzentrum gegen ein größeres Metallatom ausgetauscht werden, um einen besseren Zugang für das Lactid an das Metallzentrum zu schaffen.

3.5. Schiff-Base-ähnliche Zinkkatalysatoren für die ROP von LA

In Kooperation mit den Arbeitskreisen von *Prof. Dr. B. Weber*, *Prof. Dr. R. Schobert* (beide Universität Bayreuth) sowie *Prof. Dr. A. Pich* (RWTH Aachen University) wurde an einem gemeinsamen Projekt zur Entwicklung neuer Zinkkatalysatoren für die Ringöffnungspolymerisation von technischem *rac*-Lactid unter industriellen Bedingungen gearbeitet. Die hier vorgestellten Zinksysteme zeichnen sich durch eine hohe thermische Stabilität und Hydrolyse-Unempfindlichkeit aus, weshalb sie als mögliche Katalysatoren in der ROP von technischem nicht-gereinigtem Lactid *in bulk* getestet werden sollten.

3.5.1. Synthese der Zinkkomplexe mit anionischem Ligandengerüst

In Schema 17 ist die Synthese der fünf verschiedenen Zinkkomplexe gezeigt. Sowohl die Ligandensynthese, die Herstellung der Zinkkomplexe sowie die Analytik (Röntgenstrukturanalyse, EA, MS, TGA, Pulverdiffraktometrie) wurde von K. Dankhoff (Arbeitskreis *Prof. Dr. B. Weber*, Universität Bayreuth) durchgeführt. Der dafür notwendige Ligand wurde der Literatur entsprechend hergestellt. Die Synthese zeichnet sich durch eine einfache Kondensationsreaktion aus.^[99] Der Schiff-Base-ähnliche Ligand wurde mit Zinkacetat in Methanol oder Ethanol zum entsprechenden Zinkkomplex umgesetzt. Die erhaltenen fünf Komplexe **K19–K23** liegen als dinukleare Systeme vor, in denen je ein tridentater Ligand an das Zinkion koordiniert und die beiden Acetatanionen die Zinkzentren verbrücken (Schema 17). Durch die einfache Herstellung der Komplexe sowie ihre Robustheit gegenüber Feuchtigkeit und Luft, trotz eines anionischen Ligandensystems, erfüllen sie wichtige Grundkriterien für eine industrielle Nutzung als potentielle Katalysatoren in der ROP von Lactid.



Schema 17. Synthese der Zinkkomplexe **K19–K23**.

3.5.2. Bestimmung der katalytischen Aktivität in der ROP von Lactid

Alle fünf Komplexe wurden auf ihre Aktivität in der Ringöffnungspolymerisation von *rac*-Lactid getestet. Die Polymerisationen wurden mit nicht-gereinigtem technischem Lactid bei einer Temperatur von 150 °C durchgeführt. Für alle Komplexe wurde ein [M]/[I]-Verhältnis von 500:1 gewählt. Dabei wird angenommen, dass jeweils ein Zinkatom eines Komplexes die Polymerkette propagiert. Auf die Zugabe eines Koinitiators wurde für alle kinetischen Untersuchungen verzichtet. Die Polymerisationen wurden in einem Stahlreaktor bei einer Rührgeschwindigkeit von 260 rpm in der Schmelze durchgeführt. Die Reaktionsüberwachung erfolgte durch *in situ*-Raman-Spektroskopie. Durch die semilogarithmische Auftragung des Umsatzes gegen die Zeit wurde die Geschwindigkeitskonstante k_{app} aus der Steigung der linearen Regression entnommen. Während die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k_{app} für **K19**, **K20**, **K22** & **K23** möglich war, musste aufgrund der hohen Fluoreszenz von Komplex **K21** auf detaillierte kinetische Messungen verzichtet werden. Alle Polymere wurden hinsichtlich ihrer Molmasse durch Gelpermeationschromatographie charakterisiert.

Bei näherer Betrachtung der erhaltenen k_{app} -Werte der vier verschiedenen Polymerisationen wird deutlich, dass Komplex **K23** mit $k_{app} = 6.08 \pm 0.1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ die geringste Aktivität in der ROP von Lactid besitzt. Die Komplexe **K19**, **K20** & **K22** zeigen mit Werten von $k_{app} = 1.22 \pm 0.15 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (**K19**), $k_{app} = 1.14 \pm 0.04 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (**K20**) & $k_{app} = 1.41 \pm 0.01 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (**K22**) eine etwas höhere Aktivität. Die geringere Aktivität von **K23** lässt sich anhand der strukturellen Gegebenheiten des Komplexes im Festkörper verstehen. Während die Komplexe **K19**, **K20** & **K22** lediglich kurze Ester oder einen Aldehyd sowie eine Methylgruppe beinhalten, besitzt **K23** an den entsprechenden Positionen einen Ester sowie eine Phenylgruppe. Dies hat zur Folge, dass der sterische Anspruch des Liganden ansteigt und den Zugang des Lactids zum Metallzentrum einschränkt.

Tabelle 13. Polymerisationsdaten für *rac*-LA mit den Komplexen **K19**, **K20**, **K22** & **K23**.^[a]

Initiator	$k_p^{[b]}$ (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	$k_{app}^{[c]}$ (s ⁻¹)	Zeit	Umsatz ^[d] (%)	$M_{theo.}^{[e]}$ (g mol ⁻¹)	$M_n^{[f]}$ (g mol ⁻¹)	PD
K19	$8.59 \pm 0.36 \times 10^{-2}$	$1.22 \pm 0.15 \times 10^{-3}$	41 min	79	57000	62000	1.6
K20		$1.14 \pm 0.04 \times 10^{-3}$	25 min	62	45000	65000	1.5
K22		$1.41 \pm 0.01 \times 10^{-3}$	42 min	78	56000	71000	1.5
K23		$6.08 \pm 0.1 \times 10^{-4}$	49 min	75	54000	57 000	1.6

[a] Bedingungen: 150 °C, lösungsmittelfrei, nicht-gereinigtes technisches Lactid. [b] Bestimmt durch Auftragung von k_{app} gegen [I]. [c] [M]/[I] = 500:1; bestimmt durch die Steigung der semilogarithmischen Auftragung der Monomerkonzentration gegen die Zeit. [d] Bestimmt durch ¹H-NMR-Spektroskopie. [e] $M_{theo.} = 72000 \text{ g mol}^{-1}$ für 100 % Umsatz für [M]/[I] = 500:1. [f] Bestimmt durch GPC (in THF).

Um die Geschwindigkeitskonstante k_p zu ermitteln, wurden Polymerisationsexperimente zu verschiedenen Katalysatorkonzentrationen (bis zu 2000:1 pro Zinkatom) mit **K20** durchgeführt

(Tabelle 14). Durch das Auftragen von k_{app} gegen die jeweilige Initiatorkonzentration konnte aus der Steigung der linearen Regression k_p bestimmt werden. Verglichen mit dem k_p -Wert des Zinkguanidinkomplexes $[ZnCl_2(TMG5NMe_2asme)]$ mit $k_p = 6.10 \pm 0.34 \times 10^{-2} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ist Komplex **K20** mit $k_p = 8.59 \pm 0.36 \times 10^{-2} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Kapitel 3.2.3) geringfügig schneller (Abbildung 40).

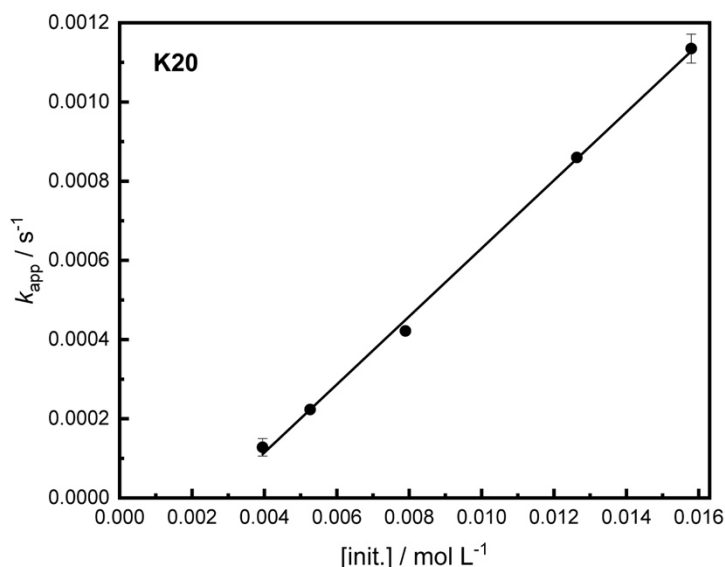


Abbildung 40. Auftragung von k_{app} gegen $[Init.]$ von **K20**. Bedingungen: nicht-gereinigtes *rac*-LA, 150 °C, 260 rpm, $[M]/[I] = 500:1, 625:1, 1000:1, 1500:1, 2000:1$.

Die Analyse der Molmassen der entsprechenden Polylactide zeigt, dass alle Systeme in der Lage sind, hohe Molmassen bis zu 81000 g mol^{-1} (**K22**) zu synthetisieren. Die theoretischen Molmassen sprechen dafür, dass jedes Zinkatom eines Komplexes eine Polymerkette propagiert. Die Polydispersitäten (*PD*) mit Werten von 1.5–1.6 zeigen eine gute Molmassenverteilung in der Schmelzpolymerisation an. Bei kleiner werdenden Katalysatorkonzentrationen kommt es jedoch auch bei dieser Katalysatorklasse zu einer Deaktivierung des Katalysators durch Verunreinigungen im Monomer. Daher weichen die Molmassen bei geringer werdender Katalysatorkonzentration deutlich von den theoretischen Molmassen ab.

Tabelle 14. Polymerisationsdaten für *rac*-LA mit Katalysator **K20**.^[a]

$[M]/[I]$	$k_{app} (\text{s}^{-1})^{[b]}$	Zeit (s)	Umsatz (%) ^[c]	$M_{theo} (\text{g mol}^{-1})^{[d]}$	$M_n (\text{g mol}^{-1})^{[e]}$	<i>PD</i>
500	1.14×10^{-3}	25	62	45000	65000	1.5
625	8.60×10^{-4}	30	78	70000	54000	1.8
1000	4.22×10^{-4}	27	65	94000	81000	1.4
1500	2.23×10^{-4}	61	57	123000	43000	1.8
2000	1.28×10^{-4}	112	56	161000	21000	2.2

[a] Bedingungen: 150 °C, lösungsmittelfrei, nicht-gereinigtes technisches Lactid. [b] Bestimmt durch die Steigung der semilogarithmischen Auftragung der Monomerkonzentration gegen die Zeit. [c] Bestimmt durch ¹H-NMR-Spektroskopie. [d] $[M]/[I] \times \text{Molmasse } rac\text{-LA} \times \text{Umsatz}$. [e] Bestimmt durch GPC (in THF).

Für die ablaufenden Polymerisationen wird der Koordinations-Insertions-Mechanismus als Erklärung herangezogen. Die Molekülstrukturen der Röntgenstrukturanalyse zeigen, dass die Komplexe **K19–K23** als dinukleare Strukturen vorliegen. Dennoch wird bei näherer Betrachtung der Polymerisationen (Beispiel: Abbildung 41) eine Induktionsphase zu Beginn der Reaktion beobachtet (Abbildung 41).

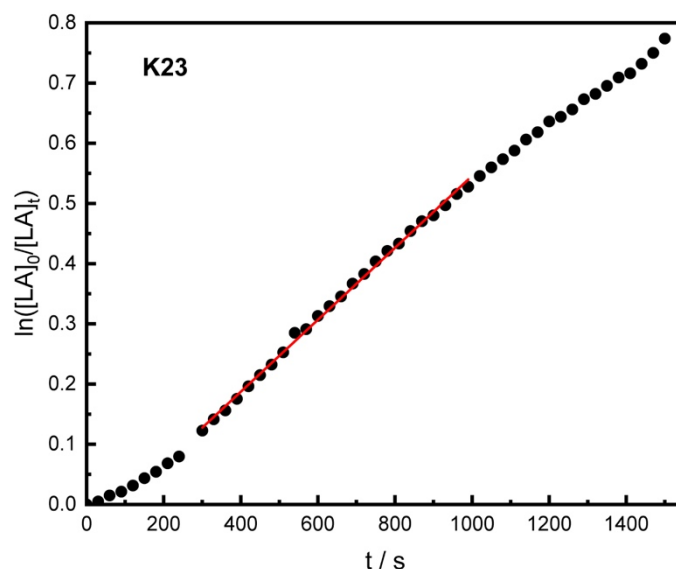


Abbildung 41. Semilogarithmische Auftragung der Polymerisation von nicht-gereinigtem *rac*-LA mit **K23** $[M]/[I] = 500:1$, 150 °C, 260 rpm, Umsatzbestimmung durch *in situ*-Raman-Spektroskopie.

Derartige Induktionsphasen sind ein Indiz für die Bildung der aktiven Spezies. Daher wird eine Dissoziation des dinuklearen Komplexes in Betracht gezogen.^[100] Dies wird durch die erhaltenen Molmassen der Polymere gestützt, die nahe an den theoretischen Molmassen liegen. Für die Berechnung der theoretischen Molmassen wurde mit einem Zinkatom pro wachsender Polymerkette gerechnet. Durchgeführte MALDI-ToF-Messungen konnten zudem zeigen, dass ein Zinkatom mit Ligand am Kettenende zu finden ist. Während das Acetat des Komplexes primär die Polymerisation initiiert, findet die Propagation durch ein Zinkatom mit einem Liganden statt. Aufgrund der Verunreinigungen im Monomer kommt es jedoch auch zu einer Zersetzung des Komplexes, weshalb kleinere Mengen an Ligand am Kettenende des Polymers detektiert werden konnten. Dass die Polymerisation durch gebildetes Zinkacetat katalysiert wird, kann aufgrund der geringen Aktivität des Zinksalzes ausgeschlossen werden.^[75b] Diese drei Beobachtungen führten zu dem Ergebnis, dass durch eine Dissoziation des Komplexes die aktive Spezies für die Polymerisation von Lactid gebildet wird. Taktizitätsmessungen durch homonuklear entkoppelte ¹H-NMR-Messungen ergaben, dass bei Polymerisation von *rac*-LA ataktisches PLA gebildet wird. Um Epimerisierungen während der Polymerisation auszuschließen, erfolgte eine Polymerisation von L-Lactid mit **K20**. Die entsprechende NMR-Analyse ergab, dass rein isotaktisches PLA gebildet wird. Die von K. Dankhoff (Arbeitskreis Prof. Dr. B. Weber, Universität Bayreuth) durchgeführten TGA-

Messungen der Komplexe ergaben, dass die katalytisch aktiven Systeme bis zu einer Temperatur von 225 °C stabil bleiben. Daher sind die Systeme für eine industrielle Anwendung bei typischen Polymerisationstemperaturen von 180 °C und 200 °C geeignet.

Der Komplex **K20** wurde von *M. Rothmund* (Arbeitskreis Prof. Dr. R. Schobert, Universität Bayreuth) toxikologischen Untersuchungen unterzogen. Der Komplex wurde an toxinsensitivem 518A2-Melanom, HAT-29 und HCT-116 Gew.-% Darmkrebs, Hela-Zervixkarzinomzellen und nicht-malignen menschlichen Fibroblasten mit dem MTT-Proliferationstest getestet.^[101] Da der Komplex keine Zytotoxizität gegenüber den Zellen (50 % wachstumshemmende Konzentration $IC_{50} > 100 \mu M$) zeigte, kann er als nicht gesundheitsschädlich eingestuft werden.

3.5.3. Zusammenfassung der Projektergebnisse

In Zusammenarbeit mit Forschern der Universität Bayreuth und RWTH Aachen University konnten fünf dinukleare Zinkkomplexe mit vier unterschiedlichen Schiff-Base-ähnlichen anionischen Liganden auf ihre Aktivität in der Ringöffnungspolymerisation (ROP) von Lactid getestet werden. Die Liganden und entsprechenden Komplexe überzeugen durch ihre einfache Synthese und ihre Robustheit gegenüber hohen Temperaturen sowie Verunreinigungen im technischen Lactid. Die Zinksysteme sind zudem hoch aktiv in der ROP von nicht-gereinigtem technischem Lactid unter industriellen Bedingungen. Zur kinetischen Aktivitätsbestimmung wurden Polymerisationen unter Verwendung der *in situ*-Raman-Spektroskopie zur Reaktionsüberwachung durchgeführt. Die Systeme produzieren industriell nutzbares Polylactid mit Molmassen von bis zu $M_n = 71000 \text{ g mol}^{-1}$ und Umsätzen von bis zu 78 %. Mit einem $k_p = 8.59 \pm 0.36 \times 10^{-2} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ist Komplex **K20** geringfügig schneller als der Zinkguanidinkomplex $[ZnCl_2(TMG5NMe_2asme)]$.

Mechanistische Untersuchungen zeigten, dass der dinukleare Komplex in der Schmelze zu mononuklearen Einheiten zerfällt und so die für die Polymerisationen notwendige aktive Spezies ausbildet.

Zytotoxische Untersuchungen eines der Komplexe gegenüber Krebszellen zeigte, dass die Komplexe als nicht-toxisch eingestuft werden können und daher eine gute Alternative als robuste und grüne Katalysatoren zum Einsatz in der ROP von Lactid bilden. Damit ist auch diese Ligandenklasse in Kombination mit Zink hoch interessant, um den zytotoxischen Katalysator $Sn(Oct)_2$ in der industriellen Polymerisation von LA zu ersetzen.

3.6. Zink-Ketoiminat-Komplexe für die ROP von *rac*-LA

Das folgende Kapitel dieser Dissertation behandelt ein Kooperationsprojekt, das in gemeinsamer Arbeit mit dem Arbeitskreis von *Prof. Dr. S. Schulz* (Universität Duisburg-Essen) und dem Arbeitskreis von *Prof. Dr. A. Pich* entstanden ist. Im Zentrum dieser Arbeiten stand die katalytische Untersuchung von Zink-Ketoiminat-Komplexen, die durch ein sterisch wenig anspruchsvolles Ligandengerüst koordiniert werden. Diese Liganden stehen im Kontrast zu den meist sterisch anspruchsvolleren Systemen (siehe Kapitel 1.4.3), die als Katalysatoren in der Ringöffnungspolymerisation von Lactid in Lösung verwendet werden. Zudem grenzen sich die hier vorgestellten Liganden durch ihre basischeren und empfindlicheren *N,O*-Donor-Liganden deutlich von den robusten *N,O*-Donor-Guanidin-Liganden ab.

Anhand der ermittelten katalytischen Ergebnisse sollten zudem mechanistische Fragestellungen näher geklärt werden.

3.6.1. Synthese der Zink-Ketoiminat-Komplexe

Die Synthese der vier Zink-Ketoiminat-Komplexe erfolgte durch *Dr. P. Steiniger* (Arbeitskreis *Prof. Dr. S. Schulz*, Universität Duisburg-Essen). Die Strukturen wurden durch das Versetzen von Diethylzink mit dem Ketoiminat MeNacac und/oder einer anschließenden Zugabe von dmap oder 2,6-Dimethylphenoxid erhalten. Die Komplexe **K24** und **K25** liegen als dinukleare Zinkkomplexe im Festkörper vor, wohingegen **K26** und **K27** mononukleare Komplexe ausbilden. **K27** wiederum zeichnet sich durch die Koordination zweier Ketoiminate mit zwei stark donierenden Amiden aus. Im Vergleich zu literaturbekannten Systemen sind die im Folgenden untersuchten Systeme sterisch wenig anspruchsvoll und eine Koordination des Lactids an das Metallzentrum wird somit begünstigt.

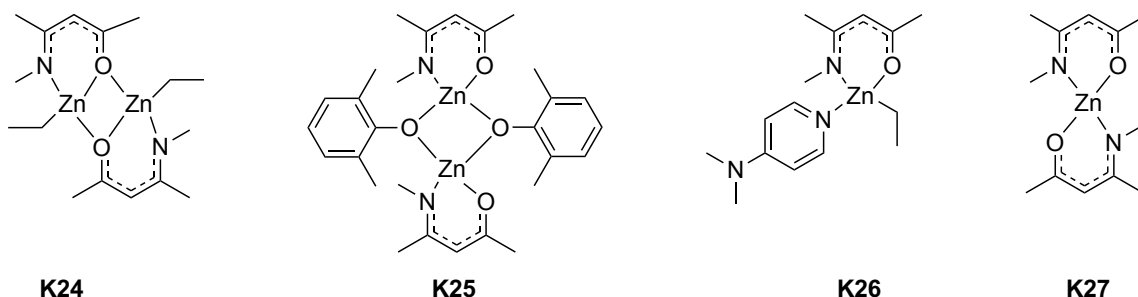


Abbildung 42. Schema der Komplexe **K24** – **K27**.

3.6.2. Polymerisationsergebnisse

Erste Aktivitätsmessungen der Komplexe **K24–K27** in der Ringöffnungspolymerisation von *rac*-Lactid wurden von *Dr. P. Steiniger* (Arbeitskreis *Prof. Dr. S. Schulz*, Universität Duisburg/Essen) durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen für **K24** und **K27** sind in Tabelle 15 zusammengestellt.

Für ein tiefergehendes Verständnis der katalytischen Eigenschaften der Systeme wurden kinetische Experimente mit den beiden aktiveren Komplexen **K25** und **K26** durchgeführt. Die kinetischen Messungen erfolgten bei Raumtemperatur mit sublimiertem *rac*-LA in Lösung (CDCl_3 , 0.6 mL). Der Umsatz wurde durch ^1H -NMR-Spektroskopie *in situ* verfolgt. Aus Tabelle 15 ist die Polymerisationsaktivität von **K24** zu entnehmen. Der dinukleare heteroleptische Komplex erreicht erst nach sieben Tagen Reaktionszeit einen Umsatz von 90 % mit $k_p = 3.922 \times 10^{-8} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei Raumtemperatur in Lösung. Im Vergleich hierzu ist Komplex **K27** mit einem Umsatz von 13 % nach 60 min und $k_p = 2.283 \times 10^{-7} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ etwas schneller als **K24**. MALDI-ToF-Messungen für die beiden Systeme zeigten, dass die Polymerisation durch den Liganden MeNacac initiiert werden kann.^[102] Die beiden Katalysatoren **K25** und **K26** zeigten hingegen eine deutlich höhere Aktivität in der ROP von Lactid. Nach 66 min konnte ein Umsatz von 80 % mit **K25** erreicht werden. Der ermittelte k_p -Wert liegt bei $1.167 \times 10^{-4} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Strukturell sind die beiden dinuklearen Komplexe **K24** und **K25** ähnlich. Während aber in **K24** der Carbonyldonor des Ketoiminats die beiden Zinkzentren verbindet, werden die Zinkatome in **K25** jedoch durch die Sauerstoffatome der 2,6-Dimethylphenoxide verknüpft. Die höhere Aktivität von **K25** gegenüber **K24** ist durch die höhere Nukleophilie des 2,6-Dimethylphenoxids im Gegensatz zu den Ethylgruppen zu begründen. Dadurch wird die Bildung der aktiven Spezies erschwert und es kommt nur zu vereinzelt Kettenöffnungen, sodass eine schwache katalytische Aktivität beobachtet wird. Der mononukleare Komplex **K26** mit einem Umsatz von 88 % nach 114 min und $k_p = 0.523 \times 10^{-4} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ist in der ROP von Lactid etwas langsamer als **K25**. Neben dem MeNacac-Liganden wird das Zinkatom durch eine Ethylgruppe und eine 4-(Dimethylamino)-pyridin-Base koordiniert. Im Vergleich zu den koordinierenden Phenoxiden in **K25** ist die Pyridin-Base in **K26** ein schwächeres Nukleophil, sodass der Katalysator an Aktivität einbüßt. Die geringere Geschwindigkeit des homoleptischen Katalysators **K27** ist in der ebenso schwachen Nukleophilie des Ketoiminats begründet.

Bei näherer Betrachtung der Molmassen für die durch **K24–K27** erhaltenen Polymere wird deutlich, dass bei der Polymerisation unter Verwendung des Katalysators **K24** eine schlechte Molmassenkontrolle stattfindet. Mit $M_n = 127000 \text{ g mol}^{-1}$ und $PD = 2.0$ weicht die gemessene Molmasse deutlich von dem theoretischen Wert mit $M_{\text{theo}} = 25900 \text{ g mol}^{-1}$ ab. Dies indiziert, dass nur wenige Ketten gestartet worden sind. Die hohe Polydispersität und die langen Molmassen lassen sich zudem auf Umesterungsreaktion zwischen den einzelnen Ketten

während der langen Polymerisationszeit zurückführen. Auch Komplex **K27** weicht mit einer Molmasse von $M_n = 16300 \text{ g mol}^{-1}$ deutlich von der theoretischen Molmasse von $M_{\text{theo}} = 3700 \text{ g mol}^{-1}$ ab. Der homoleptische Komplex öffnet aufgrund des schwachen nukleophilen Liganden nur wenige Ketten, sodass keine kontrollierte Ringöffnungspolymerisation ablaufen kann.

Die Komplexe **K25** und **K26** zeigen entsprechend Tabelle 15 ein kontrollierteres Verhalten in der ROP von Lactid. **K26** mit $M_n = 15000 \text{ g mol}^{-1}$ korreliert sehr gut zu dem theoretischen Wert mit $M_{\text{theo}} = 12700 \text{ g mol}^{-1}$. Bei Komplex **K27** ist auffällig, dass die gemessene Molmasse mit $M_n = 19300 \text{ g mol}^{-1}$ kleiner ist als der theoretische Wert mit $M_{\text{theo}} = 26000 \text{ g mol}^{-1}$ unter der Annahme, dass der komplette Komplex die Polymerisation katalysiert ($[M]/[I] = 200:1$). Um dieses Verhalten besser zu verstehen, ist ein Blick in Abbildung 43 hilfreich. Die kinetische Untersuchung der Polymerisation zeigt in der semilogarithmischen Auftragung eine Induktionsphase zu Beginn der Polymerisation mit **K25**.

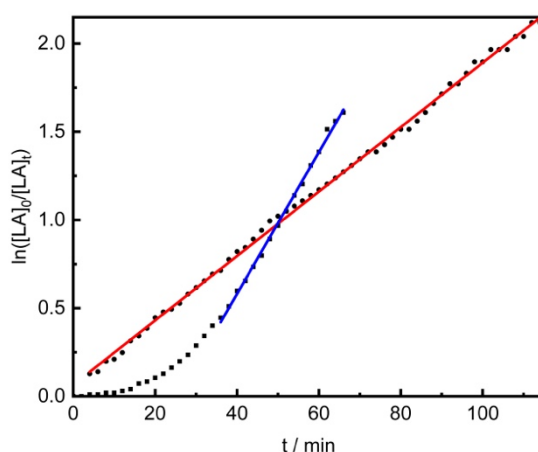


Abbildung 43. Auftragung der Ringöffnungspolymerisation (ROP) von *rac*-Lactid mit den Komplexen **K25** (blau) und **K26** (rot); Semilogarithmische Auftragung der Polymerisation von *rac*-LA gegen die Zeit ($[M]/[I] = 100:1$, 25 °C, CDCl_3). Umsatzbestimmung durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie.

Die Auftragung der kinetischen Daten für **K26** ergibt hingegen einen linearen Verlauf. Unter Berücksichtigung der Molekülstrukturen im Festkörper von **K25** und **K26** ist das kinetische Verhalten sowie die erhaltene Molmasse der Polymerisation von Lactid mit **K25** eindeutig nachzuvollziehen. Die Induktionsphase ist begründet in der Dissoziation des dinuklearen Komplexes **K25**. Erst nach einer Dissoziation des Komplexes ist die aktive Spezies gebildet, um das Lactid zu öffnen und die Polymerkette zu propagieren. Aus einem dinuklearen Komplex werden zwei aktive Spezies gebildet. Für die Polymerisation von Lactid mit **K25** ist daher die theoretische Molmasse unter der Annahme zu berechnen, dass jedes Zinkatom eine Polymerkette propagiert. Um den ablaufenden Mechanismus eingehender zu klären, wurden MALDI-ToF-Messungen von A. N. Ksiazkiewicz (Arbeitskreis Prof. Dr. A. Pich, RWTH Aachen University) durchgeführt.

Die Ergebnisse dieser Messungen zeigten, dass für die Polymerisation mit **K26** dmap und mit **K25** eine Phenolatgruppe am Kettenende zu finden ist. Sowohl dmap als auch die Phenolatgruppe agieren als initiiierende Spezies in der Ringöffnungspolymerisation, weshalb ein Koordinations-Insertions-Mechanismus für die ablaufenden Reaktionen vorgeschlagen wird. Die beiden Katalysatoren **K25** und **K26** besitzen alle Eigenschaften eines wohl-definierten Katalysators.

Tabelle 15. Polymerisationsdaten für *rac*-LA mit den Komplexen **K24–K27**.

Initiator	k_p (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	k_{app} (s ⁻¹)	Zeit	Umsatz ^[c] (%)	$M_{theo.}^{[d]}$ (g mol ⁻¹)	$M_n^{[e]}$ (g mol ⁻¹)	<i>PD</i>
K24 ^[a]	3.922×10^{-8}	0.028×10^{-5}	7 Tage	90	25900	127000	2.0
K25 ^[b]	1.167×10^{-4}	67.5×10^{-5}	66 min	80	13000	19300	1.8
K26 ^[b]	0.523×10^{-4}	30.5×10^{-5}	114 min	88	12700	15000	1.8
K27 ^[a]	2.283×10^{-7}	0.163×10^{-5}	600 min	13	3700	16300	1.8

[a] $[M]/[I] = 200:1$, in 0.7 mL CD₂Cl₂ bei Raumtemperatur mit subl. *rac*-LA, durchgeführt von Dr. P. Steiniger (Universität Duisburg/Essen). [b] $[M]/[I] = 100:1$, in 0.6 mL CDCl₃ bei Raumtemperatur mit subl. *rac*-LA. [c] Bestimmt durch ¹H-NMR-Spektroskopie. [d] $M_{theo.} = 28\,800$ g mol⁻¹ für 100 % Umsatz $[M]/[I] = 200:1$ und $14\,400$ g mol⁻¹ für 100 % Umsatz $[M]/[I] = 100:1$ pro Zinkatom. [e] Bestimmt durch GPC (in THF).

3.6.3. Zusammenfassung der Kooperationsergebnisse

In Kooperation mit dem Arbeitskreis von Prof. Dr. S. Schulz und dem Arbeitskreis von Prof. Dr. A. Pich wurden drei heteroleptische und ein homoleptischer Zink-Ketoiminatkomplex mit *N,O*-Donoren auf ihre katalytische Aktivität in der Ringöffnungspolymerisation von Lactid untersucht. Hierbei konnte gezeigt werden, dass die beiden heteroleptischen Komplexe **K25** und **K26** die höchste Aktivität unter den vier beschriebenen Komplexen in der ROP von Lactid besitzen. Der dinukleare Komplex **K25** zeigte dabei eine etwas höhere Aktivität als **K26**, was durch die höhere Nukleophilie der beiden Phenoxide im Komplex begründet werden konnte. Zur Ausbildung der aktiven Spezies wurde bei **K25** eine Dissoziation des Komplexes beobachtet. Beide Komplexe erfüllen aufgrund ihrer kontrollierenden Eigenschaften in der Polymerisation die Anforderungen an einen wohl-definierten Katalysator. Die Komplexe zeichnen sich zudem durch ihre einfache Herstellung aus.

3.7. β -Ketoiminat-Zink-Phenoxidkomplexe für die ROP von LA

In einer weiteren Kooperation mit dem Arbeitskreis von *Prof. Dr. S. Schulz* sowie dem Arbeitskreis von *Prof. Dr. A. Pich* wurden β -Ketoiminat-Zink-Phenoxidkomplexe auf ihre Aktivität in der Ringöffnungspolymerisation von Lactid in Lösung getestet. Da in der Literatur die hohe Aktivität von β -Ketoiminat-Zink-Phenoxidkomplexen bekannt ist (siehe Kapitel 1.4.3), war das Ziel dieser Arbeiten die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten für die katalysierten Polymerisationen, die Aufklärung des ablaufenden Mechanismus sowie die Analyse der Polymere hinsichtlich ihrer Taktizitäten.

3.7.1. Synthese der β -Ketoiminat-Zink-Phenoxidkomplexe

Die Synthese und Charakterisierung der acht unterschiedlichen β -Ketoiminat-Zink-Phenoxidkomplexe erfolgte durch *Dr. P. Steiniger* und *Dr. S. Ghosh* (beide Arbeitskreis *Prof. Dr. S. Schulz*, Universität Duisburg/Essen). Bei der Synthese der Komplexe wurden zwei tridentate β -Ketoiminate des *NNO*-Typs verwendet, die sich im Seitenarm durch einen C_2 - (**K28–K31**) bzw. C_3 -Körper (**K32–K35**) unterscheiden ($C_2H_4NMe_2$ bzw. $C_3H_6NMe_2$); die Synthese erfolgte entsprechend der Literatur.^[103] Mit beiden β -Ketoiminaten wurden zunächst jeweils heteroleptische Zinkethylkomplexe gebildet.^[59] Durch Zugabe des entsprechenden Phenolats konnten die Komplexe **K28–K35** erhalten werden.

Alle acht Strukturen sind röntgenkristallographisch untersucht worden. Zudem erfolgte die Charakterisierung durch NMR- und IR-Spektroskopie sowie durch Elementaranalyse. Die Komplexe **K29**, **K30**, **K31**, **K33** und **K34** liegen im Festkörper als dinukleare Strukturen vor. Durch die Koordination der Sauerstoffatome zweier Phenolate werden die beiden Zinkatome verbrückt, sodass ein viergliedriger Ring entsteht. Zudem koordiniert ein tridentates β -Ketoiminat an das jeweilige Zinkatom. Für die beschriebenen Systeme liegt aufgrund der Geometrie der Liganden eine Zentrosymmetrie vor. **K35** zeigt eine fast identische Koordination, kann aufgrund der strukturellen Gegebenheiten (Abweichung in den Bindungslängen von Zn–O) aber nicht als zentrosymmetrisch beschrieben werden. Die Strukturen **K28** und **K32** weichen deutlich von den soeben beschriebenen Strukturen ab. Beide Komplexe beinhalten ein Phenolat, das zweifach in *ortho*-Position zum Alkoxid durch Methylgruppen substituiert ist. Diese sterische Hinderung hat zur Folge, dass eine andere geometrische Koordination der Liganden eingenommen wird. Komplex **K28** liegt zwar als dimerer Komplex vor, dennoch werden die beiden Zinkatome durch je ein Sauerstoffatom des Phenolats und des β -Ketoiminats verbrückt. Als einziger Komplex liegt **K32** mononuklear vor. Das Zinkatom ist vierfach koordiniert durch den tridentaten Liganden und ein Phenoxid.

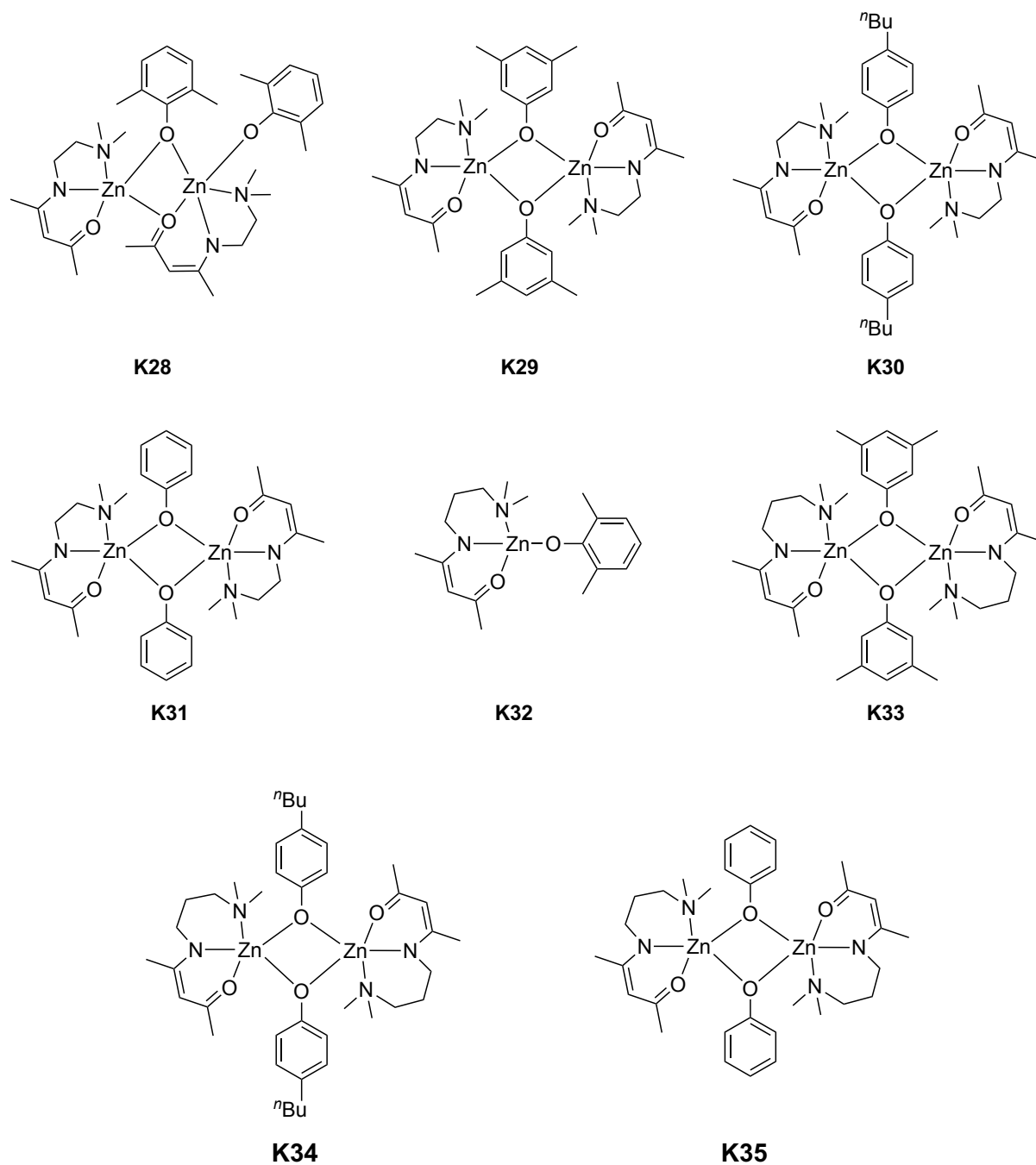


Abbildung 44. Schema der Komplexe **K28** – **K35**.

3.7.2. Kinetische und mechanistische Untersuchungen der Komplexe in der ROP von *rac*-LA

Die erhaltenen Komplexe **K28**–**K35** wurden näher auf ihre Eigenschaften als Katalysatoren in der Ringöffnungspolymerisation von *rac*-Lactid getestet. Aufgrund der hohen Empfindlichkeit der Systeme gegenüber Feuchtigkeit wurden die kinetischen Messungen mit sublimiertem *rac*-Lactid sowie destilliertem und über Molsieb (3 Å) gelagertem CDCl_3 durchgeführt. Die Polymerisationen wurden in einem *Young*-NMR-Rohr bei Raumtemperatur realisiert. Die Polymerisation von Lactid mit den Komplexen **K29**–**K35** erfolgte bei einem $[\text{M}]/[\text{I}]$ -Verhältnis

von 800:1. Die Initiatorkonzentration bezieht sich bei dieser Angabe auf den gesamten Komplex, unabhängig von der Anzahl der Zinkatome in der Festkörperstruktur. Für **K28** wurde ein $[M]/[I]$ -Verhältnis von 1600:1 gewählt. Die zeitabhängige Umsatzbestimmung der Polymerisation von *rac*-LA erfolgte durch ^1H -NMR-Spektroskopie. Dazu wurde alle zehn Sekunden ein ^1H -NMR-Spektrum aufgenommen. Durch eine semilogarithmische Auftragung der Monomerkonzentration (Lactid) gegen die Reaktionszeit konnte aus der Steigung der linearen Regression der entsprechende k_{app} -Wert entnommen werden. Zur besseren Interpretation der Polymerisationsgeschwindigkeit wurde der k_{app} -Wert unter Berücksichtigung der Initiatorkonzentration in den k_p -Wert umgeformt (Tabelle 16).

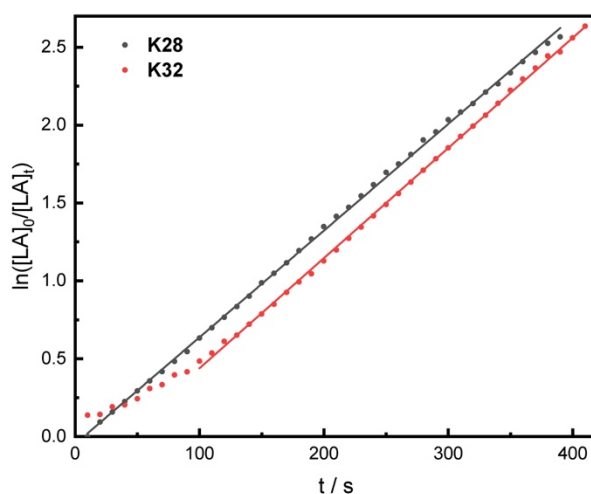


Abbildung 45. Auftragung der Ringöffnungspolymerisation (ROP) von *rac*-Lactid mit den Komplexen **K28** (grau) und **K32** (rot): Semilogarithmische Auftragung der Polymerisation von *rac*-LA gegen die Zeit ($[M]/[I] = 1600:1$ für **K28** und $[M]/[I] = 800:1$ für **K32**, 25 °C, CDCl_3). Umsatzbestimmung durch ^1H -NMR-Spektroskopie.

Alle acht Komplexe **K28–K35** zeigen eine hohe Aktivität in der ROP von *rac*-Lactid. Die ermittelten k_p -Werte liegen in einem Bereich von $0.53\text{--}11.31 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Aus Tabelle 16 geht hervor, dass die Komplexe mit einem C_3 -Körper im Seitenarm des β -Ketoiminats (**K32–K35**) eine geringfügig höhere Aktivität besitzen als die Komplexe mit einem C_3 -Körper im Seitenarm des β -Ketoiminats (**K28–K31**). Unter den acht Systemen zeigen die Komplexe **K28** und **K32** dennoch die höchste Aktivität. Für beide Komplexe stimmen auch die theoretischen Molmassen mit den gemessenen Molmassen der erhaltenen Polymere überein. Die Molmassen der Polymere, welche unter Verwendung der Komplexe **K29**, **K30**, **K31**, **K33**, **K34** und **K35** erhalten wurden, weichen jedoch um den Faktor zwei von den theoretischen Werten ab. Mit Blick auf die Molekülstrukturen dieser Komplexe im Festkörper fällt auf, dass die sechs Komplexe in ihrer Form der Koordination von β -Ketoiminat und Phenolat identisch sind. In allen sechs Strukturen sind die Sauerstoffatome der Phenolate die verbrückende Einheit zwischen den Zinkatomen der sechs dinuklearen Spezies. **K28** hingegen besitzt eine deutlich unsymmetrische Koordination durch die beiden β -Ketoiminate und Phenolate. **K32** liegt als einziger Komplex monomer vor. Zwar ergaben DOSY-NMR-Experimente (durchgeführt von

Dr. P. Steiniger, Arbeitskreis Prof. Dr. S. Schulz, Universität Duisburg/Essen), dass alle dimeren Spezies in Lösung als mononukleare Einheiten vorliegen, doch auf Grundlage der GPC-Ergebnisse ist die Propagation durch eine mononukleare Einheit unter Verwendung von **K29**, **K30**, **K31**, **K33**, **K34** und **K35** unwahrscheinlich. Die doppelt so hoch erhaltenen Molmassen der Polylactide lassen darauf schließen, dass die zentrosymmetrischen Komplexe **K29**, **K30**, **K31**, **K33** und **K34** und der nahezu zentrosymmetrische Komplex **K35** als dinukleare Einheiten bei der Polymerisation von Lactid in Lösung vorliegen. Die zu beobachtende Induktionsphase für diese Systeme legt nahe, dass die Komplexe in Lösung in mononukleare Spezies dissoziieren, zum Ausbilden der aktiven Spezies für die Polymerisation aber dinukleare Einheiten rückbilden müssen.

Tabelle 16. Polymerisationsdaten für die Kinetiken durchgeführt mit **K28–K35**.^[a]

Initiator	[M]/[I] ^[b]	k_p ^[c] (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	Zeit ^[d]	$M_{theo.}$ ^[e] (g mol ⁻¹)	M_n ^[f] (g mol ⁻¹)	PD
K28	1600:1	10.88	6.5 min	115000	88000	1.6
K29	800:1	1.10	40.7 min	58000	150000	1.8
K30	800:1	1.39	28.3 min	58000	123000	1.5
K31	800:1	0.53	111.8 min	58000	134000	2.0
K32	800:1	11.31	6.8 min	115000	109000	1.6
K33	800:1	7.49	5.7 min	58000	93000	1.5
K34	800:1	2.82	15 min	58000	121000	1.6
K35	800:1	4.10	13.5 min	58000	82000	1.5

[a] In 0.7 mL CDCl₃ bei Raumtemperatur mit subl. *rac*-LA. [b] [M]/[I]-Verhältnis bezogen auf den gesamten Komplex. [c] Kalkuliert unter der Annahme, dass jedes Zink-Atom eine Kette propagiert. [d] Zeit für eine Polymerisation mit einem Umsatz höher als 95 %. [e] Kalkuliert für 100 % Umsatz unter der Annahme, dass jeder Zinkkomplex eine Polymerkette propagiert. [f] Bestimmt durch GPC (in THF).

Die Molmassen bei der Polymerisation, katalysiert durch **K28**, sowie der kinetische Verlauf ohne Induktionsphase deuten darauf hin, dass dieser Komplex als mononukleare Spezies Lactid polymerisiert.

Polymerproben für eine MALDI-ToF-Analyse wurden von Dr. S. Ghosh (Arbeitskreis Prof. Dr. S. Schulz, Universität Duisburg/Essen) hergestellt und die entsprechenden Messungen von A. N. Ksiazkiewicz (Arbeitskreis Prof. Dr. A. Pich, RWTH Aachen University) durchgeführt. Die Messungen ergaben, dass zum einen ein Zinkion mit β -Ketoiminat-Liganden (35 %) und das entsprechende Phenolat (23 %) am Kettenende zu finden sind. Zu einem geringeren Teil wurde auch der β -Ketoiminat-Ligand (14 %) an der Polymerkette gefunden. Diese Ergebnisse zeigen, dass das Phenolat bevorzugt die Polymerisation initiiert, durch eine Dissoziation des Komplexes aber auch das β -Ketoiminat in der Lage ist, den Lactidring zu öffnen. Das Vorhandensein des Metalls in Kombination mit einem Liganden ist typisch für den Koordinations-Insertions-Mechanismus.^[104] Taktizitätsmessungen ergaben, dass **K28** leicht

heterotaktisch angereichertes Polymer synthetisiert mit $P_r = 0.69$, während die Polymerisation mit **K32** zu ataktischem Material führt.

Dinukleare und mononukleare Zinkkomplexe wurden im Jahr 2016 von Williams *et al.* publiziert.^[63] Es wurde gezeigt, dass der mononukleare Zinkkomplex langsamer ist als der dinukleare Komplex. Mit einem k_p -Wert von $24 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ist der mononukleare Komplex nur um einen Faktor zwei schneller als **K28** und **K32**. Der dinukleare Komplex von Williams *et al.* hingegen zeigt einen ToF-Wert von $60\,000 \text{ h}^{-1}$ und ist daher sechsmal schneller als die beiden Komplexe **K28** und **K32**, die einen ToF-Wert von ungefähr $10\,000 \text{ h}^{-1}$ aufweisen. Trotzdem sind die in diesem Kapitel dargestellten Systeme aufgrund der einfachen Synthese und ihren ausgezeichneten Polymerisationseigenschaften in der Ringöffnungspolymerisation von Lactid hervorzuheben.

3.7.3. Zusammenfassung der Kooperationsergebnisse

In diesem Kapitel wurden acht Zinkkomplexe mit einem anionischen Ligandensystem vorgestellt, die sich als hoch aktiv in der Ringöffnungspolymerisation von Lactid erwiesen. Die Zinkatome werden durch β -Ketoiminat und verschiedenen substituierte Phenolate koordiniert. Sieben der acht Komplexe liegen als dinukleare Spezies vor (**K28–K31** und **K33–K35**), ein Komplex (**K32**) hingegen als mononuklearer Komplex. Mit Werten für $k_p = 11.31 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ist **K32** der schnellste Komplex in der ROP von Lactid aus dieser Serie und nur sechsfach langsamer als der schnellste literaturbekannte Zinkkomplex von Williams *et al.* aus dem Jahr 2016. DOSY-NMR-Messungen legten nahe, dass die dinuklearen Komplexe in Lösung mononuklear vorliegen. Dennoch zeigten Analysen der Molmassen für die erhaltenen Polymere sowie beobachtete Induktionsphasen in einzelnen Kinetiken, dass für die Polymerisation mit **K29**, **K30**, **K31**, **K33** und **K34** die aktive Spezies dinuklear in Lösung vorliegt. MALDI-ToF-Messungen ergaben, dass das Metall mit einem β -Ketoiminat-Liganden sowie Phenolat am Kettenende zu finden sind, weshalb die Polymerisation nach einem Koordinations-Insertions-Mechanismus abläuft. Bei Verwendung von **K28** in der Polymerisation von rac-LA ist geringfügig heterotaktisch angereichertes Material erhältlich ($P_r = 0.69$).

4. Zusammenfassung und Ausblick

4.1. Zusammenfassung der Forschungsergebnisse

In dieser Arbeit konnten zahlreiche robuste Zinkguanidinkomplexe mit *N,O*-Donoren vorgestellt werden, welche als Katalysatoren in der Ringöffnungspolymerisation zyklischer Ester unter industriellen Bedingungen verwendet wurden. Hierfür wurden unterschiedliche Guanidine mit *N,O*-Donoren als Liganden für Zinkkomplexe hergestellt. Die Hybridguanidine **L1** und **L2** bestehen aus einem aromatischen Rückgrat und einem Methylester, der in *ortho*-Position zur Guanidineinheit am aromatischen Ring funktionalisiert ist. Die einstufige Synthese erfolgte in hohen Ausbeuten auf Basis eines günstigen kommerziell erhältlichen Amins. Die Guanidine **L3–L9** beinhalten ebenfalls ein aromatisches Rückgrat, das aber im Vergleich zu **L1** und **L2** durch elektronenschiebende und elektronenziehende Substituenten in *para*- und *meta*-Position zur Guanidineinheit erweitert ist. Die Synthese der Guanidine erfolgte in 3–4 Syntheseschritten. Das aromatische Rückgrat wurde bei den Guanidinen **L10** und **L11** durch einen Cyclohexanring ersetzt. Die Synthese des aliphatischen Hybridguanidins startete ausgehend von einem kommerziell erhältlichen primären Amin und die Liganden konnten in hohen Ausbeuten erhalten werden.

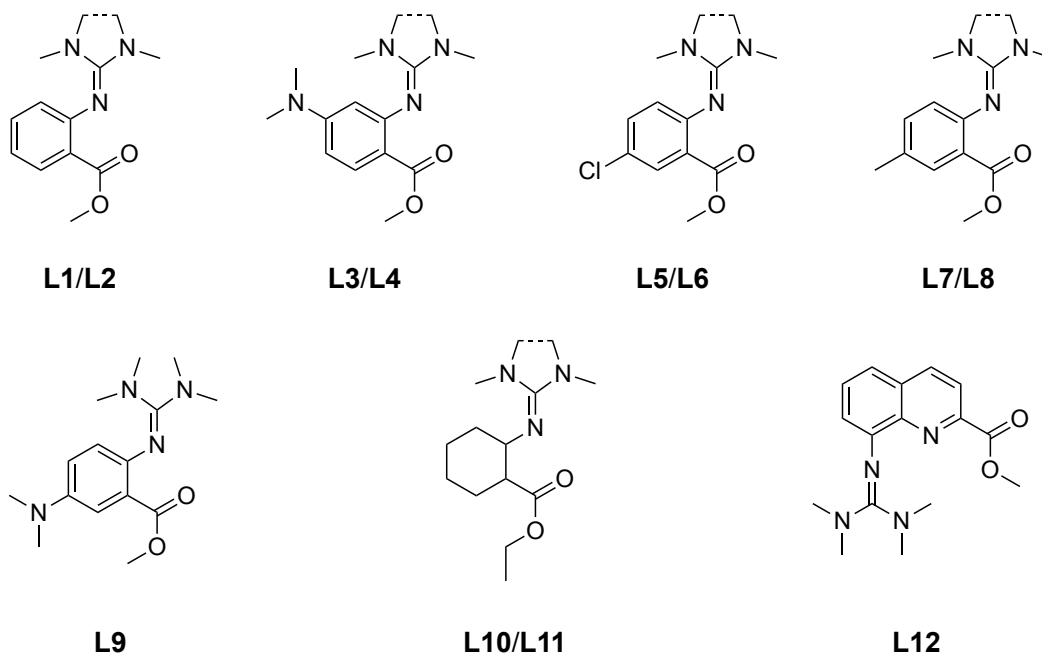


Abbildung 46. Strukturen der (re-)synthetisierten Liganden **L1–L12**: DMEGasme (**L1**), TMGAsme (**L2**), TMG4NMe₂asme (**L3**), DMEG4NMe₂asme (**L4**), TMG5Clasme (**L5**), DMEG5Clasme (**L6**), TMG5Measme (**L7**), DMEG5Measme (**L8**), TMG5NMe₂asme (**L9**), TMGeech (**L10**), DMEGeech (**L11**), TMG2Meequ (**L12**).

Das Guanidin **L12** wurde durch eine fünfstufige Synthese hergestellt und beinhaltet ein Chinolingerüst, das mit einem Methylester an der zweiten Position substituiert worden ist. Hierdurch sollte ein möglicher Pincer-Ligand synthetisiert werden, sodass der

Carbonylsauerstoff des Esters neben dem Imin-Stickstoffatom des Guanidins und dem Stickstoff des Chinolins als dritter Donor in der Komplexsynthese fungiert.

Durch Umsetzung der Guanidine mit verschiedenen Zinksalzen (ZnCl_2 , ZnBr_2 und $\text{Zn}(\text{OTf})_2$) konnten Einkristalle erhalten werden, die durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden konnten. Die Komplexe **K1**, **K2**, **K5**, **K6**, **K7**, **K9**, **K10**, **K11**, **K13**, **K15** und **K17** lagen als vierfach koordinierte Zinkchlorido-Komplexe vor, während **K3**, **K4**, **K8**, **K12**, **K14** und **K16** als vierfach koordinierte Zinbromido-Komplexe beschrieben werden konnten. Der homoleptische Komplex **K18** konnte durch das Versetzen von $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ mit **L12** erhalten werden und ist die einzige kationische Komplexspezies unter den analysierten Strukturen. Die Strukturen **K1**–**K14** unterschieden sich nicht signifikant in den Bindungslängen $\text{Zn}-\text{N}_{\text{Gua}}$ und $\text{Zn}-\text{O}_{\text{Carbonyl}}$. Daher war kein elektronischer Einfluss durch die unterschiedlichen Substituenten am Aromaten in der Festkörperstruktur ersichtlich. Auch die beiden Komplexe **K15** und **K16** mit einem Cyclohexanring statt eines Aromaten im Rückgrat des Guanidins ergaben keine Änderung der Bindungslängen $\text{Zn}-\text{N}_{\text{Gua}}$ und $\text{Zn}-\text{O}_{\text{Carbonyl}}$ im Vergleich zu **K1**–**K14**. Die Komplexe **K17** und **K18** liegen beide vierfach koordiniert vor. In beiden Strukturen wird das Zink durch zwei *N*-Donoren koordiniert, weshalb **L12** nicht als Pincer-Ligand agiert. Als einziger Komplex lag **K18** als Bis(chelat)-Komplex vor.

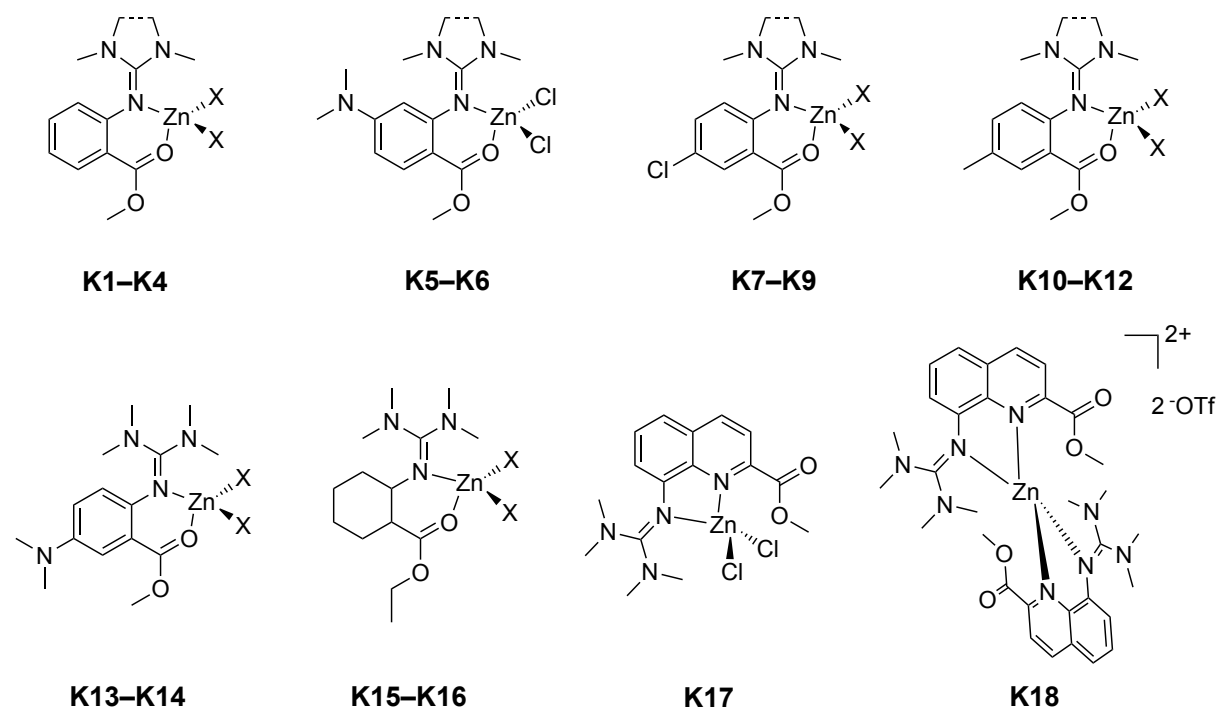


Abbildung 47. Strukturen der (re-)synthetisierten Komplexe **K1**–**K18**: $[\text{ZnCl}_2(\text{DMEGAsme})]$ (**K1**), $[\text{ZnCl}_2(\text{TMGAsme})]$ (**K2**), $[\text{ZnBr}_2(\text{DMEGAsme})]$ (**K3**), $[\text{ZnBr}_2(\text{TMGAsme})]$ (**K4**), $[\text{ZnCl}_2(\text{TMG4NMe}_2\text{asme})]$ (**K5**), $[\text{ZnCl}_2(\text{DMEG4NMe}_2\text{asme})]$ (**K6**), $[\text{ZnCl}_2(\text{TMG5Clasme})]$ (**K7**), $[\text{ZnBr}_2(\text{TMG5Clasme})]$ (**K8**), $[\text{ZnCl}_2(\text{DMEG5Clasme})]$ (**K9**), $[\text{ZnCl}_2(\text{DMEG5Measme})]$ (**K10**), $[\text{ZnCl}_2(\text{TMG5Measme})]$ (**K11**), $[\text{ZnBr}_2(\text{TMG5Measme})]$ (**K12**), $[\text{ZnCl}_2(\text{TMG5NMe}_2\text{asme})]$ (**K13**), $[\text{ZnBr}_2(\text{TMG5NMe}_2\text{asme})]$ (**K14**), $[\text{ZnCl}_2(\text{TMGeech})] \cdot \text{THF}$ (**K15**), $[\text{ZnBr}_2(\text{TMGeech})]$ (**K16**), $[\text{ZnCl}_2(\text{TMG2Meequ})]$ (**K17**), $[\text{Zn}(\text{TMG2Meequ})_2](\text{OTf})_2 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**K18**).

Die Komplexe **K1–K5**, **K7**, **K11**, **K13**, **K15**, **K17** und **K18** wurden als Katalysator in der Ringöffnungspolymerisation von nicht-gereinigtem technischem Lactid in der Schmelze bei 150 °C getestet. Während **K17** keine katalytische Aktivität in der ROP von Lactid zeigte, konnte bei Verwendung von **K18** nach 66 h ein Umsatz von 52 % und Molmassen von $M_n = 33000 \text{ g mol}^{-1}$ erhalten werden. Die katalytische Aktivität dieses Komplexes liegt jedoch unter dem strukturell ähnlichen und literaturbekannten Komplex $[\text{Zn}(\text{OTf})(\text{TMGqu})_2][\text{OTf}] \cdot \text{THF}$. Eine deutlich höhere Aktivität haben die Komplexe **K1–K4**. Für alle vier Komplexe wurde die Geschwindigkeitskonstante k_p ermittelt. Alle vier Systeme zeigten keine signifikanten Unterschiede in der ermittelten Geschwindigkeitskonstante k_p untereinander. Mit einem k_p -Wert von $10.95 \times 10^{-3} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ konnten die Komplexe zunächst als schnellste robuste Katalysatoren in der ROP von technischem *rac*-Lactid eingeordnet werden. Mit Molmassen von über $M_n = 40000 \text{ g mol}^{-1}$ sind die Polymere industriell nutzbar. Durch Zugabe eines Koinitiators konnte die Geschwindigkeit gesteigert werden und durch Endgruppenanalyse ein Koordinations-Insertions-Mechanismus für die ablaufende Polymerisation vorgeschlagen werden.

Zur Steigerung der katalytischen Aktivität wurde der Guanidinligand elektronisch verändert. In *meta*- und *para*-Position zur Guanidineinheit wurden elektronenschiebende und elektronenziehende Substituenten angebracht. Während in den Festkörperstrukturen keine Einflüsse der Substituenten erkennbar waren, ließen sich jedoch Abstufungen in der katalytischen Aktivität durch Ermittlung von k_{app} und k_p treffen. **K5** mit einer Dimethylamin-Gruppe in *meta*-Position zeigte eine langsamere Aktivität in der Polymerisation von Lactid als **K1–K4**. Mit einem Chlorsubstituenten in *para*-Position (**K7**) konnte die Geschwindigkeit im Vergleich zu **K1–K4** verdoppelt werden. Das Einbringen einer Methyl-Gruppe in *para*-Position (**K11**) sorgte für eine Vervierfachung der Geschwindigkeitskonstante k_p und mit einer Dimethylamin-Gruppe in *para*-Position (**K13**) sogar eine sechsfach höhere Geschwindigkeit. Der entsprechende k_p -Wert beträgt $6.10 \times 10^{-2} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Im Vergleich zu dem industriell verwendeten Katalysator $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ ist Katalysator **K13** jedoch dreimal langsamer. Neben der hohen katalytischen Aktivität des robusten Katalysators **K13** stach auch die Fähigkeit, hohe Molmassen von über $M_n = 101000 \text{ g mol}^{-1}$ zu bilden, hervor. Mechanistische Untersuchungen ergaben, dass die Polymerisation durch Verunreinigungen im Monomer gestartet wird und bei der Verwendung von *rac*-LA ausschließlich ataktisches Polymer synthetisiert wird. Zudem ist der Katalysator in der Lage ϵ -Caprolacton zu öffnen und entsprechendes Polymer zu bilden. Der Komplex **K15** hebt sich deutlich von den anderen untersuchten Systemen ab. Mit einem k_p -Wert von $2.7 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ übertrifft der Komplex mit einem aliphatischen Guanidinliganden die katalytische Aktivität der aromatischen Guanidinkomplexe um ein Vielfaches. Im Vergleich zu dem in der Industrie verwendeten $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ -Katalysator ist **K15** 250-fach schneller. TGA-Messungen zeigten jedoch, dass sich der Katalysator bei hohen Temperaturen über einen

längeren Zeitraum zersetzt. Neben der Polymerisation von Lactid zeigte der Katalysator auch eine hohe Aktivität in der ROP von ϵ -Caprolacton *in bulk*.

Im Rahmen einer Kooperation wurden Zinkkomplexe mit anionischen Liganden in der ROP von Lactid getestet. Schiff-Base-ähnliche Zinkkomplexe des Arbeitskreises von Prof. Dr. B. Weber wurden *in bulk* bei 150 °C mit technischem *rac*-LA auf ihre katalytische Aktivität untersucht. Mit $k_p = 8.59 \times 10^{-2} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ zeigte **K20** eine geringfügig höhere Geschwindigkeit als der Guanidinkomplex **K13**, erwies sich aber als deutlich langsamer als **K15**. Mechanistische Untersuchungen zeigten, dass der dinukleare und temperaturstabile Komplex in monomere Einheiten zerfällt, um die aktive Spezies auszubilden. Mit Molmassen von $M_n = 71000 \text{ g mol}^{-1}$ lag eine industrielle Nutzbarkeit der Polymere dennoch vor. Toxikologische Untersuchungen bestätigten zudem die Ungiftigkeit des Katalysators.

Verschiedene Zinkkomplexe mit Ketoiminatliganden wurden in der ROP von Lactid in Lösung getestet. Die empfindlichen Komplexe aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. S. Schulz polymerisierten Lactid bereits bei Raumtemperatur in CDCl_3 . Kinetische Untersuchungen wurden durch *in situ*- ^1H -NMR-Spektroskopie vorgenommen. Während die Komplexe **K24–K27** nur eine geringe Aktivität in der ROP von Lactid zeigten, überzeugten die Komplexe **K28–K35** aufgrund ihrer weitaus höheren Geschwindigkeit in der Polymerisation von Lactid. Mit $k_p = 11.31 \times 10^{-2} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ist der synthetisch leicht herstellbare Komplex lediglich um den Faktor sechs langsamer als der schnellste Zinkkomplex von Williams *et al.* aus dem Jahr 2016. Je nach gegebenen strukturellen Eigenschaften propagierten die Komplexe als mononukleare oder dinukleare Spezies eine Polymerkette.

Auf der Suche nach einem geeigneten Katalysator als Ersatzstoff für $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ zur Polymerisation von zyklischen Estern wie Lactid und ϵ -Caprolacton im industriellen Umfang können zwei Komplexe besonders hervorgehoben werden. Katalysator **K13** mit einem aromatischen Rückgrat besticht durch seine hohe Robustheit und Unempfindlichkeit gegenüber Verunreinigungen im Monomer und katalysiert die Polymerisation von Lactid mit einer nur dreifach langsameren Geschwindigkeit als $\text{Sn}(\text{Oct})_2$. **K15** mit einem aliphatischen Rückgrat übertrifft in seiner Aktivität den meistgenutzten Katalysator in der Industrie um den Faktor 250 und hohe Polymer-Molmassen können erhalten werden. Zudem ist die Synthese des Komplexes in wenigen Schritten möglich. Die Temperaturempfindlichkeit des Komplexes stellt jedoch eine Herausforderung dar. Zudem wurde gezeigt, dass restliches Wasser im Monomer die Polymerisation von zyklischen Estern unter Verwendung der Guanidinkomplexe primär initiiert und eine Kontrolle über die Molmassen durch einen Koinitiator gewonnen werden kann.

Die beiden Zink-Guanidinkomplexe mit einer *N,O*-Donorfunktion stellen somit einen Gewinn in der Forschung nach robusten und nicht-toxischen Katalysatoren in der ROP zyklischer Ester dar und sind ein zentraler Beitrag für die Entwicklung „grüner“ Katalysatoren für die Synthese von Biokunststoffen.

4.2. Ausblick

In dieser Dissertation wurden zahlreiche Zinkguanidinkomplexe mit *N,O*-Donorfunktion als hoch aktive Katalysatoren für die ROP zyklischer Ester vorgestellt. Ihre Ungiftigkeit und Robustheit in der Polymerisation von Lactid und ϵ -Caprolacton unter industriellen Bedingungen zeichnet die Katalysatoren besonders aus. Mit Blick auf die unterschiedlich synthetisierten Komplexe und ihren katalytischen Aktivitäten ist ein großer Spielraum für das Ligandendesign weiterer *N,O*-Donor-Guanidine gegeben. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass aromatische Zinkguanidinkomplexe als besonders robuste, aktive Katalysatoren polymerisieren. Durch das Ersetzen des aromatischen Rückgrates durch einen Aliphaten stieg die Aktivität des Zinkkomplexes um ein Vielfaches an. Daher liegt es nahe, weitere *N,O*-Donor-Guanidine mit einem aliphatischen Rückgrat zu synthetisieren. Während Zinkchlorido- und Zinkbromido-Komplexe keine Unterschiede in der katalytischen Aktivität zeigten, könnten Zinkkomplexe mit den bereits entwickelten Guanidinliganden in Kombination mit Zinktriflat synthetisiert werden. Arbeiten von *Herres-Pawlis et al.* zeigten, dass Guanidin-Zinkkomplexe, die durch die Verwendung von Zinktriflat gebildet wurden, eine höhere Aktivität in der ROP von Lactid zeigen als Zink-Halogenido-Komplexe.^[67b]

Chirale *N,O*-Donor-Guanidinliganden könnten zudem die Stereoinformation während der Polymerisation steuern und so Einfluss auf die Taktizität des Polymers nehmen. Auf diese Weise könnten die mechanischen Eigenschaften von PLA variiert werden.

Der Komplex **K15** zeigte eine hohe Aktivität in der Ringöffnungspolymerisation von Lactid und ϵ -Caprolacton. Ziel weiterer Forschung sollte die Kontrolle der Polymerisation auch bei kleinen Katalysatorkonzentrationen sein. Durch Zugabe eines Koinitiators könnten zum einen die Molmassen kontrolliert und zum anderen die Polymerisation beschleunigt werden, um so dem vorzeitigen Zerfall des Katalysators entgegenzuwirken. Zudem sollte die Polymerisation bei Temperaturen zwischen 110–120 °C erforscht werden, da der Katalysator in diesem Bereich nach TGA-Messungen stabil sein sollte.

Da Komplex **K15** auch in der ROP von ϵ -Caprolacton aktiv ist, sollte die Möglichkeit zur Bildung von Copolymeren erforscht werden.

DFT-Messungen und Endgruppenanalysen könnten einen genaueren Aufschluss über den ablaufenden Mechanismus der Polymerisation der zyklischen Ester geben.

5. Experimenteller Teil

5.1. Allgemeines

Alle Reaktionen wurden unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt, wobei Standard-Schlenk- und Glovebox-Techniken verwendet wurden. Verwendete Glasgeräte wurden im Ofen bei 150 °C über Nacht getrocknet und unter inerter Atmosphäre abgekühlt. Lösungsmittel wurden entsprechend der Literaturvorschrift getrocknet und frisch destilliert.^[105] Alle Chemikalien wurden von *Sigma-Aldrich GmbH*, *TCI GmbH*, *Acros Organics*, *Merck KGaA*, *Grüssing GmbH*, *Carl Roth GmbH*, *Alfa Aesar*, *Fisher Scientific GmbH*, *Praxair* oder *Abcr GmbH* erhalten und ohne weitere Aufreinigung verwendet. *rac*-Lactid wurde aus gleichen Teilen D- und L-Lactid, welches von *Total Corbion PLA* zur Verfügung gestellt wurde, hergestellt und unter Schutzgas in einer Glovebox bei -32 °C gelagert. Die beiden Vilsmeier-Salze *N,N,N',N'*-Tetramethylchlorformamidiniumchlorid (TMG-VS) und *N,N'*-Dimethylethylenchlorformamidiniumchlorid (DMEG-VS) wurden entsprechend der Literatur hergestellt und für diese Arbeit von *Frau Prof. Dr. Sonja Herres-Pawlis* und *Herrn Dr. Alexander Hoffmann* zur Verfügung gestellt.^[71-72]

Chemikalien	Hersteller
Benzylalkohol	Grüssing GmbH
(3,5-Bis(trifluoromethyl)phenyl)benzylalkohol	Abcr GmbH
Brom	Merck KGaA
ϵ -Caprolacton	TCI GmbH^^
Cäsiumcarbonat	Sigma-Aldrich GmbH
Celite®535	Carl Roth GmbH
4-Chlor-2-nitrobenzoesäure	Abcr GmbH
5-Chlor-2-nitrobenzoesäure	Acros Organics
Dave-Phos	Sigma-Aldrich GmbH
Dimethoxyethan	Abcr GmbH
Dimethylamin	Alfa Aesar
Dimethylaminhydrochlorid	Sigma-Aldrich GmbH
Eisessig	Fisher Scientific GmbH
Ethyl(<i>cis</i>)-2-amino-1-cyclohexancarboxylathydrochlorid	Sigma-Aldrich GmbH
(<i>R,R</i>)-3,6-Dimethyl-1,4-dioxan-2,5-dion (D-Lactid)	Total Corbion PLA
(<i>S,S</i>)-3,6-Dimethyl-1,4-dioxan-2,5-dion (L-Lactid)	Total Corbion PLA
Methanol	Fisher Scientific GmbH
5-Methyl-2-nitrobenzoesäure	Abcr GmbH
2-Methyl-8-nitrochinolin	Abcr GmbH
Natrium	Sigma Aldrich GmbH
Natriumacetat	Merck KGaA
Pd/C (10 %)	Sigma Aldrich GmbH
[Pd ₂ (dba) ₃]	Sigma-Aldrich GmbH

konz. Schwefelsäure	Fisher Scientific GmbH
Kieselgel Geduran Si 60	Merck KGaA
Thionylchlorid	Acros Organics
Titan(III)chlorid, 20 gew/vol % in 2N HCl	Acros Organics
Triethylamin	Acros Organics
Trioctylamin	Acros Organics
Wasserstoff	Praxair
Zinkbromid	Sigma Aldrich GmbH
Zinkchlorid	Alfa Aesar
Zinktrifluormethansulfonat	selbst hergestellt

5.2. Physikalische Methoden

5.2.1. Massenspektrometrie

El: Die massenspektrometrische Untersuchung wurde an einem *ThermoFisher Scientific Finnigan MAT 95* Massenspektrometer mit einer Quellspannung von 70 eV durchgeführt.

ESI: ESI-Massenspektren wurden mit einem *ThermoFisher Scientific LTQ-Orbitrap XL Spectrometer* erhalten. Die Quellspannung lag bei 4.49 kV und die Kapillartemperatur bei 299.54 °C. Die Spannung der Tubuslinse lag zwischen 100 und 130 V. Als Lösungsmittel wurden Acetonitril oder THF verwendet.

MALDI-TOF: Die Endgruppenanalyse der Polymere erfolgte durch MALDI-TOF-Messungen auf einem *Bruker ultrafleXtreme*, das mit einem 337 nm Smartbeam-Laser im reflektierten Modus ausgestattet ist. THF-Lösungen von *trans*-2-[3-(4-*tert*-butylphenyl)-2-methyl-2-propenyliden]malononitril (DCTB) (5 µL einer 20 mg mL⁻¹-Lösung), Natriumtrifluoracetat (0.1 µL einer 10 mg mL⁻¹-Lösung) und Analyt (5 µL einer 10 mg mL⁻¹-Lösung) wurden gemischt und ein Tropfen davon auf die Stichprobe aufgebracht. Für die Kalibrierung wurde der Kalibrierstandard Protein 1 (Proteinmischung) verwendet. Für die Spektren wurden 4000 Laseraufnahmen mit einer 24 %-igen Laserleistung gesammelt. Die Laserrepetitionrate betrug 1000 Hz. Die Homopolymeranalyse wurde mit der *Polymerix*-Software (*Sierra Analytics*) durchgeführt.

5.2.2. IR-Spektroskopie

IR-Spektren mit KBr-Pressling und NaCl-Fenstern wurden mit einem *Thermo Scientific Nicolet Avatar 380 FT-IR* aufgenommen. FT-IR-Spektren wurden an einem *Shimadzu IRTracer 100* unter Verwendung eines CsI-Strahlteilers in Kombination mit einer ATR-Einheit (*Quest*-Modell von *Specac* unter Verwendung eines robusten monolithisch kristallinen Diamanten) mit einer Auflösung von 2 cm^{-1} vermessen. Die IR-Daten werden als Schwingungszahlen der Absorption angegeben (cm^{-1}). Die Charakterisierung der IR-Banden wird wie folgt angegeben: vw = sehr schwach (very weak), w = weak (schwach), m = Medium (medium), s = stark (strong), vs = (sehr stark).

5.2.3. Elementaranalyse (EA)

Die Elementaranalyse erfolgte an einem *elementar varioEL* oder einem *elementar vario ELcube*. Die gemessenen Werte wurden mit den theoretischen Werten verglichen.

5.2.4. NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren wurden bei Raumtemperatur an einem *Bruker Avance II* (400 MHz) oder an einem *Bruker Avance III* (400 MHz) aufgenommen. Die NMR-Signale wurden auf das Restsignal des deuterierten Lösungsmittels referenziert [$\delta_{\text{H}}(\text{CDCl}_3) = 7.26\text{ ppm}$, $\delta_{\text{H}}(\text{d}_6\text{-DMSO}) = 2.50\text{ ppm}$, $\delta_{\text{C}}(\text{CDCl}_3) = 77.16\text{ ppm}$, $\delta_{\text{C}}(\text{CDCl}_3) = 39.52\text{ ppm}$]. Die Daten der ^1H -NMR-Spektren werden wie folgt angegeben: chemische Verschiebung ($\delta\text{ ppm}$) (Multiplizität, Kopplungskonstanten (Hz), Integration). Kopplungen werden abgekürzt mit: s = Singulett, d = Duplett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multiplett oder Kombinationen daraus. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und ^{19}F -NMR-Spektren werden ebenfalls in parts per million (ppm) angegeben und wie beschrieben gelistet. Verschiedene 2D-NMR-Spektren (COSY, HSQC, HMBC und DEPT135) wurden aufgenommen, um die ^1H - und ^{13}C -Spektren eindeutig zuordnen zu können. Zur Zuordnung der Signale wurden die Wasserstoff- und Kohlenstoffatome durchnummeriert. Dabei erfolgte die Zuordnung nicht der IUPAC-Nomenklatur.

5.2.5. Gelpermeationschromatographie (GPC)

Die mittleren Molmassen und die Molmassenverteilung der erhaltenen Polymere wurden mittels einer GPC mit THF als mobile Phase bei einer Flussrate von 1 mL min^{-1} bestimmt. Die verwendete *GPCmax VE-2001* von *Viscotek* war eine Kombination aus einer HPLC-Pumpe, zwei *Malvern Viscotek T*-Säulen (poröses Styrol-Divinylbenzol-Copolymer) mit einer maximalen Porengröße von $500 \text{ \AA}$ und $5000 \text{ \AA}$, einem Brechungsindexdetektor (VE-3580) und einem Viskosimeter (*Viscotek 270 Dual Detector*). Es wurde die universelle Kalibrierung zur Auswertung der chromatographischen Ergebnisse verwendet. Die Probenkonzentration betrug $5\text{--}7 \text{ g L}^{-1}$.

Einige GPC-Proben wurden bei einer Flussrate von 1 mL min^{-1} bei $35 \text{ }^{\circ}\text{C}$ mit THF als Eluenten untersucht. Die verwendete GPC von *Agilent* besaß eine *PLgel 5 μm MIXED-D 300 x 7.5 mm*-Säule. Das System wurde gegen einen Polystyrol-Standard aus 11 engen Molmassen unter Verwendung eines Brechungsindex-Detektor referenziert. Ein Korrekturfaktor von 0.58 wurde auf die Messwerte angewendet.

5.2.6. Reaktionsüberwachung

Ramanspektren wurden unter Prozessbedingungen mit einem RXN1- und einem RXN2 (**K1**)-Spektrometer von *Kaiser Optical Systems* aufgenommen. Zehn akkumulierte Messungen mit einer Messzeit von 0.5 s (**K5**, **K7**, **K11**, **K13**) und 5 s (**K1**) wurden zu einem Spektrum zusammengefügt. Der Laser wurde bei einer Wellenlänge von 785 nm und 459 mW Leistung unter Verwendung einer kurzbrennweitigen Tauchsonde ($d = 0.1 \text{ mm}$) eingesetzt. Die daraus resultierenden zeitaufgelösten Daten wurden mit der *PEAXACT 4.0*-Software ausgewertet. Die Grenzen für die Lactid-Integration waren $627\text{--}713 \text{ cm}^{-1}$ und $648\text{--}780 \text{ cm}^{-1}$ für die ϵ -Caprolacton-Integration. IR-Kinetikmessungen wurden mit einem *Bruker Matrix-MF FTIR*-Spektrometer, ausgestattet mit einer Diamant-ATR-Sonde (*IN350 T*), welche für die Überwachung mit Mid-IR *in situ*-Reaktionen geeignet ist, durchgeführt.

5.2.7. Einkristall-Röntgenstrukturanalyse

Die Einkristall-Röntgenstrukturdaten für **K1–K18** sowie **KL2** sind in Kapitel 7 präsentiert. Die Daten für **K1–K9**, **K11**, **K13**, **K14** und **KL2** wurden auf einem *Bruker D8* Goniometer mit einem *APEX CCD*-Detektor gesammelt. Eine *Incoat*-Mikroquelle mit $\text{Mo-K}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) wurde verwendet und die Temperaturkontrolle wurde mit einem *Oxford Cryostream 700* erzielt. Kristalle wurden mit Öl an einem Glasfaden befestigt und Daten wurden bei 100 K im ω -Scan-Modus mit Mehrschichtoptik gesammelt. Die Datenreduktion und Absorptionskorrektur wurde mit SAINT und SADABS durchgeführt.^[106] Die Probenvermessung

für **K10, K12, K15–K18** erfolgte an einem Vier-Kreis-Diffraktometer *Stadivari* der Firma *Stoe* mit Euler-Geometrie und *Dectris Pilatus3 R 200K Hybrid-Pixel-Detektor* mit *GeniX 3D High Flux-Mo-K α -Strahlung* ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) oder *GeniX 3D High Flux-Cu-Strahlung* ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$). Die Temperatur (100 K) wurde mit einem *Oxford Cryostream 800* kontrolliert. Die Intensitätsdaten wurden mithilfe des Programms *X-Area* integriert und mit *X-Red32* absorptionskorrigiert.^[107]

Die Strukturen wurden durch direkte und konventionelle Fourier-Methoden gelöst und alle nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop durch die Vollmatrixmethode basierend auf der kleinsten F_2 (*XPREF*^[108], *SHELXS*^[109], *ShelXle*^[110]) verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden auf idealisierten Positionen mit dem Reitermodell verfeinert.

5.2.8. Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Die TGA-Messungen wurden an einem *Perkin Elmer STA 6000 Simultaneous Thermal Analyzer* durchgeführt. Die Proben wurden in einen Aluminiumtiegel eingewogen und zwischen 25–180 °C mit einem Stickstoffstrom von 60 ml min⁻¹ und einer Heizrate von 10 K min⁻¹ gemessen.

5.2.9. Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

DSC-Messungen wurden an einem *DSC204 Phoenix* der Firma *Nertzsich* mit einer Heizrate von 10 K min⁻¹ in einem Temperaturintervall von 20–300 °C gemessen.

5.3. Experimentelle Durchführung

5.3.1. Synthese der Vorstufen L3–L9

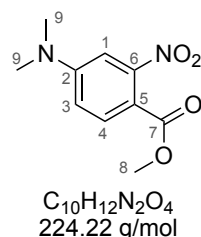
5.3.1.1. Resynthese von Methyl-4-chlor-2-nitrobenzoat (**1a**)^[87]



4-Chloro-2-nitrobenzoesäure (8.06 g, 40.0 mmol, 1 äq.) wurde in abs. Methanol (200 mL) suspendiert. Die Lösung wurde auf 0 °C abgekühlt und Thionylchlorid (14.6 mL, 200.0 mmol, 5 äq.) wurde tropfenweise hinzugefügt. Der Lösung wurde auf Raumtemperatur aufgewärmt, aufgeheizt auf 50 °C und für 24 h gerührt. Anschließend wurde die Lösung auf RT abgekühlt, das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt und die konzentrierte Lösung mit einer in Wasser gesättigten NaHCO_3 -Lösung (100 mL) gelöst. Die Lösung wurde mit Ethylacetat (3 x 60 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 getrocknet. Nachdem das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt worden ist, lag das gewünschte Produkt als farblose Kristalle mit einer Ausbeute von 67% (5.75 g, 26.7 mmol, Lit.: 93 %) vor.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.86 (d, $^4J_{\text{H,H}}$ = 2.0 Hz, 1H; H-1), 7.74 (d, $^3J_{\text{H,H}}$ = 8.3 Hz, 1H; H-4), 7.64 (dd, $^3J_{\text{H,H}}$ = 8.3 Hz, $^4J_{\text{H,H}}$ = 2.0 Hz, 1H; H-4), 3.92 (s, 3H; H-8) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3): δ = 164.9 (C-7), 149.2 (C-6), 138.3 (C-2), 133.0 (C-3), 131.4 (C-4), 125.5 (C-5), 124.3 (C-1), 53.6 (C-8) ppm; HRMS (EI): m/z (%): kalk.: 214.9985, gef.: 214.9979 [$\text{C}_8\text{H}_6\text{ClNO}_4$] $^+$; MS (EI): m/z (%): 215.2 (23) [$\text{C}_8\text{H}_6\text{ClNO}_4$] $^+$, 184.2 (100) [$\text{C}_7\text{H}_3\text{ClNO}_3$] $^+$, 169.2 (3) [$\text{C}_8\text{H}_6\text{ClO}_2$] $^+$, 155.2 (3), 138.2 (5) [$\text{C}_7\text{H}_3\text{ClO}$] $^+$, 126.2 (11), 110.2 (13) [$\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}$] $^+$, 98.2 (2), 75.3 (14) [C_6H_3] $^+$; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3752 (vw), 3435 (w), 3091 (m), 3075 (m), 3054 [w, $\nu(\text{CH}_{\text{aliph.}})$], 3039 [w, $\nu(\text{CH}_{\text{aliph.}})$], 2963 (w), 2893 (w), 1727 [vs, $\nu(\text{C=O})$], 1602 [s, $\nu(\text{C=C}_{\text{arom.}})$], 1569 [m, $\nu(\text{C=C}_{\text{arom.}})$], 1536 [vs, $\nu(\text{NO}_2)$], 1483 (m), 1452 (m), 1431 (s), 1367 [s, $\nu(\text{CH}_3)$], 1301 [s, $\nu(\text{C-O})$], 1281 [vs, $\nu(\text{C-O})$], 1259 (s), 1191 (m), 1151 (m), 1130 (s), 1108 (s), 1066 (m), 974 (w), 952 (m), 902 (m), 892 (m), 849 (m), 830 [m, $\delta(\text{C-H}_{\text{arom.}})$], 777 (m), 767 (m), 738 (m), 689 (w), 661 (vw), 621 (w), 534 (w), 508 (w), 449 (vw) cm^{-1} .

5.3.1.2. Resynthese von Methyl-4-(dimethylamino)-2-nitrobenzoat (**1b**)^[87]



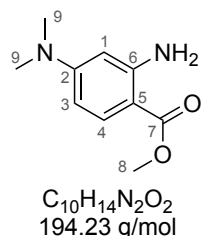
Ein Rundkolben-Druckgefäß mit PTFE-Verschluß wurde mit **1a** (1.79 g, 8.3 mmol, 1 äq.) und Cs_2CO_3 (8.14 g, 25.0 mmol, 3.0 äq.) beladen. Tris(dibenzylideneacetone)palladium [$\text{Pd}_2(\text{dba})_3$] (381.9 mg, 0.415 mmol, 0.05 äq.), 2-Dicyclohexylphosphino-2'-(N,N-dimethylamino)biphenyl (DavePhos) (489.9 mg, 1.2 mmol, 0.15 äq.) und Dimethylaminhydrochlorid (830.0 mg, 10.2 mmol, 1.2 äq.) wurden hinzugefügt. Die Feststoffe wurden unter Rühren in abs. Dimethoxyethan (DME) (16.6 mL) suspendiert und auf 100 °C für 20 h geheizt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die blutrote Lösung mit Diethylether (60 mL) suspendiert

und mit Wasser (80 mL) gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether (3 x 20 mL) extrahiert und über MgSO_4 getrocknet. Die organische Phase wurde durch Zugabe von Aktivkohle gereinigt, über Kieselgur gefiltert und unter vermindertem Druck konzentriert. Nach der Aufreinigung durch Säulenchromatographie (n-Hexan/Ethylacetat 7:1) wurde die Titelverbindung mit einer Ausbeute von 41% als gelber Feststoff (0.77 g, 3.43 mmol, Lit.: 68%) erhalten.

$R_f = 0.16$ (n-Hexan/Ethylacetat 3:1); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.77$ (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.8$ Hz, 1H; H-4), 6.77 (d, $^4J_{\text{H,H}} = 2.6$ Hz, 1H; H-1), 6.79 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.9$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 2.6$ Hz, 1H; H-3), 3.83 (s, 3H; H-8), 3.07 (s, 6H; H-9) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): $\delta = 165.0$ (C-7), 152.8 (C-2), 152.4 (C-6), 132.5 (C-4), 112.8 (C-3), 110.4 (C-5), 105.6 (C-1), 52.5 (C-8), 40.3 (C-9) ppm; HRMS (EI): m/z (%): kalk.: 224.0797, gef.: 224.0795 [$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$] $^+$; MS (EI): m/z (%): 224.1 (71) [$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$] $^+$, 205.2 (37), 193.1 (15) [$\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_3$] $^+$, 180.1 (46) [$\text{C}_8\text{H}_6\text{NO}_4$] $^+$, 178.1 (16) [$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{NO}_2$] $^+$, 150.1 (100) [$\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$] $^+$, 148.1 (27) [$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}$] $^+$, 119.1 (21) [$\text{C}_8\text{H}_9\text{N}$] $^+$, 105.1 (11) [$\text{C}_7\text{H}_7\text{N}$] $^+$, 77.1 (28) [C_6H_6] $^+$; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3449$ (w), 2956 [w, ν ($\text{CH}_{\text{aliph.}}$)], 2918 (w), 1710 [s, ν (C=O)], 1616 [vs, ν ($\text{C=C}_{\text{arom.}}$)], 1538 [vs, ν ($\text{C=C}_{\text{arom.}}$)], 1485 (w), 1458 (w), 1433 (m), 1420 (w), 1385 [m, ν (CH_3)], 1335 (w), 1294 [vs, ν (C-O)], 1277 [vs, ν (C-O)], 1236 (w), 1193 (m), 1134 (m), 1069 (w), 973 (w), 965 (w), 881 (w), 848 [w, δ ($\text{C-H}_{\text{arom.}}$)], 820 [m, δ ($\text{C-H}_{\text{arom.}}$)], 780 (w), 769 (m), 697 (w), 593 (w) cm^{-1} .

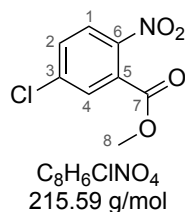
5.3.1.3.

Synthese von Methyl-2-amino-4-(dimethylamino)benzoat (1c)



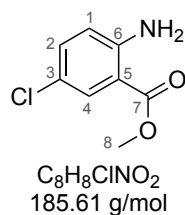
Zu einer Lösung aus **1b** (0.77 g, 3.4 mmol, 1 äq.) in abs. Methanol (40 mL) wurde Palladium auf Aktivkohle (0.183 g, 1.7 mmol, 5 mol%) hinzugefügt. Die Hydrierung wurde bei Raumtemperatur unter Zugabe von H_2 bei Atmosphärendruck und unter Rühren über Nacht durchgeführt. Die Reaktionslösung wurde über Kieselgur gefiltert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene braune Feststoff wurde mit einer Ausbeute von 99% (0.66 g, 3.4 mmol, Lit.: 43%^[87]) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.71$ (d, $^3J_{\text{H,H}} = 9.1$ Hz, 1H; H-4), 6.08 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 9.1$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 2.5$ Hz, 1H; H-3), 5.82 (d, $^4J_{\text{H,H}} = 2.2$ Hz, 1H; H-1), 3.81 (s, 3H; H-8), 2.98 (s, 6H; H-9) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): $\delta = 168.7$ (C-7), 154.4 (C-2), 152.1 (C-6), 132.7 (C-4), 102.6 (C-3), 100.7 (C-5), 97.0 (C-1), 51.1 (C-8), 40.1 (C-9) ppm.

5.3.1.4. Resynthese von Methyl-5-chlor-2-nitrobenzoat (2a)^[88]

5-Chlor-2-nitrobenzoesäure (6.07 g, 30.1 mmol, 1 äq.) wurde in Methanol suspendiert. Konzentrierte Schwefelsäure (8.8 mL) wurde tropfenweise zu der eisgekühlten Suspension unter Rühren hinzugefügt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch unter Rückfluss für 20 h gerührt. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und Toluol (95 mL) wurde hinzugefügt. Zudem wurden Wasser (30 mL) und eine wässrige NaOH-Lösung (6.5 g NaOH in 30 mL H₂O) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde mit Toluol (3 x 45 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde Hexan (70 mL) hinzugegeben und die Lösung über Nacht im Kühlschrank gelagert. Die erhaltenen farblosen Kristalle wurden getrocknet und ergaben eine Ausbeute von 96 % (6.24 g, 28.9 mmol, Lit.: 89 %).

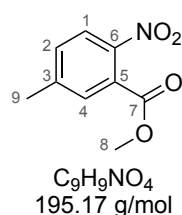
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.91 (d, ³J_{H,H} = 8.7 Hz, 1H; H-1), 7.69 (d, ⁴J_{H,H} = 2.3 Hz, 1H; H-4), 7.59 (dd, ³J_{H,H} = 8.7 Hz, ⁴J_{H,H} = 2.3 Hz, 1H; H-2), 3.94 (s, 3H; H-8) ppm; ¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ = 164.9 (C-7), 146.3 (C-6), 139.9 (C-3), 131.7 (C-2), 130.0 (C-4), 129.6 (C-5), 125.6 (C-1), 53.7 (C-8) ppm; MS (EI): *m/z* (%): 215.1 (31) [C₈H₆ClNO₄]⁺, 184.1 (100) [C₇H₅ClNO₃]⁺, 169.1 (2) [C₈H₆ClO₂]⁺, 154.1 (5) [C₇H₅ClO₂]⁺, 126.1 (13) [C₇H₇Cl]⁺, 110.1 (17) [C₆H₅Cl]⁺, 75.2 (25) [C₆H₃]⁺; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2959 [m, ν (CH_{aliph.})], 1740 [s, ν (C=O)], 1613 (m), 1570 [m, ν (N=O)], 1537 [m, ν (C=C_{arom.})], 1431 [m, δ (C-H_{arom.})], 1347 [s, ν (CH₃)], 1284 [vs, δ (C-H_{arom.})], 1258 (s), 1131 (s), 1104 (vs), 1071 (s), 834 (s), 758 [m, δ (C-H_{arom.})], 740 (m), 687 (w), 529 (m) cm⁻¹.

5.3.1.5. Resynthese von Methyl-2-amino-5-chlorobenzoat (2b)^[88]

Zu einer eisgekühlten Lösung aus 5-Chlor-2-nitrobenzoat (3.22 g, 14.9 mmol, 1 äq.) und konzentrierter Salzsäure (14 mL) in Ethanol (7 mL) wurde eine Lösung aus Zinn(II)chlorid (8.5 g, 44.8 mmol, 3 äq.) in Ethanol (14 mL) tropfenweise über 35 Minuten hinzugefügt. Nach der vollständigen Zugabe wurde das Reaktionsgemisch über 95 h gerührt, wobei es sich von gelb zu rot verfärbte. Die Lösung wurde in Eiswasser geschüttet und wechselte von einer roten zu einer dunkel-braunen Lösung. Durch Zugabe von 1 M NaOH wurde der pH-Wert auf 8–9 eingestellt und die Lösung änderte sich zu einer trüben, milchig-weißen Lösung. Das Reaktionsgemisch wurde mit Dichlormethan (3 x 150 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und ein brauner Feststoff mit einer Ausbeute von 83% (2.7 g, 12.4 mmol, Lit.: 89%) wurde erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.82 (d, $^4J_{\text{H,H}}$ = 2.6 Hz, 1H; H-4), 7.21 (dd, $^3J_{\text{H,H}}$ = 8.7 Hz, $^4J_{\text{H,H}}$ = 2.5 Hz, 1H; H-2), 6.61 (d, $^3J_{\text{H,H}}$ = 8.8 Hz, 1H; H-1), 3.87 (s, 3H; H-8) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ = 167.7 (C-7), 149.1 (C-6), 134.2 (C-2), 130.6 (C-4), 120.9 (C-3), 118.2 (C-1), 111.7 (C-5), 51.9 (C-8) ppm; MS (EI): m/z (%): 185.2 (80) $[\text{C}_8\text{H}_8\text{ClNO}_2]^+$, 155.1 (34) $[\text{C}_7\text{H}_6\text{ClNO}]^+$, 154.1 (27) $[\text{C}_7\text{H}_5\text{ClNO}]^+$, 153.1 (100) $[\text{C}_7\text{H}_4\text{ClNO}]^+$, 126.1 (26) $[\text{C}_6\text{H}_5\text{ClN}]^+$, 99.2 (11), 90.2 (12), 73.2 (3); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3458 [s, $\nu(\text{NH}_2)$], 3362 [s, $\nu(\text{NH}_2)$], 2950 [m, $\nu(\text{CH}_{\text{aliph.}})$], 1690 [s, $\nu(\text{C=O})$], 1631 (m), 1587 (m), 1484 (m), 1430 [m, $\delta(\text{C-H}_{\text{arom.}})$], 1303 [vs, $\nu(\text{N-H})$], 1239 [vs, $\nu(\text{C-O})$], 1189 (m), 1152 (m), 1129 (m), 1088 (m), 970 (m), 827 (m), 787 (m), 715 (w), 654 (w) cm^{-1} .

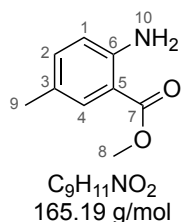
5.3.1.6. Synthese von 5-Methyl-2-nitrobenzoat (3a)



Nach der gleichen Vorschrift wie bei **2a** wurde **3a** (6.82 g, 35.0 mmol) aus 5-Methyl-2-nitrobenzoesäure (7.25 g, 40.0 mmol) als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 87 % erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{d}_6\text{-DMSO}$): δ = 7.99 (d, $^3J_{\text{H,H}}$ = 8.3 Hz, 1H; H-1), 7.65 (d, $^4J_{\text{H,H}}$ = 1.9 Hz, 1H; H-4), 7.60 (dd, $^3J_{\text{H,H}}$ = 8.3 Hz, $^4J_{\text{H,H}}$ = 1.9 Hz, 1H; H-2), 3.84 (s, 3H; H-8), 2.45 (s, 3H; H-9) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, $\text{d}_6\text{-DMSO}$): δ = 165.5 (C-7), 145.2 (C-6), 145.0 (C-5), 132.6 (C-2), 129.9 (C-4), 126.8 (C-3), 124.2 (C-1), 53.1 (C-8), 20.7 (C-9) ppm; MS (EI): m/z (%): 195.0 (100) $[\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_4]^+$, 166.0 (4) $[\text{C}_7\text{H}_4\text{NO}_4]^+$, 164.0 (54) $[\text{C}_8\text{H}_6\text{NO}_3]^+$, 149.0 (11) $[\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2]^+$, 134.0 (10) $[\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2]^+$, 118.0 (6) $[\text{C}_8\text{H}_6\text{O}]^+$, 106.0 (20) $[\text{C}_7\text{H}_6\text{O}]^+$, 91.1 (46) $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$, 78.1 (18) $[\text{C}_6\text{H}_6]^+$; IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 1723 [vs, $\nu(\text{C=O})$], 1540 [m, $\nu(\text{N=O})$], 1442 (m), 1380 [m, $\nu(\text{CH}_3)$], 1293 (vs), 1209 (s), 1138 (m), 1069 (s), 973 (m), 904 (w), 785 [s, $\delta(\text{C-H}_{\text{arom.}})$], 743 (m), 707 (m), 671 (w), 619 (m), 582 (m), 407 (m) cm^{-1} .

5.3.1.7. Synthese von Methyl-2-amino-5-methylbenzoat (3b)

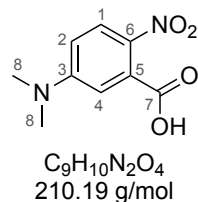


Nach der gleichen Vorschrift wie bei **1c** wurde **3b** (5.48 g, 33.0 mmol) aus **3a** (6.82 g, 35.0 mmol) als beiger Feststoff mit einer Ausbeute von 95 % erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{d}_6\text{-DMSO}$): δ = 7.50 (d, $^4J_{\text{H,H}}$ = 2.0 Hz, 1H; H-4), 7.09 (dd, $^3J_{\text{H,H}}$ = 8.6 Hz, $^4J_{\text{H,H}}$ = 2.0 Hz, 1H; H-2), 6.69 (d, $^3J_{\text{H,H}}$ = 8.4 Hz, 1H; H-1), 6.44 (bs, 2H; H-10), 3.78 (s, 3H; H-8), 2.15 (s, 3H; H-9) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, $\text{d}_6\text{-DMSO}$): δ = 167.8 (C-7), 149.2 (C-6), 135.1 (C-2), 130.0 (C-4), 123.1 (C-3), 116.7 (C-1), 108.5 (C-5), 51.2 (C-8), 19.8 (C-9) ppm; MS (EI): m/z (%): 165.0 (61) $[\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2]^+$, 134.0 (25) $[\text{C}_8\text{H}_8\text{NO}]^+$, 133 (100) $[\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_2]^+$, 106.1 (27) $[\text{C}_7\text{H}_8\text{N}]^+$, 91.1 (2) $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$, 78.1 (15) $[\text{C}_6\text{H}_6]^+$; IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3474 (m), 3367 (m), 1683 [vs, $\nu(\text{C=O})$], 1627 (m), 1577 [m, $\nu(\text{N=O})$], 1560 [s, $\nu(\text{N=O})$], 1503 (m), 1440 (s), 1350 [w, $\nu(\text{CH}_3)$], 1295 (s), 1237 (vs), 1203 (vs), 1187 (s), 1164 (s), 1092 (s), 1006

(m), 969 (w), 898 (w), 827 (vs), 793 [vs, δ (C–H_{arom.})], 768 (m), 705 (m), 680 (m), 533 (s), 517 (m), 472 (m) cm⁻¹.

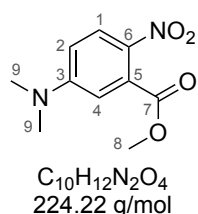
5.3.1.8. Resynthese von 5-(Dimethylamino)-2-nitrobenzoesäure (**4a**)^[89]



5-Chlor-2-nitrobenzoesäure (9.07 g, 45.0 mmol, 1 äq.) wurde zu einer 40%-igen wässrigen Dimethylaminlösung (28.5 mL, 225.0 mmol, 5 äq.) in einem Autoklaven hinzugefügt. Nach 25 h und einer Temperatur von 70 °C wurde der Autoklav auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Reaktionsmischung wurde in Wasser (10 mL) verdünnt und durch die Zugabe von konz. HCl (15.1 mL) neutralisiert. Während der Neutralisation fiel ein gelber Feststoff aus der roten Lösung aus. Die Kristallisation des Produktes wurde durch Zugabe von weiterem Wasser (40 mL) und einer Lagerung bei 8 °C über Nacht komplettiert. Der gelb kristalline Feststoff wurde abfiltriert im Hochvakuum getrocknet, was zu einer Ausbeute von 99% (9.35 g, 44.5 mmol, Lit.: 99%) führte.

¹H-NMR (400 MHz, d₆-DMSO): δ = 7.98 (d, ³J_{H,H} = 9.4 Hz, 1H; H-1), 6.79 (dd, ³J_{H,H} = 9.4 Hz, ⁴J_{H,H} = 2.9 Hz, 1H; H-2), 6.71 (d, ⁴J_{H,H} = 2.9 Hz, 1H; H-4), 3.09 (s, 6H; H-8) ppm; ¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, d₆-DMSO): δ = 168.2 (C-7), 153.5 (C-3), 133.6 (C-6), 132.5 (C-5), 126.6 (C-1), 111.1 (C-2), 109.4 (C-4), 39.9 (C-8) ppm; MS (EI): *m/z* (%): 210.0 (100) [C₉H₁₀N₂O₄]⁺, 180.0 (8) [C₇H₄N₂O₄]⁺, 166.0 (3) [C₇H₄NO₄]⁺, 136.1 (34) [C₆H₄N₂O₂]⁺, 119.1 (11) [C₈H₉N]⁺, 77.1 (5) [C₆H₆]⁺; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3434 [m, ν (O–H)], 2924 [m, ν (CH_{aliph.})], 2661 (w), 2560 (w), 1710 [s, ν (C=O)], 1604 [s, ν (C=C_{arom.})], 1578 [m, ν (N=O)], 1522 (w), 1471 (m), 1437 (w), 1420 (w), 1384 [m, ν (CH₃)], 1318 (vs), 1274 (m), 1232 w, 1194 (w), 1175 (w), 1146 (w), 1063 (m), 909 (w), 871 (w), 849 (w), 833 [w, δ (C–H_{arom.})], 818 [m, δ (C–H_{arom.})], 756 (w), 734 (vw), 658 (vw), 602 (vw), 565 (w), 469 (vw) cm⁻¹.

5.3.1.9. Resynthese von Methyl-5-(dimethylamino)-2-nitrobenzoat (**4b**)^[89]

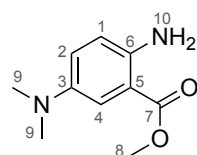


Nach der gleichen Vorschrift wie bei **2a** wurde **4b** (7.36 g, 32.8 mmol) aus **4a** (9.35 g, 44.5 mmol) als gelbe Kristalle mit einer Ausbeute von 82 % (Lit.: 82 %) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, d₆-DMSO): δ = 8.03 (d, ³J_{H,H} = 9.4 Hz, 1H; H-1), 6.85 (dd, ³J_{H,H} = 9.5 Hz, ⁴J_{H,H} = 2.8 Hz, 1H; H-2), 6.79 (d, ⁴J_{H,H} = 2.9 Hz, 1H; H-4), 3.83 (s, 3H; H-8), 3.10 (s, 6H; H-9) ppm; ¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, d₆-DMSO): δ = 167.8 (C-7), 154.1 (C-3), 132.9 (C-6), 132.5 (C-5), 127.4 (C-1), 112.0 (C-2), 110.2 (C-4), 53.3 (C-8), 40.7 (C-9) ppm; HRMS (EI): *m/z* (%): kalk.: 224.0797, gef.: 224.0792 [C₁₀H₁₂N₂O₄]⁺; MS (EI): *m/z* (%): 224.5 (100) [C₁₀H₁₂N₂O₄]⁺, 194.5 (23) [C₈H₆N₂O₄]⁺, 193.5 (4) [C₉H₉N₂O₃]⁺, 178.5 (2) [C₁₀H₁₂NO₂]⁺, 148.4

(3) $[\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}]^+$, 120.5 (21) $[\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}]^+$, 105.4 (6) $[\text{C}_7\text{H}_7\text{N}]^+$, 77.4 (5) $[\text{C}_6\text{H}_6]^+$; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3449 (w), 3080 (w), 3011 (w), 2958 [w, $\nu(\text{CH}_{\text{aliph.}})$], 2818 (w), 2689 (w), 2573 (vw), 2341 (vw), 1742 [s, $\nu(\text{C=O})$], 1603 [vs, $\nu(\text{C=C}_{\text{arom.}})$], 1577 [s, $\nu(\text{C=C}_{\text{arom.}})$], 1524 [m, $\nu(\text{N=O})$], 1478 (m), 1443 (m), 1421 (m), 1384 [m, $\nu(\text{CH}_3)$], 1310 (vs), 1284 [vs, $\nu(\text{C-O})$], 1266 [vs, $\nu(\text{C-O})$], 1229 (s), 1192 (m), 1173 (m), 1134 (m), 1063 (s), 976 (m), 950 (w), 863 (m), 839 [m, $\delta(\text{C-H}_{\text{arom.}})$], 810 [m, $\delta(\text{C-H}_{\text{arom.}})$], 780 (m), 755 (m), 699 (w), 665 (w), 640 (w), 602 (w), 562 (w), 463 (vw) cm^{-1} .

5.3.1.10. Synthese von Methyl-2-amino-5-(dimethylamino)benzoat (**4c**)

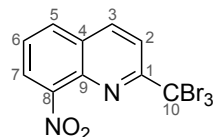


$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$
194.23 g/mol

Nach der gleichen Vorschrift wie bei **1c** wurde **4c** (5.60 g, 28.8 mmol) aus **4b** (7.02 g, 31.3 mmol) als grün-brauner Feststoff mit einer Ausbeute von 92 % (Lit.: 98 %) ^[89] erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{d}_6\text{-DMSO}$): δ = 7.05 (d, $^4J_{\text{H,H}}$ = 3.0 Hz, 1H; H-4), 7.00 (dd, $^3J_{\text{H,H}}$ = 9.0 Hz, $^4J_{\text{H,H}}$ = 3.0 Hz, 1H; H-2), 6.72 (d, $^3J_{\text{H,H}}$ = 8.9 Hz, 1H; H-1), 6.09 (s, 2H; H-10), 3.78 (s, 3H; H-8), 2.72 (s, 6H; H-9) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, $\text{d}_6\text{-DMSO}$): δ = 167.9 (C-7), 144.3 (C-6), 141.4 (C-3), 123.5 (C-2), 117.9 (C-1), 113.5 (C-4), 108.8 (C-5), 51.3 (C-8), 41.7 (C-9) ppm; HRMS (EI): m/z (%): kalk.: 194.1055, gef.: 194.1049 $[\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2]^+$; MS (EI): m/z (%): 194.5 (100) $[\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2]^+$, 179.5 (8) $[\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2]^+$, 135.5 (19) $[\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_2]^+$, 134.5 (60) $[\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2]^+$, 119.4 (20) $[\text{C}_8\text{H}_9\text{N}]^+$, 71.5 (52); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3436 (s), 3327 (m), 3082 (w), 3040 (w), 2951 [m, $\nu(\text{CH}_{\text{aliph.}})$], 2882 (w), 2843 (w), 2791 (m), 1686 [vs, $\nu(\text{C=O})$], 1619 [m, $\nu(\text{C=C}_{\text{arom.}})$], 1583 [m, $\delta(\text{N-H})$], 1568 (m), 1503 (s), 1438 [m, $\nu(\text{CH}_3)$], 1384 [m, $\nu(\text{CH}_3)$], 1355 [w, $\nu(\text{CH}_3)$], 1317 (m), 1292 (s), 1244 (vs), 1221 (vs), 1168 (m), 1132 (m), 1102 (m), 1061 (m), 984 (w), 956 (w), 873 (w), 857 [vw, $\delta(\text{C-H}_{\text{arom.}})$], 809 [m, $\delta(\text{C-H}_{\text{arom.}})$], 783 (w), 742 (w), 673 (w), 558 (w), 450 (w) cm^{-1} .

5.3.1.11. Resynthese von 2-Tribrommethyl-8-nitrochinolin (**5a**) ^[98]



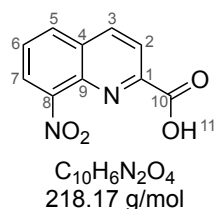
$\text{C}_{10}\text{H}_5\text{Br}_3\text{N}_2\text{O}_2$
424.87 g/mol

2-Methyl-8-nitrochinolin (12.80 g, 68 mmol, 1 äq.) wurde in einer mit wasserfreiem Natriumacetat gesättigten Essigsäure (300 mL) suspendiert. Brom (11.7 mL, 36.43 g, 228 mmol, 3.34 äq.) wurde in Essigsäure (100 mL) gelöst und über einen Zeitraum von 4 h zu der Eduktsuspension hinzugegeben. Nach der beendeten Zugabe wurde das Reaktionsgemisch über 30 min bei 85 °C unter Reflux gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und Wasser (1200 mL) wurde hinzugegeben, wobei sich ein gelber Niederschlag bildete. Der erhaltene Feststoff wurde abfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen und unter Hochvakuum getrocknet. Es wurde die gewünschte Titelverbindung als gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 97 % (27.87 g, 65.6 mmol, Lit.: 99 %) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{d}_6\text{-DMSO}$): δ = 8.79 (d, $^3J_{\text{H,H}}$ = 8.9 Hz, 1H; H-2), 8.45 (d, $^3J_{\text{H,H}}$ = 8.9 Hz, 1H; H-3), 8.41 (d, $^3J_{\text{H,H}}$ = 7.9 Hz, 2H; H-5, H-7), 7.90 (t, $^3J_{\text{H,H}}$ = 7.9 Hz, 1H; H-6) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{NMR}$ (101 MHz, $\text{d}_6\text{-DMSO}$): δ = 160.1 (C-1), 147.7 (C-8), 139.2 (C-2), 135.1 (C-9), 131.8 (C-5), 127.9 (C-6), 127.8 (C-4), 124.9 (C-7), 119.8 (C-3), 39.8 (C-10) ppm; HRMS (EI): m/z (%): kalk.: 423.7875, gef.: 423.7877 $[\text{C}_{10}\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2^{79}\text{Br}_2^{81}\text{Br}]^+$; MS (EI): m/z (%): 423.9 (2) $[\text{C}_{10}\text{H}_5^{79}\text{Br}_2^{81}\text{BrN}_2\text{O}_2]^+$, 346.8 (46) $[\text{C}_{10}\text{H}_5^{81}\text{Br}^{81}\text{BrN}_2\text{O}_2]^+$, 344.8 (100) $[\text{C}_{10}\text{H}_5^{79}\text{Br}^{81}\text{BrN}_2\text{O}_2]^+$, 342.8 (48) $[\text{C}_{10}\text{H}_5^{79}\text{Br}^{79}\text{BrN}_2\text{O}_2]^+$, 298.8 (8), 266.9 (8) $[\text{C}_{10}\text{H}_8^{79}\text{BrN}_2\text{O}_2]^+$, 219.9 (18) $[\text{C}_{10}\text{H}_7\text{BrN}]^+$, 159.8 (29), 139.0 (27), 127.0 (14) $[\text{C}_9\text{H}_5\text{N}]^+$, 81.9 (14) $[\text{C}_6\text{H}_9]^+$, 79.9 (14) $[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}]^+$; IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3417 (w), 1623 (w), 1598 [w, ν (C=C_{arom.})], 1562 (w), 1527 [s, ν (N=O)], 1496 (m), 1427 (w), 1382 (w), 1363 [m, ν (N=O)], 1305 (m), 1217 (w), 1161 (w), 1146 (w), 1024 (vw), 927 (w), 876 (m), 844 (m), 798 (m), 772 (m), 763 [s, δ (C-H_{arom.})], 736 (s), 652 [vs, ν (C-Br)], 544 (w), 525 (w) cm^{-1} .

5.3.1.12.

Reynthese von 8-Nitrochinolin-2-carbonsäure (5b)^[98]



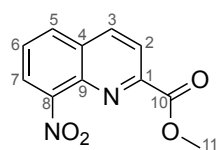
2-Tribrommethyl-8-nitrochinolin (25.73 g, 60.6 mmol, 1 äq.) wurde in 30 %iger Schwefelsäure (500 mL) suspendiert und bei 120 °C (Ölbadtemperatur) für 62 h gerührt. Die erhaltene klare Lösung wurde auf 80 °C abgekühlt, auf Wasser (500 mL) gegeben und filtriert. Nach 3 h fiel das gewünschte Produkt aus dem Filtrat aus, wurde abfiltriert und mit kaltem Wasser

gewaschen. Nach dem Trocknen des Feststoffes unter Hochvakuum wurde das gewünschte Produkt als gold-bräunlicher Feststoff mit einer Ausbeute von 63 % (8.33 g, 38.2 mmol, Lit.: 97 %) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{d}_6\text{-DMSO}$): δ = 13.74 (br s, 1H; H-11), 8.77 (d, $^3J_{\text{H,H}}$ = 8.6 Hz, 1H; H-3), 8.38 (ddd, $^3J_{\text{H,H}}$ = 8.9 Hz, $^3J_{\text{H,H}}$ = 7.9 Hz, $^4J_{\text{H,H}}$ = 1.3 Hz, 2H; H-5, H-7), 8.27 (d, $^3J_{\text{H,H}}$ = 8.6 Hz, 1H; H-2), 7.89 (dd, $^3J_{\text{H,H}}$ = 8.3 Hz, $^3J_{\text{H,H}}$ = 7.5 Hz, 1H; H-6) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{NMR}$ (101 MHz, $\text{d}_6\text{-DMSO}$): δ = 165.6 (C-10), 150.7 (C-1), 148.2 (C-8), 138.3 (C-3), 137.7 (C-9), 131.9 (C-5), 129.3 (C-4), 127.7 (C-6), 124.2 (C-7), 122.6 (C-2) ppm; HRMS (EI): m/z (%): kalk.: 218.0322, gef.: 218.0325 $[\text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_4]^+$; MS (EI): m/z (%): 263.6 (100), 217.7 (29) $[\text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_4]^+$, 173.8 (95) $[\text{C}_9\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2]^+$, 156.8 (16), 139.8 (55), 127.8 (29) $[\text{C}_9\text{H}_6\text{N}]^+$, 115.9 (32) $[\text{C}_9\text{H}_8]^+$, 100.9 (20), 88.9 (18), 76.9 (11) $[\text{C}_6\text{H}_5]^+$; IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3174 [w, ν (CH_{arom.})], 3075 [w, ν (CH_{arom.})], 1716 (w), 1620 (w), 1585 (m), 1524 [m, ν (NO₂)], 1337 (s), 1299 (m), 1253 (m), 1205 (m), 1130 (m), 1109 (m), 1028 (m), 926 (m), 860 (s), 827 (m), 780 (m), 746 (vs), 657 (m), 607 (m), 543 (m), 511 (m), 473 (m) cm^{-1} .

5.3.1.13.

Synthese von 8-Nitrochinolin-2-methylester (5c)



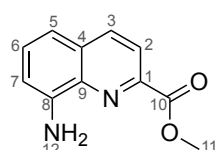
$C_{11}H_8N_2O_4$
232.20 g/mol

Nach der gleichen Vorschrift wie bei **2a** wurde **5c** (3.35 g, 14.4 mmol) aus **5b** (3.64 g, 16.7 mmol) als brauner Feststoff mit einer Ausbeute von 86 % erhalten.

1H -NMR (400 MHz, d_6 -DMSO): δ = 8.79 (d, $^3J_{H,H}$ = 8.6 Hz, 1H; H-3), 8.39 (ddd, $^3J_{H,H}$ = 7.5 Hz, $^3J_{H,H}$ = 6.6 Hz, $^4J_{H,H}$ = 1.3 Hz, 2H; H-5, H-7), 8.28 (d, $^3J_{H,H}$ = 8.6 Hz, 1H; H-2), 7.90 (dd, $^3J_{H,H}$ = 8.3 Hz, $^3J_{H,H}$ = 7.5 Hz, 1H; H-6), 3.96 (s, 3H; H-11) ppm; $^{13}C\{^1H\}$ NMR (101 MHz, d_6 -DMSO): δ = 164.5 (C-10), 149.5 (C-1), 148.2 (C-8), 138.5 (C-3), 137.6 (C-9), 132.0 (C-5), 129.3 (C-4), 127.9 (C-6), 124.3 (C-7), 122.6 (C-2), 52.9 (C-11) ppm; HRMS (EI): m/z (%): kalk.: 232.0479, gef.: 232.0478 $[C_{11}H_8N_2O_4]^+$; MS (EI): m/z (%): 231.7 (3) $[C_{11}H_8N_2O_4]^+$, 201.7 (21) $[C_{10}H_5N_2O_3]^+$, 173.8 (100) $[C_9H_6N_2O_2]^+$, 156.8 (8), 127.8 (8) $[C_9H_6N]^+$, 126.8 (17) $[C_9H_5N]^+$, 114.9 (16), 90.9 (12); IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3063 [vw, ν ($CH_{arom.}$)], 1741 [m, ν (C=O)], 1521 [m, ν (NO_2)], 1423 (m), 1367 (m), 1315 (m), 1282 (s), 1223 (m), 1191 (m), 1159 (m), 1127 (s), 1067 (w), 977 (m), 862 (s), 799 (m), 767 (vs), 658 (s), 518 (m) cm^{-1} .

5.3.1.14.

Synthese von 8-Aminochinolin-2-methylester (5d)



$C_{11}H_{10}N_2O_2$
202.21 g/mol

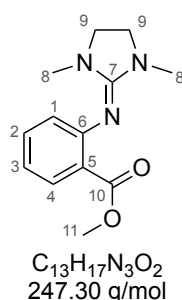
Nach der gleichen Vorschrift wie bei **1c** wurde **5d** (2.13 g, 10.5 mmol) aus **5c** (3.34 g, 14.4 mmol) als gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 73 % erhalten. Das Produkt wurde mittels Säulenchromatographie (Hexan/Ethylacetat = 3:1, 1 % Triethylamin) aufgereinigt.

1H -NMR (400 MHz, d_6 -DMSO): δ = 8.35 (d, $^3J_{H,H}$ = 8.8 Hz, 1H; H-3), 8.03 (d, $^3J_{H,H}$ = 8.5 Hz, 1H; H-2), 7.43 (t, $^3J_{H,H}$ = 7.4 Hz, 1H; H-6), 7.13 (dd, $^3J_{H,H}$ = 8.6 Hz, $^4J_{H,H}$ = 1.2 Hz, 1H; H-5), 6.94 (dd, $^3J_{H,H}$ = 7.7 Hz, $^4J_{H,H}$ = 1.3 Hz, 1H; H-7), 6.08 (br s, 2H; H-12) 3.95 (s, 3H; H-11) ppm; $^{13}C\{^1H\}$ NMR (101 MHz, d_6 -DMSO): δ = 165.3 (C-10), 146.1 (C-8), 143.9 (C-1), 137.1 (C-3), 136.4 (C-9), 130.2 (C-6), 129.7 (C-4), 120.8 (C-2), 113.2 (C-5), 109.2 (C-7), 52.5 (C-11) ppm; HRMS (EI): m/z (%): kalk.: 202.0737, gef.: 202.0740 $[C_{11}H_{10}N_2O_2]^+$; MS (EI): m/z (%): 202.2 (100) $[C_{11}H_{10}N_2O_2]^+$, 170.1 (10) $[C_{10}H_6N_2O]^+$, 142.2 (91) $[C_9H_6N_2]^+$, 132.2 (5), 116.2 (19), 101.2 (3), 89.2 (12), 71.8 (8); IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3429 [m, ν (NH)], 3343 [m, ν (NH)], 2952 [w, ν ($CH_{aliph.}$)], 1734 [s, ν (C=O)], 1716 [vs, ν (C=O)], 1614 (s), 1503 (m), 1474 (s), 1427 (m), 1376 (s), 1333 (m), 1290 (s), 1264 (vs), 1177 (m), 1128 (vs), 985 (w), 848 (m), 815 (m), 770 (vs), 746 (s) cm^{-1} .

5.3.2. Allgemeine Synthesevorschrift für Hybridguanidine

Zu einer eisgekühlten Lösung aus dem entsprechenden primären Amin (40.0 mmol, 1 äq.) und Triethylamin (4.04 g, 40.0 mmol, 1 äq.) in abs. Acetonitril (60 mL) wurde eine Lösung des Vilsmeiersalzes *N,N,N',N'*-Dimethylethylenchlorformamidiniumchlorid (DMEG) oder *N,N,N',N'*-Tetramethylchlorformamidiniumchlorid (TMG) (44.0 mmol, 1.1 äq.), gelöst in abs. Acetonitril (60 mL), hinzugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde für die entsprechend angegebene Zeit unter Rückfluss bei 110 °C Ölbadtemperatur gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Lösung mit einer NaOH-Lösung (1.6 g, 40 mmol, 1 äq.) versetzt und das Lösungsmittel sowie Triethylamin unter vermindertem Druck entfernt. Durch Zugabe von 50 %-iger KOH-Lösung (50 mL) wurde das Guanidin deprotoniert. Das Guanidin wurde mit Acetonitril (3 x 30 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Guanidin wurde entweder durch Destillation (1 x 10⁻² mbar und 200 °C) oder durch eine Säulenchromatographie (Acetonitril, basisches Aluminiumoxid (Aktivität: Super 1)) gereinigt.

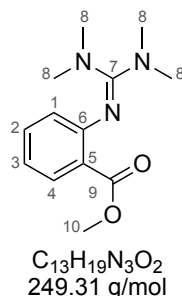
5.3.2.1. Resynthese von Methyl-2-((1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)amino)benzoat (DMEGasme, L1)^[1a]



Das Reaktionsgemisch wurde 3 h unter Rückfluss gerührt.

Gelb-braunes Öl; Ausbeute: 92 % (36.7 mmol, 9.06 g).

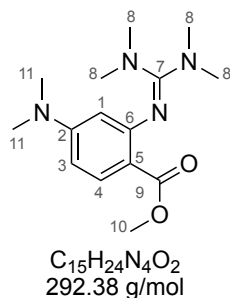
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.70 (dd, ³J_{H,H} = 8.0 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.9 Hz, 1H; H-4), 7.31–7.25 (m, 1H; H-2), 6.93 (dd, ³J_{H,H} = 8.1 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.3 Hz, 1H; H-1), 6.84 (ddd, ³J_{H,H} = 8.0 Hz, ³J_{H,H} = 7.1 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.2 Hz, 1H; H-3), 3.79 (s, 3H; H-11), 3.28 (s, 4H, C-9), 2.62 (s, 6H, C-8) ppm; ¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ = 168.4 (C-10), 155.7 (C-7), 151.6 (C-6), 132.3 (C-2), 130.8 (C-4), 125.1 (C-1), 122.6 (C-5), 119.7 (C-3), 51.5 (C-11), 48.6 (C-9), 35.1 (C-8) ppm; HRMS (ESI⁺, ME₂CN) (+): *m/z* (%): kalk.: 248.1399, gef.: 248.1393 [C₁₃H₁₈N₃O₂]⁺; MS (EI): *m/z* (%): 247.2 (51) [C₁₃H₁₇N₃O₂]⁺, 214.2 (24), 188.2 (100) [C₁₁H₁₄N₃]⁺, 172.2 (4) [C₁₀H₁₀N₃]⁺, 159.2 (10) [C₉H₉N₃]⁺, 146.2 (5) [C₈H₈N₃]⁺, 131.2 (7) [C₇H₅N₃]⁺, 119.2 (4) [C₇H₇N₂]⁺, 98.2 (5), 90.2 (8) [C₆H₄N]⁺; IR (NaCl): $\tilde{\nu}$ = 3056 [m, ν (C–H_{aliph.})], 2946 [s, ν (C–H_{aliph.})], 2851 [s, ν (C–H_{aliph.})], 1721 [vs, ν (C=O)], 1644 [vs, ν (C=N, C=C)], 1594 [vs, ν (C=N)], 1558 [s, ν (C=C_{arom.})], 1474 [vs, ν (CH_{aliph.})], 1441 [vs, δ (CH_{aliph.})], 1416 [s, ν (CH_{aliph.})], 1395 [vs, ν (CH_{aliph.})], 1287 [vs, δ (CH_{aliph.})], 1229 (vs), 1156 (s), 1123 (vs), 1080 (vs), 1031 (vs), 991 (m), 970 (s), 873 (m), 854 (m), 815 (m), 775 (s), 734 (s), 716 (s), 704 (m), 664 (m), 646 (m), 589 (m), 555 (m) cm⁻¹.

5.3.2.2. Resynthese von Methyl-2-**((bis(dimethylamino)methylen)amino)benzoat (TMGasme, L2)^[1a]**

Das Reaktionsgemisch wurde 3 h unter Rückfluss gerührt.

Gelb-braunes Öl; Ausbeute: 87 % (34.8 mmol, 8.67 g).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.69 (d, $^3J_{\text{H,H}}$ = 7.8 Hz, 1H; H-4), 7.31 (t, $^3J_{\text{H,H}}$ = 8.3 Hz, 1H; H-2), 6.90 (d, $^3J_{\text{H,H}}$ = 8.0 Hz, 1H; H-1), 6.82 (t, $^3J_{\text{H,H}}$ = 7.5 Hz, 1H; H-3), 3.77 (s, 3H; H-10), 2.66 (s, 12H; H-8) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ = 168.5 (C-9), 160.2 (C-7), 153.1 (C-6), 132.6 (C-2), 131.1 (C-4), 125.3 (C-1), 121.6 (C-5), 119.4 (C-3), 51.3 (C-10), 39.3 (C-8) ppm; HRMS (ESI+, ME CN) (+): m/z (%): kalk.: 250.1556, gef.: 250.1548 [$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{O}_2$] $^+$; MS (EI): m/z (%): 249.3 (66) [$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2$] $^+$, 234.2 (12) [$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_2$] $^+$, 218.2 (15) [$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}$] $^+$, 205.2 (100) [$\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{N}_3$] $^+$, 190.2 (79) [$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_3$] $^+$, 178.2 (35), 159.2 (25), 146.1 (72) [$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2$] $^+$, 131.2 (17) [$\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_2$] $^+$, 119.2 (9), 100.2 (18), 90.2 (16) [$\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$] $^+$, 72.3 (12); IR (NaCl): $\tilde{\nu}$ = 3065 [m, $\nu(\text{CH}_{\text{aliph.}})$], 3057 [m, $\nu(\text{CH}_{\text{aliph.}})$], 3003 [m, $\nu(\text{CH}_{\text{aliph.}})$], 2930 [m, $\nu(\text{CH}_{\text{aliph.}})$], 2889 [m, $\nu(\text{CH}_{\text{aliph.}})$], 2796 [m, $\nu(\text{CH}_{\text{aliph.}})$], 1718 [vs, $\nu(\text{C=O})$], 1607 [s, $\nu(\text{C=N})$], 1575 [vs, $\nu(\text{C=N})$], 1555 [vs, $\nu(\text{C=C}_{\text{arom.}}$)], 1510 [s, $\nu(\text{C=C}_{\text{arom.}}$)], 1473 [s, $\delta(\text{CH})$], 1444 [s, $\delta(\text{CH})$], 1426 [s, $\delta(\text{CH})$], 1383 [vs, $\delta(\text{CH})$], 1291 (s), 1239 (s), 1142 [s, $\delta(\text{C-O})$], 1019 (s), 965 (m), 924 (m), 857 (m), 812 (m), 778 (s), 742 (m), 717 (s), 704 (m), 659 (m), 621 (m), 562 (m), 528 (w), 520 (w), 513 (w) cm^{-1} .

5.3.2.3. Synthese von Methyl-2-((bis(dimethylamino)methylen)amino)-4-(dimethylamino)benzoat (TMG4NMe₂asme, L3)

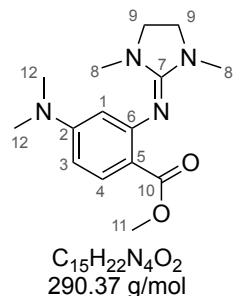
Das Reaktionsgemisch wurde 3.5 h unter Rückfluss gerührt.

Braunes Öl; Ausbeute: 75 % (2.55 mmol, 750 mg).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.70 (d, $^3J_{\text{H,H}}$ = 9.4 Hz, 1H; H-4), 6.24–6.22 (m, 2H; H-1, H-3), 3.72 (s, 3H; H-10), 2.97 (s, 6H; H-11), 2.69 (s, 12H; H-8) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ = 168.1 (C-9), 160.3 (C-7), 156.4 (C-6), 154.0 (C-2), 133.0 (C-4), 109.6 (C-5), 107.6 (C-3), 104.6 (C-1), 50.8 (C-10), 40.2 (C-11), 39.3 (C-8) ppm; HRMS (EI): m/z (%): kalk.: 292.1899, gef.: 292.1892 [$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_2$] $^+$; MS (EI): m/z (%): 292.2 (24) [$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_2$] $^+$, 277.2 (2) [$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{N}_4\text{O}_2$] $^+$, 248.2 (18) [$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{O}_2$] $^+$, 233.2 (54) [$\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{N}_4$] $^+$, 194.2 (56) [$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$] $^+$, 189.1 (50) [$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}_3$] $^+$, 175.2 (12) [$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_3$] $^+$, 163.2 (32) [$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}$] $^+$, 162.2 (34) [$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$] $^+$, 135.2 (14) [$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_2$] $^+$, 133.2 (14) [$\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_2$] $^+$, 116.2 (33) [$\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_3$] $^+$, 72.2 (100) [$\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_3$] $^+$; IR (NaCl): $\tilde{\nu}$ = 3460 (w), 3359 (w), 3087 (w), 2943 [m, $\nu(\text{CH}_{\text{aliph.}})$], 2919 [m, $\nu(\text{CH}_{\text{aliph.}})$], 2889 [m, $\nu(\text{CH}_{\text{aliph.}})$], 2807 [m, $\nu(\text{CH}_{\text{aliph.}})$], 1704 [s, $\nu(\text{C=O})$], 1578 [vs, $\nu(\text{C=N}_{\text{gua}}$)], 1537 [vs, $\nu(\text{C=C}_{\text{arom.}}$)], 1506 [s, $\nu(\text{C=C}_{\text{arom.}}$)], 1476 (s), 1433 (s),

1379 [s, $\nu(\text{CH}_3)$], 1144 (s), 1085 (s), 1024 (m), 978 (m), 895 (w), 844 [m, $\delta(\text{C-H}_{\text{arom.}})$], 809 [w, $\delta(\text{C-H}_{\text{arom.}})$], 772 (m), 714 (w), 699 (w), 659 (vw) cm^{-1} .

5.3.2.4. Synthese von (DMEG4NMe₂asme, L4)

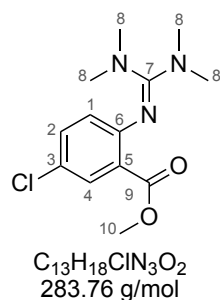


Das Reaktionsgemisch wurde 3.5 h unter Rückfluss gerührt.

Braunes Öl; Ausbeute: 71 % (8.8 mmol, 2.56 g).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.71 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.7$ Hz, $^5J_{\text{H,H}} = 0.6$ Hz, 1H; H-4), 6.24 (d, $^4J_{\text{H,H}} = 2.7$ Hz, 1H; H-3), 6.21 (q, $^4J_{\text{H,H}} = 2.6$ Hz, 1H; H-1), 3.72 (s, 3H; H-11), 3.24 (s, 4H; H-9), 2.96 (s, 6H; H-12), 2.64 (s, 6H; H-8) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ = 167.9 (C-10), 155.3 (C-7), 153.6 (C-2), 153.4 (C-6), 132.8 (C-4), 110.4 (C-5), 107.2 (C-1), 104.8 (C-3), 50.9 (C-11), 48.6 (C-9), 40.2 (C-12), 35.0 (C-8) ppm; HRMS (EI): m/z (%): kalk.: 290.1737, gef.: 290.1741 [$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_2$] $^+$; MS (EI): m/z (%): 289.9 (14) [$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_2$] $^+$, 231.0 (54) [$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{N}_4$] $^+$, 221.9 (19), 190.9 (22) [$\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{N}_3$] $^+$, 174.9 (9) [$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_3$] $^+$, 163.0 (8) [$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}$] $^+$, 147.9 (5), 114.0 (100) [$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_3$] $^+$, 113.0 (49), 85.0 (10), 72.1 (10) [$\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_3$] $^+$; IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2944 [w, $\nu(\text{CH}_{\text{aliph.}})$], 2846 [w, $\nu(\text{CH}_{\text{aliph.}})$], 1703 [m, $\nu(\text{C=O})$], 1659 [m, $\nu(\text{C=O})$], 1589 [vs, $\nu(\text{C=N}_{\text{gua}})$], 1536 [w, $\nu(\text{C=C}_{\text{arom.}})$], 1485 (m), 1433 (m), 1392 [m, $\nu(\text{CH}_3)$], 1361 (m), 1323 (vw), 1281 (s), 1251 (s), 1172 (m), 1139 (s), 1079 (m), 1031 (s), 988 (m), 961 (vs), 902 (w), 838 [m, $\delta(\text{C-H}_{\text{arom.}})$], 808 [m, $\delta(\text{C-H}_{\text{arom.}})$], 760 (m), 714 (m), 664 (vw), 638 (w), 620 (w), 581 (w) cm^{-1} .

5.3.2.5. Synthese von Methyl-2-((bis(dimethylamino)methylen)amino)-5-chlorbenzoat (TMG5Clasme, L5)



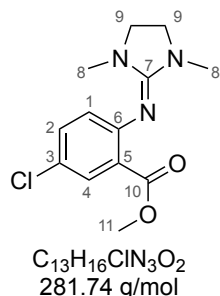
Das Reaktionsgemisch wurde 16 h unter Rückfluss gerührt.

Gelbes Öl; Ausbeute: 46 % (12.4 mmol, 2.67 g).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.69 (d, $^4J_{\text{H,H}} = 2.6$ Hz, 1H; H-4), 7.28 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.7$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 2.6$ Hz, 1H; H-2), 6.92 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.7$ Hz, 1H; H-1), 3.78 (s, 3H; H-10), 2.80 (s, 12H; H-8) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ = 167.1 (C-9), 160.6 (C-7), 151.6 (C-6), 132.5 (C-2), 130.5 (C-4), 126.6 (C-1), 124.0 (C-3), 122.3 (C-5), 51.5 (C-10), 39.2 (C-8) ppm; HRMS (EI): m/z (%): kalk.: 283.1088, gef.: 283.1083 [$\text{C}_{13}\text{H}_{18}^{35}\text{ClN}_3\text{O}_2$] $^+$; MS (EI): m/z (%): 283.3 (31) [$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{O}_2$] $^+$, 268.2 (9) [$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{ClN}_3\text{O}_2$] $^+$, 252.2 (9) [$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{ClN}_3\text{O}$] $^+$, 239.2 (38) [$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ClN}_2\text{O}_2$] $^+$, 224.2 (40) [$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{ClN}_3$] $^+$, 212.2 (21), 193.1 (15), 180.1 (36) [$\text{C}_9\text{H}_9\text{ClN}_2$] $^+$, 166.1 (10), 124.1 (14), 116.2 (15), 100.2 (15), 72.3 (100); IR (NaCl): $\tilde{\nu}$ = 2927 [m, $\nu(\text{CH}_{\text{aliph.}})$], 2890 [m, $\nu(\text{CH}_{\text{aliph.}})$], 1723 [s, $\nu(\text{C=O})$], 1570 [vs, $\nu(\text{C=N}_{\text{gua}})$], 1505 [s, $\nu(\text{C=C})$], 1434 [s, $\delta(\text{C-H}_{\text{arom.}})$], 1384 [s, $\nu(\text{CH}_3)$], 1295 (s), 1219 (s), 1140

(s), 1102 (m), 1076 (m), 1020 (s), 972 (m), 922 (w), 894 (w), 835 [m, δ (C–H_{arom.})], 790 (m), 757 (m), 737 (w), 714 (w), 685 (w), 648 (m) cm⁻¹.

5.3.2.6. Synthese von Methyl-5-chloro-2-((1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)amino)benzoat (DMEG5Clasme, L6)

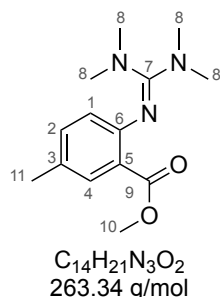


Das Reaktionsgemisch wurde 16 h unter Rückfluss gerührt.

Gelbes Öl; Ausbeute: 70 % (14.0 mmol, 3.95 g).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.66 (d, ⁴J_{H,H} = 2.6 Hz, 1H; H-4), 7.21 (dd, ³J_{H,H} = 8.7 Hz, ⁴J_{H,H} = 2.6 Hz, 1H; H-2), 6.84 (d, ³J_{H,H} = 8.6 Hz, 1H; H-1), 3.77 (s, 3H; H-8), 3.27 (s, 4H; H-9) 2.60 (s, 6H; H-8) ppm; ¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ = 167.1 (C-7), 156.1 (C-7), 150.5 (C-6), 132.2 (C-2), 130.3 (C-4), 126.4 (C-1), 124.2 (C-3), 123.2 (C-5), 51.8 (C-11), 48.5 (C-9) 39.2 (C-8) ppm; MS (EI): *m/z* (%): 281.2 (74) [C₁₃H₁₆ClN₃O₂]⁺, 250.2 (17) [C₁₂H₁₃ClN₃O], 222.2 (100) [C₁₁H₁₃ClN₃], 193.1 (8), 180.1 (6), 166.1 (7), 124.1 (10), 114.2 (84), 98.2 (9), 72.3 (12); IR (NaCl): $\tilde{\nu}$ = 2947 [m, ν (CH_{aliph.})], 2855 [m, ν (CH_{aliph.})], 1726 [s, ν (C=O)], 1639 [vs, ν (C=N_{gua})], 1590 [s, ν (C=N_{gua})], 1550 (m), 1472 [s, δ (C–H_{arom.})], 1441 [s, δ (C–H_{arom.})], 1397 (s), 1285 (s), 1213 (s), 1102 (m), 1077 (m), 1032 (m), 970 (m), 895 (w), 834 [m, δ (C–H_{arom.})], 789 (vw), 757 (m), 713 (w), 687 (vw), 624 (m) cm⁻¹.

5.3.2.7. Synthese von Methyl-2-((bis(dimethylamino)methylen)amino)-5-methylbenzoat (TMG5Measme, L7)

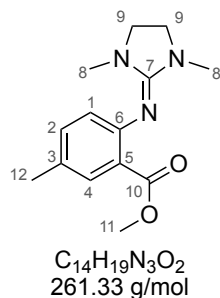


Das Reaktionsgemisch wurde 4 h unter Rückfluss gerührt.

Farbloser Feststoff, Ausbeute: 96 % (12.7 mmol, 3.36 g).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.53 (d, ⁴J_{H,H} = 1.8 Hz, 1H; H-4), 7.17 (dd, ³J_{H,H} = 8.2 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.8 Hz, 1H; H-2), 6.96 (d, ³J_{H,H} = 7.6 Hz, 1H; H-1), 3.77 (s, 3H; H-10), 2.69 (s, 12H; H-8), 2.27 (s, 3H; H-11) ppm; ¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ = 168.3 (C-9), 160.3 (C-7), 133.9 (C-2), 131.2 (C-4), 129.8 (C-3), 125.4 (C-1), 121.3 (C-5), 51.4 (C-10), 39.4 (C-8, C-9), 20.6 (C-11) ppm; HRMS (EI): *m/z* (%): kalk.: 263.1634, gef.: 263.1630 [C₁₄H₂₁N₃O₂]⁺; MS (EI): *m/z* (%): 263.0 (55) [C₁₄H₂₁N₃O₂]⁺, 248.0 (14) [C₁₃H₁₈N₃O₂]⁺, 232.0 (14) [C₁₃H₁₈N₃O]⁺, 219.0 (63) [C₁₂H₁₅N₂O₂]⁺, 204.0 (83) [C₁₂H₁₈N₃]⁺, 192.0 (36), 179.0 (27), 165.0 (17) [C₉H₁₁NO₂]⁺, 160.0 (61) [C₁₀H₁₂N₂]⁺, 146.0 (30), 133 (100) [C₈H₅O₂]⁺, 106.0 (11) [C₇H₈N]⁺, 91.0 (23) [C₇H₇]⁺, 78.1 (11) [C₆H₆]⁺; IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2921 (w), 2872 [w, ν (CH_{aliph.})], 1717 [m, ν (C=O)], 1574 [vs, ν (C=N_{gua})], 1506 (m), 1482 (s), 1376 [s, ν (CH₃)], 1300 (m), 1239 (m), 1196 (vs), 1137 (vs), 1077 (s), 1017 (s), 896 (w), 832 [m, δ (C–H_{arom.})], 794 (m), 777 (m), 750 (w), 720 (w), 693 (w), 595 (w) cm⁻¹.

5.3.2.8. Synthese von Methyl-2-((1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)amino)-5-methylbenzoat (DMEG5Measme, L8)

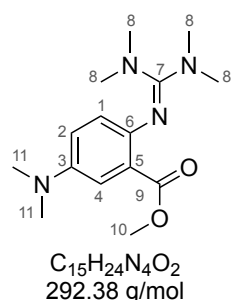


Das Reaktionsgemisch wurde 4 h unter Rückfluss gerührt.

Farbloser Feststoff, Ausbeute: 73 % (15.5 mmol, 4.05 g).

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.50 (dq, $^4J_{H,H} = 2.0$ Hz, $^4J_{H,H} = 0.7$ Hz, 1H; H-4), 7.08 (ddt, $^3J_{H,H} = 7.6$ Hz, $^4J_{H,H} = 2.3$ Hz, $^4J_{H,H} = 0.7$ Hz, 1H; H-2), 6.81 (d, $^3J_{H,H} = 8.1$ Hz, 1H; H-1), 3.76 (s, 3H; H-11), 3.23 (s, 4H; H-9), 2.59 (s, 6H; H-8), 2.25 (s, 3H; H-12) ppm; $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 168.5 (C-10), 155.5 (C-7), 149.0 (C-6), 133.2 (C-2), 130.8 (C-4), 129.0 (C-3), 125.0 (C-1), 122.3 (C-5), 51.4 (C-11), 48.6 (C-9), 35.1 (C-8), 20.6 (C-12) ppm; HRMS (EI): m/z (%): kalk.: 261.1477, gef.: 261.1472 $[C_{14}H_{19}N_3O_2]^+$; MS (EI): m/z (%): 260.9 (87) $[C_{14}H_{19}N_3O_2]^+$, 227.9 (31), 201.9 (100) $[C_{12}H_{16}N_3]^+$, 199.9 (17), 185.9 (13), 178.9 (16), 172.9 (5), 145.9 (9), 132.9 (4), 119.0 (9), 114.0 (22), 113.0 (10), 104.0 (5), 91.0 (7) $[C_7H_7]^+$, 85.0 (2); IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2946 [w, $\nu(CH_{aliph.})$], 1720 [m, $\nu(C=O)$], 1643 [vs, $\nu(C=N_{gua})$], 1607 [s, $\nu(C=N_{gua})$], 1551 (w), 1482 (s), 1434 (m), 1416 (m), 1393 (m), 1282 (s), 1223 (m), 1195 (vs), 1138 (m), 1076 (m), 1030 (s), 1008 (vw), 992 (vw), 967 (m), 899 (w), 828 [m, $\delta(C-H_{arom.})$], 793 (ww), 780 (w), 735 (w), 671 (w), 639 (w), 576 (w), 515 (w), 486 (vw), 431 (w) cm^{-1} .

5.3.2.9. Synthese von Methyl-2-((bis(dimethylamino)methylen)amino)-5-(dimethylamino)benzoat (TMG5NMe₂asme, L9)



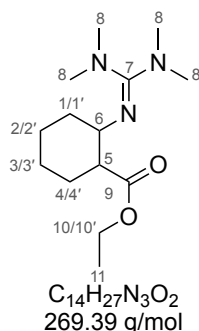
Das Reaktionsgemisch wurde 15 h unter Rückfluss gerührt.

Gelbe Kristalle, Ausbeute: 86 % (24.7 mmol, 7.17 g).

1H -NMR (400 MHz, d_6 -DMSO): δ = 6.89–6.85 (m, 2H; H-4, H-2), 6.64–6.61 (m, 1H; H-1), 3.67 (s, 3H; H-10), 2.80 (s, 6H; H-11), 2.54 (s, 12H; H-8) ppm; $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (101 MHz, d_6 -DMSO): δ = 168.2 (C-9), 158.4 (C-7), 143.8 (C-3), 143.1 (C-6), 124.7 (C-1), 121.7 (C-5), 118.5 (C-4), 113.5 (C-2), 51.0 (C-10), 40.9 (C-11), 38.7 (C-8) ppm; HRMS (EI): m/z (%): kalk.: 292.1899, gef.: 292.1889 $[C_{15}H_{24}N_4O_2]^+$; MS (EI): m/z (%): 292.3 (39) $[C_{15}H_{24}N_4O_2]^+$, 277.3 (14) $[C_{14}H_{21}N_4O_2]^+$, 248.3 (6) $[C_{13}H_{18}N_3O_2]^+$, 233.2 (27) $[C_{13}H_{21}N_4]^+$, 189.2 (18) $[C_{11}H_{15}N_3]^+$, 175.2 (10) $[C_{10}H_{13}N_3]^+$, 116.2 (40) $[C_5H_{14}N_3]^+$, 72.3 (100) $[C_2H_6N_3]^+$, 71.3 (77); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3441 (m), 3020 (w), 2996 (w), 2946 (m), 2926 (m), 2871 [m, $\nu(CH_{aliph.})$], 2844 [m, $\nu(CH_{aliph.})$], 2792 [m, $\nu(CH_{aliph.})$], 1704 [vs, $\nu(C=O)$], 1611 [m, $\nu(C=N_{gua})$], 1585 [vs, $\nu(C=N_{gua})$], 1495 (s), 1459 (m), 1451 (m), 1434 (s), 1423 (m), 1408 [m, $\nu(CH_3)$], 1371 [s, $\nu(CH_3)$], 1345 (m), 1282 (m), 1247 (m), 1203 (m), 1167 (m), 1136 (m), 1109 (w), 1086 (m), 1061 (m), 1017 (m), 989 (m), 947 (w), 924 (w), 876 (w), 861 [w, $\delta(C-$

H_{arom.})], 860 [m, δ (C–H_{arom.})], 787 (w), 764 (w), 743 (w), 694 (w), 664 (w), 617 (w), 587 (w) cm⁻¹.

5.3.2.10. **Synthese von Ethyl-2-((bis(dimethylamino)methylen)amino)cyclohexan-1-carboxylat (TMGeech, L10)**

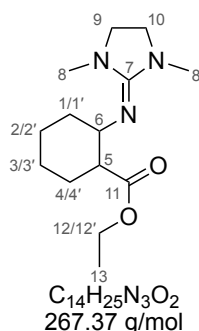


Die Synthese erfolgte unter Zugabe von 2.1 äq. Triethylamin (das primäre Amin lag als Hydrochlorid vor), wurde für 3 h unter Rückfluss gerührt und anschließend mit NaOH (2.1 äq.) aufgearbeitet. Die Aufarbeitung musste direkt nach der abgeschlossenen Reaktionszeit angeschlossen werden, da der Ester bei längerer Standzeit durch NaOH verseift wird.

Farbloses Öl; Ausbeute: 80 % (7.7 mmol, 2.08 g).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 4.08 (dq, ³J_{H,H} = 10.9 Hz, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, 1H; H-10), 4.00–3.92 (m, 1H; H-10'), 3.90 (q, ³J_{H,H} = 3.6 Hz, ³J_{H,H} = 3.2 Hz, 1H; H-6), 2.70 (s, 6H; H-8), 2.65 (s, 6H; H-8), 2.40 (dt, ³J_{H,H} = 10.7 Hz, ³J_{H,H} = 3.6 Hz, 1H; H-5), 2.10 (dtd, ³J_{H,H} = 13.0 Hz, ³J_{H,H} = 11.1 Hz, ³J_{H,H} = 3.6 Hz, 1H; H-4), 1.86–1.69 (m, 3H; H-1, H-2, H-3), 1.66–1.51 (m, 2H; H-4', H-1'), 1.43–1.32 (m, 1H; H-2'), 1.31–1.23 (m, 1H; H-3'), 1.20 (t, ³J_{H,H} = 7.1 Hz, 3H; H-11) ppm; ¹³C{¹H}NMR (101 MHz, CDCl₃): δ = 175.2 (C-9), 158.9 (C-7), 59.8 (C-10/10'), 54.6 (C-6), 49.4 (C-5), 40.1 (C-8), 38.7 (C-8), 33.0 (C-1/1'), 25.2 (C-3/3'), 23.5 (C-4/4'), 21.8 (C-2/2'), 14.4 (C-11) ppm; MS (EI): *m/z* (%): 269.2 (57) [C₁₄H₂₇N₃O₂]⁺, 240.2 (2) [C₁₂H₂₂N₃O₂]⁺, 225.2 (31) [C₁₂H₂₁N₂O₂]⁺, 196.2 (59) [C₁₁H₂₂N₃]⁺, 182.1 (30), 168.1 (10), 154.0 (74) [C₈H₁₆N₃]⁺, 142.0 (43) [C₇H₁₆N₃]⁺, 126.0 (62) [C₆H₁₂N₃]⁺, 115.1 (49) [C₅H₁₃N₃]⁺, 109.0 (33), 100.0 (53) [C₄H₁₀N₃]⁺, 85.0 (85) [C₃H₇N₃]⁺, 81.1 (64), 72.2 (42), 71.1 (100) [C₃H₇N₂]⁺; IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2928 [m, ν (CH_{aliph.})], 2799 [vw, ν (CH_{aliph.})], 1734 [m, ν (C=O)], 1612 [vs, ν (C=N_{gua})], 1364 (m), 1309 (w), 1288 (w), 1247 (m), 1209 (m), 1165 (m), 1131 (m), 1117 (m), 1067 (w), 1041 (m), 1011 (w), 971 (w), 926 (w), 912 (w), 893 (vw), 862 (vw), 835 (vw), 770 (vw), 750 (vw), 570 (w) cm⁻¹.

5.3.2.11. **Synthese von Ethyl-2-((1,3,-dimethylimidazolidin-2-yliden)amino)cyclohexan-1-carboxylat (DMEGeech, L11)**

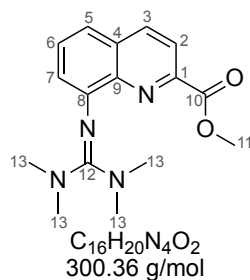


Die Synthese erfolgte unter Zugabe von 2.1 äq. Triethylamin (das primäre Amin lag als Hydrochlorid vor), wurde für 3 h unter Rückfluss gerührt und anschließend mit NaOH (2.1 äq.) aufgearbeitet. Die Aufarbeitung musste direkt nach der abgeschlossenen Reaktionszeit angeschlossen werden, da der Ester bei längerer Standzeit durch NaOH verseift wird.

Farbloses Öl; Ausbeute: 80 % (7.7 mmol, 2.08 g).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 4.34 (q, $^3J_{\text{H,H}}$ = 3.6 Hz, 1H; H-6), 4.10–3.94 (m, 2H; H-12, H-12'), 3.17 (s, 3H; H-9/10), 2.97 (s, 3H; H-9/10), 2.74 (s, 6H; H-8), 2.39 (dt, $^3J_{\text{H,H}}$ = 11.0 Hz, $^3J_{\text{H,H}}$ = 3.6 Hz, 1H; H-5), 2.12 (dddd, $^3J_{\text{H,H}}$ = 13.2 Hz, $^3J_{\text{H,H}}$ = 12.0 Hz, $^3J_{\text{H,H}}$ = 10.8 Hz, $^3J_{\text{H,H}}$ = 3.6 Hz, 1H; H-4), 1.86–1.68 (m, 3H; H-1, H-2, H-3), 1.64–1.49 (m, 2H; H-4', H-1'), 1.37–1.28 (m, 1H; H-2'), 1.28–1.20 (m, 1H; H-3'), 1.18 (t, $^3J_{\text{H,H}}$ = 7.1 Hz, 3H; H-13) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ = 175.0 (C-11), 155.1 (C-7), 59.6 (C-12/12'), 51.7 (C-6), 49.3 (C-9, C-10), 48.9 (C-5), 36.4 (C-8), 33.6 (C-1/1'), 25.2 (C-3/3'), 22.7 (C-4/4'), 21.0 (C-2/2'), 14.5 (C-13) ppm; MS (EI): m/z (%): 267.9 (100) $[\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_2]^+$, 238.1 (12) $[\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{O}_2]^+$, 224.1 (57) $[\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2]^+$, 194.1 (33) $[\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_3]^+$, 180.1 (30), 166.1 (39), 152.8 (78) $[\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_3]^+$, 140.1 (49) $[\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_3]^+$, 124.0 (62) $[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_3]^+$, 113.2 (13) $[\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}_3]^+$, 112.0 (18), 98.1 (33) $[\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_3]^+$, 83.2 (7) $[\text{C}_3\text{H}_7\text{N}_3]^+$, 81.1 (11), 70.2 (18), 69.1 (19); IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2928 [m, ν ($\text{CH}_{\text{aliph.}}$)], 2848 [vw, ν ($\text{CH}_{\text{aliph.}}$)], 1731 [m, ν (C=O)], 1657 [vs, ν (C=N_{gua})], 1479 (w), 1444 (w), 1412 (w), 1378 (m), 1337 (vw), 1308 (w), 1262 (m), 1248 (m), 1229 (m), 1213 (m), 1162 (m), 1135 (m), 1119 (w), 1097 (w), 1040 (m), 996 (w), 952 (m), 918 (vw), 900 (vw), 720 (w), 569 (w), 484 (vw) cm^{-1} .

5.3.2.12. Synthese von Methyl-8-((bis(dimethylamino)methylen)amino)chinolin-2-carboxylat (TMG2Meequ, L12)



Das Reaktionsgemisch wurde 3 h unter Rückfluss gerührt.

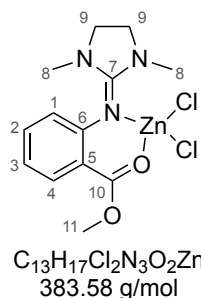
Roter Feststoff; Ausbeute: 85 % (8.93 mmol, 2.68 g).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{d}_6\text{-DMSO}$): δ = 8.37 (dd, $^3J_{\text{H,H}}$ = 8.4 Hz, $^4J_{\text{H,H}}$ = 1.5 Hz, 1H; H-3), 7.98 (dd, $^3J_{\text{H,H}}$ = 8.6 Hz, $^4J_{\text{H,H}}$ = 1.5 Hz, 1H; H-2), 7.53 (td, $^3J_{\text{H,H}}$ = 7.8 Hz, $^4J_{\text{H,H}}$ = 1.5 Hz, 1H; H-6), 7.35 (d, $^3J_{\text{H,H}}$ = 8.1 Hz, 1H; H-7), 7.04 (dd, $^3J_{\text{H,H}}$ = 7.5 Hz, $^4J_{\text{H,H}}$ = 1.5 Hz, 1H; H-5), 3.91 (s, 3H; H-11), 2.60 (s, 12H; H-13) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{NMR}$ (101 MHz, $\text{d}_6\text{-DMSO}$): δ = 165.5 (C-10), 161.8 (C-12), 151.4 (C-8), 144.9 (C-1), 140.7 (C-9), 137.2 (C-3), 135.8 (C-4), 129.9 (C-6), 120.2 (C-2), 119.4 (C-5), 117.1 (C-7), 52.3 (C-11), 39.0 (C-13) ppm; HRMS (EI): m/z (%): kalk.: 300.1581, gef.: 300.1589 $[\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2]^+$; MS (EI): m/z (%): 300.3 (23) $[\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2]^+$, 256.3 (19) $[\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_4]^+$, 214.3 (11) $[\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_4]^+$, 182.2 (4), 153.2 (14), 127.2 (5) $[\text{C}_9\text{H}_5\text{N}]^+$, 116.3 (34), 87.3 (16), 74.3 (21); IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2929 [w, ν ($\text{CH}_{\text{aliph.}}$)], 2869 [w, ν ($\text{CH}_{\text{aliph.}}$)], 2800 (vw), 1740 (w), 1718 [m, ν (C=O)], 1647 [m, ν ($\text{C=C}_{\text{arom.}}$)], 1591 [m, ν (C=N_{gua})], 1522 (vs), 1497 (s), 1449 (m), 1420 (m), 1386 (s), 1309 (m), 1290 (s), 1264 (s), 1192 (m), 1137 (m), 1124 (m), 1090 (w), 1061 (m), 1015 (m), 829 (w), 777 (s), 767 (vs), 758 (s), 740 (m), 703 (m), 636 (w), 606 (m), 527 (w) cm^{-1} .

5.3.3. Synthese der Zinkkomplexe

Sowohl der Ligand (0.1 mmol) als auch das entsprechende Zinksalz (0.1 mmol) wurden in abs. THF (je 0.5 mL) unter Erwärmen gelöst. Die warme Ligandenlösung wurde zu der Salzlösung gegeben. Durch das Abkühlen auf Raumtemperatur und Diffusion von Diethylether wurden Einkristalle erhalten, die durch Röntgenstrukturanalyse analysiert werden konnten. Fiel der Komplex als Feststoff aus, so wurde dieser abfiltriert und in Acetonitril (0.5 mL) gelöst. Durch Diffusion von Diethylether in die Lösung konnten Kristalle erhalten werden.

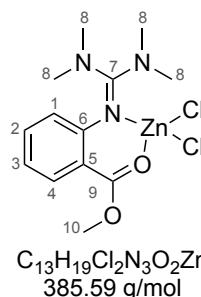
5.3.3.1. Resynthese von $[\text{ZnCl}_2(\text{DMEGasme})]$ (K1)^[1b]



Farblose Kristalle; Ausbeute: 92 %.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.01 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.7$ Hz, 1H; H-4), 7.41 (ddd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.6$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$, $^4J_{\text{H,H}} = 1.7$ Hz, 1H; H-2), 6.97–6.93 (m, 1H; H-1), 6.66 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.3$ Hz, 1H; H-3), 4.07 (s, 3H, H-11), 3.71 (s, 4H; H-9), 2.92 (s, 6H; H-8) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ = 172.8 (C-10), 164.2 (C-7), 151.2 (C-6), 135.7 (C-2), 133.1 (C-4), 123.5 (C-1), 121.2 (C-3), 116.4 (C-5), 54.7 (C-11), 48.2 (C-8), 35.2 (C-9) ppm; HRMS (ESI+, MECN) (+): m/z (%): kalk.: 346.0301, gef.: 346.0292 [$\text{C}_{13}\text{H}_{17}^{35}\text{ClN}_3\text{O}_2\text{Zn}^+$]; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2953 [w, $\nu(\text{CH}_{\text{aliph.}})$], 2924 [w, $\nu(\text{CH}_{\text{aliph.}})$], 2892 [w, $\nu(\text{CH}_{\text{aliph.}})$], 1643 [vs, $\nu(\text{C}=\text{N}, \text{C}=\text{C})$], 1600 [m, $\nu(\text{C}=\text{N})$], 1577 [s, $\nu(\text{C}=\text{N})$], 1578 [s, $\nu(\text{C}=\text{N})$], 1550 [vs, $\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{arom.}})$], 1479 [m, $\nu(\text{CH}_2)$], 1447 [m, $\delta(\text{CH})$], 1418 [m, $\nu(\text{CH}_3)$], 1386 [m, $\nu(\text{CH}_3)$], 1342 (s), 1315 (m), 1299 [s, $\delta(\text{CH})$], 1257 (s), 1170 (m), 1170 (m), 1096 (m), 1066 (m), 1037 (m), 978 (w), 964 (w), 879 (w), 851 (w), 828 (w), 796 (w), 787 (w), 758 (m), 715 (m), 707 (m), 676 (w), 646 (w), 631 (w), 606 (w), 589 (w), 571 (w), 559 (w), 534 (w), 497 (w), 484 (w), 465 (w), 439 (w), 427 (w), 406 (w) cm^{-1} .

5.3.3.2. Resynthese von $[\text{ZnCl}_2(\text{TMGasme})]$ (K2)^[1b]

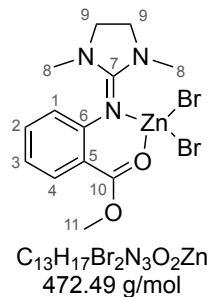


Farblose Kristalle; Ausbeute: 83 %.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.04 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.5$ Hz, 1H; H-4), 7.47 (ddd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.8$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.7$ Hz, 1H; H-2), 7.12–6.99 (m, 1H; H-3), 6.46–6.44 (m, 1H; H-1), 4.07 (s, 3H; H-10), 2.97 (s, 6H; H-8), 2.81 (br s, 6H; H-8) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ = 172.7 (C-9), 166.4 (C-7), 151.9 (C-6), 135.9 (C-2), 133.1 (C-4), 123.7 (C-1), 122.3 (H-3), 117.7 (C-5), 54.7 (C-10), 41.3 (C-8), 40.1 (C-8) ppm; HRMS (ESI+, MECN) (+): m/z (%): kalk.: 348.0457, gef.: 348.0447 [$\text{C}_{13}\text{H}_{19}^{35}\text{ClN}_3\text{O}_2\text{Zn}^+$]; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3011 [w, $\nu(\text{CH}_{\text{aliph.}})$], 2946 [w, $\nu(\text{CH}_{\text{aliph.}})$], 1641 [vs, $\nu(\text{C}=\text{O})$], 1578 [s, $\nu(\text{C}=\text{N})$], 1556 [m, $\nu(\text{C}=\text{N})$], 1527 [s, $\nu(\text{C}=\text{N})$], 1459 [m, $\delta(\text{CH})$],

1435 [m, δ (CH)], 1423 [m, δ (CH₃)], 1407 [s, δ (CH₃)], 1325 [m, ν (C=C)], 1291 [m, δ (CH)], 1263 [m, ν (C-C)], 1250 [m, ν (C-C, C-O)], 1203 [m, ν (C-N)], 1166 [m, δ (C-H)] 1148 (m), 1091 (m), 1060 (w), 1038 (m), 960 (vw), 945 (w), 928 (w), 874 (w), 849 (vw), 808 (w), 755 (m), 719 (w), 707 (w), 696 (vw), 537 (vw), 518 (vw), 435 (w) cm⁻¹.

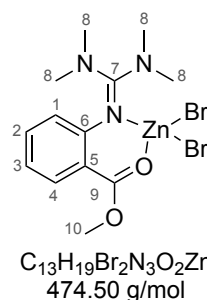
5.3.3.3. Resynthese von [ZnBr₂(DMEGasme)] (K3)^[1b]



Farblose Kristalle; Ausbeute: 91 %.

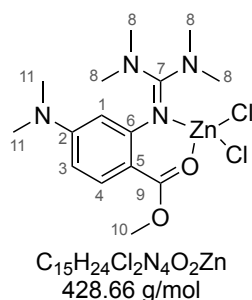
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.01 (dd, ³J_{H,H} = 8.1 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.6 Hz, 1H; H-4), 7.41 (ddd, ³J_{H,H} = 8.6 Hz, ³J_{H,H} = 7.2, ⁴J_{H,H} = 1.7 Hz, 1H; H-2), 6.98–6.91 (m, 1H; H-1), 6.66 (d, ³J_{H,H} = 8.2 Hz, 1H; H-3), 4.06 (d, ³J_{H,H} = 4.1 Hz, 3H, H-11), 3.73 (s, 4H; H-9), 2.92 (s, 6H; H-8) ppm; ¹³C{¹H}NMR (101 MHz, CDCl₃): δ = 172.7 (C-10), 164.5 (C-7), 151.4 (C-6), 135.9 (C-2), 133.1 (C-4), 123.5 (C-1), 121.1 (C-3), 116.1 (C-5), 54.8 (C-11), 48.1 (C-9), 35.3 (C-8) ppm; HRMS (ESI+, MECN) (+): *m/z* (%): kalk.: 389.9796, gef.: 389.9783 [C₁₃H₁₇⁷⁹BrN₃O₂Zn]⁺; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2951 [m, ν (CH_{aliph.})], 2917 [w, ν (CH_{aliph.})], 2889 [m, ν (CH_{aliph.})], 2808 [m, ν (CH_{aliph.})], 1642 [vs, ν (C=N, C=C)], 1600 [m, ν (C=N)], 1577 [s, ν (C=N)], 1547 [vs, ν (C=C)_{arom.}], 1478 [s, ν (CH₂)], 1446 [s, δ (CH)], 1417 [m, ν (CH₃)], 1384 [m, ν (CH₃)], 1341 (s), 1313 (m), 1298 [s, δ (CH)], 1255 (s), 1167 (m), 1095 (m), 1035 (m), 976 (m), 963 (m), 878 (w), 826 (m), 795 (w), 757 (s), 706 (m), 675 (w), 645 (w), 605 (w), 588 (w), 523 (m), 438 (w), 429 (w) cm⁻¹.

5.3.3.4. Resynthese von [ZnBr₂(TMGasme)] (K4)^[1b]



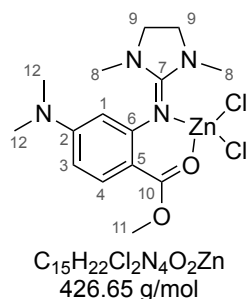
Farblose Kristalle; Ausbeute: 87 %.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.04 (dd, ³J_{H,H} = 7.9 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.9 Hz, 1H; H-4), 7.51–7.43 (m, 1H; H-2), 7.05 (ddd, ³J_{H,H} = 8.3 Hz, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.2 Hz, 1H; H-3), 6.45 (dd, ³J_{H,H} = 7.8 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.2 Hz, 1H; H-1), 4.07 (s, 3H; H-10), 2.98 (s, 6H; H-8), 2.82 (br s, 6H; H-8) ppm; ¹³C{¹H}NMR (101 MHz, CDCl₃): δ = 172.5 (C-9), 166.6 (C-7), 151.8 (C-6), 135.9 (C-2), 133.1 (C-4), 123.7 (C-1), 122.3 (C-3), 117.6 (C-5), 54.8 (C-10), 41.4 (C-8), 40.4 (C-8) ppm; HRMS (ESI+, MECN) (+): *m/z* (%): kalk.: 391.9952, gef.: 391.9937 [C₁₃H₁₉⁷⁹BrN₃O₂Zn]⁺; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3004 [w, ν (CH_{aliph.})], 2949 [m, ν (CH_{aliph.})], 2931 [w, ν (CH_{aliph.})], 2885 [w, ν (CH_{aliph.})], 1646 [vs, ν (C=O)], 1572 [s, ν (C=N)], 1558 [m, ν (C=C)_{arom.}], 1523 [s, ν (C=C)_{arom.}], 1479 [m, ν (CH₂)], 1459 [m, ν (CH₂)], 1442 [s, ν (CH₂)], 1435 [m, δ (CH)], 1412 [s, ν (CH₃)], 1397 (m), 1330 (m), 1295 [m, δ (CH)], 1266 (s), 1249 (s), 1197 (m), 1161 (s), 1111 (w), 1094 (m), 1057 (w), 1050 (w), 1035 (m), 966 (w), 925 (w), 872 (m), 846 (m), 809 (w), 757 (m), 717 (m), 707 (m), 666 (w), 534 (w), 517 (w), 504 (vw), 444 (w) cm⁻¹.

5.3.3.5. Synthese von [ZnCl₂(TMG4NMe₂asme)] (K5)

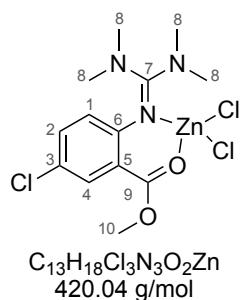
Farblose Kristalle; Ausbeute: 72 %.

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.84 (d, $^3J_{H,H}$ = 9.2 Hz, 1H; H-4), 6.33 (dd, $^3J_{H,H}$ = 9.2 Hz, $^4J_{H,H}$ = 2.5 Hz, 1H; H-3), 5.48 (d, $^4J_{H,H}$ = 2.4 Hz, 1H; H-1), 3.95 (s, 3H; H-10), 3.00 (s, 6H; H-11), 2.94 (s, 6H; H-8), 2.79 (br s, 6H; H-8) ppm; $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 172.5 (C-9), 166.3 (C-7), 155.1 (C-2), 153.5 (C-6), 134.5 (C-4), 106.8 (C-3), 105.4 (C-5), 104.2 (C-1), 53.8 (C-10), 41.3 (C-8), 40.1 (C-11), 40.0 (C-8) ppm; HRMS (ESI+, MeCN): m/z (%): kalk.: 391.0879, gef.: 391.0880 [$C_{15}H_{24}^{35}Cl_2N_4O_2Zn$]⁺; EA: kalk. (%) für $C_{15}H_{24}Cl_2N_4O_2Zn$; C 42.03, H 5.64 N 13.07; gef. (%) C 41.65, H 5.48 N 12.93; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2953 [w, ν ($CH_{aliph.}$)], 2921 [w, ν ($CH_{aliph.}$)], 1620 [s, ν (C=O)], 1596 [vs, ν (C=N_{gua})], 1573 [s, ν (C=N_{gua})], 1529 [s, ν (C=C_{arom.})], 1466 (m), 1421 (m), 1410 (m), 1398 (m), 1293 (m), 1192 (m), 1163 (m), 1121 (m), 1100 (m), 1067 (m), 1034 (m), 999 (w), 953 (w), 852 (w), 819 [m, δ (C-H_{arom.})], 772 (m), 690 (m) cm^{-1} .

5.3.3.6. Synthese von [ZnCl₂(DMG4NMe₂asme)] (K6)

Farblose Kristalle; Ausbeute: 68 %.

1H -NMR (400 MHz, d_6 -DMSO): δ = 7.52 (d, $^3J_{H,H}$ = 8.9 Hz, 1H; H-4), 6.21 (dd, $^3J_{H,H}$ = 8.9 Hz, $^4J_{H,H}$ = 2.6 Hz, 1H; H-3), 5.98 (d, $^4J_{H,H}$ = 2.6 Hz, 1H; H-1), 3.59 (s, 3H; H-11), 3.19 (s, 4H; H-9), 2.90 (s, 6H; H-12), 2.49 (s, 6H; H-8) ppm; $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 167.0 (C-10), 154.2 (C-7), 153.3 (C-6), 153.1 (C-2), 132.0 (C-4), 109.3 (C-5), 105.8 (C-1), 104.1 (C-3), 50.5 (C-11), 47.8 (C-9), 39.5 (C-12), 34.3 (C-8) ppm; HRMS (ESI+, MeCN): m/z (%): kalk.: 389.0723, gef.: 389.0745 [$C_{15}H_{22}^{35}Cl_2N_4O_2Zn$]⁺; IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2893 [w, ν ($CH_{aliph.}$)], 1617 [m, ν (C=O)], 1592 [s, ν (C=N_{gua})], 1531 [s, ν (C=C_{arom.})], 1513 (s), 1479 (w), 1424 (m), 1410 (m), 1390 (m), 1378 (m), 1355 (m), 1295 (vs), 1263 (s), 1191 (vs), 1160 (m), 1121 (m), 1099 (m), 1071 (w), 1035 (m), 959 (m), 950 (m), 857 (m), 829 (m), 820 [m, δ (C-H_{arom.})], 811 (m), 770 (s), 759 (m), 707 (m), 661 (w), 641 (w), 604 (m), 586 (m), 563 (m), cm^{-1} .

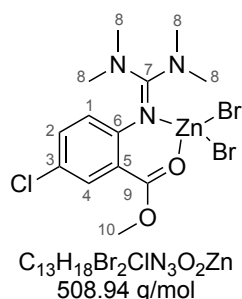
5.3.3.7. Synthese von [ZnCl₂(TMG5Clasme)] (K7)

Farblose Kristalle nach Umkristallisieren in MeCN und Eindiffundieren von Et₂O; Ausbeute: 79 %.

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.01 (d, $^4J_{H,H}$ = 2.6 Hz, 1H; H-4), 7.42 (dd, $^3J_{H,H}$ = 8.7 Hz, $^4J_{H,H}$ = 2.6 Hz, 1H; H-2), 6.43 (d, $^3J_{H,H}$ = 8.7 Hz, 1H; H-1), 4.07 (s, 3H; H-10), 2.98 (s, 6H; H-8), 2.82 (s, 6H; H-8); $^{13}C\{^1H\}$ -NMR

(101 MHz, CDCl₃): δ = 171.7 (C-9), 166.3 (C-7), 150.5 (C-6), 135.9 (C-2), 132.4 (C-4), 127.4 (C-3), 124.9 (C-1), 118.5 (C-5), 55.1 (C-10), 41.3 (C-8), 40.2 (C-8) ppm; HRMS (ESI+, MeCN): m/z (%): kalk.: 382.0068, gef.: 382.0067 [C₁₃H₁₈³⁵Cl₂N₃O₂Zn]⁺; EA: kalk. (%) für C₁₃H₁₈Cl₃N₃O₂Zn; C 37.17, H 4.32 N 10.00; gef. (%) C 37.51, H 4.30 N 9.91; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2955 [m, ν (CH_{aliph.})], 2936 [w, ν (CH_{aliph.})], 1721 (w), 1649 [vs, ν (C=O)], 1585 (s), 1548 [m, ν (C=N_{gua})], 1527 [s, ν (C=N_{gua})], 1505 [s, ν (C=C_{arom.})], 1465 (s), 1414 [m, δ (C-H_{arom.})], 1330 [s, ν (CH₃)], 1283 (m), 1250 (vs), 1206 (m), 1169 (m), 1151 (m), 1111 (m), 1084 (m), 1070 (w), 1062 (w), 1038 (m), 952 (m), 927 (m), 897 (m), 860 [m, δ (C-H_{arom.})], 841 (m), 806 (m), 788 (m), 753 (m), 709 (m), 685 (w), 660 (m) cm⁻¹.

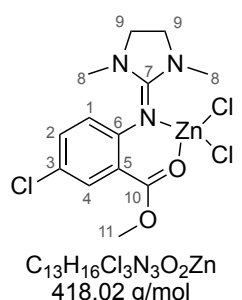
5.3.3.8. Synthese von [ZnBr₂(TMG5Clasme)] (K8)



Farblose Kristalle nach Umkristallisieren in MeCN und Eindiffundieren von Et₂O; Ausbeute: 75 %.

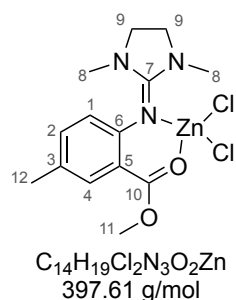
HRMS (ESI+, MeCN): m/z (%): kalk.: 425.9562, gef.: 425.9545 [C₁₃H₁₈⁷⁹Br³⁵ClN₃O₂Zn]⁺; IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2956 [m, ν (CH_{aliph.})], 1644 [vs, ν (C=O)], 1583 [s, ν (C=N_{gua})], 1524 (s), 1464 (m), 1434 (s), 1424 (m), 1412 [s, δ (C-H_{arom.})], 1399 (vs), 1330 [s, ν (CH₃)], 1283 (m), 1220 (vs), 1205 (m), 1169 (m), 1152 (m), 1146 (m), 1111 (m), 1084 (m), 1070 (w), 1061 (w), 1039 (m), 950 (m), 927 (w), 898 (w), 884 (w), 860 [m, δ (C-H_{arom.})], 839 (m), 805 (m), 787 (m), 753 (m), 709 (m), 683 (w), 660 (s), 596 (w), 549 (m), 538 (m), 519 (w), 434 (m), 423 (m) cm⁻¹.

5.3.3.9. Synthese von [ZnCl₂(DMG5Clasme)] (K9)



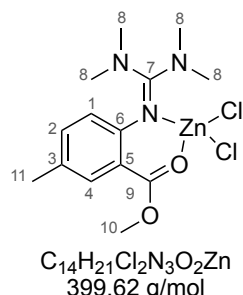
Farblose Kristalle nach Umkristallisieren in MeCN und Eindiffundieren von Et₂O; Ausbeute: 73 %.

¹H-NMR (400 MHz, d₆-DMSO): δ = 7.49 (d, ⁴J_{H,H} = 2.7 Hz, 1H; H-4), 7.31 (dd, ³J_{H,H} = 8.7 Hz, ⁴J_{H,H} = 2.7 Hz, 1H; H-2), 6.79 (d, ³J_{H,H} = 8.6 Hz, 1H; H-1), 3.69 (s, 3H; H-11), 3.26 (s, 4H; H-9), 2.51 (s, 6H; H-8) ppm; ¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, d₆-DMSO): δ = 166.7 (C-10), 156.2 (C-7), 150.0 (C-6), 131.7 (C-2), 129.1 (C-4), 126.0 (C-1), 123.2 (C-3), 122.9 (C-5), 51.7 (C-11), 47.7 (C-9), 34.4 (C-8) ppm; HRMS (ESI+, MeCN): m/z (%): kalk.: 379.9911, gef.: 379.9881 [C₁₃H₁₆³⁵Cl₂N₃O₂Zn]⁺; IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 1649 [vs, ν (C=O)], 1593 (m), 1577 [s, ν (C=N_{gua})], 1550 [vs, ν (C=N_{gua})], 1537 [s, ν (C=N_{gua})], 1467 [s, ν (C=C_{arom.})], 1421 (m), 1408 [m, δ (C-H_{arom.})], 1385 [m, ν (CH₃)], 1334 (s), 1291 (m), 1247 (vs), 1225 (s), 1153 (m), 1113 (m), 1035 (m), 976 (w), 955 (m), 898 (m), 866 (w), 849 (m), 818 (m), 787 (m), 755 (m), 706 (m), 662 (m), 629 (m), 554 (m), 534 (m), 501 (w) cm⁻¹.

5.3.3.10. Synthese von [ZnCl₂(DMEG5Measme)] (K10)

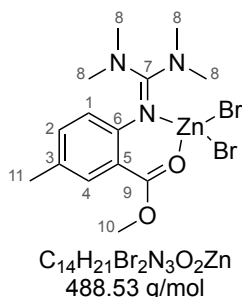
Farblose Kristalle nach Umkristallisieren in MeCN und Eindiffundieren von Et₂O; Ausbeute: 81 %.

¹H-NMR (400 MHz, d₆-DMSO): δ = 7.34 (d, ⁴J_{H,H} = 1.9 Hz, 1H; H-4), 7.10 (dd, ³J_{H,H} = 8.2 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.7 Hz, 1H; H-2), 6.68 (d, ³J_{H,H} = 8.1 Hz, 1H; H-1), 3.67 (s, 3H; H-11), 3.21 (s, 4H; H-9), 2.47 (s, 6H; H-8), 2.21 (s, 3H; H-12) ppm; ¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, d₆-DMSO): δ = 167.8 (C-10), 155.3 (C-7), 148.4 (C-6), 132.8 (C-2), 130.0 (C-4), 127.6 (C-3), 124.2 (C-1), 122.0 (C-5), 51.2 (C-11), 47.9 (C-9), 34.4 (C-8) 20.0 (C-12) ppm; HRMS (ESI+, THF): *m/z* (%): kalk.: 360.0452, gef.: 360.0447 [C₁₄H₁₉³⁵ClN₃O₂Zn]⁺; IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2925 [w, ν (CH_{aliph.})], 1639 [vs, ν (C=O)], 1546 [vs, ν (C=N_{gua})], 1484 (m), 1473 (m), 1443 (s), 1418 (m), 1410 (m), 1335 [m, ν (CH₃)], 1310 (m), 1295 (m), 1276 (w), 1246 (s), 1156 (m), 1088 (m), 1033 (m), 976 (m), 858 (m), 910 (w), 866 (w), 849 [m, δ (C-H_{arom.})], 819 (m), 801 (w), 788 (vs), 711 (m), 687 (m), 677 (m), 644 (w), 563 (w), 536 (m), 520 (m), 469 (w), 440 (s) cm⁻¹.

5.3.3.11. Synthese von [ZnCl₂(TMG5Measme)] (K11)

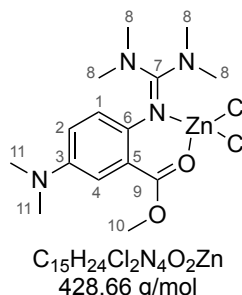
Farblose Kristalle nach Umkristallisieren in MeCN und Eindiffundieren von Et₂O; Ausbeute: 85 %.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.81 (d, ⁴J_{H,H} = 1.8 Hz, 1H; H-4), 7.27 (dd, ³J_{H,H} = 8.4 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.8 Hz, 1H; H-2), 6.38 (d, ³J_{H,H} = 8.4 Hz, 1H; H-1), 4.04 (s, 3H; H-10), 2.94 (s, 6H; H-8), 2.78 (s, 6H; H-8), 2.30 (s, 3H; H-11) ppm; ¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ = 172.8 (C-9), 166.2 (C-7), 149.3 (C-6), 136.9 (C-2), 132.9 (C-4), 132.0 (C-3), 123.7 (C-1), 117.5 (C-5), 54.6 (C-10), 41.2 (C-8), 40.1 (C-8) 20.6 (C-11) ppm; HRMS (ESI+, THF): *m/z* (%): kalk.: 362.0614, gef.: 362.0198 [C₁₄H₂₁³⁵ClN₃O₂Zn]⁺; EA: kalk. (%) für C₁₄H₂₁Cl₂N₃O₂Zn; C 42.08, H 5.30 N 10.52; gef. (%) C 42.24, H 5.50 N 10.45; IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2957 [w, ν (CH_{aliph.})], 1637 [vs, ν (C=O)], 1529 [vs, ν (C=N_{gua})], 1484 (m), 1441 (s), 1423 (m), 1400 (vs), 1329 [s, ν (CH₃)], 1250 (vs), 1168 (m), 1091 (m), 1064 (m), 1039 (s), 958 (m), 860 (m), 842 [m, δ (C-H_{arom.})], 808 (m), 789 (s), 714 (m), 695 (m), 676 (m), 438 (s) cm⁻¹.

5.3.3.12. Synthese von [ZnBr₂(TMG5Measme)] (K12)

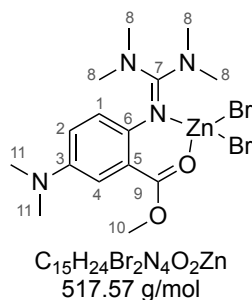
Farblose Kristalle nach Umkristallisieren in MeCN und Eindiffundieren von Et₂O; Ausbeute: 78 %.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.82 (dd, ⁴J_{H,H} = 2.3 Hz, ⁵J_{H,H} = 0.9 Hz, 1H; H-4), 7.28 (dd, ³J_{H,H} = 8.3 Hz, ⁴J_{H,H} = 2.2 Hz, 1H; H-2), 6.37 (d, ³J_{H,H} = 8.3 Hz, 1H; H-1), 4.05 (s, 3H; H-10), 2.95 (s, 6H; H-8), 2.80 (s, 6H; H-8), 2.31 (s, 3H; H-11) ppm; ¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ = 172.7 (C-9), 166.4 (C-7), 149.3 (C-6), 137.0 (C-2), 132.9 (C-4), 132.1 (C-3), 123.7 (C-1), 117.4 (C-5), 54.7 (C-10), 41.3 (C-8), 40.1 (C-8), 20.6 (C-11) ppm; HRMS (ESI⁺, THF): *m/z* (%): kalk.: 264.1712, gef.: 264.1698 [C₁₄H₂₂N₃O₂]⁺; IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 1637 [s, ν (C=O)], 1608 (m), 1577 [s, ν (C=N_{gua})], 1527 [vs, ν (C=N_{gua})], 1483 (m), 1438 (m), 1424 (m), 1400 (s), 1330 [s, ν (CH₃)], 1290 (m), 1269 (m), 1248 (vs), 1168 (m), 1157 (m), 1090 (m), 957 (m), 907 (w), 861 (m), 840 [m, δ (C-H_{arom.})], 807 (m), 798 (m), 789 (s), 713 (m), 694 (m), 676 (m), 540 (m), 532 (m), 437 (m), 424 (w), 420 (w) cm⁻¹.

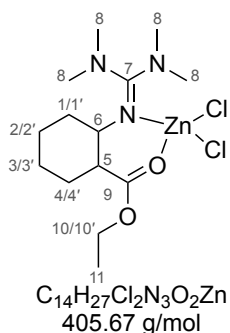
5.3.3.13. Synthese von [ZnCl₂(TMG5NMe₂asme)] (K13)

Gelbe Kristalle; Ausbeute: 75 %.

¹H-NMR (400 MHz, d₆-DMSO): δ = 6.95–6.91 (m, 2H; H-4, H-2), 6.79 (d, ³J_{H,H} = 6.2 Hz, 1H; H-1), 3.73 (s, 3H; H-10), 2.84 (s, 6H; H-11), 2.63 (s, 12H; H-8) ppm; ¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, d₆-DMSO): δ = 167.7 (C-9), 158.8 (C-7), 145.3 (C-3), 137.7 (C-6), 125.2 (C-1), 122.3 (C-5), 118.0 (C-2), 113.5 (C-4), 51.5 (C-10), 40.6 (C-11), 39.0 (C-8) ppm; HRMS (ESI⁺, MeCN): *m/z* (%): kalk.: 391.0879, gef.: 391.0868 [C₁₅H₂₄³⁵ClN₄O₂Zn]⁺; EA: kalk. (%) für C₁₅H₂₄Cl₂N₄O₂Zn; C 42.03, H 5.64 N 13.07; gef. (%) C 41.91, H 5.52 N 12.95; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3442 (s), 3013 (w), 2995 [m, ν (CH_{aliph.})], 2955 [m, ν (CH_{aliph.})], 2891 [m, ν (CH_{aliph.})], 2812 (w), 1717 (w), 1646 [s, ν (C=O)], 1607 [vs, ν (C=C_{arom.})], 1571 [vs, ν (C=N_{gua})], 1529 [s, ν (C=N_{gua})], 1500 [s, ν (C=N_{gua})], 1473 (m), 1454 (s), 1445 (s), 1436 (m), 1421 (s), 1405 (s), 1398 (s), 1385 (m), 1360 (m), 1331 (s), 1286 (s), 1256 (s), 1235 (vs), 1195 (m), 1164 (m), 1145 (m), 1122 (w), 1083 (m), 1066 (m), 1037 (m), 1105 (w), 982 (w), 949 (w), 932 (w), 882 (w), 860 [w, δ (C-H_{arom.})], 851 (w), 833 [w, δ (C-H_{arom.})], 804 (w), 786 (w), 771 (w), 696 (w), 609 (vw), 563 (w), 445 (w) cm⁻¹.

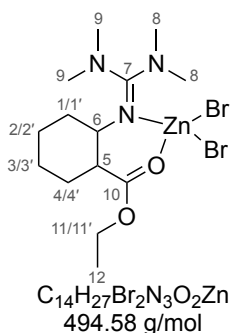
5.3.3.14. Synthese von [ZnBr₂(TMG5NMe₂asme)] (K14)

Der erhaltene gelbe Kristall wurde für die Röntgenstrukturanalyse verwendet. Es liegt keine weitere Analytik vor.

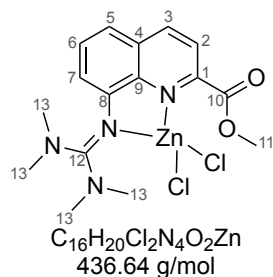
5.3.3.15. Synthese von [ZnCl₂(TMGeech)] · THF (K15)

Farblose Kristalle; Ausbeute: 92 %.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 4.45–4.27 (m, 2H; H-10, H-10'), 3.38 (dt, ³J_{H,H} = 10.2 Hz, ³J_{H,H} = 3.7 Hz, 1H; H-5), 3.06–2.98 (m, 1H; H-6) 2.96 (s, 6H; H-8), 2.82 (s, 6H; H-8), 2.49–2.38 (m, 1H; H-4), 1.82 (dtd, ³J_{H,H} = 13.7 Hz, ³J_{H,H} = 10.2 Hz, ³J_{H,H} = 3.8 Hz, 1H; H-1), 1.73–1.61 (m, 1H; H-2), 1.51 (m, 3H; H-1', H-3, H-4'), 1.38–1.14 (m, 2H; H-2', H-3'), 1.30 (t, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, 3H; H-11) ppm; ¹³C{¹H}NMR (101 MHz, CDCl₃): δ = 180.9 (C-9), 166.5 (C-7), 64.2 (C-10/10'), 57.7 (C-6), 46.3 (C-5), 40.4 (C-8), 33.0 (C-1/1'), 27.7 (C-4/4'), 23.9 (C-2/2'), 23.0 (C-3/3'), 13.9 (C-11) ppm; HRMS (ESI+, MeCN): *m/z* (%): kalk.: 270.2182, gef.: 270.2170 [C₁₄H₂₈N₃O₂]⁺; EA: kalk. (%) für C₁₄H₂₇Cl₂N₃O₂Zn; C 41.45, H 6.71 N 10.36; gef. (%) C 41.46, H 6.85 N 10.19; IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2932 [m, ν (CH_{aliph.})], 1726 (w), 1670 [s, ν (C=O)], 1614 (w), 1534 [vs, ν (C=N_{gua})], 1445 (m), 1425 (w), 1406 (m), 1391 (s), 1323 (w), 1250 (s), 1238 (s), 1196 (m), 1161 (m), 1150 (m), 1128 (m), 1111 (w), 1090 (w), 1061 (w), 1028 (m), 1011 (m), 976 (w), 947 (w), 918 (w), 897 (w), 853 (w), 843 (w), 804 (w), 775 (w), 633 (w), 581 (w), 552 (w), 444 (w), 415 (w) cm⁻¹.

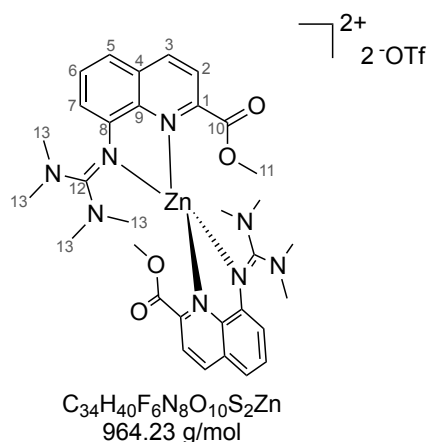
5.3.3.16. Synthese von [ZnBr₂(TMGeech)] (K16)

Der erhaltene, farblose Einkristall wurde für die Röntgenstrukturanalyse verwendet. Es liegt keine weitere Analytik vor.

5.3.3.17. Synthese von [ZnCl₂(TMG2Meequ)] (K17)

Rote Kristalle nach Umkristallisieren in MeCN und Eindiffundieren von Et₂O; Ausbeute: 73 %.

¹H-NMR (400 MHz, d₆-DMSO): δ = 8.89 (d, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, 1H; H-3), 8.34 (d, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, 1H; H-2), 7.78 (t, ³J_{H,H} = 7.9 Hz, 1H; H-6), 7.70 (dd, ³J_{H,H} = 8.3 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.2 Hz, 1H; H-5), 7.02 (dd, ³J_{H,H} = 7.6 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.2 Hz, 1H; H-7), 4.03 (s, 3H; H-11), 3.00 (br s, 6H; H-13), 2.73 (br s, 6H; H-13) ppm; ¹³C{¹H}NMR (101 MHz, d₆-DMSO): δ = 164.9 (C-12), 162.5 (C-10), 144.4 (C-8), 142.7 (C-1), 141.9 (C-3), 137.6 (C-9), 131.2 (C-6), 130.6 (C-4), 121.4 (C-2), 118.5 (C-5), 117.9 (C-7), 53.1 (C-11), 39.5 (C-13, C-13) ppm; HRMS (ESI+, MeCN): *m/z* (%): kalk.: 399.0566, gef.: 399.0558 [C₁₆H₂₀³⁵ClN₄O₂Zn]⁺; IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2960 (vw), 2861 [vw, ν (CH_{aliph.})], 1731 [m, ν (C=O)], 1563 [m, ν (C=C_{arom.})], 1531 [m, ν (C=N_{gua})], 1504 (m), 1458 (m), 1420 (s), 1402 (vs), 1377 [m, δ (C-H_{arom.})], 1347 (m), 1298 (m), 1235 (w), 1162 (m), 1139 (m), 1102 (w), 1068 (w), 1025 (s), 962 (w), 871 (m), 830 (w), 809 (w), 792 (m), 768 (m), 710 (m), 660 (w), 612 (w), 583 (w), 547 (w) cm⁻¹.

5.3.3.18. Synthese von [Zn(TMGS2Meequ)₂](OTf)₂ · 2 MeCN (K18)

Rote Kristalle nach Umkristallisieren in MeCN und Eindiffundieren von Et₂O; Ausbeute: 76 %.

¹H-NMR (400 MHz, d₆-DMSO): δ = 9.20 (d, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, 1H; H-3), 8.56 (d, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, 1H; H-2), 8.02–7.93 (m, 2H; H-6, H-7), 7.24 (dd, ³J_{H,H} = 6.3 Hz, ⁴J_{H,H} = 2.4 Hz, 1H; H-5), 3.96 (s, 3H; H-11), 2.88 (s, 3H; H-13), 2.37 (s, 3H; H-13), 2.35 (s, 3H; H-13), 2.10 (s, 3H; H-13) ppm; ¹³C{¹H}NMR (101 MHz, d₆-DMSO): δ = 164.8 (C-10), 163.7 (C-12), 143.9 (C-3), 143.0 (C-8), 140.5 (C-1), 137.4 (C-9), 132.2 (C-6), 131.0 (C-4), 121.3 (C-2), 119.6 (C-7), 119.5 (C-5), 55.2 (C-11), 40.7 (C-13), 38.7 (C-13) ppm; HRMS (ESI+, MeCN): *m/z* (%): kalk.: 813.1984, gef.: 813.1980 [C₃₃H₄₀F₃N₈O₇SZn]⁺; IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 1700 [m, ν (C=O)], 1600 (w), 1562 (w), 1524 [m, ν (C=N_{gua})], 1504 (w), 1461 (m), 1401 (m), 1385 (w), 1347 (m), 1328 (m), 1257 [vs, ν (CF₃)], 1225 (m), 1203 (w), 1159 (s), 1103 (w), 1068 (vw), 1028 [vs, ν (SO₃)], 969 (w), 907 (w), 865 (m), 854 (m), 829 (w), 813 (w), 769 (m), 706 (w), 660 (w), 536 [vs, δ (SO₃)], 573 (m), 517 (m) cm⁻¹.

5.3.4. Polymerisationen

5.3.4.1. Verwendung von technischem Lactid

Für die Polymerisationen in der Schmelze wurde *rac*-Lactid der Firma *Total Corbion* ohne weitere Aufreinigung verwendet. Das racemische Lactid wurde durch eine 1:1-Mischung aus reinem D- und L-Lactid hergestellt. Beide Enantiomere besitzen eine Wasserkonzentration unter 0.03 %, einen Anteil von *meso*-Lactid unter 2 % und die Säurekonzentration der Milchsäure liegt unter einem Wert von 7 meq kg^{-1} .^[22]

5.3.4.2. Verwendung von umkristallisiertem Lactid

Umkristallisiertes Lactid wurde durch das Lösen von 100 g des entsprechenden technischen Lactids in abs. Toluol (300 mL) unter Erhitzen bis zum Siedepunkt des Lösungsmittels erhalten. Nachdem sich das Lactid vollständig in der Hitze gelöst hatte, wurde es auf Raumtemperatur abgekühlt und zur Vervollständigung der Kristallisation des Lactids für einige Stunden im Kühlschrank gelagert. Das Lactid wurde abfiltriert und mit kaltem, abs. Toluol gewaschen. Restliches Toluol wurde unter Hochvakuum entfernt.

5.3.4.3. Verwendung von sublimiertem Lactid

Lactid technischen Grades wurde in einer Sublimationsapparatur vorgelegt und bis zum Schmelzpunkt (97°C) unter Hochvakuum ($1 \times 10^{-2} \text{ mbar}$) erhitzt. Das Lactid sublimierte am Kühlfinger und konnte anschließend unter inerten Bedingungen in ein anderes Gefäß überführt werden.

5.3.4.4. ϵ -Caprolacton

ϵ -Caprolacton wurde vor der Verwendung in der Polymerisation im Hochvakuum ($1 \times 10^{-1} \text{ mbar}$ und 34°C) destilliert.

5.3.4.5. Polymerisation von Lactid in Schliffkappen oder Schlenkrohren (Schmelze)

In einer MBRAUN-Glovebox wurden der Katalysator (je nach $[\text{M}]/[\text{I}]$ -Verhältnis), gegebenenfalls der Koinitiator (je nach $[\text{M}]/[\text{Ko-I}]/[\text{I}]$ -Verhältnis) und technisches, umkristallisiertes oder sublimiertes *rac*-Lactid (4.25 g, 29.5 mmol) separat abgewogen und anschließend in einem Achatmörser homogenisiert. Erfolgte die Polymerisation in Schliffkappen (NS 14), so wurde das Gemisch in 10–14 Schliffkappen ($200 \pm 10 \text{ mg}$) portioniert. Wurden Schlenkrohre verwendet, so wurden 8 Schlenkrohre ($500 \pm 10 \text{ mg}$) beladen. Die Schlenkrohre beinhalten im Gegensatz zu den Schliffkappen einen magnetischen Rührkern ($15 \times 4.5 \text{ mm}$). Erfolgte die Polymerisation in Schliffkappen, so wurden die Gefäße in einen sich im Trockenschrank (150°C) befindlichen Stahlblock gestellt

und nach gewünschter Reaktionszeit entnommen und unter einem Wasserstrahl abgekühlt, um die Reaktion zu stoppen. Fand die Polymerisation in Schlenkrohren statt, so wurden diese in ein Ölbad (150 °C) eingesetzt und die Rührgeschwindigkeit des Rührkerns auf 260 rpm eingestellt. Nach der gewünschten Reaktionszeit wurde auch das entsprechende Reaktionsgefäß aus dem Ölbad entnommen und unter einem Wasserstrahl abgekühlt, um die Reaktion zu stoppen. Zur Umsatzbestimmung wurden die Proben in DCM (Schliffkappe: 1 ml, Schlenkrohr: 2 ml) gelöst, in ein NMR-Rohr überführt, im Hochvakuum getrocknet und ein ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) aufgenommen. Anschließend wurde das restliche, gelöste Polymer in Ethanol (200 ml) gefällt und das entsprechende Polymer im Hochvakuum getrocknet. Zur Bestimmung der Molmassen der Polymere wurden GPC-Proben (ca. 5–7 mg) vorbereitet.

5.3.4.6. Polymerisationsüberwachung der Lactidpolymerisation durch Raman-Spektroskopie (Schmelze)

In einer MBRAUN-Glovebox wurden der Katalysator (je nach $[\text{M}]/[\text{I}]$ -Verhältnis), gegebenenfalls der Koinitiator (je nach $[\text{M}]/[\text{Ko-I}]/[\text{I}]$ -Verhältnis) und technisches, umkristallisiertes oder sublimiertes *rac*-Lactid (8.0 g, 55.5 mmol) separat abgewogen und anschließend in einem Achatmörser homogenisiert. Das Reaktionsgemisch wurde in ein Gläschen überführt und aus der MBRAUN-Glovebox ausgeschleust. Ein Edelstahlreaktor wurde auf 150 °C unter Hochvakuum aufgeheizt und mit Argon (3 Zyklen) geflutet. Für die Polymerisation wurde das Reaktionsgemisch in den Edelstahlreaktor unter Argon-Gegenstrom (99.998 % Reinheit) gefüllt. Der Reaktor wurde mit einem Rührer mit Magnetantrieb und Drehzahlkontrolle („*minisprint*“, *premex Reactor AG*) verschlossen und die Messung wurde gestartet. Die Drehzahl betrug 260 rpm. Nach der abgeschlossenen Raman-Messung der Polymerisation wurde das Reaktionsgemisch aus dem Reaktor entfernt und ein ^1H -NMR-Spektrum wurde von dem Polymerisationsgemisch aufgenommen, um den Umsatz der Reaktion zu ermitteln. Ein Teil des Reaktionsgemisches wurde in einer angemessenen Menge DCM gelöst und das Polymer in Ethanol (200 mL) ausgefällt. Das erhaltene Polymer wurde im Hochvakuum getrocknet und zur Bestimmung der Molmasse wurde eine GPC-Probe vorbereitet.

5.3.4.7. Bestimmung der Polymer-Endgruppen

Zur Endgruppenbestimmung wurden Polymere mit geringen Molmassen benötigt. Hierzu wurde eine Probenvorbereitung, wie in Kapitel 5.3.4.5 dargestellt ist, vorgenommen. Als Koinitiator wurde der Alkohol 3,5-Bis(trifluormethyl)benzylalkohol ($[\text{M}]/[\text{Ko-I}]/[\text{I}] = 30:1:1, 40:1:1, 70:1:1$) verwendet. Dieser wurde zusammen mit dem Polymergemisch vermengt. Zur Endgruppenbestimmung *via* NMR-Spektroskopie wurden die Polymerproben, wie in Kapitel

5.3.4.5 beschrieben, aufgearbeitet und es wurden ^1H -NMR- und ^{19}F -NMR-Spektren aufgenommen. Die Signale des am Polymerende befindlichen Alkohols sind zu folgenden Verschiebungen zu finden: ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.86$ (s, 1H; $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.78 (s, 2H; $\text{CH}_{\text{arom.}}$) ppm; ^{19}F -NMR (377 MHz, CDCl_3): $\delta = -62.94$ (s, 6F; CF_3) ppm.

Zum Vergleich wurde eine kleine Menge reinen Koinitiators (3,5-Bis(trifluormethyl)benzylalkohol) zur Polymerprobe hinzugefügt. Dadurch konnten die Signale des freien Alkohols direkt mit denen des am Polymer endständigen Alkohols verglichen werden. Die Verschiebungen des reinen Alkohols lauten wie folgt: ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.84$ (s, 2H; $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.80 (s, 1H; $\text{CH}_{\text{arom.}}$) ppm; ^{19}F -NMR (377 MHz, CDCl_3): $\delta = -62.90$ (s, 6F; CF_3) ppm.

5.3.4.8. Polymerisation von Lactid in Lösung

Variante 1

In einer MBRAUN-Glovebox wurde sublimiertes *rac*-Lactid (50.0 mg, 0.347 mmol) in ein Young-NMR-Röhrchen eingewogen und mit CDCl_3 (0.5 mL) versetzt. Der entsprechende Katalysator (0.0347 mmol, $[\text{M}]/[\text{I}] = 100$) wurde abgewogen, in ein Gläschen überführt und mit CDCl_3 (1 mL) versetzt. Von dieser Katalysator-Stammlösung wurden 0.1 mL der Lösung entnommen und in das NMR-Röhrchen überführt. Dadurch ergab sich ein Gesamtvolumen von 0.6 mL mit $[\text{LA}] = 0.578 \text{ mol L}^{-1}$. Das NMR-Röhrchen wurde direkt ausgeschleust und in das NMR-Spektrometer, welches bereits im Vorfeld auf eine vorgefertigte NMR-Polymerprobe „geloct“ und „geschimmt“ worden ist, eingesetzt. Alle 2 min erfolgte die Aufnahme eines einzelnen Protonenspektrums. Die Auswertung der Spektren erfolgte durch die Integration der Methyl-Protonensignale des Lactids und des Polylactids mittels der *PEAXACT 4.0*-Software („rubber band“-Subtraktion der Grundlinie für jedes Spektrum und „linear fit“ der Grundlinie für die Integration). Nach beendeter Polymerisation wurden die Proben in Ethanol gefällt, im Hochvakuum getrocknet und zur Bestimmung der Molmasse wurde eine GPC-Probe vorbereitet.

Variante 2

In einer MBRAUN-Glovebox wurde sublimiertes *rac*-Lactid (50.4 mg, 0.3497 mmol) in ein Young-NMR-Röhrchen eingewogen und mit CDCl_3 versetzt. Der entsprechende Katalysator wurde abgewogen, in ein Gläschen überführt und mit CDCl_3 (4 mL) versetzt. Von dieser Katalysator-Stammlösung wurden je nach verwendetem Katalysator eine entsprechende Menge der Lösung entnommen und in das NMR-Röhrchen überführt. Dadurch ergab sich ein Gesamtvolumen von 0.7 mL mit $[\text{LA}] = 0.5 \text{ mol L}^{-1}$. Das NMR-Röhrchen wurde direkt ausgeschleust und in das NMR-Spektrometer, welches bereits im Vorfeld auf eine vorgefertigte NMR-Polymerprobe „geloct“ und „geschimmt“ worden ist, eingesetzt. Alle 10 s

erfolgte die Aufnahme eines einzelnen Protonenspektrums. Die Auswertung der Spektren erfolgte durch die Integration der Methyl-Protonensignale des Lactids und des Polylactids mittels der *PEAXACT 4.0*-Software („rubber band“-Subtraktion der Grundlinie für jedes Spektrum und „linear fit“ der Grundlinie für die Integration). Nach beendeter Polymerisation wurden die Proben in Ethanol gefällt, im Hochvakuum getrocknet und zur Bestimmung der Molmasse wurde eine GPC-Probe vorbereitet.

Tabelle 17. Übersicht über die verschiedenen Einwaagen der Polymerisationen von *rac*-LA in Lösung unter Verwendung von **K28–K35**.

Eintrag	Katalysator	[M]/[I] pro Komplex	Einwaage des Katalysators für die Stammlösung (in 4 mL CDCl ₃)	entnommenes Volumen der Katalysator- Stammlösung	Volumen von Lactid in CDCl ₃
1	K28	1600	5.0 mg	125 µL	575 µL
2	K29	800	5.0 mg	250 µL	450 µL
3	K30	800	5.4 mg	250 µL	450 µL
4	K31	800	4.6 mg	250 µL	450 µL
5	K32	800	5.2 mg	125 µL	575 µL
6	K33	800	5.2 mg	250 µL	450 µL
7	K34	800	5.6 mg	250 µL	450 µL
8	K35	800	4.8 mg	250 µL	450 µL

5.3.4.9. Überwachung der Polymerisation von ϵ -Caprolacton durch Raman-Spektroskopie

In einer MBRAUN-Glovebox wurden der Katalysator (je nach [M]/[I]-Verhältnis) und ϵ -Caprolacton (8.0 mL, 75.7 mmol, 8.64 g) separat abgewogen und anschließend in ein Gläschen überführt. Das Reaktionsgemisch wurde aus der MBRAUN-Glovebox ausgeschleust und ein Edelstahlreaktor wurde auf 150 °C unter Hochvakuum aufgeheizt und mit Argon (3 Zyklen) geflutet. Für die Polymerisation wurde das Reaktionsgemisch in den Edelstahlreaktor unter Argon-Gegenstrom (99.998 % Reinheit) gefüllt. Der Reaktor wurde mit einem Rührer mit Magnetantrieb und Drehzahlkontrolle („*minisprint*“, *premex Reactor AG*) verschlossen und die Messung wurde gestartet. Die Drehzahl betrug 260 rpm. Nach der abgeschlossenen Raman-Messung der Polymerisation wurde das Reaktionsgemisch aus dem Reaktor entfernt und ein ¹H-NMR-Spektrum wurde von dem Polymerisationsgemisch aufgenommen, um den Umsatz der Reaktion zu ermitteln. Ein Teil des Reaktionsgemisches wurde in einer angemessenen Menge DCM gelöst und das Polymer in Ethanol (200 mL) ausgefällt. Das erhaltene Polymer wurde im Hochvakuum getrocknet und zur Bestimmung der Molmasse wurde eine GPC-Probe vorbereitet.

6. Literaturverzeichnis

- [1] a) E. Akin, Synthese und Charakterisierung biomimetischer Eisenkomplexe auf Basis polyfunktioneller Guanidin-Liganden, Dissertation, Universität Paderborn (Paderborn), **2010**; b) P. M. Schäfer, N,O-Zinkkomplexe in der Ringöffnungspolymerisation von Lactid, Masterarbeit, LMU München (München), **2016**.
- [2] a) H. Staudinger, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)* **1920**, 53, 1073-1085; b) H. Staudinger, J. Fritsch, *Helv. Chim. Acta* **1922**, 5, 785-806.
- [3] D. Braun, *Kunststoffe* **2010**, 5, 68-73.
- [4] R. Geyer, J. R. Jambeck, K. L. Law, *Sci. Adv.* **2017**, 3.
- [5] a) L. C. M. Lebreton, J. van der Zwet, J.-W. Damsteeg, B. Slat, A. Andrady, J. Reisser, *Nat. Commun.* **2017**, 8, 15611; b) C. Schmidt, T. Krauth, S. Wagner, *Environ. Sci. Technol.* **2017**, 51, 12246-12253.
- [6] S. L. Wright, R. C. Thompson, T. S. Galloway, *Environ. Pollut.* **2013**, 178, 483-492.
- [7] DIN EN 13432:2000-12, *Verpackung - Anforderungen an die Verwertung von Verpackungen durch Kompostierung und biologischen Abbau - Prüfschema und Bewertungskriterien für die Einstufung von Verpackungen; Deutsche Fassung EN 13432:2000*.
- [8] A. Metz, A. Hoffmann, K. Hock, S. Herres-Pawlitz, *Chem. Unserer Zeit* **2016**, 50, 316-325.
- [9] a) Y. Zhu, C. Romain, C. K. Williams, *Nature* **2016**, 540, 354-362; b) G.-Q. Chen, M. K. Patel, *Chem. Rev.* **2012**, 112, 2082-2099.
- [10] a) B. Kirubakaran, R. Beesam, D. R. Nareddula, *Appl. Organomet. Chem.* **2017**, 31, e3833; b) E. Chiellini, R. Solaro, *Adv. Mater.* **1996**, 8, 305-313.
- [11] H. Seyednejad, A. H. Ghassemi, C. F. van Nostrum, T. Vermonden, W. E. Hennink, *J. Controlled Release* **2011**, 152, 168-176.
- [12] Y. Liang, R.-L. Duan, C.-Y. Hu, L.-L. Li, X. Pang, W.-X. Zhang, X.-S. Chen, *Chin. J. Polym. Sci.* **2018**, 36, 185-189.
- [13] a) W. Groot, J. van Krieken, O. Sliekers, S. de Vos, in *Poly(Lactic Acid)*, John Wiley & Sons, Inc., **2010**, pp. 1-18; b) R. Auras, B. Harte, S. Selke, *Macromol. Biosci.* **2004**, 4, 835-864.
- [14] V. Thaore, D. Chadwick, N. Shah, *Chem. Eng. Res. Des.* **2018**, 135, 140-152.
- [15] a) A. Pilone, N. De Maio, K. Press, V. Venditto, D. Pappalardo, M. Mazzeo, C. Pellecchia, M. Kol, M. Lamberti, *Dalton Trans.* **2015**, 44, 2157-2165; b) M. Florczak, A. Duda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 9088-9091; *Angew. Chem.* **2008**, 120, 9228-9231.
- [16] M. H. Hartmann, in *Macromolecular Systems - Materials Approach* (Ed.: D. L. Kaplan), Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, **1998**, pp. 367-411.
- [17] a) R. Mazzoli, F. Bosco, I. Mizrahi, E. A. Bayer, E. Pessione, *Biotechnol. Adv.* **2014**, 32, 1216-1236; b) P. Van Wouwe, M. Dusselier, E. Vanleeuw, B. Sels, *ChemSusChem* **2016**, 9, 907-921.
- [18] H. Tsuji, *Macromol. Biosci.* **2005**, 5, 569-597.
- [19] a) P. P. Pescarmona, K. P. F. Janssen, C. Delaet, C. Stroobants, K. Houthoofd, A. Philippaerts, C. De Jonghe, J. S. Paul, P. A. Jacobs, B. F. Sels, *Green Chem.* **2010**, 12, 1083-1089; b) P. Y. Dapsens, C. Mondelli, B. T. Kusema, R. Verel, J. Pérez-Ramírez, *Green Chem.* **2014**, 16, 1176-1186; c) P. Van Wouwe, M. Dusselier, A. Basiç, B. F. Sels, *Green Chem.* **2013**, 15, 2817-2824.
- [20] P. Coszach, P.-A. Mariage, WO 2009077615, **2009**.
- [21] a) P. R. Gruber, E. S. Hall, M. L. Iwen, Benson Richard D., R. L. Borchardt, US 5258488, **1993**; b) P. R. Gruber, J. J. Kolstad, E. S. Hall, C. M. Ryan, US 5338822, **1994**.
- [22] Total Corbion PLA bv, Puralact® L Polymer Grade, L-Lactide, **2018**.
- [23] W. Groot, J. van Krieken, O. Sliekers, S. de Vos, in *Poly(Lactic Acid)* (Eds.: R. Auras, L.-T. Lim, S. E. M. Selke, H. Tsuji), John Wiley & Sons, Inc., **2010**, pp. 3-18.
- [24] a) T. Buntara, S. Noel, P. H. Phua, I. Melián-Cabrera, J. G. de Vries, H. J. Heeres, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 7083-7087; *Angew. Chem.* **2011**, 123, 7221-7225; b) J. G. De Vries, P. H. Phua, I. V. M. Cabrera, H. J. Heeres, US 919961 B2, **2015**.
- [25] D. Garlotta, *J. Polym. Environ.* **2001**, 9, 63-84.
- [26] V. W. Dittich, R. C. Schulz, *Angew. Makromol. Chem.* **1971**, 15, 109-126.
- [27] a) H. R. Kricheldorf, R. Dunsing, *Makromol. Chem.* **1986**, 187, 1611-1625; b) H. R. Kricheldorf, I. Kreiser, *Makromol. Chem.* **1987**, 188, 1861-1873.
- [28] O. Dechy-Cabaret, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 6147-6176.
- [29] H. R. Kricheldorf, I. Kreiser-Saunders, *Makromol. Chem.* **1990**, 191, 1057-1066.
- [30] A. Bhaw-Luximon, D. Jhurry, N. Spassky, S. Pensec, J. Belleney, *Polymer* **2001**, 42, 9651-9656.
- [31] a) Z. Jedliński, W. Wałach, P. Kurcok, G. y. Adamus, *Makromol. Chem.* **1991**, 192, 2051-2057; b) P. Kurcok, A. Matuszowicz, Z. Jedliński, H. R. Kricheldorf, P. Dubois, R. Jérôme, *Macromol. Rapid Commun.* **1995**, 16, 513-519.
- [32] a) H. R. Kricheldorf, C. Boettcher, *J. Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem.* **1993**, 30, 441-448; b) H. R. Kricheldorf, A. Serra, *Polymer Bulletin* **1985**, 14, 497-502; c) H. R. Kricheldorf, C. Boettcher, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1993**, 73, 47-64; d) R. Dunsing, H. R. Kricheldorf, *Polymer Bulletin* **1985**, 14, 491-495.

- [33] a) M. Bero, P. Dobrzyński, J. Kasperczyk, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1999**, 37, 4038-4042; b) J. Kasperczyk, M. Bero, *Polymer* **2000**, 41, 391-395; c) J. E. Kasperczyk, *Macromolecules* **1995**, 28, 3937-3939.
- [34] a) E. F. Connor, G. W. Nyce, M. Myers, A. Möck, J. L. Hedrick, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 914-915; b) G. W. Nyce, T. Glauser, E. F. Connor, A. Möck, R. M. Waymouth, J. L. Hedrick, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 3046-3056.
- [35] M. Myers, E. F. Connor, T. Glauser, A. Möck, G. Nyce, J. L. Hedrick, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2002**, 40, 844-851.
- [36] F. Nederberg, E. F. Connor, M. Möller, T. Glauser, J. L. Hedrick, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2712-2715; *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2784-2787.
- [37] a) B. G. G. Lohmeijer, R. C. Pratt, F. Leibfarth, J. W. Logan, D. A. Long, A. P. Dove, F. Nederberg, J. Choi, C. Wade, R. M. Waymouth, J. L. Hedrick, *Macromolecules* **2006**, 39, 8574-8583; b) R. C. Pratt, B. G. G. Lohmeijer, D. A. Long, R. M. Waymouth, J. L. Hedrick, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 4556-4557.
- [38] a) A. P. Dove, *Chem. Commun.* **2008**, 6446-6470; b) M. J. Stanford, A. P. Dove, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 486-494.
- [39] H. R. Kricheldorf, M. Berl, N. Scharnagl, *Macromolecules* **1988**, 21, 286-293.
- [40] P. Dubois, C. Jacobs, R. Jerome, P. Teyssie, *Macromolecules* **1991**, 24, 2266-2270.
- [41] a) J. Baran, A. Duda, A. Kowalski, R. Szymanski, S. Penczek, *Macromol. Symp.* **1997**, 123, 93-101; b) S. Penczek, A. Duda, R. Szymanski, *Macromol. Symp.* **1998**, 132, 441-449.
- [42] X. Lou, C. Detrembleur, R. Jérôme, *Macromol. Rapid Commun.* **2003**, 24, 161-172.
- [43] B. M. Chamberlain, M. Cheng, D. R. Moore, T. M. Oviatt, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 3229-3238.
- [44] M. H. Chisholm, S. S. Iyer, D. G. McCollum, M. Pagel, U. Werner-Zwanziger, *Macromolecules* **1999**, 32, 963-973.
- [45] a) R. H. Platel, L. M. Hodgson, C. K. Williams, *Polym. Rev.* **2008**, 48, 11-63; b) Y. Sarazin, J.-F. Carpentier, *Chem. Rev.* **2015**, 115, 3564-3614.
- [46] Z. Zhong, P. J. Dijkstra, J. Feijen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 4510-4513; *Angew. Chem.* **2002**, 114, 4692-4695.
- [47] J. W. Leenslag, A. J. Pennings, *Makromol. Chem.* **1987**, 188, 1809-1814.
- [48] A. Kowalski, A. Duda, S. Penczek, *Macromolecules* **2000**, 33, 689-695.
- [49] a) M. C. Tanzi, P. Verderio, M. G. Lampugnani, M. Resnati, E. Dejana, E. Sturani, *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* **1994**, 5, 393-396; b) A. Stjern Dahl, A. Finne-Wistrand, A. C. Albertsson, C. M. Bäckesjö, U. Lindgren, *J. Biomed. Mater. Res., Part A* **2008**, 87A, 1086-1091; c) A. Stjern Dahl, A. F. Wistrand, A.-C. Albertsson, *Biomacromolecules* **2007**, 8, 937-940.
- [50] M. D. Jones, S. L. Hancock, P. McKeown, P. M. Schäfer, A. Buchard, L. H. Thomas, M. F. Mahon, J. P. Lowe, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 15967-15970.
- [51] 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.
- [52] A. Le Borgne, V. Vincens, M. Jouglard, N. Spassky, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1993**, 73, 37-46.
- [53] a) N. Spassky, M. Wisniewski, C. Pluta, A. Le Borgne, *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, 197, 2627-2637; b) M. Wisniewski, A. L. Borgne, N. Spassky, *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, 198, 1227-1238.
- [54] T. M. Oviatt, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 4072-4073.
- [55] Z. Zhong, P. J. Dijkstra, J. Feijen, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 11291-11298.
- [56] A. J. Chmura, M. G. Davidson, C. J. Frankis, M. D. Jones, M. D. Lunn, *Chem. Commun.* **2008**, 1293-1295.
- [57] a) H. Ma, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 7818-7821; *Angew. Chem.* **2006**, 118, 7982-7985; b) H. Ma, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 3328-3339; c) A. Sauer, J.-C. Buffet, T. P. Spaniol, H. Nagae, K. Mashima, J. Okuda, *ChemCatChem* **2013**, 5, 1088-1091; d) A. Sauer, J.-C. Buffet, T. P. Spaniol, H. Nagae, K. Mashima, J. Okuda, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 5764-5770; e) A. Sauer, A. Kapelski, C. Flidel, S. Dagorne, M. Kol, J. Okuda, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 9007-9023.
- [58] A. J. Chmura, M. G. Davidson, M. D. Jones, M. D. Lunn, M. F. Mahon, A. F. Johnson, P. Khunkamchoo, S. L. Roberts, S. S. F. Wong, *Macromolecules* **2006**, 39, 7250-7257.
- [59] C. Scheiper, D. Dittrich, C. Wölper, D. Bläser, J. Roll, S. Schulz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 2230-2240.
- [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] P. McKeown, S. N. McCormick, M. F. Mahon, M. D. Jones, *Polym. Chem.* **2018**, 9, 5339-5347.
- [62] C. Flidel, V. Rosa, F. M. Alves, A. M. Martins, T. Avilés, S. Dagorne, *Dalton Trans.* **2015**, 44, 12376-12387.
- [63] A. Thevenon, C. Romain, M. S. Bennington, A. J. P. White, H. J. Davidson, S. Brooker, C. K. Williams, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 8680-8685; *Angew. Chem.* **2016**, 128, 8822-8827.
- [64] C. Scheiper, S. Schulz, C. Wölper, D. Bläser, J. Roll, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, 639, 1153-1159.
- [65] H.-Y. Chen, H.-Y. Tang, C.-C. Lin, *Macromolecules* **2006**, 39, 3745-3752.
- [66] a) C. A. Wheaton, P. G. Hayes, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 8404-8406; b) C. A. Wheaton, P. G. Hayes, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 3861-3869; c) C. A. Wheaton, P. G. Hayes, B. J. Ireland, *Dalton Trans.* **2009**, 4832-4846; d) C. A. Wheaton, B. J. Ireland, P. G. Hayes, *Organometallics* **2009**, 28, 1282-1285.
- [67] a) T. R. Jensen, L. E. Breyfogle, M. A. Hillmyer, W. B. Tolman, *Chem. Commun.* **2004**, 2504-2505; b) I. dos Santos Vieira, S. Herres-Pawlis, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 765-774.

- [68] C. K. Williams, L. E. Breyfogle, S. K. Choi, W. Nam, V. G. Young, M. A. Hillmyer, W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 11350-11359.
- [69] a) R. Longhi, R. S. Drago, *Inorg. Chem.* **1965**, 4, 11-14; b) I. Georgieva, N. Mintcheva, N. Trendafilova, M. Mitewa, *Vib. Spectrosc.* **2001**, 27, 153-164; c) S. H. Oakley, M. P. Coles, P. B. Hitchcock, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 3154-3156; d) S. H. Oakley, M. P. Coles, P. B. Hitchcock, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 5168-5172; e) S. H. Oakley, D. B. Soria, M. P. Coles, P. B. Hitchcock, *Dalton Trans.* **2004**, 537-546.
- [70] S. J. Angyal, W. K. Warburton, *J. Chem. Soc.* **1951**, 2492-2494.
- [71] W. Kantelehner, E. Haug, W. W. Mergen, P. Speh, T. Maier, J. J. Kapassakalidis, H.-J. Bräuner, H. Hagen, *Liebigs Ann. Chem.* **1984**, 108-126.
- [72] S. Herres-Pawlis, A. Neuba, O. Seewald, T. Seshadri, H. Egold, U. Flörke, G. Henkel, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 4879-4890.
- [73] V. Raab, K. Harms, J. Sundermeyer, B. Kovačević, Z. B. Maksić, *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 8790-8797.
- [74] J. Börner, S. Herres-Pawlis, U. Flörke, K. Huber, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 5645-5651.
- [75] a) J. Börner, I. dos Santos Vieira, A. Pawlis, A. Döring, D. Kuckling, S. Herres-Pawlis, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 4507-4512; b) J. Börner, U. Flörke, K. Huber, A. Döring, D. Kuckling, S. Herres-Pawlis, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 2362-2376.
- [76] 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.
- [77] 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.
- [78] a) M. Paul, F. Strassl, A. Hoffmann, M. Hoffmann, M. Schlüter, S. Herres-Pawlis, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 2018, 2101-2124; b) F. Strassl, B. Grimm-Lebsanft, D. Rukser, F. Biebl, M. Biednov, C. Brett, R. Timmermann, F. Metz, A. Hoffmann, M. Rübhausen, S. Herres-Pawlis, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 2017, 3350-3359.
- [79] a) 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; b) T. Rösener, A. Hoffmann, S. Herres-Pawlis, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 3164-3175.
- [80] a) B. Dicke, A. Hoffmann, J. Stanek, M. S. Rampp, B. Grimm-Lebsanft, F. Biebl, D. Rukser, B. Maerz, D. Göries, M. Naumova, M. Biednov, G. Neuber, A. Wetzel, S. M. Hofmann, P. Roedig, A. Meents, J. Bielecki, J. Andreasson, K. R. Beyerlein, H. N. Chapman, C. Bressler, W. Zinth, M. Rübhausen, S. Herres-Pawlis, *Nature Chem.* **2018**, 10, 355; b) J. Stanek, A. Hoffmann, S. Herres-Pawlis, *Coord. Chem. Rev.* **2018**, 365, 103-121; c) J. Stanek, M. Konrad, J. Mannsperger, A. Hoffmann, S. Herres-Pawlis, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 2018, 4997-5006; d) J. Stanek, T. Rösener, A. Metz, J. Mannsperger, A. Hoffmann, S. Herres-Pawlis, in *Topics in Heterocyclic Chemistry*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2015**, pp. 1-70.
- [81] L. Yang, D. R. Powell, R. P. Houser, *Dalton Trans.* **2007**, 955-964.
- [82] S. Hardy, I. M. de Wispelaere, W. Leitner, M. A. Liauw, *Analyst* **2013**, 138, 819-824.
- [83] P. McKeown, J. Brown-Humes, M. G. Davidson, M. F. Mahon, T. J. Woodman, M. D. Jones, *Dalton Trans.* **2017**.
- [84] a) U. Strähle, S. Scholz, R. Geisler, P. Greiner, H. Hollert, S. Rastegar, A. Schumacher, I. Selderslaghs, C. Weiss, H. Witters, T. Braunbeck, *Reprod. Toxicol.* **2012**, 33, 128-132; b) L. Yang, N. Y. Ho, R. Alshut, J. Legradi, C. Weiss, M. Reischl, R. Mikut, U. Liebel, F. Müller, U. Strähle, *Reprod. Toxicol.* **2009**, 28, 245-253.
- [85] T. Mosmann, *J. Immunol. Methods* **1983**, 65, 55-63.
- [86] a) E. Sonneveld, J. A. C. Riteco, H. J. Jansen, B. Pieterse, A. Brouwer, W. G. Schoonen, B. van der Burg, *Toxicol. Sci.* **2005**, 89, 173-187; b) J. Legler, C. E. van den Brink, A. Brouwer, A. J. Murk, P. T. van der Saag, A. D. Vethaak, B. van der Burg, *Toxicol. Sci.* **1999**, 48, 55-66.
- [87] S. R. Hörtnner, Towards a New Class of Antinotics for the Treatment of Shigellosis, Design and Synthesis of Inhibitors of tRNA-Guanine Transglycolase, ETH Zürich **2007**.
- [88] K. Kondo, H. Ogawa, H. Yamashita, H. Miyamoto, M. Tanaka, K. Nakaya, K. Kitano, Y. Yamamura, S. Nakamura, T. Onogawa, T. Mori, M. Tominaga, *Bioorg. Med. Chem.* **1999**, 7, 1743-1754.
- [89] A. Tatara, M. Yatagai, J. Yamanaka, **2005**.
- [90] S. L. Hancock, M. F. Mahon, M. D. Jones, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 9279-9285.
- [91] R. Rittinghaus, Arbeitskreis Prof. Dr. S. Herres-Pawlis, RWTH Aachen University (Aachen), **2018**.
- [92] T. Rösener, Advanced ligand design in atom transfer radical polymerisation : on the development of new catalysts based on guanidinoquinoline copper complexes, Doktorarbeit, RWTH Aachen University (Aachen), **2018**.
- [93] P. M. Schäfer, P. McKeown, M. Fuchs, R. D. Rittinghaus, A. Hermann, J. Henkel, S. Seidel, C. Roitzheim, A. N. Ksiazkiewicz, A. Hoffmann, A. Pich, M. D. Jones, S. Herres-Pawlis, *Dalton Trans.* **2019**, 48, 6071-6082.
- [94] a) M. Albrecht, B. M. Kocks, A. L. Spek, G. van Koten, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 624, 271-286; b) D. Morales-Morales, C. Jensen, *The Chemistry of Pincer Compounds*, Elsevier Science, Amsterdam, Niederlande, **2007**.
- [95] C. A. Wheaton, P. G. Hayes, *Catalysis Science & Technology* **2012**, 2, 125-138.
- [96] I. D'Auria, M. Lamberti, M. Mazzeo, S. Milione, G. Roviello, C. Pellicchia, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 2349-2360.
- [97] N. Zhao, G. Hou, X. Deng, G. Zi, M. D. Walter, *Dalton Trans.* **2014**, 43, 8261-8272.
- [98] S. Y. Gadomsky, I. K. Yakuschenko, *Russian Chemical Bulletin* **2016**, 65, 816-818.

- [99] K. Dankhoff, S. Schneider, R. Nowak, B. Weber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2018**, *644*, 1839-1848.
- [100] W. A. Munzeiwa, V. O. Nyamori, B. Omondi, *Appl. Organomet. Chem.* **2018**, *32*, e4247.
- [101] M. N. Burnett, C. K. Johnson, ; Oak Ridge National Lab., TN (United States), **1996**, p. 176.
- [102] D. Barbier-Baudry, A. Bouazza, C. H. Brachais, A. Dormond, M. Visseaux, *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21*, 213-217.
- [103] a) D. Neculai, H. W. Roesky, A. M. Neculai, J. Magull, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *643-644*, 47-52; b) D. F. J. Piesik, S. Range, S. Harder, *Organometallics* **2008**, *27*, 6178-6187; c) H. F. Holtzclaw, J. P. Collman, R. M. Alire, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1100-1103.
- [104] a) A. P. Dove, V. C. Gibson, E. L. Marshall, H. S. Rzepa, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9834-9843; b) M. H. Chisholm, N. W. Eilerts, J. C. Huffman, S. S. Iyer, M. Pacold, K. Phomphrai, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11845-11854.
- [105] Leonard J., Lygo B., Procter G., *Praxis in der Organischen Chemie*, VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1996**.
- [106] Bruker, *AXS Inc., SAINT and SADABS*, Madison, Wisconsin, USA, **2008**.
- [107] a) X-Area: Stoe & Cie, *X-Area Version 1.82*, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Germany **2017**; b) X-Area: Stoe & Cie, *X-Area Pilatus 3-SV 1.31.130.0*, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Germany **2012**; c) X-Area: Stoe & Cie, *X-Area Recipe 1.33.0.0*, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Germany **2015**; d) X-Area: Stoe & Cie, *X-Area Integrate 1.71.0.0*, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Germany **2016**; e) X-Area: Stoe & Cie, *X-Area LANA 1.71.4.0*, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Germany **2017**.
- [108] Bruker, *XPRED*, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, **2007**.
- [109] G. Sheldrick, *Acta Cryst. A* **1990**, *46*, 467-473.
- [110] C. B. Hübschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1281-1284.

Die Strukturformeln und chemischen Gleichungen wurden mit der Software „ChemDraw Professional“, Version 16.0.0.82) erstellt. Die Auswertung der NMR-Spektren erfolgte mit der Software „MestReNova“, Version 12.0.0-20080.

7. Anhang

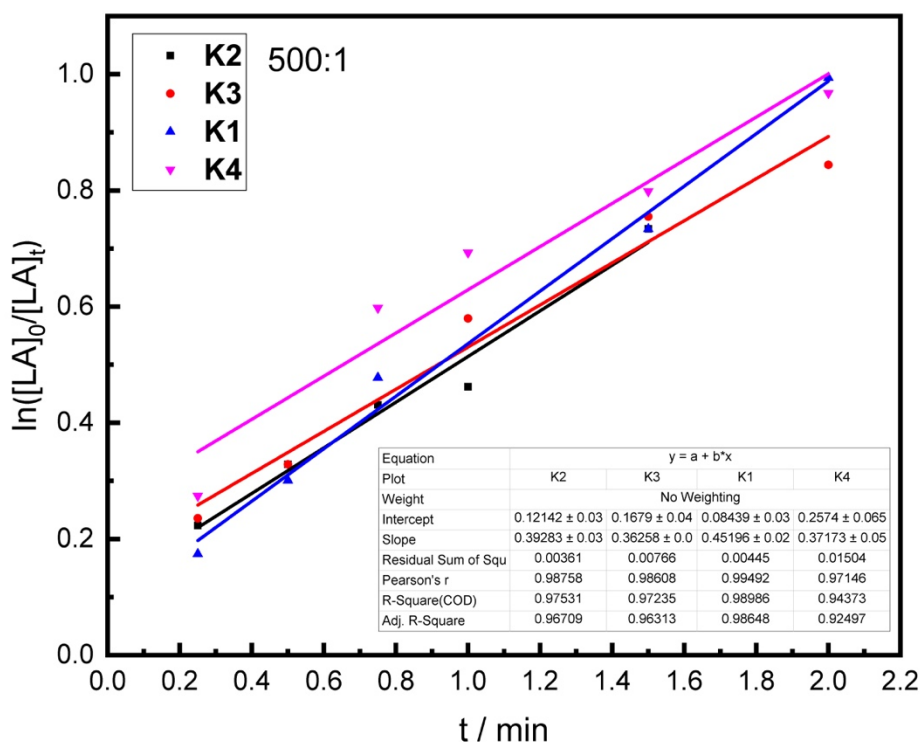


Abbildung 48. Semilogarithmische Auftragung der Polymerisationen von techn. *rac*-LA [M]/[I] = 500:1, Initiatoren: K1, K2, K3 und K4; $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$; bestimmt durch ^1H -NMR-Spektroskopie.

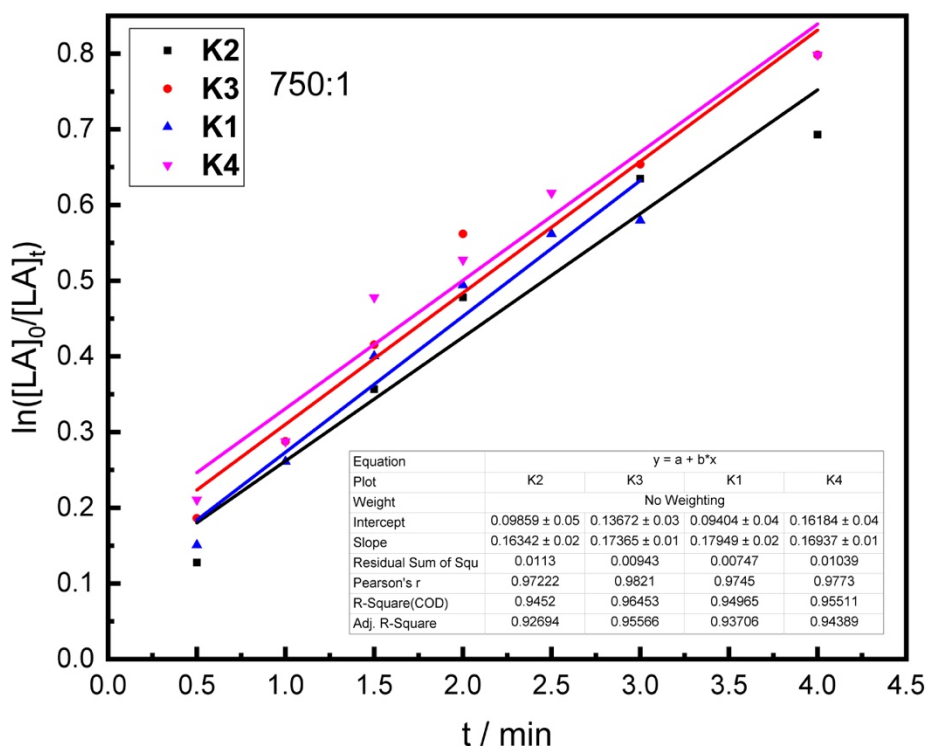


Abbildung 49. Semilogarithmische Auftragung der Polymerisationen von techn. *rac*-LA [M]/[I] = 750:1, Initiatoren: K1, K2, K3 und K4; $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$; bestimmt durch ^1H -NMR-Spektroskopie.

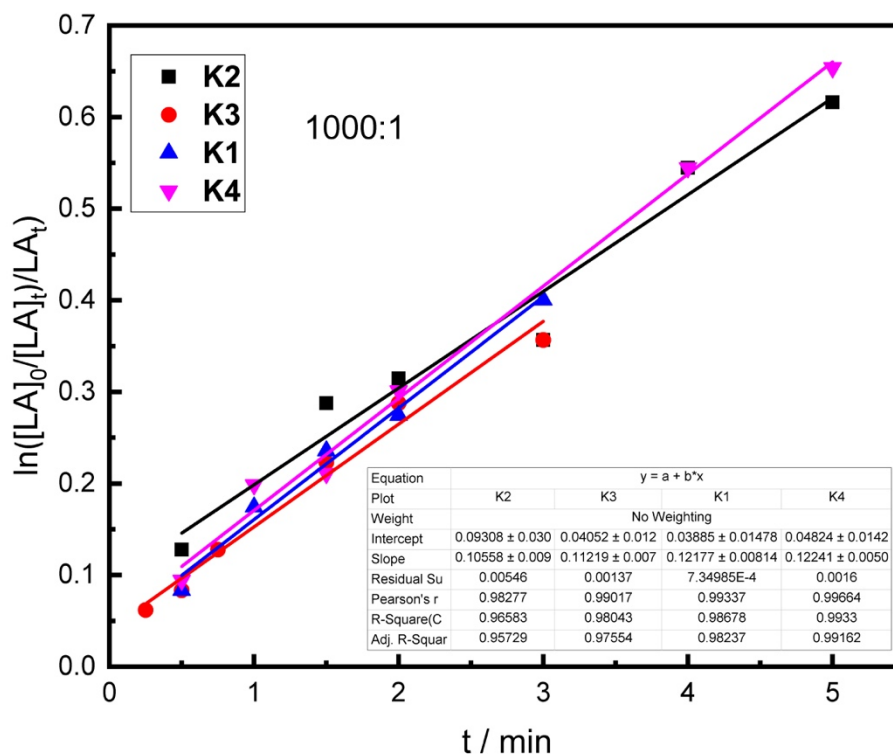


Abbildung 50. Semilogarithmische Auftragung der Polymerisationen von techn. *rac*-LA [M]/[I] = 1000:1, Initiatoren: K1, K2, K3 und K4; T = 150 °C; bestimmt durch ¹H-NMR-Spektroskopie.

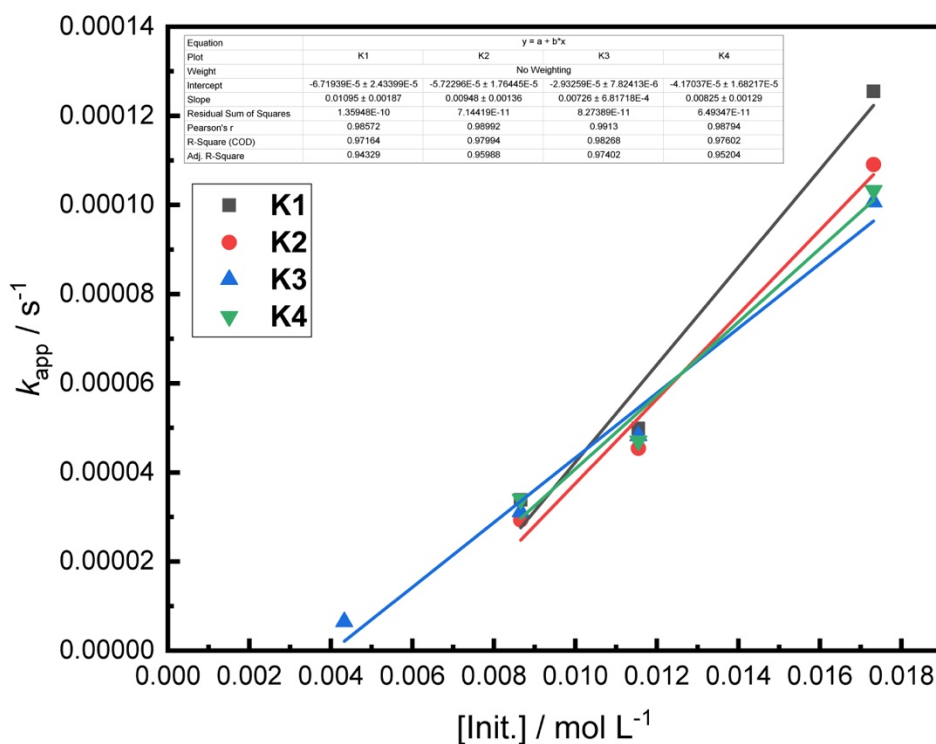


Abbildung 51. Auftragung von k_{app} gegen [Init.] für K1, K2, K3 und K4.

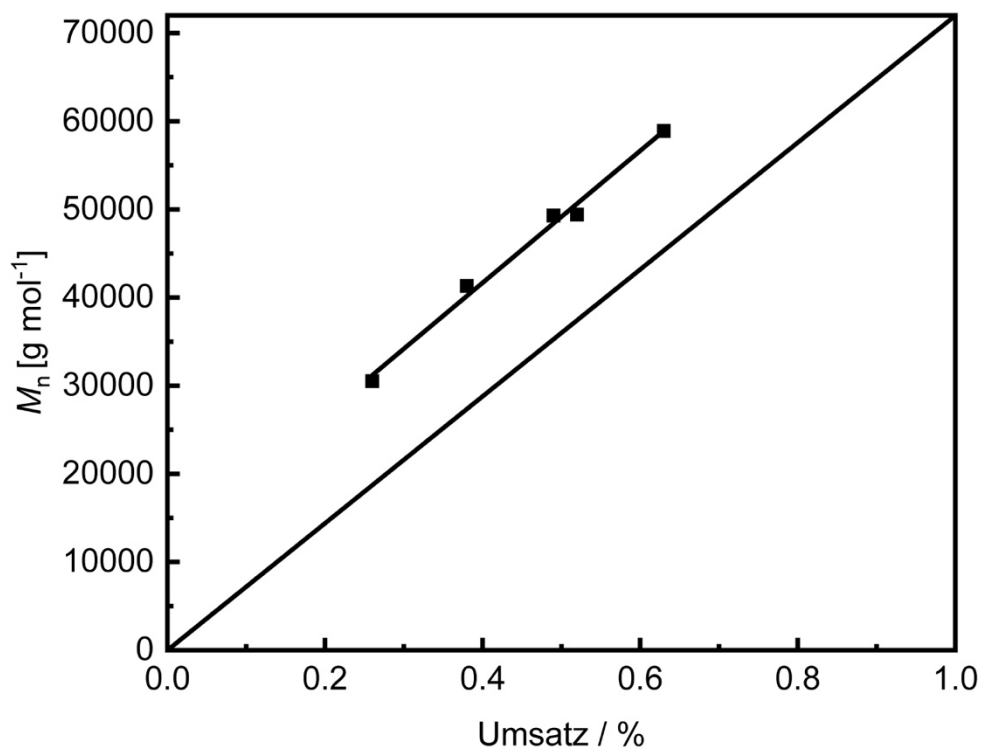


Abbildung 52. Molmassen (M_n) von PLA (gemessen via GPC) gegen den Monomerumsatz und Vergleich mit den theoretischen Molmassen. Bedingungen der Polymerisation: verwendeter Komplex: **K1**, $[M]/[I] = 500:1$, $150\text{ }^{\circ}\text{C}$.

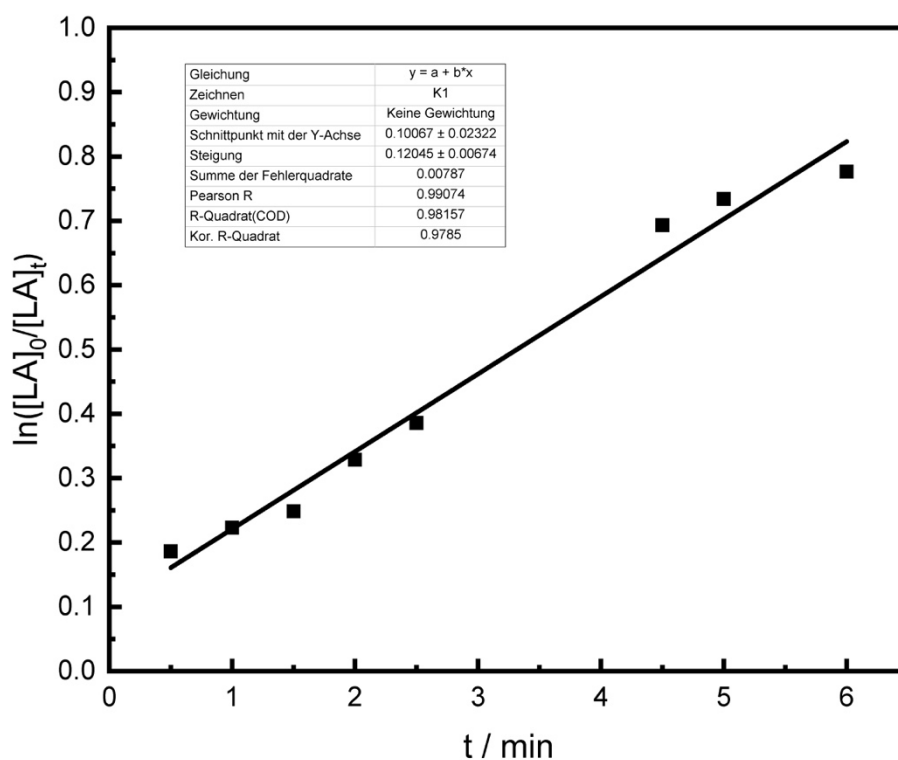


Abbildung 53. Semilogarithmische Auftragung der Polymerisation von subl. *rac*-LA $[M]/[I] = 500:1$, Initiator: **K1**; $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$; bestimmt durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie.

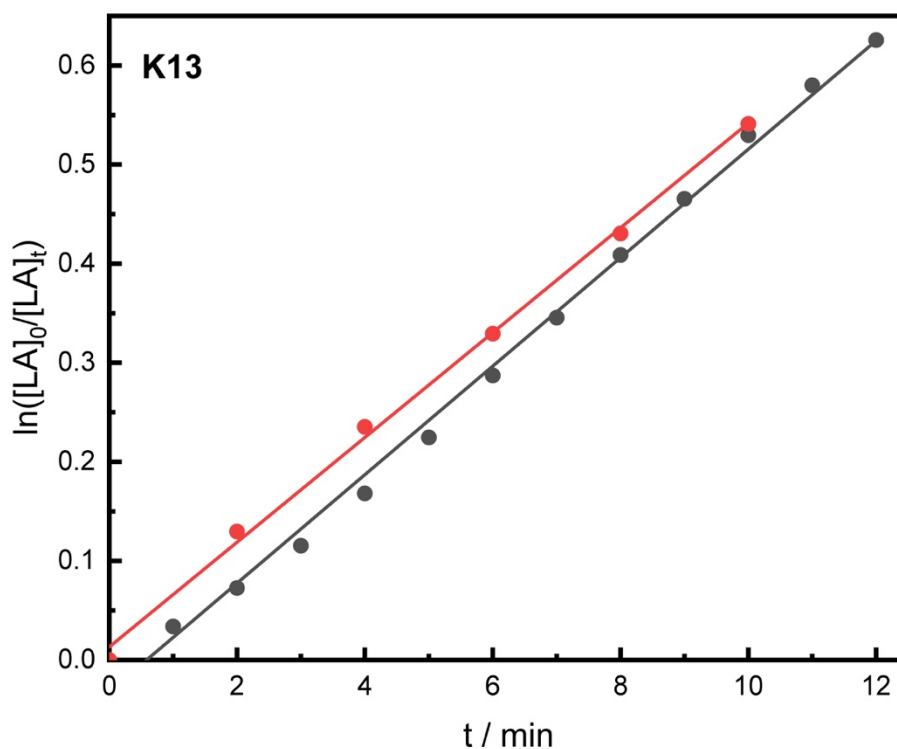


Abbildung 54. Semilogarithmische Auftragung der Polymerisationen von techn. *rac*-LA (Doppelbestimmung) $[M]/[I] = 500:1$, Initiator: **K13**; $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$, 260 rpm; bestimmt durch *in situ*-IR- und Raman-Spektroskopie.

Tabelle 18. Polymerisationsdaten für *rac*-LA mit Katalysator **K13**.^[a]

Komplex	k_{app} (min^{-1}) ^[b]	Zeit	Umsatz (%) ^[c]	M_{theo} (g mol^{-1}) ^[d]	M_n (g mol^{-1}) ^[e]	PD ^[e]
K13	5.48×10^{-2}	30 min	69	50 000	55 500	1.3
K13	5.29×10^{-2}	120 min	81	58 000	71 000	1.4

[a] Bedingungen: $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, lösungsmittelfrei, $[M]/[I] = 500:1$, nicht-gereinigtes technisches Lactid. [b] Bestimmt durch die Steigung der semilogarithmischen Auftragung der Monomerkonzentration gegen die Zeit. [c] Bestimmt durch ^1H -NMR-Spektroskopie. [d] $[M]/[I] \times \text{Molmasse LA} \times \text{Umsatz}$. [e] Bestimmt durch GPC (in THF).

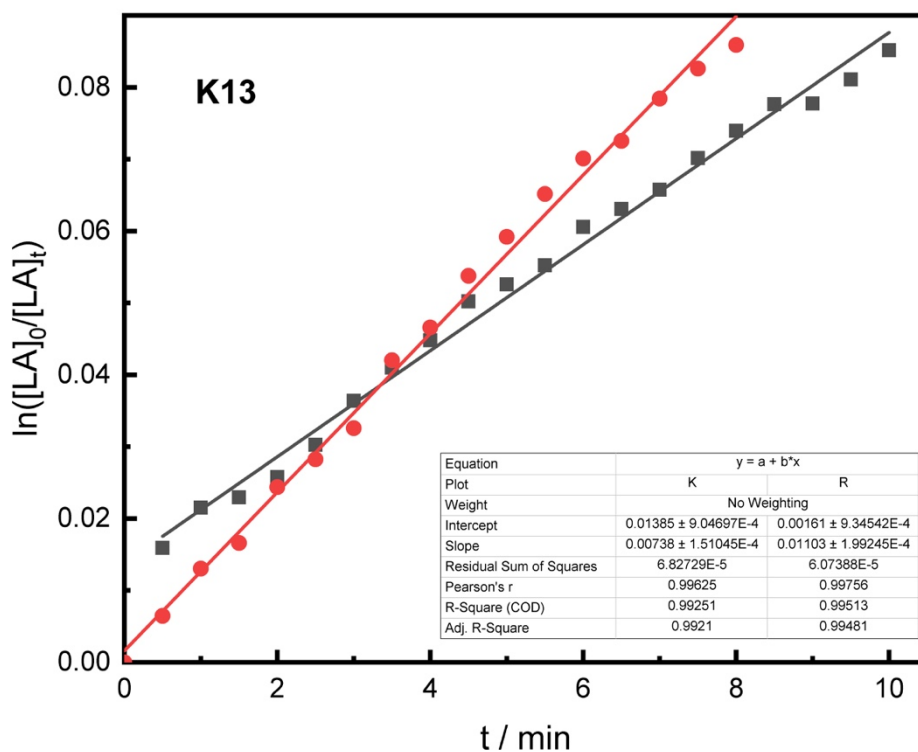


Abbildung 55. Semilogarithmische Auftragung der Polymerisationen von techn. *rac*-LA (Doppelbestimmung) $[M]/[I] = 2000:1$, Initiator: **K13**; $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$, 260 rpm; bestimmt durch *in situ*-Raman-Spektroskopie.

Tabelle 19. Polymerisationsdaten für *rac*-LA mit Katalysator **K13**.^[a]

Komplex	k_{app} (min^{-1}) ^[b]	Zeit	Umsatz (%) ^[c]	M_{theo} (g mol^{-1}) ^[d]	M_n (g mol^{-1}) ^[e]	PD ^[e]
K13	7.38×10^{-3}	40 min	27	78 000	-	-
K13	11.03×10^{-3}	46 min	29	84 000	-	-

[a] Bedingungen: $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, lösungsmittelfrei, $[M]/[I] = 2000:1$, nicht-gereinigtes technisches Lactid. [b] Bestimmt durch die Steigung der semilogarithmischen Auftragung der Monomerkonzentration gegen die Zeit. [c] Bestimmt durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie. [d] $[M]/[I] \times \text{Molmasse LA} \times \text{Umsatz}$. [e] Bestimmt durch GPC (in THF).

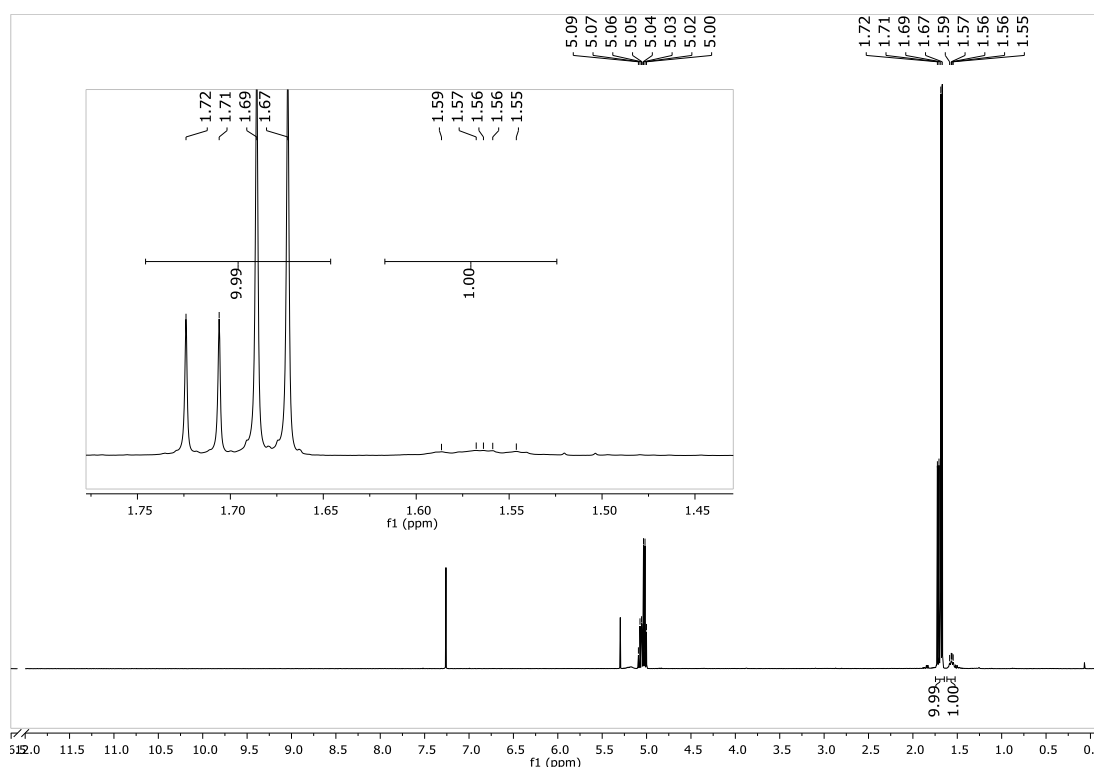


Abbildung 56. ^1H -NMR-Spektrum des Polymers (Polymerisation von nicht-gereinigtem *rac*-Lactid ($[\text{M}]/[\text{I}] = 500:1$) unter Verwendung von $\text{TMG5NMe}_2\text{asme}$ (**L9**) bei 150°C , 260 rpm. Umsatz von 9 % nach 90 min, kein Polymer konnte zur näheren Charakterisierung erhalten werden). Bildung von *meso*-Lactid (1.72 ppm, d) während der Reaktion.

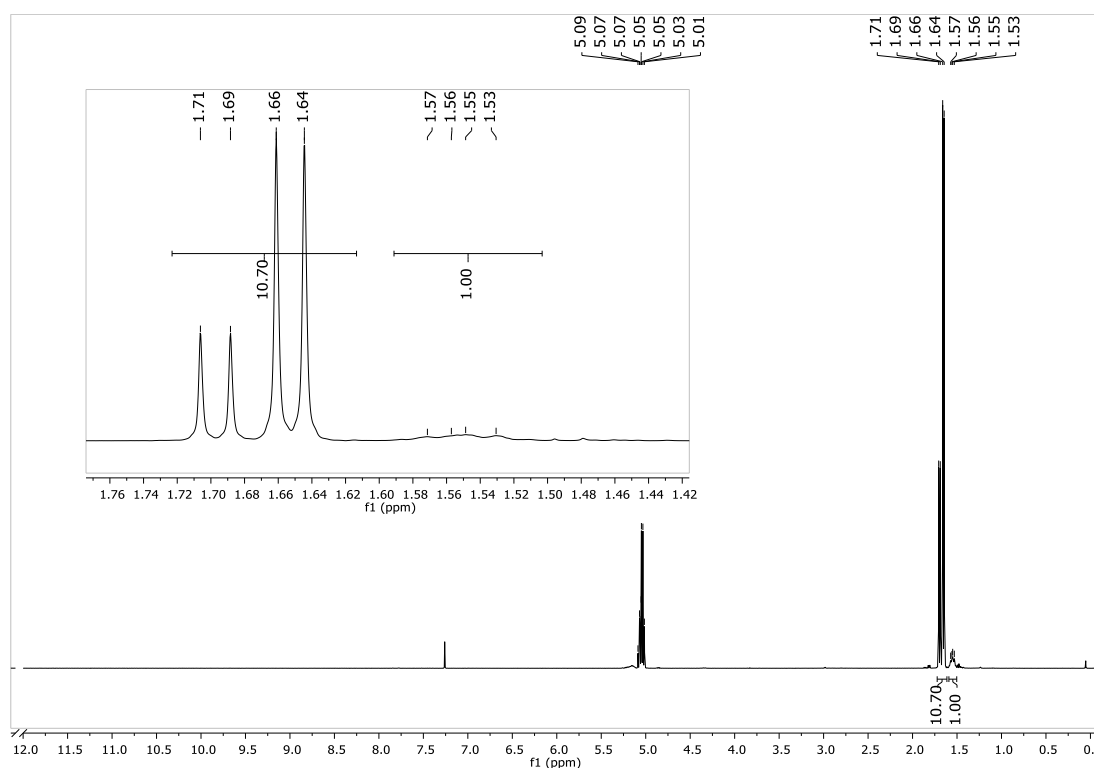


Abbildung 57. ^1H -NMR-Spektrum des Polymers (Polymerisation von nicht-gereinigtem *rac*-Lactid ($[\text{M}]/[\text{I}]/[\text{Ko-I}] = 500:1:1$) unter Verwendung von $\text{TMG5NMe}_2\text{asme}$ (**L9**) und [3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl]methanol bei 150°C , 260 rpm. Umsatz von 9 % nach 90 min, kein Polymer konnte zur näheren Charakterisierung erhalten werden). Bildung von *meso*-Lactid (1.72 ppm, d) während der Reaktion.

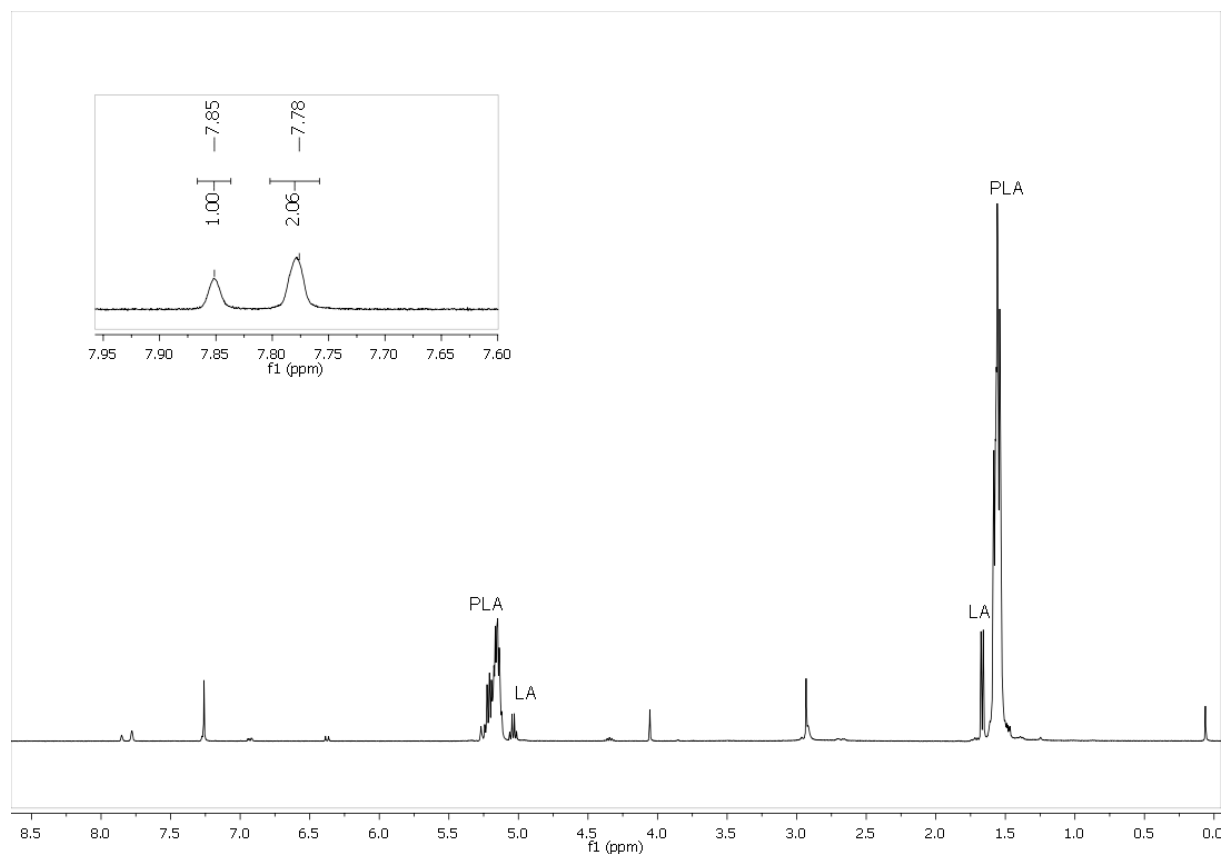


Abbildung 58. ^1H -NMR-Spektrum des Polymers (Polymerisation initiiert mit **K13** und dem Koinitiator [3,5-Bis(trifluormethyl)- phenyl]methanol ($[\text{M}]/[\text{I}]/[\text{Ko-I}] = 50:1:1$), 2 min, 150 °C, 260 rpm, nicht-gereinigtes Lactid, $M_n = 10\,000\text{ g mol}^{-1}$, $PD = 1.2$, Umsatz: 94 %).

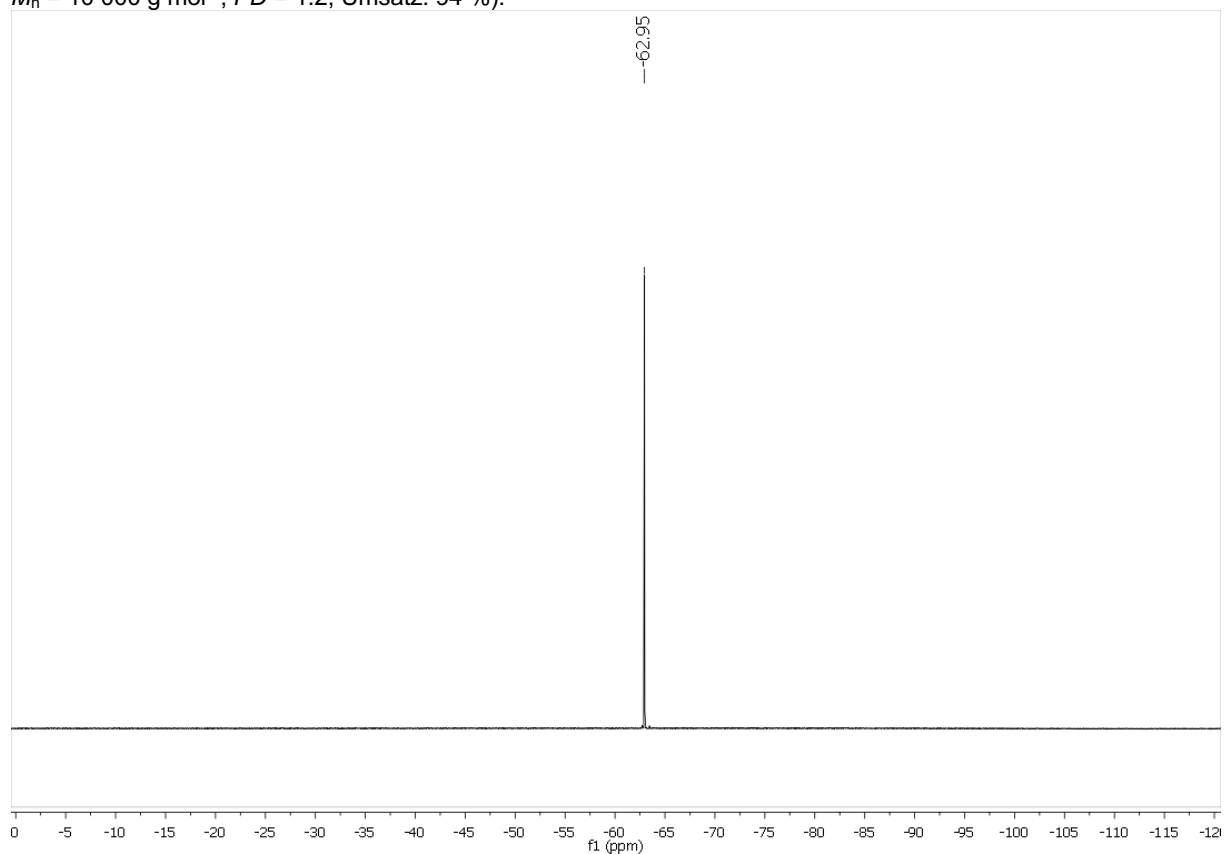


Abbildung 59. ^{19}F -NMR-Spektrum des Polymers (Polymerisation initiiert mit **K13** und dem Koinitiator [3,5-Bis(trifluormethyl)- phenyl]methanol ($[\text{M}]/[\text{I}]/[\text{Ko-I}] = 50:1:1$), 2 min, 150 °C, 260 rpm, nicht-gereinigtes Lactid, $M_n = 10\,000\text{ g mol}^{-1}$, $PD = 1.2$, Umsatz: 94 %).

Polymerisationsergebnisse der Polymerisation von subl. *rac*-LA mit **K13** bei einem Verhältnis von $[M]/[I] = 30:1$ und $10:1$ in Schlenkrohren bei $150\text{ }^{\circ}\text{C}$:

$[M]/[I] = 10:1$, Umsatz 94 % (45 s), $M_n = 32\,600\text{ g mol}^{-1}$, $M_w = 51\,000\text{ g mol}^{-1}$, $PD = 1.6$;

$[M]/[I] = 30:1$, Umsatz 41 % (60 s), $M_n = 44\,100\text{ g mol}^{-1}$, $M_w = 53\,700\text{ g mol}^{-1}$, $PD = 1.2$;

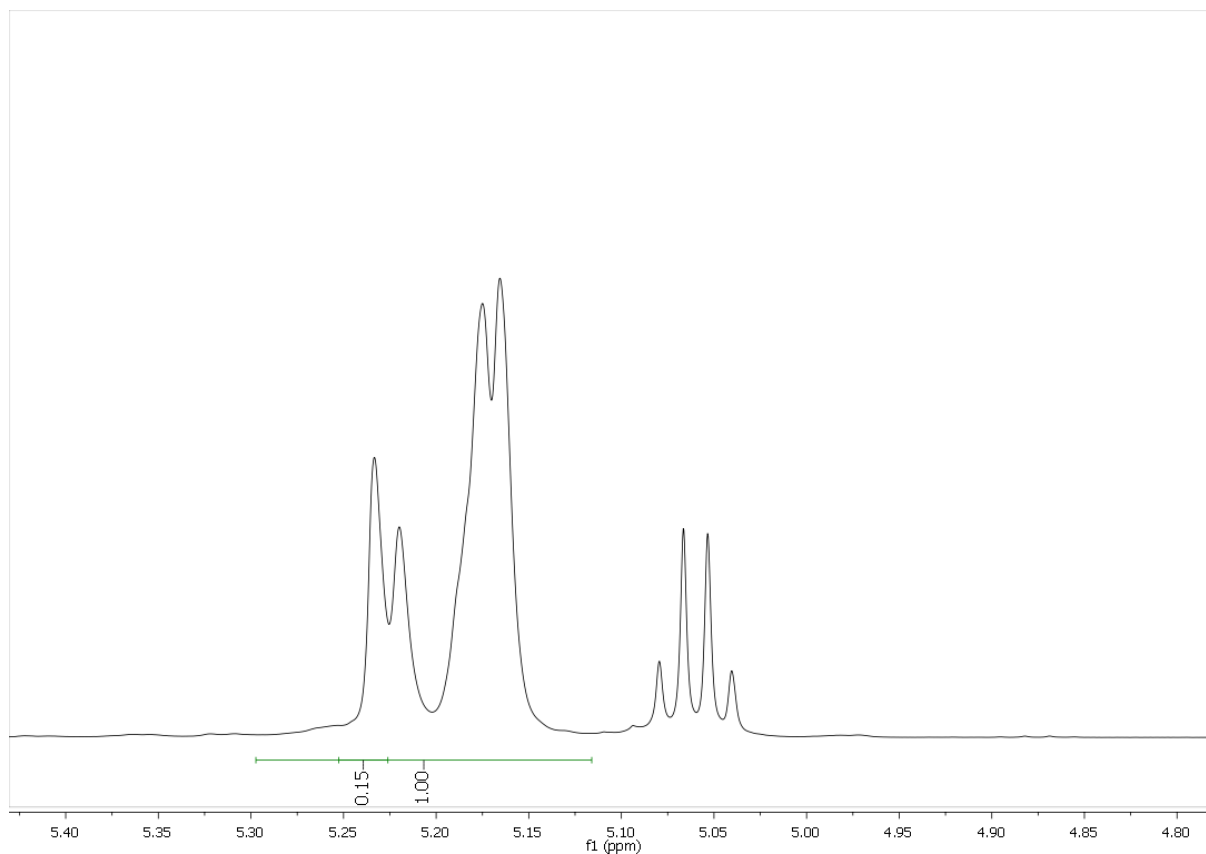


Abbildung 60. Homonuklear entkoppeltes ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3 , 400 MHz) von PLA. Die Synthese des Polymers erfolgte durch Polymerisation von *rac*-LA mit **K13** bei $150\text{ }^{\circ}\text{C}$.

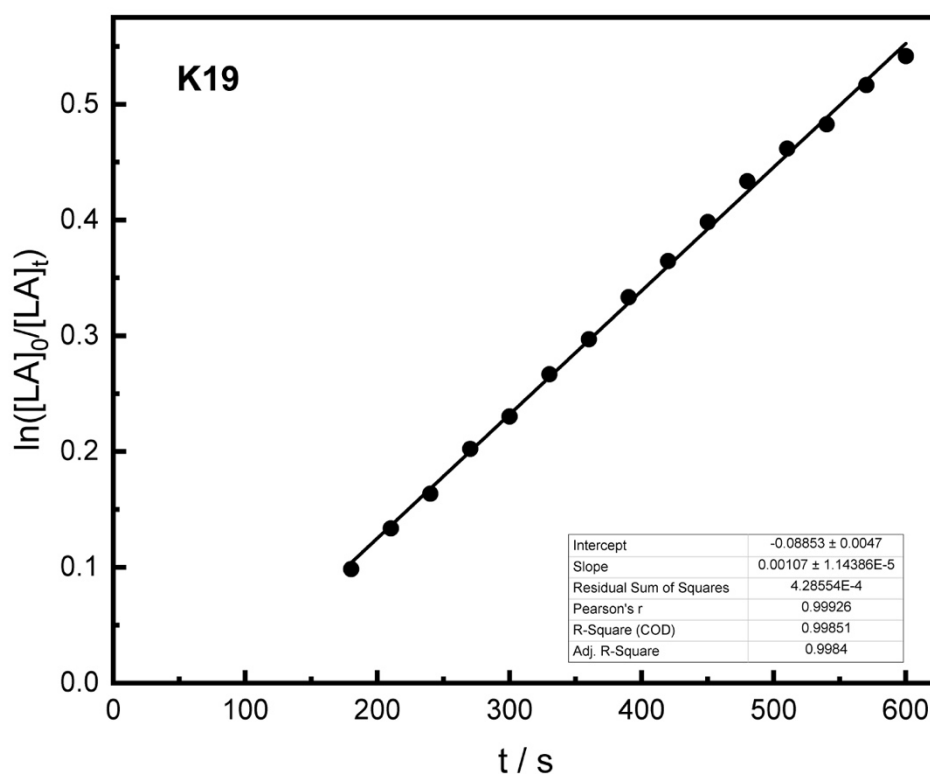


Abbildung 61. Semilogarithmische Auftragung der Polymerisation von techn. *rac*-LA [M]/[I] = 500:1, Initiator: **K19**; $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$, 260 rpm; bestimmt durch *in situ*-Raman-Spektroskopie.

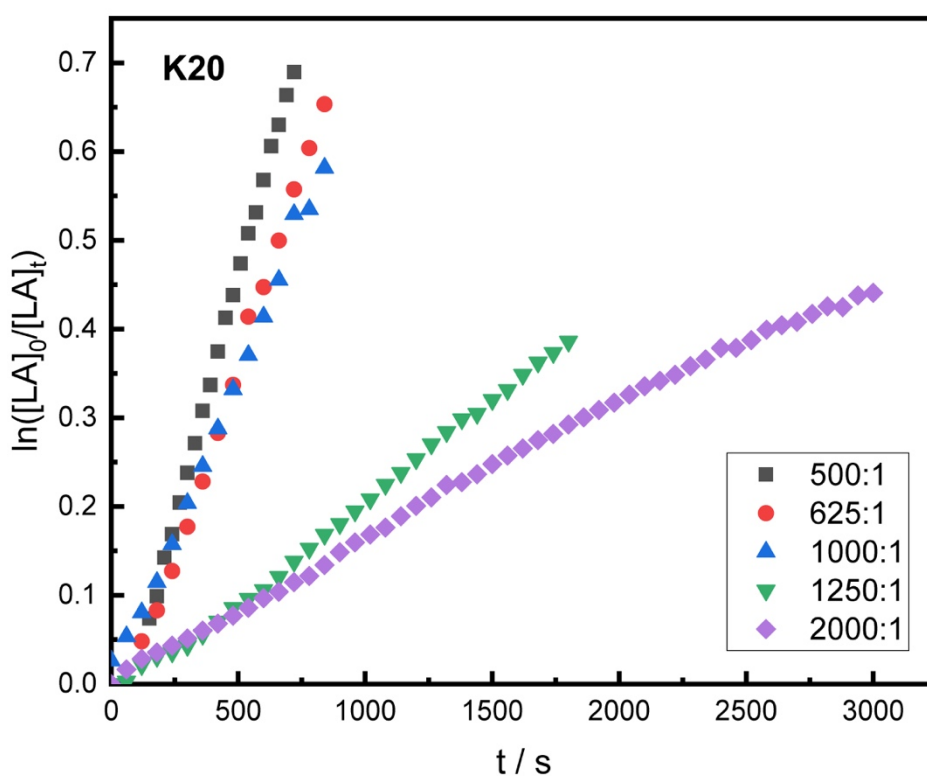


Abbildung 62. Semilogarithmische Auftragung der Polymerisationen von techn. *rac*-LA, Initiator: **K20**; $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$, 260 rpm; bestimmt durch *in situ*-Raman-Spektroskopie.

Tabelle 20. Polymerisationsdaten für *rac*-LA mit Katalysator **K20**.^[a]

Komplex	k_{app} (s ⁻¹) ^[b]	Zeit	Umsatz (%) ^[c]	M_{theo} (g mol ⁻¹) ^[d]	M_n (g mol ⁻¹) ^[e]	PD ^[e]
500	1.14×10^{-3}	25 min	62	45 000	65 000	1.5
625	8.60×10^{-4}	30 min	78	70 000	54 000	1.8
1000	4.22×10^{-4}	27 min	65	94 000	81 000	1.4
1500	2.23×10^{-4}	61 min	57	123 000	43 000	1.8
2000	1.28×10^{-4}	112 min	56	161 000	21 000	2.2

[a] Bedingungen: 150 °C, lösungsmittelfrei, nicht-gereinigtes technisches Lactid. [b] Bestimmt durch die Steigung der semilogarithmischen Auftragung der Monomerkonzentration gegen die Zeit. [c] Bestimmt durch ¹H-NMR-Spektroskopie. [d] $[M]/[I] \times \text{Molmasse LA} \times \text{Umsatz}$. [e] Bestimmt durch GPC (in THF).

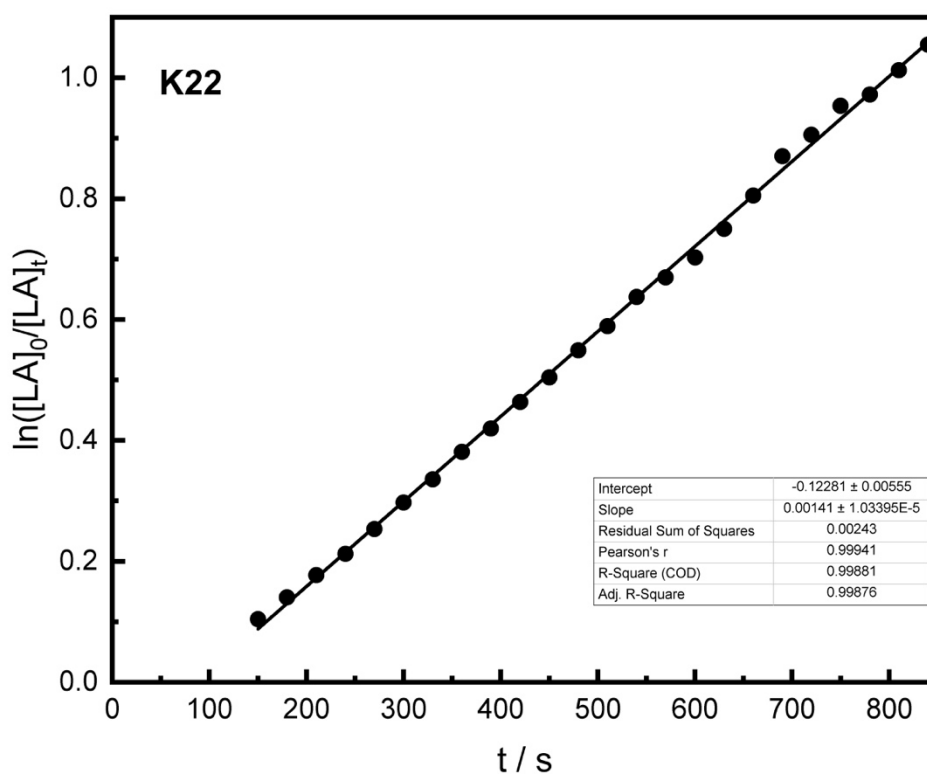


Abbildung 63. Semilogarithmische Auftragung der Polymerisation von techn. *rac*-LA $[M]/[I] = 500:1$, Initiator: **K22**; $T = 150$ °C, 260 rpm; bestimmt durch *in situ*-Raman-Spektroskopie.

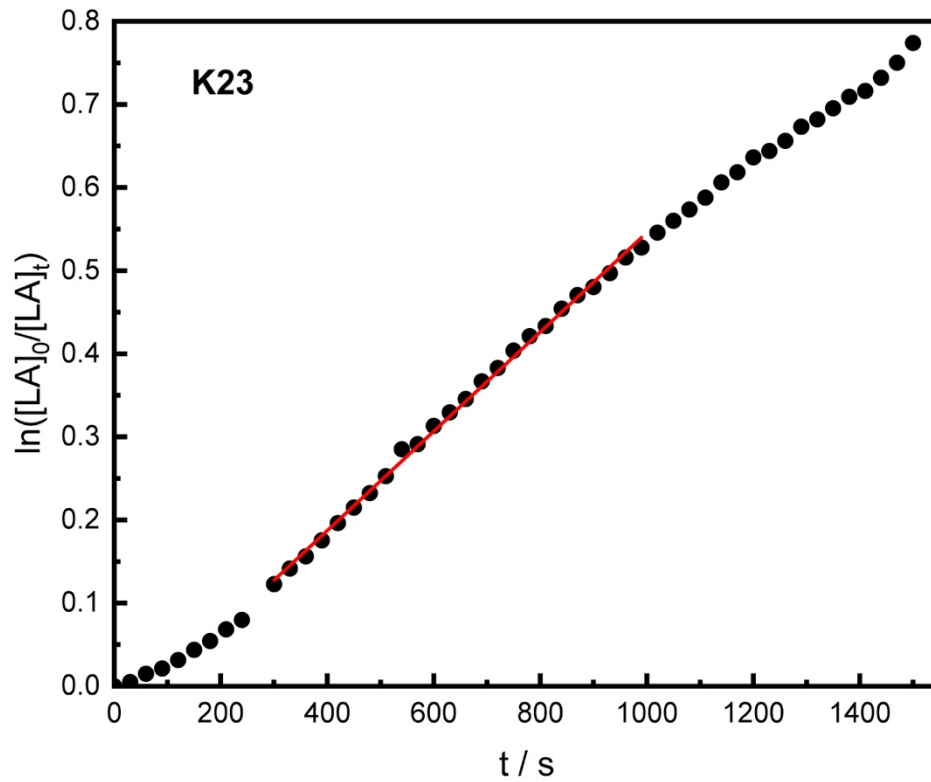


Abbildung 64. Semilogarithmische Auftragung der Polymerisation von techn. *rac*-LA $[M]/[I] = 500:1$, Initiator: **K23**; $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$, 260 rpm; bestimmt durch *in situ*-Raman-Spektroskopie.

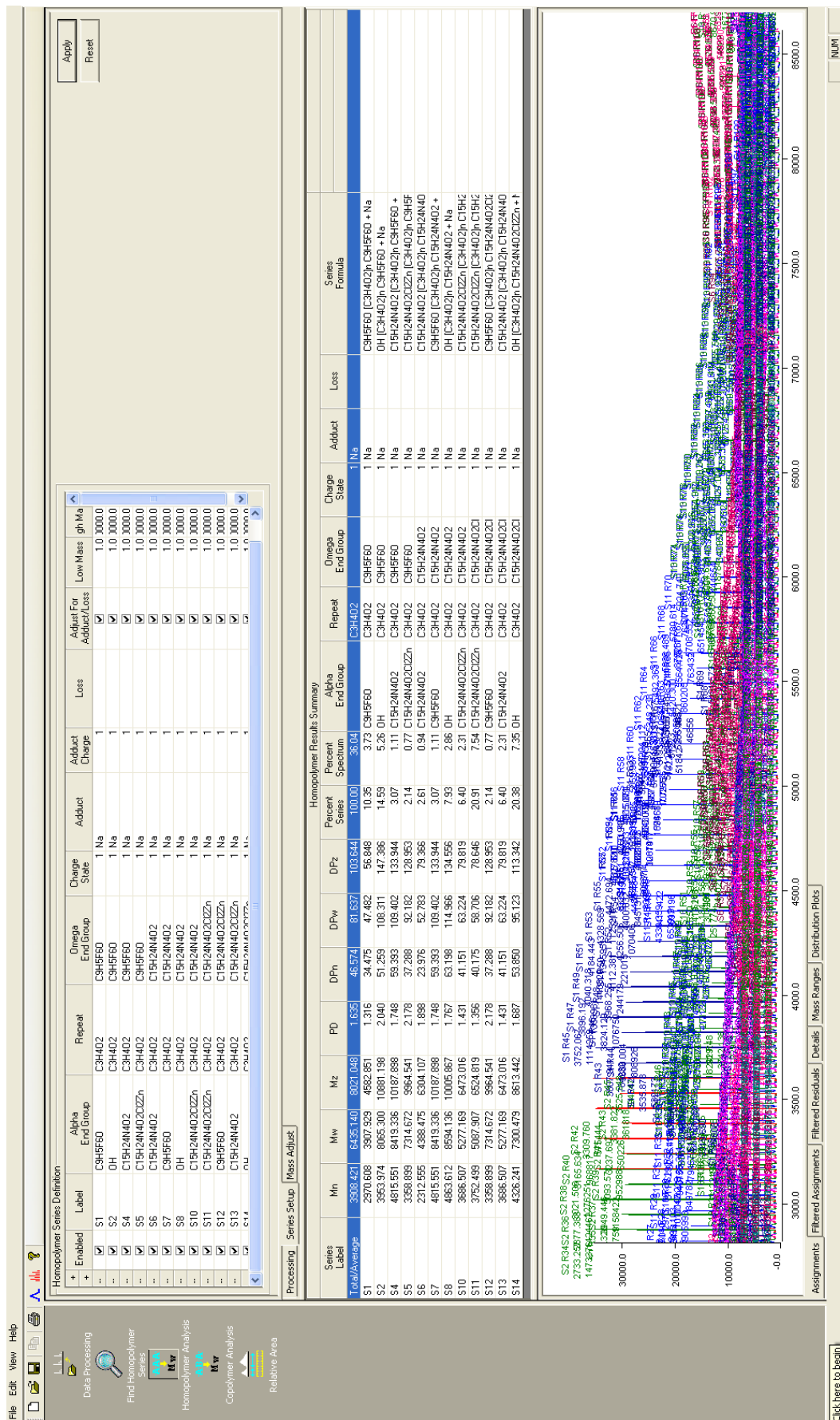


Abbildung 65. MALDI-ToF-Spektrum für des Polymers (Polymerisation initiiert durch $[\text{ZnCl}_2(\text{TMG5NMe}_2\text{asme})]$ (**K13**) und dem Koinitiator 3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl]methanol ($[\text{M}]/[\text{I}]/[\text{Ko-I}] = 100:1:1$, 150°C , 260 rpm, 1.5 min, 79 % Umsatz, techn. LA, $M_n = 17\,000\text{ g mol}^{-1}$, $PD = 1.2$)).

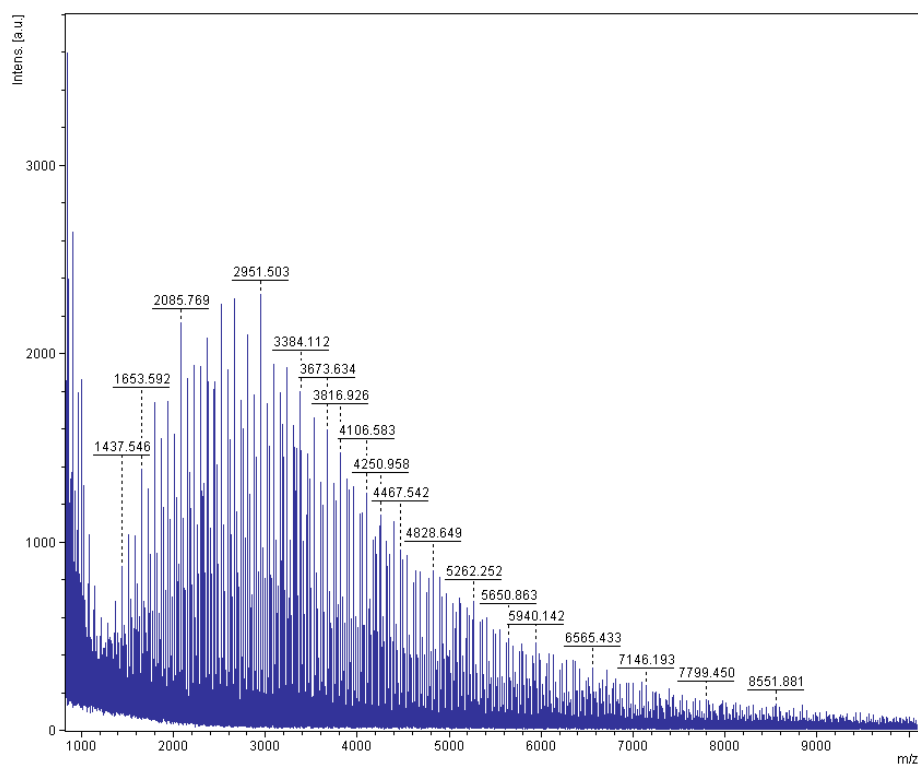


Abbildung 66. MALDI-ToF-Spektrum von PLA erhalten durch Polymerisation von *rac*-LA und **K22** bei einem Verhältnis von 70:1 bei 150 °C und 260 rpm. Ligand ($C_{12}H_{13}N_2O_3$) = 11.15 %, OH = 11.18 %, Zink + Ligand ($C_{12}H_{13}N_2O_3Zn$) = 25.44 %, Acetat ($C_2H_3O_2$) = 33.23 %.

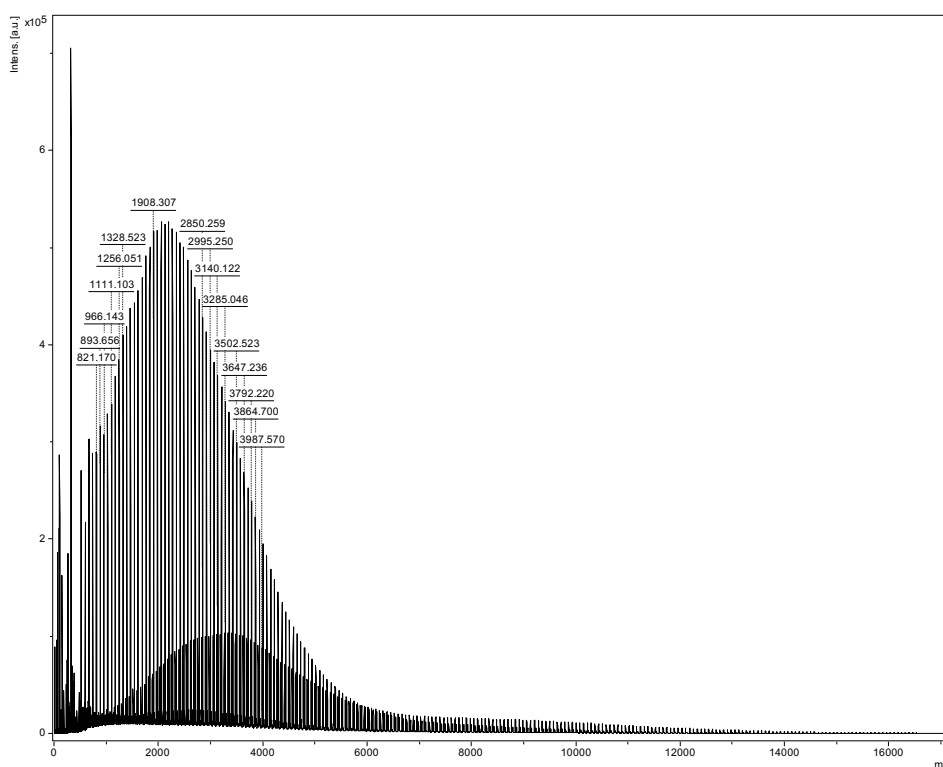


Abbildung 67. MALDI-ToF-Spektrum von PLA erhalten durch Polymerisation von *rac*-LA und **K25** bei einem Verhältnis von 100:1 bei 26 °C in $CDCl_3$.

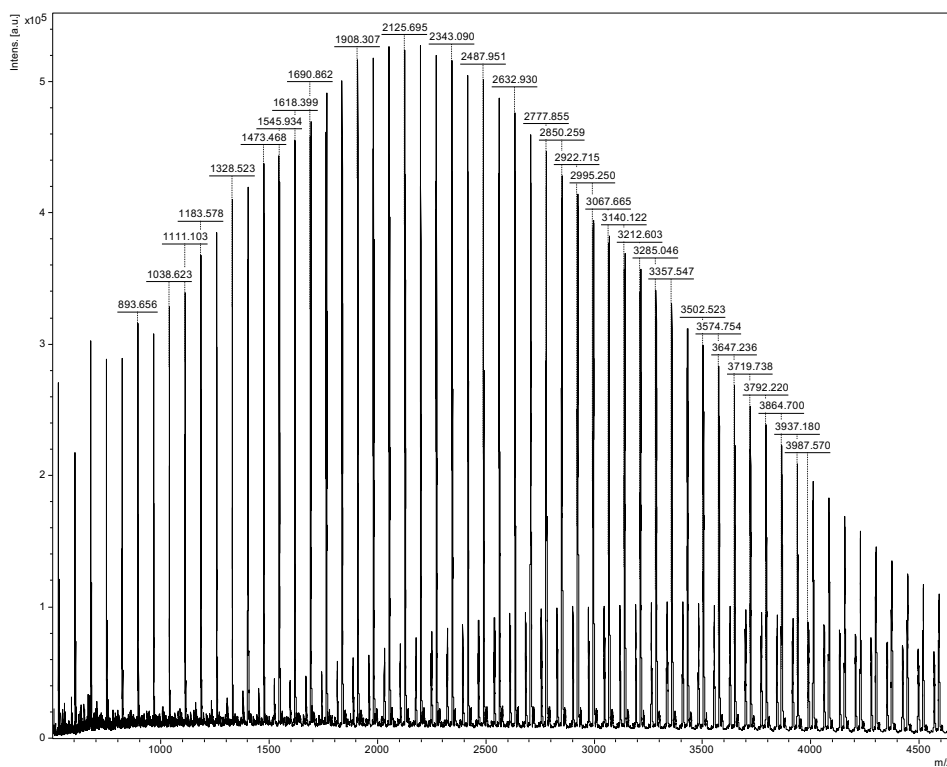


Abbildung 68. MALDI-ToF-Spektrum von PLA erhalten durch Polymerisation von *rac*-LA und **K25** bei einem Verhältnis von 100:1 bei 26 °C in CDCl₃.

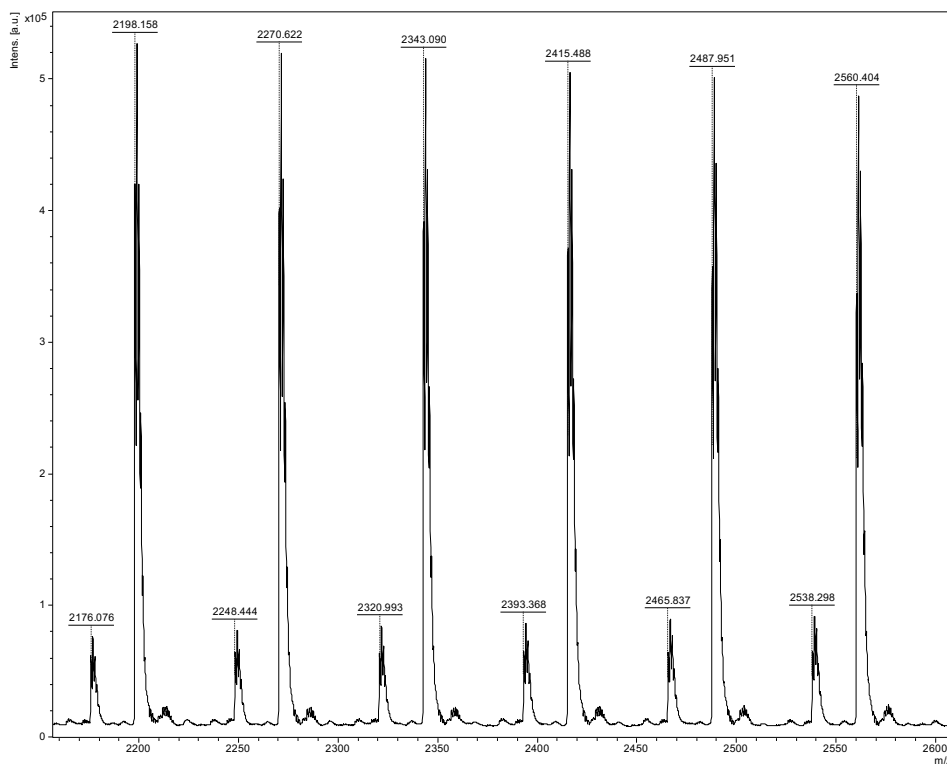


Abbildung 69. MALDI-ToF-Spektrum von PLA erhalten durch Polymerisation von *rac*-LA und **K25** bei einem Verhältnis von 100:1 bei 26 °C in CDCl₃.

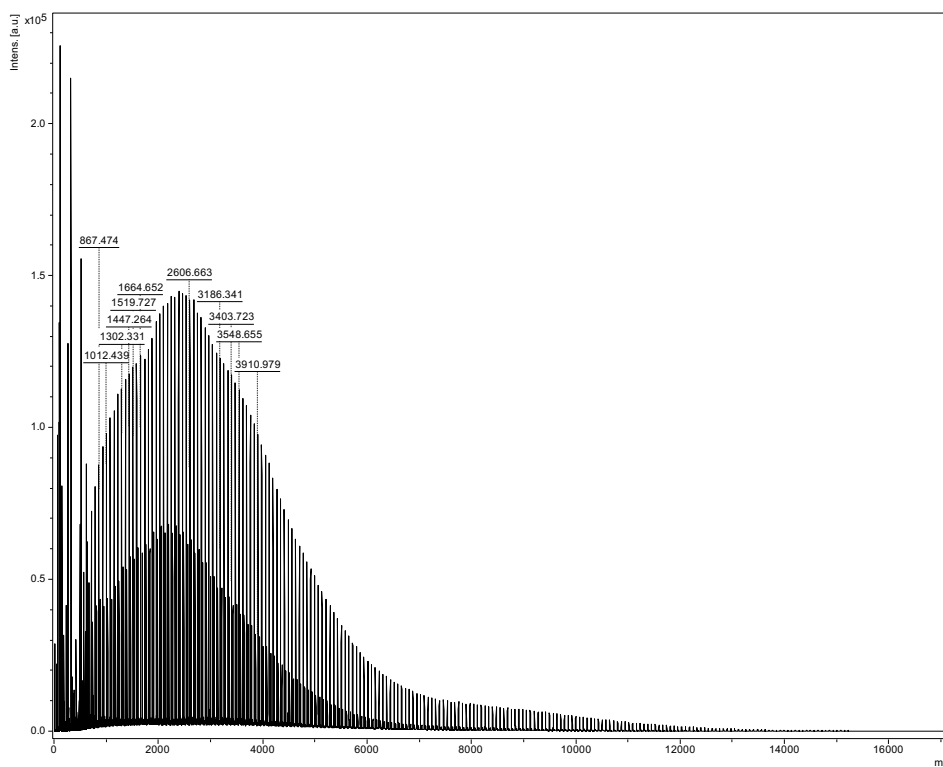


Abbildung 70. MALDI-ToF-Spektrum von PLA erhalten durch Polymerisation von *rac*-LA und **K26** bei einem Verhältnis von 100:1 bei 26 °C in CDCl₃.

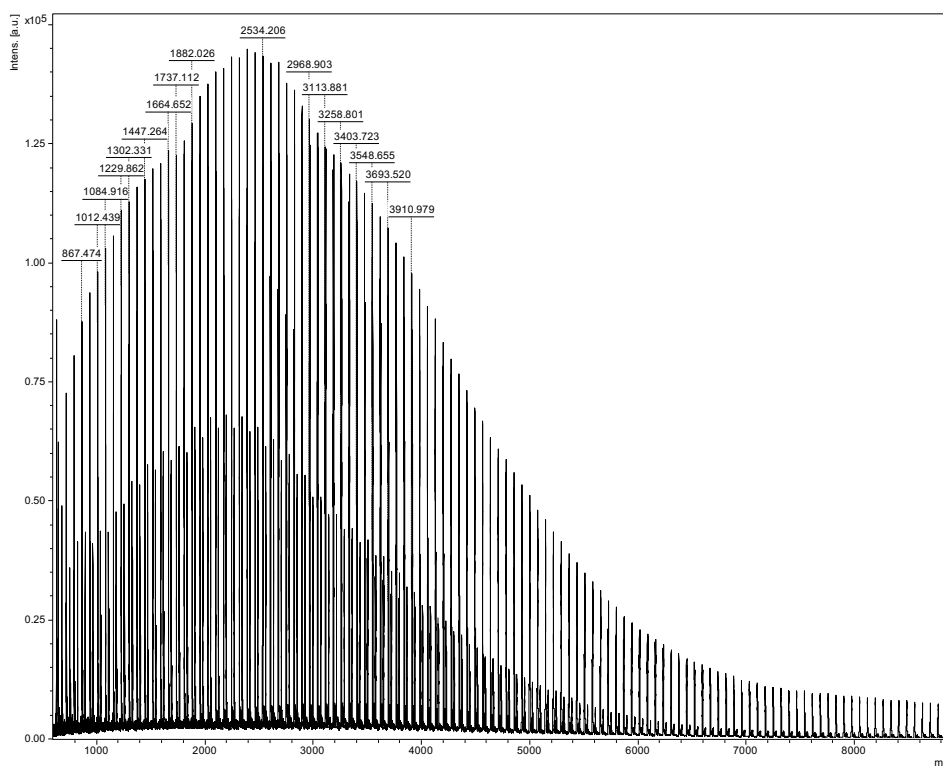


Abbildung 71. MALDI-ToF-Spektrum von PLA erhalten durch Polymerisation von *rac*-LA und **K26** bei einem Verhältnis von 100:1 bei 26 °C in CDCl₃.

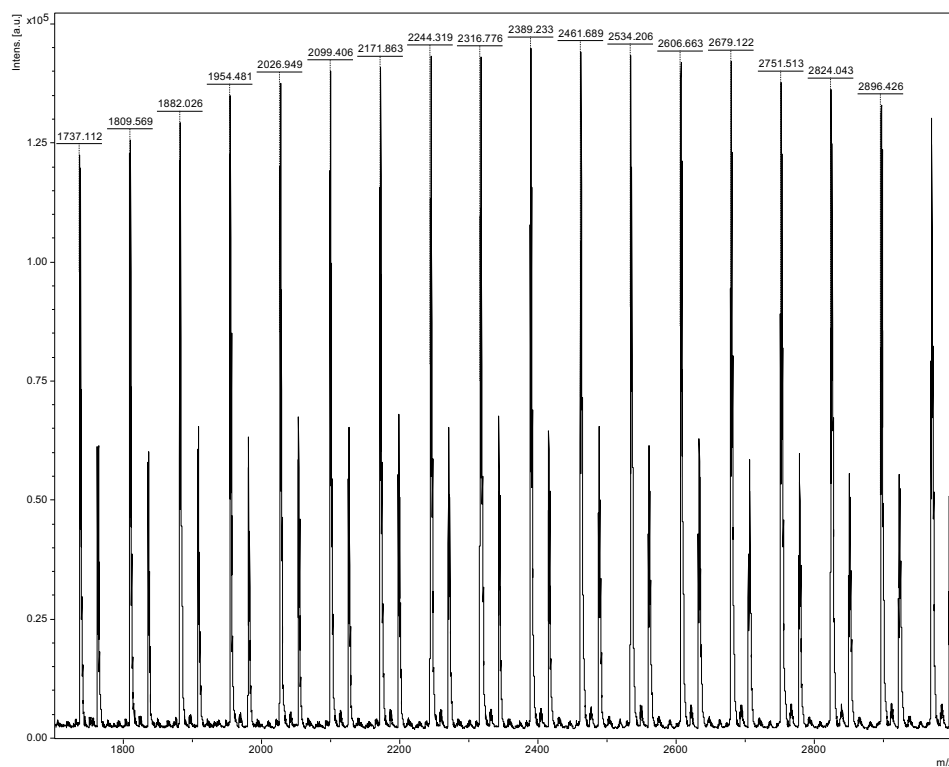


Abbildung 72. MALDI-ToF-Spektrum von PLA erhalten durch Polymerisation von *rac*-LA und **K26** bei einem Verhältnis von 100:1 bei 26 °C in CDCl₃.

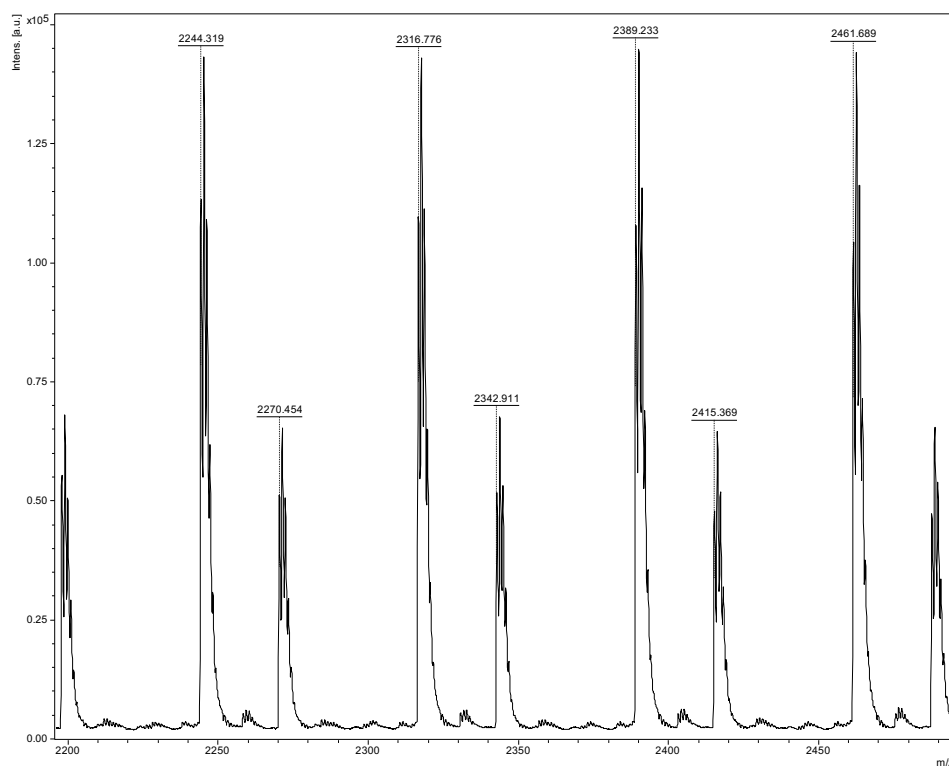


Abbildung 73. MALDI-ToF-Spektrum von PLA erhalten durch Polymerisation von *rac*-LA und **K26** bei einem Verhältnis von 100:1 bei 26 °C in CDCl₃.

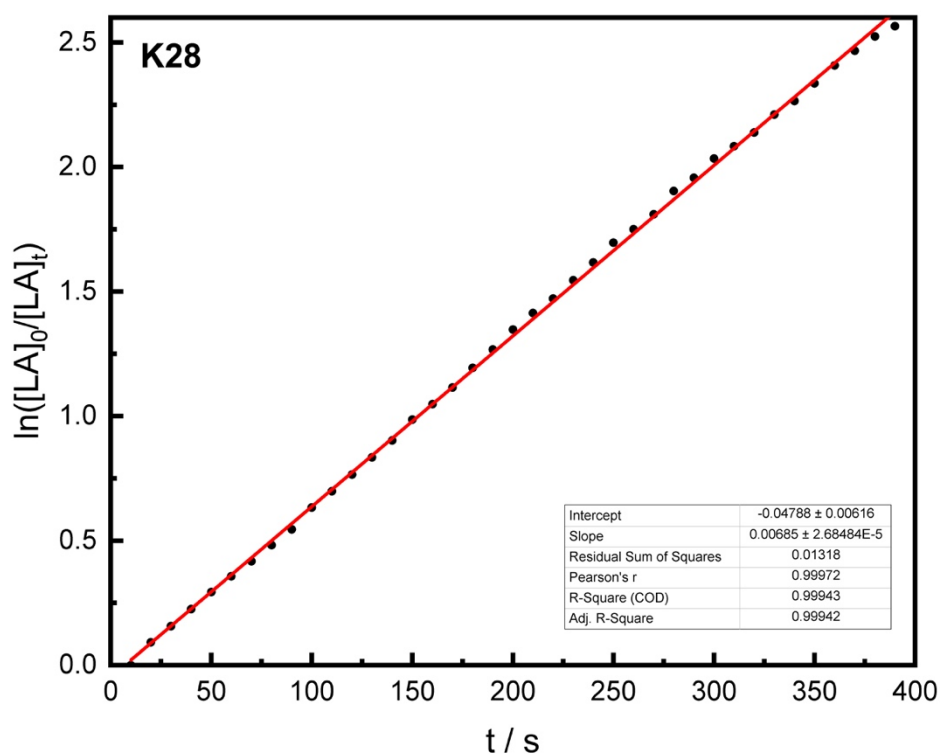


Abbildung 74. Semilogarithmische Auftragung der Polymerisation von subl. *rac*-LA [M]/[I] = 1600:1 pro Komplex, Initiator: **K28**; $T = 26\text{ }^{\circ}\text{C}$, CDCl_3 ; bestimmt durch *in situ*- ^1H -NMR-Spektroskopie.

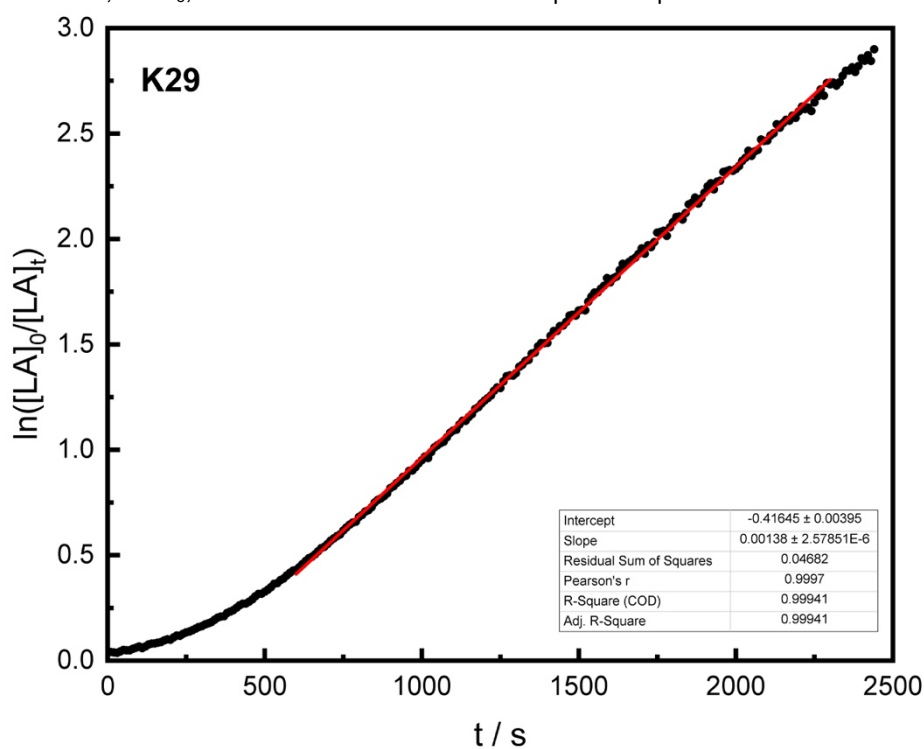


Abbildung 75. Semilogarithmische Auftragung der Polymerisation von subl. *rac*-LA [M]/[I] = 800:1 pro Komplex, Initiator: **K29**; $T = 26\text{ }^{\circ}\text{C}$, CDCl_3 ; bestimmt durch *in situ*- ^1H -NMR-Spektroskopie.

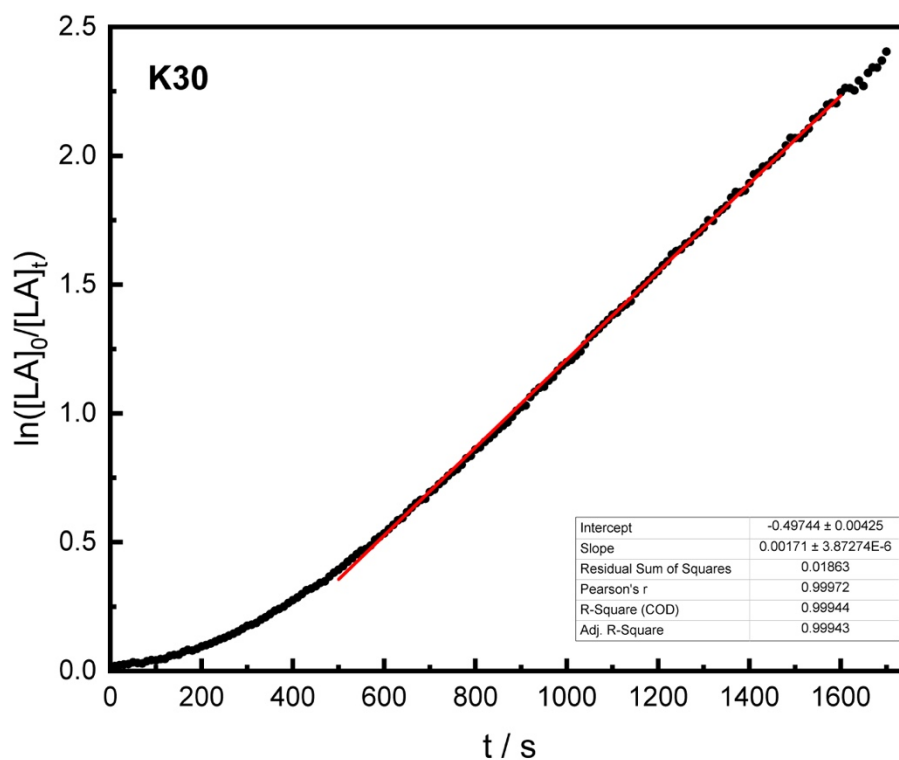


Abbildung 76. Semilogarithmische Auftragung der Polymerisation von subl. *rac*-LA $[M]/[I] = 800:1$ pro Komplex, Initiator: **K30**; $T = 26\text{ }^{\circ}\text{C}$, CDCl_3 ; bestimmt durch *in situ*- ^1H -NMR-Spektroskopie.

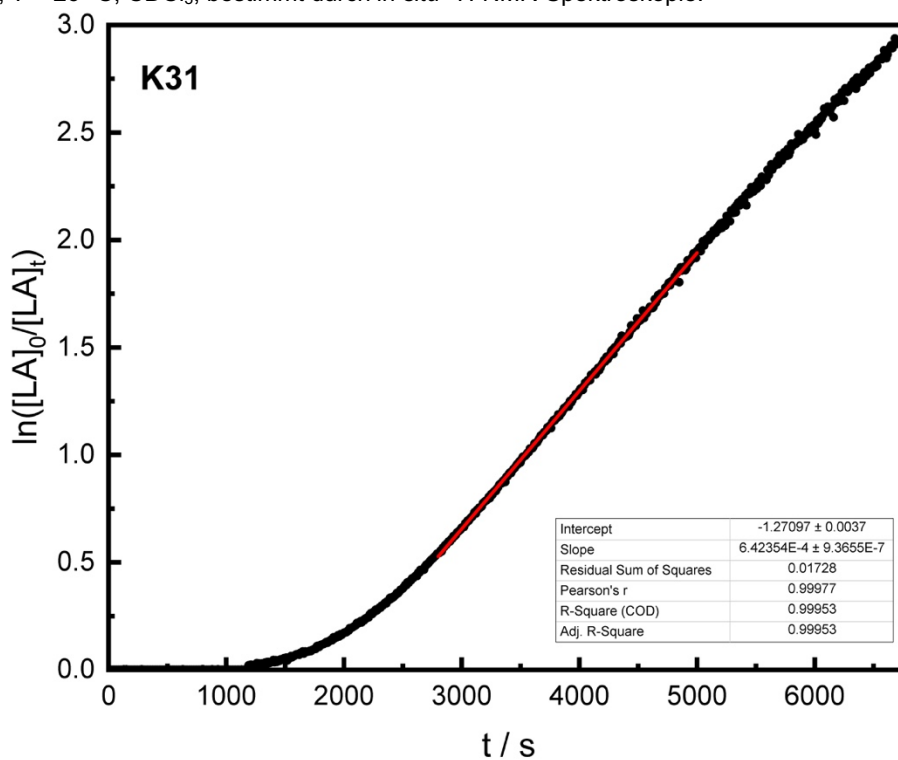


Abbildung 77. Semilogarithmische Auftragung der Polymerisation von subl. *rac*-LA $[M]/[I] = 800:1$ pro Komplex, Initiator: **K31**; $T = 26\text{ }^{\circ}\text{C}$, CDCl_3 ; bestimmt durch *in situ*- ^1H -NMR-Spektroskopie.

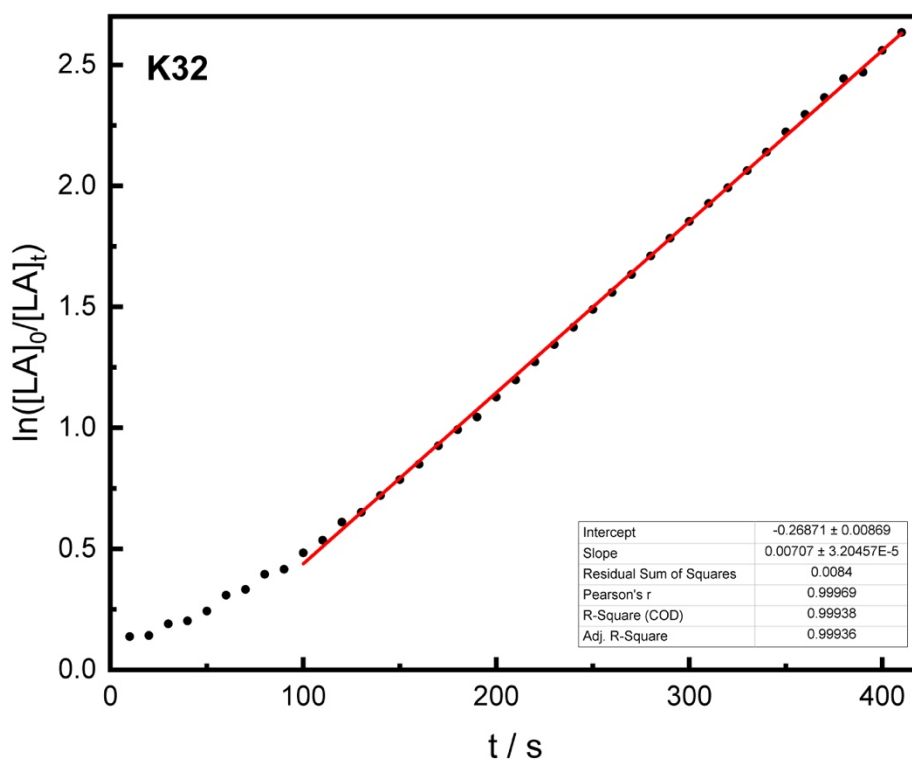


Abbildung 78. Semilogarithmische Auftragung der Polymerisation von subl. *rac*-LA $[M]/[I] = 800:1$ pro Komplex, Initiator: **K32**; $T = 26\text{ }^{\circ}\text{C}$, CDCl_3 ; bestimmt durch *in situ*- ^1H -NMR-Spektroskopie.

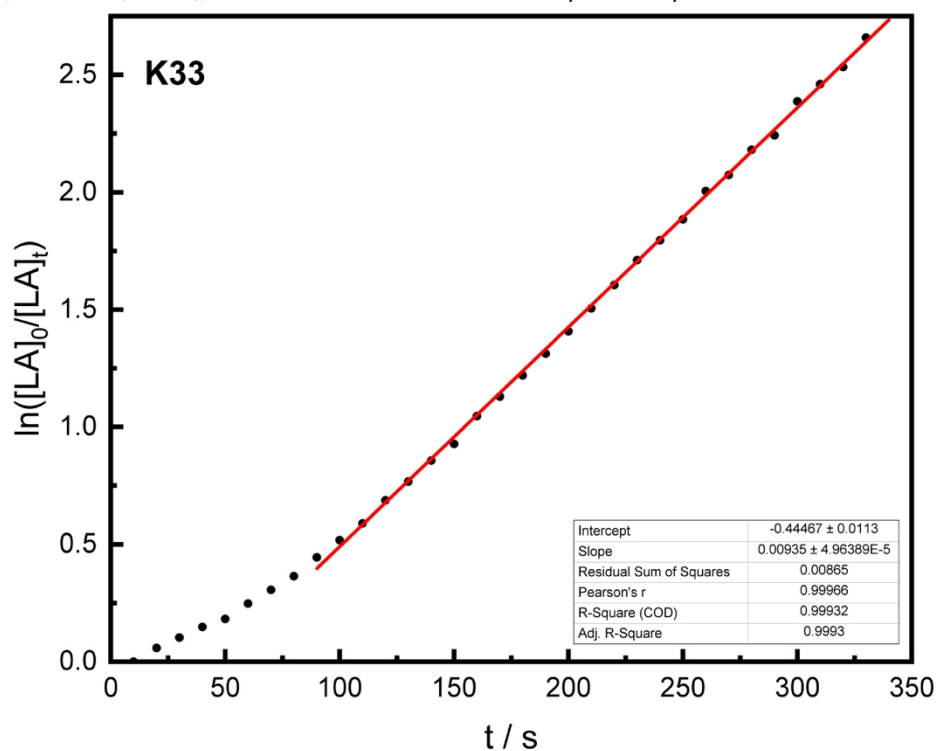


Abbildung 79. Semilogarithmische Auftragung der Polymerisation von subl. *rac*-LA $[M]/[I] = 800:1$ pro Komplex, Initiator: **K33**; $T = 26\text{ }^{\circ}\text{C}$, CDCl_3 ; bestimmt durch *in situ*- ^1H -NMR-Spektroskopie.

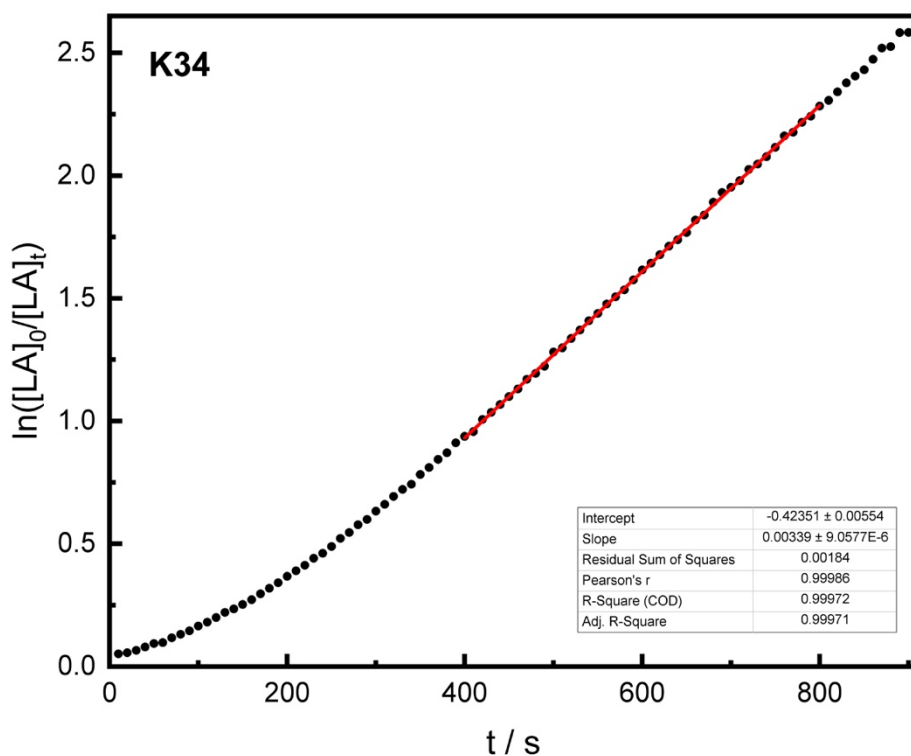


Abbildung 80. Semilogarithmische Auftragung der Polymerisation von subl. *rac*-LA $[M]/[I] = 800:1$ pro Komplex, Initiator: **K34**; $T = 26\text{ }^{\circ}\text{C}$, CDCl_3 ; bestimmt durch *in situ*- ^1H -NMR-Spektroskopie.

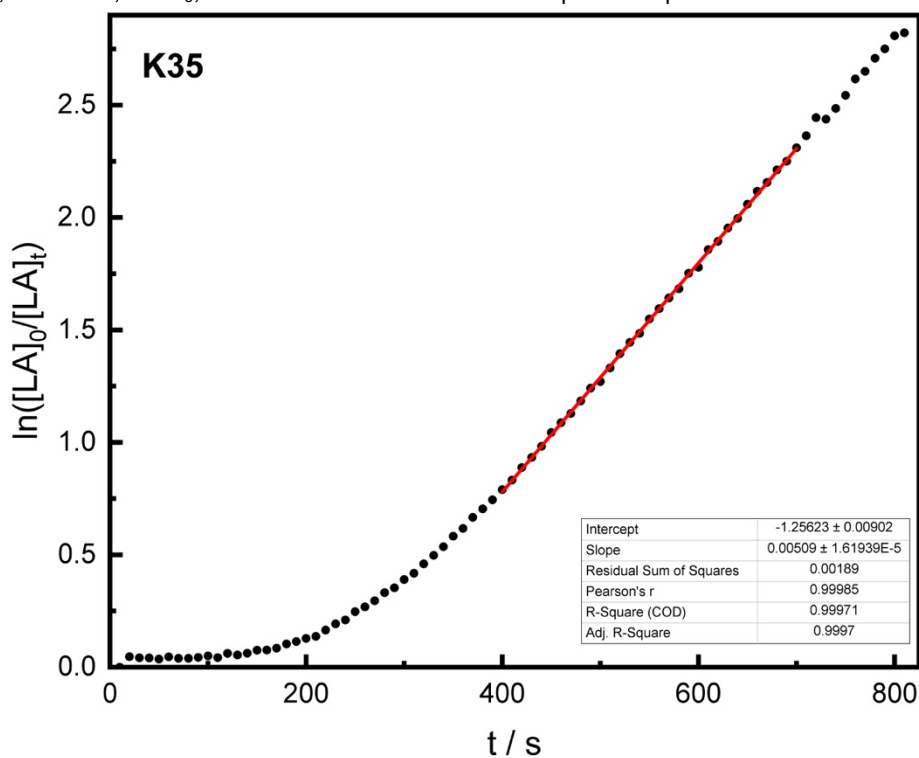


Abbildung 81. Semilogarithmische Auftragung der Polymerisation von subl. *rac*-LA $[M]/[I] = 800:1$ pro Komplex, Initiator: **K35**; $T = 26\text{ }^{\circ}\text{C}$, CDCl_3 ; bestimmt durch *in situ*- ^1H -NMR-Spektroskopie.

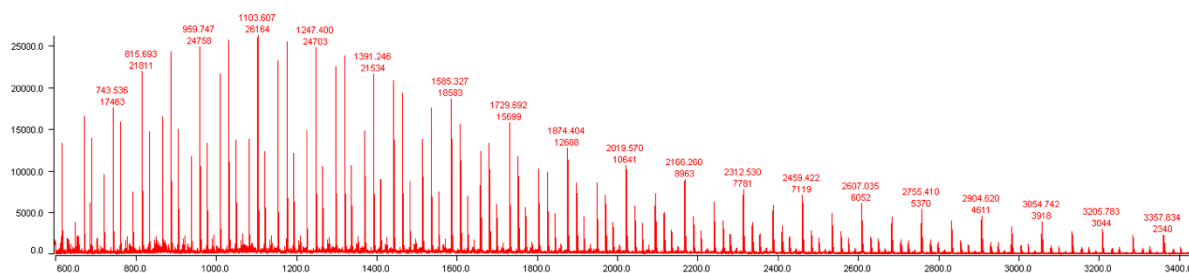


Abbildung 82. MALDI-ToF-Spektrum von L-PLA erhalten durch Polymerisation von L-LA und **K28** bei einem Verhältnis von 50:1 bei 25 °C in CH₂Cl₂.

Tabelle 21. MALDI-ToF-Ergebnisse der Polymere erhalten durch Polymerisation von L-LA und **K28–K35** bei einem Verhältnis von 50:1 bei 25 °C in CH₂Cl₂.

	Alkoholat (C ₈ H ₉ O)	Ligand (C ₉ H ₁₇ N ₂ O bzw. C ₁₀ H ₁₉ N ₂ O)	Zn + Ligand (C ₉ H ₁₇ N ₂ OZn bzw. C ₁₀ H ₁₉ N ₂ OZn)
K28	22.54 %	14.05 %	34.81 %
K29	20.91 %	15.04 %	30.77 %
K30	13.99 %	16.92 %	39.34 %
K31	9.32 %	20.01 %	32.84 %
K32	15.13 %	17.59 %	26.15 %
K33	12.40 %	25.33 %	20.34 %
K34	11.86 %	27.16 %	23.53 %
K35	19.35 %	36.13 %	21.95 %

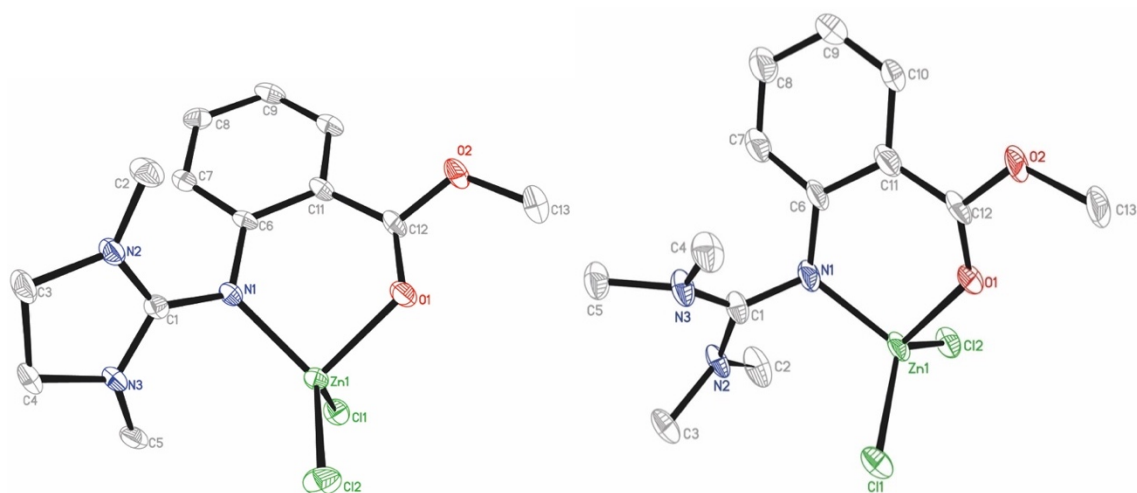


Abbildung 83. Molekülstrukturen von $[\text{ZnCl}_2(\text{DMEGasme})]$ (**K1**, links) und $[\text{ZnCl}_2(\text{TMGasme})]$ (**K2**, rechts). Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

	K1	K2
Identifikationsnummer	a15_a88c_pl	a15_a89a_pl
Summenformel	$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_2\text{Zn}$	$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_2\text{Zn}$
Molmasse $[\text{g mol}^{-1}]$	383.57	385.58
Kristallgröße [mm]	0.21 x 0.18 x 0.14	0.39 x 0.17 x 0.05
Temperatur [K]	100(2)	100(2)
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$I2/c$
a [Å]	11.040(2)	14.547(4)
b [Å]	16.846(4)	9.128(2)
c [Å]	8.545(2)	25.552(7)
α [°]	90	90
β [°]	91.410(4)	95.596(13)
γ [°]	90	90
V [Å ³]	1588.7(6)	3376.8(15)
Z	4	8
$\rho_{\text{calc.}}$ $[\text{g cm}^{-3}]$	1.604	1.517
μ $[\text{mm}^{-1}]$	1.888	1.777
λ [Å]	0.71073	0.71073
$F(000)$	784	1584
hkl Bereich	$-13 \leq h \leq 13,$ $-19 \leq k \leq 21,$ $-10 \leq l \leq 10$	$-19 \leq h \leq 19,$ $-12 \leq k \leq 12,$ $-33 \leq l \leq 33$
Zahl der gemessenen Reflexe	11 703	21 315
Zahl unabhängiger Reflexe	3164	4023
$R_{\text{int.}}$	0.1172	0.1838
Parameter	193	195
R_1 $[\geq 2\sigma(I)]$	0.0514	0.0836
wR_2 (alle Daten)	0.1133	0.2275
Goodness-of-fit für F^2	0.930	1.009
Restelektronendichte (max. und min.) $[\text{eÅ}^{-3}]$	1.614, -1.083	2.249, -2.908

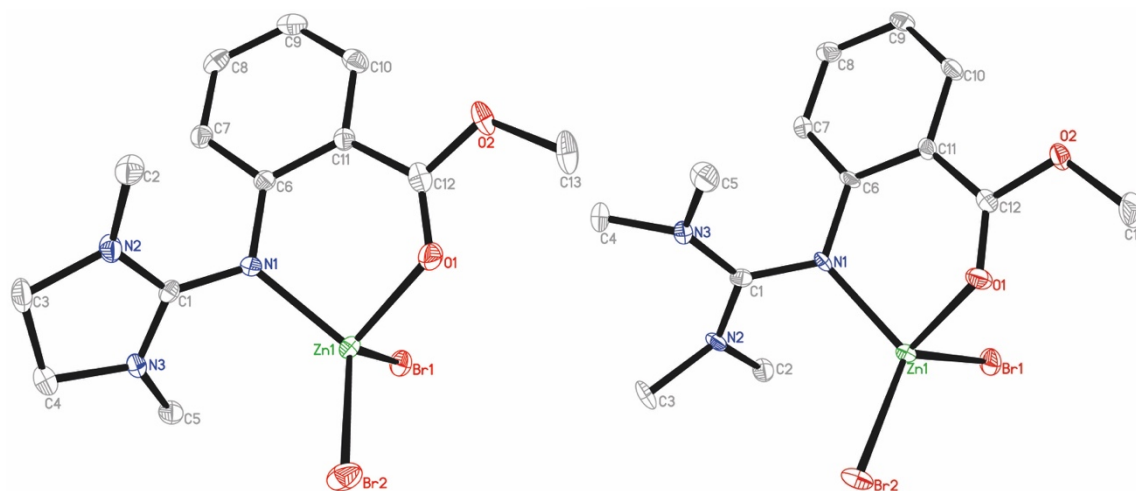


Abbildung 84. Molekülstrukturen von $[\text{ZnBr}_2(\text{DMEGasme})]$ (**K3**, links) und $[\text{ZnBr}_2(\text{TMGasme})]$ (**K4**, rechts). Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

	K3	K4
Identifikationsnummer	a16_a07_sada	a15_a89a_pl
Summenformel	$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{Br}_2\text{N}_3\text{O}_2\text{Zn}$	$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{Br}_2\text{N}_3\text{O}_2\text{Zn}$
Molmasse [g mol^{-1}]	472.49	474.50
Kristallgröße [mm]	0.30 x 0.20 x 0.17	0.30 x 0.28 x 0.25
Temperatur [K]	100(2)	100(2)
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/c$
a [Å]	11.2603(12)	11.3598(16)
b [Å]	17.1350(19)	9.0397(13)
c [Å]	8.6889(9)	18.6200(18)
α [°]	90	90
β [°]	91.809(2)	114.013(6)
γ [°]	90	90
V [Å ³]	1675.6(3)	1746.6(4)
Z	4	4
$\rho_{\text{calc.}}$ [g cm^{-3}]	1.873	1.804
μ [mm^{-1}]	6.241	5.988
λ [Å]	0.71073	0.71073
$F(000)$	928	936
hkl Bereich	$-14 \leq h \leq 14,$ $-22 \leq k \leq 22,$ $-11 \leq l \leq 11$	$-15 \leq h \leq 15,$ $-12 \leq k \leq 12,$ $-22 \leq l \leq 24$
Zahl der gemessenen Reflexe	22 208	18 029
Zahl unabhängiger Reflexe	3995	4414
$R_{\text{int.}}$	0.0779	0.0919
Parameter	193	195
R_1 [$I \geq 2\sigma(I)$]	0.0312	0.0396
wR_2 (alle Daten)	0.0841	0.0883
Goodness-of-fit für F^2	1.045	1.016
Restelektronendichte (max. und min.) [eÅ^{-3}]	0.787, -0.760	0.752, -0.895

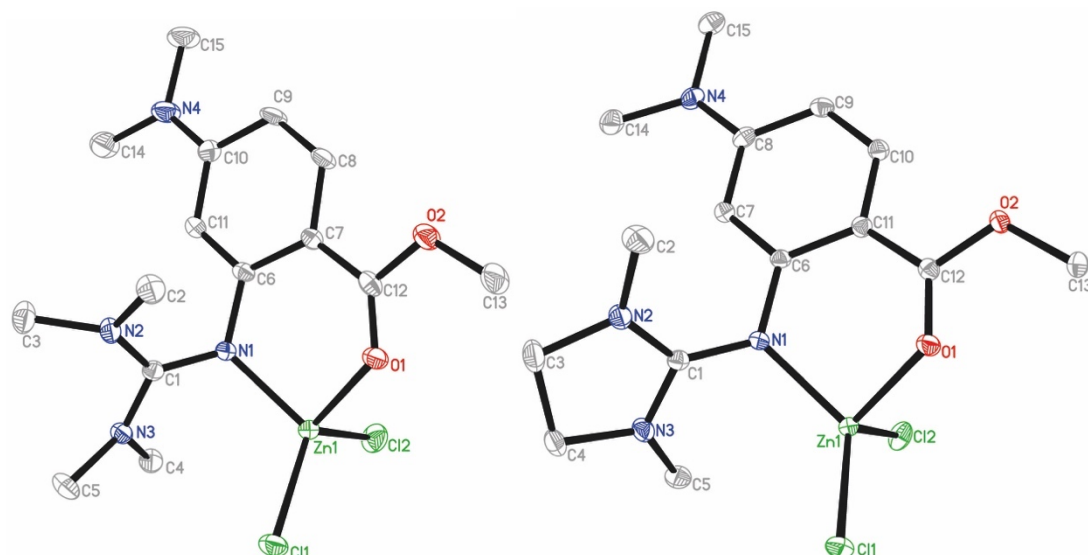


Abbildung 85. Molekülstrukturen von $[\text{ZnCl}_2(\text{TMG4NMe}_2\text{asme})]$ (**K5**, links) und $[\text{ZnCl}_2(\text{DMEG4NMe}_2\text{asme})]$ (**K6**, rechts). Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

	K5	K6
Identifikationsnummer	q17_a14sadm	n17_b74sad
Summenformel	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_2\text{Zn}$	$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_2\text{Zn}$
Molmasse $[\text{g mol}^{-1}]$	428.65	426.64
Kristallgröße [mm]	$0.48 \times 0.25 \times 0.23$	$0.18 \times 0.16 \times 0.15$
Temperatur [K]	100(2)	100(2)
Kristallsystem	Orthorhombisch	Monoklin
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	<i>P2₁/n</i>
<i>a</i> [Å]	15.010(2)	8.735(3)
<i>b</i> [Å]	12.9027(19)	12.707(4)
<i>c</i> [Å]	20.065(3)	16.829(5)
α [°]	90	90
β [°]	90	93.918(5)
γ [°]	90	90
<i>V</i> [Å ³]	3886.0(10)	1863.7(10)
<i>Z</i>	8	4
$\rho_{\text{calc.}}$ $[\text{g cm}^{-3}]$	1.465	1.521
μ $[\text{mm}^{-1}]$	1.554	1.620
λ [Å]	0.71073	0.71073
<i>F</i> (000)	1776	880
<i>hkl</i> Bereich	$-18 \leq h \leq 18,$ $-16 \leq k \leq 16,$ $-25 \leq l \leq 25$	$-12 \leq h \leq 11,$ $-18 \leq k \leq 17,$ $-24 \leq l \leq 24$
Zahl der gemessenen Reflexe	44 769	28 001
Zahl unabhängiger Reflexe	3991	5626
<i>R</i> _{int.}	0.0983	0.0663
Parameter	224	222
<i>R</i> ₁ [$\geq 2\sigma(I)$]	0.0359	0.0353
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.0877	0.0908
Goodness-of-fit für <i>F</i> ²	1.038	1.058
Restelektronendichte (max. und min.) $[\text{eÅ}^{-3}]$	0.500, -0.453	0.583, -0.357

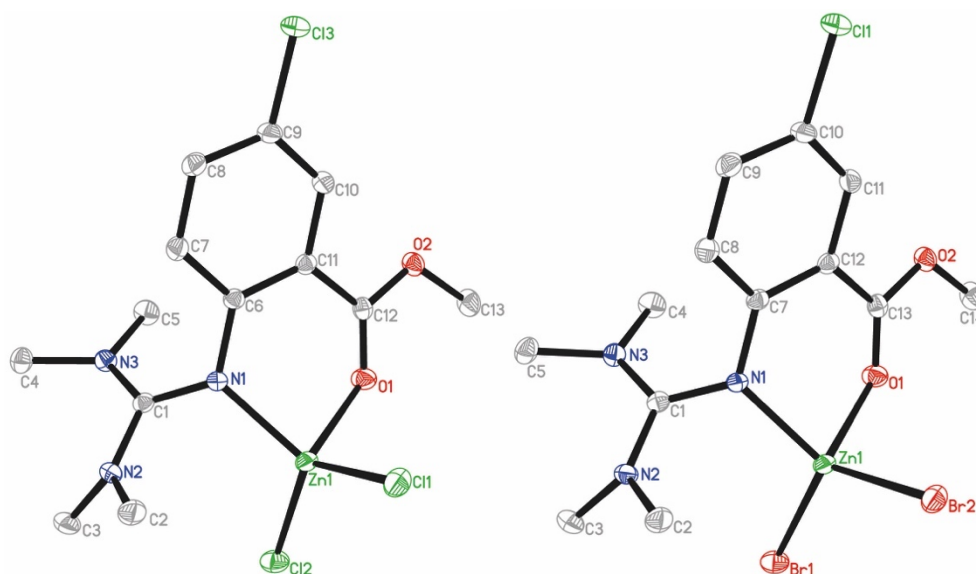


Abbildung 86. Molekülstrukturen von $[\text{ZnCl}_2(\text{TMG5Clasme})]$ (**K7**, links) und $[\text{ZnBr}_2(\text{TMG5Clasme})]$ (**K8**, rechts). Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

	K7	K8
Identifikationsnummer	n17_a41sad	n17_a52sad
Summenformel	$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{Cl}_3\text{N}_3\text{O}_2\text{Zn}$	$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{ClN}_3\text{O}_2\text{Zn}$
Molmasse $[\text{g mol}^{-1}]$	420.02	508.94
Kristallgröße [mm]	0.25 x 0.14 x 0.13	0.22 x 0.20 x 0.17
Temperatur [K]	100(2)	100(2)
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P2_1/n$
a [Å]	9.4998(4)	9.6149(6)
b [Å]	16.0292(7)	16.1881(10)
c [Å]	11.7929(5)	12.0210(8)
α [°]	90	90
β [°]	105.0450(10)	103.9000(10)
γ [°]	90	90
V [Å ³]	1734.20(13)	1816.2(2)
Z	4	4
$\rho_{\text{calc.}}$ $[\text{g cm}^{-3}]$	1.609	1.861
μ $[\text{mm}^{-1}]$	1.886	5.907
λ [Å]	0.71073	0.71073
$F(000)$	856	1000
hkl Bereich	$-13 \leq h \leq 13,$ $-22 \leq k \leq 23,$ $-16 \leq l \leq 16$	$-12 \leq h \leq 12,$ $-21 \leq k \leq 21,$ $-15 \leq l \leq 15$
Zahl der gemessenen Reflexe	26 252	24 298
Zahl unabhängiger Reflexe	5186	4329
$R_{\text{int.}}$	0.0320	0.0266
Parameter	204	204
R_1 $[I \geq 2\sigma(I)]$	0.0274	0.0181
wR_2 (alle Daten)	0.0667	0.0427
Goodness-of-fit für F^2	1.071	1.032
Restelektronendichte (max. und min.) $[\text{eÅ}^{-3}]$	0.514, -0.308	0.366, -0.275

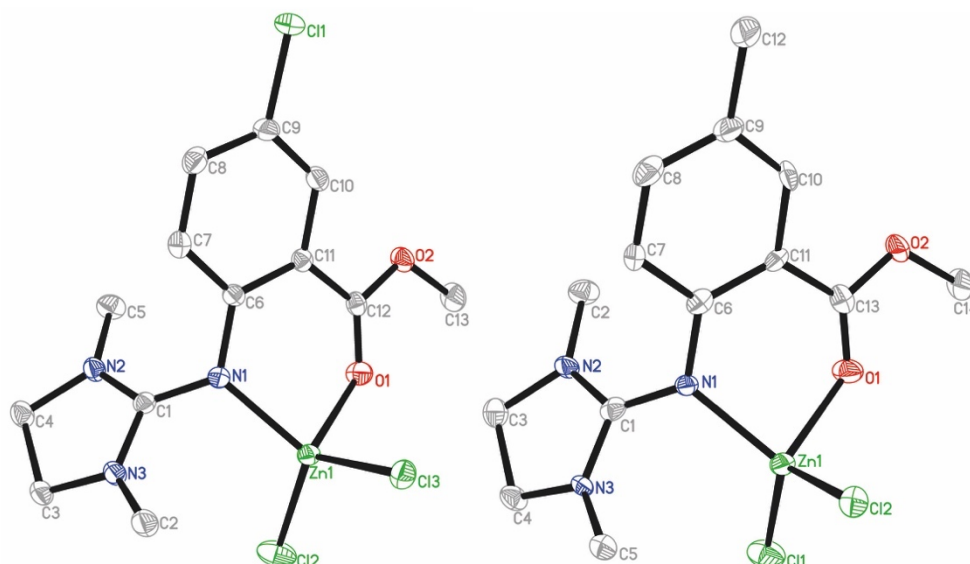


Abbildung 87. Molekülstrukturen von $[\text{ZnCl}_2(\text{DMEG5Clasme})]$ (**K9**, links) und $[\text{ZnCl}_2(\text{DMEG5Measme})]$ (**K10**, rechts). Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

	K9	K10
Identifikationsnummer	q17_a48sadm	sh216
Summenformel	$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{Cl}_3\text{N}_3\text{O}_2\text{Zn}$	$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_2\text{Zn}$
Molmasse [g mol^{-1}]	418.01	397.59
Kristallgröße [mm]	0.26 x 0.25 x 0.24	0.20 x 0.15 x 0.13
Temperatur [K]	100(2)	100(2)
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P2_1/n$
a [Å]	9.2423(8)	9.1782(18)
b [Å]	15.9784(13)	15.911(3)
c [Å]	11.9819(10)	12.083(2)
α [°]	90	90
β [°]	105.7310(10)	104.86(3)
γ [°]	90	90
V [Å ³]	1703.2(2)	1705.6(6)
Z	4	4
$\rho_{\text{calc.}}$ [g cm^{-3}]	1.630	1.548
μ [mm^{-1}]	1.920	1.762
λ [Å]	0.71073	0.71073
$F(000)$	848	816
hkl Bereich	-11 $\leq h \leq$ 11, -20 $\leq k \leq$ 20, -15 $\leq l \leq$ 15	-12 $\leq h \leq$ 12, -21 $\leq k \leq$ 21, -16 $\leq l \leq$ 13
Zahl der gemessenen Reflexe	20 592	8255
Zahl unabhängiger Reflexe	3583	4127
$R_{\text{int.}}$	0.0323	0.0500
Parameter	202	203
R_1 [$\geq 2\sigma(I)$]	0.0239	0.0417
wR_2 (alle Daten)	0.0622	0.0705
Goodness-of-fit für F^2	1.028	0.814
Restelektronendichte (max. und min.) [eÅ^{-3}]	0.423, -0.229	0.436, -0.613

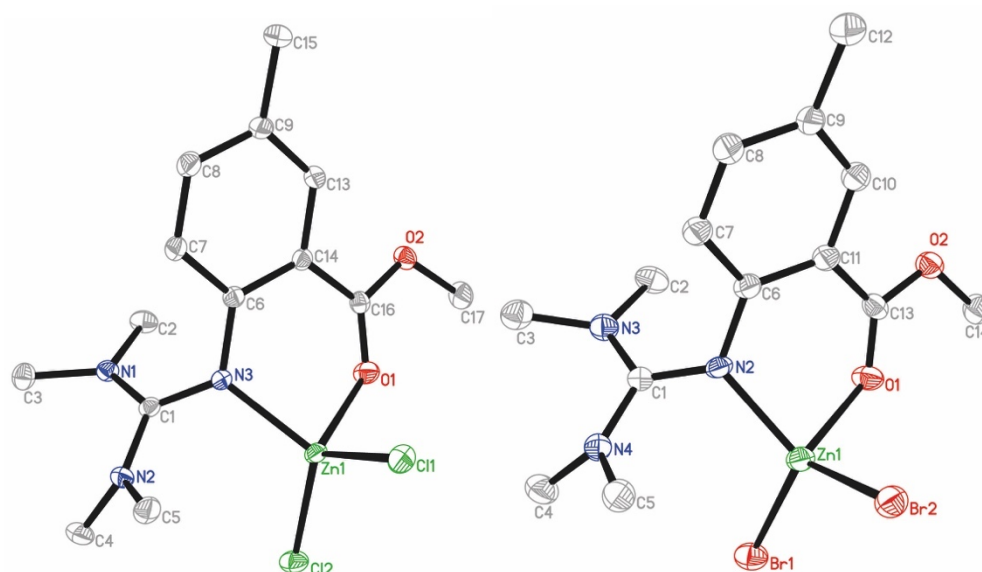


Abbildung 88. Molekülstrukturen von $[\text{ZnCl}_2(\text{TMG5Measme})]$ (**K11**, links) und $[\text{ZnBr}_2(\text{TMG5Measme})]$ (**K12**, rechts). Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

	K11	K12
Identifikationsnummer	n17_b82sad	sh00146_p21n
Summenformel	$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_2\text{Zn}$	$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{Br}_2\text{N}_3\text{O}_2\text{Zn}$
Molmasse [g mol^{-1}]	399.61	488.53
Kristallgröße [mm]	0.23 x 0.22 x 0.18	0.24 x 0.21 x 0.18
Temperatur [K]	100(2)	100(2)
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P2_1/n$
a [Å]	9.5828(4)	9.6628(19)
b [Å]	16.0067(7)	16.080(3)
c [Å]	11.7969(5)	12.081(2)
α [°]	90	90
β [°]	104.9170(10)	103.71(3)
γ [°]	90	90
V [Å ³]	1748.53(13)	1823.7(6)
Z	4	4
$\rho_{\text{kalk.}}$ [g cm^{-3}]	1.518	1.779
μ [mm^{-1}]	1.719	5.737
λ [Å]	0.71073	0.71073
$F(000)$	824	968
hkl Bereich	$-13 \leq h \leq 13,$ $-23 \leq k \leq 22,$ $-17 \leq l \leq 16$	$-13 \leq h \leq 13,$ $-22 \leq k \leq 22,$ $-17 \leq l \leq 16$
Zahl der gemessenen Reflexe	26 572	15 269
Zahl unabhängiger Reflexe	5265	5313
$R_{\text{int.}}$	0.0307	0.0411
Parameter	205	205
R_1 [$I \geq 2\sigma(I)$]	0.0261	0.0599
wR_2 (alle Daten)	0.0678	0.1741
Goodness-of-fit für F^2	1.047	1.087
Restelektronendichte (max. und min.) [eÅ^{-3}]	0.468, -0.257	1.189, -1.435

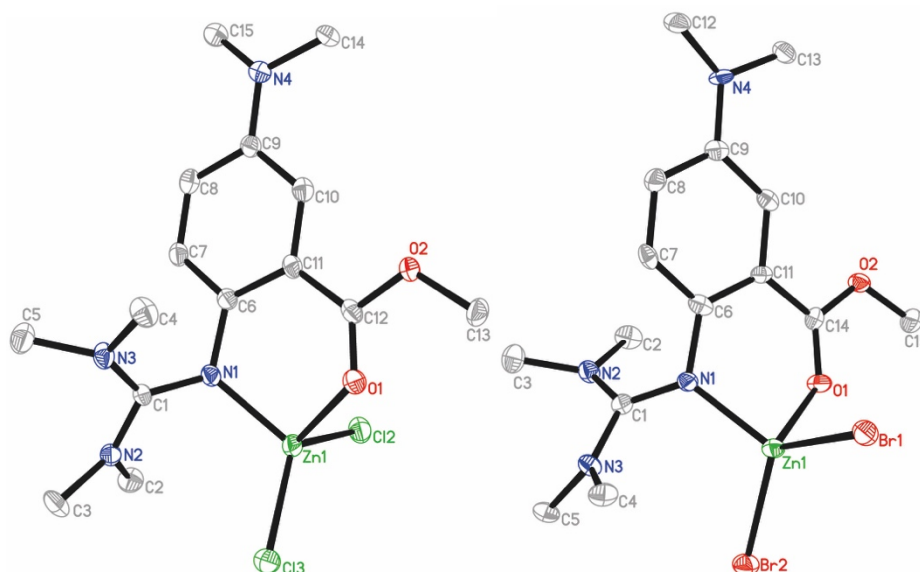


Abbildung 89. Molekülstrukturen von $[\text{ZnCl}_2(\text{TMG5NMe}_2\text{asme})]$ (**K13**, links) und $[\text{ZnBr}_2(\text{TMG5NMe}_2\text{asme})]$ (**K14**, rechts). Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

	K13	K14
Identifikationsnummer	n16_a100	q16_b10sadm
Summenformel	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_2\text{Zn}$	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{Br}_2\text{N}_4\text{O}_2\text{Zn}$
Molmasse $[\text{g mol}^{-1}]$	428.65	517.57
Kristallgröße [mm]	0.16 x 0.14 x 0.07	0.13 x 0.11 x 0.08
Temperatur [K]	100(2)	100(2)
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/c$
a [Å]	17.377(4)	17.626(6)
b [Å]	8.0888(16)	8.136(3)
c [Å]	13.258(3)	13.599(5)
α [°]	90	90
β [°]	90.439(4)	91.868(6)
γ [°]	90	90
V [Å ³]	1863.5(7)	1949.0(12)
Z	4	4
$\rho_{\text{calc.}}$ $[\text{g cm}^{-3}]$	1.528	1.764
μ $[\text{mm}^{-1}]$	1.620	5.375
λ [Å]	0.71073	0.71073
$F(000)$	888	1032
hkl Bereich	$-21 \leq h \leq 21,$ $-10 \leq k \leq 10,$ $-16 \leq l \leq 16$	$-22 \leq h \leq 21,$ $-10 \leq k \leq 10,$ $-17 \leq l \leq 17$
Zahl der gemessenen Reflexe	22 033	17 382
Zahl unabhängiger Reflexe	3855	4052
$R_{\text{int.}}$	0.0922	0.1275
Parameter	224	224
R_1 $[\geq 2\sigma(I)]$	0.0418	0.0454
wR_2 (alle Daten)	0.1039	0.0912
Goodness-of-fit für F^2	1.024	0.901
Restelektronendichte (max. und min.) $[\text{e Å}^{-3}]$	0.644, -0.385	0.938, -0.696

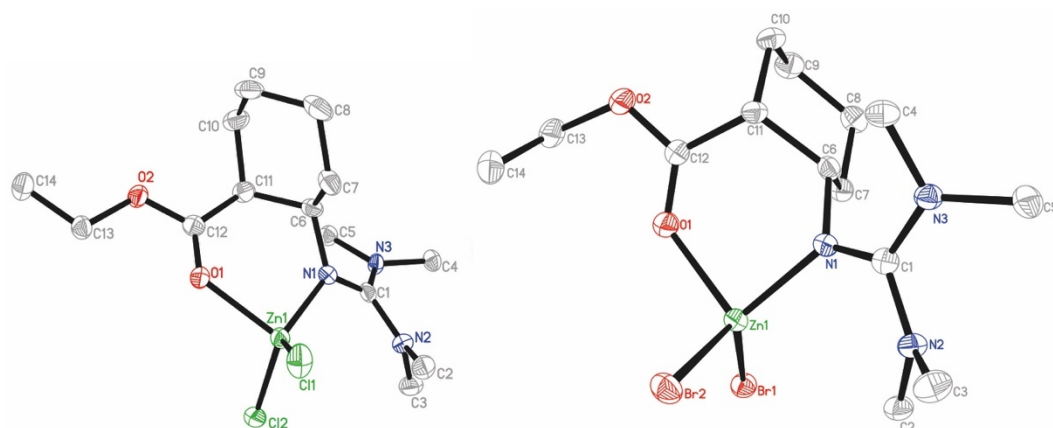


Abbildung 90. Molekülstrukturen von $[\text{ZnCl}_2(\text{TMGeech})] \cdot \text{THF}$ (**K15**, links) und $[\text{ZnBr}_2(\text{TMGeech})]$ (**K16**, rechts). Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

	K15	K16
Identifikationsnummer	sh_00201n_a	sh_00291_1_a
Summenformel	$\text{C}_{32}\text{H}_{62}\text{Cl}_4\text{N}_6\text{O}_5\text{Zn}_2$	$\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{Br}_2\text{N}_3\text{O}_2\text{Zn}$
Molmasse [g mol^{-1}]	883.42	494.58
Kristallgröße [mm]	0.24 x 0.13 x 0.07	0.24 x 0.16 x 0.12
Temperatur [K]	100	100
Kristallsystem	Monoklin	Trklin
Raumgruppe	C2/c	P-1
<i>a</i> [Å]	24.753(5)	8.3566(17)
<i>b</i> [Å]	7.9285(16)	10.130(2)
<i>c</i> [Å]	22.214(4)	12.526(3)
α [°]	90	94.89(3)
β [°]	108.06(3)	102.72(3)
γ [°]	90	113.00(3)
<i>V</i> [Å ³]	4144.6(14)	934.7(3)
<i>Z</i>	4	2
$\rho_{\text{kalk.}}$ [g cm^{-3}]	1.416	1.757
μ [mm^{-1}]	1.459	5.598
λ [Å]	0.71073	0.71073
<i>F</i> (000)	1856	496
<i>hkl</i> Bereich	$-23 \leq h \leq 32,$ $-10 \leq k \leq 10,$ $-29 \leq l \leq 25$	$-11 \leq h \leq 9,$ $-14 \leq k \leq 14,$ $-17 \leq l \leq 17$
Zahl der gemessenen Reflexe	17 028	11 759
Zahl unabhängiger Reflexe	5136	5662
<i>R</i> _{int.}	0.0554	0.0233
Parameter	249	204
<i>R</i> ₁ [$I \geq 2\sigma(I)$]	0.0389	0.0378
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.0809	0.1035
Goodness-of-fit für <i>F</i> ²	0.845	1.095
Restelektronendichte (max. und min.) [e Å^{-3}]	0.358, -0.593	0.821, -1.167

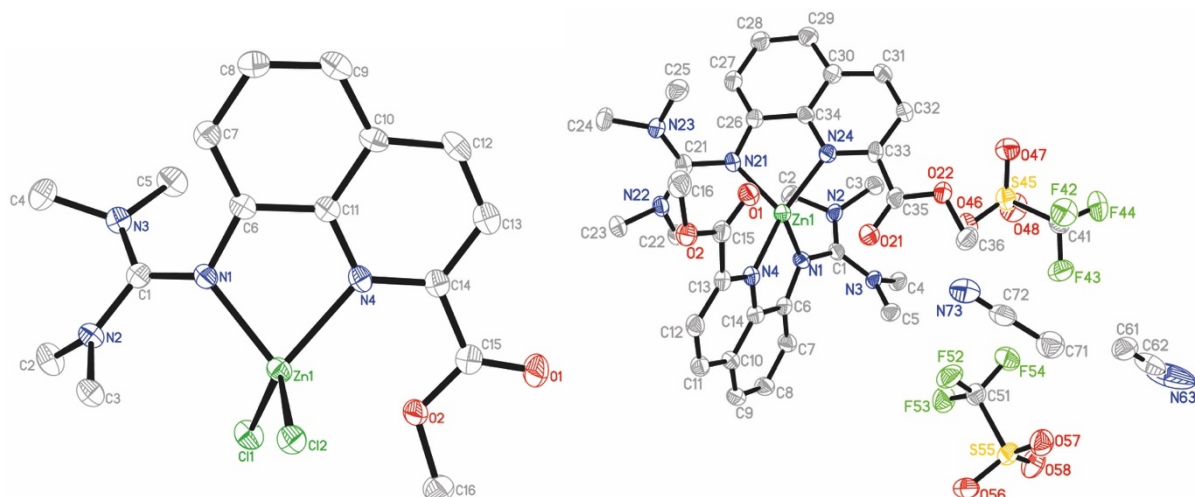


Abbildung 91. Molekülstrukturen von [ZnCl₂(TMG2Meequ)] (**K17**, links) und [Zn(TMG2Meequ)₂](OTf)₂ · 2 MeCN (**K18**, rechts). Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

	K17	K18
Identifikationsnummer	sh327_sq	sh_00379_v2_a
Summenformel	C ₁₆ H ₂₀ Cl ₂ N ₄ O ₂ Zn	C ₃₈ H ₄₆ F ₆ N ₁₀ O ₁₀ S ₂ Zn
Molmasse [g mol ⁻¹]	436.63	1046.34
Kristallgröße [mm]	0.17 x 0.15 x 0.13	0.16 x 0.13 x 0.08
Temperatur [K]	100(2)	100
Kristallsystem	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ /c
<i>a</i> [Å]	10.164(2)	13.492(3)
<i>b</i> [Å]	11.025(2)	12.852(3)
<i>c</i> [Å]	11.123(2)	26.158(5)
α [°]	89.58(3)	90
β [°]	62.97(3)	94.99(3)
γ [°]	71.95(3)	90
<i>V</i> [Å ³]	1042.4(5)	4518.5(16)
<i>Z</i>	2	4
$\rho_{\text{alk.}}$ [g cm ⁻³]	1.391	1.538
μ [mm ⁻¹]	1.450	0.728
λ [Å]	0.71073	0.71073
<i>F</i> (000)	448	2160
<i>hkl</i> Bereich	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -15 ≤ <i>l</i> ≤ 15	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -17 ≤ <i>k</i> ≤ 18, -36 ≤ <i>l</i> ≤ 37
Zahl der gemessenen Reflexe	12 125	26 820
Zahl unabhängiger Reflexe	6285	13 654
<i>R</i> _{int.}	0.0494	0.0904
Parameter	231	616
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>)]	0.0460	0.0761
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.1043	0.2186
Goodness-of-fit für <i>F</i> ²	0.880	0.940
Restelektronendichte (max. und min.) [eÅ ⁻³]	0.680, -0.878	0.773, -1.118

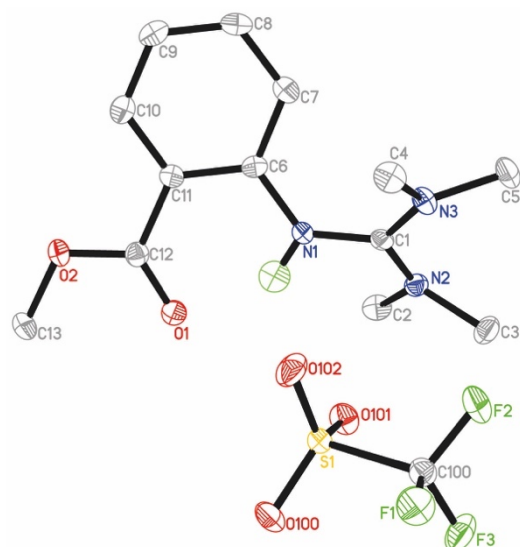


Abbildung 92. Molekülstruktur von H-TMGasme (**KL2**). Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

	KL2
Identifikationsnummer	n16_a75a
Summenformel	C ₁₄ H ₂₀ F ₃ N ₃ O ₅ S
Molmasse [g mol ⁻¹]	399.39
Kristallgröße [mm]	0.28 x 0.27 x 0.07
Temperatur [K]	100(2)
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n
<i>a</i> [Å]	7.535(2)
<i>b</i> [Å]	14.214(4)
<i>c</i> [Å]	16.414(4)
α [°]	90
β [°]	95.590(4)
γ [°]	90
<i>V</i> [Å ³]	1749.6(8)
<i>Z</i>	4
ρ_{calc} [g cm ⁻³]	1.516
μ [mm ⁻¹]	0.247
λ [Å]	0.71073
<i>F</i> (000)	832
<i>hkl</i> Bereich	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9, -16 ≤ <i>k</i> ≤ 17, -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20
Zahl der gemessenen Reflexe	17 154
Zahl unabhängiger Reflexe	3624
<i>R</i> _{int}	0.0639
Parameter	244
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>)]	0.0455
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.1117
Goodness-of-fit für <i>F</i> ²	1.062
Restelektronendichte (max. und min.) [eÅ ⁻³]	0.501, -0.426