

β -Ketoiminat-Zinkkomplexe als Katalysatoren für die Herstellung von Polyurethanen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

- Dr. rer. nat. -

Vorgelegt von:

M. Sc. Dennis Dittrich

Geboren am 21. Mai 1988 in Herten

Angefertigt in der Fakultät für Chemie der Universität Duisburg-Essen

Essen 2016

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von November 2013 bis November 2016 im Arbeitskreis von Prof. Dr. Stephan Schulz am Institut für anorganische Chemie der Universität Duisburg-Essen durchgeführt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Stephan Schulz
2. Gutachter: Prof. Dr. Malte Behrens
3. Gutachter: Prof. Dr. Joachim Roll

Tag der Disputation: 13.02.2017

Vorsitz: Prof. Dr. E. Sumfleth

Meiner Familie gewidmet

„Die größte wissenschaftliche Tragödie:

Wenn eine häßliche Tatsache eine schöne Theorie ermordet.“

Thomas Henry Huxley

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel

**„ β -Ketoiminat-Zinkkomplexe als Katalysatoren für die Herstellung von
Polyurethanen“**

selbst verfasst und keine außer den angegebenen Hilfsmitteln und Quellen benutzt habe, und dass die Arbeit in dieser oder ähnlicher Form noch bei keiner anderen Universität eingereicht wurde.

Dennis Dittrich

Essen, den 18. November 2016

Inhaltsübersicht

Inhaltsübersicht	I
Abbildungsverzeichnis	V
Tabellenverzeichnis	VIII
Abkürzungsverzeichnis	XI
1. Einleitung	1
1.1 Polymere	1
1.2 Polymerisationskatalyse	3
1.3 Polyurethane.....	5
2. Ziel der Arbeit	11
3. Theoretischer Teil.....	13
3.1 Synthese und Eigenschaften der Ketoiminliganden und -komplexe.....	13
3.1.1 Einleitung Ketoiminliganden und Komplexe	13
3.2 Darstellung der β -Ketoiminatliganden LH.....	15
3.2.1 Modifikationen des Seitenarms 3-8	16
3.2.2 Estermodifikation des Ligandrückgrats 9-10	17
3.2.3 Modifikation der α -, γ - und ε -C-Atome im Ligandenrückgrat	20
3.3 Darstellung der Zinkkomplexe.....	22
3.3.1 Darstellung und Struktur der Zinkethylkomplexe LZnEt 14-23	22
3.3.2 Homoleptische Zinkkomplexe.....	28
3.4 Substitutionsreaktionen der Zinkethylkomplexe mit Alkoholen	31
3.4.1 Darstellung der Zinkalkoxidkomplexe LZnOR.....	31
3.4.2 Weitere Reaktivitätsstudien	36
3.4.3 Thermische Stabilität der Alkoxidkomplexe.....	40
3.5 Synthese der bimetallichen Komplexe	43
3.5.1 Einleitung.....	43
3.5.2 Synthese und Folgereaktionen der bimetallichen Komplexe.....	44

3.6	Entwicklung metallalkylfreier Synthesewege	47
3.6.1	Einleitung	47
3.6.2	Ligandenaustauschreaktionen	48
3.6.3	Deprotonierung der Liganden durch Reaktionen mit Alkalimetallalkoxiden	49
3.6.4	Deprotonierung der Liganden durch Reaktionen mit Zinkalkoxiden	50
3.7	Metallvariation.....	51
3.7.1	Synthese der Zinnkomplexe 48-50	51
3.7.2	Darstellung weiterer Metallkomplexe 51 und 52	53
3.8	Evaluierung der katalytischen Aktivitäten.....	55
3.8.1	Einleitung	55
3.8.2	Vorversuche	56
3.8.3	Evaluierung der katalytischen Aktivitäten per <i>in situ</i> -IR.....	58
3.8.4	Zinnkomplexe.....	64
3.8.5	Zusammenfassung.....	65
3.8.6	Selektivität der Katalysatoren	66
3.9	Untersuchungen des Katalysemechanismus	68
3.9.1	Einleitung Mechanismen.....	68
3.9.2	Mechanistische Untersuchungen.....	71
4.	Zusammenfassung und Ausblick.....	77
5.	Experimenteller Teil	81
5.1	Arbeitstechniken	81
5.2	Verwendete Chemikalien.....	81
5.3	Analysemethoden	83
5.3.1	NMR-Spektroskopie.....	83
5.3.2	Röntgenstrukturanalyse	85
5.3.3	IR-Spektroskopie.....	86

5.4	Analytik.....	88
5.4.1	Elementaranalyse.....	88
5.4.2	IR-Spektroskopie.....	88
5.4.3	NMR-Spektroskopie.....	88
5.4.4	Röntgenstrukturanalyse.....	88
5.4.5	Schmelzpunktbestimmung.....	88
5.4.6	In situ IR-Spektroskopie zur Kinetikbestimmung.....	89
5.5	Synthesen.....	90
5.5.1	Darstellung der Liganden LH.....	90
5.5.2	Darstellung der Zinkkomplexe LZnEt.....	97
5.5.3	Darstellung der homoleptischen Zinkkomplexe.....	103
5.5.4	Darstellung der Alkoxidkomplexe LZnOR.....	106
5.5.5	Darstellung bimetallischer Komplexe.....	116
5.5.6	Darstellung der Zinnverbindungen.....	118
6.	Literaturverzeichnis.....	123
7.	Danksagung.....	133
8.	Anhang.....	135
8.1	Kristallographischer Anhang.....	135
8.1.1	L^4ZnEt	135
8.1.2	$(L^1)_2Zn$	136
8.1.3	$(L^7)_2Zn$	137
8.1.4	L^1ZnOPh	138
8.1.5	L^2ZnOPh	139
8.1.6	L^9ZnOPh	140
8.1.7	$L^{10}ZnOPh$	141
8.1.8	$L^{13}ZnEt_2$	142
8.2	Verbindungsverzeichnis.....	143

8.3 Lebenslauf.....145

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Anteil der Produzierten Kunststoffe in Deutschland 2015 ^[2,4]	2
Abbildung 2: GIBBs-Energie-Profil einer chemischen Reaktion mit und ohne Katalysator.	3
Abbildung 3: Mögliche Taktizitäten von Polymeren	4
Abbildung 4: Strukturbeispiele für Metallocenkatalysatoren.....	5
Abbildung 5: Allgemeine Struktur der Urethane im Vergleich zu den Amiden.	6
Abbildung 6: Repetiereinheit der Polyurethane.	6
Abbildung 7: Allgemeine Struktur der untersuchten β -Ketoiminatkomplexe.....	11
Abbildung 8: Grundstruktur der β -Ketoiminatliganden.	13
Abbildung 9: Vergleich und Syntheseweg - Acetylaceton-, β -Ketoimin- und β - Diketiminliganden.	13
Abbildung 10: Beispiele für bi- und tridentate β -Ketoimin- und β -Diketiminliganden....	14
Abbildung 11: Bekannte Bindungsmodi von β -Diketiminat- und β -Ketoiminatkomplexen	14
Abbildung 12: Bindungsmodus c bei β -Ketoiminatkomplexen	15
Abbildung 13: Ligand L ¹ H 1 und Ligand L ² H 2	15
Abbildung 14: Übersicht der Ligandvariationen.	17
Abbildung 15: ¹ H-NMR von Ligand 9 in CDCl ₃	19
Abbildung 16: Struktur von Liganden 10 , 11 und 12	20
Abbildung 17: Strukturen der Komplexe 14 – 17	23
Abbildung 18: Struktur von Aminoethyl-2-Heptadecenyl-Imidazolin (Rewopon Im An) und Komplex 19	24
Abbildung 19: ¹ H-NMR-Spektrum von L ¹⁰ ZnEt ₂ 24	25
Abbildung 20: Kristallstruktur von 15 und 17 - Wasserstoffatome sind zur besseren Anschauung nicht dargestellt.....	26
Abbildung 21: Übersicht der synthetisierten Zinkalkylkomplexe.	28
Abbildung 22: Struktur der doppelt substituierten Zinkkomplexe.	28
Abbildung 23: Kristallstrukturen von 24 und 26 - Wasserstoffatome sind zur besseren Anschauung nicht dargestellt.....	29
Abbildung 24: Intermolekulare Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Sauerstoff- Seitenarmdonor und dem γ -Wasserstoffatom.....	30

Abbildung 25: Allgemeine Reaktionsgleichung Umsetzung der Ethylkomplexe mit Alkoholen.....	32
Abbildung 26: Übersicht der umgesetzten Alkohole.....	32
Abbildung 27: Kristallstrukturen von 27 und 28 - Wasserstoffatome sind zur besseren Anschauung nicht dargestellt	33
Abbildung 28: Kristallstruktur von 43 und 45 - Wasserstoffatome sind zur besseren Anschauung nicht dargestellt.	33
Abbildung 29: Nicht umsetzbare Alkohole.....	36
Abbildung 30: Temperaturabhängiger Reaktionsverlauf zwischen <i>tert</i> -Butanol und dem Komplex L ¹ ZnMe (Tol- <i>d</i> ₈ - Bereich zwischen 11.0 und 11.5 vergrößert)	37
Abbildung 31: ¹ H-NMR-Spektrum der durch die Reaktion von L ¹ ZnMe und ¹ BuOH erhaltenen Verbindung.	38
Abbildung 32: Struktur eines asymmetrischen Zink-Dimers.....	39
Abbildung 33: Zeitabhängige Untersuchung von L ¹ ZnBP04100.....	41
Abbildung 34: Temperaturabhängige Untersuchung der Rückreaktion.....	42
Abbildung 35: Beispiele für bimetallische Komplexe	44
Abbildung 36: Kristallstruktur von 47 - Wasserstoffatome sind zur besseren Anschauung nicht dargestellt.	45
Abbildung 37: Vermutete Struktur L ¹ H-ZnCl ₂	48
Abbildung 38: Struktur der synthetisierten Zinkkomplexe.....	51
Abbildung 39: Ablauf der Reaktion zwischen TDI und Butandiol.....	57
Abbildung 40: Abnahme der NCO-Schwingung im Zeitaufgelösten IR ^[109]	58
Abbildung 41: Katalytische Aktivität von L ¹ ZnOPh, L ² ZnOPh, L ¹ ZnCard und L ² ZnCard im Vergleich zu DBTL.....	59
Abbildung 42: Katalytische Aktivität von 27 , 29 , 31-34 im Vergleich zu DBTL.	60
Abbildung 43: Katalytische Aktivität der Polyetherfunktionalisierten Komplexe mit den Liganden 1 und 2	61
Abbildung 44: Katalytische Aktivität der Pyrolidinligandkomplexe im Vergleich zur Dimethylaminvariante.	62
Abbildung 45: Strukturen der Komplexe 18* , 42 und 43	62
Abbildung 46: Struktur der estermodifizierten Komplexe.....	63
Abbildung 47: Katalytische Aktivität der homoleptischen Komplexe im Vergleich den Zinkphenolatkomplexen.....	63

Abbildung 48: Katalytische Aktivität der homoleptischen Komplexe in IPDI und IPA im Vergleich zu DBTL bei 50 °C.	64
Abbildung 49: Struktur DBTL.....	69
Abbildung 50: Reaktion von L^1ZnOPh mit PhNCO - zeitlicher Verlauf.....	71
Abbildung 51: 1H -Spektrum des isolierten Feststoffs.	72
Abbildung 52: Katalytische Aktivität von L^1ZnOPh und dem Produkt aus L^1ZnOPh und PhNCO.....	75
Abbildung 53: Orientierungen von Atomkernen im magnetischen Feld.....	84
Abbildung 54: Schematischer Aufbau eines NMR-Spektrometers.	84
Abbildung 55: Schema der Bragg'schen Reflexion.....	85

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Übersicht verschiedener Isocyanate und Polyole.....	7
Tabelle 2: Polyurethantypen und Anwendungsgebiete.....	8
Tabelle 3: Vergleich der ¹ H-NMR Verschiebungen der C _γ H- NH-Signale der Liganden 1-8 (C ₆ D ₆).....	17
Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von 15 und 17	27
Tabelle 5: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von 24 und 26	31
Tabelle 6: Diederwinkel [°] der das Zinkatom umgebenden Flächen.....	34
Tabelle 7: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von 25 , 26 und 41	35
Tabelle 8: Abstände der Zinkatome der dimeren Zinkphenolatkomplexe (28 , 29 , 44 , 46) im Vergleich zum bimetalischen Komplex 47	45
Tabelle 9: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von 44	46
Tabelle 10: Preise und Gefahrensymbole verschiedener Zinkverbindungen.	48
Tabelle 11: Übersicht der eingesetzten Alkoxide und deren Reaktivität mit den Liganden 1 und 2	49
Tabelle 12: Vergleich verschiedener Katalysatoren für die Herstellung von Urethanen...	56
Tabelle 13: Ergebnisse der Vorversuche.....	57
Tabelle 14: Übersicht der katalytischen Aktivitäten.	65
Tabelle 15: Übersicht der eingesetzten Substituenten und deren Einfluss auf die Katalyse	78

Schemataverzeichnis

Schema 1: Schematische Darstellung der Polymerisation von Ethen zu Polyethylen	1
Schema 2: Schematische Mechanismen der Kettenpolymerisation	1
Schema 3: Stufenwachstumspolymerisationen.....	2
Schema 4: Bildung und allgemeine Struktur der Urethane.	5
Schema 5: Isocyanatfreie Herstellung von Urethanen.....	9
Schema 6: Kondensationsreaktion von Acetylaceton mit primären Aminen.....	16
Schema 7: Reaktionsgleichung und Strukturen der Liganden 9 und 10	18
Schema 8: Reaktionsgleichung Umesterung mit Phenol.....	19
Schema 9: Syntheseroute Diketen-Aceton Addukt.	20
Schema 10: Allgemeine Reaktionsgleichung zur Synthese der Zinkethylkomplexe.	22
Schema 11: Reaktion des Liganden L ⁵ H mit Diethylzink.....	23
Schema 12: Synthese der homoleptischen Komplexe.	28
Schema 13: Reaktion von L ¹ ZnMe mit Butanol.....	38
Schema 14: Schrittweise Hydrolyse des Komplexes 13	39
Schema 15: Zersetzung des Komplexes L ¹ ZnOH.	40
Schema 16: Ligandenaustauschreaktion von Komplex 37	40
Schema 17: Gleichgewichtsreaktion des Ligandenaustauschs	42
Schema 18: Synthese von Komplex 47	44
Schema 19: Deprotonierung des Liganden 1 mit Kalium- <i>tert</i> -Butanolat.....	49
Schema 20: Deprotonierung von BP04100 mit Kalium- <i>tert</i> -Butanolat	50
Schema 21: Synthese von Zinkdialkoxid Zn(BP04100) ₂	50
Schema 22: Umsetzung des Zinkdialkoxid mit den Liganden	50
Schema 23: Umsetzung von Sn(N(TMS) ₂) ₂ mit Ligand 1 und BP04100.	51
Schema 24: Darstellung des homoleptischen Zinnkomplex 49	51
Schema 25: Synthese des Zinnkomplex L ¹ ZnBP04100 48	52
Schema 26: Synthese des Zinn(II)dialkoxids Sn(BP04100) ₂ 50	52
Schema 27: Erprobte Synthese des homoleptischen Zinnkomplex L ¹ ₂ Sn 50	52
Schema 28: Synthese von Komplex 51	53
Schema 29: Synthese von Komplex 52	53
Schema 30: Di- und Trimerisierungsreaktion von Isocyanaten.	66
Schema 31: Reaktion zwischen Isocyanat und Wasser.	67
Schema 32: Reaktionsgleichung der Allophanatbildung.....	67

Schema 33: Mechanismus Katalyse der Urethanreaktion mit Aminen nach <i>Baker et al.</i> .68	
Schema 34: Mechanismus Katalyse der Urethanreaktion mit Aminen nach <i>Farka et al.</i> .69	
Schema 35: Mechanismus DBTL Aktivierung.	70
Schema 36: Mechanismus der Urethanbildung mit DBTL.	70
Schema 37: Reaktivität von Isocyanaten an β -Ketoiminatkupferkomplexen nach <i>Henry et al.</i>	73
Schema 38: Reaktivität der von <i>Fulton et al.</i> beschriebenen Blei- und Zinnkomplexen mit Isocyanaten.....	74
Schema 39: Reaktion eines Methylzink-Bisiminophosphorankomplex mit Adamantylisocyanat	74
Schema 40: Möglicher Mechanismus für die Katalyse der Urethanbildung.	76

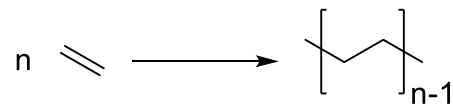
Abkürzungsverzeichnis

BP04100	Butanol-gestarteter Polyether $M_w = 400$ g/mol
DBTL	Dibutylzinndilaurat
DBTOct	Dibutylzinnoctanoat
DEGEE	Diethylenglycolmonoethylether
DMEDA	Dimethylethylendiamin
DMPDA	Dimethylpropylendiamin
EPOH	2-Hydroxyethylpropionat
EtOH	Ethanol
HDI	Hexamethylendiisocyanat
IPA	Isopropylalkohol; iso-Propanol
IPDI	Isophorondiisocyanat
NPG	Neopentylglycol
PE	Polyethylen
PP	Polypropylen
PUR	Polyurethan
TDI	Toluol-2,4-diisocyanat
TMS	Trimethylsilyl
TOF	Turnover Frequency

1. Einleitung

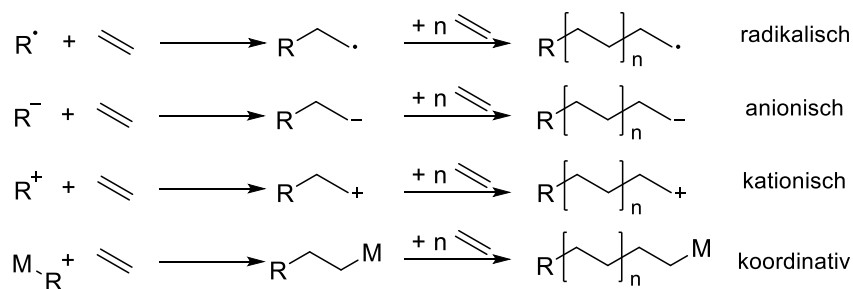
1.1 Polymere

Kunststoffe sind als Werkstoff in der modernen Welt unabdingbar. Durch die Vielzahl der Polymerarten und deren Modifikationen reichen ihre Verwendungszwecke von simplen Alltagsprodukten bis hin zu hochspezialisierten Anwendungen. Bei den Polymeren handelt es sich um Makromoleküle, die durch die Verknüpfung (Polymerisation) gleichförmiger Monomereinheiten, zum Beispiel Ethen, gebildet werden.



Schema 1: Schematische Darstellung der Polymerisation von Ethen zu Polyethylen.

Allgemein wird bei der Herstellung von Polymeren aus den Monomeren zwischen Kettenwachstum und Stufenwachstum unterschieden. Charakteristisch für Kettenwachstumsreaktionen ist die Anlagerung der Monomere an eine wachsende aktivierte Kette. Dies führt, sieht man von Nebenreaktionen ab, zu einem linearen Wachstum. Beispiele für Kettenwachstumspolymere sind insbesondere Polyolefine wie Polyethylen (PE) oder Polystyrol (PS). Die Herstellung dieser Polymere kann über einen radikalischen, ionischen oder koordinativen Mechanismus verlaufen.^[1]

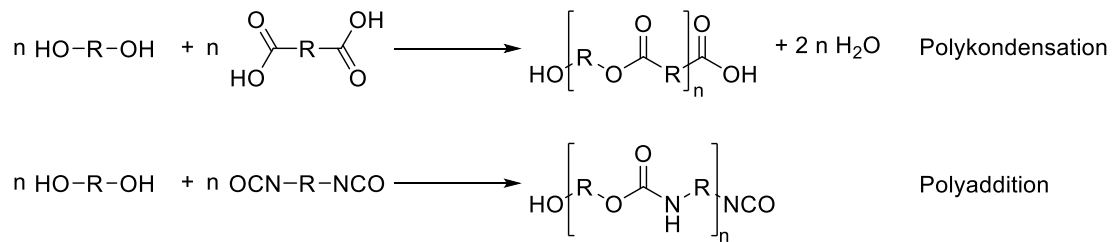


Schema 2: Schematische Mechanismen der Kettenpolymerisation.

Bei der Stufenwachstumsreaktion erfolgt der Aufbau des Polymers in einzelnen Schritten. Aus den Monomeren bilden sich im ersten Schritt Dimere, die weiter zu Tri- bzw. Quadromeren reagieren und schlussendlich in einem exponentiellen Wachstum die Polymere bilden. Zu den typischen Reaktionen gehören die Polykondensationen und die

1. Einleitung

Polyadditionen. Zu den Stufenwachstumspolymeren gehören unter anderem Polyester sowie Polyurethane.^[1]



Schema 3: Stufenwachstumspolymerisationen.

In Abbildung 1 sind verschiedene Polymere und deren Produktionsanteil in Deutschland dargestellt. Polyethylen (PE) und Polypropylen (PP) zählen zu den Basispolymeren. Sie machen zusammen bereits 47.6 % der deutschen Kunststoffgesamtproduktion aus und werden besonders häufig als Verpackungsmaterialien verwendet.^[2] Polyvinylchlorid (PVC) liegt bei einem Produktionsanteil von 15.3 % und wird häufig als Baumaterial, z. B. für Rohre und Bodenbeläge, verwendet. Eine besondere Rolle spielen Polyurethane (PUR), da sie aufgrund ihrer Variabilität ein deutlich vielfältigeres Eigenschafts- sowie Anwendungsspektrum aufweisen, zum Beispiel Baumaterialien, Fahrzeugteile, Textilien oder Haushaltswaren.^[3]

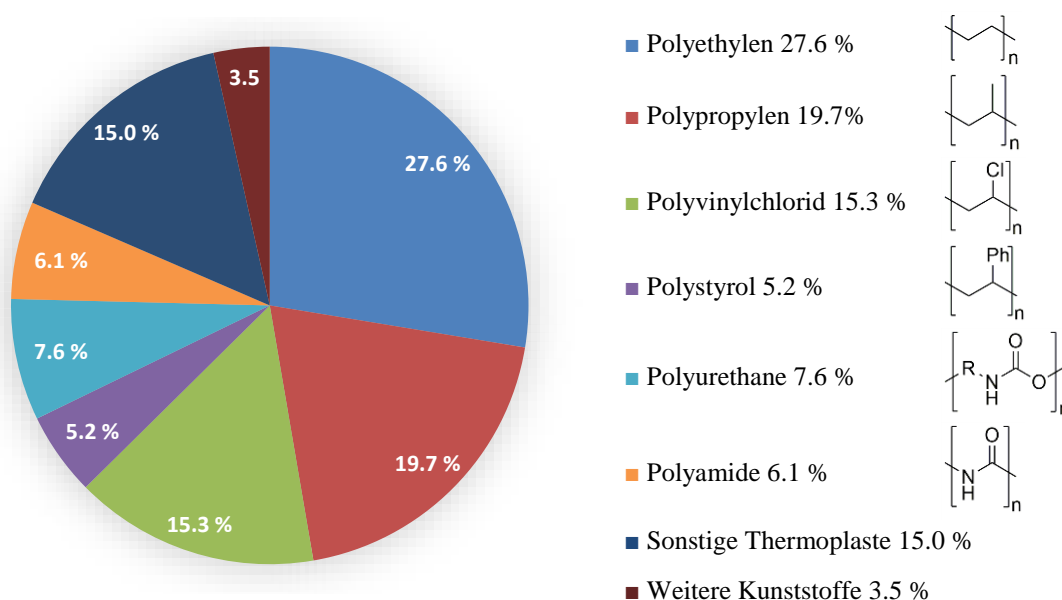


Abbildung 1: Anteil der Produzierten Kunststoffe in Deutschland 2015.^[2,4]

1.2 Polymerisationskatalyse

Durch die Verwendung von Katalysatoren lässt sich die Geschwindigkeit von Reaktionen erhöhen. Ein Katalysator eröffnet dabei einen alternativen Reaktionsweg, bei dem die Aktivierungsenergie herabgesetzt ist. Das Gleichgewicht der betreffenden Reaktion ändert sich nicht, da Hin- und Rückreaktion gleichermaßen beeinflusst werden. Die Reaktionsenthalpie der katalysierten Reaktion unterscheidet sich ebenfalls nicht von der Reaktion ohne Katalysator.^[5]

Der Katalysator nimmt generell an der Reaktion teil, geht aber nach Abschluss der Reaktion unverändert aus dieser hervor. Katalysatoren sind von erheblicher Bedeutung, da sie in 90 % aller industriellen Prozesse beteiligt^[6] und essentiell für die Herstellung von 60 % aller chemischen Produkte sind.^[7]

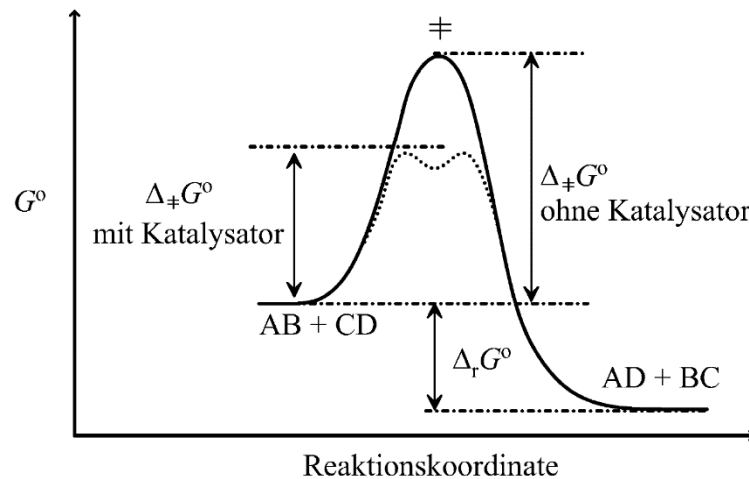


Abbildung 2: GIBBS-Energie-Profil einer chemischen Reaktion mit und ohne Katalysator.^[8]

Zur Beurteilung der katalytischen Aktivität kann die Umsatzfrequenz (turnover frequency TOF) berechnet werden. Sie ist definiert als die Bildungsgeschwindigkeit des Produkts in Bezug auf die eingesetzte Menge des Katalysators.^[9]

$$TOF = \frac{n_{\text{Produkt}}}{t \cdot n_{\text{Katalysator}}}$$

Allgemein wird zwischen homogener und heterogener Katalyse unterschieden. Bei der homogenen Katalyse befinden sich sowohl der Katalysator als die Reaktanden in derselben Phase, in der Regel im flüssigen beziehungsweise gelösten Zustand. Bei der heterogenen Katalyse befinden sich Katalysator sowie die Reaktanden in unterschiedlichen Phasen, so liegt der Katalysator häufig als Feststoff vor, während die Edukte gasförmig vorliegen.

Vorteil der heterogenen Katalyse ist die wesentlich einfachere Abtrennung des Katalysators nach erfolgter Reaktion. Diese ist bei der homogenen Katalyse oft nur mit großem Aufwand möglich. Nachteil bei der heterogenen Katalyse ist, dass die Reaktion nur an der Oberfläche des Katalysators stattfinden kann.^[5]

Bei Polymerisationen ist man durch Katalysatoren in der Lage, neben der Geschwindigkeit der Reaktionen auch die erforderlichen Drücke und Temperaturen teils erheblich zu reduzieren. So wird Polyethylen beispielsweise im Hochdruckverfahren bei 1400 bis 3800 bar und bis zu 200 °C hergestellt. Durch die Verwendung von Katalysatoren lässt sich PE bereits bei 8 bis 40 bar und 60-105 °C herstellen. Katalysatoren nehmen dabei aber nicht nur Einfluss auf die Reaktionsbedingungen, sondern wirken auch oftmals strukturdirigierend. So wird zum Beispiel die Anzahl der Seitenketten (Verzweigungsgrad) oder bei Polymeren wie Polypropylen oder Polylactid die Anordnung der Seitenketten (Taktizität) entscheidend über den Katalysator gesteuert.^{[10][11]}

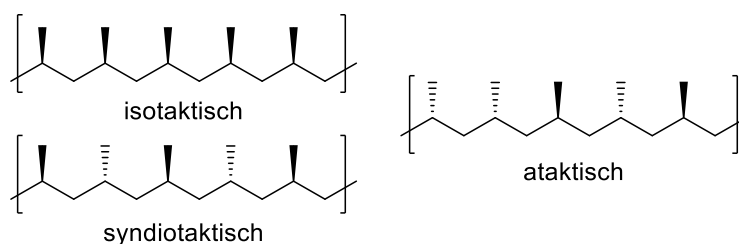


Abbildung 3: Mögliche Taktizitäten von Polymeren.

Zu den bekanntesten Vertretern der Polymerisationskatalysatoren gehören Ziegler-Natta Katalysatoren, die zur Herstellung von Polyolefinen verwendet werden.^[12] Dabei handelt es sich um ein Gemisch aus Titan-tetrachlorid und Triethylaluminium. Moderne Varianten der Ziegler-Natta Katalysatoren enthalten zudem noch Magnesiumchlorid und Lewisbasen.^[13] Eine weitere Entwicklung sind Gruppe 4 Metallocenkatalysatoren zum Beispiel Dicyclopentadienyltitanchlorid (siehe Abbildung 4). Zur Aktivierung benötigen diese Komplexe allerdings einen Cokatalysator wie Methylaluminoxan (MAO).

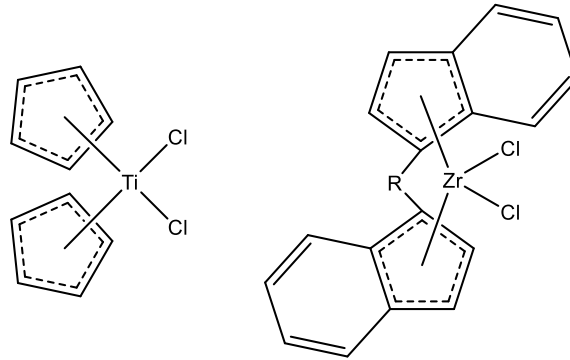


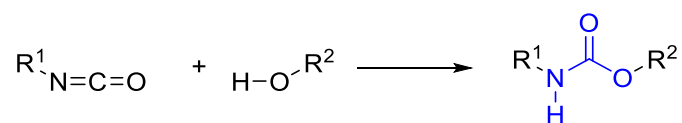
Abbildung 4: Strukturbeispiele für Metallocenkatalysatoren.

Besonderen Einfluss auf die Taktizität der Polymere besitzen die verbrückten ansa-Metallocenkatalysatoren, wie das in Abbildung 4 gezeigte Indenylzirkoniumchlorid. Durch die C_2 -Symmetrie und den sterischen Anspruch der Liganden können asymmetrische Monomere wie Propen nur in einer bestimmten Ausrichtung an den Komplex koordinieren. Dies hat zur Folge, dass beim entstehenden Polymer alle Methylseitenreste in dieselbe Richtung zeigen (Isotaktizität).

Bei vielen katalytischen Prozessen wird der Katalysator nach erfolgter Reaktion aus dem Produkt extrahiert, um ihn erneut einsetzen zu können. Viele Polymerisationskatalysatoren verbleiben nach der Herstellung im Produkt, da sie nur mit sehr großem Aufwand aus dem Polymer entfernt werden können, weshalb aus Gründen der Wirtschaftlichkeit darauf verzichtet wird. Sie müssen daher sehr effizient und/oder entsprechend günstig sein. Zudem dürfen die Katalysatoren nicht so stabil sein, dass sie im hergestellten Polymer weiterhin aktiv sind und somit die Depolymerisation begünstigen können.^[14]

1.3 Polyurethane

(Poly)urethane werden aus Alkoholen und Isocyanaten hergestellt, die zusammen zum Urethan reagieren. Dabei handelt es sich um eine (Poly)Additionsreaktion. Die charakteristische funktionelle Gruppe ist die Urethangruppe. Sie werden auch als Carbamatester bezeichnet und sind den Carbamaten zugeordnet.



Schema 4: Bildung und allgemeine Struktur der Urethane.

1. Einleitung

Polyurethane gelten nicht als klassische Basispolymere wie Polyethylen (PE) oder Polystyrol (PS), finden aber dennoch in zahlreichen Alltagsprodukten Anwendung. So werden sie insbesondere als Schaumstoffe für Polstermaterialien, aber auch als Lacke, Klebstoffe und Fasern eingesetzt.^[15]

Im Jahre 2015 wurden in Deutschland 1.5 Millionen Tonnen Polyurethane produziert. Dies macht etwa 7.6 % der Kunststoffgesamtproduktion aus, sodass Polyurethane wirtschaftlich von großer Bedeutung sind.^[4]

Die Grundlage für Polyurethane wurde 1937 von der Forschungsgruppe um Otto Bayer gelegt.^[16] Bereits 1940 wurden die ersten Produkte auf Polyurethanbasis industriell produziert, beispielsweise das lineare Polymer *Perlon-U*, das ein Konkurrenzprodukt zu den Polyamiden darstellte.^[17] Durch die große strukturelle Ähnlichkeit (siehe Abbildung 5) verfügt es über ähnliche Eigenschaften (z. B. Schmelzpunkt und Reißfestigkeit) wie das Polyamid *PA6*, war aber nicht durch das Patent der Firma *Dupont* geschützt.^[18] Schaumstoffe auf Polyurethanbasis, die heute zu den allgemein bekanntesten Vertretern der Polyurethane gehören, wurden ab 1953 entwickelt.^[19]

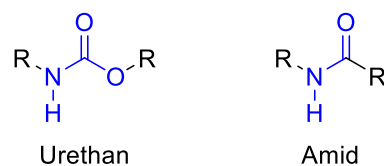


Abbildung 5: Allgemeine Struktur der Urethane im Vergleich zu den Amid.

Die besondere Eigenschaftsvielfalt liegt in den bei der Synthese verwendeten oligofunktionalisierten Isocyanaten (R^1) und Alkoholen (R^2) begründet. Da die Urethangruppe die Kristallisation begünstigt, werden häufig langkettige flexible Reste eingesetzt, die eine zu hohe Sprödigkeit des Polyurethans verhindern. Dazu werden häufig alkohol- oder isocyanatfunktionalisierte Polymere wie Polyether oder Polyester verwendet.

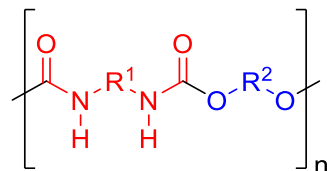
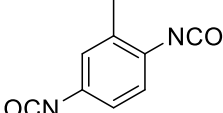
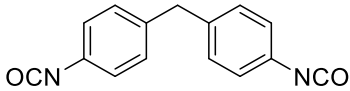
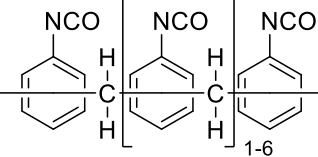
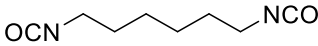
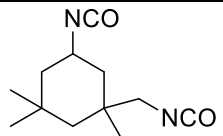
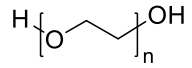
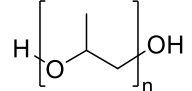
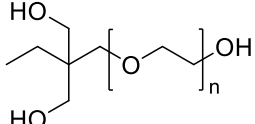
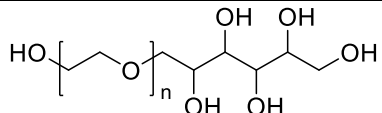


Abbildung 6: Repetiereinheit der Polyurethane.

Daraus ergeben sich unzählige Produkte mit unterschiedlicher molekularer Zusammensetzung, die sich durch eine große Diversität der Eigenschaften auszeichnen.^[20] Die Strukturen der verwendeten Alkohole (auch Polyole genannt) und Isocyanate haben einen entscheidenden Einfluss auf deren Reaktivität. So sind Isocyanate mit Substituenten die einen +M- und -I-Effekt aufweisen, reaktiver. Die Reaktivität der Alkohole hängt hauptsächlich von ihrer Azidität ab, weswegen aromatische Alkohole wesentlich reaktiver gegenüber den Isocyanaten sind.^[21]

Tabelle 1: Übersicht verschiedener Isocyanate und Polyole^[22]

Name	Struktur	Funktionalität
Isocyanate		
Toluoldiisocyanat TDI		2
Methyldiphenylisocyanat MDI		2
Poly-methyldiphenylisocyanat PMDI		3-8
Hexamethyldiisocyanat HDI		2
Isophorondiisocyanat IPDI		2
Polyole		
Polyethylenglycol PEG		2
Polypropylenglycol PPG		2
Trimethylolpropan- Ethylenoxid-Addukt		3
Sorbitol-Ethylenoxid- Addukt		6

In Tabelle 1 sind einige Beispiele gebräuchlicher Isocyanate und Alkohole aufgeführt. Die Anzahl der funktionellen Gruppen hat einen entscheidenden Einfluss auf die Eigenschaften des resultierenden Polyurethans. Je höher der Anteil an multifunktionellen Edukten ist, desto höher wird der Vernetzungsgrad.^[23] Dieser ist ausschlaggebend dafür, ob thermoplastische (keine Vernetzung), elastomere (mittlerer Vernetzungsgrad) oder duroplastische Materialien (hoher Vernetzungsgrad) erhalten werden. Werden beispielsweise lediglich bifunktionelle Edukte eingesetzt erhält man ein lineares thermoplastisches Polyurethan.^[22]

Tabelle 2: Polyurethantypen und Anwendungsgebiete.^[24]

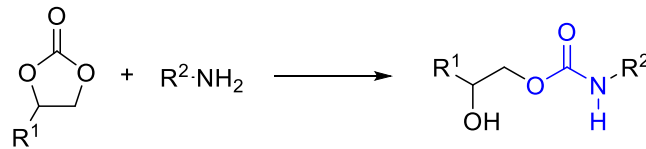
Poyurethan-Typ	Anwendungsgebiete	Vernetzungsgrad
lineare Polyurethane	Kunstleder, Fasern	-
Weichschaumstoffe	Polster, Matratzen	mittel
Hartschaumstoffe	Isolation für Wärme und Kältetechnik	hoch
Polyurethanelastomere	Maschinenbau, Sportflächenbeläge	mittel
Polyurethanlacke	Fahrzeug- und Maschinenbau, Holzlackierung, Papierbeschichtung	hoch
Polyurethanklebstoffe	Textilien, Bodenbeläge	mittel-hoch

Wie aus Tabelle 2 ersichtlich, gibt es kaum einen Anwendungsbereich, der von Werkstoffen auf Polyurethanbasis nicht abgedeckt werden kann. Diese Vielseitigkeit ist der größte Vorteilteil der Polyurethane. Zudem gelten sie als robust und langlebig. Von Nachteil sind unter anderem Vergilbungserscheinungen, die durch UV-Strahlung hervorgerufen werden. Zudem bleibt das Risiko durch die Toxizität der Isocyanate, die bei der Herstellung eingesetzt und durch Abbauprozesse frei werden können.^[24]

Im Gegensatz zum Polylactid ist die Herstellung von Polyurethanen weniger Gegenstand der akademischen denn der industriellen Forschung. So handelte es sich von den 3,919 Veröffentlichungen zum Thema Urethane im Jahre 2015 bei 2,802 um Patente,^[25] was das wirtschaftliche Interesse an diesem Themengebiet deutlich aufzeigt.

Neuere Studien beschäftigen sich beispielsweise mit der Nutzung von Urethanen in der Medizin als Implantatmaterialien^[26] oder deren Nutzung als Trägermaterialien für Medikamente.^[27] Auch alternative Synthesestrategien zur Herstellung von Polyurethanen

werden erforscht.^[28] So können Urethane beispielsweise durch die Reaktion von Ethylencarbonat mit Aminen hergestellt werden.^[29]



Schema 5: Isocyanatfreie Herstellung von Urethanen.

Der Vorteil liegt darin, dass keine Isocyanate verwendet werden müssen. Isocyanate sind durch ihre hohe Reaktivität gegenüber Aminen und Hydroxygruppen in der Lage, die Zellmembranen im Körper zu verändern beziehungsweise zu schädigen. Isocyanate müssen zudem aus den entsprechenden Aminen und Phosgen hergestellt werden.^[30]

Die resultierenden Produkte aus der Reaktion zwischen Ethylencarbonaten und Aminen weisen zusätzlich zur Urethangruppe eine Hydroxy-Gruppe auf. Diese führt zu einer Veränderung der Eigenschaften, z. B. einer höheren Adhäsion gegenüber Glas und Aluminium sowie höheren Bruchdehnungen als analoge Polyurethane ohne Hydroxygruppen. Die resultierenden Polymere werden daher auch Polyhydroxyurethane (PHU) genannt.^[31]

Die Verwendung von Katalysatoren bei der industriellen Herstellung von Polyurethanen ist von entscheidender Bedeutung.^[32] Bei vielen vernetzten Polyurethanen sind Katalysatoren ebenfalls sehr wichtig, da sie oft aus den Monomeren direkt zum Endprodukt verarbeitet werden. Für wirtschaftliche Herstellungszeiten, beispielsweise beim Reaktiv-Spritzguss, bedarf es entsprechend effektiver Katalysatoren. Sie sorgen nicht nur für eine schneller ablaufende Polymerisation, sondern helfen beim Ausgleich der unterschiedlichen Reaktivitäten der Edukte. Zudem beeinflussen sie den Ablauf von wichtigen Nebenreaktionen wie der Allophanatbildung, die durch zusätzliche Vernetzung erheblichen Einfluss auf die Eigenschaften der resultierenden Polymere haben kann.^[33]

In der Regel werden bei Katalysatoren zur Herstellung von Urethanen zwei Typen unterschieden: die Aminkatalysatoren und die Metallkatalysatoren. Bei den Aminkatalysatoren handelt es sich um tertiäre Amine, wie dem Triethylendiamin (DABCO). Primäre und sekundäre Amine eignen sich aufgrund ihrer hohen Reaktivität gegenüber den Isocyanaten nicht als Katalysatoren. Ihre katalytische Aktivität ist allerdings oftmals geringer als die von Metallkatalysatoren. Als Metall können unter anderem Zinn,

Blei, Quecksilber und Bismut verwendet werden.^[19] Der industriell am häufigsten eingesetzte Metallkatalysator ist das Dibutylzinn-dilaurat (DBTL). Diese Organozinnverbindung zeichnet sich durch die hohe Aktivität, gute Löslichkeit, chemische Verträglichkeit und niedrige Herstellungskosten aus.^[22]

Die Verwendung von zinnorganischen Verbindungen wie DBTL ist allerdings seit dem Ende der 90er Jahre aufgrund ihrer toxikologischen Eigenschaften immer weiter eingeschränkt worden.^[34] So entschied die europäische Kommission zuletzt im Jahre 2009:

„Dibutylzinnverbindungen (DBT) dürfen nach dem 1. Januar 2012 nicht mehr in Gemischen und Erzeugnissen verwendet werden, die dazu bestimmt sind, an die breite Öffentlichkeit abgegeben zu werden, wenn die Konzentration von Zinn in dem Gemisch oder Erzeugnis bzw. in Teilen davon 0.1 Gew.-% übersteigt.“^[35]

Diese generelle Einschränkung wurde zudem von verschiedenen Unternehmen noch weiter verschärft. So legte z. B. die Firma *IKEA* in ihren Produktspezifikationen fest, dass in den verwendeten Polyurethanlacken die maximale Konzentration an DBTL 0.05 % nicht übersteigen darf.^[36]

Durch diese zunehmende Regulierung beziehungsweise Beschränkung werden neue effektive und toxikologisch unbedenkliche Katalysatoren gesucht, welche die bisher verwendeten, oftmals toxikologisch bedenklichen Standardkatalysatoren ersetzen können.^{[37][38]} Eine Perspektive liegt dabei in der Erforschung und Entwicklung von Zinkchelatkomplexen, deren Aktivität bereits in der Polymerisation von Lactid^[39] oder der CO₂-Epoxidcopolymerisation^[40] bekannt ist.

2. Ziel der Arbeit

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Synthese und Charakterisierung von β -Ketoiminatkomplexen mit der in Abbildung 7 gezeigten Grundstruktur. Als wesentliches Strukturmotiv sollten die β -Ketoiminatkomplexe einen Seitenarm (R^4) aufweisen, der durch eine Donorfunktion (R^5) in der Lage ist, an das Zentralatom zu koordinieren. Die Donorstärke sollte so gewählt sein, dass sie als hemilabiler Donor fungieren kann. Sie sollte in der Lage sein, sich in der Gegenwart der an der katalytischen Reaktion beteiligten Moleküle vom Metall zu lösen und somit eine reaktive Stelle am Metall in situ freizugeben.

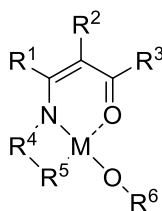


Abbildung 7: Allgemeine Struktur der untersuchten β -Ketoiminatkomplexe.

Der Einfluss folgender Parameter auf die katalytische Aktivität sollte untersucht werden:

1. Einfluss des Metalls; Als Metall sollte hauptsächlich Zink eingesetzt werden. Zinn, das als Grundlage der industriell üblichen Katalysatoren dient, sollte zur Vergleichbarkeit ebenfalls eingesetzt werden.
2. Einfluss der Seitenkette; Die Länge der Seitenkette (R^4) sollte zwischen Ethylen- und Propylenresten variiert werden.
3. Einfluss der Donorfunktion; Die Koordinationsstärke der (R^5) sollte durch Einsatz verschiedener tertiärer Amin- sowie Methoxygruppen variiert werden.
4. Einfluss der Alkoxidreste; Es sollten unterschiedliche aliphatische und aromatische Alkoxidreste R^6 eingesetzt werden.
5. Einfluss des Ligandenrückgrats; Die Reste R^{1-3} sollten durch die Verwendung von *tert*-Butyl, Methyl- und CF_3 -Gruppen unterschiedliche sterische wie elektronische Einflüsse aufweisen.

Die somit erhaltenen Komplexe sollten dann auf ihre katalytische Aktivität bei der Herstellung von Urethanen überprüft werden. Dazu sollte ein Standardsystem erarbeitet werden.

Weiterhin sollte zur Erprobung industrieller Systeme ein Reaktionsweg gefunden werden, der es ermöglicht, die Zielkomplexe im großen Maßstab, ohne Gefährdung durch die Verwendung von Zinkalkylen, zu synthetisieren.

3. Theoretischer Teil

3.1 Synthese und Eigenschaften der Ketoiminliganden und -komplexe

3.1.1 Einleitung Ketoiminliganden und Komplexe

β -Ketoiminliganden (NacAc) sind weit verbreitet und finden vielseitig Anwendung in der Katalyse,^[41,42] der chemischen Gasphasenabscheidung^[43] (*chemical vapour deposition* CVD) sowie der Atomlagenabscheidung^[44] (*atomic layer deposition* ALD). Es handelt sich bei ihnen um monoanionische *N,O*-Chelatliganden, deren grundlegende Struktur in Abbildung 8 dargestellt ist.

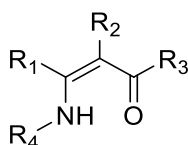


Abbildung 8: Grundstruktur der β -Ketoiminatliganden.

Als monosubstituierte Stickstoffanaloga der β -Diketonate können die β -Ketoiminate (**B**) als Bindeglied zwischen Acetylacetonaten (**A**) und Diketiminaten (**C**) (siehe Abbildung 9) angesehen werden. Die Eigenschaften der resultierenden Komplexe wie Löslichkeit und Reaktivität ähneln dabei eher den β -Diketiminliganden als den Acetylacetonaten.^[45]

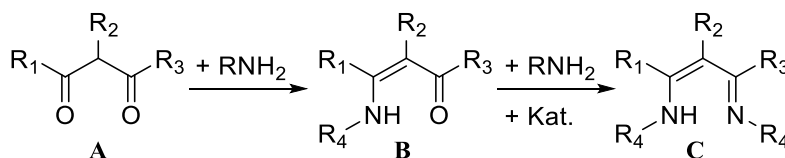


Abbildung 9: Vergleich und Syntheseweg - Acetylaceton-, β -Ketoimin- und β -Diketiminliganden.

Ihre Synthese verläuft im Allgemeinen über eine Kondensationsreaktion zwischen Acetylaceton ($R_{1,3} = \text{CH}_3$; $R_2 = \text{H}$) und einem Amin. Während die Reste 1-3 eher Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften der Liganden nehmen, beeinflusst der Rest R_4 am Stickstoff den sterischen Anspruch.^[46] Im Gegensatz zu den Acetylacetonaten lassen sich durch große Reste am Stickstoff (beispielsweise Diisopropylphenyl (DIPP)) niedervalente Verbindungen stabilisieren.^[47]

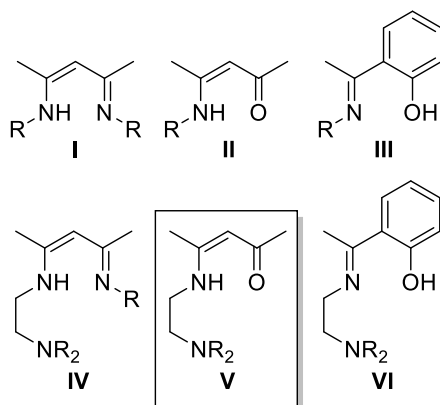


Abbildung 10: Beispiele für bi- und tridentate β -Ketoimin- und β -Diketiminliganden.

Anwendung in der Katalyse fanden erstmals Verbindungen des Typs **I** durch die Arbeiten von *Coates et al.*^[48] Analoge N,O-Systeme (**II**) sind weniger erforscht aber dennoch unter anderem als Katalysatoren in der Ringöffnungspolymerisation von Lactid bekannt.^[49,50] Schiff-Basen (**III**) weisen diese Aktivitäten ebenfalls auf.^[51,52]

Systeme mit Seitenarmdonor **IV-VI** sind dagegen weniger bekannt, weisen aber im Vergleich oft höhere Aktivitäten auf als **I-III**.^[53,54] Dabei wurden Verbindungen des Typs **V** wiederum weniger untersucht als die Liganden auf Salicylaldehydbasis^[55] (**VI**). Weitere Beispiele für die Verwendung von β -Ketoiminaten (**V**) sind in der Herstellung von dünnen Schichten^[56] oder lebenden Polymerisationen^[57] zu finden.

Der sterische Anspruch und die elektronischen Eigenschaften können weiterhin noch Einfluss auf den mit dem Metall auftretenden Bindungsmodus haben (Abbildung 11).

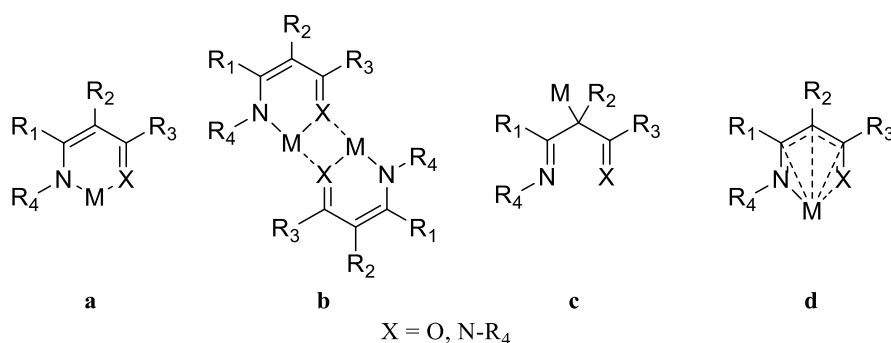


Abbildung 11: Bekannte Bindungsmodi von β -Diketiminat- und β -Ketoiminatkomplexen.

Der Bindungsmodus **a** ist bei den β -Ketoiminat- wie auch bei den β -Diketiminatkomplexen am häufigsten vertreten.^[58,59] Die über Sauerstoff- beziehungsweise Stickstoffatome

verbrückten Dimere **b** sind sowohl bei β -Ketoiminat- als auch bei β -Diketiminatkomplexen häufiger vertreten.^[60]

Für Bindungsmodus **c** sind lediglich zwei Paladiumkomplexe^{[61][62]} sowie zwei weitere Beispiele bekannt, bei denen zusätzlich zur klassischen Koordination **a** die Bindung über das γ -Kohlenstoffatom erfolgt.^[63,64] Für den Bindungsmodus **c**, in dem der Ligand als η^5 -Donor agiert, sind einige β -Diketiminatkomplexe bekannt.^[65] Bei β -Ketoiminatkomplexen ist dieser Modus noch nicht nachgewiesen worden.

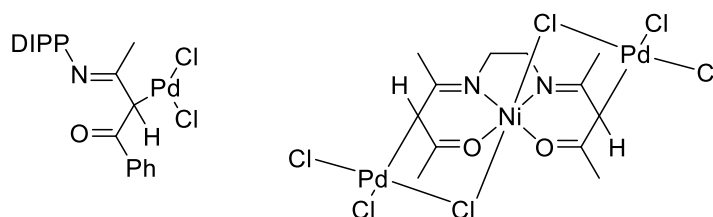


Abbildung 12: Bindungsmodus **c** bei β -Ketoiminatkomplexen.^[61,63]

3.2 Darstellung der β -Ketoiminatliganden LH

Als Ausgangspunkt der Arbeiten wurden die bereits bekannten Liganden L^1H **1**^[66] und L^2H **2**^[44] ausgewählt (siehe Abbildung 13). Diese weisen jeweils einen Dimethylaminseitenarmdonor auf und unterscheiden sich in der Länge des Seitenarms (C_2H_4 **1**, C_3H_6 **2**). Die Variation der Länge des Seitenarms nimmt Einfluss auf die bei der Koordination des Metalls auftretende Ringspannung. Im Falle des Ethylenspacers ergibt sich ein fünfgliedriger, beim Propylenspacer ein sechsgliedriger Metallacyclus, somit ist die Ringspannung im Vergleich bei Komplexen mit Ligand **1** größer als bei solchen mit Ligand **2**.

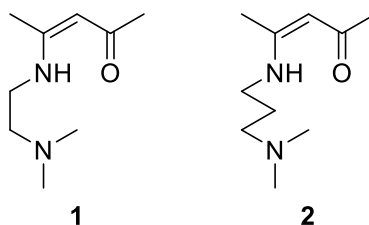
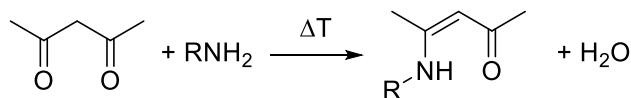


Abbildung 13: Ligand L^1H **1** und Ligand L^2H **2**.

Die Synthese der β -Ketoiminatliganden L^1H **1**^[66] und L^2H **2**^[44] ist bereits in der Literatur dokumentiert. L^1H wird nach *Neculai et al.*^[66] durch Reaktion des entsprechenden Amins

mit Acetylaceton in Benzol innerhalb von 2 Tagen dargestellt. Als Aufreinigungsschritt ist dabei eine Vakuumdestillation des Rohprodukts erforderlich.



Schema 6: Kondensationsreaktion von Acetylaceton mit primären Aminen.

Bei der Reproduzierung dieser Reaktionen wurde festgestellt, dass bei der Zugabe der entsprechenden Amine zum Acetylaceton unmittelbar eine stark exotherme Reaktion einsetzte. Bei der Untersuchung dieses Effekts im ^1H -NMR wurde festgestellt, dass dabei bereits die Liganden erhalten wurden.

Die Synthese wurde ausgehend von diesen Beobachtungen wesentlich vereinfacht. Dafür wurde das Acetylaceton in Hexan gelöst, mit dem entsprechenden Amin versetzt und für zwei Stunden gerührt. Im Anschluss wurden das entstandene Wasser und das Hexan im Vakuum entfernt. Ligand **1** und **2** konnten in nahezu quantitativen Ausbeuten erhalten werden.

3.2.1 Modifikationen des Seitenarms 3-8

Zunächst wurden die Liganden in ihren sterischen als auch elektronischen Eigenschaften variiert. Bei Ligand **3** und **4** wurde ein Pyrolidylrest eingesetzt, dessen stärkerer +I-Effekt die Donorwirkung erhöht. Ein ähnlicher Effekt sollte auch bei den Liganden **5** und **6** auftreten. Als Variation des Donors wurde bei Ligand **7** eine Methoxygruppe eingesetzt. Im Fall von Ligand **8** wurde schließlich auf einen Seitenarmdonor verzichtet.

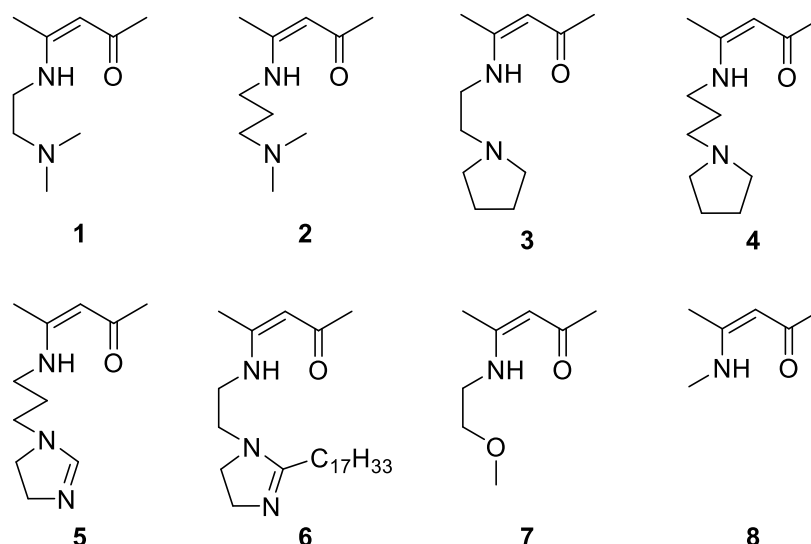


Abbildung 14: Übersicht der Ligandvariationen.

Die in Abbildung 14 gezeigten Liganden waren auf die in Abschnitt 3.2 beschriebene Weise ebenfalls in quantitativen Ausbeuten darstellbar. Lediglich bei Ligand **8** wurde als Variation das Amin in einer Stammlösung zum Acetylaceton gegeben. Es konnte in keinem Fall ein signifikanter Reaktivitätsunterschied zwischen Amin und Acetylaceton festgestellt werden.

Bei der Analyse der Liganden im $^1\text{H-NMR}$ fällt auf, dass es bei den Verschiebungen der Signale der C_γH - und NH -Protonen trotz der unterschiedlichen Substituenten keine signifikanten Unterschiede gibt (siehe Tabelle 3).

Tabelle 3: Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ Verschiebungen der C_γH - NH -Signale der Liganden 1-8 (C_6D_6)

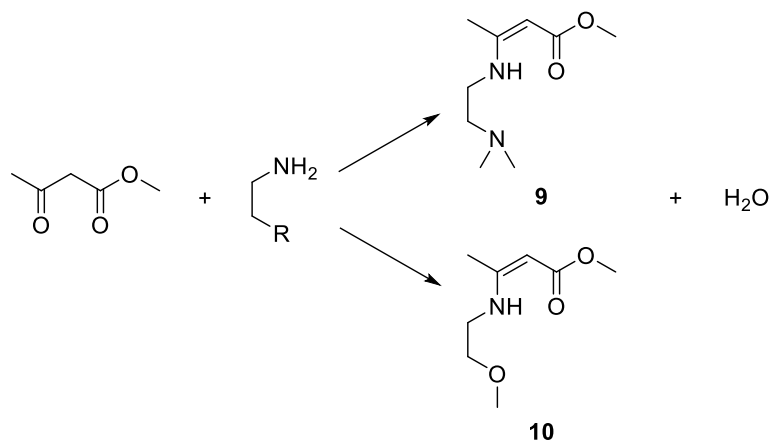
Ligand	1	2	3	4	5	6	7	8
C_γH [ppm]	4.88	4.97	4.88	4.88	4.86	4.84	4.88	4.94
NH [ppm]	11.10	10.87	11.15	11.20	11.02	11.03	11.22	10.66

Bei den Liganden **1-7** handelt es sich um viskose gelbe Öle mit einem Erstarrungspunkt unter $-80\text{ }^\circ\text{C}$. Ligand **8** wurde als kristalliner Feststoff erhalten.

3.2.2 Estermodifikation des Ligandrückgrats 9-10

Zur weiteren Modifikation des elektronischen und sterischen Anspruchs des Ligandensystems wurde eine der CH_3 -Gruppen des Backbones und eine O-R-Funktion

substituiert. Durch Verwendung des Methylacetoacetats lassen sich die Liganden **9** und **10** unter analogen Reaktionsbedingungen, wie in Abschnitt 3.2 beschrieben, herstellen.



Schema 7: Reaktionsgleichung und Strukturen der Liganden 9 und 10.

Der Einfluss der Methoxygruppe zeigt sich bei der Synthese durch eine herabgesetzte Reaktivität gegenüber den eingesetzten Aminen. Bei einer erhöhten Reaktionszeit von etwa 6 Stunden ließen sich aber beide Liganden ebenfalls in quantitativer Ausbeute erhalten.

Die NMR-Spektren beider Liganden zeigen jeweils zwei Signalsätze für die Liganden. Im Fall von Ligand **9** beträgt das Verhältnis der Integrale etwa 1:3.5 (siehe Abbildung 15), während bei Ligand **10** ein Verhältnis von etwa 1:12 vorliegt. Dies ließ zunächst vermuten, dass jeweils zwei verschiedene Produkte gebildet wurden, eines durch die Iminbildung am β -Kohlenstoffatom und ein zweites durch die Reaktion am δ -Kohlenstoffatom. Da allerdings nach der Umsetzung mit Diethylzink (siehe Abschnitt 3.3) die jeweiligen Zinkethylkomplexe als Reinstoffe erhalten wurden, kann die Bildung eines Nebenprodukts ausgeschlossen werden. Demnach handelt es sich um einen Effekt der Imin-Enamin-Tautomerie. Durch die erhaltene Kristallstruktur von Komplex L⁹ZnOPh **41** lässt sich feststellen, dass die Aminbildung selektiv am β -Kohlenstoffatom stattfindet.

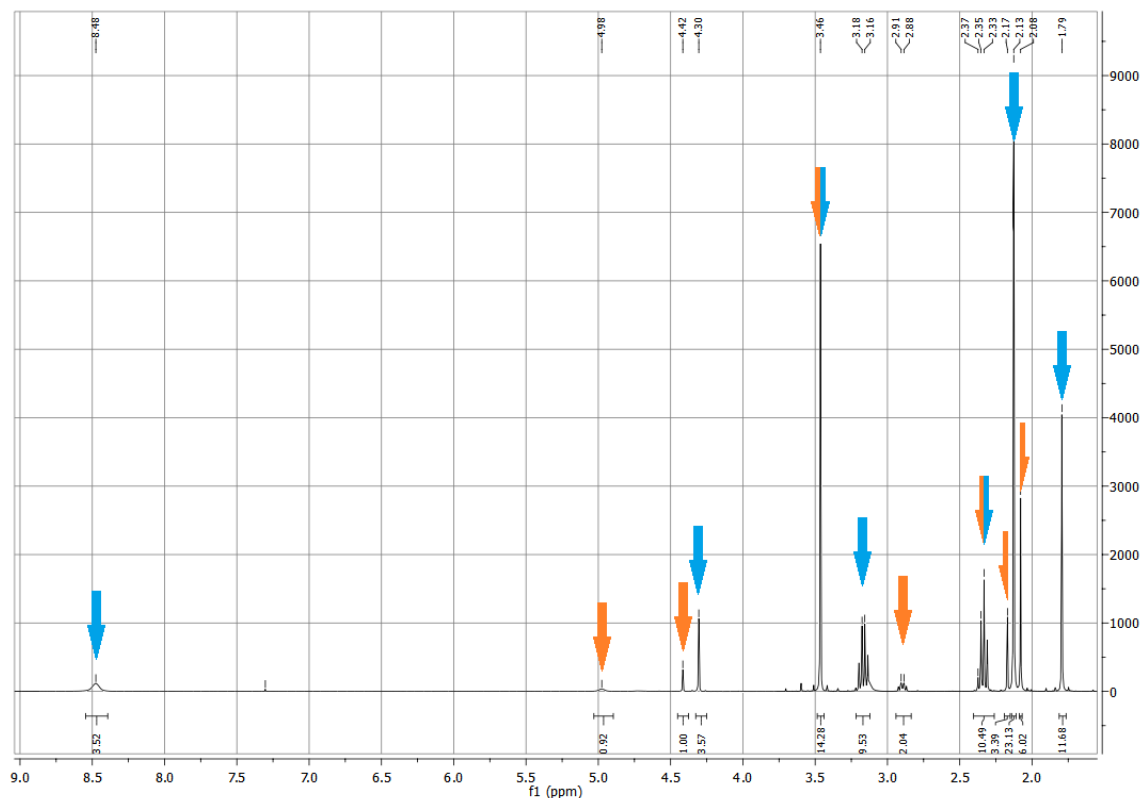
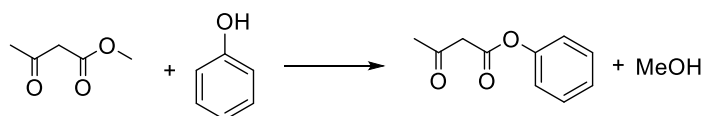


Abbildung 15: $^1\text{H-NMR}$ von Ligand 9 in CDCl_3 .

Zur weiteren Untersuchung wurden temperaturabhängige $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des Liganden 9 in deuteriertem Toluol aufgenommen. Es ergaben sich im Bereich von -80 bis 100 °C keine signifikanten Veränderungen der Integralverhältnisse. Allerdings liegt das Verhältnis der Signalsätze in Toluol bei etwa 1:7 statt 1:3.5 in Chloroform.

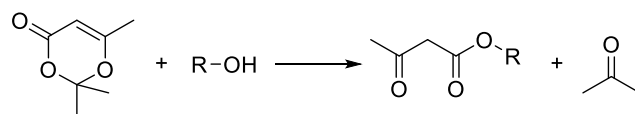
Durch Transesterifizierung können weitere Acetoacetat-Derivate aus dem entsprechenden Alkohol und Methylacetoacetat synthetisiert werden. Diese Reaktion wurde im Detail mit Phenol untersucht.



Schema 8: Reaktionsgleichung Umesterung mit Phenol.

Dazu wurden Methylacetoacetat mit einem Überschuss Phenol in Xylol gelöst. Die Lösung wurde im Ölbad erhitzt und das freiwerdende Methanol mit einem Teil des Xylols abdestilliert. Im Anschluss wurde das restliche Xylol im Vakuum entfernt. Im $^1\text{H-NMR}$ ließ sich das Produkt zu etwa 20 % nachweisen. Höhere Ausbeuten ließen sich mit dieser Methode nicht erzielen.

Eine alternative Synthese dieser Acetylaceton-derivate bietet die Reaktion des Diketen-Aceton-Addukts mit dem entsprechenden Alkohol.



Schema 9: Syntheseroute Diketen-Aceton Addukt.

Hierzu wurden Phenol und das Diketen-Aceton-Addukt in einem Kolben gegeben und mit einem Ölbad auf etwa 120 °C erhitzt. Nachdem die entsprechende Menge entstehenden Acetons abdestilliert war, wurde das Ölbad entfernt und die Lösung abgekühlt. Unter Vakuum wurde das restliche Aceton entfernt und das Produkt bei -80 °C gelagert. Nicht umgesetztes Phenol ließ sich nach etwa 24 Stunden abfiltrieren. Die Ausbeute betrug 84 %.

Eine Umsetzung des hergestellten Phenylacetoacetats mit Dimethylethylendiamin (DMEDA) verlief trotz mehrerer Variationen der Reaktionsbedingungen nicht erfolgreich und wurde nicht weiterverfolgt.

3.2.3 Modifikation der α -, γ - und ε -C-Atome im Ligandenrückgrat

Die weitere Modifikation des Ligandenrückgrats erfolgte über die Verwendung von 3-Methylacetylaceton, Hexafluoroacetylaceton und Tetramethylheptadion, um die in Abbildung 16 gezeigten Ligandsysteme zu erhalten.

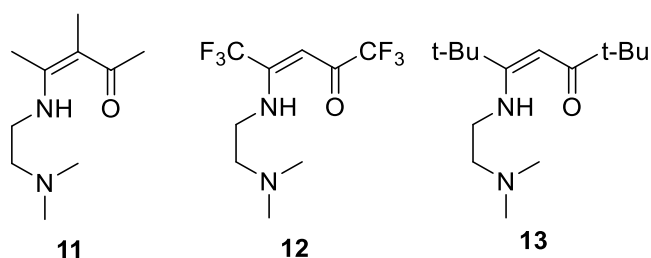


Abbildung 16: Struktur von Liganden 10, 11 und 12.

Die Reaktion zwischen dem Seitenarmamin und 3-Methylacetylaceton verlief analog zu den Synthesen der Liganden 1-10. Für eine vollständige Umsetzung war aufgrund der langsameren Reaktion allerdings eine längere Reaktionszeit von etwa 12 Stunden erforderlich.

Durch den Einfluss der CF₃- (-I-Effekt) beziehungsweise der *tert*-Butylgruppen (+I-Effekt) unterscheiden sich die elektronischen Eigenschaften und damit auch die chemische

Reaktivität von Hexafluoracetylaceton und Tetramethylheptadion erheblich von der des Acetylacetons. Dies zeigte sich insbesondere bei dem Versuch, Ligand **12** analog zu den Liganden **1-11** zu synthetisieren. Durch den stark elektronenziehenden Effekt der CF₃-Gruppen ist das Enol-Proton im Hexafluoracetylaceton (pK_a = 4.35) wesentlich azider als im Acetylaceton (pK_a = 8.80).^[67] Dies führt bei Zugabe von DMEDA zum Hexafluoroacetylaceton zu einer stark exothermen Protonierung desamins. Die Reaktion bleibt auf der Stufe dieses Ammoniumsalzes stehen.

In der Literatur wurden verschiedene Wege aufgezeigt, um fluorierte β -Ketoiminliganden zu synthetisieren. *Bunkòczy et al.*^[68] beschreiben eine Synthese unter Verwendung von Triethyloxoniumtetrafluoroborat (Meerweinsalz). Dazu wird das Hexafluoracetylaceton mit dem Meerweinsalz versetzt und nach 2 Stunden mit dem Amin über Nacht gerührt.

Eine andere Methode sieht die Verwendung des Kationenauschers Montmerillionit K10 vor, der zu der Reaktion von Hexafluoracetylaceton mit dem Amin in Dichlormethan zugesetzt wird.^[69]

Rieger et al.^[70] beschreiben eine weitere Syntheseroute für fluorierte Diketimate, bei denen das Amin vor Zugabe des Acetylacetons mit Titan-tetrachlorid umgesetzt wird.

Bei allen genannten Syntheserouten, die zur Synthese des gewünschten Liganden eingesetzt wurden, entsteht als Nebenprodukt stets der doppelt substituierte β -Diketiminatkomplex. Bei der Umkondensation oder Destillation des Liganden wurde auch ein Teil des Ligandgemisches wieder zersetzt, wodurch stets nur wenige Milligramm des Liganden erhalten werden konnten.

Bei der Synthese des Liganden mit *tert*-Butylgruppen im Ligandrückgrat **13** verhält sich die Reaktivität entgegengesetzt zum Hexafluoracetylaceton.^[71] Es findet keinerlei spontane Reaktion zwischen dem Amin und dem Tetramethylheptadion statt. Wird das Tetramethylheptadion mit dem Amin dagegen unter Rückfluss in Toluol erhitzt, lässt sich nach 3 Tagen im ¹H-NMR ein Umsatz von circa 25 % erkennen. Nach Aufreinigung und Umkristallisation konnten allerdings bloß wenige Kristalle (0.2 g; 2.8 % Ausbeute) des Liganden **13** in der erforderlichen Reinheit isoliert werden.

Die größte Problematik bei diesen Reaktionen ist neben dem schlechten Umsatz die Aufreinigung des Liganden. Der Ligand löst sich sehr gut in dem nicht umgesetzten Tetramethylheptadion, wodurch eine Umkristallisation in Hexan, wie von *Tang et al.*^[71]

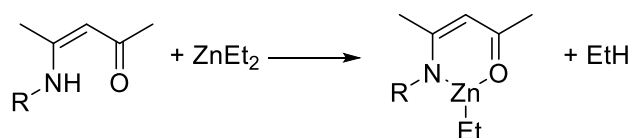
beschrieben, erheblich erschwert ist. Durch die hohen Siedepunkte sowohl des Liganden als auch des Eduktes, zersetzt sich der Ligand bei der versuchten Vakuumdestillation (110 °C, $1 \cdot 10^{-3}$ mbar).

Nach *Lee et al.*^[72] können verschiedene β -Ketoiminatliganden mittels Mikrowellensynthese schneller und in größeren Ausbeuten hergestellt werden. Analog zu dieser Vorschrift wurden daher Tetramethylheptadion mit einem 10-fachen Überschuss DMEDA in einer Synthesemikrowelle 2 Stunden bei 140 °C (max 100 Watt) erhitzt. Das überschüssige DMEDA wurde im Vakuum entfernt. Es wurde mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein Umsatz von 80 % nachgewiesen. Durch Umkristallisation konnten etwa 0.24 g (20 %) Ligand L^{13}H **13** erhalten werden. Die Studien zeigen eindrucksvoll das große Synthesepotential der Synthesemikrowelle.

3.3 Darstellung der Zinkkomplexe

3.3.1 Darstellung und Struktur der Zinkethylkomplexe LZnEt **14-23**

Die Deprotonierung der Liganden mit Diethylzink führte zur Bildung der gewünschten Zinkethylkomplexe LZnEt . Hierzu wurden die Liganden bei -80 °C zu einer 1-molaren Lösung Diethylzink gegeben. Die Lösung wurde innerhalb von circa 5 Stunden auf Raumtemperatur erwärmt und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum entfernt.^[42]



Schema 10: Allgemeine Reaktionsgleichung zur Synthese der Zinkethylkomplexe.

Bei der Reaktion wird das NH-Proton des Liganden auf eine Ethylgruppe des Diethylzinks übertragen (Alkaneliminierungsreaktion). Bei der Synthese des Komplex L^1ZnEt **14** entstand bei dieser Reaktion in verschiedenen Fällen als Nebenprodukt der doppelt substituierte Komplex $(\text{L}^1)_2\text{Zn}$ **25**. Dieser ließ sich nur durch wiederholte Extraktion mit Hexan und Pentan aus dem Produktgemisch mit Ausbeuten unter 20 % entfernen. Um die Aufarbeitung zu vermeiden, wurde der Ligand in lediglich 10 mL Hexan gelöst und das Diethylzink nicht weiter verdünnt. Dies führte zum Ausfallen des gewünschten Komplexes **14** während der Reaktion. Nach Filtration konnte dieser dann als Reinstoff isoliert werden. Analog zu dieser Reaktion wurden auch die Liganden **1 - 11** mit Diethylzink umgesetzt.

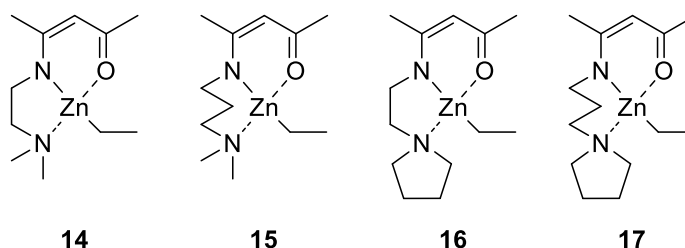
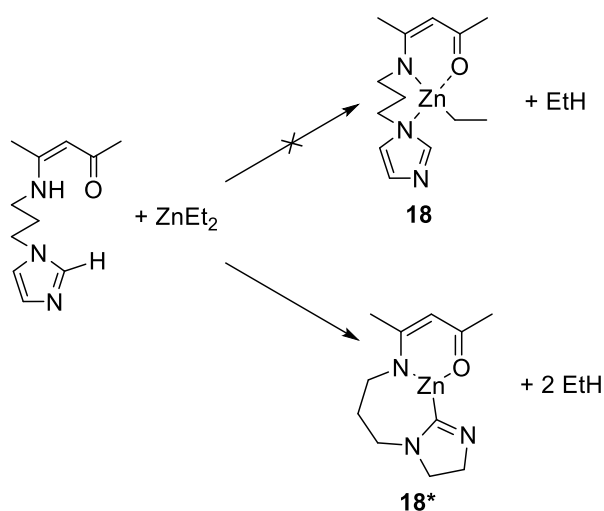


Abbildung 17: Strukturen der Komplexe 14 – 17.

Durch die verbesserte Löslichkeit der Liganden **2–4** fallen die entsprechenden Komplexe (**15–17**) allerdings nicht während der Reaktion aus, lassen sich aber dennoch nach Entfernung des Lösungsmittels als Reinstoff erhalten. Es ergaben sich Ausbeuten zwischen 82 und 94 %.

Bei der Umsetzung von Ligand **5** mit Diethylzink fiel ein weißes Pulver aus. Bei der Analytik des Produkts stellte sich heraus, dass das azide Proton des Imidazolseitenarms ebenfalls mit dem Diethylzink reagiert. Somit konnte der in Schema 11 gezeigte Komplex **18** nicht erhalten werden. Stattdessen kam es zur doppelten Deprotonierung des Liganden unter Bildung von **18***.

Schema 11: Reaktion des Liganden L^5H mit Diethylzink.

Der resultierende Komplex ist extrem schlecht löslich, was weitere Studien weitgehend unmöglich machte. Um diese Zweitsubstitution durch das Imidazol zu vermeiden, wurde weiterhin der Ligand **6** ausgehend von Aminoethyl-2-Heptadecenyl-Imidazolin (Handelsname: *Rewopon Im An*; siehe Abbildung 18) verwendet. Durch die Substitution des Imidazolprotons mit dem Heptadecenylrest ist eine unerwünschte Reaktion wie bei

Komplex **18** ausgeschlossen. Zudem ist der daraus hergestellte Komplex **19** sehr gut in allen gängigen Lösungsmitteln löslich.

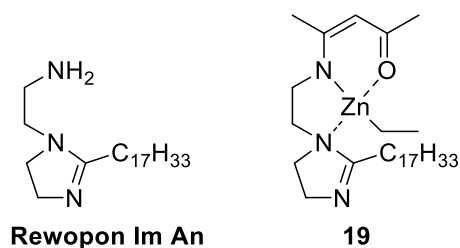


Abbildung 18: Struktur von Aminoethyl-2-Heptadecenyl-Imidazolin (Rewopon Im An) und Komplex 19.

Im Fall von Ligand **7** wurde auch unter verschiedensten Reaktionsbedingungen immer ein Gemisch aus hetero- und homoleptischem Komplex erhalten (siehe Abschnitt 3.3.2). Die Zweitsubstitution scheint bevorzugt abzulaufen, auch bei Verwendung eines größeren Überschusses an Diethylzink.

Die Liganden **8-10** ließen sich ohne weiteres zu den Komplexen **20**, **21** und **22** umsetzen. Bei der Reaktion von Ligand **10** mit Diethylzink wurde ein dunkles oranges Öl erhalten. In dem in Abbildung 19 gezeigten ¹H-NMR-Spektrum ist zu erkennen, dass die markierten Signale der Zink-Ethylgruppe im Vergleich zum Liganden zu hohe Integrale aufweisen. Dies lässt darauf schließen, dass eine Alkaneliminierung nicht erfolgt ist und der Ligand lediglich an das Zink koordiniert ist. Dafür spricht auch, dass bei der Reaktion keine eindeutige Gasentwicklung zu beobachten war.

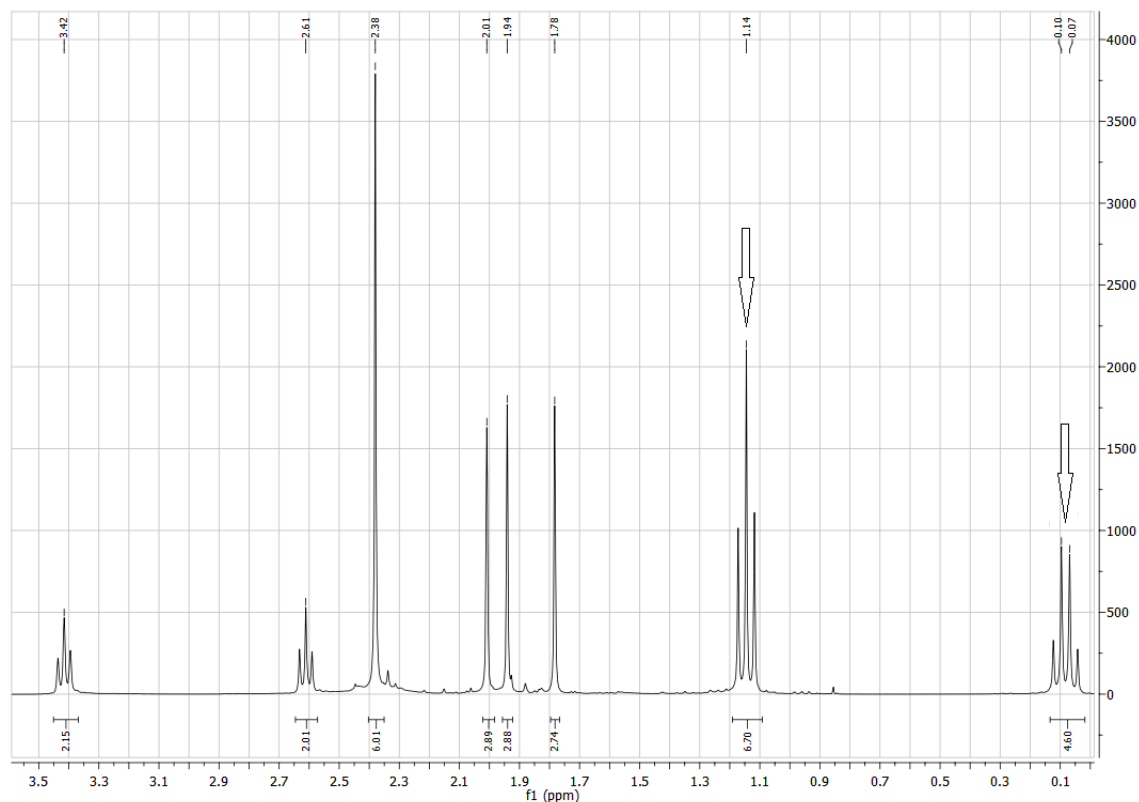


Abbildung 19: ^1H -NMR-Spektrum von $\text{L}^{10}\text{ZnEt}_2$ **24**

Unklar ist dabei, wo sich das entsprechende Proton befindet, da das N-H-Signal des Liganden im Zinkkomplex nicht mehr sichtbar ist. Auch in unterschiedlichen Lösungsmitteln (C_6D_6 , CD_2Cl_2 , $\text{DMSO-}d_6$, Toluol- d_8) ist kein Signal zu erkennen. Am wahrscheinlichsten ist, dass das Signal sehr breit und somit nur schwer detektierbar ist oder von anderen Signalen überlagert wird.

Aus Hexan bei Raumtemperatur ließen sich von dem Komplex L^4ZnEt **17** für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten. Die daraus gemessene Kristallstruktur ist in Abbildung 20 im Vergleich zu der aus vergangenen Untersuchungen von Schulz *et al.*^[42] erhaltene Kristallstruktur von Komplex **15** dargestellt.

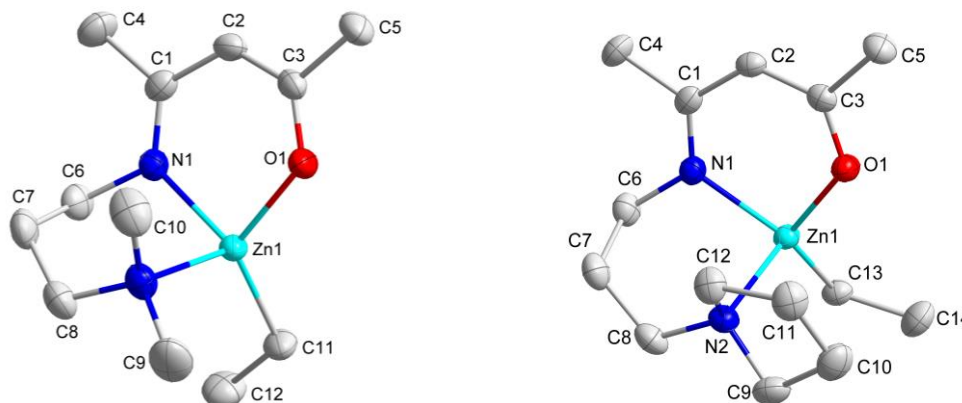


Abbildung 20: Kristallstruktur von $15^{[42]}$ und **17 - Wasserstoffatome sind zur besseren Anschauung nicht dargestellt.**

Beide Verbindungen kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Bei beiden Verbindungen ist der Zn1, N1, C1-3, O1-Sechsring nahezu planar. Die mittlere quadratische Abweichung aus der Ebene beträgt 0.0866 (**15**) und 0.0468 Å (**17**). Der sechsgliedrige Ring, der durch die Koordination des Seitenarmdonors gebildet wird, liegt dagegen in einer deutlichen Sesselkonformation vor. Das Zinkatom sowie das gegenüberliegende Kohlenstoffatom (C7) bilden dabei jeweils die aus der Ausgleichsebene (C6, N1, C8, N2) ragenden Enden des Rings. Bei beiden Strukturen sind die Zinkatome verzerrt tetraedrisch vom tridentaten Liganden und der Ethylgruppe umgeben. Alle Winkel der Stickstoffatome (N1, N2) und des Sauerstoffatoms O1 untereinander sind dabei, verglichen zum idealen Tetraederwinkel (109.5°) gestaucht, während alle Winkel ausgehend vom CH_2 -Kohlenstoffatom der Ethylgruppe (C11 **15**, C13 **17**) gestreckt sind.

Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von **15 und **17**.**

	L ² ZnEt ^[42]	L ⁴ ZnEt
Zn1-N1	2.0045(9)	2.0050(10)
Zn1-N2	2.1800(9)	2.2031(10)
Zn1-O1	1.9815(8)	1.9767(8)
Zn1-C11	1.9870(12)	-
Zn1-C13	-	1.9904(11)
N1-C1	1.3020(14)	1.3082(15)
C1-C2	1.4322(16)	1.4273(16)
C2-C3	1.3791(16)	1.3845(16)
O1-C3	1.2855(14)	1.2895(14)
N1-Zn1-N2	88.62(4)	88.41(4)
O1-Zn1-N1	93.92(3)	94.89(4)
O1-Zn1-N2	101.57(4)	104.50(4)
O1-Zn1-C11	123.04(4)	
O1-Zn1-C13		121.45(4)
C11-Zn1-N1	129.37(5)	
C13-Zn1-N1		130.60(5)
C11-Zn1-N2	112.78(5)	
C13-Zn1-N2		110.42(4)
C1-N1-Zn1	125.21(7)	124.13(8)
C1-C2-C3	127.70(10)	128.04(10)
C3-O1-Zn1	122.88(7)	121.90(8)
C6-N1-Zn1	112.38(7)	113.55(8)
C6-C7-C8	115.46(10)	115.59(11)
C8-N2-Zn1	109.78(7)	107.43(7)

In den Bindungslängen beider Verbindungen zeigen sich lediglich geringe Unterschiede. Deutlich ist der Unterschied in den Bindungslängen zwischen Zink und beiden Stickstoffatomen (N1, N2). Der Abstand zwischen Zn1 und N1 beträgt 2.0045(9) Å (**15**) und 2.0050(10) Å (**17**), zwischen Zn1 und N2 2.1800(9) Å (**15**) und 2.2031(10) Å (**17**). Dort zeigt sich der kovalente Bindungsanteil in der Bindung zwischen Zn1 und N1 im Vergleich zu der rein koordinativen Bindung zwischen Zn1 und N2.

Die C-C Bindungen im Backbone der Liganden weisen deutliche Unterschiede auf. Die Bindungslänge zwischen C(1)-C(2) liegt bei 1.4322(16) (**15**) und 1.4273(16) Å (**17**), die zwischen C(2)-C(3) bei 1.3791(16) (**15**) und 1.3845(16) Å (**17**). Alle Werte liegen

zwischen den typischen Längen einer C-C-Doppel- und -Einfachbindung. Somit besitzt die kürzere Bindung zwischen C2 und C3 einen größeren Doppelbindungscharakter. Diese liegen aber im Vergleich mit anderen β -Ketoiminat-Zinkalkylkomplexen in einem üblichen Bereich.^[49,73,74]

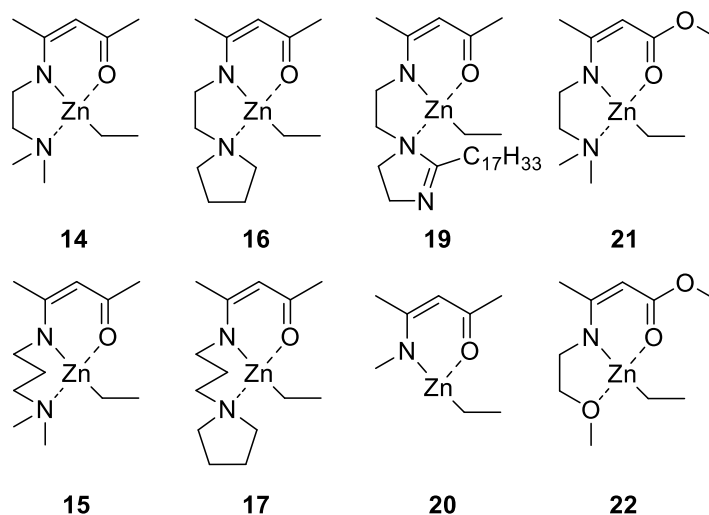


Abbildung 21: Übersicht der synthetisierten Zinkalkylkomplexe.

Eine Übersicht der erfolgreich dargestellten Komplexe ist in Abbildung 21 dargestellt. Mit diesen Komplexen wurden weitere Substitutionsreaktionen durchgeführt.

3.3.2 Homoleptische Zinkkomplexe

Die homoleptischen Zinkkomplexe **24** und **25** sind bereits von *Schulz et al.* durch die Reaktion der Liganden mit Cp^*_2Zn synthetisiert worden.^[75] Als einfachere Syntheseroute wurden diese, ähnlich der in Abschnitt 3.3 beschriebenen Vorgehensweise, durch die Umsetzung von zwei Äquivalenten der Liganden mit Diethylzink dargestellt.



Schema 12: Synthese der homoleptischen Komplexe.

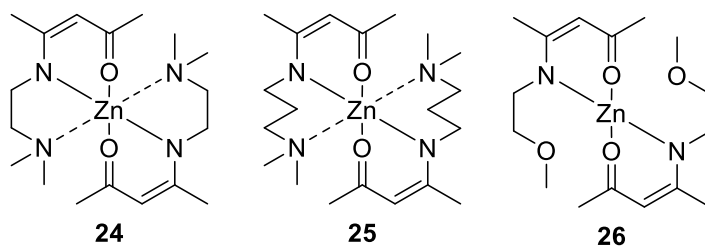


Abbildung 22: Struktur der doppelt substituierten Zinkkomplexe.

Komplex **26** wurde aus Ansätzen isoliert, bei denen der heteroleptische Zinkethylkomplex von Ligand **7** hergestellt werden sollte. Bei der Kristallisation ließen sich für die Einkristallstrukturanalyse messbare Kristalle von **26** erhalten.

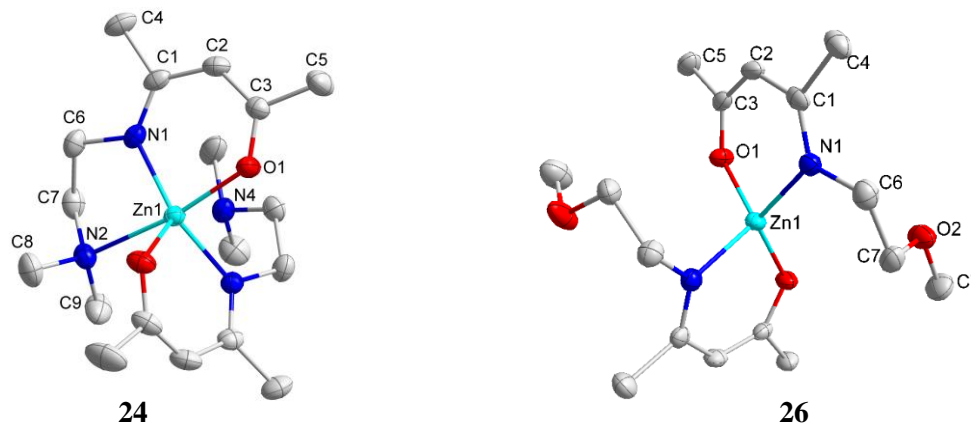


Abbildung 23: Kristallstrukturen von **24** und **26**- Wasserstoffatome sind zur besseren Anschauung nicht dargestellt.

Verbindung **24** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Es ist bereits eine polymorphe Struktur (**24'**) bekannt.^[75] Im Gegensatz zur hier abgebildeten Struktur koordinieren bei der polymorphen Struktur **24'** beide Dimethylamingruppen an das Zinkatom. Der Zn1-N4 Abstand beträgt dabei 2.8075(12), während in **24** ein Abstand von 3.465(6) Å beobachtet wurde. Das Zinkatom von **24** ist somit lediglich fünffach koordiniert. Es lässt sich allerdings nicht eindeutig einer trigonal-bipyramidalen, oder quadratisch-pyramidalen Koordinationsgeometrie zuordnen.

Verbindung **26** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pca2_1$. Auffälligstes Strukturmerkmal ist, dass keines der Sauerstoffatome der Methoxygruppen an das Zinkatom koordiniert. Auch innerhalb des Kristalls gibt es keine intermolekularen Kontakte, die auf eine Wechselwirkung zwischen dem Zink und den Sauerstoffatomen der Methoxygruppen schließen lassen. Allerdings gibt es intermolekulare Wechselwirkungen zwischen diesen Sauerstoffatomen (O2) und den γ -Wasserstoffatomen benachbarter Liganden (siehe Abbildung 24).

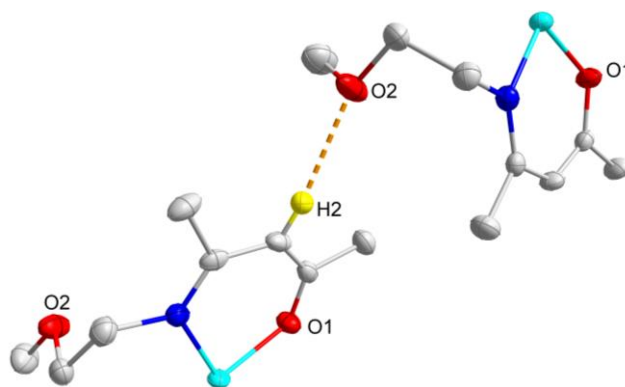


Abbildung 24: Intermolekulare Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Sauerstoff-Seitenarmdonor und dem γ -Wasserstoffatom.

Der Abstand zwischen dem Sauerstoff- und Wasserstoffatom liegt bei 2.4366 Å und ist damit kleiner als die Summe der van der Waals-Radien. Der Winkel C2-H2-O2 beträgt 170.9°, wie es für Wasserstoffbrückenbindung typisch ist.^[76] Bei vergleichbaren β -Ketoiminatkomplexen mit Seitenarmdonor, zum Beispiel mit Aluminium oder Lanthanoiden, koordiniert der Sauerstoff mit an das Metall.^[77] Durch die fehlende Koordination der Seitenarmfunktion ergibt sich für **26** eine verzerrt tetraedrische Struktur. Die größte Abweichung der Winkel zum idealen Tetraeder beträgt 15.9 ° (125.42 °) zwischen O(3)-Zn(1)-N(1). Die Ausgleichebenen (N1, C2, C3, C4, O1, Zn1) beider Liganden sind 83.1 ° gegeneinander verdreht.

Tabelle 5: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von 24 und 26.

	24	26
Zn1-O1	2.0531(7)	1.9561(15)
Zn1-N1	2.0325(9)	1.9830(19)
Zn1-N2	2.4067(9)	1.9945(19)
Zn1-O2	2.0129(8)	-
Zn1-O3	-	1.9399(16)
Zn1-N3	2.0315(9)	-
N1-C1	1.3106(14)	1.311(3)
C1-C2	1.4254(15)	1.426(3)
C2-C3	1.3878(16)	1.388(3)
O1-C3	1.2778(13)	1.295(3)
<hr/>		
N1-Zn1-N2	79.12(3)	113.45(7)
N3-Zn1-N1	160.65(4)	-
N3-Zn1-N2	91.59(3)	-
N3-Zn1-O1	96.02(3)	-
O2-Zn1-N3	94.40(3)	-
O2-Zn1-N1	102.77(3)	-
O2-Zn1-O1	97.70(3)	-
O2-Zn1-N2	91.88(3)	-
O3-Zn1-O1	-	108.48(6)
O3-Zn1-N1	-	125.42(7)
O1-Zn1-N1	90.52(3)	97.36(7)
O1-Zn1-N2	167.24(3)	116.09(7)
O3-Zn1-N2	-	97.17(7)

Die Bindungslängen des Liganden zum Zink von **24** sind vergleichbar mit denen der Zinkethylkomplexe **15** und **17**. Allerdings ist der Abstand des Seitenarmdonors zum Zinkatom mit 2.4067(9) Å größer als bei den Alkylkomplexen (2.1800(9) – 2.2031(10)), was für eine schwächere Koordination des Stickstoffatoms spricht. Typische Bindungslängen dativer Zink-Stickstoffbindungen liegen im Mittel bei 2.2030 Å.^[78]

3.4 Substitutionsreaktionen der Zinkethylkomplexe mit Alkoholen

3.4.1 Darstellung der Zinkalkoxidkomplexe LZnOR

Die synthetisierten Zinkethylkomplexe wurden im Anschluss zu verschiedenen Alkoxidkomplexen umgesetzt. Der Ethylrest am Zink wurde hierzu durch eine weitere Alkaneliminierungsreaktion mit einem Alkohol substituiert.

Dazu wurden jeweils 3 mmol des entsprechenden Zinkethylkomplexes und des Alkohols getrennt in Toluol gelöst und auf circa -30 °C gekühlt. Die Lösung des Alkohols wurde dann zum Zinkkomplex überführt und innerhalb von 8 Stunden auf Raumtemperatur erwärmt und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum entfernt.

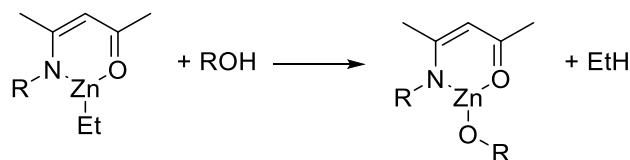


Abbildung 25: Allgemeine Reaktionsgleichung Umsetzung der Ethylkomplexe mit Alkoholen.

Abbildung 26 zeigt alle eingesetzten Alkohole, mit denen die Synthese der Alkoxidkomplexe möglich war. Die Umsetzung mit aromatischen Alkoholen verlief in allen Fällen erfolgreich. Aufgrund der schlechten Löslichkeit der zuerst synthetisierten Phenolatkomplexe **27** und **28** wurden substituierte aromatische Alkohole und Polyetheralkohole eingesetzt.

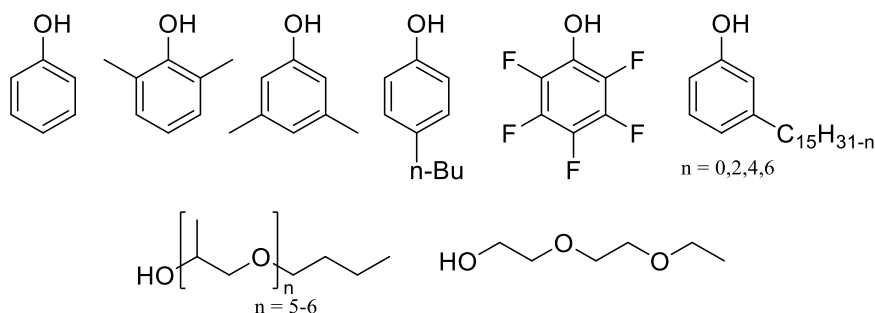


Abbildung 26: Übersicht der umgesetzten Alkohole.

Bei den Komplexen, die durch die Umsetzungen mit Cardanol (**29, 30**), DEGEE (**35,36**) BP04100 (**37-40**) erhalten wurden, handelt es sich um ölige Flüssigkeiten, die sich unbegrenzt in Toluol lösen. Neben diesen Umsetzungen wurden weitere Substitutionsversuche mit aliphatischen Alkoholen durchgeführt. Die dabei auftretenden Problematiken werden in Abschnitt 3.4.2 diskutiert.

Von den Komplexen $L^1\text{ZnOPh}$ **27**, $L^2\text{ZnOPh}$ **28** und $L^9\text{ZnOPh}$ **43** und $L^{10}\text{ZnOPh}$ **45** konnten für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle durch langsame Kristallisation bei -30 °C aus Toluol erhalten werden.

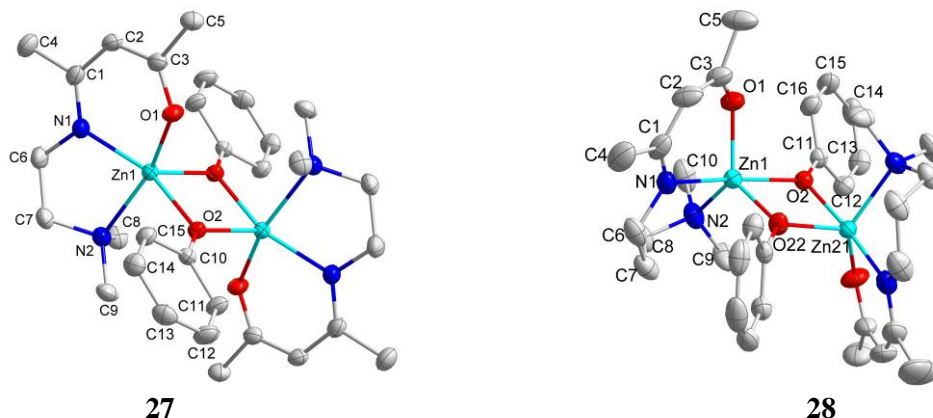


Abbildung 27: Kristallstrukturen von **27** und **28** - Wasserstoffatome sind zur besseren Anschauung nicht dargestellt.

Die Ethylkomplexe **15** und **17** liegen im Kristall als Monomer vor. Im Vergleich zu diesen tetraedrisch koordinierten Verbindungen liegen die phenolsubstituierten Analoga als Dimere vor. Die Verbrückung findet jeweils über die Sauerstoffatome der Phenoleinheiten statt. Komplex **27** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$, **28** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$. Die Kristalle von $L^9\text{ZnOPh}$ und $L^{10}\text{ZnOPh}$ liegen beide in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ vor. Wie in Abbildung 27 und Abbildung 28 zu sehen ist, sind die Unterschiede der Strukturen minimal.

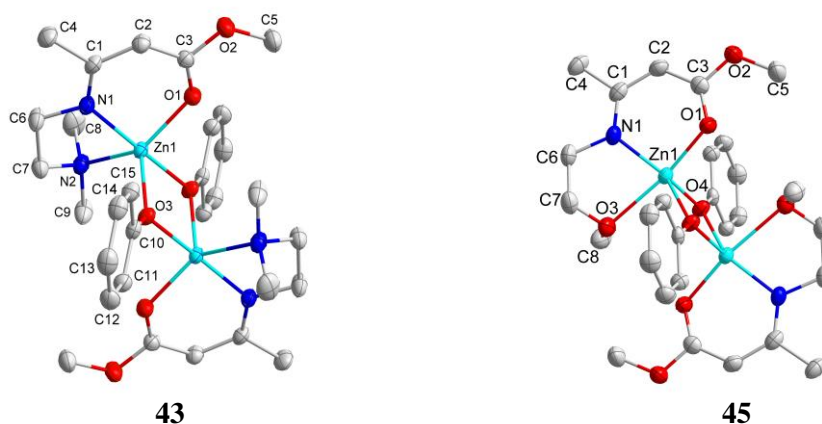


Abbildung 28: Kristallstruktur von **43** und **45** - Wasserstoffatome sind zur besseren Anschauung nicht dargestellt.

Bei den Komplexen **27**, **43** und **45** ist der mit dem Zink und dem Liganden gebildete sechsgliedrige Ring nahezu planar. Die mittlere quadratische Abweichung der Atompositionen zu der Ausgleichsebene (N1, C2, C3, O1, Zn1) beträgt 0.0714 (**28**) 0.0415 (**43**) und 0.0743 Å (**45**).

Betrachtet man dagegen Komplex **28**, lässt sich dort eine deutlich größere Abweichung erkennen. Der Ligand liegt planar in einer Ebene und die mittlere quadratische Abweichung der Atompositionen zu einer planaren Ebene beträgt dabei nur 0.0026 Å. Das Zinkatom ragt in einer Halbsesselkonformation mit einem Abstand von 0.3221 Å aus der Ebene heraus.

Die Koordinationsgeometrie lässt sich anhand der Diederwinkel unterscheiden.^{[79][80]} In einer idealen trigonalen Bipyramide liegen die drei Diederwinkel bei 53.1°, im Fall einer quadratischen Pyramide zweimal bei 75.7° und ein Winkel liegt bei 0.0°.^[81]

Tabelle 6: Diederwinkel [°] der das Zinkatom umgebenden Flächen.

	ϵ_1	ϵ_2	ϵ_3
L ¹ ZnOPh 27	56.1	81.2	5.6
L ² ZnOPh 28	51.0	59.4	45.4
L ⁹ ZnOPh 43	63.0	66.4	29.3
L ¹⁰ ZnOPh 45	73.8	41.9	22.8
<i>Ideale trigonale Bipyramide</i> ^[81]	53.1	53.1	53.1
<i>Ideale quadratische Pyramide</i> ^[81]	75.7	75.7	0.0

Bei dieser Betrachtungsweise kann es sich bei den gezeigten Strukturen nur um Mischformen zwischen beiden idealen Geometrien handeln. Bei **27** zeigt der Winkel ϵ_3 mit 5.6° allerdings deutlich an, dass die Liganden das Zink eher in Form einer quadratischen Pyramide umgeben. Das Sauerstoffatom O2 liegt dabei an der Spitze der Pyramide. Der Einfluss des verlängerten Seitenarms zeigt sich deutlich, da die Diederwinkel bei **28** auf eine trigonal bipyramidale Struktur hindeuten. Die axialen Atompositionen besetzen O2 und N1. Die Struktur der Komplexe **43** und **45** lässt sich keiner der beiden Koordinationsgeometrien eindeutig zuordnen, da die Winkel zwischen beiden Formen liegen.

Die Verbrückung der jeweiligen Einzelmoleküle erfolgt über die Zinkatome mit den Phenolatsauerstoffatomen, diese bilden zusammen eine planare Raute. Lediglich bei Komplex **27** lassen sich geringe Abstände der Atome zur Ebene im Mittel von etwa 0.013 Å finden. Die Sauerstoff-Zink-Sauerstoff-Winkel betragen circa 100°, die Winkel zwischen den Zinkatomen über die Sauerstoffatome betragen circa 80°. Für vergleichbare

Zinkalkoxidverbindungen ist dies ein bekanntes Strukturmotiv.^{[49][82]} Die Dimerisierung tritt besonders bei Verbindungen ohne zusätzlichen Donor auf, die demnach als Monomere ein Zinkatom mit der Koordinationszahl 3 aufweisen würden.^[78] N,N,O-Zinkalkoxidkomplexe von *Mehrkhodavandi et al.* liegen im Festkörper ebenfalls als Dimere vor, der Seitenarmdonor bindet im Dimer der Kristallstruktur allerdings nicht an das Zink.^[83]

Tabelle 7: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von 25, 26 und 41.

	L ¹ ZnOPh 27	L ² ZnOPh 28	L ⁹ ZnOPh 43	L ¹⁰ ZnOPh 45
Zn1-N1	2.0296(10)	2.0902(14)	2.0318(8)	1.9685(13)
Zn1-N2	2.2433(10)	2.1174(14)	2.1875(8)	-
Zn1-O _D				2.3601(12)
Zn1-O1	2.0339(8)	1.9789(12)	2.0293(7)	2.0182(12)
Zn1-O _{Ph 1}	2.0395(8)	2.1012(13)	2.0633(7)	1.9824(11)
Zn1-O _{Ph 2}	2.0077(8)	2.0268(13)	2.0054(7)	1.9877(11)
N1-C1	1.3213(15)	1.303(2)	1.3171(12)	1.326(2)
C1-C2	1.4163(17)	1.427(3)	1.4073(14)	1.401(2)
C2-C3	1.3940(16)	1.385(3)	1.4015(13)	1.402(2)
O1-C3	1.2795(13)	1.284(2)	1.2587(11)	1.256(2)
<hr/>				
N1-C1-C2	123.44(10)	123.45(15)	123.32(8)	124.85(14)
C3-C2-C1	126.01(10)	126.76(16)	124.59(9)	125.42(15)
O1-C3-C2	125.36(11)	126.47(16)	128.57(9)	127.72(15)
N1-Zn1-O1	88.73(4)	90.65(5)	89.79(3)	93.18(5)
N1-Zn1-N2	81.35(4)	93.52(6)	80.26(3)	-
N1-Zn1-O _D				78.88(5)
N1-Zn1-O _{Ph 1}	154.78(4)	171.16(6)	170.09(3)	142.42(5)
N1-Zn1-O _{Ph 2}	124.33(4)	93.26(5)	109.23(3)	129.85(5)
O _{Ph 1} -Zn-O _{Ph 2}	80.48(3)	78.05(5)	78.78(3)	82.26(5)
Zn-O _{Ph} -Zn	99.52(3)	98.43(6)	101.22(3)	97.74(5)

Ph = Phenyl; D = Donor

Bei den Bindungslängen finden sich zwischen Verbindungen **27** und **28** nur geringe Unterschiede. Lediglich beim Vergleich der Bindungslänge zwischen dem Seitenarmdonor N2 und dem Zinkatom zeigt sich der Einfluss des unterschiedlich langen Spacers. Durch die höhere Ringspannung koordiniert der Stickstoff bei **27** weniger stark, wodurch die Bindungslänge länger ist als bei **28**. Trotz der Methoxymodifikation im Ligandenrückgrad bei **43** und **45** ergeben sich nur geringfügige Unterschiede in den Bindungslängen im Vergleich zu **27** und **28**.

Die Bindungslänge zwischen dem Sauerstoffatom der Methoxygruppe und dem Zinkatom von **45** beträgt 2.3601(12) Å und liegt damit im typischen Bereich Methoxysauerstoff-Zinkbindungen (2.269 – 2.406 Å).^[78]

3.4.2 Weitere Reaktivitätsstudien

Im Gegensatz zu den verwendeten aromatischen Alkoholen und Polyetheralkoholen ließen sich kurzkettige aliphatischen Alkohole generell nicht zu den gewünschten Alkoxidkomplexen umsetzen. Es wurden Methanol, Ethanol, *iso*-Propanol, *tert*-Butanol sowie die aliphatischen Strukturisomere des 4-*n*-Butylphenols verwendet (Abbildung 29). In allen Reaktionen kam es stets zur Protonierung des Liganden, während die Ethylgruppe nur zu etwa 50 % substituiert wurde. Auch die Verwendung von Zinkmethylkomplexen, welche mit dem Methylrest eine bessere Abgangsgruppe aufweisen, führte zu denselben Ergebnissen. Es war stets zu beobachten, dass nur die Hälfte des zugegebenen Alkohols mit dem Komplex reagiert.

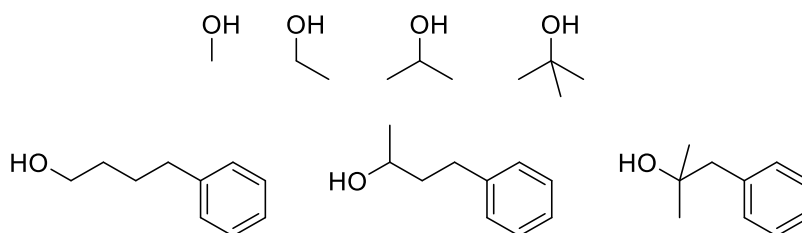


Abbildung 29: Nicht umsetzbare Alkohole.

Um diese Reaktionen weiter zu untersuchen, wurde in einem ¹H-NMR-Experiment der Komplex L¹ZnMe in circa 0.5 mL Toluol-*d*₈ gelöst und mit 0.5 Äquivalenten *tert*-Butanol bei -80 °C versetzt. Bei den anschließenden NMR-Messungen wurde die Probe von -80 °C in 10 °C Schritten auf Raumtemperatur erwärmt und jeweils ein Spektrum aufgenommen (siehe Abbildung 30).

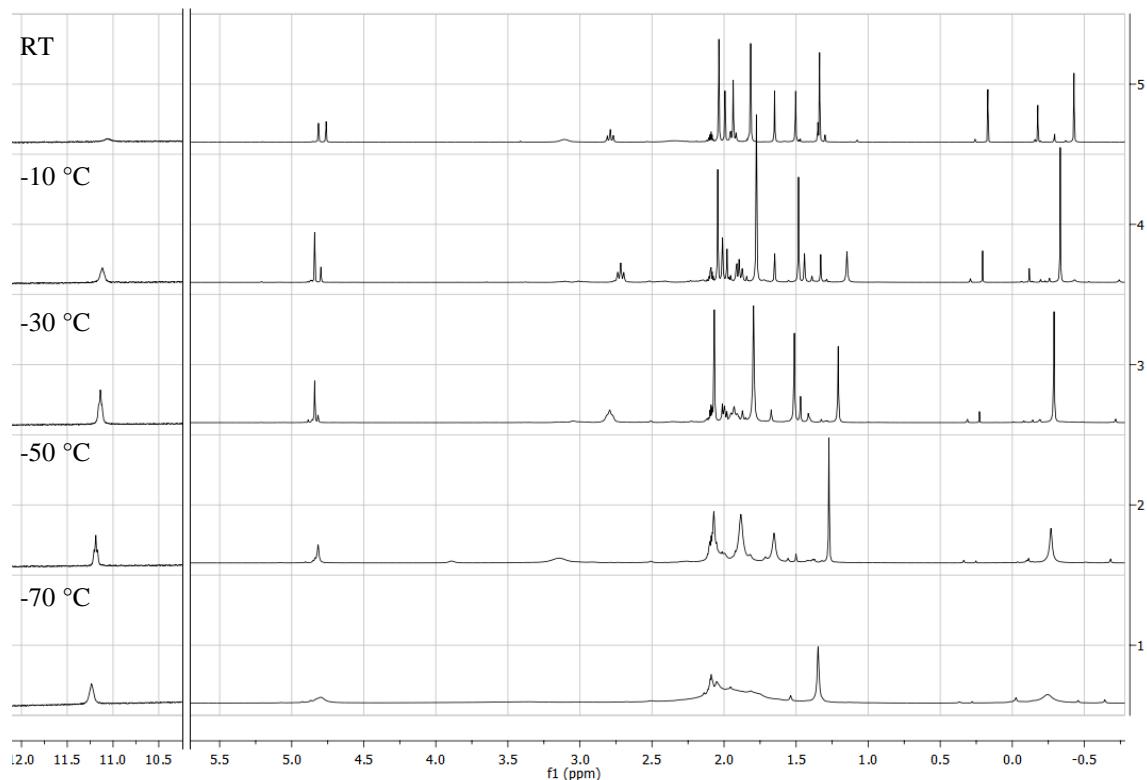


Abbildung 30: Temperaturabhängiger Reaktionsverlauf zwischen *tert*-Butanol und dem Komplex L^1ZnMe (Tol- d_8 - Bereich zwischen 11.0 und 11.5 vergrößert).

Es zeigt sich, dass bei der Reaktion bereits bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ eine Reaktion einsetzt. Es werden durchgehend nur geringe Mengen des Liganden frei, wobei gleichzeitig die Intensität der Methylgruppe abnimmt. Dies spricht für eine ständige Umsetzung des freigewordenen Liganden mit den Methylgruppen. Es entsteht dabei ein neuer Signalsatz des Liganden der im 1:1-Verhältnis zum Edukt vorliegt. In C_6D_6 zeigt sich bei derselben Reaktion das in Abbildung 31 gezeigte Spektrum.

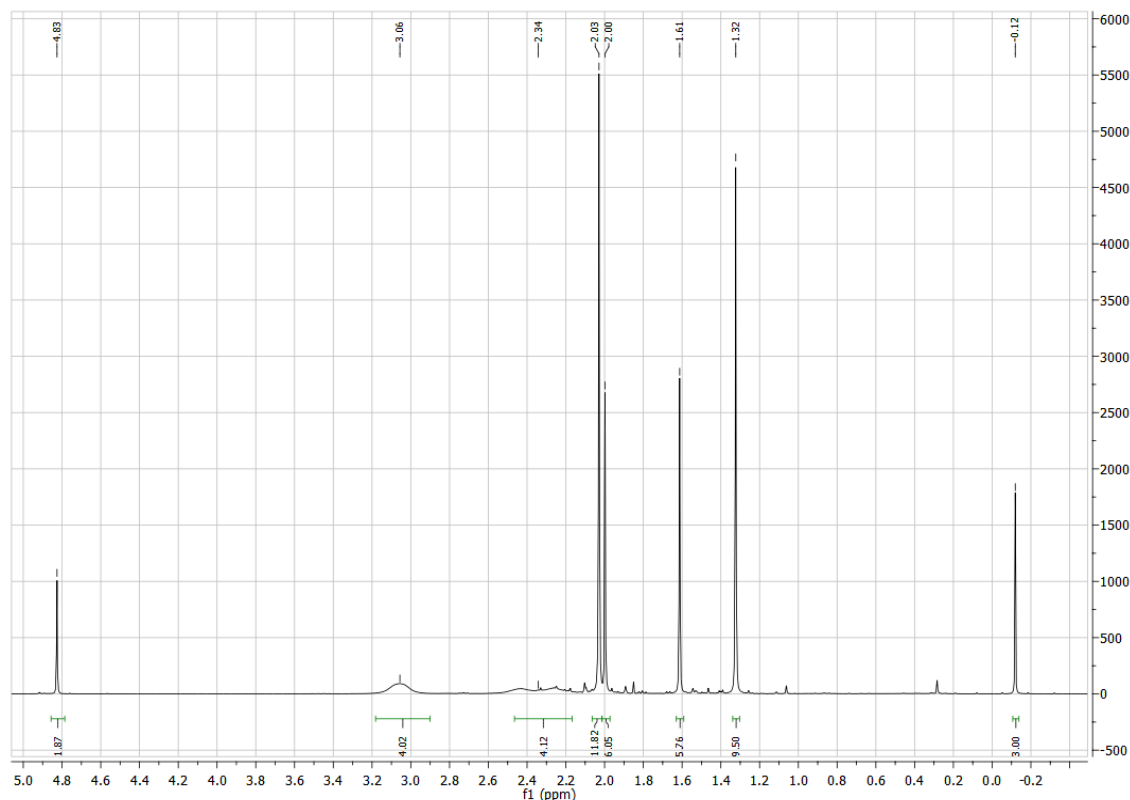


Abbildung 31: ^1H -NMR-Spektrum der durch die Reaktion von L^1ZnMe und $^t\text{BuOH}$ erhaltenen Verbindung.

Hier zeigt sich anhand der Integrale, dass eine Zinkmethyl- (0.12 ppm) und eine Butylgruppe (1.32 ppm) vorliegen und im Verhältnis dazu zwei gebundene Liganden. Demnach wird anders als bei den Substitutionsreaktionen mit den Phenolaten, nicht primär der Alkylrest protoniert, sondern der Ligand. Dabei muss folglich eine Alkoholat-Zinkmethyl-Spezies ($^t\text{BuOZnMe}$) entstehen. Der freigewordene Ligand reagiert dann in einem weiteren Schritt mit einem Methylrest von bisher unreaktiertem L^1ZnMe . Dies führt zur Bildung des homoleptischen Zinkkomplexes **24**.



Schema 13: Reaktion von L^1ZnMe mit Butanol.

Dies konnte auch durch die Kristallisation dieses Komplexes nachgewiesen werden. Es bleibt zudem stöchiometrisch eine Alkoholat-Zinkmethyl-Spezies übrig. Diese Reaktion tritt unabhängig von Lösungsmittel und Menge des Butanols auf. Wird der Alkohol in einem größeren Verhältnis als 0.5:1 eingesetzt, bleibt die entsprechende Differenz ohne Reaktion übrig. Ebenfalls ist bei diesen Reaktionen keine Bildung von Niederschlägen zu

beobachten, was auf die Entstehung von Zinkalkoholaten schließen lässt. Bei allen in Abbildung 29 gezeigten Alkoholen kommt es bei der Umsetzung mit den Zinkalkylkomplexen zu diesem Reaktionsweg.

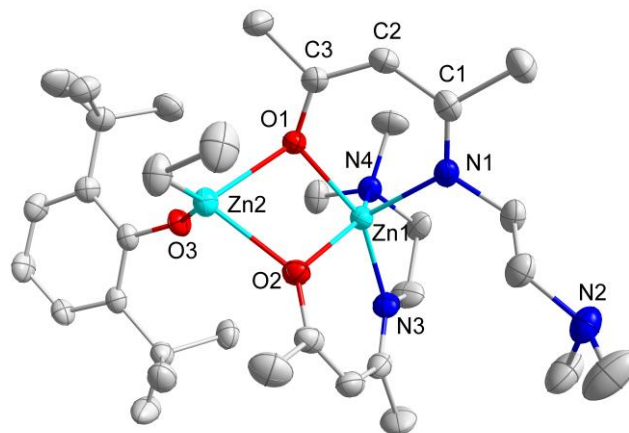


Abbildung 32: Struktur eines asymmetrischen Zink-Dimers.^[84]

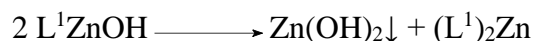
Schulz *et al.*^[84] zeigten bereits eine Struktur (siehe Abbildung 32), die aus der Reaktion von Komplex **14** mit Di-*tert*-Butylphenol erhalten wurde. Diese zeigt den homoleptischen Komplex $(L^1)_2Zn$ **24**, der über die Sauerstoffatome des Liganden an eine Alkoholat-Zinkethyl-Spezies koordiniert ist. Dies bestätigt die Beobachtungen und Folgerungen aus den 1H -NMR-Spektren. Bei der Kristallisation der Produkte aus den oben gezeigten Reaktionen konnte allerdings nur jeweils der homoleptische Komplex erhalten werden.

Als weitere Variation der Alkaneliminierung wurde die Hydrolyse des Komplexes L^1ZnEt **14** durchgeführt. Dazu wurde ein Äquivalent Wasser zum Komplex **14** gegeben, dabei wurde die vollständige Eliminierung des Alkylrestes beobachtet. Erst nach Zugabe des zweiten Äquivalents wird der Ligand protoniert.



Schema 14: Schrittweise Hydrolyse des Komplexes **13**.

Versuche, den Hydroxykomplex zu isolieren, verliefen nicht erfolgreich. Es fand stets nach wenigen Minuten die Bildung von Zinkhydroxid statt. Im 1H -NMR konnte dabei die Bildung des homoleptischen Zinkkomplexes beobachtet werden.



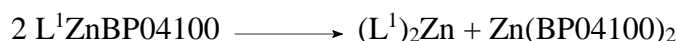
Schema 15: Zersetzung des Komplexes L^1ZnOH .

Die schneller ablaufende Hydrolyse der Ethylgruppe führt zum kinetisch stabilen Produkt L^1ZnOH , das durch Ligandenaustausch zum thermodynamisch wesentlich stabileren Zinkhydroxid sowie zum homoleptischen Komplex umlagert.

Als alternative Syntheseroute zur Herstellung der alkoholsubstituierten Komplexe wurde die Salzeliminierungsreaktion von dem Zinkchloridkomplex L^1ZnCl mit verschiedenen Alkalimetallalkoxiden erprobt. Dabei entstanden jeweils nicht identifizierbare Produktgemische, allerdings konnte die Bildung eines weißen Niederschlags beobachtet werden. Dies spricht dafür, dass in einem ersten Schritt die Salzeliminierung erfolgt, die Produkte aus dieser Reaktion sich in Folgereaktionen zersetzen.

3.4.3 Thermische Stabilität der Alkoxidkomplexe

Bei längerer Lagerung des flüssigen Komplexes $\text{L}^1\text{ZnBP04100}$ **37** wurde wiederholt die Bildung eines kristallinen Niederschlags beobachtet. Dieser Feststoff wurde durch ^1H -NMR-Untersuchungen und Röntgenstrukturanalyse als doppelt substituierter Komplex $(\text{L}^1)_2\text{Zn}$ **22** identifiziert. Da dieser zum Zeitpunkt der Herstellung nicht nachweisbar war, ist davon auszugehen, dass hier eine Ligandenaustauschreaktion für die Entstehung des homoleptischen Komplexes verantwortlich ist.



Schema 16: Ligandenaustauschreaktion von Komplex 37.

Zur Untersuchung dieses Effektes wurde eine neue Probe $\text{L}^1\text{ZnBP04100}$ hergestellt. In Abbildung 33 ist ein Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums unmittelbar nach der Synthese und ein Spektrum 10 Tage danach dargestellt. Es ist zu sehen, dass sich ein weiteres Signal für das am γ -Kohlenstoff befindliche H-Atom ausgebildet hat.

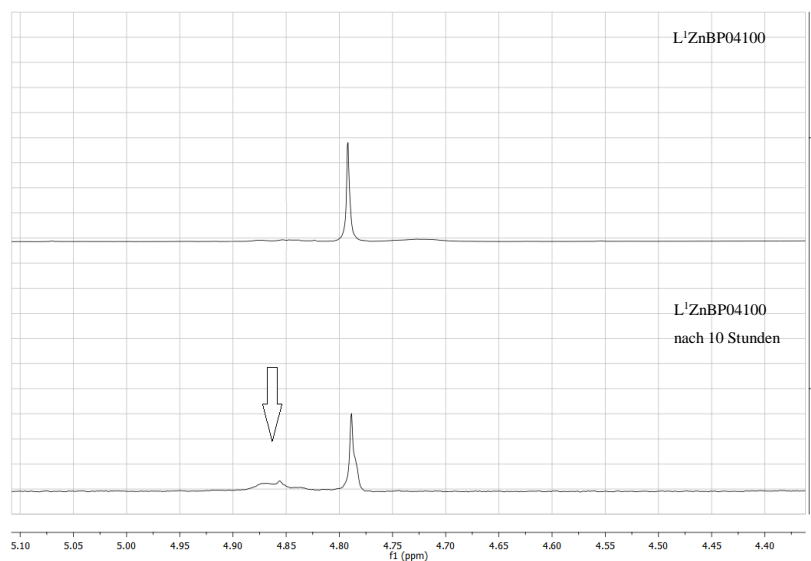


Abbildung 33: Zeitabhängige Untersuchung von L¹ZnBP04100.

Durch Vergleichsmessungen konnte das Signal als das für den doppelt substituierten Zinkkomplex (L¹)₂Zn **22** identifiziert werden. Es findet demnach eine Umlagerung des Komplexes **34** zum homoleptischen Komplex und dem Dialkoxid Zn(BP04100)₂ statt.

Um zu überprüfen, ob hier eine reversible Gleichgewichtsreaktion vorliegt, wurde der Komplex (L¹)₂Zn mit dem Dialkoxid Zn(BP04100)₂ im NMR-Experiment bei -80 °C zusammengegeben. Zur Auswertung wurde wiederum das Signal des Backbone H-Atoms des Liganden betrachtet. Die Probe wurde dann in 10 °C Schritten, bei denen jeweils eine Messung stattfand (mit Zwischenstufe Raumtemperatur), bis auf 80 °C erwärmt. Danach wurde die Temperatur 60 Minuten bei 0 °C gehalten.

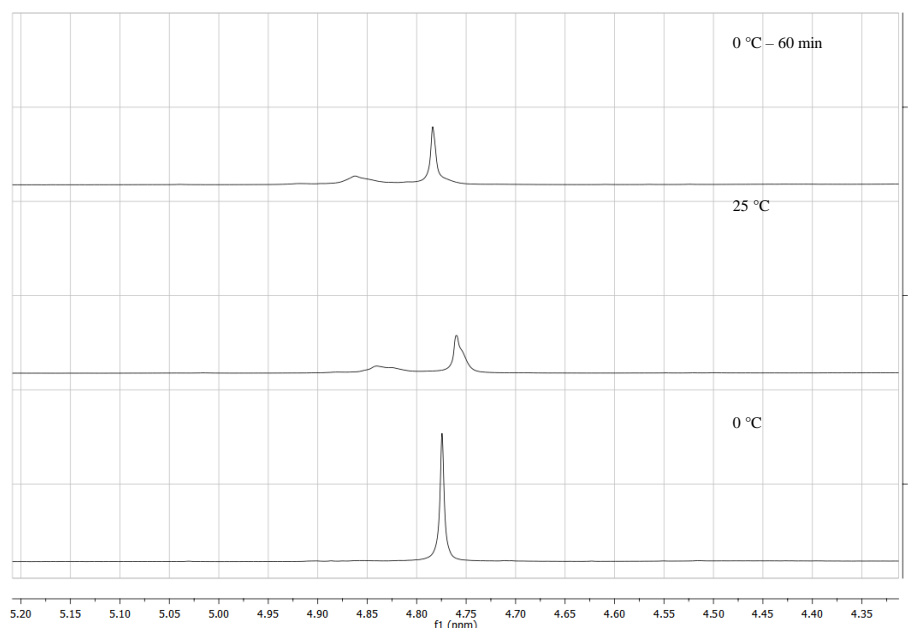
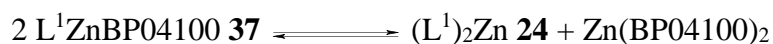


Abbildung 34: Temperaturabhängige Untersuchung der Rückreaktion.

Bei Raumtemperatur war erstmals eine Austauschreaktion nachweisbar. Nach dieser Reaktion war auch bei hohen Temperaturen keine weitere Reaktivität feststellbar. Nach Erhitzen auf 80 °C wurde die Probe wieder auf 0 °C gekühlt, um die Reversibilität der Reaktion zu untersuchen. Wie in Abbildung 34 zu sehen ist, ist lediglich eine temperaturabhängige Verschiebung der Signale zu sehen, aber keine Rückbildung zu einem einzelnen Singulett. Somit blieb die Menge des entstandenen Komplexes $L^1ZnBP04100$ auch nach 60 Minuten bei 0 °C konstant. Die Untersuchung zeigt ebenfalls, dass sich über einen Zeitraum von 60 Minuten bei tiefer Temperatur das Gleichgewicht nicht wieder auf die linke Seite verschiebt.



Schema 17: Gleichgewichtsreaktion des Ligandenaustauschs.

Bei längerer Lagerung des Komplexes findet somit eine Ligandenaustauschreaktion statt. Diese findet sowohl in Lösung als auch in der flüssigen Reinsubstanz statt. Beim Komplex $L^2ZnBP04100$ konnte diese Umlagerung ebenfalls beobachtet werden, allerdings läuft die Reaktion wesentlich langsamer ab. Die Bildung des homoleptischen Komplexes ist erst nach 30 Tagen zu beobachten. Dies kann auf den Effekt des verlängerten Seitenarms zurückgeführt werden. Durch die im Vergleich geringere Ringspannung (Fünfring bei L^1 ,

Sechsring bei L²) bindet der Seitenarmdonor stärker an das Zink und verhindert eher einen Ligandenaustausch.

Bei den Phenolatkomplexen **27** und **28** konnte dieser Effekt auch nach 8 Wochen in Lösung nicht festgestellt werden. Der Phenolatrest bindet wesentlich stärker an das Zink als der Polyether, womit ein Ligandenaustausch unterbunden ist.

3.5 Synthese der bimetallichen Komplexe

3.5.1 Einleitung

Bimetalliche Komplexe sind insbesondere als Katalysatoren für Polymerisation von Lactid und Epoxide bekannt,^[85] wobei oftmals kooperative Effekte diskutiert wurden. Diese treten dann auf, wenn die zwei Metallatome des Komplexes in Abhängigkeit voneinander eine Rolle beim Mechanismus der betreffenden Reaktion einnehmen.^[86]

Kooperative Effekte treten auch in der Natur auf und sind unter anderem bei Enzymen und biologischen Prozessen zu finden.^[87] Ein Beispiel dafür ist das Protein Hämoglobin, dessen Aufnahmefähigkeit von Sauerstoff zunimmt, wenn bereits Sauerstoffmoleküle koordiniert sind.^[88] Grund dafür sind Konformationsänderungen, die zu einer räumlichen Annäherung von reaktiven Stellen führen.^[89]

In der Katalyse werden, angelehnt an dieses Prinzip, Liganden so modifiziert, dass für die katalytische Reaktion entscheidende Metallzentren eine räumliche Nähe zueinander aufweisen. Man spricht in diesem Zusammenhang dann von einem kooperativen Effekt, wenn diese multimetallischen Komplexe mehr als die doppelte Aktivität aufweisen als der entsprechende monometallische Komplex. So kann ausgeschlossen werden, dass im Vergleich zu monometallischen Komplexen lediglich beide Metallzentren unabhängig voneinander aktiv sind.

Eine besondere Rolle spielen kooperative Effekte bei der Polymerisation von Olefinen, da hier neben der Aktivität auch die Taktizität der erhaltenen Polymere^[90] oder die Zusammensetzung von Copolymerisaten beeinflusst werden kann.^[91,92]

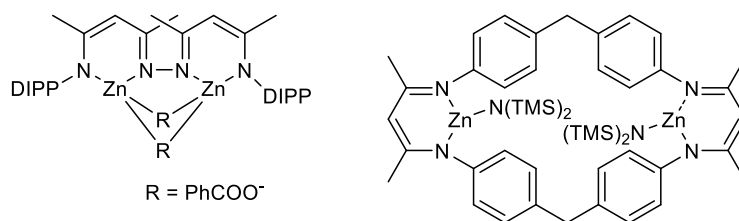
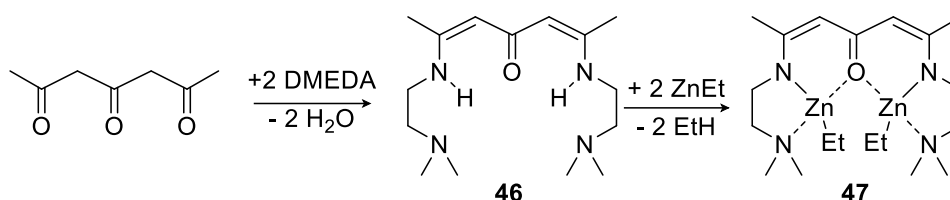


Abbildung 35: Beispiele für bimetallische Komplexe^[53,93]

Der Abstand der Metallatome kann je nach verwendetem Ligandengerüst eingestellt werden, was wiederum den kooperativen Effekt beeinflussen kann.^[94]

3.5.2 Synthese und Folgereaktionen der bimetallischen Komplexe

Eine weitere Variation des Ligandensystems stellt die Synthese des in Schema 18 gezeigten homobimetallichen Zinkkomplexes **47** dar. Aus Dehydracetsäure wurde dafür durch saure Esterhydrolyse mit anschließender Fällung mit Bariumhydroxid sowie weiterer Aufreinigungsschritte Heptatrion hergestellt.^[95] Heptatrion kann ebenso wie Acetylaceton durch eine Kondensationsreaktion mit Aminen umgesetzt werden.^[96,97]



Schema 18: Synthese von Komplex **47**.

Durch die Zugabe von zwei Äquivalenten DMEDA zum Heptatrion wurde der Ligand **46** erhalten. Die Synthese des bimetallichen Komplexes **47** erfolgt über die Zugabe des Liganden zu zwei Äquivalenten Diethylzink. Nach Entfernung des Lösungsmittels und des Überschusses Diethylzink im Vakuum wurde der Komplex in quantitativer Ausbeute erhalten. Aus einer Lösung von **47** in Toluol wurden bei 0 °C für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten.

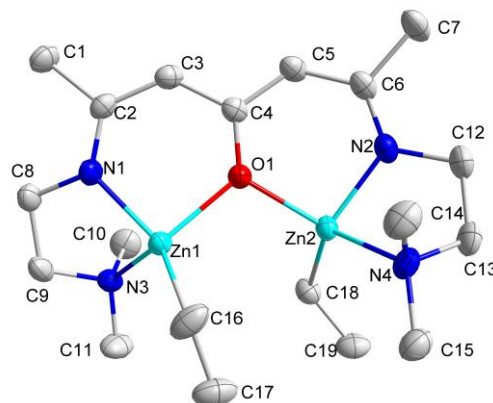


Abbildung 36: Kristallstruktur von 47 - Wasserstoffatome sind zur besseren Anschauung nicht dargestellt.

Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Das Ligandenrückgrat liegt planar in einer Ebene mit einer maximalen Abweichung von 0.086 \AA . Die Zinkatome stehen entgegengesetzt zueinander aus dieser Ebene hinaus. Der Abstand beträgt bei Zn1 0.202 und für Zn2 0.437 \AA . Der Abstand beider Zinkatome zueinander beträgt 3.321 \AA . Ein Vergleich mit den Abständen der Zinkatome bei den zuvor gezeigten Zinkphenolatkomplexen (**28**, **29**, **44**, **46**) ist in Tabelle 8 gezeigt.

Tabelle 8: Abstände der Zinkatome der dimeren Zinkphenolatkomplexe (28, 29, 44, 46) im Vergleich zum bimetalischen Komplex 47.

Verbindung	28	29	44	46	47
Zn-Zn Abstand [\AA]	3.089	3.210	3.145	2.991	3.321

Es lassen sich keine großen Abweichungen feststellen, der Abstand ist allerdings beim bimetalischen Komplex am größten. Laut Literaturdaten beträgt der mittlere Abstand von über Sauerstoff verbrückten Zinkatomen 3.21 \AA , bei einer Verteilung von etwa $2.81 - 3.63 \text{ \AA}$.^[78] Demnach liegen alle gezeigten Abstände in einem üblichen Bereich.

Tabelle 9: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von 44.

Zn1-N1	1.9688(10)	N1-Zn1-C16	142.14(5)
Zn1-C16	1.9863(13)	N1-Zn1-O1	91.97(4)
Zn1-O1	2.0464(9)	C16-Zn1-O1	108.53(5)
Zn1-N3	2.2689(11)	N1-Zn1-N3	78.78(4)
Zn2-N2	1.9737(11)	C16-Zn1-N3	114.12(5)
Zn2-C18	1.9894(13)	O1-Zn1-N3	120.49(4)
Zn2-O1	2.0324(9)	N2-Zn2-C18	137.96(5)
Zn2-N4	2.2771(10)	N2-Zn2-O1	93.21(4)
O1-C4	1.3263(13)	C18-Zn2-O1	110.00(4)
N1-C2	1.3283(15)	N2-Zn2-N4	78.17(4)
N2-C6	1.3245(16)	C18-Zn2-N4	116.05(5)
C2-C3	1.3995(17)	O1-Zn2-N4	119.05(4)
C3-C4	1.4225(17)		
C4-C5	1.4137(17)	Zn2-O1-Zn1	109.06(4)
C5-C6	1.4052(18)		
		C3-C2-C1	116.58(10)
		C2-C3-C4	128.77(10)
		C3-C4-C5	117.80(10)
		C4-C5-C6	129.26(11)
		C5-C6-N2	124.07(11)

Die Bindungslängen zwischen den Stickstoffatomen des Ligandenrückgrats betragen im Mittel 1.9791 Å und sind damit nur um 0.0257 Å kürzer als die entsprechenden monometallischen Zinkethylkomplexe **15** und **17**. Die Bindungen zum Sauerstoffatom sind dagegen mit 2.0394 Å im Mittel um 0.0603 Å länger. Die Unterschiede der Bindungslängen der Kohlenstoffatome im Ligandenrückgrat ist allerdings weniger stark ausgeprägt, wodurch keine Aussage über Doppelbindungsanteile möglich ist.

Bei den Bindungswinkeln zeigt sich eine deutlichere Verzerrung des tetraedrisch umgebenen Zinkatoms im Vergleich zu den monometallischen Komplexen. Die maximale Abweichung zum idealen Tetraederwinkel beträgt 32.64° für N1-Zn1-C16 bei einem Winkel von 142.14(5) °.

Die von *Coates et al.*^[96] synthetisierte analoge Zinkverbindung mit Diisopropylphenylresten statt den DMEDA-Seitenarmen zeigt in ihrer Struktur ähnliche Bindungslängen und -winkel.

Zur Substitution der Ethylgruppen des Komplexes DiDMEDANacAcNac(ZnEt)₂ **47** wurden sowohl Phenol, Methanol als auch BP04100 eingesetzt. Dazu wurde analog zum im Abschnitt 3.4 beschriebenen Vorgehen eine Lösung des Komplexes mit jeweils 2 Äquivalenten des entsprechenden Alkohols bei -20 °C versetzt und über 12 Stunden auf Raumtemperatur erwärmt. In keinem Fall konnte über diese Syntheseroute ein zweifach substituierter Komplex isoliert werden. Allerdings war stets eine deutliche Gasentwicklung zu beobachten, die auf das freiwerdende Ethan hindeutet. Bei allen Experimenten konnte im ¹H-NMR das vollständige Verschwinden der Signale der Ethylgruppen beobachtet werden. Eine weitere Interpretation war nicht möglich.

Die Umsetzungen mit BP04100 sowie mit Phenol wurden zudem auch bei -78 °C durchgeführt, es zeigten sich die selben Produktgemische wie bei den Versuchen bei höheren Temperaturen. Als Lösungsmittel wurden neben Toluol, Dichlormethan und Ether erprobt, führten allerdings auch zu denselben Produktgemischen. Die Umsetzung mit einem Äquivalent Phenol lässt sich demnach durchführen, bei der Zweitsubstitution zersetzt sich der Komplex allerdings.

3.6 Entwicklung metallalkylfreier Synthesewege

3.6.1 Einleitung

Bei der Herstellung größerer Mengen der bisher hergestellten Komplexe für industrielle Zwecke ist der Umgang mit größeren Mengen Diethylzink erforderlich, was aufgrund der hohen Kosten ungünstig ist. Um diese zu reduzieren, wurden diverse alternative Syntheserouten erprobt, um auch im industriellen Umfeld größere Mengen der Katalysatoren herstellen zu können. Tabelle 10 zeigt die Preise und Gefahrensymbole verschiedener Zinkverbindungen. Die im Vergleich sehr hohen Preise von Zinkiodid und Zinkacetylacetonat relativieren sich, da diese auch durch geringen Aufwand aus Zinkmetall^[98] beziehungsweise Zinkchlorid^[99] hergestellt werden können.

Tabelle 10: Preise und Gefahrensymbole verschiedener Zinkverbindungen.

Verbindung	Preis ^[100] [€/mol]	Gefahrensymbole
ZnEt ₂ -Lösung	368 - 590	GHS02, GHS05, GHS07, GHS08, GHS09
ZnCl ₂	14 -40	GHS05, GHS07, GHS09
ZnBr ₂	35 -71	GHS05, GHS07, GHS09
ZnI ₂	6843 - 8523	GHS05
ZnAc ₂	278 - 679	GHS07, GHS09
ZnAcAc ₂	2462 - 3575	GHS07

Als geeignete Ausgangsverbindungen bieten sich besonders Zinkhalogenide wie Zinkchlorid oder Zinkbromid für Salzmetathesereaktionen an. Zudem wurden Zinkacetat und -acetylacetonat auf potentielle Ligandenaustauschreaktionen überprüft, in denen das Acetat beziehungsweise Acetylacetonat durch die Liganden **1** und **2** ersetzt werden sollten.^[101]

3.6.2 Ligandenaustauschreaktionen

Die Reaktion von Zinkchlorid in Ether mit 2 Äquivalenten Ligand führt zum sofortigen Ausfall eines gelben Feststoffs, welcher sich nur in geringen Mengen in Ether oder THF lösen lässt. Der Feststoff entsteht durch die Koordination des Liganden an das Zinkchlorid ohne dass der Ligand deprotoniert wird. Diese Art der neutralen Koordinationsverbindungen wurde von *Schulz et al.* bereits mit β -Diiminliganden an Zinkchlorid nachgewiesen.^[102]

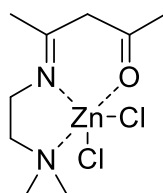


Abbildung 37: Vermutete Struktur L¹H-ZnCl₂.

Zur weiteren Reaktion wurde Triethylamin zugesetzt, um die bei der Reaktion freiwerdende HCl als Ammoniumsalz zu binden. Nach einer Stunde Kochen unter Rückfluss lag der bei der Zugabe des Liganden entstandene Feststoff im Anschluss unverändert vor.

Reaktionsansätze, bei denen Zinkacetat oder Zinkacetylacetonat auf ähnliche Weise mit dem Liganden **1** umgesetzt wurden, führten ebenfalls nicht zum gewünschten Ligandenaustausch. Bei höheren Temperaturen (>100 °C) kam es bei diesen Reaktionen allerdings zum Zerfall des Liganden in Acetylaceton und DMEDA.

3.6.3 Deprotonierung der Liganden durch Reaktionen mit Alkalimetallalkoxiden

Als weitere Möglichkeit zur Deprotonierung der Liganden wurden diese mit Natrium- und Kaliumalkoxiden in THF zur Reaktion gebracht.

Tabelle 11: Übersicht der eingesetzten Alkoxide und deren Reaktivität mit den Liganden 1 und 2.

	Methanolat	Isopropanolat	^t Butanolat
Natrium	×	×	×
Kalium	×	×	✓

Nur mit Kalium-*tert*-butanolat ließ sich das Salz des Liganden L¹K in nahezu vollständiger Ausbeute als gelber Feststoff erhalten. Zu diesem Zweck wurden 3 g L¹H langsam in eine Lösung von 2 g Kalium-*tert*-butanolat in ca. 30 mL trockenem THF getropft. Der entstehende Feststoff wurde abfiltriert und im Vakuum getrocknet.



Schema 19: Deprotonierung des Liganden 1 mit Kalium-*tert*-Butanolat.

Die geringe Löslichkeit des entstandenen Komplexes in THF oder Diethylether erwies sich als großes Problem, da die schlechte Löslichkeit die Reaktion mit dem ebenfalls nur schlecht löslichen Zinkchlorid erschwerte. Bei der Umsetzung mit Zinkchlorid entstanden Gemische aus einfach und doppelt substituierten Zinkkomplexen. Diese lassen sich nur durch mehrfaches Waschen mit THF voneinander trennen.

Diese Methode ist daher besser geeignet, um die doppelt substituierten Komplexe (L)₂Zn zu synthetisieren, wenn die doppelte Menge des Kaliumsalzes des Liganden eingesetzt wird.

3.6.4 Deprotonierung der Liganden durch Reaktionen mit Zinkalkoxiden

In Anlehnung an die in Abschnitt 3.6.3 erwähnte Synthesestrategie wurden weitergehende Untersuchungen mit Zinkalkoxiden durchgeführt. Dazu wurde zunächst der Polyether BP04100 mit Kalium-*tert*-Butanolat in THF umgesetzt. Es entsteht dabei das Alkoxid des BP04100 und Butanol, das im Vakuum entfernt wird.



Schema 20: Deprotonierung von BP04100 mit Kalium-*tert*-Butanolat.

Das erhaltene Alkoxid kann dann in einem weiteren Schritt mit Zinkhalogeniden zum Zinkdialkoxid umgesetzt werden. Dabei eignen sich die besser löslichen Salze Zinkbromid sowie -iodid besser als Zinkchlorid. Da es nicht möglich war, selektiv Zinkalkoxyhalogenide (BP04100-ZnCl) zu synthetisieren, wurde schließlich das Zinkdialkoxid Zn(BP04100)₂ hergestellt.



Schema 21: Synthese von Zinkdialkoxid Zn(BP04100)₂.

Nach diesem Schritt erfolgte die Filtration des Metathesesalzes, wobei Kaliumbromid und -iodid sich aufgrund der größeren Struktur besser abtrennen lassen. Das entstandene Alkoxid konnte im Anschluss mit den Liganden **1** und **2** zu den Zielverbindungen (**37** und **38**) umgesetzt werden. Der dabei freiwerdende Polyether verbleibt im Produkt.



Schema 22: Umsetzung des Zinkdialkoxid mit den Liganden.

Der Vorteil in der Verwendung des Polyethers BP04100 liegt in der guten Löslichkeit sowohl des Kalium- als auch des Zinkalkoxids. Bei der direkten Umsetzung von Zinkhalogeniden mit Phenolaten oder Butanolaten sind die entstehenden Zinkalkoxide dagegen nicht löslich, was eine kontrollierte Umsetzung mit den Liganden verhindert.

Es wurde somit eine Synthesemethode gefunden, die ohne Verwendung von Metallalkylen zur Herstellung größerer Mengen der Katalysatoren mit Polyetheralkoxidliganden geeignet ist. Andere Salzeliminierungsreaktionen führten nicht zu den Zielverbindungen oder sie weisen erhebliche Nachteile im Vergleich zur Diethylzinkroute auf.

3.7 Metallvariation

3.7.1 Synthese der Zinnkomplexe 48-50

Zur Metallvariation der Komplexe sollten die folgenden Zinnverbindungen synthetisiert werden. Diese sollten dann eine erweiterte Vergleichbarkeit zum DBTL oder Zinnoctanoat ermöglichen.

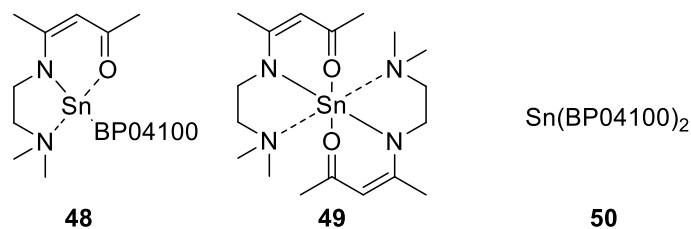
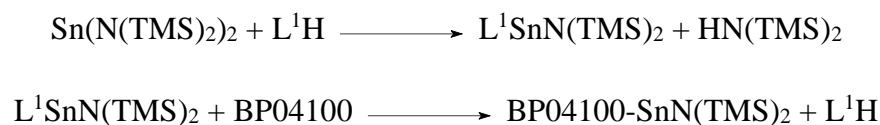


Abbildung 38: Struktur der synthetisierten Zinnkomplexe.

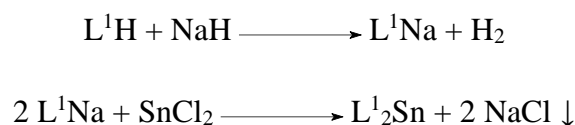
Zur Synthese des Komplexes $L^1SnBP04100$ **48** sollte durch Reaktion des Liganden mit $Sn(N(TMS)_2)_2$ in Hexan im ersten Schritt der $L^1SnN(TMS)_2$ hergestellt werden.



Schema 23: Umsetzung von $Sn(N(TMS)_2)_2$ mit Ligand 1 und BP04100.

Dieser sollte anschließend mit dem Polyether BP04100 bei 0 °C in Toluol zum Zielkomplex umgesetzt werden. Bei der Analytik stellte sich jedoch heraus, dass durch den Polyether nicht wie erwartet die $N(TMS)_2$ -Gruppe, sondern der Ligand protoniert wurde.

Um diese Problematik zu umgehen, wurde der Komplex $(L^1)_2Sn$ über eine Salzmetathesereaktion hergestellt. Dazu wurde der Ligand im Überschuss mit Natriumhydrid in Ether umgesetzt. Nach 24 Stunden wurde das Lösungsmittel entfernt und das Produkt mehrmals mit Hexan gewaschen.



Schema 24: Darstellung des homoleptischen Zinnkomplex 49.

Das Natriumsalz des Liganden wurde anschließend in Ether mit Zinn(II)chlorid umgesetzt. Das dabei entstehende Natriumchlorid wurde abfiltriert und der doppelt substituierte Komplex L^1_2Sn **49** erhalten.

Dieser konnte in einem weiteren Schritt mit einem Äquivalent BP04100 in Toluol bei 0 °C zum gewünschten Produkt sowie dem freien Liganden umgesetzt werden. Aufgrund der guten Löslichkeit des Liganden im flüssigen Komplex $L^1SnBP04100$ konnte der freie Ligand nicht aus dem Produkt entfernt werden.



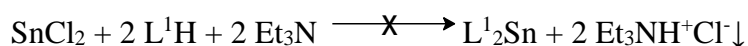
Schema 25: Synthese des Zinnkomplex $L^1ZnBP04100$ **48.**

Zur weiteren Untersuchung der Zinnsysteme wurde das Zinn(II)dialkoxid $Sn(BP04100)_2$ **50** durch die Reaktion von Sn(II)chlorid mit zwei äquivalenten BP04100 und Triethylamin in Hexan hergestellt.



Schema 26: Synthese des Zinn(II)dialkoxids $Sn(BP04100)_2$ **50.**

Unter analogen Bedingungen wurde zudem der Ligand L^1H mit $SnCl_2$ umgesetzt, wobei jedoch der homoleptische Komplex L^1_2Zn nicht erhalten werden konnte.



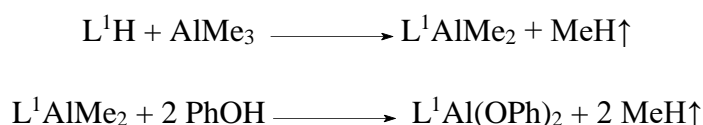
Schema 27: Erprobte Synthese des homoleptischen Zinnkomplex L^1_2Sn **50.**

Stattdessen bildete sich bei der Zugabe des Liganden zum suspendierten Zinnchlorid ein gelber unlöslicher Feststoff, bei dem es sich wahrscheinlich um durch den Liganden koordiniertes Zinnchlorid handelte. Diese Adduktbildung war bereits bei vergleichbaren Experimenten mit Zinkchlorid zu beobachten (siehe Abschnitt 3.6.2). Auch bei der Zugabe des Triethylamins erfolgte keine Abspaltung von HCl. Nachdem der Ansatz 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt wurde und keine Veränderung zu beobachten war, wurde die Mischung unter Rückfluss 3 Stunden erhitzt. Der weiterhin unveränderte Niederschlag konnte aufgrund der schlechten Löslichkeit nicht weiter charakterisiert werden. Im 1H -NMR sind lediglich Spuren des freien Liganden zu erkennen. Die Bildung dieses Niederschlags trat auch in anderen Lösungsmitteln wie THF, Diethylether und Chloroform

auf. Als weitere Variation dieser Reaktion wurde zuerst das Triethylamin zum Zinnchlorid gegeben. Bei Zugabe des Liganden erfolgte wiederum die Bildung des Niederschlags.

3.7.2 Darstellung weiterer Metallkomplexe 51 und 52

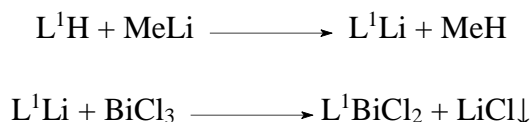
Weiterhin wurde der Aluminiumkomplex $L^1Al(OPh)_2$ synthetisiert. Analog zur Synthese der Zinkkomplexe wurde der Ligand **1** mit Trimethylaluminium in Hexan zum Komplex L^1AlMe_2 umgesetzt.



Schema 28: Synthese von Komplex 51.

Im Anschluss konnte der Komplex mit Phenol zum $L^1Al(OPh)_2$ **51** umgesetzt werden.

Als weitere Metallvariation wurde der Bismutkomplex L^1BiCl_2 hergestellt. Dazu wurde der Ligand **1** in THF mit MeLi umgesetzt und nach etwa einer Stunde mit einer Lösung von $BiCl_3$ in THF versetzt. Es erfolgt unmittelbar die Bildung eines weißen Niederschlags. Nach Filtration des Lithiumchlorids und weiterem Waschen wurde der gewünschte Komplex als gelber Feststoff in einer Ausbeute von 65 % erhalten.



Schema 29: Synthese von Komplex 52.

Jedoch wurde nach vierwöchiger Lagerung dieses Feststoffs bei Raumtemperatur die Bildung eines schwarzen Feststoffs beobachtet. Dabei handelt es sich wahrscheinlich um metallisches Bismut, was ein Beleg für die eingeschränkte thermische Stabilität des Komplexes ist. Eine weitere Umsetzung dieses Komplexes mit Natriumphenolat war nicht erfolgreich.

3.8 Evaluierung der katalytischen Aktivitäten

3.8.1 Einleitung

Die Geschwindigkeit von Reaktionen zwischen Alkoholen und Isocyanaten hängt neben der Acidität der Alkohole von der Reaktivität der Isocyanate ab. Diese ist geprägt vom stark elektrophilen Charakter des Kohlenstoffatoms der Isocyanateinheit,^[21] der durch Substituenten mit +M- und -I-Effekt verstärkt werden kann. Aus diesem Grund sind aromatische Isocyanate wesentlich reaktiver als aliphatische Isocyanate.

Besonders hervorzuheben ist der Katalysator DBTL, da er neben der hohen Aktivität auch verträglich mit einer Vielzahl von Lösungsmitteln ist und ausreichend stabil gegenüber Licht und Feuchtigkeit ist.^[103] Die Stabilität der Katalysatoren spielt grundsätzlich eine große Rolle. Sie sollten sich unter den typischen Reaktionsbedingungen der Polymerisation nicht verändern und ihre Aktivität beibehalten, nach deren Abschluss aber idealerweise in nicht flüchtige, toxikologisch unbedenkliche Stoffe zerfallen. Der Verbleib von unveränderten Katalysatoren kann die Bedingungen der Depolymerisation beeinflussen, sodass das Polyurethane bereits bei Temperaturen unter 200 °C zerfallen können.^[104]

Neben den etablierten Zinn- und Aminkatalysatoren werden auch alternative Metallkomplexe untersucht. Frühere Untersuchungen von *Speier et al.* zeigten bereits die katalytischen Aktivitäten von Zink-, Eisen- und Bismutverbindungen.^[105] In Tabelle 12 sind die Aktivitäten verschiedener Metallkatalysatoren in Vergleich gezeigt. Ein Vergleich verschiedener Quellen ist jedoch nur dann möglich, wenn die Edukte sowie die Reaktionsbedingungen übereinstimmen. Es ist allerdings deutlich, dass Zinkverbindungen das Potential für die Verwendung als Katalysatoren aufweisen. Von daher sind Zinkverbindungen aus Sicht der Industrie gesehen potentiell dafür geeignet DBTL auf Dauer zu ersetzen. Die Vorteile des Zinks liegen im Preis und vor allen in der toxikologischen Unbedenklichkeit. Es bedarf dafür allerdings ein passendes Ligandensystem.

Tabelle 12: Vergleich verschiedener Katalysatoren für die Herstellung von Urethanen.

Katalysator	Anteil [mol%]	Isocyanat	Alkohol	Temperatur [°C]	TOF [s ⁻¹]
Fe(AcAc) ₃ ^[106]	0.50	HDI	EtOH	30	0.060
Fe(AcAc) ₃ ^[106]	0.50	HDI	EPOH	30	0.020
Cu(AcAc) ₂ ^[106]	0.50	HDI	EtOH	30	0.008
Cu(AcAc) ₂ ^[106]	0.50	HDI	EPOH	30	0.011
DBTL ^[106]	0.50	HDI	EtOH	30	0.021
DBTL ^[106]	0.50	HDI	EPOH	30	0.005
DBTL ^[107]	0.10	TDI	NPG	25	0.002
DBTL ^[108]	0.10	H ₁₂ MDI	1-BuOH	60	1.111
Sn(Oct) ₂ ^[108]	0.10	H ₁₂ MDI	1-BuOH	60	1.100
Mn(AcAc) ₂ ^[108]	0.10	H ₁₂ MDI	1-BuOH	60	1.067
Fe(AcAc) ₂ ^[108]	0.10	H ₁₂ MDI	1-BuOH	60	1.056
FeCl ₃ ^[108]	0.10	H ₁₂ MDI	1-BuOH	60	1.011
Ru(AcAc) ₂ ^[108]	0.10	H ₁₂ MDI	1-BuOH	60	0.056
Zr(AcAc) ₄ ^[108]	0.10	H ₁₂ MDI	1-BuOH	60	1.056
Al(AcAc) ₃ ^[108]	0.10	H ₁₂ MDI	1-BuOH	60	0.022
Zn(AcAc) ₂ ^[108]	0.10	H ₁₂ MDI	1-BuOH	60	1.089
Zn(tmhd) ₂ ^[108]	0.10	H ₁₂ MDI	1-BuOH	60	1.100
Zn(tfs) ₂ ^[108]	0.10	H ₁₂ MDI	1-BuOH	60	0.744

tmhd = Tetramethylheptadionat; *tfs* = Trifluoromethylsulfonat

3.8.2 Vorversuche

In Vorversuchen sollte die grundsätzliche Aktivität einiger Komplexe erprobt werden. Dafür wurden die Komplexe mit Toluoldiisocyanat und Butandiol im Verhältnis 1:100 umgesetzt. Es wurde dabei die Zeit bis zum Gelpunkt ermittelt. Der Gelpunkt wurde als der Zeitpunkt definiert, an dem das eingesetzte Magnetührstäbchen sich in der zunehmend erstarrenden Masse nicht mehr drehen konnte.

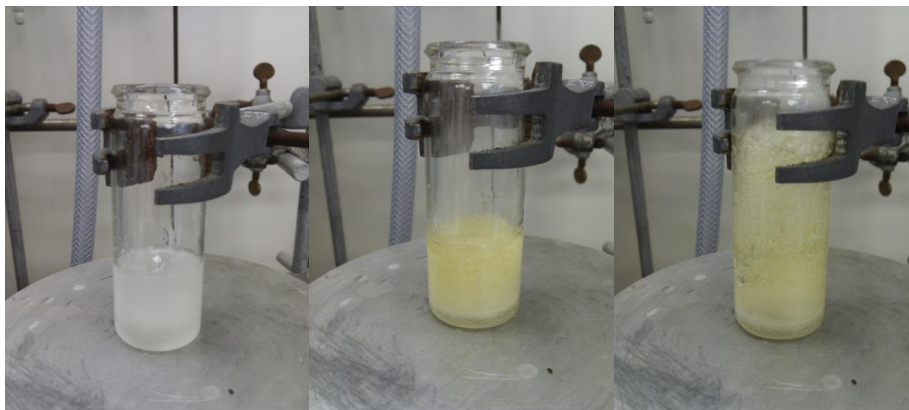


Abbildung 39: Ablauf der Reaktion zwischen TDI und Butandiol.

Dieser Zeitpunkt ist ohne Zusatz von katalytisch aktiven Substanzen nach 240 Sekunden erreicht. Mit einigen Komplexen konnte diese Zeit signifikant verringert werden. Zum Vergleich wurden die auch industriell als Katalysatoren genutzten Verbindungen Zinnoctoat, Dibutylzinn-dilaurat und Triethylendiamin (DABCO) eingesetzt.

Tabelle 13: Ergebnisse der Vorversuche.

Katalysator	-	SnOct ₂	DBTL	DABCO	L ¹ ZnOPh 27	L ² ZnOPh 28	L ¹ AlOPh ₂ 51	L ¹ BiCl ₂ 52
Reaktionszeit bis Gelpunkt [s]	240	30	40	75	22	25	45	185

Wie aus Tabelle 13 ersichtlich ist, zeigen erwartungsgemäß die industriell etablierten Zinnverbindungen sowie das DABCO deutliche katalytische Aktivitäten. Das DABCO weist allerdings als Aminkatalysator eine etwas geringere Aktivität als die Zinnkatalysatoren auf. Beide Zinkverbindungen (**27** und **28**) zeigen sogar eine vergleichbare Aktivität wie das Zinnoctoat. Der Aluminiumkomplex **51** zeigt eine zum DBTL vergleichbare Aktivität, während die katalytische Aktivität der Bismutverbindung **52** vergleichsweise gering ist. Zudem zerfällt der Katalysator beim Fortschreiten der Reaktion und das entstehende Polyurethan färbt sich durch das entstandene metallische Bismut schwarz. Weitere Vergleichsmessungen, die mit Zinkacetat oder Zinkphenolat durchgeführt wurden, zeigten keine signifikante Aktivität.

3.8.3 Evaluierung der katalytischen Aktivitäten per *in situ*-IR

Für eine exakte Bestimmung der katalytischen Aktivitäten wurden die synthetisierten Katalysatoren per *in situ*-IR-Analytik untersucht. Dazu wurden jeweils Stammlösungen von 1.5 mmol der Katalysatoren in 25 mL Toluol hergestellt. Im Reaktor wurden jeweils 30 mmol Phenylisocyanat und *iso*-Propanol in Toluol vorgelegt und anschließend mit 5 mL der Stammlösung versetzt. Durch die Abnahme der asymmetrischen NCO-Valenzschwingung zwischen 2300 cm^{-1} bis 2250 cm^{-1} (siehe Abbildung 40) wurde der Verlauf der Reaktion beobachtet und quantifiziert. Die prozentuale Abnahme, aufgetragen gegen die Zeit, dient als grafische Darstellung der Reaktionsverläufe.

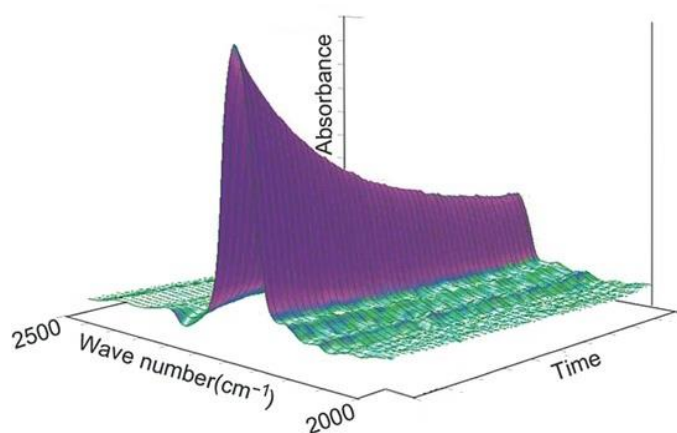


Abbildung 40: Abnahme der NCO-Schwingung im Zeitaufgelösten IR.^[109]

Zunächst wurden die Liganden L^1H und L^2H nach dieser Methode getestet. Dabei sollte überprüft werden, ob die Aminfunktionen der Liganden allein schon eine katalytische Aktivität aufweisen. Die Messungen ergaben für die freien Liganden keine Aktivität. Somit ist der Einfluss des freien Liganden und deren Aminfunktion allein ausgeschlossen.

Beim Ansetzen der Stammlösungen der Zinkphenolatkomplexe **28** und **29** wurde festgestellt, dass sich beide Komplexe nur schlecht in Toluol lösen. Auch in der Wärme und mit Ultraschallbehandlung konnten keine klaren Lösungen erhalten werden. Bei Zugabe zum Reaktor verschwand die Trübung rasch, was für ein nachträgliches, vollständiges lösen der Katalysatoren in der größeren Menge Toluol spricht.

Um die Löslichkeit zu erhöhen, wurde der Phenoxyrest durch andere länger-kettige Reste substituiert. Zunächst wurde das Phenolderivat Cardanol verwendet. Bei den Cardanolatkomplexen $L^1ZnCard$ **30** und $L^2ZnCard$ **31** handelt es sich um zähviskose, dunkelrote Öle. Beide Komplexe sind unbegrenzt mischbar mit Toluol.

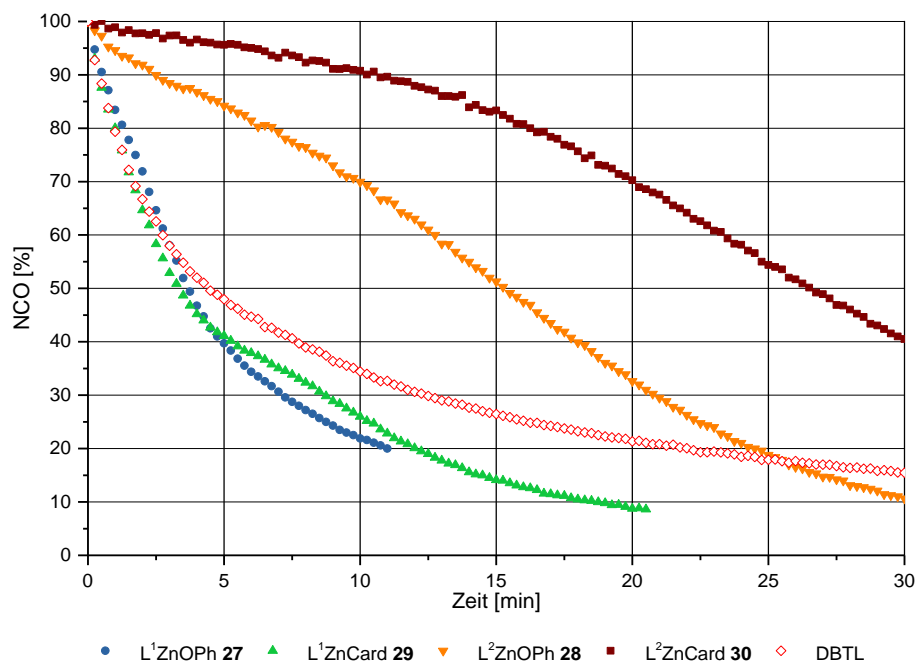


Abbildung 41: Katalytische Aktivität von L¹ZnOPh, L²ZnOPh, L¹ZnCard und L²ZnCard im Vergleich zu DBTL.

Der Komplex L¹ZnOPh **27** stellte sich bei der Messung als deutlich aktiver heraus als L²ZnOPh **28**, was auf den Effekt des Seitenarms zurückzuführen ist. Der kürzere Ethylspacer von Komplex **27** begünstigt die katalytische Wirkung im Vergleich zum Propylspacer von Komplex **28**. Derselbe Effekt zeigt sich auch bei den Cardanolatkomplexen L¹ZnCard **29** und L²ZnCard **30**. Der Unterschied der Aktivitäten ist dabei noch größer als bei den Phenolatkomplexen.

Beide Komplexe mit dem Liganden **1** weisen dieselben Aktivitäten auf. Bei den Komplexen mit dem Liganden **2** zeigen sich dagegen deutliche Unterschiede. L²ZnOPh **28** ist aktiver als L²ZnCard **30**. Die niedrige Aktivität von Komplex **30** ist auf den Alkylrest des Cardanols zurückzuführen, der sich zwar in *meta*-Position befindet und demzufolge einen relativ geringen sterischen Einfluss zeigen sollte. Dieser Einfluss ist aber offenbar groß genug, um zu unterschiedlichen katalytischen Aktivitäten zu führen.

Sowohl Komplex **27** als auch **29** weisen höhere Aktivitäten auf als das zum Vergleich eingesetzte DBTL. Bis circa 8 Minuten nach Beginn der Messung ähneln sich die Verläufe des DBTL, L¹ZnOPh und L¹ZnCard, danach flacht die Aktivität des DBTL schneller ab als die der Zinkkomplexe.

Weitere aromatische Alkoxidkomplexe wurden ausgehend von Komplex L^1ZnEt **14** mit den Phenolderivaten 2,6-Dimethylphenol **31**, 3,5-Dimethylphenol **32**, 4-Butylphenol **33**, und Perfluorphenol **34** synthetisiert.

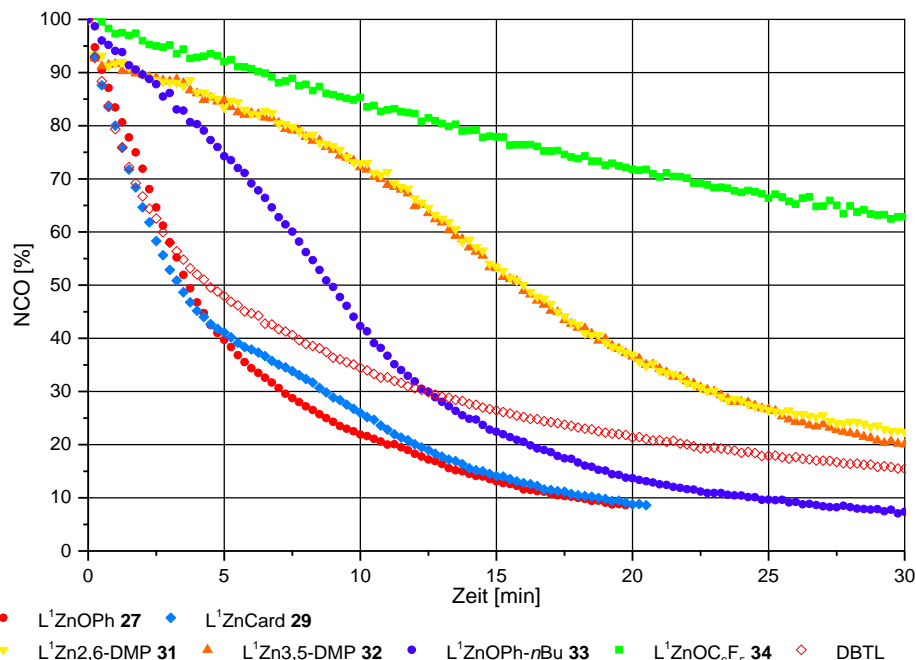


Abbildung 42: Katalytische Aktivität von **27**, **29**, **31-34** im Vergleich zu DBTL.

In Abbildung 42 sind die kinetischen Verläufe der weiteren Komplexe mit aromatischen Alkoxy-Substituenten gezeigt. Der Komplex $L^1ZnOPh-nBu$ **33** ist etwas inaktiver als die zum Vergleich gewählten Katalysatoren **27** und **29**. Der strukturelle Unterschied vom Cardanolat zum *n*-Butyl-Phenolat ist durch die Kettenlänge und Position des aromatischen Substituenten bedingt. Bei den Komplexen mit Dimethylphenolat **31** und **32** zeigt sich, dass der Einfluss der Methylgruppen unabhängig von deren Position am Aromaten zu identischen Aktivitäten führt, die allerdings im Vergleich zu den Komplexen **27**, **29**, **31** und **32** deutlich geringer ausfällt.

Die Substitution mit perfluoriertem Phenol führte zu einem deutlichen Verlust der katalytischen Aktivität. Gemäß diesen Ergebnissen scheint die Erhöhung der Lewis-Azidität des Metallzentrums durch Verwendung stark elektronenziehenden (perfluorierter) Liganden einen negativen Einfluss zu haben. Aufgrund dieser Ergebnisse wurden weitere Substitutionen des Alkoxyrests mit Diethylenglycolmonoethylether DEGEE und dem Polyether BP04100 durchgeführt. Bei den resultierenden Komplexen **35-38** handelt es sich um bei Raumtemperatur viskose, gelbe Öle, die unbegrenzt in Toluol löslich sind.

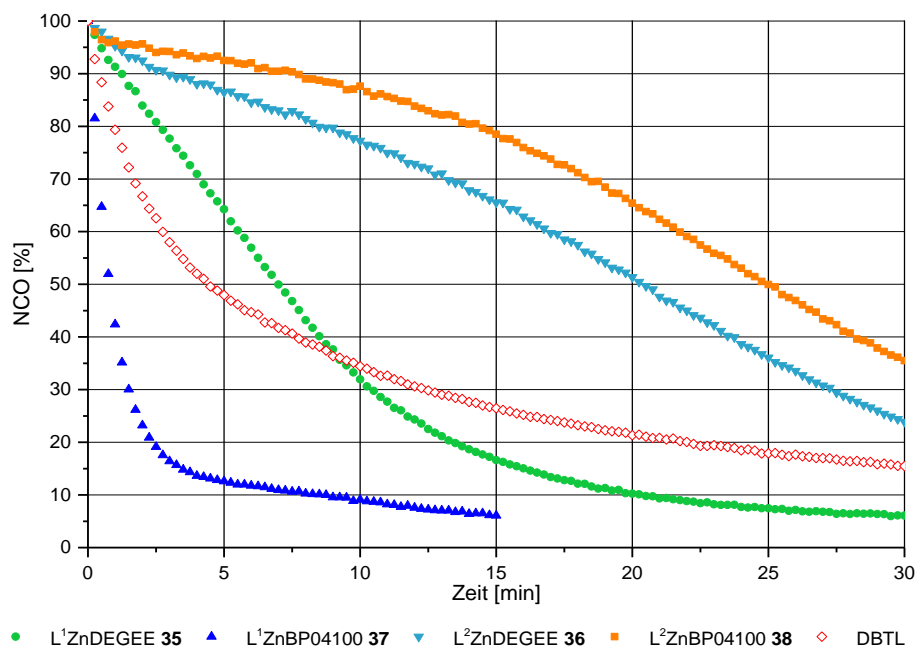


Abbildung 43: Katalytische Aktivität der Polyetherfunktionalisierten Komplexe mit den Liganden 1 und 2.

Sowohl bei den Komplexen mit dem Liganden L^1 (**36**, **38**) als auch denen mit dem Liganden L^2 (**37**, **39**) sind jeweils die mit BP40100 substituierten Komplexe aktiver als die mit DEGEE substituierten Komplexe. Dabei ist der Unterschied bei den Verbindungen **36** und **38** größer als bei den inaktiveren Katalysatoren **37** und **39**, sodass BP04100 als Alkoxid besonders vielversprechend erscheint. BP04100 besitzt als sekundärer Alkohol eine wesentlich niedrigere Azidität als die zuvor verwendeten Phenole. Der Einfluss des Seitenarmspacers zeigt sich allerdings deutlicher, da Komplex **31** langsamer ist als das entsprechende Phenolat **39**.

Des Weiteren wurde der Seitenarmdonor modifiziert. Dazu wurden Pyrolidingruppen mit einer Ethylen- und Propylenseitenkette eingesetzt. Durch den höheren +I-Effekt der Pyrolidingruppen ist die Basizität der Seitenarmdonorfunktion im Vergleich zum Dimethylamin erhöht. Als Alkoxidrest für diese Komplexe wurde wieder der Polyether BP04100 gewählt.

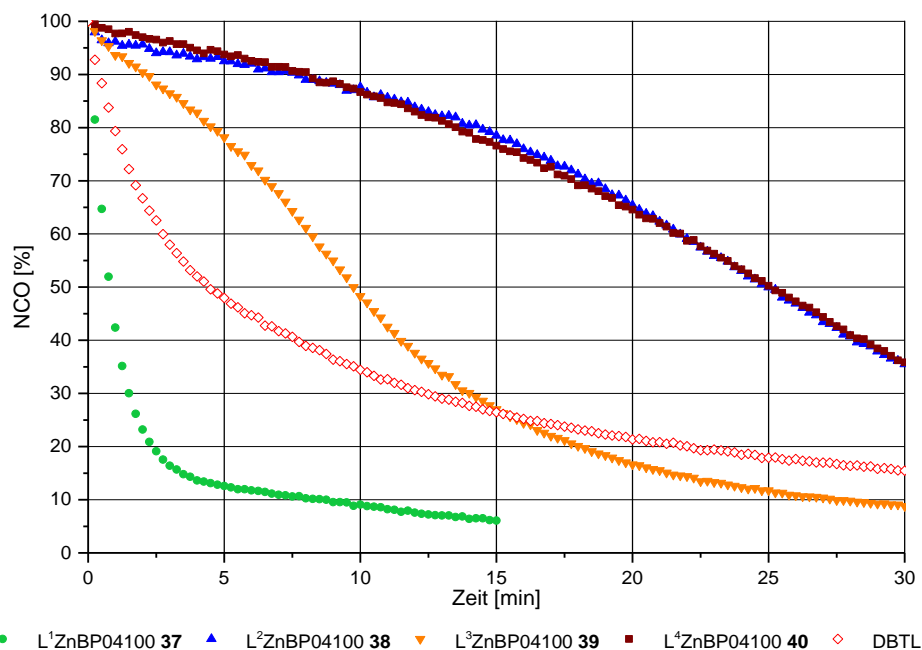


Abbildung 44: Katalytische Aktivität der Pyrolidinligandkomplexe im Vergleich zur Dimethylaminvariante.

Auch bei den pyrolidinmodifizierten Katalysatoren (**39**, **40**) zeigte sich ein großer Aktivitätsunterschied zwischen dem Ethyl- und Propylspacer des Seitenarms (siehe Abbildung 44). Der Komplex L¹ZnBP04100 **37** ist deutlich aktiver als L³ZnBP04100 **39**, was auf den stärkeren Donoreffekt des Seitenarms zurückzuführen ist. Zwischen den Substanzen **39** und **41** gibt es keinen Aktivitätsunterschied. Hier scheint die Länge der Seitenkette einen stärkeren Einfluss zu haben als die Donorfunktion.

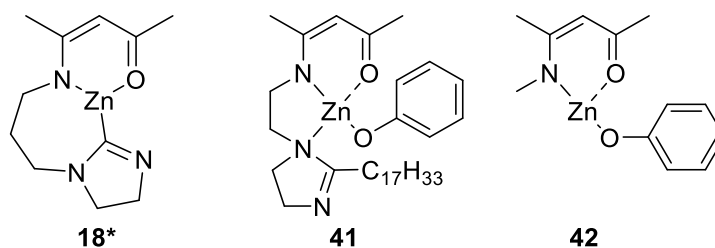


Abbildung 45: Strukturen der Komplexe 18*, 42 und 43.

Bei der Messung der Komplexe L⁵Zn **18*** (gebundener Imidazol-Seitenarmdonor) und L⁶ZnOPh **41** (substituierten Imidazol-Seitenarm) zeigte sich keine katalytische Aktivität. Ein Imidazolrest als Seitenarmdonor eliminiert demnach jegliche Aktivität. Um weiterführend die Notwendigkeit des Seitenarmdonors zu überprüfen, wurde der Komplex **42** synthetisiert, der lediglich eine Methylgruppe am β -Imin aufweist. Dieser zeigt

wiederum keine katalytische Aktivität. Hierdurch wurde nachgewiesen, dass der Seitenarmdonor essentiell für die katalytische Aktivität ist.

Alle estermodifizierten Komplexe **43**, **44** und **45** zeigten unabhängig von deren Alkoholsubstituenten und Seitenarmdonor ebenfalls keine signifikante Aktivität. Die Modifikation des Ligandenrückgrats hat somit einen größeren Einfluss als die Variation der Alkoxy- und Donorsubstituenten.

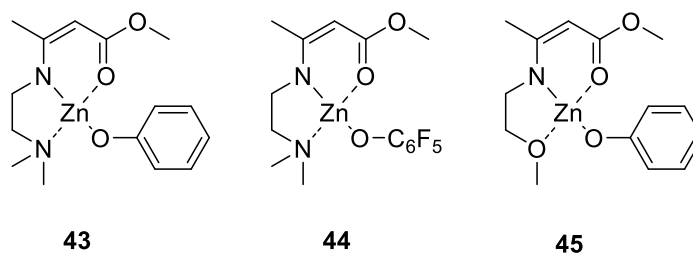


Abbildung 46: Struktur der estermodifizierten Komplexe.

Weiterhin wurden die homoleptischen Komplexe $(L^1)_2Zn$ **25** und $(L^2)_2Zn$ **26** untersucht. Es zeigt sich wieder die eindeutige Auswirkung des Seitenarms. $(L^1)_2Zn$ **24** zeigt eine höhere Aktivität als Verbindung **25**, die den Propylseitenarm aufweist. $(L^1)_2Zn$ **19** ist inaktiver als L^1ZnOPh **27**. Bei $(L^2)_2Zn$ **20** zeigt sich zu Beginn eine geringe Aktivität, die mit der Zeit zunimmt, sodass nach etwa 15 Minuten der Komplex einen höheren Umsatz aufweist als L^2ZnOPh **29**.

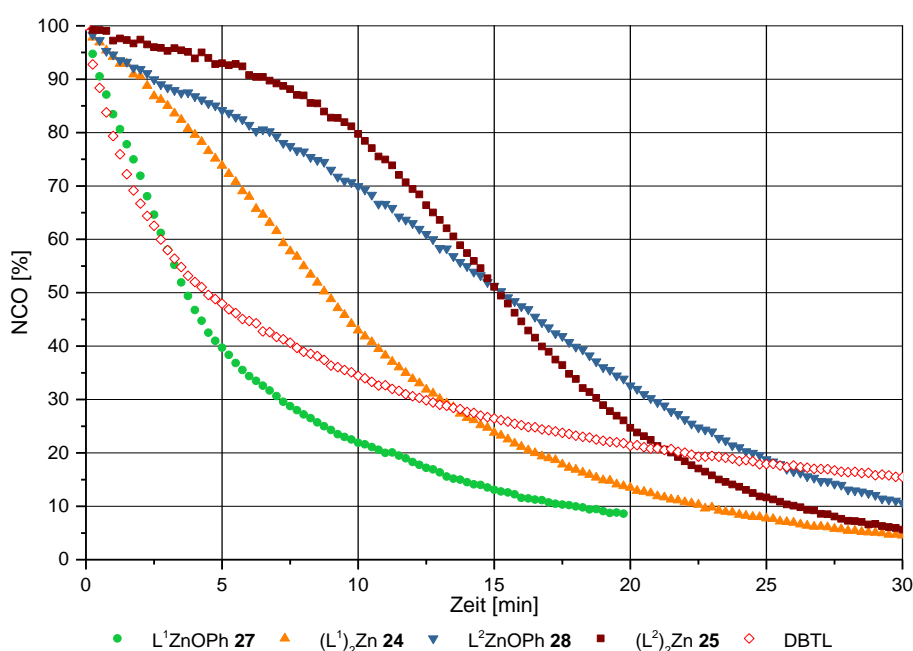


Abbildung 47: Katalytische Aktivität der homoleptischen Komplexe im Vergleich den Zinkphenolatkomplexen.

Bei Messungen in Isophorondiisocyanat (IPDI) und *iso*-Propanol zeigten die doppelt substituierten Komplexe bei Raumtemperatur keine Aktivität und auch die Erhöhung der Temperatur auf 50 °C führte nur zu sehr geringen Aktivitäten. Auch hier führt der Ligand L¹ im Vergleich zum Ligand L² zu höheren Umsatzraten, während das DBTL im Vergleich wesentlich höhere Aktivitäten zeigt.

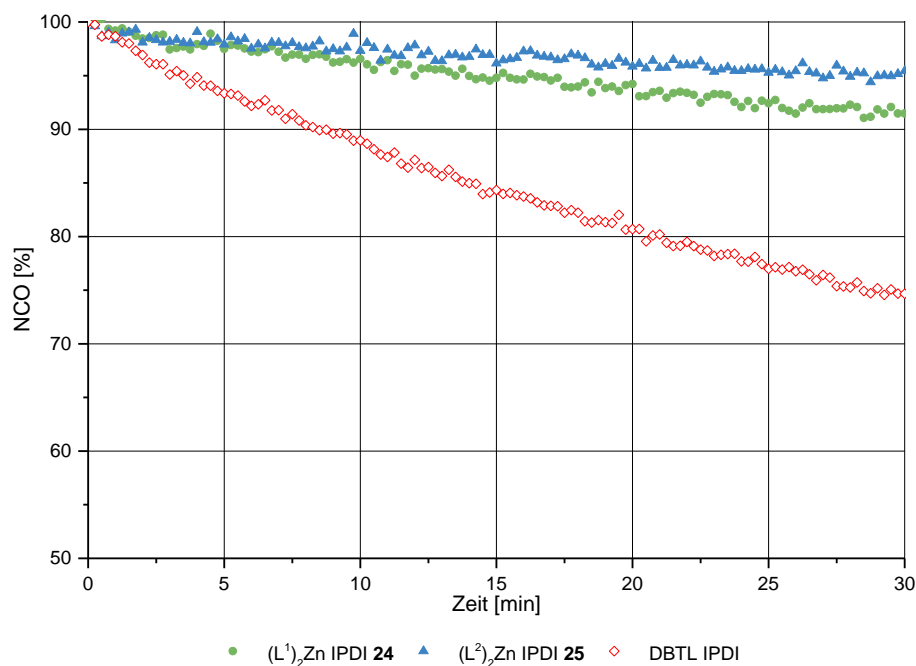


Abbildung 48: Katalytische Aktivität der homoleptischen Komplexe in IPDI und IPA im Vergleich zu DBTL bei 50 °C.

3.8.4 Zinnkomplexe

Bei kinetischen Untersuchungen der synthetisierten Zinnkomplexe **48** bis **50** wurde in keinem Fall eine katalytische Aktivität festgestellt. Bei der Zugabe der klaren Stammlösungen der Zinnkomplexe trat unmittelbar eine Trübung auf. Diese ist wahrscheinlich auf eine Reaktion des Komplexes mit dem Isopropanol zurückzuführen. Dabei wird der Ligand protoniert und es fällt das entstehende Zinnalkoxid aus. Dies wurde mittels ¹H-NMR-Experimenten überprüft. Dazu wurde Isopropanol im Überschuss zum homoleptischen Komplex L¹₂Sn gegeben. Es zeigte sich wiederum die Bildung eines Feststoffs und im Spektrum das Freiwerden des Liganden.

3.8.5 Zusammenfassung

Eine zusammenfassende Übersicht der katalytischen Aktivitäten bietet Tabelle 14. Die angegebenen TOF-Werte beziehen sich dabei auf die Aktivität in den ersten 5 Minuten der Reaktion ($\text{TOF}_{\text{Initial}}$), sowie auf die maximale Aktivität (TOF_{max}).

Tabelle 14: Übersicht der katalytischen Aktivitäten.

Komplex	TOF_{Initial} [s⁻¹]	TOF_{Max} [s⁻¹]
DBTL	0.482	0.482
L ¹ ZnOPh 27	0.350	0.350
L ¹ Zn-2,6-DMP 31	0.031	0.176
L ¹ Zn-3,5-DMP 32	0.028	0.171
L ¹ ZnPh-n-Bu 33	0.086	0.207
L ¹ ZnOC ₆ F ₅ 34	0.026	0.120
L ¹ ZnCard 29	0.464	0.464
L ¹ ZnDEGEE 35	0.182	0.182
L ¹ ZnBP04100 37	1.233	1.233
<hr/>		
L ² ZnOPh 28	0.053	0.136
L ² ZnCard 30	0.015	0.152
L ² ZnDEGEE 35	0.026	0.093
L ² ZnBP04100 38	0.137	0.137
<hr/>		
L ³ ZnBP04100 39	0.124	0.130
L ⁴ ZnBP04100 40	0.021	0.097
<hr/>		
(L ¹) ₂ Zn 24	0.088	0.151
(L ²) ₂ Zn 25	0.023	0.135

Anhand dieser Übersicht ist ein eindeutiger Zusammenhang zwischen dem Ligandendesign und der Aktivität ersichtlich. Komplexe des Liganden L¹ sind bei gleichem Alkoxy substituenten aktiver als die mit den Liganden **2-4**. Der aktivste Komplex ist L¹ZnBP04100 **37**, dieser weist eine um den Faktor 2.5 höhere Aktivität auf als DBTL. Der Komplex L¹ZnCard **29** zeigt ähnliche TOF-Werte wie das DBTL, betrachtet man die

Kurvenverläufe (siehe Abbildung 41) ist aber zu erkennen, dass der Komplex ebenso wie L^1ZnOPh **27** länger aktiv bleibt als das DBTL.

Es fällt zudem auf, dass es bei den besonders aktiven Katalysatoren wie dem L^1ZnOPh oder $L^1ZnBP04100$ keinen Unterschied der beiden TOF-Werte gibt. Bei den weniger aktiven Systemen zeigt sich dagegen zunächst eine geringe Aktivität, die dann mit der Zeit zunimmt. Dies könnte bei diesen Systemen auf eine vorgelagerte Reaktion schließen, die vor der Bildung des eigentlichen Katalysators abläuft. Es ist aufgrund der großen chemischen Ähnlichkeit eher unwahrscheinlich, dass dies nur bei einigen Komplexen der Fall ist. Stattdessen liegt nahe, dass bei allen eine solche Reaktion erfolgen muss, die bei den aktiveren Katalysatoren so schnell abläuft, dass es nicht anhand der Aktivitätsverläufe zu erkennen ist.

3.8.6 Selektivität der Katalysatoren

Bei der Herstellung von Polyurethanen können verschiedene erwünschte sowie unerwünschte Nebenreaktionen ablaufen. Für die potentielle industrielle Nutzung der Katalysatoren ist entscheidend, ob neben der eigentlichen Bildung des Urethans weitere Reaktionen vom Katalysator beeinflusst werden.

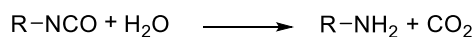


Schema 30: Di- und Trimerisierungsreaktion von Isocyanaten.

Besonders die Di- beziehungsweise Trimerisierung des Phenylisocyanats kann großen Einfluss auf die Eigenschaften des Polyurethans nehmen, da sie eine zusätzliche Vernetzung darstellt. Zudem wird dabei das stöchiometrische Verhältnis zwischen verfügbaren Isocyanat und Alkoholen verändert. Zudem würde diese Nebenreaktion die Ergebnisse der Kinetikmessungen verfälschen.

Zur Untersuchung der Di- und Trimerisierung wurden *in situ* IR Experimente durchgeführt, bei denen die Katalysatoren **27** und **28** unter analogen Bedingungen wie in Abschnitt 3.8.3 nur mit Phenylisocyanat versetzt wurden. Innerhalb von einer Stunde zeigte sich keine

Abnahme der Isocyanatbande. Eine katalytische Di- beziehungsweise Trimerisierung ist daher innerhalb der maximalen Zeit, in der die eigentliche Urethanbildung ablaufen würde, ausgeschlossen.

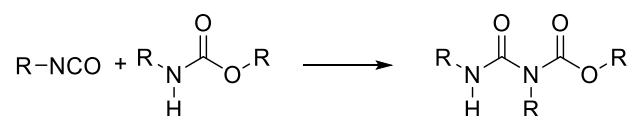


Schema 31: Reaktion zwischen Isocyanat und Wasser.

Der Einfluss auf die Reaktion zwischen Wasser und Isocyanat ist besonders bei der Herstellung von Polyurethanschäumen relevant. Das entstehende CO_2 wird dabei in der Regel zur *in situ*-Verschäumung genutzt und daher auch Treibreaktion genannt.^[110] Wird diese von Katalysatoren stärker beschleunigt als die Urethanbildung, entweicht das CO_2 dem Reaktionsgemisch, bevor es durch die zunehmende Viskosität des Polymers eingeschlossen werden kann. Besonders die Katalysatoren auf Basis von tertiären Aminen neigen im Gegensatz zu Metallkatalysatoren zur Beschleunigung dieser Nebenreaktion.

Bei der Untersuchung dieses Einflusses zeigte sich, dass aufgrund der hohen Hydrolyseempfindlichkeit der Katalysatoren der Einfluss auf die Treibreaktion nicht bestimmt werden konnte. Das zugesetzte Wasser führt instantan zur Zersetzung der Katalysatoren, noch bevor eine Reaktion zwischen dem Isocyanat und Wasser erfassbar war.

Eine Allophanatbildung kann zwischen Isocyanaten und Urethanen stattfinden (siehe Schema 32) und führt ebenfalls durch zusätzliche Vernetzung zu einer Veränderung der Eigenschaften des Polymers. Ohne Katalysatoren findet diese Reaktion erst bei Temperaturen ab 120 °C statt.^[111]



Schema 32: Reaktionsgleichung der Allophanatbildung.

Der mögliche Einfluss der Katalysatoren wurde mittels zeitaufgelösten NMR-Reaktionen exemplarisch mit dem Komplexen **27** und **28** untersucht. Eine Reaktion von Phenylisocyanat mit *iso*-Propanol führt sowohl mit als auch ohne Katalysator zum selben

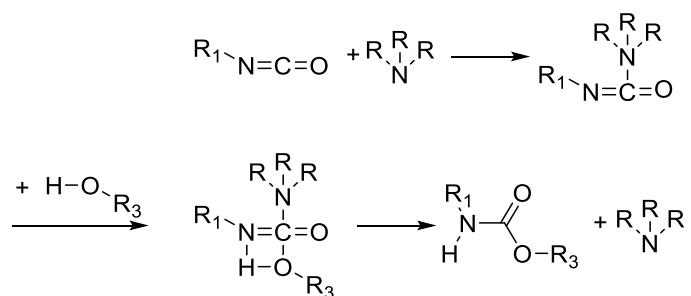
Produktspektrum, wenngleich die Reaktionszeiten deutlich differieren. Auch mit einem Überschuss an Phenylisocyanat war kein weiteres Reaktionsprodukt nachweisbar.

Aus diesen Untersuchungen folgt, dass die untersuchten Komplexe keinen Einfluss auf die gezeigten Nebenreaktionen haben und somit selektiv für die Reaktion der Urethanbildung eine katalytische Aktivität aufweisen.

3.9 Untersuchungen des Katalysemechanismus

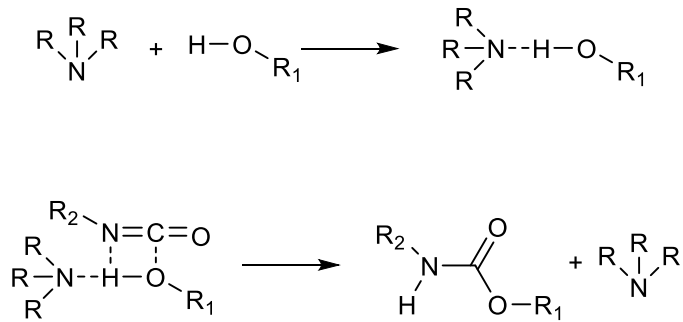
3.9.1 Einleitung Mechanismen

Die zwei Katalysatortypen (Amin- und Metallkatalysatoren) für die Herstellung von Polyurethanen unterschieden sich grundsätzlich in ihren Mechanismen. Für die Wirkungsweise der Aminkatalysatoren sind zwei unterschiedliche Mechanismen beschrieben.^[112] Der Mechanismus nach *Baker et al.*^[113] verläuft über die Koordination eines tertiärenamins an das elektrophile Kohlenstoffatom des Isocyanats.



Schema 33: Mechanismus Katalyse der Urethanreaktion mit Aminen nach *Baker et al.*^[113]

Nach *Farka et al.*^[114] beruht die Wirksamkeit von Aminkatalysatoren auf der Wechselwirkung zwischen dem Hydroxy-Proton des Alkohols und dem Amin. Durch die daraus hervorgerufene höhere Nucleophilie des Sauerstoffs läuft die Reaktion zwischen Isocyanat und Alkohol schneller ab.



Schema 34: Mechanismus Katalyse der Urethanreaktion mit Aminen nach *Farka et al.*^[114]

Die Gründe, warum nicht ausschließlich Aminkatalysatoren verwendet werden, sind zum einen die höheren Aktivitäten der Metallkatalysatoren, zum anderen katalysieren Amine die Reaktion zwischen Wasser und Isocyanaten stärker als von Alkoholen mit Isocyanaten. Dies ist besonders bei PUR-Schäumen ein Problem, da Wasser eingesetzt wird, um mit Isocyanaten CO₂ als Treibmittel zu bilden. Ist die Reaktion zwischen Alkoholen und Isocyanaten wesentlich langsamer als die CO₂-Bildung, entweicht es ohne aufschäumende Wirkung. Eine Kombination von Aminkatalysatoren und Metallkatalysatoren kann darüber hinaus die Aktivität noch weiter steigern.^[115]

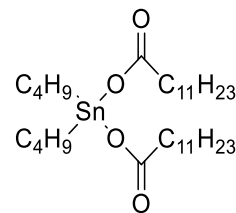
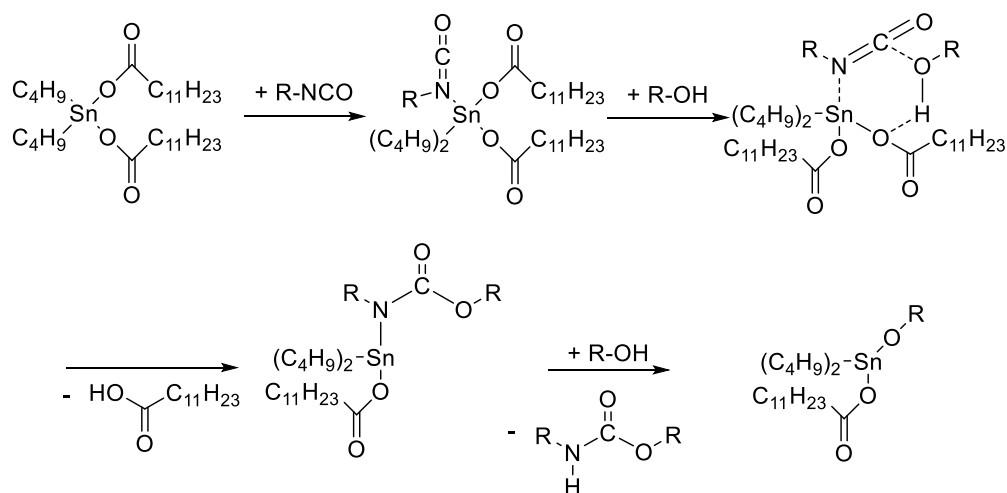


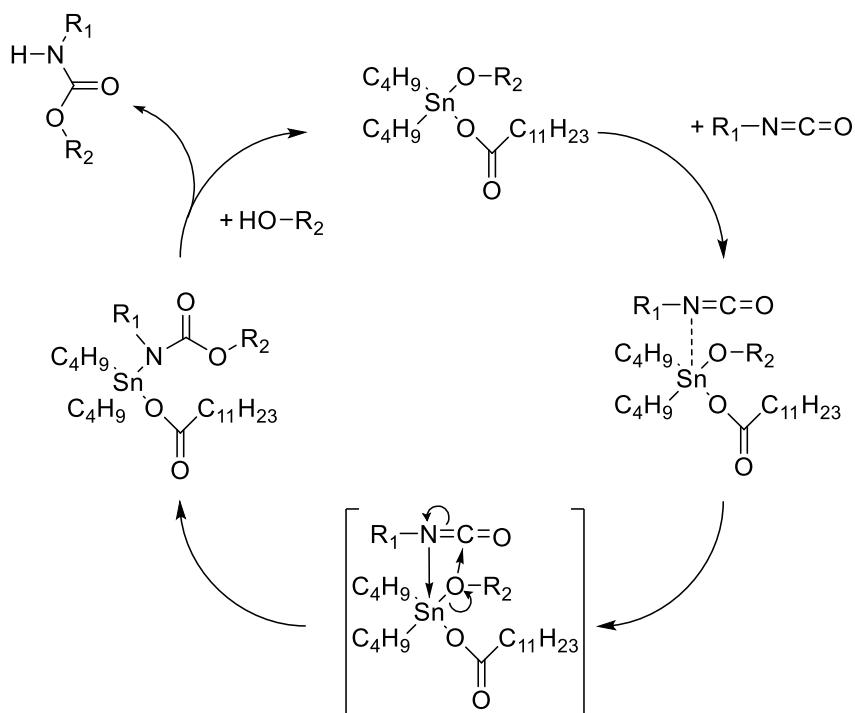
Abbildung 49: Struktur DBTL.

Im Falle des Zinnkatalysators DBTL ist der Mechanismus bekannt. Bereits 1969 wurde der Mechanismus von *Zuckerman et al.* per IR-Spektroskopie aufgeklärt^[116] und im Jahre 2014 von *Söhnel et al.* durch theoretische Rechnungen und experimentell bestätigt^[117]. Im ersten Schritt des Mechanismus findet die Initiation statt. In Schema 35 ist dieser Schritt gezeigt. An ein Molekül DBTL koordiniert ein Stickstoffatom eines Isocyanats. In Anwesenheit eines Alkohols bindet der Stickstoff an das Zinn und das Proton der OH-Gruppe wird auf den Laurat-Rest übertragen. Unter Bildung eines Carbamatkomplexes wird ein Äquivalent Laurinsäure frei. Durch ein weiteres Molekül des Alkohols wird das Carbamat protoniert und als Urethan freigesetzt. Dabei wird der entsprechende Zinnalkoxidkomplex gebildet.



Schema 35: Mechanismus DBTL Aktivierung.^[116]

Dieser Alkoxidkomplex ist der eigentliche Katalysator dieser Reaktion. Wie bei der Initiation lagert sich durch Koordination ein Isocyanat an das Zinnatom an. Dieses insertiert in die Zinn-Sauerstoffbindung des Alkoxids, wodurch wieder ein Carbamat entsteht. Dieses wird von einem Alkohol protoniert, wodurch der Alkoxidkomplex zurückgebildet wird, der den Katalysezyklus wieder durchlaufen kann.



Schema 36: Mechanismus der Urethanbildung mit DBTL.^[116]

Neben Zinnverbindungen wurden Insertionsreaktionen von Isocyanaten in eine Metall-Sauerstoffbindung unter Ausbildung eines Carbamatkomplexes bisher nur für wenige Metallkomplexe wie Titan^[118], Nickel^[119], Germanium^[120,121,122], Molybdän^[123], Rhenium^[123], Wolfram^[123,124] Blei^{[120][125]} nachgewiesen.

Im Falle von Zinkalkoxiden ist lediglich eine Reaktion dieser Art bekannt. *Vahrenkamp et al.* konnten einen Zinkmetanolatkomplex nur mit dem äußerst reaktiven *para*-Nitrophenylisocyanat zum Carbamatkomplex umsetzen, indem der Metanolatkomplex 15 Stunden mit dem Isocyanat in Toluol erhitzt wurde.^[126] Zudem wurden Reaktionen von Zinkalkylverbindungen mit Isocyanaten untersucht, die in einer Insertionsreaktion zu Zinkamidinatkomplexen verlaufen.^[127]

3.9.2 Mechanistische Untersuchungen

Zur Untersuchung des Mechanismus der Urethanbildung an den gezeigten Komplexen wurde der Komplex L^1ZnOPh **9** in einem NMR-Experiment mit Phenylisocyanat 1:1 in Benzol- d_6 umgesetzt. Es wurde zunächst vermutet, dass dabei eine Insertionsreaktion des Isocyanats in die Zink-Sauerstoffbindung stattfinden könnte.

Es zeigte sich eine relativ zur Aktivität des Komplexes langsame Reaktion, die zu einem Produktgemisch führte. Die Reaktion war nach etwa 22 Stunden abgeschlossen.

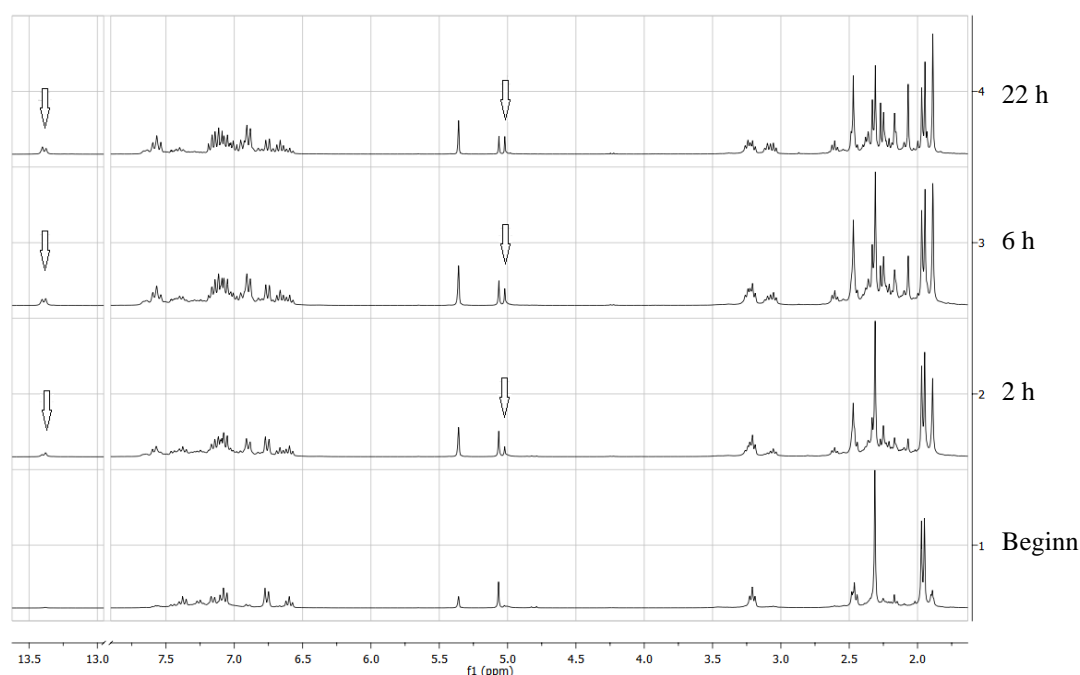


Abbildung 50: Reaktion von L^1ZnOPh mit $PhNCO$ - zeitlicher Verlauf.

3. Theoretischer Teil

Während der Reaktion ist die Abnahme des Signals für das γ -CH-Proton und gleichzeitig die Bildung eines Signals im Tieffeld bei 14.2 ppm zu beobachten. Es handelt sich dabei nicht um das NH-Proton des freien Liganden, dieses ist üblicherweise bei 11 ppm zu finden.

Die Insertion des Phenylisocyanats in die Metall-Sauerstoffbindung ist demnach ausgeschlossen. Vielmehr ist eine Reaktion des γ -Kohlenstoffs mit dem elektrophilen Kohlenstoff des Isocyanats wahrscheinlich.

Ein weiterer Hinweis darauf, dass in diesem System kein klassischer Insertionsmechanismus vorliegt, findet sich in der Aktivität der homoleptischen Komplexe **24** und **25**. Dort ist durch die hohe koordinative Absättigung des Zinkatoms eine Insertionsreaktion unwahrscheinlich.

Des Weiteren wurden zwei Äquivalente Phenylisocyanat mit L^1ZnOPh (**27**) in einem NMR-Experiment umgesetzt. Es zeigt sich eine vergleichbare Reaktion wie beim entsprechenden Experiment mit einem Äquivalent Phenylisocyanat. Nach 5 Tagen entstand ein farbloser Niederschlag. Nach Filtration wurde der Niederschlag in deuteriertem DMSO gelöst und per NMR-Spektroskopie untersucht.

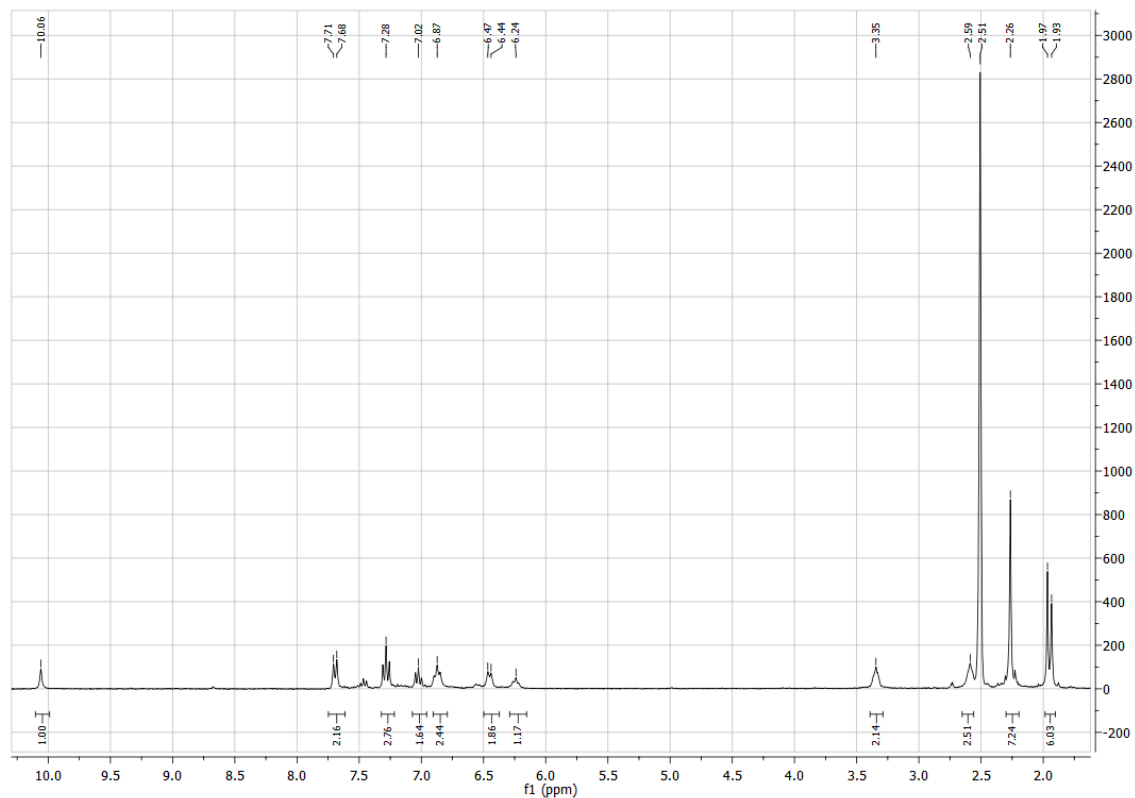


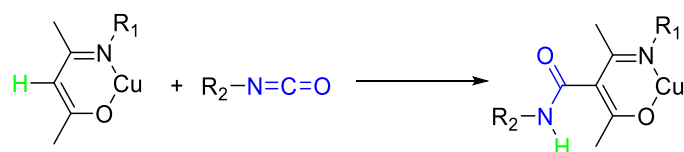
Abbildung 51: 1H -Spektrum des isolierten Feststoffs.

In Abbildung 51 ist das Spektrum dieses Feststoffs gezeigt. Es ist wesentlich klarer zu deuten als das Spektrum der Reaktionslösung (Abbildung 50). Die Signale im Bereich von 3.3-1.9 ppm zeigen Signale des Seitenarms des Liganden, der CH₃-Gruppen des Ligandenrückgrats sowie des Lösungsmittels (DMSO-*d*₆). Die Abwesenheit eines Signals bei 5 ppm zeigt, dass das nukleophile γ -C-H-Atom des Backbones vollständig reagiert hat. Zwischen 8 und 6 ppm sind die Signale zweier Phenylspezies zu erkennen. Bei 10 ppm zeigt sich ein stark in das Tieffeld verschobenes Signal, was jedoch nicht dem des freien Liganden entspricht. Eine Untersuchung des Produkts per IR-Spektroskopie zeigt zudem, dass kein Isocyanat mehr vorliegt.

Zur weiteren Untersuchung wurde das Produkt hydrolysiert. Dabei ließ sich neben freiem Phenol auch die langsame Rückbildung des Backbone C-H-Signals erkennen. Zudem findet sich nun das N-H-Signal des freien Liganden. Die Entstehung des freien Phenols ist als eindeutiger Hinweis zu werten, dass es sich hierbei nicht um eine Insertionsreaktion handelt. Ein entstehendes Carbamat würde nicht in Anwesenheit von Wasser wieder zerfallen. Demzufolge liegt das Zink weiterhin als Phenolat vor.

Wenn auch β -Ketoiminat- als auch β -Diketiminatkomplexe als stabil gelten gibt es Fälle, in denen Reaktionen nicht am Metall, sondern mit dem Liganden stattfinden. Man spricht in dem Zusammenhang auch von „*non-innocent ligands*“. Als erste derartige Reaktionen berichteten *Jordan et al.*^[128], die Dipp-Nacnac-Aluminiumalkylkomplexe mit Ethen umsetzten. Hierbei erfolgte eine C-C-Bindungsknüpfung zwischen dem Ethen und dem γ -Kohlenstoff. Andere Beispiele zeigten *Schulz et al.*^[129] durch Reaktionen von elementarem Schwefel mit β -Diketiminatzinkkomplexen, die unter Oxidation des γ -Kohlenstoffatoms des Liganden ablaufen. Bis heute wurden zahlreiche weitere vergleichbare Reaktionen berichtet.^[130]

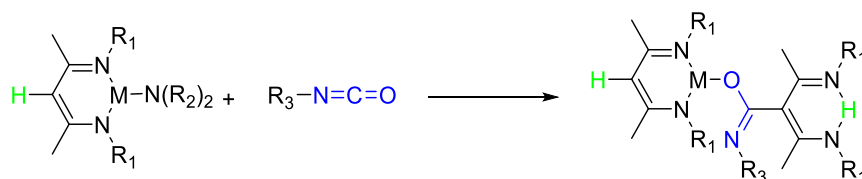
Konkrete Reaktionen zwischen β -Ketoiminat- und β -Diketiminatkomplexen und Isocyanaten sind in der Literatur lediglich in zwei Arbeiten beschrieben. *Henry et al.*^[131] führten Experimente mit β -Ketoiminat-Kupferkomplexen und Isocyanaten durch.



Schema 37: Reaktivität von Isocyanaten an β -Ketoiminatkupferkomplexen nach Henry *et al.*^[131]

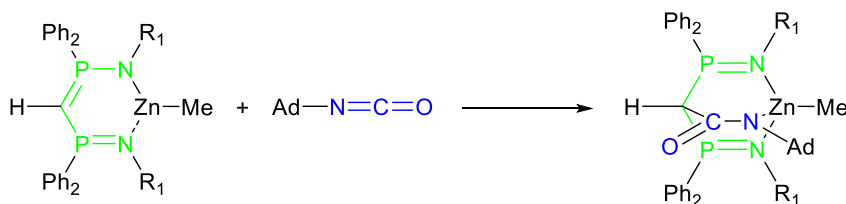
Dabei zeigten sie, dass die Isocyanate an das Rückgrat des Liganden binden und dabei das γ -Proton auf das Isocyanat übertragen wird, wobei das entsprechende Amid entsteht.

Fulton et al.^[132] erhielten bei ähnlichen Reaktivitätsstudien mit Blei und Zinn β -Diketiminatkomplexen vergleichbare Resultate. Auch hier bindet das γ -Kohlenstoffatom an das elektrophile Kohlenstoffatom des Isocyanats. Statt der Übertragung des γ -C-Wasserstoffatoms auf das Isocyanat wird es in diesem Beispiel auf einen Stickstoff des Liganden übertragen, wobei der Sauerstoff des Isocyanats an das entsprechende Metall bindet.



Schema 38: Reaktivität der von Fulton *et al.*^[132] beschriebenen Blei- und Zinnkomplexen mit Isocyanaten.

Eine weitere vergleichbare Reaktion zeigten *Cavell et al.* mit einem Methylzink-bisiminophosphorankomplex. Dort reagiert das Kohlenstoffatom des Isocyanat ebenfalls mit dem Ligandenrückgrat-Kohlenstoffatom des Liganden. Gleichzeitig reagiert das Stickstoffatom des Isocyanats mit dem Zink. Der Ligand ist somit nicht mehr kovalent an das Zink gebunden.



Schema 39: Reaktion eines Methylzink-Bisiminophosphorankomplex mit Adamantylisocyanat^[133]

Vergleicht man die ¹H-NMR-Daten dieser Reaktionen ist deutlich der Unterschied in der Verschiebung des neu entstehenden N-H-Protons zu erkennen. Bei der Verbindung nach *Henry et al.* weist das Amid-Proton eine Verschiebung von 6.29 ppm auf^[131] (siehe Schema 37). Das von *Fulton et al.* gezeigte Ligand-N-H-Proton erscheint bei 13.5 ppm^[132] (siehe Schema 38). Im Vergleich weist diesen Experimenten neu entstandene Signal bei 14.2 ppm im Fall des Komplex L¹ZnOPh eher auf die Bildung eines Moleküls ähnlich *Fulton et al.* hin.

Die erhaltene Verbindung wurde sowohl mit Phenol als auch mit ¹Butanol versetzt, jedoch kam es in beiden Fällen zu keiner Reaktion. Dies macht deutlich, dass es sich nicht um eine Zwischenstufe des Reaktionsmechanismus handeln kann. Das zuvor umgesetzte Isocyanat liegt also fest gebunden vor. Setzt man den untersuchten Gemischen allerdings wieder weiteres Isocyanat zu, setzt die Bildung eines Urethans ein.

Die Geschwindigkeit der Urethanbildung wird nachfolgend durch die Reaktion zwischen ¹Butylisocyanat und ¹Butanol untersucht. Ohne Zusatz eines Katalysators findet keine Reaktion statt. Zum Vergleich wird daher die Reaktion einmal in Gegenwart von L¹ZnOPh **27** durchgeführt, in einem weiteren Versuch mit L¹ZnOPh, das zuvor mit PhNCO für 24 Stunden umgesetzt wurde. Im ¹H-NMR wurden diese Reaktionen untersucht, dabei wurde alle 10 Minuten ein Spektrum aufgenommen. Zur Quantifizierung wurde das über die Zeit abnehmende Methylsignal des ¹Butanols integriert.

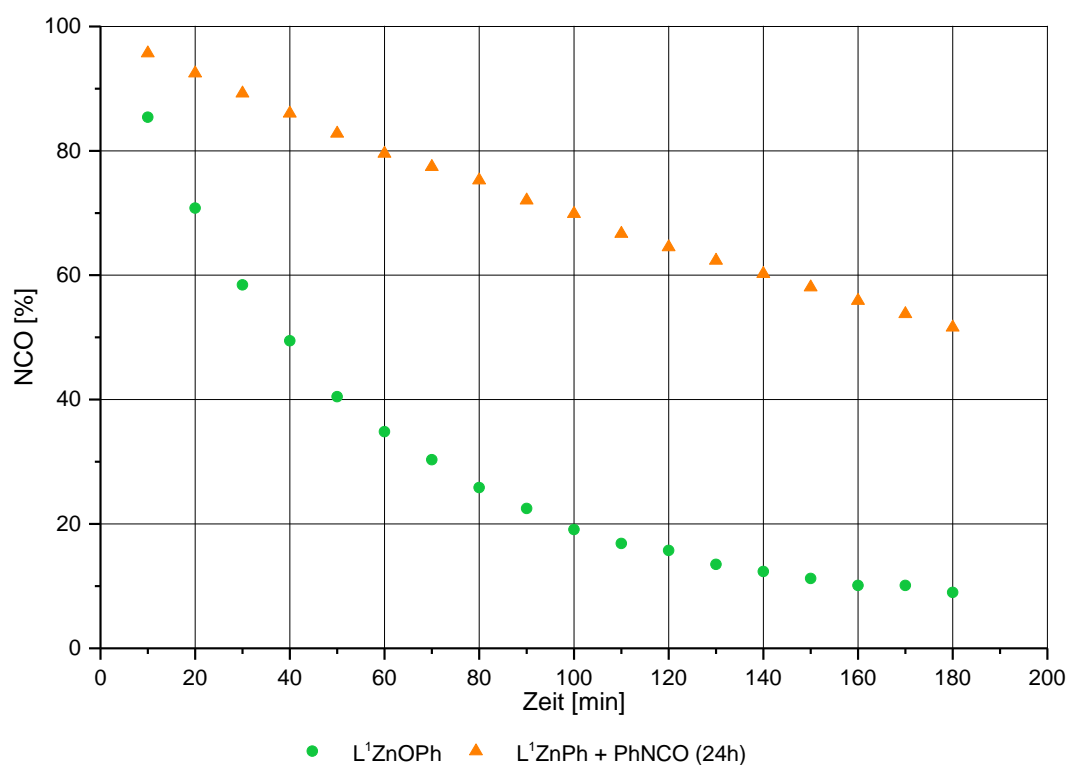
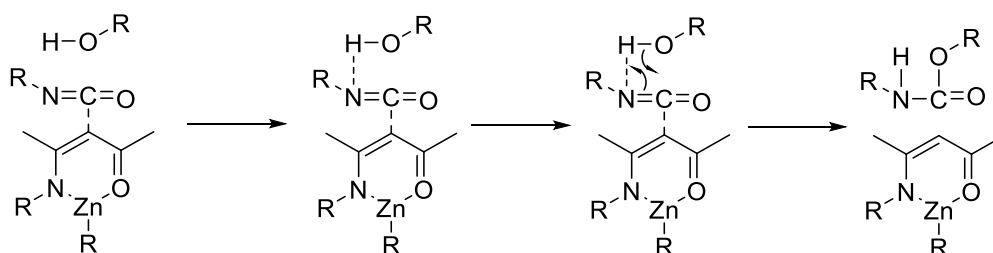


Abbildung 52: Katalytische Aktivität von L¹ZnOPh und dem Produkt aus L¹ZnOPh und PhNCO.

Wie in Abbildung 52 zu erkennen ist, ist die Aktivität des Katalysators L¹ZnOPh **27**, nachdem dieser mit Phenylisocyanat umgesetzt worden ist, wesentlich geringer. Dies unterstreicht die Tatsache, dass es sich bei der Umsetzung um eine langsame Nebenreaktion handeln muss und nicht um einen Teil des Reaktionsmechanismus. Dennoch zeigen diese

Reaktionen eindeutig, dass es eine Wechselwirkung zwischen dem Isocyanat und nucleophilen γ -Kohlenstoffatom gibt.

Der Mechanismus der Urethankatalyse könnte demnach ähnlich dem Amin-Mechanismus nach *Baker et al.*^[113] ablaufen. Durch die Koordination des Isocyanats würde die Reaktivität des Stickstoffs des Isocyanats gegenüber dem Wasserstoff des Alkohols erhöht werden.



Schema 40: Möglicher Mechanismus für die Katalyse der Urethanbildung.

Dies ist zudem ein Erklärungsansatz dafür, warum im Falle der Methoxymodifikation des Backbones unabhängig vom Substituenten am Zink keine katalytische Aktivität feststellbar ist. Durch die Methoxyfunktion ist der nukleophile Charakter des γ -Kohlenstoffatoms verringert und die Wechselwirkung mit dem Isocyanat entsprechend schwächer ausgeprägt.

Der Einfluss des Seitenarms zeigt sich im Vergleich der Aktivitäten der Komplexe **37** – **40**. Im Fall der Komplexe mit Ethylseitenarm (**37** und **39**) ist die Bindung zwischen dem Stickstoff und dem Zink im Vergleich zu den Komplexen mit Propylseitenarm (**38** und **40**) durch die höhere Ringspannung labiler. Vermutlich löst sich die Donorfunktion während der Reaktion ab und koordiniert, ähnlich dem Mechanismus nach *Farka et al.*^[114] das Hydroxy-Proton des Alkohols.

4. Zusammenfassung und Ausblick

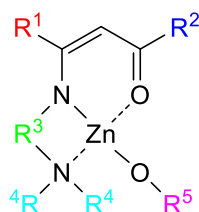
Im Rahmen dieser Arbeit konnten verschiedene tridentate β -Ketoiminat-Liganden und daraus hervorgehende Zinkkomplexe dargestellt werden. Diese wurden zu Alkoxidkomplexen umgesetzt, die im Anschluss auf ihre katalytische Aktivität bei der Herstellung von Polyurethanen untersucht wurden.

Die literaturbekannten Synthesemethoden der Liganden wurden wesentlich vereinfacht, wodurch der präperative Aufwand erheblich reduziert und die Reaktionszeit von bis zu mehreren Tagen auf wenige Stunden reduziert wurde. Die Synthese der Liganden **1** – **10** ist durch die vollständig ablaufende Reaktion zwischen Acetylaceton und den eingesetzten Aminen problemlos möglich. Die Modifikation des Ligandenrückgrats durch elektronenschiebende 'Butyl- sowie elektronenziehende CF_3 -Gruppen ist hingegen mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden. Die Mikrowellensynthese scheint eine geeignete Methode zu sein, um die Liganden **12** und **13** in den benötigten Mengen herzustellen.

Durch die Umsetzung der Liganden mit Diethylzink wurden die heteroleptischen Zinkethylkomplexe L^xZnEt sowie die homoleptischen Komplexe L^x_2Zn erhalten. Die heteroleptischen Komplexe wurden durch Reaktion mit verschiedenen Alkoholen zu den gewünschten Alkoxidkomplexen umgesetzt.

Die erhaltenen Alkoxidkomplexe wurden im Anschluss mittels *in situ*-Infrarotspektroskopie auf ihre katalytische Aktivität getestet. Dabei wurde die Urethanbildungsreaktion zwischen Isopropanol und Phenylisocyanat untersucht.

Tabelle 15: Übersicht der eingesetzten Substituenten und deren Einfluss auf die Katalyse



Rest	elektronische Effekte	Relativer Einfluss auf die Katalyse
R¹-C_β -Methyl	+I-Effekt	+
R²-C_δ -Methyl	+I-Effekt	+
R²-C_δ -Methoxy	-I-Effekt +M-Effekt	0
R³-Spacer -Ethylen	höhere Ringspannung geringer +I-Effekt	+
R³-Spacer -Propylen	kleinere Ringspannung geringer +I-Effekt	-
R³-Spacer -Methyl	geringer +I-Effekt	0
R⁴-Donor -Dimethylamin	geringere Basizität	+
R⁴-Donor -Pyrolidin	höhere Basizität	-
R⁵-Alkoxid -BP04100	geringer -I-Effekt geringer sterischer Anspruch	+++
R⁵-Alkoxid -DEGEE	geringer -I-Effekt geringer sterischer Anspruch	+
R⁵-Alkoxid -Phenolat	-I-Effekt mittlerer sterischer Anspruch	++
R⁵-Alkoxid - <i>n</i> -Butylphenolat	-I-Effekt mittlerer sterischer Anspruch	+
R⁵-Alkoxid -Cardanolat	-I-Effekt mittlerer sterischer Anspruch	++
R⁵-Alkoxid -2,6-Dimethylphenolat	-I-Effekt hoher sterischer Anspruch	-
R⁵-Alkoxid -3,5-Dimethylphenolat	-I-Effekt mittlerer sterischer Anspruch	-
R⁵-Alkoxid -Perfluorophenolat	sehr hoher -I-Effekt hoher sterischer Anspruch	--

0 = keine Aktivität; -- = schlechte Aktivität; - = mäßige Aktivität; + = gute Aktivität; ++ sehr gute Aktivität; +++ = höchste Aktivität

Die höchste katalytische Aktivität zeigte der Komplex $L^1ZnBP04100$ **37** ($R^1, R^2 = \text{Methyl}$; $R^3 = \text{Ethylen}$; $R^4 = \text{Dimethylamin}$; $R^5 = \text{BP04100}$).

Die katalytische Aktivität ist eindeutig von dem verwendeten Seitenarmdonor abhängig. Komplexe mit Ligand L^1 waren in allen Fällen aktiver als die eingesetzten

Ligandvariationen. Dies trifft sowohl auf die Verlängerung des Seitenarms als auch bei der Erhöhung der Donorstärke zu. Ein Methoxyrest im Backbone inhibiert die katalytische Aktivität vollständig.

Der Einfluss des Alkoxidrestes ist ebenfalls zu erkennen. Die Effekte sind in der Regel kleiner als die des Liganden. Besonders aktiv waren die Komplexe mit BP04100, Phenol und Cardanol als Alkoxy substituenten.

Der Mechanismus der Katalyse kann nicht eindeutig geklärt werden. Bei der Untersuchung der Komplexe und ihrer Reaktivität gegenüber Isocyanaten wurde in keinem Fall die Bildung eines Carbamatkomplexes festgestellt, wodurch dessen Bildung als Zwischenschritt der Reaktion ausgeschlossen werden kann. Zudem wurde gezeigt, dass nach erfolgter Urethanbildung unabhängig von den eingesetzten Alkoholen der Alkoxyrest erhalten bleibt. Ein Mechanismus, der über die Insertion des Isocyanats in die Zink-Sauerstoffbindung erfolgt, kann somit ausgeschlossen werden.

Da das Reaktionsprodukt aus Phenylisocyanat und dem Phenolatkomplex nicht weiter mit Alkoholen reagiert, kann auch diese Spezies als Zwischenprodukt des Mechanismus ausgeschlossen werden. Da diese einen inaktiveren Katalysator darstellt als der Phenolatkomplex selbst, muss es sich dabei um ein Nebenprodukt handeln.

Die Reaktion zwischen den Isocyanaten und den Komplexen findet über das γ -Kohlenstoffatom des Ligandenbackbone statt. Die NCO- γ -C-Wechselwirkung könnte für die katalytische Wirkung verantwortlich sein. Bei einer Anlagerung des Isocyanats an das γ -Kohlenstoffatom des Ligandenrückgrats könnte die Reaktivität des Isocyanats zunehmen und somit die Reaktion mit Alkoholen begünstigen, noch bevor es zu der genannten Nebenreaktion kommt.

Durch Reste mit starken +I-Effekten sollte diese Wechselwirkung verstärkt werden können. Dies sollte eine verbesserte katalytische Aktivität hervorrufen, kann aber ebenso die in Abschnitt 3.9.2 gezeigte Nebenreaktion verstärken, wodurch die Katalysatoren inaktiviert werden. Die starken Einflüsse zeigen sich bereits schon bei der zusätzliche Methylgruppe im Ligand **11**, die bewirkt, dass die Reaktion zwischen Diethylzink und dem Liganden ausbleibt.

Es wurde zudem eine metallalkylfreie Synthesemethode für die geschilderten heteroleptischen Zinkkomplexe entwickelt, mittels derer größere Mengen der

Alkoxidkomplexe zugänglich sind. Dafür wird Zinkchlorid zu Zinkdialkoxiden umgesetzt, die weiterführend mit den Liganden zu den gewünschten Komplexen reagieren. Dabei sind Polyetheralkohole als Alkoxidrest nötig, da bei kleineren Resten die schlechte Löslichkeit der Zinkalkoxide die stöchiometrische Reaktion mit dem Liganden verhindert.

Eine industrielle Nutzung dieser Katalysatorsysteme kommt aufgrund der hohen Hydrolyseempfindlichkeit ausschließlich für wasserfrei hergestellte Polyurethane in Frage, da die Hydrolyse schneller abläuft, als die katalytische Reaktion. Die gezeigten Zinkkomplexe bieten aber grundsätzlich ein großes Potential.

5. Experimenteller Teil

5.1 Arbeitstechniken

Die Arbeiten mit allen feuchtigkeits- und sauerstoffempfindlichen Substanzen erfolgte mittels Schlenktechnik und in einer Glovebox (Firma *MBraun Model Unilab*). Argon (Reinheitsgrad 5.0, Fa. *Air Liquide*) wurde über eine Trocknungsanlage, bestehend aus Molekularsieb (4 Å), *Sicapent* (P₄O₁₀ mit Feuchtigkeitsindikator), BTS-Katalysator (Fa. *BASF*) und Cu^I-Oxid geleitet. Alle Glasgeräte wurden bei 140 °C im Trockenschrank aufbewahrt, bei Bedarf heiß zusammengebaut und im Vakuum weiter ausgeheizt. Lösungsmittel wie Toluol, Ether oder Hexan wurden aus einer Trocknungsanlage (Firma *MBraun*) entnommen. Dichlormethan und Chloroform wurden über Calciumhydrid getrocknet. THF wurde über Natrium getrocknet. Feststoffe wurden in einer Glovebox gelagert und eingewogen, Flüssigkeiten via Umdrucktechnik oder Einwegspritzen überführt.

5.2 Verwendete Chemikalien

2,6 Dimethylphenol	ABCR
2-Methoxy-1-Ethylamin	Sigma Aldrich
2-Pyrolidin-1-Ethylamin	Evonik Industries
3,5-Dimethylphenol	ABCR
3-Pyrolidin-1-Propylamin	Evonik Industries
4-n-Butylphenol	ABCR
Acetylaceton	Fa. Merck
Bariumhydroxid	Acros
Bismutchlorid	Acros
BP04100	Evonik Industries
Cardanol	Evonik Industries
DEGEE	Acros
Dehydracetsäure	Acros
Diethylzinn	Fa. Acros
Diethylzink	Fa. Acros
Diketenacetonaddukt	Sigma Aldrich

5. Experimenteller Teil

Dimethylethyldiamin	Fa. Aldrich
Dimethylpropyldiamin	Fa. Acros
Hexafluoroacetylaceton	Acros
Kalium- <i>tert</i> -Butanolat	Acros
Methoxyacetylaceton	Acros
Methylamin in THF	ABCR
perfluorophenol	Acros
Phenol	Acros
Rewopon im Am	Evonik Industries
Tetramethylheptadion	ABCR
Trimethylaluminium	ABCR
Zinkchlorid	Merck

5.3 Analysemethoden

5.3.1 NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektroskopie (**nuclear magnetic resonance**) ist ein physikalisches Analyseverfahren und dient zur Strukturaufklärung organischer und anorganischer Moleküle. Grundlage dieses Messverfahrens ist der Eigendrehimpuls p der Atomkerne und das damit verbundene magnetische Kernmoment.^[134]

$$p = \sqrt{I(I + 1)} \cdot \frac{h}{2\pi}$$

I = Kernspinquantenzahl

h = *Planksches* Wirkungsquantum

Alle Kerne, deren Kernspinquantenzahl beziehungsweise Kerndrehimpuls I ganz- oder halbzahlige Werte aufweisen ($I = 1/2, 1, 3/2, 2, 5/2, \dots$) besitzen ein magnetisches Moment. Dies betrifft alle Atomkerne, die eine ungerade Protonen- und/oder Neutronenzahl besitzen. Besondere Bedeutung hat der ^1H -Kern, der aufgrund seiner natürlichen Häufigkeit gut detektierbar ist. Neben dem ^1H -Kern werden häufig ^{13}C -, ^{19}F - und ^{31}P -Kerne zur Aufnahme von NMR-Spektren verwendet.^[135]

$$E_m = -\gamma \cdot m \cdot \frac{h}{2\pi} \cdot \mathbf{B}_0$$

E_m = Übergang zwischen Kernspinniveaus

γ = gyromagnetisches Verhältnis

B_0 = magnetische Feldstärke

In einem homogenen statischen Magnetfeld mit der Stärke \mathbf{B}_0 gibt es für entsprechende Atomkerne $2(I+1)$ Orientierungsmöglichkeiten. Die Orientierungsmöglichkeiten sind energetisch unterschiedlich, diese Energieniveaus werden auch Kern-Zeeman-Niveaus genannt. Beim Wasserstoffkern als einzelnes Proton beträgt $I = 1/2$, daraus folgt, dass die Kernmomente nur parallel ($m = +1/2$) oder antiparallel ($m = -1/2$) zu einem angelegten Feld ausgerichtet sein können.^{[134][135]}

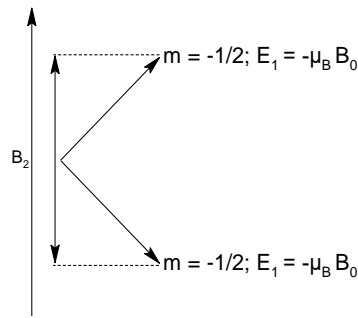


Abbildung 53: Orientierungen von Atomkernen im magnetischen Feld.^[135]

Übergänge zwischen diesen Orientierungen können durch ein orthogonales Magnetfeld ausgelöst werden. Die Frequenz des entsprechenden Magnetfeldes wird Resonanzfrequenz genannt. Sie ist abhängig von der Kernumgebung wie zum Beispiel Nachbaratomen, elektronischen Einflüssen und der Elektronendichte. Daraus folgen unterschiedliche Resonanzfrequenzen für chemisch ungleiche Kerne innerhalb von Molekülen. Man spricht auch von der chemischen Verschiebung. Die chemische Verschiebung wird durch Verwendung einer Referenzsubstanz wie zum Beispiel Tetramethylsilan quantifiziert.^{[134][135]}

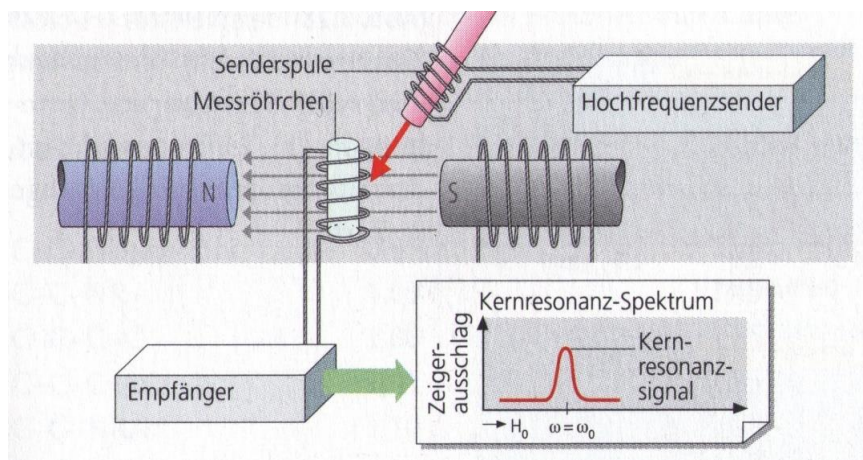


Abbildung 54: Schematischer Aufbau eines NMR-Spektrometers.^[135]

Abbildung 54 zeigt den Aufbau eines NMR-Spektrometers. Die Probe befindet sich in einem permanenten homogenen Magnetfeld, das von supraleitenden Magneten erzeugt wird. Das Probenröhrchen wird in einem Luftpolster rotiert, um horizontale Feldinhomogenität auszugleichen. Über einen Hochfrequenzsender wird das orthogonale Magnetfeld erzeugt, welches für die Anregung der Kerne verantwortlich ist. Die Kernresonanz wird von einem Empfänger registriert und als Signal im Spektrum aufgezeichnet.

Über die chemische Verschiebung, Intensitäten beziehungsweise Integrale der Signale sowie auftretende Spin-Spin-Kopplungen lassen sich aus den erhaltenen Spektren Rückschlüsse auf die Struktur der untersuchten Probe ziehen.^[134,135]

5.3.2 Röntgenstrukturanalyse

Die Struktur von Molekülen lässt sich durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse (single crystal **x-ray** **d**efraction SCXRD) aufklären. Aufgrund der hohen Aussagekraft besitzt diese Analyseverfahren eine hohe Bedeutung. Mittels der SCXRD ist es möglich, die Anordnung, Abstände, Winkel und Art der Atome einer Verbindung zu ermitteln.^[136]

Ein Einkristall wird definiert durch die dreidimensionale periodische Anordnung der beinhalteten Atome beziehungsweise Moleküle mit Translations- und Rotationssymmetrie. Die dabei kleinste periodische Wiederholeinheit wird auch Elementarzelle genannt.

Die Grundlage dieser Analytik liegt in der Beugung von Röntgenstrahlung am Einkristallgitter. Die Beugung der monochromatischen Röntgenstrahlung findet nicht an den Atomkernen, sondern an den äußeren Elektronen der Atome statt. Die gemessenen Reflexe dieser Beugung folgen dem Braggschen-Gesetz.^[137]

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

d = Abstand der Ebenen in der Gitterebenschar hkl

θ = Beugungswinkel

n = Beugungsordnung

λ = Wellenlänge der Strahlung

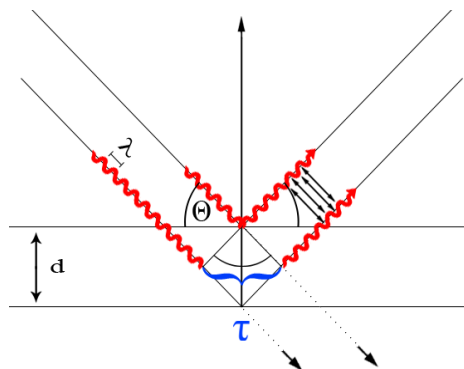


Abbildung 55: Schema der Braggschen Reflexion.

Gemäß des Braggschen Gesetzes muss für die Erzeugung der Reflexe entweder der Winkel der Strahlung oder die Wellenlänge variiert werden. In der Praxis wird dazu der betreffende Kristall in einem feststehenden Röntgenstrahl gedreht (Drehkristallverfahren). So ergibt sich die Variation des Einstrahlwinkels und es kann mit einer festen Wellenlänge gemessen werden. Durch einen Detektor können dann die Beugungsmuster aufgenommen werden.^[135]

Neben der Reflexlage wird auch die Reflexintensität ermittelt. Aus dieser lässt sich die Elektronendichteverteilung im Kristallgitter bestimmen, woraus sich wiederum die Position von Atomen errechnen lässt. Durch Fehler im Kristall und Schwingungen ist das Bild diffus, sodass durch mathematische Methoden wie der Methode der kleinsten Fehlerquadrate zur Auswertung angewendet werden müssen. Die Atompositionen werden so gewählt, dass die Abweichung zwischen berechneten und beobachteten Strukturamplituden minimal ist. Aus der mittleren prozentualen Abweichung ergibt sich der R-Wert („Zuverlässigkeitsfaktor“). Je kleiner der R-Wert, desto besser ist die Übereinstimmung zwischen Strukturmodell und den gemessenen Daten.^[138]

5.3.3 IR-Spektroskopie

Bei der Infrarotspektroskopie handelt es sich um eine der meistgenutzten und ältesten physikalischen Analysemethoden in der Chemie. Die Grundlage beruht auf den Schwingungen und Rotationen von Molekülen. Diese können durch Absorption von Infrarotstrahlung ($\lambda = 2\text{-}15 \mu\text{m}$) angeregt werden, sofern dabei das Dipolmoment verändert wird. Die Absorption findet dann statt, wenn die Frequenz der Strahlung seiner Eigenfrequenz entspricht.^[134,136]

Die mathematische Grundlage dieser Schwingungen kann mit Hilfe der klassischen Mechanik ausgedrückt werden. Dabei werden als einfaches Modell für Molekülschwingungen, die harmonische Schwingung einer elastischen Feder an deren Enden sich je zwei Kugeln befinden, die den entsprechenden Atommassen entsprechen verwendet.

Dabei gilt für die Schwingungsfrequenz eines harmonischen Oszillators:

$$\nu_s = \frac{1}{2\pi} \sqrt{f \cdot \frac{m_1 + m_2}{m_1 \cdot m_2}}$$

ν_s = Schwingungsfrequenz

m = Masse der Atome

f = Kraftkonstante^[135]

Aus der Schwingungsfrequenz kann dann die Wellenlänge λ beziehungsweise deren Kehrwert die Wellenzahl ν bestimmt werden.

$$\lambda = \frac{c}{\nu_s} \qquad \nu = \frac{\nu_s}{c}$$

Die Energie der Schwingungen ist dabei antiproportional zur Wellenlänge und proportional zur Wellenzahl. Aufgrund dieses direkten Zusammenhangs wird in der IR-Spektroskopie normalerweise die Wellenzahl in cm^{-1} als Einheit verwendet.^[135]

$$\Delta E = h \cdot c \cdot \nu$$

In der Praxis wird IR-Strahlung im Bereich von $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ für die Aufnahme von IR-Spektren verwendet. Als Strahlungsquelle werden glühende Körper zum Beispiel Zirkoniumoxid oder Siliciumcarbid verwendet.^[134] Moderne IR-Spektrometer funktionieren auf Basis der Fourier-Transformations-Technik bei denen der gesamte Strahlungsbereich simultan auf die Probe trifft. Durch bewegliche Spiegel wird am Detektor ein Interferogramm erhalten, das dann in ein Spektrum umgerechnet wird.^[134,135]

5.4 Analytik

5.4.1 Elementaranalyse

Elementaranalysen wurden mit einem CHN-Analysator der Firma CE Instruments (Typ EA1110) im Labor für Mikroanalytik und Thermoanalyse der Universität Duisburg-Essen durchgeführt.

5.4.2 IR-Spektroskopie

IR-Spektren wurden mit einem Alpha FT-IR-Spektrometer mit ATR-Einheit der Firma Bruker in einer Glovebox der Firma MBraun Model Unilab aufgenommen

5.4.3 NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren für die vorliegende Arbeit wurden mittels eines DMX 300 Spektrometer der Firma Bruker aufgenommen (300 MHz für ^1H , 125 MHz für ^{13}C , 282 MHz für ^{19}F).

5.4.4 Röntgenstrukturanalyse

Die Röntgenstrukturanalysen wurden mit einem Bruker D8 KAPPA Series II mit APEX II Flächendetektor durchgeführt (monochromatische $\text{MoK}\alpha$ Strahlung, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Die Strukturen wurden mit direkten Methoden (SHELXS-97)^[139] gelöst und mit einer Vollmatrix der kleinsten Fehlerquadrate von F^2 (SHELXS-2014)^[140] anisotrop verfeinert. Absorptionskorrekturen wurden semi-empirisch auf Basis von Multi Scans äquivalenter Reflexe durchgeführt (Bruker AXS APEX2). Wasserstoffatome wurden durch das Reitermodell oder starre Methylgruppen verfeinert. Die grafischen Darstellungen der Kristallstrukturen und Berechnung von Ebenen wurden mit Diamond 4.1.4 oder Mercury CSD 3.7 erstellt.^[141]

5.4.5 Schmelzpunktbestimmung

Schmelzpunkte wurden in mit Wachs verschlossenen Kapillaren mit einem Schmelzpunktmessgerät IA 9300 der Fa. *Thermo Scientific* durchgeführt.

5.4.6 In situ IR-Spektroskopie zur Kinetikbestimmung

Die Messung der Reaktionskinetiken erfolgte in einem auf 25 °C temperierten Reaktor (*Mettler Toledo OptiMax 1001*) mit einer *Mettler Toledo ReactIR*-Infrarotsonde. Zur Bestimmung der katalytischen Aktivität wurden 70 ml einer 0,43 molaren Lösung Phenylisocyanat in Toluol und 25 ml einer 1,20 molaren Lösung Isopropanol in Toluol verwendet. Nach der Temperierung auf 25 °C wurden 5 ml einer 0,06 molaren Lösung des entsprechenden Katalysators in Toluol in den Reaktor gegeben. Mittels der IR-Sonde wurde die Intensität der asymmetrischen NCO-Valenzschwingung zwischen 2300 cm^{-1} bis 2250 cm^{-1} bestimmt. Die Messung der Spektren erfolgte alle 15 Sekunden.

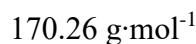
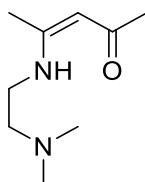
5.5 Synthesen

5.5.1 Darstellung der Liganden LH

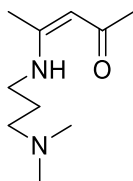
Allgemeine Synthesevorschrift der Liganden 1-10

61 mmol Acetylaceton beziehungsweise des Acetylacetonderivats werden in einen 50 mL Schlenkkolben gegeben, in etwa 15 mL Dichlormethan gelöst und mittels Eisbad gekühlt. 60 mmol des entsprechendenamins werden anschließend langsam zugetropft und die Lösung für zwei Stunden gerührt. Im Anschluss wird das entstehende Wasser, das Lösungsmittel sowie der Überschuss Acetylaceton im Vakuum entfernt. Die Liganden verbleiben als Öle zurück.

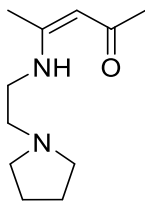
L¹H 1



Ansatz: 6.2 mL (61 mmol) Acetylaceton, 6.6 mL (60 mmol) Dimethylethylenediamin.
Ausbeute: Es wurden 9.40 g (92 %) eines gelben Öls erhalten. Theoretische Massenanteile für $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$: C, 63.5%; H, 10.7%; N, 16.4%. Ermittelt durch Elementaranalyse: C, 61.9%; H, 10.8%; N, 14.6%. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): $\delta = 1.94$ (s, 3H, $\text{C}_\beta\text{CH}_3$), 1.95 (s, 3H, $\text{C}_\delta\text{CH}_3$), 2.27 (s, 6H $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.47 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 3.29 (q, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, 2H, $\text{C}_\beta\text{NCH}_2$), 4.97 (s, 1H, C_γH), 10.77 (s, 1H, NH). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): $\delta = 20.6$ ($\text{C}_\beta\text{CH}_3$), 30.4 ($\text{C}_\delta\text{CH}_3$), 42.8 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 47.1 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 60.7 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 96.7 (C_γ), 164.4 (C_βN), 195.9 (C_δO). IR: $\nu = 2943, 2861, 2819, 2767, 1609, 1564, 1513, 1440, 1285, 1193, 1110, 1019, 732, 652 \text{ cm}^{-1}$.

L²H 2C₁₀H₂₀N₂O184.28 g·mol⁻¹

Ansatz: 6.2 mL (61 mmol) Acetylaceton, 7.5 mL (60 mmol) Dimethylpropylendiamin.
 Ausbeute: Es wurden 9.95 g (90 %) eines gelben Öls erhalten. Theoretische Massenanteile für C₁₀H₂₀N₂O: C, 65.2%; H, 10.9%; N, 15.2%. Ermittelt durch Elementaranalyse: C, 64.7%, H, 10.2%, N, 15.0%. ¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ = 1.72 (m, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 2H, NCH₂CH₂), 1.94 (s, 3H, C_βCH₃), 1.95 (s, 3H, C_δCH₃), 2.20 (s, 6H N(CH₃)₂), 2.32 (t, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 2H, CH₂N(CH₃)₂), 3.29 (q, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 2H, C_βNCH₂), 4.96 (s, 1H, C_γ), 10.82 (s, 1H, NH). ¹³C-NMR (125 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ = 20.4 (C_βCH₃), 30.0 (C_δCH₃), 30.3 (NCH₂CH₂), 42.7 (N(CH₃)₂), 47.0 (CH₂N(CH₃)₂), 58.3 (C_βNCH₂), 96.6 (C_γ), 165.0 (C_βN), 195.9 (C_δO). IR: $\tilde{\nu}$ = 2944, 2860, 2817, 2766, 1608, 1574, 1511, 1439, 1295, 1260, 1097, 1016, 795, 734, 637 cm⁻¹.

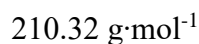
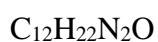
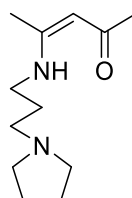
L³H 3C₁₁H₂₀N₂O196.29 g·mol⁻¹

Ansatz: 6.2 mL (61 mmol) Acetylaceton, 7.6 mL (60 mmol) Aminoethylpyrolidin.
 Ausbeute: Es wurden 11.01 g (93 %) eines gelben Öls erhalten. Schmelzpunkt <-30°C.
 Theoretische Massenanteile für C₁₁H₂₀N₂O: C, 67.3%; H, 10.3%; N, 14.3%. Ermittelt durch Elementaranalyse: C, 66.8%, H, 10.2%, N, 14.4%. ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 1.49 (s, 3H, C_βCH₃), 1.51 (m, ³J_{HH} = 3.6 Hz, 4H, N^{pyr}CH₂CH₂), 1.98 (s, 3H, C_δCH₃), 2.24 (m, ³J_{HH} = 2.5 Hz, 4H, N^{pyr}CH₂), 2.25 (t, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 2H, C_βNCH₂CH₂), 2.87 (q, ³J_{HH} = 5.8 Hz, 2H, C_βNCH₂), 4.88 (s, 1H, C_γ), 11.15 (s, 1H, NH). ¹³C NMR (75 MHz, C₆D₆, 25

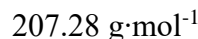
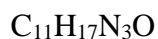
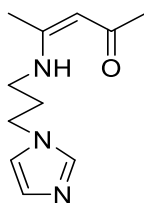
5. Experimenteller Teil

$^{\circ}\text{C}$): $\delta = 18.3$ ($\text{C}_{\beta}\text{CH}_3$), 23.6 ($\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2$), 28.6 ($\text{C}_{\delta}\text{CH}_3$), 42.0 ($\text{C}_{\beta}\text{NCH}_2\text{CH}_2$), 53.9 (CH_2NCH_2), 58.0 ($\text{C}_{\beta}\text{NCH}_2$), 96.1 (C_{γ}), 167.9 (C_{β}N), 181.7 ($\text{C}_{\delta}\text{O}$). IR: $\nu = 3025, 2955, 2889, 2804, 1609, 1546, 1519, 1297, 1174, 1122, 1010, 712, 633 \text{ cm}^{-1}$.

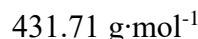
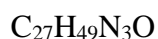
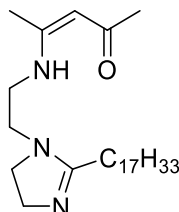
L⁴H 4



Ansatz: 6.2 mL (61 mmol) Acetylaceton, 6.8 mL (60 mmol) Aminopropylpyrolidin. Es wurden 12.15 g (96 %) eines orangen Öls erhalten. Schmelzpunkt $<-30 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Theoretische Massenanteile für $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$: C, 68.5%; H, 10.5%; N, 13.3%. Ermittelt durch Elementaranalyse: C, 69.0%, H, 10.6%, N, 13.2%. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6 , $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 1.36$ (m, $^3J_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$, 2H, $\text{C}_{\beta}\text{NCH}_2\text{CH}_2$), 1.48 (s, 3H, $\text{C}_{\beta}\text{CH}_3$), 1.55 (m, $^3J_{\text{HH}} = 3.6 \text{ Hz}$, 4H, $\text{N}^{\text{pyr}}\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.59 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.6 \text{ Hz}$, 4H, $\text{N}^{\text{pyr}}\text{CH}_2$), 2.02 (s, 3H, $\text{C}_{\delta}\text{CH}_3$), 2.23 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.6 \text{ Hz}$, 2H, $\text{CH}_2\text{N}^{\text{pyr}}$), 2.85 (q, $^3J_{\text{HH}} = 5.8 \text{ Hz}$, 2H, $\text{C}_{\beta}\text{NCH}_2$), 4.88 (s, 1H, C_{γ}), 11.20 (s, 1H, NH). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, C_6D_6 , $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 18.0$ ($\text{C}_{\beta}\text{CH}_3$), 23.5 ($\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2$), 28.5 ($\text{C}_{\delta}\text{CH}_3$), 29.2 ($\text{C}_{\beta}\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 40.4 ($\text{C}_{\beta}\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 52.6 (CH_2NCH_2), 53.7 ($\text{C}_{\beta}\text{NCH}_2$), 94.7 (C_{γ}), 161.8 (C_{β}N), 193.4 ($\text{C}_{\delta}\text{O}$). IR: $\nu = 2974, 2952, 2831, 2822, 2740, 1638, 1574, 1423, 1307, 1089, 1062, 795, 637 \text{ cm}^{-1}$

L⁵H 5

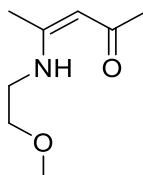
Ansatz: 6.2 mL (61 mmol) Acetylaceton, 7.3 g (60 mmol) Imidazolpropylenamin.
 Ausbeute: Es wurden 11.34 g (91 %) eines gelben viskosen Öls erhalten. Schmelzpunkt <-30 °C. Theoretische Massenanteile für C₁₁H₁₇N₃O: C, 63.7%; H, 8.3%; N, 20.3%.
 Ermittelt durch Elementaranalyse: C, 64.3%, H, 8.2%, N, 20.2%. ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 1.26 (d, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 4H, C_βNCH₂CH₂), 1.34 (s, 3H, C_βCH₃), 1.99 (s, 3H, C_δCH₃), 2.45 (q, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 2H, C_βNCH₂), 3.28 (t, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 2H, C_βNCH₂CH₂CH₂), 3.91 (s, 1H NCHN), 4.86 (s, 1H, C_γ), 6.52 (s, 1H CH₂NCHCH), 7.25 (s, 1H, CH₂NCHCH), 11.02 (s, 1H, NH). ¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 17.9 (C_βCH₃), 28.6 (C_δCH₃), 30.7 (NCH₂CH₂), 38.8 (C_βNCH₂CH₂CH₂), 43.0 (C_βNCH₂), 95.4 (C_γ), 118.4 (NCHCHN), 129.7 (NCHCHN), 137.1 (NCHN), 162.0 (C_βN), 195.4 (C_δO).

L⁶H 6

Ansatz: 6.2 mL (61 mmol) Acetylaceton, 20.1 g (60 mmol) Rewopon Im An. Ausbeute: Es wurden 25.43 g (98 %) einer zähen orangen Flüssigkeit erhalten. Schmelzpunkt <0 °C. Theoretische Massenanteile für C₂₇H₄₉N₃O: C, 75.1%; H, 11.4%; N, 9.7%. Ermittelt durch Elementaranalyse: C, 76.2%, H, 11.8%, N, 9.3%. ¹H NMR (300 MHz, C₆D₆) δ = 11.24, 11.03, 7.73, 7.39, 5.41, 3.53, 3.30, 3.05, 2.81, 2.76, 2.44, 2.24, 2.02, 1.95, 1.65, 1.53, 1.49, 1.47, 1.26, 1.22, 0.86. ¹³C NMR (75 MHz, C₆D₆) δ = 194.51, 194.26, 194.26, 194.13, 193.79, 193.79, 193.34, 193.34, 173.09, 173.09, 172.89, 172.66, 166.70, 165.99, 162.15,

161.86, 161.44, 130.07, 129.87, 95.88, 95.58, 95.19, 94.84, 78.65, 52.58, 52.29, 50.55, 49.90, 49.13, 49.07, 48.36, 47.40, 47.24, 46.47, 42.96, 42.06, 41.73, 39.36, 39.14, 38.05, 36.39, 36.27, 36.23, 32.01, 31.56, 29.93, 29.85, 29.68, 29.57, 29.54, 29.46, 29.43, 28.64, 27.38, 27.29, 26.72, 26.52, 25.80, 25.63, 22.79, 22.67, 18.48, 18.23, 14.08, 14.02.

L⁷H 7

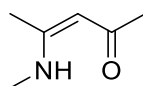


157,21 g/mol

Ansatz: 6.2 mL (61 mmol) Acetylaceton, 4.78 g (60 mmol) Methoxyethylenamin.

Ausbeute: Es wurden 9.43 g (98 %) eines gelben viskosen Öls erhalten. Schmelzpunkt: < -30°C. Theoretische Massenanteile für C₈H₁₅NO₂: C, 61.1%; H, 9.6%; N, 8.9 %. Ermittelt durch Elementaranalyse: C, 62.2%, H, 9.9%, N, 8.2%. ¹H-NMR: (300 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 1.50 (s, 3H, CH₃Cβ), 2.01(s, 3H, CH₃Cδ), 2.79 (t, ³J_{HH} = 5.7 Hz, 2H, CH₂O), 2.90 (t, ³J_{HH} = 5.2 Hz, 2H, CH₂NH), 2.94 (s, 3H, CH₃O), 4.87 (s, 1H, C_γH), 11.22 (s, 1H, NH). ¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 20.6 (CβCH₃), 30.4 (CδCH₃), 42.8 (N(CH₃)₂), 47.1 (NCH₂CH₂N(CH₃)₂), 60.7 (NCH₂CH₂N(CH₃)₂), 96.7 (C_γ), 164.4 (CβN), 195.9 (CδO).

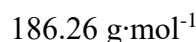
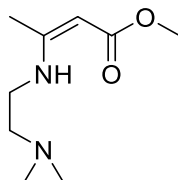
L⁸H 8



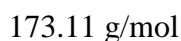
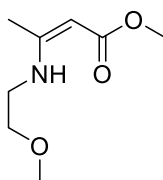
113.16 g·mol⁻¹

Ansatz: 6.2 mL (61 mmol) Acetylaceton, 30 mL 2-molare Methylaminlösung in THF (60 mmol). Ausbeute: Es wurden 5.61 g (82 %) eines gelben kristallinen Feststoffs erhalten. Theoretische Massenanteile für C₆H₁₁NO: C, 61.1%; H, 9.6%; N, 8.9 %. Ermittelt durch Elementaranalyse: C, 62.2%, H, 9.9%, N, 8.2%. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 1.87 (s, 3H, CβCH₃), 1.95 (s, 3H, CδCH₃), 2.88 (d, ³J_{HH} = 5.5 Hz, 3H, NHCH₃), 4.94 (s,

1H, C γ), 10.66 (s, 1H, NH). ^{13}C NMR (75 Hz, CDCl $_3$, 25 °C): δ = 18.5 (C β CH $_3$), 28.6 (C δ CH $_3$), 29.3 (NHCH $_3$), 94.9 (C γ), 164.0 (C β N), 194.2 (C δ O).

L⁹H 9

Ansatz: 6.50 mL Methylacetoacetat, 6.62 mL Dimethylethylenamin. Ausbeute: Es wurden 10.84 g (97 %) eines gelben Öls erhalten. Schmelzpunkt: >-80 °C, <-30 °C. Theoretischer Massenanteil für: C, 58.0%; H, 9.7%; N, 15.0%. Ermittelt durch Elementaranalyse: C, 57.7%; H, 10.0%; N, 15.0%. ^1H -NMR: (300 MHz, CDCl $_3$, 25 °C): δ = 1.69 (s, 3H, C β CH $_3$), 2.02 (s, 6H, CH $_2$ N(CH $_3$) $_2$), 2.23 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.41 Hz, 2H, CH $_2$ N(CH $_3$) $_2$), 3.06 (q, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.12 Hz, 2H, C β NCH $_2$), 3.36 (s, 3H, OCH $_3$), 4.20 (s, 1H, C γ H), 8.42 (s, 1H, NH). ^{13}C -NMR: (125 MHz, CDCl $_3$, 25 °C): δ = 19.55 (C β CH $_3$), 40.97 (CH $_2$ NH(CH $_3$) $_2$), 45.49 (CH $_2$ N(CH $_3$) $_2$), 49.86 (OCH $_3$), 59.02 (C β NHCH $_2$), 81.89 (C γ H), 161.48 (C β), 170.74 (C δ). IR: ν = 3354, 3266, 2945, 2861, 2820, 2768, 1654, 1593, 1499, 1443, 1242, 1168, 1119, 1051, 920, 782, 699 cm $^{-1}$.

L¹⁰H 10

Ansatz: 5.40 mL Methylacetoacetat, 4.00 mL Dimethylethylenamin. Ausbeute: Es wurden 7.63 g (96%) eines gelben Öls erhalten. Schmelzpunkt: >-80 °C, <-30 °C. Theoretischer Massenanteil für: C, 55.5%; H, 8.7%; N, 8.1%. Ermittelt durch Elementaranalyse: C,

5. Experimenteller Teil

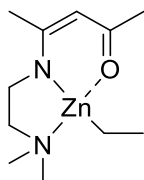
55.9%; H, 8.9%; N, 7.8%. $^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 1.90 (s, 3H, $\text{C}_\beta\text{CH}_3$), 3.35 (s, 3H, CH_2OCH_3), 3.37 (q, $^3J_{\text{HH}} = 5.62$ Hz, 2H, CH_2OCH_3), 3.47 (t, $^3J_{\text{HH}} = 5.62$ Hz, 2H, $\text{C}_\beta\text{NCH}_2$), 3.58 (s, 3H, OCH_3), 4.43 (s, 1H, C_γH), 8.64 (s, 1H, NH). $^{13}\text{C-NMR}$: (125 MHz, CDCl_3 , 25 °C): 19.52 ($\text{C}_\beta\text{CH}_3$), 42.89 ($\text{CH}_2\text{NH}(\text{CH}_3)_2$), 49.94 (CH_2OCH_3), 59.09 (OCH_3), 71.88 ($\text{C}_\beta\text{NHCH}_2$), 82.27 (C_γH), 161.81 (C_β), 170.86 (C_δ). IR: ν = 3353, 3291, 2929, 2880, 2833, 1652, 1598, 1502, 1443, 1257, 1170, 1115, 1055, 1003, 923 cm^{-1} .

5.5.2 Darstellung der Zinkkomplexe LZnEt

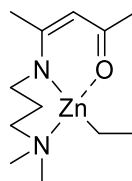
Allgemeine Synthesevorschrift der Zinkalkylkomplexe 14 -22

In einem ausgeheizten 50 mL Schlenkkolben werden 10 mL einer 1 molaren Lösung Diethylzink in Hexan (10 mmol) vorgelegt. In einem weiteren Kolben werden 10 mmol des entsprechenden Liganden **1** in ca. 20 mL Hexan gelöst. Beide Lösungen werden auf circa -35 °C gekühlt und die Ligandlösung unter kontinuierlichem Rühren langsam zu der Diethylzinklösung gegeben. Die Lösung wird innerhalb von ca. 5 Stunden auf Raumtemperatur erwärmt und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum entfernt.

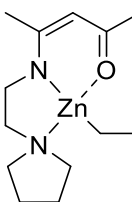
L¹ZnEt **14**



Ansatz: 10 mL 1 molare Lösung Diethylzink in Hexan (10 mmol), 1.70 g (10 mmol) des Liganden **1**. Ausbeute: Es wurden 2.51 g (94 %) eines gelben Pulvers erhalten. Schmelzpunkt: 109 °C. Theoretische Massenanteile für C₁₁H₂₂N₂ZnO: C, 50.1 %; H, 8.4 %; N, 10.6 %. Ermittelt durch Elementaranalyse: C, 49.4 %; H, 8.2 %; N, 10.4 %. ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ = 0.03 (q, ³J_{HH} = 8.1 Hz, 2H, ZnCH₂), 1.19 (t, ³J_{HH} = 8.1 Hz, 3H, ZnCH₂CH₃), 1.89 (s, 3H, C_βCH₃), 1.90 (s, 3H, C_δCH₃), 2.35 (s, 6H, N(CH₃)₂), 2.57 (t, ³J_{HH} = 6.2 Hz, 2H, CH₂N(CH₃)₂), 3.41 (t, ³J_{HH} = 6.2 Hz, 2H, C_βNCH₂), 4.82 (s, 1H, C_γH). ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ = -3.0 (ZnCH₂CH₃), 12.8 (ZnCH₂CH₃), 21.2 (C_βCH₃), 27.3 (C_δCH₃), 44.8 (N(CH₃)₂), 45.1 (CH₂N(CH₃)₂), 58.4 (C_βNCH₂), 96.6 (C_γ), 171.1 (C_βN), 181.8 (C_δO). IR: ν = 2989, 2960, 2920, 2880, 2844, 2802, 1581, 1509, 1457, 1402, 1364, 1230, 1019, 991, 936, 838, 745, 591, 487, 455, 429 cm⁻¹.

L²ZnEt 15

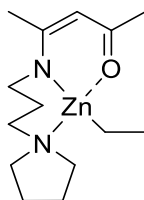
Ansatz: 10 mL 1 molare Lösung Diethylzink in Hexan (10 mmol), 1.84 g (10 mmol) Ligand 2. Ausbeute: Es werden 2.28 g (82 %) eines gelben Pulvers erhalten. Schmelzpunkt: 57 °C. Theoretische Massenanteile für C₁₂H₂₄N₂OZn: C, 51.9 %; H, 8.7 %; N, 10.1 %. Ermittelt durch Elementaranalyse: C, 51.6%; H, 8.7%; N, 9.8%. ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ = 0.04 (q, ³J_{HH} = 8.1 Hz, 2H, ZnCH₂), 1.24 (t, ³J_{HH} = 8.1 Hz, 3H, ZnCH₂CH₃), 1.71 (m, ³J_{HH} = 4.9 Hz, 2H, NCH₂CH₂), 1.86 (s, 3H, C_βCH₃), 1.90 (s, 3H, C_δCH₃), 2.26 (s, 6H, N(CH₃)₂), 2.65 (t, ³J_{HH} = 5.6 Hz, 2H, CH₂N(CH₃)₂), 3.57 (t, ³J_{HH} = 5.6 Hz, 2H, C_βNCH₂), 4.66 (s, 1H, C_γH). ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ = -4.4 (ZnCH₂CH₃), 13.4 (ZnCH₂CH₃), 19.6 (C_βCH₃), 27.3 (C_δCH₃), 27.4 (NCH₂CH₂), 45.8 (N(CH₃)₂), 50.4 (CH₂N(CH₃)₂), 61.1 (C_βNCH₂), 95.9 (C_γ), 168.8 (C_βN), 180.9 (C_δO). IR: ν = 2980, 2947, 2931, 2868, 2849, 2804, 1597, 1499, 1458, 1403, 1341, 1277, 1235, 1004, 968, 932, 830, 763, 595, 488, 456 cm⁻¹.

L³ZnEt 16

Ansatz: 10 mL 1 molare Lösung Diethylzink in Hexan (10 mmol), 1.96 g (10 mmol) Ligand 3. Ausbeute: Es werden 2.43 g (84 %) eines gelben kristallinen Feststoffs erhalten. Schmelzpunkt: 83 °C. Theoretische Massenanteile für C₁₃H₂₄N₂OZn: C, 53.9 %; H, 8.4 %; N, 9.7 %. Ermittelt durch Elementaranalyse: C, 54.0%; H, 8.3%; N, 9.9%. ¹H NMR (300 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 0.06 (q, ³J_{HH} = 8.1 Hz, 2H, ZnCH₂), 1.47 (m, ³J_{HH} = 3.8 Hz, 4H,

$\text{N}^{\text{pyr}}\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.49 (s, 3H, $\text{C}_\beta\text{CH}_3$), 1.90 (s, 3H, $\text{C}_\delta\text{CH}_3$), 1.75 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, 3H, ZnCH_2CH_3), 2.06 (s, 3H, $\text{C}_\delta\text{CH}_3$), 2.15 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz, 4H, $\text{N}^{\text{pyr}}\text{CH}_2$), 2.16 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$ Hz, 2H, $\text{C}_\beta\text{NCH}_2$), 2.76 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz, 2H, $\text{C}_\beta\text{NCH}_2$), 4.89 (s, 1H, C_γH). ^{13}C NMR (75 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta = -2.8$ (ZnCH_2CH_3), 13.5 (ZnCH_2CH_3), 20.5 ($\text{C}_\beta\text{CH}_3$), 22.7 ($\text{N}^{\text{pyr}}\text{CH}_2\text{CH}_2$), 27.6 ($\text{C}_\delta\text{CH}_3$), 45.5 ($\text{C}_\beta\text{NCH}_2\text{CH}_2$), 52.8 ($\text{CH}_2\text{N}^{\text{pyr}}\text{CH}_2$), 54.0 ($\text{C}_\beta\text{NCH}_2$), 96.9 (C_γ), 170.3 (C_βN), 182.3 (C_δO). IR: $\nu = 2922, 2851, 1560, 1506, 1405, 1310, 1006, 937, 753, 594, 494, 434$ cm^{-1} .

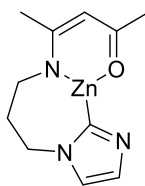
L^4ZnEt **17**



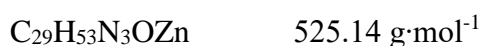
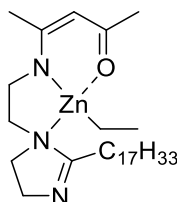
$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{OZn}$

303.76 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

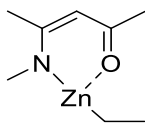
Ansatz: 10 mL 1 molare Lösung Diethylzink in Hexan (10 mmol), 2.10 g (10 mmol) Ligand **4**. Ausbeute: Es werden 2.43 g (80 %) eines gelben kristallinen Feststoffs erhalten. Schmelzpunkt: 62 °C. Theoretische Massenanteile für $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{OZn}$: C, 55.4 %; H, 8.6 %; N, 9.2 %. Ermittelt durch Elementaranalyse: C, 55.9%; H, 8.8%; N, 9.3%. ^1H NMR (300 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta = 0.54$ (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, 2H, ZnCH_2), 1.15 (m, $^3J_{\text{HH}} = 4.8$ Hz, 4H, $\text{C}_\beta\text{NCH}_2\text{CH}_2$), 1.51 (s, 3H, $\text{C}_\beta\text{CH}_3$), 1.64 (m, $^3J_{\text{HH}} = 5.9$ Hz, $\text{N}^{\text{pyr}}\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.71 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, 3H, ZnCH_2CH_3), 1.97 (s, 3H, $\text{C}_\delta\text{CH}_3$), 2.18 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz, 4H, $\text{N}^{\text{pyr}}\text{CH}_2$), 2.30 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$ Hz, 2H, $\text{C}_\beta\text{NCH}_2$), 3.19 (t, $^3J_{\text{HH}} = 4.5$ Hz, 2H, $\text{C}_\beta\text{NCH}_2$), 4.66 (s, 1H, C_γH). ^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): $\delta = -4.2$ (ZnCH_2CH_3), 14.2 (ZnCH_2CH_3), 19.2 ($\text{C}_\beta\text{CH}_3$), 22.6 ($\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2$), 27.7 ($\text{C}_\delta\text{CH}_3$), 29.0 ($\text{C}_\beta\text{NCH}_2\text{CH}_2$), 50.3 (CH_2NCH_2), 55.0 (CH_2NCH_2), 58.0 ($\text{C}_\beta\text{NCH}_2$), 96.1 (C_γ), 167.9 (C_βN), 181.7 (C_δO). IR: $\nu = 2905, 2858, 1545, 1499, 1422, 1307, 1036, 978, 596, 565, 471, 432$ cm^{-1} .

L⁵Zn 18*

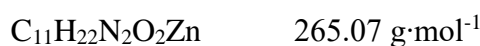
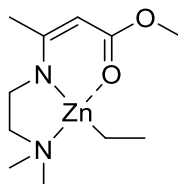
Ansatz: 10 mL 1 molare Lösung Diethylzink in Hexan (10 mmol), 2.09 g (10 mmol) Ligand **5**. Es werden 2.52 g (93 %) eines weißen Pulvers erhalten. Schmelzpunkt 192 °C (Zersetzung). Theoretische Massenanteile für C₁₁H₁₅N₃OZn: C, 48.8 %; H, 5.6 %; N, 15.5 %. Ermittelt durch Elementaranalyse: C, 47.9%; H, 5.3%; N, 15.3%. ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 1.71 (s, 3H, C_βCH₃), 1.78 (s, 3H, C_δCH₃), 1.88 (m, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 4H, C_βNCH₂CH₂), 3.05 (q, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 2H, C_βNCH₂), 3.80 (t, ³J_{HH} = 7.9 Hz, 2H, C_βNCH₂CH₂CH₂), 4.70 (s, 1H, C_γ), 6.71 (s, 1H CH₂NCHCH), 6.88 (s, 1H, CH₂NCHCH).

L⁶ZnEt 19

Ansatz: 10 mL 1 molare Lösung Diethylzink in Hexan (10 mmol), 2.09 g (10 mmol) Ligand **6**. Ausbeute: Es bleiben 5.04 g (96 %) eines orangenen Feststoffs zurück. Schmelzpunkt: 54 °C. Theoretische Massenanteile für C₂₉H₅₃N₃OZn: C, 66.3 %; H, 10.2 %; N, 8.0 %. Ermittelt durch Elementaranalyse: C, 67.90%; H, 10.5%; N, 6.9%. ¹H NMR (300 MHz, C₆D₆) δ = 5.42, 4.78, 4.71, 3.24, 3.09, 2.89, 2.82, 2.05, 1.98, 1.90, 1.70, 1.62, 1.46, 1.25, 1.08, 0.88, 0.78.

L⁸ZnEt 20

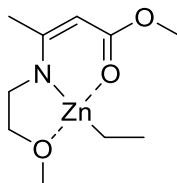
Ansatz: 10 mL 1 molare Lösung Diethylzink in Hexan (10 mmol), 1.13 g (10 mmol) Ligand 7. Ausbeute: Es werden 1.80 g (87 %) eines gelben Feststoffs erhalten. Theoretische Massenanteile für $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{OZn}$: C, 46.5 %; H, 7.3 %; N, 6.8 %. Ermittelt durch Elementaranalyse: C, 47.1%; H, 7.7%; N, 6.7%. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 0.11$ (q, $^3J_{\text{HH}} = 8.6$ Hz, 2H, ZnCH_2), 1.20 (t, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, 3H, ZnCH_2CH_3), 1.80 (s, 3H, $\text{C}_\beta\text{CH}_3$), 1.87 (s, 3H, $\text{C}_\delta\text{CH}_3$), 3.07 (s, 6H, NCH_3), 4.76 (s, 1H, C_γH). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = -6.4$ (ZnCH_2CH_3), 10.7 (ZnCH_2CH_3), 18.0 ($\text{C}_\beta\text{CH}_3$), 24.7 ($\text{C}_\delta\text{CH}_3$), 35.5 (NCH_3), 94.0 (C_γ), 170.1 (C_βN), 179.6 (C_δO).

L⁹H 21

Ansatz: 10 mL 1 molare Lösung Diethylzink in Hexan (10 mmol), 1.86 g (10 mmol) Ligand 8. Ausbeute: Es werden 3.70 g (93%) eines hellgelben kristallinen Feststoffs erhalten. Schmelzpunkt: 80 °C. Theoretischer Massenanteil für: C, 47.2%; H, 7.9%; N, 10.0%. Ermittelt durch Elementaranalyse: C, 47.3%; H, 7.8%; N, 10.0%. ^1H -NMR: (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 0.13$ (q, $^3J_{\text{HH}} = 8.02$ Hz, 2H, ZnCH_2), 1.22 (t, $^3J_{\text{HH}} = 8.23$, 3H, ZnCH_2CH_3), 1.92 (s, 3H, $\text{C}_\beta\text{CH}_3$), 2.38 (s, 6H, $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.57 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.11$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 3.39 (t, $^3J_{\text{HH}} = 5.84$ Hz, 2H, $\text{C}_\beta\text{NCH}_2$), 3.65 (s, 3H, OCH_3), 4.33 (s, 1H, C_γH). ^{13}C -NMR: (125 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = -2.34$ (ZnCH_2), 1.16 (ZnCH_2CH_3), 12.79 ($\text{C}_\beta\text{CH}_3$), 45.13 ($\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 47.37 ($\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 50.70 (OCH_3), 58.88 ($\text{C}_\beta\text{NCH}_2$),

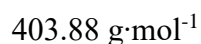
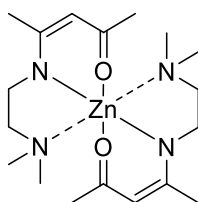
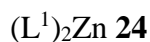
78.01 ($C_\gamma H$), 129.18 (C_β), 171.98 (C_δ). IR: $\nu = 2925, 2873, 2844, 2801, 1561, 1516, 1438, 1367, 1326, 1286, 1179, 1065, 1025, 957, 883, 773, 598, 542, 502, 410 \text{ cm}^{-1}$.

L⁹H 22



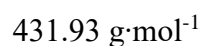
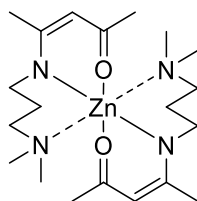
Ansatz: 10 mL 1 molare Lösung Diethylzink in Hexan (10 mmol), 1.63 g (10 mmol) Ligand **9**. Ausbeute: Es werden 2.88 g (72%) eines gelben kristallinen Feststoffs erhalten. Schmelzpunkt: 73 °C. Theoretischer Massenanteil für: C, 45.0%; H, 7.2%; N, 5.3%. Ermittelt durch Elementaranalyse: C, 44.4%; H, 6.9%; N, 5.1%. ¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃, 25 °C): $\delta = 0.35$ (q, ³J_{HH} = 8.13 Hz, 2H, ZnCH₂), 1.23 (t, ³J_{HH} = 8.18, 3H, ZnCH₂CH₃), 2.01 (s, 3H, C _{β} CH₃), 3.36 (s, 6H, CH₂O(CH₃)₂), 3.55 (s, 4H, N(CH₂)₂O), 3.67 (s, 3H, OCH₃), 4.41 (s, 1H, C _{γ} H). ¹³C-NMR: (125 MHz, CDCl₃, 25 °C): $\delta = 0.29$ (ZnCH₂), 1.14 (ZnCH₂CH₃), 12.68 (C _{β} CH₃), 22.82(CH₂OCH₃), 49.76 (CH₂OCH₃), 51.40(OCH₃), 59.02 (C _{β} NCH₂), 72.28 (C _{γ} H), 126.39 (C _{β}), 172.39 (C _{δ}). IR: $\nu = 2939, 2876, 2853, 1422, 1287, 1259, 1203, 1130, 1059, 993, 906, 769, 607, 513, 446 \text{ cm}^{-1}$.

5.5.3 Darstellung der homoleptischen Zinkkomplexe



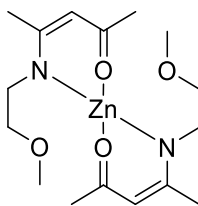
In einem ausgeheizten 50 mL Schlenkkolben werden 10 mL einer 1 molaren Lösung Diethylzink in Hexan (10 mmol) vorgelegt. In einem weiteren Kolben werden 3.40 g (20 mmol) des Liganden **1** in ca. 30 mL Hexan gelöst. Beide Lösungen werden auf circa $-35\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und die Ligandlösung unter kontinuierlichem Rühren langsam zu der Diethylzinklösung gegeben. Die Lösung wird innerhalb von ca. 5 Stunden auf Raumtemperatur erwärmt und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum entfernt. Ausbeute: 3.61 g (90 %). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 1.89$ (s, 3H, $\text{C}_\beta\text{CH}_3$), 1.90 (s, 3H, $\text{C}_\delta\text{CH}_3$), 2.17 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.37 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 3.39 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz, 2H, $\text{C}_\beta\text{NCH}_2$), 4.74 (s, 1H, C_γH). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 22.1$ ($\text{C}_\beta\text{CH}_3$), 28.8 ($\text{C}_\delta\text{CH}_3$), 45.3 ($\text{C}_\beta\text{NCH}_2$), 58.9 ($\text{C}_\beta\text{NCH}_2\text{CH}_2$), 96.6 (C_γ), 171.5 (C_βN), 182.8 (C_δO).

Alternative Synthese^[75]

$(L^2)_2Zn$ **25**

In einem ausgeheizten 50 mL Schlenkkolben werden 10 mL einer 1 molaren Lösung Diethylzink in Hexan (10 mmol) vorgelegt. In einem weiteren Kolben werden 3.40 g (20 mmol) des Liganden **1** in ca. 30 mL Hexan gelöst. Beide Lösungen werden auf circa -35°C gekühlt und die Ligandlösung unter kontinuierlichem Rühren langsam zu der Diethylzinklösung gegeben. Die Lösung wird innerhalb von ca. 5 Stunden auf Raumtemperatur erwärmt und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum entfernt. Ausbeute: 3.67 g (85 %). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 1.65$ (m, $^3J_{\text{HH}} = 4.8$ Hz, 2H, NCH_2CH_2), 1.89 (s, 3H, $\text{C}_\beta\text{CH}_3$), 1.92 (s, 3H, $\text{C}_\delta\text{CH}_3$), 2.15 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.23 (t, $^3J_{\text{HH}} = 5.6$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 3.28 (t, $^3J_{\text{HH}} = 5.6$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 4.76 (s, 1H, C_γH). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 21.9$ ($\text{C}_\beta\text{CH}_3$), 27.5 ($\text{C}_\delta\text{CH}_3$), 28.9 (NCH_2CH_2), 45.4 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 49.2 ($\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 57.4 ($\text{C}_\beta\text{NCH}_2$), 97.0 (C_γ), 172.5 (C_βN), 182.1 (C_δO).

Alternative Synthese^[75]

$(L^2)_2Zn$ **26**

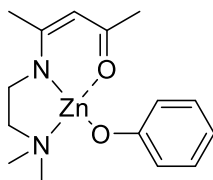
Molecular Weight: 377,79

In einem ausgeheizten 50 mL Schlenkkolben werden 10 mL einer 1 molaren Lösung Diethylzink in Hexan (10 mmol) vorgelegt. In einem weiteren Kolben werden 3.47 g (20 mmol) des Liganden **7** in ca. 30 mL Hexan gelöst. Beide Lösungen werden auf circa $-35\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und die Ligandlösung unter kontinuierlichem Rühren langsam zu der Diethylzinklösung gegeben. Die Lösung wird innerhalb von ca. 5 Stunden auf Raumtemperatur erwärmt und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum entfernt. Ausbeute: 3.28 g (87%). Schmelzpunkt: $114\text{ }^\circ\text{C}$. Theoretischer Massenanteil für: C, 50.9%; H, 7.5%; N, 7.4%. Ermittelt durch Elementaranalyse: C, 52.2%; H, 7.8%; N, 7.2%. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2 , $25\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 1.58$ (s, 6H, C_βCH), 1.98 (s, 6H, $\text{C}_\delta\text{CH}_3$), 3.06 (s, 6H, OCH_3), 3.25 (br, 8H, CH_2CH_2), 4.79 (s, 2H, C_γH). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_2Cl_2 , $25\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 22.3$ ($\text{C}_\beta\text{CH}_3$), 27.5 ($\text{C}_\delta\text{CH}_3$), 50.2 ($\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 58.8 (OCH_3), 71.7 ($\text{C}_\beta\text{NCH}_2$), 97.1 (C_γ), 172.8 (C_βN), 182.4 (C_δO). IR: $\nu = 2970, 2926, 2814, 1602, 1404, 1186, 674\text{ cm}^{-1}$.

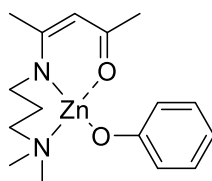
5.5.4 Darstellung der Alkoxidkomplexe LZnOR

Allgemeine Synthesevorschrift der Zinkalkoxidkomplexe 27 -45

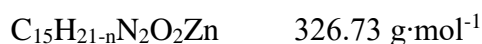
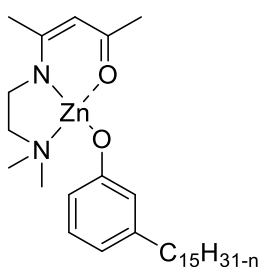
In einem 50 mL Schlenk Kolben werden 1.9 mmol des entsprechenden Zinkethylkomplexes eingewogen und in 15 mL Toluol gelöst. In einem weiteren Schlenk Kolben werden 1.9 mmol des Alkohols gegeben und in 15 mL Toluol gelöst. Beide Lösungen werden auf ca. -20 °C gekühlt. Die Lösung des Alkohols wird unter kontinuierlichem Rühren in die Lösung des Zinkkomplexes überführt. Die Lösung wird innerhalb von 8 Stunden langsam auf Raumtemperatur erwärmt und das Lösungsmittel im Anschluss im Vakuum entfernt.

L¹ZnOPh 27

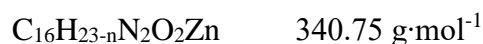
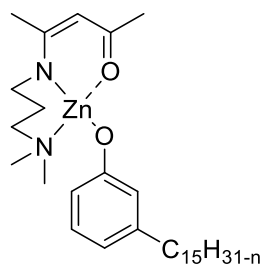
Ansatz: 0.50 g (1.9 mmol) L¹ZnEt **14**, 0.18 g (1.9 mmol) Phenol. Ausbeute: Es werden 0.50 g (81 %) eines hellgelben Pulvers erhalten. Durch Umkristallisation in Toluol wurden bei -30 °C für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten. Schmelzpunkt: 180 °C (Zersetzung). Theoretische Massenanteile für: C₁₅H₂₂N₂O₂Zn: C, 55.0 %; H, 6.8 %; N, 8.6 %. Ermittelt durch Elementaranalyse: C, 54.7 %; H, 6.8 %; N, 8.2 %. ¹H NMR (300 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 1.50 (s, 3H, C_βCH₃), 1.85 (t, ³J_{HH} = 6.0 Hz, 2H, CH₂N(CH₃)₂), 2.00 (s, 3H, C_δCH₃), 2.10 (s, 6H, N(CH₃)₂), 2.48 (t, ³J_{HH} = 6.1 Hz, 2H, NCH₂), 5.02 (s, 1H, C_γH), 6.70 (t, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 1H, CH_p), 7.16 (d, ³J_{HH} = 1.2 Hz, CH_o), 7.20 (t, ³J_{HH} = 1.6 Hz, 1H, CH_m). ¹³C NMR (75 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 22.2 (C_βCH₃), 28.4 (C_δCH₃), 44.6 (CH₂N(CH₃)₂), 46.2 (N(CH₃)₂), 59.5 (C_βNCH₂), 96.9 (C_γ), 117.0 (OC_{arom.}), 120.1 (C_o), 129.9 (C_m), 165.3 (C_p), 172.5 (C_βN), 184.2 (C_δO). IR: ν = 3065, 2969, 2835, 2787, 1573, 1517, 1488, 1461, 1400, 1279, 1020, 843, 749, 689, 552, 440 cm⁻¹

L²ZnOPh 28

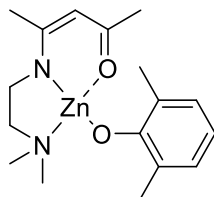
Ansatz: 0.53 g (1.9 mmol) L²ZnEt **15**, 0.18 g (1.9 mmol) Phenol. Ausbeute: Es werden 0.56 g (86 %) eines weißen Pulvers erhalten. Durch Umkristallisation in Toluol wurden bei -30 °C für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten. Schmelzpunkt: 70 °C. Theoretische Massenanteile für: C₁₆H₂₄N₂O₂Zn: C, 55.3 %; H, 6.2 %; N, 8.6 %. Ermittelt durch Elementaranalyse: C, 56.3 %; H, 6.9 %; N, 8.1 %. ¹H NMR (300 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 1.21 (m, ³J_{HH} = 6.5 Hz, 2H, NCH₂CH₂), 1.39 (s, 3H, C_βCH₃), 1.93 (t, ³J_{HH} = 6.0 Hz, 2H, CH₂N(CH₃)₂), 2.00 (s, 6H, N(CH₃)₂), 2.10 (s, 3H, C_δCH₃), 2.84 (t, ³J_{HH} = 6.1 Hz, 2H, NCH₂) 4.78 (s, 1H, C_γH), 6.80 (t, ³J_{HH} = 6.0 Hz, 1H, CH_p), 7.24 (s, 1H, CH_m), 7.27 (s, 1H, CH_o). ¹³C NMR (75 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 20.2 (C_βCH₃), 26.4 (C_βNCH₂CH₂), 27.6 (C_δCH₃), 46.2 (CH₂N(CH₃)₂), 49.3 (N(CH₃)₂), 60.4 (C_βNCH₂), 96.9 (C_γ), 112.0 (OC_{arom.}), 118.1 (C_o), 129.5 (C_m), 160.2 (C_p), 174.7 (C_βN), 183.0 (C_δO). IR: $\tilde{\nu}$ = 3058, 2948, 2881, 2839, 1584, 1507, 1483, 1433, 1408, 1248, 1013, 823, 754, 693, 545, 478 cm⁻¹.

L¹ZnCard 29

Ansatz: 0.50 g (1.9 mmol) L¹ZnEt **14**, 0.57 g (1.9 mmol) Cardanol. Ausbeute: Es werden 0.59 g (90 %) einer roten hochviskosen Flüssigkeit erhalten. Schmelzpunkt: <-30 °C. ¹H NMR (300 MHz, C₆D₆) δ = 7.31, 7.28, 7.26, 7.20, 7.18, 7.13, 7.06, 7.04, 7.02, 6.99, 6.71, 6.69, 5.50, 5.48, 5.47, 5.46, 5.45, 5.45, 5.10, 5.05, 5.00, 4.96, 4.90, 4.86, 4.86, 4.81, 4.71, 3.27, 2.87, 2.81, 2.79, 2.76, 2.74, 2.67, 2.15, 2.11, 2.10, 2.09, 2.07, 2.05, 2.02, 1.97, 1.95, 1.85, 1.78, 1.75, 1.72, 1.70, 1.63, 1.49, 1.48, 1.35, 1.34, 1.32, 1.30, 1.27, 0.89.

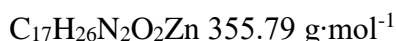
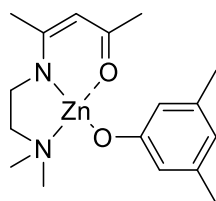
L²ZnCard **30**

Ansatz: 0.53 g (1.9 mmol) L²ZnEt **15**, 0.57 g (1.9 mmol) Cardanol. Ausbeute: Es bleiben 0.60 (81 %) eines roten viskosen Öls zurück. ¹H NMR (300 MHz, C₆D₆) δ = 7.69, 7.53, 7.51, 7.21, 7.18, 6.29, 6.25, 5.97, 5.93, 5.58, 5.53, 5.48, 5.38, 5.20, 3.59, 3.30, 3.25, 3.08, 2.54, 2.46, 2.33, 2.15, 1.95, 1.77, 1.76, 1.48, 1.37, 0.63, 0.38.

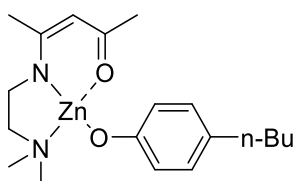
L¹Zn-2,6DMP **31**

Ansatz: 0.50 g (1.9 mmol) L¹ZnEt **14**, 0.23 g (1.9 mmol) 2,6-Dimethylphenol. Ausbeute: Es werden 0.65 g (96 %) eines blassgelben Feststoffs erhalten. ¹H NMR (300 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 1.37 (s, 3H, C_βCH₃), 1.89 (s, 6H, C_oCH₃), 2.03 (s, 3H, C_δCH₃), 2.22 (t, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 2H, CH₂N(CH₃)₂), 2.52 (s, 6H, N(CH₃)₂), 2.70 (t, ³J_{HH} = 6.2 Hz, 2H, NCH₂), 2.30 (s, 6H, C_mCH₃), 4.72 (s, 1H, C_γH), 6.76 (t, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 1H, CH_p), 6.90 (s, 2H, CH_m). ¹³C NMR (75 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 18.1 (C^oCH₃), 21.6 (C_βCH₃), 27.8 (C_δCH₃), 44.3 (CH₂N(CH₃)₂), 44.9 (N(CH₃)₂), 57.7 (C_βNCH₂), 97.8 (C_γ), 115.5 (C_o), 127.13 (C_m), 128.4 (C_p), 162.7 (C_βN), 172.3 (OC_{arom.}), 180.9 (C_δO).

Alternative Synthese^[142]

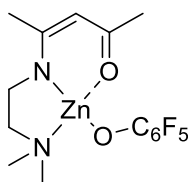
L¹Zn-3,5DMP **32**

Ansatz: 0.50 g (1.9 mmol) L¹ZnEt **14**, 0.23 g (1.9 mmol) 3,6-Dimethylphenol. Ausbeute: Es werden 0.62 g (92 %) eines blassgelben Pulvers erhalten. Schmelzpunkt 143 °C. Theoretische Massenanteile für: C₁₇H₂₆N₂O₂Zn: C, 57.4 %; H, 7.4 %; N, 7.9 %. Ermittelt durch Elementaranalyse: C, 56.7 %; H, 7.4 %; N, 8.1 %. ¹H NMR (300 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 1.65 (s, 3H, C_βCH₃), 1.97 (t, ³J_{HH} = 6.2 Hz, 2H, CH₂N(CH₃)₂), 2.13 (s, 3H, C_δCH₃), 2.24 (s, 6H, N(CH₃)₂), 2.30 (s, 6H, C_mCH₃), 2.61 (t, ³J_{HH} = 6.2 Hz, 2H, NCH₂), 5.17 (s, 1H, C_γH), 6.47 (s, 1H, CH_p), 6.90 (s, 2 H, CH_o). ¹³C NMR (75 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 21.5 (C^oCH₃), 21.6 (C_βCH₃), 27.8 (C_δCH₃), 44.0 (CH₂N(CH₃)₂), 45.7 (N(CH₃)₂), 59.0 (C_βNCH₂), 96.2 (C_γ), 117.3 (C_o), 118.3 (C_m), 138.0 (C_p), 164.6 (C_βN), 171.7 (OC_{arom.}), 183.2 (C_δO). IR ν = 2986, 2972, 2853, 2814, 1576, 1507, 1488, 1407, 1347, 952, 869, 751, 648, 577, 426 cm⁻¹.

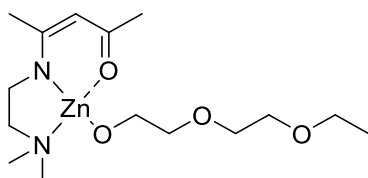
L¹ZnOPh-*n*Bu **33**

Ansatz: 0.5 g (1.9 mmol) L¹ZnEt **14**, 0.29 g (1.9 mmol) 4-*n*-Butylphenol. Ausbeute: Es werden 0.65 g (89 %) eines hell gelben Pulvers erhalten. Ausbeute: Schmelzpunkt: 120 °C. Theoretische Massenanteile für: C₁₉H₃₀N₂O₂Zn: C, 59.5 %; H, 7.9 %; N, 7.3 %. Ermittelt durch Elementaranalyse: C, 58.9 %; H, 8.0 %; N, 7.0 %. ¹H NMR (300 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 0.83 (t, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 3H, ⁿBuCH₃), 1.28 (m, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 2H, CH₂CH₃), 1.57 (m, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 2H, CH₂CH₂CH₃), 1.63 (s, 3H, 1H, C_βCH₃), 1.96 (t, ³J_{HH} = 6.0 Hz, 2H,

$\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$, 2.12 (s, 3H, $\text{C}_\delta\text{CH}_3$), 2.22 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.55 (m, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 2H, CCH_2), 2.59 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.1$ Hz, 2H, NCH_2), 5.15 (s, 1H, C_γH), 7.13 (m, $^3J_{\text{HH}} = 8.6$ Hz, CH_m), 7.18 (m, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, 1H, CH_o). ^{13}C NMR (75 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta = 13.9$ ($^n\text{BuCH}_3$), 21.6 (CH_2CH_3), 22.4 ($\text{C}_\beta\text{CH}_3$), 27.7 ($\text{C}_\delta\text{CH}_3$), 34.3 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 35.1 (CCH_2), 43.9 ($\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 45.5 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 58.8 ($\text{C}_\beta\text{NCH}_2$), 96.2 (C_γ), 117.0 ($\text{OC}_{\text{arom.}}$), 118.9 (C_o), 129.9 (C_m), 171.7 (C_βN), 183.4 (C_δO). IR $\nu = 2950, 2924, 2845, 2793, 1602, 1579, 1504, 1462, 1401, 1345, 1266, 1172, 1026, 960, 850, 763, 549, 494, 473$ cm^{-1} .

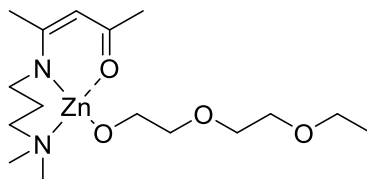
L¹ZnOC₆F₅ 34

Ansatz: 0.50 g (1.9 mmol) L¹ZnEt **14**, 0.35 g (1.9 mmol) Pentafluorophenol. Ausbeute: Es werden 0.76 g (96 %) eines weißen Pulvers erhalten. Schmelzpunkt: 150 °C (Zersetzung). Theoretische Massenanteile für: $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{F}_5\text{N}_2\text{O}_2\text{Zn}$: C, 43.1 %; H, 4.1 %; N, 6.7 %. Ermittelt durch Elementaranalyse: C, 42.4 %; H, 8.2 %; N, 6.6 %. ^1H NMR (300 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta = 1.40$ (s, 3H, $\text{C}_\beta\text{CH}_3$), 1.95 (s, 3H, $\text{C}_\delta\text{CH}_3$), 2.04 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.10 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.56 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz, 2H, $\text{C}_\beta\text{NCH}_2$), 4.80 (s, 1H, C_γH). IR: $\nu = 2942, 2883, 2748, 1572, 1454, 1394, 1243, 1129, 1094, 981, 979, 757, 490, 435$ cm^{-1} .

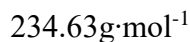
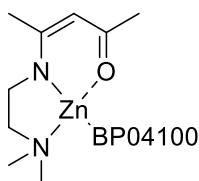
L¹ZnDEGEE 35

Ansatz: 0.5 g (1.9 mmol) L¹ZnEt **14**, 0.26 mL (1.9 mmol) Diethylglycolmonoethylether. Ausbeute: Es werden 0.68 g (97 %) einer gelben viskosen Flüssigkeit erhalten.

Schmelzpunkt: <-30 °C. Theoretische Massenanteile für: $C_{15}H_{30}N_2O_4Zn$: C, 49.0 %; H, 8.2 %; N, 7.6 %. Ermittelt durch Elementaranalyse: C, 50.7 %; H, 8.6 %; N, 7.3 %. 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ = 4.79, 3.94, 3.56, 3.54, 3.51, 3.49, 3.41, 3.32, 2.62, 2.44, 2.40, 2.24, 2.21, 1.99, 1.94, 1.93, 1.91, 1.89, 1.86, 1.23.

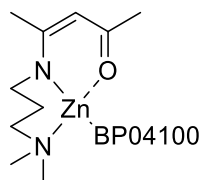
L²ZnDEGEE 36

Ansatz: 0.53 g (1.9 mmol) L²ZnEt **15**, 0.26 mL (1.9 mmol) Diethylglycolmonoethylether. Ausbeute: Es werden 0.69 g (96 %) einer gelben viskosen Flüssigkeit erhalten. Schmelzpunkt: <-30 °C. Theoretische Massenanteile für: $C_{16}H_{32}N_2O_4Zn$: C, 50.3 %; H, 8.5 %; N, 7.3 %. Ermittelt durch Elementaranalyse: C, 51.2 %; H, 8.9 %; N, 7.1 %. 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ = 4.81, 4.00, 3.85, 3.58, 3.56, 3.34, 2.48, 2.43, 2.39, 2.28, 2.21, 1.97, 1.94, 1.91, 1.73, 1.70, 1.24, 1.22.

L¹ZnBP04100 37

Ansatz: 0.5 g (1.9 mmol) L¹ZnEt **14**, 0.75 g (1.9 mmol) BP04100. Ausbeute: Es werden 1.15 g (96 %) einer gelben hochviskosen Flüssigkeit erhalten. Schmelzpunkt: <-30 °C. 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ = 4.79, 3.59, 3.58, 3.50, 3.48, 3.46, 3.41, 3.36, 2.51, 2.44, 2.40, 2.25, 2.21, 2.00, 1.94, 1.93, 1.59, 1.42, 1.39, 1.19, 1.17, 0.95.

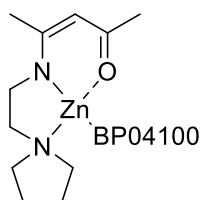
L²ZnBP04100 38



648.66 g·mol⁻¹

Ansatz: 0.53 g (1.9 mmol) L²ZnEt **15**, 0.75 g (1.9 mmol) BP04100. Ausbeute: Es werden 1.17 g (95 %) einer gelben hochviskosen Flüssigkeit erhalten. Schmelzpunkt: <-30 °C. ¹H NMR (300 MHz, C₆D₆) δ = 4.83, 4.35, 4.26, 3.58, 3.40, 3.33, 3.30, 3.23, 3.13, 2.54, 2.34, 2.20, 2.18, 2.05, 2.03, 1.77, 1.74, 1.64, 1.61, 1.51, 1.35, 1.17, 0.87.

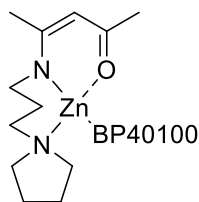
L³ZnBP04100 **39**



660.67 g·mol⁻¹

Ansatz: 0.55 g (1.9 mmol) L³ZnEt **16**, 0.75 g (1.9 mmol) BP04100. Ausbeute: Es werden 1.15 g (92 %) einer gelben hochviskosen Flüssigkeit erhalten. Ausbeute: 1.15 g (92 %). Schmelzpunkt: <-30 °C. ¹H NMR (300 MHz, C₆D₆) δ = 4.90, 4.83, 4.32, 3.96, 3.58, 3.42, 3.41, 3.30, 3.25, 3.20, 3.13, 2.75, 2.67, 2.41, 2.33, 2.30, 2.09, 2.01, 2.00, 1.84, 1.74, 1.63, 1.56, 1.51, 1.35, 1.17, 0.87.

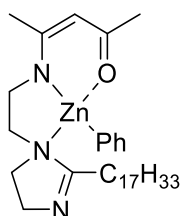
L⁴ZnBP04100 **40**



674.69 g·mol⁻¹

Ansatz: 0.58 g (1.9 mmol) L⁴ZnEt **17**, 0.75 g (1.9 mmol) BP04100. Ausbeute: Es werden 1.18 g (91 %) einer gelben hochviskosen Flüssigkeit erhalten. Schmelzpunkt: <-30 °C. ¹H NMR (300 MHz, C₆D₆) δ = 4.83, 4.34, 4.24, 3.74, 3.58, 3.40, 3.30, 3.13, 2.58, 2.54, 2.49, 2.34, 2.18, 2.15, 2.05, 2.03, 1.77, 1.74, 1.69, 1.64, 1.58, 1.51, 1.37, 1.17, 0.87.

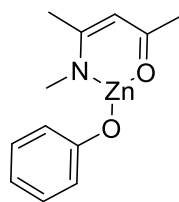
L⁶ZnOPh **41**



C₃₃H₅₃N₃OZn 573.19 g·mol⁻¹

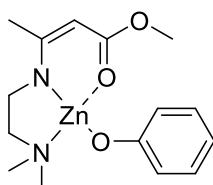
Ansatz: 1.00 g (1.9 mmol) L⁶ZnEt **19**, 0.29 g (1.9 mmol) Phenol. Ausbeute: Es werden 0.97 g (89%) einer zähviskosen Flüssigkeit erhalten. Schmelzpunkt <0 °C. ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆) δ = 8.13, 7.41, 7.24, 7.15, 7.01, 6.99, 6.76, 5.50, 5.02, 4.93, 4.83, 4.78, 4.22, 3.69, 3.64, 3.40, 3.34, 3.14, 3.11, 3.07, 3.03, 2.91, 2.89, 2.76, 2.60, 2.45, 2.40, 2.32, 2.24, 2.10, 2.00, 1.97, 1.89, 1.71, 1.54, 1.41, 1.28, 0.91, 0.90, 0.70, 0.28.

L⁸ZnOPh **42**



Ansatz: 0.39 g (1.9 mmol) L^8ZnEt **20**, 0.18 g (1.9 mmol) Phenol. Ausbeute: Es werden 1.15 g (92 %) eines weißen Pulvers erhalten. Ausbeute: 0.49 g (95 %). Schmelzpunkt: 205 °C (Zersetzung). Theoretischer Massenanteil für: C, 53.3%; H, 5.6%; N, 5.2%. Ermittelt durch Elementaranalyse: C, 54.0%; H, 5.8%; N, 5.1%. ^1H NMR (300 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ = 1.30 (s, 3H, $\text{C}_\beta\text{CH}_3$), 2.04 (s, 3H, $\text{C}_\delta\text{CH}_3$), 2.60 (s, 3H, NCH_3), 4.81 (s, 1H, C_γH), 6.73 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, 1H, CH_p), 7.11 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, 2H, CH_o), 7.32 (s, 2H, CH_m). ^{13}C NMR (75 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ = 18.0 ($\text{C}_\beta\text{CH}_3$), 24.7 ($\text{C}_\delta\text{CH}_3$), 35.5 (NCH_3), 97.0 (C_γ), 117.3 (C_o), 118.3 (C_m), 138.0 (C_p), 169.5 (C_βN), 171.85 ($\text{OC}_{\text{arom.}}$), 180.7 (C_δO). IR: $\nu = 2923$, 2851, 1588, 1505, 1389, 1253, 1228, 997, 840, 756, 572, 513, 456 cm^{-1} .

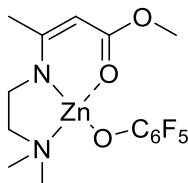
L^9ZnOPh **43**



Ansatz: 0.53 g (1.9 mmol) L^9ZnEt **21**, 0.18 g (1.9 mmol) Phenol. Ausbeute: Es werden 0.63 g (97 %) eines hellgelben Pulvers erhalten. Schmelzpunkt: 248°C. Theoretischer Massenanteil für: C, 52.4%; H, 6.5%; N, 8.1%. Ermittelt durch Elementaranalyse: C, 52.7%; H, 6.4%; N, 8.2%. ^1H -NMR: (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C): 1.97 (s, 3H, $\text{C}_\beta\text{CH}_3$), 2.30 (s, 6H, $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.44 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.15$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 3.15 (t, $^3J_{\text{HH}} = 5.82$ Hz, 2H, $\text{C}_\beta\text{NCH}_2$), 3.64 (s, 3H, OCH_3), 4.58 (s, 1H, C_γH), 6.66 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.37$ Hz, 1H, C_pH), 6.87 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.13$ Hz, 2H, C_oH), 7.11 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.65$ Hz, 2H, C_mH). ^{13}C -NMR: (125 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 22.74 ($\text{C}_\beta\text{CH}_3$), 43.98 ($\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 45.99 ($\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 50.66 (OCH_3), 59.41 ($\text{C}_\beta\text{NCH}_2$), 78.09 (C_γH), 116.29 (C_p), 119.23 (C_m), 129.17 (C_o), 163.75 (C_β),

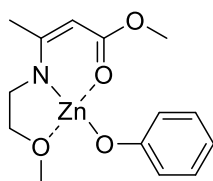
171.74 ($\text{OC}_{\text{arom.}}$), 172.47 (C_{δ}). IR: $\nu = 3052, 2991, 2943, 2843, 2795, 1584, 1421, 1262, 1187, 1111, 825, 761, 505, 437 \text{ cm}^{-1}$.

$\text{L}^9\text{ZnOC}_6\text{F}_5$ **44**



Ansatz: 0.53 g (1.9 mmol) L^9ZnEt **21**, 0.35 g (1.9 mmol) Pentafluorophenol. Ausbeute: Es werden 0.66 g (80 %) eines hellgelben Pulvers erhalten. Schmelzpunkt: 155 °C. Theoretischer Massenanteil für: C, 41.5%; H, 4.0%; N, 6.5%. Ermittelt durch Elementaranalyse: C, 41.5%; H, 4.0%; N, 6.4%. $^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C): 1.89 (s, 3H, $\text{C}_{\beta}\text{CH}_3$), 2.38 (s, 6H, $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.52 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.18 \text{ Hz}$, 2H, $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 3.17 (t, $^3J_{\text{HH}} = 5.95 \text{ Hz}$, 2H, $\text{C}_{\beta}\text{NCH}_2$), 3.50 (s, 3H, OCH_3), 4.35 (s, 1H, $\text{C}_{\gamma}\text{H}$). $^{13}\text{C-NMR}$: (125 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 22.63$ ($\text{C}_{\beta}\text{CH}_3$), 43.81 ($\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 45.68 ($\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 51.52 (OCH_3), 59.36 ($\text{C}_{\beta}\text{NCH}_2$), 77.67 ($\text{C}_{\gamma}\text{H}$), 137.44 (C_p), 139.07 (C_m), 139.78 (C_o), 161,12 (C_{β}), 171.85 ($\text{OC}_{\text{arom.}}$), 172.89 (C_{δ}). $^{19}\text{F-NMR}$: (228 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = -176.73$ (C_pF), -167.22 (C_mF), -162.99 (C_oF). IR: $\nu = 2964, 2870, 2841, 2792, 1593, 1500, 1423, 1341, 1259, 1199, 1093, 1009, 985, 783, 707, 477, 426 \text{ cm}^{-1}$.

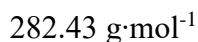
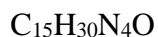
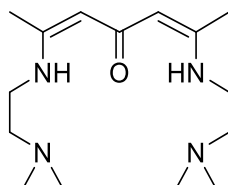
$\text{L}^{10}\text{ZnOPh}$ **45**



Ansatz: 1.00 g $L^{10}ZnEt$ **14** (3.74 mmol), 0.35 g Phenol (3.74 mmol). Es werden 0.80 g (65 %) eines hellgelben Pulvers erhalten. Schmelzpunkt: 164 °C. Theoretischer Massenanteil für: C, 50.9%; H, 5.8%; N, 4.2%. Ermittelt durch Elementaranalyse: C, 51.1%; H, 5.8%; N, 4.2%. 1H -NMR: (300 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): δ = 2.10 (s, 3H, $C_\beta CH_3$), 3.23 (s, 3H, CH_2OCH_3), 3.53 (s, 4H, NCH_2O)₂, 3.60 (s, 3H, OCH_3), 4.56 (s, 1H, $C_\gamma H$), 6.68 (d, $^3J_{HH}$ = 7.13 Hz, 2H, $C_o H$), 6.75 (t, $^3J_{HH}$ = 7.37 Hz, 1H, $C_p H$), 7.16 (t, $^3J_{HH}$ = 7.65 Hz, 2H, $C_m H$). ^{13}C -NMR: (125 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): δ = 23.22 ($C_\beta CH_3$), 49.00 (CH_2OCH_3), 50.91 (CH_2OCH_3), 59.15 (OCH_3), 72.24 ($C_\beta NCH_2$), 78.48 ($C_\gamma H$), 117.64 (C_p), 118.01 (C_m), 129.57 (C_o), 161.63 (C_β), 172.48 ($OC_{arom.}$), 173.63 (C_δ). IR: ν = 3071, 2994, 2927, 2824, 1582, 1475, 1416, 1344, 1265, 1195, 1119, 1064, 1010, 824, 763, 692, 567, 509, 453 cm^{-1} .

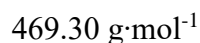
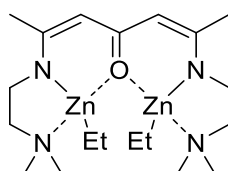
5.5.5 Darstellung bimetallischer Komplexe

$L^{13}H_2$ **46**



2.0 g Heptration (14 mmol) werden in Chloroform gelöst und mit 3.1 mL (28 mmol) DMEDA versetzt und über Nacht gerührt. Das entstehende Wasser wird im Vakuum entfernt. Es wird ein orangener Feststoff erhalten. Ausbeute: 3.87 g (98 %). Schmelzpunkt: 64 °C. Theoretische Massenanteile für $\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}$: C, 63.8 %; H, 10.7 %; N, 19.8 %; O, 5.7 %. Ermittelt durch Elementaranalyse: C, 63.8%; H, 10.8%; N, 20.3%; O, 5.69%. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 1.90$ (s, 6H, $\text{C}_\beta\text{CH}_3$), 2.28 (s, 12H $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.48 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 3.31 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 2H, $\text{C}_\beta\text{NCH}_2$), 4.67 (s, 2H, C_γH), 10.02 (s, 1H, NH). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 19.2$ ($\text{C}_\beta\text{CH}_3$), 41.3 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 45.8 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 59.8 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 95.6 (C_γ), 158.3 (C_βN), 189.9 (C_δO). IR: $\nu = 2757, 1552, 1432, 1268, 1154, 1094, 1043, 953, 892, 787, 680, 404 \text{ cm}^{-1}$.

$\text{L}^{13}(\text{ZnEt})_2$ **47**



2.0 g Ligand L^{11} **46** (12 mmol) werden in Dichlormethan gelöst und mit etwa 15 mL 1 molarer Lösung Diethylzink in Hexan (15 mmol) bei - 30 °C versetzt. Die Lösung wird innerhalb von etwa 5 Stunden auf Raumtemperatur gebracht. Im Anschluss wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es wird ein rotes Pulver erhalten. Ausbeute: 5.29 g (94 %). Schmelzpunkt: 97 °C. $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): $\delta = 0.08$ (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, 4H, ZnCH_2), 1.21 (t, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, 6H, ZnCH_2CH_3), 1.90 (s, 6H, $\text{C}_\beta\text{CH}_3$), 2.33 (s, 12H,

$\text{N}(\text{CH}_3)_2$, 2.54 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz, 4H, $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 3.38 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 4H, $\text{C}_\beta\text{NCH}_2$), 4.42 (s, 2H, C_γH). ^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): $\delta = -1.3$ (ZnCH_2CH_3), 13.3 (ZnCH_2CH_3), 22.1 ($\text{C}_\beta\text{CH}_3$), 44.3 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 44.9 ($\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 58.5 ($\text{C}_\beta\text{NCH}_2$), 92.9 (C_γ), 166.2 (C_βN), 175.8 (C_δO). IR: $\nu = 1462, 1411, 1396, 1372, 1328, 1280, 1205, 1103, 1002, 928, 779$ cm^{-1} .

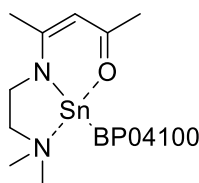
5.5.6 Darstellung der Zinnverbindungen

$\text{Sn}^{\text{II}}\text{BP04100}_2$ **48**

$\sim 918,70$ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

6.3 g (33 mmol) SnCl_2 und 27.3 mL BP04100 werden in etwa 100 mL Hexan suspendiert und langsam mit 9.3 mL (67 mmol) Triethylamin versetzt. Das Gemisch erhitzt sich leicht und wird für etwa 8 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der gebildete Niederschlag wurde abfiltriert und die erhaltene Lösung im Vakuum eingengt. Es wird ein orangefarbenes, viskoses Öl erhalten. Ausbeute: 28.19 g (93 %). ^1H -NMR (300 MHz, C_6D_6) $\delta = 4.29, 3.95, 3.72, 3.54, 3.38, 3.36, 3.28, 3.20, 3.12, 1.48, 1.34, 1.32, 1.13, 1.11, 0.84$.

$\text{L}^1\text{Sn}^{\text{II}}\text{BP40100}$ **49**

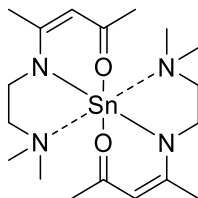


687.96 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

1.4 g $\text{Sn}(\text{N}(\text{TMS})_2)_2$ werden in einem Schlenkkolben in Hexan gelöst und mit 1.1 g L^1H **1** in Hexan versetzt. Das Lösungsmittel und das freiwerdende $\text{HN}(\text{TMS})_2$ werden im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wird in Toluol gelöst. Dazu werden 1.3 g BP04100 gegeben und die Lösung für 5 Stunden gerührt. Das Toluol wird im Anschluss im Vakuum entfernt. Es bleibt ein gelbes Öl zurück. Ausbeute: 3.92 g (90 %). ^1H NMR (300 MHz,

C_6D_6) $\delta = 4.90, 4.35, 3.59, 3.42, 3.31, 3.25, 3.14, 2.71, 2.29, 2.04, 1.99, 1.92, 1.78, 1.51, 1.42, 1.35, 1.18, 0.87$.

$(L^1)_2Sn^{II}$ **50**

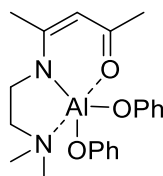


$C_{18}H_{34}N_4O_2Sn$

$457.21 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

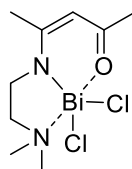
Es werden 5.10 g L^1H **1** in ca. 40 ml Diethylether in einem Schlenkkolben gelöst, dazu werden 0.70 g Natriumhydrid gegeben. Nach 24 Stunden wird der Ether im Vakuum entfernt und das verbleibende Pulver mit 20 mL Hexan gewaschen. Das Pulver wird wieder in ca. 20 ml Diethylether gelöst, zu dieser Lösung werden 2.78 g Zinn(II)chlorid (14 mmol) gegeben. Es entsteht ein weißer Niederschlag, der nach 24 Stunden rühren abfiltriert wird. Das Lösungsmittel der verbleibenden Lösung wird im Vakuum entfernt und der entstandene Feststoff zweimal mit Hexan gewaschen. Es wird ein orangenes Pulver erhalten. Ausbeute: 5.06 g (79 %). 1H NMR (300 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta = 1.93$ (s, 6H, $C_\beta CH_3$), 1.96 (s, 6H, $C_\delta CH_3$), 2.20 (s, 12H, $N(CH_3)_2$), 2.29 (t, $^3J_{HH} = 6.1$ Hz, 4H, NCH_2), 3.33 (t, $^3J_{HH} = 6.1$ Hz, 4H, $CH_2N(CH_3)_2$), 4.81 (s, 2H, $C_\gamma H$). ^{13}C -NMR (75 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta = 20.6$ ($C_\beta CH_3$), 26.8 ($C_\delta CH_3$), 45.1 ($N(CH_3)_2$), 47.3 ($C_\beta NCH_2$), 59.8 ($C_\beta NCH_2CH_2$), 99.2 (C_γ), 167.2 ($C_\beta N$), 175.4 ($C_\delta O$). IR: $\nu = 2998, 2819, 2767, 1583, 1513, 1432, 1289, 1249, 1018, 942, 753, 669 \text{ cm}^{-1}$.

L^1AlOPh_2 **51**



1.05 g **1** werden in 20 mL Dichlormethan in einem Schlenkkolben gelöst und bei $-79\text{ }^{\circ}\text{C}$ langsam in eine Lösung aus 1.10 mL Trimethylaluminum in 10 mL Dichlormethan getropft. Die Lösung wird innerhalb von 6 Stunden auf Raumtemperatur erwärmt. Im Anschluss wird die Lösung wieder auf $-79\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. 0.58 g Phenol werden in 20 mL Dichlormethan gelöst und langsam in Lösung des Aluminiumkomplex überführt. Die Lösung wird innerhalb von etwa 5 Stunden auf Raumtemperatur gebracht. Im Anschluss wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhält ein hellrotes Pulver. Ausbeute: 2,17 g (91.9%). Schmelzpunkt: $186\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Zersetzung). Theoretische Massenanteile für $\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{AlN}_2\text{O}_3$: C, 66.0 %; H, 7.1 %; N, 7.3 %. Ermittelt durch Elementaranalyse: C, 65.3%; H, 7.2%; N, 7.4%. ^1H NMR (300 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 1.25$ (s, 3H, $\text{C}_\beta\text{CH}_3$), 1.530 (s, 3H, $\text{C}_\delta\text{CH}_3$), 2.12 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 1.52 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.00 (s, 3H, $\text{C}_\delta\text{CH}_3$), 2.10 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.19 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz, 2H, NCH_2), 2.43 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 4.82 (s, 1H, C_7H), 6.87 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 2H, CH_p), 7.12 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 4H, CH_o), 7.30 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 4H, CH_m). ^{13}C NMR (75 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 22.2$ ($\text{C}_\beta\text{CH}_3$), 28.4 ($\text{C}_\delta\text{CH}_3$), 44.6 ($\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 46.2 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 59.5 ($\text{C}_\beta\text{NCH}_2$), 96.9 (C_γ), 117.0 ($\text{OC}_{\text{arom.}}$), 120.1 (C_o), 129.9 (C_m), 165.3 (C_p), 172.5 (C_βN), 184.2 (C_δO). IR: $\nu = 2961, 2913, 2881, 2841, 1589, 1522, 1434, 1347, 1182, 1030, 658, 640, 440. \text{cm}^{-1}$.

L^1BiCl_2 **52**



Eine Lösung von 2.00 g Ligand **1** in 20 mL Diethylether wird bei $-79\text{ }^{\circ}\text{C}$ langsam in eine Lösung aus 22 mL einer 1.6 molaren Methyllithiumlösung in Diethylether getropft. Nach 1 Stunde wird die Lösung auf Raumtemperatur gebracht und im Anschluss mittels Eisbad auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ gebracht. Über einen Pulverschlenk werden 3.7 g Bismuttrichlorid in kleinen Portionen in die Lösung überführt. Es entsteht ein weißer Feststoff der über eine Fritte

abfiltriert wird. Die verbliebene gelbliche Lösung wird im Vakuum trockengezogen. Es wird ein gelbes Pulver erhalten. Ausbeute 2.48 g (47 %). Schmelzpunkt: 60 °C (Zersetzung). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ = 1.73 (br, 6H, $\text{C}_\beta\text{CH}_3$ $\text{C}_\delta\text{CH}_3$), 2.03 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.88 (t, $^3J_{\text{HH}} = 5.7$ Hz, 2H, NCH_2), 4.31 (t, $^3J_{\text{HH}} = 5.6$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 5.00 (s, 1H, C_γH). ^{13}C NMR (75 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 25 °C): δ = 19.1 ($\text{C}_\beta\text{CH}_3$), 29.1 ($\text{C}_\delta\text{CH}_3$), 44.3 ($\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 57.8 ($\text{C}_\beta\text{NCH}_2$), 95.6 (C_γ), 157.8 (C_βN), 163.1 (C_δO). IR: ν = 2998, 2961, 2915, 1589, 1522, 1502, 1463, 1434, 1399, 1347, 1201, 996, 754, 692, 536 cm^{-1} .

6. Literaturverzeichnis

- [1] H. P. Latscha, U. Kazmaier, H. A. Klein, *Organische Chemie. Chemie-Basiswissen II*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin Heidelberg, **2008**.
- [2] Consultic Marketing & Industrierberatung GmbH, *Produktion, Verarbeitung und Verwertung von Kunststoffen in Deutschland*, **2015**.
- [3] Dr. Rüdiger Baunemann, *Kunststoffe – Werkstoffe des 21. Jahrhunderts*, Dresden, **2009**.
- [4] Statistisches Bundesamt, *Produktion des Verarbeitenden Gewerbes sowie des Bergbaus und der Gewinnung von Steinen und Erden. Fachserie 4 Reihe 3.1*, **2015**.
- [5] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, De Gruyter, Berlin, **2007**.
- [6] K. Hertwig, L. Martens, *Chemische Verfahrenstechnik: Berechnung, Auslegung und Betrieb chemischer Reaktoren*, De Gruyter, **2012**.
- [7] *CHEManager* **2006**, 5, 16.
- [8] C. Czeslik, H. Seemann, R. Winter, *Basiswissen physikalische Chemie*, Vieweg + Teubner, Wiesbaden, **2010**.
- [9] D. Steinborn, *Grundlagen der metallorganischen Komplexkatalyse*, Vieweg+Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH Wiesbaden, Wiesbaden, **2010**.
- [10] W. Kaiser, *Kunststoffchemie für Ingenieure. Von der Synthese bis zur Anwendung*, Hanser; eibis, München, Bern, Bonn, **2007**.
- [11] T. Rosen, Y. Popowski, I. Goldberg, M. Kol, *Chem-Eur. J.* **2016**, 22, 11533–11536.
- [12] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.* **1955**, 67, 541–547.
- [13] a) L. L. Bohm, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 5010–5030; b) L. L. Böhm, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 5162–5183.
- [14] E. Delebecq, J.-P. Pascault, B. Boutevin, F. Ganachaud, *Chem. Rev.* **2013**, 113, 80–118.
- [15] H.-G. Elias, *Makromoleküle. Band 4; Anwendungen von Polymeren*, Wiley-VCH, Hoboken, **2009**.
- [16] O. Bayer, *Angew. Chem.* **1947**, 59, 257–272.
- [17] H. Hopff, A. Müller, F. Wenger, *Die Polyamide*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1954**.

- [18] W. H. Carothers, US 2071250 A, **1931**.
- [19] M. Szycher, *Szycher's handbook of polyurethanes*, CRC Press / Taylor & Francis, Boca Raton, **2013**.
- [20] A. J. Peacock, A. Calhoun, *Polymer chemistry. Properties and applications*, Hanser, München, **2006**.
- [21] W. Brockmann, P. L. Geiß, J. Klingen, K. B. Schröder, P. L. Gei, *Klebtechnik. Klebstoffe, Anwendungen und Verfahren*, Wiley, Somerset, **2012**.
- [22] H. F. Mark, *Encyclopedia of polymer science and technology*, Wiley, New York, **2010**.
- [23] P. C. Hiemenz, T. P. Lodge, *Polymer chemistry*, CRC Press, Boca Raton u.a., **2007**.
- [24] A. Franck, *Kunststoff-Kompendium. Herstellung, Aufbau, Verarbeitung, Anwendung, Umweltverhalten und Eigenschaften der Thermoplaste, Polymerlegierungen, Elastomere und Duroplaste*, Vogel, Würzburg, **2011**.
- [25] Scifinder, Chemical Abstracts Service: Columbus, OH, **2016**.
- [26] S. E. Majd, R. Kuijter, T. A. Schmidt, P. K. Sharma, *Mater. Des.* **2015**, 83, 514–521.
- [27] E. Oledzka, A. Sawicka, M. Sobczak, G. Nalecz-Jawecki, A. Skrzypczak, W. Kolodziejcki, *Molecules* **2015**, 20, 14533–14551.
- [28] L. Maisonneuve, O. Lamarzelle, E. Rix, E. Grau, H. Cramail, *Chem. Rev.* **2015**, 115, 12407–12439.
- [29] G. Rokicki, A. Piotrowska, *Polymer* **2002**, 43, 2927–2935.
- [30] Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin, *Merkblatt zur Berufskrankheit Nr. 1315. Erkrankungen durch Isocyanate* **2004**.
- [31] A. Cornille, G. Michaud, F. Simon, S. Fouquay, R. Auvergne, B. Boutevin, S. Caillol, *Eur. Polym. J.* **2016**, 84, 404–420.
- [32] I. R. Clemitson, *Castable Polyurethane Elastomers, Second Edition*, CRC Press, Hoboken, **2015**.
- [33] A. Lapprand, F. Boisson, F. Delolme, F. Méchin, J.-P. Pascault, *Polym. Degrad. Stabil.* **2005**, 90, 363–373.
- [34] *The MAK Collection for Occupational Health and Safety* **2015**, 1–83.
- [35] *Richtlinie 76/769/EWG des Rates zur Angleichung der Rechts- und Verwaltungsvorschriften der Mitgliedstaaten für Beschränkungen des*

- Inverkehrbringens und der Verwendung gewisser gefährlicher Stoffe und Zubereitungen Anhang I Eintrag 21 Punkt 5. a). ABl. L 138 vom 4.6.2009, S. 11–13.*
- [36] IKEA of Sweden AB, P. Tokarski, R. Nussbaum, P. Stenmark, *Surface coatings and coverings – general requirements. IOS-MAT-0066*, **2014**.
- [37] H. R. Kricheldorf, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5579–5594.
- [38] G. Schwach, J. Coudane, R. Engel, M. Vert, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **1997**, *35*, 3431–3440.
- [39] N. M. Rezayee, K. A. Gerling, A. L. Rheingold, J. M. Fritsch, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 5573.
- [40] D. F.-J. Piesik, S. Range, S. Harder, *Organometallics* **2008**, *27*, 6178–6187.
- [41] a) H. Hinago, Y. SHIDARA, T. SATO, Y. Yamaguchi, T. Ito, *KOBUNSHI RONBUNSHU* **2011**, *68*, 484–492; b) Y. Yamaguchi, H. Ando, M. Nagaya, H. Hinago, T. Ito, M. Asami, *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 983–985.
- [42] C. Scheiper, D. Dittrich, C. Wölper, D. Bläser, J. Roll, S. Schulz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014*, 2230–2240.
- [43] J. S. Matthews, O. Just, B. Obi-Johnson, J. W. S. Rees, *Chem. Vap. Deposition* **2000**, *6*, 129–132.
- [44] D. Pugh, P. Marchand, I. P. Parkin, C. J. Carmalt, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 6385–6395.
- [45] a) B. Weber, E.-G. Jäger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 455; b) K. Tanaka, Y. Chujo, *NPG Asia Mat.* **2015**, *7*, e223-e238.
- [46] a) D. S. Laitar, C. J. N. Mathison, W. M. Davis, J. P. Sadighi, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 7354–7356; b) A. D. Phillips, K. Thommes, R. Scopelliti, C. Gandolfi, M. Albrecht, K. Severin, D. F. Schreiber, P. J. Dyson, *Organometallics* **2011**, *30*, 6119–6132.
- [47] a) C. Ganesamoorthy, C. Wölper, A. S. Nizovtsev, S. Schulz, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 4276–4281; b) C. Ganesamoorthy, C. Wölper, A. S. Nizovtsev, S. Schulz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 4204–4209 c) L. Tuscher, C. Ganesamoorthy, D. Bläser, C. Wölper, S. Schulz, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 10803–10807; c) L. Tuscher, C. Ganesamoorthy, D. Bläser, C. Wölper, S. Schulz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10657–10661.
- [48] a) M. Cheng, A. B. Attygalle, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11583–11584; b) B. M. Chamberlain, M. Cheng, D. R. Moore, T. M. Ovitt, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3229–3238.

- [49] R. Olejník, M. Bílek, Z. Růžicková, Z. Hošťálek, J. Merna, A. Růžicka, *J. Organomet. Chem.* **2015**, *794*, 237–246.
- [50] C. T. Altaf, H. Wang, M. Keram, Y. Yang, H. Ma, *Polyhedron* **2014**, *81*, 11–20.
- [51] E. Aazam, M. Coles, *Open Chem.* **2010**, *8*, 1305–1310.
- [52] H. Li, Y. Niu, *Polym J* **2010**, *43*, 121–125.
- [53] C. Scheiper, C. Wölper, D. Bläser, J. Roll, S. Schulz, *Z. Naturforsch. B* **2014**, *69*, 1365–1374.
- [54] C.-Y. Tsai, B.-H. Huang, M.-W. Hsiao, C.-C. Lin, B.-T. Ko, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 5109–5116.
- [55] F. Olscher, I. Gottker-Schnetmann, V. Monteil, S. Mecking, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 14819–14828.
- [56] M. Banerjee, R. W. Seidel, M. Winter, H.-W. Becker, D. Rogalla, A. Devi, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 2384–2396.
- [57] a) B. R. M. Lake, M. P. Shaver, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 15840–15849; b) Y. Liu, W.-S. Dong, J.-Y. Liu, Y.-S. Li, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 2244–2251.
- [58] a) M. D. Milton, J. D. Singh, R. J. Butcher, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 6745–6747; b) D. M. Granum, P. J. Riedel, J. A. Crawford, T. K. Mahle, C. M. Wyss, A. K. Begej, N. Arulsamy, B. S. Pierce, M. P. Mehn, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 5881–5890; c) J. L. Brown, G. Wu, T. W. Hayton, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7248–7249; d) K. A. Gerling, N. M. Rezayee, A. L. Rheingold, D. B. Green, J. M. Fritsch, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 16498–16508; e) Y. Hong, Y. Zheng, M. Xue, Y. Yao, Y. Zhang, Q. Shen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2015**, *641*, 1230–1237; f) Y. Chen, G. Wu, G. C. Bazan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1108–1112; g) Y. Chen, G. Wu, G. C. Bazan, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1132–1136.
- [59] a) Y. K. Radwan, A. Maity, T. S. Teets, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 7122–7131; b) C. Ganesamoorthy, D. Bläser, C. Wölper, S. Schulz, *Organometallics* **2015**, *34*, 2991–2996; c) E. Herappe-Mejia, K. Trujillo-Hernandez, J. Carlos Garduno-Jimenez, F. Cortes-Guzman, D. Martinez-Otero, V. Jancik, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 16894–16902; d) K. Grubel, W. W. Brennessel, B. Q. Mercado, P. L. Holland, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 16807–16816; e) C. Boone, I. Korobkov, G. I. Nikonov, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 2336–2340; f) A. B. Altman, C. D. Pemmaraju, C. Camp, J. Arnold, S. G. Minasian, D. Prendergast, D. K. Shuh, T. Tyliszczak, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 10304–10316; g) M. Arrowsmith, B. Maitland, G. Kociok-Kohn, A. Stasch, C. Jones, M. S. Hill, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 10543–10552.

- [60] a) S. M. George, H.-S. Kim, B. K. Park, C. G. Kim, T.-M. Chung, *Inorg. Chim. Acta* **2015**, *436*, 118–122; b) Z. Liu, H.-X. Chen, D. Huang, Y. Zhang, Y.-M. Yao, *J. Organomet. Chem.* **2014**, *749*, 7–12; c) L. Fan, Y. Wang, Y. Yao, B. Wu, Q. Shen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 739–745.
- [61] N. B. M. Elmacher, M. B. Amara, M. A. Hamza, F. Bouachir, *Polyhedron* **2010**, *29*, 1692–1696.
- [62] J. Vicente, M. T. Chicote, A. J. Martínez-Martínez, P. G. Jones, D. Bautista, *Organometallics* **2008**, *27*, 3254–3271.
- [63] S.-H. Hsu, C.-Y. Li, Y.-W. Chiu, M.-C. Chiu, Y.-L. Lien, P.-C. Kuo, H. M. Lee, J.-H. Huang, C.-P. Cheng, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 5421–5428.
- [64] A. Kamiyama, T. Kajiwara, T. Ito, *Acta Crystallogr. C* **1999**, *55*, 1282–1284.
- [65] a) J. Zhou, J. Chu, Y. Zhang, G. Yang, X. Leng, Y. Chen, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 4337–4340; b) J. Zhou, J. Chu, Y. Zhang, G. Yang, X. Leng, Y. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4243–4246; c) F. Bonnet, M. Visseaux, D. Barbier-Baudry, E. Vigier, M. M. Kubicki, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 2428–2434.
- [66] D. Neculai, H. W. Roesky, A. M. Neculai, J. Magull, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *643-644*, 47–52.
- [67] F. Calderazzo, U. Englert, G. Pampaloni, M. Volpe, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 3321–3332.
- [68] D. Neculai, A. M. Neculai, H. W. Roesky, J. Magull, G. Bunkóczi, *J. Fluorine Chem.* **2002**, *118*, 131–134.
- [69] a) M. E. F. Braibante, H. S. Braibante, L. Missio, A. Andricopulo, *Synthesis* **1994**, *1994*, 898–900; b) Y.-L. Tung, W.-C. Tseng, C.-Y. Lee, P.-F. Hsu, Y. Chi, S.-M. Peng, G.-H. Lee, *Organometallics* **1999**, *18*, 864–869.
- [70] A. Kronast, M. Reiter, P. T. Altenbuchner, C. Jandl, A. Pöthig, B. Rieger, *Organometallics* **2016**, *35*, 681–685.
- [71] H.-Y. Tang, H.-Y. Chen, J.-H. Huang, C.-C. Lin, *Macromolecules* **2007**, *40*, 8855–8860.
- [72] D. H. Lee, S.-E. Park, K. Cho, Y. Kim, T. Athar, I.-M. Lee, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 8281–8284.
- [73] C. Di Iulio, M. Middleton, G. Kociok-Köhn, M. D. Jones, A. L. Johnson, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 1541–1554.
- [74] X.-F. Yu, C. Zhang, Z.-X. Wang, *Organometallics* **2013**, *32*, 3262–3268.

- [75] S. Schulz, R. Schäper, D. Bläser, C. Wölper, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, 638, 2102–2105.
- [76] a) T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 48–76; b) T. Steiner, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 50–80.
- [77] a) S. Doherty, R. J. Errington, N. Housley, W. Clegg, *Organometallics* **2004**, 23, 2382–2388; b) N. L. Edleman, A. Wang, J. A. Belot, A. W. Metz, J. R. Babcock, A. M. Kawaoka, J. Ni, M. V. Metz, C. J. Flaschenriem, C. L. Stern, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, P. R. Markworth, R. P. H. Chang, M. P. Chudzik, C. R. Kannewurf, T. J. Marks, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 5005–5023.
- [78] C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, *Acta crystallographica Section B, Structural science, crystal engineering and materials* **2016**, 72, 171–179.
- [79] M. C. Kerr, H. S. Preston, H. L. Ammon, J. E. Huheey, J. M. Stewart, *Journal of Coordination Chemistry* **2007**, 11, 111–115.
- [80] W. S. Sheldrick, D. Schomburg, A. Schmidpeter, *Acta Crystallogr. B* **1980**, 36, 2316–2323.
- [81] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, R. Steudel, *Anorganische Chemie. Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, De Gruyter, Berlin, **2003**.
- [82] E. Schon, D. A. Plattner, P. Chen, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 3164–3169.
- [83] T. Ebrahimi, E. Mamleeva, I. Yu, S. G. Hatzikiriakos, P. Mehrkhodavandi, *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 9445-9453.
- [84] C. Scheiper, S. Schulz, *Unveröffentlichte Ergebnisse*, Universität Duisburg-Essen, Essen, **2015**.
- [85] S. Abbina, V. K. Chidara, S. Bian, A. Ugrinov, G. Du, *ChemistrySelect* **2016**, 1, 3175–3183.
- [86] F. Isnard, M. Lamberti, L. Lettieri, I. D'auria, K. Press, R. Troiano, M. Mazzeo, *Dalton Trans.* **2016**, 45, 16001-16010.
- [87] C. Matassini, C. Parmeggiani, F. Cardona, A. Goti, *Tetrahedron Lett.* **2016**, 57, 5407-5415.
- [88] J. F. Storz, *J. Exp. Biol.* **2016**, 219, 3190–3203.
- [89] *Industrielle Enzyme. Industrielle Herstellung und Verwendung von Enzympräparaten*, Steinkopff, Heidelberg, **1979**.
- [90] J. P. McInnis, M. Delferro, T. J. Marks, *Account. Chem. Res.* **2014**, 47, 2545–2557.

- [91] W. Zhao, Q. Yan, K. Tsutsumi, K. Nomura, *Organometallics* **2016**, *35*, 1895–1905.
- [92] Q. Shi, X. Yang, X. Zhang, X. Li, J. Yang, X. Lü, *Inor. Chem. Commun.* **2016**, *73*, 4–6.
- [93] S. Kissling, M. W. Lehenmeier, P. T. Altenbuchner, A. Kronast, M. Reiter, P. Deglmann, U. B. Seemann, B. Rieger, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 4579–4582.
- [94] H.-C. Huang, B. Wang, Y.-P. Zhang, Y.-S. Li, *Polym. Chem.* **2016**, *7*, 5819–5827.
- [95] M. W. Stoddart, J. H. Brownie, M. C. Baird, H. L. Schmider, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 3440–3450.
- [96] S. D. Allen, D. R. Moore, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *683*, 137–148.
- [97] M. Himmelsbach, R. L. Lintvedt, J. K. Zehetmair, M. Nanny, M. J. Heeg, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 8003–8011.
- [98] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Enke, **1996**.
- [99] H. Shen, J. Z. Niu, H. Wang, X. Li, L. S. Li, X. Chen, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 11432–11438.
- [100] Sigma-Aldrich Corporation, *Aldrich Catalog Handbook of Fine Chemicals*, Milwaukee, **2014**.
- [101] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, Teubner, Wiesbaden, **2008**.
- [102] C. Scheiper, D. Naglav, D. Bläser, C. Wölper, S. Schulz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2015**, *641*, 871–875.
- [103] Dieter Guhl, *Alternatives to DBTL catalysts in polyurethanes - a comparative study*. European Coatings Conference, Berlin, **2008**.
- [104] W. W. G. J. van Pelt, J. G. P. Goossens, *Anal. Chim. Acta* **2007**, *604*, 69–75.
- [105] R. Lomölder, F. Plogmann, P. Speier, *J. Coatings Tech.* **1997**, *69*, 51–57.
- [106] R. A. Ligabue, A. L. Monteiro, R. F. de Souza, M. O. de Souza, *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2000**, *157*, 73–78.
- [107] S. Niyogi, S. Sarkar, B. Adhikari, *Indian J. Chem. Techn.* **2002**, *9*, 330–333.
- [108] Y. Schellekens, B. van Trimpont, P.-J. Goelen, K. Binnemans, M. Smet, M.-A. Persoons, D. de Vos, *Green Chem.* **2014**, *16*, 4401–4407.
- [109] P. Yang, T. Li, J. Li, *Int. J. Chem. Kinet.* **2013**, *45*, 623–628.
- [110] H. Bartl, K. H. Büchel, J. Houben, T. Weyl, *Methoden der organischen Chemie*, Thieme, Stuttgart, **2001**.

- [111] B. Tieke, *Makromolekulare Chemie. Eine Einführung*, Wiley-VCH, Weinheim, **2014**.
- [112] S. Dworakowska, D. Bogdał, F. Zaccheria, N. Ravasio, *Catal. Today* **2014**, *223*, 148–156.
- [113] J. W. Baker, J. B. Holdsworth, *J. Chem. Soc.* **1947**, *0*, 713–726.
- [114] A. Farkas, P. F. Strohm, *Ind. Eng. Chem. Fund.* **1965**, *4*, 32–38.
- [115] C. Hepburn, *Polyurethane elastomers*, Elsevier, London, **1992**.
- [116] P. G. Harrison, J. J. Zuckerman, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1969**, *5*, 545–547.
- [117] a) R. Devendra, N. R. Edmonds, T. Söhnel, *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2014**, *395*, 72–86; b) R. Devendra, N. R. Edmonds, T. Söhnel, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 48935–48945.
- [118] R. Ghosh, M. Nethaji, A. G. Samuelson, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 1282–1293.
- [119] J. Cámpora, I. Matas, P. Palma, E. Álvarez, C. Graiff, A. Tiripicchio, *Organometallics* **2007**, *26*, 3840–3849.
- [120] A. S. Pakdaman, M. Fadayan, *Asian J. Chem.* **1993**, *5*, 287–290.
- [121] I. Shibata, H. Yamasaki, A. Baba, H. Matsuda, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 6909–6914.
- [122] L. Ferro, P. B. Hitchcock, M. P. Coles, J. R. Fulton, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 1544–1551.
- [123] E. Hevia, J. Pérez, L. Riera, V. Riera, I. del Río, S. García-Granda, D. Miguel, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 4510–4521.
- [124] F. A. Cotton, E. S. Shamsoum, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4662–4667.
- [125] E. C. Y. Tam, N. C. Johnstone, L. Ferro, P. B. Hitchcock, J. R. Fulton, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 8971–8976.
- [126] H. Brombacher, H. Vahrenkamp, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6042–6049.
- [127] S. Schmidt, R. Schäper, S. Schulz, D. Bläser, C. Wölper, *Organometallics* **2011**, *30*, 1073–1078.
- [128] C. E. Radzewich, M. P. Coles, R. F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9384–9385.
- [129] S. Gondzik, D. Bläser, C. Wölper, S. Schulz, *J. Organomet. Chem.* **2015**, *783*, 92–95.
- [130] C. Camp, J. Arnold, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 14462–14498.
- [131] P. N. Howells, J. W. Kenney, J. H. Nelson, R. A. Henry, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 124–129.

- [132] L. A.-M. Harris, E. C. Y. Tam, M. P. Coles, J. R. Fulton, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 13803.
- [133] A. Kasani, R. McDonald, R. G. Cavell, *Organometallics* **1999**, *18*, 3775–3777.
- [134] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie. 102 Tabellen*, Thieme, Stuttgart, **2002**.
- [135] G. Schwedt, *Analytische Chemie. Grundlagen, Methoden und Praxis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [136] G. Schwedt, *Taschenatlas der Analytik*. Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
- [137] H. P. Latscha, G. W. Linti, H. A. Klein, *Analytische Chemie. Chemie-Basiswissen III*, Springer, Berlin, Heidelberg, **2004**.
- [138] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, Teubner, Wiesbaden, **2007**.
- [139] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A* **1990**, *46*, 467–473.
- [140] a) G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A* **2008**, *64*, 112–122; b) C. B. Hubschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1281–1284.
- [141] a) C. F. Macrae, I. J. Bruno, J. A. Chisholm, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. van de Streek, P. A. Wood, *J Appl Crystallogr* **2008**, *41*, 466–470; b) Crystal Impact - Dr. H. Putz & Dr. K. Brandenburg GbR, *Diamond - Crystal and Molecular Structure Visualization*, Dr. H. Putz & Dr. K. Brandenburg GbR, Kreuzherrenstr. 102, 53227 Bonn, Germany.
- [142] C. Scheiper, *Dissertation*, Universität Duisburg-Essen, Essen.

7. Danksagung

Mein Dank gilt vor allem Herrn Prof. Dr. Stephan Schulz für die Betreuung dieser Arbeit und die interessante Themenstellung. Ebenso danke ich für seine stete Diskussionsbereitschaft und die hilfreichen Ratschläge, die maßgeblich zur Durchführbarkeit dieser Arbeit beigetragen haben.

Herrn Prof. Dr. Malte Behrens danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Herrn Prof. Dr. Joachim Roll, danke ich für die stete Unterstützung, die ich seit meinem Bachelorstudium durch ihn erhalten habe.

Der Firma Evonik Industries AG danke ich für die finanzielle Unterstützung meiner Arbeit. Es sei besonders Herrn Dr. Fiedel, Herrn Dr. Günther und Frau Dr. Fiedel für die fachliche Unterstützung und Herrn Hojak für die Durchführung der kinetischen Messungen gedankt.

Herrn Dipl. Ing. Dieter Bläser und Herrn Dr. Christoph Wölper danke ich für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen, den zahlreichen Hinweisen zur korrekten Interpretationen der Strukturen und Hilfe bei der Datenbankrecherche.

Frau Beate Römer möchte ich für die Hilfestellungen bei den NMR-Messungen danken.

Dr. Chelladurai Ganesamoorthy, M. Sc. Jessica Wiederkehr, M. Sc. Lars Tuscher danke ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre im Labor und ihre Hilfsbereitschaft.

Den Bürokollegen M. Sc. Melike Bayram und M. Sc. Lukas John danke ich ebenso für die Hilfsbereitschaft und Diskussionen, auch abseits des Laboralltags.

Auch den übrigen nicht namentlich genannten Mitgliedern des Arbeitskreises möchte ich für alle fachlichen und auch besonders die nicht fachlichen Diskussionen sowie das angenehme Arbeitsumfeld danken.

B. Sc. Christoph John, B. Sc. Meik Blanke und B. Sc. Kevin Huse möchte ich für die Arbeiten als Bachelor- bzw. Vertiefungsstudenten danken, bei deren Betreuung auch ich immer noch etwas lernen konnte.

Meinem besten Freund M. Sc. Alexander Gödeker möchte ich für seine Hilfe in allen Lebenslagen danken.

7. Danksagung

Meinen Eltern danke ich für die finanzielle Unterstützung, ohne die mein Studium von Anfang an nicht möglich gewesen wäre, sowie Hilfe und Ratschlägen auf die ich mich stets verlassen konnte.

Meiner Freundin Alexandra möchte ich für viel Geduld und noch Verständnis danken.

8. Anhang

8.1 Kristallographischer Anhang

8.1.1 L⁴ZnEt

Empirical formula	C ₁₄ H ₂₆ N ₂ O Zn	
Formula weight	303.74 Da	
Density (calculated)	1.360 g cm ⁻³	
<i>F</i> (000)	648	
Temperature	100(1) K	
Crystal size	0.390 x 0.340 x 0.280 mm	
Crystal color	colourless	
Crystal description	block	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	monoclinic	
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 11.0419(12) Å	$\alpha = 90^\circ$
	<i>b</i> = 11.2385(12) Å	$\beta = 113.447(3)^\circ$
	<i>c</i> = 13.0253(13) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	1482.9(3) Å ³	
<i>Z</i>	4	
Cell measurement reflections used	23101	
Cell measurement theta min/max	2.488° to 29.621°	
Diffractometer control software	Bruker AXS APEX 2 Vers.3.0/2009	
Diffractometer measurement device	Bruker D8 KAPPA series II with APEX II area detector system	
Diffractometer measurement method	Data collection strategy APEX 2/COSMO	
Theta range for data collection	2.488° to 29.658°	
Completeness to theta = 25.242°	99.8 %	
Index ranges	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17	
Computing data reduction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009	
Absorption coefficient	1.648 mm ⁻¹	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Empirical absorption correction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009	
Max. / min. transmission	0.75 / 0.58	
<i>R</i> _(merg) before/after correction	0.0739 / 0.0432	
Computing structure solution	Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/1	
Computing structure refinement	Bruker AXS SHELXL-2014/5	
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	
Reflections collected	33130	
Independent reflections	4114 [<i>R</i> _(int) = 0.0316]	
Data / restraints / parameters	3759 / 0 / 166	
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.062	
Weighting details	$w = 1/[\sigma^2 (Fo^2) + (0.0305 * P)^2 + 0.7246 * P]$ where $P = (Fo^2 + 2Fc^2)/3$	
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0229, <i>wR</i> ₂ = 0.0590	
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ = 0.0263, <i>wR</i> ₂ = 0.0617	
Largest diff. peak and hole	0.594 and -0.232 eÅ ⁻³	
Treatment of hydrogen atoms	Riding model on idealized geometries with the 1.2 fold isotropic displacement parameters of the equivalent U _{ij} of the corresponding carbon atom. The methyl groups are idealized with tetrahedral angles in a combined rotating and rigid group refinement with the 1.5 fold isotropic displacement parameters of the equivalent U _{ij} of the corresponding carbon atom.	

8.1.2 (L1)2Zn

Empirical formula	C18 H34 N4 O2 Zn
Formula weight	403.86
Density (calculated)	1.301 g·cm ⁻¹
<i>F</i> (000)	1728
Temperature	100(1) K
Crystal size	0.380 × 0.170 × 0.100 mm
Crystal colour	colourless
Crystal description	block
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>P</i> 21/ <i>n</i>
Unit cell dimensions	
<i>a</i> [Å]	10.6364(4)
<i>b</i> [Å]	22.3105(8)
<i>c</i> [Å]	17.8071(6)
α [°]	90
β [°]	102.612(2)
γ [°]	90
Volume	4123.7(3) Å ³
<i>Z</i>	8
Cell measurement reflections used	9976
Cell measurement θ min/max	2.17°/32.96°
Diffractometer control software	BRUKER D8 KAPPA APEX 2 (3.0-2009)
Diffractometer measurement device detector system	Bruker D8 KAPPA series II with APEX II area
Diffractometer measurement method	Data collection strategy APEX 2/COSMO
θ range for data collection	1.485°- 33.280°
Completeness to $\theta = 25.242^\circ$	100.0%
Completeness to $\theta_{\max} = 33.280^\circ$	98.6%
Index ranges	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 15 -34 ≤ <i>k</i> ≤ 27 -27 ≤ <i>l</i> ≤ 27
Computing data reduction	BRUKER D8 KAPPA APEX 2 (3.0-2009)
Absorption coefficient	1.209 mm ⁻¹
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Computation absorption correction	BRUKER AXS SMART APEX 2 Vers. 3.0-2009
Max./min. Transmission	0.75/0.65
<i>R</i> _{merg} before/after correction	0.0494/0.0343
Computing structure solution	BRUKER D8 KAPPA APEX 2 (3.0-2009)
Computing structure refinement	SHELXL-2014/7 (Sheldrick, 2014)
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Reflections collected	100304
Independent reflections	15676
<i>R</i> _{int}	0.0278
Reflections with <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	12293
Restraints	0
Parameter	467
GooF	1.018
Weighting details	$w = 1/[\sigma^2(F_{\text{obs}}^2) + (0.0287\text{P})^2 + 1.4242\text{P}]$ where $\text{P} = (F_{\text{obs}}^2 + 2F_{\text{calc}}^2)/3$
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0272
<i>wR</i> ₂ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0606
<i>R</i> ₁ [all data]	0.0460
<i>wR</i> ₂ [all data]	0.0671
Largest diff. peak and hole	0.445/-0.296
Treatment of hydrogen atoms: Riding model on idealized geometries with the 1.2 fold isotropic displacement parameters of the equivalent U _{ij} of the corresponding carbon atom. The methyl groups are idealized with tetrahedral angles in a combined rotating and rigid group refinement with the 1.5 fold isotropic displacement parameters of the equivalent U _{ij} of the corresponding carbon atom.	

8.1.3 (L⁷)₂Zn

Empirical formula	C ₁₆ H ₂₈ N ₂ O ₄ Zn
Formula weight	377.77 Da
Density (calculated)	1.404 g cm ⁻³
<i>F</i> (000)	800
Temperature	100(1) K
Crystal size	0.552 x 0.328 x 0.194 mm
Crystal color	colourless
Crystal description	plate
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	orthorhombic
Space group	<i>Pca</i> 2 ₁
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 21.752(3) Å <i>α</i> = 90° <i>b</i> = 5.6648(7) Å <i>β</i> = 90° <i>c</i> = 14.5039(19) Å <i>γ</i> = 90°
Volume	1787.2(4) Å ³
<i>Z</i>	4
Cell measurement reflections used	16537
Cell measurement theta min/max	2.340° to 30.406°
Diffraction control software	Bruker AXS APEX 2 Vers.3.0/2009
Diffraction measurement device	Bruker D8 KAPPA series II with APEX II area detector system
Diffraction measurement method	Data collection strategy APEX 2/COSMO
Theta range for data collection	1.872° to 30.548°
Completeness to theta = 25.242°	100.0 %
Index ranges	-30 ≤ <i>h</i> ≤ 31, -8 ≤ <i>k</i> ≤ 8, -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20
Computing data reduction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Absorption coefficient	1.395 mm ⁻¹
Absorption correction	Numerical
Empirical absorption correction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Max. / min. transmission	0.90 / 0.55
<i>R</i> _(merg) before/after correction	0.0909 / 0.0537
Computing structure solution	Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/1
Computing structure refinement	Bruker AXS SHELXL-2014/5
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Reflections collected	37941
Independent reflections	5416 [<i>R</i> _(int) = 0.0406]
Data / restraints / parameters	4688 / 1 / 215
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	0.924
Weighting details	$w = 1/[\sigma^2 (Fo^2) + (0.358 * P)^2 + 0.2342 * P]$ where $P = (Fo^2 + 2Fc^2)/3$
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0258, <i>wR</i> ₂ = 0.0558
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ = 0.0353, <i>wR</i> ₂ = 0.0591
Absolute structure parameter	0.197(12)
Absolute structure details	Flack H.D., Acta Cryst. A39 (1983) 876-881
Largest diff. peak and hole	0.306 and -0.405 eÅ ⁻³
Treatment of hydrogen atoms: Riding model on idealized geometries with the 1.2 fold isotropic displacement parameters of the equivalent U _{ij} of the corresponding carbon atom. The methyl groups are idealized with tetrahedral angles in a combined rotating and rigid group refinement with the 1.5 fold isotropic displacement parameters of the equivalent U _{ij} of the corresponding carbon atom.	

8.1.4 L¹ZnOPh

Empirical formula	C ₃₀ H ₄₄ N ₄ O ₄ Zn ₂
Formula weight	655.43 Da
Density (calculated)	1.425 g cm ⁻³
<i>F</i> (000)	688
Temperature	100(1) K
Crystal size	0.250 x 0.180 x 0.130 mm
Crystal color	colourless
Crystal description	block
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 9.4005(4) Å <i>α</i> = 90° <i>b</i> = 17.0978(8) Å <i>β</i> = 116.049(2)° <i>c</i> = 10.5776(5) Å <i>γ</i> = 90°
Volume	1527.41(12) Å ³
<i>Z</i>	2
Cell measurement reflections used	19714
Cell measurement theta min/max	2.45° to 30.51°
Diffractometer control software	Bruker AXS APEX 2 Vers.3.0/2009
Diffractometer measurement device	Bruker D8 KAPPA series II with APEX II area detector system
Diffractometer measurement method	Data collection strategy APEX 2/COSMO
Theta range for data collection	2.412° to 30.525°
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %
Index ranges	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -23 ≤ <i>k</i> ≤ 24, -13 ≤ <i>l</i> ≤ 15
Computing data reduction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Absorption coefficient	1.611 mm ⁻¹
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Empirical absorption correction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Max. / min. transmission	0.75 / 0.63
<i>R</i> _(merg) before/after correction	0.0562 / 0.0299
Computing structure solution	Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/1
Computing structure refinement	Bruker AXS SHELXL-2013/4
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Reflections collected	28881
Independent reflections	4582 [<i>R</i> _(int) = 0.0201]
Data / restraints / parameters	4254 / 0 / 185
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.093
Weighting details	$w = 1/[\sigma^2(Fo^2) + (0.0293 * P)^2 + 0.7622 * P]$ where $P = (Fo^2 + 2Fc^2)/3$
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0216, <i>wR</i> ₂ = 0.0589
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ = 0.0244, <i>wR</i> ₂ = 0.0604
Largest diff. peak and hole	0.552 and -0.276 eÅ ⁻³
Treatment of hydrogen atoms: Riding model on idealized geometries with the 1.2 fold isotropic displacement parameters of the equivalent U _{ij} of the corresponding carbon atom. The methyl groups are idealized with tetrahedral angles in a combined rotating and rigid group refinement with the 1.5 fold isotropic displacement parameters of the equivalent U _{ij} of the corresponding carbon atom.	

8.1.5 L2ZnOPh

Empirical formula	$C_{32}H_{48}N_4O_4Zn_2, C_7H_8$
Formula weight	775.61 Da
Density (calculated)	1.318 g cm ⁻³
$F(000)$	820
Temperature	100(1) K
Crystal size	0.430 x 0.320 x 0.180 mm
Crystal color	pale yellow
Crystal description	block
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	monoclinic
Space group	$P 2_1$
Unit cell dimensions	$a = 10.6474(5)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 15.1340(6)$ Å $\beta = 103.622(2)^\circ$ $c = 12.4806(6)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	1954.52(15) Å ³
Z	2
Cell measurement reflections used	28743
Cell measurement theta min/max	2.69° to 30.68°
Diffraction control software	Bruker AXS APEX 2 Vers.3.0/2009
Diffraction measurement device	Bruker D8 KAPPA series II with APEX II area detector system
Diffraction measurement method	Data collection strategy APEX 2/COSMO
Theta range for data collection	2.152° to 30.689°
Completeness to theta = 25.242°	99.6 %
Index ranges	-15<= h <=15, -21<= k <=21, -16<= l <=17
Computing data reduction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Absorption coefficient	1.270 mm ⁻¹
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Empirical absorption correction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Max. / min. transmission	0.746 / 0.595
$R_{(merg)}$ before/after correction	0.0780 / 0.0517
Computing structure solution	Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/1
Computing structure refinement	Bruker AXS SHELXL-2013/4
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Reflections collected	48987
Independent reflections	11048 [$R_{(int)} = 0.0229$]
Data / restraints / parameters	10383 / 1 / 451
Goodness-of-fit on F^2	1.050
Weighting details	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0249*P)^2 + 0.1144*P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0202$, $wR_2 = 0.0513$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0229$, $wR_2 = 0.0522$
Absolute structure parameter	0.023(3)
Absolute structure details	Flack H.D., Acta Cryst. A39 (1983) 876-881
Largest diff. peak and hole	0.287 and -0.247 eÅ ⁻³
Treatment of hydrogen atoms: Riding model on idealized geometries with the 1.2 fold isotropic displacement parameters of the equivalent U_{ij} of the corresponding carbon atom. The methyl groups are idealized with tetrahedral angles in a combined rotating and rigid group refinement with the 1.5 fold isotropic displacement parameters of the equivalent U_{ij} of the corresponding carbon atom.	

8.1.6 L⁹ZnOPh

Empirical formula	C30 H44 N4 O6 Zn2
Formula weight	687.43
Density (calculated)	1.461 g·cm ⁻³
<i>F</i> (000)	360
Temperature	100(1) K
Crystal size	0.210 × 0.187 × 0.155 mm
Crystal colour	colorless
Crystal description	block
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	triclinic
Space group	<i>P</i> - <i>1</i>
Unit cell dimensions	
<i>a</i> [Å]	8.9240(2)
<i>b</i> [Å]	9.1754(3)
<i>c</i> [Å]	10.2154(3)
α [°]	86.6470(10)
β [°]	70.1820(10)
γ [°]	83.3900(10)
Volume	781.51(4) Å ³
<i>Z</i>	1
Cell measurement reflections used	9905
Cell measurement θ min/max	2.44°/33.17°
Diffractometer control software	BRUKER D8 KAPPA APEX 2 (3.0-2009)
Diffractometer measurement device detector system	Bruker D8 KAPPA series II with APEX II area
Diffractometer measurement method	Data collection strategy APEX 2/COSMO
θ range for data collection	2.120° - 33.232°
Completeness to $\theta = 25.242^\circ$	99.9%
Completeness to $\theta_{\max} = 33.232^\circ$	99.3%
Index ranges	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13 -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14 -15 ≤ <i>l</i> ≤ 15
Computing data reduction	BRUKER D8 KAPPA APEX 2 (3.0-2009)
Absorption coefficient	1.582 mm ⁻¹
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Computation absorption correction	BRUKER AXS SMART APEX 2 Vers. 3.0-2009
Max./min. Transmission	0.75/0.67
<i>R</i> _{merg} before/after correction	0.0367/0.0278
Computing structure refinement	SHELXL-2014/7 (Sheldrick, 2014)
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Reflections collected	24277
Independent reflections	5970
<i>R</i> _{int}	0.0336
Reflections with <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	5422
Restraints	0
Parameter	194
Goof	1.085
Weighting details	$w = 1/[\sigma^2(F_{\text{obs}}^2) + (0.0398P)^2 + 0.0664P]$ where $P = (F_{\text{obs}}^2 + 2F_{\text{calc}}^2)/3$
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0224
<i>wR</i> ₂ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0644
<i>R</i> ₁ [all data]	0.0256
<i>wR</i> ₂ [all data]	0.0654
Largest diff. peak and hole	0.763/-0.519
Treatment of hydrogen atoms: Riding model on idealized geometries with the 1.2 fold isotropic displacement parameters of the equivalent U _{ij} of the corresponding carbon atom. The methyl groups are idealized with tetrahedral angles in a combined rotating and rigid group refinement with the 1.5 fold isotropic displacement parameters of the equivalent U _{ij} of the corresponding carbon atom.	

8.1.7 L¹⁰ZnOPh

Empirical formula	C ₂₈ H ₃₈ N ₂ O ₈ Zn ₂
Formula weight	661.34
Density (calculated)	1.521 g·cm ⁻³
<i>F</i> (000)	344
Temperature	100(1) K
Crystal size	0.254 × 0.124 × 0.086 mm
Crystal colour	colourless
Crystal description	needle
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	triclinic
Space group	<i>P</i> - <i>1</i>
Unit cell dimensions	
<i>a</i> [Å]	8.7370(11)
<i>b</i> [Å]	9.1209(12)
<i>c</i> [Å]	9.8259(13)
α [°]	90.548(7)
β [°]	111.175(6)
γ [°]	97.804(7)
Volume	721.93(17) Å ³
<i>Z</i>	1
Cell measurement reflections used	9930
Cell measurement θ min/max	2.23°/30.55°
Diffractometer control software	BRUKER D8 KAPPA APEX 2 (3.0-2009)
Diffractometer measurement device	Bruker D8 KAPPA series II with APEX II
Diffractometer measurement method	Data collection strategy APEX 2/COSMO
θ range for data collection	2.227° - 31.040°
Completeness to $\theta = 25.242^\circ$	100.0%
Completeness to $\theta_{\max} = 31.040^\circ$	96.0%
Index ranges	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -13 ≤ <i>k</i> ≤ 11 -14 ≤ <i>l</i> ≤ 14
Computing data reduction	BRUKER D8 KAPPA APEX 2 (3.0-2009)
Absorption coefficient	1.713 mm ⁻¹
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Computation absorption correction	BRUKER AXS SMART APEX 2 Vers. 3.0-2009
Max./min. Transmission	0.75/0.64
<i>R</i> _{merg} before/after correction	0.0495/0.0351
Computing structure solution	BRUKER D8 KAPPA APEX 2 (3.0-2009)
Computing structure refinement	SHELXL-2014/7 (Sheldrick, 2014)
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Reflections collected	20549
Independent reflections	4423
<i>R</i> _{int}	0.0272
Reflections with <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	3812
Restraints	0
Parameter	184
GooF	1.048
Weighting details	$w = 1/[\sigma^2(F_{\text{obs}}^2) + (0.0365P)^2 + 0.3980P]$ where $P = (F_{\text{obs}}^2 + 2F_{\text{calc}}^2)/3$
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0289
<i>wR</i> ₂ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0691
<i>R</i> ₁ [all data]	0.0387
<i>wR</i> ₂ [all data]	0.0729
Largest diff. peak and hole	1.477/-0.442
Treatment of hydrogen atoms: Riding model on idealized geometries with the 1.2 fold isotropic displacement parameters of the equivalent Uij of the corresponding carbon atom. The methyl groups are idealized with tetrahedral angles in a combined rotating and rigid group refinement with the 1.5 fold isotropic displacement parameters of the equivalent Uij of the corresponding carbon atom.	

8.1.8 L¹³ZnEt₂

Empirical formula	C ₁₉ H ₃₈ N ₄ O Zn ₂
Formula weight	469.27
Density (calculated)	1.415 g·cm ⁻¹
<i>F</i> (000)	992
Temperature	100(1) K
Crystal size	0.445 × 0.270 × 0.191 mm
Crystal colour	yellow
Crystal description	block
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>P</i> 21/ <i>c</i>
Unit cell dimensions	
<i>a</i> [Å]	16.776(3)
<i>b</i> [Å]	8.6635(15)
<i>c</i> [Å]	15.941(3)
α [°]	90
β [°]	108.060(7)
γ [°]	90
Volume	2202.7(7) Å ³
<i>Z</i>	4
Cell measurement reflections used	9646
Cell measurement θ min/max	3.17°/33.34°
Diffractometer control software	BRUKER D8 KAPPA APEX 2 (3.0-2009)
Diffractometer measurement device detector system	Bruker D8 KAPPA series II with APEX II area
Diffractometer measurement method	Data collection strategy APEX 2/COSMO
θ range for data collection	2.594° - 33.346°
Completeness to $\theta = 25.242^\circ$	99.8%
Completeness to $\theta_{\max} = 33.346^\circ$	98.8%
Index ranges	-25 ≤ <i>h</i> ≤ 24 -13 ≤ <i>k</i> ≤ 9 -24 ≤ <i>l</i> ≤ 24
Computing data reduction	BRUKER D8 KAPPA APEX 2 (3.0-2009)
Absorption coefficient	2.192 mm ⁻¹
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Computation absorption correction	BRUKER AXS SMART APEX 2 Vers. 3.0-2009
Max./min. Transmission	0.75/0.58
<i>R</i> _{merg} before/after correction	0.0941/0.0773
Computing structure solution	BRUKER D8 KAPPA APEX 2 (3.0-2009)
Computing structure refinement	SHELXL-2014/7 (Sheldrick, 2014)
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Reflections collected	52815
Independent reflections	8436
<i>R</i> _{int}	0.0574
Reflections with <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	7239
Restraints	0
Parameter	243
GooF	1.041
Weighting details	$w = 1/[\sigma^2(F_{\text{obs}}^2) + (0.0314P)^2 + 0.8008P]$ where $P = (F_{\text{obs}}^2 + 2F_{\text{calc}}^2)/3$
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0263
<i>wR</i> ₂ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0683
<i>R</i> ₁ [all data]	0.0339
<i>wR</i> ₂ [all data]	0.0724
Largest diff. peak and hole	0.603/-0.620
Treatment of hydrogen atoms: Riding model on idealized geometries with the 1.2 fold isotropic displacement parameters of the equivalent U _{ij} of the corresponding carbon atom. The methyl groups are idealized with tetrahedral angles in a combined rotating and rigid group refinement with the 1.5 fold isotropic displacement parameters of the equivalent U _{ij} of the corresponding carbon atom.	

8.2 Verbindungsverzeichnis

Liganden		
L ¹ H	DMEDA-NacAcH	1
L ² H	DMPDA-NacAcH	2
L ³ H	PyrEt-NacAcH	3
L ⁴ H	PyrPr-NacAcH	4
L ⁵ H	Imidazolium-EtNacAcH	5
L ⁶ H	C ₁₇ Imidazolium-EtNacAcH	6
L ⁷ H	MeOEtNacAcH	7
L ⁸ H	MeNacAcH	8
L ⁹ H	DMEDA-NacAcOMeH	9
L ¹⁰ H	MeOEtNacAcOMeH	10
L ¹¹ H	DMEDA-Nac(Me)Ac	11
L ¹² H	DMEDA-FNacFacH	12
L ¹³ H	DMEDA- ^t BuNacActBu	13

Zinkethylkomplexe		
L ¹ ZnEt	DMEDA-NacAc-ZnEt	14
L ² ZnEt	DMPDA-NacAc-ZnEt	15
L ³ ZnEt	PyrEt-NacAc-ZnEt	16
L ⁴ ZnEt	PyrPr-NacAc-ZnEt	17
L ⁵ Zn	Imidazolium-EtNacAc-Zn	18*
L ⁶ ZnEt	C ₁₇ Imidazolium-EtNacAc-ZnEt	19
L ⁸ ZnEt	MeNacAc-ZnEt	20
L ⁹ H	DMEDA-NacAcOMeZnEt	21
L ¹⁰ H	MeOEtNacAcOMeZnEt	22
L ¹¹ HZnEt ₂	DMEDA-Nac(Me)Ac-ZnEt ₂	23

Homoleptische Zinkkomplexe		
(L ¹) ₂ Zn	(DMEDA-NacAc)Zn ₂	24
(L ²) ₂ Zn	(DMPDA-NacAc)Zn ₂	25
(L ⁷) ₂ Zn	(MeOEtNacAc) ₂ Zn	26

Zinkalkoxidkomplexe		
L ¹ ZnOPh	DMEDA-NacAc-ZnOPh	27
L ² ZnOPh	DMPDA-NacAc-ZnOPh	28
L ¹ ZnCard	DMEDA-NacAc-ZnCard	29
L ² ZnCard	DMPDA-NacAc-ZnCard	30
L ¹ Zn-2,6-DMP	DMEDA-NacAc-Zn-2,6-DMP	31
L ¹ Zn-3,5-DMP	DMEDA-NacAc-Zn-3,5-DMP	32
L ¹ ZnOPh- <i>n</i> -Bu	DMEDA-NacAc-ZnOPh- <i>n</i> -Bu	33
L ¹ ZnOC ₆ F ₅	DMEDA-NacAc-ZnOC ₆ F ₅	34
L ¹ ZnDEGEE	DMEDA-NacAc-ZnDEGEE	35
L ² ZnDEGEE	DMPDA-NacAc-ZnDEGEE	36
L ¹ ZnBP04100	DMEDA-NacAc-ZnBP04100	37
L ² ZnBP04100	DMPDA-NacAc-ZnBP04100	38
L ³ ZnBP04100	PyrEt-NacAc-ZnBP04100	39
L ⁴ ZnBP04100	PyrPr-NacAc-ZnBP04100t	40
L ⁶ ZnOPh	C ₁₇ Imidazolium-EtNacAcZnOPh	41
L ⁸ ZnOPh	MeNacAc-ZnOPh	42
L ⁹ ZnOPh	DMEDA-NacAcOMeZnOPh	43
L ⁹ ZnOC ₆ F ₅	DMEDA-NacAcOMeZnOC ₆ F ₅	44
L ¹⁰ ZnOPh	MeOEtNacAcOMeZnOPh	45
Bimetallisch		
L ¹⁴ H ₂	DiDMEDANacAcNacH ₂	46
L ¹⁴ (ZnEt) ₂	DiDMEDANacAcNac(ZnEt) ₂	47
Zinnverbindungen		
SnBP04100		48
L ¹ SnBP04100		49
(L ¹) ₂ Sn	(DMEDA-NacAc) ₂ Sn	50
Aluminiumverbindungen		
L ¹ AlOPh ₂		51
Bismutverbindungen		
L ¹ BiCl ₂		52

8.3 Lebenslauf

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