

# **Organozink–Chelatkomplexe für die Lactidpolymerisation**

## **Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

– Dr. rer. nat. –

vorgelegt von

**Christoph Scheiper**

geboren in Lüdinghausen

Fakultät für Chemie

Universität Duisburg–Essen

2015



Die vorliegende Arbeit wurde in dem Zeitraum von Juli 2011 bis Februar 2015 im Arbeitskreis von Herrn Professor Schulz am Institut für Anorganische Chemie der Universität Duisburg–Essen angefertigt.

- 1. Gutachter: Prof. Dr. Stephan Schulz
- 2. Gutachter: Prof. Dr. Malte Behrens
- 3. Gutachter: Prof. Dr. Joachim Roll, extern: (Westfälische Hochschule)
- Vorsitzender: Prof. Dr. Thomas Schrader

Tag der Disputation: 27.02.2015



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

**„Organozink–Chelatkomplexe für die Lactidpolymerisation“**

eigenständig verfasst und keine außer den angegebenen Hilfsmitteln und Quellen verwendet habe. Die Arbeit wurde in dieser oder ähnlicher Form bei keiner anderen Universität eingereicht.

Datum, Unterschrift



# Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
1.1	Chelatkomplexe.....	1
1.2	Bindungsmodi.....	3
1.3	Katalyse.....	4
1.4	Polylactid.....	5
2	Theoretischer Teil.....	8
2.1	Polylactid.....	8
2.2	Literaturübersicht: Katalysatoren in der Lactidpolymerisation.....	14
2.3	Zielsetzung der Arbeit.....	27
2.4	Kationische Zinkkomplexe.....	28
2.5	Kationische $\beta$ -Diketiminat-Zinkkomplexe.....	31
2.5.1	Synthese von kationischen $\beta$ -Diketiminat-Zinkkomplexen.....	34
2.5.2	Synthese von neutralen $\beta$ -Diketiminat-Zinkkomplexen.....	43
2.5.3	Polymerisationsstudien.....	52
2.6	$\beta$ -Ketiminatkomplexe.....	54
2.7	$\beta$ -Ketiminat-Zinkkomplexe.....	60
2.7.1	Synthese von $\beta$ -Ketiminat-Zinkkomplexen.....	60
2.7.2	Polymerisationsstudien.....	69
2.7.3	Polymerisationsstudien mit Lewis-Basen als Co-Katalysatoren.....	77
2.8	$\beta$ -Ketiminat-Lithium- und Aluminiumkomplexe.....	81
2.8.1	Synthese von $\beta$ -Ketiminat-Lithiumkomplexen.....	82
2.8.2	Synthese von $\beta$ -Ketiminat-Aluminiumkomplexen.....	84
2.8.3	Polymerisationsstudien.....	86
2.9	Zinkcarboxylatkomplexe.....	88
2.9.1	Synthese von Zinkcarboxylatkomplexen.....	89

2.9.2	Bimetallische Bis- $\beta$ -Diketimin-Zinkcarboxylatkomplexe.....	96
2.9.3	Synthese von bimetallicen Zinkcarboxylatkomplexen.....	98
2.9.4	Polymerisationsstudien mit Zinkcarboxylatkomplexen.....	101
2.10	$\beta$ -Ketiminat-Zinkalkoxidkomplexe.....	104
2.10.1	Synthese von Zinkalkoxidkomplexen.....	105
2.10.2	Polymerisationsstudien .....	108
3	Experimenteller Teil.....	115
3.1	Arbeitstechniken .....	115
3.2	Analysenmethoden .....	116
3.2.1	Kernresonanzspektroskopie (NMR).....	116
3.2.2	Einkristall-Röntgenstrukturanalyse .....	119
3.2.3	Infrarotspektroskopie (IR).....	121
3.2.4	Gelpermeationschromatographie (GPC).....	122
3.3	Analytik .....	123
3.3.1	NMR-Spektroskopie.....	123
3.3.2	Einkristall-Röntgenstrukturanalyse .....	124
3.3.3	IR-Spektroskopie.....	124
3.3.4	Schmelzpunktanalyse .....	124
3.3.5	Elementaranalyse .....	124
3.3.6	Gelpermeationschromatographie .....	125
3.3.7	MALDI-TOF-MS .....	125
3.4	Chemikalien.....	126
3.5	Synthese der Liganden L <sup>1-6</sup> .....	128
3.5.1	Ligandensysteme .....	128
3.5.2	Darstellung von L <sup>3</sup> H.....	129
3.5.3	Darstellung von L <sup>4</sup> H.....	130
3.6	Synthese kationischer $\beta$ -Diketiminat-Zinkkomplexe.....	131

3.6.1	Darstellung von $[L^1Zn]^+[Al(OC(CF_3)_3)_4]^-$ ( <b>1</b> ) .....	131
3.6.2	Darstellung von $[L^1Zn^+(dmap)_2][Al(OC(CF_3)_3)_4]^-$ ( <b>2</b> ) .....	132
3.6.3	Darstellung von $[L^2Zn^+(t-BuPy)_2][Al(OC(CF_3)_3)_4]^-$ ( <b>3</b> ) .....	133
3.6.4	Darstellung von $[L^2Zn^+(dmap)_2][B(C_6F_5)_4]^-$ ( <b>4</b> ) .....	134
3.6.5	Darstellung von $[L^2Zn^+(t-BuPy)_2][B(C_6F_5)_4]^-$ ( <b>5</b> ) .....	135
3.7	Synthese neutraler $\beta$ -Diketiminat-Zinkkomplexe .....	136
3.7.1	Darstellung von $[L^1ZnMe]$ ( <b>6</b> ) .....	136
3.7.2	Darstellung von $[L^1Zn(t-BuPy)Cl]$ ( <b>7</b> ) .....	137
3.7.3	Darstellung von $[L^2Zn(dmap)Me]$ ( <b>8</b> ): .....	138
3.7.4	Darstellung von $[L^2Zn(t-BuPy)Me]$ ( <b>9</b> ): .....	139
3.8	Synthese von $\beta$ -Diimin-Zinkkomplexen .....	140
3.8.1	Darstellung von $[HL^1ZnCl_2]$ ( <b>10a</b> ) .....	140
3.8.2	Darstellung von $[HL^2ZnCl_2]$ ( <b>10b</b> ) .....	141
3.9	Synthese von $\beta$ -Ketiminat-Zinkkomplexen .....	142
3.9.1	Darstellung von $[L^3ZnMe]$ ( <b>11</b> ) .....	142
3.9.2	Darstellung von $[L^3ZnEt]$ ( <b>12</b> ) .....	143
3.9.3	Darstellung von $[L^3ZnCl]$ ( <b>13</b> ) .....	144
3.9.4	Darstellung von $[L^3Zn^+][Al(OC(CF_3)_3)_4]^-$ ( <b>14</b> ) .....	145
3.9.5	Darstellung von $[L^4ZnMe]$ ( <b>15</b> ) .....	146
3.9.6	Darstellung von $[L^4ZnEt]$ ( <b>16</b> ) .....	147
3.9.7	Darstellung von $[L^4Zn(dmap)Et]$ ( <b>17</b> ) .....	148
3.9.8	Darstellung von $[L^4ZnCl]$ ( <b>18</b> ) .....	149
3.9.9	Darstellung von $[L^4Zn^+][Al(OC(CF_3)_3)_4]^-$ ( <b>19</b> ) .....	150
3.9.10	Darstellung von $[L^5ZnEt]$ ( <b>20</b> ) .....	151
3.10	Synthese von $\beta$ -Ketiminat-Lithium- und Aluminiumkomplexen .....	152
3.10.1	Darstellung von $[L^3Li]$ ( <b>21</b> ) .....	152
3.10.2	Darstellung von $[L^4Li]$ ( <b>22</b> ) .....	153

3.10.3	Darstellung von $[L^3AlMe_2]$ ( <b>23</b> ) .....	154
3.10.4	Darstellung von $[L^4AlMe_2]$ ( <b>24</b> ) .....	155
3.11	Synthese von Zinkcarboxylatkomplexen.....	156
3.11.1	Darstellung von $[(L^2ZnO_2C(C_6H_5))_2]$ ( <b>25</b> ).....	156
3.11.2	Darstellung von $[(L^4ZnO_2C(C_6H_5))_2]$ ( <b>26</b> ).....	157
3.12	Synthese von bimetallichen Bis- $\beta$ -Diketimin-Zinkkomplexen .....	158
3.12.1	Darstellung von $[L^6(ZnMe)_2]$ ( <b>27</b> ) .....	158
3.12.2	Darstellung von $[L^6(ZnO_2C(C_6H_5))_2]$ ( <b>28</b> ).....	159
3.13	Synthese von $\beta$ -Ketiminat-Zinkalkoxidkomplexen .....	160
3.13.1	Darstellung von $[L^3ZnO^tBu]$ ( <b>29</b> ) .....	160
3.13.2	Darstellung von $[L^3ZnOC_6H_3Me_2]$ ( <b>30</b> ).....	161
3.13.3	Darstellung von $[L^4ZnOC_6H_3Me_2]$ ( <b>31</b> ).....	162
3.14	Polymerisationsstudien .....	163
3.14.1	Lösungspolymerisation .....	163
3.14.2	Lösungsmittelfreie Polymerisation .....	163
4	Zusammenfassung .....	164
5	Literatur .....	174
6	Anhang.....	184
6.1	Kristallstrukturdaten .....	184
6.1.1	$[L^1Zn^+(dmap)_2][Al(OC(CF_3)_3)_4]^-$ ( <b>2</b> ) .....	185
6.1.2	$[L^2Zn^+(t-BuPy)_2][Al(OC(CF_3)_3)_4]^-$ ( <b>3</b> ) .....	186
6.1.3	$[L^2Zn^+(dmap)_2][B(C_6F_5)_4]^-$ ( <b>4</b> ).....	187
6.1.4	$[L^2Zn^+(t-BuPy)_2][B(C_6F_5)_4]^-$ ( <b>5</b> ).....	188
6.1.5	$[L^1ZnMe]$ ( <b>6</b> ).....	189
6.1.6	$[L^1Zn(t-BuPy)Cl]$ ( <b>7</b> ).....	190
6.1.7	$[L^2Zn(dmap)Me]$ ( <b>8</b> ) .....	191

6.1.8	[L <sup>2</sup> Zn( <i>t</i> -BuPy)Me] ( <b>9</b> ) .....	192
6.1.9	[HL <sup>1</sup> ZnCl <sub>2</sub> ] ( <b>10a</b> ) .....	193
6.1.10	[HL <sup>2</sup> ZnCl <sub>2</sub> ] ( <b>10b</b> ) .....	194
6.1.11	[L <sup>3</sup> ZnMe] ( <b>11</b> ) .....	195
6.1.12	[L <sup>3</sup> ZnEt] ( <b>12</b> ) .....	196
6.1.13	[L <sup>3</sup> ZnCl] ( <b>13</b> ) .....	197
6.1.14	[L <sup>4</sup> Zn(dmap)Et] ( <b>17</b> ) .....	198
6.1.15	[L <sup>4</sup> ZnCl] ( <b>18</b> ) .....	199
6.1.16	[L <sup>5</sup> ZnEt] ( <b>20</b> ) .....	200
6.1.17	[L <sup>4</sup> Li] ( <b>22</b> ) .....	201
6.1.18	[L <sup>4</sup> AlMe <sub>2</sub> ] ( <b>24</b> ) .....	202
6.1.19	[L <sup>2</sup> ZnO <sub>2</sub> C(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )] ( <b>25</b> ) .....	203
6.1.20	[L <sup>4</sup> ZnO <sub>2</sub> C(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )] ( <b>26</b> ) .....	204
6.1.21	[L <sup>6</sup> (ZnMe) <sub>2</sub> ] ( <b>27</b> ) .....	205
6.1.22	[L <sup>6</sup> (ZnO <sub>2</sub> C(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )) <sub>2</sub> ] ( <b>28</b> ) .....	206
6.1.23	[L <sup>3</sup> ZnOC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>30</b> ) .....	207
6.1.24	[L <sup>4</sup> ZnOC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>31</b> ) .....	208
7	Publikationen .....	209
8	Danksagung .....	211
9	Lebenslauf .....	213



## Abkürzungsverzeichnis

Å	Angström ( $10^{-10}$ m)
[A] <sup>-</sup>	Anion
AcAc	Acetylacetonat
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Dichlormethan
d	Dublett
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
DFT	<i>Density Functional Theory</i>
δ	chemische Verschiebung
Dipp	2,6-Di- <i>iso</i> -propylphenyl
dmap	4-N,N-Dimethylaminopyridin
Et	Ethyl
Et <sub>2</sub> O	Diethylether
GPC	Gelpermeationschromatographie
Hz	Hertz
<i>J</i>	Kopplungskonstante
M	Metall
m	Multipllett
MALDI-TOF	<i>Matrix-assisted laser desorption/ionization –time of flight</i>
Me	Methyl
Mes	2,4,6-Trimethylphenyl
nacnacH	1,3-Diketimin
η	Haptizität
NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonanz</i> , Kernresonanzspektroskopie
PGSE	<i>Pulsed-Gradient-Spin-Echo</i>
Ph	Phenyl
<sup>i</sup> Pr	<i>iso</i> -Propyl
ppm	<i>parts per million</i>
q	Quartett

R	organischer Rest
<i>rac</i> -Lactid	racemisches Lactid
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
sep	Septett
Smp.	Schmelzpunkt
t	Triplett
<sup>t</sup> Bu	<i>tert</i> -Butyl
<sup>t</sup> BuPy	4- <i>tert</i> -Butyl-Pyridin
THF	Tetrahydrofuran
X	Halogen

# 1 Einleitung

Die Entwicklung neuer Katalysatoren ist von enormer Bedeutung, um Funktionsmaterialien unter wirtschaftlichen und ökologischen Aspekten hoch-effizient herzustellen. Zur Synthese von maßgeschneiderten Metallkomplexen für unterschiedliche Anwendungen eignen sich, neben den seit langer Zeit etablierten Cp-Liganden, die in den letzten Jahren entwickelten monoanionischen, chelatisierenden Ligandensysteme.

## 1.1 Chelatkomplexe

Monoanionische Amidinate  $[\text{RC}(\text{NR})_2]^-$  oder Guadinate  $[\text{R}_2\text{NC}(\text{NR})_2]^-$ , die chelatisierend unter Bildung viergliedriger Ringe am Metall koordinieren, als auch Chelatliganden, die sechsgliedrige Ringe bilden (Abbildung 1, **I–IV**) werden zur Stabilisierung von Metallkomplexen für unterschiedliche Anwendungen eingesetzt.  $\beta$ -Diketonate oder Acetylacetonate, abgekürzt als (AcAc) (**I**),<sup>[1]</sup> lassen sich mit Aminen zu einfach substituierten N,O-chelatisierenden  $\beta$ -Ketiminatliganden (**II**) oder zu zweifach substituierten N,N'-chelatisierenden  $\beta$ -Diketiminatliganden (**III**) funktionalisieren.<sup>[2]</sup> Infolgedessen werden die stickstoffanalogen Verbindungen von (**I**) oft als NacAc- (**II**) oder NacNac-(**III**) Liganden bezeichnet.<sup>[2]</sup> Zudem ist es möglich, zwei  $\beta$ -Diketiminatliganden zum Bis- $\beta$ -Diketimin (**IV**) zu verbrücken, um anschließend bimetallische Komplexe mit definierten Metall...Metall Abständen zu synthetisieren. Als Ausgangssubstanz für diese Ligandensysteme dient Acetylaceton, das mit entsprechenden Aminen unter Eliminierung von  $\text{H}_2\text{O}$  zu den protonierten Liganden (**I–IV**) reagiert.

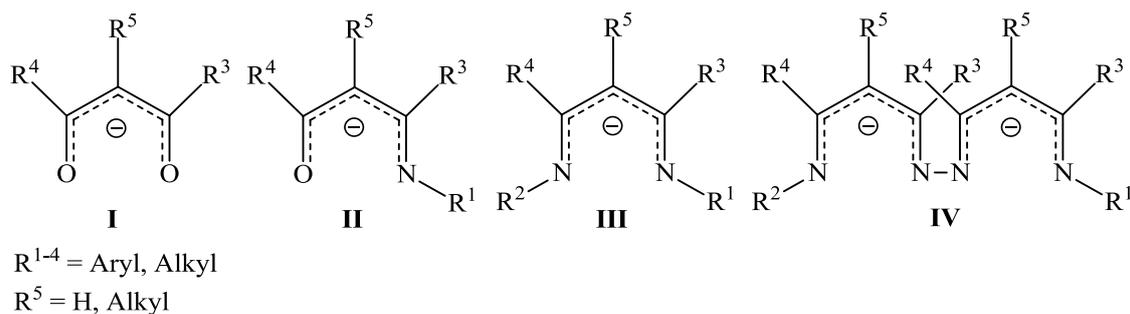


Abb. 1. Ligandstruktur von  $\beta$ -Diketonat (**I**),  $\beta$ -Ketiminat (**II**),  $\beta$ -Diketminat (**III**) und Bis- $\beta$ -Diketminat (**IV**).

In der Metallorganischen Chemie<sup>[3]</sup> werden diese Liganden aufgrund ihrer Variationsmöglichkeiten der Reste ( $R^{1-5}$ ) häufig verwendet. Die sterischen und elektronischen Eigenschaften der Komplexe lassen sich gezielt über die Auswahl der Reste einstellen. Die unterschiedliche Nucleophilie des Sauerstoff- und Stickstoffatoms in den Liganden (**I–III**) und mögliche kooperative Effekte von benachbarten Metallatomen (**IV**) sind weitere Parameter, die Einfluss auf die Eigenschaften des Metallkomplexes besitzen. Besonders intensiv wurden  $\beta$ -Diketimate untersucht, die in ( $R^{1/2}$ )-Position sterisch anspruchsvolle 2,4,6-Trimethylphenyl- (Mes) oder 2,6-Di-*iso*-propylphenylgruppen (Dipp) besitzen. In den  $\beta$ -Position werden Alkylreste ( $R^{3/4}$ ) eingeführt und in  $\gamma$ -Stellung ( $R^5$ ) enthalten sie eine C–H-Gruppe, die eine gewisse Acidität aufweist.<sup>[2]</sup> Mittels basischer metallorganischer Verbindungen wurden bereits Bis(phosphoranimino)methandiidkomplexe durch die zweifache Deprotonierung der  $\gamma$ -CH<sub>2</sub>-Gruppe des freien Liganden synthetisiert.<sup>[4]</sup>  $\beta$ -Diketiminatkomplexe mit Haupt-<sup>[5]</sup> und Nebengruppenmetallen,<sup>[6]</sup> sowie Lanthanoid-<sup>[7]</sup> und Actinoidkomplexe<sup>[8]</sup> wurden ausgiebig untersucht und in einem kürzlich erschienen Reviewartikel von Tsai et al. zusammengefasst.<sup>[9]</sup>

## 1.2 Bindungsmodi

$\beta$ -Diketiminatliganden können auf verschiedene Weise an Metalle binden. Der chelatisierende zweizählige ( $\eta^2$ ) Vierelektronendonormodus **A** ist ein häufig vertretener Bindungstyp. Zudem können  $\beta$ -Diketiminatliganden über einen einzählige-verbrückenden ( $\mu-\eta^1-\eta^1$ ) Modus als Zweielektronendonor **B** zum Metall binden oder in  $\gamma$ -C Position **C**. Tridentate ( $\eta^3$ )<sup>[10]</sup> **D** oder pentadentate ( $\eta^5$ )<sup>[11]</sup> **E** Koordinationsmodi sind zudem bekannt, in dem das Ligandensystem seine Planarität verliert.

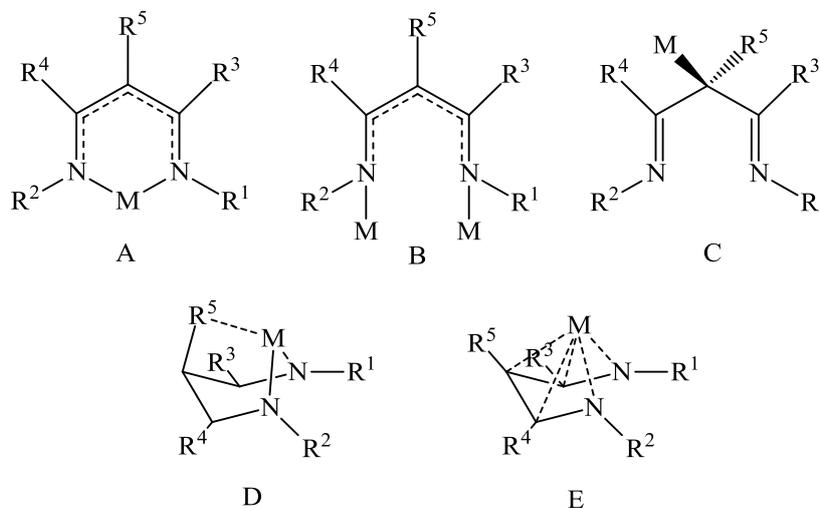


Abb. 2. Koordinationsmodi des  $\beta$ -Diketiminatliganden.

$\beta$ -Diketiminatkomplexe haben sich in der Vergangenheit insbesondere zur Stabilisierung von niedervalenten Metallkomplexen mit direkten Metall–Metall Bindungen bewährt, wie am Beispiel der in Abbildung 3 abgebildeten niedervalenten Zn(I)–Verbindungen  $[(L^1)_2Zn_2]$ <sup>[12]</sup> und  $[(L^2)_2Zn_2]$ <sup>[13]</sup> ( $L^1 =$  Mesnacnac;  $L^2 =$  Dippnacnac) dargestellt ist.

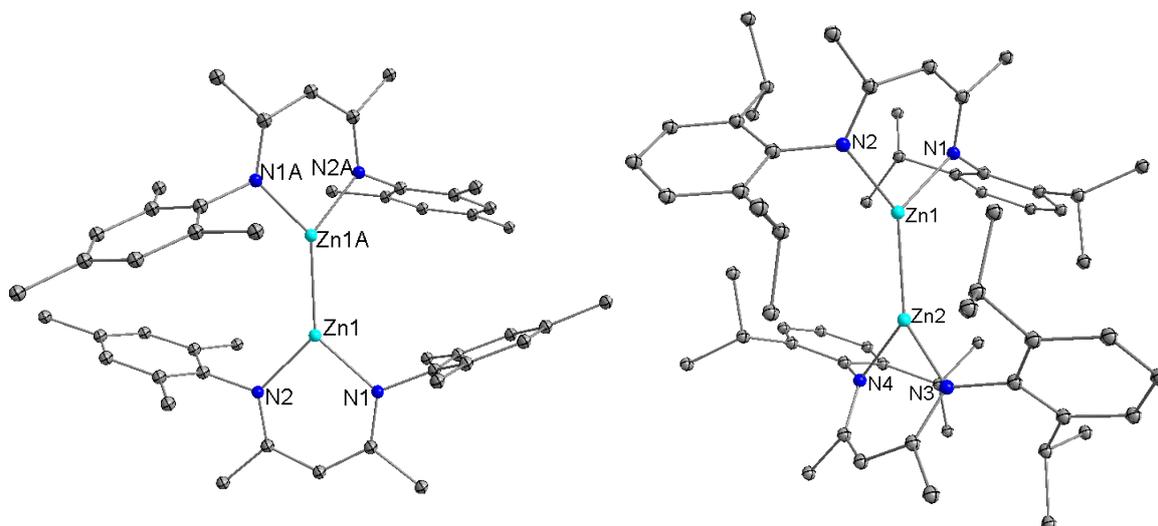


Abb. 3. Molekülstruktur von  $[L^1_2Zn_2]$  und  $[L^2_2Zn_2]$ .

### 1.3 Katalyse

Die Katalysatorforschung stellt ein weiteres großes Anwendungsgebiet für Chelat–Metallverbindungen dar. Die Optimierung der Wechselwirkung zwischen Metallzentren und Substratmolekülen steht im Mittelpunkt der Forschung, um eine effiziente Reaktionsumwandlung des Substrats zu erzielen. Dabei werden die chemischen und physikalischen Eigenschaften eines Metallkomplexes erheblich durch den Liganden beeinflusst. Die Funktionalisierung des Liganden wird auch Ligandendesign genannt. Chelatliganden (I–IV) bieten den Vorteil einer relativ leichten synthetischen Zugänglichkeit, einstellbarer  $\sigma$ -Donoreigenschaften, sowie die zusätzliche Option, über die Reste ( $R^{1-5}$ ) den Liganden zu funktionalisieren und zusätzlich Donorzentren einzuführen, die die Herstellung maßgeschneiderter Katalysatorsysteme erlauben.

## 1.4 Polylactid

In der heutigen Zeit, bei weniger verfügbaren fossilen Brennstoffen und einem steigenden Umweltbewusstsein, hat sich Polylactid (PLA) zu einer attraktiven Alternative zu konventionellen Polyolefinen entwickelt.<sup>[14]</sup> PLA ist ein aliphatischer Polyester, der aus sich wiederholenden Lactid-Einheiten besteht und zu den Poly( $\alpha$ -hydroxyalkanoaten) gehört.<sup>[15]</sup> PLA-basierte Kunststoffe zählen gemäß ihrer mechanisch-thermischen Eigenschaften zu den Thermoplasten. Sie können durch Wärmezufuhr zum gewünschten Bauteil verformt werden und über die Mikrostruktur von PLA ist es möglich, die Eigenschaften des Werkstoffes gezielt einzustellen.<sup>[16]</sup> Dadurch ist es in vielen Bereichen möglich, konventionelle Kunststoffe wie z. B. Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Polystyrol (PS), Polyurethan (PUR) oder Polyethylenterephthalat (PET), die vorwiegend aus fossilen Rohstoffen hergestellt werden, durch PLA zu ersetzen.<sup>[17]</sup> Aus erneuerbaren Ressourcen hergestellte Biokunststoffe, wie z. B. „Bio-PE“ oder „Bio-PP“, schonen die fossilen Brennstoffe,<sup>[18]</sup> sind jedoch nicht biologisch degradierbar.<sup>[19]</sup> Zu den größten Vertretern der Biokunststoffe, die auch biologisch abgebaut werden können, zählen synthetische Polymere wie Polymilchsäure, Poly( $\epsilon$ -caprolacton), Polyglykolsäure,<sup>[20]</sup> Polyvinylalkohole und natürliche Polymere wie Stärke, Cellulose, sowie Gemische (*Blends*) aus den synthetischen und natürlichen Polymeren.<sup>[21]</sup>

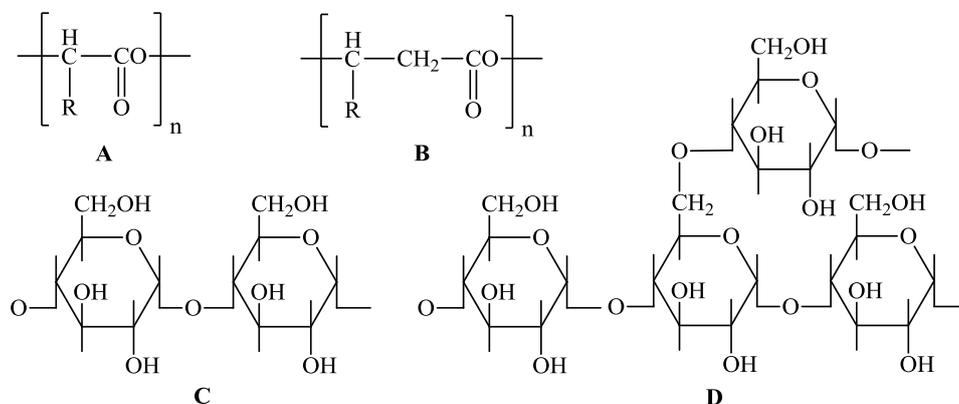


Abb. 4. Aliphatische Polyester wie z. B. Poly( $\alpha$ -hydroxyalkanoat) (A) und Poly( $\beta$ -hydroxyalkanoat) (B) sowie Stärke, bestehend aus Amylose (C) und Amylopektin (D).<sup>[21]</sup>

Aufgrund der ausgezeichneten Materialeigenschaften<sup>[22]</sup> und der biologischen Degradierbarkeit von PLA zur Milchsäure, welche im Körper durch den Citratzyklus<sup>[23]</sup> und auch in der Umwelt abgebaut werden kann, hat PLA große Aufmerksamkeit erlangt.<sup>[24]</sup> Zudem wird das zur Synthese von PLA benötigte Dilactid, aus erneuerbaren Ressourcen wie Korn, Stärke und Zucker über Fermentationsprozesse hergestellt.<sup>[25]</sup> In Abbildung 5 ist der Lebenszyklus von PLA dargestellt.

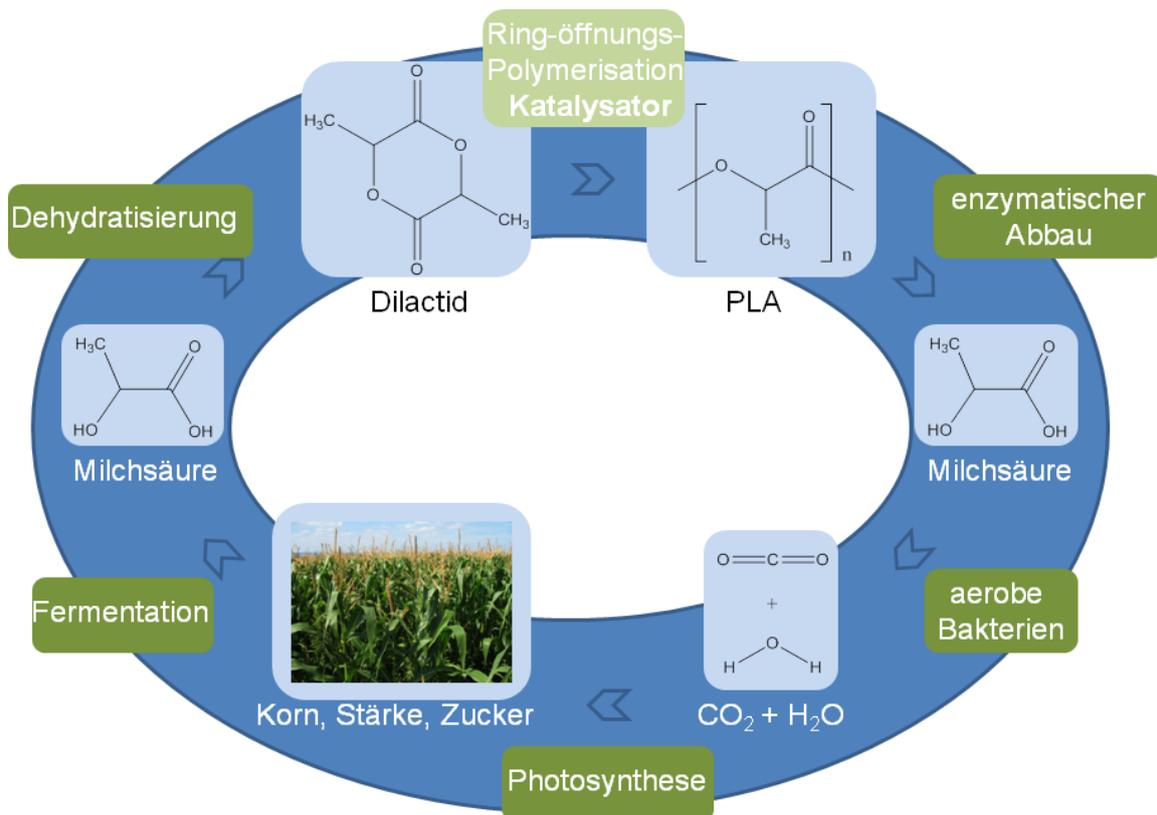


Abb. 5. Produktionszyklus des Polylactids; vom nachwachsenden Rohstoff bis zum Abbauprodukt CO<sub>2</sub> und Wasser.

Die aktuelle industrielle Produktion von PLA beginnt ausgehend von Stärke und Zucker, der weiterverarbeitet wird zu D-Glukose. Milchsäure wird anschließend durch Fermentationsprozesse mit Bakterien wie *Lactobacillus*, *Streptococcus* und *Pediococcus* erhalten.<sup>[26]</sup> Dehydratisierungsreaktion, thermisches Cracking und Aufreinigungsschritte liefern anschließend reines Dilactid, das nachfolgend über die Ringöffnung zu PLA mit entsprechenden Katalysatoren polymerisiert

wird.<sup>[27]</sup> Das kontinuierliche Verfahren zu synthetischem PLA wird kostengünstig ohne Lösungsmittel betrieben und basiert zu 100 % auf erneuerbaren Ressourcen.<sup>[27]</sup> Nach der Verwendung vom PLA-Polymer erfolgt der enzymatische Abbau zu Milchsäure und weiter mit aeroben Bakterien zu CO<sub>2</sub> und Wasser. Das freigesetzte CO<sub>2</sub> kann anschließend durch das Wachstum der Pflanzen über photosynthetische Prozesse aufgenommen und wieder zu Korn, Stärke und Zucker umgewandelt werden.<sup>[25]</sup> In vielen kritischen Beiträgen über Biokunststoffe wird über die Konkurrenzsituation der verwendeten Ausgangsstoffe zu Nahrungsmitteln diskutiert. Aus diesem Grund wird zusätzlich über die Verwendungsmöglichkeiten von Agarreststoffen oder natürlich vorkommenden Produkten wie Lignin oder Pflanzenölen zur Herstellung von PLA diskutiert.<sup>[28]</sup> Ein wichtiger Punkt für Katalysatorsysteme in der Lactidpolymerisation ist deren Toxizität, da sich Katalysatorrückstände oft im Polymer wiederfinden lassen. Bei Polylactid veranlasst der industrielle Zinnkatalysator (SnOct<sub>2</sub>) große Schwierigkeiten im biomedizinischen Feld.<sup>[24,29,30]</sup> Aus diesem Grund wird intensiv nach neuen unbedenklichen, kostengünstigen und hoch aktiven Katalysatorsystemen geforscht.

## 2 Theoretischer Teil

### 2.1 Polylactid

Die Firma Cargill Dow LLC (ein Gemeinschaftsunternehmen der Cargill Inc. und der The Dow Chemical Co.) betreibt in Nebraska, USA seit Ende 2001 eine der größten Produktionsanlagen von Polylactid mit einer Kapazität von 140 000 t Polylactid pro Jahr, wobei das Produkt unter dem Namen *Nature Works* bekannt ist.<sup>[27]</sup> Im Jahr 2004 betrug die weltweite Produktionskapazität noch 150 000 t Polylactid pro Jahr, so hat sich diese Kapazität im Jahr 2007 fast verdoppelt und betrug 250 000 t Polylactid pro Jahr.<sup>[31]</sup> Einige Verbraucher sind aufgrund der biodegradierbaren Eigenschaften von Polylactid bereit, einen höheren Preis im Vergleich zu konventionellen Polymeren zu bezahlen. Eine Momentaufnahme der Preise von PLA, Polyethylenterephthalat (PET) und Polyethylen (PE) von Mecking et al. zeigte, dass Polylactid für ca. 2 €/kg, PET für 1–1.5 €/kg und PE für 0.80 €/kg zu erwerben ist.<sup>[32]</sup> PLA-basierter Kunststoff bietet viele erwünschte Eigenschaften, ähnlich traditionellem Plastik, jedoch mit der zusätzlichen Eigenschaft, biologisch kompatibel, biologisch degradierbar und leicht recycelbar zu sein. Durch die großtechnische Produktion hat PLA Einzug in die Verpackungsindustrie zur Herstellung von Flaschen, Trinkbechern, Joghurtbechern oder Folien erhalten.<sup>[22]</sup> Die Biokompatibilität hat dazu geführt, dass PLA-basierte Materialien auch in der Medizintechnik,<sup>[33]</sup> z. B. als langsam biologisch retardierende Produkte wie temporäre Schrauben und chirurgischem Nahtmaterial, verwendet werden.<sup>[29]</sup> Das Homopolymer L-PLA eignet sich z. B. als semikristallines Polymer (37 %) mit einem Schmelzpunkt von 173–178 °C und einer Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) von 60–65 °C sowie seiner hohen Zugfestigkeit bei niedriger Dehnbarkeit als ein lastentragendes Implantat. Amorphe Polymere wie z. B. DL-PLA weisen eine niedrigere Zugfestigkeit und höhere Dehnbarkeit auf. Sie zeichnen sich durch

ihre schnelleren Abbauraten aus und eignen sich dagegen eher als retardierende Implantate von 6 Monaten. Zudem sei erwähnt, dass über Copolymerisationen von DL-PLA mit Polyglykolsäure (PGA) Implantate mit einer Halbwertszeit von 2 Wochen bis 6 Monate gezielt über die prozentualen Polymeranteile (DL-PLA/PGA) hergestellt werden können.<sup>[34]</sup>

Tab. 1. Ausgewählte Eigenschaften von L-PLA, DL-PLA und Copolymeren von DL-PLA und Polyglykolsäure (PGA).<sup>[34]</sup>

Polymer	Schmelzpunkt / °C	Glasübergangstemperatur / °C	E-Modul / Gpa	Abbauraten / Monate
L-PLA	173–178	60–65	2.7	>24
DL-PLA	amorph	55–60	1.9	12–16
DL-PLA/PGA (75/25 %)	amorph	50–55	2.0	4–5
DL-PLA/PGA (50/50 %)	amorph	45–50	2.0	1–2

### Stereochemie Lactid

Dilactid besitzt zwei Stereozentren und kann als L-Lactid, D-Lactid, der racematischen Mischung (mit dem Namen *rac*-Lactid) oder *meso*-Lactid vorliegen, wie in Abbildung 6 sterisch dargestellt ist.<sup>[35]</sup>

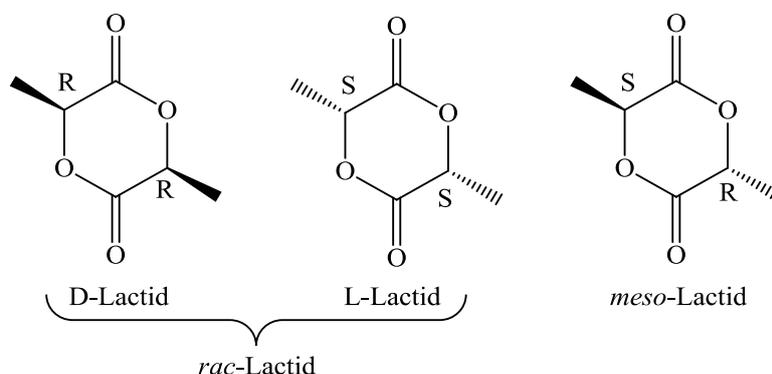


Abb. 6. Strukturen von *meso*- und *rac*-Lactid.<sup>[35]</sup>

Polylactid kann, je nach Polymerisationsmechanismus und verwendetem Monomer, unterschiedliche Mikrostrukturen (Konformere) wie in Abbildung 7 gezeigt (ataktisch, isotaktisch, syndiotaktisch und heterotaktisch) ausbilden.<sup>[36]</sup>

Diese Mikrostruktur besitzt einen entscheidenden Einfluss auf die

Polymereigenschaften, wie am Beispiel von Implantaten bereits berichtet wurde.<sup>[37]</sup> Die Konfiguration der Methylkohlenstoffgruppe ist bei ataktischem PLA statistisch verteilt und besitzt keine feste Abfolge. Zu isotaktischem Polylactid zählen nicht allein reine L-PLA und D-PLA, sondern auch Stereokomplexe oder Stereoblockpolymere, bei denen sich isotaktische Einheiten unterschiedlicher Konfiguration abwechseln. Syndiotaktische Polymere bilden alternierende und heterotaktische doppelt alternierende Stereozentren.<sup>[35]</sup>

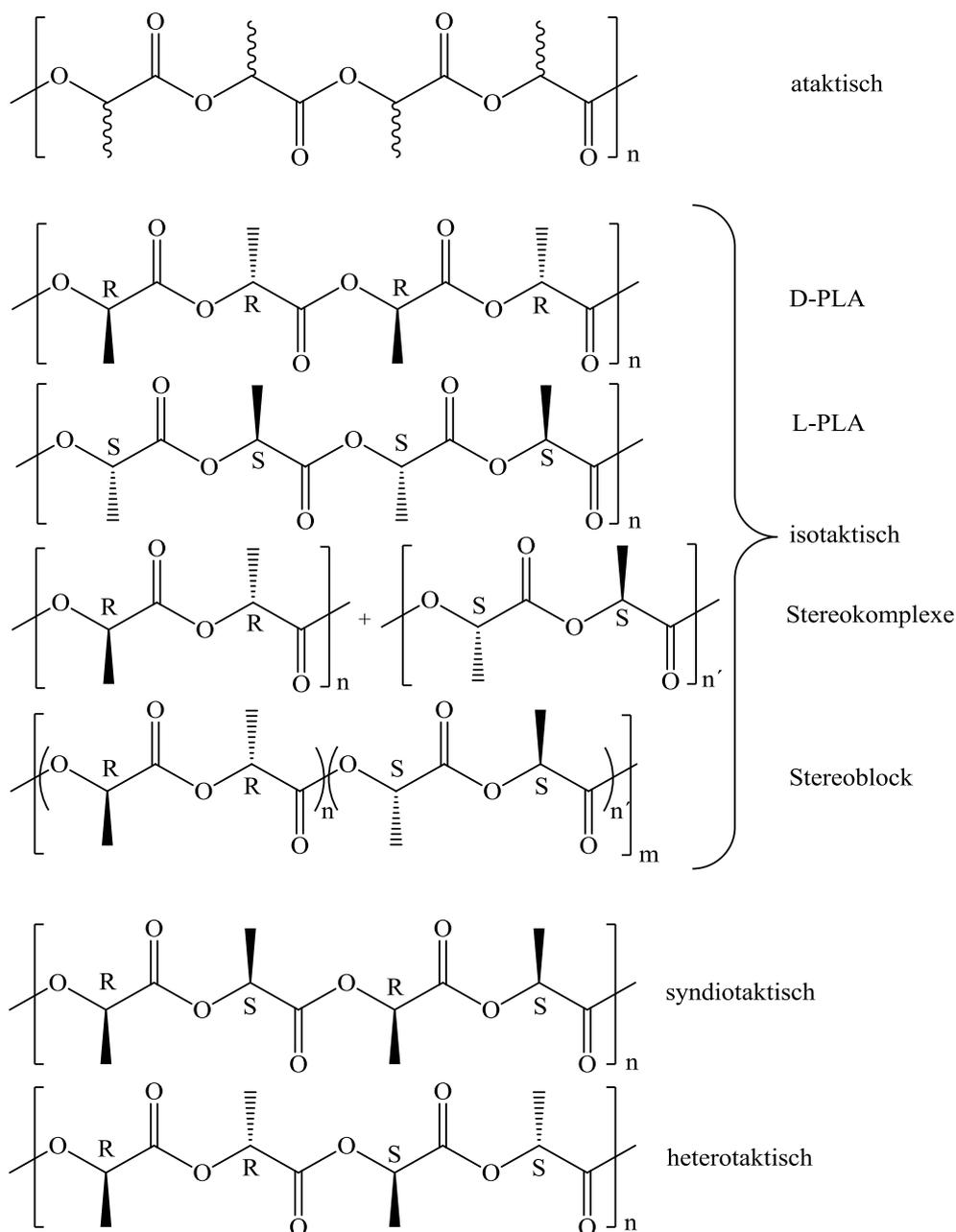


Abb. 7. Mögliche Stereoisomere von PLA.<sup>[35]</sup>

Munson et al. zeigte im Jahr 2002, dass sich über homoentkoppelte  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie die Taktizität der Polymere bestimmen lässt.<sup>[38]</sup> Ein Maß für die Taktizität eines Polymer wird über die *racemische* oder *meso*-Verknüpfung aus den  $^1\text{H}$ -NMR-Daten bestimmt und über die Werte  $P_r$  und  $P_m$  wiedergegeben.<sup>[39]</sup> Bei der Polymerisation von *rac*-Lactid oder *meso*-Lactid beschreibt ein  $P_r$  bzw.  $P_m$  Wert von 0.5 ein vollständig ataktisches Polymer. Bei der Polymerisation von *meso*-Lactid wird ein perfekt syndiotaktisches Polymer erhalten, wenn der Wert  $P_r = 1.0$  bzw.  $P_m = 0.0$  ist, während ein rein heterotaktisches Polymer bei einem Wert  $P_r = 0.0$  bzw.  $P_m = 1.0$  vorliegt. Bei der Polymerisation von *rac*-Lactid beschreibt ein Wert  $P_r = 0.0$  oder  $P_m = 1.0$  ein perfekt isotaktisches Polymer, dagegen liefert ein Wert  $P_r = 1.0$  oder  $P_m = 0.0$  ein vollständig heterotaktisches Polymer.<sup>[40]</sup>

Tab. 2. Taktizität der Lactid-Polymere.

<b>Polymer</b>	$P_r = 0.0$	$P_r = 0.5$	$P_r = 1.0$	$P_m = 0.0$	$P_m = 0.5$	$P_m = 1.0$
<b><i>rac</i>-Lactid</b>	iso-taktisch	ataktisch	hetero-taktisch	hetero-taktisch	ataktisch	iso-taktisch
<b><i>meso</i>-Lactid</b>	hetero-taktisch	ataktisch	syndio-taktisch	syndio-taktisch	ataktisch	hetero-taktisch

### Mechanismen in der Lactidpolymerisation

Für die ringöffnende Polymerisation von Lactid sind zwei vorwiegende Mechanismen zu nennen: der Koordinations-Insertions Mechanismus und der aktivierte Monomer-Mechanismus (Abbildung 8).<sup>[41]</sup> Der Koordinations-Insertions Mechanismus (CIM) wurde bereits durch theoretische Rechnungen an *Single-Site*  $\beta$ -Diketiminat-Metallkomplexen und durch experimentelle Analysen der Endgruppen des erhaltenen Polymers bewiesen.<sup>[42]</sup> Das Lactidmonomer wird durch die Koordination an das Lewis-saure Metallzentrum aktiviert und anschließend von der Metallalkoxid oder Amidgruppe angegriffen. Im Übergangszustand wird die Acylbindung des Lactidmonomers geöffnet und

ein neues Metallalkoxid mit Ester- oder Amidgruppen am Polymerkettenende wird gebildet. Weitere Lactidmonomere können erneut in die Metallalkoxid-Bindung insertieren. Der aktivierte Monomer-Mechanismus (AMM) ist in Abbildung 8 mit der Aktivierung des Lactidmonomers über nucleophile Substrate, wie z. B. heterocyclische Carbene, dargestellt. Die Acyl-Bindung des Lactidrings wird gespalten, wobei der zugeführte Alkohol das aktivierte Lactidmonomer angreift und sich als entsprechende Estergruppen am Polymerkettenende wiederfindet.<sup>[41]</sup>

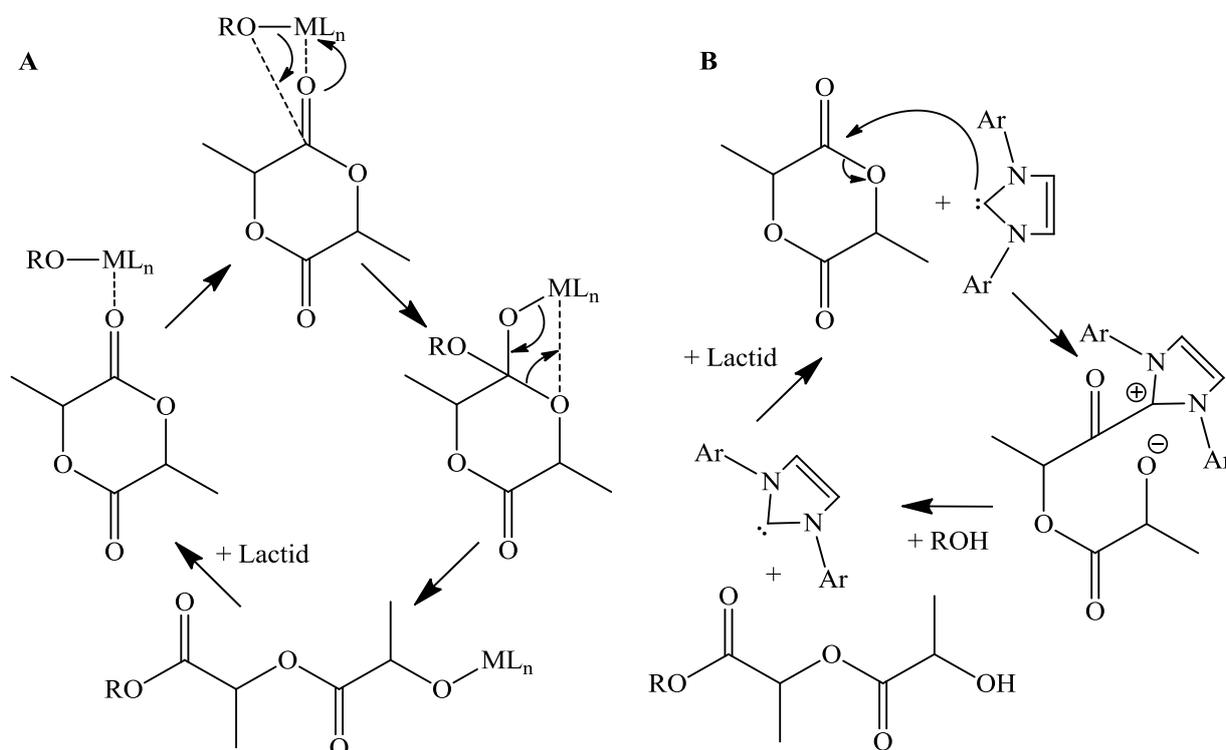


Abb. 8. Koordinations-Insertions Mechanismus (A) und aktivierter Monomer-Mechanismus (B).<sup>[41]</sup>

Neben den beiden genannten Mechanismen sind zudem zwei weitere Polymerisationsmechanismen, die anionische Polymerisation und die kationische Polymerisation, zu erwähnen. Bei der anionischen Polymerisation greift das Nucleophil das Carbonyl-Kohlenstoffatom an, wodurch sich der Ring öffnet. Nachteile des anionischen Mechanismus sind sogenannte *Backbiting*-Reaktionen des Kettenendes, die auch als inter- und intramolekulare Umesterungsreaktionen bekannt sind und die zu zyklischen Oligomeren führen.

Die kationische Polymerisation spielt eine weniger relevante Rolle und wurde bis heute nur mit Trifluormethansulfonsäure und Methyltrifluormethansulfonsäure als Initiatoren nachgewiesen.<sup>[43]</sup> Der Mechanismus startet mit der Übertragung der elektrophilen Methylgruppe auf ein nucleophiles Sauerstoffatom des Lactids. Das Triflatanion öffnet den Ring unter Bildung einer Triflatesterendgruppe, die wiederum mit einem zweiten Lactid zu einem offenen, positiv geladenen Lactid reagiert. Anschließend öffnet das Triflatanion erneut den positiv geladenen Ring und das Kettenwachstum setzt sich fort, sodass die gesamte Polymerisation über Triflatesterendgruppen und nicht über freie Carbeniumionen verläuft.<sup>[44]</sup> Die Mechanismen der kationischen und anionischen Polymerisation sind in Abbildung 9 dargestellt.

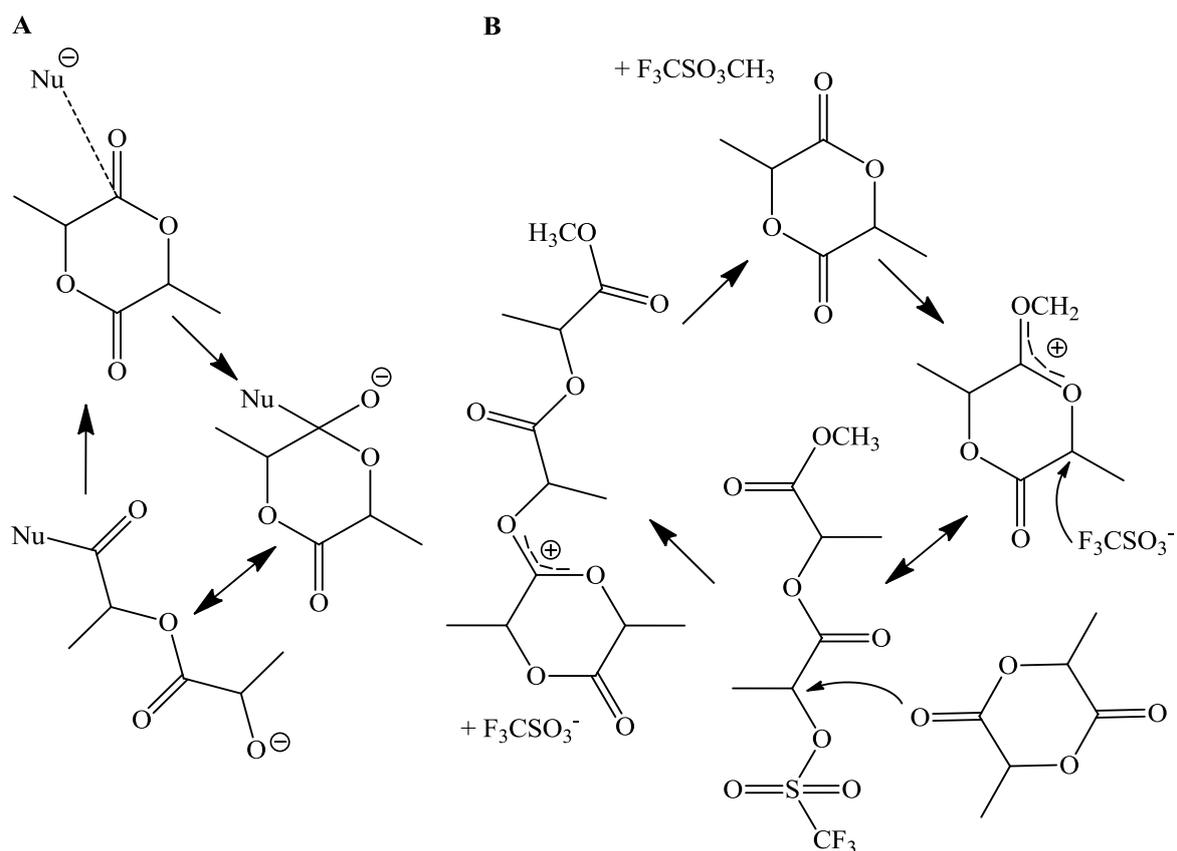


Abb. 9. Anionischer (A) und kationischer (B) Polymerisationsmechanismus.<sup>[44]</sup>

## 2.2 Literaturübersicht: Katalysatoren in der Lactidpolymerisation

Der industriell verwendete Zinnkatalysator Sn(II)ethylhexanoat ( $\text{SnOct}_2$ ) bietet in Gegenwart von Alkoholen als Co-Katalysator bei der Polymerisation von Lactid den entscheidenden Vorteil einer hohen Aktivität. Zudem ermöglicht er die Bildung von PLA mit hohem Molekulargewicht.<sup>[30]</sup> Es wird davon ausgegangen, dass  $\text{SnOct}_2$  *in situ* mit einem Alkohol Zinnalkoxide bildet und über den Koordinations-Insertions Mechanismus Lactid polymerisiert.<sup>[45]</sup> Zu den hohen Aktivitäten und Molekulargewichten bietet  $\text{SnOct}_2$  den weiteren Vorteil, dass er als Konservierungsmittel von der *American FDA (Food and Drug Administration)* zugelassen ist.<sup>[46]</sup> Erwartungsgemäß für Zinnverbindungen fungiert  $\text{SnOct}_2$  zytotoxisch, beeinträchtigt das Wachstum der Mikroorganismen und erhöht dadurch die Haltbarkeit der Lebensmittel. Durch die planmäßige Produktion von mehreren hunderttausend Tonnen Polylactid im Jahr wird die Akkumulation von Zinn über die Freisetzung steigender Mengen toxischem Katalysator ( $\text{SnOct}_2$ ) in die Umwelt, sowie über medizinische und pharmazeutische Anwendungen in den menschlichen Körper befürchtet.<sup>[47]</sup>

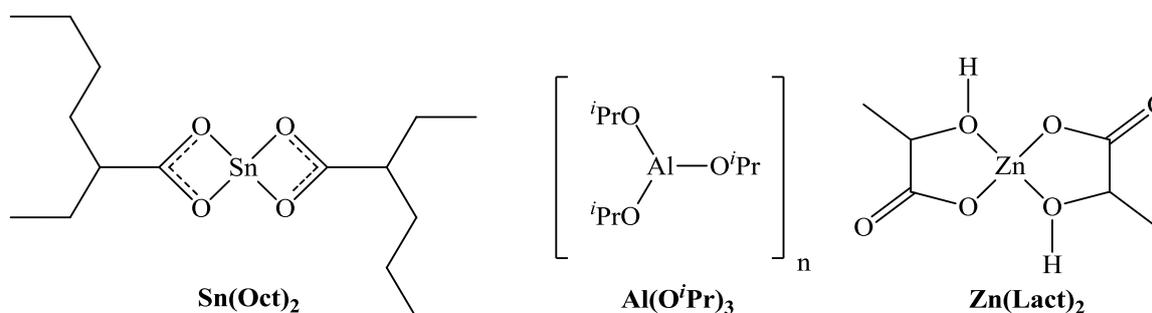


Abb. 10. Zinnoctanoat, Triisopropoxyaluminium und Zinklactat.

Aus diesem Grund wurde nach unbedenklichen, kostengünstigen und hoch aktiven Katalysatoren in der ringöffnenden Polymerisation von Lactid geforscht, wobei ausgewählte Beispiele, die kursiv und fett nummeriert wurden, kurz beschrieben werden. In der lösungsfreien Polymerisation von L-Lactid wurden ausgiebig von Kricheldorf et al. bei 120 °C, 150 °C und 180 °C die Polymerisationsaktivitäten unterschiedlicher Metallverbindungen analysiert.

Dazu zählen Metalloxide wie z. B. MgO, ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (**1–3**), als auch verschiedene Metallcarbonate wie z. B. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, PbCO<sub>3</sub> (**4–6**), Natrium-, und Bariumacetate (**7** und **8**), Natrium-, Antimon-, und Bismuthoctanoat (**9–11**), Magnesium-, Calcium-, und Zinkstearat (**12–14**)<sup>[48]</sup> oder weitere Zinksalze.<sup>[49]</sup> ZnBr<sub>2</sub> oder Zinklactat (**15** und **16**)<sup>[50]</sup> sowie MnCl<sub>2</sub>, Manganlactat oder Manganacetat (**17–19**)<sup>[51]</sup> oder viele weitere Metallsalze wurden ebenfalls als Katalysatoren in der Polymerisation bei erhöhten Temperaturen ohne Lösungsmittel untersucht.<sup>[41]</sup> Grundsätzlich ist zu erwähnen, dass die Polymerisationsaktivitäten sehr temperaturabhängig sind. Dies ist am prozentualen Umsatz von MgO **1a–c** (**1a** 120 °C: 22 %; **1b** 150 °C: 71 %; **1c** 180 °C: 91 %) bei der Polymerisation über 48 h über unterschiedliche Temperaturen verdeutlicht, sodass die Katalysatoren in der Tabelle 3 vorwiegend bei einer Polymerisationstemperatur von 150 °C ohne Lösungsmittel miteinander verglichen wurden.

Tab. 3. Ausgewählte Polymerisationskatalysatoren und ihre Polymerisationsaktivität bei erhöhten Temperaturen.

Ligand -Typ	Metall / funktionelle Gruppe	Lacton	[L]/[K]	Temp. / °C	Zeit / min	Um. / %
<b>1a</b>	MgO	L-Lactid	100	120	2880	22 <sup>[48]</sup>
<b>1b</b>	MgO	L-Lactid	100	150	2880	71 <sup>[48]</sup>
<b>1c</b>	MgO	L-Lactid	100	180	2880	91 <sup>[48]</sup>
<b>2</b>	ZnO	L-Lactid	100	150	2880	90 <sup>[48]</sup>
<b>3</b>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	L-Lactid	100	150	2880	21 <sup>[48]</sup>
<b>4</b>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	L-Lactid	100	150	2880	92 <sup>[48]</sup>
<b>5</b>	CaCO <sub>3</sub>	L-Lactid	100	150	2880	0 <sup>[48]</sup>
<b>6</b>	PbCO <sub>3</sub>	L-Lactid	100	150	2880	92 <sup>[48]</sup>
<b>7</b>	Na Acetat	L-Lactid	100	150	2880	95 <sup>[48]</sup>
<b>8</b>	Ba Acetat	L-Lactid	100	150	2880	41 <sup>[48]</sup>
<b>9</b>	Na Octanoat	L-Lactid	100	150	2880	96 <sup>[48]</sup>
<b>10</b>	Sb Octanoat	L-Lactid	100	150	2880	94 <sup>[48]</sup>
<b>11</b>	Bi Octanoat	L-Lactid	100	150	2880	96 <sup>[48]</sup>
<b>12</b>	Mg Stearat	L-Lactid	100	150	2880	87 <sup>[48]</sup>
<b>13</b>	Ca Stearat	L-Lactid	100	150	2880	93 <sup>[48]</sup>
<b>14a</b>	Zn Stearat	L-Lactid	100	150	2880	96 <sup>[48]</sup>
<b>14b</b>	Zn Stearat	L-Lactid	1000	150	2880	86 <sup>[50]</sup>
<b>15</b>	ZnBr <sub>2</sub>	L-Lactid	500	150	5760	90 <sup>[50]</sup>
<b>16</b>	Zn Lactat	L-Lactid	500	150	5760	91 <sup>[50]</sup>
<b>17</b>	MnCl <sub>2</sub>	L-Lactid	500	150	11520	61 <sup>[51]</sup>
<b>18</b>	Mn Lactat	L-Lactid	500	150	11520	90 <sup>[51]</sup>
<b>19</b>	Mn Acetat	L-Lactid	500	150	11520	87 <sup>[51]</sup>
<b>20</b>	Sn Octanoat	L-Lactid	100	180	720	91 <sup>[48]</sup>

[L]/[K] = Lactid/Katalysator-Verhältnis; Temp. = Temperatur; Um. = Umsatz

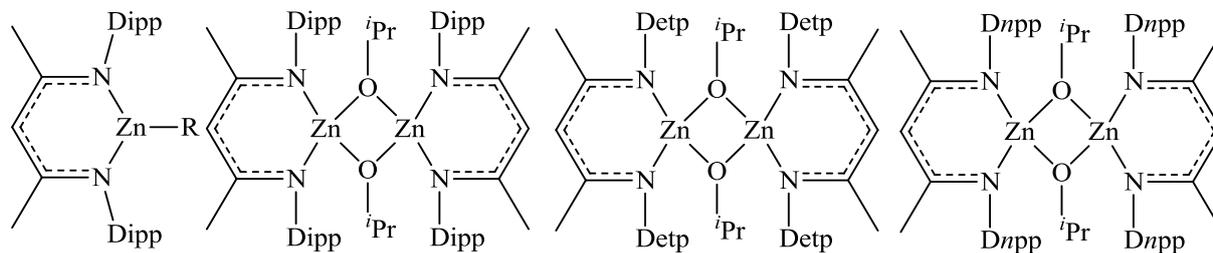
Beispielhaft zeigen unbedenkliche Zinkverbindungen wie Zinkoxid **2** und Zinkstearat **14** höhere katalytische Aktivitäten in der ringöffnenden Polymerisation von Lactid, die bei 150 °C innerhalb von 48 h 100 Äquivalente L-Lactid zu Polylactid (**2**: 90 %; **14** 96 %) umsetzen.<sup>[48]</sup> Im Vergleich dazu polymerisiert der industrielle Katalysator SnOct<sub>2</sub> **20** 100 Äquivalente L-Lactid innerhalb von 12 h bei 180 °C zu 91 % zu Polylactid.<sup>[48]</sup> Zinklactat **16** wird als Katalysator nur begrenzt industriell eingesetzt,<sup>[35]</sup> der 500 Äquivalente Lactid zu Polylactid bei 150 °C innerhalb von 96 h zu 91 % umsetzt. Weitere relativ

einfache Katalysatoren sind Aluminiumalkoxide, wie  $[\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3]$  in Toluol<sup>[52]</sup> / THF<sup>[53]</sup> oder Dialkylaluminiummonoalkoxide  $[\text{R}_2\text{AlOR}]$ ,<sup>[54]</sup> die weniger toxisch sind als Zinn, jedoch nicht zum menschlichen Stoffwechselprozess gehören und unter Verdacht stehen, Alzheimer-Erkrankungen zu fördern.<sup>[47]</sup> Einfache Metallalkoxide wie z. B.  $\text{LiO}^i\text{Bu}$  polymerisieren in 1 h bei Raumtemperatur in THF 400 Äquivalente *rac*-Lactid (80 % Umsatz),<sup>[55]</sup> während  $\text{KO}^i\text{Bu}$  in Toluol 100 Äquivalente L-Lactid mit Umsätzen von 92 % zu Polylactid polymerisiert.<sup>[56]</sup> Die hohe Basizität der ionischen Spezies führen jedoch zu unerwünschten Nebenreaktionen, wie z. B. Epimerisierungsreaktionen, wobei eine Konfigurationsumkehr an einem asymmetrischen Kohlenstoffatom des Lactids stattfindet.<sup>[57]</sup> Beispielhaft sei zum Katalysator  $\text{KO}^i\text{BU}$  noch erwähnt, dass in Gegenwart von Co-Katalysatoren wie 18-Krone-6 engere Molekulargewichtsverteilungen erzielt werden. Die Polymerisationsgeschwindigkeit wird in Gegenwart von 18-Krone-6 leicht gesenkt und in 1 h werden 91 Äquivalente L-Lactid mit 72 % Umsatz zu Polylactid mit einem relativ schmalen Polydispersitätsindex ( $\text{PDI} = 1.5$ ) polymerisiert.<sup>[58]</sup> Um jedoch Lactid kontrolliert zu polymerisieren und den Nebenreaktionen aus dem Wege zu gehen, haben sich viele Arbeitskreise mit unterschiedlichen maßgeschneiderten Katalysatorsystemen für die ringöffnende Polymerisation von Lactid beschäftigt,<sup>[59]</sup> da entsprechende *Single-Site* Metallkatalysatoren, z. B. in der Olefin-Polymerisation über die Ziegler-Natta-Katalyse, bereits erfolgreich angewendet wurden.<sup>[60]</sup>

**Ausgewählte *Single-Site* Katalysatoren für die Lactidpolymerisation**

Den Durchbruch in der Lactidpolymerisation erzielte Coates et al. mit den vorgestellten  $\beta$ -Diketiminat-Zinkkomplexen des Typs  $[\text{HC}(\text{C}(\text{Me})\text{NR}^1)_2\text{ZnR}]_2$  ( $\text{L}^2$ :  $\text{R}^1 = \text{Dipp} = 2,6$  di-*iso*-propylphenyl). Nachfolgend werden ausgewählte hochaktive Katalysatoren diskutiert, die in den Abbildungen 11–17 dargestellt sind.  $\beta$ -Diketiminat-Zinkethyl **21** oder  $\beta$ -Diketiminat-Zinkamid **22** zeigen nur sehr geringe Polymerisationsaktivitäten,<sup>[61]</sup> während bahnbrechende Lactid-Polymerisationsaktivitäten mit dem  $\beta$ -Diketiminat-Zinkalkoxidkomplex **23**, einem schwach-gebundenem Dimer mit entsprechender Alkoxid-Initierungsgruppe erzielt wurde, die sich nach der Koordinations-Insertionspolymerisation am Polymerkettenende befinden.<sup>[62]</sup> Coates et al. konnte zudem in der Lactonpolymerisation zeigen, dass stärker gebundene dimere  $\beta$ -Diketiminat-Zinkalkoxidkomplexe geringere Polymerisationsaktivitäten aufweisen.<sup>[63]</sup> Komplex **23** kann durch die Umsetzung von **22** mit *iso*-Propanol in Ausbeuten von 54 % hergestellt werden. Der auskristallisierte dimere  $\beta$ -Diketiminat-Zinkalkoxidkomplex **23** polymerisiert bei 20 °C innerhalb von 20 min 200 Äquivalente *rac*-Lactid zu Polylactid. Zudem wurden stereokontrollierte heterotaktisch angereicherte Polymere ( $P_r = 0.9$ ) erhalten. Wird die Temperatur auf 0 °C erniedrigt, werden höhere Heterotaktizitäten ( $P_r = 0.94$ ) bei entsprechend längeren Polymerisationszeiten von 2 h erzielt.<sup>[62]</sup> Wird das aktive Zinkatom durch den Liganden weniger sterisch abgeschirmt, wie in Komplex **24** mit einem 2,6 diethylphenylsubstituenten (Detp), anstatt des Dipp-Liganden, erhöht sich zum einen die Polymerisationszeit bei Raumtemperatur signifikant auf 8 h, während die Heterotaktizität ( $P_r = 0.79$ ) sinkt. Analoge Ergebnisse wurden mit dem 2,6 di-*n*-propylphenylrest (Dnpp) **25** mit Polymerisationszeiten von bis zu 19 h und noch geringerer Heterotaktizität ( $P_r = 0.76$ ) erzielt.<sup>[61]</sup> Nachfolgend an diesen Ergebnissen wurden weitere vergleichbare sterisch abgeschirmte Metallkomplexe mit initiierender Alkoxidgruppe am Metall entwickelt, um über

den Koordinations–Insertions Mechanismus kontrolliert *rac*–Lactid zu polymerisieren.



21 R = Et

23

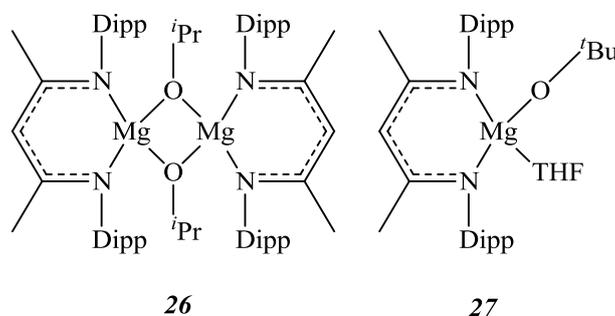
24

25

22 R = N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> Dipp = 2,6 di-*iso*-propylphenyl; Detp = 2,6 di-ethylphenyl; Dnpp = 2,6 di-*n*-propylphenyl

Abb. 11.  $\beta$ -Diketiminat–Zinkkomplexe.

Der dimere Dipp–funktionalisierte  $\beta$ -Diketiminat–Magnesiumalkoxidkomplex **26** verkürzt im Vergleich zum Zinkalkoxidkomplex **23** die Polymerisationszeit auf 2 min, senkte jedoch die Stereokontrolle, wodurch ataktische Polymere erhalten wurden.<sup>[61]</sup> Chisholm et al. synthetisierte ein analog monomeren  $\beta$ -Diketiminat–Magnesiumalkoxidkomplex mit koordiniertem THF **27**.<sup>[64]</sup> Der Komplex **27** erzielte vergleichbare Polymerisationsaktivitäten wie die dimere Verbindung **26**.<sup>[65]</sup> Es wurde zudem berichtet, dass die Stereoselektivitäten und Polymerisationsaktivitäten lösungsmittelabhängig sind, da der Komplex **27** im Lösungsmittel THF binnen 5 min zu heterotaktisch angereichertem Polylactid ( $P_r = 0.9$ ) polymerisiert, während in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> höhere Anteile an ataktischem Polymer gebildet wurden.<sup>[65]</sup>



26

27

Abb. 12.  $\beta$ -Diketiminat–Magnesiumkomplexe.

Tab. 4. Ausgewählte  $\beta$ -Diketiminat–Metallkomplexe mit ihrer Polymerisationsaktivität in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Ligand–Typ	Metall / funktionelle Gruppe	Lacton	[L]/[K]	Temp. / °C	Zeit / min	$P_r$	Um. / %
<b>21</b>	ZnEt	<i>rac</i> -Lactid	200	20	1200	–	97 <sup>[61]</sup>
<b>22</b>	ZnN(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<i>rac</i> -Lactid	200	20	600	–	97 <sup>[61]</sup>
<b>23a</b>	ZnO- <i>iso</i> -propyl	<i>rac</i> -Lactid	200	20	20	0.9	95 <sup>[62]</sup>
<b>23b</b>	ZnO- <i>iso</i> -propyl	<i>rac</i> -Lactid	200	0	120	0.94	95 <sup>[62]</sup>
<b>24</b>	ZnO- <i>iso</i> -propyl	<i>rac</i> -Lactid	200	20	480	0.79	97 <sup>[61]</sup>
<b>25</b>	ZnO- <i>iso</i> -propyl	<i>rac</i> -Lactid	200	20	1140	0.76	97 <sup>[61]</sup>
<b>26</b>	MgO- <i>iso</i> -propyl	<i>rac</i> -Lactid	200	20	2	ataktisch	99 <sup>[61]</sup>
<b>27a</b>	MgO- <i>t</i> -butyl (THF)	<i>rac</i> -Lactid	100	20	2	–	97 <sup>[65]</sup>
<b>27b</b>	MgO- <i>t</i> -butyl (THF)	<i>rac</i> -Lactid (in THF)	100	20	5	0.90	97 <sup>[65]</sup>
<b>28</b>	CaN(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (THF)	<i>rac</i> -Lactid (in THF)	200	20	120	ataktisch	97 <sup>[66]</sup>
<b>29</b>	FeO- <i>t</i> -butyl (Toluol)	<i>rac</i> -Lactid	100	20	20	ataktisch	94 <sup>[67]</sup>
<b>30</b>	ZnN(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<i>rac</i> -Lactid	100	20	10	ataktisch	85 <sup>[68]</sup>
<b>31</b>	ZnN(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<i>rac</i> -Lactid	100	vergleichbare Polymerisations– ergebnisse zu Komplex <b>22</b> <sup>[69]</sup>			
<b>32a</b>	ZnO- <i>iso</i> -propyl	<i>rac</i> -Lactid	100	20	3	0.59	95 <sup>[69]</sup>
<b>32b</b>	ZnO- <i>iso</i> -propyl	<i>rac</i> -Lactid (in THF)	100	20	10	0.67	91 <sup>[69]</sup>
<b>33a</b>	MgO- <i>t</i> -butyl	<i>rac</i> -Lactid	100	20	20	0.49	91 <sup>[69]</sup>
<b>33b</b>	MgO- <i>t</i> -butyl	<i>rac</i> -Lactid (in THF)	100	20	90	0.85	90 <sup>[69]</sup>

[L]/[K] = Lactid/Katalysator–Verhältnis; Temp. = Temperatur; Um. = Umsatz

Der Metalleinfluss auf die Polymerisationsaktivität veranlasste Chisholm et al., verschiedene Metallkomplexe wie den monomeren, THF–stabilisierten  $\beta$ -Diketiminat–Calciumamidkomplex **28** zu synthetisieren und in der Polymerisation von Lactid zu untersuchen.<sup>[66]</sup> NMR–Studien belegten, dass der Komplex **28** in Toluol ein Gleichgewicht zwischen verschiedenen Spezies bildet und *rac*-Lactid in THF bei Raumtemperatur innerhalb von 2 h zu ataktischem PLA polymerisiert.<sup>[66]</sup> Der  $\beta$ -Diketiminat–Eisenalkoxidkomplex **29** von Gibson et al. polymerisierte 100 Äquivalente Lactid innerhalb von 20 min ebenfalls zu

ataktischem Polylactid. Im Anschluss an die THF koordinierten  $\beta$ -Diketiminatkomplexe **27** und **28** wurden die  $\beta$ -Diketiminatliganden mit zusätzlich donierenden Ethergruppen modifiziert und der Einfluss der zusätzlichen Ether-Donorfunktion hinsichtlich der Polymerisationsaktivitäten und Taktizitäten der erhaltenen Polymere untersucht. Der monomere Zinkamidkomplex **30** polymerisiert innerhalb von 10 min 100 Äquivalente *rac*-Lactid zu Polylactid ohne Stereokontrolle des Polymers.<sup>[68]</sup> Chisholm et al. vermutete, dass die Ethergruppe des Komplexes in Lösung dissoziiert und daher kein Einfluss auf die Stereoselektivität der Polymere hat. Er bestimmte mit dem monomeren Zinkamidkomplex **31**, bei dem die Ethergruppen in der Kristallstruktur nicht zum Zinkatom binden, vergleichbare Polymerisationsaktivitäten wie für den monomeren Zinkamidkomplex **22**.<sup>[69]</sup> Für den Zinkalkoxidkomplex **32** konnte dagegen keine Aussagen zur Koordination der Ethergruppen getroffen werden, da keine Kristallstruktur bestimmt wurde. Der Komplex **32** polymerisiert 100 Äquivalente *rac*-Lactid innerhalb von 3 min zu Polylactid ( $P_r = 0.59$ ), wobei die Polymerisationsaktivität analog zu den einfachen  $\beta$ -Diketiminatkomplexen **22** und **23** von  $N(\text{SiMe}_3)_2$  zu  $O^i\text{Pr}$  zunimmt. Der Komplex **32** erzielte wiederum in THF leicht höhere Heterotaktizitäten ( $P_r = 0.67$ ). Der Magnesiumalkoxidkomplex **33** liegt dimer in der Kristallstruktur vor und die Ethergruppen binden ebenfalls nicht zum Magnesiumatom. Der Komplex **33** polymerisiert im Vergleich zum Zinkalkoxidkomplex **32** langsamer zu ataktischem ( $P_r = 0.49$ ) Polylactid, während in THF mit dem Komplex **33** wiederum heterotaktisch angereicherte ( $P_r = 0.85$ ) Polymere werden.<sup>[69]</sup> Vergleichbare Komplexe mit einer Alkoxid-Initiierungsgruppe zeigten, dass die Aktivität mit der Elektropositivität des Metalls ansteigt ( $\text{Mg} > \text{Zn} \approx \text{Fe}$ ). Calciumkomplexe wurden nur mit Amingruppen synthetisiert. Die Ergebnisse zeigen sehr gut, dass die Stereoselektivität des Polymers und die Polymerisationsaktivität vom Ligandendesign vom Metall, der

Initiierungsgruppe, der monomeren/dimeren Form, dem Lösungsmittel und den Polymerisationstemperaturen beeinflusst werden.

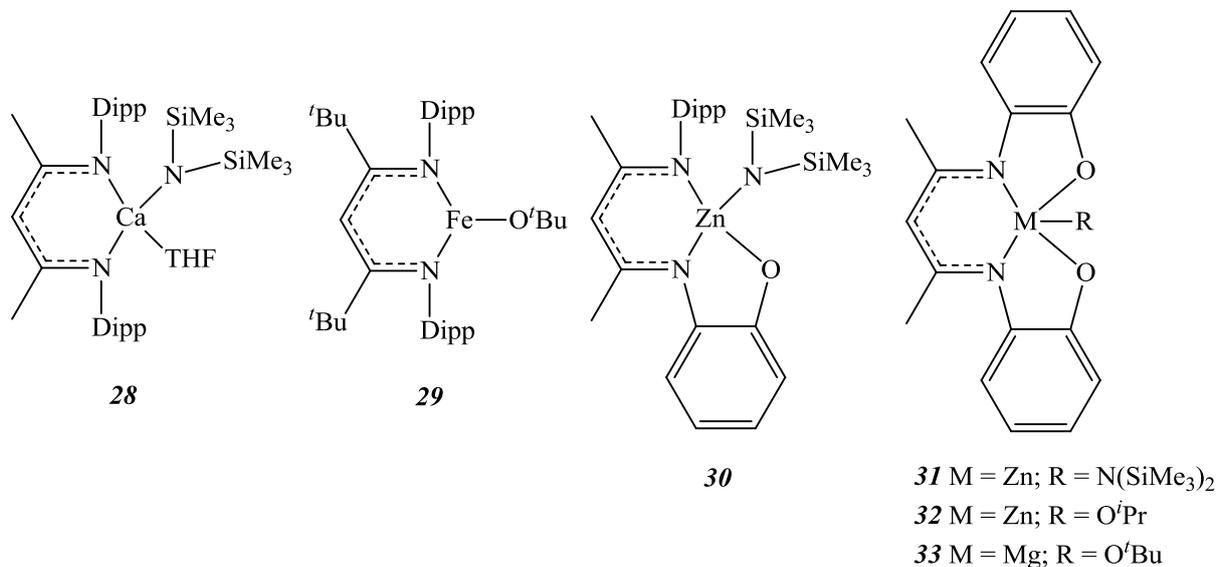


Abb. 13.  $\beta$ -Diketiminat funktionalisierte Calcium-, Eisen-, Zink- und Magnesiumkomplexe.

Erwähnenswert ist, dass diese Komplexe ebenfalls sehr vielversprechende Katalysatoren für die Copolymerisation von CO<sub>2</sub> und Epoxiden sind.<sup>[62,70–73]</sup>

Hill et al. synthetisierte den Bis(phosphinimino)methanid-Calciumalkoxidkomplex **34**<sup>[74]</sup> und Calciumamidkomplex **35**.<sup>[75]</sup> Anschließend wurden die in Abbildung 14 dargestellten Komplexe in der Polymerisation von *rac*-Lactid untersucht. Der Calciumalkoxidkomplex **34** zeigte nur katalytische Aktivitäten bei 70 °C in Toluol und setzte 100 Äquivalente *rac*-Lactid zu 95 % innerhalb von 2 h zu Polylactid um.<sup>[74]</sup> Der Calciumamidkomplex **35** hingegen zeigte in THF bei Raumtemperatur vollständige Umsetzungen von 200 Äquivalenten Lactid zu Polylactid in weniger als 1 min. Der vorgestellte Bis(phosphinimino)methanid-Calciumkomplex **35** mit Amid-Initiierungsgruppe zeigte im Gegensatz zu den  $\beta$ -Diketiminatkomplexen höhere Aktivitäten, als der entsprechende Calciumalkoxidkomplex **34**. Für beide Komplexe wurden keine Stereoselektivitäten des Polylactids bestimmt.<sup>[75]</sup>

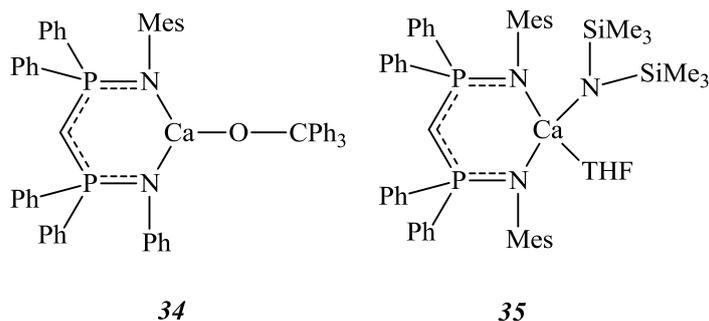


Abb. 14. Bis(phosphinimino)methanid–Calciumkomplexe **34** und **35**.

Ebenfalls wurden auch N–heterozyklische Carbenkomplexe mit Zink synthetisiert und in der ringöffnenden Polymerisation von *rac*–Lactid untersucht.<sup>[76]</sup> Funktionelle Gruppen und das Lactid/Katalysator–Verhältnis [L/K] bei der Lactidpolymerisation wurde zudem ausgiebig variiert.<sup>[77]</sup> Der Carbenkomplex **36** polymerisiert innerhalb von 20 min 130 Äquivalente *rac*–Lactid zu Polylactid mit einer Präferenz zur Bildung von Polymeren mit Heterotaktizität ( $P_r = 0.6$ ).

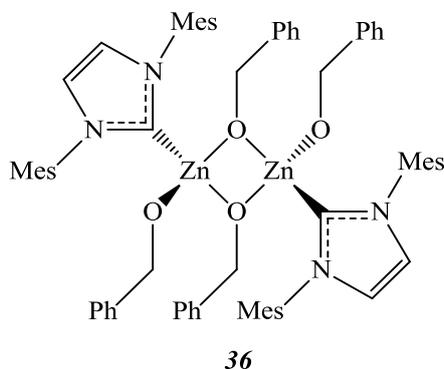


Abb. 15. N–heterozyklische Carbenkomplexe mit Zink.

[NO]–chelatisierende–Aluminium–Salen–<sup>[78–85]</sup> oder Aluminium–,<sup>[86,87]</sup> sowie Zirkon– und Hafniumsalankomplexe<sup>[88]</sup> wurden berichtet und in der ringöffnenden Polymerisation von Lactid untersucht. Diese Komplexe, wie z. B. der Salen–Aluminiummethoxidkomplex **37**, zeigten nur moderate Polymerisationsgeschwindigkeiten bei 70 °C in Toluol nach mehreren Stunden bis Tagen. Feijen et al. stellte jedoch beim Salen–Aluminium–isopropoxydkomplex **38** fest, dass 62 Äquivalente *rac*–Lactid innerhalb von 12

Tagen zu hochreinem isotaktischen Polylactid ( $P_r = 0.07$ ) in 85 % Ausbeute polymerisiert werden.<sup>[89]</sup> Monometallische Aluminiummethylsalan Komplexe **39** wurde von Feijen et al. hergestellt,<sup>[86]</sup> während Wang et al. dimetallische Aluminiummethyl-Salan Komplexe mit Propyl-*Spacer* **40** synthetisierte. Der monometallische Aluminium-Salan Komplex **39** polymerisiert innerhalb von 10 h in Gegenwart von *Iso*-propanol in Toluol bei 70 °C 49.9 Äquivalente *rac*-Lactid zu weniger isotaktisch-angereichertem Polylactid ( $P_r = 0.34$ ). Unter ähnlichen Bedingungen polymerisiert der bimetallische Komplex **40** mit zwei Äquivalenten *Iso*-propanol 100 Äquivalente *rac*-Lactid innerhalb von 18 h zu annähernd ataktischem Polylactid ( $P_r = 0.43$ ), sodass große kooperative Effekte beim bimetallischen Komplex **40** im Vergleich mit Komplex **39** ausgeschlossen werden können.<sup>[90]</sup>

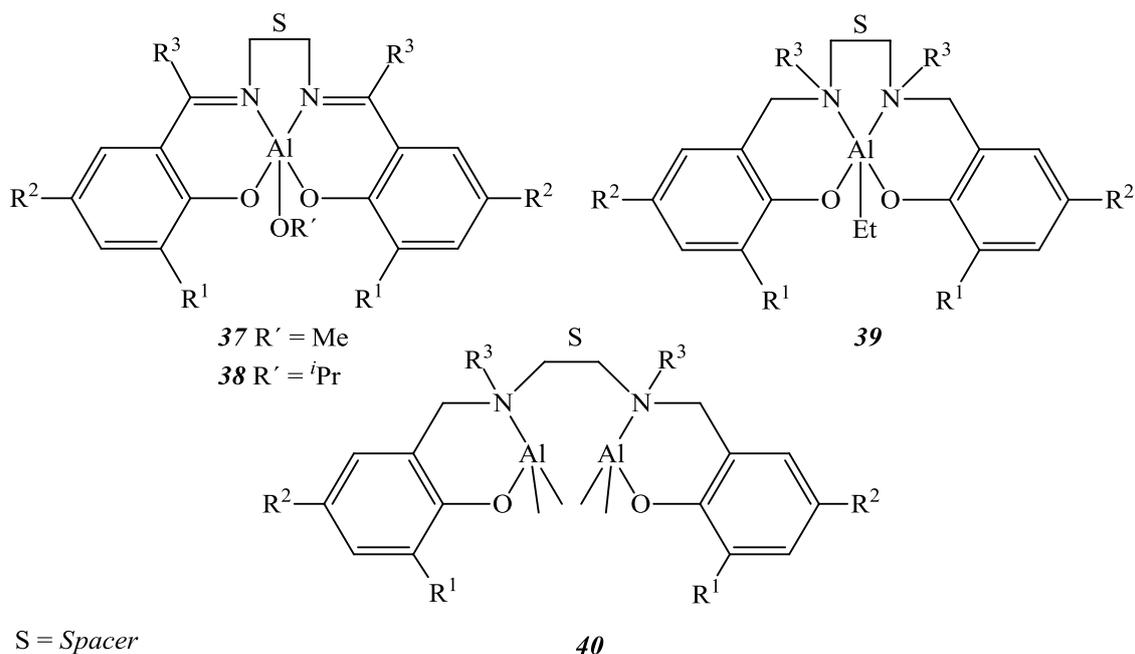


Abb. 16. Salen- (**37–38**) sowie mono- und dimetallische Salan-Aluminiumkomplexe (**39–40**).

Tab. 5. Ausgewählte Bis(phosphinimino)methanid- (**34–35**), Carben- (**36**), Salen- (**37–38**), Salan- (**39–40**) und Trispyrazolyhydroboratmetallkomplexe (**41–44**) mit ihrer Polymerisationsaktivität in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Ligand-Typ	Metall / funktionelle Gruppe	Lacton	[L]/[K]	Temp. / °C	Zeit / min	P <sub>r</sub>	Um. / %
<b>34</b>	CaOCPh <sub>3</sub>	<i>rac</i> -Lactid (Toluol)	100	70	120	–	95 <sup>[74]</sup>
<b>35</b>	CaN(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<i>rac</i> -Lactid (THF)	200	25	<1	–	100 <sup>[75]</sup>
<b>36</b>	Zn(OBeryl) <sub>2</sub> Carben	<i>rac</i> -Lactid	130	25	20	0.6	96 <sup>[76]</sup>
<b>37</b>	AlOMe	<i>rac</i> -Lactid	75	70	5700	–	70 <sup>[91]</sup>
<b>38</b>	AlO- <i>iso</i> -propyl	<i>rac</i> -Lactid (Toluol)	62	70	17280	0.07	85 <sup>[89]</sup>
<b>39</b>	AlEt + <i>iso</i> -Propanol	<i>rac</i> -Lactid (Toluol)	49.9	70	600	0.34	71 <sup>[86]</sup>
<b>40</b>	(AlMe) <sub>2</sub> +2 <i>iso</i> -Propanol	<i>rac</i> -Lactid (Toluol)	100	70	1080	0.43	88 <sup>[90]</sup>
<b>41</b>	MgOEt	L-Lactid	500	25	60	–	90 <sup>[92]</sup>
<b>42</b>	ZnOEt	L-Lactid	500	25	8640	–	90 <sup>[92]</sup>
<b>43</b>	CaOdi- <i>iso</i> -propylphenyl	<i>rac</i> -Lactid (THF)	200	20	<1	0.90	97 <sup>[93]</sup>
<b>44</b>	CaN(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<i>rac</i> -Lactid (THF)	200	20	<1	0.90	97 <sup>[93]</sup>

[L]/[K] = Lactid/Katalysator-Verhältnis; Temp. = Temperatur; Um. = Umsatz

Chisholm et al. entwickelte zu den vorgestellten  $\beta$ -Diketiminat-Calciumkomplexen sterisch anspruchsvolle tripodale Trispyrazolyhydroborat-Metallalkoxidkomplexe. Er synthetisierte und kristallisierte monomere Magnesiummethoxy- **41**, Zinkethoxy- **42**,<sup>[92]</sup> Calciumdi-*iso*-propylphenoxy- **43** und Calciumtrimethylsilylamidkomplexe **44**<sup>[93]</sup> und untersuchte ihre Anwendungsmöglichkeiten in der ringöffnenden Polymerisation von Lactid. Er beobachtete eine Reaktivitätsreihenfolge der Trispyrazolyhydroborat-Metallalkoxid- und Amidkomplexe von Ca > Mg > Zn, wie in Tabelle 4 ersichtlich ist, und führte dies auf die unterschiedlichen Polaritäten der M–O und M–N Bindung zurück.<sup>[93]</sup> Der Calciumalkoxidkomplex **43** und der Calciumamidkomplex **44** polymerisierten in THF in 1 min 100 Äquivalente *rac*-

Lactid zu heterotaktisch–angereichertem ( $P_r = 0.90$ ) Polylactid. Die sterisch anspruchsvollen tripodalen Calciumalkoxid– oder Calciumamidkomplexe stellen zusammen mit den  $\beta$ –Diketiminat–Metallalkoxidkomplexen bis heute die aktivsten Katalysatoren in der ringöffnenden Polymerisation von *rac*–Lactid dar.<sup>[93]</sup>

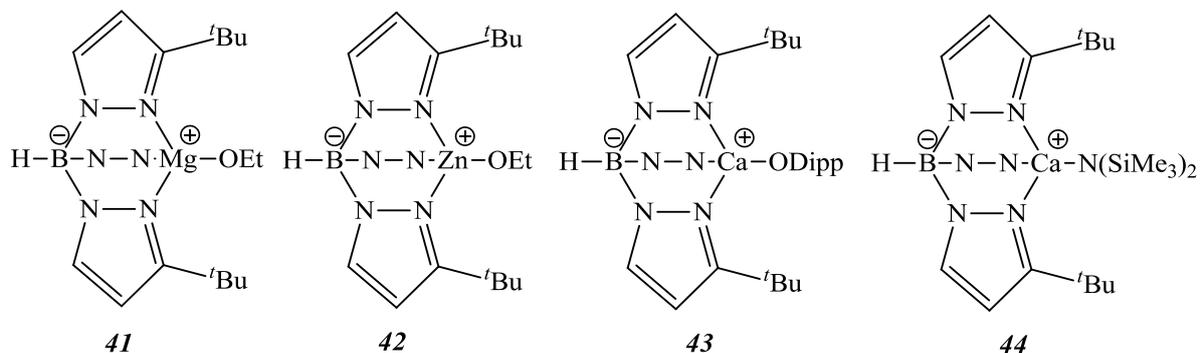


Abb. 17. Tripodale Magnesium–, Zink– und Calciumtrispyrazolyl–hydroboratalkoxidkomplexe.

Darüber hinaus wurden viele weitere Katalysatoren, wie z. B. Schiff–Basen–Aluminiumkomplexe,<sup>[94]</sup> weitere N,O–chelatisierende Metallkomplexe,<sup>[95]</sup> oder Yttriumkomplexe<sup>[96]</sup> in der Polymerisation von Lactid untersucht. Kationische Zinkkomplexe **45–52**, Schiff–Basen und weitere N,O–chelatisierende Zinkkomplexe **53–61** sind mit ihrer katalytischen Polymerisationsaktivität von Lactid in den Einleitungen zu kationischen  $\beta$ –Diketiminat–Zinkkomplexen, sowie Ketiminat–Zinkkomplexen mit einem variablen hemilabilen Donorseitenarm beschrieben.

### 2.3 Zielsetzung der Arbeit

Ausgehend von den bahnbrechenden Forschungsergebnissen von Coates et al. sollten hochaktive, leicht zugängliche, chelatisierende Zinkkatalysatoren für die ringöffnende Polymerisation von *rac*-Lactid entwickelt werden. Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit sollte ein kationischer *Single-Site*  $\beta$ -Diketiminat-Zinkkatalysator entwickelt werden, der im Zentrum ein hoch elektrophiles, positiv geladenes Zinkatom aufweist. Schwach-koordinierende Anionen der „neuen“ Generation, wie  $[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$  oder  $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ , die das Zink-Kation nicht koordinieren, sind vielversprechende Gegenionen. Anschließend sollte der Einfluss vom kationischen Zinkkomplex zu vergleichbaren neutralen Zinkkomplexen in der ringöffnenden Polymerisation von *rac*-Lactid untersucht werden. Abschließend sollten mögliche kooperative Effekte bei vergleichbaren bimetallicchen Bis- $\beta$ -Diketiminat-Zinkkomplexen untersucht werden.

Im zweiten Teil der Arbeit spielt das Ligandendesign eine entscheidende Rolle. Ketiminatliganden, die mit einem variablen hemilabilen Seitenarmdonor funktionalisiert sind, stellen weitere sehr interessante Liganden für neue katalytisch aktive Metallkomplexe dar. Die Polymerisationsaktivität sollte durch zusätzliche Koordinationsstellen für *rac*-Lactid am Zinkatom durch die Dissoziation des eingeführten Seitenarmdonors gesteigert werden. In der ringöffnenden Polymerisation von Lactid sollte der Einfluss der *Spacer*-Länge des Seitenarms sowie der Einfluss der gebundenen funktionellen Gruppen am Zinkatom systematisch auf Polymerisationsaktivitäten, den Polymerisations-Mechanismen sowie die Eigenschaften der erhaltenen Lactidpolymere, insbesondere die Stereoselektivität und Molekulargewichtsverteilung, untersucht werden. Anschließend sollten Ketiminat-Zinkalkoxidkomplexe mit unterschiedlicher *Spacer*-Länge des Seitenarmdonors synthetisiert und in der Lactidpolymerisation untersucht werden.

## 2.4 Kationische Zinkkomplexe

Neben den von Coates et al. entwickelten  $\beta$ -Diketiminat-Zinkalkoxidkomplexen (Abbildung 18, **A**)<sup>[62]</sup> zeigen die zwitterionischen Trispyrazolylylhydroborat-Metallalkoxidkomplexe (**B**) ebenfalls sehr hohe Polymerisationsaktivitäten.<sup>[93,97]</sup>

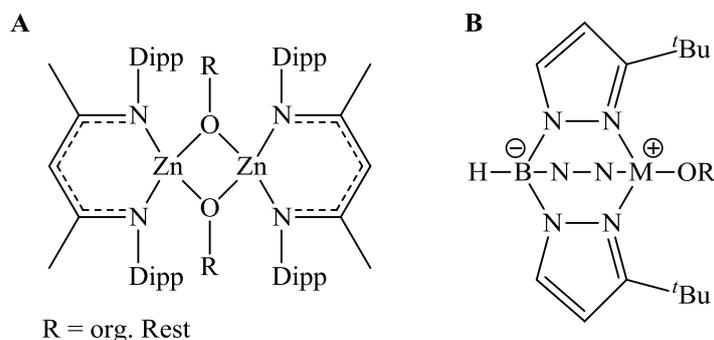


Abb. 18.  $\beta$ -Diketiminat-Zinkalkoxid- (A) und Trispyrazolylylhydroborat-Metallalkoxidkomplexe (B).

Die Kombination des  $\beta$ -Diketiminatliganden mit einem stark elektrophilen Zink-Kation sollte die Koordination von Lactid begünstigen und zu höheren Polymerisationsaktivitäten führen.<sup>[98]</sup> Für kationische Zink- und Magnesium- (**I**),<sup>[99]</sup> Aluminium- (**II**)<sup>[100]</sup> oder zwitterionische Lanthanidkomplexe (**III**)<sup>[101]</sup> wurde bereits berichtet, dass sie effektive Katalysatoren in der ringöffnenden Polymerisation von Lactonen sind. Zudem berichtete Dagorne et al. z. B. von kationischen Aluminiumkomplexen (**IV**) in der Propylenoxidpolymerisation.<sup>[102]</sup>

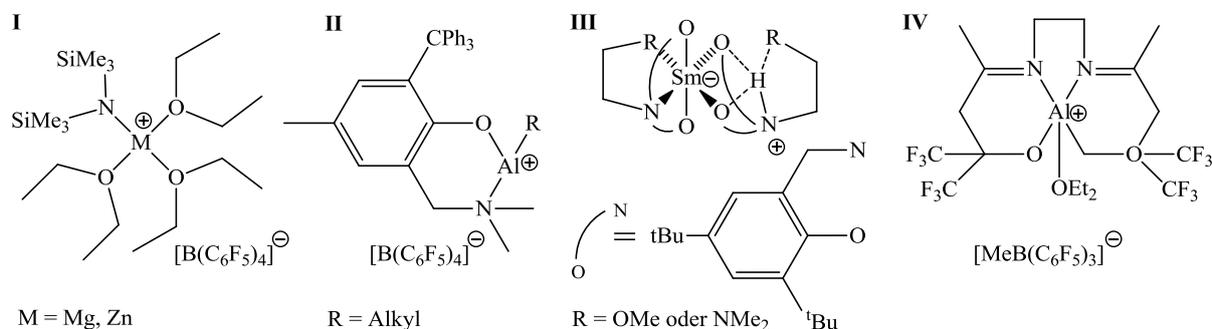
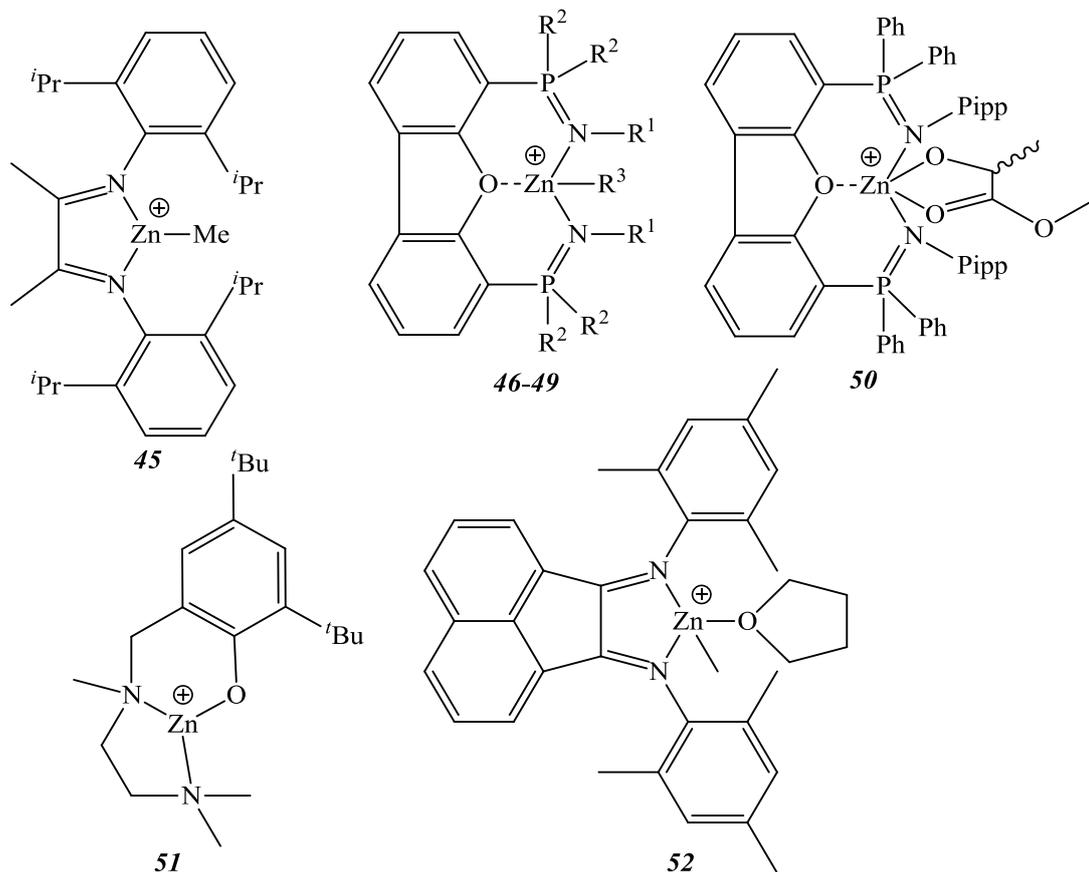


Abb. 19. Ausgewählte katalytisch aktive kationische Metallkomplexe.

Die Polymerisation von Lactid mit kationischen Metallkomplexen wurde dagegen weniger untersucht. Neben vereinzelt kationischen Erdalkalimetall-<sup>[103]</sup> oder Aluminiumkomplexen<sup>[104]</sup> in der Lactidpolymerisation sind wenige kationische Zinkkomplexe mit sterisch abgeschirmten, tetraedrisch koordinierten Zinkatomen strukturell charakterisiert.<sup>[105]</sup> Dagegen beschränkten sich strukturell charakterisierte kationische Zink-Verbindungen mit der Koordinationszahl 3 am Zinkatom lange Zeit auf den kationischen Zink-Diazadienkomplex von Bochmann et al. (Abbildung 20, Typ **45**) mit  $[\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  als schwach-koordinierendem Anion. Der Komplex **45** zeigte eine geringe Aktivität in der Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolacton bei 60 °C in Toluol.<sup>[106]</sup> Kürzlich berichtete Hayes et al. über dreifach-koordinierte kationische Zinkkomplexe basierend auf Mono(phosphinimin)dibenzofuran-<sup>[107]</sup> und Bis(phosphinimin)dibenzofuran-Liganden<sup>[108]</sup> (Abbildung 20, Typ **46**) mit perfluoriertem Tetraphenylborat  $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$  als Anion. Die kationischen Zinkalkylkomplexe  $[\text{LZnR}]^+$  (R = Me, Ph) zeigten ebenfalls nur geringe Aktivitäten in der Polymerisation von Lactid. Allerdings wurde berichtet, dass der sterische Einfluss des am Imin-Zentrum gebundenen organischen Liganden, sowie die organische Gruppen am Zink Atom einen erheblichen Einfluss auf die Polymerisationsaktivität besitzen. Die kationischen Zinkkomplexe **47–50** mit dem Methyl-Lactatliganden zeigten höhere Polymerisationsaktivitäten. Der kationische Komplex **50** polymerisiert 200 Äquivalente Lactid innerhalb von 50 min bei Raumtemperatur zu Polylactid.<sup>[109]</sup> Komplex **48** mit dem sterisch weniger anspruchsvollen Phenylsubstituenten ist dagegen weniger aktiv als Komplex **50**.<sup>[110]</sup> Der Austausch des sterisch anspruchsvollen Phenylsubstituenten am Phosphoratom gegen Ethylgruppen, wie in Komplex **49** realisiert, erhöht wiederum die katalytische Aktivität. **49** polymerisiert 200 Äquivalente Lactid innerhalb von 20 min bei Raumtemperatur zu Polylactid.<sup>[111]</sup> Ein weiteres Beispiel für kationische Zinkkomplexe, die in der ringöffnenden Polymerisation von Trimethylencarbonat<sup>[112]</sup> oder Lactid<sup>[113]</sup> in Gegenwart eines

Alkohol aktiv sind, lieferte Brignou et al. mit dem Alkoxidkomplex **51**, als auch Romain et al. mit dem Diiminkomplex **52**.<sup>[114]</sup> Kationische Komplexe mit der Koordinationszahl 3 und 4 zeigen Polymerisationsaktivitäten, während hohe Aktivitäten mit dreifach-koordinierten kationischen Bis(phosphinimin)dibenzofuran-Zinkkomplexen **46–50** berichtet wurden.



R<sup>1</sup> = Mes, R<sup>2</sup> = Ph, R<sup>3</sup> = Me (**46**); R<sup>1</sup> = Pipp, R<sup>2</sup> = Ph, R<sup>3</sup> = Methyllactat (**47**); R<sup>1</sup> = Ph, R<sup>2</sup> = Ph, R<sup>3</sup> = Methyllactat (**48**); R<sup>1</sup> = Ph, R<sup>2</sup> = Et, R<sup>3</sup> = Methyllactat (**49**); Mes = Mesityl; Pipp = *p*-iso-propylphenyl

Abb. 20. Katalytisch aktive kationische Zinkkomplexe.

## 2.5 Kationische $\beta$ -Diketiminat-Zinkkomplexe

Die Syntheserouten zu den kationischen Komplexen **45–52** verlaufen vorwiegend über die Abstraktion einer Alkylgruppe vom Zinkatom. Auf dieser Grundlage wurden zunächst die protonierten Liganden  $L^{1/2}H$  über die Umsetzung von Acetylaceton mit dem entsprechenden Amin hergestellt (Abbildung 21).

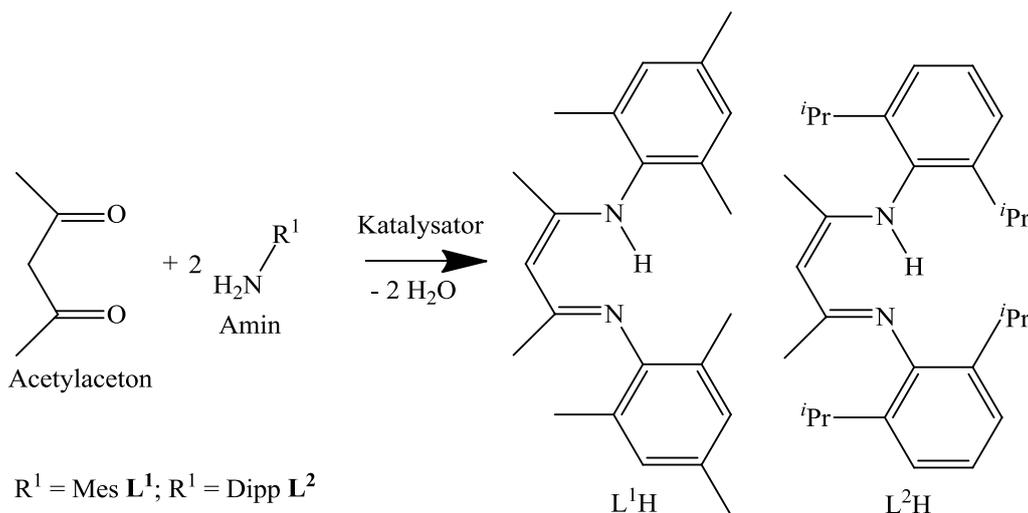


Abb. 21. Synthese des  $\beta$ -Diketiminatliganden  $L^1H$  und  $L^2H$ .

Anschließend wurden die protonierten Liganden  $[L^{1/2}H]^{[115]}$  zu den  $\beta$ -Diketiminatkomplexen  $[L^1ZnMe]^{[116]}$  und  $[L^2ZnMe]^{[117]}$  umgesetzt. Über die weitere Umsetzung mit etherischer HCl lässt sich der  $\beta$ -Diketiminat-Zinkchloridkomplex  $[L^{1/2}ZnCl]$  synthetisieren.<sup>[116]</sup> Die Reaktionsführung ist in Abbildung 22 dargestellt.

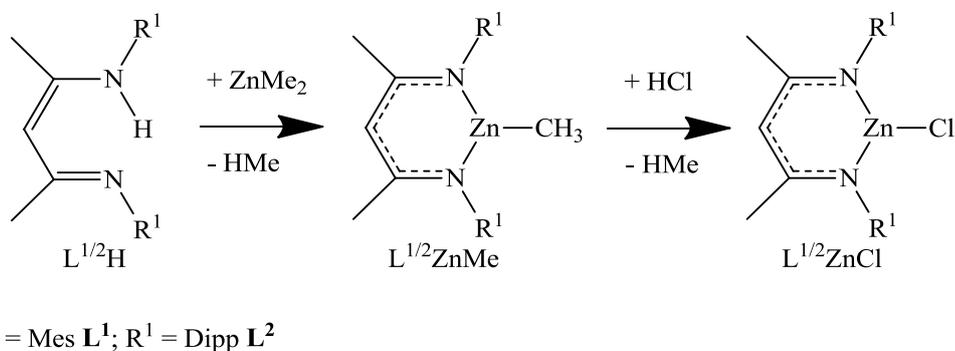


Abb. 22. Synthese zu  $L^{1/2}ZnMe$  und  $L^{1/2}ZnCl$ .

Die anschließende Methyl- oder Chlorid-Abstraktion stellt eine mögliche Syntheseroute zu kationischen  $\beta$ -Diketiminat-Zinkkomplexen dar. Elmkacher et al. berichte 2007, dass die Synthese von kationischen  $\beta$ -Diketiminat-Metallkomplexen nicht unproblematisch ist. Die Umsetzung von unsymmetrischen  $\beta$ -Diketiminat-Nickelkomplexen mit  $\text{Ag}^+[\text{PF}_6]^-$  lieferte zweifach protonierte Liganden mit  $[\text{PF}_6]^-$  als Gegenion. Die Protonierung des Liganden führte er auf Säurereste im  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zurück.<sup>[118]</sup> Weitere Vorarbeiten zeigten, dass die Reaktion vom  $\beta$ -Diketiminatkomplex  $[\text{L}^1\text{ZnCl}]$  mit  $\text{Ag}^+[\text{PF}_6]^-$  ebenfalls zu zweifach protonierten Liganden mit  $[\text{PF}_6]^-$  als Gegenion führt.<sup>[119]</sup> Auch die Umsetzung von  $\beta$ -Diketiminat-Zinkmethylverbindungen  $[\text{L}^1\text{ZnMe}]$  mit  $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$ <sup>[120]</sup> führte in diesen Studien zu zweifach protonierten Liganden.<sup>[119]</sup> Diese Vorarbeiten zeigen die Herausforderungen zur Synthese von kationischen  $\beta$ -Diketiminat-Zinkkomplexen sehr deutlich. Tetrafluoroborat  $[\text{BF}_4]^-$  sowie Hexafluorophosphat  $[\text{PF}_6]^-$  sind sterisch relativ kleine Anionen. Die negative Ladung wird bei der „neuen“ Generation schwach-kordinierender Anionen (Abbildung 23, z. B. Carborat- (I), Borat- (II) oder Aluminatanionen (III)) über eine große Fläche nicht nukleophiler und chemisch robuster Gruppen delokalisiert.<sup>[121]</sup> Die ausgewogene Kombination von sterischen und elektronischen Effekten bewirken, dass die Anionen annähernd keine basischen Stellen im Molekül besitzen.<sup>[121]</sup>

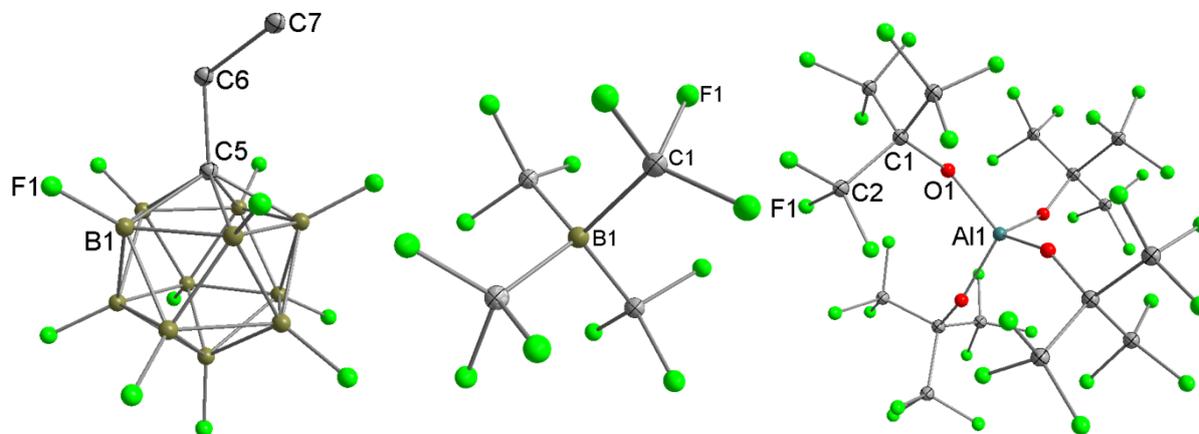


Abb. 23. Ausgewählte schwach-kordinierende Anionen  $[\text{1-Et-CB}_{11}\text{F}_{11}]^-$  (I),<sup>[122]</sup>  $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$  (II)<sup>[123]</sup> oder  $[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$  (III).<sup>[124]</sup>

Silbersalze mit schwach–koordinierenden Anionen  $[A]^-$  der „neuen“ Generation, wie  $[Al(OC(CF_3)_3)_4]^-$  oder  $[B(C_6F_5)_4]^-$ , haben sich bereits in der Synthese von reaktiven kationischen Zinkkomplexen als besonders effizient erwiesen. Beispielsweise berichtet Schulz et al. 2009, dass sich der kationische  $[Zn_2(dmap)_6]^{2+}$  Komplex mit zwei perfluorierten Alkoxy metallatanion  $[Al(OC(CF_3)_3)_4]^-$  synthetisieren und kristallisieren lässt, wie in Abbildung 24 dargestellt ist.<sup>[125]</sup>

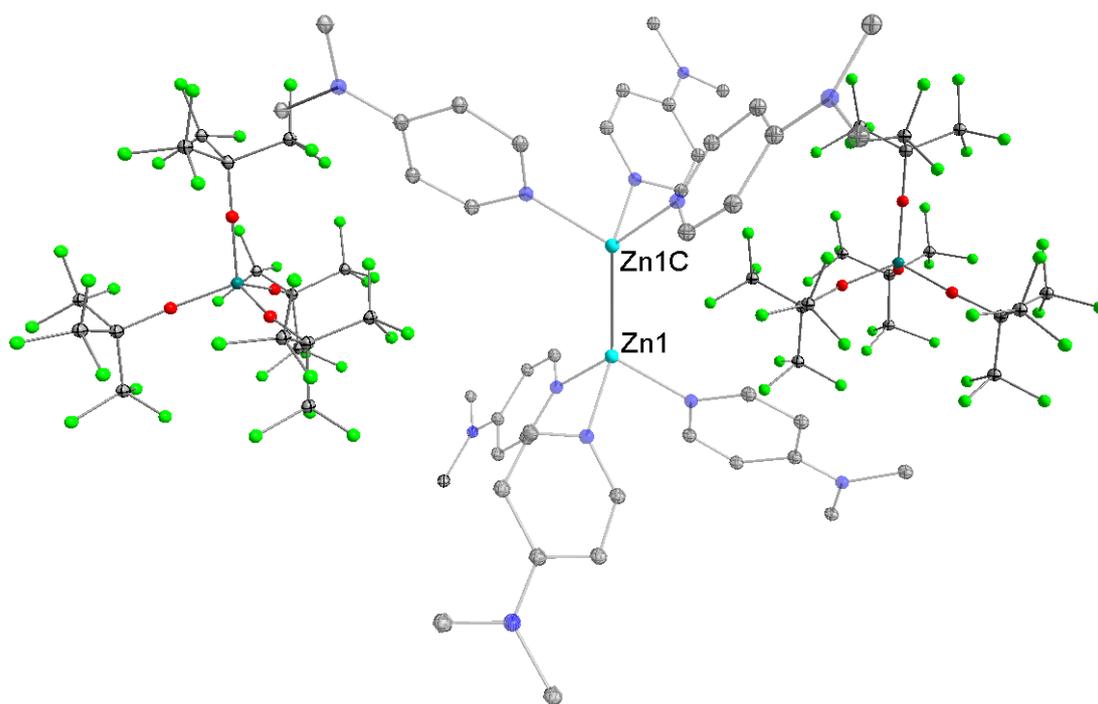


Abb. 24. Molekülstruktur von  $[Zn_2(dmap)_6]^{2+}[(Al(OC(CF_3)_3)_4)]_2^-$ .

Die schwach–koordinierenden Anionen der „neuen“ Generation sollen die Gegenionen zu den kationischen  $\beta$ -Diketiminat–Zinkkomplexen bilden, da sie voraussichtlich keine direkten Kationen–Anionen Kontakte ausbilden und die stark elektrophilen Koordinationsstellen am Zinkatom für *rac*-Lactid zur Verfügung stehen.

2.5.1 Synthese von kationischen  $\beta$ -Diketiminat-Zinkkomplexen

Die Reaktion des  $\beta$ -Diketiminat-Zinkchloridkomplexes  $[L^1ZnCl]$  mit einem Äquivalent des Lithium- oder Silbersalzes des schwach-kordinierenden perfluorierten Alkoxy metallatanion  $[M(Al(OC(CF_3)_3)_4)]$  ( $M = Li, Ag$ ) führt unter Salzeliminierung ( $MCl$ ) zum gewünschten kationischen  $\beta$ -Diketiminat-Zinkkomplex  $[L^1Zn]^+[Al(OC(CF_3)_3)_4]^-$  **1** (Abbildung 25).

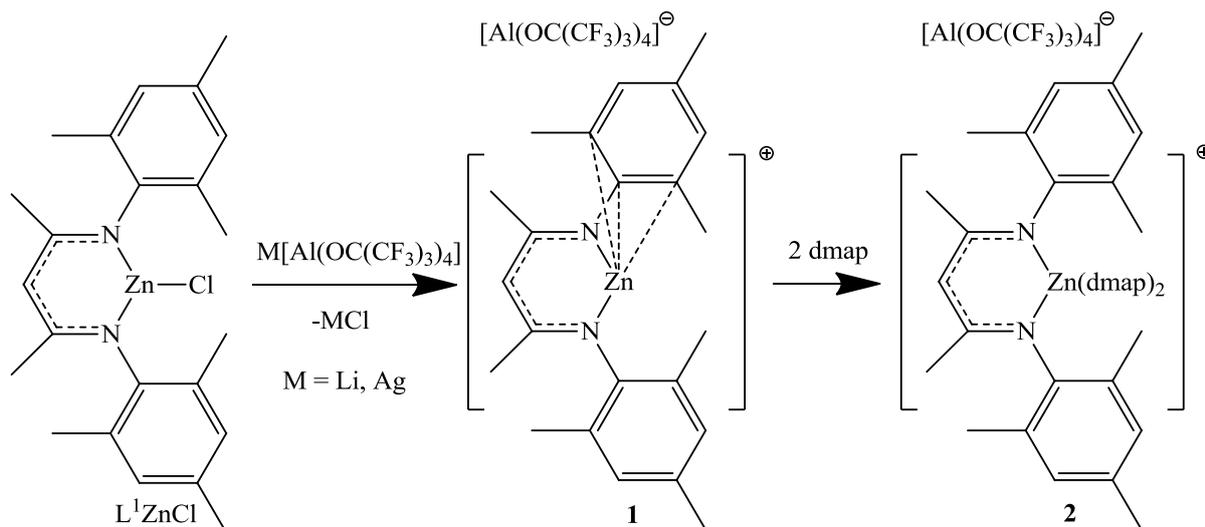


Abb. 25. Synthese von  $[L^1Zn]^+[Al(OC(CF_3)_3)_4]^-$  **1** und  $[L^1Zn(dmap)_2]^+[Al(OC(CF_3)_3)_4]^-$  **2**.

Der kationische Komplex **1** wird in Ausbeuten von 81 % durch Abkühlen einer Lösung in  $CH_2Cl_2$  ( $40^\circ C$ ) auf Raumtemperatur als farblos kristalliner Feststoff erhalten. Im  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Spektrum von Verbindung **1** sind zwei Signalgruppen für den Liganden  $[L^1]$  ersichtlich. Ein möglicher Grund hierfür ist, dass der Ligand durch die Koordination des Aryl-Restes zum stark elektrophilen Zinkkation unsymmetrisch wird und somit jeweils zwei Signalsets des Liganden im NMR-Spektrum auftreten. Das  $^1H$ -NMR zeigt zwei Resonanzen für  $\beta$ - $CCH_3$ ,  $o$ - $CH_3$ ,  $p$ - $CH_3$  und die  $m$ -H Protonen. Im  $^{13}C$ -NMR sind zusätzlich doppelte Signalgruppen für die  $m$ -C,  $o$ -C,  $p$ -C,  $i$ -C und  $\beta$ - $CCH_3$  ersichtlich. Für neutrale Amidinat-Zinkkomplexe wie  $[^tBuC(NDipp)_2ZnMe]$  (Abbildung 26) wurde bereits in der Festkörperstruktur die Koordination zum Zinkatom über die Arylgruppe nachgewiesen.<sup>[126]</sup>

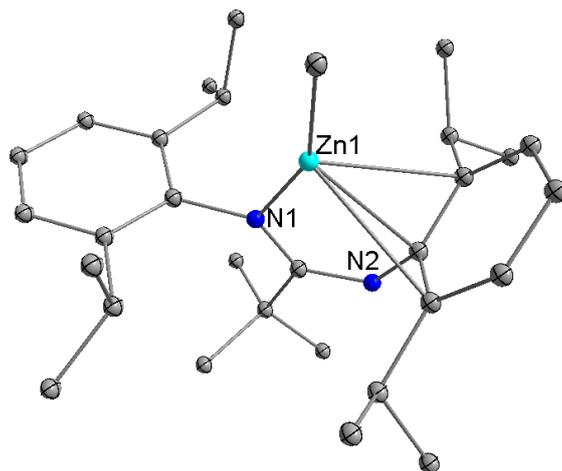


Abb. 26. Molekülstruktur von  $[\text{tBuC}(\text{NDipp})_2\text{ZnMe}]$ . Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

Mehrere Versuche, geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse der Verbindung **1** zu erhalten, führten nicht zum Erfolg. Die erhaltenen farblosen Kristalle streuten bis 1.2 Å und waren für eine Strukturlösung nicht ausreichend. Die Zugabe von THF als Lösungsmittel führte augenblicklich zur kationischen ringöffnenden Polymerisation von THF und weist damit indirekt das stark elektrophile Zinkkation nach. Eine höhere Löslichkeit der Verbindung **1** bei Raumtemperatur wird durch die Koordination von zwei Lewis-Basen an das elektrophile Zinkatom erhalten. In Tabelle 6 sind ausgewählte neutrale Basen mit der Basenstärke ( $\text{p}K_{\text{a}}$ ; je größer der  $\text{p}K_{\text{a}}$ -Wert, desto stärker ist die Base) zusammengefasst.<sup>[127]</sup>

Tab. 6. Ausgewählte neutrale Basen mit der Basenstärke ( $\text{p}K_{\text{a}}$ ).<sup>[127]</sup>

Base	DBU	dmap	2,4,6-Me <sub>3</sub> -Pyridin	2,6-Me <sub>2</sub> -Pyridin	2-Me-Pyridin	Pyridin
$\text{p}K_{\text{a}}$	24.34	17.95	14.98	14.13	13.32	12.53

DBU= 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en; dmap= 4-(Dimethylamino)pyridin; in Acetonitril

Die analoge Synthese der Verbindung **1** mit Zusatz von zwei Äquivalenten der Lewis-Base 4-(Dimethylamino)pyridin (dmap) führt zur Synthese der basenstabilisierten Verbindung  $[\text{L}^1\text{Zn}(\text{dmap})_2]^+[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$  **2** in

quantitativer Ausbeute (Abbildung 25). Die Koordination von Lewis-Basen (dmap) zum stark elektrophilen Zinkatom führt zu einem symmetrischen Ligandengerüst.  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR weisen im Vergleich zur unsymmetrischen Verbindung **1** nur jeweils ein Signalsatz des Liganden auf. Die relativen Intensitäten des monoanionischen  $\beta$ -Diketiminatliganden und der Lewis-Base (dmap) von 1:2 im  $^1\text{H}$ -NMR wiesen in Lösung die Bildung des Bisadduktes nach. In Tabelle 7 sind ausgewählte Resonanzen der unsymmetrischen Verbindungen **1** und der symmetrischen Verbindung **2** aufgeführt.

Tab. 7. Vergleich ausgewählter Ligandresonanzen der Verbindung **1** und **2** im  $^1\text{H}$ -NMR.

	$\beta\text{-CCH}_3$	$o\text{-CH}_3$	$p\text{-CH}_3$	$m\text{-H}$
<b>1</b> $[\text{L}^1\text{Zn}]^+$ $[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$	1.54 / 2.06	1.76 / 1.86	2.46 / 2.47	6.82 / 6.91
<b>2</b> $[\text{L}^1\text{Zn}(\text{dmap})_2]^+$ $[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$	1.80	1.88	2.31	6.82

Verbindung **2** ist in organischen Lösungsmitteln wie  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Toluol oder Benzol löslich und zeigt innerhalb mehrerer Tage keine Zersetzung. Farblose Kristalle der Verbindung **2** wurden aus einer Lösung in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  erhalten. **2** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P2_1/n$ . Das Zinkatom ist tetraedrisch vom  $\text{N},\text{N}'$ -monoanionischen  $\beta$ -Diketiminatligand und zwei Stickstoffatomen des Pyridinrings der beiden Aminbasen koordiniert. Das schwach-koordinierende Anion  $[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$  zeigt keine direkte Wechselwirkung zum Zinkkation. Das kationische Zinkatom im Komplex **2** weist tetraedrische Koordinationsgeometrie auf, wie es schon für vergleichbare weitere kationische Zinkkomplexe berichtet wurde.<sup>[114,128]</sup> Die Kristallstruktur der Verbindung **2** ist in Abbildung 27 dargestellt.

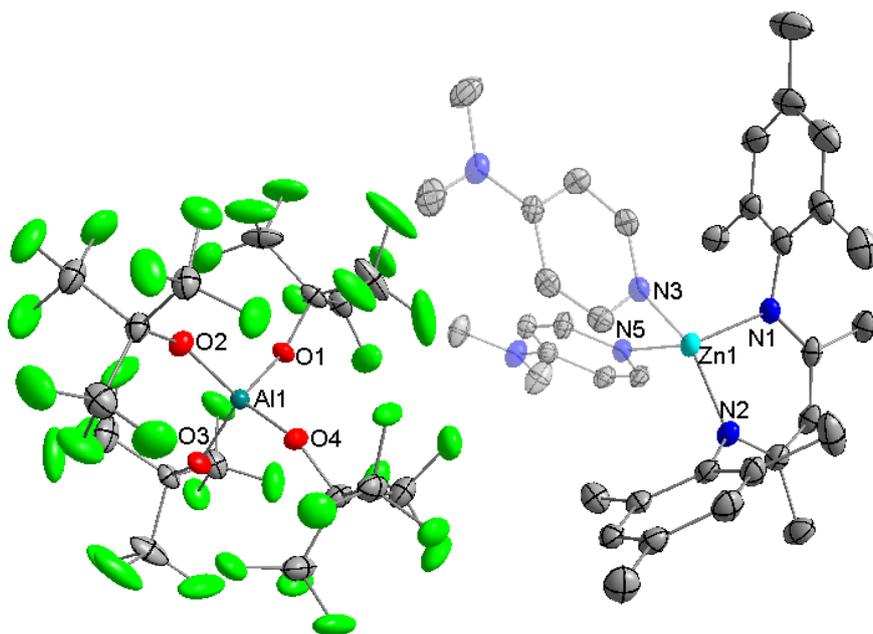


Abb. 27. Molekülstruktur von  $[L^1\text{Zn}(\text{dmap})_2]^+[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$  **2**. Zur besseren Übersicht wurden die Wasserstoffatome nicht und die Lewis-Basen transparent dargestellt.

Kationische  $\beta$ -Diketiminat-Zinkkomplexe sind nicht ausschließlich über Salzeliminierungs-Reaktionen, wie bei der Synthese der Verbindungen **1** und **2** gezeigt wurde, zugänglich. Eine weitere Syntheseroute zu kationischen  $\beta$ -Diketiminat-Zinkverbindungen stellt die Umsetzung der  $\beta$ -Diketiminat-Zinkalkyle mit den Trityliumsalzen  $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$  oder  $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$  dar.  $\beta$ -Diketiminat-Zinkalkyle reagieren mit Tritylium  $[\text{Ph}_3\text{C}]^+$ -Salzen unter Abspaltung von 1,1,1-Triphenylalkyl zu den jeweiligen kationischen  $\beta$ -Diketiminat-Zinkkomplexen. Mittels  $^1\text{H}$ -NMR wird bei der Reaktion mit Zinkmethylkomplexen die Bildung des Methylsignals bei 2.2 ppm vom entstandenen 1,1,1-Triphenylethan beobachtet. Das entstandene Triphenylethan kann durch mehrmaliges Waschen mit *n*-Pentan von den kationischen Komplexen vollständig abgetrennt werden. Die Ausbeuten der kationischen Verbindungen liegen bei dieser Syntheseroute über 80 %. Um die Variationsmöglichkeiten (Liganden, Basen, Anionen) der kationischen Komplexe zu verdeutlichen, sind die folgenden Verbindungen **3–5** mit 2,6-Di-*iso*-propylphenyl (Dipp)-funktionalisierten  $\beta$ -Diketiminatliganden dargestellt.

Des Weiteren sind die Lewis-Basen (*dmap*, *t*-BuPy) und die schwachkoordinierenden Anionen ( $[A]^- = [Al(OC(CF_3)_3)_4]^-$ ,  $[B(C_6F_5)_4]^-$ ) variiert. Die allgemeine Syntheseroute zu den (Dipp)-funktionalisierten ( $L^2$ ) kationischen  $\beta$ -Diketiminatkomplexen  $[L^2Zn(t\text{-BuPy})_2]^+[Al(OC(CF_3)_3)_4]^-$  **3**,  $[L^2Zn(dmap)_2]^+[B(C_6F_5)_4]^-$  **4** und  $[L^2Zn(t\text{-BuPy})_2]^+[B(C_6F_5)_4]^-$  **5** ist in Abbildung 28 dargestellt.

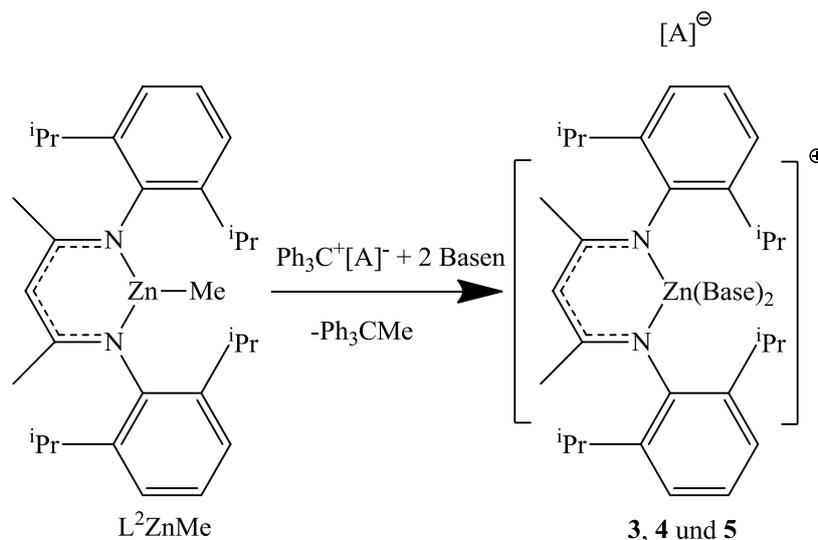


Abb. 28. Synthese von  $[L^2Zn(t\text{-BuPy})_2]^+[Al(OC(CF_3)_3)_4]^-$  **3**,  $[L^2Zn(dmap)_2]^+[B(C_6F_5)_4]^-$  **4** und  $[L^2Zn(t\text{-BuPy})_2]^+[B(C_6F_5)_4]^-$  **5**.

$\beta$ -Diketiminat-Zinkalkyle wie  $[L^2ZnMe]$  reagieren mit dem Trityliumsalz  $[Ph_3C]^+[Al(OC(CF_3)_3)_4]^-$  und zwei Äquivalenten der Lewis-Base *t*-BuPy bei Raumtemperatur innerhalb von 18 h zum kationischen Komplex  $[L^2Zn(t\text{-BuPy})_2]^+[Al(OC(CF_3)_3)_4]^-$  **3**. Farblose Kristalle der Verbindung **3** wurden aus einer Lösung in  $CH_2Cl_2$  bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  nach drei Tagen erhalten. **3** kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe *Pbca*. Das Zinkatom ist tetraedrisch vom  $N,N'$ -monoanionischen  $\beta$ -Diketiminatliganden und zwei Stickstoffatomen der Pyridin-Base koordiniert. Das schwach-koordinierende perfluorierte Alkoxy metallatanion  $[Al(OC(CF_3)_3)_4]^-$  zeigt keine direkte Wechselwirkung zum Zinkkation (Abbildung 29).

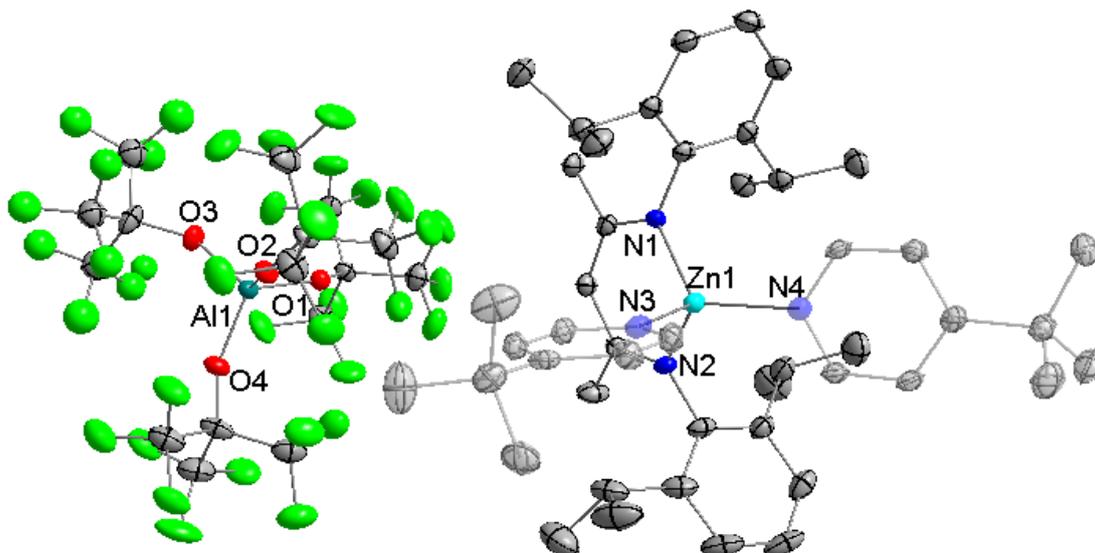


Abb. 29. Molekülstruktur von  $[\text{L}^2\text{Zn}(t\text{-BuPy})_2]^+[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$  **3**. Zur besseren Übersicht wurden die Wasserstoffatome nicht und die Lewis-Basen transparent dargestellt.

Bei der Synthese des dmap-stabilisierten kationischen Komplexes  $[\text{L}^2\text{Zn}(\text{dmap})_2]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$  **4** durch Reaktion von  $\text{L}^2\text{ZnMe}$  mit dem perfluorierten Tetraphenylborattrityliumsalz  $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$  und dmap ist eine höhere Temperatur von  $60\text{ }^\circ\text{C}$  notwendig, um die Reaktion vollständig innerhalb von 18 h durchzuführen. Dies deutet auf eine stärkere Donorbindung der Lewis-Base dmap zum Edukt  $[\text{L}^2\text{ZnMe}]$  hin, im Vergleich zu der Lewis-Base  $t\text{-BuPy}$ . Es kann davon ausgegangen werden, dass ein *in situ* bei der Reaktion gebildetes stabileres Lewis-Säure-Basen-Addukt  $[\text{L}^2\text{Zn}(\text{dmap})\text{Me}]$  sterisch die Methylabstraktion durch das Trityliumsalz hemmt und die Reaktion zur kationischen Spezies verlangsamt. Temperaturen von  $60\text{ }^\circ\text{C}$  erhöhen die Dissoziation der Komponenten ( $\text{L}^2\text{ZnMe}$  und dmap) in der Lösung und die Reaktionsgeschwindigkeit steigt. Der Nachweis der Bildungen von Lewis-Säure-Basen-Addukten mit entsprechenden Kristallstrukturen wird im nächsten Kapitel genauer erläutert. Farblose Kristalle der dmap-stabilisierten kationischen Zinkverbindung **4** wurden aus einer Lösung in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  isoliert. **4** kristallisiert im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Die Kristallstruktur enthält zusätzlich im Kristallgitter  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Das Zinkatom ist

tetraedrisch vom N,N'-monoanionischen  $\beta$ -Diketiminatligand und zwei dmap-Basen koordiniert. Das schwach-koordinierende Anion  $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$  zeigt keine direkte Wechselwirkung zum Zinkkation. Die Kristallstruktur der Verbindung **4** ist in Abbildung 30 dargestellt.

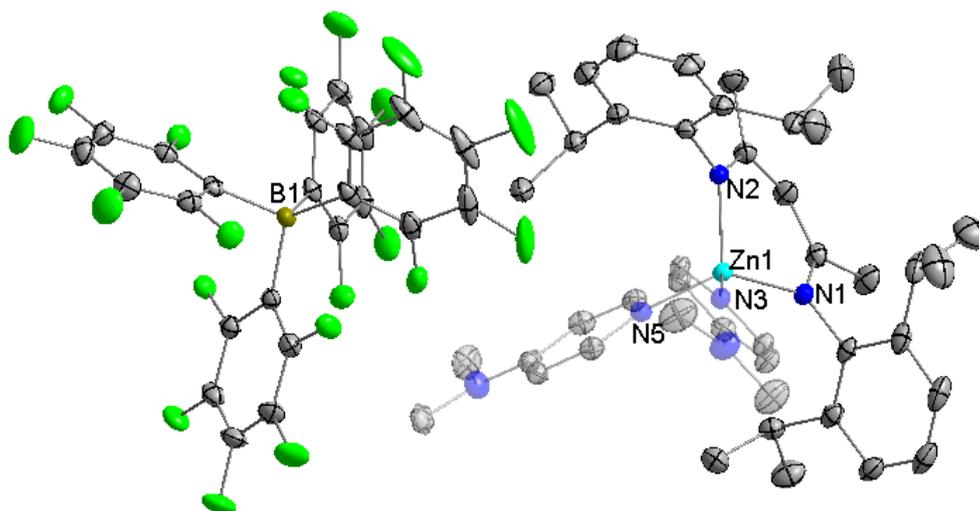


Abb. 30. Molekülstruktur von  $[\text{L}^2\text{Zn}(\text{dmap})_2]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$  **4**. Zur besseren Übersicht wurden die Wasserstoffatome nicht und die Lewis-Basen transparent dargestellt.

Der *t*-BuPy-stabilisierte kationische Zinkkomplex  $[\text{L}^2\text{Zn}(\textit{t}\text{-BuPy})_2]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$  **5** lässt sich analog zu dem Alkoxy metallatanionkomplex **3** bei Raumtemperatur innerhalb von 18 h herstellen. Aus einer Lösung der Verbindung **5** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  wurden farblose Kristalle erhalten, die röntgenographisch untersucht wurden. **5** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P 2_1/c$ . Die Kristallstruktur enthält zusätzlich im Kristallgitter eingebautes  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Das Zinkatom ist, wie Verbindung **3** und **4**, tetraedrisch vom N,N'-monoanionischen  $\beta$ -Diketiminatliganden und den Stickstoffatomen der beiden Pyridin-Basen koordiniert. Das schwach-koordinierende Anion zeigt, wie Verbindung **2–4** keine direkte Wechselwirkung zum Zinkkation (Abbildung 31).

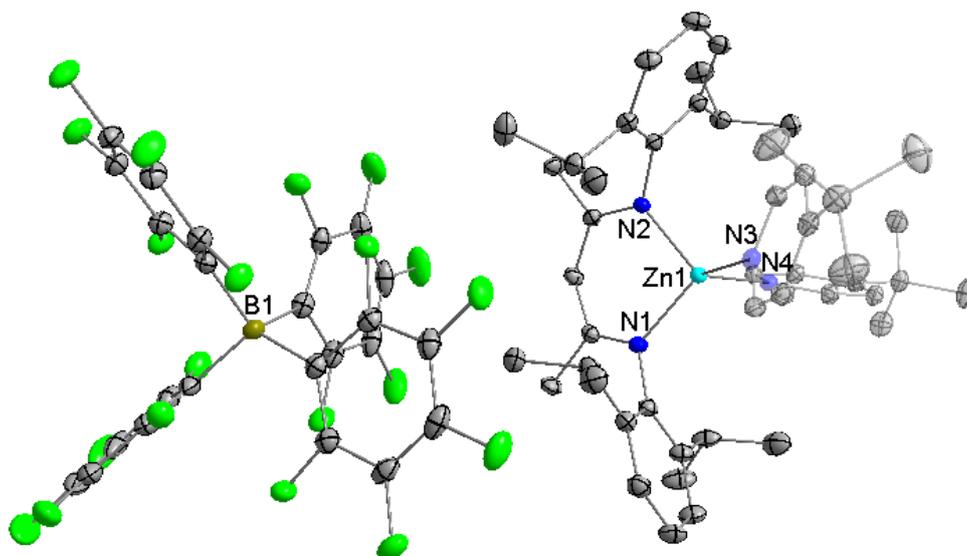


Abb. 31. Molekülstruktur von  $[L^2Zn(t\text{-BuPy})_2]^+[B(C_6F_5)_4]^-$  **5**. Zur besseren Übersicht wurden die Wasserstoffatome nicht und die Lewis-Basen transparent dargestellt.

Die kationischen Komplexe  $[L^2Zn(\text{Base})_2]^+[A]^-$  **3–5** sind in organischen Lösungsmitteln wie  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Toluol oder Benzol löslich und zeigen keine Zersetzung über mehrere Tage. In Tabelle 8 sind ausgewählte  $^1\text{H}$ -NMR Ligandensignale der Verbindungen **3–5** dargestellt.

Tab. 8. Vergleich ausgewählter Ligandresonanzen der Verbindung **3–5** im  $^1\text{H}$ -NMR.

	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$\beta\text{-CCH}_3$	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$\gamma\text{-CH}$
<b>3</b> $[L^2Zn(t\text{-BuPy})_2]^+$ $[Al(OC(CF_3)_3)_4]^-$	0.52 / 1.14	1.95	2.90	5.15
<b>4</b> $[L^2Zn(\text{dmap})_2]^+$ $[B(C_6F_5)_4]^-$	0.67 / 1.15	1.89	3.04	5.04
<b>5</b> $[L^2Zn(t\text{-BuPy})_2]^+$ $[B(C_6F_5)_4]^-$	0.52 / 1.14	1.95	2.90	5.15

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des kationischen Zinkkomplexes **4** zeigt im Vergleich zu den Verbindungen mit koordinierten *t*-BuPy Lewis-Basen **3** und **5** eine leichte chemische Verschiebung der *i*-Pr-Signale zu tiefem Feld und der Ligandensignale  $\beta\text{-CCH}_3$  und  $\gamma\text{-CH}$  zu hohem Feld. Die gleichen Ligandenresonanzen der Verbindungen **3** und **5** zeigen, dass das schwachkoordinierende Anion ( $[Al(OC(CF_3)_3)_4]^-$ ,  $[B(C_6F_5)_4]^-$ ) keinen elektronischen

Einfluss auf den kationischen  $\beta$ -Diketiminat-Zinkkomplex besitzen. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der kationischen  $\beta$ -Diketiminat-Zinkverbindungen  $[L^{1/2}Zn(Base)_2]^+[A]^-$  **2–5** sind in Tabelle 9 aufgelistet.

Tab. 9. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] der Verbindungen **2–5**.

	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
Zn1–N1/2	1.9595(18)	1.955(3)	1.9723(8)	1.9562(13)
	1.9638(17)	1.956(4)	1.9682(18)	1.9602(14)
Zn1–N <sub>Amin</sub>	1.9947(17)	2.060(4)	1.9935(18)	2.0257(14)
	2.0488(18)	2.020(4)	2.0540(19)	2.0417(14)
N1–C1	1.328(3)	1.331(5)	1.333(3)	1.332(2)
N2–C3	1.327(3)	1.321(5)	1.318(3)	1.328(2)
C1–C2	1.404(3)	1.401(6)	1.400(3)	1.408(2)
C2–C3	1.404(3)	1.408(6)	1.422(3)	1.409(2)
N1–Zn1–N2	97.50(7)	99.19(14)	98.75(7)	99.19(6)
Zn1–N1–C1	119.12(15)	118.5(3)	116.46(14)	117.83(11)
Zn1–N2–C3	118.74(15)	119.2(3)	117.42(15)	119.01(11)
C1–C2–C3	128.7(2)	129.7(4)	129.6(2)	129.43(15)

Die Strukturparameter des  $\beta$ -Diketiminatliganden wie Zn–N, C–N und C–C Bindungslängen sowie N–Zn–N und C–C–C Bindungswinkel des gebildeten sechsgliedrigen ZnN<sub>2</sub>C<sub>3</sub>-Rings der Verbindungen **2–5** sind vergleichbar. Die N–C Bindungslängen ( $\bar{\varnothing} = 1.327$  Å) und C–C Bindungslängen ( $\bar{\varnothing} = 1.407$  Å) der Verbindungen **2–5** liegen zwischen einer Einfach- und einer Doppelbindung. Diese Bindungslängenparameter sind typisch für  $\beta$ -Diketiminatkomplexe mit delokalisiertem  $\pi$ -Elektronensystem.<sup>[9]</sup> Die Zn–N Bindungslängen von Zinkatom zum monoanionischen delokalisierten  $\pi$ -Elektronensystems des Liganden in Verbindungen **2–5** sind kürzer als die Zn–N<sub>Amin</sub> Bindungen des Zinkatoms zu den donierenden Lewis-Basen. Die Variation des Liganden, der Lewis-Base, oder des schwach-kordinierenden Anions haben keine strukturelle Auswirkung auf die kationischen  $\beta$ -Diketiminat-Zinkkomplexe **2–5**.

### 2.5.2 Synthese von neutralen $\beta$ -Diketiminat-Zinkkomplexen

Zur Untersuchung der in Kapitel 2.5.1 dargestellten kationischen  $\beta$ -Diketiminat-Zinkkomplexe wurden vergleichbare neutrale Komplexe dargestellt, um die strukturellen Parameter und katalytischen Aktivitäten miteinander zu vergleichen. Des Weiteren sollte über diese Komplexe der Nachweis der in Kapitel 2.5.1 angesprochenen *in situ* erzeugten Lewis-Säure-Basen-Addukten  $[L^2Zn(Base)Me]$  erbracht werden. Die in Kapitel 2.5.1 angesprochene Variation der Lewis-Basen (dmap, *t*-BuPy) führte zu unterschiedlichen erforderlichen Reaktionstemperaturen bei der Darstellung der kationischen Komplexe **3–5**.

#### $\beta$ -Diketiminat-Zinkalkylkomplexe

Die Reaktion des protonierten  $\beta$ -Diketiminatliganden  $[L^1H]$  und einem Äquivalent Dimethylzink führt unter Methaneliminierung zum gewünschten  $\beta$ -Diketiminat-Zinkmethylkomplex  $[L^1ZnMe]$  **6**.<sup>[116]</sup>

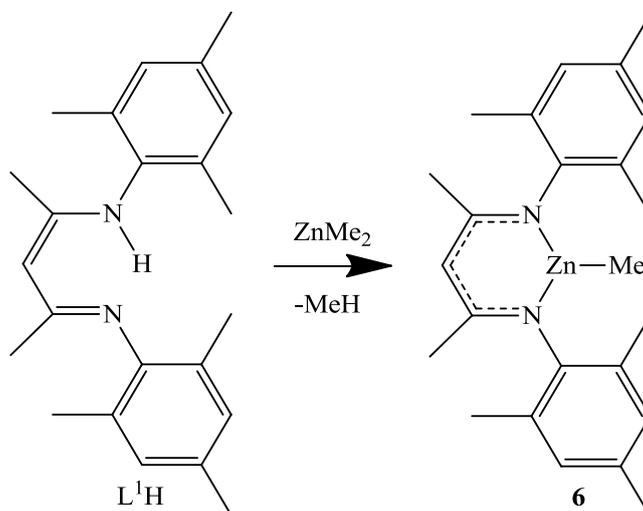


Abb. 32. Synthese von  $[L^1ZnMe]$  **6**.

$^1H$ -NMR-Spektren in  $CD_2Cl_2$  wiesen mit den Resonanzen für den  $\beta$ -Diketiminatliganden und dem charakteristischen Zn–Me-Signal die Bildung von **6** nach. Farblose Kristalle von **6** wurden aus einer konzentrierten  $CH_2Cl_2$  Lösung bei langsamem Kühlen auf  $-30\text{ }^\circ C$  isoliert. Die Elementarzelle von **6** enthält

zwei unabhängige Moleküle  $[L^1ZnMe]$  **6**. Das Zinkatom in der monomeren Verbindung **6** ist dreifach-koordiniert und weist ähnliche Bindungsparameter zum kationischen Komplex  $[L^1Zn(dmap)_2]^+[Al(OC(CF_3)_3)_4]^-$  **2** auf. Die Zn–N Bindungslängen in **6** (Zn1–N1 1.946(2) Å, Zn1–N2 1.9596(16) Å) stimmen gut mit mittels Dichtefunktionaltheorie (DFT) berechneten Werten von  $[L^1ZnMe]$  (Zn1–N1 2.0025 Å, Zn1–N2 2.0018 Å)<sup>[116]</sup> sowie mit den Zn–N Bindungslängen der Verbindung  $[L^2ZnMe]$  (Zn1–N1 1.9480(18) Å, Zn1–N2 1.9429(18) Å)<sup>[117]</sup> überein. Die erhaltene Kristallstruktur der Verbindung **6** ist in Abbildung 33 dargestellt.

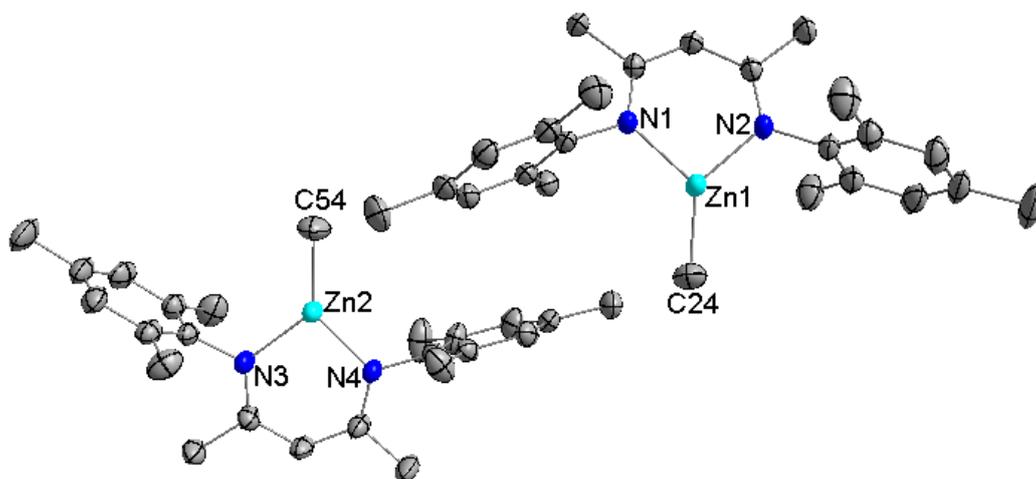
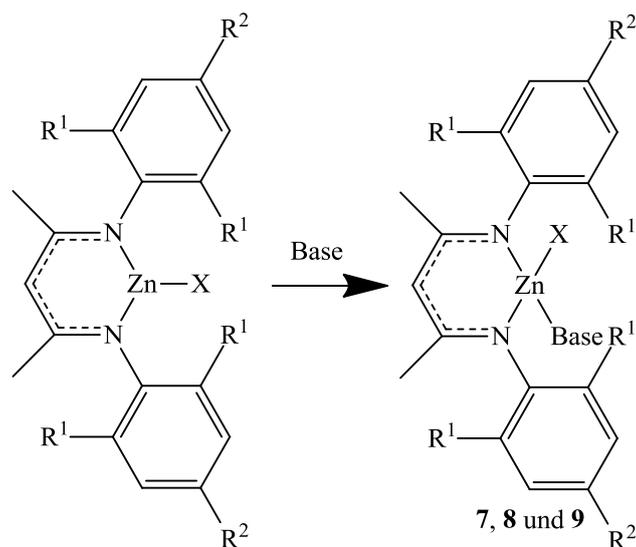


Abb. 33. Molekülstruktur von  $[L^1ZnMe]$  **6**. Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

### Basenstabilisierte $\beta$ -Diketiminat–Zinkkomplexe

Basenstabilisierte  $\beta$ -Diketiminat–Zinkkomplexe des Typs  $[Base-ZnLX]$  (Base = dmap, *t*-BuPy) wurden durch Reaktion von  $[L^1ZnCl]$ <sup>[116]</sup> bzw.  $[L^2ZnMe]$ <sup>[117]</sup> mit der äquimolaren Menge der Lewis–Base (dmap, *t*-BuPy) synthetisiert (Abbildung 34). Die relativen Intensitäten des monoanionischen  $\beta$ -Diketiminatliganden und der Lewis–Base von 1:1 in den  $^1H$ -NMR–Spektren der basenstabilisierten Komplexe  $[L^1Zn(t-BuPy)Cl]$  **7**,  $[L^2Zn(dmap)Me]$  **8** und  $[L^2Zn(t-BuPy)Me]$  **9** wiesen in Lösung die Bildung der Lewis–Säure–Basen–Addukte nach.



- 7:  $R^1 = R^2 = \text{Me}$ ;  $X = \text{Cl}$ ; Base = *t*-BuPy.  
 8:  $R^1 = i\text{-Pr}$ ;  $R^2 = \text{H}$ ;  $X = \text{Me}$ ; Base = dmap.  
 9:  $R^1 = i\text{-Pr}$ ;  $R^2 = \text{H}$ ;  $X = \text{Me}$ ; Base = *t*-BuPy.

Abb. 34. Synthese von  $[\text{L}^1\text{Zn}(t\text{-BuPy})\text{Cl}]$  **7**,  $[\text{L}^2\text{Zn}(\text{dmap})\text{Me}]$  **8** und  $[\text{L}^2\text{Zn}(t\text{-BuPy})\text{Me}]$  **9**.

Aus einer konzentrierten Lösung der Verbindung  $[\text{L}^1\text{Zn}(t\text{-BuPy})\text{Cl}]$  **7** in THF wurden farblose Kristalle bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  erhalten, die röntgenographisch untersucht wurden. **7** kristallisiert im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Das Zinkatom in Verbindung **7** ist tetraedrisch koordiniert und die Kristallstruktur ist in Abbildung 35 dargestellt.

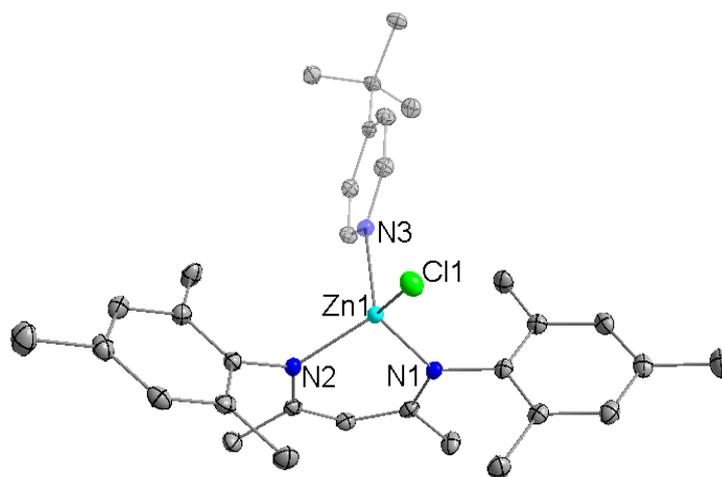


Abb. 35. Molekülstruktur von  $[\text{L}^1\text{Zn}(t\text{-BuPy})\text{Cl}]$  **7**. Zur besseren Übersicht wurden die Wasserstoffatome nicht und die Lewis-Base transparent dargestellt.

Farblose Kristalle der Verbindungen  $[L^2Zn(dmap)Me]$  **8** und  $[L^2Zn(t-BuPy)Me]$  **9** wurden aus Lösungen in  $CH_2Cl_2$  bei  $-30\text{ °C}$  erhalten. **8** kristallisiert im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  und **9** im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P2_1/n$ . Die Zinkatome sind jeweils tetraedrisch koordiniert und die Kristallstrukturen sind in Abbildung 36 dargestellt.

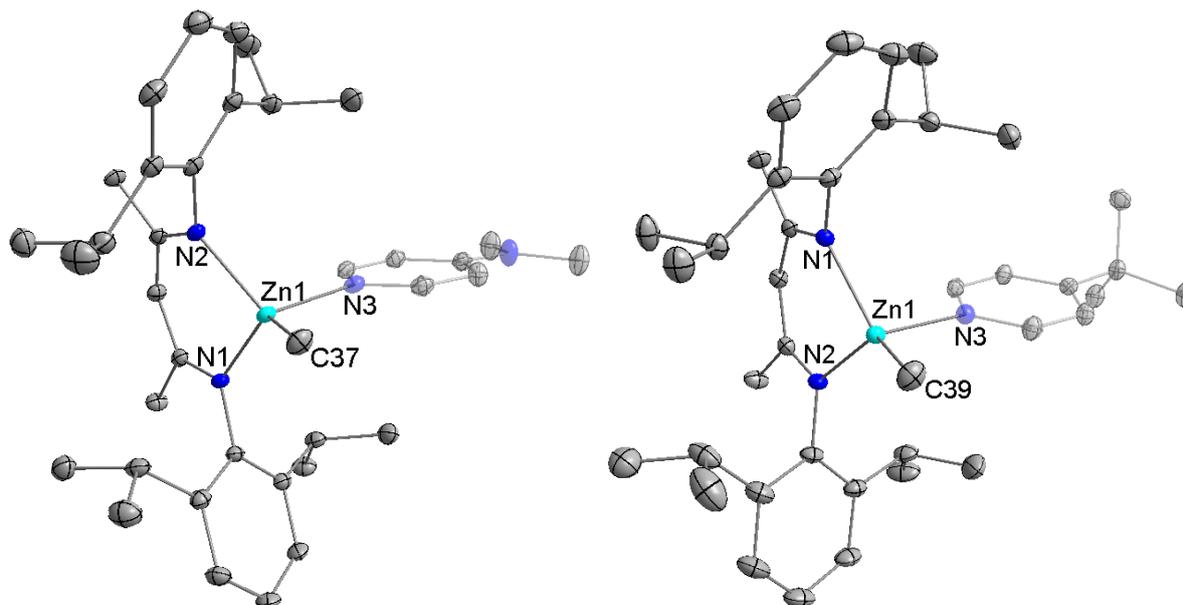


Abb. 36. Molekülstrukturen von  $[L^2Zn(dmap)Me]$  **8** und  $[L^2Zn(t-BuPy)Me]$  **9**. Zur besseren Übersicht wurden die Wasserstoffatome nicht und die Lewis-Basen transparent dargestellt.

In Tabelle 10 sind ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel der neutralen  $\beta$ -Diketiminat-Zinkkomplexe **6–9** aufgelistet.

Tab. 10. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] der Verbindungen 6–9.

	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>
Zn1–N1/2	1.946(2)	1.9842(12)	2.023(2)	2.0423(11)
	1.9596(16)	1.9803(12)	2.028(2)	2.0251(10)
Zn1–N3	–	2.0699(12)	2.097(2)	2.1464(11)
Zn1–Cl1	–	2.2074(4)	–	–
Zn1–C	1.946(2)	–	1.995(3)	1.9825(14)
N1–C1	1.327(2)	1.3251(18)	1.331(3)	1.3178(15)
N2–C3	1.336(3)	1.3243(18)	1.327(3)	1.3279(16)
C1–C2	1.408(3)	1.410(2)	1.410(3)	1.4130(17)
C2–C3	1.399(3)	1.407(2)	1.403(4)	1.4051(18)
N1–Zn1–N2	96.02(7)	97.48(5)	94.62(9)	93.90(4)
Zn1–N1–C1	123.42(13)	120.27(9)	122.30(18)	122.85(8)
Zn1–N2–C3	122.69(13)	120.61(9)	122.07(17)	121.60(9)
C1–C2–C3	128.62(18)	129.12(13)	130.0(2)	128.98(11)

Die N–C ( $\bar{\varnothing} = 1.332 \text{ \AA}$ ) und C–C ( $\bar{\varnothing} = 1.407 \text{ \AA}$ ) Bindungslängen der Verbindungen 6–9 liegen zwischen einer Einfach- und einer Doppelbindung, wie es  $\beta$ -Diketiminat mit delokalisiertem  $\pi$ -Elektronensystem erwartet wird. Die neutralen basenstabilisierten Komplexe 7–9 weisen im Vergleich zu den kationischen basenstabilisierten Komplexen 2–5 leicht verlängerte Zn–N Bindungslängen und Zn1–N–C Bindungswinkel auf. Diese Strukturparameteränderung kann auf die höhere Elektrophilie des kationischen Zinkatoms in den Verbindungen 2–5 und dem größeren ionischen Bindungsanteil zurückgeführt werden. Vergleicht man die beiden (Dipp)-funktionalisierten Verbindungen  $[\text{L}^2\text{Zn}(\text{dmap})\text{Me}]$  **8** und  $[\text{L}^2\text{Zn}(t\text{-BuPy})\text{Me}]$  **9** ist festzustellen, dass die Bindungslänge Zn–N<sub>Amin</sub> vom dmap-stabilisierten Komplex **8** (Zn1–N<sub>Amin</sub> 2.097(2) Å) kürzer ist als im *t*-BuPy-stabilisierten Komplex **9** (Zn1–N<sub>Amin</sub> 2.1464(11) Å). Die kürzere Bindung vom dmap an das elektrophile Zinkatom ist auf die höhere Basenstärke des dmap zurückzuführen (vgl. Tabelle 6). Die stärker gebundene dmap-Base in **8** im Vergleich zum *t*-BuPy-stabilisierten Komplex **9** erklärt die zur Synthese vom kationischen Komplex **4** notwendige höhere Reaktionstemperatur.

**$\beta$ -Diketiminat stabilisiertes Zinkdichlorid**

Die Verwendung von reinem  $\text{ZnCl}_2$  oder  $\text{ZnCl}_2$ -Komplexen mit Neutralliganden für katalytische Anwendungen ist aktuell in vielen Forschungsgebieten, vor allem in der Copolymerisation von  $\text{CO}_2$  und Epoxiden, von großem Interesse.<sup>[129]</sup> Auch in der ringöffnenden Polymerisation von Lactid wurden bereits vor einiger Zeit einfache Zinksalze als Katalysatoren untersucht, wobei das Zinkbromid die ringöffnende Polymerisation von L-Lactid bei  $150\text{ }^\circ\text{C}$  innerhalb von 96 h zu 95 % Umsatz katalysiert.<sup>[50]</sup>

Herres-Pawlis et al. untersuchten intensiv Metallkomplexe<sup>[130]</sup> mit bidentaten Bis(guanidine)<sup>[131]</sup> in der Polymerisation von Lactid<sup>[132]</sup> und die ablaufenden Mechanismen.<sup>[133]</sup> Beispielsweise benötigen funktionalisierte heteroleptische Bis(guanidin)-Zinkdichloridkomplexe ( $\text{LZnCl}_2$ , Abbildung 37),<sup>[134]</sup> in der Polymerisation von 500 Äquivalenten *rac*-Lactid ohne Lösungsmittel bei  $150\text{ }^\circ\text{C}$  48 h um 91 % Umsatz zu erzielen.<sup>[134]</sup>

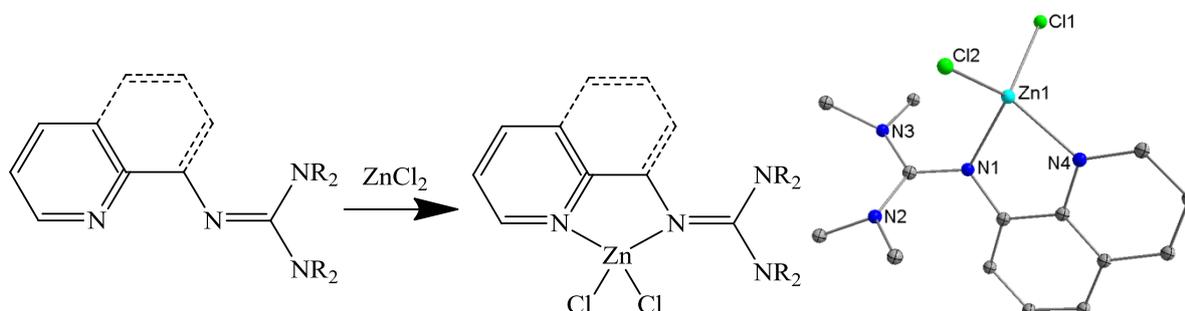


Abb. 37. Synthese von Bis(guanidin)-Zinkdichlorid sowie die Kristallstruktur des methylsubstituierten Komplexes. Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

Zinkdichloridkomplexe sowie die durch Umsetzung mit Silbersalzen zugänglichen kationischen Zinkkomplexen mit schwach-kordinierenden Anionen wurde dagegen wenig erforscht. Daher sollte Zinkdichlorid mit neutralen  $\beta$ -Diketiminatliganden stabilisiert und im Anschluss über

Salzeliminierungsreaktionen zu kationischen Zinkspezies mit schwachkoordinierenden Anionen umgesetzt werden.

Die protonierten  $\beta$ -Diketiminatligand  $[L^1H]$  und  $[L^2H]$  reagieren in Chloroform mit Zinkdichlorid zu den  $\beta$ -Diimin-Zinkdichloridkomplexen  $[HL^1ZnCl_2]$  **10a** und  $[HL^2ZnCl_2]$  **10b**, die nach 24 h bei Raumtemperatur als Kristalle erhalten wurden. Die Bildung der Komplexe **10a** und **10b** resultiert aus einer Wanderung des N–H. Das Proton bindet an das  $\gamma$ -C des Liganden (Enamin–Imin–Tautomerie). Die entstandene  $\gamma$ -CH<sub>2</sub>-Gruppe ist neben den beiden  $\beta$ -CCH<sub>3</sub>-Gruppen deutlich im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum mit dem relativen Integral von 2:6 nachweisbar. Einen zusätzlichen Nachweis der Protonierung des  $\gamma$ -C Kohlenstoffatoms liefert die chemische Verschiebung in den <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren sowie die negative Resonanz im DEPT135-Spektrum. Die charakteristischen N–H-Signale der  $\beta$ -Diketiminatliganden  $[L^{1/2}H]$  ( $L^1$ :  $\delta = 12.08$  ppm,  $L^2$   $\delta = 12.07$  ppm) sind nach der Reaktion in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren nicht mehr vorhanden.

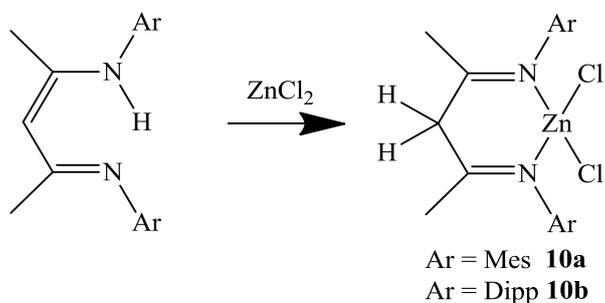


Abb. 38. Synthese von  $[HL^1ZnCl_2]$  **10a** und  $[HL^2ZnCl_2]$  **10b**.

Komplexe **10a** und **10b** kristallisieren im monoklinen Kristallsystem in den Raumgruppen (**10a**:  $P 2_1/n$ ; **10b**:  $P 2_1/c$ ). Die Kristallstruktur von **10a** enthält zusätzlich im Kristallgitter zwei Moleküle CHCl<sub>3</sub>. Die Zinkatome in **10a** und **10b** sind jeweils tetraedrisch vom N,N'-chelate  $\beta$ -Diimin und zwei Chloratomen koordiniert. Die Kristallstrukturen sind in Abbildung 39 dargestellt.

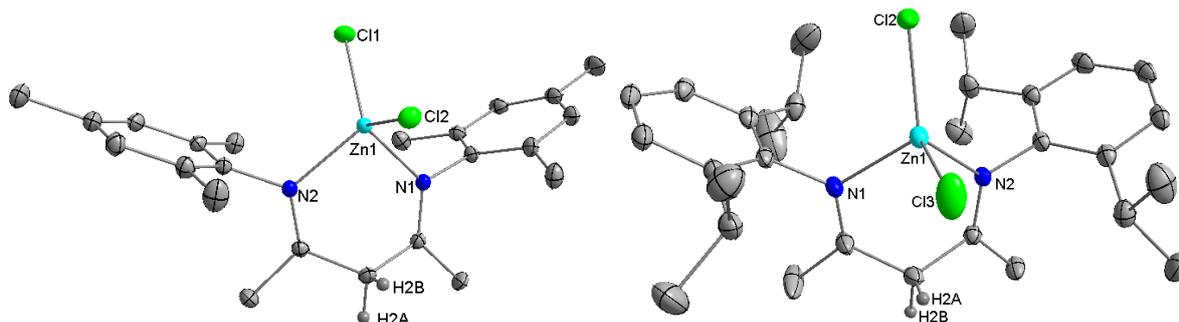


Abb. 39. Molekülstrukturen von  $[\text{HL}^1\text{ZnCl}_2]$  **10a** und  $[\text{HL}^2\text{ZnCl}_2]$  **10b**. Die Wasserstoffatome, ausgenommen der  $\gamma$ - $\text{CH}_2$ -Gruppen, wurden zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

Tab. 11. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Bindungswinkel [ $^\circ$ ] von **10a** und **10b**.

	<b>10a</b>	<b>10b</b>
Zn1–N1/2	2.0328(7) 2.0351(7)	2.0625(9) 2.0515(8)
Zn1–Cl	2.2095(2) 2.2528(2)	2.1979(3) 2.2212(4)
N1–C1	1.2836(10)	1.2802(14)
N2–C3	1.2851(10)	1.2816(13)
C1–C2	1.5119(12)	1.5163(16)
C2–C3	1.5101(11)	1.5151(15)
N1–Zn1–N2	95.27(3)	93.13(3)
Zn1–N1–C1	120.91(6)	118.40(8)
Zn1–N2–C3	120.67(6)	118.40(7)
C1–C2–C3	121.90(7)	119.76(10)

Verbindungen **10a** und **10b** weisen in den Kristallstrukturen N–C Bindungslängen von (**10a**: N1–C1 1.2836(10)  $\text{\AA}$ , N2–C3 1.2851(10)  $\text{\AA}$ ; **10b**: N1–C1 1.2802(14)  $\text{\AA}$ , N2–C3 1.2816(13)  $\text{\AA}$ ) und C–C Bindungslängen (**10a**: C1–C2 1.5119(12)  $\text{\AA}$ , C2–C3 1.5101(11)  $\text{\AA}$ ; **10b**: C1–C2 1.5163(16)  $\text{\AA}$ , C2–C3 1.5151(15)  $\text{\AA}$ ) auf. Im Vergleich zu den Verbindungen **2–9** besitzen die N–C Bindungen in den Verbindungen **10a** und **10b** einen höheren Doppelbindungscharakter, während die C–C Bindungen Einfachbindungscharakter aufweisen. Die Zinkatome in Verbindungen **10a** und **10b** sind über die Stickstoffatome des Liganden (**10a**: Zn1–N1 2.0328(7)  $\text{\AA}$ ,

Zn1–N2 2.0351(7) Å; **10b**: Zn1–N1 2.0625(9) Å, Zn1–N2 2.0515(8) Å) und beide Chloratome (**10a**: Zn1–Cl1 2.2095(2) Å, Zn1–Cl2 2.2528(2) Å; **10b**: Zn1–Cl2 2.1979(3) Å, Zn1–Cl3 2.2212(4) Å) koordiniert. Komplexe **10a** und **10b** sind stabil gegenüber der Abspaltung von HCl, sowie der Protonierung des Liganden. Ähnliche Bindungsparameter berichtete bereits Feldman et al. beim  $\beta$ -Diimin–Nickeldibromidkomplex [HL<sup>2</sup>NiBr<sub>2</sub>] (N1–C3 1.280(8) Å, N2–C5 1.269(8) Å, C3–C4 1.513(9) Å, C4–C5 1.500(9) Å, Ni–N1 2.010(5) Å, Ni–N2 2.022(5) Å, Ni–Br1 2.376(1) Å, Ni–Br2 2.352(1) Å).<sup>[135]</sup> Zudem sind  $\beta$ -Diimin–Kobalt-,<sup>[136]</sup> Palladium-<sup>[137]</sup> oder Rheniumkomplexe<sup>[138]</sup> mit vergleichbaren Strukturparametern bekannt. Komplexe **10a** und **10b** sind die ersten strukturell charakterisierten  $\beta$ -Diimin–Zinkdihalogenidkomplexe.

Die Reaktion des  $\beta$ -Diimin–Zinkdichloridkomplex [HL<sup>1</sup>ZnCl<sub>2</sub>] **10a** mit einem oder zwei Äquivalenten des Lithium- oder Silbersalzes des perfluorierten Alkoxy metallatons [M(Al(OC(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>4</sub>)] (M = Li, Ag) zum ein- oder zweiwertigen Zinkkation wurde in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> durchgeführt. Bei der Reaktion konnte eine große Menge eines in organischen Lösungsmitteln unlöslichen Feststoffes erhalten werden, der auch bei Zugabe weiterer Lewis-Basen (dmap) nicht löslich ist. Ein geringer Teil löste sich in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und lieferte im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ein undefinierbares Produktgemisch. Der große Anteil an nicht löslichem Feststoff spricht jedoch für die Bildung von kationischen Zinkverbindungen.

### 2.5.3 Polymerisationsstudien

Die kationischen und neutralen  $\beta$ -Diketiminat-Zinkkomplexe **1–9** wurden in der ringöffnenden Polymerisation von *rac*-Lactid in Methylenchlorid (Lactid/Katalysator = 200;  $c_{\text{Kat}} = 8.3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) bei Raumtemperatur und ohne Lösungsmittel bei 160 °C untersucht.

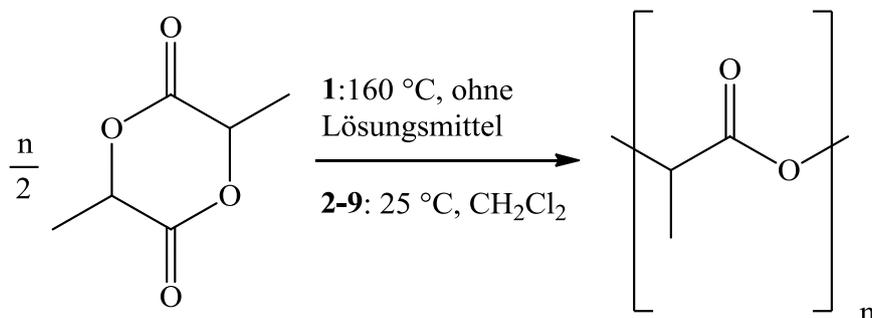


Abb. 40. Ringöffnende Polymerisation von Lactid.

Aufgrund der schlechten Löslichkeit der kationischen Verbindung  $[\text{L}^1\text{Zn}]^+[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$  **1** in organischen Lösungsmitteln, wurden ringöffnende Polymerisationsversuche von *rac*-Lactid bei 160 °C ohne Lösungsmittel durchgeführt. Die kationische Verbindung **1** katalysiert innerhalb von 8 min die Umsetzung von 200 Äquivalenten *rac*-Lactid zu Polylactid. Über gelpermeationschromatographische Untersuchungen (GPC) in Hexafluor-isopropanol wurden hohe Molekulargewichte ( $M_w = 1.2 \cdot 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) mit einem relativ schmalen Polydispersitätsindex (PDI = 1.73) bestimmt. Die hohe Aktivität des Komplexes **1** korreliert sehr gut mit dem industriellen Zinnkatalysator  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ , der innerhalb von 35 min bei 180 °C 1000 Äquivalente Lactid zu Polylactid mit hohem Molekulargewicht ( $M_w = 8.7 \cdot 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) polymerisiert.<sup>[139]</sup>

Tab. 12. Komplex **1** im Vergleich zu  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  **20** in der Polymerisation ohne Lösungsmittel.

Ligand -Typ	Metall/ funktionelle Gruppe	Lacton	[L]/[K]	Temp. / °C	Zeit / min	Um. / %
<b>1</b>	$\text{Zn}^+ [\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$	<i>rac</i> -Lactid	200	160	8	100
<b>20</b>	$\text{Sn}(\text{Oct})_2$	L-Lactid	1000	180	35	100 <sup>[139]</sup>

[L]/[K] = Lactid/Katalysator-Verhältnis; Temp. = Temperatur; Um. = Umsatz

In Polymerisationsversuchen wurde darüber hinaus ermittelt, dass der basenfreie kationische Zinkkomplex **1** langsam die Ringöffnungspolymerisation von THF und explosionsartig von Cyclohexenoxid katalysiert. In Polyurethanpolymerisationsstudien (am Beispiel von 1,4-Butandiol und Toluol-2,4-diisocyanat) wurde mit dem kationischen Komplex **1** eine deutliche Aktivitätsteigerung ermittelt. Ohne Katalysator wurde der Gelpunkt des Polyurethanpolymers nach 3 min 12 sek erreicht, während in Gegenwart einer Spatelspitze des Komplex **1** der Gelpunkt nach 2 min 46 sek erreicht wurde. Diese Ergebnisse bilden ein weiteres Indiz für die hohe Elektrophilie des Zinkkations im Komplex **1**. Mit einer höheren Löslichkeit derartiger Zinkkomplexe lässt sich voraussichtlich die katalytische Aktivität in der Polyurethanpolymerisation weiter steigern. In der Polymerisation von Lactid bei 160 °C ist die katalytische Aktivität des Komplex **1** mit der des industriellen Katalysators Sn(Oct)<sub>2</sub> vergleichbar, jedoch aufgrund der schlechten Löslichkeit für die Lösungspolymerisation bei Raumtemperatur ungeeignet. Die in Methylenchlorid löslichen basenstabilisierten kationischen Komplexe  $[L^{1/2}Zn(Base)_2]^+[(Anion)]^-$  wurden in der ringöffnenden Polymerisation von *rac*-Lactid bei Raumtemperatur untersucht. Exemplarisch für die basenstabilisierten Komplexe wurde der dmap-stabilisierte kationische Komplex  $[L^1Zn(dmap)_2]^+[Al(OC(CF_3)_3)_4]^-$  **2** auf Polymerisationsaktivitäten überprüft. Der tetraedrisch koordinierte kationische Komplex **2** zeigt in Methylenchlorid nur sehr niedrige Polymerisationsaktivitäten. In 160 h bei 25 °C polymerisiert der Komplex **2** 200 Äquivalente Lactid zu 34 %. Im Vergleich polymerisieren die neutralen Komplexe wie  $[L^2ZnMe]$  bei Raumtemperatur 88 % innerhalb der Polymerisationszeit von 10 h. Der neutrale basenstabilisierte Komplex  $[L^2Zn(dmap)Me]$  **8** polymerisiert innerhalb der 10 h 85 % von 200 Äquivalenten *rac*-Lactid zu Polylactid. Die höhere Polymerisationsaktivität der neutralen Komplexe kann auf die niedrigere Elektrophilie des Zinkatoms zurückgeführt werden. Die Lewis-Basen sind in

den kationischen Komplexen **2–5** im Vergleich zu den neutralen Komplexen **7–9** stärker (Tabellen 9 und 10) an das Zinkatom gebunden. In den neutralen Komplexen können die Lewis-Basen leichter dissoziieren und dadurch freie Koordinationsstellen am Zinkatom zu Verfügung stellen, welches die Grundvoraussetzung zur Polymerisation von *rac*-Lactid ist. Die kationische basenfreie Verbindung **1** wurde aufgrund der geringen Löslichkeit als Katalysator für Polymerisationen ohne Lösungsmittel bei 160 °C untersucht. Die Studien ergaben hohe Molekulargewichte ( $M_w = 1.2 \cdot 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) mit einem relativ schmalen Polydispersitätsindex (PDI = 1.73). Die Lewis-Basen sind an den in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  löslichen kationischen Bisaddukten **2–5** so stark gebunden, dass keine Koordinationsstellen für *rac*-Lactid zu Verfügung stehen und nur niedrige Polymerisationsaktivitäten erreicht werden.<sup>[140]</sup>

## 2.6 $\beta$ -Ketiminatkomplexe

$\beta$ -Ketiminatliganden wurden bereits kurz in der Einleitung vorgestellt. Die Polymerisationsaktivität der chelatisierenden Zinkkomplexe sollte durch zusätzliche Koordinationsstellen für *rac*-Lactid am Zinkatom gesteigert werden. Dieses Ziel sollte über ein spezielles Ligandendesign, das einen variabel donierenden Seitenarm beinhaltet, erzielt werden. Verschiedene funktionalisierte  $\beta$ -Ketiminat-Zinkkomplexe wurden in dieser Arbeit synthetisiert. Anschließend wurden die Komplexe in der Polymerisation von *rac*-Lactid hinsichtlich der Polymerisationsaktivitäten und Polymerisationsmechanismen untersucht. Im Anschluss an die erfolgreichen Lactid-Polymerisationsstudien von Coates et al. mit  $\beta$ -Diketiminat-Zinkalkoxiden wurden ausgiebig Polymerisationsstudien an vergleichbaren Komplexen mit funktionalisierten drei- und vierzähligen  $\beta$ -Diketiminat-Metallkomplexen durchgeführt, die bereits in der Einleitung erwähnt wurden. Nachfolgend werden einige weitere ausgewählte Katalysatorsysteme vorgestellt, die einen Eindruck typischer zwei- und dreizähliger Ligandkomplexe in der Polymerisation von Lactid liefern. Die

Katalysatoren sind mit ihren Ligand-Grundstrukturen in Abbildung 41 dargestellt.

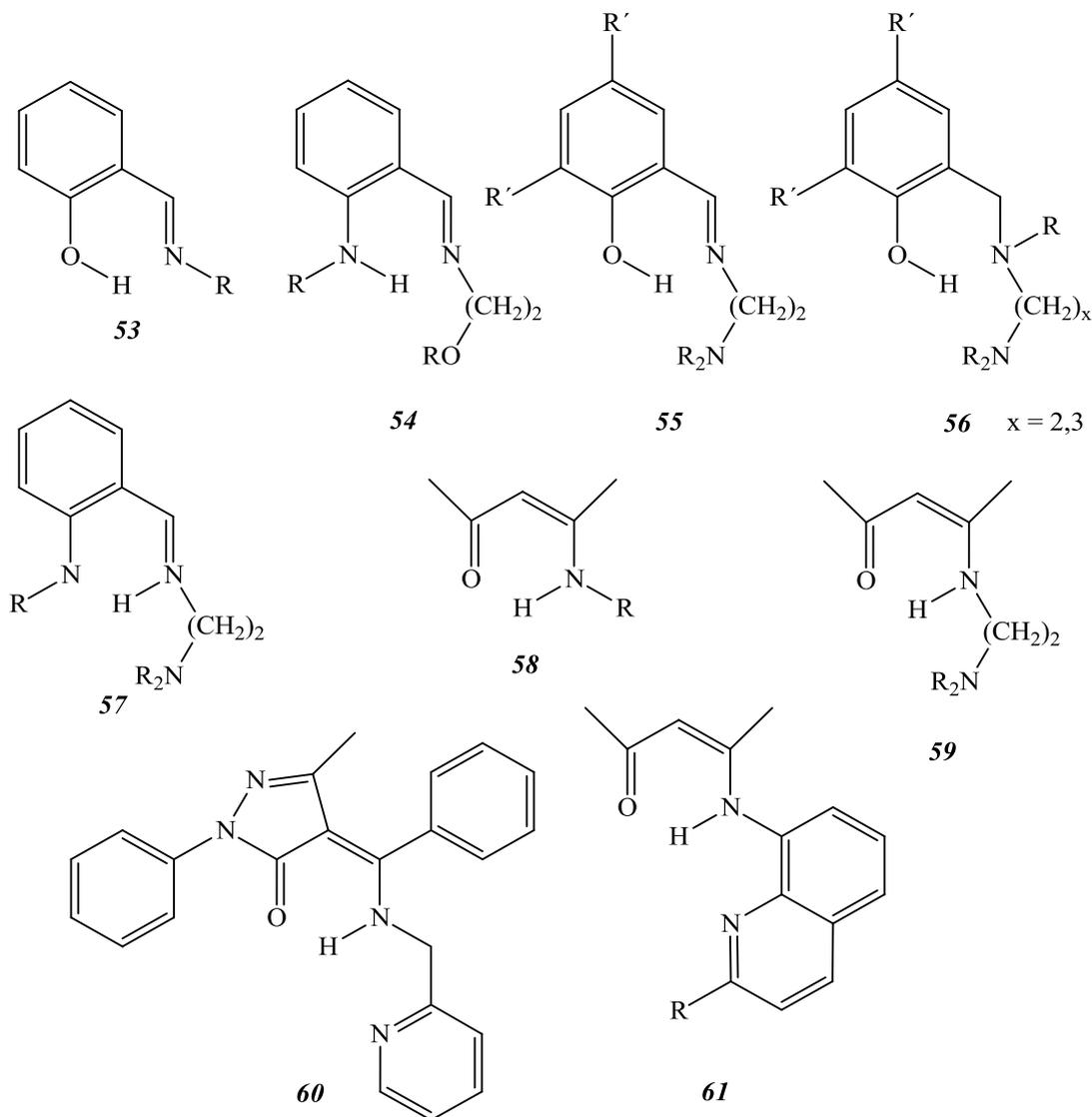


Abb. 41. Typische zwei- und dreizählige Liganden.

Phenolatkomplexe oder [NO]-Schiff'sche-Basen des zweizähligen Ligandentyps **53**,<sup>[141]</sup> dreizählige [NNO]-Liganden **54**,<sup>[142]</sup> [ONN]-Liganden **55**<sup>[143]</sup> oder **56**<sup>[144]</sup> sowie tridentate [NNN]-Liganden des Typs **57**<sup>[145]</sup> wurden bereits in der Polymerisation unterschiedlicher Lactone untersucht. Die Polymerisationsergebnisse sind in Tabelle 13 zusammengefasst. Erste zweizählige Schiff'sche-Base [NO]-Komplexe **53** von Chisholm et al., wiesen nur sehr niedrige Polymerisationsaktivitäten auf. Der Zinkalkoxidkomplex **53a**

benötigt 3 Tage und der Zinkamidkomplex **53b** 3 h, um 20 Äquivalente *rac*-Lactid zu Polylactid mit 90 % Ausbeute zu polymerisieren.<sup>[141]</sup> Huang et al. synthetisierte [NNO]-Zinkbenzylalkoxidkomplexe des Typs **54** mit Sauerstoffdonierenden Seitenarmen, vergleichbar mit dem bereits erwähnten Komplextyp **30**, und untersuchte ihre Aktivität in der  $\beta$ -Butyllacton Polymerisation.<sup>[146]</sup> Chen et al. funktionalisierte den Ligandtyp **53** und stellte dreizählige [ONN]-Liganden vom Typ **55** mit ZnO-Benzyl als aktives Zentrum dar, welche 200 Äquivalente L-Lactid innerhalb von 25 min zu Polylactid polymerisieren. Er berichtete zudem, dass die Variation des Lösungsmittels von CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zu THF die Polymerisationsaktivität und den  $P_r$ -Wert für heterotaktische Polymere von ( $P_r = 0.59$ ) senkt. Die Substitution des Ligandtyp **55** in *o*-Position und *p*-Position des Benzolrings (R') mit *tert*-Butyl **55b**, steigerte die Heterotaktizität ( $P_r = 0.74$ ). Bei niedrigeren Polymerisationstemperaturen wurden gesteigerte Heterotaktizitäten (0 °C:  $P_r = 0.86$ ; -55 °C:  $P_r = 0.91$ ) erzielt.<sup>[143]</sup> Darenbourg et al. synthetisierte Zinkamidkomplexe **55c**, die jedoch sehr geringe Polymerisationsaktivitäten aufwiesen und nur 50 Äquivalente *rac*-Lactid innerhalb von 24 h bei Raumtemperatur zu Polylactid ( $P_r = 0.68$ ) polymerisierten.<sup>[147]</sup> Durch Senken der Polymerisationstemperatur auf -30 °C **55d** wurden erwartungsgemäß höhere Heterotaktizitäten ( $P_r = 0.87$ ) erzielt.<sup>[147]</sup> Weitere Ligandvariationen des Typs **56** als Zinkamid- **56a** und Zinkalkoxidkomplexe **56b** wurden von Ma et al.<sup>[144]</sup> im Jahr 2012 veröffentlicht. Diese polymerisieren 200 Äquivalent *rac*-Lactid in Gegenwart von *Iso*-Propanol zwischen 10–480 min zu Polylactid ( $P_r = 0.35$ – $0.61$ ).<sup>[144]</sup> Tsai et al. berichtete, dass mit einem Überschuss von 4 Äquivalenten Benzylalkohol und einem Äquivalent Zinkalkyl- oder Magnesiumalkylkomplex, Alkoxidkomplexe des Ligandtyp **57** *in situ* synthetisiert werden können.<sup>[145]</sup> Der Magnesiumkomplex **57b** polymerisiert 200 Äquivalente L-Lactid in 20 min und der Zinkkomplex **57a** innerhalb von 4.5 h bei Raumtemperatur. Diese Ergebnisse zeigen sehr gut, dass die Stereoselektivität des Polymers und die

Polymerisationsaktivität vom Lösungsmittel, der Polymerisationstemperatur, dem Metall und dem Liganden maßgeblich beeinflusst werden.

Der zweizählige [NO]–Ketiminatkomplex **58**,<sup>[148]</sup> welcher große Ähnlichkeiten zu weit verbreiteten Salicylaldiminaten (**53**; R = H) als auch zu den Liganden **53–57** besitzt, wurde ebenfalls in der Polymerisation untersucht. Mit Benzylalkohol wurde der Zinkmethylkomplex (**58**) *in situ* zum Zinkalkoxidkomplex umgesetzt und in der Lactidpolymerisation untersucht, der jedoch wie der Ligandentyp **53** nur geringe katalytische Aktivität zeigte.<sup>[148]</sup> Erstaunlicherweise wurden Ketiminat–Zinkkomplexe des Liganden **59** mit einem hemilabilen donierenden Seitenarm weniger untersucht. Magnesiumalkoxidkomplexe des Typ **59**<sup>[149]</sup> zeigten sehr hohe Aktivitäten und polymerisierten, je nach Ligandenvariation (Me– oder *t*-Bu– Gruppen an  $\beta$ -C und  $\delta$ -C) 200 Äquivalente L–Lactid im Verlauf von 2–8 min bei Raumtemperatur zu Polylactid. Ähnliche Aluminiumkomplexe<sup>[150]</sup> zeigten dagegen nur sehr geringe Polymerisationsaktivitäten bei 70 °C. Zinkalkoxidkomplexe von Huang et al. des Typ **60** mit sterisch anspruchsvollerem Ligandengerüst polymerisierten dagegen innerhalb von 36 min bei Raumtemperatur *rac*-Lactid zu Polylactid.<sup>[151]</sup> Weitere funktionalisierte Liganden **60b** senkten die Polymerisationszeit von L–Lactid zu Polylactid auf 12 min.<sup>[152]</sup> Fritsch et al. synthetisierte Zinkalkoxidkomplexe **61a** und Zinkamidkomplexe **61c** die wiederum nur sehr niedrige Polymerisationsaktivitäten von 3–24 h je nach Ligandenvariationen zeigten. Auch Fritsch et al. stellte bei der Polymerisation von *rac*-Lactid für die Stereoselektivität des Polymers eine Lösungsmittelabhängigkeit von **61b** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>  $P_r = 0.5$ ; THF  $P_r = 0.71$ ) fest.<sup>[153,154]</sup> In einer aktuellen Veröffentlichung berichtet Frisch et al. mit dem Ligandensystem **61** von oktaedrisch koordinierten Bisaddukten [L<sub>2</sub>Zn] und analysierte die Polymerisationsaktivitäten.<sup>[155]</sup> Die erhalten Bisaddukte **61d** zeigten niedrige Aktivitäten und polymerisierten 50

Äquivalente L-Lactid bei 100 °C in Toluol zu 98 % innerhalb von 15 min–24 h je nach Ligandenvariation. Zudem berichtet er von 4-Fluorphenol als Co-Katalysator, der die Polymerisationszeit auf 1/5 verkürzt.<sup>[155]</sup> Aus den Polymerisationsergebnissen wird deutlich, dass das Ligandendesign, elektronische Effekte, das aktive Zentrum, Lösungsmittelwahl, evtl. Co-Katalysatoren und Temperaturen bei der Polymerisation einen erheblichen Einfluss auf die Polymerisationsaktivität und Stereoselektivität besitzt.

Tab. 13. Ausgewählte Polymerisationskatalysatoren der Komplexe **53–61** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Ligand -Typ	Metall/ funktionelle Gruppe	Lacton (Lösungs- mittel)	[L]/[K]	Temp. / °C	Zeit / min	<i>P<sub>r</sub></i>	Um. / %
<b>53a</b>	ZnO-2,6-Di- <i>iso</i> - propylphenyl	<i>rac</i> -Lactid	20	25	4320	–	90 <sup>[141]</sup>
<b>53b</b>	ZnN(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<i>rac</i> -Lactid	20	25	180	–	90 <sup>[141]</sup>
<b>54</b>	ZnO-Benzyl	$\beta$ - Butyllacton	200	55	480	–	99 <sup>[142]</sup>
<b>55a</b>	ZnO-Benzyl	<i>L</i> -Lactid	200	35	25	–	99 <sup>[143]</sup>
<b>55b</b>	ZnO-Benzyl	<i>rac</i> -Lactid	200	–	–	0.59 – 0.91	99 <sup>[143]</sup>
<b>55c</b>	ZnN(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<i>rac</i> -Lactid (CHCl <sub>3</sub> )	50	22	1440	0.68	98 <sup>[147]</sup>
<b>55d</b>	ZnN(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<i>rac</i> -Lactid (CHCl <sub>3</sub> )	50	–30	–	0.87	98 <sup>[147]</sup>
<b>56a</b>	ZnN(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + ( <i>iso</i> -Propanol)	<i>rac</i> -Lactid (Toluol/THF)	200	25	10– 480	0.35 – 0.61	62– 99 <sup>[144]</sup>
<b>56b</b>	ZnO-2-Methyl- 4- <sup>t</sup> Bu-5- Methoxy-Benzyl	<i>rac</i> -Lactid (Toluol)	200	24	45	0.38	92 <sup>[144]</sup>
<b>57a</b>	ZnEt +4 Benzylalkohol	<i>L</i> -Lactid	200	30	270	–	92 <sup>[145]</sup>
<b>57b</b>	Mg <sup>n</sup> Bu +4 Benzylalkohol	<i>L</i> -Lactid	200	30	20	–	95 <sup>[145]</sup>
<b>58</b>	ZnMe +1 Benzylalkohol	<i>rac</i> -Lactid	100	50	1440	0.43	99 <sup>[148]</sup>
<b>59</b>	MgO-Benzyl	<i>L</i> -Lactid	200	25	8	–	97 <sup>[149]</sup>
<b>60a</b>	ZnO-Benzyl	<i>rac</i> -Lactid	200	30	36	0.6	90 <sup>[151]</sup>
<b>60b</b>	ZnO-Benzyl (Ligand variiert)	<i>L</i> -Lactid	200	30	12	–	98 <sup>[152]</sup>
<b>61a</b>	ZnO-2,6-Di- <i>iso</i> - propylphenyl	<i>L</i> -Lactid	250	25	180	–	100 <sup>[153]</sup>
<b>61b</b>	ZnO-2,6-Di- <i>iso</i> - propylphenyl	<i>rac</i> -Lactid (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ; THF)	100	25	–	0.5 – 0.71	95 <sup>[153]</sup>
<b>61c</b>	ZnN-(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<i>L</i> -Lactid	250	25	1440	iso- takti- sch	100 <sup>[154]</sup>
<b>61d</b>	L <sub>2</sub> Zn +4-Fluorphenol	<i>L</i> -Lactid	50	100	15– 1440	–	14– 98 <sup>[155]</sup>

[L]/[K] = Lactid/Katalysator-Verhältnis; Temp. = Temperatur; Um. = Umsatz

## 2.7 $\beta$ -Ketiminat-Zinkkomplexe

Der Einfluss eines Donorseitenarms ( $C_nH_{2n}Do$ ) mit Variationen in der *Spacer*-Kettenlänge ( $C_3H_6$  vs.  $C_2H_4$ ) sowie den Co-Liganden am Zinkatom (Zinkalkyl, Chlorid,  $Zn^+$ , Carboxylat, Alkoxid) sollten beim [NO]-Ketiminatligandtyp **59** systematisch auf Polymerisationsaktivitäten, Stereoselektivitäten und den Polymerisationsmechanismus untersucht werden. Um die Katalysatorsysteme zu vergleichen sollten das Katalysator/Lactid-Verhältnis ( $[K]/[L] = 1/200$ ), das Lösungsmittel ( $CH_2Cl_2$ ) und die Polymerisationstemperaturen ( $25\text{ }^\circ C$ ) konstant gehalten werden. Die entsprechenden Ligandensysteme  $L^3H$ ,<sup>[156]</sup>  $L^4H$ <sup>[157]</sup> und  $L^5H$ <sup>[158]</sup> wurden nach modifizierter Literaturvorschrift synthetisiert.

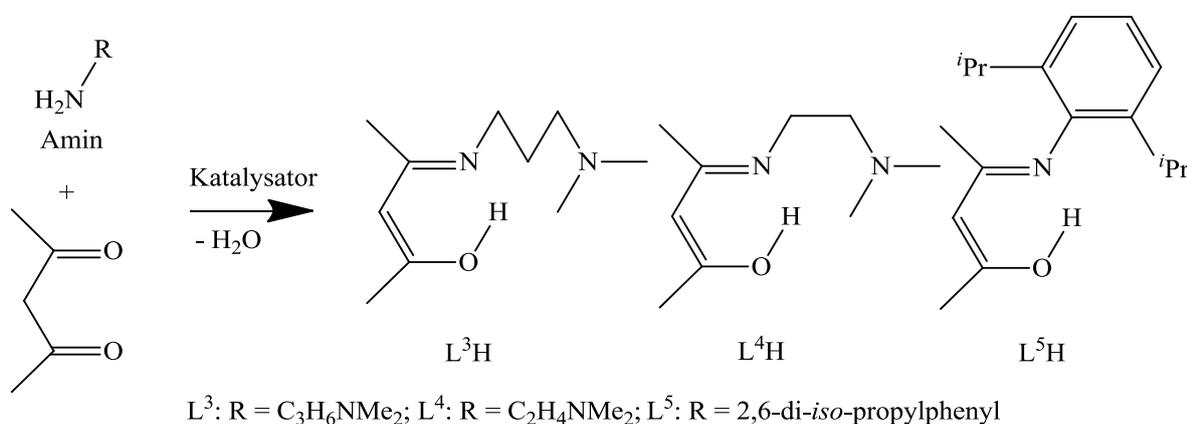


Abb. 42. Synthese der [NO]-Ketiminatliganden  $L^3H$ ,  $L^4H$  und  $L^5H$ .

### 2.7.1 Synthese von $\beta$ -Ketiminat-Zinkkomplexen

Die heteroleptischen Zinkkomplexe  $[L^3ZnMe]$  **11**,  $[L^3ZnEt]$  **12**,  $[L^4ZnMe]$  **15** und  $[L^4ZnEt]$  **16** lassen sich durch die Reaktion der freien Liganden  $[L^3H]$  und  $[L^4H]$  mit Zinkdialkylen  $[ZnR^2_2]$  ( $R^2 = Me, Et$ ) darstellen. Um die strukturelle Flexibilität zu variieren wurden Verbindungen mit einem längeren Seitenarm ( $R^1 = C_3H_6$ )  $[L^3H]$  und einem kürzeren Seitenarm ( $R^1 = C_2H_4$ )  $[L^4H]$  hergestellt. Die Alkaneliminierung liefert bei der Reaktion die Triebkraft zu den Verbindungen **11**, **12**, **15** und **16**. Hohe Ausbeuten von über 80 % werden von allen Komplexen bei dieser Syntheseroute erhalten (Abbildung 43).

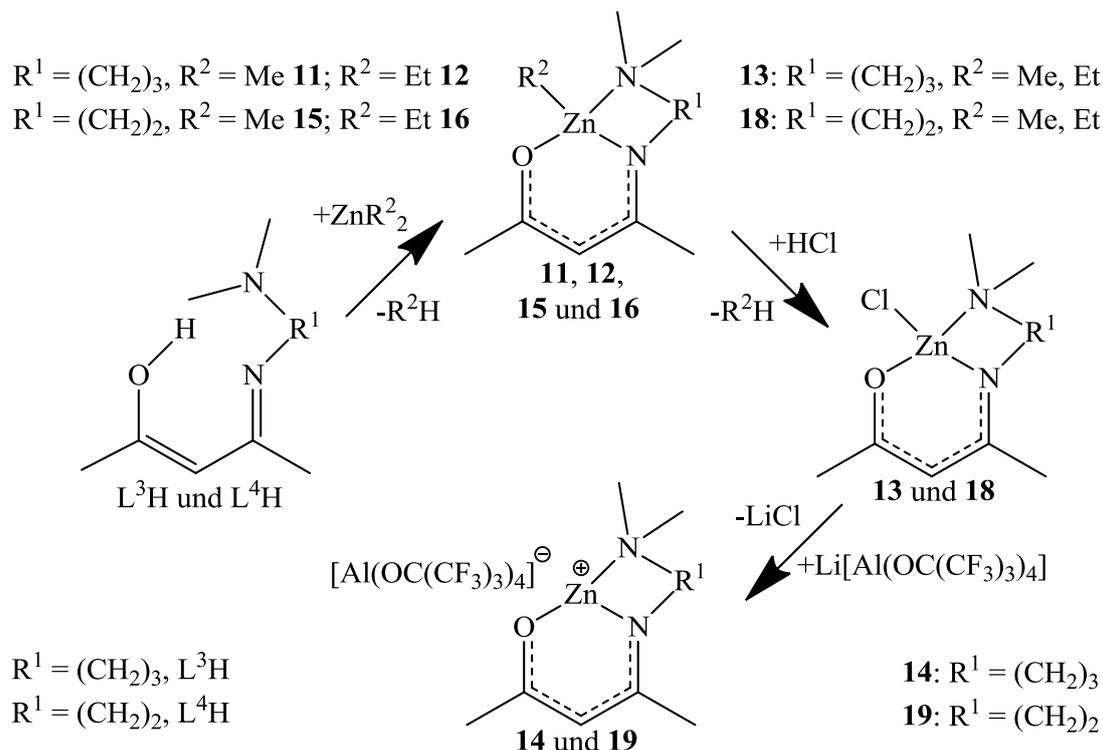


Abb. 43. Synthese von  $[\text{L}^3\text{ZnMe}]$  **11**,  $[\text{L}^3\text{ZnEt}]$  **12**,  $[\text{L}^3\text{ZnCl}]$  **13**,  $[\text{L}^3\text{Zn}][\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$  **14**,  $[\text{L}^4\text{ZnMe}]$  **15**,  $[\text{L}^4\text{ZnEt}]$  **16**,  $[\text{L}^4\text{ZnCl}]$  **18** und  $[\text{L}^4\text{Zn}][\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$  **19**.

$^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **11**, **12**, **15** und **16** zeigen die erwarteten Resonanzen des  $[\text{NNO}]$ - $\beta$ -Ketiminatliganden sowie die Zn-Me- (**11**, **15**:  $\delta = -0.95$  ppm) bzw. Zn-Et-Gruppen (**12**:  $\delta = 0.04$  ppm, 1.24 ppm; **16**:  $\delta = 0.03$  ppm, 1.19 ppm).

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **11** und **12** wurden aus Lösungen in *n*-Hexan bei  $-30$  °C isoliert. Beide Verbindungen kristallisieren im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P2_1/c$ . **11** und **12** bilden monomere Strukturen im Festkörper, wie in Abbildung 44 gezeigt. Die Zinkatome in **11** und **12** sind tetraedrisch vom monoanionischen  $[\text{NNO}]$ - $\beta$ -Ketiminat und dem Alkylrest (**11**: Me, **12**: Et) koordiniert.

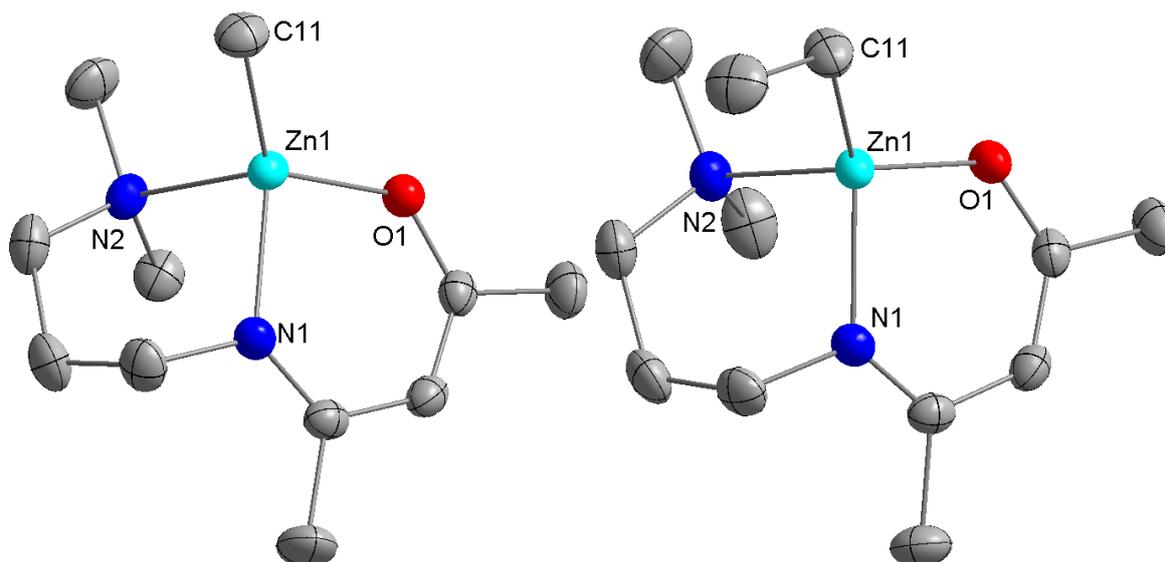


Abb. 44. Molekülstrukturen von  $[L^3ZnMe]$  **11** und  $[L^3ZnEt]$  **12**. Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

Tab. 14. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Bindungswinkel [ $^\circ$ ] der Verbindungen **11–13**.

	<b>11</b>	<b>12</b>	<b>13</b>
Zn1–N1	2.0099(8)	2.0045(9)	1.9729(9)
Zn1–O1	1.9675(7)	1.9815(8)	1.9253(7)
Zn1–N2	2.1707(8)	2.1800(9)	2.0812(8)
Zn1–Cl1	–	–	2.2033(3)
Zn1–C11	1.9770(10)	1.9870(12)	–
N1–C1	1.3036(13)	1.3020(14)	1.3028(13)
O1–C3	1.2885(12)	1.2855(14)	1.2974(12)
C1–C2	1.4278(14)	1.4322(16)	1.4307(14)
C2–C3	1.3858(14)	1.3791(16)	1.3833(15)
N1–Zn1–O1	94.59(3)	93.92(3)	98.63(3)
N2–Zn1–O1	103.33(3)	101.57(4)	111.14(3)
N1–Zn1–N2	88.97(3)	88.62(4)	94.92(3)
Zn1–N1–C1	124.49(7)	125.21(7)	122.32(7)
Zn1–O1–C3	122.99(6)	122.88(7)	120.40(6)
C1–C2–C3	128.00(9)	127.70(10)	128.93(9)

**11** und **12** besitzen sehr ähnliche Bindungsparameter. Die N–C Bindungslängen (N1–C1 **11**: 1.3036(13)  $\text{\AA}$ , **12**: 1.3020(14)  $\text{\AA}$ ), O–C Bindungslängen (O1–C3 **11**: 1.2885(12)  $\text{\AA}$ , **12**: 1.2855(14)  $\text{\AA}$ ) und C–C Bindungslängen (C1–C2 **11**: 1.4278(14)  $\text{\AA}$ , **12**: 1.4322(16)  $\text{\AA}$ , C2–C3 **11**: 1.3858(14)  $\text{\AA}$ , **12**: 1.3791(16)  $\text{\AA}$ )

liegen zwischen einer Einfach- und einer Doppelbindung und sind typisch für [NO]- $\beta$ -Ketiminatkomplexe mit delokalisiertem  $\pi$ -Elektronensystem. Der methylsubstituierte [NO]- $\beta$ -Ketiminat-Zinkkomplex **58** ohne hemilabilem Seitenarm weist im Vergleich zu den Komplexen **11** und **12** nahezu identische N-C Bindungslängen (N1-C1 1.3058(18) Å), O-C Bindungslängen (O1-C3 1.3170(16) Å) und C-C Bindungslängen (C1-C2 1.4366(19) Å, C2-C3 1.360(2) Å) auf.<sup>[148]</sup> Der Seitenarmdonor in **11** und **12** koordiniert an das Zinkatom, wobei die Zn-N2 Bindungslängen (Zn1-N2 **11**: 2.1707(8) Å, **12**: 2.1800(9) Å) gegenüber den Zn1-N1 Bindungen signifikant aufgeweitet sind. Im Gegensatz dazu liegt der donorfreie [NO]- $\beta$ -Ketiminat-Zinkkomplex **58** dimer vor.<sup>[148]</sup> Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse der Verbindungen [L<sup>4</sup>ZnMe] **15** und [L<sup>4</sup>ZnEt] **16** konnten nicht isoliert werden. Bei Zugabe der Lewis-Base dmap zu Komplex **16** bildet sich jedoch der basenstabilisierte Komplex [L<sup>4</sup>Zn(dmap)Et] **17**, von dem für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle aus einer Lösung in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei -30 °C isoliert wurden. **17** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *P* 2<sub>1</sub>/*c* mit zwei unabhängigen Molekülen unterschiedlicher Chiralität in einer Elementarzelle. Die Kristallstruktur der Verbindung **17** ist in Abbildung 45 dargestellt.

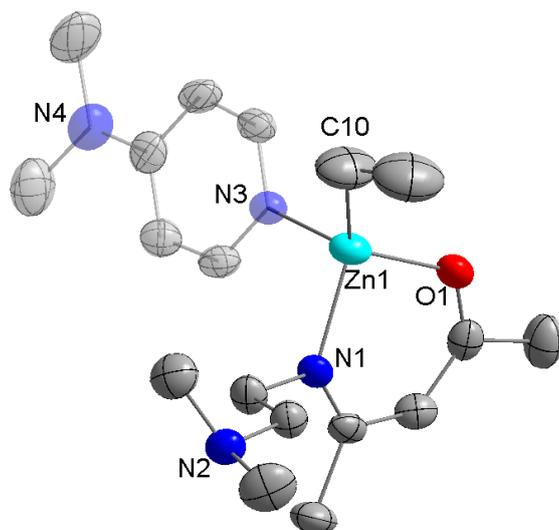


Abb. 45. Molekülstruktur von [L<sup>4</sup>Zn(dmap)Et] **17**. Zur besseren Übersicht wurden die Wasserstoffatome nicht und die Lewis-Base transparent dargestellt.

**17** bildet aufgrund der Koordination der starken Lewis–Base dmap an das Zinkatom monomere Strukturen im Festkörper. Das Zinkatom in Verbindung **17** ist wiederum tetraedrisch vom monoanionischen [NO]– $\beta$ –Ketiminat, dem Ethylrest und dem dmap koordiniert, während die hemilabile Aminogruppe (NMe<sub>2</sub>) des Seitenarmdonor nicht an das Zinkatom koordiniert. Die zentralen Strukturparameter wie die Zn–N1 und Zn–O1 Bindungslängen (Zn1–N1 2.018(3) Å, Zn1–O1 1.996(2) Å) sowie der O1–Zn–N1 Bindungswinkel (O1–Zn1–N1 93.57(10)°) sind mit denen der Verbindungen **11** und **12** vergleichbar.

Die Umsetzung der Zinkalkylverbindungen [L<sup>3/4</sup>ZnR<sup>2</sup>] (R<sup>2</sup> = Me oder Et; **11**, **12**, **15** und **16**) mit einem Äquivalent etherischer HCl in Dichlormethan bei Raumtemperatur führt zu den entsprechenden Zinkchloridkomplexen [L<sup>3</sup>ZnCl] **13** und [L<sup>4</sup>ZnCl] **18** in quantitativen Ausbeuten. Die <sup>1</sup>H–NMR–Spektren der Verbindungen **13** und **18** zeigen im Vergleich zu den Zinkalkylverbindungen **11**, **12**, **15** und **16** eine Signalverschiebung des [NNO]– $\beta$ –Ketiminatliganden zu tieferem Feld. Die Tieffeldverschiebung der Ligandensignale (L<sup>3/4</sup>) ist auf die elektronenziehenden Chlorsubstituenten zurückzuführen. Einkristalle von **13** und **18** werden aus Lösungen in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei –30 °C isoliert. **13** und **18** kristallisieren im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *P* 2<sub>1</sub>/*c*. **13** bildet im Festkörper monomere Strukturen, wogegen **18** sauerstoffverbrückte dimere Strukturen mit zentralem Zn<sub>2</sub>O<sub>2</sub>–Ring bildet. Das Zinkatom in **13** ist tetraedrisch vom [NNO]– $\beta$ –Ketiminatliganden und Chlor koordiniert. **13** weist ähnliche Bindungsparameter zu Verbindungen **11** und **12** auf, wogegen das Zinkatom in **18** die Koordinationszahl 5 besitzt, vermutlich infolge der erhöhten Lewis–Acidität des Zinkatoms sowie des sterisch wenig anspruchsvollen Cl–Substituenten.

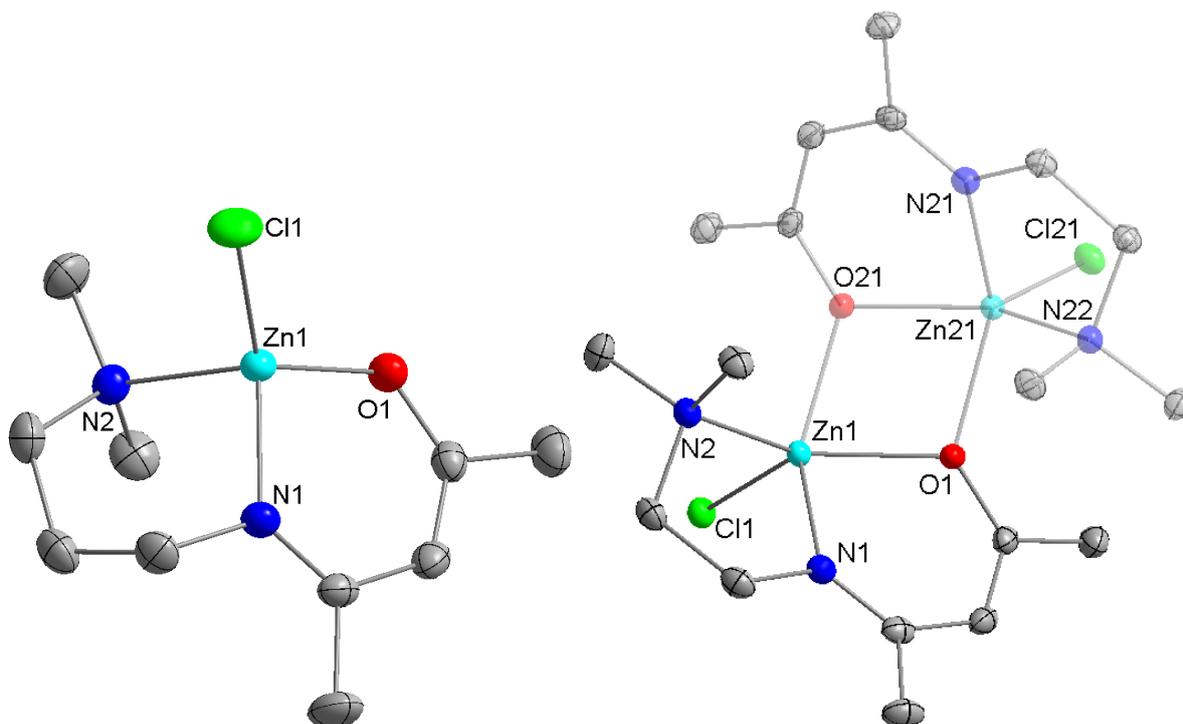


Abb. 46. Molekülstrukturen von  $[\text{L}^3\text{ZnCl}]$  **13** und  $[\text{L}^4\text{ZnCl}]$  **18**. Zur besseren Übersicht wurden die Wasserstoffatome nicht und das zweite Molekül der Verbindung **18** transparent dargestellt.

Die erhöhte Koordinationszahl in **18** hat zur Folge, dass sich der N1–Zn–O1 Bindungswinkel (N1–Zn1–O1  $89.42(5)^\circ$ ) signifikant um  $12^\circ$  im Vergleich zur monomeren Verbindung **13** (N1–Zn1–O1  $98.63(3)^\circ$ ) verkleinert. Zudem sind die Zn–N1/2 Bindungslängen (Zn1–N1 **13**:  $1.9729(9)$  Å, **18**:  $2.0733(15)$  Å), Zn1–N2 **13**:  $2.0812(8)$  Å, **18**:  $2.1922(15)$  Å) und Zn–O1 Bindungslängen (Zn1–O1 **13**:  $1.9253(7)$  Å, **18**:  $2.0519(12)$  Å) von Verbindung **18** signifikant länger als die in **13**. Die in der Kristallstruktur nachgewiesene Dimerisierung vom Komplex **18** kann auf den kürzeren ( $\text{R}^1 = \text{C}_2\text{H}_4$ ) Seitenarm des Liganden ( $\text{L}^4$ ) im Vergleich zum längeren ( $\text{R}^1 = \text{C}_3\text{H}_6$ ) Seitenarm des Liganden ( $\text{L}^3$ ) zurückgeführt werden, da die Koordination des Amidondors an das elektrophile Zinkatom zur Bildung des fünfgliedrigen  $\text{ZnN}_2\text{C}_2$ -Rings ( $\text{L}^4$ ) oder sechsgliedrigen  $\text{ZnN}_2\text{C}_3$ -Rings ( $\text{L}^3$ ) führt. Der Bindungswinkel N1–Zn–N2 von Verbindung **18** (N1–Zn1–N2  $80.03(6)^\circ$  und  $80.21(6)^\circ$ ) ist deutlich kleiner als in Verbindung **13** (N1–Zn1–N2  $94.92(3)^\circ$ ). Infolge des kleinen N1–Zn–N2 Bindungswinkels ist das

Zinkatom weniger abgeschirmt und kann vom Sauerstoff koordiniert werden. **18** dimerisiert unter Bildung des fünffach-koordinierten Zinkatoms. *Pulsed Gradient Spin Echo* (PGSE)–Messungen wurde durchgeführt, um zu ermitteln, ob **18** und **13** als Monomer oder Dimer in Lösung ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C) vorliegen. Aus der ermittelten Diffusionskonstante der Messung wurde der hydrodynamische Radius berechnet. Der signifikant größere hydrodynamische Radius von **18** (4.78 Å) im Vergleich zu **13** (3.65 Å) oder zum sterisch anspruchsvolleren monomeren  $\beta$ -Diketiminat–Zinkmethylkomplex **6** (4.65 Å) deutet auf die Dimerisierung von **18** in Lösung hin.<sup>[119]</sup> **18** mit dem kürzeren Ethylaminseitenarm ist zudem in der Kristallstruktur dimer, während **13** mit dem längeren *n*-Propylaminseitenarm sowohl in Lösung als auch im Festkörper monomer vorliegt.

Die monokationischen Komplexe  $[\text{L}^3\text{Zn}]^+[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$  **14** und  $[\text{L}^4\text{Zn}]^+[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$  **19** wurden durch Umsetzung von  $[\text{L}^3\text{ZnCl}]$  **13** und  $[\text{L}^4\text{ZnCl}]$  **18** mit  $\text{Li}[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$  erhalten. Nach Abtrennung von Lithiumchlorid (Salzeliminierungsprodukt) wurden die kationischen Verbindungen **14** und **19** als leicht gelbe Feststoffe in hohen Ausbeuten erhalten.  $^1\text{H}$ –NMR–Spektren der Verbindungen **14** und **19** sind ähnlich zu den Startverbindungen **13** und **18** und zeigen Resonanzen für das  $\text{C}_7\text{H}$  ( $\delta \approx 5.2$  ppm), die Methylgruppen ( $\delta \approx 2$  ppm), die Ethyl/Propyl Seitenkette ( $\delta = 2\text{--}4$  ppm) und die  $\text{NMe}_2$ –Resonanzen ( $\delta \approx 2.5$  ppm). Kristalle der kationischen Komplexe **14** und **19** wurden aus auf 40 °C erwärmten Lösungen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  durch langsames Abkühlen auf Raumtemperatur erhalten. Die erhaltene Kristallqualität war jedoch nicht ausreichend für die Charakterisierung mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse.

Um den Einfluss des hemilabilen Seitenarms auf die Strukturparameter sowie die katalytischen Polymerisationsaktivitäten zu untersuchen, wurde der Donorseitenarm durch den sterisch anspruchsvollen 2,6–Di–*iso*–

propylphenylsubstituenten ersetzt.  $L^5H^{[158]}$  reagiert mit  $ZnEt_2$  unter Ethaneliminierung ( $C_2H_6$ ) zum erwarteten Zinkethylkomplex  $[L^5ZnEt]$  **20** in quantitativer Ausbeute. Die  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Spektren von **20** zeigen die erwarteten Resonanzen des 2,6-Di-*iso*-propylphenylsubstituenten, des  $[NO]$ - $\beta$ -Ketiminatliganden und der  $ZnEt$ -Gruppe.

Farblose Kristalle von **20** wurden aus einer konzentrierten  $CH_2Cl_2$  Lösung durch langsames Kühlen auf  $-30\text{ }^\circ C$  isoliert. **20** kristallisiert im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  und bildet sauerstoffverbrückte dimere Strukturen mit zentralem  $Zn_2O_2$ -Ring. Das Zinkatom weist eine tetraedrische Koordinationsgeometrie auf, welche für vierfach-koordinierte Zinkkomplexe typisch ist.

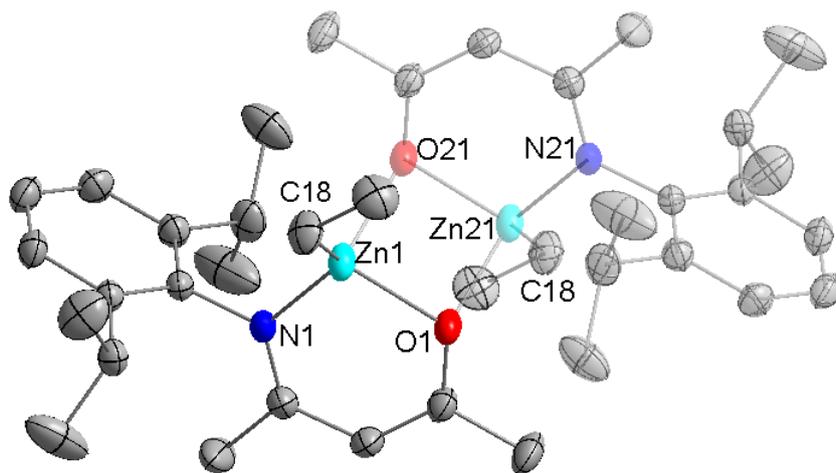


Abb. 47. Molekülstruktur von  $[L^5ZnEt]$  **20**. Zur besseren Übersicht wurden die Wasserstoffatome nicht und das zweite Molekül der Verbindung **20** transparent dargestellt.

In **20** zeigt sich außerordentlich gut der Einfluss des Donorseitenarms, da die entsprechenden donorfunktionalisierten Verbindungen **11** und **12** monomer vorliegen. Die  $Zn-N1$  Bindungslänge ( $Zn1-N1$  2.0373(10) Å) und  $Zn-O1$  Bindungslänge ( $Zn1-O1$  2.0169(9) Å) sowie der  $O1-Zn-N1$  Bindungswinkel ( $O1-Zn1-N1$  91.30(4)°) in **20** sind gut mit entsprechenden Bindungsparametern weiterer Ketiminat-Zinkkomplexe wie dem homoleptischen Bisketiminat-

Zinkkomplex  $[\text{Zn}(\text{L}^5)_2]$  (Zn1–N1 1.9818(9) Å, Zn1–O1 1.9617(9) Å, O1–Zn1–N1 96.69(4)°)<sup>[159]</sup> und dem heteroleptischen Komplex  $[\text{L}^5\text{ZnMe}]$  (Zn1–N1 2.0291(11) Å, Zn1–O1 2.0240(9) Å, O1–Zn1–N1 90.87(4)°) vergleichbar.<sup>[148]</sup>

Tab. 15. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] der Verbindungen **17**, **18** und **20**. Die Daten sind nur für ein Molekül angegeben.

	<b>17</b>	<b>18</b>	<b>20</b>
Zn1–N1	2.018(3)	2.0733(15)	2.0373(10)
Zn1–O1	1.996(2)	2.0519(12)	2.0169(9)
Zn1–N2	–	2.1922(15)	–
Zn1–N <sub>dmap</sub>	2.123(3)	–	–
Zn1–Cl1/2	–	2.2674(4)	–
Zn1–C10/18	1.998(4)	–	1.983(2)
N1–C1	1.307(4)	1.301(2)	1.3079(15)
O1–C3	1.276(4)	1.315(2)	1.3115(14)
C1–C2	1.421(4)	1.446(3)	1.4370(16)
C2–C3	1.376(5)	1.366(2)	1.3679(17)
N1–Zn1–O1	93.57(10)	86.42(5)	91.30(4)
N2–Zn1–O1	99.30(10)	140.42(5)	–
N1–Zn1–N2	98.21(11)	80.03(6)	–
Zn1–N1–C1	123.2(2)	127.00(12)	122.97(8)
Zn1–O1–C3	122.1(2)	122.84(11)	119.88(8)
C1–C2–C3	128.0(3)	126.60(16)	127.80(11)

Die N–C, O–C und C–C Bindungslängen der Verbindungen **11–13**, **17–18** und **20** liegen wie erwartet zwischen einer Einfach- und einer Doppelbindung.<sup>[148]</sup>

Die zentralen Bindungsparameter der Verbindungen **11–13**, **17**, **18** und **20** des  $\beta$ -Ketiminatliganden sind in den Tabellen 14 und 15 aufgeführt. Die Zn–N1 Bindungslängen (Zn1–N1 **11**: 2.0099(8) Å, **12**: 2.0045(9) Å, **13**: 1.9729(9) Å, **17**: 2.018(3) Å, **20**: 2.0373(10) Å) und Zn–O1 Bindungslängen (Zn1–O1 **11**: 1.9675(7) Å, **12**: 1.9815(8) Å, **13**: 1.9253(7) Å, **17**: 1.996(2) Å, **20**: 2.0169(9) Å) liegen im erwarteten Bereich für vierfach-koordinierte Zinkatome. Im Komplex **18** sind die Zn–N1 Bindungslängen (Zn1–N1 2.0733(15) Å) und die Zn–O1 Bindungslängen (Zn1–O1 2.0519(12) Å) aufgrund der höheren Koordinationszahl aufgeweitet. Die Bindungsparameter sind gut mit dem

kürzlich publizierten homoleptischen Komplex  $\text{Zn}(\text{L}^4)_2$  ( $\text{Zn1-N1}$  2.0446(12) Å,  $\text{Zn1-O1}$  2.0519(10) Å,  $\text{Zn1-N2}$  2.4042(12) Å,  $\text{N1-Zn-O1}$  90.70(4)°)<sup>[160]</sup> vergleichbar. Das Zinkatom in  $[\text{Zn}(\text{L}^4)_2]$  ist oktaedrisch von beiden tridentaten  $[\text{NNO}]$ -Liganden ( $\text{L}^4$ ) koordiniert. Aus der erhöhten Koordinationszahl (6) resultieren längere Bindungslängen, die sich besonders in der Bindungslänge des schwach donierenden Seitenarm  $\text{Zn-N2}$  ( $\text{Zn1-N2}$  2.4042(12) Å) in der Verbindung  $\text{Zn}(\text{L}^4)_2$  zeigen.

### 2.7.2 Polymerisationsstudien

Die katalytischen Eigenschaften der tridentaten  $[\text{NNO}]$ -Zinkkomplexe **11–20** in der ringöffnenden Polymerisation von *rac*-Lactid wurden in Lösung bei Raumtemperatur sowie lösungsmittelfrei bei 160 °C untersucht.

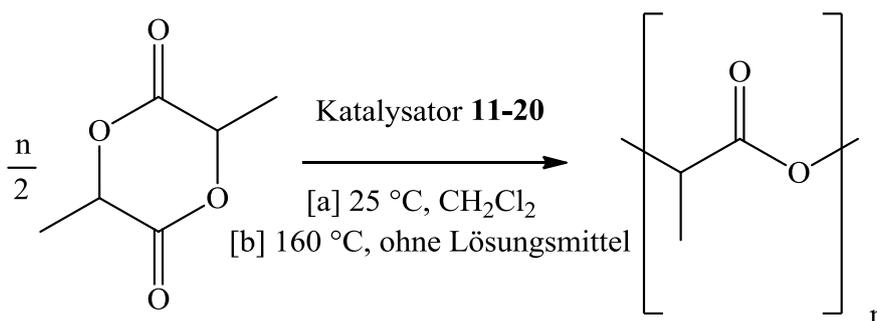


Abb. 48. Ringöffnende Polymerisation von Lactid.

Zur besseren Vergleichbarkeit mit anderen Katalysatorsystemen aus der Literatur wurden die Polymerisationsstudien (Lactid/Katalysator = 200;  $c_{\text{Kat}} = 8.3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) der Komplexe **11–20** in Methylenchlorid bei Raumtemperatur durchgeführt. Der Einfluss des hemilabilen Donorseitenarms ( $\text{L}^3$  und  $\text{L}^4$ ) sowie die am Zinkatom gebunden organischen Substituenten (Me, Et, Cl) wurden im Hinblick auf die Polymerisationsaktivitäten getestet. Die Polymerisationsaktivität wurde über die zeitliche Umsetzung von *rac*-Lactid zu Polylactid mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie unter Verwendung der Integrale der relativen Intensitäten der  $\text{OCHMe}$ -Resonanzen für das Monomer sowie des

entsprechenden Polylactids in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bestimmt. Die prozentualen Umsetzungen von *rac*-Lactid zu Polylactid sind in Abhängigkeit der Polymerisationszeiten (0–600 min) in Abbildung 49 dargestellt.

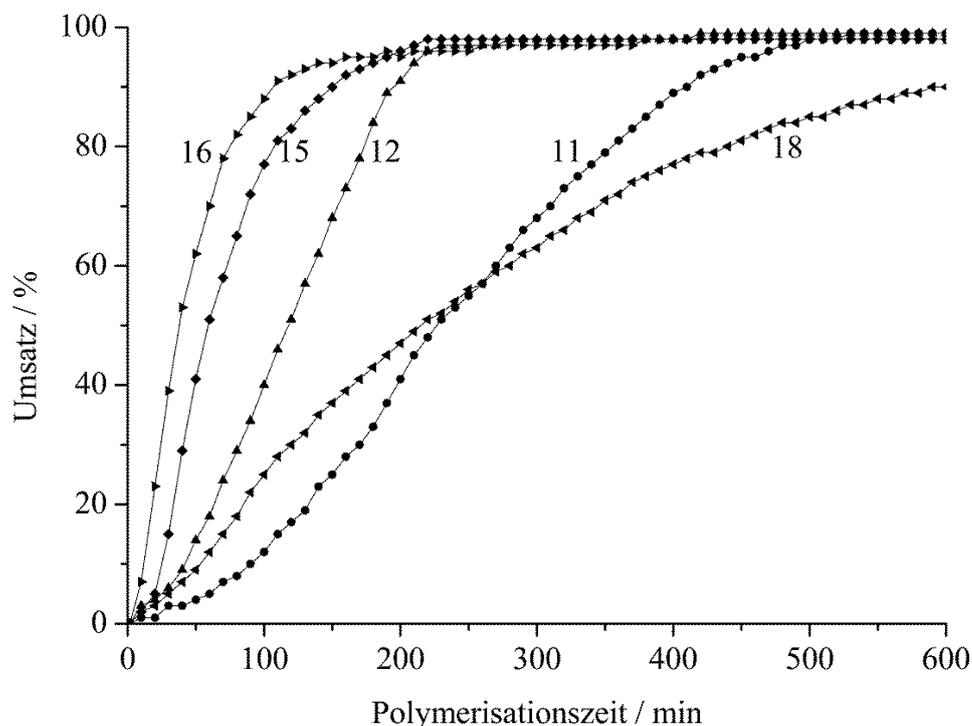


Abb. 49. Ringöffnende Polymerisation von Lactid bei Raumtemperatur in Dichlormethan (Lactid/Katalysator = 200) mit den Verbindungen **11**, **12**, **15**, **16** und **18**. **13**, **14**, **19** und **20** sind in der Polymerisation bei 160 °C ohne Lösungsmittel aktiv, zeigen jedoch keine Aktivität in Lösung bei Raumtemperatur.

Der hemilabile Donorseitenarm spielt eine Schlüsselrolle für die Polymerisationsaktivität. Die Dissoziation des Donorseitenarm führt zu einem dreifach-kordinierten Zinkatom, an dem das Lactidmonomer im Initiierungsschritt zur Lactidpolymerisation koordiniert. Die Ergebnisse stimmen mit der Beobachtung vom 2,6-Di-*iso*-propylphenyl funktionalisierten Zinkethylkomplex **20**, der keinen Donorseitenarm aufweist, überein, der bei Raumtemperatur keine Polymerisationsaktivität innerhalb von 10 h zeigt. Zinkkomplexe mit dem Ethyl-*Spacer* im Donorseitenarm ( $\text{L}^4$ ) zeigen höhere Polymerisationsaktivitäten als die entsprechenden Komplexe mit dem Propyl-

*Spacer* ( $L^3$ ). Aufgrund der höheren Ringspannung des fünfgliedrigen Rings ( $L^4$ ) im Vergleich zum sechsgliedrigen Ring ( $L^3$ ) löst sich der Ethylseitenarm leichter vom Zinkatom und bildet das dreifach–koordinierte elektrophile Zinkatom, an dem das Lactidmonomer bindet. Die weiteren Substituenten am Zinkatom beeinflussen zudem die Polymerisationsaktivitäten. Der Zinkethylkomplex zeigt die höchste Polymerisationsaktivität bei Raumtemperatur, gefolgt von den Zinkmethyl– und den Zinkchloridkomplexen ( $ZnEt > ZnMe > ZnCl$ ). Die Polymerisationsaktivität steigt mit größerem induktiven (+I) Effekt der Alkylgruppen ( $Me < Et$ ), während der elektronegative Chlorsubstituent die Polymerisationsaktivität deutlich senkt. Der +I–Effekt der organischen Substituenten reduziert die Elektrophilie des Zinkatoms und lockert die dative  $N \rightarrow Zn$  Bindung, wodurch die Polymerisationsaktivität steigt. Bestätigt werden diese Ergebnisse durch die kationischen Zinkkomplexe **14** und **19** sowie dem Zinkchloridkomplex **13**, die Lactid ohne Lösungsmittel bei 160 °C polymerisieren, jedoch keine Polymerisationsaktivität in Lösung bei Raumtemperatur innerhalb von 10 h zeigen. Die hochelektrophilen Zinkatome in **14**, **19** und **13** senken die Elektronendichte der  $\beta$ –Ketiminatgruppe, die dative  $N \rightarrow Zn$  Bindung koordiniert stärker und die Polymerisationsaktivität sinkt. Die kationischen Komplexe liefern bei erhöhten Temperaturen Polymere mit mittleren Molekulargewichten ( $M_w = 4\text{--}5 \cdot 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) und schmalen Polydispersitäten ( $PDI = 1.3$ ), während hohe Molekulargewichte ( $M_w = 2.9 \cdot 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) mit dem Zinkchloridkomplex **18** erhalten werden. Die freien Liganden  $L^3H$  und  $L^4H$  zeigen bei Raumtemperatur innerhalb 10 h im Gegensatz zu den entsprechenden Zinkkomplexen keine Polymerisationsaktivität, so dass eine baseninduzierte Polymerisation ausgeschlossen werden kann.

$^1H$ – und  $^{13}C$ –NMR–Studien des erhaltenen Polylactids zeigen Resonanzen des eingesetzten Zinkkomplexes.  $P_r$ –Werte, welche ein Maß über die Stereoselektivität der Polymere liefern, wurden über homoentkoppelte  $^1H$ –

NMR-Spektroskopie ermittelt. Bei der Polymerisation von *rac*-Lactid beschreibt ein  $P_r$ -Wert von 0.5 ein vollständig ataktisches Polymer. Grundsätzlich wurden für die Katalysatorsysteme ataktische Polymere erhalten, wobei über angereicherte heterotaktische ( $P_r = 0.5-1.0$ ) oder isotaktische ( $P_r = 0.0-0.5$ ) Polymere diskutiert wird. Für die Komplexe mit dem längeren hemilabilen Seitenarm ( $L^3$ ) **11** und **12** wurden bei der Lösungspolymerisation hauptsächlich ataktische Polymere ( $P_r$ : **11**: 0.53 und **12**: 0.55) erhalten. Eine leicht höhere Präferenz zur Bildung von heterotaktischen Sequenzen wurde bei den aktiveren Katalysatoren **15**, **16** und **18** mit dem kürzeren Seitenarm ( $L^4$ ) in der Polymerisation von *rac*-Lactid ( $P_r$ : **15**: 0.63, **16**: 0.65 und **18**: 0.66) nachgewiesen. Die Ketiminat-Zinkkomplexe polymerisieren aufgrund des kürzeren hemilabilen Seitenarms ( $L^4$ ) im Vergleich zum langsameren längeren ( $L^3$ ) Seitenarm zu leicht höheren heterotaktischen Sequenzen.  $[L^3ZnCl]$  **12** liegt in der Kristallstruktur und in Lösung, welche durch PGSE-Messungen bestimmt wurde, monomer vor, wogegen  $[L^4ZnCl]_2$  **18** im Festkörper und in Lösung dimer vorliegt. Die Polymercharakterisierung wurde mit MALDI-TOF-MS-Analysen (Lactid/Katalysator = 10:1 und 20:1) vervollständigt. Bei Katalysatoren mit Metallalkoxidgruppen oder in Gegenwart von Alkoholen, wie z. B. von 4 Äquivalenten Benzylalkohol bei Zink- oder Mg-Komplexen von Tsai et al.<sup>[145]</sup> oder Di Iulio et al. mit einem Äquivalent Benzylalkohol<sup>[148]</sup> oder auch 4-Fluorphenol als Co-Katalysatoren bei Frisch et al.<sup>[155]</sup> werden entsprechende Alkoxidendgruppen im MALDI-TOF-MS-Spektrum detektiert. Um Rückschlüsse auf den Polymerisations-Mechanismus zu treffen, wurden keine zusätzlichen Alkohole zugesetzt. Kaliumtrifluoracetat wurde als zur Ergänzung des Kations hinzugefügt und findet sich als  $K^+$  in den Molekulargewichten wieder. Exemplarisch für die Katalysatoren **11-20** ist das MALDI-TOF-MS-Spektrum (Abbildung 50) vom erhaltenen Polylactid mit dem hochaktiven Zinkethylkomplex **16** (Katalysator/Lactid = 1:20) dargestellt. Die Spektren zeigen zyklische und lineare  $n \cdot 72 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  Polylactid-Fragmente

mit OH/OH Endgruppen, die durch die Hydrolyse des donierenden Seitenarms bei der nachfolgenden Aufarbeitung entstehen. Im MALDI-TOF-MS-Spektrum wurden keine Lactid-Alkyl- oder Lactid-Ligand-Fragmente, welche auf einen Koordinations-Insertions Mechanismus hinweisen, detektiert.

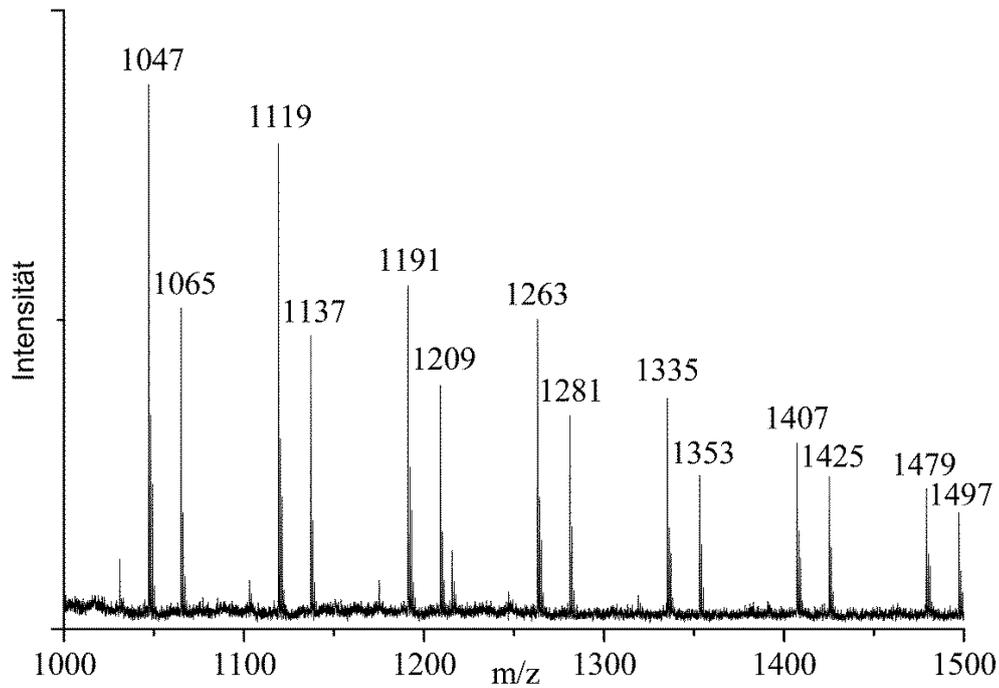
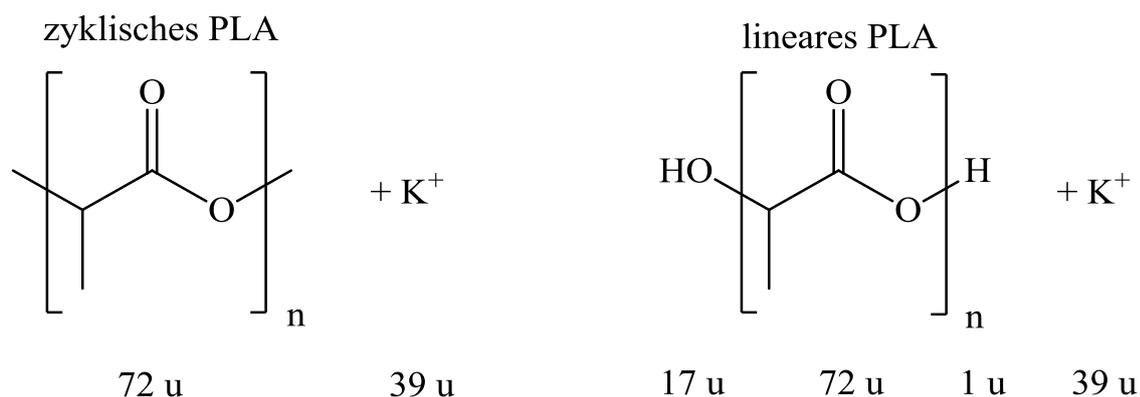


Abb. 50. MALDI-TOF-MS-Spektrum ( $m/z = 1000-1500$ ) des mit **16** erhaltenen Polylactid; Methylenchlorid, Raumtemperatur, Katalysator/Lactid = 1:20.

Tab. 16. Zuordnung der Molekulargewichte im MALDI-TOF-MS-Spektrum.



Lactid Einheiten (n)	14	15	16	17	18	19	20
<b>Zyklisches PLA</b> n(72) + 39	1047	1119	1191	1263	1335	1407	1479
<b>Lineares PLA</b> 17 + n(72) + 1 + 39	1065	1137	1209	1281	1353	1425	1497

Die Molekulargewichte ( $M_w$ ) und Polydispersitätsindices (PDI) wurden zudem mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt. Die Polymere lieferten Molekulargewichte mit einer Verteilungsspitze. Keine *bimodale* Molekulargewichtsverteilungen wurde durch die zyklischen und linearen  $n \cdot 72 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  Polylactid-Fragmente beobachtet. Die Detektion von einigen sehr hohen Molekulargewichten, bei langsameren Katalysatoren, lässt auf eine unvollständige Aktivierung des Katalysators schließen. Das theoretische Molekulargewicht ( $M_{n(\text{theor.})} = 28800 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) ist deutlich kleiner wenn alle Katalysatormoleküle aktiv sind (Lactid/Katalysator-Verhältnis = 200).

Tab. 17. Molekulargewichte, Polydispersitätsindices und  $P_r$ -Werte der Polymerisierungsprodukte; in Lösung bei Raumtemperatur sowie in der Polymerisation bei 160 °C (**13**, **14**, **19** und **20**;  $c_{\text{Kat}} = 8.3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

Katalysatoren	Zeit	Umsatz <sup>c</sup>	$M_w^d$	PDI <sup>e</sup>	$P_r^f$
	/ min	/ %	/ $10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$		
<b>11</b> L <sup>3</sup> ZnMe <sup>a</sup>	430	93	8.4	1.6	0.53
<b>12</b> L <sup>3</sup> ZnEt <sup>a</sup>	210	94	8.1	1.4	0.55
<b>13</b> L <sup>3</sup> ZnCl <sup>b</sup>	10	97	13.9	1.6	0.53
<b>14</b> L <sup>3</sup> Zn <sup>+b</sup>	22	97	4.7	1.3	0.54
<b>15</b> L <sup>4</sup> ZnMe <sup>a</sup>	170	93	7.9	1.5	0.63
<b>16</b> L <sup>4</sup> ZnEt <sup>a</sup>	130	93	7.8	1.5	0.65
<b>17</b> L <sup>4</sup> ZnEt(dmap) <sup>a</sup>	40	93	10.8	2.1	0.62
<b>18</b> L <sup>4</sup> ZnCl <sup>a</sup>	700	93	28.8	2.1	0.66
<b>19</b> L <sup>4</sup> Zn <sup>+b</sup>	12	97	4.3	1.3	0.55
<b>20</b> L <sup>5</sup> ZnEt <sup>b</sup>	5	97	19.1	2.7	0.51

[a] CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei Raumtemperatur; [b] ohne Lösungsmittel bei 160 °C; [c] Bestimmt durch die <sup>1</sup>H-NMR-Integrale der relative Intensitäten der OCHMe Monomerresonanzen und der entsprechenden Polylactidresonanzen in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; [d] GPC-Analysen in THF bei 23 °C. [e] PDI =  $M_w/M_n$ ; [f] Bestimmt mittels homoentkoppelter <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie.

Auf der Basis der erhaltenen Ergebnisse verläuft der Polymerisationsmechanismus über den Initiierungsschritt der Koordination des Lactidmonomers zum elektrophilen Zinkatom infolge der Dissoziation des Donorseitenarms. Eine höhere Ringspannung des Seitensarms begünstigt die Koordination des Lactidmonomers. Im zweiten Schritt greift der neutrale Aminseitenarm das elektrophile Kohlenstoffatom vom gebundenen Lactid an, während OH/OH Endgruppen durch die Hydrolyse des donierenden Seitensarms bei der nachfolgenden Aufarbeitung entstehen. Die Polymerisierung mit den Komplexen **11–20** kann somit über einen leicht modifizierten aktivierten Monomer-Mechanismus (AMM) beschrieben werden. Beim AMM koordiniert

im ersten Schritt das Lactidmonomer am Metall und wird mittels Alkohol aktiviert. Bei Komplexen **11–20** ist der beigefügte Alkohol durch den Donorseitenarm ( $\text{NR}_2$ ) am Liganden ersetzt (Abbildung 51).

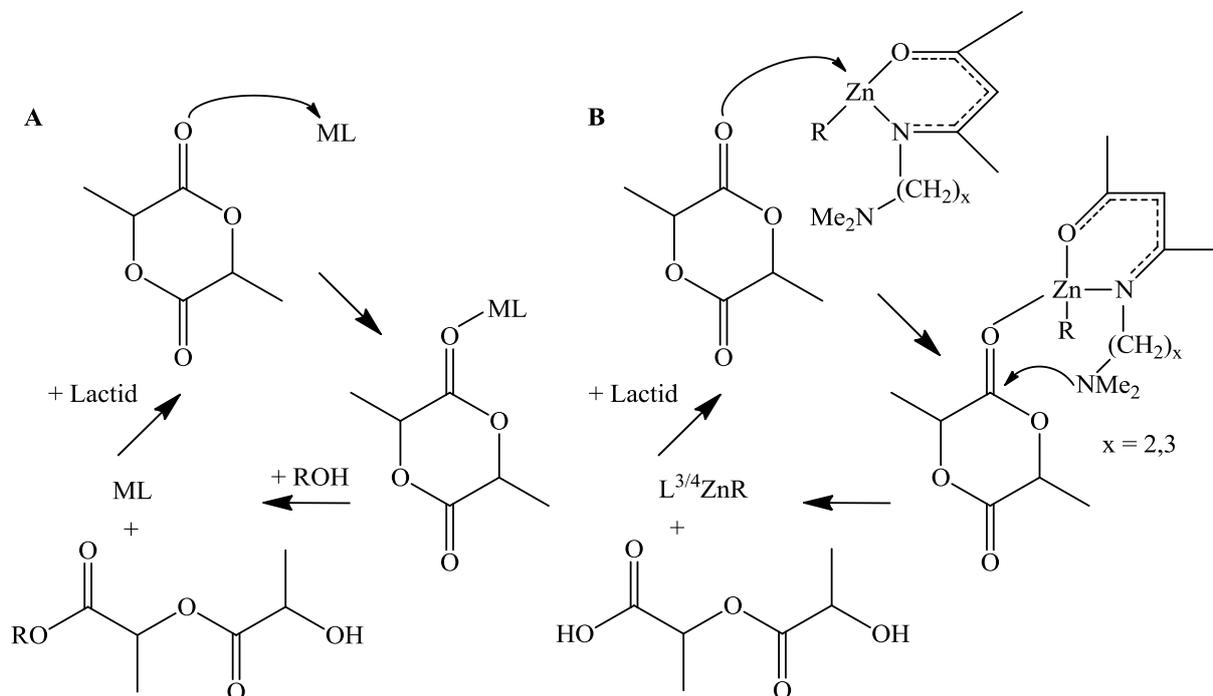


Abb. 51. Aktivierter Monomer–Mechanismus (A) und modifizierter aktivierter Monomer–Mechanismus (B).

Der Mechanismus erklärt die katalytische Aktivität, den katalytischen Einfluss der verschiedenen Zinkkomplexe ( $\text{L}^{3/4}$  und organischer Substituent) und die Metallaktivierung, da reine Liganden ( $\text{L}^{3/4}\text{H}$ ) keine Polymerisationsaktivität zeigen. Die MALDI–TOF–MS–Analyse bestätigt mit den detektierten zyklischen und linearen  $n \cdot 72 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  Polylactid–Fragmenten und der fehlenden Endgruppe (Me oder Et) im erhaltenen Polylactid den leicht modifizierten aktivierten Monomer–Mechanismus.

### 2.7.3 Polymerisationsstudien mit Lewis-Basen als Co-Katalysatoren

Bei den Katalysatorsystemen **11–20** wurde festgestellt, dass der kurze hemilabile Seitenarm ( $L^4$ ) einen wesentlichen Einfluss auf die Polymerisationsaktivität und Heterotaktizität der erhaltenen Polymere liefert. In aktuellen Veröffentlichungen wurde berichtet, dass Lewis-Basen wie 4-Fluorphenol<sup>[155]</sup> die Polymerisationsaktivität um das Fünffache bei ähnlichen donorstabilisierten Ligandkomplexen  $[L_2Zn]$  erhöhen. Hier wird jedoch davon ausgegangen, dass sich *in situ* Zinkalkoxidkomplexe bilden, die reaktiver sind, als die Biskomplexe.<sup>[155]</sup> Bei den Katalysatorsystemen **11–20** spielt der hemilabile Donorseitenarm die Schlüsselrolle für die Polymerisationsaktivität, was darauf hinweist, dass stärkere Lewis-Basen als Co-Katalysatoren die Polymerisationsaktivitäten weiter erhöhen. Zur weiteren katalytischen Aktivitätssteigerung der Komplexe **11–20** wurde daher der Einfluss von unterschiedlich starken externen Lewis-Basen als Co-Katalysatoren in der ringöffnenden Polymerisation von Lactid untersucht. Der in Kapitel 2.7.2 aktivste Polymerisationskatalysator  $[L^4ZnEt]$  **16**, wurde mit verschiedenen Lewis-Basen (*t*-BuPy **16a**, dmap **16b** (**17**) und Diazabicycloundecen (DBU) **16c**) auf ringöffnende Polymerisationsaktivitäten von *rac*-Lactid ( $c_{Kat} = 8.3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ ; Lactid/Katalysator/Lewis-Base = 200/1/1) bei Raumtemperatur in Methylenchlorid untersucht. Die prozentualen Umsetzungen von *rac*-Lactid zu Polylactid sind in Abhängigkeit der Polymerisationszeiten (0–60 min) in Abbildung 52 dargestellt.

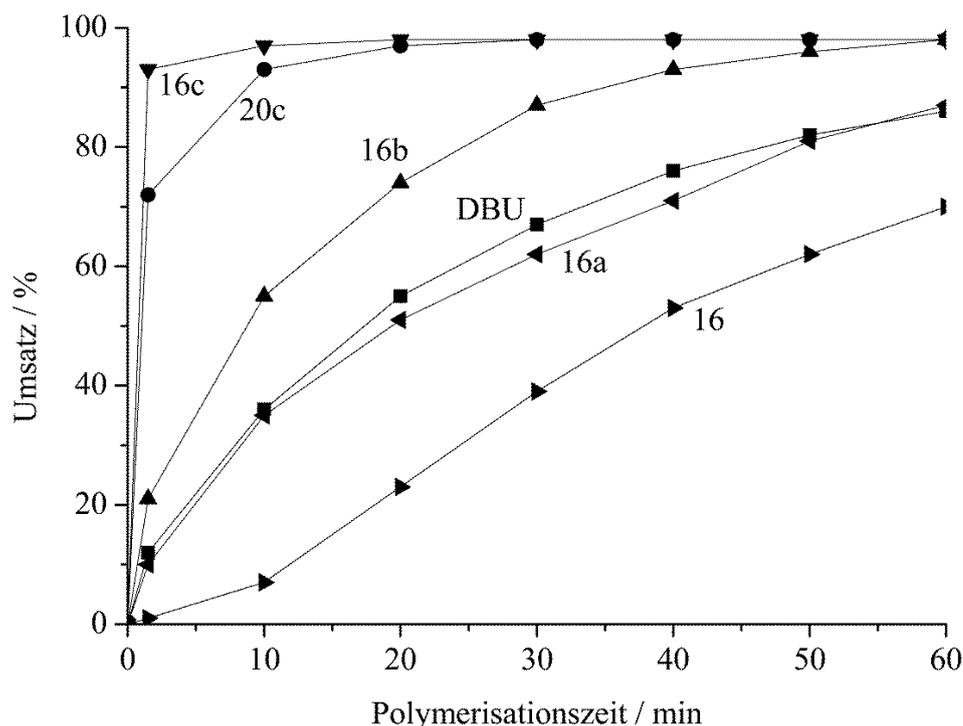


Abb. 52. Ringöffnende Polymerisation von Lactid bei Raumtemperatur in Dichlormethan (Lactid/Katalysator = 200) mit den Komplexen **16a–c** und **20c**. **20** ist in der Polymerisation bei 160 °C ohne Lösungsmittel aktiv, zeigt jedoch keine Aktivität in Lösung bei Raumtemperatur. In der Gegenwart von DBU **20c** bei Raumtemperatur werden jedoch hohe Polymerisationsaktivitäten erzielt.

Die katalytische Aktivität des Zinkkomplexes **16** steigt in Gegenwart von externen Lewis-Basen signifikant an. Mit zunehmender Lewis-Basizität (Lewis Basizität: DBU > dmap > *t*-BuPy, vgl. Tabelle 6) steigt die Polymerisationsaktivität des Zinkkomplexes an. Die Aktivitätssteigerung kann eindeutig über die Polymerisationszeit der Komplexe  $[L^4ZnEt]$  **16** (130 min) <  $[L^4ZnEt] + t\text{-BuPy}$  **16a** (80 min) <  $[L^4Zn(dmap)Et]$  **16b** (40 min) <  $[L^4ZnEt] + DBU$  **16c** (1.5 min) nachgewiesen werden. Die höchste Polymerisationsaktivität wurde für den Zinkkomplex  $[L^4ZnEt]$  in Gegenwart von DBU **16c** beobachtet, der innerhalb von 1.5 min in  $CH_2Cl_2$  bei Raumtemperatur 200 Äquivalente Lactid zu Polylactid mit einem Molekulargewicht von  $9.2 \cdot 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

umsetzt. Reines DBU genau wie dmap und *t*-BuPy wurden in der ringöffnenden Polymerisation von Lactid untersucht, um auszuschließen, dass die signifikante katalytische Aktivitätssteigerung nicht auf die der reinen Lewis-Base zurückzuführen ist. Die katalytische Aktivität von reinem DBU ist deutlich kleiner als die des Zinkkomplexes + DBU **16c**. Zudem zeigten innerhalb von 10 h bei Raumtemperatur dmap und *t*-BuPy keine Polymerisationsaktivitäten.<sup>[161]</sup> Der bei Raumtemperatur katalytisch-inaktive Zinkkomplex **20**, der keinen hemilabilen Donorseitenarm hat, zeigt in Gegenwart von DBU **20c** hohe Polymerisationsaktivitäten, die aber nicht die Aktivitäten von [L<sup>4</sup>ZnEt] + DBU **16c** erreichen. Die Charakterisierung der erhaltenen Polymere wurde analog zu den Komplexen **11–20** erhaltenen Polymeren durchgeführt ( $M_w$ , PDI,  $P_r$ , MALDI-TOF-MS). Die MALDI-TOF-MS-Analyse zeigte ebenfalls zyklische und lineare  $n \cdot 72 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  Polylactid-Fragmente. Die homoentkoppelten <sup>1</sup>H-NMR-Spektren zeigten leichte heterotaktische Sequenzen des erhaltenen Polylactids. Zudem wurde festgestellt, dass die Heterotaktizität tendenziell mit zunehmender Basizität der externen Lewis-Basen leicht sinkt (+ *t*-BuPy **16a**;  $P_r = 0.65$ ) > (+ dmap **16b**;  $P_r = 0.62$ ) > (+ DBU **16c**;  $P_r = 0.61$ ). Die Ergebnisse der Polymercharakterisierung sind in Tabelle 18 zusammengefasst.

Tab. 18. Molekulargewichte, Polydispersitätsindices und  $P_r$ -Werte der Polymerisierungsprodukte; in Lösung bei Raumtemperatur und in der Polymerisation bei 160 °C (**20**;  $c_{\text{Kat}} = 8.3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

Katalysatoren	Zeit	Umsatz <sup>c</sup>	$M_w^d$	PDI <sup>e</sup>	$P_r^f$
	/ min	/ %	/ $10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$		
DBU <sup>a</sup>	80	93	16.2	1.9	0.30
<b>16</b> L <sup>4</sup> ZnEt <sup>a</sup>	130	93	7.8	1.5	0.65
<b>16a</b> L <sup>4</sup> ZnEt + <i>t</i> -BuPy <sup>a</sup>	80	93	14.5	2.1	0.65
<b>16b</b> L <sup>4</sup> ZnEt(dmap) <sup>a</sup> ( <b>17</b> )	40	93	10.8	2.1	0.62
<b>16c</b> L <sup>4</sup> ZnEt + DBU <sup>a</sup>	1.5	93	9.2	1.9	0.61
<b>20</b> L <sup>5</sup> ZnEt <sup>b</sup>	5	97	19.1	2.7	0.51
<b>20c</b> L <sup>5</sup> ZnEt + DBU <sup>a</sup>	10	93	5.6	1.8	0.51

[a] CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei Raumtemperatur; [b] ohne Lösungsmittel bei 160 °C; [c] Bestimmt durch die <sup>1</sup>H-NMR-Integrale der relative Intensitäten der OCHMe Monomerresonanzen und der entsprechenden Polylactidresonanzen in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; [d] GPC-Analysen in THF bei 23 °C. [e] PDI =  $M_w/M_n$ ; [f] Bestimmt mittels homoentkoppelter <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie.

Die signifikante Polymerisationsaktivitätssteigerung zeigt die Rolle der externen Lewis-Basen, wobei die Polymerisationsaktivität mit zunehmender Lewis-Basizität zunimmt. Im ersten Schritt koordiniert das Lactidmonomer zum elektrophilen Zinkatom durch die Dissoziation des Donorseitenarms. Im zweiten Schritt greift die externe Lewis-Base das elektrophile Kohlenstoffatom vom gebundenen Lactid an. Die Polymerisierung kann ebenfalls, wie bei den Komplexen **11–20**, über einen leicht modifizierten aktivierten Monomer-Mechanismus (AMM) beschrieben werden.<sup>[162]</sup>

## 2.8 $\beta$ -Ketiminat-Lithium- und Aluminiumkomplexe

Um den Einfluss unterschiedlicher Metalle in der ringöffnenden Polymerisation von Lactid zu untersuchen, wurden weitere Metallkomplexe mit Donorseitenarmen synthetisiert. Hierzu wurden Metalle der I und III Hauptgruppe verwendet. Einfache Lithiumalkoxidkomplexe, wie  $\text{LiOt-Bu}$ , sind hochaktiv in der anionischen Polymerisation von Lactid.<sup>[163]</sup> Polymerisierungsraten von 100 Äquivalenten Lactid wurden in 1 min in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei Raumtemperatur zu Polylactid, jedoch mit niedrigen Molekulargewichten ( $M_w = 3.5 \cdot 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), erreicht. Zudem wurde berichtet, dass das Gegenion ebenfalls einen sehr großen Einfluss auf die Polymerisationsaktivität besitzt, da  $\text{KOt-Bu}$  diese Polymerisationsergebnisse erst nach 1 h erreicht.<sup>[164]</sup> Des Weiteren wurde berichtet, dass  $\beta$ -Ketiminat-Lithiumsalzkomplexe ohne hemilabilen Seitenarm, jedoch mit koordiniertem THF, 200 Äquivalente Lactid innerhalb von 20 min polymerisieren.<sup>[165]</sup> Auch die vorgestellten Salen-<sup>[78-85]</sup> und Salan-<sup>[86,87]</sup> Aluminiumkomplexe zeigten Polymerisationsaktivitäten von Lactid, so dass Lithium und Aluminium vielversprechende Metalle aus der I und III Hauptgruppe für entsprechende [NO]-Ketiminatkomplexe und potentielle Polymerisationskatalysatoren sind.

### 2.8.1 Synthese von $\beta$ -Ketiminat-Lithiumkomplexen

Die freien  $\beta$ -Ketiminate  $[L^3H]$  und  $[L^4H]$  reagieren mit  $t$ -BuLi quantitativ unter Eliminierung von  $t$ -Butan zu den Lithiumkomplexen  $[L^3Li]$  **21** und  $[L^4Li]$  **22** (Abbildung 53).

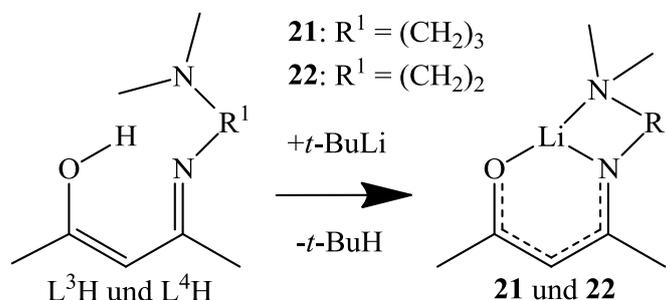


Abb. 53. Synthese von  $[L^3Li]$  **21** und  $[L^4Li]$  **22**.

$^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Spektren der Verbindungen **21** und **22** zeigen die typischen Signalresonanzen des  $[NO]$ - $\beta$ -Ketiminatliganden. Die charakteristischen N-H-Signale der freien Liganden ( $L^3H$ :  $\delta = 10.82$  ppm,  $L^4H$ :  $\delta = 10.77$  ppm) sind in den  $^1H$ -NMR-Spektren der Produkte nicht vorhanden, sodass der freie Ligand  $[L^{3/4}H]$  vollständig zu den Verbindungen **21** und **22** umgesetzt wurde. Komplex **21** wurde als leicht gelber Feststoff und **22** als Kristalle durch Aufschmelzen der Verbindung und anschließendem Kühlen von  $40^\circ C$  auf Raumtemperatur erhalten. **22** kristallisiert im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  und bildet ein Trimer im Festkörper.

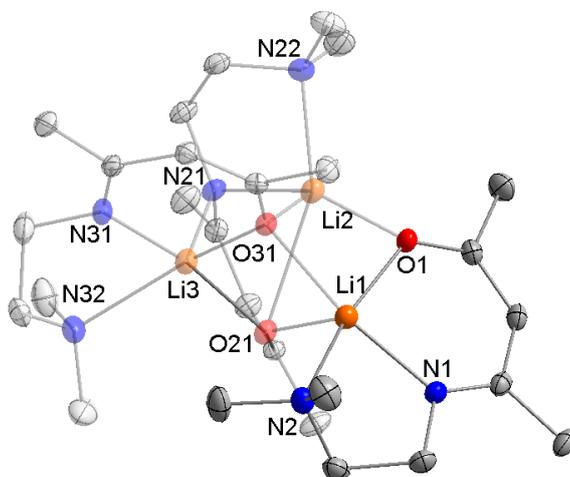


Abb. 54. Molekülstruktur von  $[L^4Li]$  **22**. Zur besseren Übersicht wurden die Wasserstoffatome nicht und weitere Moleküle der Verbindung **22** transparent dargestellt.

Die Festkörperstruktur der trimeren Verbindung [L<sup>4</sup>Li] **22** kann durch den reduzierten N1–Li–N2 Bindungswinkel (N1–Li1–N2 81.77(5)°) erklärt werden. Für [L<sup>4</sup>ZnCl] **18** wurden vergleichbare Bindungswinkel (N1–Zn1–N2: 80.03(6)° und 80.21(6)°) gefunden. Komplex **18** mit der kürzeren Ethylseitenkette (R<sup>2</sup>) liegt im Festkörper und in der Lösung ebenfalls als Dimer vor. Die zentralen Bindungslängen von **22** (Li1–N1 2.0379(15) Å, Li1–O1 1.9749(15) Å) und Li1–N2 (2.2717(15) Å) sowie die Strukturparameter des sechsgliedrigen LiNC<sub>3</sub>O-Rings liegen im erwarteten Bereich. Analoge Bindungsparameter wurden kürzlich für drei dimere β-Ketiminat-Lithiumkomplexe [Li<sub>2</sub>(X–C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NHC(CH<sub>3</sub>)CHCO(Ph))<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub>] (X = 2,6-*i*-Pr **A**, *p*-Cl **B**, *p*-MeO **C**) mit unterschiedlichen Liganden, die jedoch keine zusätzliche Donorfunktion aufweisen, mit zusätzlich koordiniertem Tetrahydrofuran (THF) (Li1–N1 **A**: 2.020(4) Å, **B**: 2.009(6) Å, **C**: 1.987(3) Å) und (Li1–O1 **A**: 1.879(4) Å, **B**: 1.891(6) Å, **C**: 1.902(3) Å) berichtet.<sup>[165]</sup> Heterocubankomplexe des Typs [(*i*-PrNCMeCHCMeOLi)<sub>4</sub>] wiesen zudem ähnliche Bindungsparameter (Li1–N1 1.974(8) Å und Li1–O1 1.909(8) Å) auf.<sup>[166]</sup>

Tab. 19. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] der Verbindungen **22** und **24**. Die Daten sind nur für ein Molekül angegeben.

	<b>22</b>	<b>24</b>
M–N1	2.0379(15)	1.9857(7)
M–O1	1.9749(15)	1.8984(7)
M–N2	2.2717(15)	2.2283(8)
M–C10/11	–	1.9896(9)
		1.9942(9)
N1–C1	1.1980(10)	1.3233(10)
O1–C3	1.2867(9)	1.2827(11)
C1–C2	1.4393(11)	1.4156(11)
C2–C3	1.3809(11)	1.3838(12)
N1–M–O1	91.11(6)	88.65(3)
N2–M–O1	164.60(8)	166.03(3)
N1–M–N2	81.77(5)	77.72(3)
M–N1–C1	126.98(7)	125.62(5)
M–O1–C3	126.13(6)	129.03(6)
C1–C2–C3	127.18(7)	123.35(8)

### 2.8.2 Synthese von $\beta$ -Ketiminat–Aluminiumkomplexen

Die freien  $\beta$ -Ketimate  $[L^3H]$  und  $[L^4H]$  reagieren mit  $AlMe_3$  unter Methaneliminierung in quantitativen Ausbeuten zu den entsprechenden Aluminiumkomplexen  $[L^3AlMe_2]$  **23** und  $[L^4AlMe_2]$  **24** (Abbildung 55).

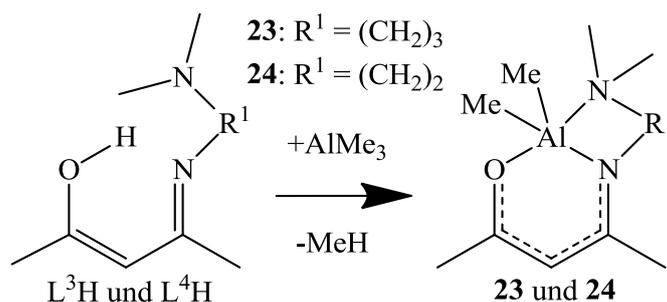


Abb. 55. Synthese von  $[L^3AlMe_2]$  **23** und  $[L^4AlMe_2]$  **24**.

$^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Spektren der Verbindungen **23** und **24** zeigen die erwarteten Resonanzen für die  $[NO]$ - $\beta$ -Ketiminatliganden sowie die  $Al-Me$ -Gruppe (**23**:  $\delta = -0.85$  ppm, **24**:  $\delta = -0.77$  ppm), während die charakteristischen  $N-H$ -Resonanzsignale der freien Liganden ( $L^3H$ :  $\delta = 10.82$  ppm,  $L^4H$ :  $\delta = 10.77$  ppm)

fehlen. Pugh et al. berichteten bereits über die vergleichbaren homologen Gallium- und Indiumverbindungen  $[L^3GaMe_2]$  und  $[L^3InMe_2]$ .<sup>[156]</sup> Kristalle von **24** wurden nach Aufschmelzen der Verbindung durch Abkühlen von 80 °C auf Raumtemperatur erhalten. **24** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P 2_1/n$ . In der monomeren Verbindung **24** ist das Aluminiumatom dreifach vom [NNO]-Liganden und von zwei Methylgruppen koordiniert (Abbildung 56).

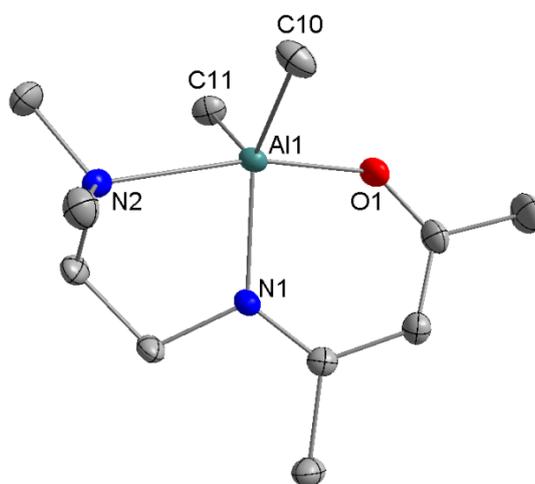


Abb. 56. Molekülstrukturen von  $[L^4AlMe_2]$  **24**. Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

Die zentralen Bindungslängen der Verbindung **24** (Al1–N1 1.9857(7) Å, Al1–O1 1.8984(7) Å und Al1–N2 2.2283(8) Å) sind vergleichbar mit denen in  $[CH_3C(O)CH_2C(NCH_2CH_2O)CH_3AlCl]_2$  (Al1–N1 1.9368(15) Å, Al1–O1 1.7943(13) Å und Al1–O2 1.8354(12) Å).<sup>[150]</sup> [NNO]-chelatisierende Aluminiumalkyle mit stärker fixiertem Ligandgerüst wie z. B.  $[Al(Me)_2(2-(OC(Ph)_2CH_2)-6-(3,5-Me_2C_3HN_2)C_5H_3N)]$  zeigen zudem vergleichbare Bindungsparameter (Al1–N1 2.141(3) Å, Al1–O1 1.778(2) Å und Al1–N2 2.194(3) Å).<sup>[167]</sup>

### 2.8.3 Polymerisationsstudien

Das Potenzial der Komplexe  $[L^3Li]$  **21**,  $[L^4Li]$  **22**,  $[L^3AlMe_2]$  **23** und  $[L^4AlMe_2]$  **24** in der Polymerisation von *rac*-Lactid wurde bei Raumtemperatur in  $CH_2Cl_2$  (Lactid/Katalysator = 200/1;  $c_{Kat} = 8.3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ ) untersucht. Die prozentualen Umsetzungen von *rac*-Lactid zu Polylactid sind in Abhängigkeit der Polymerisationszeiten (0–60 min) in Abbildung 57 dargestellt.

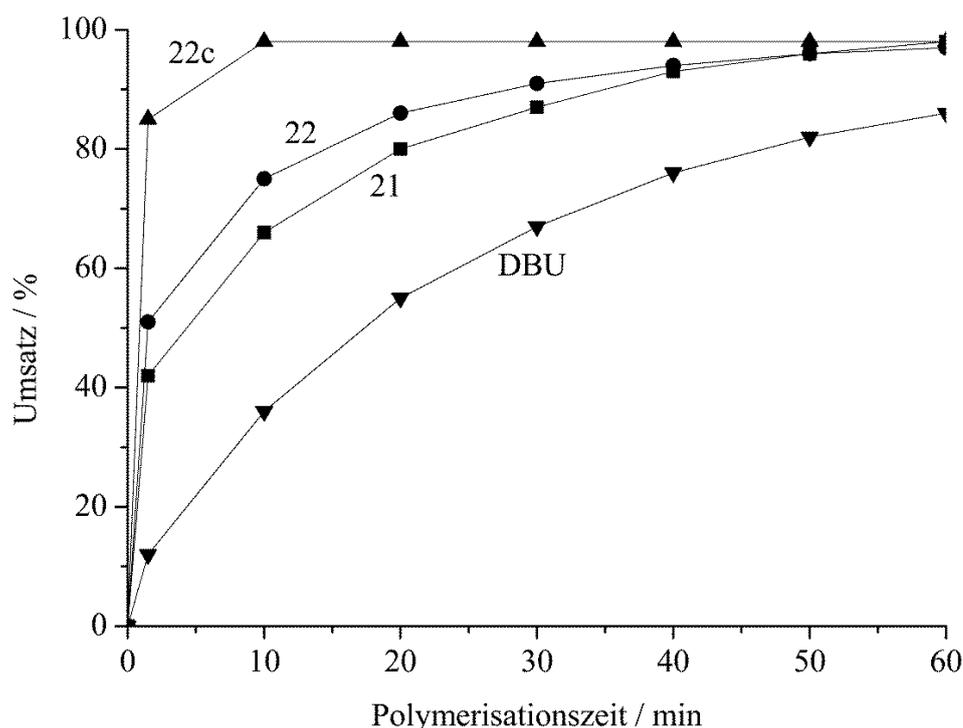


Abb. 57. Ringöffnende Polymerisation von Lactid bei Raumtemperatur in Dichlormethan (Lactid/Katalysator = 200) mit Komplexen **21**, **22** sowie **22** + DBU **22c**. Die Aluminiumkomplexe **23** und **24** sind bei Raumtemperatur inaktiv.

**21** und **22** weisen ähnliche katalytische Aktivitäten wie die  $\beta$ -Ketiminat-Lithiumkomplexen ohne hemilabilen Seitenarm mit koordiniertem THF auf.<sup>[165]</sup> Innerhalb von 40 min polymerisieren beide 200 Äquivalente Lactid zu Polylactid. Die fünffach-koordinierten  $\beta$ -Ketiminat-Aluminiumkomplexe **23** und **24** zeigen dagegen innerhalb der gemessenen Polymerisationszeit von 10 h bei Raumtemperatur keinerlei Aktivitäten. Aufgrund der sterischen Abschirmung

des Metalls in den Aluminiumkomplexen  $[L^3AlMe_2]$  **23** und  $[L^4AlMe_2]$  **24** kann das Lactidmonomer nicht am Metall koordinieren. Die katalytische Aktivität der Lithiumkomplexe **21** und **22** kann in Gegenwart von starken Lewis-Basen wie DBU als Co-Katalysator signifikant gesteigert werden. Die äquimolare Mischung aus **22** + DBU (**22c**) polymerisiert 200 Äquivalente Lactid zu Polylactid innerhalb von 1.5 min. Die Charakterisierung der erhaltenen Polymere mit Katalysatoren **21**, **22** und **22c** wurde analog zu den Polymeren in Kapitel 2.7.2 durchgeführt ( $M_w$ , PDI,  $P_r$ , MALDI-TOF-MS). Die Ergebnisse der Polymercharakterisierung sind in Tabelle 20 zusammengefasst.

Tab. 20. Molekulargewichte, Polydispersitätsindices und  $P_r$ -Werte der Polymerisierungsprodukte bei Raumtemperatur ( $c_{Kat} = 8.3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

Katalysatoren	Zeit	Umsatz <sup>b</sup>	$M_w^c$	PDI <sup>d</sup>	$P_r^e$
	/ min	/ %	/ $10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$		
DBU <sup>a</sup>	80	93	16.2	1.9	0.30
<b>21</b> $L^3Li^a$	40	93	7.9	1.7	0.61
<b>22</b> $L^4Li^a$	40	94	10.0	1.7	0.60
<b>22c</b> $L^4Li + DBU^a$	1.5	85	3.1	1.6	0.50
<b>23</b> $L^3AlMe_2^a$	–	–	–	–	–
<b>24</b> $L^4AlMe_2^a$	–	–	–	–	–

[a]  $CH_2Cl_2$  bei Raumtemperatur; [b] Bestimmt durch die  $^1H$ -NMR-Integrale der relative Intensitäten der  $OCHMe$  Monomerresonanzen und der entsprechenden Polylactidresonanzen in  $CD_2Cl_2$ ; [c] GPC-Analysen in THF bei 23 °C. [d]  $PDI = M_w/M_n$ ; [e] Bestimmt mittels homoentkoppelter  $^1H$ -NMR-Spektroskopie.

Das MALDI-TOF-MS-Spektrum zeigte analog zu den Komplexen **11–20** zyklische und lineare  $n \cdot 72 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  Polylactid-Fragmente, wie beispielhaft in Abbildung 50 für Komplex **16** dargestellt wurde. Homoentkoppelte  $^1H$ -NMR-Spektren wiesen für den trimeren Lithiumkomplexe **22** sowie für den Lithiumkomplex **21** leichte Präferenzen zur Bildung von heterotaktisch

angereicherten Polymere (**21**:  $P_r = 0.61$ , **22**  $P_r = 0.60$ ) nach, wie sie auch für die dimeren Zinkkomplexen  $L^4ZnMe$  **15**,  $L^4ZnEt$  **16** und  $L^4ZnCl$  **18** gefunden wurden. In Gegenwart von DBU als Co-Katalysator wurden vollständig ataktische Polymere (**22c**:  $P_r = 0.50$ ) erhalten. Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass der Polymerisierungsmechanismus analog zu den Komplexen **11–20** über einen modifizierten AMM-Prozess verläuft.<sup>[162]</sup>

## 2.9 Zinkcarboxylatkomplexe

Zinkcarboxylatkomplexe sind bereits in der Copolymerisation von  $CO_2$  und Epoxiden als effektive Katalysatorsysteme bekannt.<sup>[168]</sup> Kröger et al. berichtete ebenfalls von  $\beta$ -Diketiminatfunktionalisierten Zinkcarboxylatkomplexen in der Terpolymerisationen von  $CO_2$ , Cyclohexenoxid und Lactid.<sup>[169]</sup> Des Weiteren wurden sie in der Copolymerisation von Epoxiden und zyklischen Anhydriden erfolgreich eingesetzt,<sup>[170]</sup> während die in der ringöffnenden Polymerisation von Lactid weniger untersucht wurden. Der  $\beta$ -Diketiminat-Zinkacetatkomplex von Coates et al. zeigte nach 70 h 92 % Umsatz von *rac*-Lactid zu Polylactid (25 °C, Lactid/Katalysator 200:1).<sup>[61]</sup> Eine Ligandenstruktur mit hemilabilem Donorseitenarm könnte die Polymerisationsaktivität von Zinkcarboxylatkomplexen deutlich erhöhen. Der Einfluss der Carboxylatgruppe wurde in der Polymerisation an den zweizähligen  $\beta$ -Diketiminat-Zinkcarboxylatkomplexen sowie an dreizähligen [NNO]-Zinkcarboxylatkomplexen untersucht.

## 2.9.1 Synthese von Zinkcarboxylatkomplexen

Die heteroleptischen Zinkkomplexe  $L^2ZnMe$  und  $L^4ZnMe$  **15** reagieren mit einem Äquivalent Benzoesäure ( $PhCOOH$ ) ( $Ph = C_6H_5$ ) bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  in Dichlormethan unter Eliminierung von Methan zu den dimeren Zinkcarboxylatkomplexen  $[(L^2Zn(\mu,\eta^2-O_2CPh))_2]$  **25** und  $[(L^4Zn(\mu,\eta^2-O_2CPh))_2]$  **26** (Abbildung 58).

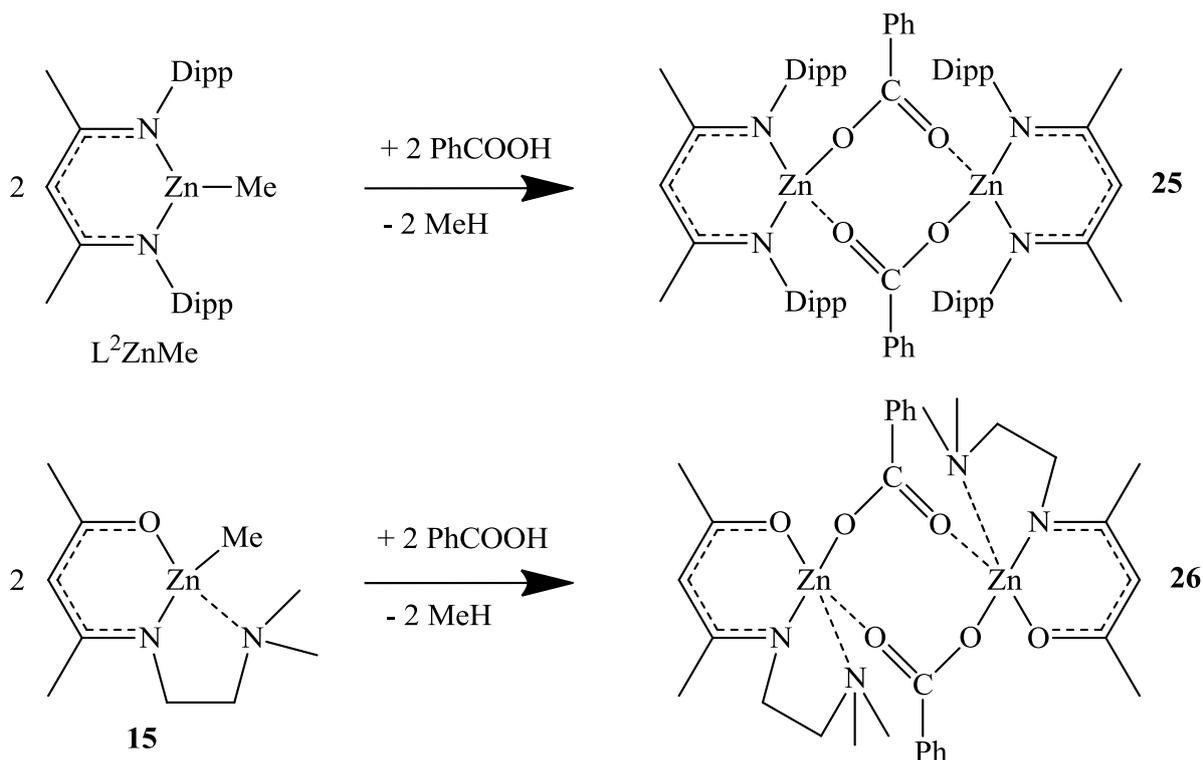


Abb. 58. Synthese von  $[(L^2Zn(\mu,\eta^2-O_2CPh))_2]$  **25** und  $[(L^4Zn(\mu,\eta^2-O_2CPh))_2]$  **26**.

Die  $^1H$ -NMR-Spektren ( $CH_2Cl_2$ ,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ) der Verbindungen **25** und **26** zeigen die charakteristischen Resonanzen der Liganden ( $L^{2/4}$ ) und die erwarteten Signale der Carboxylatgruppen (**25**:  $\delta = 7.80\text{--}8.24\text{ ppm}$ , **26**:  $\delta = 7.43\text{--}8.11\text{ ppm}$ ). Die charakteristischen Methylresonanzen der Startverbindungen  $L^{2/4}ZnMe$  sind dagegen nicht mehr in den im  $^1H$ -NMR-Spektren vorhanden, sodass eine vollständige Umsetzung bei Raumtemperatur zu Verbindungen **25** und **26** erfolgte.

Mittels *Pulsed Gradient Spin Echo* (PGSE)–Messungen wurde untersucht, ob die Komplexe **25** und **26** als Monomere oder Dimere in Lösung ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C) vorliegen. Aus der ermittelten Diffusionskonstante der Messungen wurden die hydrodynamischen Radien berechnet. Die hydrodynamischen Radien (**25**: 5.74 Å, **26**: 5.41 Å) sind größer als der hydrodynamische Radius der dimeren  $[(\text{L}^2\text{ZnCl})_2]$  Verbindung (**18**: 4.78 Å), was auf die größeren Carboxylatgruppen zurückzuführen ist, und liegen somit dimer vor. Diese Ergebnisse wurden zusätzlich über IR–spektroskopische Untersuchungen der  $\text{CO}_2$ –Schwingung bestätigt. Nach Deacon et al. kann über das Verhältnis der symmetrischen und asymmetrischen  $\text{CO}_2$ –Valenzschwingungen auf den Koordinationsmodus geschlossen werden.<sup>[171]</sup> Beträgt die Differenz der symmetrischen  $\text{CO}_2$ –Schwingung und der asymmetrischen  $\text{CO}_2$ –Schwingung mehr als  $200\text{ cm}^{-1}$ , so liegt der Carboxylatkomplex monodentat vor, während eine Differenz von weniger als  $200\text{ cm}^{-1}$  auf eine  $\mu, \eta^2$ –verbrückende O–C–O Einheit hinweist. Die beiden IR–Differenzen der Komplexe (**25**:  $138\text{ cm}^{-1}$ , **26**:  $167\text{ cm}^{-1}$ ) liegen deutlich unterhalb der  $200\text{ cm}^{-1}$ , was für bidentat–gebundene O–C–O Einheiten spricht. Zur Ermittlung des Temperatureinflusses auf das Monomer/Dimer–Gleichgewicht wurden temperaturabhängige  $^1\text{H}$ –NMR–Experimente mit dem Komplex **25** in  $[\text{D}_8]$ –Toluol im Temperaturbereich zwischen  $-80\text{ °C}$  bis  $100\text{ °C}$  durchgeführt (Abbildung 59).

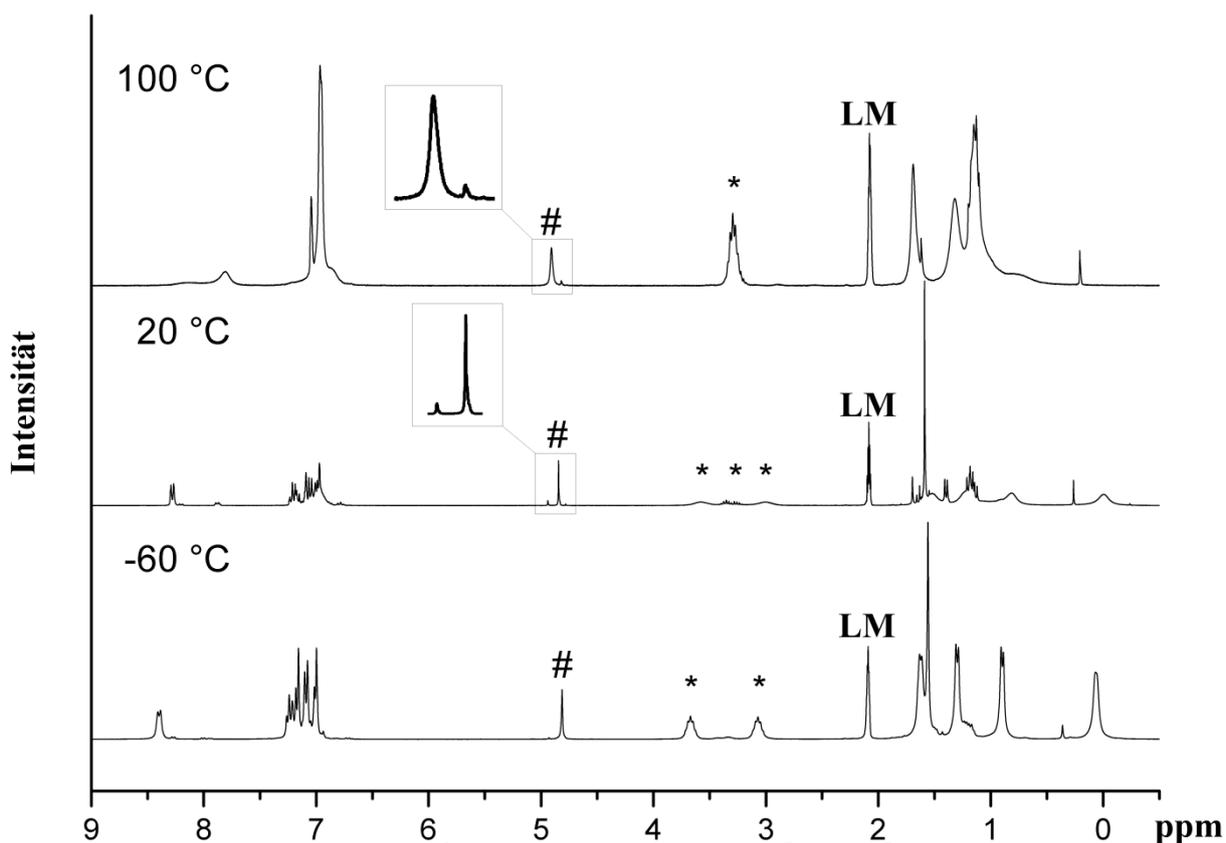


Abb. 59. Temperaturabhängige  $^1\text{H}$ -NMR-Studie von  $[(\text{L}^2\text{Zn}(\mu, \eta^2\text{-O}_2\text{CPh}))_2]$  **25** in  $[\text{D}_8]$ -Toluol im Temperaturbereich von  $-80\text{ °C}$  bis  $100\text{ °C}$ . Resonanzen der  $\gamma\text{-CH}$  (#) und  $i\text{-Pr}$  (\*) Gruppen sind entsprechend markiert.

Komplex  $[(\text{L}^2\text{Zn}(\mu, \eta^2\text{-O}_2\text{CPh}))_2]$  **25** liegt bei Temperaturen unterhalb von  $+20\text{ °C}$  hauptsächlich dimer und oberhalb von  $100\text{ °C}$  vorwiegend monomer vor. Bei  $-60\text{ °C}$  wurden zwei gut voneinander getrennte Septetts für die  $i\text{-Pr}$ -Gruppen detektiert. Ab  $+20\text{ °C}$  erscheint eine dritte Resonanz der  $i\text{-Pr}$ -Gruppe, deren Intensität mit zunehmender Temperaturen steigt. Parallel erscheint ein zweites Signal der  $\gamma\text{-CH}$ -Gruppe im Spektrum, dessen Intensität ebenfalls mit zunehmenden Temperaturen steigt. Aus den temperaturabhängigen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren ist ersichtlich, dass sich ein Gleichgewicht der monomeren und dimeren Form zwischen  $+20\text{ °C}$  und  $+80\text{ °C}$  einstellt. Ab  $100\text{ °C}$  sind nur Resonanzen der monomeren Form im Spektrum erkennbar. Diese Ergebnisse stimmen mit den Ergebnissen des Zinkacetatkomplexes  $[(\text{L}^2\text{Zn}(\mu, \eta^2\text{-O}_2\text{Ac}))_2]$  überein.<sup>[168]</sup> Im  $^1\text{H}$ -NMR zeigen die Komplexe zwei Signalresonanzen bei

Raumtemperatur, was auf ein Gleichgewicht der monomeren und dimeren Form hinweist. Es wurde berichtet, dass die relative Intensität der Resonanzen temperaturabhängig ist und der Komplex  $[(L^2Zn(\mu,\eta^2-O_2Ac))_2]$  bei Temperaturen unterhalb von  $-20\text{ °C}$  vorwiegend dimer und oberhalb von  $+100\text{ °C}$  monomer vorliegt.<sup>[168]</sup>

Für röntgenkristallographische Untersuchungen wurden Einkristalle der Verbindung **25** aus einer Lösung in THF bei  $-30\text{ °C}$  isoliert. Komplex **25** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P 2_1/c$  mit zwei unabhängigen Molekülen in einer Elementarzelle. Zusätzlich kristallisiert in der Elementarzelle das Lösungsmittel THF. Die Molekülstruktur der Verbindung **25** ist in Abbildung 60 dargestellt.

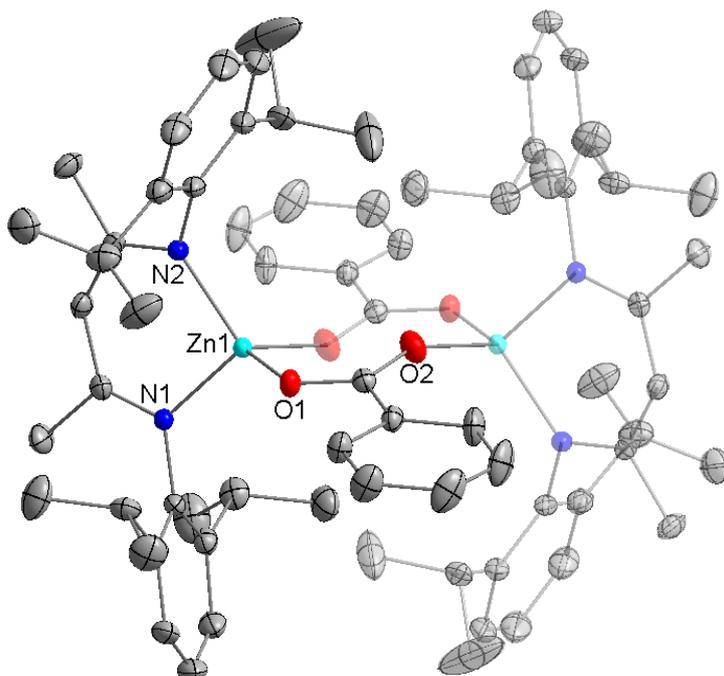


Abb. 60. Molekülstruktur von  $[(L^2Zn(\mu,\eta^2-O_2CPh))_2]$  **25**. Zur besseren Übersicht wurden die Wasserstoffatome nicht und das zweite Molekül der Verbindung **25** transparent dargestellt.

Einkristalle der Verbindungen **26** wurden aus einer Lösung des Komplexes in  $CH_2Cl_2$  bei  $-30\text{ °C}$  isoliert. Komplex **26** kristallisiert im triklinen Kristallsystem

in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zusätzlich kristallisiertem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  in der Elementarzelle.

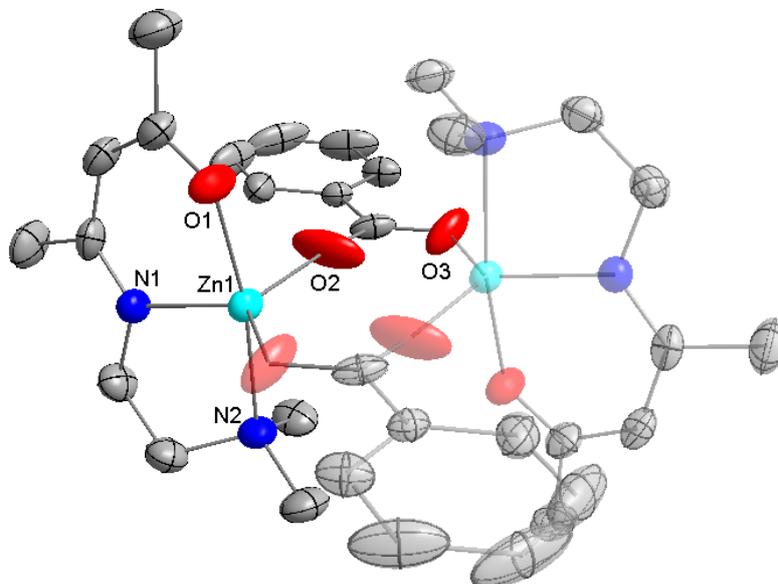


Abb. 61. Molekülstruktur von  $[(L^4\text{Zn}(\mu, \eta^2\text{-O}_2\text{CPh}))_2]$  **26**. Zur besseren Übersicht wurden die Wasserstoffatome nicht und das zweite Molekül der Verbindung **26** transparent dargestellt.

Komplexe **25** und **26** bilden im Festkörper Carboxylatverbrückte Dimere mit einem nicht-planaren achtgliedrigen  $\text{Zn}_2(\text{O}_2\text{C})_2$ -Ring. Das Zinkatom in **25** weist eine leicht deformierte tetraedrische Koordinationsgeometrie auf, wie es für vierfach-koordinierte Zinkatome üblich ist. Die Zn–N1/2 Bindungslängen der Verbindung **25** (Zn1–N1 1.987(2) Å, Zn1–N2 1.963(2) Å) und die Zn–O1/2<sub>Sub</sub> Bindungslängen (Zn1–O1<sub>Sub</sub> 1.953(2) Å, Zn1–O2<sub>Sub</sub> 1.986(2) Å) sind vergleichbar mit denen der  $\beta$ -Diketiminat-Zinkacetatkomplexe  $[(L^2\text{Zn}(\mu, \eta^2\text{-O}_2\text{Ac}))_2]$ .<sup>[168]</sup> Die ähnlichen Zinkacetatkomplexe (*o*-Position des Phenylrings: **a** <sup>*i*</sup>Pr, Et; **b** Et, Et) von Moore et al. zeigen ähnliche Bindungsparameter (Zn1–N1/2 **a** 1.971(2), 1.962(2); **b** 1.979(2), 1.970(2) Å) und Zn–O1/2<sub>Sub</sub> von (Zn1–O1/2<sub>Sub</sub> **a** 1.959(2), 1.947(2); **b** 1.962(1), 1.974(2) Å).<sup>[168]</sup> Die monomeren Zinkcarbamatkomplexe  $[L^2\text{ZnO}_2\text{CN}(i\text{-Pr})_2]$  zeigen im Vergleich zu Komplex **25** analoge Zn–N1/2 Bindungslängen (Zn1–N1/2 1.935(1) Å, 1.952(1) Å), jedoch signifikant längere Zn–O1/2<sub>Sub</sub> Bindungslängen (Zn1–O1/2<sub>Sub</sub> 2.028(2) Å, 2.041(1) Å).<sup>[65]</sup> Von analogen Bindungsparametern wurden auch bei dimeren

carbonatverbrückten  $\beta$ -Diketiminat-Zinkkomplexen  $[(L^2ZnO_2COi-Pr)_2]$  (Zn1–N1/2 1.97(2) Å, 1.96(2) Å, Zn1–O1/2<sub>Sub</sub> 2.027(8) Å, 1.939(8) Å) berichtet.<sup>[168]</sup> In Tabelle 21 sind ausgewählte Bindungsparameter der Verbindungen **25** und **26** aufgelistet.

Tab. 21. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] der Komplexe **25** und **26**.

	<b>25</b>	<b>26</b>
Zn1–N1	1.987(2)	2.0164(17)
Zn1–N2	1.963(2)	–
Zn1–O1 <sub>Ring</sub>	–	2.0245(16)
Zn1–O1 <sub>Sub</sub>	1.953(2)	2.042(2)
Zn1–O2 <sub>Sub</sub>	1.986(2)	2.0487(19)
Zn1–N <sub>Donor</sub>	–	2.2426(17)
N1–C1	1.327(3)	1.308(3)
N2–C3	1.324(4)	–
O1–C3	–	1.278(3)
C1–C2	1.411(4)	1.418(3)
C2–C3	1.409(4)	1.381(3)
Zn1–Zn2	4.3109(6)	3.7045(6)
N1–Zn1–N2	99.27(9)	–
N1–Zn1–O1	–	91.27(7)
N1–Zn1–N <sub>Donor</sub>	–	81.46(7)
N1–Zn1–O1 <sub>Sub</sub>	117.33(9)	104.91(10)
N1–Zn1–O2 <sub>Sub</sub>	101.17(9)	125.66(8)
O1 <sub>Sub</sub> –Zn1–O2 <sub>Sub</sub>	108.06(9)	129.40(10)

Das Zinkatom in **26** ist aufgrund des kurzen Donorseitenarms des [NNO]-Liganden ( $L^4$ ) und dem daraus folgenden kleinen N1–Zn–O1 Bindungswinkel (N1–Zn1–O1 91.27(7)°) genau wie der dimere Komplex  $[L^4ZnCl]$  **18** fünffachkoordiniert. Die Carboxylatgruppen sind symmetrisch zwischen den beiden Zinkatomen gebunden und zeigen annähernd identische Zn–O1/2<sub>Sub</sub> Bindungslängen (Zn1–O1<sub>Sub</sub> 2.042(2) Å, Zn1–O2<sub>Sub</sub> 2.0487(19) Å). Die Zn1–O1/2<sub>Sub</sub> Bindungslängen sind vergleichbar mit den Zn–O1<sub>Ring</sub> Bindungslängen (Zn1–O1<sub>Ring</sub> 2.0245(16) Å) zum Liganden. Sie sind aufgrund der erhöhten Koordinationszahl (5) in **26** länger als in Komplex **25** (Zn1–O1<sub>Sub</sub> 1.953(2) Å,

Zn1–O2<sub>Sub</sub> 1.986(2) Å) der die Koordinationszahl (4) am Zinkatom hat. Die Zn–N<sub>Donor</sub> Bindungslänge (Die Zn1–N<sub>Donor</sub> 2.2426(17) Å) ist wie erwartet länger als die Zn–N1 Bindung (Zn1–N1 2.0164(17) Å). Die C–O Bindungslängen in Verbindung **25** (C30–O1<sub>Sub</sub> 1.271(3) Å, C30–O2<sub>Sub</sub> 1.251(3) Å) und **26** (C10–O1<sub>Sub</sub> 1.243(3) Å, C10–O2<sub>Sub</sub> 1.247(3) Å) sind kleiner als die Summe der kovalenten Radien vom Kohlenstoff- und Sauerstoffatom ( $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{C}-\text{O}) = 1.38 \text{ \AA}$ )<sup>[172]</sup> und liegen zwischen typischen C–O Einfach- und C=O Doppelbindungen<sup>[173]</sup> (C–O Einfachbindung 1.392 Å und C=O Doppelbindung 1.223 Å, *Cambridge Structural Database* (CSD) (Version 5.35) mit ConQuest (Version 1.16)) und lassen sich aufgrund des delokalisierten  $\pi$ -Elektronensystems der O–C–O Einheit erklären. Der Zn⋯Zn Abstand in Verbindung **25** (Zn⋯Zn 4.3336(6) Å) ist länger als in Komplex **26** (Zn⋯Zn 3.7045(6) Å), obwohl das Zinkatom in Verbindung **26** eine höhere Koordinationszahl (5 vs. 4) besitzt. Diese Ergebnisse legen sehr deutlich den Effekt des sterisch anspruchsvollen (Dipp)– $\beta$ -Diketiminatliganden im Vergleich zum weniger großen tridentaten [NNO]–Liganden dar. Die Zn⋯Zn Abstände bekannter dimerer  $\beta$ -Diketiminat–Zinkacetatkomplexe [(LZn( $\mu, \eta^2$ -O<sub>2</sub>Ac))<sub>2</sub>] (*o*-Position des Phenylrings: **a** <sup>*i*</sup>Pr, Et; Zn⋯Zn: 4.1392(7) Å; **b** Et, Et; Zn⋯Zn: 3.8486(4) Å)<sup>[168]</sup> sind mit denen in **25** und **26** vergleichbar.

### 2.9.2 Bimetallische Bis- $\beta$ -Diketimin-Zinkcarboxylatkomplexe

Schwach gebundene Dimere zeigten sehr hohe katalytische Aktivitäten in der Lactidpolymerisation, sodass über ein entsprechendes Ligandendesign maßgeschneiderte Komplexe mit geeigneter räumlicher Anordnung der Metallatome zueinander hergestellt werden sollten. Die Bindungsabstände zwischen den Metallatomen sollten variiert und mögliche kooperative Effekte in bimetallichen Komplexen untersucht werden. Derartige Komplexe spielen durch ihre kooperativen Effekte der benachbarten Metallatome in katalytischen Prozessen eine immer größer werdende Rolle.<sup>[174]</sup> Vorbilder für bi- und multimetallische Systeme sind z. B. Metalloenzyme, die schon seit langer Zeit aus der Natur bekannt sind.<sup>[175]</sup> Aufgrund dieses Konzeptes wurden z. B. für die Olefinpolymerisation hochaktive heterobinukleare Ziegler-Natta Katalysatorsysteme **I**<sup>[176]</sup> oder binuklearen Zink- $\beta$ -Diketiminokomplexe **II**<sup>[158]</sup> für die Copolymerisation von CO<sub>2</sub> und Epoxiden<sup>[71-73,177]</sup> entwickelt.

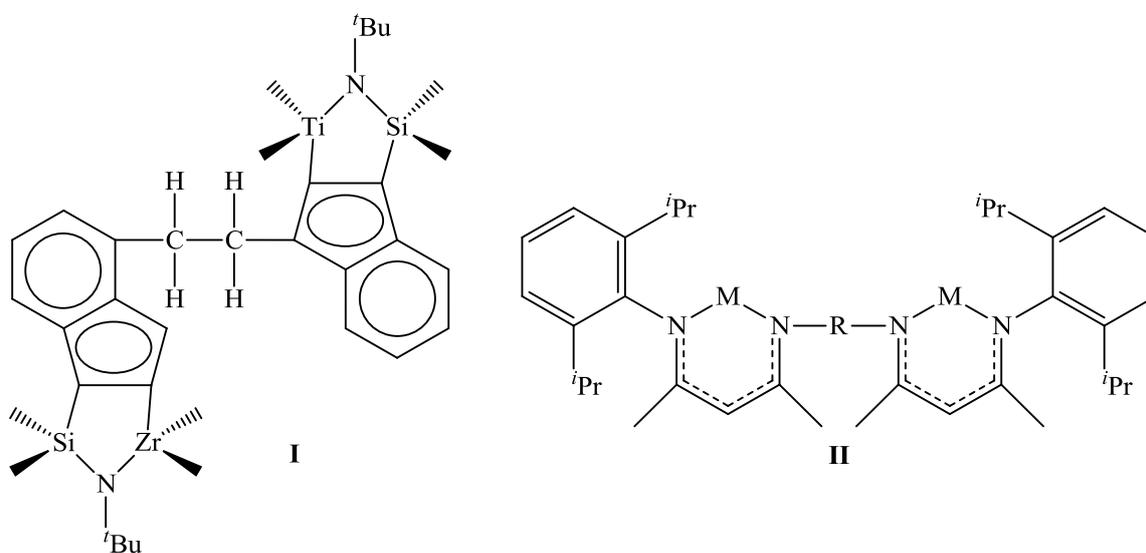


Abb. 62. Beispiele für bimetalliche Katalysatorsysteme.

Der Einfluss von kooperativen Effekten in der Katalyse veranlasste Harder et al. dazu, neutrale Bis- $\beta$ -Diketiminliganden mit Variationen in der *Spacer*-Einheit (R) zwischen den beiden  $\beta$ -Ketimineinheiten zu entwickeln und die Metallkomplexe in der Copolymerisation von CO<sub>2</sub> und Epoxiden zu

untersuchen. Die Bis- $\beta$ -Diketimin-Zink<sup>[158]</sup> und Magnesiumkomplexe<sup>[178]</sup> wurden in der Copolymerisation von CO<sub>2</sub> und Epoxiden ausführlich untersucht und zeigten hohe Polymerisationsaktivitäten. Diese Ligandensysteme wurden ebenfalls von Sun et al. aufgegriffen und verschiedene Bis- $\beta$ -Diketimin-Lanthanoidamidkomplexe synthetisiert.<sup>[179]</sup> Vergleichbare Bis- $\beta$ -Diketimin-Lanthanoidalkylkomplexe wurden von Li et al. dargestellt und in der Isoprenpolymerisation untersucht.<sup>[180]</sup> In der Katalyse wird der Einfluss von stärker oder schwächer gebundenen dimeren Systemen und deren katalytischer Wirkung stark diskutiert. In der Copolymerisation von CO<sub>2</sub> und Epoxiden wurde festgestellt, dass fest gebundene dimere sowie monomere Metallkomplexe wenig aktiv sind, während schwach dimere Komplexe höhere Aktivitäten zeigen.<sup>[168]</sup> Der Bis- $\beta$ -Diketiminligand [L<sup>6</sup>(H)<sub>2</sub>], der zwei  $\beta$ -Diketimineinheiten in unmittelbarer Nachbarschaft ohne eine *Spacer*-Einheit (R) aufweist, ermöglicht durch seine Ligandenstruktur einen geringen Metall...Metall Abstand, der sich möglicherweise positiv auf die katalytische Aktivität in der Lactidpolymerisation auswirkt. Die Synthese des Bis- $\beta$ -Diketiminliganden [L<sup>6</sup>(H)<sub>2</sub>] verläuft über die Reaktion von zwei Äquivalenten des Ketiminatliganden [L<sup>5</sup>H] mit einem Äquivalent Diamin unter Abspaltung von H<sub>2</sub>O, wie in Abbildung 63 gezeigt.<sup>[181]</sup>

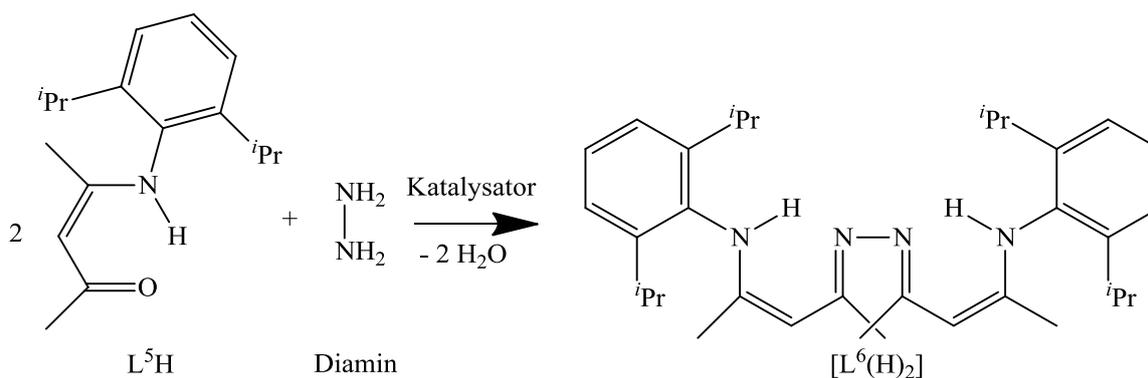


Abb. 63. Synthese von [L<sup>6</sup>(H)<sub>2</sub>].

### 2.9.3 Synthese von bimetallichen Zinkcarboxylatkomplexen

Der freie Bis- $\beta$ -Diketiminligand  $[L^6(H)_2]$  reagiert mit zwei Äquivalenten  $ZnMe_2$  unter Eliminierung von 2 Äquivalenten Methan zu dem heteroleptischen dinuklearen Zinkkomplex  $[L^6(ZnMe)_2]$  **27** in hohen Ausbeuten. Die weitere Umsetzung von **27** mit zwei Äquivalenten Benzoesäure bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  in Dichlormethan bildet den entsprechenden dinuklearen Zinkcarboxylatkomplex  $[L^6(ZnO_2CPh)_2]$  **28** ( $Ph = C_6H_5$ ).

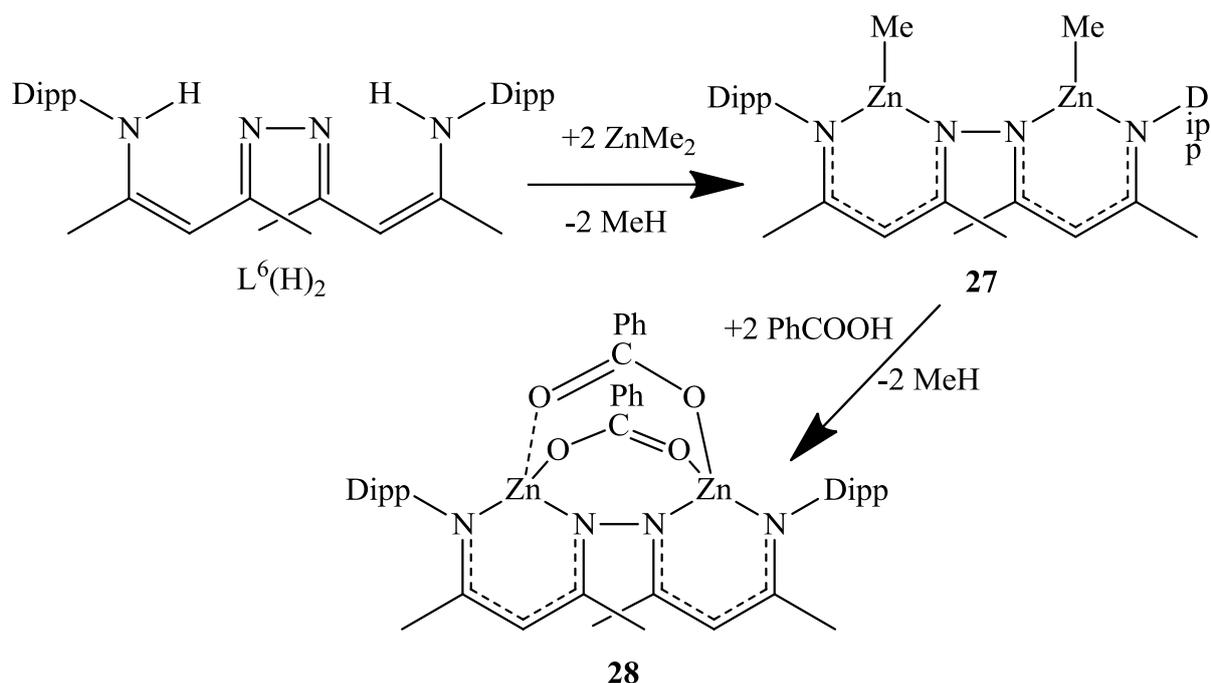


Abb. 64. Synthese von  $[L^6(ZnMe)_2]$  **27** und  $[L^6(ZnO_2CPh)_2]$  **28**.

$^1H$ -NMR-Spektren von **27** und **28** zeigen jeweils die zu erwartenden Resonanzen des Liganden ( $L^6$ ) sowie die Zn–Me–Gruppe (**27**:  $\delta = -0.98$  ppm) bzw. die Zn–Carboxylatgruppe (**28**:  $\delta = 7.35$ – $7.89$  ppm). IR-spektroskopische Untersuchungen des Komplexes **28** zeigten zudem symmetrische ( $1401\text{ cm}^{-1}$ ) und asymmetrische ( $1569\text{ cm}^{-1}$ )  $CO_2$ -Valenzschwingungen. Die Schwingungs-Differenz ( $168\text{ cm}^{-1}$ ) ist kleiner als  $200\text{ cm}^{-1}$  und weist auf die verbrückende C–O–C Einheit hin.<sup>[171]</sup> Kristalle des Komplexes **27** wurden aus einer Lösung der Verbindung in *n*-Pentan bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  isoliert. Komplex **27** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P 2_1/n$ .

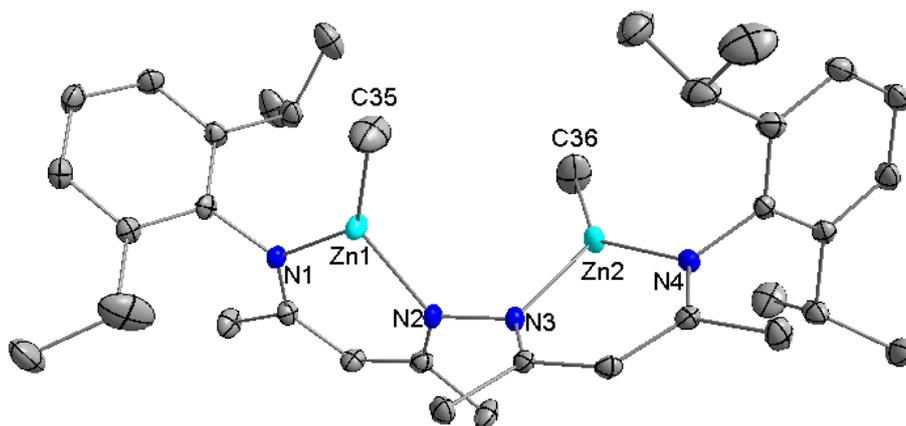


Abb. 65. Molekülstruktur von  $[(L^6(ZnMe)_2)]$  **27**. Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

Tab. 22. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] einer  $\beta$ -Ketimineinheit der Verbindungen **27** und **28**.

	<b>27</b>	<b>28</b>
Zn1–N1	1.9411(12)	1.940(2)
Zn1–N2	1.9576(12)	1.956(2)
Zn1–C35	1.9411(19)	–
Zn1–O1 <sub>Sub</sub>	–	1.9973(19)
Zn1–O2 <sub>Sub</sub>	–	1.9303(18)
N1–C1	1.3323(19)	1.340(4)
N2–C3	1.3240(19)	1.317(3)
C1–C2	1.403(2)	1.376(5)
C2–C3	1.403(2)	1.409(5)
Zn1–Zn2	3.8673(6)	3.2011(8)
N1–Zn1–N2	94.46(5)	94.66(10)
N1–Zn1–O1 <sub>Sub</sub>	–	115.06(9)
N1–Zn1–O2 <sub>Sub</sub>	–	118.98(10)
N1–Zn1–C35	136.37(7)	–
O1 <sub>Sub</sub> –Zn1–O2 <sub>Sub</sub>	–	103.18(9)

Die Zn–N Bindungslängen (Zn1–N1 1.9411(12) Å, Zn1–N2 1.9576(12) Å, Zn2–N3 1.9689(12) Å, Zn2–N4 1.9423(12) Å) und Zn–C Bindungslängen (Zn1–C35 1.9411(19) Å, Zn2–C36 1.9443(18) Å) der Verbindung **27** sind vergleichbar mit den Zn–N und Zn–C Bindungslängen des analogen ethylsubstituierten Zinkkomplexes  $[L^6(ZnEt)_2]$  (Zn1–N1 1.950(2) Å, Zn1–N2 1.957(2) Å, Zn2–N3 1.968(2) Å, Zn2–N4 1.950(2) Å, Zn1–C35 1.945(5) Å,

Zn2–C37 1.939(5) Å).<sup>[181]</sup> Die  $\beta$ -Diketiminatereinheiten innerhalb des Liganden sind senkrecht zueinander ausgerichtet mit einem Dieder-, oder Torsionswinkel (Zn1–N2–N3–Zn2: 76.49(11)°) und einem Zn···Zn Abstand (Zn···Zn 3.8673(6) Å). Ähnliche Diederwinkel wurden für weitere ( $L^6$ ) Metallkomplexe berichtet,<sup>[178]</sup> während [ $L^6$ (ZnEt)<sub>2</sub>] einen größeren Torsionswinkel (Zn1–N2–N3–Zn2: 87.1(1)°) und einen leicht verlängerten Zn···Zn Abstand (Zn···Zn 3.9676(5) Å) aufgrund der sterisch anspruchsvollen Ethylsubstituenten zeigt.<sup>[181]</sup> Die Zn–N und Zn–C Bindungslängen der Verbindung **27** sind zudem mit den Bindungslängen des monometallischen  $\beta$ -Diketiminat–Zinkkomplexes  $L^2$ ZnMe (Zn1–N1 1.9480(18) Å, Zn1–N2 1.9429(18) Å, Zn1–C 1.941(3) Å)<sup>[117]</sup> sowie mit den basenstabilisierten  $\beta$ -Diketiminat–Zinkkomplexen [ $L^1$ Zn(*t*-BuPy)Cl] **7**, [ $L^2$ Zn(dmap)Me] **8** und [ $L^2$ Zn(*t*-BuPy)Me] **9** vergleichbar.<sup>[140]</sup>

Einkristalle der Verbindung [ $(L^6$ (ZnO<sub>2</sub>CPh)<sub>2</sub>)] **28** wurden aus einer Lösung der Verbindung in Dichlormethan bei –30 °C isoliert. Komplex **28** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe C 2/c. Die Molekülstruktur der Verbindung **28** ist in Abbildung 66 dargestellt.

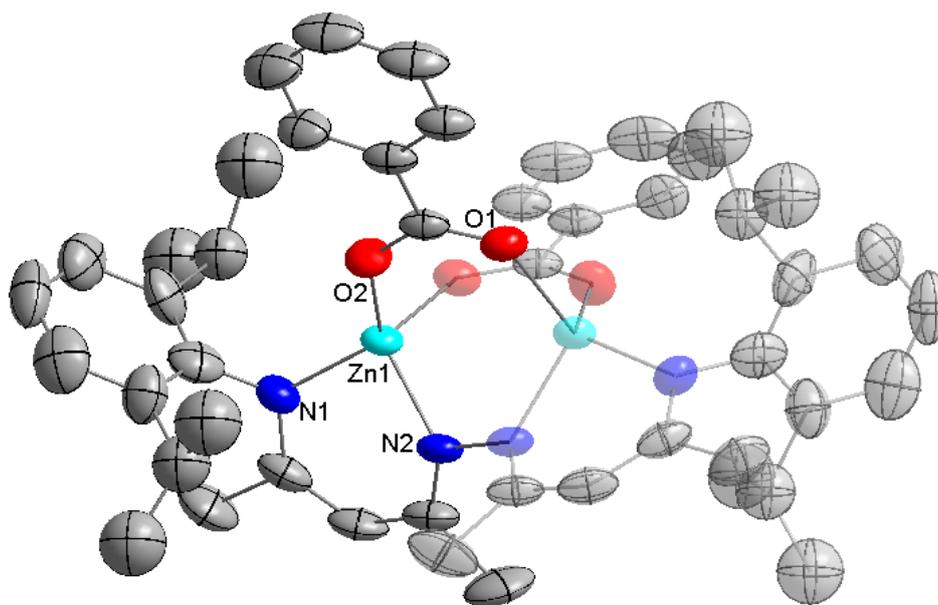


Abb. 66. Molekülstruktur von [ $(L^6$ (ZnO<sub>2</sub>CPh)<sub>2</sub>)] **28**. Zur besseren Übersicht wurden die Wasserstoffatome nicht und der zweite Teil der Verbindung **28** transparent dargestellt.

Die zentralen Zn–N Bindungslängen (Zn1–N1 1.940(2) Å, Zn1–N2 1.956(2) Å) im Komplex **28** sind annähernd identisch zu  $[\text{L}^6(\text{ZnMe})_2]$  **27** und  $[\text{L}^6(\text{ZnEt})_2]$ <sup>[181]</sup> sowie vergleichbaren Magnesiumhydridkomplexen  $[\text{L}^6(\text{MgH})_2]$  (Mg1–N1 2.025(1) Å, Mg1–N2 2.010(1) Å).<sup>[178]</sup> Die Carboxylatgruppe in **28** ist unsymmetrisch zwischen den beiden Zinkatomen verbrückend koordiniert (Zn1–O1<sub>Sub</sub> 1.9973(19), Zn1–O2<sub>Sub</sub> 1.9303(18) Å), was durch die festgelegte Geometrie des Bis- $\beta$ -Diketiminatliganden erklärt werden kann. Die C–O Bindungslängen der Carboxylatgruppe (C12–O1 1.248(3) Å, C12–O2 1.258(3) Å) sind identisch zu denen  $[(\text{L}^2\text{Zn}(\mu, \eta^2\text{-O}_2\text{CPh}))_2]$  **25** und  $[(\text{L}^4\text{Zn}(\mu, \eta^2\text{-O}_2\text{CPh}))_2]$  **26** und liegen zwischen typischen C–O Einfach- und C=O Doppelbindungen. Das Zinkatom in Verbindung **28** zeigt eine tetraedrische Koordinationsgeometrie. Die verbrückend-koordinierten Carboxylatgruppen verkürzen den Zn $\cdots$ Zn Abstand signifikant (Zn $\cdots$ Zn 3.2011(8) Å) im Vergleich zur methylsubstituierten Verbindung  $[\text{L}^6(\text{ZnMe})_2]$  **27** (Zn $\cdots$ Zn 3.8673(6) Å).

#### 2.9.4 Polymerisationsstudien mit Zinkcarboxylatkomplexen

Der Einfluss des hemilabilen Donorseitenarms in den dimeren Zinkcarboxylatkomplexen **25** und **26** sowie die Rolle der verbrückenden Carboxylatgruppe in den bimetallischen Zinkkomplexen **27** und **28** stand im Fokus der Untersuchungen. Ringöffnende Polymerisationsexperimente wurden mit dem zweizähligen N,N'-chelatisierenden  $\beta$ -Diketiminat-Zinkkomplex  $[(\text{L}^2\text{Zn}(\mu, \eta^2\text{-O}_2\text{CPh}))_2]$  **25**, dem tridentaten [NNO]-chelatisierenden Zinkkomplex  $[(\text{L}^4\text{Zn}(\mu, \eta^2\text{-O}_2\text{CPh}))_2]$  **26** und den N,N'-chelatisierenden Bis- $\beta$ -Diketiminat-Zinkalkylkomplex  $[(\text{L}^6(\text{ZnMe})_2)]$  **27** und Zinkcarboxylatkomplex  $[(\text{L}^6(\text{ZnO}_2\text{CPh})_2]$  **28** durchgeführt. Zudem wurde der Einfluss von DBU als Co-Katalysator (**26c** und **27c**) untersucht. Die Polymerisationsexperimente wurden analog zu den Komplexen **2–24** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei Raumtemperatur (*rac*-Lactid/Katalysator = 200/1;  $c_{\text{Kat}} = 8.3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) durchgeführt.

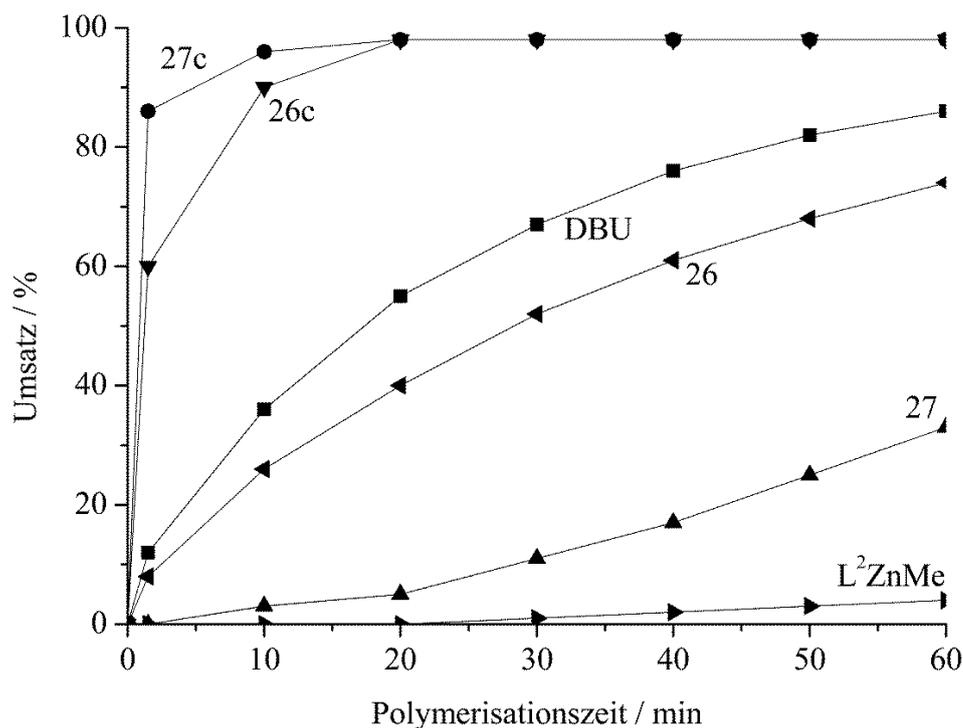


Abb. 67. Ringöffnende Polymerisation von Lactid bei Raumtemperatur in Dichlormethan (Lactid/Katalysator = 200) mit den Komplexen  $L^2ZnMe$ , **26**, **27** und dem Co-Katalysator DBU (**26c** und **27c**).

Der tridentate [NNO]-chelatisierende Zinkcarboxylatkomplex  $[(L^4Zn(\mu, \eta^2-O_2CPh))_2]$  **26** und der bimetallische Bis- $\beta$ -Diketiminat-Zinkmethylkomplex  $[(L^6(ZnMe)_2)]$  **27** zeigte katalytische Aktivität in der Ringöffnungspolymerisation von *rac*-Lactid. Da die katalytische Aktivität des mononuklearen Zinkmethylkomplexes  $[L^2ZnMe]$  annähernd 50 % des bimetallischen Bis- $\beta$ -Diketiminat-Zinkmethylkomplexes  $[(L^6(ZnMe)_2)]$  **27** beträgt, können kooperative Effekte zwischen den beiden Zinkatomen in Komplex **27** ausgeschlossen werden. Die Zinkcarboxylatkomplexe **25** und **28** zeigten innerhalb von 10 h keine Polymerisationsaktivität. Die katalytischen Aktivitäten der aktiven Zinkkomplexe **26** und **27** können in Gegenwart einer externen Lewis-Base wie DBU gesteigert werden. **26** + DBU (**26c**) und **27** + DBU (**27c**)

polymerisieren 200 Äquivalente Lactid innerhalb von 10 min in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei Raumtemperatur.

Tab. 23. Molekulargewichte, Polydispersitätsindices und  $P_r$ -Werte der Polymerisierungsprodukte bei Raumtemperatur ( $c_{\text{Kat}} = 8.3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

Katalysatoren	Zeit	Umsatz <sup>b</sup>	$M_w^c$	PDI <sup>d</sup>	$P_r^e$
	/ min	/ %	/ $10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$		
DBU <sup>a</sup>	80	93	16.2	1.9	0.30
<b>25</b> $\text{L}^2\text{ZnO}_2\text{CPh}^a$	–	–	–	–	–
<b>26</b> $\text{L}^4\text{ZnO}_2\text{CPh}^a$	120	93	8.6	1.9	0.63
<b>26c</b> $\text{L}^4\text{ZnO}_2\text{CPh} + \text{DBU}^a$	10	90	3.4	1.5	0.31
<b>27</b> $\text{L}^6(\text{ZnMe})_2^a$	180	92	10.0	1.6	0.64
<b>27c</b> $\text{L}^6(\text{ZnMe})_2 + \text{DBU}^a$	10	96	5.8	1.6	0.57
<b>28</b> $\text{L}^6(\text{ZnO}_2\text{CPh})_2^a$	–	–	–	–	–
$\text{L}^2\text{ZnMe}^a$	600	88	8.2	1.2	0.88

[a]  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei Raumtemperatur; [b] Bestimmt durch die  $^1\text{H}$ -NMR-Integrale der relative Intensitäten der  $\text{OCHMe}$  Monomerresonanzen und der entsprechenden Polylactidresonanzen in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ; [c] GPC-Analysen in THF bei 23 °C. [d]  $\text{PDI} = M_w/M_n$ ; [e] Bestimmt mittels homoentkoppelter  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie.

Die MALDI-TOF-MS-Analyse des mit Komplex **26** erhaltenen Polylactids zeigten, analog zu Komplexen **11–24**, zyklische und lineare  $n \cdot 72 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  Polylactid-Fragmente, während keine Lactidcarboxylat-Fragmente detektiert wurden, wie bei einem Koordinations-Insertions-Polymerisationsmechanismus üblich ist. Über die homoentkoppelte  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie wurden für die aktiven Zinkkatalysatoren **26** und **27** leichte Präferenzen zur Bildung von heterotaktisch angereicherten Polymeren (**26**:  $P_r = 0.63$ , **27**:  $P_r = 0.64$ ) erhalten. **26** polymerisiert *rac*-Lactid in Gegenwart von DBU innerhalb von 10 min mit einer leichten Präferenz zu isotaktischen Sequenzen im Polymer (**26c**:  $P_r = 0.31$ ). In Gegenwart von DBU als Co-Katalysator wurden für **27** vorwiegend

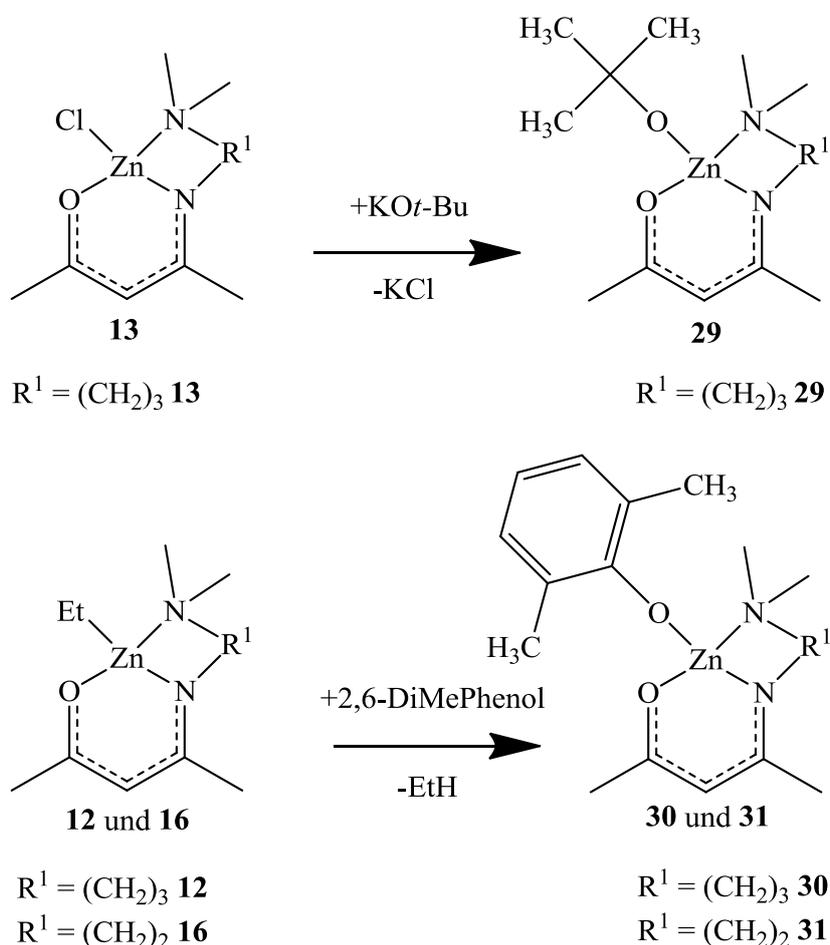
ataktische Polymere (**27c**:  $P_r = 0.57$ ) erhalten. Die Studien zeigen, dass in Gegenwart von Lewis-Basen wie DBU als Co-Katalysator die Polymerisationsaktivität signifikant zunimmt. Der Polymerisierungsmechanismus verläuft, wie schon bei den Komplexen **11–24** über einen leicht modifizierten aktivierten Monomer-Mechanismus (AMM).<sup>[182]</sup>

### 2.10 $\beta$ -Ketiminat-Zinkalkoxidkomplexe

Das Ligandendesign bei zweizähligen [NO]-Ketiminat-Zinkkomplexen mit hemilabilen Donorseitenarmen ( $L^{3/4}$ ) führte zu aktiven Katalysatorsystemen.  $[L^4ZnEt]$  polymerisierte 200 Äquivalente *rac*-Lactid bei Raumtemperatur innerhalb von 130 min über einen leicht modifizierten aktivierten Monomer-Mechanismus. In Gegenwart einer starken Lewis-Base als Co-Katalysator  $[L^4ZnEt + DBU]$  konnten die Polymerisationsaktivitäten signifikant auf 1.5 min gesteigert werden. Auf der Grundlage der hochaktiven  $\beta$ -Diketiminat- und Trispyrazolyhydroborat-Metallalkoxidkomplexe, die über den Koordinations-Insertions Mechanismus polymerisieren (Tabelle 4–5,13), sollten vergleichbare hochaktive Ketiminat-Zinkalkoxidkomplexe entwickelt werden. Diese sollten durch eine leichte Variation des Liganden Einfluss auf den Polymerisationsmechanismus nehmen und diesen vom aktivierten Monomer Mechanismus (AMM) zum Koordinations-Insertions Mechanismus (CIM) verändern. Der Einfluss des hemilabilen Seitenarms ( $C_2H_4$  vs.  $C_3H_6$ ) auf die Polymerisationsmechanismen bei *rac*-Lactid stand hierbei im Vordergrund.

## 2.10.1 Synthese von Zinkalkoxidkomplexen

Äquimolare Mengen von  $[L^3ZnCl]$  **13** und  $KOt\text{-}Bu$  reagieren unter Salzeliminierung in THF zum heteroleptischen Zinkalkoxidkomplex  $[L^3ZnOt\text{-}Bu]$  **29** (56 % Ausbeute). Die Synthese mittels Alkaneliminierungsreaktion stellte sich jedoch als eine einfachere Syntheseroute heraus, da weitere Aufarbeitungsschritte entfallen und höhere Ausbeuten erzielt werden. Die Zinkverbindungen  $[L^3ZnEt]$  **12** und  $[L^4ZnEt]$  **16** wurden daher mit 2,6-Dimethylphenol unter Ethaneliminierung zu den heteroleptischen Zinkalkoxidkomplexen  $[L^3ZnOC_6H_3Me_2]$  **30** und  $[L^4ZnOC_6H_3Me_2]$  **31** in hohen Ausbeuten synthetisiert.


 Abb. 68. Synthese von  $[L^3ZnOt\text{-}Bu]$  **29**,  $[L^3ZnOC_6H_3Me_2]$  **30** und  $[L^4ZnOC_6H_3Me_2]$  **31**.

$^1H$ -NMR-Spektren der Verbindungen **29–31** zeigen die charakteristischen Resonanzen der  $\beta$ -Ketiminatliganden sowie die  $Ot\text{-}Bu$ -Gruppe (**29**:  $\delta =$

1.13 ppm) bzw. die  $\text{OC}_6\text{H}_3\text{Me}_2$ -Gruppe (**30**:  $\delta = 2.38$  ppm, 2.63 ppm *o*- $\text{CCH}_3$ , 6.34 ppm *p*-H, 6.82–6.84 ppm *m*-H; **31**:  $\delta = 2.22$  ppm *o*- $\text{CCH}_3$ , 6.44 ppm *p*-H, 6.81–6.85 ppm *m*-H).

Für eine röntgenkristallographische Untersuchung geeignete Kristalle von  $[\text{L}^3\text{ZnOC}_6\text{H}_3\text{Me}_2]$  **30** und  $[\text{L}^4\text{ZnOC}_6\text{H}_3\text{Me}_2]$  **31** wurden aus Lösungen in Benzol bei  $-30$  °C isoliert. **30** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P 2_1$ , seine Molekülstruktur ist in Abbildung 69 dargestellt.

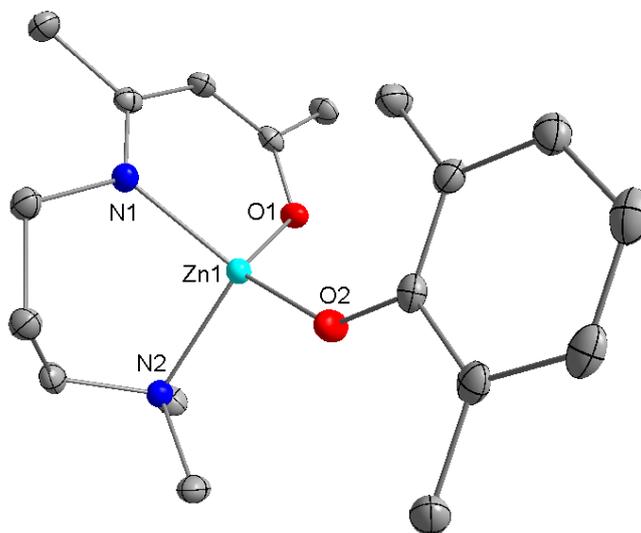


Abb. 69. Molekülstruktur von  $[\text{L}^3\text{ZnOC}_6\text{H}_3\text{Me}_2]$  **30**. Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

**30** liegt im Festkörper monomer vor, wobei das Zinkatom tetraedrisch vom  $[\text{NNO}]$ - $\beta$ -Ketiminatliganden und der Alkoxidgruppe koordiniert ist. **30** weist vergleichbare Bindungsparameter wie die Verbindungen  $[\text{L}^3\text{ZnMe}]$  **11**,  $[\text{L}^3\text{ZnEt}]$  **12** und fast identische Bindungsparameter wie  $[\text{L}^3\text{ZnCl}]$  **13** auf. **31** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P 2_1/c$  und weist ein fünffach-koordiniertes Zinkatom auf. **31** bildet eine über je ein Sauerstoffatom eines  $[\text{NNO}]$ -Liganden und einer Alkoxidgruppe verbrückte dimere Struktur mit zentralem  $\text{Zn}_2\text{O}_2$ -Ring. Die zweite Alkoxidgruppe ist terminal an ein Zinkatom gebunden. Die Molekülstruktur der Verbindung **31** ist in Abbildung 70 dargestellt.

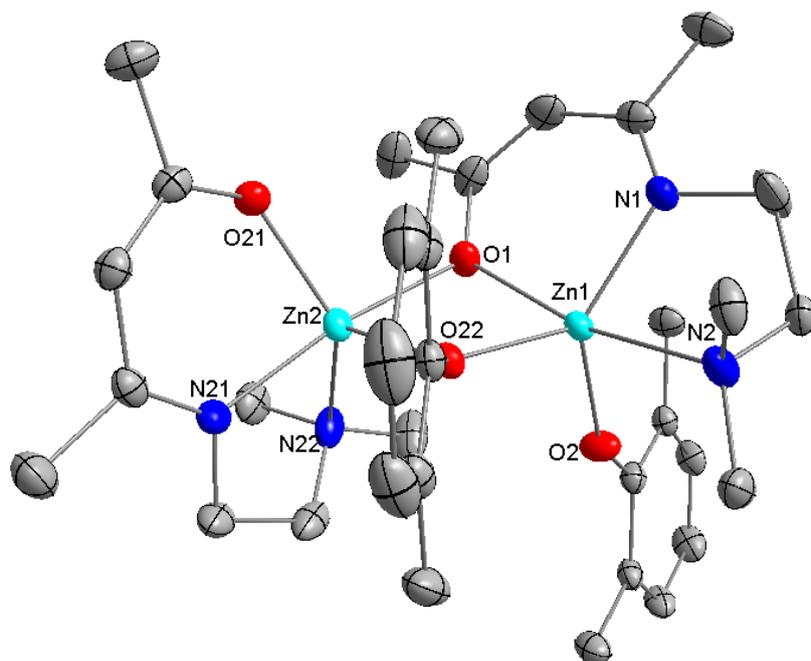


Abb. 70. Molekülstruktur von  $[L^4ZnOC_6H_3Me_2]$  **31**. Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

Tab. 24. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] der Komplexe **30** und **31**.

	<b>30</b>	<b>31</b>
Zn1–N1	1.9830(14)	2.0235(17)
Zn1–O1 <sub>Ring</sub>	1.9443(13)	2.1328(14)
Zn1–N2	2.0899(15)	2.2949(18)
Zn1–O1 <sub>Sub</sub>	1.8917(13)	1.9219(14)
N1–C1	1.305(2)	1.303(3)
O1–C3	1.295(2)	1.298(2)
C1–C2	1.432(2)	1.427(3)
C2–C3	1.384(2)	1.370(3)
N1–Zn1–O1	97.17(5)	89.66(6)
N2–Zn1–O1	114.21(5)	164.83(7)
N1–Zn1–N2	97.99(6)	80.36(7)
Zn1–N1–C1	121.96(11)	127.17(15)
Zn1–O1–C3	120.44(11)	124.95(13)
C1–C2–C3	128.00(15)	128.94(19)

Die erhöhte Koordinationszahl an beiden Zinkatomen in **31** bedingt einen um 7° verkleinerten N1–Zn–O1 Bindungswinkel (N1–Zn1–O1 89.66(6)°) im Vergleich zur monomeren Verbindung **30** (N1–Zn1–O1 97.17(5)°). Zudem sind

die Zn–N1/2 Bindungslängen (Zn1–N1 **30**: 1.9830(14) Å, **31**: 2.0235(17) Å), Zn1–N2 **30**: 2.0899(15) Å, **31**: 2.2949(18) Å) und Zn–O1 Bindungslängen (Zn1–O1 **30**: 1.9443(13) Å, **31**: 2.1328(14) Å) in **31** signifikant länger als die in **30**. Die Dimerisierung von **31** kann auf den kürzeren ( $R^1 = C_2H_4$ ) Seitenarm des Liganden ( $L^4$ ) im Vergleich zum längeren ( $R^1 = C_3H_6$ ) Seitenarm des Liganden ( $L^3$ ) in **30** zurückgeführt werden. Die Koordination des Donorseitenarms am elektrophilen Zinkatom führt zur Bildung des fünfgliedrigen  $ZnN_2C_2$ -Rings ( $L^4$ ) oder bzw. des sechsgliedrigen  $ZnN_2C_3$ -Rings ( $L^3$ ). Der Bindungswinkel N1–Zn–N2 von Verbindung **31** (N1–Zn1–N2 80.36(7)°) ist deutlich kleiner als der der Verbindung **30** (N1–Zn1–N2 97.99(6)°). Infolge des kleinen N1–Zn–N2 Bindungswinkels ist das Zinkatom sterisch weniger abgeschirmt und kann vom Sauerstoff koordiniert werden. **31** dimerisiert unter Bildung des fünffach-koordinierten Zinkatoms. Mit Hilfe von PGSE-Messungen wurde untersucht, ob **30** und **31** als monomere oder dimere Komplexe in Lösung ( $CH_2Cl_2$ , 25 °C) vorliegen. Aus der ermittelten Diffusionskonstante der Messung wurde der hydrodynamische Radius berechnet. In Lösung und im Festkörper liegt **31** dimer (5.15 Å) und **30** monomer (4.19 Å) vor. Hier zeigt sich der strukturdirigierende Einfluss der *Spacer*-länge ( $C_2H_4$  vs.  $C_3H_6$ ) auf das Aggregationsverhalten der Komplexe.

### 2.10.2 Polymerisationsstudien

In Polymerisationsstudien wurde untersucht, ob der hemilabile Donorseitenarm in den Zinkalkoxidkomplexen **29–31** einen Einfluss auf deren katalytische Aktivität sowie die Mechanismen in der ringöffnenden Polymerisation von *rac*-Lactid und der gebildeten Polymerendgruppen besitzt. Zudem wurde der Einfluss von starken externen Lewis-Basen auf die Polymerisationsmechanismen untersucht. Um zu prüfen, welchen Einfluss der hemilabile Donorseitenarm auf die Polymerisationsaktivität und –mechanismen hat, wurden ringöffnende Polymerisationsexperimente mit  $[L^3ZnOt-Bu]$  **29**,

$[L^3ZnOC_6H_3Me_2]$  **30** und  $[L^4ZnOC_6H_3Me_2]$  **31** durchgeführt. Die Polymerisationsexperimente wurden, wie bei den Komplexen **2–28**, in  $CH_2Cl_2$  bei Raumtemperatur (*rac*-Lactid/Katalysator = 200/1;  $c_{Kat} = 8.3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ ) durchgeführt.

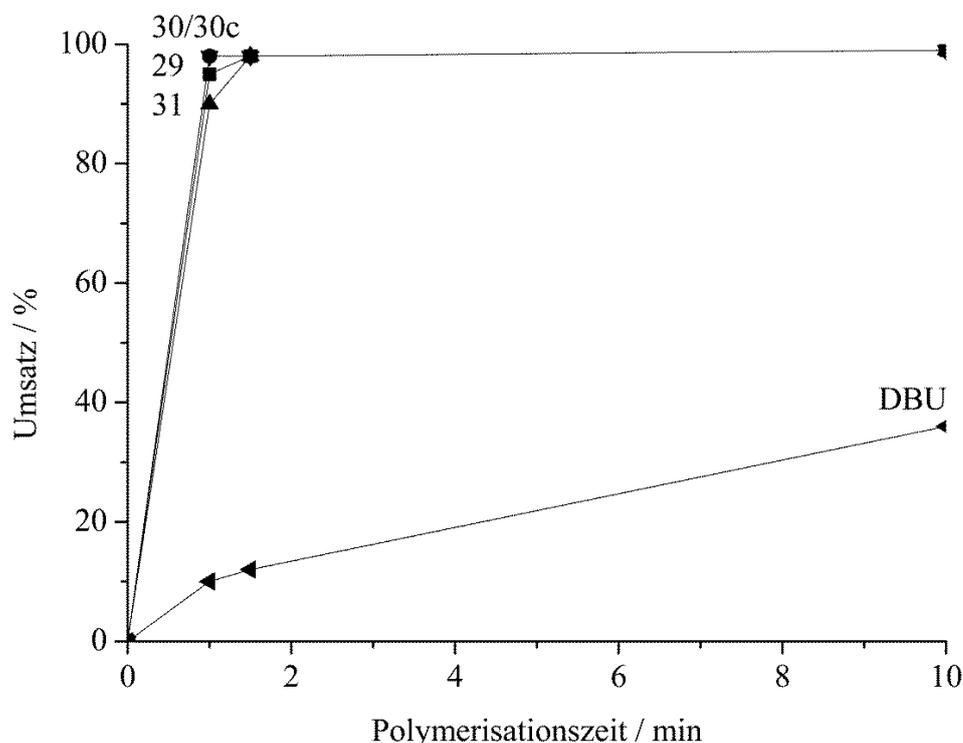


Abb. 71. Ringöffnende Polymerisation von Lactid bei Raumtemperatur in Dichlormethan (Lactid/Katalysator = 200) von Komplexen **29–31** und **30** + DBU **30c**.

Die Zinkalkoxidkomplexe  $[L^3ZnOt-Bu]$  **29**,  $[L^3ZnOC_6H_3Me_2]$  **30** und  $[L^4ZnOC_6H_3Me_2]$  **31** zeigen sehr hohe katalytische Aktivitäten in der Ringöffnungspolymerisation von *rac*-Lactid bei Raumtemperatur. In 1 min polymerisieren alle drei Katalysatoren *rac*-Lactid zu Polylactid mit Umsätzen von größer als 90 %. Diese Ergebnisse wurden über die  $^1H$ -NMR-Integrale der relativen Intensitäten der  $OCHMe$  Monomerresonanzen und der entsprechenden Polylactidresonanzen in  $CD_2Cl_2$  bestimmt. Der Zinkkomplex  $[L^3ZnOC_6H_3Me_2]$  **30** mit dem längeren hemilabilen Donorseitenarm ( $R^1 = C_3H_6$ ) erzielt in 1 min die Umsetzung von 98 % *rac*-Lactid zu Polylactid. Die Ergebnisse sind in

Tabelle 25 zusammengefasst. Komplex **30** zählt zu den aktivsten Katalysatorsystemen, über die bislang berichtet wurde (vgl. Tabelle 3–5,13).

Tab. 25. Molekulargewichte, Polydispersitätsindices und  $P_r$ -Werte der Polymerisierungsprodukte bei Raumtemperatur ( $c_{\text{Kat}} = 8.3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

Katalysatoren	Zeit	Umsatz <sup>b</sup>	$M_w^c$	PDI <sup>d</sup>	$P_r^e$
	/ min	/ %	/ $10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$		
DBU <sup>a</sup>	80	93	16.2	1.9	0.30
<b>29</b> L <sup>3</sup> ZnOt-Bu <sup>a</sup>	1	95	4.7	1.6	0.33
<b>30</b> L <sup>3</sup> ZnOC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Me <sub>2</sub> <sup>a</sup>	1	98	8.3	1.9	0.33
<b>30c</b> L <sup>3</sup> ZnOC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Me <sub>2</sub> <sup>a</sup> + DBU	1	98	3.0	1.8	0.53
<b>31</b> L <sup>4</sup> ZnOC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Me <sub>2</sub> <sup>a</sup>	1	90	7.5	1.7	0.63

[a] CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei Raumtemperatur; [b] Bestimmt durch die <sup>1</sup>H-NMR-Integrale der relative Intensitäten der OCHMe Monomerresonanzen und der entsprechenden Polylactidresonanzen in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; [c] GPC-Analysen in THF bei 23 °C. [d] PDI =  $M_w/M_n$ ; [e] Bestimmt mittels homoentkoppelter <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie.

Über homoentkoppelte <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie wurde von den erhaltenen Polymeren die Stereoselektivität bestimmt. Hauptsächlich wurden ataktische Polymere erhalten, wobei die Zinkalkoxidkomplexe **29** und **30** mit dem längeren hemilabilen Donorseitenarm *rac*-Lactid mit einer leichten Präferenz zur Bildung isotaktischer Polylactide (**29** und **30**:  $P_r = 0.33$ ) polymerisieren. Dagegen wird mit dem Zinkalkoxidkomplex **31**, der die kürzere Seitenkette aufweist über den aktivierten Monomer-Mechanismus eine leichte Präferenz zur Bildung von heterotaktischen Sequenzen ( $P_r = 0.63$ ) des Polymers erhalten.

Die MALDI-TOF-MS-Analyse vom des mittels **30** hergestellten Polymers ist in Abbildung 72 dargestellt. Sie zeigt erwartete lineare  $n \cdot 72 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  Polylactid-Fragmente und entsprechende Polylactidalkoxid-Fragmente.

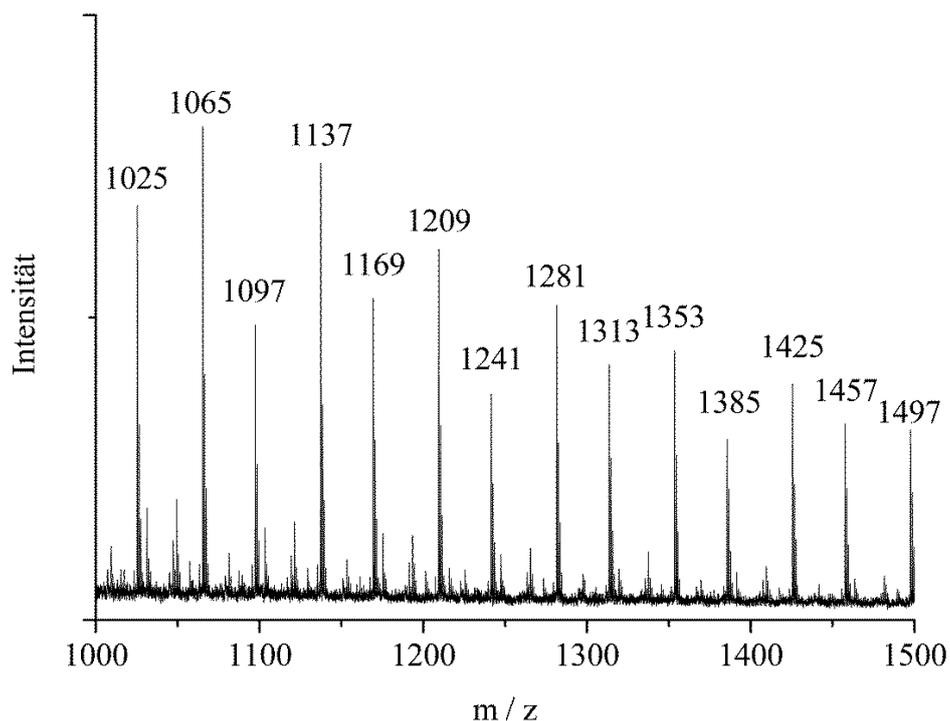
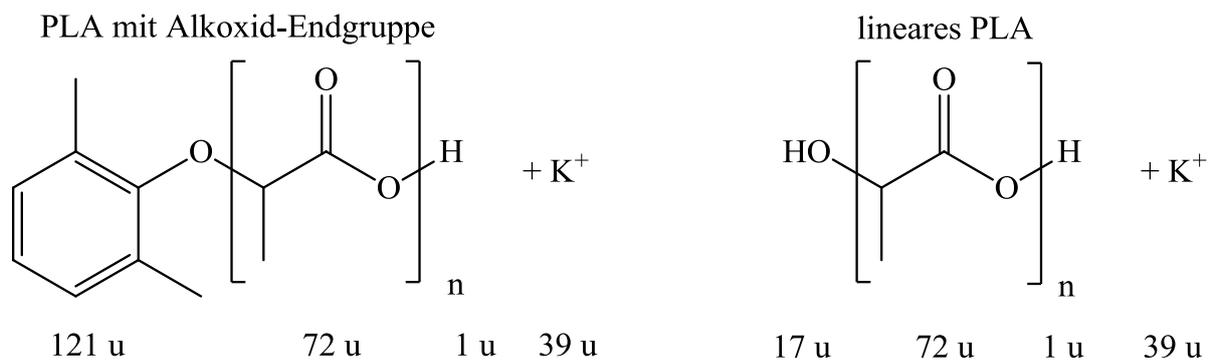


Abb. 72. MALDI-TOF-MS-Spektrum ( $m/z = 1000-1500$ ) des mit **30** erhaltenen Polylactid; Methylchlorid, Raumtemperatur, Katalysator/Lactid = 1:20.

Tab. 26. Zuordnung der Molekulargewichte im MALDI-TOF-MS-Spektrum.



Lactid Einheiten (n)	12	13	14	15	16	17	18	19	20
<b>PLA mit Alkoxid-Endgruppe</b> $121 + n(72) + 1 + 39$	1025	1097	1169	1241	1313	1385	1457	1529	1601
<b>Lineares PLA</b> $17 + n(72) + 1 + 39$	921	993	1065	1137	1209	1281	1353	1425	1497

Die MALDI-TOF-MS-Analysen vom Polymer, das mit dem Katalysator  $[L^4ZnOC_6H_3Me_2]$  **31** hergestellt wurde, zeigt lediglich zyklische und lineare  $n \cdot 72 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  Polylactid-Fragmente (Abbildung 73). Es konnten keine Polylactidalkoxid-Fragmente detektiert werden, wie es bei einem Koordinations-Insertions-Polymerisationsmechanismus üblich ist. Der Polymerisationsmechanismus verläuft stattdessen ausschließlich über einen leicht modifizierten aktivierten Monomer-Mechanismus (AMM).

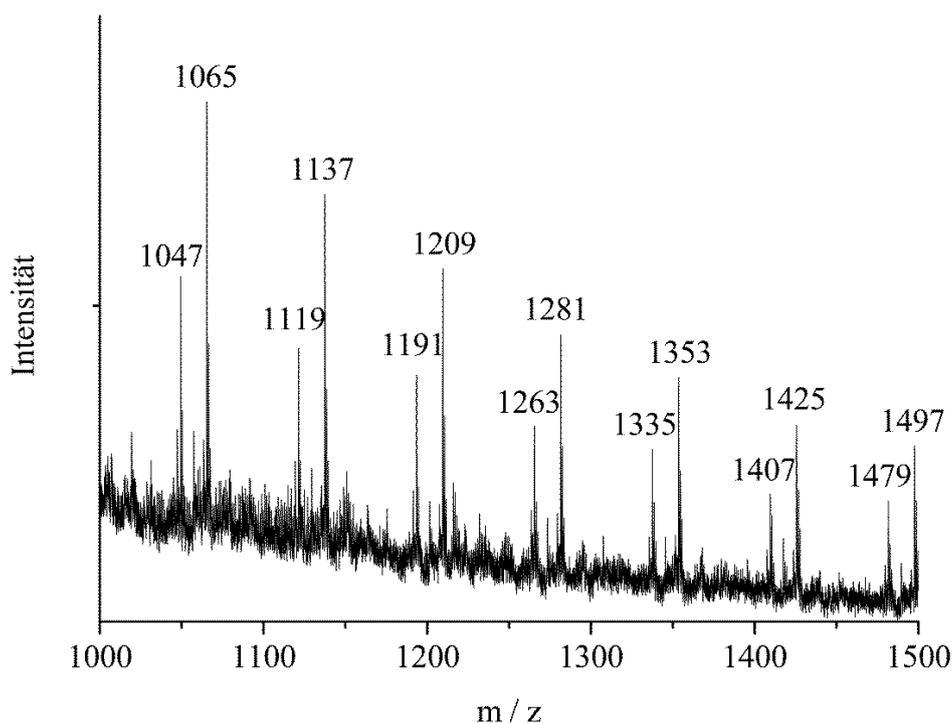
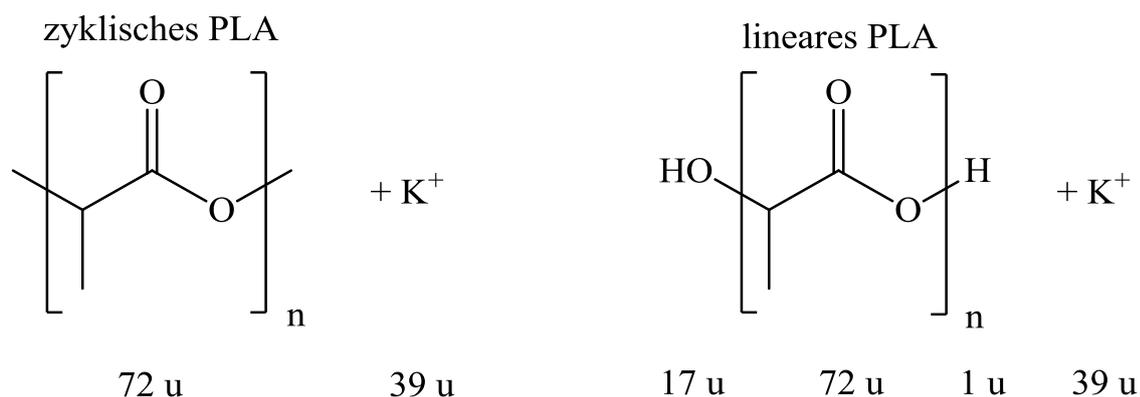


Abb. 73. Abb. 69. MALDI-TOF-MS-Spektrum ( $m/z = 1000-1500$ ) des mit **31** erhaltenen Polylactid; Methylenchlorid, Raumtemperatur, Katalysator/Lactid = 1:20.

Tab. 27. Zuordnung der Molekulargewichte im MALDI-TOF-MS-Spektrum.



Lactid Einheiten (n)	14	15	16	17	18	19	20
<b>Zyklisches PLA</b> n(72) + 39	1047	1119	1191	1263	1335	1407	1479
<b>Lineares PLA</b> 17 + n(72) + 1 + 39	1065	1137	1209	1281	1353	1425	1497

Mit den MALDI-TOF-MS-Analysen und der Bestimmung der Polymerendgruppen wurde eindeutig nachgewiesen, dass der Komplex  $[L^3ZnOC_6H_3Me_2]$  **30** *rac*-Lactid in 1 min mit sehr hohen Aktivitäten zu Polylactid über den Koordinations-Insertions Mechanismus (CIM) polymerisiert. Die Länge des Donorseitenarms ist entscheidend für den Polymerisationsmechanismus und die Polymerisationskontrolle. Ein kürzerer *Spacer* vergrößert bei Koordination an das Zinkatom die Ringspannung, was zu einer leichteren Dissoziation des hemilabilen Seitenarm führt und die Polymerisation nach einem modifizierten aktivierten Monomer-Mechanismus (AMM) ablaufen lässt.

Im Komplex **30** bleibt der hemilabile Seitenarm dagegen am Zinkatom gebunden und die Polymerisation verläuft nach dem Koordinations-Insertions Mechanismus (CIM, Abbildung 74). In Gegenwart einer externen starken Lewis-Base, wie DBU (**30c**), wechselt der Mechanismus wiederum vom

Koordinations–Insertions Mechanismus (CIM) in den aktivierten Monomer–Mechanismus (AMM). Es wurden keine entsprechenden Polylactidalkoxid–Fragmente im MALDI–TOF–MS detektiert. Zyklische und lineare Polylactid–Fragmente, wie auch bei Komplex **31**, wurden detektiert. Diese Untersuchungen zeigen deutlich, dass durch Einstellung der sterischen und elektronischen Eigenschaften des tridentaten [NNO]–Ketiminatliganden der Polymerisationsmechanismus eingestellt werden kann.

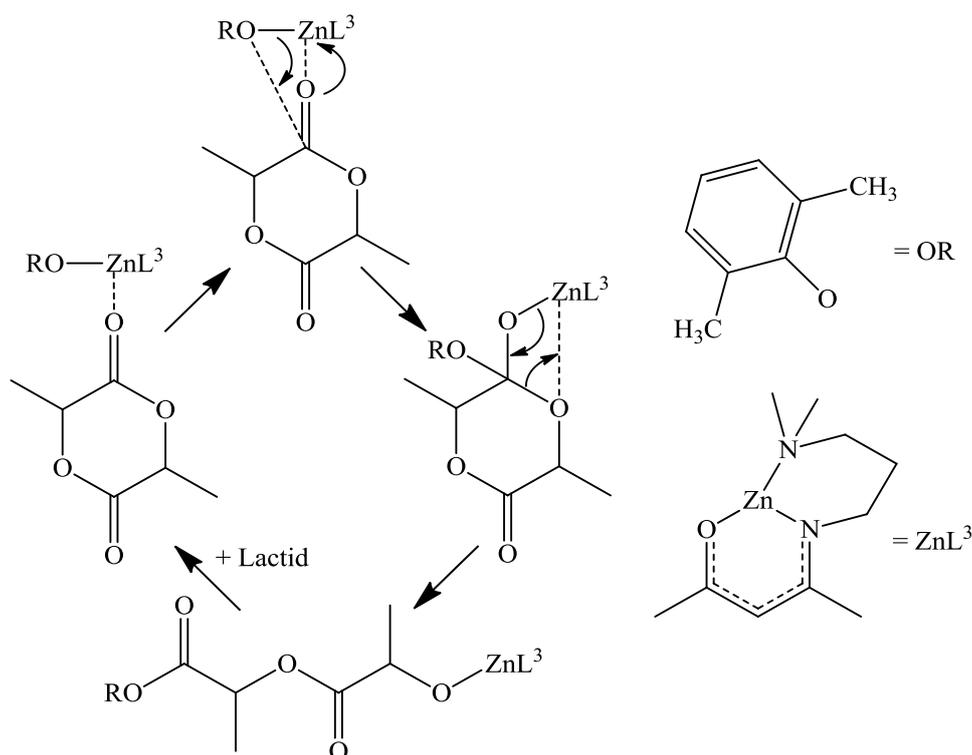


Abb. 74. Koordinations–Insertions Mechanismus (CIM) von  $[L^3ZnOC_6H_3Me_2]$  **30**.

## 3 Experimenteller Teil

### 3.1 Arbeitstechniken

Aufgrund der Hydrolyse und Oxidationsempfindlichkeit der metallorganischen Verbindungen wurden alle nachfolgenden Reaktionen, soweit nicht anders vermerkt, unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt. Die experimentellen Arbeiten wurden unter Argon-Inertgas-Atmosphäre mit Standard-Schlenktechnik an einer Argon-Vakuuminie oder in Gloveboxen (Firma MBraun) durchgeführt. Das verwendete Argon (Firma Air Liquide, Reinheitsgrad 5.0) wurde über verschiedene Trocknungstürme gefüllt mit Molekularsieb (4 Å), Sicapent (P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> mit Feuchtigkeitsindikator) und auf 60 °C erwärmt. Der BTS-Katalysator, getrocknet. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach gebräuchlichen Methoden über Natrium/Kalium-Legierungen oder Calciumhydrid getrocknet, destilliert und entgast oder der Lösungsmitteltrocknungsanlage (Firma MBraun, Garching) entnommen und vor Gebrauch entgast. Deuterierte Lösungsmittel für die NMR-Spektroskopie wurden getrocknet, entgast und über einem Molekularsieb (4 Å) gelagert. Die Hydrolyse und Oxidationsempfindlichkeit der metallorganischen Verbindungen setzt den heißen Aufbau der Apparaturen aller Glasgeräte (getrocknet über 24 h bei 140 °C) und anschließender Evakuierung bei 10<sup>-3</sup> mbar und sorgfältigem Ausheizen voraus. Nach Abkühlen der Glasapparaturen auf Raumtemperatur wurden die Apparaturen mit Argon belüftet. Feststoffe werden üblicherweise in der Glovebox eingewogen, Flüssigkeiten über Einwegspritzen oder über die Umdrücktechnik mit Gummi-Septum in die Apparaturen überführt. Weitere Arbeitsmethoden und Verfahren sind genau im Handbuch für Anorganische Chemie dargestellt.<sup>[183]</sup>

## 3.2 Analysenmethoden

### 3.2.1 Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Die Methode der kernmagnetischen Resonanz, abgekürzt als NMR (*nuclear magnetic resonance*) bezeichnet, ist ein wichtiges analytisches Verfahren zur Strukturaufklärung von organischen Molekülen und anorganischen Stoffen, sowie für quantitative Analysen. Um die entsprechenden Informationen zu gewinnen, misst, analysiert und interpretiert man hochaufgelöste NMR-Spektren, wobei die Analyse zerstörungsfrei für das Probenmaterial verläuft.

Die Mehrzahl der Atomkerne besitzen einen Eigendrehimpuls oder Kernspin  $P$  und ein magnetisches Moment  $\mu$ , welches die Grundlage für magnetische Resonanz darstellt. Das magnetogyrische Verhältnis  $\gamma$  ist eine charakteristische Konstante für die einzelnen Kernarten und aus der Quantentheorie geht folgender Zusammenhang hervor:

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

$\mu$  = magnetisches Moment

$I$  = Spinquantenzahl

$\gamma$  = magnetogyrisches Verhältnis

$h$  = Plank'sches Wirkungsquantum

$p$  = Kernspin

Kerne mit einem Spin  $I=0$  weisen kein magnetisches Moment  $\mu$  auf und sind NMR-spektroskopisch nicht detektierbar. Ist der Kernspin ein ganz- oder halbzahliger Wert ( $I = 1/2, 1, 3/2, 2, 5/2, 3, \dots$ ), so besitzt der Kern ein magnetisches Moment  $\mu$ . Ein äußeres Magnetfeld wirkt auf diesen Kern, der um die Achse des Magnetfeldes in z-Richtung präzessiert.

Mit Hilfe von Radiowellen und eines Magnetfeldes können Atomkerne mit einem magnetischen Moment  $\mu$  angeregt werden. Die Kerne richten sich im Magnetfeld in Abhängigkeit von ihrem magnetischen Moment aus und es kommt zur Aufspaltung der Energieniveaus, welche auch als Kern–Zeeman–Niveaus bezeichnet werden. Im Magnetfeld der magnetischen Flussdichte  $B_0$  gilt für die potentielle Energie der magnetischen Zustände des Kerns:

$$E = -\frac{\gamma m h}{2\pi} B_0$$

$E$  = Energie

$h$  = Plank'sches Wirkungsquantum

$\gamma$  = magnetogyrisches Verhältnis

$B_0$  = magnetische Flussdichte

$m$  = magnetische Quantenzahl

Dabei gilt für die Orientierungsquantenzahl ( $m = I, I-1, \dots -I$ ), wodurch insgesamt  $(2I+1)$  energetisch aufgespaltene Zustände entstehen. Mit dem Kernspin  $I = 1/2$ , für die häufigsten gemessenen  $^1\text{H}$ - oder  $^{13}\text{C}$ -Kerne mit den magnetischen Eigenzuständen ( $m = 1/2$  und  $m = -1/2$ ) treten zwei unterschiedliche Energiezustände auf. Hieraus lässt sich die Energiedifferenz berechnen, welche direkt mit der Frequenz der Absorption zusammen hängt.<sup>[184]</sup>

Je nach chemischer Umgebung des Kerns verschieben sich die Resonanzfrequenzen, welche auf die Elektronen um den Kern und deren Magnetfelder zurück zu führen ist. Dies hat zur Folge, dass sich die Magnetfeldstärke am Kern vom angelegten Magnetfeld  $B_0$  unterscheidet. Die Resonanzbedingung unter Berücksichtigung der Abschirmung des Kerns lautet:

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} B_0(1 - \sigma)$$

$\nu$  = Frequenz

$B_0$  = magnetische Flussdichte

$\gamma$  = magnetogyrisches Verhältnis

$\sigma$  = Abschirmkonstante

Die chemische Umgebung wie Nachbaratome oder Elektronendichte des Kerns bewirkt eine charakteristische Resonanzänderung, die als chemische Verschiebung  $\delta$  wiedergegeben wird. Zur Auswertung des Spektrums wird ein Referenzsystem wie z.B. Tetramethylsilan (TMS) oder Signale des deuterierten Lösungsmittels benötigt. Dieses enthält noch Spuren von Protonen, und kann als Referenzsignal genutzt werden, so dass auf TMS verzichtet werden kann.

$$\delta [ppm] = 10^6 \frac{\nu - \nu_{Referenz}}{\nu_{Referenz}}$$

$\delta$  = chemische Verschiebung

$\nu$  = Resonanzfrequenz

$\nu_{Referenz}$  = Resonanzfrequenz einer  
Vergleichssubstanz

Bestimmte funktionelle Gruppen können über chemische Verschiebung identifiziert werden. Die Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigen darüber hinaus oft multiple Energieübergänge, welche auf Kopplung von Kernspins zurück zu führen sind. Die gemessenen Resonanzen bilden Singulett-, Duplett-, Triplett-, usw. Signale mit denen sich Aussagen über die räumliche Nähe treffen lassen. Die Kopplung wird als Kopplungskonstante  $J$  in Hz angegeben.<sup>[185]</sup> Mit Hilfe der integrierten Peakflächen der Signale im Spektrum lassen sich Aussagen, über die Anzahl der den Peak hervorgerufenen Kerne, treffen. Quantitative Aussagen über Substanzgemische sind ebenfalls möglich.<sup>[186]</sup>

### 3.2.2 Einkristall–Röntgenstrukturanalyse

Die Einkristall–Röntgenstrukturanalyse ist eine aussagekräftige Methode zur Bestimmung von organischen oder anorganischen chemischen Strukturen. Mit Hilfe von Röntgenbeugung an Einkristallen lassen sich Atomlagen, –abstände und –winkel bestimmen. Die Abstände zwischen Atomen liegen im Bereich zwischen 1–3 Å und sind über lichtmikroskopische ( $\lambda$  ca. 300–700 nm) Analysen nicht möglich. Laue entdeckte im Jahr 1912, dass mit der Verwendung von Röntgenstrahlung ( $\lambda = 50\text{--}230$  pm) in der Größenordnung von Atomabständen am Kristallgitter Interferenzen auftreten. Die Strahlung wird zu mehreren in unterschiedlichen Raumrichtungen zu beobachtenden Reflexen abgelenkt und als Röntgenbeugung beschrieben. Die Auswertung dieser Reflexe zur Bestimmung der räumlichen Anordnung von chemischen Strukturen wird Röntgenstrukturanalyse genannt. Einkristalle bestehen aus sich wiederholenden „Motiven“, die als Elementarzelle beschrieben werden. Diese Zelle wird durch ihre Gitterkonstanten ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ) und die drei zwischen den Basisvektoren aufgespannten Winkel ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) charakterisiert. Reflektionen treten an sogenannten Netzebenen auf, die durch die *Miller–Indices* ( $hkl$ ) im Translationsgitter charakterisiert werden. Die parallelen Ebenen sind so angeordnet, dass alle Punkte des Gitters auf jeder Ebenenschar liegen und mit dem Abstand  $d$  voneinander entfernt sind. Der dreidimensionale periodische Aufbau der Einkristalle erzeugt durch die Einstrahlung einer Wellenlänge in der Größenordnung der Gitterabstände Interferenzerscheinungen. Diese Beugungsbilder sind charakteristische Reflexe und entstehen, wenn die Bedingung für konstruktive Interferenz nach der *Bragg’schen* Gleichung erfüllt ist.

Dies ist gegeben, wenn die Spiegelbedingung, also der Einfallswinkel  $\theta$  gleich dem Ausfallswinkel ist und dieser einen speziellen Wert hat, sodass die Laue–Bedingungen erfüllt und die Streuwellen in Phase sind. Dazu sind Winkel, bei

denen der Gangunterschied  $2d\sin\theta$  ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge ist, möglich.

$$2d \sin\theta = n \lambda \quad (n = 1,2,3 \dots)$$

$d$  = Abstand der Ebenen

$\theta$  = Beugungswinkel

$n$  = Beugungsordnung

$\lambda$  = Wellenlänge der Strahlung

Die Elementarzellparameter werden aus dem Beugungsbild der Reflexe ausgewertet und die Reflexintensität liefert Elektronendichte–Informationen aus der Elementarzelle. Der Winkel und die Ordnungszahl jedes Atoms beeinflussen das Streuvermögen, denn es steigt mit zunehmender Ordnungszahl und sinkt mit größer werdendem Winkel. Über die Auswertung der räumlichen Verteilung der Elektronendichte werden die Atompositionen zugeordnet. Der  $R$ –Wert, die mittlere prozentuale Abweichung zwischen beobachteten und berechneten Strukturamplituden, gibt bei jeder Kristallstruktur nach der Auswertung den „Zuverlässigkeitsfaktor“ des Strukturmodells an. Beim gewogenen  $R$ –Wert  $wR$  werden zudem die Gewichte einberechnet, d.h. bei dem direkt die minimalisierte Fehlerquadratsumme bei der Verfeinerung eingeht. Datensätze mit einer guten Übereinstimmung liegen unter einem  $R$ –Wert von 0.05.<sup>[187]</sup>

### 3.2.3 Infrarotspektroskopie (IR)

Die IR-Spektroskopie hat aufgrund ihres hohen Informationsgehaltes in der präparativen und analytischen Chemie eine große Bedeutung.<sup>[188]</sup> Durch die Einstrahlung von IR-Strahlung werden Rotationen und Schwingungen des Moleküls angeregt und die Strahlung absorbiert.<sup>[189]</sup> Valenzschwingungen bezeichnen die Auslenkung in Richtung der Bindungsachse, wogegen Deformationsschwingungen Änderungen der Bindungswinkel umfassen. Die im Spektrum sichtbaren charakteristischen Absorptionen sind bestimmten Struktureinheiten zuzuordnen. Die Identifizierung von z. B. Alkyl-, Aryl-, Hydroxygruppen oder Mehrfachbindungen führt alleine oder in geeigneter Kombination mit anderen analytischen Methoden zur Strukturaufklärung. Eine Dipolmomentänderung von betreffenden Atomgruppen ist die Voraussetzung zur Absorption von IR-Strahlung. Entsprechende Absorptionsbanden werden oft im Spektrum über die Wellenzahl (im Bereich 4000–400 cm<sup>-1</sup>) angegeben, welche direkt proportional zur Frequenz  $\nu$  und Energie  $\Delta E$  ist.<sup>[190]</sup>

$$\Delta E = h \nu = \frac{h c}{\lambda} = h c \tilde{\nu}$$

$\Delta E$  = Energie

$h$  = Plank'sches Wirkungsquantum

$\nu$  = Frequenz

$c$  = Lichtgeschwindigkeit

$\lambda$  = Wellenlänge

$\tilde{\nu}$  = Wellenzahl

### 3.2.4 Gelpermeationschromatographie (GPC)

Zur Auswertung von hochmolekularen Spezies wie z.B. Polymeren eignet sich die Gelpermeationschromatographie besonders gut. Das Analysenprinzip beruht auf der Trennung unterschiedlicher Größen der Moleküle. Alle Moleküle ab einer bestimmten Größe können nicht ins Kieselgel- oder in Polymerkügelchen mit einer definierten Größe eindringen und eluieren mit der mobilen Phase. Moleküle mit mittleren Durchmessern werden je nach Molekülgröße oder Molekülform über die stationäre Phase fraktioniert. Die Moleküle mit einem kleineren Durchmesser als die der stationäre Phase können frei in die Poren eindringen (permeieren) und eluieren zuletzt.<sup>[191]</sup>

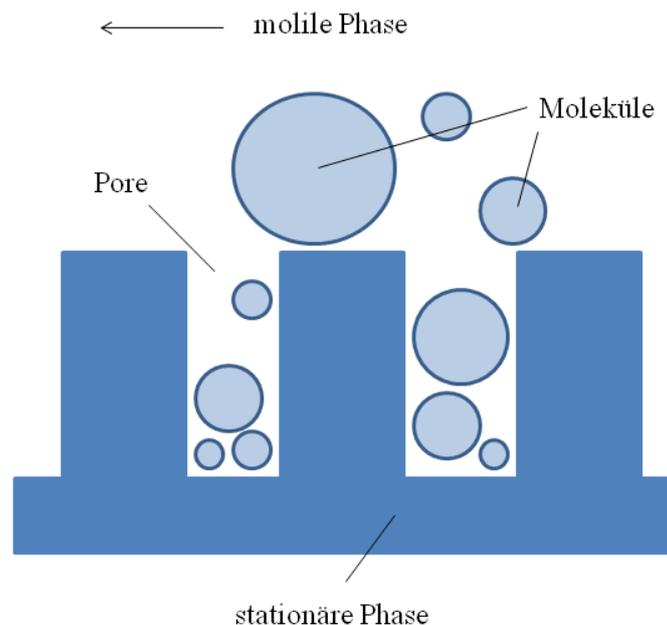


Abb. 75. Prinzip der Gelpermeationschromatographie.<sup>[189]</sup>

Die Detektion verläuft häufig über refraktometrische Messungen des Brechungsindex oder über photometrische Detektoren im UV- oder IR-Bereich. Mit vorheriger Kalibrierung und der erhaltenen Elutionskurve können nach der Messung die verschiedenen mittleren gewichteten Molmassen ( $M_w$ ,  $M_n$ ) sowie der Polydispersitätsindex (PDI) bestimmt werden.<sup>[189]</sup>

### 3.3 Analytik

#### 3.3.1 NMR-Spektroskopie

$^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{19}\text{F}$ -NMR und DEPT90/135-Spektren wurden auf dem Spektrometer der Firma Bruker DPX 300, DMX 300 oder DRX 500 aufgenommen. Homonuklear entkoppelte  $^1\text{H}$ -NMR-Messungen sowie temperaturabhängige NMR-Studien und zweidimensionale Spektren, HSQC (*heteronuclear single quantum coherence*) und HMBC (*heteronuclear multiple bond correlation*) zur Zuordnung von quartären Kohlenstoffatomen wurden auf dem Bruker Avance III HD 600 Spektrometer durchgeführt. PGSE-NMR-Proben wurden auf dem Bruker DRX 500 Spektrometer mit einem Diff 30 Messkopf der Firma Bruker gemessen. Chemische Verschiebungen werden in ppm (*parts per million*) und Kopplungskonstanten in Hertz (Hz) angegeben. Referenziert wurden  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren über die Verschiebung des Lösungsmittelsignals.

$\text{C}_6\text{D}_6$	$^1\text{H} = 7.15$	$^{13}\text{C} = 128.0$
$\text{CD}_2\text{Cl}_2$	$^1\text{H} = 5.32$	$^{13}\text{C} = 53.8$
$\text{CDCl}_3$	$^1\text{H} = 7.26$	$^{13}\text{C} = 77.0$
$\text{THF-d}_8$	$^1\text{H} = 1.73, 3.58$	$^{13}\text{C} = 25.2, 67.4$

$^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren wurden indirekt referenziert über Trichlorfluormethan ( $^{19}\text{F}$ :  $\delta = 0.31$ ). Die Multiplizitäten der Signale werden wie in der Literatur gebräuchlich abgekürzt: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, quint = Quintett, sept = Septett, m = Multiplett, br = breites Signal. Die Auswertung aller NMR-Daten erfolgte mit der Software von Bruker Topspin V. 3.1.<sup>[192]</sup>

### 3.3.2 Einkristall–Röntgenstrukturanalyse

Kristallstrukturanalysen wurden an einem Siemens APEX II CCD–Diffraktometer durchgeführt. Anschließend erfolgte die Lösung der Datensätze und Verfeinerung der Kristallstrukturen mittels der Programme SHELXS–97<sup>[193]</sup> und SHELXL–97<sup>[194]</sup>. Die Software Diamond 3.0<sup>[195]</sup> wurde zur geometrischen Berechnung für die Diskussion der Strukturparameter und zur Erstellung der Molekülstruktur–Abbildungen verwendet. Auf der Basis von äquivalenten Reflexen nach dem Multiscanverfahren wurden mit Hilfe vom Softwarepaket APEX II semiempirisch Absorptionskorrekturen durchgeführt. Wasserstoffatome, die an Kohlenstoffatome binden wurden auf geometrisch idealisierte Positionen gesetzt und mit dem Reiter–Modell verfeinert, wobei Methyleinheiten als starre Gruppen verfeinert wurden. Details zu den einzelnen Kristallstrukturbestimmungen sind in dem Kapitel „Kristallstrukturdaten“ zu entnehmen.

### 3.3.3 IR–Spektroskopie

IR–Spektren wurden mittels des Spektrometers der Firma Bruker Alpha FT–IR mit ATR–Einheit (*attenuated total reflection*) aufgenommen. Die Auswertung und Bearbeitung der Spektren erfolgte mit der Software OPUS der Firma Bruker.<sup>[196]</sup>

### 3.3.4 Schmelzpunktanalyse

Schmelzpunkte wurden unkorrigiert in einem Messgerät der Firma Büchi (Flawil, Schweiz) in verschlossenen Kapillarröhren bestimmt.

### 3.3.5 Elementaranalyse

Elementaranalysen wurden mit einem CHN–Messgerät der Firma CEInstruments (Typ EA 1110) vom mikroanalytischen Labor der Universität Duisburg–Essen durchgeführt.

### 3.3.6 Gelpermeationschromatographie

Die mittleren Molmassen und die Polydispersität wurde am Gelpermeationschromatographen der Firma Agilent Technologies 1200 Series PSS mit Brechungsindexdetektor an der Westfälischen Hochschule bestimmt. Polystyrol Standard Kalibrierung [PSS-Kit;  $M_p$  682–16700000 D; 12 x 1g; PSS-pskit] und eine PSS-SDV lineare XL 10  $\mu\text{m}$  Säule mit THF als Löse- bzw. Elutionsmittel und Durchflussgeschwindigkeiten von 1 mL/min wurden wie in der Literatur üblich gewählt. Messungen mit Viskositätsdetektor wurden nicht durchgeführt, die Kuhn-Mark-Houwink Parameter für Polystyrol Standards [ $K_{PS} = 0.011 \text{ mL}^{-1}$ ;  $\alpha_{PS} = 0.725$ ]<sup>[197]</sup> wurden verwendet. Die Auswertung der Daten erfolgte über die PSS WinGPC Software.<sup>[198]</sup>

### 3.3.7 MALDI-TOF-MS

Die MALDI-TOF-MS-Proben (*Matrix-assisted Laser Desorption/Ionization-time of flight-Mass spectrometry*) wurden am Bruker Autoflex III Spektrometer (200 Hz, Smart beam laser 355 nm) gemessen. Die polymerisierten Lactidproben [Katalysator/Lactid = 1/20] wurden in THF gelöst und Kaliumtrifluoracetat als Kationisierungsreagenz hinzugefügt. Als Matrix wurde 2,5-Dihydroxybenzoesäure verwendet. Die Datenaufbereitung erfolgte mit der Software Origin 8.<sup>[199]</sup>

### 3.4 Chemikalien

Kommerziell erworbene Chemikalien wurden direkt eingesetzt oder gegebenenfalls erfolgte ein Aufreinigungsschritt durch Destillation oder Sublimation.

Acetylaceton	Merck
2,6-Diisopropylanilin	Acros Organics
2,6-Dimethylanilin	Acros Organics
3-Dimethylaminopropylamine	Acros Organics
2-Dimethylaminoethylamin	Sigma Aldrich
Dimethylzink 1.2 M in Toluol	Acros Organics
Diethylzink 1.0 M in Hexan	Acros Organics
Salzsäure 2.0 M in Et <sub>2</sub> O	Acros Organics
<i>tert</i> -Buthyllithium 1.9 M in Pentan	Acros Organics
Trimethylaluminium	Sigma Aldrich
<i>tert</i> -Butylpyridin	Acros Organics
4-Dimethylaminopyridin	Acros Organics
1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en	Acros Organics
Benzoessäure	Acros Organics
<i>tert</i> -Butanol	Acros Organics
Perfluorbutanol	Apollo Scientific Limited
Bortrichlorid	Acros Organics
2,6-Dimethylphenol	Acros Organics
3,6-Dimethyl-1,4-dioxan-2,5-dion ( <i>rac</i> -Lactid)	Sigma Aldrich

Verbindungen, die nach Literaturvorschrift gegebenenfalls modifiziert synthetisiert wurden:

MesnacnacH	$L^1H^{[115]}$
MesnacnacZnMe	$L^1ZnMe^{[116]}$
MesnacnacZnCl	$L^1ZnCl^{[116]}$
DippnacnacH	$L^2H^{[115]}$
DippnacnacZnMe	$L^2ZnMe^{[117]}$
DippnacnacZnCl	$L^2ZnCl^{[116]}$
DimethylpropyldiaminNacAcH	$L^3H^{[156]}$
DimethylethyldiaminNacAcH	$L^4H^{[157]}$
DippNacAcH	$L^5H^{[158]}$
Bis- $\beta$ -Diketimin [HYD(H) <sub>2</sub> ]	$L^6(H)_2^{[181]}$
Lithium tetra(perfluor-tert-butoxy)aluminat	$Li(Al(OC(CF_3)_3)_4)^{[200]}$
Silber tetra(perfluor-tert-butoxy)aluminat	$Ag(Al(OC(CF_3)_3)_4)^{[200]}$
Triphenylmethyl tetra(perfluor-tert-butoxy)aluminat	$Ph_3C(Al(OC(CF_3)_3)_4)^{[201]}$
Tris(pentafluorphenyl)boran	$B(C_6F_5)_3^{[202]}$
Lithium tetrakis(pentafluorphenyl)borat	$Li(B(C_6F_5)_4)^{[202]}$
Triphenylmethyl tetrakis(pentafluorphenyl)borat	$Ph_3C(B(C_6F_5)_4)^{[202]}$

### 3.5 Synthese der Liganden L<sup>1-6</sup>

#### 3.5.1 Ligandensysteme

Die neutralen Liganden (L<sup>1/2</sup>H,<sup>[115]</sup> L<sup>3</sup>H,<sup>[156]</sup> L<sup>4</sup>H,<sup>[157]</sup> L<sup>5</sup>H<sup>[158]</sup> und L<sup>6</sup>(H)<sub>2</sub><sup>[181]</sup>) werden nach Literaturvorschrift synthetisiert. Ein modifiziertes Syntheseverfahren zu den Liganden L<sup>3</sup>H und L<sup>4</sup>H mit vollständiger Charakterisierung ist aufgeführt.

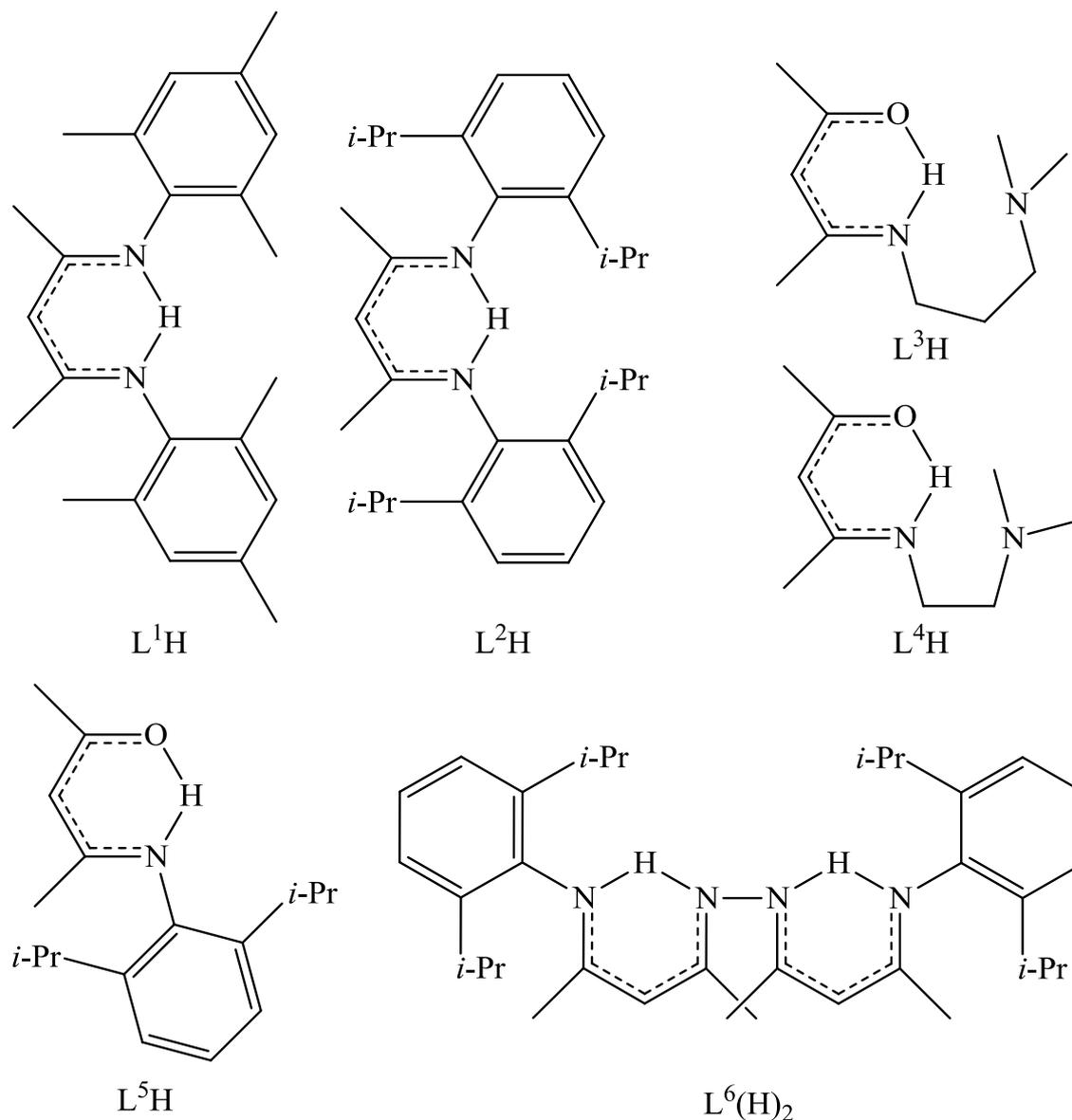
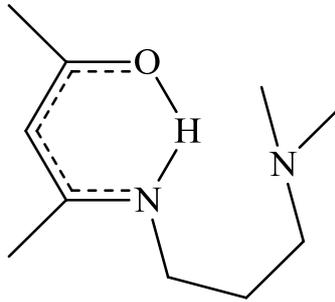


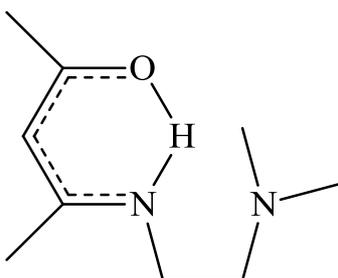
Abb. 76. L<sup>1-5</sup>H und L<sup>6</sup>(H)<sub>2</sub>.

### 3.5.2 Darstellung von L<sup>3</sup>H



Acetylaceton (6.01 g, 60 mmol) wird mit N,N-Dimethylaminopropylamin (6.13 g, 60 mmol) in Benzol (100 mL) für zwei Tage unter Rückfluss erhitzt. Das entstandene Wasser sowie das Lösungsmittel wird abdestilliert und L<sup>3</sup>H wird als oranges Öl erhalten. Ausbeute (9.95 g, 90 %). Smp.: <-80 °C. Elementaranalyse berechnet (%) für C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O (184.28 g/mol): C 65.2, H 10.9, N 15.2; gefunden: C 64.7, H 10.2, N 15.0. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C): δ = 1.72 (m, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.94 (s, 3H, C<sub>β</sub>CH<sub>3</sub>), 1.95 (s, 3H, C<sub>δ</sub>CH<sub>3</sub>), 2.20 (s, 6H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.32 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.29 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 2H, C<sub>β</sub>NCH<sub>2</sub>), 4.96 (s, 1H, C<sub>γ</sub>H), 10.82 (s, 1H, NH); <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C): δ = 20.4 (C<sub>β</sub>CH<sub>3</sub>), 30.0 (C<sub>δ</sub>CH<sub>3</sub>), 30.3 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 42.7 (N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 47.0 (CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 58.3 (C<sub>β</sub>NCH<sub>2</sub>), 96.6 (C<sub>γ</sub>), 165.0 (C<sub>β</sub>N), 195.9 (C<sub>δ</sub>O). ATR-IR: ν 2944, 2860, 2817, 2766, 1608, 1574, 1511, 1439, 1295, 1260, 1097, 1016, 795, 734, 637 cm<sup>-1</sup>.

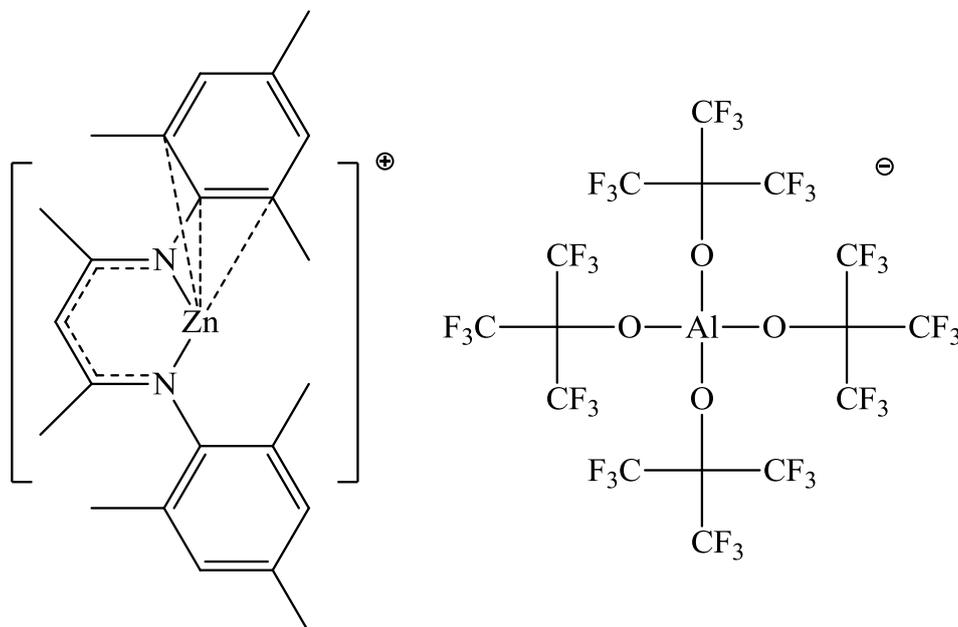
### 3.5.3 Darstellung von L<sup>4</sup>H



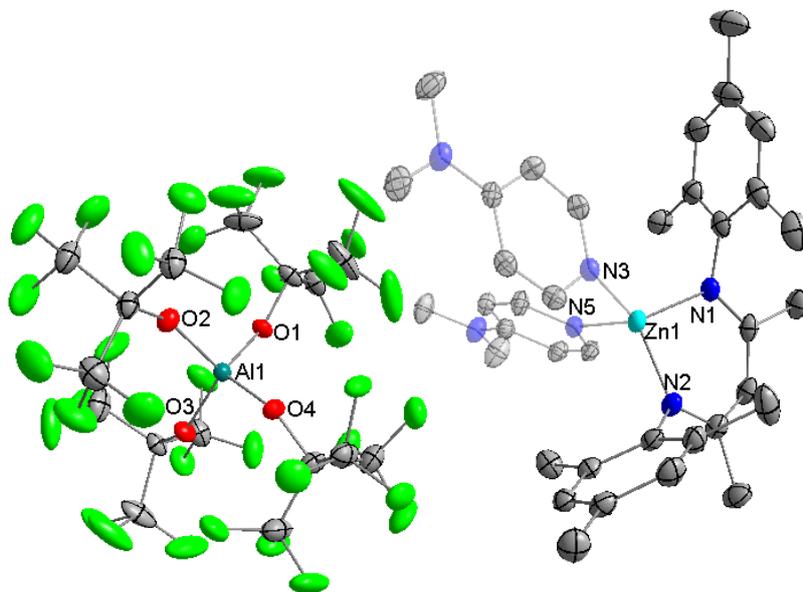
Acetylaceton (6.01 g, 60 mmol) wird mit N,N-Dimethylaminoethylamin (5.29 g, 60 mmol) in Benzol (100 mL) für zwei Tage unter Rückfluss erhitzt. Das entstandenes Wasser sowie das Lösungsmittel wird abdestilliert und L<sup>4</sup>H wird als oranges Öl erhalten. Ausbeute (9.42 g, 92 %). Smp.: <-80 °C. Elementaranalyse berechnet (%) für C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O (170.25 g/mol): C 63.5, H 10.7, N 16.5; gefunden: C 61.9, H 10.8, N 14.6. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C): δ = 1.94 (s, 3H, C<sub>β</sub>CH<sub>3</sub>), 1.95 (s, 3H, C<sub>δ</sub>CH<sub>3</sub>), 2.27 (s, 6H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.47 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.3 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.29 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.3 Hz, 2H, C<sub>β</sub>NCH<sub>2</sub>), 4.97 (s, 1H, C<sub>γ</sub>H), 10.77 (s, 1H, NH); <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C): δ = 20.6 (C<sub>β</sub>CH<sub>3</sub>), 30.4 (C<sub>δ</sub>CH<sub>3</sub>), 42.8 (N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 47.1 (CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 60.7 (C<sub>β</sub>NCH<sub>2</sub>), 96.7 (C<sub>γ</sub>), 164.4 (C<sub>β</sub>N), 195.9 (C<sub>δ</sub>O). ATR-IR: ν 2943, 2861, 2819, 2767, 1609, 1564, 1513, 1440, 1285, 1193, 1110, 1019, 732, 652 cm<sup>-1</sup>.

### 3.6 Synthese kationischer $\beta$ -Diketiminat-Zinkkomplexe

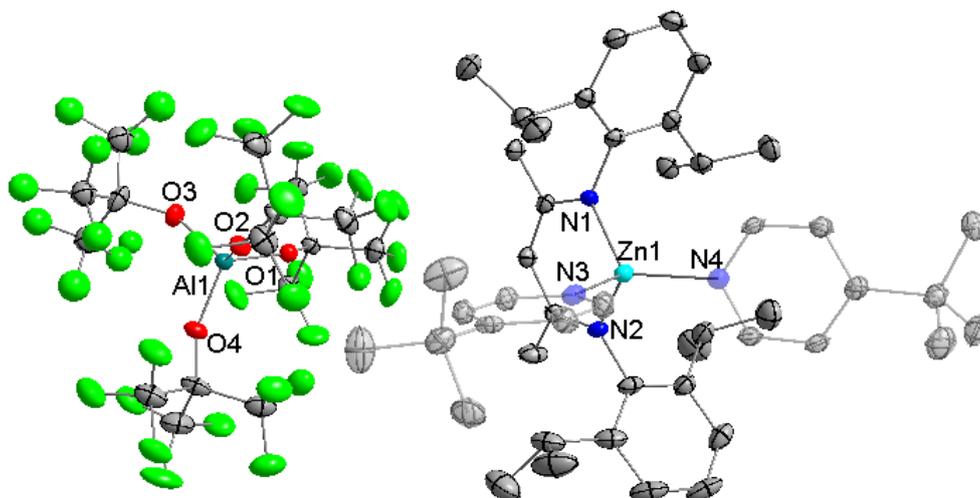
#### 3.6.1 Darstellung von $[L^1Zn]^+[Al(OC(CF_3)_3)_4]^-$ (**1**)



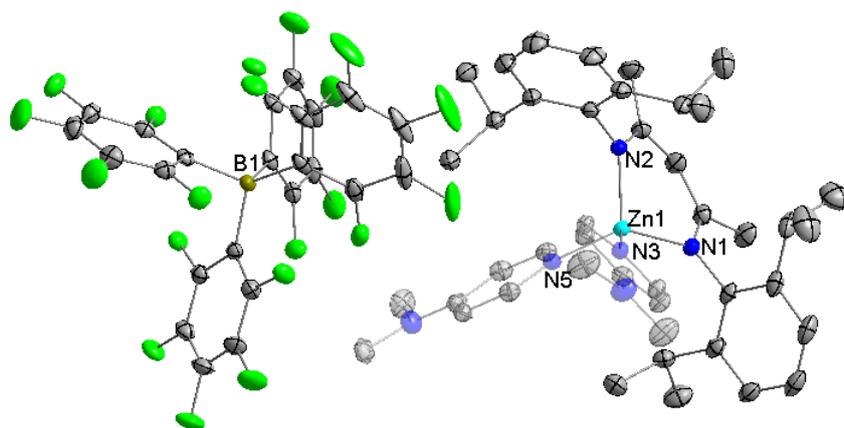
$L^1ZnCl$  (0.43 g, 1.0 mmol) und  $Li(Al(OC(CF_3)_3)_4)$  (0.97 g, 1.0 mmol) werden in 50 mL  $CH_2Cl_2$  gelöst und für 1 h auf 60 °C erwärmt. Die erhaltene Suspension wird heiß filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. **1** wird als weißer Feststoff erhalten. Ausbeute: (1.11 g, 81 %). Smp.: 254 °C. Elementaranalyse berechnet (%) für  $C_{39}H_{29}N_2ZnAlO_4F_{36}$  (1365.97 g/mol): C 34.3, H 2.1, N 2.1; gefunden: C 37.5, H 2.8, N 2.0.  $^1H$  NMR (300 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 27 °C):  $\delta$  = 1.54 (s, 3H,  $\beta$ - $CCH_3^1$ ), 1.76 (s, 6H,  $o$ - $CH_3^1$ ), 1.86 (s, 6H,  $o$ - $CH_3^2$ ), 2.06 (s, 3H,  $\beta$ - $CCH_3^2$ ), 2.46 (s, 3H,  $p$ - $CH_3^1$ ), 2.47 (s, 3H,  $p$ - $CH_3^2$ ), 3.98 (s, 1H,  $\gamma$ -CH), 6.82 (s, 2H,  $m$ - $H^1$ ), 6.91 (s, 2H,  $m$ - $H^2$ ).  $^{13}C$  NMR (75 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 25 °C):  $\delta$  = 17.4 ( $o$ - $CH_3^1$ ), 17.6 ( $o$ - $CH_3^2$ ), 20.7 ( $\beta$ - $CCH_3^1$ ), 20.9 ( $\beta$ - $CCH_3^2$ ), 22.9 ( $p$ - $CH_3^1$ ), 24.9 ( $p$ - $CH_3^2$ ), 95.1 ( $\gamma$ -C), 121.2 (q,  $J_{C-F}$  = 292.3 Hz,  $CF_3$ ), 127.6 ( $m$ - $C^1$ ), 129.3 ( $m$ - $C^2$ ), 130.3 ( $o$ - $C^1$ ), 131.5 ( $o$ - $C^2$ ), 133.9 ( $p$ - $C^1$ ), 137.3 ( $p$ - $C^2$ ), 138.7 ( $i$ - $C^1$ ), 143.0 ( $i$ - $C^2$ ), 169.9 ( $\beta$ - $C^1CH_3$ ), 183.7 ( $\beta$ - $C^2CH_3$ ).  $^{19}F$  NMR (282 MHz,  $CDCl_3$ , 25 °C)  $\delta$  = -75.4. ATR-IR:  $\nu$  2923, 2857, 1523, 1453, 1378, 1351, 1297, 1274, 1238, 1212, 1167, 1035, 970, 858, 831, 755, 726, 560, 536, 442  $cm^{-1}$ .

3.6.2 Darstellung von  $[\text{L}^1\text{Zn}^+(\text{dmap})_2][\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$  (**2**)


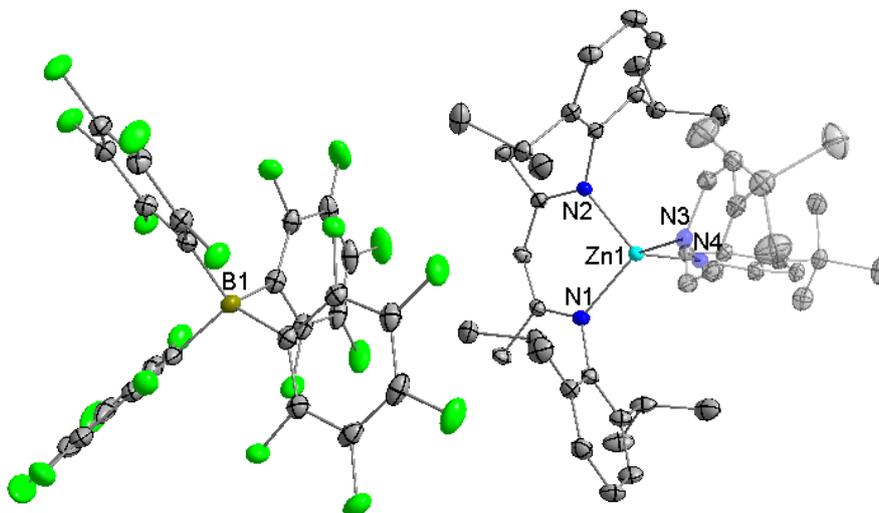
$\text{L}^1\text{ZnCl}$  (0.22 g, 0.5 mmol) wird in 40 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst.  $\text{Ag}(\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4)$  (0.54 g, 0.5 mmol) und dmap (0.12 g, 1.0 mmol) werden hinzugefügt und die Lösung für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird filtriert, auf 5 mL eingengt und bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert. Farblose Kristalle von **2**, geeignet für die Röntgenstrukturanalyse, bilden sich innerhalb von 24 h. Ausbeute (0.72 g, 89 %). Smp.:  $216\text{ }^\circ\text{C}$ . Elementaranalyse berechnet (%) für  $\text{C}_{53}\text{H}_{49}\text{N}_6\text{ZnAlO}_4\text{F}_{36}$  (1610.31 g/mol): C 39.5, H 3.1, N 5.2; gefunden: C 39.6, H 3.3, N 5.5.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 1.80$  (s, 6H,  $\beta\text{-CCH}_3$ ),  $1.88$  (s, 12H,  $o\text{-CH}_3$ ),  $2.31$  (s, 6H,  $p\text{-CH}_3$ ),  $3.05$  (s, 12H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ),  $5.01$  (s, 1H,  $\gamma\text{-CH}$ ),  $6.40$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 4H,  $\text{C}(3)\text{-H}_{\text{dmap}}$ ),  $6.82$  (s, 4H,  $m\text{-H}$ ),  $7.11$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 4H,  $\text{C}(2)\text{-H}_{\text{dmap}}$ );  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ )  $\delta = 17.9$  ( $o\text{-CH}_3$ ),  $20.4$  ( $\beta\text{-CCH}_3$ ),  $20.6$  ( $p\text{-CH}_3$ ),  $39.0$  ( $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ),  $93.8$  ( $\gamma\text{-C}$ ),  $107.1$  ( $\text{C}(3)_{\text{dmap}}$ ),  $121.2$  (q,  $J_{\text{C-F}} = 293.3$  Hz,  $\text{CF}_3$ ),  $129.3$  ( $m\text{-C}$ ),  $131.6$  ( $o\text{-C}$ ),  $134.4$  ( $p\text{-C}$ ),  $144.2$  ( $i\text{-C}$ ),  $147.3$  ( $\text{C}(2)_{\text{dmap}}$ ),  $155.5$  ( $\text{C}(4)_{\text{dmap}}$ ),  $168.6$  ( $\beta\text{-CCH}_3$ ).  $^{19}\text{F}$  NMR (282 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ )  $\delta = -75.7$ . ATR-IR:  $\nu$  2925, 1619, 1547, 1513, 1448, 1395, 1352, 1297, 1274, 1237, 1211, 1164, 1116, 1067, 1015, 970, 864, 832, 812, 761, 726, 629, 596, 560, 535, 527, 503,  $443\text{ cm}^{-1}$ .

3.6.3 Darstellung von  $[\text{L}^2\text{Zn}^+(\textit{t}\text{-BuPy})_2][\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$  (**3**)


$\text{L}^2\text{ZnMe}$  (0.25 g, 0.5 mmol) wird in 40 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst.  $\text{Ph}_3\text{C}(\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4)$  (0.61 g, 0.5 mmol) und  $\textit{t}\text{-BuPy}$  (0.14 g, 1.0 mmol) werden hinzugefügt und die Lösung für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der farblose Feststoff mit  $n\text{-Pentan}$  (20 mL) gewaschen. Farblose Kristalle von **3**, geeignet für die Röntgenstrukturanalyse, bilden sich innerhalb von 3 Tagen nach Lagerung einer einer konzentrierten  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  Lösung bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$ . Ausbeute (0.68 g, 79 %). Smp.:  $196\text{ }^\circ\text{C}$ . Elementaranalyse berechnet (%) für  $\text{C}_{63}\text{H}_{67}\text{N}_4\text{ZnAlO}_4\text{F}_{36}$  (1720.55 g/mol): C 44.0, H 3.9, N 3.3; gefunden: C 45.6, H 4.0, N 3.0.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 0.52$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 12H,  $\text{CH}(\text{CH}_3^1)_2$ ),  $1.14$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 12H,  $\text{CH}(\text{CH}_3^2)_2$ ),  $1.33$  (s, 18H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ),  $1.95$  (s, 6H,  $\beta\text{-CCH}_3$ ),  $2.90$  (sept,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 4H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $5.15$  (s, 1H,  $\gamma\text{-CH}$ ),  $7.19\text{--}7.28$  (6H,  $m/p\text{-H}$ ),  $7.47$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.4$  Hz, 4H,  $\text{C}(3)\text{-H}_{\text{Py}}$ ),  $7.52$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.4$  Hz, 4H,  $\text{C}(2)\text{-H}_{\text{Py}}$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ )  $\delta = 23.2$  ( $\text{CH}(\text{CH}_3^1)_2$ ),  $23.5$  ( $\beta\text{-CCH}_3$ ),  $24.0$  ( $\text{CH}(\text{CH}_3^2)_2$ ),  $28.3$  ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $29.7$  ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ),  $35.6$  ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ),  $94.5$  ( $\gamma\text{-C}$ ),  $121.3$  (q,  $J_{\text{C-F}} = 293.3$  Hz,  $\text{CF}_3$ ),  $123.6$  ( $\text{C}(3)_{\text{Py}}$ ),  $124.4$  ( $m\text{-C}$ ),  $126.5$  ( $p\text{-C}$ ),  $142.2$  ( $o\text{-C}$ ),  $143.0$  ( $i\text{-C}$ ),  $148.2$  ( $\text{C}(2)_{\text{Py}}$ ),  $167.4$  ( $\text{C}(4)_{\text{Py}}$ ),  $170.5$  ( $\beta\text{-CCH}_3$ ).  $^{19}\text{F}$  NMR (282 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ )  $\delta = -75.7$ . ATR-IR:  $\nu$  2968, 2930, 2873, 1620, 1522, 1431, 1401, 1351, 1297, 1274, 1239, 1211, 1166, 1028, 970, 938, 835, 799, 758, 726, 571, 560, 536,  $442\text{ cm}^{-1}$ .

3.6.4 Darstellung von  $[\text{L}^2\text{Zn}^+(\text{dmap})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$  (**4**)


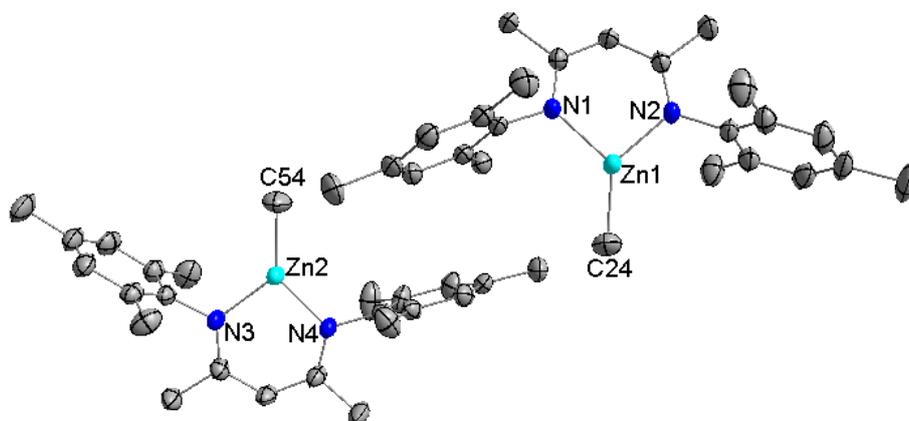
$\text{L}^2\text{ZnMe}$  (0.25 g, 0.5 mmol) wird in 40 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst.  $\text{Ph}_3\text{C}(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4)$  (0.46 g, 0.5 mmol), zwei Äquivalente dmap (0.12 g, 1.0 mmol) werden hinzugefügt und die Lösung für 18 h bei 60 °C gerührt. Das Lösungsmittel wird unter reduziertem Druck entfernt und der leicht grüne Feststoff mit *n*-Pentan (20 mL) gewaschen. Farblose Kristalle von **4**, geeignet für die Röntgenstrukturanalyse, kristallisieren nach 24 h aus einer konzentrierten  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  Lösung bei –30 °C. Ausbeute (0.61 g, 86 %). Smp.: 184 °C. Elementaranalyse berechnet (%) für  $\text{C}_{67}\text{H}_{61}\text{N}_6\text{ZnBF}_{20}$  (1406.42 g/mol): C 57.2, H 4.4, N 6.0; gefunden: C 61.3, H 4.5, N 4.9.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C):  $\delta$  = 0.67 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.78 Hz, 12H,  $\text{CH}(\text{CH}_3^1)_2$ ), 1.15 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.8 Hz, 12H,  $\text{CH}(\text{CH}_3^2)_2$ ), 1.89 (s, 6H,  $\beta\text{-CCH}_3$ ), 3.04 (s, 12H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.04 (sept,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.8 Hz, 4H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 5.04 (s, 1H,  $\gamma\text{-CH}$ ), 6.40 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.80 Hz, 4H, C(3)– $\text{H}_{\text{dmap}}$ ), 7.10 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.80 Hz, 4H, C(2)– $\text{H}_{\text{dmap}}$ ), 7.20–7.28 (6H, *m/p*-H);  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C)  $\delta$  = 23.4 ( $\text{CH}(\text{CH}_3^1)_2$ ), 23.5 ( $\beta\text{-CCH}_3$ ), 24.0 ( $\text{CH}(\text{CH}_3^2)_2$ ), 28.3 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 39.0 ( $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 94.0 ( $\gamma\text{-C}$ ), 107.2 (C(3) $_{\text{dmap}}$ ), 124.1 (*m*-C), 129.0 (*p*-C), 134.6 (*i*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ), 137.9 (*m*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ), 142.4 (*o*-C), 143.7 (*i*-C), 146.5 (*p*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ), 147.5 (C(2) $_{\text{dmap}}$ ), 149.7 (*o*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ), 155.4 (C(4) $_{\text{dmap}}$ ), 169.7 ( $\beta\text{-CCH}_3$ ).  $^{19}\text{F}$  NMR (282 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C)  $\delta$  = –167.6, –163.8, –133.1. ATR-IR:  $\nu$  3059, 2963, 2928, 2869, 1618, 1546, 1511, 1459, 1395, 1316, 1272, 1230, 1178, 1084, 1016, 976, 811, 755, 701, 683, 660, 572, 529  $\text{cm}^{-1}$ .

3.6.5 Darstellung von  $[\text{L}^2\text{Zn}^+(\text{t-BuPy})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$  (**5**)


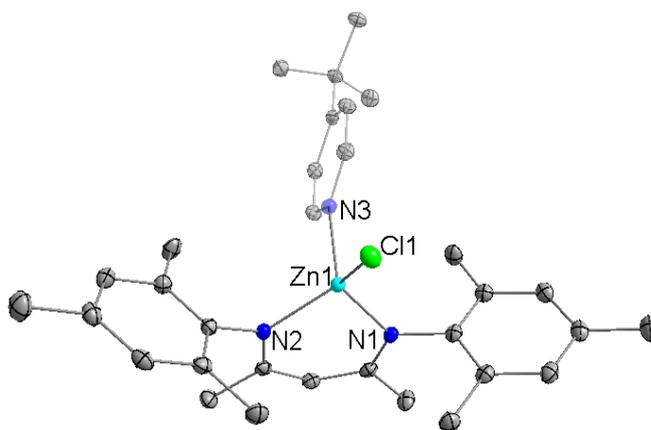
$\text{L}^2\text{ZnMe}$  (0.25 g, 0.5 mmol) wird in 40 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst.  $\text{Ph}_3\text{C}(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4)$  (0.46 g, 0.5 mmol) und *t*-BuPy (0.14 g, 1.0 mmol) werden hinzugefügt und die Lösung für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird unter reduziertem Druck entfernt und der farblose Feststoff mit *n*-Pentan (20 mL) gewaschen. Farblose Kristalle von **5**, geeignet für die Röntgenstrukturanalyse, bilden sich bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  innerhalb von 24 h in einer konzentrierten  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  Lösung. Ausbeute (0.67 g, 94 %). Smp.:  $265\text{ }^\circ\text{C}$ . Elementaranalyse berechnet (%) für  $\text{C}_{71}\text{H}_{67}\text{N}_4\text{ZnBF}_{20}$  (1432.49 g/mol) \*  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : C 57.3, H 4.5, N 3.7; gefunden: C 56.9, H 4.6, N 3.5.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 0.52$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 12H,  $\text{CH}(\text{CH}_3^1)_2$ ), 1.14 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 12H,  $\text{CH}(\text{CH}_3^2)_2$ ), 1.33 (s, 18H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.95 (s, 6H,  $\beta\text{-CCH}_3$ ), 2.90 (sept,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 4H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 5.15 (s, 1H,  $\gamma\text{-CH}$ ), 7.19–7.28 (6H, *m/p*-H), 7.47 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.4$  Hz, 4H, C(3)-H<sub>Py</sub>), 7.52 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.4$  Hz, 4H, C(2)-H<sub>Py</sub>).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ )  $\delta = 23.2$  ( $\text{CH}(\text{CH}_3^1)_2$ ), 23.5 ( $\beta\text{-CCH}_3$ ), 24.0 ( $\text{CH}(\text{CH}_3^2)_2$ ), 28.3 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 29.7 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 35.6 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 94.5 ( $\gamma\text{-C}$ ), 123.6 (C(3)<sub>Py</sub>), 124.4 (*m*-C), 126.5 (*p*-C), 134.6 (*i*-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>), 137.9 (*m*-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>), 142.2 (*o*-C), 143.0 (*i*-C), 146.5 (*p*-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>), 148.2 (C(2)<sub>Py</sub>), 149.7 (*o*-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>), 167.4 (C(4)<sub>Py</sub>), 170.5 ( $\beta\text{-CCH}_3$ ).  $^{19}\text{F}$  NMR (282 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ )  $\delta = -167.6, -163.8, -133.1$ . ATR-IR:  $\nu$  3062, 2963, 2930, 2871, 1620, 1548, 1511, 1459, 1315, 1263, 1230, 1178, 1083, 1029, 976, 836, 801, 755, 741, 699, 683, 660, 573, 439, 394  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.7 Synthese neutraler $\beta$ -Diketiminat-Zinkkomplexe

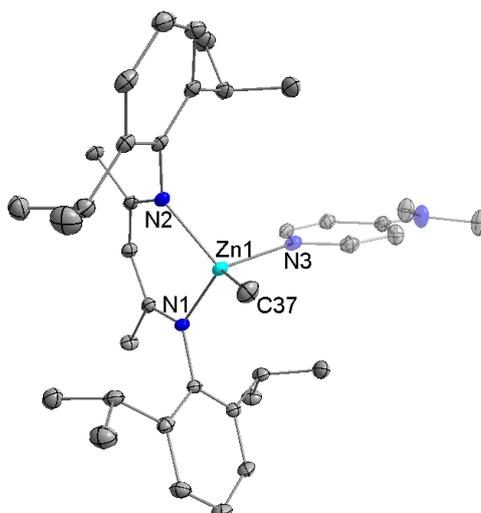
#### 3.7.1 Darstellung von $[L^1ZnMe]$ (**6**)



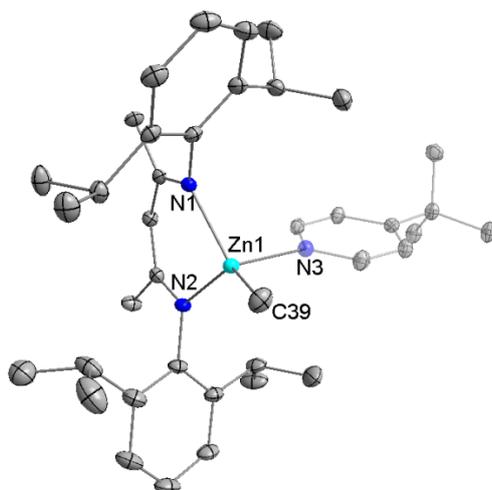
$L^1H$  und  $ZnMe_2$  werden nach Literaturvorschrift<sup>[116,203]</sup> zum Komplex  $L^1ZnMe$  **6** umgesetzt. **6** kann bei langsamem Abkühlen in einer konzentrierten  $CH_2Cl_2$  Lösung auf  $-30\text{ °C}$  als farblose Kristalle guter Qualität für die Röntgenstrukturanalyse isoliert werden. Die Mess- und Kristallstrukturdaten befinden sich im Anhang.

3.7.2 Darstellung von  $[L^1Zn(t-BuPy)Cl]$  (7)


$L^1ZnCl$  (0.43 g, 1.0 mmol) und  $t$ -BuPy (0.14 g, 1.0 mmol) werden in 50 mL THF gelöst und für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird auf 5 mL konzentriert und bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  erhält man nach 24 h farblose Kristalle von **7**, geeignet für die Röntgenstrukturanalyse. Ausbeute (0.52 g, 92 %). Smp.:  $393\text{ }^\circ\text{C}$ . Elementaranalyse berechnet (%) für  $C_{32}H_{42}ClN_3Zn$  (569.53 g/mol): C 67.5, H 7.4, N 7.4; gefunden: C 66.3, H 7.3, N 7.1.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $CD_2Cl_2$ ,  $-80\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 1.23$  (s, 9H,  $C(CH_3)_3$ ), 1.41 (s, 6H,  $o\text{-}CH_3^1$ ), 1.54 (s, 6H,  $o\text{-}CH_3^2$ ), 2.09 (s, 6H,  $\beta\text{-}CCH_3$ ), 2.17 (s, 6H,  $p\text{-}CH_3$ ), 4.76 (s, 1H,  $\gamma\text{-}CH$ ), 6.70 (s, 2H,  $m\text{-}H^1$ ), 6.83 (s, 2H,  $m\text{-}H^2$ ), 7.39 (d,  $^3J_{HH} = 5.8\text{ Hz}$ , 2H,  $C(3)\text{-}H_{Py}$ ), 8.38 (d,  $^3J_{HH} = 5.8\text{ Hz}$ , 2H,  $C(2)\text{-}H_{Py}$ );  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $CD_2Cl_2$ ,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 18.2$  ( $o\text{-}CH_3^1$ ), 19.1 ( $o\text{-}CH_3^2$ ), 21.1 ( $\beta\text{-}CCH_3$ ), 23.4 ( $p\text{-}CH_3$ ), 30.5 ( $C(CH_3)_3$ ), 35.8 ( $C(CH_3)_3$ ), 93.6 ( $\gamma\text{-}C$ ), 122.6 ( $C(3)_{Py}$ ), 128.9 ( $m\text{-}C^1$ ), 129.5 ( $m\text{-}C^2$ ), 131.6 ( $o\text{-}C^1$ ), 133.0 ( $o\text{-}C^2$ ), 134.0 ( $p\text{-}C$ ), 143.0 ( $i\text{-}C$ ), 149.3 ( $C(2)_{Py}$ ), 165.3 ( $C(4)_{Py}$ ), 168.3 ( $\beta\text{-}CCH_3$ ). ATR-IR:  $\nu$  2958, 2915, 2866, 1614, 1550, 1517, 1501, 1448, 1399, 1368, 1262, 1224, 1198, 1146, 1070, 1022, 959, 926, 856, 833, 748, 725, 651, 630, 597, 569, 544, 501, 461, 436,  $410\text{ cm}^{-1}$ .

3.7.3 Darstellung von  $[L^2Zn(dmap)Me]$  (**8**):


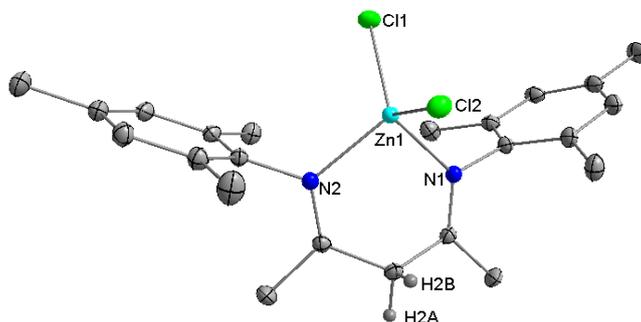
$L^2ZnMe$  (0.50 g, 1.0 mmol) und dmap (0.12 g, 1.0 mmol) werden in 5 mL  $CH_2Cl_2$  gelöst und für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird auf 2 mL konzentriert und bei  $-30\text{ }^\circ C$  gelagert. Farblose Kristalle von **8**, geeignet für die Röntgenstrukturanalyse, werden nach 24 h isoliert. Ausbeute (0.56 g, 90 %). Smp.:  $290\text{ }^\circ C$ . Elementaranalyse berechnet (%) für  $C_{37}H_{54}N_4Zn$  (620.23 g/mol)  $\cdot CH_2Cl_2$ : C 64.7, H 8.0, N 7.9; gefunden: C 65.1, H 7.8, N 8.3.  $^1H$  NMR (300 MHz,  $CD_2Cl_2$ ,  $20\text{ }^\circ C$ ):  $\delta = -1.24$  (s, 3H,  $ZnCH_3$ ), 1.12 (d,  $^3J_{HH} = 6.9$  Hz, 12H,  $CH(CH_3^1)_2$ ), 1.26 (d,  $^3J_{HH} = 6.9$  Hz, 12H,  $CH(CH_3^2)_2$ ), 1.79 (s, 6H,  $\beta-CCH_3$ ), 3.01 (s, 6H,  $N(CH_3)_2$ ), 3.07 (sept,  $^3J_{HH} = 6.9$  Hz, 4H,  $CH(CH_3)_2$ ), 5.07 (s, 1H,  $\gamma-CH$ ), 6.53 (d,  $^3J_{HH} = 6.50$  Hz, 2H,  $C(3)-H_{dmap}$ ), 7.19 (s, 6H,  $m/p-H$ ), 8.20 (d,  $^3J_{HH} = 6.50$  Hz, 2H,  $C(2)-H_{dmap}$ ).  $^{13}C$  NMR (75 MHz,  $CD_2Cl_2$ ,  $25\text{ }^\circ C$ ):  $\delta = -18.5$  ( $ZnCH_3$ ), 23.3 ( $CH(CH_3^1)_2$ ), 23.4 ( $\beta-CCH_3$ ), 24.0 ( $CH(CH_3^2)_2$ ), 27.9 ( $CH(CH_3)_2$ ), 38.9 ( $N(CH_3)_2$ ), 94.1 ( $\gamma-C$ ), 106.4 ( $C(3)_{dmap}$ ), 123.2 ( $m-C$ ), 124.7 ( $p-C$ ), 141.9 ( $o-C$ ), 145.3 ( $i-C$ ), 149.5 ( $C(2)_{dmap}$ ), 154.5 ( $C(4)_{dmap}$ ), 166.8 ( $\beta-CCH_3$ ). ATR-IR:  $\nu$  3058, 2959, 2924, 2866, 1614, 1546, 1517, 1458, 1433, 1407, 1366, 1315, 1261, 1228, 1176, 1097, 1069, 1058, 1014, 935, 810, 790, 757, 528  $cm^{-1}$ .

3.7.4 Darstellung von  $[L^2Zn(t\text{-BuPy})Me]$  (**9**):


$L^2ZnMe$  (0.50 g, 1.0 mmol) und  $t\text{-BuPy}$  (0.14 g, 1.0 mmol) werden in 5 mL  $CH_2Cl_2$  gelöst und für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird auf 2 mL konzentriert und bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert. Farblose Kristalle von **9**, geeignet für die Röntgenstrukturanalyse, werden nach 24 h isoliert. Ausbeute (0.58 g, 91 %). Smp.:  $128\text{ }^\circ\text{C}$ . Elementaranalyse berechnet (%) für  $C_{39}H_{57}N_3Zn$  (633.27 g/mol) \* $C_2H_4Cl_4$ : C 61.3, H 7.7, N 5.2; gefunden: C 60.7, H 8.3, N 4.5.  $^1H$  NMR (300 MHz,  $CD_2Cl_2$ ,  $20\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta = -1.23$  (s, 3H,  $ZnCH_3$ ), 1.12 (d,  $^3J_{HH} = 6.8$  Hz, 12H,  $CH(CH_3^1)_2$ ), 1.26 (d,  $^3J_{HH} = 6.8$  Hz, 12H,  $CH(CH_3^2)_2$ ), 1.35 (s, 9H,  $C(CH_3)_3$ ), 1.79 (s, 6H,  $\beta\text{-CCH}_3$ ), 3.06 (sept,  $^3J_{HH} = 6.8$  Hz, 4H,  $CH(CH_3)_2$ ), 5.08 (s, 1H,  $\gamma\text{-CH}$ ), 7.19 (s, 6H,  $m/p\text{-H}$ ), 7.32 (d,  $^3J_{HH} = 6.40$  Hz, 2H,  $C(3)\text{-H}_{Py}$ ), 8.51 (s,  $^3J_{HH} = 6.40$  Hz, 2H,  $C(2)\text{-H}_{Py}$ ).  $^{13}C$  NMR (75 MHz,  $CD_2Cl_2$ ,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta = -17.6$  ( $ZnCH_3$ ), 23.0 ( $CH(CH_3^1)_2$ ), 23.2 ( $\beta\text{-CCH}_3$ ), 23.9 ( $CH(CH_3^2)_2$ ), 27.9 ( $CH(CH_3)_2$ ), 30.2 ( $C(CH_3)_3$ ), 34.5 ( $C(CH_3)_3$ ), 94.8 ( $\gamma\text{-C}$ ), 122.6 ( $C(3)_{Py}$ ), 123.3 ( $m\text{-C}$ ), 125.1 ( $p\text{-C}$ ), 141.6 ( $o\text{-C}$ ), 144.5 ( $i\text{-C}$ ), 149.3 ( $C(2)_{Py}$ ), 165.3 ( $C(4)_{Py}$ ), 167.3 ( $\beta\text{-CCH}_3$ ). ATR-IR:  $\nu$  3059, 2961, 2926, 2867, 1612, 1552, 1516, 1459, 1434, 1408, 1362, 1315, 1259, 1227, 1174, 1087, 1014, 935, 864, 792, 759, 939, 702, 635, 600, 572, 540, 523, 510, 482, 447,  $386\text{ cm}^{-1}$ .

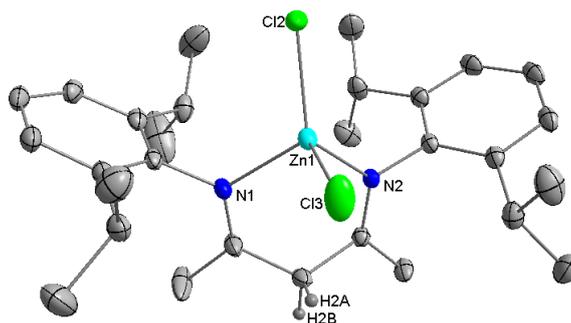
### 3.8 Synthese von $\beta$ -Diimin-Zinkkomplexen

#### 3.8.1 Darstellung von $[\text{HL}^1\text{ZnCl}_2]$ (**10a**)



$\text{L}^1\text{H}$  (0.67 g, 2.0 mmol) und  $\text{ZnCl}_2$  (0.27 g, 2.0 mmol) werden in 10 mL  $\text{CHCl}_3$  1 h bei Raumtemperatur gerührt. Farblose Kristalle von **10a**, geeignet für die Röntgenstrukturanalyse, werden nach 24 h isoliert. Ausbeute (0.88 g, 93 %). Smp.: 321 °C. Elementaranalyse berechnet (%) für  $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{ZnCl}_2$  (470.78 g/mol): C 58.7, H 6.4, N 6.0; gefunden: C 58.1, H 6.4, N 5.8.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 27 °C):  $\delta$  = 2.11 (s, 6H,  $\beta$ - $\text{CCH}_3$ ), 2.21 (s, 12H, *o*- $\text{CH}_3$ ), 2.32 (s, 6H, *p*- $\text{CH}_3$ ), 4.20 (s, 2H,  $\gamma$ - $\text{CH}_2$ ), 6.98 (s, 4H, *m*-H).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C):  $\delta$  = 18.6 (*o*- $\text{CH}_3$ ), 20.5 ( $\beta$ - $\text{CCH}_3$ ), 24.7 (*p*- $\text{CH}_3$ ), 44.9 ( $\gamma$ -C), 128.6 (*m*-C), 129.4 (*o*-C), 136.3 (*p*-C), 140.8 (*i*-C), 178.0 ( $\beta$ - $\text{CCH}_3$ ). ATR-IR:  $\nu$  2997, 2986, 2954, 2914, 2870, 1659, 1631, 1476, 1428, 1385, 1207, 1188, 1139, 1034, 1014, 856, 825, 722, 606, 549, 436, 403  $\text{cm}^{-1}$ .

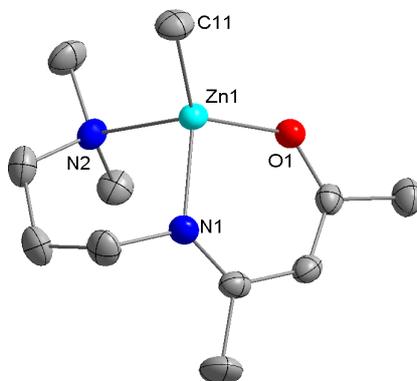
### 3.8.2 Darstellung von $[\text{HL}^2\text{ZnCl}_2]$ (**10b**)



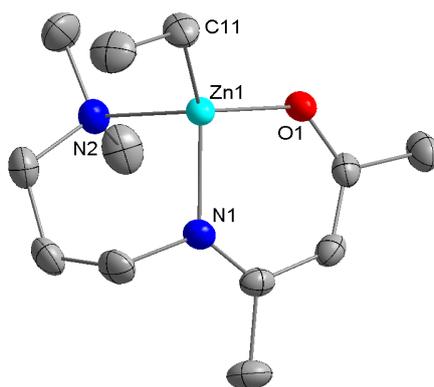
$\text{L}^2\text{H}$  (0.84 g, 2.0 mmol) und  $\text{ZnCl}_2$  (0.27 g, 2.0 mmol) werden in 10 mL  $\text{CHCl}_3$  1 h bei Raumtemperatur gerührt. Ein farbloser kristalliner Feststoff von **10b**, wird nach 24 h isoliert. Ausbeute (0.99 g, 89 %). Smp.: 256 °C. Elementaranalyse berechnet (%) für  $\text{C}_{29}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{ZnCl}_2$  (554.94 g/mol): C 62.8, H 7.6, N 5.0; gefunden: C 60.4, H 7.3, N 5.2.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 27 °C):  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C):  $\delta$  = 1.16 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 12H,  $\text{CH}(\text{CH}_3^1)_2$ ), 1.32 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 12H,  $\text{CH}(\text{CH}_3^2)_2$ ), 2.12 (s, 6H,  $\beta\text{-CCH}_3$ ), 3.03 (sept,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 4H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 4.34 (s, 2H,  $\gamma\text{-CH}_2$ ), 7.28–7.38 (6H,  $m/p\text{-H}$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C)  $\delta$  = 24.0 ( $\text{CH}(\text{CH}_3^1)_2$ ), 24.7 ( $\beta\text{-CCH}_3$ ), 26.3 ( $\text{CH}(\text{CH}_3^2)_2$ ), 28.5 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 45.1 ( $\gamma\text{-C}$ ), 124.5 ( $m\text{-C}$ ), 127.5 ( $p\text{-C}$ ), 139.9 ( $o\text{-C}$ ), 140.4 ( $i\text{-C}$ ), 178.8 ( $\beta\text{-CCH}_3$ ). ATR-IR:  $\nu$  3061, 2964, 2869, 1656, 1551, 1463, 1441, 1383, 1260, 1096, 1017, 797, 752, 391  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.9 Synthese von $\beta$ -Ketiminat-Zinkkomplexen

#### 3.9.1 Darstellung von $[L^3ZnMe]$ (**11**)

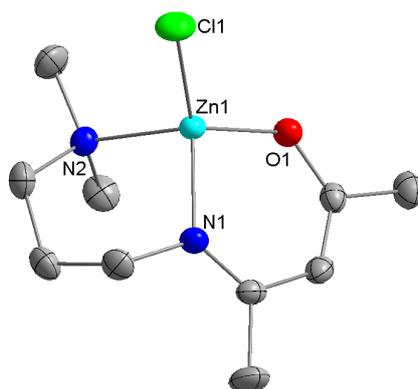


$L^3H$  (1.84 g, 10 mmol) in *n*-Hexan (20 mL) wird bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  zu einer Lösung aus  $ZnMe_2$  (8.3 mL, 1.2 M in *n*-Hexan, 10 mmol) getropft und für 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Lösung auf 5 mL konzentriert und bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert. Farblose Kristalle von **11**, geeignet für die Röntgenstrukturanalyse, werden nach 24 h isoliert. Ausbeute (2.30 g, 87 %). Smp.:  $92\text{ }^\circ\text{C}$ . Elementaranalyse berechnet (%) für  $C_{11}H_{22}N_2OZn$  (263.68 g/mol): C 50.1, H 8.4, N 10.6; gefunden: C 51.6, H 8.7, N 10.1.  $^1H$  NMR (300 MHz,  $CD_2Cl_2$ ,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta = -0.95$  (s, 3H,  $ZnCH_3$ ), 1.71 (m,  $^3J_{HH} = 4.9$  Hz, 2H,  $NCH_2CH_2$ ), 1.87 (s, 3H,  $C_\beta CH_3$ ), 1.90 (s, 3H,  $C_\delta CH_3$ ), 2.25 (s, 6H,  $N(CH_3)_2$ ), 2.63 (t,  $^3J_{HH} = 5.6$  Hz, 2H,  $CH_2N(CH_3)_2$ ), 3.57 (t,  $^3J_{HH} = 5.6$  Hz, 2H,  $C_\beta NCH_2$ ), 4.67 (s, 1H,  $C_\gamma H$ );  $^{13}C$  NMR (75 MHz,  $CD_2Cl_2$ ,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta = -19.8$  ( $ZnCH_3$ ), 19.6 ( $C_\beta CH_3$ ), 27.3 ( $C_\delta CH_3$ ), 27.4 ( $NCH_2CH_2$ ), 45.7 ( $N(CH_3)_2$ ), 50.1 ( $CH_2N(CH_3)_2$ ), 60.8 ( $C_\beta NCH_2$ ), 96.0 ( $C_\gamma$ ), 168.8 ( $C_\beta N$ ), 180.9 ( $C_\delta O$ ). ATR-IR:  $\nu$  3010, 2971, 2921, 2891, 2823, 2768, 1569, 1506, 1437, 1399, 1235, 1005, 940, 838, 769, 650, 451, 431  $cm^{-1}$ .

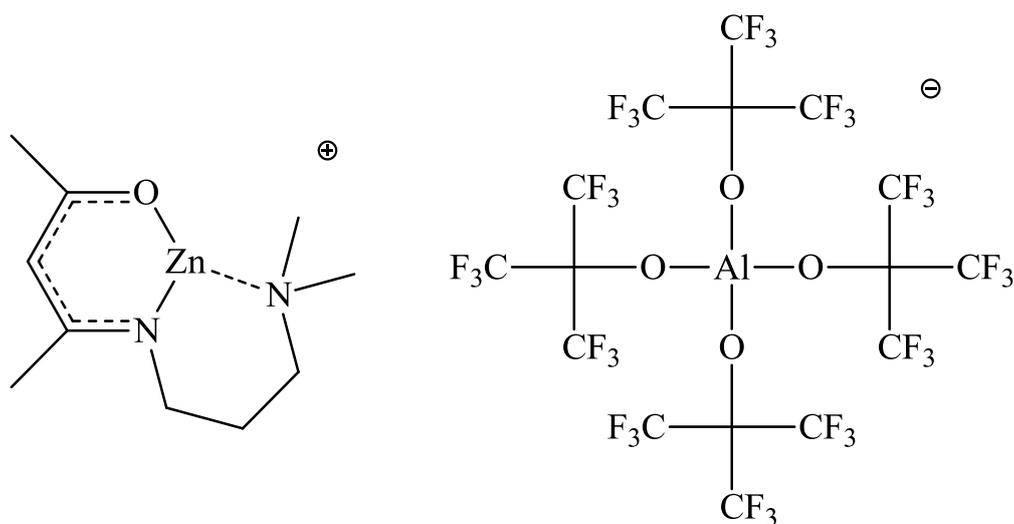
3.9.2 Darstellung von  $[L^3ZnEt]$  (**12**)


$L^3H$  (1.84 g, 10 mmol) in *n*-Hexan (20 mL) wird bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  zu einer Lösung aus  $ZnEt_2$  (10.0 mL, 1.0 M in *n*-Hexan, 10 mmol) getropft und für 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Lösung auf 5 mL konzentriert und bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert. Farblose Kristalle von **12**, geeignet für die Röntgenstrukturanalyse, werden nach 24 h isoliert. Ausbeute (2.28 g, 82 %). Smp.:  $57\text{ }^\circ\text{C}$ . Elementaranalyse berechnet (%) für  $C_{12}H_{24}N_2OZn$  (277.70 g/mol): C 51.9, H 8.7, N 10.1; gefunden: C 51.6, H 8.7, N 9.8.  $^1H$  NMR (300 MHz,  $CD_2Cl_2$ ,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 0.04$  (q,  $^3J_{HH} = 8.1$  Hz, 2H,  $ZnCH_2$ ), 1.24 (t,  $^3J_{HH} = 8.1$  Hz, 3H,  $ZnCH_2CH_3$ ), 1.71 (m,  $^3J_{HH} = 4.9$  Hz, 2H,  $NCH_2CH_2$ ), 1.86 (s, 3H,  $C_\beta CH_3$ ), 1.90 (s, 3H,  $C_\delta CH_3$ ), 2.26 (s, 6H,  $N(CH_3)_2$ ), 2.65 (t,  $^3J_{HH} = 5.6$  Hz, 2H,  $CH_2N(CH_3)_2$ ), 3.57 (t,  $^3J_{HH} = 5.6$  Hz, 2H,  $C_\beta NCH_2$ ), 4.66 (s, 1H,  $C_\gamma H$ );  $^{13}C$  NMR (75 MHz,  $CD_2Cl_2$ ,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta = -4.4$  ( $ZnCH_2CH_3$ ), 13.4 ( $ZnCH_2CH_3$ ), 19.6 ( $C_\beta CH_3$ ), 27.3 ( $C_\delta CH_3$ ), 27.4 ( $NCH_2CH_2$ ), 45.8 ( $N(CH_3)_2$ ), 50.4 ( $CH_2N(CH_3)_2$ ), 61.1 ( $C_\beta NCH_2$ ), 95.9 ( $C_\gamma$ ), 168.8 ( $C_\beta N$ ), 180.9 ( $C_\delta O$ ). ATR-IR:  $\nu$  2980, 2947, 2931, 2868, 2849, 2804, 1597, 1499, 1458, 1403, 1341, 1277, 1235, 1004, 968, 932, 830, 763, 595, 488,  $456\text{ cm}^{-1}$ .

### 3.9.3 Darstellung von $[L^3ZnCl]$ (**13**)

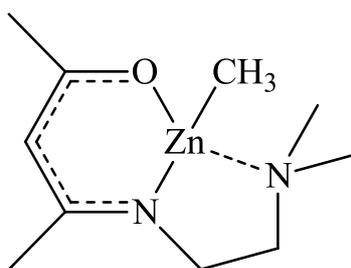


Zu **12** (1.67 g, 6.0 mmol) in  $CH_2Cl_2$  (20 mL) wird eine etherische HCl Lösung (3.0 mL, 2.0 M in Diethylether, 6.0 mmol) langsam getropft und für 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Lösung auf 5 mL konzentriert und bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert. Farblose Kristalle von **13**, geeignet für die Röntgenstrukturanalyse, werden nach 24 h isoliert. Ausbeute (1.55 g, 91 %). Smp.:  $79\text{ }^\circ\text{C}$ . Elementaranalyse berechnet (%) für  $C_{10}H_{19}N_2OZnCl$  (284.10 g/mol): C 42.3, H 6.7, N 9.9; gefunden: C 42.3, H 6.8, N 9.6.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $CD_2Cl_2$ ,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 1.86$  (m,  $^3J_{\text{HH}} = 4.6$  Hz, 2H,  $NCH_2CH_2$ ), 1.93 (s, 3H,  $C_\beta CH_3$ ), 1.95 (s, 3H,  $C_\delta CH_3$ ), 2.49 (s, 6H,  $N(CH_3)_2$ ), 3.02 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 5.6$  Hz, 2H,  $CH_2N(CH_3)_2$ ), 3.64 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 5.6$  Hz, 2H,  $C_\beta NCH_2$ ), 4.81 (s, 1H,  $C_\gamma H$ );  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $CD_2Cl_2$ ,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 20.3$  ( $C_\beta CH_3$ ), 27.1 ( $C_\delta CH_3$ ), 27.3 ( $NCH_2CH_2$ ), 45.8 ( $N(CH_3)_2$ ), 50.0 ( $CH_2N(CH_3)_2$ ), 61.5 ( $C_\beta NCH_2$ ), 96.8 ( $C_\gamma$ ), 171.8 ( $C_\beta N$ ), 182.3 ( $C_\delta O$ ). ATR-IR:  $\nu$  2980, 2965, 2947, 2930, 2867, 2803, 1597, 1499, 1402, 1277, 1005, 932, 763,  $456\text{ cm}^{-1}$ .

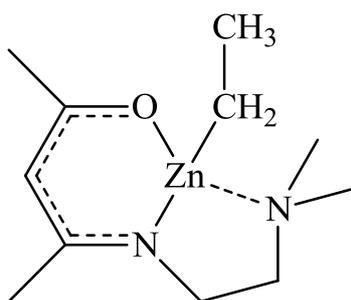
3.9.4 Darstellung von  $[L^3Zn^+][Al(OC(CF_3)_3)_4]^-$  (**14**)


In einem Doppelschlenkgefäß mit P4 Fritte verbrückt werden **13** (0.28 g, 1.0 mmol) und  $Li(Al(OC(CF_3)_3)_4)$  (0.97 g, 1.0 mmol) in 50 mL  $CH_2Cl_2$  bei 60 °C gelöst und für 1 h gerührt. Die resultierende Suspension wird heiß durch die P4 Fritte filtriert und das Lösungsmittel des Filtrates im Vakuum entfernt. **14** wird als leicht gelber Feststoff erhalten. Ausbeute (1.01 g, 83 %). Smp.: 126 °C. Elementaranalyse berechnet (%) für  $C_{26}H_{19}N_2O_5AlF_{36}Zn$  (1215.74 g/mol): C 25.7, H 1.6, N 2.3; gefunden: C 25.4, H 1.7, N 2.2.  $^1H$  NMR (300 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 25 °C):  $\delta$  = 2.02 (m,  $^3J_{HH}$  = 4.9 Hz, 2H,  $NCH_2CH_2$ ), 2.07 (s, 3H,  $C_\beta CH_3$ ), 2.13 (s, 3H,  $C_\delta CH_3$ ), 2.58 (s, 6H,  $N(CH_3)_2$ ), 2.91 (t,  $^3J_{HH}$  = 5.6 Hz, 2H,  $CH_2N(CH_3)_2$ ), 3.69 (t,  $^3J_{HH}$  = 5.6 Hz, 2H,  $C_\beta NCH_2$ ), 5.19 (s, 1H,  $C_\gamma H$ );  $^{13}C$  NMR (75 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 25 °C):  $\delta$  = 21.9 ( $C_\beta CH_3$ ), 25.7 ( $C_\delta CH_3$ ), 28.1 ( $NCH_2CH_2$ ), 47.6 ( $N(CH_3)_2$ ), 50.9 ( $CH_2N(CH_3)_2$ ), 62.2 ( $C_\beta NCH_2$ ), 101.4 ( $C_\gamma$ ), 121.1 (q,  $J_{C-F}$  = 292.3 Hz,  $CF_3$ ), 177.6 ( $C_\beta N$ ), 184.1 ( $C_\delta O$ ).  $^{19}F$  NMR (282 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 25 °C)  $\delta$  = -75.4. ATR-IR:  $\nu$  2994, 2935, 2837, 1622, 1535, 1397, 1352, 1297, 1239, 1209, 1170, 1060, 968, 832, 756, 725, 536, 443  $cm^{-1}$ .

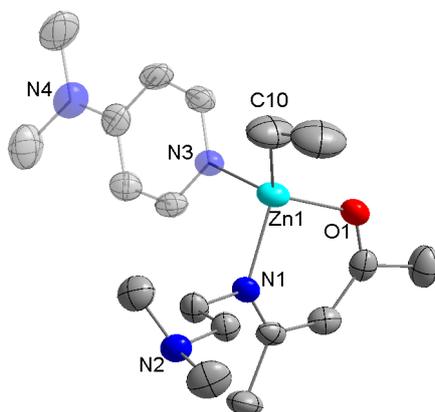
### 3.9.5 Darstellung von [L<sup>4</sup>ZnMe] (**15**)



L<sup>4</sup>H (1.70 g, 10.0 mmol) in *n*-Hexan (20 mL) wird bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  zu einer Lösung aus ZnMe<sub>2</sub> (8.3 mL, 1.2 M in *n*-Hexan, 10.0 mmol) getropft und für 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und **15** als leicht gelber Feststoff erhalten. Ausbeute (2.17 g, 87 %). Smp.:  $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Elementaranalyse berechnet (%) für C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>OZn (249.65 g/mol): C 48.1, H 8.1, N 11.2; gefunden: C 46.9, H 7.8, N 10.6. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C):  $\delta = -0.95$  (s, 3H, ZnCH<sub>3</sub>), 1.89 (s, 3H, C<sub>β</sub>CH<sub>3</sub>), 1.90 (s, 3H, C<sub>δ</sub>CH<sub>3</sub>), 2.33 (s, 6H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.57 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.3 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.42 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.3 Hz, 2H, C<sub>β</sub>NCH<sub>2</sub>), 4.83 (s, 1H, C<sub>γ</sub>H); <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C):  $\delta = -18.0$  (ZnCH<sub>3</sub>), 20.9 (C<sub>β</sub>CH<sub>3</sub>), 27.3 (C<sub>δ</sub>CH<sub>3</sub>), 44.7 (N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 45.1 (CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 58.1 (C<sub>β</sub>NCH<sub>2</sub>), 96.7 (C<sub>γ</sub>), 171.1 (C<sub>β</sub>N), 181.4 (C<sub>δ</sub>O). ATR-IR:  $\nu$  3009, 2970, 2920, 2891, 2822, 2800, 1569, 1504, 1459, 1436, 1396, 1253, 1235, 939, 649, 511, 450, 429 cm<sup>-1</sup>.

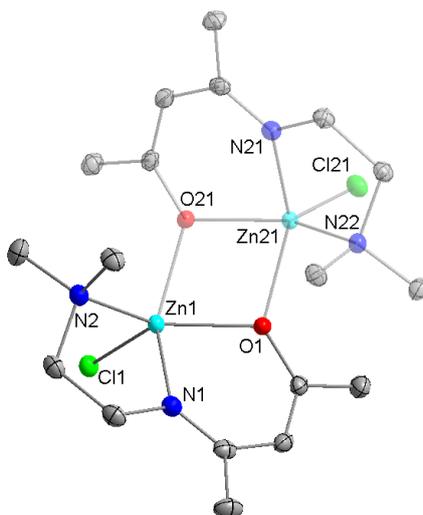
3.9.6 Darstellung von [L<sup>4</sup>ZnEt] (16)


L<sup>4</sup>H (1.70 g, 10.0 mmol) in *n*-Hexan (20 mL) wird bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  zu einer Lösung aus ZnEt<sub>2</sub> (10.0 mL, 1.0 M in *n*-Hexan, 10.0 mmol) getropft und für 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und **16** als leicht gelber Feststoff erhalten. Ausbeute (2.48 g, 94 %). Smp.:  $109\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Elementaranalyse berechnet (%) für C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>OZn (263.68 g/mol): C 50.1, H 8.4, N 10.6; gefunden: C 49.4, H 8.2, N 10.4. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C):  $\delta = 0.03$  (q, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.1 Hz, 2H, ZnCH<sub>2</sub>), 1.19 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.1 Hz, 3H, ZnCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.89 (s, 3H, C<sub>β</sub>CH<sub>3</sub>), 1.90 (s, 3H, C<sub>δ</sub>CH<sub>3</sub>), 2.35 (s, 6H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.57 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.2 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.41 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.2 Hz, 2H, C<sub>β</sub>NCH<sub>2</sub>), 4.82 (s, 1H, C<sub>γ</sub>H); <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C):  $\delta = -3.0$  (ZnCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 12.8 (ZnCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 21.2 (C<sub>β</sub>CH<sub>3</sub>), 27.3 (C<sub>δ</sub>CH<sub>3</sub>), 44.8 (N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 45.1 (CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 58.4 (C<sub>β</sub>NCH<sub>2</sub>), 96.6 (C<sub>γ</sub>), 171.1 (C<sub>β</sub>N), 181.8 (C<sub>δ</sub>O). ATR-IR:  $\nu$  2989, 2960, 2920, 2880, 2844, 2802, 1581, 1509, 1457, 1402, 1364, 1230, 1019, 991, 936, 838, 745, 591, 487, 455, 429 cm<sup>-1</sup>.

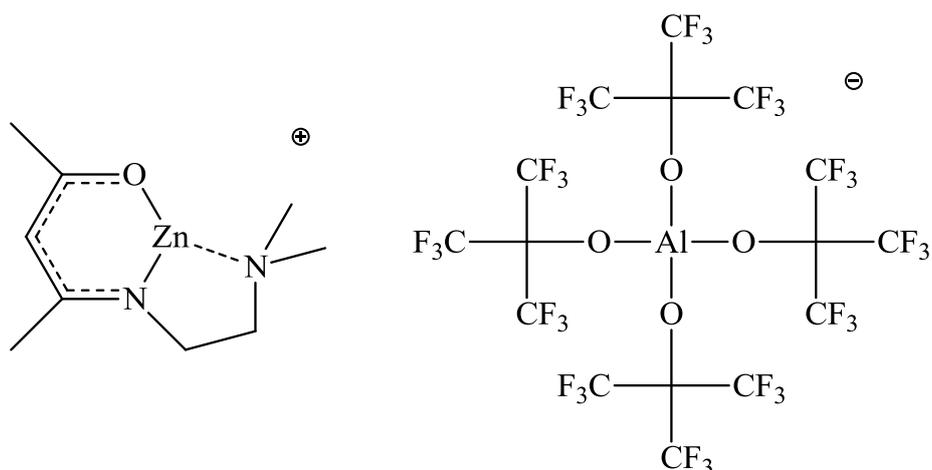
3.9.7 Darstellung von  $[L^4Zn(dmap)Et]$  (**17**)


$L^4H$  (1.70 g, 10.0 mmol) in *n*-Hexan (20 mL) wird bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  zu einer Lösung aus  $ZnEt_2$  (10.0 mL, 1.0 M in *n*-Hexan, 10.0 mmol) getropft. 4-(Dimethylamino)-Pyridin (dmap) (1.22 g, 10.0 mmol) wird hinzugeführt und für 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der erhaltene Feststoff in 5 mL  $CH_2Cl_2$  gelöst und bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert. Farblose Kristalle von **17**, geeignet für die Röntgenstrukturanalyse, werden nach 24 h isoliert. Ausbeute (2.70 g, 70 %). Smp.:  $54\text{ }^\circ\text{C}$ . Elementaranalyse berechnet (%) für  $C_{18}H_{32}N_4OZn$  (385.85 g/mol): C 56.0, H 8.4, N 14.5; gefunden: C 55.8, H 8.2, N 14.6.  $^1H$  NMR (300 MHz,  $CD_2Cl_2$ ,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 0.10$  (q,  $^3J_{HH} = 8.1$  Hz, 2H,  $ZnCH_2$ ), 1.25 (t,  $^3J_{HH} = 8.1$  Hz, 3H,  $ZnCH_2CH_3$ ), 1.88 (s, 3H,  $C_\beta CH_3$ ), 1.93 (s, 3H,  $C_\delta CH_3$ ), 2.22 (s, 6H,  $N(CH_3)_2$ ), 2.41 (t,  $^3J_{HH} = 7.3$  Hz, 2H,  $CH_2N(CH_3)_2$ ), 3.04 (s, 6H,  $N_{dmap}(CH_3)_2$ ), 3.41 (t,  $^3J_{HH} = 7.3$  Hz, 2H,  $C_\beta NCH_2$ ), 4.76 (s, 1H,  $C_\gamma H$ ), 6.54 (d,  $^3J_{HH} = 6.8$  Hz, 2H, *m*- $CH_{dmap}$ ), 8.07 (d,  $^3J_{HH} = 6.8$  Hz, 2H, *o*- $CH_{dmap}$ );  $^{13}C$  NMR (75 MHz,  $CD_2Cl_2$ ,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta = -3.2$  ( $ZnCH_2CH_3$ ), 13.2 ( $ZnCH_2CH_3$ ), 20.9 ( $C_\beta CH_3$ ), 27.3 ( $C_\delta CH_3$ ), 38.9 ( $N_{dmap}(CH_3)_2$ ), 45.3 ( $N(CH_3)_2$ ), 47.9 ( $CH_2N(CH_3)_2$ ), 59.4 ( $C_\beta NCH_2$ ), 96.1 ( $C_\gamma$ ), 106.5 (*o*- $C_{dmap}$ ), 148.5 (*m*- $C_{dmap}$ ), 154.8 ( $C_{dmap}$ ), 170.4 ( $C_\beta N$ ), 181.2 ( $C_\delta O$ ). ATR-IR:  $\nu$  3060, 2975, 2933, 2918, 2876, 2837, 2772, 1612, 1504, 1410, 1227, 1070, 1008, 937, 811, 758, 683, 644, 587, 531, 502,  $422\text{ cm}^{-1}$ .

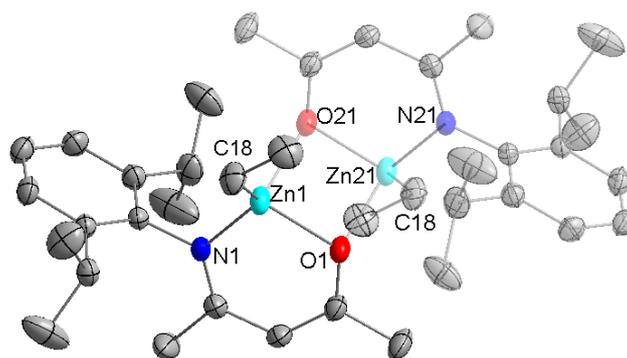
### 3.9.8 Darstellung von $[L^4ZnCl]$ (**18**)



Zu **16** (1.58 g, 6.0 mmol) in  $CHCl_3$  (20 mL) wird eine etherische HCl Lösung (3.0 mL, 2.0 M in Diethylether, 6.0 mmol) langsam getropft und für 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Lösung auf 5 mL konzentriert und bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert. Farblose Kristalle von **18**, geeignet für die Röntgenstrukturanalyse, werden nach 24 h isoliert. Ausbeute (1.47 g, 91 %). Smp.:  $134\text{ }^\circ\text{C}$ . Elementaranalyse berechnet (%) für  $C_9H_{17}N_2OZnCl$  (270.07 g/mol): C 40.0, H 6.3, N 10.4; gefunden: C 38.9, H 6.3, N 9.2.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $CD_2Cl_2$ ,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 1.96$  (s, 3H,  $C_\beta CH_3$ ),  $1.97$  (s, 3H,  $C_\delta CH_3$ ),  $2.44$  (s, 6H,  $N(CH_3)_2$ ),  $2.75$  (t,  $^3J_{HH} = 5.6$  Hz, 2H,  $CH_2N(CH_3)_2$ ),  $3.41$  (t,  $^3J_{HH} = 5.6$  Hz, 2H,  $C_\beta NCH_2$ ),  $4.95$  (s, 1H,  $C_\gamma H$ );  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $CD_2Cl_2$ ,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 22.0$  ( $C_\beta CH_3$ ),  $27.2$  ( $C_\delta CH_3$ ),  $44.3$  ( $N(CH_3)_2$ ),  $45.2$  ( $CH_2N(CH_3)_2$ ),  $58.0$  ( $C_\beta NCH_2$ ),  $98.2$  ( $C_\gamma$ ),  $173.3$  ( $C_\beta N$ ),  $180.0$  ( $C_\delta O$ ). ATR-IR:  $\nu$  2964, 2947, 2907, 2870, 2830, 1603, 1525, 1507, 1391, 1257, 1204, 1023, 930, 718, 436,  $406\text{ cm}^{-1}$ .

3.9.9 Darstellung von  $[L^4Zn^+][Al(OC(CF_3)_3)_4]^-$  (**19**)


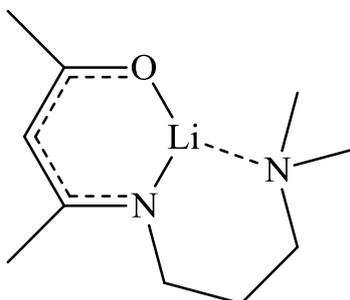
In einem Doppelschlenkgefäß mit P4 Fritte verbunden werden **18** (0.27 g, 1.0 mmol) und  $Li(Al(OC(CF_3)_3)_4)$  (0.97 g, 1.0 mmol) in 50 mL  $CH_2Cl_2$  bei 60 °C gelöst und für 1 h gerührt. Die resultierende Suspension wird heiß durch die P4 Fritte filtriert und das Lösungsmittel des Filtrates im Vakuum entfernt. **19** wird als leicht gelber Feststoff erhalten. Ausbeute (1.06 g, 88 %). Smp.: 246 °C. Elementaranalyse berechnet (%) für  $C_{25}H_{17}N_2O_5AlF_{36}Zn$  (1201.72 g/mol): C 25.0, H 1.4, N 2.3; gefunden: C 25.1, H 1.7, N 2.5.  $^1H$  NMR (300 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 25 °C):  $\delta$  = 1.88 (s, 3H,  $C_\beta CH_3$ ), 2.15 (s, 3H,  $C_\delta CH_3$ ), 2.46 (s, 3H,  $N(CH^1_3)_2$ ), 2.51 (s, 3H,  $N(CH^2_3)_2$ ), 2.86 (t,  $^3J_{HH} = 5.6$  Hz, 2H,  $CH_2N(CH_3)_2$ ), 3.61 (t,  $^3J_{HH} = 5.6$  Hz, 2H,  $C_\beta NCH_2$ ), 5.23 (s, 1H,  $C_\gamma H$ );  $^{13}C$  NMR (75 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 25 °C):  $\delta$  = 23.0 ( $C_\beta CH_3$ ), 26.7 ( $C_\delta CH_3$ ), 43.5 ( $N(CH^1_3)_2$ ), 44.2 ( $N(CH^2_3)_2$ ), 46.4 ( $CH_2N(CH_3)_2$ ), 58.1 ( $C_\beta NCH_2$ ), 101.5 ( $C_\gamma$ ), 121.6 (q,  $J_{C-F} = 292.3$  Hz,  $CF_3$ ), 173.6 ( $C_\beta N$ ), 178.6 ( $C_\delta O$ ).  $^{19}F$  NMR (282 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 25 °C)  $\delta$  = -75.7. ATR-IR:  $\nu$  3012, 2935, 2838, 2818, 1623, 1547, 1474, 1394, 1351, 1273, 1239, 1212, 1170, 969, 847, 832, 726, 560, 536, 443  $cm^{-1}$ .

3.9.10 Darstellung von  $[L^5ZnEt]$  (**20**)


$L^5H$  (5.19 g, 20.0 mmol) in *n*-Hexan (20 mL) wird bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  zu einer Lösung aus  $ZnEt_2$  (20.0 mL, 1.0 M in *n*-Hexan, 20.0 mmol) getropft und für 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der erhaltene Feststoff in 5 mL  $CH_2Cl_2$  gelöst und bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert. Farblose Kristalle von **20**, geeignet für die Röntgenstrukturanalyse, werden nach 24 h isoliert. Ausbeute (6.72 g, 95 %). Smp.:  $140\text{ }^\circ\text{C}$ . Elementaranalyse berechnet (%) für  $C_{19}H_{29}NOZn$  (352.82 g/mol): C 64.7, H 8.3, N 4.0; gefunden: C 65.1, H 8.3, N 4.0.  $^1H$  NMR (300 MHz,  $CD_2Cl_2$ ,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 0.18$  (q,  $^3J_{HH} = 8.1$  Hz, 2H,  $ZnCH_2$ ), 0.91 (t,  $^3J_{HH} = 8.1$  Hz, 3H,  $ZnCH_2CH_3$ ), 1.17 (d,  $^3J_{HH} = 6.9$  Hz, 6H,  $CH(CH_3^1)_2$ ), 1.21 (d,  $^3J_{HH} = 6.9$  Hz, 6H,  $CH(CH_3^2)_2$ ), 1.71 (s, 3H,  $C_\beta CH_3$ ), 2.10 (s, 3H,  $C_\delta CH_3$ ), 2.93 (m,  $^3J_{HH} = 6.9$  Hz, 2H,  $CH(CH_3)_2$ ), 5.27 (s, 1H,  $C_\gamma H$ ), 7.17–7.26 (m, 3H, Ar–H);  $^{13}C$  NMR (75 MHz,  $CD_2Cl_2$ ,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta = -2.4$  ( $ZnCH_2CH_3$ ), 11.4 ( $ZnCH_2CH_3$ ), 23.1 ( $C_\beta CH_3$ ), 23.9 ( $C_\delta CH_3$ ), 27.4 ( $CH(CH_3^1)_2$ ), 28.0 ( $CH(CH_3^2)_2$ ), 97.5 ( $C_\gamma$ ), 123.6 (*m*-C), 125.9 (*p*-C), 141.1 (*o*-C), 143.0 (*i*-C), 173.0 ( $C_\beta N$ ), 184.7 ( $C_\delta O$ ). ATR-IR:  $\nu$  3062, 2959, 2925, 2868, 2843, 1598, 1512, 1396, 1365, 1320, 1240, 1217, 1009, 917, 795, 780, 759, 598, 506,  $422\text{ cm}^{-1}$ .

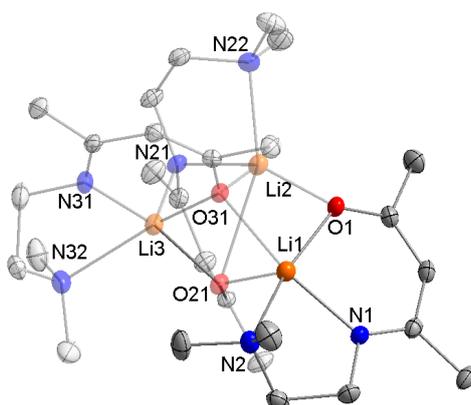
### 3.10 Synthese von $\beta$ -Ketiminat-Lithium- und Aluminiumkomplexen

#### 3.10.1 Darstellung von $[L^3Li]$ (**21**)



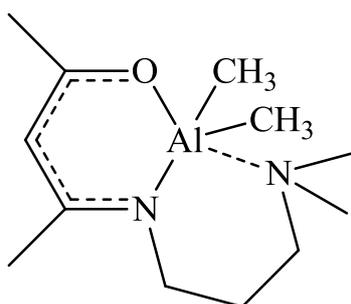
$L^3H$  (1.84 g, 10 mmol) in *n*-Pentan (20 mL) wird langsam zu einer Lösung aus *t*-BuLi (8.3 mL, 1.2 M in *n*-Pentan, 10 mmol) bei 0 °C getropft, langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für 5 h gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und **21** wird als leicht gelber Feststoff erhalten. Ausbeute (1.82 g, 96 %). Smp.: 99 °C. Elementaranalyse berechnet (%) für  $C_{10}H_{19}N_2OLi$  (190.21 g/mol): C 63.1, H 10.1, N 14.7; gefunden: C 61.8, H 10.1, N 13.7.  $^1H$  NMR (300 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 25 °C):  $\delta$  = 1.70 (m,  $^3J_{HH}$  = 6.3 Hz, 2H,  $NCH_2CH_2$ ), 1.80 (s, 3H,  $C_\beta CH_3$ ), 1.81 (s, 3H,  $C_\delta CH_3$ ), 2.20 (s, 6H,  $N(CH_3)_2$ ), 2.39 (t,  $^3J_{HH}$  = 5.6 Hz, 2H,  $CH_2N(CH_3)_2$ ), 3.32 (t,  $^3J_{HH}$  = 5.6 Hz, 2H,  $C_\beta NCH_2$ ), 4.63 (s, 1H,  $C_\gamma H$ );  $^{13}C$  NMR (75 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 25 °C):  $\delta$  = 19.8 ( $C_\beta CH_3$ ), 27.8 ( $C_\delta CH_3$ ), 28.9 ( $NCH_2CH_2$ ), 45.6 ( $N(CH_3)_2$ ), 50.1 ( $CH_2N(CH_3)_2$ ), 59.6 ( $C_\beta NCH_2$ ), 97.4 ( $C_\gamma$ ), 167.3 ( $C_\beta N$ ), 173.9 ( $C_\delta O$ ). ATR-IR:  $\nu$  2986, 2957, 2911, 2865, 2825, 2777, 1586, 1504, 1463, 1415, 1386, 1353, 1239, 1003, 936, 834, 743, 642, 499, 438  $cm^{-1}$ .

### 3.10.2 Darstellung von [L<sup>4</sup>Li] (**22**)



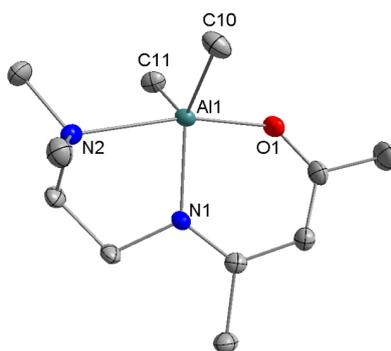
L<sup>4</sup>H (1.70 g, 10 mmol) in *n*-Pentan (20 mL) wird langsam zu einer Lösung aus *t*-BuLi (8.3 mL, 1.2 M in *n*-Pentan, 10 mmol) bei 0 °C getropft, langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für 5 h gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Leicht gelbe Kristalle von **22**, geeignet für die Röntgenstrukturanalyse, werden durch das Abkühlen von 40 °C auf Raumtemperatur innerhalb von 24 h isoliert. Ausbeute (1.67 g, 95 %). Smp. 24 °C. Elementaranalyse berechnet (%) für C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>OLi (176.19 g/mol): C 61.4, H 9.7, N 15.9; gefunden: C 61.0, H 9.7, N 15.0. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C): δ = 1.70 (s, 3H, C<sub>β</sub>CH<sub>3</sub>), 1.80 (s, 3H, C<sub>δ</sub>CH<sub>3</sub>), 2.13 (s, 6H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.41 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.6 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.25 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.6 Hz, 2H, C<sub>β</sub>NCH<sub>2</sub>), 4.63 (s, 1H, C<sub>γ</sub>H); <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C): δ = 20.5 (C<sub>β</sub>CH<sub>3</sub>), 27.6 (C<sub>δ</sub>CH<sub>3</sub>), 44.7 (N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 47.0 (CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 59.9 (C<sub>β</sub>NCH<sub>2</sub>), 96.7 (C<sub>γ</sub>), 168.8 (C<sub>β</sub>N), 177.1 (C<sub>δ</sub>O). ATR-IR: ν 2981, 2947, 2904, 2863, 2817, 2783, 1598, 1580, 1506, 1457, 1415, 1338, 1238, 1160, 997, 926, 779, 741, 643, 426, 385 cm<sup>-1</sup>.

### 3.10.3 Darstellung von $[L^3AlMe_2]$ (**23**)



$L^3H$  (2.95 g, 16 mmol) in *n*-Pentan (20 mL) wird langsam zu einer Lösung aus  $AlMe_3$  (1.64 mL, 94 %, 16 mmol) in 20 mL *n*-Pentan bei 0 °C getropft. Die Lösung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für 5 h gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und **23** wird als öliger gelber Feststoff erhalten. Ausbeute (3.70 g, 95 %). Smp.: 26 °C. Elementaranalyse berechnet (%) für  $C_{12}H_{25}N_2OAl$  (240.32 g/mol): C 60.0, H 10.5, N 11.7; gefunden: C 61.4, H 10.7, N 11.6.  $^1H$  NMR (300 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 25 °C):  $\delta = -0.85$  (s, 6H,  $Al(CH_3)_2$ ), 1.71 (m, 2H,  $NCH_2CH_2$ ), 1.95 (s, 3H,  $C_\beta CH_3$ ), 2.08 (s, 3H,  $C_\delta CH_3$ ), 2.21 (s, 6H,  $N(CH_3)_2$ ), 2.28 (t,  $^3J_{HH} = 6.8$  Hz, 2H,  $C_\beta NCH_2$ ), 3.38 (t,  $^3J_{HH} = 6.8$  Hz, 2H,  $CH_2N(CH_3)_2$ ), 5.07 (s, 1H,  $C_\gamma H$ );  $^{13}C$  NMR (75 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 25 °C):  $\delta = -10.5$  ( $AlCH_3$ ), 20.6 ( $C_\beta CH_3$ ), 25.1 ( $C_\delta CH_3$ ), 28.0 ( $NCH_2CH_2$ ), 45.2 ( $N(CH_3)_2$ ), 46.0 ( $CH_2N(CH_3)_2$ ), 56.9 ( $C_\beta NCH_2$ ), 99.8 ( $C_\gamma$ ), 174.6 ( $C_\beta N$ ), 177.7 ( $C_\delta O$ ). ATR-IR:  $\nu$  2928, 2886, 2859, 2816, 2767, 2723, 1600, 1515, 1458, 1405, 1186, 946, 769, 713, 674, 580, 387  $cm^{-1}$ .

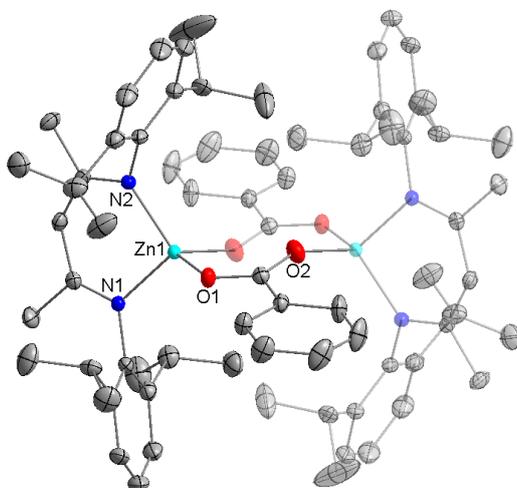
### 3.10.4 Darstellung von [L<sup>4</sup>AlMe<sub>2</sub>] (**24**)



L<sup>4</sup>H (2.72 g, 16 mmol) in *n*-Pentan (20 mL) wird langsam zu einer Lösung aus AlMe<sub>3</sub> (1.64 mL, 94 %, 16 mmol) in 20 mL *n*-Pentan bei 0 °C getropft. Die Lösung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für 5 h gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und orange Kristalle von **24**, geeignet für die Röntgenstrukturanalyse, werden durch das Abkühlen von 80 °C auf Raumtemperatur innerhalb von 24 h isoliert. Ausbeute (3.40 g, 94 %). Smp.: 62 °C. Elementaranalyse berechnet (%) für C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>N<sub>2</sub>OAl (226.30 g/mol): C 58.4, H 10.2, N 12.4; gefunden: C 58.1, H 10.2, N 12.2. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C): δ = -0.77 (s, 6H, Al(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.03 (s, 3H, C<sub>β</sub>CH<sub>3</sub>), 2.13 (s, 3H, C<sub>δ</sub>CH<sub>3</sub>), 2.55 (s, 6H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.83 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 2H, C<sub>β</sub>NCH<sub>2</sub>), 3.69 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 5.26 (s, 1H, C<sub>γ</sub>H); <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C): δ = -10.5 (AlCH<sub>3</sub>), 20.8 (C<sub>β</sub>CH<sub>3</sub>), 25.2 (C<sub>δ</sub>CH<sub>3</sub>), 41.8 (N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 44.5 (CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 56.6 (C<sub>β</sub>NCH<sub>2</sub>), 102.4 (C<sub>γ</sub>), 176.2 (C<sub>β</sub>N), 177.4 (C<sub>δ</sub>O). ATR-IR: ν 2961, 2914, 2882, 2841, 2820, 1586, 1520, 1462, 1435, 1398, 1346, 1299, 1181, 1029, 941, 754, 657, 639, 535, 439 cm<sup>-1</sup>.

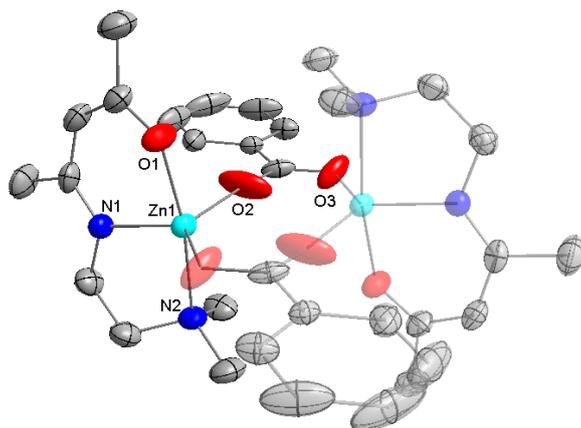
### 3.11 Synthese von Zinkcarboxylatkomplexen

#### 3.11.1 Darstellung von $[(L^2ZnO_2C(C_6H_5))_2]$ (**25**)



Zu  $L^2ZnMe$  (0.50 g, 1.0 mmol) in  $CH_2Cl_2$  (10 mL) wird bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  Benzoesäure (0.12 g, 1.0 mmol) in  $CH_2Cl_2$  (10 mL) getropft und für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der weiße Feststoff in THF gelöst. **25** wird bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  als farblose Kristalle, geeignet für die Röntgenstrukturanalyse, vom Nebenprodukt, dem protonierten Liganden, isoliert. Ausbeute (0.37 g, 61 %) Smp.:  $240\text{ }^\circ\text{C}$ . Elementaranalyse berechnet (%) für  $C_{36}H_{46}N_2O_2Zn$  (604.14 g/mol): C 71.6, H 7.7, N 4.6; gefunden: C 66.1, H 7.8, N 3.9.  $^1H$  NMR (300 MHz,  $CD_2Cl_2$ ,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 1.23$  (d,  $^3J_{HH} = 6.8$  Hz, 12H,  $CH(CH_3^1)_2$ ),  $1.27$  (d,  $^3J_{HH} = 6.8$  Hz, 12H,  $CH(CH_3^2)_2$ ),  $1.83$  (s, 6H,  $\beta-CCH_3$ ),  $3.22$  (sept,  $^3J_{HH} = 6.8$  Hz, 4H,  $CH(CH_3)_2$ ),  $5.08$  (s, 1H,  $\gamma-CH$ ),  $7.20-7.60$  (6H,  $m/p-H$ ),  $7.80-8.24$  (5H,  $CH_{(Aryl)}$ );  $^{13}C$  NMR (75 MHz,  $CD_2Cl_2$ ,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ )  $\delta = 23.3$  ( $CH(CH_3^1)_2$ ),  $23.6$  ( $\beta-CCH_3$ ),  $23.8$  ( $CH(CH_3^2)_2$ ),  $28.0$  ( $CH(CH_3)_2$ ),  $94.4$  ( $\gamma-C$ ),  $123.5$  ( $m-C$ ),  $125.7$  ( $p-C$ ),  $127.8$  ( $CH_{(Aryl)}$ ),  $130.0$  ( $CH_{(Aryl)}$ ),  $131.5$  ( $CH_{(Aryl)}$ ),  $134.5$  ( $C_q$ ),  $142.4$  ( $o-C$ ),  $144.5$  ( $i-C$ ),  $169.7$  ( $\beta-CCH_3$ )  $174.2$  ( $C_q$ ). ATR-IR:  $\nu$  3057, 2961, 2926, 2866, 1609, 1546, 1436, 1408, 1316, 1258, 1177, 1090, 1014, 859, 793, 758, 714, 679, 489,  $390\text{ cm}^{-1}$ .

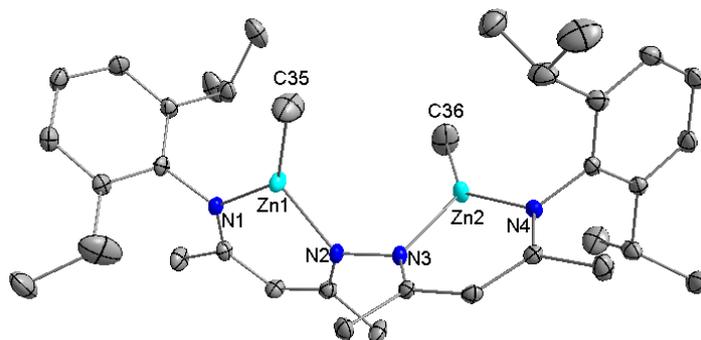
### 3.11.2 Darstellung von $[(L^4ZnO_2C(C_6H_5))_2]$ (**26**)



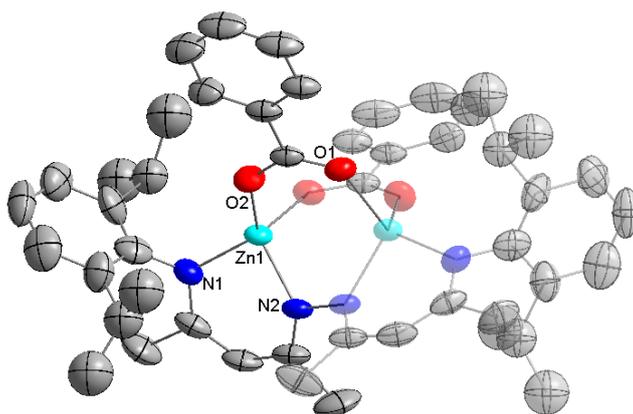
Zu  $L^4ZnMe$  (0.5 g, 2.0 mmol) in  $CH_2Cl_2$  (10 mL) wird bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  Benzoesäure (0.24 g, 2.0 mmol) in  $CH_2Cl_2$  (10 mL) getropft und für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird auf 5 mL reduziert und **26** wird bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  als farblose Kristalle, geeignet für die Röntgenstrukturanalyse, vom Nebenprodukt, dem protonierten Liganden, isoliert. Ausbeute (0.52 g, 73 %) Smp.:  $194\text{ }^\circ\text{C}$ . Elementaranalyse berechnet (%) für  $C_{16}H_{22}N_2O_3Zn$  (355.73 g/mol): C 54.0, H 6.2, N 7.9; gefunden: C 54.0, H 6.2, N 8.3.  $^1H$  NMR (300 MHz,  $CD_2Cl_2$ ,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 2.03$  (s, 3H,  $C_\beta CH_3$ ), 2.16 (s, 3H,  $C_\delta CH_3$ ), 2.46 (s, 6H,  $N(CH_3)_2$ ), 2.80 (t,  $^3J_{HH} = 5.6$  Hz, 2H,  $CH_2N(CH_3)_2$ ), 3.46 (t,  $^3J_{HH} = 5.6$  Hz, 2H,  $C_\beta NCH_2$ ), 4.93 (s, 1H,  $C_\gamma H$ ), 7.43–8.11 (5H,  $CH_{(Aryl)}$ );  $^{13}C$  NMR (150.9 MHz,  $CD_2Cl_2$ ,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 23.0$  ( $C_\beta CH_3$ ), 27.5 ( $C_\delta CH_3$ ), 45.5 ( $N(CH_3)_2$ ), 45.6 ( $CH_2N(CH_3)_2$ ), 59.2 ( $C_\beta NCH_2$ ), 96.4 ( $C_\gamma$ ), 128.4 ( $CH_{(Aryl)}$ ), 130.6 ( $CH_{(Aryl)}$ ), 131.9 ( $CH_{(Aryl)}$ ), 135.2 ( $C_q$ ), 172.1 ( $C_\beta N$ ), 174.1 ( $C_q$ ), 182.9 ( $C_\delta O$ ). ATR-IR:  $\nu$  3064, 2999, 2914, 2833, 2788, 1616, 1566, 1509, 1458, 1399, 1342, 1261, 1025, 935, 845, 715, 676, 561,  $426\text{ cm}^{-1}$ .

## 3.12 Synthese von bimetallicen Bis- $\beta$ -Diketimin-Zinkkomplexen

### 3.12.1 Darstellung von $[L^6(ZnMe)_2]$ (**27**)



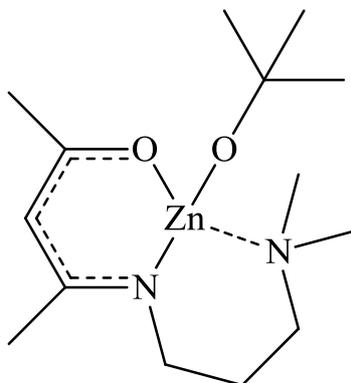
$L^6(H)_2$  (1.03 g, 2.0 mmol) in Toluol (10 mL) wird bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  zu einem Überschuss  $ZnMe_2$  (3.5 mL, 1.2 M in Toluol, 4.2 mmol) getropft und für 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Feststoff in 5 mL *n*-Pentan gelöst. **27** wird bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  als farblose Kristalle, geeignet für die Röntgenstrukturanalyse, erhalten. Ausbeute (1.25 g, 93 %) Smp.:  $187\text{ }^\circ\text{C}$ . Elementaranalyse berechnet (%) für  $C_{36}H_{54}N_4Zn_2$  (673.59 g/mol): C 64.2, H 8.1, N 8.3; gefunden: C 65.1, H 8.2, N 8.4.  $^1H$  NMR (300 MHz,  $CD_2Cl_2$ ,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta = -0.98$  (s, 6H,  $ZnCH_3$ ), 1.06 (d,  $^3J_{HH} = 6.9$  Hz, 6H,  $CH(CH_3)_2$ ), 1.11 (d,  $^3J_{HH} = 6.9$  Hz, 6H,  $CH(CH_3)_2$ ), 1.17 (d,  $^3J_{HH} = 6.9$  Hz, 6H,  $CH(CH_3)_2$ ), 1.22 (d,  $^3J_{HH} = 6.9$  Hz, 6H,  $CH(CH_3)_2$ ), 1.69 (s, 6H,  $CH_3CN$ ), 2.04 (s, 6H,  $CH_3CN$ ), 2.97 (sept,  $^3J_{HH} = 6.9$  Hz, 2H,  $CH(CH_3)_2$ ), 2.97 (sept,  $^3J_{HH} = 6.9$  Hz, 2H,  $CH(CH_3)_2$ ), 4.82 (s, 2H,  $C_7H$ ) 7.19 (6H, *m/p*-H);  $^{13}C$  NMR (75 MHz,  $CD_2Cl_2$ ,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta = -17.8$  ( $ZnCH_3$ ), 21.7 ( $CH_3CN$ ), 23.4 ( $CH_3CN$ ), 23.5 ( $CH(CH_3)_2$ ), 23.6 ( $CH(CH_3)_2$ ), 24.6 ( $CH(CH_3)_2$ ), 24.7 ( $CH(CH_3)_2$ ), 28.4 ( $CH(CH_3)_2$ ), 28.5 ( $CH(CH_3)_2$ ), 92.8 ( $C_7$ ), 123.8 ( $CH_{(N-Aryl)}$ ), 124.0 ( $CH_{(N-Aryl)}$ ), 125.8 ( $CH_{(N-Aryl)}$ ), 142.4 ( $C_q$ ), 142.5 ( $C_q$ ), 145.1 ( $C_q$ ), 166.3 ( $C_q$ ), 166.4 ( $C_q$ ). ATR-IR:  $\nu$  3060, 2956, 2921, 2865, 2834, 1605, 1540, 1519, 1441, 1360, 1317, 1255, 1189, 1163, 1100, 1054, 1019, 950, 923, 858, 796, 759, 739, 709, 654, 550,  $432\text{ cm}^{-1}$ .

3.12.2 Darstellung von  $[L^6(\text{ZnO}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5))_2]$  (**28**)


Zu  $L^6(\text{ZnMe})_2$  (0.67 g, 1.0 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 mL) werden bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  zwei Äquivalente Benzoesäure (0.24 g, 2.0 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 mL) getropft und für 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel auf 5 mL reduziert und bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  wird **28** als farblose Kristalle, geeignet für die Röntgenstrukturanalyse, isoliert. Ausbeute (0.79 g, 89 %) Smp.:  $193\text{ }^\circ\text{C}$ . Elementaranalyse berechnet (%) für  $\text{C}_{48}\text{H}_{58}\text{N}_4\text{O}_4\text{Zn}_2$  (885.75 g/mol): C 65.1, H 6.6, N 6.3; gefunden: C 62.4, H 6.6, N 5.6.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 1.24$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$ , 6H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $1.28$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$ , 6H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $1.31$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$ , 6H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $1.35$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$ , 6H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $1.72$  (s, 6H,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ),  $1.99$  (s, 6H,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ),  $3.17$  (sept,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9\text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $3.72$  (sept,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9\text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $4.61$  (s, 2H,  $\text{C}_\gamma\text{H}$ ),  $7.26$  (6H, *m/p*-H),  $7.35\text{--}7.89$  (10H,  $\text{CH}_{(\text{Aryl})}$ );  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 20.0$  ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ),  $23.1$  ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ),  $23.7$  ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $24.3$  ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $24.6$  ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $25.5$  ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $28.0$  ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $28.6$  ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $90.9$  ( $\text{C}_\gamma$ ),  $123.8$  ( $\text{CH}_{(\text{N-Aryl})}$ ),  $124.1$  ( $\text{CH}_{(\text{N-Aryl})}$ ),  $125.7$  ( $\text{CH}_{(\text{N-Aryl})}$ ),  $128.4$  ( $\text{CH}_{(\text{Aryl})}$ ),  $130.7$  ( $\text{CH}_{(\text{Aryl})}$ ),  $132.5$  ( $\text{CH}_{(\text{Aryl})}$ ),  $134.4$  ( $\text{C}_q$ ),  $143.0$  ( $\text{C}_q$ ),  $143.4$  ( $\text{C}_q$ ),  $144.8$  ( $\text{C}_q$ ),  $167.8$  ( $\text{C}_q$ ),  $168.2$  ( $\text{C}_q$ ),  $174.3$  ( $\text{C}_q$ ). ATR-IR:  $\nu$  3058, 2959, 2924, 2866, 1606, 1569, 1508, 1401, 1354, 1317, 1256, 1100, 1022, 917, 796, 714, 676, 475, 434,  $395\text{ cm}^{-1}$ .

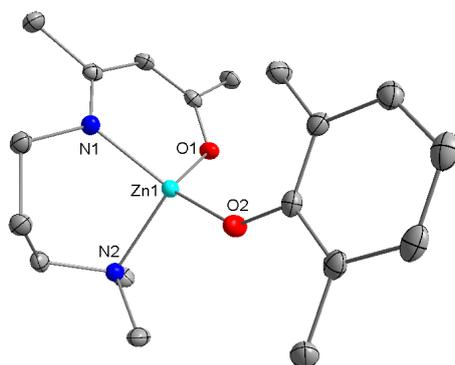
### 3.13 Synthese von $\beta$ -Ketiminat-Zinkalkoxidkomplexen

#### 3.13.1 Darstellung von $[\text{L}^3\text{ZnO}^t\text{Bu}]$ (**29**)



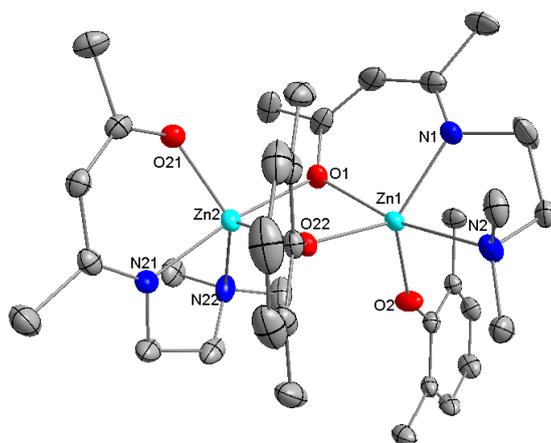
Zu **13** (1.42 g, 5.0 mmol) in THF (20 mL) wird KO<sup>t</sup>Bu (0,56 g, 5.0 mmol) überführt, für 30 min auf 50 °C erwärmt und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Lösung warm filtriert, das Lösungsmittel entfernt und das Produkt mit *n*-Pentan gewaschen. **29** wird als weißer Feststoff erhalten. Ausbeute (0.90 g, 56 %). Smp.: 144 °C. Elementaranalyse berechnet (%) für C<sub>14</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Zn (321.76 g/mol): C 52.3, H 8.8, N 8.7; gefunden: C 50.9, H 8.6, N 8.6. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 1.13 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.86 (m, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.9 Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.96 (s, 3H, C <sub>$\beta$</sub> CH<sub>3</sub>), 2.0 (s, 3H, C <sub>$\delta$</sub> CH<sub>3</sub>), 2.21 (s, 6H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.30 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.6 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.45 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.6 Hz, 2H, C <sub>$\beta$</sub> NCH<sub>2</sub>), 4.82 (s, 1H, C <sub>$\gamma$</sub> H); <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 21.4 (C <sub>$\beta$</sub> CH<sub>3</sub>), 27.4 (C <sub>$\delta$</sub> CH<sub>3</sub>), 29.3 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 33,2 (OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 45.3 (N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 48.6 (CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 57.1 (C <sub>$\beta$</sub> NCH<sub>2</sub>), 69.7 (OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 96.0 (C <sub>$\gamma$</sub> ), 172.5 (C <sub>$\beta$</sub> N), 182.5 (C <sub>$\delta$</sub> O). ATR-IR:  $\nu$  2959, 2857, 2814, 2760, 1570, 1503, 1454, 1407, 1354, 1257, 1188, 1019, 938, 754, 595, 445, 393 cm<sup>-1</sup>.

### 3.13.2 Darstellung von $[\text{L}^3\text{ZnOC}_6\text{H}_3\text{Me}_2]$ (**30**)



Zu **12** (1.39 g, 5.0 mmol) in Benzol (10 mL) wird langsam bei Raumtemperatur 2,6-Dimethylphenol (0.61 g, 5.0 mmol), gelöst in 5 mL Benzol, getropft und für 4 h gerührt. Die Lösung wird auf 5 mL konzentriert und bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert. Farblose Kristalle von **30**, geeignet für die Röntgenstrukturanalyse, werden nach 24 h isoliert. Ausbeute (1.44 g, 78 %). Smp.:  $109\text{ }^\circ\text{C}$ . Elementaranalyse berechnet (%) für  $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2\text{Zn}$  (369.80 g/mol): C 58.5, H 7.6, N 7.6; gefunden: C 57.8, H 7.7, N 7.2.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 1.90$  (s, 3H,  $\text{C}_\beta\text{CH}_3$ ), 1.91 (m, 2H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.95 (s, 3H,  $\text{C}_\delta\text{CH}_3$ ), 2.17 (s, 6H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.38 (s, 3H,  $o\text{-CC}^1\text{H}_3$ ), 2.53 (1H,  $\text{C}^1\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.63 (s, 3H,  $o\text{-CC}^2\text{H}_3$ ), 3.06 (1H,  $\text{C}^2\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.55 (1H,  $\text{C}_\beta\text{NC}^1\text{H}_2$ ), 3.64 (1H,  $\text{C}_\beta\text{NC}^2\text{H}_2$ ), 4.76 (s, 1H,  $\text{C}_\gamma\text{H}$ ), 6.34 (1H,  $p\text{-H}$ ), 6.82–6.84 (2H,  $m\text{-H}$ );  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 17.3$  ( $o\text{-CCH}_3$ ), 20.3 ( $\text{C}_\beta\text{CH}_3$ ), 27.2 ( $\text{C}_\delta\text{CH}_3$ ), 27.4 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ), 45.5 ( $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 48.2 ( $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 50.1 ( $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 61.8 ( $\text{C}_\beta\text{NCH}_2$ ), 96.7 ( $\text{C}_\gamma$ ), 114.0 ( $p\text{-C}$ ), 126.1 ( $o\text{-C}$ ), 127.8 ( $m\text{-C}$ ), 163.3 ( $i\text{-C}$ ), 171.6 ( $\text{C}_\beta\text{N}$ ), 182.4 ( $\text{C}_\delta\text{O}$ ). ATR-IR:  $\nu$  3061, 3000, 2959, 2923, 2890, 2851, 2808, 1587, 1502, 1475, 1424, 1403, 1369, 1304, 1274, 1091, 1012, 933, 847, 748, 700, 523, 443,  $386\text{ cm}^{-1}$ .

### 3.13.3 Darstellung von $[L^4ZnOC_6H_3Me_2]$ (**31**)



Zu **16** (1.32 g, 5.0 mmol) in Benzol (10 mL) wird langsam bei Raumtemperatur 2,6-Dimethylphenol (0.61 g, 5.0 mmol), gelöst in 5 mL Benzol, getropft und für 4 h gerührt. Die Lösung wird auf 5 mL konzentriert und bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  gelagert. Farblose Kristalle von **31**, geeignet für die Röntgenstrukturanalyse, werden nach 24 h isoliert. Ausbeute (1.44 g, 81 %). Smp.:  $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Elementaranalyse berechnet (%) für  $C_{17}H_{26}N_2O_2Zn$  (355.78 g/mol): C 57.4, H 7.4, N 7.9; gefunden: C 56.9, H 7.4, N 7.4.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $CD_2Cl_2$ ,  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta$  = 1.86 (s, 3H,  $C_{\beta}CH_3$ ), 1.94 (s, 3H,  $C_{\delta}CH_3$ ), 2.13 (s, 6H,  $N(CH_3)_2$ ), 2.22 (s, 6H,  $o-CCH_3$ ), 2.63 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 5.6\text{ Hz}$ , 2H,  $CH_2N(CH_3)_2$ ), 3.35 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 5.6\text{ Hz}$ , 2H,  $C_{\beta}NCH_2$ ), 4.78 (s, 1H,  $C_{\gamma}H$ ), 6.44 (1H,  $p-H$ ), 6.81–6.85 (2H,  $m-H$ );  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $CD_2Cl_2$ ,  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta$  = 17.5 ( $o-CCH_3$ ), 21.9 ( $C_{\beta}CH_3$ ), 27.5 ( $C_{\delta}CH_3$ ), 44.6 ( $N(CH_3)_2$ ), 45.0 ( $CH_2N(CH_3)_2$ ), 58.1 ( $C_{\beta}NCH_2$ ), 97.2 ( $C_{\gamma}$ ), 114.5 ( $p-C$ ), 127.1 ( $o-C$ ), 127.8 ( $m-C$ ), 162.4 ( $i-C$ ), 172.9 ( $C_{\beta}N$ ), 180.8 ( $C_{\delta}O$ ). ATR-IR:  $\nu$  3059, 2998, 2966, 2889, 2839, 2792, 1589, 1499, 1458, 1420, 1398, 1339, 1287, 1261, 1225, 1089, 1024, 933, 847, 781, 759, 743, 688, 519, 436,  $406\text{ cm}^{-1}$ .

### 3.14 Polymerisationsstudien

Die katalytische Aktivität (conv. %) der neuen Verbindungen in der ringöffnenden Polymerisation von *rac*-Lactid werden in einem Standardverfahren untersucht. Aus den erhaltenen Polymeren wurden die Molekulargewichte ( $M_w$ ), Polydispersitätsindices (PDI), Taktizitäten ( $P_r$ ) und Polymerendgruppen bestimmt.

#### 3.14.1 Lösungspolymerisation

Frisch hergestellter Katalysator (0.05 mmol) und *rac*-Lactid (1.4413 g, 10 mmol) [Katalysator/Lactid = 1/200] wurden in der Glovebox gemischt und anschließend in 6 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst. Nach der Polymerisation wurde das Polymer im Vakuum getrocknet. Die Polymerisationsaktivität wurde über die zeitliche Umsetzung von *rac*-Lactid zu Polylactid über die  $^1\text{H}$ -NMR-Integrale der relativen Intensitäten der OCHMe Monomerresonanzen ( $\delta = 1.53$  ppm) und der entsprechenden Polylactidresonanzen ( $\delta = 1.47$  ppm) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bestimmt. Dazu wurde der Katalysator (0.005 mmol) und *rac*-Lactid (0.1441 g, 1 mmol) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (0.6 mL) gelöst und anschließend im Zeitintervall von 10 min die Umsetzung zum Polymer über die Integrale bestimmt.

#### 3.14.2 Lösungsmittelfreie Polymerisation

Frisch hergestellter Katalysator (0.05 mmol) und *rac*-Lactid (1.4413 g, 10 mmol) [Katalysator/Lactid = 1/200] wurden innerhalb der Glovebox in einen Glasreaktor eingewogen, gemischt und anschließend über den Schmelzpunkt von *rac*-Lactid ohne Lösungsmittel auf 160 °C erhitzt. Nach der Polymerisation wurde der Reaktor auf Raumtemperatur abgekühlt, verbliebenes Lactidmonomer von der Reaktorwand in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und aus dem Reaktor entfernt. Das erhaltene Polymer wurde im Vakuum getrocknet und die Umsetzung zum Polymer wurde analog zur Lösungspolymerisation mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie bestimmt.

## 4 Zusammenfassung

Das Ziel der Arbeit bestand in der Entwicklung neuer hochaktiver und leicht zugänglicher Zinkkatalysatoren für die ringöffnende Polymerisation von *rac*-Lactid bei niedrigen Reaktionstemperaturen (25 °C). Der basenfreie kationische Zinkkomplex  $[L^1Zn][Al(OC(CF_3)_3)_4]$  (**1**) mit einem schwach-kordinierenden Anion wurde durch Reaktion von  $[L^1ZnCl]$  mit  $M[Al(OC(CF_3)_3)_4]$  ( $M = Li, Ag$ ) hergestellt. Die Reaktionen von  $[L^{1/2}ZnMe]$  mit  $Ph_3C[X]$  ( $X = [Al(OC(CF_3)_3)_4]$  oder  $[B(C_6F_5)_4]$ ) bilden in Gegenwart von zwei Äquivalenten einer Lewis-Base die kationischen basenstabilisierten Komplexe  $[L^1Zn(dmap)_2][Al(OC(CF_3)_3)_4]$  (**2**),  $[L^2Zn(t-BuPy)_2][Al(OC(CF_3)_3)_4]$  (**3**),  $[L^2Zn(dmap)_2][B(C_6F_5)_4]$  (**4**) und  $[L^2Zn(t-BuPy)_2][B(C_6F_5)_4]$  (**5**), welche vollständig mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert wurden. Der kationische Komplex  $[L^1Zn][Al(OC(CF_3)_3)_4]$  (**1**) ist ein aktiver Polymerisationskatalysator, der 200 Äquivalente *rac*-Lactid bei 160 °C innerhalb von 8 min vollständig zu Polylactid polymerisiert. Die basenstabilisierten kationischen Komplexe (**2–5**) weisen bei Raumtemperatur gelöst in  $CH_2Cl_2$  niedrige Aktivitäten auf, die vermutlich durch die starke Koordination der Lewis-Basen zum kationischen Zinkatom entstehen. Neutrale  $\beta$ -Diketiminat-Zinkkomplexe  $[L^1ZnMe]$  (**6**) sowie basenstabilisierte Komplexe des Typs  $[Base-ZnL^{1/2}X]$  (Base = dmap, *t*-BuPy; X = Me, Cl) (**7–9**) zeigten ebenfalls wenig Aktivität.

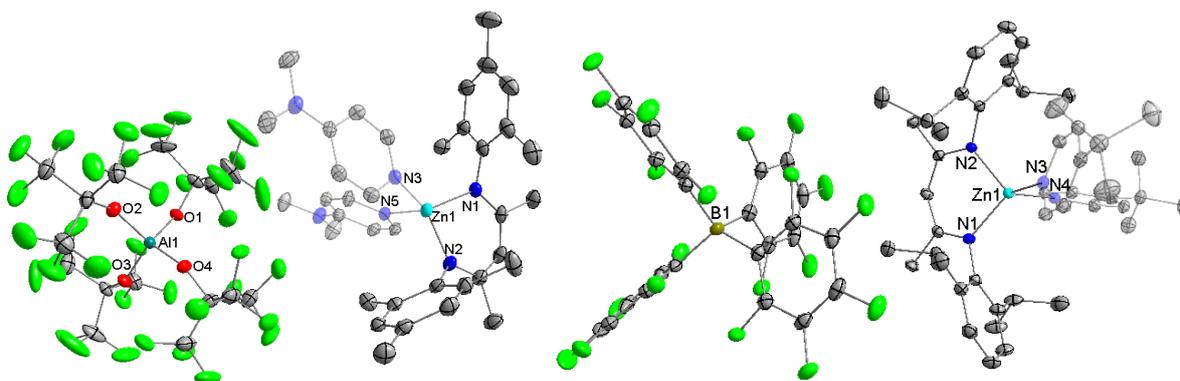


Abb. 77. Kationische Zinkkomplexe mit Variation des Liganden, Anionen und Lewis-Basen.

$\beta$ -Diimin-Zinkdihalogenidkomplexe  $[\text{HL}^1\text{ZnCl}_2]$  (**10a**) und  $[\text{HL}^2\text{ZnCl}_2]$  (**10b**) wurden durch die Reaktion der freien Liganden  $\text{L}^{1/2}\text{H}$  mit  $\text{ZnCl}_2$  hergestellt und vollständig mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.  $\beta$ -Ketimate, die zum Teil mit einem hemilabilen Donorseitenarm  $\text{L}^{3/4/5}\text{H}$  ( $\text{L}^3 = \text{C}_3\text{H}_6\text{NMe}_2$ ,  $\text{L}^4 = \text{C}_2\text{H}_4\text{NMe}_2$  or  $\text{L}^5 = \text{Dipp}$ ) funktionalisiert wurden, reagieren mit  $\text{ZnMe}_2$  oder  $\text{ZnEt}_2$  unter Alkaneliminierung zu den entsprechenden Zinkalkylkomplexen  $[\text{L}^{3/4}\text{ZnMe}]$  (**11,15**) und  $[\text{L}^{3/4/5}\text{ZnEt}]$  (**12,16,20**). Reaktionen mit *t*-BuLi oder  $\text{AlMe}_3$  führen entsprechend zu den Lithium- oder Aluminiumkomplexen  $[\text{L}^{3/4}\text{Li}]$  (**21–22**) und  $[\text{L}^{3/4}\text{AlMe}_2]$  (**23–24**).  $[\text{L}^4\text{ZnEt}]$  (**16**) bildet in Gegenwart von 4-Dimethylaminopyridin (dmap) den basenstabilisierten Komplex  $[\text{L}^4\text{ZnEt}(\text{dmap})]$  (**17**), während die Reaktionen der Komplexe  $[\text{L}^{3/4}\text{ZnMe}]$  (**11,15**) und  $[\text{L}^{3/4}\text{ZnEt}]$  (**12,16**) mit einem Äquivalent etherischer HCl die entsprechenden Zinkchloridkomplexe  $[\text{L}^{3/4}\text{ZnCl}]$  (**13,18**) in hohe Ausbeuten liefern. Festkörperstrukturanalysen und *Pulsed-Gradient-Spin-Echo* (PGSE)-Messungen in Lösung zeigen, dass die Zinkkomplexe mit dem kürzeren Ethyl-Donorseitenarm vorwiegend dimer und die Zinkkomplexe mit dem längeren Propyl-Donorseitenarm monomer vorliegen. Mono- und binukleare Zinkmethylkomplexe  $[\text{L}^{2/4}\text{ZnMe}]$  (**15**) und  $[\text{L}^6(\text{ZnMe})_2]$  (**27**) reagieren darüber hinaus mit Benzoesäure unter Alkaneliminierung zu dimeren Zinkcarboxylatkomplexen  $[(\text{L}^{2/4}\text{ZnO}_2\text{CPh})_2]$  (**25–26**) sowie dem Bis- $\beta$ -Diketiminat-Zinkcarboxylatkomplex  $[\text{L}^6(\text{ZnO}_2\text{CPh})_2]$  (**28**). Kationische Zinkkomplexe  $[\text{L}^{3/4}\text{Zn}][\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$  (**14,19**) sind über die Reaktion der Zinkchloridkomplexe  $[\text{L}^{3/4}\text{ZnCl}]$  (**13,18**) mit  $\text{Li}[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$  zugänglich. Eine Übersicht der Liganden ( $\text{L}^{1-6}$ ) ist in Abbildung 78 gegeben.

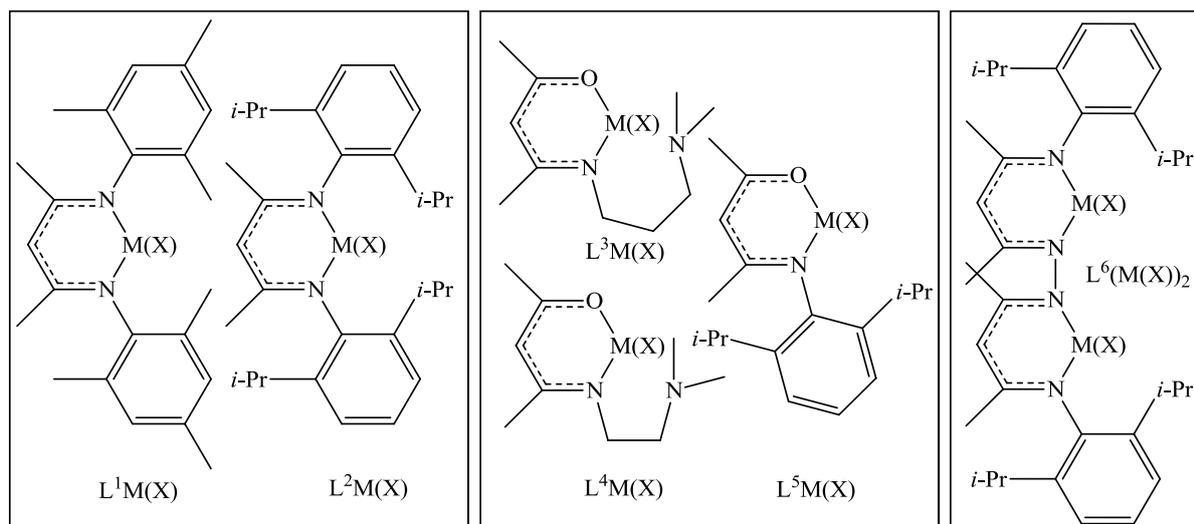


Abb. 78. Übersicht der chelatisierenden Metallkomplexe  $[L^{1-6}M(X)]$ .

Die meisten Komplexe sind aktive Katalysatoren für die Polymerisation von *rac*-Lactid, der i. d. R. über einen leicht modifizierten aktivierten Monomer-Mechanismus (AMM) verläuft. Der hemilabile Donorseitenarm spielt die Schlüsselrolle für die hohe Polymerisationsaktivität der Metallkomplexe, die im Falle der durch Zugabe von starken Lewis-Basen zu den Zink- und Lithiumkomplexen erhöht werden kann. Das Zusammenspiel der starken Lewis-Base und den Metallkomplexen führt zu hochaktiven Polymerisationskatalysatoren. Eine Mischung aus  $[L^4ZnEt]$  (**16**) und DBU setzt bei Raumtemperatur in  $CH_2Cl_2$  200 Äquivalente *rac*-Lactid innerhalb von 1.5 min zu Polylactid um. Die Polymerisationsaktivität, Molekulargewichte und Polydispersitäten der erhaltenen Polymere hängen stark von den sterischen und elektronischen Eigenschaften des Metallkomplexes, insbesondere +I-Effekt und Länge des hemilabil donierenden Seitenarms, ab.  $\beta$ -Ketiminat-Zinkalkoxidkomplexe  $[L^{3/4}ZnOR]$  (**30–31**; R = 2,6-dimethylphenyl) werden durch die Reaktion des Zinkalkylkomplexes  $[L^{3/4}ZnEt]$  (**12,16**) mit 2,6-Xylenol dargestellt. Der Zinkalkoxidkomplex mit dem längeren Donorseitenarm  $[L^3ZnOR]$  (**30**) liegt im Festkörper und in Lösung erwartungsgemäß monomer, der Zinkalkoxidkomplex mit der kürzeren Donorseitenkette (**31**) dimer vor, wie in Abbildung 79 dargestellt ist.

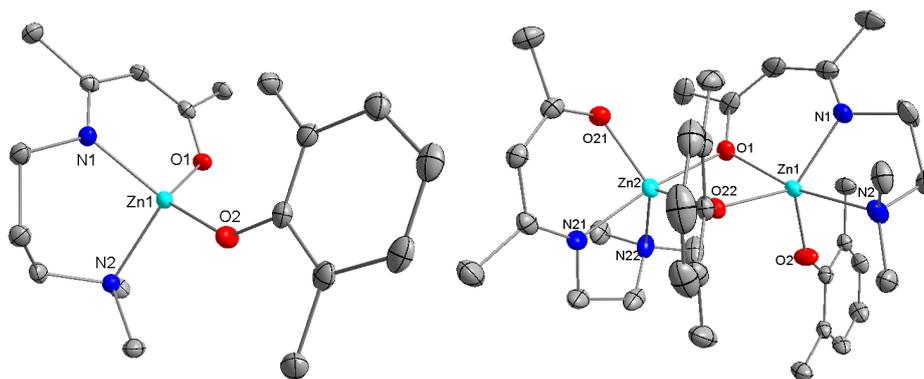


Abb. 79. Zinkalkoxidkomplexe  $[L^3ZnOR]$  **30** und  $[L^4ZnOR]$  **31** (R = 2,6-dimethylphenyl).

Die katalytischen Polymerisationsstudien der  $\beta$ -Ketiminat-Zinkalkoxidkomplexe  $[L^{3/4}ZnOR]$  (**30–31**) zeigten sehr hohe Aktivitäten, wobei 200 Äquivalente *rac*-Lactide bei Raumtemperatur im Lösungsmittel  $CH_2Cl_2$  in 1 min zu Polylactid umgesetzt wurden. Der kürzere Ethyl-*Spacer* in der Donorseitenkette des  $\beta$ -Ketiminat-Zinkalkoxidkomplexes  $[L^4ZnOR]$  (**31**) polymerisiert bevorzugt über den aktivierten Monomer-Mechanismus (AMM), wogegen der Propyl-*Spacer* des  $\beta$ -Ketiminat-Zinkalkoxidkomplexes  $[L^3ZnOR]$  (**30**) einen Koordinations-Insertions Mechanismus (CIM) begünstigt. Das Lactidmonomer koordiniert in beiden Mechanismen (AMM und CIM) im ersten Schritt zum elektrophilen Zinkatom. Beim AMM greift der neutrale Donorseitenarms das elektrophile Kohlenstoffatom vom gebundenen Lactid an und OH/OH Endgruppen werden durch die Hydrolyse des donierenden Seitenarms gebildet, während beim CIM das Lactidmonomer in die Zinkalkoxidbindung insertiert und Alkoxid/OH Endgruppen des Polylactids erhalten werden, die über MALDI-TOF-MS-Analysen der erhaltenen Polymere nachgewiesen wurden.

In der vorliegenden Arbeit wurden zahlreiche neue Metallkomplexe entwickelt, die zum Teil sehr hohe Aktivitäten bei Raumtemperatur in der ROP von *rac*-Lactid zeigen. Die Wahl des Donorseitenarms bei den  $\beta$ -Ketiminat-Zinkalkoxidkomplexen  $[L^{3/4}ZnOR]$  (**30,31**) beeinflusst den Polymerisationsmechanismus und -aktivität entscheidend.

## Zusammenfassung

Tab. 28. Polymerisationsaktivitäten, Molekulargewichte, Polydispersitätsindices und  $P_r$ -Werte ausgewählter Polymerisierungsprodukte erhalten durch Polymerisationsreaktionen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (25 °C,  $c_{\text{Kat}} = 8.3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

Katalysatoren	Zeit	Umsatz <sup>a</sup>	$M_w^b$	PDI <sup>c</sup>	$P_r^d$
	/ min	/ %	/ $10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$		
<b>11</b> $\text{L}^3\text{ZnMe}$	430	93	8.4	1.6	0.53
<b>15</b> $\text{L}^4\text{ZnMe}$	170	93	7.9	1.5	0.63
<b>16</b> $\text{L}^4\text{ZnEt}$	130	93	7.8	1.5	0.65
<b>16a</b> $\text{L}^4\text{ZnEt} + t\text{-BuPy}$	80	93	14.5	2.1	0.65
<b>16b</b> $\text{L}^4\text{ZnEt}(\text{dmap})$	40	93	10.8	2.1	0.62
<b>16c</b> $\text{L}^4\text{ZnEt} + \text{DBU}$	1.5	93	9.2	1.9	0.61
<b>18</b> $\text{L}^4\text{ZnCl}$	700	93	28.8	2.1	0.66
<b>22</b> $\text{L}^4\text{Li}$	40	94	10.0	1.7	0.60
<b>22c</b> $\text{L}^4\text{Li} + \text{DBU}$	1.5	85	3.1	1.6	0.50
<b>26</b> $\text{L}^4\text{ZnO}_2\text{CPh}$	120	93	8.6	1.9	0.63
<b>26c</b> $\text{L}^4\text{ZnO}_2\text{CPh} + \text{DBU}$	10	90	3.4	1.5	0.31
<b>27</b> $\text{L}^6(\text{ZnMe})_2$	180	92	10.0	1.6	0.64
<b>27c</b> $\text{L}^6(\text{ZnMe})_2 + \text{DBU}$	10	96	5.8	1.6	0.57
<b>29</b> $\text{L}^3\text{ZnO}t\text{-Bu}$	1	95	4.7	1.6	0.33
<b>30</b> $\text{L}^3\text{ZnOC}_6\text{H}_3\text{Me}_2$	1	98	8.3	1.9	0.33
<b>30c</b> $\text{L}^3\text{ZnOC}_6\text{H}_3\text{Me}_2 + \text{DBU}$	1	98	3.0	1.8	0.53
<b>31</b> $\text{L}^4\text{ZnOC}_6\text{H}_3\text{Me}_2$	1	90	7.5	1.7	0.63

[a] Bestimmt durch die  $^1\text{H}$ -NMR-Integrale der relative Intensitäten der  $\text{OCHMe}$  Monomerresonanzen und der entsprechenden Polylactidresonanzen in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ; [b] GPC-Analysen in THF bei 23 °C. [c]  $\text{PDI} = M_w/M_n$ ; [d] Bestimmt mittels homoentkoppelter  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie.

## Summary

The aim of this work was the development of new highly active and easily accessible zinc catalysts for the ring-opening polymerization of *rac*-lactide at low reaction temperatures (25 °C). The base-free cationic zinc complex  $[L^1Zn][Al(OC(CF_3)_3)_4]$  (**1**), which contains a weakly coordination anion, was obtained from reactions of  $[L^1ZnCl]$  with  $M[Al(OC(CF_3)_3)_4]$  ( $M = Li, Ag$ ). In contrast, reactions of  $[L^{1/2}ZnMe]$  with  $Ph_3C[X]$  ( $X = [Al(OC(CF_3)_3)_4]$  or  $[B(C_6F_5)_4]$ ) in the presence of two equivalents of a Lewis base yielded base-stabilized complexes  $[L^1Zn(dmap)_2][Al(OC(CF_3)_3)_4]$  (**2**),  $[L^2Zn(t-BuPy)_2][Al(OC(CF_3)_3)_4]$  (**3**),  $[L^2Zn(dmap)_2][B(C_6F_5)_4]$  (**4**) and  $[L^2Zn(t-BuPy)_2][B(C_6F_5)_4]$  (**5**) respectively, which were fully characterized including single-crystal X-ray analyses. Cationic complex  $[L^1Zn][Al(OC(CF_3)_3)_4]$  (**1**) is an active lactide polymerization catalyst in its bulk form at 160 °C and converted 200 equivalents of *rac*-lactid within 8 min. The cationic base-stabilized complexes in ROP of lactide are not as active at room temperature, probably through their strong coordination to the zinc cation. Neutral  $\beta$ -diketiminato zinc complexes  $[L^1ZnMe]$  (**6**) as well as base-stabilized complexes of the type  $[base-ZnL^{1/2}X]$  (base = dmap, *t*-BuPy;  $X = Me, Cl$ ) (**7–9**) showed low activity.

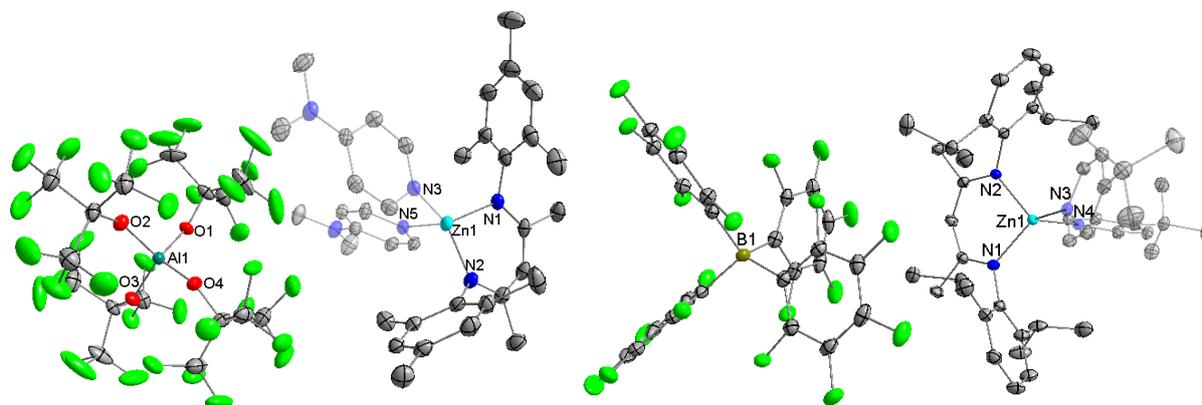


Fig. 80. Cationic zinc complexes with ligand, anion and Lewis-base variations.

$\beta$ -diimin zinc dichloride complexes  $[\text{HL}^1\text{ZnCl}_2]$  (**10a**) and  $[\text{HL}^2\text{ZnCl}_2]$  (**10b**) were obtained from the reactions of  $\text{ZnCl}_2$  with the corresponding  $\beta$ -iminoamines  $\text{L}^{1/2}\text{H}$  and characterized by single crystal X-ray diffraction.  $\beta$ -ketimines, which in part contain a hemilabile pendant donor sidearm  $\text{L}^{3/4/5}\text{H}$  ( $\text{L}^3 = \text{C}_3\text{H}_6\text{NMe}_2$ ,  $\text{L}^4 = \text{C}_2\text{H}_4\text{NMe}_2$  or  $\text{L}^5 = \text{Dipp}$ ), react with  $\text{ZnMe}_2$  and  $\text{ZnEt}_2$  with alkane elimination and subsequent formation of  $[\text{L}^{3/4}\text{ZnMe}]$  (**11,15**) and  $[\text{L}^{3/4/5}\text{ZnEt}]$  (**12,16,20**). Reaction with *t*-BuLi or  $\text{AlMe}_3$  yielded the corresponding Li and Al complexes  $[\text{L}^{3/4}\text{Li}]$  (**21–22**) and  $[\text{L}^{3/4}\text{AlMe}_2]$  (**23–24**). Addition of 4-dimethylaminopyridine (dmap) to  $[\text{L}^4\text{ZnEt}]$  (**16**) gave the base-stabilized complex  $[\text{L}^4\text{ZnEt}(\text{dmap})]$  (**17**), whereas treatment of  $[\text{L}^{3/4}\text{ZnMe}]$  (**11,15**) and  $[\text{L}^{3/4}\text{ZnEt}]$  (**12,16**) with one equivalent of ethereal HCl gave in the corresponding zinc chloride complexes  $[\text{L}^{3/4}\text{ZnCl}]$  (**13,18**) in high yields. Solid state structures and Pulsed-Gradient-Spin-Echo (PGSE) measurements proved that the complexes containing the shorter ethyl donor sidearm tend to dimerize, whereas the longer propyl sidearm complexes prefer the formation of monomeric structures. Mono- and dinuclear zinc methyl complexes  $[\text{L}^{2/4}\text{ZnMe}]$  (**15**) and  $[\text{L}^6(\text{ZnMe})_2]$  (**27**) react with benzoic acid with alkane elimination and subsequent formation of the dimeric zinc carboxylate complexes  $[(\text{L}^{2/4}\text{ZnO}_2\text{CPh})_2]$  (**25–26**) and the bis- $\beta$ -diketimate zinc carboxylate  $[\text{L}^6(\text{ZnO}_2\text{CPh})_2]$  (**28**). Cationic zinc complexes  $[\text{L}^{3/4}\text{Zn}][\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$  (**14,19**) were accessible by reactions of the zinc chloride complexes  $[\text{L}^{3/4}\text{ZnCl}]$  (**13,18**) with  $\text{Li}[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$ . A clear view of the ligands ( $\text{L}^{1-6}$ ) is shown in figure 81.

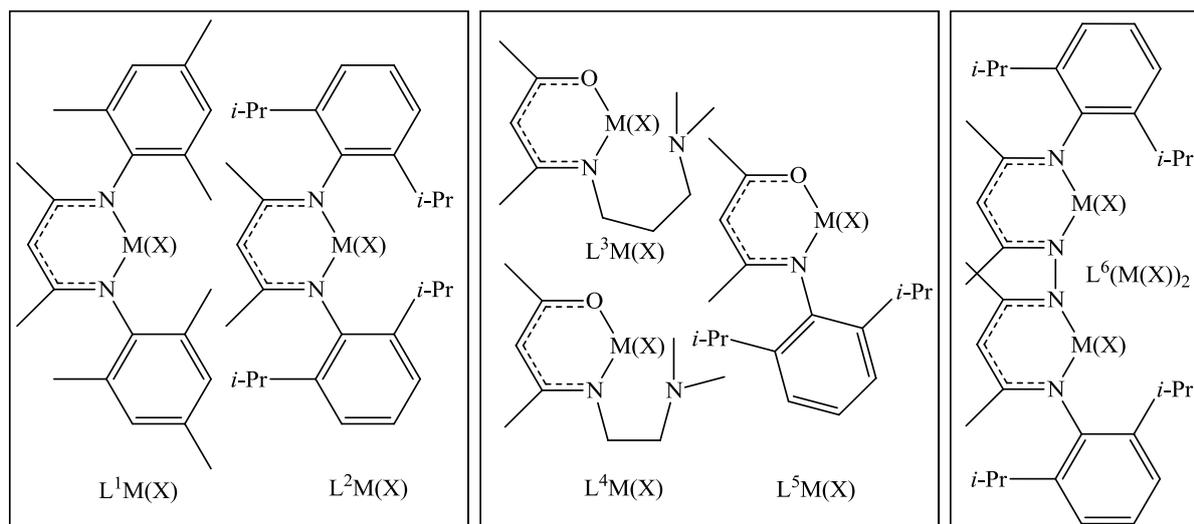


Fig. 81. Overview of the chelating metal complexes  $[L^{1-6}M(X)]$ .

Most complexes are active *rac*-lactide polymerization catalysts by a slightly modified activated monomer mechanism (AMM). The hemilabile pendant donor arm plays a key role for the polymerization activity, which was also found to increase with addition of strong Lewis bases to the zinc and lithium complexes. The interplay of strong Lewis bases and the complexes leads to very active polymerization catalysts. A mixture of  $[L^4ZnEt]$  (**16**) + DBU was found to convert 200 equivalents of *rac*-lactide into polylactide at ambient temperature in  $CH_2Cl_2$  within only 1.5 min. The polymerization activity, molecular weight and polydispersity index clearly depend on the steric and electronic properties, e.g. +I-Effects or the lengths of the hemilabile pendant donor arm, of the metal complexes.  $\beta$ -ketiminat zinc alkoxides  $[L^{3/4}ZnOR]$  (**30–31**; R = 2,6-dimethylphenyl) were prepared by reaction of  $[L^{3/4}ZnEt]$  (**12,16**) with 2,6-Xylenol. The zinc alkoxide complex with the larger hemilabile donor sidearm  $[L^3ZnOR]$  (**30**) is monomeric in the solid state and in solution, whereas the zinc alkoxide complex with the shorter hemilabile donor sidearm  $[L^4ZnOR]$  (**31**) is dimeric in the solid state and in solution, as shown in Figure 82.

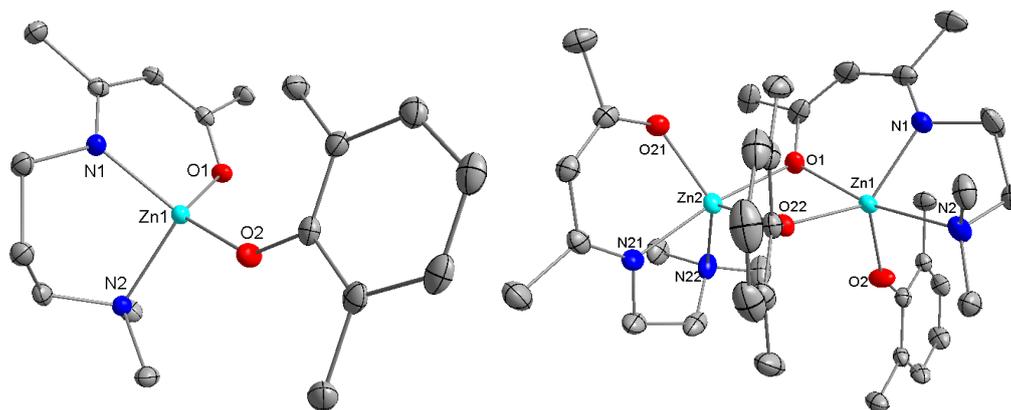


Fig. 82. Zinc alkoxide complexes  $[L^3ZnOR]$  **30** and  $[L^4ZnOR]$  **31** ( $R = 2,6$ -dimethylphenyl).

Further studies on the catalytic activity of all corresponding  $\beta$ -ketiminato zinc alkoxides  $[L^{3/4}ZnOR]$  (**30–31**) yielded very high polymerization activities. The complexes were found to convert 200 equivalents of *rac*-lactide into polylactide at ambient temperature in  $CH_2Cl_2$  within only 1 min. The  $\beta$ -ketiminato zinc alkoxide complex  $[L^4ZnOR]$  (**31**) containing the short ethylspacer polymerized via an activated monomer mechanism (AMM) whereas the analogous complex  $[L^3ZnOR]$  (**30**) with the larger propylspacer polymerized via insertion/polymerization mechanism (CIM). In the first step the lactide monomer coordinates in both mechanisms (AMM and CIM) to the electrophilic zinc atom. In the AMM the neutral donor sidearm attacks the electrophilic carbon atom of the coordinated lactide and OH/OH end groups were formed by the hydrolysis of donating sidearm while in the CIM the lactide monomer inserted into the zinc alkoxide and alkoxide/OH end groups were build as was shown by MALDI-TOF-MS analysis of the resulting polymer.

In summary, many new chelating metal complexes have been developed, which partly show very high activities in the ROP of *rac*-lactide. The variation of the sidearm lengths of the  $\beta$ -ketiminato zinc alkoxides  $[L^{3/4}ZnOR]$  (**30–31**) affects the polymerization mechanism and activity crucial.

Tab. 29. Polymerizationactivities, molecular weights, polydispersity indexes and  $P_r$  values of selected polylactide products obtained from polymerization reactions in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (25 °C,  $c_{\text{cat}} = 8.3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

Catalyst	Time / min	Conv. <sup>a</sup> / %	$M_w^b$ / $10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	PDI <sup>c</sup>	$P_r^d$
<b>11</b> L <sup>3</sup> ZnMe	430	93	8.4	1.6	0.53
<b>15</b> L <sup>4</sup> ZnMe	170	93	7.9	1.5	0.63
<b>16</b> L <sup>4</sup> ZnEt	130	93	7.8	1.5	0.65
<b>16a</b> L <sup>4</sup> ZnEt + <i>t</i> -BuPy	80	93	14.5	2.1	0.65
<b>16b</b> L <sup>4</sup> ZnEt(dmap)	40	93	10.8	2.1	0.62
<b>16c</b> L <sup>4</sup> ZnEt + DBU	1.5	93	9.2	1.9	0.61
<b>18</b> L <sup>4</sup> ZnCl	700	93	28.8	2.1	0.66
<b>22</b> L <sup>4</sup> Li	40	94	10.0	1.7	0.60
<b>22c</b> L <sup>4</sup> Li + DBU	1.5	85	3.1	1.6	0.50
<b>26</b> L <sup>4</sup> ZnO <sub>2</sub> CPh	120	93	8.6	1.9	0.63
<b>26c</b> L <sup>4</sup> ZnO <sub>2</sub> CPh + DBU	10	90	3.4	1.5	0.31
<b>27</b> L <sup>6</sup> (ZnMe) <sub>2</sub>	180	92	10.0	1.6	0.64
<b>27c</b> L <sup>6</sup> (ZnMe) <sub>2</sub> + DBU	10	96	5.8	1.6	0.57
<b>29</b> L <sup>3</sup> ZnO <i>t</i> -Bu	1	95	4.7	1.6	0.33
<b>30</b> L <sup>3</sup> ZnOC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Me <sub>2</sub>	1	98	8.3	1.9	0.33
<b>30c</b> L <sup>3</sup> ZnOC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Me <sub>2</sub> + DBU	1	98	3.0	1.8	0.53
<b>31</b> L <sup>4</sup> ZnOC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Me <sub>2</sub>	1	90	7.5	1.7	0.63

[a] Estimated from integration of the relative intensities of the OCHMe resonance and the residual *rac*-lactide and polylactide resonances of the <sup>1</sup>H NMR spectra recorded in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

[b] Determined by GPC analysis in THF at 23 °C. [c] PDI =  $M_w/M_n$ . [d] Determined by analysis of the OCHMe resonances of selectively homonuclear decoupled <sup>1</sup>H NMR spectra.

## 5 Literatur

- [1] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, Vol. 102, Walter de Gruyter, Berlin, Germany **2007**.
- [2] L. Bourget-Merle, M. F. Lappert, J. R. Severn, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3031–3066.
- [3] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, Vol. 6, Teubner, Wiesbaden, Germany **2008**.
- [4] L. Orzechowski, *Synthese, Struktur und Reaktivität von neuartigen Erdalkalimetall-Carben-Komplexen*, Dissertation, Universität Duisburg-Essen, Essen **2009**.
- [5] a) G. A. Seisenbaeva, V. G. Kessler, R. Pazik, W. Streck, *Dalton Trans.* **2008**, *26*, 3493–3501. b) A. Stasch, C. Jones, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 5659–5672. c) S. P. Sarish, S. Nembenna, S. Nagendran, H. W. Roesky, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 157–170.
- [6] a) S. Yao, M. Driess, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 276–287. b) D. J. Mindiola, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6198–6200, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6314–6316. c) P. L. Holland, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 905–914.
- [7] D. V. Vitanova, F. Hampel, K. C. Hultsch, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5182–5197.
- [8] F. Dulong, P. Thuéry, M. Ephritikhine, T. Cantat, *Organometallics* **2013**, *32*, 1328–1340.
- [9] Y.-C. Tsai, *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 722–758.
- [10] L. A. MacAdams, W.-K. Kim, L. M. Liable-Sands, I. A. Guzei, A. L. Rheingold, K. H. Theopold, *Organometallics* **2002**, *21*, 952–960.
- [11] a) N. Kuhn, A. Kuhn, R. Boese, N. Augart, *Chem. Commun.* **1989**, 975–976. b) L. Kakaliou, Scanlon, B. Qian, S. W. Baek, M. R. Smith, D. H. Motry, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5964–5977. c) H. M. El-Kaderi, A. Xia, M. J. Heeg, C. H. Winter, *Organometallics* **2004**, *23*, 3488–3495.
- [12] S. Schulz, D. Schuchmann, U. Westphal, M. Bolte, *Organometallics* **2009**, *28*, 1590–1592.
- [13] Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, H. Wang, X.-J. Yang, Y. Xie, R. B. King, P. R. v. Schleyer, H. F. Schaefer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11944–11945.
- [14] A. J. Ragauskas, C. K. Williams, B. H. Davison, G. Britovsek, J. Cairney, C. A. Eckert, W. J. Frederick Jr., J. P. Hallett, D. J. Leak, C. L. Liotta et al., *Science* **2006**, *311*, 484–489.
- [15] A. P. Gupta, V. Kumar, *Eur. Polym. J.* **2007**, *43*, 4053–4404.
- [16] D. Garlotta, *J. Polymer. Environ.* **2002**, *9*, 63–84.
- [17] A. A. Shah, F. Hasan, A. Hameed, S. Ahmed, *Biotechnol. Adv.* **2008**, *26*, 246–265.

- [18] M. Niaounakis, *Biopolymers, (Reuse, Recycling, and Disposal)*, Elsevier, Waltham, USA **2013**.
- [19] H. J. Endres, A. Siebert-Raths, *Technische Biopolymere*, Hanser, München, Germany **2009**.
- [20] J. Wu, T. Yu, C. Chen, C. Lin, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 602–626.
- [21] B. Tieke, *Makromolekulare Chemie, (Eine Einführung)*, Wiley, Weinheim, Germany **2005**.
- [22] R. E. Drumright, P. R. Gruber, D. E. Henton, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1841–1846.
- [23] Chetan M., Manan A., Nikhil P., P. H. Prajapati, C. N. Patel, *J. Pharm. Technol.* **2010**, *3*, 353–360.
- [24] H. R. Kricheldorf, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5579–5594.
- [25] H. Tsuji, *Biopolymers Polyesters III, Applications and Commercial Products (Eds.: Y. Doi, A. Steinbüchel)*, Wiley, Weinheim, Germany **2002**, *5*, 129–177.
- [26] A. N. Vaidya, R. A. Pandey, S. Mudliar, M. S. Kumar, T. Chakrabarti, S. Devotta, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **2005**, *35*, 429–467.
- [27] E. T. H. Vink, K. R. Rábago, D. A. Glassner, P. R. Gruber, *Polym. Degrad. Stab.* **2003**, *80*, 403–419.
- [28] M. Weiss, J. Haufe, M. Carus, M. Brandão, S. Bringezu, B. Hermann, M. K. Patel, *J. Ind. Ecol.* **2012**, *16*, 169–181.
- [29] O. Dechy-Cabaret, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 6147–6176.
- [30] G. Schwach, J. Coudane, R. Engel, M. Vert, *Polym. Chem.* **1997**, *35*, 3431–3440.
- [31] F. Siegmund, D. Veit, T. Gries, *Chem. Unserer Zeit* **2009**, *43*, 152–158.
- [32] S. Mecking, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1078–1085, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1096–1104.
- [33] L. S. Nair, C. T. Laurencin, *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 762–798.
- [34] E. Wintermantel, S. W. Ha, *Medizintechnik, (Life Science Engineering)*, Springer, Berlin, Heidelberg, Germany **2008**.
- [35] O. Dechy-Cabaret, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *Handbook of Ring-Opening Polymerization (Eds.: P. Dubois, O. Coulembier, J. Jean-Marie Raquez)*, Wiley, Weinheim, Germany **2009**, *10*, 255–286.
- [36] A. Buchard, C. M. Bakewell, J. Weiner, C. K. Williams, *Organometallics and Renewables (Eds. M. A. R. Meier, B. M. Weckhuysen, P. C. A. Bruijninx)*, Springer, Berlin, Heidelberg et al. **2012**, 174–224.
- [37] P. J. Dijkstra, H. Du, J. Feijen, *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 520–527.
- [38] M. T. Zell, B. E. Padden, A. J. Paterick, K. A. M. Thakur, R. T. Kean, M. A. Hillmyer, E. J. Munson, *Macromolecules* **2002**, *35*, 7700–7707.
- [39] S. Dutta, W. C. Hung, B. H. Huang, C. C. Lin, *Synthetic Biodegradable Polymers (Advances in Polymer Science)(Eds.: B. Rieger, A. Künkel, G.*

- W. Coates und R. Reichardt*), Springer, Berlin, Heidelberg et al. **2012**, 245, 266–267.
- [40] M. J. Stanford, A. P. Dove, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 486–494.
- [41] R. H. Platel, L. M. Hadgson, C. K. Williams, *Polym. Rev.* **2008**, *48*, 11–63.
- [42] E. L. Marshall, V. C. Gibson, H. S. Rzepa, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6048–6051.
- [43] H. R. Kricheldorf, I. Kreiser, *Makromol. Chem.* **1987**, *188*, 1861–1873.
- [44] H. R. Kricheldorf, R. Dunsing, *Makromol. Chem.* **1986**, *187*, 1611–1625.
- [45] H. R. Kricheldorf, S. Rost, *Biomacromolecules* **2005**, *6*, 1345–1352.
- [46] J. Ren, *Biodegradable Poly(Lactic Acid), (Synthesis, Modification, Processing, and Applications)*, Springer, Berlin, Heidelberg, Germany **2010**.
- [47] H. R. Kricheldorf, I. Kreiser-Saunders, D. O. Damrau, *Macromol. Symp.* **2000**, *159*, 247–257.
- [48] H. R. Kricheldorf, A. Serra, *Polymer Bull.* **1985**, *14*, 497–502.
- [49] H. R. Kricheldorf, D. O. Damrau, *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199*, 1747–1752.
- [50] H. R. Kricheldorf, D. O. Damrau, *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *198*, 1753–1766.
- [51] H. R. Kricheldorf, D.-O. Damrau, *J. Mater. Sci., Pure Appl. Chem* **1998**, *35*, 1875–1887.
- [52] P. Dubois, C. Jacobs, R. Jérôme, P. Teyssié, *Macromolecules* **1991**, *24*, 2266–2270.
- [53] A. Kowalski, A. Duda, S. Penczek, *Macromolecules* **1998**, *31*, 2114–2122.
- [54] N. Ropson, P. Dubois, R. Jérôme, P. Teyssié, *Macromolecules* **1995**, *28*, 7589–7598.
- [55] J. E. Kasperczyk, *Macromolecules* **1995**, *28*, 3937–3939.
- [56] H. R. Kricheldorf, I. Kreiser-Saunders, *Makromol. Chem.* **1990**, *191*, 1057–1066.
- [57] B. J. O'Keefe, M. A. Hillmyer, W. B. Tolman, *Dalton Trans.* **2001**, *15*, 2215–2224.
- [58] L. Sipos, M. Zsuga, T. Kelen, *Polym. Bull.* **1992**, *27*, 495–502.
- [59] C. M. Thomas, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 165–173.
- [60] J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, *Anorganische Chemie (Prinzipien von Struktur und Reaktivität)*, Vol. 3, Walter de Gruyter, Berlin, Germany **2003**.
- [61] 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.
- [62] M. Cheng, A. B. Attygalle, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11583–11584.

- [63] L. R. Rieth, D. R. Moore, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 15239–15248.
- [64] M. H. Chisholm, J. C. Huffman, K. Phomphrai, *Dalton Trans.* **2001**, *3*, 222–224.
- [65] M. H. Chisholm, J. Gallucci, K. Phomphrai, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2785–2794.
- [66] M. H. Chisholm, J. Gallucci, K. Phomphrai, *Chem. Commun.* **2003**, *1*, 48–49.
- [67] V. C. Gibson, E. L. Marshall, D. Navarro-Llobet, A. J. P. White, D. J. Williams, *Dalton Trans.* **2002**, *23*, 4321–4322.
- [68] A. P. Dove, V. C. Gibson, E. L. Marshall, A. J. P. White, D. J. Williams, *Dalton Trans.* **2004**, *4*, 570–578.
- [69] M. H. Chisholm, J. C. Gallucci, K. Phomphrai, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8004–8010.
- [70] a) M. Cheng, D. R. Moore, J. J. Reczek, B. M. Chamberlain, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8738–8749. b) M. Cokoja, C. Bruckmeier, B. Rieger, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8510–8537, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 8662–8690.
- [71] G. W. Coates, D. R. Moore, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6618–6639, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6784–6806.
- [72] D. J. Darensbourg, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2388–2410.
- [73] S. Klaus, M. W. Lehenmeier, C. E. Anderson, B. Rieger, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 1460–1479.
- [74] M. S. Hill, P. B. Hitchcock, *Dalton Trans.* **2002**, *24*, 4694–4702.
- [75] M. Hill, P. Hitchcock, *Chem. Commun.* **2003**, *14*, 1758–1759.
- [76] T. R. Jensen, L. E. Breyfogle, M. A. Hillmyer, W. B. Tolman, *Chem. Commun.* **2004**, *21*, 2504–2505.
- [77] T. R. Jensen, C. P. Schaller, M. A. Hillmyer, W. B. Tolman, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5881–5891.
- [78] G. Montaudo, M. S. Montaudo, C. Puglisi, F. Samperi, N. Spassky, A. Le Borgne, M. Wisniewski, *Macromolecules* **1996**, *29*, 6461–6465.
- [79] N. Nomura, R. Ishii, M. Akakura, K. Aoi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5938–5939.
- [80] Z. Zhong, P. J. Dijkstra, J. Feijen, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11291–11298.
- [81] P. Hornnirun, E. L. Marshall, V. C. Gibson, R. I. Pugh, A. J. P. White, *Proc. Nat. Acad. Sci.* **2006**, *103*, 15343–15348.
- [82] N. Nomura, R. Ishii, Y. Yamamoto, T. Kondo, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 4433–4451.
- [83] X. Pang, H. Du, X. Chen, X. Wang, X. Jing, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 3126–3136.

- [84] H.-L. Chen, S. Dutta, P.-Y. Huang, C.-C. Lin, *Organometallics* **2012**, *31*, 2016–2025.
- [85] T. M. Ovitt, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1316–1326.
- [86] H. Du, A. H. Velders, P. J. Dijkstra, J. Sun, Z. Zhong, X. Chen, J. Feijen, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 9836–9845.
- [87] W. Zhao, Y. Wang, X. Liu, X. Chen, D. Cui, E. Y.-X. Chen, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 6375–6377.
- [88] S. L. Hancock, M. F. Mahon, G. Kociok-köhn, M. D. Jones, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *29*, 4596–4602.
- [89] Z. Zhong, P. J. Dijkstra, J. Feijen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4510–4513, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4692–4695.
- [90] Y. Wang, H. Ma, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 6729–6731.
- [91] M. Wisniewski, A. Le Borgne, N. Spassky, *Makromol. Chem. Phys.* **1997**, *198*, 1227–1238.
- [92] M. H. Chisholm, N. W. Eilerts, J. C. Huffman, S. S. Iyer, M. Pacold, K. Phomphrai, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11845–11854.
- [93] M. H. Chisholm, J. C. Gallucci, K. Phomphrai, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6717–6725.
- [94] K. Matsubara, C. Terata, H. Sekine, K. Yamatani, T. Harada, K. Eda, M. Dan, Y. Koga, M. Yasuniwa, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2012**, *50*, 957–966.
- [95] Y. Wang, W. Zhao, D. Liu, S. Li, X. Liu, D. Cui, X. Chen, *Organometallics* **2012**, *31*, 4182–4190.
- [96] a) M. Bouyahyi, N. Ajellal, E. Kirillov, C. M. Thomas, J.-F. Carpentier, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 1872–1883. b) T.-P.-A. Cao, A. Buchard, X. F. Le Goff, A. Auffrant, C. K. Williams, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 2157–2169.
- [97] W. Kaminsky, A. Funck, H. Hähnsen, *Dalton Trans.* **2009**, *41*, 9052–9057.
- [98] C. A. Wheaton, P. G. Hayes, B. J. Ireland, *Dalton Trans.* **2009**, *25*, 4832–4846.
- [99] Y. Sarazin, M. Schormann, M. Bochmann, *Organometallics* **2004**, *23*, 3296–3302.
- [100] S. Dagorne, F. LeBideau, R. Welter, S. Bellemin-Laponnaz, A. Maise-François, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 3202–3217.
- [101] H. E. Dyer, S. Huijser, A. D. Schwarz, C. Wang, R. Duchateau, P. Mountford, *Dalton Trans.* **2007**, *1*, 32–35.
- [102] S. Dagorne, M. Bouyahyi, J. Vergnaud, J.-F. Carpentier, *Organometallics* **2010**, *29*, 1865–1868.
- [103] a) Y. Sarazin, B. Liu, T. Roisnel, L. Maron, J.-F. Carpentier, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9069–9087. b) Y. Sarazin, V. Poirier, T. Roisnel, J.-F. Carpentier, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *22*, 3423–3428. c) M. G. Cushion, P. Mountford, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 2276–2278. d) B. Liu, V.

- Dorcet, L. Maron, J.-F. Carpentier, Y. Sarazin, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *18*, 3023–3031.
- [104] N. Emig, H. Nguyen, H. Krautscheid, R. Reau, J.-B. Cazaux, G. Bertrand, *Organometallics* **1998**, *17*, 3599–3608.
- [105] a) M. M. Ibrahim, C. P. Olmo, T. Tekeste, J. Seebacher, G. He, J. A. Maldonado Calvo, K. Böhmerle, G. Steinfeld, H. Brombacher, H. Vahrenkamp, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 7493–7502. b) L. E. Garner, H. Zhu, M. L. Hlavinka, J. R. Hagadorn, E. Y.-X. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14822–14823.
- [106] a) M. D. Hannant, M. Schormann, M. Bochmann, *Dalton Trans.* **2002**, *22*, 4071–4073. b) M. D. Hannant, M. Schormann, D. L. Hughes, M. Bochmann, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 1683–1691.
- [107] C. A. Wheaton, B. J. Ireland, P. G. Hayes, *Organometallics* **2009**, *28*, 1282–1285.
- [108] C. A. Wheaton, P. G. Hayes, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 3861–3869.
- [109] C. A. Wheaton, P. G. Hayes, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 8404–8406.
- [110] C. A. Wheaton, P. G. Hayes, *Catal. Sci. Technol.* **2012**, *2*, 125–138.
- [111] C. A. Wheaton, P. G. Hayes, *J. Organomet. Chem.* **2012**, *704*, 65–69.
- [112] P. Brignou, S. M. Guillaume, T. Roisnel, D. Bourissou, J.-F. Carpentier, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 9360–9370.
- [113] E. Piedra-Aroni, P. Brignou, A. Amgoune, S. M. Guillaume, J.-F. Carpentier, D. Bourissou, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 9828–9830.
- [114] C. Romain, V. Rosa, C. Fliedel, F. Bier, F. Hild, R. Welter, S. Dagherne, T. Avilés, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 3377–3379.
- [115] M. Stender, R. J. Wright, B. E. Eichler, J. Prust, M. M. Olmstead, H. W. Roesky, P. P. Power, *Dalton Trans.* **2001**, *23*, 3465–3469.
- [116] S. Schulz, T. Eisenmann, U. Westphal, S. Schmidt, U. Flörke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 216–220.
- [117] J. Prust, A. Stasch, W. Zheng, H. W. Roesky, E. Alexopoulos, I. Usón, D. Böhler, T. Schuchardt, *Organometallics* **2001**, *20*, 3825–3828.
- [118] N. B. M. Elmkacher, M. Rzaigui, F. Bouachir, *Acta Cryst. E* **2007**, *63*, 3075.
- [119] S. Schmidt, *Organozinkchemie–Von der Aktivierung kleiner Moleküle zu Mehrkernkomplexen*, Dissertation, Universität Duisburg-Essen, Essen **2011**.
- [120] I. Krossing, A. Reisinger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *10*, 1979–1989.
- [121] I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2066–2090, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2116–2142.
- [122] S. M. Ivanova, S. V. Ivanov, S. M. Miller, O. P. Anderson, K. A. Solntsev, S. H. Strauss, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3756–3757.
- [123] E. Bernhardt, M. Berkei, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 2009–2015.

- [124] A. Reisinger, N. Trapp, C. Knapp, D. Himmel, F. Breher, H. Rügger, I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 9505–9520.
- [125] S. Schulz, D. Schuchmann, I. Krossing, D. Himmel, D. Bläser, R. Boese, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5748–5751, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5859–5862.
- [126] S. Schmidt, S. Schulz, D. Bläser, R. Boese, M. Bolte, *Organometallics* **2010**, *29*, 6097–6103.
- [127] I. Kaljurand, A. Kütt, L. Sooväli, T. Rodima, V. Mäemets, I. Leito, I. A. Koppel, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 1019–1028.
- [128] a) R. J. Wehmschulte, L. Wojtas, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 11300–11302.  
b) C. Lichtenberg, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8101–8105, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 8225–8229.
- [129] a) J. Sun, L. Wang, S. Zhang, Z. Li, X. Zhang, W. Dai, R. Mori, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *256*, 295–300. b) F. Wang, C. Xu, Z. Li, C. Xia, J. Chen, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2014**, *385*, 133–140.
- [130] J. Börner, I. dos Santos Vieira, M. D. Jones, A. Döring, D. Kuckling, U. Flörke, S. Herres-Pawlis, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *28*, 4441–4456.
- [131] S. Herres-Pawlis, A. Neuba, O. Seewald, T. Seshadri, H. Egold, U. Flörke, G. Henkel, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, *22*, 4879–4890.
- [132] J. Börner, S. Herres-Pawlis, U. Flörke, K. Huber, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *36*, 5645–5651.
- [133] J. Börner, I. dos Santos Vieira, A. Pawlis, A. Döring, D. Kuckling, S. Herres-Pawlis, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 4507–4512.
- [134] J. Börner, U. Flörke, K. Huber, A. Döring, D. Kuckling, S. Herres-Pawlis, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 2362–2376.
- [135] J. Feldman, S. J. McLain, A. Parthasarathy, W. J. Marshall, J. C. Calabrese, S. D. Arthur, *Organometallics* **1997**, *16*, 1514–1516.
- [136] M. Tanabiki, Y. Sunada, H. Nagashima, *Organometallics* **2007**, *26*, 6055–6058.
- [137] a) V. T. Annibale, R. Tan, J. Janetzko, L. M. Lund, D. Song, *Inorganica Chimica Acta* **2012**, *380*, 308–321. b) K. Landolsi, P. Richard, F. Bouachir, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 513–518.
- [138] C.-H. Lin, H. Pan, V. N. Nesterov, M. G. Richmond, *J. Organomet. Chem.* **2013**, *748*, 56–62.
- [139] P. Degrée, P. Dubois, R. Jérôme, S. Jacobsen, H.G. Fritz, *Macromol. Symp.* **1999**, *144*, 289–302.
- [140] C. Scheiper, S. Schulz, C. Wölper, D. Bläser, J. Roll, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 1153–1159.
- [141] M. H. Chisholm, J. C. Gallucci, H. Zhen, J. C. Huffman, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5051–5054.
- [142] C.-H. Wang, C.-Y. Li, B.-H. Huang, C.-C. Lin, B.-T. Ko, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 10875–10884.

- [143] H.-Y. Chen, H.-Y. Tang, C.-C. Lin, *Macromolecules* **2006**, *39*, 3745–3752.
- [144] S. Song, X. Zhang, H. Ma, Y. Yang, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 3266–3277.
- [145] Y.-H. Tsai, C.-H. Lin, C.-C. Lin, B.-T. Ko, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2009**, *47*, 4927–4936.
- [146] Y. Huang, W. Wang, C.-C. Lin, M. P. Blake, L. Clark, A. D. Schwarz, P. Mountford, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 9313–9324.
- [147] D. J. Darensbourg, O. Karroonnirun, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 2360–2371.
- [148] C. Di Iulio, M. Middleton, G. Kociok-Köhn, M. D. Jones, A. L. Johnson, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *9*, 1541–1554.
- [149] H.-Y. Tang, H.-Y. Chen, J.-H. Huang, C.-C. Lin, *Macromolecules* **2007**, *40*, 8855–8860.
- [150] S. Doherty, R. J. Errington, N. Housley, W. Clegg, *Organometallics* **2004**, *23*, 2382–2388.
- [151] Y. Huang, W.-C. Hung, M.-Y. Liao, T.-E. Tsai, Y.-L. Peng, C.-C. Lin, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2009**, *47*, 2318–2329.
- [152] H.-J. Chuang, H.-L. Chen, B.-H. Huang, T.-E. Tsai, P.-L. Huang, T.-T. Liao, C.-C. Lin, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2013**, *51*, 1185–1196.
- [153] N. M. Rezayee, K. A. Gerling, A. L. Rheingold, J. M. Fritsch, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 5573–5586.
- [154] C. C. Roberts, B. R. Barnett, D. B. Green, J. M. Fritsch, *Organometallics* **2012**, *31*, 4133–4141.
- [155] K. A. Gerling, N. M. Rezayee, A. L. Rheingold, D. B. Green, J. M. Fritsch, *Dalton Trans* **2014**, *43*, 16498–16508.
- [156] D. Pugh, P. Marchand, I. P. Parkin, C. J. Carmalt, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 6385–6395.
- [157] D. Neculai, H. W. Roesky, A. M. Neculai, J. Magull, H. G. Schmidt, M. Noltemeyer, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *643-644*, 47–52.
- [158] D. F.-J. Piesik, S. Range, S. Harder, *Organometallics* **2008**, *27*, 6178–6187.
- [159] 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.
- [160] S. Schulz, R. Schäper, D. Bläser, C. Wölper, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 2102–2105.
- [161] F. Nederberg, E. F. Connor, M. Möller, T. Glauser, J.L. Hedrick, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2712–2715, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2784–2787.
- [162] C. Scheiper, D. Dittrich, C. Wölper, D. Bläser, J. Roll, S. Schulz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *13*, 2230–2240.
- [163] A. K. Sutar, T. Maharana, S. Dutta, C.-T. Chen, C.-C. Lin, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1724–1746.

- [164] L. Sipos, M. Zsuga, *J. Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem.* **1997**, *34*, 1269–1284.
- [165] Z. Liu, H.-X. Chen, D. Huang, Y. Zhang, Y.-M. Yao, *J. Organomet. Chem.* **2014**, *749*, 7–12.
- [166] M. Brehon, E. K. Cope, F. S. Mair, P. Nolan, J. E. O'Brien, R. G. Pritchard, D. J. Wilcock, *Dalton Trans.* **1997**, *19*, 3421–3425.
- [167] W.-L. Kong, Z.-Y. Chai, Z.-X. Wang, *Dalton Trans* **2014**, *43*, 14470–14480.
- [168] D. R. Moore, M. Cheng, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11911–11924.
- [169] M. Kröger, C. Folli, O. Walter, M. Döring, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 1908–1918.
- [170] R. C. Jeske, A. M. DiCiccio, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11330–11331.
- [171] G. B. Deacon, R. J. Phillips, *Coord. Chem. Rev.* **1980**, *33*, 227–250.
- [172] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 186–197.
- [173] a) F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, *12*, 1–19. b) A. G. Orpen, L. Brammer, F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, R. Taylor, *Dalton Trans.* **1989**, *12*, 1–83.
- [174] J. Park, S. Hong, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 6931–6943.
- [175] a) Z. F. Kanyo, L. R. Scolnick, D. E. Ash, D. W. Christianson, *Nature* **1996**, *383*, 554–557. b) A. C. Rosenzweig, C. A. Frederick, S. J. Lippard, R. Nordlund, *Nature* **1993**, *366*, 537–543.
- [176] H. Li, T. J. Marks, *Proc. Nat. Acad. Sci.* **2006**, *103*, 15295–15302.
- [177] A. Buchard, M. R. Kemper, K. G. Sandeman, C. K. Williams, *Chem. Commun.* **2010**, *47*, 212–214.
- [178] J. Intemann, J. Spielmann, P. Sirsch, S. Harder, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 8478–8489.
- [179] S. Sun, Q. Sun, B. Zhao, Y. Zhang, Q. Shen, Y. Yao, *Organometallics* **2013**, *32*, 1876–1881.
- [180] L. Li, C. Wu, D. Liu, S. Li, D. Cui, *Organometallics* **2013**, *32*, 3203–3209.
- [181] D. F.-J. Piesik, R. Stadler, S. Range, S. Harder, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *24*, 3569–3576.
- [182] C. Scheiper, C. Wölper, D. Bläser, J. Roll, S. Schulz, *Z. Naturforsch.* **2014**, *69b*, 1365–1374.
- [183] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, F. Enke, Stuttgart, Germany **1975**.
- [184] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme, Stuttgart, Germany **2005**.
- [185] H. Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie, (Eine Einführung)*, Wiley, Weinheim, Germany **2006**.

- [186] H. Günther, *NMR Spectroscopy, (Basic Principles, Concepts, and Applications in Chemistry)*, Wiley, Weinheim, Germany **2013**.
- [187] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, Germany **2009**.
- [188] G. Schwedt, *Analytische Chemie, (Grundlagen, Methoden und Praxis)*, Wiley, Weinheim, Germany **2001**.
- [189] M. Otto, *Analytische Chemie*, Wiley, Weinheim, Germany **2006**.
- [190] H. Günzler, H. U. Gremlich, *IR-Spektroskopie (Eine Einführung)*, Wiley, Weinheim, Germany **2003**.
- [191] G. Schwedt, C. Vogt, *Analytische Trennmethoden*, Wiley, Weinheim, Germany **2010**.
- [192] Top Spin v3.1, Bruker BioSpin Corporation, Billerica, Massachusetts, USA **2011**.
- [193] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Program for the Solution of Crystal Structures, University of Göttingen, Germany **1997**.
- [194] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement, University of Göttingen, Germany **1997**.
- [195] K. Brandenburg, Diamond v3.2i, Crystal Impact GbR, Bonn, Germany **2012**.
- [196] Bruker Optic GmbH, OPUS v6.5 Build 6 5 92 **2008**.
- [197] J. E. Mark (ED.), *Polymer Data Handbook*, Oxford University Press, Oxford, UK **1999**.
- [198] Polymer Standards Service GmbH, Software PSS WinGPC Unity (Build 5403) **2006**.
- [199] OriginLab Corporation, OriginPro 8 SR0, (v8.0724 (B724)), OriginLab Corporation, Northampton, USA **2007**.
- [200] I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 490–502.
- [201] H. Brands, R. Feuerhake, S. Koenig, I. Krossing, *J. Fluor. Chem.* **2001**, *112*, 83–90.
- [202] J. B. Lambert, S. Zhang, S. M. Ciro, *Organometallics* **1994**, *13*, 2430–2443.
- [203] M. Biyikal, K. Löhnwitz, N. Meyer, M. Dochnahl, P. W. Roesky, S. Blechert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *7*, 1070–1081.

## **6 Anhang**

### **6.1 Kristallstrukturdaten**

Alle bereits veröffentlichten Kristallstrukturen sind vollständig in der Datenbank Cambridge Structural Database (CSD) hinterlegt und können von da bezogen werden. Ausgewählte Kristallstrukturdaten dieser Dissertation und den daraus entstandenen Veröffentlichungen sind folgend aufgelistet.

6.1.1 [L<sup>1</sup>Zn<sup>+</sup>(dmap)<sub>2</sub>][Al(OC(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (2)

Empirical formula	C <sub>37</sub> H <sub>49</sub> N <sub>6</sub> Zn * C <sub>16</sub> AlF <sub>36</sub> O <sub>4</sub>
Formula weight	1610.33 Da
Density (calculated)	1.676 g cm <sup>-3</sup>
<i>F</i> (000)	3232
Temperature	100(1) K
Crystal size	0.32 x 0.26 x 0.18 mm
Crystal color	colourless
Crystal description	block
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 13.7265(3) Å <i>α</i> = 90° <i>b</i> = 23.7765(5) Å <i>β</i> = 107.2980(10)° <i>c</i> = 20.4753(5) Å <i>γ</i> = 90°
Volume	6380.2(2) Å <sup>3</sup>
<i>Z</i>	4
Cell measurement reflections used	36438
Cell measurement theta min/max	2.25° to 28.50°
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	1.35° to 28.59°
Completeness to theta = 28.59°	98.8 %
Index ranges	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 18, -31 ≤ <i>k</i> ≤ 31, -27 ≤ <i>l</i> ≤ 27
Computing data reduction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Absorption coefficient	0.554 mm <sup>-1</sup>
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Empirical absorption correction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Max. / min. transmission	0.75 / 0.67
<i>R</i> <sub>(merg)</sub> before/after correction	0.0494 / 0.0437
Computing structure solution	Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/4/(c) 2008
Computing structure refinement	Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/4/(c) 2008
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Reflections collected	89530
Independent reflections	16119 [ <i>R</i> <sub>(int)</sub> = 0.0326]
Data / restraints / parameters	12935 / 0 / 1018
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.020
Weighting details	<i>w</i> = 1/[σ <sup>2</sup> ( <i>F</i> <i>o</i> <sup>2</sup> ) + (0.0603* <i>P</i> ) <sup>2</sup> + 6.9734* <i>P</i> ] where <i>P</i> = ( <i>F</i> <i>o</i> <sup>2</sup> + 2 <i>F</i> <i>c</i> <sup>2</sup> )/3
Final <i>R</i> indices [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0440, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1119
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0596, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1237
Largest diff. peak and hole	1.282 and -0.682 eÅ <sup>-3</sup>
Treatment of hydrogen atoms	
Riding model on idealized geometries with the 1.2 fold isotropic displacement parameters of the equivalent U <sub>ij</sub> 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 <sub>ij</sub> of the corresponding carbon atom. Disorder Methylperfluoride groups C(92-94) disordered over two sites with occupancies factor 0.7 and 0.3 together with the fluoride atoms.	
Comment	
The highest peaks of residual electron density still indicate severe disorder of fluorine atoms which could not be resolved.	

6.1.2 [L<sup>2</sup>Zn<sup>+</sup>(t-BuPy)<sub>2</sub>][Al(OC(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (3)

Empirical formula	C <sub>63.09</sub> H <sub>67.16</sub> Al Cl <sub>0.16</sub> F <sub>36</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Zn
Formula weight	1727.56 Da
Density (calculated)	1.550 g cm <sup>-3</sup>
F(000)	7004
Temperature	100(1) K
Crystal size	0.30 x 0.25 x 0.07 mm
Crystal color	colourless
Crystal description	tablet
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	orthorhombic
Space group	<i>Pbca</i>
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 23.2213(7) Å <i>α</i> = 90° <i>b</i> = 20.5324(6) Å <i>β</i> = 90° <i>c</i> = 31.0581(9) Å <i>γ</i> = 90°
Volume	14808.2(8) Å <sup>3</sup>
Z	8
Cell measurement reflections used	9859
Cell measurement theta min/max	2.54° to 27.52°
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	1.48° to 24.71°
Completeness to theta = 24.71°	100.0 %
Index ranges	-27<= <i>h</i> <=27, -24<= <i>k</i> <=24, -36<= <i>l</i> <=36
Computing data reduction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Absorption coefficient	0.488 mm <sup>-1</sup>
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Empirical absorption correction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Max. / min. transmission	0.7457 / 0.6020
R(merg) before/after correction	0.0632 / 0.0488
Computing structure solution	Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/4/(c) 2008
Computing structure refinement	Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/4/(c) 2008
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Reflections collected	111316
Independent reflections	12637 [ <i>R</i> (int) = 0.0651]
Data / restraints / parameters	8552 / 1059 / 1001
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.052
Weighting details	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0404*P)^2 + 56.8220*P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Final R indices [ <i>I</i> >2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> 1 = 0.0508, <i>wR</i> 2 = 0.1108
R indices (all data)	<i>R</i> 1 = 0.0948, <i>wR</i> 2 = 0.1407
Largest diff. peak and hole	0.860 and -0.811 eÅ <sup>-3</sup>
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.	
Disorder	
The C(CF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> group bound to O3 was modeled as disorder over two sites. The residual electron density however, suggest further disorder components which could not be modelled successfully, and disorder of further parts of the anion. The dichloromethane atom sites are only occupied by about 10%.	

6.1.3 [L<sup>2</sup>Zn<sup>+</sup>(dmap)<sub>2</sub>][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (4)

Empirical formula	C <sub>43</sub> H <sub>61</sub> N <sub>6</sub> Zn, C <sub>24</sub> B F <sub>20</sub> , C H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
Formula weight	1491.32 Da
Density (calculated)	1.476 g cm <sup>-3</sup>
<i>F</i> (000)	1524
Temperature	100(1) K
Crystal size	0.33 x 0.18 x 0.13 mm
Crystal color	colourless
Crystal description	block
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	triclinic
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 12.7348(3) Å $\alpha$ = 65.7970(10)° <i>b</i> = 16.5546(4) Å $\beta$ = 75.9020(10)° <i>c</i> = 17.9992(4) Å $\gamma$ = 84.9610(10)°
Volume	3356.48(14) Å <sup>3</sup>
<i>Z</i>	2
Cell measurement reflections used	38988
Cell measurement theta min/max	2.30° to 28.07°
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	1.65° to 28.11°
Completeness to theta = 28.11°	97.5 %
Index ranges	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16, -21 ≤ <i>k</i> ≤ 21, -22 ≤ <i>l</i> ≤ 23
Computing data reduction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Absorption coefficient	0.548 mm <sup>-1</sup>
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Empirical absorption correction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Max. / min. transmission	0.75 / 0.68
<i>R</i> <sub>(merg)</sub> before/after correction	0.0472 / 0.0319
Computing structure solution	Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/4/(c) 2008
Computing structure refinement	Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/4/(c) 2008
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Reflections collected	66800
Independent reflections	15951 [ <i>R</i> <sub>(int)</sub> = 0.0228]
Data / restraints / parameters	13125 / 0 / 883
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.043
Weighting details	$w = 1/[\sigma^2(Fo^2) + (0.0684 * P)^2 + 4.2596 * P]$ where $P = (Fo^2 + 2Fc^2)/3$
Final <i>R</i> indices [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0483, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1267
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0627, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1376
Largest diff. peak and hole	1.097 and -1.566 eÅ <sup>-3</sup>
Treatment of hydrogen atoms	
Riding model on idealized geometries with the 1.2 fold isotropic displacement parameters of the equivalent U <sub>ij</sub> 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 <sub>ij</sub> of the corresponding carbon atom.	

6.1.4 [L<sup>2</sup>Zn<sup>+</sup>(t-BuPy)<sub>2</sub>][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (5)

Empirical formula	C <sub>47</sub> H <sub>67</sub> N <sub>4</sub> Zn, C <sub>24</sub> B F <sub>20</sub> , C H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
Formula weight	1517.39 Da
Density (calculated)	1.406 g cm <sup>-3</sup>
<i>F</i> (000)	3112
Temperature	100(1) K
Crystal size	0.38 x 0.33 x 0.25 mm
Crystal color	colourless
Crystal description	block
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 13.2455(2) Å <i>α</i> = 90° <i>b</i> = 25.5145(5) Å <i>β</i> = 105.598 (1)° <i>c</i> = 22.0286(4) Å <i>γ</i> = 90°
Volume	7170.4(2) Å <sup>3</sup>
<i>Z</i>	4
Cell measurement reflections used	52148
Cell measurement theta min/max	2.26° to 29.19°
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	1.78° to 29.22°
Completeness to theta = 29.22°	99.5 %
Index ranges	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 18, -34 ≤ <i>k</i> ≤ 34, -30 ≤ <i>l</i> ≤ 30
Computing data reduction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Absorption coefficient	0.513 mm <sup>-1</sup>
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Empirical absorption correction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Max. / min. transmission	0.75 / 0.65
<i>R</i> <sub>(merg)</sub> before/after correction	0.0679 / 0.0303
Computing structure solution	Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/4/(c) 2008
Computing structure refinement	Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/4/(c) 2008
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Reflections collected	108166
Independent reflections	19351 [ <i>R</i> <sub>(int)</sub> = 0.0258]
Data / restraints / parameters	15998 / 0 / 901
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.087
Weighting details	<i>w</i> = 1/[σ <sup>2</sup> ( <i>F</i> <sub>o</sub> <sup>2</sup> ) + (0.0701 * <i>P</i> ) <sup>2</sup> + 4.5652 * <i>P</i> ] where <i>P</i> = ( <i>F</i> <sub>o</sub> <sup>2</sup> + 2 <i>F</i> <sub>c</sub> <sup>2</sup> )/3
Final <i>R</i> indices [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0445, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1220
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0547, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1290
Largest diff. peak and hole	1.905 (1.05 Å from CL2) and -1.082 eÅ <sup>-3</sup>
Treatment of hydrogen atoms	
Riding model on idealized geometries with the 1.2 fold isotropic displacement parameters of the equivalent U <sub>ij</sub> 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 <sub>ij</sub> of the corresponding carbon atom.	
Comment	The refinement was performed with solvent-free reflection data following PLATON/squeeze run. A refinement of the untreated reflection data set produces several peaks with 2.5 - 7.5 e/Å <sup>3</sup> corresponding to highly disordered dichloromethane molecule. The peaks attributed to two chlorine and one carbon atoms over two sites with occupancies factor 0.5 result in <i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0783. The SQUEEZE refinement revealed voids with total volume of 474 Å <sup>3</sup> at the positions 0.285 0.370 0.165; 0.285 0.130 0.665; 0.715 0.870 0.335 and 0.715 0.630 0.835 corresponding to 119 Å <sup>3</sup> each. Reference: Spek, A.L. (1990), Acta Cryst. A46, C-34

6.1.5 [L<sup>1</sup>ZnMe] (6)

Empirical formula	C <sub>24</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> Zn
Formula weight	413.89 Da
Density (calculated)	1.190 g cm <sup>-3</sup>
<i>F</i> (000)	1760
Temperature	180(1) K
Crystal size	0.38 x 0.32 x 0.23 mm
Crystal color	colourless
Crystal description	block
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 8.8277(10) Å $\alpha = 90^\circ$ <i>b</i> = 32.260(4) Å $\beta = 104.955(4)^\circ$ <i>c</i> = 16.7973(18) Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	4621.6(9) Å <sup>3</sup>
<i>Z</i>	8
Cell measurement reflections used	32065
Cell measurement theta min/max	2.27° to 28.19°
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	1.40° to 28.38°
Completeness to theta = 28.38°	98.9 %
Index ranges	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -42 ≤ <i>k</i> ≤ 42, -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22
Computing data reduction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Absorption coefficient	1.072 mm <sup>-1</sup>
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Empirical absorption correction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Max. / min. transmission	0.75 / 0.52
<i>R</i> <sub>(merg)</sub> before/after correction	0.1063 / 0.0442
Computing structure solution	Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/4/(c) 2008
Computing structure refinement	Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/4/(c) 2008
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Reflections collected	71621
Independent reflections	11467 [ <i>R</i> <sub>(int)</sub> = 0.0313]
Data / restraints / parameters	9681 / 0 / 487
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.099
Weighting details	$w = 1/[\sigma^2 (Fo^2) + (0.0372 * P)^2 + 3.2435 * P]$ where $P = (Fo^2 + 2Fc^2) / 3$
Final <i>R</i> indices [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0400, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0923
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0508, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0969
Largest diff. peak and hole	0.381 and -0.541 eÅ <sup>-3</sup>
Treatment of hydrogen atoms	
Riding model on idealized geometries with the 1.2 fold isotropic displacement parameters of the equivalent U <sub>ij</sub> 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 <sub>ij</sub> of the corresponding carbon atom.	

6.1.6 [L<sup>1</sup>Zn(*t*-BuPy)Cl] (7)

Empirical formula	C <sub>32</sub> H <sub>42</sub> Cl N <sub>3</sub> Zn
Formula weight	569.51 Da
Density (calculated)	1.257 g cm <sup>-3</sup>
<i>F</i> (000)	604
Temperature	100(1) K
Crystal size	0.38 x 0.12 x 0.08 mm
Crystal color	colourless
Crystal description	rod
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	triclinic
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 7.9599(2) Å $\alpha$ = 109.169 (1)° <i>b</i> = 12.2162(3) Å $\beta$ = 93.783 (1)° <i>c</i> = 16.4476(4) Å $\gamma$ = 92.229 (1)°
Volume	1504.28(6) Å <sup>3</sup>
<i>Z</i>	2
Cell measurement reflections used	21324
Cell measurement theta min/max	2.53° to 28.92°
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	1.77° to 28.96°
Completeness to theta = 28.96°	98.0 %
Index ranges	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10, -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22
Computing data reduction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Absorption coefficient	0.929 mm <sup>-1</sup>
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Empirical absorption correction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Max. / min. transmission	0.75 / 0.65
<i>R</i> <sub>(merg)</sub> before/after correction	0.0802 / 0.0340
Computing structure solution	Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/4/(c) 2008
Computing structure refinement	Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/4/(c) 2008
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Reflections collected	43585
Independent reflections	7808 [ <i>R</i> <sub>(int)</sub> = 0.0284]
Data / restraints / parameters	6714 / 0 / 334
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.036
Weighting details	$w = 1/[\sigma^2 (Fo^2) + (0.0343 * P)^2 + 0.7934 * P]$ where $P = (Fo^2 + 2Fc^2)/3$
Final <i>R</i> indices [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0282, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0678
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0382, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0727
Largest diff. peak and hole	0.430 and -0.316 eÅ <sup>-3</sup>
Treatment of hydrogen atoms	
Riding model on idealized geometries with the 1.2 fold isotropic displacement parameters of the equivalent U <sub>ij</sub> 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 <sub>ij</sub> of the corresponding carbon atom.	

6.1.7 [L<sup>2</sup>Zn(dmap)Me] (8)

Empirical formula	C <sub>37</sub> H <sub>54</sub> N <sub>4</sub> Zn * 3(C H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )
Formula weight	874.99 Da
Density (calculated)	1.317 g cm <sup>-3</sup>
<i>F</i> (000)	920
Temperature	100(1) K
Crystal size	0.37 x 0.12 x 0.10 mm
Crystal color	colourless
Crystal description	needle
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	triclinic
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 9.2948(3) Å $\alpha$ = 104.079(2)° <i>b</i> = 12.2388(4) Å $\beta$ = 102.4820(10)° <i>c</i> = 20.7088(7) Å $\gamma$ = 95.013(2)°
Volume	2206.50(13) Å <sup>3</sup>
<i>Z</i>	2
Cell measurement reflections used	21357
Cell measurement theta min/max	2.25° to 28.60°
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	1.73° to 28.66°
Completeness to theta = 28.66°	96.4 %
Index ranges	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -27 ≤ <i>l</i> ≤ 27
Computing data reduction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Absorption coefficient	0.952 mm <sup>-1</sup>
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Empirical absorption correction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Max. / min. transmission	0.75 / 0.57
<i>R</i> <sub>(merg)</sub> before/after correction	0.0720 / 0.0397
Computing structure solution	Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/4/(c) 2008
Computing structure refinement	Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/4/(c) 2008
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Reflections collected	42837
Independent reflections	10961 [ <i>R</i> <sub>(int)</sub> = 0.0332]
Data / restraints / parameters	8739 / 0 / 460
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.050
Weighting details	$w = 1/[\sigma^2(Fo^2) + (0.071 * P)^2 + 4.3713 * P]$ where $P = (Fo^2 + 2Fc^2)/3$
Final <i>R</i> indices [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0538, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1365
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0737, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1494
Largest diff. peak and hole	1.675 and -1.260 eÅ <sup>-3</sup>
Treatment of hydrogen atoms	
Riding model on idealized geometries with the 1.2 fold isotropic displacement parameters of the equivalent U <sub>ij</sub> 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 <sub>ij</sub> of the corresponding carbon atom.	
Comment	
The ADP's of C(40), Cl(5,6) indicate severe disorder which could not be resolved. Consequently atom distances given for these atoms have no significance.	

6.1.8 [L<sup>2</sup>Zn(*t*-BuPy)Me] (9)

Empirical formula	C <sub>39</sub> H <sub>57</sub> N <sub>3</sub> Zn * C H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
Formula weight	718.17 Da
Density (calculated)	1.203 g cm <sup>-3</sup>
<i>F</i> (000)	1536
Temperature	100(1) K
Crystal size	0.37 x 0.32 x 0.23 mm
Crystal color	colourless
Crystal description	block
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 16.7558(10) Å $\alpha = 90^\circ$ <i>b</i> = 13.5456(8) Å $\beta = 101.587(2)^\circ$ <i>c</i> = 17.8375(10) Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	3966.0(4) Å <sup>3</sup>
<i>Z</i>	4
Cell measurement reflections used	24406
Cell measurement theta min/max	2.39° to 29.85°
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	1.87° to 29.96°
Completeness to theta = 29.96°	99.1 %
Index ranges	-23 ≤ <i>h</i> ≤ 22, -19 ≤ <i>k</i> ≤ 17, -25 ≤ <i>l</i> ≤ 22
Computing data reduction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Absorption coefficient	0.784 mm <sup>-1</sup>
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Empirical absorption correction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Max. / min. transmission	0.75 / 0.67
<i>R</i> <sub>(merg)</sub> before/after correction	0.0357/ 0.0275
Computing structure solution	Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/4/(c) 2008
Computing structure refinement	Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/4/(c) 2008
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Reflections collected	50562
Independent reflections	11425 [ <i>R</i> <sub>(int)</sub> = 0.0234]
Data / restraints / parameters	9406 / 0 / 415
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.034
Weighting details	$w = 1/[\sigma^2 (Fo^2) + (0.0496 * P)^2 + 1.8481 * P]$ where $P = (Fo^2 + 2Fc^2)/3$
Final <i>R</i> indices [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0326, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0845
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0452, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0928
Largest diff. peak and hole	0.885 and -0.736 eÅ <sup>-3</sup>
Treatment of hydrogen atoms	
Riding model on idealized geometries with the 1.2 fold isotropic displacement parameters of the equivalent U <sub>ij</sub> 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 <sub>ij</sub> of the corresponding carbon atom.	

6.1.9 [HL<sup>1</sup>ZnCl<sub>2</sub>] (10a)

Empirical formula	C <sub>25</sub> H <sub>32</sub> Cl <sub>8</sub> N <sub>2</sub> Zn	
Formula weight	709.52 Da	
Density (calculated)	1.502 g cm <sup>-3</sup>	
F(000)	1448	
Temperature	100(1) K	
Crystal size	0.5 x 0.5 x 0.45 mm	
Crystal color	colourless	
Crystal description	prism	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	monoclinic	
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 13.3781(8) Å	$\alpha = 90^\circ$
	<i>b</i> = 13.2265(8) Å	$\beta = 101.614(3)^\circ$
	<i>c</i> = 18.1080(12) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	3138.5(3) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Cell measurement reflections used	9688	
Cell measurement theta min/max	3.39° to 35.8°	
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	2.32° to 36.24°	
Completeness to theta = 31.00°	99.8 %	
Index ranges	-21 ≤ <i>h</i> ≤ 20, -21 ≤ <i>k</i> ≤ 21, -28 ≤ <i>l</i> ≤ 29	
Computing data reduction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009	
Absorption coefficient	1.482 mm <sup>-1</sup>	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Empirical absorption correction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009	
Max. / min. transmission	0.75 / 0.66	
R <sub>(merg)</sub> before/after correction	0.0456 / 0.0338	
Computing structure solution	Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/4/(c) 2008	
Computing structure refinement	Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/4/(c) 2008	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Reflections collected	70900	
Independent reflections	14035 [ <i>R</i> <sub>(int)</sub> = 0.0210]	
Data / restraints / parameters	12527 / 0 / 333	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.031	
Weighting details	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0338 * P)^2 + 1.0794 * P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
Final R indices [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0241, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0634	
R indices (all data)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0290, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0661	
Largest diff. peak and hole	1.218 and -0.801 eÅ <sup>-3</sup>	
Treatment of hydrogen atoms		
Riding model on idealized geometries with the 1.2 fold isotropic displacement parameters of the equivalent U <sub>ij</sub> 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 <sub>ij</sub> of the corresponding carbon atom.		

6.1.10 [HL<sup>2</sup>ZnCl<sub>2</sub>] (10b)

Empirical formula	C <sub>29</sub> H <sub>42</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Zn
Formula weight	554.91 Da
Density (calculated)	1.221 g cm <sup>-3</sup>
F(000)	1176
Temperature	100(1) K
Crystal size	0.362 x 0.279 x 0.138 mm
Crystal color	colourless
Crystal description	plate
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 13.3723(7) Å <i>α</i> = 90° <i>b</i> = 16.1334(8) Å <i>β</i> = 110.875(2)° <i>c</i> = 14.9812(7) Å <i>γ</i> = 90°
Volume	3019.9(3) Å <sup>3</sup>
Z	4
Cell measurement reflections used	9590
Cell measurement theta min/max	2.78° to 33.09°
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	1.926° to 33.197°
Completeness to theta = 25.242°	100.0 %
Index ranges	-20 ≤ <i>h</i> ≤ 20, -24 ≤ <i>k</i> ≤ 24, -21 ≤ <i>l</i> ≤ 23
Computing data reduction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Absorption coefficient	1.009 mm <sup>-1</sup>
Absorption correction	Integration
Empirical absorption correction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Max. / min. transmission	1.0 / 0.8721
R <sub>(merg)</sub> before/after correction	0.0592 / 0.0392
Computing structure solution	Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/4/(c) 2008
Computing structure refinement	Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/4/(c) 2008
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Reflections collected	136502
Independent reflections	11549 [ <i>R</i> <sub>(int)</sub> = 0.0285]
Data / restraints / parameters	9658 / 0 / 317
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.022
Weighting details	$w = 1/[\sigma^2 (F_o^2) + (0.0389P)^2 + 1.4585P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Final R indices [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0304, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0759
R indices (all data)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0420, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0827
Absolute structure details	Flack H.D., Acta Cryst. A39 (1983) 876-881 Absolute structure cannot be determined reliably
Largest diff. peak and hole	0.938 and -0.500 eÅ <sup>-3</sup>
Treatment of hydrogen atoms	
Riding model on idealized geometries with the 1.2 fold isotropic displacement parameters of the equivalent U <sub>ij</sub> 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 <sub>ij</sub> of the corresponding carbon atom.	

6.1.11 [L<sup>3</sup>ZnMe] (11)

Empirical formula	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O Zn
Formula weight	263.67 Da
Density (calculated)	1.327 g cm <sup>-3</sup>
<i>F</i> (000)	560
Temperature	180(1) K
Crystal size	0.400 x 0.250 x 0.150 mm
Crystal color	colourless
Crystal description	tablet
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 7.6269(4) Å $\alpha = 90^\circ$ <i>b</i> = 12.9044(7) Å $\beta = 97.591(2)^\circ$ <i>c</i> = 13.5247(7) Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	1319.44(12) Å <sup>3</sup>
<i>Z</i>	4
Cell measurement reflections used	9809
Cell measurement theta min/max	2.69° to 32.4°
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	2.191° to 33.119°
Completeness to theta = 30.000°	99.9 %
Index ranges	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -19 ≤ <i>k</i> ≤ 19, -19 ≤ <i>l</i> ≤ 20
Computing data reduction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Absorption coefficient	1.841 mm <sup>-1</sup>
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Empirical absorption correction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Max. / min. transmission	0.75 / 0.56
<i>R</i> <sub>(merg)</sub> before/after correction	0.0554 / 0.0312
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> <sup>2</sup>
Reflections collected	30806
Independent reflections	4661 [ <i>R</i> <sub>(int)</sub> = 0.0240]
Data / restraints / parameters	4086 / 0 / 141
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.051
Weighting details	$w = 1/[\sigma^2 (Fo^2) + (0.0294 * P)^2 + 0.2681 * P]$ where $P = (Fo^2 + 2Fc^2)/3$
Final <i>R</i> indices [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0203, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0557
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0254, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0578
Largest diff. peak and hole	0.365 and -0.297 eÅ <sup>-3</sup>
Treatment of hydrogen atoms	
Riding model on idealized geometries with the 1.2 fold isotropic displacement parameters of the equivalent U <sub>ij</sub> 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 <sub>ij</sub> of the corresponding carbon atom.	

6.1.12 [L<sup>3</sup>ZnEt] (12)

Empirical formula	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O Zn
Formula weight	277.70 Da
Density (calculated)	1.310 g cm <sup>-3</sup>
<i>F</i> (000)	592
Temperature	180(1) K
Crystal size	0.380 x 0.320 x 0.220 mm
Crystal color	colourless
Crystal description	block
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 9.6644(8) Å <i>α</i> = 90° <i>b</i> = 10.9529(9) Å <i>β</i> = 102.587(3)° <i>c</i> = 13.6327(12) Å <i>γ</i> = 90°
Volume	1408.4(2) Å <sup>3</sup>
<i>Z</i>	4
Cell measurement reflections used	15885
Cell measurement theta min/max	2.85° to 29.64°
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	2.159° to 29.675°
Completeness to theta = 25.242°	99.5 %
Index ranges	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -11 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18
Computing data reduction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Absorption coefficient	1.728 mm <sup>-1</sup>
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Empirical absorption correction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Max. / min. transmission	0.75 / 0.49
<i>R</i> <sub>(merg)</sub> before/after correction	0.0808 / 0.0381
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> <sup>2</sup>
Reflections collected	23415
Independent reflections	3965 [ <i>R</i> <sub>(int)</sub> = 0.0277]
Data / restraints / parameters	3579 / 0 / 145
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.051
Weighting details	$w = 1/[\sigma^2 (Fo^2) + (0.027*P)^2 + 0.3526*P]$ where $P = (Fo^2 + 2Fc^2)/3$
Final <i>R</i> indices [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0197, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0524
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0235, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0551
Largest diff. peak and hole	0.300 and -0.230 eÅ <sup>-3</sup>
Treatment of hydrogen atoms	
Riding model on idealized geometries with the 1.2 fold isotropic displacement parameters of the equivalent U <sub>ij</sub> 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 <sub>ij</sub> of the corresponding carbon atom.	

6.1.13 [L<sup>3</sup>ZnCl] (13)

Empirical formula	C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> Cl N <sub>2</sub> O Zn
Formula weight	284.09 Da
Density (calculated)	1.462 g cm <sup>-3</sup>
<i>F</i> (000)	592
Temperature	180(1) K
Crystal size	0.450 x 0.300 x 0.200 mm
Crystal color	colourless
Crystal description	prism
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 7.4600(4) Å <i>α</i> = 90° <i>b</i> = 12.7923(7) Å <i>β</i> = 95.655(3)° <i>c</i> = 13.5904(8) Å <i>γ</i> = 90°
Volume	1290.63(12) Å <sup>3</sup>
<i>Z</i>	4
Cell measurement reflections used	9939
Cell measurement theta min/max	2.74° to 33.19°
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	2.191° to 33.233°
Completeness to theta = 25.242°	99.8 %
Index ranges	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 10, -19 ≤ <i>k</i> ≤ 19, -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20
Computing data reduction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Absorption coefficient	2.088 mm <sup>-1</sup>
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> <sub>(merg)</sub> before/after correction	0.0554 / 0.0318
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> <sup>2</sup>
Reflections collected	20290
Independent reflections	4942 [ <i>R</i> <sub>(int)</sub> = 0.0226]
Data / restraints / parameters	4434 / 0 / 136
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.024
Weighting details	<i>w</i> = 1/[σ <sup>2</sup> ( <i>F</i> <i>o</i> <sup>2</sup> ) + (0.0271* <i>P</i> ) <sup>2</sup> + 0.3191* <i>P</i> ] where <i>P</i> = ( <i>F</i> <i>o</i> <sup>2</sup> + 2 <i>F</i> <i>c</i> <sup>2</sup> )/3
Final <i>R</i> indices [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0204, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0542
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0248, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0562
Largest diff. peak and hole	0.402 and -0.342 eÅ <sup>-3</sup>
Treatment of hydrogen atoms	
Riding model on idealized geometries with the 1.2 fold isotropic displacement parameters of the equivalent U <sub>ij</sub> 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 <sub>ij</sub> of the corresponding carbon atom.	

6.1.14 [L<sup>4</sup>Zn(dmap)Et] (17)

Empirical formula	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> N <sub>4</sub> O Zn
Formula weight	385.84 Da
Density (calculated)	1.243 g cm <sup>-3</sup>
<i>F</i> (000)	1648
Temperature	180(1) K
Crystal size	0.380 x 0.120 x 0.080 mm
Crystal color	yellow
Crystal description	rod
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 30.608(2) Å $\alpha = 90^\circ$ <i>b</i> = 8.3830(6) Å $\beta = 93.993(3)^\circ$ <i>c</i> = 16.1146(12) Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	4124.8(5) Å <sup>3</sup>
<i>Z</i>	8
Cell measurement reflections used	9893
Cell measurement theta min/max	2.50° to 25.85°
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	2.001° to 25.969°
Completeness to theta = 25.242°	99.7 %
Index ranges	-37 ≤ <i>h</i> ≤ 37, -10 ≤ <i>k</i> ≤ 10, -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19
Computing data reduction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Absorption coefficient	1.202 mm <sup>-1</sup>
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Empirical absorption correction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Max. / min. transmission	0.75 / 0.66
<i>R</i> <sub>(merg)</sub> before/after correction	0.0775 / 0.0509
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> <sup>2</sup>
Reflections collected	40363
Independent reflections	8017 [ <i>R</i> <sub>(int)</sub> = 0.0467]
Data / restraints / parameters	4968 / 0 / 433
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.015
Weighting details	$w = 1/[\sigma^2 (Fo^2) + (0.0411 * P)^2 + 3.4529 * P]$ where $P = (Fo^2 + 2Fc^2)/3$
Final <i>R</i> indices [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0470, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0935
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0963, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1101
Largest diff. peak and hole	0.632 and -0.372 eÅ <sup>-3</sup>
Treatment of hydrogen atoms	
Riding model on idealized geometries with the 1.2 fold isotropic displacement parameters of the equivalent U <sub>ij</sub> 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 <sub>ij</sub> of the corresponding carbon atom.	

6.1.15 [L<sup>4</sup>ZnCl] (18)

Empirical formula	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Zn <sub>2</sub> , 3(CHCl <sub>3</sub> )
Formula weight	898.23 Da
Density (calculated)	1.647 g cm <sup>-3</sup>
<i>F</i> (000)	1816
Temperature	100(1) K
Crystal size	0.380 x 0.350 x 0.320 mm
Crystal color	brown
Crystal description	block
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 10.6351(5) Å <i>α</i> = 90° <i>b</i> = 23.2845(11) Å <i>β</i> = 109.669(2)° <i>c</i> = 15.5326(7) Å <i>γ</i> = 90°
Volume	3622.0(3) Å <sup>3</sup>
<i>Z</i>	4
Cell measurement reflections used	30883
Cell measurement theta min/max	2.22° to 29.23°
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	1.644° to 29.243°
Completeness to theta = 25.242°	99.5 %
Index ranges	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14, -31 ≤ <i>k</i> ≤ 31, -21 ≤ <i>l</i> ≤ 21
Computing data reduction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Absorption coefficient	2.163 mm <sup>-1</sup>
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Empirical absorption correction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Max. / min. transmission	0.75 / 0.60
<i>R</i> <sub>(merg)</sub> before/after correction	0.0509 / 0.0320
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> <sup>2</sup>
Reflections collected	51792
Independent reflections	9711 [ <i>R</i> <sub>(int)</sub> = 0.0204]
Data / restraints / parameters	8805 / 0 / 361
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.110
Weighting details	$w = 1/[\sigma^2 (Fo^2) + (0.0224 * P)^2 + 4.231 * P]$ where $P = (Fo^2 + 2Fc^2)/3$
Final <i>R</i> indices [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0265, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0616
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0317, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0644
Largest diff. peak and hole	0.859 and -0.661 eÅ <sup>-3</sup>
Treatment of hydrogen atoms	
Riding model on idealized geometries with the 1.2 fold isotropic displacement parameters of the equivalent U <sub>ij</sub> 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 <sub>ij</sub> of the corresponding carbon atom.	

6.1.16 [L<sup>5</sup>ZnEt] (20)

Empirical formula	C <sub>38</sub> H <sub>58</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Zn <sub>2</sub>
Formula weight	705.60 Da
Density (calculated)	1.263 g cm <sup>-3</sup>
F(000)	376
Temperature	180(1) K
Crystal size	0.500 x 0.470 x 0.380 mm
Crystal color	colourless
Crystal description	block
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	triclinic
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 8.3250(12) Å $\alpha$ = 78.467(4)° <i>b</i> = 9.8754(14) Å $\beta$ = 82.014(5)° <i>c</i> = 11.6288(17) Å $\gamma$ = 87.283(5)°
Volume	927.5(2) Å <sup>3</sup>
Z	1
Cell measurement reflections used	31613
Cell measurement theta min/max	2.86° to 30.52°
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	2.860° to 30.594°
Completeness to theta = 25.242°	99.8 %
Index ranges	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14, -16 ≤ <i>l</i> ≤ 16
Computing data reduction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Absorption coefficient	1.326 mm <sup>-1</sup>
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Empirical absorption correction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Max. / min. transmission	0.75 / 0.58
R <sub>(merg)</sub> before/after correction	0.0727 / 0.355
Computing structure solution	Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/4/(c) 2008
Computing structure refinement	Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/4/(c) 2008
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Reflections collected	44168
Independent reflections	5626 [ <i>R</i> <sub>(int)</sub> = 0.0254]
Data / restraints / parameters	5170 / 0 / 226
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.061
Weighting details	$w = 1/[\sigma^2(Fo^2) + (0.0357 * P)^2 + 0.3255 * P]$ where $P = (Fo^2 + 2Fc^2)/3$
Final R indices [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0250, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0673
R indices (all data)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0292, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0718
Largest diff. peak and hole	0.375 and -0.245 eÅ <sup>-3</sup>
Treatment of hydrogen atoms	
Riding model on idealized geometries with the 1.2 fold isotropic displacement parameters of the equivalent U <sub>ij</sub> 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 <sub>ij</sub> of the corresponding carbon atom.	

6.1.17[L<sup>4</sup>Li] (22)

Empirical formula	C <sub>27</sub> H <sub>51</sub> Li <sub>3</sub> N <sub>6</sub> O <sub>3</sub>
Formula weight	528.55 Da
Density (calculated)	1.099 g cm <sup>-3</sup>
<i>F</i> (000)	576
Temperature	100(1) K
Crystal size	0.340 x 0.320 x 0.250 mm
Crystal color	orange
Crystal description	block
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	triclinic
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 9.1378(2) Å $\alpha$ = 84.1030(10)° <i>b</i> = 10.2062(2) Å $\beta$ = 78.1510(10)° <i>c</i> = 17.9596(3) Å $\gamma$ = 77.5200(10)°
Volume	1597.54(5) Å <sup>3</sup>
<i>Z</i>	2
Cell measurement reflections used	30287
Cell measurement theta min/max	2.29° to 32.05°
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	2.047° to 32.083°
Completeness to theta = 25.242°	99.7 %
Index ranges	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -26 ≤ <i>l</i> ≤ 26
Computing data reduction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Absorption coefficient	0.071 mm <sup>-1</sup>
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Empirical absorption correction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Max. / min. transmission	0.75 / 0.70
<i>R</i> <sub>(merg)</sub> before/after correction	0.0534 / 0.0345
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> <sup>2</sup>
Reflections collected	60613
Independent reflections	10797 [ <i>R</i> <sub>(int)</sub> = 0.0239]
Data / restraints / parameters	9092 / 0 / 365
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.026
Weighting details	$w = 1/[\sigma^2(Fo^2) + (0.0603 * P)^2 + 0.329 * P]$ where $P = (Fo^2 + 2Fc^2)/3$
Final <i>R</i> indices [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0398, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1051
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0498, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1131
Largest diff. peak and hole	0.442 and -0.233 eÅ <sup>-3</sup>
Treatment of hydrogen atoms	
Riding model on idealized geometries with the 1.2 fold isotropic displacement parameters of the equivalent U <sub>ij</sub> 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 <sub>ij</sub> of the corresponding carbon atom.	
Disorder	
Carbon atoms C(27) to C(29) disordered over two sites with SOF 0.9 and 0.1 together with the riding hydrogen atoms Hydrogen atoms of C(26) disordered over two sites with occupancies factor 0.9 and 0.1	

6.1.18 [L<sup>4</sup>AlMe<sub>2</sub>] (24)

Empirical formula	C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> Al N <sub>2</sub> O
Formula weight	226.29 Da
Density (calculated)	1.097 g cm <sup>-3</sup>
F(000)	496
Temperature	100(1) K
Crystal size	0.430 x 0.380 x 0.320 mm
Crystal color	orange
Crystal description	block
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 8.1748(8) Å <i>α</i> = 90° <i>b</i> = 16.1174(15) Å <i>β</i> = 97.528(2)° <i>c</i> = 10.4904(10) Å <i>γ</i> = 90°
Volume	1370.3(2) Å <sup>3</sup>
<i>Z</i>	4
Cell measurement reflections used	18288
Cell measurement theta min/max	2.33° to 32.05°
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	2.331° to 32.080°
Completeness to theta = 25.242°	99.6 %
Index ranges	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -22 ≤ <i>k</i> ≤ 24, -15 ≤ <i>l</i> ≤ 15
Computing data reduction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Absorption coefficient	0.129 mm <sup>-1</sup>
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Empirical absorption correction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Max. / min. transmission	0.75 / 0.67
R <sub>(merg)</sub> before/after correction	0.1121 / 0.0377
Computing structure solution	Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/4/(c) 2008
Computing structure refinement	Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/4/(c) 2008
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Reflections collected	29264
Independent reflections	4766 [ <i>R</i> <sub>(int)</sub> = 0.0250]
Data / restraints / parameters	4242 / 0 / 136
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.072
Weighting details	$w = 1/[\sigma^2 (Fo^2) + (0.051 * P)^2 + 0.3474 * P]$ where $P = (Fo^2 + 2Fc^2)/3$
Final R indices [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0338, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0939
R indices (all data)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0389, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0988
Largest diff. peak and hole	0.459 and -0.253 eÅ <sup>-3</sup>
Treatment of hydrogen atoms	
Riding model on idealized geometries with the 1.2 fold isotropic displacement parameters of the equivalent U <sub>ij</sub> 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 <sub>ij</sub> of the corresponding carbon atom.	

6.1.19 [L<sup>2</sup>ZnO<sub>2</sub>C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)] (25)

Empirical formula	C <sub>72</sub> H <sub>92</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Zn <sub>2</sub> , 0.5(C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O)
Formula weight	1243.27 Da
Density (calculated)	1.227 g cm <sup>-3</sup>
<i>F</i> (000)	2652
Temperature	100(1) K
Crystal size	0.380 x 0.350 x 0.220 mm
Crystal color	colourless
Crystal description	block
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 19.0166(8) Å $\alpha = 90^\circ$ <i>b</i> = 19.3766(8) Å $\beta = 101.6110(10)^\circ$ <i>c</i> = 18.6455(8) Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	6729.8(5) Å <sup>3</sup>
<i>Z</i>	4
Cell measurement reflections used	65928
Cell measurement theta min/max	2.23° to 31.62°
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	1.747° to 31.736°
Completeness to theta = 25.242°	99.6 %
Index ranges	-28 ≤ <i>h</i> ≤ 26, -28 ≤ <i>k</i> ≤ 28, -27 ≤ <i>l</i> ≤ 27
Computing data reduction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Absorption coefficient	0.764 mm <sup>-1</sup>
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Empirical absorption correction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Max. / min. transmission	0.75 / 0.61
<i>R</i> <sub>(merg)</sub> before/after correction	0.0702 / 0.0509
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> <sup>2</sup>
Reflections collected	209274
Independent reflections	22698 [ <i>R</i> <sub>(int)</sub> = 0.0451]
Data / restraints / parameters	18561 / 1 / 768
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.129
Weighting details	$w = 1/[\sigma^2(Fo^2) + (0.0453 * P)^2 + 26.641 * P]$ where $P = (Fo^2 + 2Fc^2)/3$
Final <i>R</i> indices [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0670, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1720
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0849, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1828
Largest diff. peak and hole	1.256 and -0.977 eÅ <sup>-3</sup>
Treatment of hydrogen atoms	
Riding model on idealized geometries with the 1.2 fold isotropic displacement parameters of the equivalent U <sub>ij</sub> 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 <sub>ij</sub> of the corresponding carbon atom.	
Disorder	
THF atoms and carbon atom (C75) disordered over two sites with occupancies factor 0.5 together with the riding hydrogen atoms. Hydrogen atom of C(74) disordered over two sites with occupancies factor 0.5	

6.1.20 [L<sup>4</sup>ZnO<sub>2</sub>C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)] (26)

Empirical formula	C <sub>32</sub> H <sub>44</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> Zn <sub>2</sub> , 2(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>2</sub> )
Formula weight	881.30 Da
Density (calculated)	1.475 g cm <sup>-3</sup>
<i>F</i> (000)	456
Temperature	180(1) K
Crystal size	0.280 x 0.250 x 0.180 mm
Crystal color	colourless
Crystal description	block
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	triclinic
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 9.0298(13) Å $\alpha$ = 75.143(5)° <i>b</i> = 10.3037(15) Å $\beta$ = 68.192(5)° <i>c</i> = 11.8916(17) Å $\gamma$ = 86.895(5)°
Volume	991.8(3) Å <sup>3</sup>
<i>Z</i>	1
Cell measurement reflections used	13629
Cell measurement theta min/max	2.416° to 29.185°
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	1.908° to 29.221°
Completeness to theta = 25.242°	99.7 %
Index ranges	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 14, -16 ≤ <i>l</i> ≤ 16
Computing data reduction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Absorption coefficient	1.525 mm <sup>-1</sup>
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> <sub>(merg)</sub> before/after correction	0.817 / 0.0460
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> <sup>2</sup>
Reflections collected	20885
Independent reflections	5306 [ <i>R</i> <sub>(int)</sub> = 0.0308]
Data / restraints / parameters	4685 / 0 / 230
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.037
Weighting details	$w = 1/[\sigma^2(Fo^2) + (0.0509 * P)^2 + 0.7609 * P]$ where $P = (Fo^2 + 2Fc^2)/3$
Final <i>R</i> indices [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0363, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0962
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0432, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1019
Largest diff. peak and hole	0.780 and -0.531 eÅ <sup>-3</sup>
Treatment of hydrogen atoms	
Riding model on idealized geometries with the 1.2 fold isotropic displacement parameters of the equivalent U <sub>ij</sub> 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 <sub>ij</sub> of the corresponding carbon atom.	
Disorder	
The ADP of the benzoate group indicate a disorder by rotational movement about an axis perpendicular to the plane of the group at C11. Two positions could be identified but their refinement did not improve the model. The bonds length and angles of this group should be ignored.	

6.1.21 [L<sup>6</sup>(ZnMe)<sub>2</sub>] (27)

Empirical formula	C <sub>36</sub> H <sub>54</sub> N <sub>4</sub> Zn <sub>2</sub>	
Formula weight	673.57 Da	
Density (calculated)	1.205 g cm <sup>-3</sup>	
F(000)	1432	
Temperature	179(1) K	
Crystal size	0.4 x 0.3 x 0.3 mm	
Crystal color	colourless	
Crystal description	block	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	monoclinic	
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 15.067(2) Å	$\alpha = 90^\circ$
	<i>b</i> = 16.339(3) Å	$\beta = 101.521(5)^\circ$
	<i>c</i> = 15.393(3) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	3713.2(10) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Cell measurement reflections used	39694	
Cell measurement theta min/max	2.25° to 29.28°	
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	1.727° to 29.537°	
Completeness to theta = 25.242°	100.0 %	
Index ranges	-20 ≤ <i>h</i> ≤ 20, -22 ≤ <i>k</i> ≤ 22, -21 ≤ <i>l</i> ≤ 21	
Computing data reduction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009	
Absorption coefficient	1.319 mm <sup>-1</sup>	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Empirical absorption correction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009	
Max. / min. transmission	0.75 / 0.56	
R <sub>(merg)</sub> before/after correction	0.1049/0.0670	
Computing structure solution	Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/4/(c) 2008	
Computing structure refinement	Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/4/(c) 2008	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Reflections collected	76278	
Independent reflections	10110 [ <i>R</i> <sub>(int)</sub> = 0.0473]	
Data / restraints / parameters	8800 / 0 / 393	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.131	
Weighting details	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0325 * P)^2 + 2.3150 * P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
Final R indices [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0285, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0750	
R indices (all data)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0375, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0823	
Largest diff. peak and hole	0.429 and -0.571 eÅ <sup>-3</sup>	
Treatment of hydrogen atoms		
Riding model on idealized geometries with the 1.2 fold isotropic displacement parameters of the equivalent U <sub>ij</sub> 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 <sub>ij</sub> of the corresponding carbon atom.		

6.1.22 [L<sup>6</sup>(ZnO<sub>2</sub>C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>))<sub>2</sub>] (28)

Empirical formula	C <sub>48</sub> H <sub>58</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Zn <sub>2</sub>
Formula weight	885.72 Da
Density (calculated)	1.222 g cm <sup>-3</sup>
F(000)	1864
Temperature	193(1) K
Crystal size	0.320 x 0.240 x 0.180 mm
Crystal color	yellow
Crystal description	block
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	monoclinic
Space group	C 2/c
Unit cell dimensions	$a = 19.6071(14)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 9.1261(6)$ Å $\beta = 108.932(3)^\circ$ $c = 28.449(2)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	4815.2(6) Å <sup>3</sup>
Z	4
Cell measurement reflections used	22865
Cell measurement theta min/max	2.50° to 29.07°
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	2.227° to 29.202°
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %
Index ranges	-26<=h<=25, -12<=k<=12, -37<=l<=38
Computing data reduction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Absorption coefficient	1.040 mm <sup>-1</sup>
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Empirical absorption correction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Max. / min. transmission	0.75 / 0.63
R <sub>(merg)</sub> before/after correction	0.1212/0.0466
Computing structure solution	Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/4/(c) 2008
Computing structure refinement	Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/4/(c) 2008
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Reflections collected	42007
Independent reflections	6484 [ $R_{(int)} = 0.0306$ ]
Data / restraints / parameters	5190 / 68 / 290
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.126
Weighting details	$w = 1/[\sigma^2(Fo^2) + (0.0423*P)^2 + 11.1316*P]$ where $P = (Fo^2 + 2Fc^2)/3$
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0495$ , $wR_2 = 0.1189$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0655$ , $wR_2 = 0.1279$
Largest diff. peak and hole	0.671 and -0.650 eÅ <sup>-3</sup>
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.	
Disorder	
C13 to C24 are disorderd over two position with occupancies of approx 54% and 46%, respectively. The isopropyl groups of this ligand could only be refined isotropically. The involved methyl subunits had to be refined with a common displacement parameter. Corresponding bond lengths and angles of the isopropyl groups were restrained to be equal (\SADI). The phenyl ring was constrained to a regular hexagon (AFIX 66)	

6.1.23 [L<sup>3</sup>ZnOC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (30)

Empirical formula	C <sub>18</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Zn
Formula weight	369.79 Da
Density (calculated)	1.359 g cm <sup>-3</sup>
<i>F</i> (000)	392
Temperature	100(1) K
Crystal size	0.440 x 0.360 x 0.280 mm
Crystal color	yellow
Crystal description	block
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub>
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 8.323(2) Å <i>α</i> = 90° <i>b</i> = 12.343(3) Å <i>β</i> = 91.073(6)° <i>c</i> = 8.800(2) Å <i>γ</i> = 90°
Volume	903.9(4) Å <sup>3</sup>
<i>Z</i>	2
Cell measurement reflections used	13184
Cell measurement theta min/max	2.343° to 30.576°
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	2.843° to 30.586°
Completeness to theta = 25.242°	98.9 %
Index ranges	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17, -12 ≤ <i>l</i> ≤ 12
Computing data reduction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Absorption coefficient	1.369 mm <sup>-1</sup>
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Empirical absorption correction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Max. / min. transmission	0.75 / 0.52
<i>R</i> <sub>(merg)</sub> before/after correction	0.0944 / 0.0590
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> <sup>2</sup>
Reflections collected	15057
Independent reflections	5318 [ <i>R</i> <sub>(int)</sub> = 0.0242]
Data / restraints / parameters	5154 / 1 / 215
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.051
Weighting details	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.165 * P)^2 + 0.031 * P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Final <i>R</i> indices [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0182, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0479
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0191, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0482
Absolute structure parameter	0.022(3)
Absolute structure details	Flack H.D., Acta Cryst. A39 (1983) 876-881
Largest diff. peak and hole	0.413 and -0.244 eÅ <sup>-3</sup>
Treatment of hydrogen atoms	
Riding model on idealized geometries with the 1.2 fold isotropic displacement parameters of the equivalent U <sub>ij</sub> 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 <sub>ij</sub> of the corresponding carbon atom.	

6.1.24 [L<sup>4</sup>ZnOC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (31)

Empirical formula	C <sub>34</sub> H <sub>52</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Zn <sub>2</sub>
Formula weight	711.53 Da
Density (calculated)	1.370 g cm <sup>-3</sup>
<i>F</i> (000)	1504
Temperature	100(1) K
Crystal size	0.230 x 0.180 x 0.050 mm
Crystal color	pale yellow
Crystal description	plate
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 9.8530(6) Å <i>α</i> = 90° <i>b</i> = 17.8299(10) Å <i>β</i> = 92.240(2)° <i>c</i> = 19.6519(12) Å <i>γ</i> = 90°
Volume	3449.8(4) Å <sup>3</sup>
<i>Z</i>	4
Cell measurement reflections used	32645
Cell measurement theta min/max	2.286° to 30.538°
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	2.068° to 30.645°
Completeness to theta = 25.242°	99.8 %
Index ranges	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 14, -25 ≤ <i>k</i> ≤ 25, -28 ≤ <i>l</i> ≤ 27
Computing data reduction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Absorption coefficient	1.432 mm <sup>-1</sup>
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Empirical absorption correction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Max. / min. transmission	0.75 / 0.62
<i>R</i> <sub>(merg)</sub> before/after correction	0.0576 / 0.0391
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> <sup>2</sup>
Reflections collected	82400
Independent reflections	10544 [ <i>R</i> <sub>(int)</sub> = 0.0393]
Data / restraints / parameters	8403 / 0 / 438
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.089
Weighting details	<i>w</i> = 1/[σ <sup>2</sup> ( <i>F</i> <i>o</i> <sup>2</sup> ) + (0.0356* <i>P</i> ) <sup>2</sup> + 3.7241* <i>P</i> ] where <i>P</i> = ( <i>F</i> <i>o</i> <sup>2</sup> + 2 <i>F</i> <i>c</i> <sup>2</sup> )/3
Final <i>R</i> indices [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0379, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0850
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0565, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0947
Largest diff. peak and hole	0.927 and -0.444 eÅ <sup>-3</sup>
Treatment of hydrogen atoms	
Riding model on idealized geometries with the 1.2 fold isotropic displacement parameters of the equivalent U <sub>ij</sub> 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 <sub>ij</sub> of the corresponding carbon atom.	
Disorder	
Carbon atoms C(7,8,9) disordered over two sites with occupancies factor 2/3 and 1/3 together with the riding hydrogen atoms. Hydrogen atoms of C(6) disordered over two sites with occupancies factor 2/3 and 1/3.	

## 7 Publikationen

Aus der vorliegenden Arbeit wurden die Ergebnisse in folgenden Fachzeitschriften publiziert:

- 1.) **Synthesis and Single Crystal X-ray Structures of Cationic Zinc  $\beta$ -Diketimate Complexes.** C. Scheiper, S. Schulz, C. Wölper, D. Bläser, J. Roll, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 1153–1159.
- 2.) **Synthesis, Structure, and Catalytic Activity of Tridentate, Base-Functionalized  $\beta$ -Ketimate Zinc Complexes in Ring-Opening Polymerization of Lactide.** C. Scheiper, D. Dittrich, C. Wölper, D. Bläser, J. Roll, S. Schulz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 2230–2240.
- 3.) **Syntheses, Solid State Structures and Catalytic Activity of Zinc Carboxylate Complexes in Lactide Polymerization.** C. Scheiper, C. Wölper, D. Bläser, J. Roll, S. Schulz, *Z. Naturforsch.* **2014**, *69b*, 1365–1374.
- 4.) **Synthesis and X-ray crystal structures of zinc dichloride complexes supported by a  $\beta$ -diimine ligand.** C. Scheiper, D. Naglav, C. Wölper, D. Bläser, S. Schulz, eingereicht.
- 5.) **Synthesis, Structure, and Catalytic Activity of Tridentate [ONN]  $\beta$ -Ketimate Zinc alkoxide Complexes in Ring-Opening Polymerization of Lactide.** C. Scheiper, C. Wölper, D. Bläser, J. Roll, S. Schulz, Manuskript in Vorbereitung.

**Tagungsbeiträge:**

Aktive Teilnahme (Posterpräsentationen) an folgenden Tagungen:

- 1.) **Preparation of novel cationic [LZn]<sup>+</sup>-complexes and their activity in ring opening polymerization of lactide.** C. Scheiper, S. Schulz, J. Roll, 46. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker. Weimar, März 2013.
- 2.) **New cationic [NN'Zn]<sup>+</sup>-complexes for polymerization catalysis.** C. Scheiper, S. Schulz, J. Roll. GDCh Wissenschaftsforum Chemie. Darmstadt, September 2013.
- 3.) **Functionalized tridentate zinc  $\beta$ -ketimate complexes for polymerization catalysis.** C. Scheiper, S. Schulz, D. Dittrich, J. Roll. 47. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker. Weimar, März 2014.
- 4.) **Polymerization catalysts:  $\beta$ -ketimate complexes with a hemilabile pendant donor arm.** C. Scheiper, S. Schulz, D. Dittrich, J. Roll. 9<sup>th</sup> International Conference on Inorganic Chemistry, Anglo German Inorganic Chemistry. Edinburgh, Juli 2014.

## 8 Danksagung

Ich danke

Herrn Professor Dr. Stephan Schulz für die freundliche Aufnahme in seinen Arbeitskreis und die stets gute Betreuung dieser Arbeit. Weiterhin bin ich für die interessante und vielfältige Themenstellung sowie die nationalen und internationalen Tagungen sehr dankbar. Die fachlichen Diskussionen, Ratschläge, hilfreichen Anregungen und seine sehr gute Betreuung haben maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Herrn Professor Dr. Malte Behrens für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Herrn Professor Dr. Joachim Roll, von der Westfälischen Hochschule, für die gute Zusammenarbeit, die Bereitstellung der GPC, die stetige Unterstützung und die Übernahme des Drittgutachtens.

Herrn Dr. Christoph Wölper und Herrn Dipl.–Ing. Dieter Bläser für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen.

Herrn Dipl.–Ing. Heinz Bandmann, Herrn Dr. Torsten Schaller, Herrn Dipl.–Ing. Manfred Zähres und Frau Beate Römer für die Unterstützung bei der Aufnahme von 500 MHz NMR–, homoentkoppelten  $^1\text{H}$  NMR–, temperaturabhängigen  $^1\text{H}$  NMR– und PGSE–Spektren sowie für die ständige Diskussionsbereitschaft der Ergebnisse.

Frau Kerstin Brauner und Frau Veronika Hiltenkamp für die Durchführung der Elementaranalysen.

Frau Dagmar Götz für die Bearbeitung jeglicher Formalitäten.

Frau Dr. Jana Falkenhagen von der Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung in Berlin für die Durchführung von MALDI–TOF–MS Analysen.

Herrn Dipl.–Ing. Heiko Tewes und Herrn Dipl.–Ing. Daniel Junghans von der Westfälischen Hochschule für die Unterstützung bei GPC–Messungen.

den Mitarbeitern des Arbeitskreises von Herrn Professor Dr. Stephan Schulz für das gute Arbeitsklima und die schöne Zeit. Ich danke allen Forschungspraktikanten sowie Herrn M. Sc. Dennis Dittrich für die experimentelle Unterstützung im Labor. Zusätzlich danke ich allen nicht namentlich genannten Mitarbeitern des Arbeitskreises von Herrn Professor Behrens, Herrn Professor Roll und Herrn Professor Epple für die gute Zusammenarbeit.

meinen Freunden und meiner Freundin für die Ermutigungen und den gegenseitigen Austausch.

meiner Familie für die notwendige Unterstützung und den Rückhalt während der Promotion.

## **9 Lebenslauf**

Diese Version enthält aus Gründen des Datenschutzes keinen Lebenslauf.

Diese Version enthält aus Gründen des Datenschutzes keinen Lebenslauf.