

Zinkkomplexe mit neutralen N-Donorliganden als Katalysatoren der
Ringöffnungspolymerisation von Lactid

Dissertation

zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der Technischen Universität Dortmund

vorgelegt von

Ines dos Santos Vieira

aus Bad Pyrmont

Dortmund 2013

Die vorliegende Dissertation entstand in der Zeit von Oktober 2009 bis Dezember 2012 unter Leitung von Prof. Dr. S. Herres-Pawlis an der Fakultät für Chemie der Technischen Universität Dortmund.

Eingereicht am 13.03.2013

Gutachter der Dissertation

- | | |
|----------------|-------------------------------|
| 1. Gutachter | Prof. Dr. Klaus Jurkschat |
| 2. Gutachterin | Prof. Dr. Sonja Herres-Pawlis |

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums

- | | |
|-------------------------------------|-------------------------------|
| 1. Prüfer | Prof. Dr. Klaus Jurkschat |
| 2. Prüferin | Prof. Dr. Sonja Herres-Pawlis |
| 3. Prüferin | Dr. Gabriele Trötscher-Kaus |
| Vorsitzender der Prüfungskommission | Prof. Dr. Ralf Weberskirch |

Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums 08.04.2013

Kurzzusammenfassung

Polylactid ist ein biobasierter und biologisch abbaubarer Kunststoff, der aufgrund seiner hervorragenden Materialeigenschaften das Potenzial besitzt, auf fossilen Ressourcen basierende Kunststoffe in vielen Anwendungsbereichen zu ersetzen. Katalysatoren, die auch für die Herstellung von Polylactid unter industriellen Bedingungen geeignet sind, sind rar. In der vorliegenden Arbeit werden Zinkkomplexe mit neutralen N-Donorliganden in der Lactidpolymerisation eingesetzt, die die notwendige Robustheit gegenüber Luft und Feuchtigkeit aufweisen und gleichzeitig aktive Katalysatoren darstellen.

Anhand der Klasse der Guanidin-Chinolin-Hybridliganden wurde die Basizität der Liganden untersucht, da diese bei der Polymerisationskatalyse eine entscheidende Rolle spielt. Durch experimentelle und dichtefunktionaltheoretische Studien konnte der Polymerisationsmechanismus mit dieser Katalysatorklasse aufgeklärt werden. Die Polymerisation verläuft über einen Koordinations-Insertions-Mechanismus, bei dem die neutrale aber stark nukleophile Guanidinfunktion die Ringöffnung des Lactids induziert.

Der Einfluss der Katalysatorstruktur auf die Stereoselektivität in der Lactidpolymerisation wurde durch dichtefunktionaltheoretische, mechanistische Berechnungen am Beispiel von aluminiumbasierten Komplexen und durch experimentelle Polymerisationsstudien anhand von zinnbasierten Katalysatoren untersucht, mit dem Ergebnis, dass ein hoher sterischer Anspruch an geeigneten Positionen der Liganden einen hohen Einfluss auf die Stereoselektivität aufweisen kann.

Mit dem Ziel, die Stereoselektivität der Guanidin-Chinolin-Katalysatoren zu erhöhen, wurden die Liganden durch die Einführung sterisch anspruchsvoller Substituenten modifiziert. Die resultierenden Zinkkomplexe zeigen Aktivität in der Lactidpolymerisation und bei Bis(chelat)-Komplexen konnte eine Anreicherung von heterotaktischen Sequenzen in den Polymeren beobachtet werden.

Auch Zinkkomplexe mit weiteren Guanidinliganden und anderen Klassen neutraler N-Donorliganden (Oxalamidine, Diamine und Triazapentadiene) wurden erfolgreich als Katalysatoren der Lactidpolymerisation eingesetzt. Dadurch konnte das Konzept, mit neutralen Liganden robuste und katalytisch aktive Zinkkomplexe zu erhalten, für mehrere N-Donor-Ligandenklassen bestätigt werden.

Abstract

Poly lactide is a biobased and biodegradable plastic which, due to its favourable material properties, possesses the potential to compete against petrochemical-based plastics in many fields of application. Catalysts that are suitable for the production of poly lactide under industrial conditions are rare. In the present work zinc complexes with neutral N-donor ligands that combine the necessary robustness towards air and moisture with high polymerisation catalysis are used. By means of the class of guanidine quinoline hybrid ligands the ligand's basicity was examined, because this feature plays a significant role in the polymerization catalysis. Using experimental and density functional theoretical studies the polymerization mechanism with this catalyst class could be elucidated. The polymerization proceeds *via* a coordination-insertion mechanism during which the neutral but highly nucleophilic guanidine function induces the ring-opening of the lactide.

The influence of the catalyst structure on the stereoselectivity in lactide polymerization was studied by density functional theoretical, mechanistical calculations using the example of aluminium-based complexes and by experimental polymerization studies using the example of tin-based catalysts, with the result, that a high steric demand at suitable positions of the ligand could lead to a high influence on the stereoselectivity.

With the objective of increasing the stereoselectivity of the guanidine quinoline catalysts, the ligands were modified by introduction of sterically demanding substituents. The resulting zinc complexes show activity in the lactide polymerization and with bis(chelate)-complexes an enrichment of heterotactic enchainments could be observed in the resulting polymer.

Also zinc complexes with further guanidine ligands and other classes of neutral N-donor ligands (oxalic amidines, diamines and triazapentadienes) were successfully applied as catalysts of the lactide polymerization. Thus, the concept of obtaining robust and catalytically active zinc complexes could be confirmed for several classes of neutral N-donor ligands.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all denjenigen danken, die durch Wort und Tat zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Prof. Dr. Sonja Herres-Pawlis möchte ich besonders für die Möglichkeit danken meine Doktorarbeit in ihrem Arbeitskreis durchführen zu können. Durch die interessante und vielfältige Themenstellung konnte ich Einblicke in verschiedene Gebiete erlangen. Weiterhin danke ich ihr herzlich für zahlreiche hilfreiche Anregungen, für die erfolgreiche Zusammenarbeit, ihre ausgezeichnete Betreuung und stetige Unterstützung.

Prof. Dr. Klaus Jurkschat danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens und für die herzliche Aufnahme an der TU Dortmund.

Vielen Dank auch an *Dr. Gabriele Trötscher-Kaus* für die Übernahme des Amtes des dritten Prüfers bei der Disputation dieser Arbeit.

Dr. Janna Börner gilt mein Dank für die Einführung in das Thema dieser Arbeit. Dank ihr konnte ich auf umfassende Studien zurückgreifen, an die meine Arbeit anknüpft.

Prof. Dr. Carsten Strohmann, Prof. Dr. Rainer Beckert, Dr. Matthew Jones, Prof. Dr. Klaus Jurkschat, Prof. Dr. Fabian Mohr, Prof. Dr. Ernst-Ulrich Würthwein, Dr. Prisca K. Eckert, Emma L. Whitelaw, Thomas Zöllner und *Dr. Agnes Wrobel* danke ich herzlich für die gute und fruchtbare Zusammenarbeit im Rahmen von Kooperationen.

Dem *Bundesministerium für Bildung und Forschung* danke ich für die finanzielle Förderung im Rahmen des Projektes MoSGrid. Allen an dem Projekt MoSGrid beteiligten Personen und Partnern danke ich herzlich für die gute Zusammenarbeit und interessante Einblicke in andere wissenschaftliche Disziplinen.

Für zahlreiche analytische Messungen danke ich *Dr. Wolf Hiller, Benjamin Kissel* und *Matthias Hehn* (NMR), *Markus Hüffner* (EA) und *Sylvia Marzian* (ESI-MS).

Dr. Ulrich Flörke möchte ich für die Durchführung mehrerer Einkristallröntgenstrukturanalysen und für die schnelle Bearbeitung von kristallographischen Fragestellungen danken.

Bei *Christina Dietz* bedanke ich mich herzlich für die geduldige Einführung in die Einkristallröntgenstrukturanalyse und ihre stetige Hilfs- und Diskussionsbereitschaft bei kristallographischen Fragestellungen.

Ein herzlicher Dank gilt *Olga Bienemann* für die gegenseitige Unterstützung während der gesamten Zeit in Dortmund, zahlreiche hilfreiche Diskussionen und die schöne Zeit.

Anton Jesser danke ich besonders für interessante fachliche Anregungen und Diskussionen und die philosophischen Mittagspausen.

Dr. Alexander Hoffmann danke ich für hilfreiche Tipps und Anregungen sowie für das intensive Korrekturlesen der Doktorarbeit.

Mein Dank gilt auch allen Mitarbeitern des Arbeitskreises von Prof. Dr. Klaus Jurkschat für die gute Arbeitsatmosphäre und die gegenseitige Unterstützung.

Britta Glowacki und *Ramona Tillmann* danke ich für ihre tatkräftige Unterstützung im Rahmen von Bachelorarbeit, Forschungspraktikum und als SHK.

Jan-Hendrik Seifert danke ich für seine Mithilfe im Labor im Rahmen seiner Ausbildung zum Chemielaboranten.

Helga Schulte, *Peggy Sieg* und *Birgit Thormann* danke ich für die Unterstützung bei organisatorischen Fragestellungen. Herzlichen Dank an *Helga Schulte* auch für die Messungen von Pulverdiffraktogrammen und DSC.

Allen meinen Freunden danke ich für den notwendigen Ausgleich zur Arbeit und den gegenseitigen Austausch.

Meiner Familie danke ich für die Unterstützung und den Rückhalt während des gesamten Studiums. Insbesondere danke ich meinem Bruder *Pascal*, dass er mich immer wieder daran erinnert, was wirklich wichtig ist und meiner Mutter *Marianne*, die mich stets in vielfältiger Weise unterstützt hat.

Bei meinem Mann *Christof* bedanke ich mich ganz herzlich, dass er immer für mich da ist, für seine Geduld, Ermutigung und großartige Unterstützung.

*Der Mensch will immer, dass alles anders wird,
und gleichzeitig will er, dass alles beim Alten bleibt.*

Paulo Coelho (Der Dämon und Fräulein Prym)

Abkürzungsverzeichnis

aliph	aliphatisch
arom.	aromatisch
av	Mittelwert
BPA	Bis(pyrazolyl)amid
br	breites Signal (NMR)
CA	Celluloseacetat
d	Dublett (NMR)
dd	Doppeldublett (NMR)
δ	chemische Verschiebung (NMR)
DFT	Dichtefunktionaltheorie
ESI	Elektronenspray-Ionisierung (MS)
Et	Ethyl-
Gua	Guanidin
GPC	Gelpermeationschromatographie
HSC	Heteroscorpionat
I	Initiator
<i>i</i> -Pr	Isopropyl-
<i>J</i>	Kopplungskonstante (NMR)
Kat	Katalysator
m	Multiplett (NMR)
<i>m</i>	mittelstark (IR)
M	Molmasse
M/I	Monomer-Initiator-Verhältnis
Me	Methyl-
MeCN	Acetonitril
M_n	zahlenmittlere Molmasse

M_w	gewichtsmittlere Molmasse
ν	Streckschwingung (IR)
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl (IR)
NHC	N-heterozyklisches Carben
OAc	Acetat
OTf	Triflat, Trifluoromethansulfonat
PD	Polydispersität
PE	Polyethylen
PET	Polyethylenterephthalat
PHB	Polyhydroxybuttersäure
PLA	Polylactid, Polymilchsäure
PP	Polypropylen
P_r	Wahrscheinlichkeit heterotaktischer Kettenverknüpfungen
Pr	Propyl-
PS	Polystyrol
PVC	Polyvinylchlorid
q	Quartett (NMR)
ROP	Ringöffnungspolymerisation
s	Singulett (NMR)
s	stark (strong, IR)
Ph	Phenyl-
qu	Chinolin- (<i>engl.</i> quinoline)
R	Alkylrest
ρ	Strukturparameter
sept	Septett (NMR)
t	Triplett (NMR)
<i>t</i> -Bu	<i>tert</i> -Butyl-
THF	Tetrahydrofuran
TPB	Tris(pyrazolyl)borat
ν_s	sehr stark (very strong, IR)
ν_w	sehr schwach (very weak, IR)
w	schwach (weak, IR)

Verbindungsverzeichnis

Die mit * gekennzeichneten Verbindungen sind bekannt und/oder wurden von Kooperationspartnern zur Verfügung gestellt.

Liganden

L1*	TMGqu	L18H₃*	(NtrisO)H ₃
L2*	DMEGqu	L19H₂*	(DACHbisO)H ₂
L3*	TEGqu	L20*	TMG ₂ b
L4*	DMorphGqu	L21*	DMEG ₂ b
L5	TMGmqu	L22*	TMGepy
L6	DMEGmqu	L23*	DMEGepy
L7	TMGipqu	L24*	TMGpyrae
L8	DMEGipqu	L25*	DMEGpyrae
L9	TMGtbqu	L26*	OXTol
L10	DMEGtbqu	L27*	MEDA
L11	TMG4ipqu	L28*	TEEDA
L12	TMG4,7dipqu	L29*	(<i>R,R</i>)-TMCDA
L13*	TMG7ipqu	L30*	(<i>R,R</i>)-TECDA
L14	TMG2,4dipqu	L31*	<i>cis</i> -TMCDA
L15	TMG2,7dipqu	L32*	TAPDtol
L16H₂*	(SALme)H ₂	L33*	TAPDpy
L17H₂*	(SALtb)H ₂	L34*	TAPDdma

Komplexe

K1a*	[Zn(TM _G qu)Cl ₂]	K19c*	[Sn(DACHbisO)Cl ₂]
K1b*	[Zn(TM _G qu) ₂ (CF ₃ SO ₃)] [CF ₃ SO ₃]	K19d*	[Sn(DACHbisO)Br ₂]
K2a*	[Zn(DMEGqu)Cl ₂]	K20a	[Zn(TM _G ₂ b)Cl ₂]
K2b*	[Zn(DMEGqu) ₂ (CF ₃ SO ₃)] [CF ₃ SO ₃]	K20b	[Zn(TM _G ₂ b) ₂] [CF ₃ SO ₃] ₂
K5a	[Zn(TM _G mqu)Cl ₂]	K21a	[Zn(DMEG ₂ b)Cl ₂]
K5b	[Zn(TM _G mqu) ₂] [CF ₃ SO ₃] ₂	K21b	[Zn(DMEG ₂ b) ₂] [CF ₃ SO ₃] ₂
K6a	[Zn(DMEGmqu)Cl ₂]	K22a	[Zn(TM _G epy)Cl ₂]
K6b	[Zn(DMEGmqu) ₂] [CF ₃ SO ₃] ₂	K23a	[Zn(DMEGepy)Cl ₂]
K7a	[Zn(TM _G ipqu)Cl ₂]	K24a	[Zn(TM _G pyrae)Cl ₂]
K7b	[Zn(TM _G ipqu) ₂] [CF ₃ SO ₃] ₂	K25a	[Zn(DMEGpyrae)Cl ₂]
K8a	[Zn(DMEGipqu)Cl ₂]	K26	[Zn(OXtol)Cl ₂]
K8b	[Zn(DMEGipqu) ₂] [CF ₃ SO ₃] ₂	K27a*	[Zn(TMEDA)Br ₂]
K9a	[Zn(TM _G tbqu)Cl ₂]	K28a*	[Zn(TEEDA)Br ₂]
K11a	[Zn(TM _G 4ipqu)Cl ₂]	K29a*	[Zn((<i>R,R</i>)-TM _C DA)Br ₂]
K11b	[Zn(TM _G 4ipqu) ₂ (BF ₄)] [BF ₄]	K29b*	[Zn((<i>R,R</i>)-TM _C DA)Cl ₂]
K12a	[Zn(TM _G 4,7dipqu)Cl ₂]	K30a*	[Zn((<i>R,R</i>)-TE _C DA)Br ₂]
K13a	[Zn(TM _G 7ipqu)Cl ₂]	K30b*	[Zn((<i>R,R</i>)-TE _C DA)Cl ₂]
K16*	[Al(SALme)Me]	K31a*	[Zn(<i>cis</i> -TM _C DA)Br ₂]
K17*	[Al(SALtb)Me]	K31a*	[Zn(<i>cis</i> -TM _C DA)Br ₂]
K18a*	[Sn(NtrisO)Cl ₂]	K31a*	[Zn(<i>cis</i> -TM _C DA)Cl ₂]
K18b*	[Sn(NtrisO)Br ₂]	K33a	[Zn(TAPDpy)Cl ₂]
K19a*	[Sn(DACHbisO)]	K33b	[Zn(TAPDpyamid) ₂] [CF ₃ SO ₃] ₂
K19b*	[Sn(DACHbisO)(O ^t Bu) ₂]	K34a	[Zn(TAPDdma)Cl ₂]

Protonierte Liganden

L_H1a	(HTM _G qu)Cl
L_H1b	(HTM _G qu)Br
L_H2a	(HDMEGqu)Br
L_H2b	(HDMEGqu)(CF ₃ SO ₃)
L_{HH}1a	(H ₂ TM _G qu)(CF ₃ SO ₃) ₂
L_{HH}1b	(H ₂ TM _G qu)(BF ₄) ₂
L_H26a	(HOXtol)Cl
L_H26b	(HOXtol)(CF ₃ SO ₃)
L_H34	(TAPDdma)(CF ₃ SO ₃)

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1. Biokunststoffe.....	1
1.2. Polylactid.....	3
1.2.1. <i>Produktion von PLA (Polykondensation und Ringöffnungspolymerisation)</i>	6
1.2.2. <i>Mechanismus der Ringöffnungspolymerisation</i>	8
1.2.3. <i>Katalysatorsysteme für die ROP von Lactid</i>	11
2. Zielsetzung und Gliederung.....	23
2.1. Zielsetzung	23
2.2. Gliederung	25
3. Synthese und Eigenschaften polyfunktioneller Guanidinliganden	29
3.1. Synthese von polyfunktionellen Guanidinliganden.....	29
3.1.1. <i>Allgemeine Synthese von Guanidinliganden</i>	30
3.1.2. <i>Synthese von Guanidin-Chinolin-Hybridliganden</i>	31
3.2. Eigenschaften von Guanidin-Chinolin-Hybridliganden.....	32
3.2.1. <i>Molekülstrukturen protonierter Guanidin-Chinolin-Liganden</i>	32
3.2.2. <i>Quantenchemische Rechnungen</i>	38
3.2.3. <i>Basizität von Guanidin-Chinolin-Liganden</i>	40
3.2.4. <i>Natürliche Bindungsortital-Analysen</i>	46
3.2.5. <i>Zusammenfassung</i>	55
3.3. Zusammenfassung	55

4. Aufklärung des Mechanismus der Lactidpolymerisation mit Guanidin-Chinolin-Zink-Komplexen.....	57
4.1. Einleitung	57
4.2. Experimentelle Studien	59
4.2.1. <i>Polymerisationskinetiken</i>	59
4.2.2. <i>Spektroskopische Untersuchungen</i>	62
4.2.3. <i>Untersuchung des Racemisierungsverhaltens</i>	64
4.3. Theoretische Studien	64
4.4. Zusammenfassung	74
5. Generierung von Stereoselektivität bei der Lactidpolymerisation mit anionischen Ligandensystemen.....	77
5.1. Einleitung	77
5.2. Theoretische Untersuchungen zur Stereochemie bei der Lactidpolymerisation mit Aluminium-Salalen-Komplexen	78
5.3. Lactidpolymerisation mit chiralen Zinn-Aminoalkoxid-Verbindungen	85
5.4. Zusammenfassung	89
6. Zinkkomplexe mit Guanidin-Pyridin- und Guanidin-Chinolin-Hybridliganden und deren Anwendung in der Lactidpolymerisation	91
6.1. Intraguanidinverdrillung in Zinkkomplexen mit Guanidin-Pyridin- und Guanidin-Chinolin-Hybridliganden	92
6.2. Guanidin-Chinolin-Zinkkomplexe und deren Anwendung in der Lactidpolymerisation.....	96
6.2.1. <i>Ligandensynthese</i>	97
6.2.2. <i>Komplexsynthese</i>	98
6.2.3. <i>Molekülstrukturen der Zinkchlorido-Komplexe</i>	100
6.2.4. <i>Molekülstrukturen der Bis(chelat)-Zinkkomplexe</i>	106
6.2.5. <i>Quantenchemische Untersuchungen</i>	111
6.2.6. <i>UV/Vis-Spektroskopie</i>	113
6.2.7. <i>Aktivität in der Lactidpolymerisation</i>	118
6.3. Zusammenfassung	124
7. Ringöffnungspolymerisation von Lactid mit Zinkkomplexen aromatischer und aliphatischer Guanidinliganden.....	127
7.1. Untersuchung weiterer aromatischer Guanidinliganden für ROP-aktive Zinkkomplexe	127
7.1.1. <i>Ergebnisse und Diskussion</i>	128

7.1.2. Zusammenfassung.....	146
7.2. Untersuchung aliphatischer Hybrid-Guanidinliganden für ROP-aktive Zinkkomplexe	146
7.2.1. Ergebnisse und Diskussion.....	147
7.2.2. Zusammenfassung.....	153
7.3. Zusammenfassung	154
8. Weitere neutrale N-Donorsysteme als Liganden für ROP-aktive Zinkkomplexe	
Einleitung	157
8.1. Oxalamidinliganden: Protonierungsstudien und Aktivität in der Lactidpolymerisation Biokunststoffe	158
8.1.1. Synthese und Charakterisierung der Verbindungen mit L26	158
8.1.2. Quantenchemische Rechnungen.....	163
8.1.3. Studien zur Protonenaffinität.....	164
8.1.4. Studien zur Zinkkoordination	165
8.1.5. Polymerisationsaktivität	168
8.1.6. Zusammenfassung.....	172
8.2. Diamin-Zinkkomplexe als unerwartete Katalysatoren in der Lactidpolymerisation Biokunststoffe.....	173
8.2.1. Synthese der Diamin-Zinkkomplexe	173
8.2.2. Polymerisationsaktivität	174
8.2.3. Zusammenfassung.....	178
8.3. 1,3,5-Triazapenta-1,3-diene als Liganden für ROP-aktive Zinkkomplexe	179
8.3.1. Synthese und Charakterisierung von Zinkkomplexe.....	179
8.3.2. Polymerisationsaktivität	185
8.3.3. Zusammenfassung.....	186
8.4. Zusammenfassung	186
9. Zusammenfassung und Ausblick	189
10. Experimenteller Teil.....	193
10.1. Methoden	193
10.1.1. Allgemeine Arbeitstechniken und Reaktionsapparaturen.....	193
10.1.2. Physikalische Methoden	193
10.1.3. Computerchemische Methoden.....	195
10.2. Chemikalien	196
10.3. Synthese der Edukte.....	196

10.3.1. Resynthese der Amine.....	196
10.3.2. Synthese der Vilsmeiersalze	197
10.4. Synthese der Produkte	197
10.4.1. Synthese von Guanidin-Liganden.....	197
10.4.2. Synthese der Zink(II)-Komplexe.....	201
10.4.3. Protonierte Verbindungen.....	214
10.4.4. 1'-(<i>p</i> -Tolylimino)-7',8'-dihydro-1'H-spiro[cyclopentan-1,4'-isochinolin]- 3'(2'H)-on (L32*)	216
10.5. Ringöffnungspolymerisation von Lactid	216
10.5.1. Allgemeines Vorgehen bei der Massepolymerisation von <i>rac</i> -Lactid.....	216
10.5.2. Vorgehen bei Kinetikstudien der Massepolymerisation von Lactid.....	216
Literaturverzeichnis.....	217
Anhang	233

1. Einleitung

1.1. Biokunststoffe

Kunststoffe lassen sich vielfältig verarbeiten, sind stabil und im Allgemeinen leichter und kostengünstiger als die meisten anderen Materialien. Die unzähligen verschiedenen Kunststoffarten werden in allen Bereichen des Lebens eingesetzt und sind deshalb aus unserer heutigen Gesellschaft nicht mehr wegzudenken.^[1]

Die meisten Massenkunststoffe wie Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Polystyrol (PS), Polyvinylchlorid (PVC), oder Polyethylenterephthalat (PET) werden derzeit aus fossilen Rohstoffen wie Erdöl gewonnen.^[2] Die zunehmende Verknappung der fossilen Ressourcen und eine große Belastung der Umwelt durch immer größer werdende Müllberge führen allerdings dazu, dass dringend Alternativen zu diesen Materialien gefunden werden müssen.^[2-8]

In vielen Bereichen stellen Biopolymere (Biokunststoffe) eine gute Möglichkeit zur Substitution der konventionellen Kunststoffe dar.^[9,10] Viele dieser sogenannten Biokunststoffe sind jedoch nicht biologisch abbaubar. Dazu zählen z.B. Bio-PE oder Bio-PP, die auf Basis erneuerbarer Rohstoffe wie Zuckerrohr hergestellt werden.^[11,12] Dadurch werden fossile Ressourcen geschont, das Problem wachsender Abfallberge bleibt jedoch bestehen.

Biokunststoffe, die sowohl biobasiert als auch biologisch abbaubar sind, sind deshalb die ökologischere Alternative. Die wichtigsten Vertreter dieser Stoffklasse sind Polysaccharide (Stärke, Celluloseprodukte), Polyhydroxyalkanoate (insbesondere Polyhydroxybuttersäure, PHB) und Polylactid (PLA) (Abbildung 1.1).^[2,7,8] Die biologische Abbaubarkeit der Polymere steht keineswegs im Widerspruch zur Stabilität der Produkte während der Handhabung, da der Abbau in der Regel nur unter spezifischen Bedingungen stattfindet, wie sie beispielsweise in Kompostierungsanlagen zu finden sind. Dabei sind eine höhere Tempera-

tur (50-60 °C) und Feuchtigkeit nötig, ebenso wie eine hohe Anzahl an Mikroorganismen, die die Polymere metabolisieren und zu Kohlendioxid, Wasser und Biomasse abbauen.^[2]

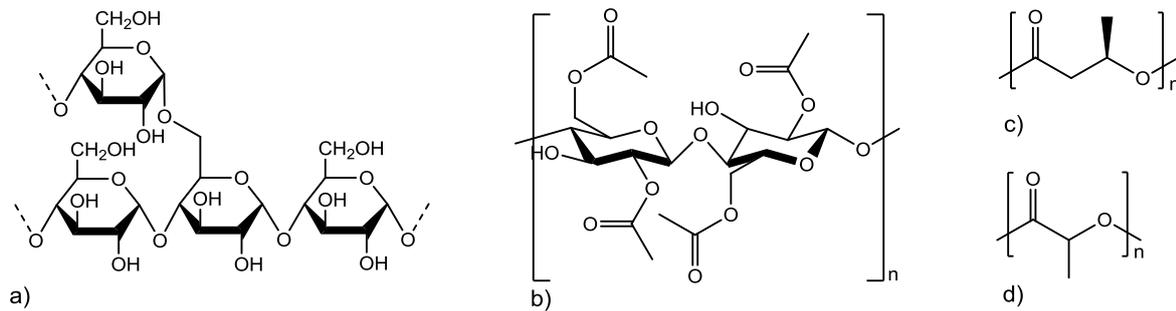


Abbildung 1.1: Beispiele für biologisch abbaubare Polymere: a) Ausschnitt aus einem Amylopektinmolekül, dem Hauptbestandteil von Stärke, b) Celluloseacetat, c) Polyhydroxybuttersäure, d) Polylactid.

Die thermoplastische Stärke ist derzeit der meist verwendete Biokunststoff, wobei als Stärkequellen meist Mais, Weizen oder Kartoffeln genutzt werden. Da die Stärke Feuchtigkeit absorbiert, werden für die meisten Anwendungsgebiete (z.B. Folien, Beschichtungen, Spritzgussartikel) Blends (Mischungen) mit wasserabweisenden Polymeren wie Polyester, Polyesteramiden oder PVC verwendet.^[13] Cellulose ist ebenso wie Stärke ein natürliches Polysaccharid, das einen Hauptbestandteil in Pflanzen darstellt. Der meist verwendete Biokunststoff auf Cellulosebasis ist das Celluloseacetat (CA), das bereits seit 1919 bekannt ist.^[14,15]

Polyhydroxybuttersäure (PHB) kommt in einer Vielzahl von Mikroorganismen als Speicherstoff vor. Durch Fermentation kann PHB aus Bakterienzellen isoliert werden. Dieser Biokunststoff weist Materialeigenschaften auf, die mit PP vergleichbar sind und wird hauptsächlich für Folien und Klebstoffe eingesetzt.^[16-18]

Im Jahr 2011 wurden etwa 425000 t Biokunststoffe hergestellt und verwendet.^[19] Den größten Anteil machten daran Verpackungen (ca. 300000 t) aus.^[19] Vor dem Hintergrund steigender Ölpreise und eines wachsenden Umweltbewusstseins der Konsumenten ist allerdings für die Zukunft eine deutliche Erhöhung des Marktanteils für Biokunststoffe zu erwarten. Zurzeit ist das größte Hindernis dabei, dass Biokunststoffe noch nicht mit dem branchenüblichen Preisniveau konkurrieren können. Eine Studie des Marktforschungsinstituts BCC^[19] rechnet dennoch mit einem jährlichen Zuwachs des Marktanteils von 22.5%, so dass für das Jahr 2016 der Einsatz von über 1.1 Mio. t Biokunststoff prognostiziert wird. Nach einer weiteren Untersuchung von Frost & Sullivan^[20] werden allein für Europa bis 2016 Gewinne von über 475 Mio. Euro erwartet (2011 waren es 143 Mio. Euro). Vor allem

die zunehmende Massenfertigung von Biopolymeren der großen Kunststoffproduzenten soll laut der Studie dazu beitragen. Insbesondere kurzlebige Einwegverpackungen könnten verstärkt durch Biokunststoffe (z.B. Stärkeprodukte und Polylactid) ersetzt werden.^[20]

Ein häufig diskutiertes Problem bei der Herstellung von Biokunststoffen ist die Konkurrenz der verwendeten Ausgangsstoffe zu Nahrungsmitteln, beispielsweise hinsichtlich der Anbaufläche. Es wird deshalb intensiv versucht für die Kunststoffproduktion auf Materialien zurückzugreifen, die nicht gleichzeitig Nahrungsmittel darstellen. Idealerweise sind dieses Agrarreststoffe (z.B. Blätter, Fruchtschalen) oder Rest- und Abfallprodukte aus der Nahrungsmittelproduktion.^[12,21] Untersucht wird derzeit auch die Nutzbarmachung anderer natürlich vorkommender Stoffe wie Lignin, Chitin oder Pflanzenölen für die Herstellung von Biokunststoffen.^[22-25]

1.2. Polylactid

Polylactid (Polymilchsäure; engl.: polylactic acid: PLA) ist ein Biopolyester, der aufgrund seiner ausgezeichneten Materialeigenschaften ein großes Potential besitzt, um mit Standardkunststoffen konkurrieren zu können.^[26] In Abbildung 1.2 ist der Lebenszyklus von PLA dargestellt. Der Ausgangsstoff für die PLA-Produktion ist Milchsäure, die aus nahezu jeder stärke- oder zuckerhaltigen nachwachsenden Ressource durch Fermentation mit Lactobazillen gewonnen werden kann, wobei die häufigsten Quellen Getreide, Mais und Zuckerrohr sind.^[4] Die Gewinnung aus Abfallprodukten aus Agrarwirtschaft und Nahrungsmittelindustrie ist ebenfalls möglich, spielt aber zur Zeit für die industrielle Produktion noch keine große Rolle. Nach seiner Lebenszeit kann der Biokunststoff recycelt oder biologisch (durch Mikroorganismen und Enzyme) zu ungiftigen Produkten abgebaut werden. Das bei der Produktion von PLA entstehende CO₂ kann durch das Wachstum der für die Rohstoffgewinnung verwendeten Pflanzen (Photosynthese) aufgenommen werden. Deshalb ist die CO₂-Bilanz für die PLA-Produktion günstig.^[25] Dadurch, dass PLA biobasiert und kompostierbar ist, gilt es als vielversprechendes Material, um das Problem der Abfallverwertung zu reduzieren.^[1,2,25,27]

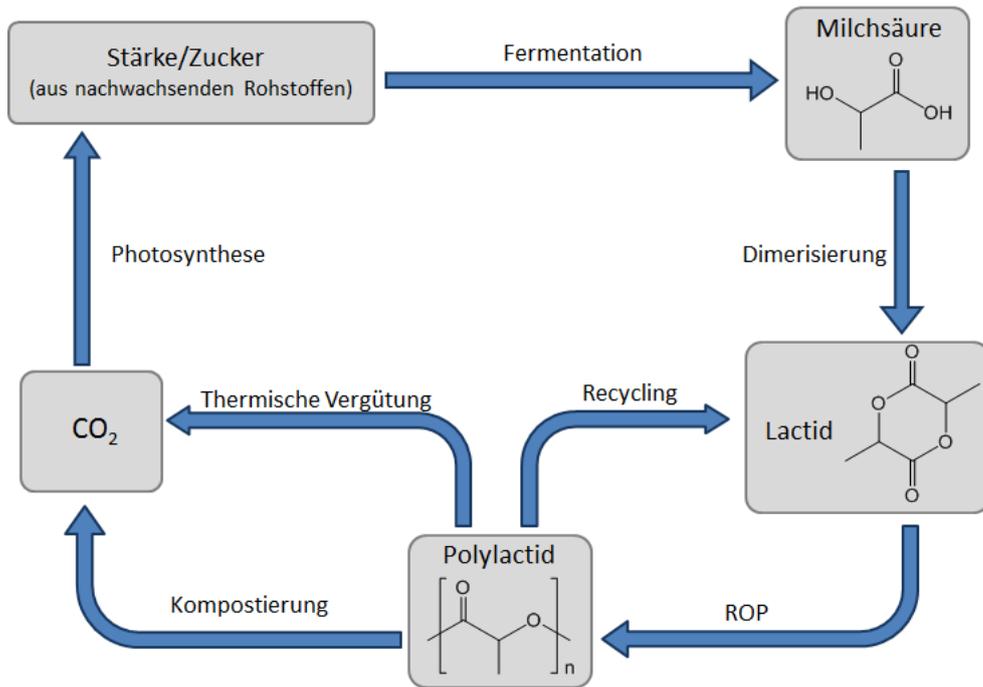


Abbildung 1.2: Lebenszyklus von Polylactid.

Milchsäure selbst spielt eine Rolle im Metabolismus von Lebewesen, z.B. in der Atmungskette von Wirbeltieren, was dazu führt, dass PLA besonders biokompatibel ist und bereits seit langem in pharmazeutischen und medizinischen Anwendungen wie retardierenden Medikamenten, Filmen zur Wundabdeckung, chirurgischem Nahtmaterial oder für temporäre Prothesen eingesetzt wird.^[28-30] Dabei wird die Abbaubarkeit des Polymers im menschlichen Körper ausgenutzt.

Mittlerweile ist PLA zum ersten großtechnischen Kunststoff auf Basis nachwachsender Rohstoffe geworden, der in immer mehr Großanlagen hergestellt wird, womit er Einzug in Bereiche wie die Verpackungsindustrie erhielt. In verschiedensten Anwendungen, wie Mineralwasserflaschen, Trinkbechern, Joghurtbechern oder Folien wird PLA bereits eingesetzt.^[4,12] Das Polymermaterial ähnelt anderen thermoplastischen Kunststoffen wie z.B. Polyethylenterephthalat (PET) in den physikalischen und mechanischen Eigenschaften. Das führt dazu, dass sich PLA auf vorhandenen PET-Anlagen problemlos verarbeiten lässt.^[4,25] Da das Material durchsichtig ist, eignet sich PLA auch für Anwendungen in der Bauindustrie, der Optik und im Automobilbau.^[25-27]

Ein weiterer Vorteil von PLA liegt in der Vielfalt der Anwendungen und der Modifizierbarkeit, da mechanische und physikalische Eigenschaften wie thermoplastische Formbarkeit, biologische Abbaubarkeit, Schmelzpunkt oder Kristallinität durch Einflussnahme auf die Mikrostruktur (Taktizität) oder durch Copolymerisation mit anderen Estern (z.B. ϵ -

Caprolacton, Glycolid) maßgeschneidert werden können.^[25] Die Monomere Milchsäure und Lactid existieren in Form von verschiedenen Stereoisomeren (Abbildung 1.3). Durch Variierung der Verhältnisse der Stereoisomere in der Monomermischung erhält man Polylactid mit unterschiedlicher Zusammensetzung, wobei auch der verwendete Katalysator einen Einfluss auf die resultierende Mikrostruktur haben kann.^[25,31-33]

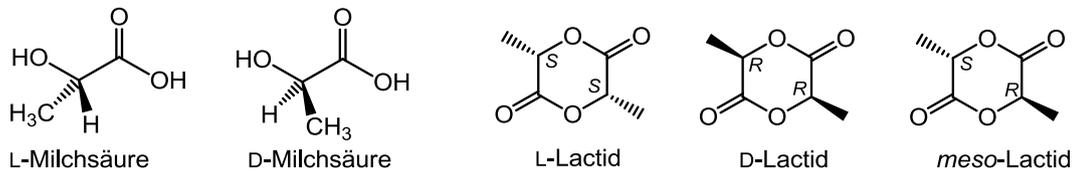


Abbildung 1.3: Stereoisomere von Milchsäure und Lactid.

Bei der Polymerisation von reinem D- oder L-Lactid erhält man isotaktisches PLA. Bei der Verwendung von reinem *meso*-Lactid als Monomer kann dies zu ataktischem PLA oder bei Verwendung eines stereoselektiven Katalysators zu syndiotaktischem oder heterotaktischem PLA führen. Mit nicht stereoselektiven Katalysatoren führt die Polymerisation von *rac*-Lactid (50:50-Mischung aus D- und L-Lactid) zu ataktischem PLA. Der Einsatz eines stereoselektiven Katalysators kann hingegen zu heterotaktischem oder isotaktischem (Stereoblock-) PLA führen. Auch die sukzessive Copolymerisation von D- und L-Lactid führt zu der Bildung des Stereoblock-Polymers.^[32,33] Die möglichen PLA-Mikrostrukturen sind in Abbildung 1.4 dargestellt.

Ataktisches, heterotaktisches und syndiotaktisches PLA sind amorph und transparent und können oberhalb von etwa 60 °C leicht thermoplastisch verformt werden. Die Schmelzpunkte von ataktischem PLA liegen bei etwa 130 °C und von syndiotaktischem PLA bei ca. 150 °C. Isotaktisches PLA ist semikristallin und zeigt deutlich höhere Schmelzpunkte von 170 bis 180°C. Die höchste Kristallinität wird bei Stereoblock-PLA erreicht, das Schmelzpunkte bis zu 230 °C aufweisen kann. Die biologische Abbaubarkeit sinkt im Allgemeinen mit steigender Kristallinität.^[25,32,33]

Der makromolekulare Aufbau von PLA kann durch Polymerisation von Lactid in Anwesenheit multifunktionaler Alkohole wie Sorbitol, Pentaerythrol oder dendritischer Makromoleküle beeinflusst werden. Es können dabei sternförmige Polymere oder Dendrimere erhalten werden, die ebenfalls veränderte Materialeigenschaften besitzen.^[5]

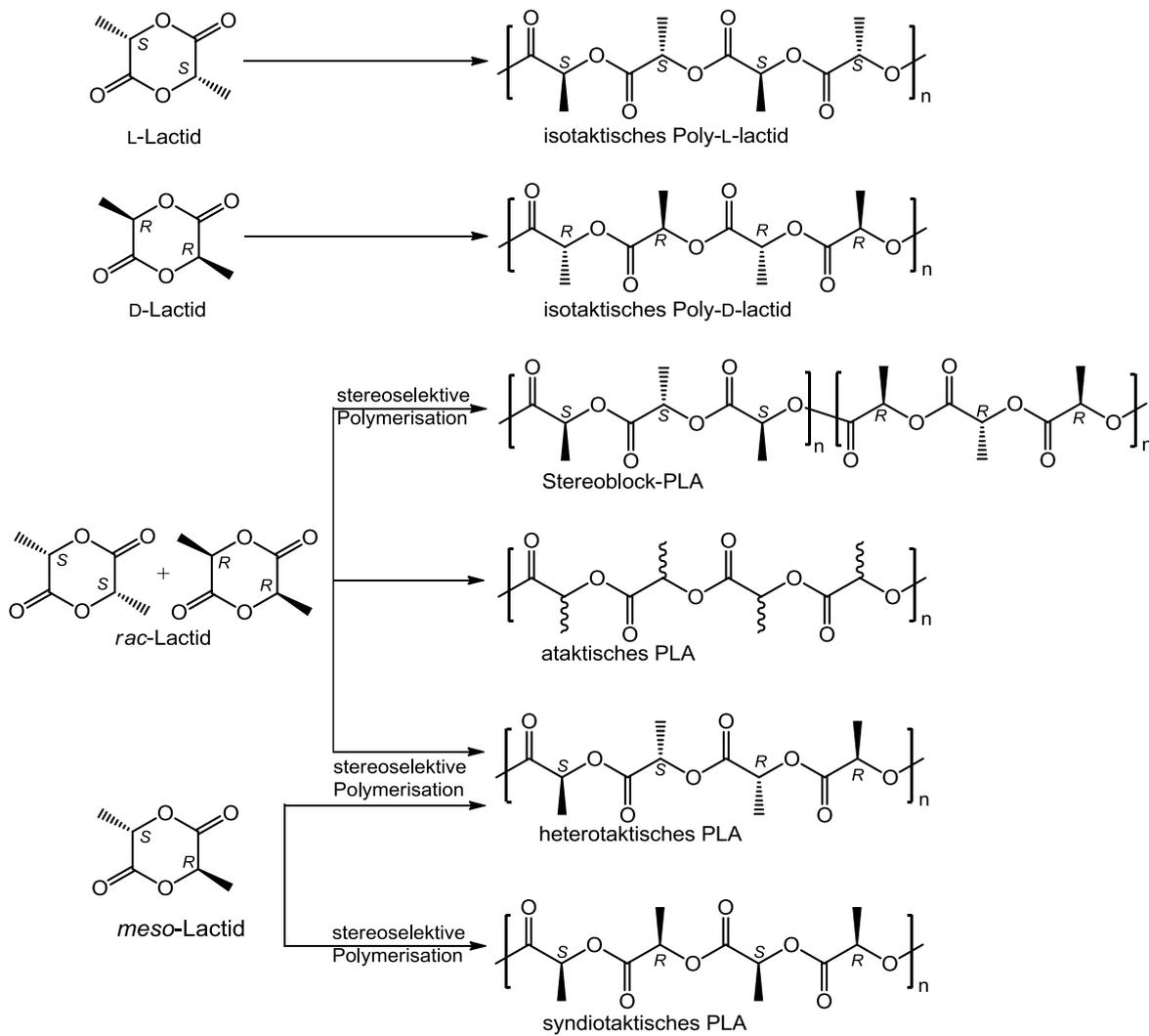


Abbildung 1.4: Mikrostrukturen von PLA.

1.2.1 Produktion von PLA (Polykondensation und Ringöffnungspolymerisation)

Die weltweit erste größere PLA-Produktionsanlage, deren Jahreskapazität 70000 t beträgt, wurde 2003 von NatureWorks in den USA in Betrieb genommen.^[34] Weitere Anlagen sind heute weltweit vorhanden. Eine erste deutsche Pilotanlage zur Herstellung von PLA (Uhde Inventa-Fischer) mit einer Kapazität von 500 t pro Jahr wurde 2011 im brandenburgischen Guben in Betrieb genommen.^[9] Der Hauptproduzent von Poly-D,L-lactid ist das niederländische Unternehmen PURAC Biomaterials, das u.a. im Februar 2012 eine Produktionsanlage in Thailand mit einer Kapazität von 75000 t pro Jahr in Betrieb genommen hat.^[35] Laut Angaben von NatureWorks, die Polylactid ausgehend von amerikanischen Mais produzieren, werden in den USA etwa 0.2% des angebaute Maises für die Herstellung von Polylactid verwendet. Eine Änderung der Landnutzung für den Anbau des benötigten Maises ist dadurch nicht feststellbar.^[36]

Für die Synthese von PLA werden zwei verschiedene Methoden angewandt: die Polykondensation von Milchsäure und die Ringöffnungspolymerisation (ROP) von Lactid. Die Polykondensation ist eine typische Stufenwachstumsreaktion. Um hohe Molekulargewichte zu erzielen, sind bei Stufenwachstumsreaktionen hohe Umsätze notwendig, die nur bei langen Reaktionszeiten und relativ hohen Temperaturen erreicht werden können.^[37] Deshalb wird die Milchsäurekondensation hauptsächlich zur Herstellung niedermolekularer Produkte verwendet. Mitsui Toatsu Chemicals etablierten aber auch eine Polykondensationsmethode, mit der sich hochmolekulares PLA herstellen lässt. Dabei wird das entstehende Wasser in einer azeotropen Destillation mit einem hochsiedenden Lösungsmittel (z.B. Diphenylether) entfernt.^[38] Mit der ROP als Kettenwachstumspolymerisation können hingegen schnell wesentlich höhere Molekulargewichte mit niedrigen Polydispersitäten (PD) erreicht werden.^[37] Das Molekulargewicht ist dabei im Idealfall über das eingesetzte Verhältnis von Monomer und Initiator steuerbar.^[3,39-41]

Das Monomer für die ROP ist Lactid, der zyklische Diester der Milchsäure. Die Darstellung von Lactid erfolgt, indem zunächst Milchsäure durch Polykondensation in ein niedermolekulares Produkt (oligomeres PLA) überführt wird, das durch thermisches Cracken zu Lactid reagiert.^[23,24] Das Rohprodukt wird durch Sublimation oder Rekristallisation aufgereinigt.^[5,25] Die Produktion von PLA ist in Abbildung 1.5 schematisch dargestellt.

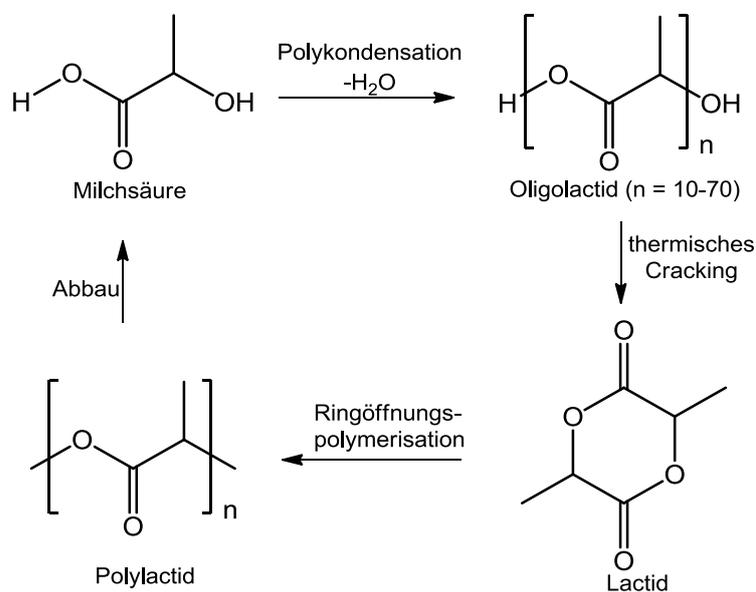


Abbildung 1.5: Herstellung von Polylactid.

1.2.2 Mechanismus der Ringöffnungspolymerisation

Für die ROP von Lactid und anderen zyklischen Estern werden vier verschiedene Mechanismen diskutiert, die abhängig von der Art des Initiators und der Art der aktiven Spezies sind: 1) der anionische Polymerisationsmechanismus, 2) der kationische Polymerisationsmechanismus, 3) der Koordinations-Insertions-Mechanismus, 4) der Aktiviertes-Monomer-Mechanismus.

Anionischer ROP-Mechanismus

Für die anionisch initiierte ROP werden hauptsächlich Alkoxide der Alkalimetalle oder Alkalisalze von organischen Säuren als Initiatoren eingesetzt. Lactid reagiert wie andere höhergliedrige Lactone nach dem bereits 1962 von Cherdron et al. aufgeklärten Mechanismus (Abbildung 1.6).^[42]

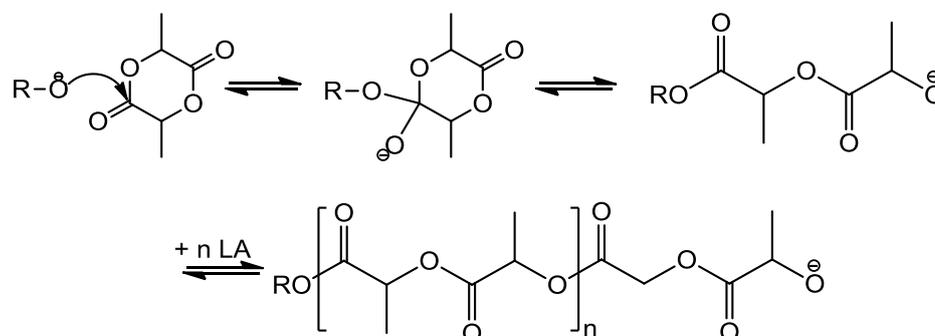


Abbildung 1.6: Anionischer Mechanismus der ROP von Lactid.

Der Initiator greift dabei nukleophil am Carbonyl-Kohlenstoffatom an, wodurch sich der Ring öffnet. Da die Alkoxidfunktion am Kettenende bestehen bleibt, bis das Monomer vollständig verbraucht ist, handelt es sich bei diesem Mechanismus um eine lebende Polymerisation, die unter Idealbedingungen über das Verhältnis von Monomer und Initiator (M/I-Verhältnis) steuerbar ist.^[5,8,27,43] Eine lebende Polymerisation ist dadurch gekennzeichnet, dass keine Abbruchreaktionen vorliegen und daher die Molekulargewichtsverteilung des erhaltenen Polymers schmal ist.^[26]

Es können allerdings beim anionischen Mechanismus der ROP Nebenreaktionen auftreten, die das Molekulargewicht verringern, wie inter- und intramolekulare Umesterungsreaktionen (Abbildung 1.7). Das sogenannte „Backbiting“ ist eine intramolekulare Umesterungsreaktion, bei der das aktive Kettenende mit einer Esterbindung derselben Kette reagiert. Dabei entstehen zyklische Oligomere. Bei intermolekularen Umesterungsreaktionen greift das aktive Kettenende einer Polymerkette an die Estergruppe einer anderen Kette an. Dies

führt zur Verbreiterung der Molekulargewichtsverteilung. Bei isomerenreinen Monomeren führen Anionen außerdem zur teilweisen Racemisierung. Dies ist vor allem bei hohen Temperaturen, wie sie bei der technischen Polymerisation von Lactid nötig sind, sehr ausgeprägt.^[8,27]

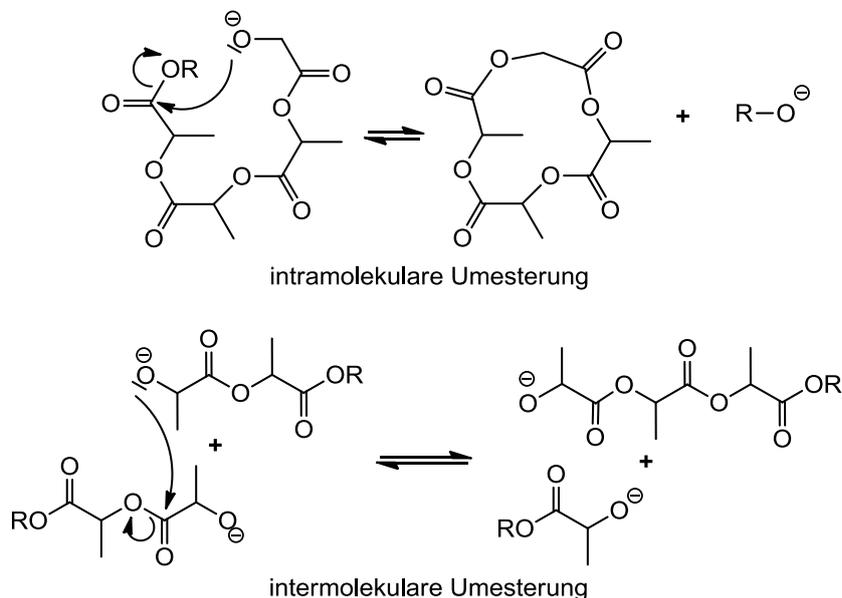


Abbildung 1.7: Umesterungsreaktionen.

Kationischer ROP-Mechanismus

Der kationische Mechanismus läuft hauptsächlich bei der Anwesenheit von Protonensäuren, Lewis-Säuren, Alkylierungs- und Acylierungsmitteln ab. Der Initiator greift dabei elektrophil an einem exozyklischen Sauerstoffatom an, wobei ein Dioxocarbeniumion gebildet wird. Dieses wird durch Delokalisierung stabilisiert und kann das nächste Lactid-Monomer unter Alkyl-Sauerstoff-Spaltung angreifen (Abbildung 1.8).^[44-46] Kricheldorf et al. geben an, dass der kationische Mechanismus nur mit Trifluormethansulfonsäure oder Methyltriflat zufriedenstellend abläuft.^[46-49]

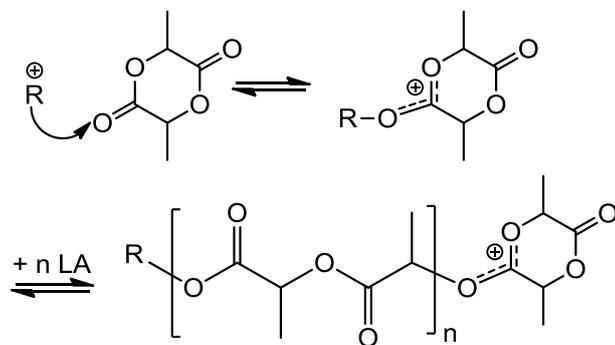


Abbildung 1.8: Kationischer Mechanismus der ROP von Lactid.

Da bei diesem Mechanismus das Ausmaß an Nebenreaktionen sehr hoch ist, wird das Kettenwachstum immer wieder abgebrochen. Man kann demnach beim kationischen Mechanismus nicht von einer lebenden Polymerisation ausgehen. Das Molekulargewicht lässt sich nicht durch das M/I-Verhältnis steuern, und die erreichbaren Molekulargewichte sind eher gering. Die Racemisierung optisch aktiver Monomere ist beim kationischen Mechanismus (ebenso wie beim anionischen Mechanismus) problematisch.

Koordinations-Insertions-Mechanismus

Die meisten technischen Ringöffnungspolymerisationen von Lactid und anderen Lactonen verlaufen über den Koordinations-Insertions-Mechanismus.^[8,31,50-52] Typische Initiatoren sind Metallverbindungen mit anionischen Liganden (s. Kapitel 1.2.3). Abbildung 1.9 zeigt den Mechanismus am Beispiel eines Metallalkoxid-Initiators. Ein exozyklisches Sauerstoffatom des Lactidmoleküls koordiniert zunächst am Metallzentrum des Initiators. Dies aktiviert das Lactid für den darauf folgenden nukleophilen Angriff durch die Alkoxidgruppe, wobei die Acyl-Bindung des Lactids gebrochen und der Ring geöffnet wird. Das Lactid insertiert in die Metall-Alkoxid-Bindung, so dass sich am einen Ende das Alkoxid als Ester-Endgruppe befindet und am anderen Ende die neu entstandene Metallalkoxid-Gruppe, an dem die Kette weiterwächst. Beim Koordinations-Insertions-Mechanismus handelt es sich bei idealem Verlauf um eine lebende Polymerisation. Das Molekulargewicht lässt sich im Allgemeinen über das M/I-Verhältnis steuern, wobei - wie beim anionischen Mechanismus - Umesterungsreaktionen stattfinden können. Da keine ionischen Zwischenstufen durchlaufen werden, findet allerdings keine Racemisierung statt.

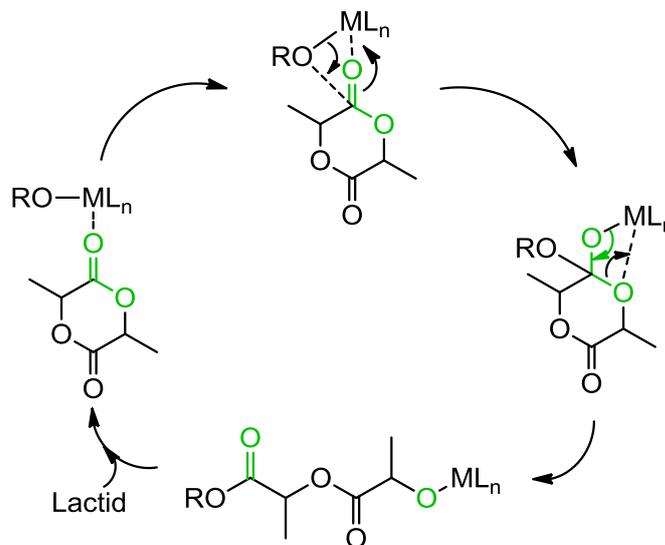


Abbildung 1.9: Koordinations-Insertions-Mechanismus bei der ROP von Lactid.

Aktiviertes-Monomer-Mechanismus

Bei organokatalytisch initiierten Systemen wird angenommen, dass die Reaktion über den Aktiviertes-Monomer-Mechanismus verläuft.^[41,53] Bei diesem Mechanismus wird das Lactid durch ein Nukleophil oder einen Wasserstoffbrücken-Donor für den Angriff an ein exogenes Alkohol-Molekül aktiviert. In Abbildung 1.10 ist der Mechanismus am Beispiel eines N-heterozyklischen Carbens (NHC) gezeigt. Der Alkohol reagiert mit dem aktivierten Lactid, wobei unter Acyl-Sauerstoff-Spaltung ein ringgeöffnetes Addukt entsteht. Im nächsten Schritt dient dieses Addukt wieder als Alkohol.

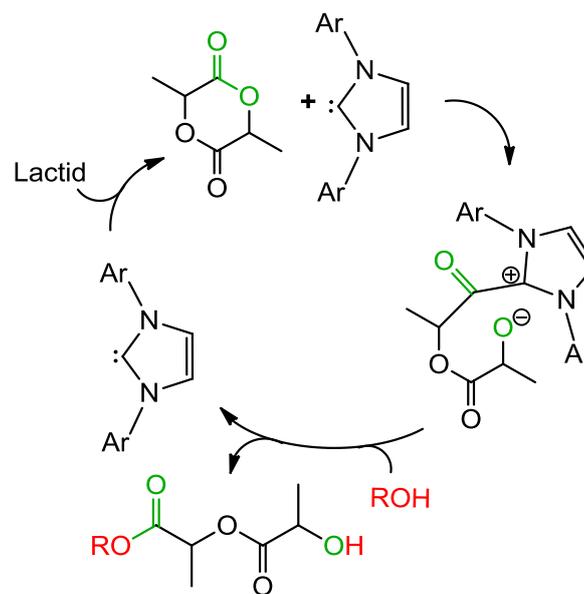


Abbildung 1.10: *Aktiviertes-Monomer-Mechanismus* mit NHC-Initiatoren.

Die ROP nach einem Koordinations-Insertions-Mechanismus ist im Allgemeinen weniger störanfällig als die anderen diskutierten Mechanismen, und im Gegensatz zu anionischen und kationischen Polymerisationsmechanismen kommt es dabei nicht zur Racemisierung stereogener Zentren. Daher spielt dieser Mechanismus auch die größte Rolle für die technische PLA-Herstellung.

1.2.3 Katalysatorsysteme für die ROP von Lactid

Für die industrielle Anwendung werden in der Regel Metallkomplexe verwendet, mit denen die Polymerisation nach einem Koordinations-Insertions-Mechanismus verläuft. Die Anforderungen an Katalysatoren für die Lactidpolymerisation sind eine hohe Aktivität, die Fähigkeit Polylactid mit hohem Molekulargewicht und niedriger Polydispersität zu erzeugen.

gen und ggf. stereochemische Kontrolle. Weitere gewünschte Eigenschaften sind geringe Toxizität, geringe Kosten, Farb- und Geruchlosigkeit und eine hohe Robustheit gegenüber Luft und Feuchtigkeit.^[31-33,39,41,54,55] Für die ROP von Lactid und anderen zyklischen Estern wurde in der letzten Dekade eine Vielzahl an Katalysatorsystemen entwickelt. Teilweise werden zusätzlich zu dem Katalysator Coinitiatoren (meist Alkohole) eingesetzt. In diesen Fällen findet ein Austausch zwischen dem metallhaltigen Katalysator und dem Alkohol statt, durch den eine oder mehrere Metall-Sauerstoff-Bindungen entstehen, die den Koordinations-Insertions-Mechanismus initiieren. Diese Gleichgewichtsreaktion ist schnell, sodass der Katalysator in viel geringeren Mengen eingesetzt werden kann als der Coinitiator.

Single-Site-Katalysatoren sind gleichzeitig Katalysator und Initiator. Bei Single-Site-Katalysatoren der Form L_n-M-R , wobei M das katalytisch aktive Metallzentrum, L_n einen mehrzähligen Hilfsliganden und R die nukleophile Initiatorgruppe bezeichnet, erfolgt die Koordination des Monomers an einer definierten Position, die durch die Geometrie des Katalysators vorgegeben ist. Solche Systeme sind für die Polymerisationskatalyse besonders geeignet, da bei diesen Systemen elektronische und sterische Eigenschaften über die Liganden einstellbar sind.^[31-33] Durch ein breites Feld verschiedener Ligandenfamilien und Metalle existiert mittlerweile eine riesige Bibliothek an ROP-aktiven Komplexen. Die verwendeten Metalle reichen dabei von den Alkalimetallen über weitere Hauptgruppenelemente wie Magnesium, Calcium, Aluminium und Zinn, bis hin zu Zink, Eisen, Lanthaniden, Yttrium, Titan und Tantal. Darunter gelten Zink, Magnesium und Calcium aufgrund ihrer geringen Kosten, hoher Aktivität und minimalen Toxizität als besonders vielversprechend.^[54,55]

Katalysatoren mit anionischen Liganden

Der größte Teil der Initiatorsysteme für die ROP sind Metallkomplexe mit anionischen Ligandensystemen, wie Alkoxiden, Aminaten, β -Ketiminaten und Guanidinen, komplexeren Verbindungen wie Tris(pyrazolyl)- und Tris(indazolyl)boraten oder Schiff-Basen. In Abbildung 1.11 sind Beispiele für prominente Katalysatorsysteme mit anionischen Liganden gezeigt. Tabelle 1.1 zeigt Polymerisationsergebnisse mit ausgewählten Katalysatoren. Der am häufigsten verwendete Katalysator in der industriellen Herstellung von PLA ist Zinn(II)-2-ethylhexanoat ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) (s. Tabelle 1.1, **1**). Dieser Komplex ist kommerziell erhältlich, leicht zu handhaben und gut löslich in der Monomerschmelze. Er ist sehr aktiv in der Massepolymerisation von Lactid, auch bei hohen Monomer:Katalysator-

Verhältnissen und kann bei Anwesenheit von Alkoholen als Initiatoren hochmolekulares Polymer liefern.^[8,31,41,56,57] Der Katalysator ist von der amerikanischen FDA (Food and Drug Administration) für die Polylactidherstellung zugelassen.^[8,31,58] Da bei Einsatz des Katalysators für die Produktion von PLA im Großmaßstab die Akkumulation von Zinn in der Umwelt befürchtet wird, ist man jedoch bestrebt, den Katalysator durch biokompatible Materialien zu ersetzen.^[31,41]

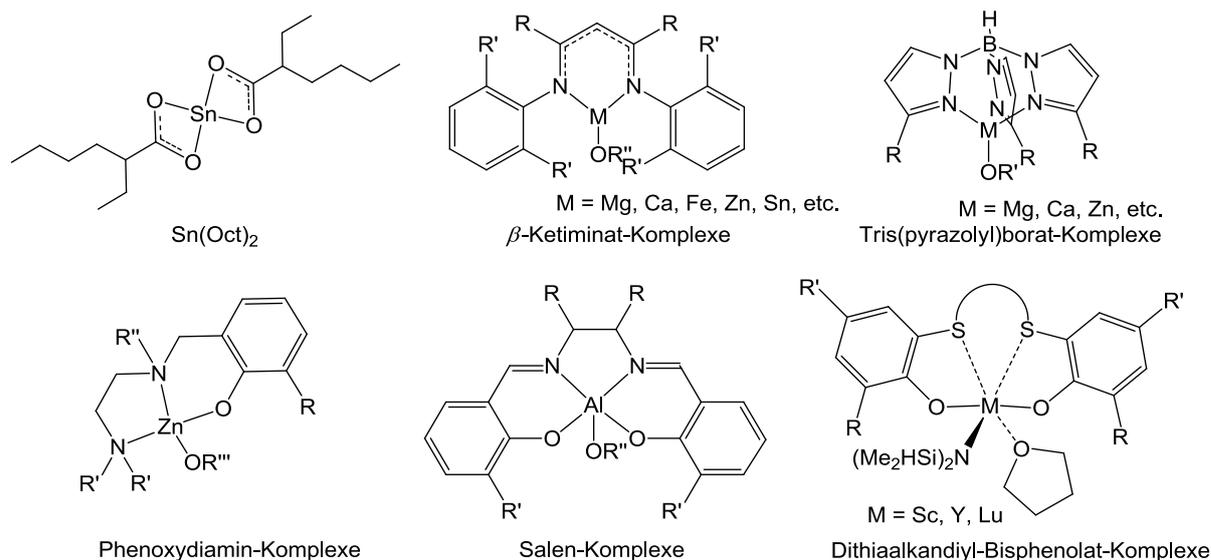


Abbildung 1.11: Ausgewählte ROP-Katalysatoren mit anionischen Liganden.

Weitere einfache Metallalkoxid-Verbindungen wie Zinklactat^[59] **2** oder Aluminiumisopropoxid^[60] **3** sind ebenfalls aktive Katalysatoren der ROP von Lactid.

Coates et al. führten β -Ketiminat-Komplexe als ROP-Katalysatoren ein (s. Tabelle 1.1, **4-5**). Diese Single-Site-Katalysatoren sind vielfältig modifizierbar und erlauben dadurch ein maßgeschneidertes Katalysatordesign. Die relativ leicht herzustellenden Liganden sind besonders für die Stabilisierung niedrigvalenter Spezies geeignet. Sie sind verwandt mit den Amidinaten, wobei die sterische Hinderung bei den β -Ketiminaten einen stärkeren Einfluss hat. Hauptsächlich Zn- und Mg-Komplexe der β -Ketiminat mit variierenden Coliganden (z.B. Amido-, Alkoxy-, Acetat- oder Alkylgruppen) wurden für die ROP synthetisiert,^[61-64] aber auch Komplexe mit Sn^[65], Ca^[66,67] und Fe(II)^[68].

Auch stereoselektive β -Ketiminat-Komplexe sind bekannt. Beispielsweise ist der erste Zinkkomplex mit echter Stereokontrolle ein alkoxidverbrückter dimerer Ketiminat-Zinkkomplex von Chisholm et al., mit dem bei 0 °C heterotaktisches PLA ($P_r^1 = 0.94$) er-

¹ P_r ist definiert als die Wahrscheinlichkeit racemischer Verknüpfungen zwischen den Monomereinheiten und kann durch die Integration der Methinresonanzen im homonuklear entkoppelten ¹H-NMR-Spektrum

halten werden konnte.^[69] Ketiminat-Komplexe werden seitdem intensiv als ROP-Katalysatoren studiert. Eine weitere Arbeit von Coates et al. konnte zeigen, dass durch Reduzierung des sterischen Anspruchs des Ketiminatliganden die Stereoselektivität abnimmt.^[61] Der Mechanismus der ROP mit Zinn- und Magnesiumkomplexen mit Ketiminatliganden wurde von Gibson et al. anhand von theoretischen Studien aufgeklärt.^[50,65]

Die Einführung der Tris(pyrazolyl)borate (TPB) als Liganden für die ROP durch Chisholm et al. führte zu einer weiteren großen Klasse an aktiven Katalysatoren (s. Tabelle 1.1, **6**). Die erste Arbeit auf diesem Gebiet zeigt den Einfluss von unterschiedlichem sterischen Anspruch und Chiralität von Tris(pyrazolyl)- und Tris(indazolyl)borat-Liganden in Zink- und Magnesiumkomplexen auf die ROP von Lactid.^[62] Dabei zeigen die Magnesiumkomplexe eine deutlich höhere Aktivität als deren Zinkanaloga bei gleichbleibend guter Polymerisationskontrolle. Magnesiumkomplexe mit verwandten Heteroscorpionatliganden (HSC), die zwei Pyrazolyl- und eine Amidinateinheit aufweisen (**7**), katalysieren ebenfalls die ROP, sind aber deutlich weniger aktiv (32% Umsatz in 72 h) und liefern Polylactid mit äußerst geringer Polydispersität (< 1.1).^[70,71]

Carpentier et al. konnten zeigen, dass auch mit anderen tripodalen Liganden mit Pyrazolgruppen ROP-initiiierende Komplexe gebildet werden können.^[72,73] Ein Bis(chelat)-Magnesiumkomplex mit Bis(pyrazolyl)amid-Liganden (BPA) zeigt eine sehr hohe Aktivität (97% Lactidumsatz in 60 min). Ein alkoxidverbrückter binuklearer Zinkkomplex (**8**) mit dem gleichen Liganden ist ebenfalls aktiv (vollständiger Umsatz in 30 h).^[73]

Verschiedenste Phenoxid-Komplexe (s. Tabelle 1.1, **9-13**), darunter eine Vielzahl von Phenoxydiamin-, Bis(phenoxydiamin)-, Phenoxyimin und Phenoxyiminamin-Komplexen sind ebenfalls effektive Initiatoren.^[74-81] Bei binuklearen Zn-, Mg- und Co-Komplexe mit einem pentadentaten Tetraaminphenoxid-Liganden konnte gezeigt werden, dass der Zinkkomplex **12** die höchste ROP-Aktivität zeigt und der Cobaltkomplex die niedrigste.^[75,78] Ein Zinkkomplex mit einem Phenoxyliganden (**11**), der eine Ethylendiamineinheit in der *ortho*-Position aufweist, zeigt eine enorm hohe Aktivität auch bei niedriger Katalysatorkonzentration von 0.15%.^[74] Mit diesem Katalysator wurde innerhalb von 5 min ein Umsatz von 96% erreicht. Bei 0.067% Katalysatorbeladung wurde innerhalb von 18 min PLA mit einer Molmasse von $130000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ erhalten.

erhalten werden. P_r nimmt bei vollständig isotaktischem PLA den Wert 0.0, bei vollständig ataktischem PLA 0.5 und bei vollständig heterotaktischem PLA 1.0 an.

Tabelle 1.1: Aktivität ausgewählter Katalysatorsysteme für die ROP von Lactid.

Nr.	Katalysator (Co-Initiator)	Lösungsmittel	T [°C]	[M]/[I]	t	M_n [g·mol ⁻¹]	P_r	Ref.
<i>Katalysatoren mit anionischen Liganden</i>								
1	Sn(Oct) ₂	–	100	22	4.5 h	990000	–	[56]
1	Sn(Oct) ₂ (Alkohol)	–	200	33	20 min	468000	–	[57]
2	Zn-Lactat	–	150	2870	96 h	150000	–	[59]
3	Al-Isopropoxid	–	132	2085	20 h	155000	–	[60]
4	Zn-Ketiminat (Alkoxid)	CH ₂ Cl ₂	20	200	20 min	38000	0.90	[61]
5	Ca-Ketiminat (N(SiMe ₃) ₂)	THF	20	200	2 h	64000	0.50	[66]
6	Ca-TPB (N(SiMe ₃) ₂)	THF	20	200	1 min	38000	> 0.9	[67]
7	Mg-HSC (Alkoxid)	Toluol	70	100	72 h	6000	0.50	[70]
8	Zn-BPA (Alkoxid)	THF	20	100	30 h	14000	0.50	[73]
9	Zn-Aminophenolat (Alkohol)	CH ₂ Cl ₂	25	100	2 h	15000	–	[80]
10	Mg-Aminophenolat	Toluol	25	200	90 min	–	–	[81]
11	Zn-Aminophenolat	CH ₂ Cl ₂	25	1000	13 min	99000	–	[74]
12	Zn-Aminophenolat	CH ₂ Cl ₂	25	100	30 min	21000	–	[76]
13	Zn-Aminophenolat, dinuklear	CH ₂ Cl ₂	25	100	4 h	6300	0.59	[78]
14	Zn-Schiff-Base (N(SiMe ₃) ₂)	Benzol	20	20	3 h	–	0.50	[76]
15	Al-Salen (Alkoxid)	CH ₂ Cl ₂	70	75	95 h	24000	–	[86]
16	Al-Salen (Alkoxid)	–	130	200	48 h	25000	0.12	[87]
17	Al-Salan (Alkohol)	Toluol	70	100	18 h	6900	0.57	[97]
18	Zr-Salalen (Alkoxid)	–	130	300	15 min	43000	0.50	[98]
19	Ti-Salalen (Alkoxid)	–	130	300	15 min	42000	0.57	[98]
20	Al-Salalen (Alkoxid)	Toluol	80	100	72 h	12000	0.39	[99]
21	Y-Dithiaalkandiyl-bisphenolat	THF	25	3000	6 h	226000	–	[100]
22	Sc-Dithiaalkandiyl-bisphenolat	THF	25	300	5 h	285000	–	[101]
<i>Katalysatoren mit neutralen Liganden</i>								
23	Zn-Carben	CH ₂ Cl ₂	25	130	4 min	20000	0.60	[112]
24	Zn-Pyridincarben	–	140	200	5 min	20000	0.60	[112]
25	Zn-Tris(pyrazolyl)methan	THF	25	250	2 h	43000	0.50	[125]
26	Zn-Phosphinimin (Lactat)	C ₆ H ₅ Br	100	400	9 h	27000	n.b.	[114]
27	Zn-Phosphinimin (Lactat)	CD ₂ Cl ₂	25	200	50 min	29000	0.63	[115]
28	Zn-Bipyridin	–	150	500	48 h	76000	0.59	[125]
29	Zn-Phenanthrolin	–	150	500	48 h	44000	0.61	[125]
30	Zn-Diamin (Ethyl)	THF	25	100	1 h	34000	n.d.	[120]
31	Zn-Diamin (Methyl)	CH ₂ Cl ₂ /THF	25	110	12 h	15000	0.71	[121]
32	Na-Tris(amin) (Phenolat)	CH ₂ Cl ₂	25	100	5 min	37000	0.47	[125]
33	Na-Diamin (Phenolat)	CH ₂ Cl ₂	25	100	30 min	28000	0.47	[124]

Spassky et al. konnten als erste zeigen, dass Al-Komplexe mit salenartigen Schiff-Base-Liganden hochselektive Initiatoren für die Polymerisation von *rac*-Lactid sind.^[82] Mit einem chiralen Methoxid-Aluminiumkomplex mit einem Binaphthyl-Schiff-Base-Liganden wurde isotaktisches Poly-D-Lactid aus *rac*-Lactid erhalten, während das L-Lactid kaum polymerisiert wurde. Weiterhin katalysiert ein Zn-Schiff-Base-Komplex (**14**) mit N(SiMe₃)₂ als anionischem Cointiator die ROP bei 20 °C.^[76] Der bisher einzige bekannte Katalysator, der syndiotaktisches PLA aus *meso*-Lactid produziert, ist ein ähnlicher Aluminium-Schiff-Base-Komplex, der von Coates et al. untersucht wurde.^[83] Eine Vielzahl von Salen- (s. Tabelle 1.1, **15-17**),^[84-92] Salan-^[93-97] und Salalenliganden (s. Tabelle 1.1, **18-20**)^[98,99], die jeweils zwei N- und O-Donoren aufweisen, werden ebenfalls für die Herstellung meist stereoselektiver ROP-aktiver-Komplexe z.B. mit Zr, Al oder Zn verwendet (s. auch Kapitel 5). Mit Dithiaalkandiyl-verbrückten Bisphenolaten, die O- und S-Donoren aufweisen, existieren Lanthanid-Komplexe (**21-22**), die auch bei niedrigen Katalysatorbelastungen (0.033%) und niedrigen Temperaturen (20 °C) hochaktiv sind und dabei hochmolekulares PLA (bis zu 400000 g·mol⁻¹) produzieren.^[100,101]

Trotz ihres Variantenreichtums und ihrer Aktivität konnten die existierenden Single-Site-Katalysatoren sich jedoch nicht in der industriellen Herstellung durchsetzen.^[26,102] Meist sind diese Komplexe nur unter inerten Bedingungen aktiv, da sie empfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeit sind. Das Monomer wird in vielen Fällen vor der Polymerisation umkristallisiert und (zum Teil mehrfach) sublimiert. Für den Einsatz unter technischen Bedingungen werden allerdings Katalysatoren benötigt, die an Luft stabil sind und geringe Mengen an Verunreinigungen im Monomer (z.B. Milchsäure, Feuchtigkeit) tolerieren.^[4,8,31,39,54,58,103,104] Weiterhin ist die Polymerisationstemperatur ausschlaggebend. Wenn die Polymerisation bei niedrigen Temperaturen durchgeführt wird, zeigt dies zwar die hohe Aktivität des Katalysators, allerdings ist es für die industrielle Anwendung notwendig, dass der Katalysator bei den für die Extrusionspolymerisation notwendigen hohen Temperaturen (bis zu 200 °C) überlebt. Die mangelnde Stabilität bzw. Hydrolyseempfindlichkeit von Single-Site-Katalysatoren ist häufig auf die anionische Natur der stabilisierenden Liganden zurückzuführen. Die Verwendung starker neutraler Liganden mit verschiedenen Metallen führt hingegen häufig zu robusten Komplexen, da die Hydrolyseempfindlichkeit vermindert ist.

Katalysatoren mit neutralen Liganden

Trotz der möglichen Vorteile neutraler Liganden sind bisher relativ wenige ROP-aktive Katalysatoren mit neutralen Liganden bekannt. Dies liegt vor allem daran, dass bisher an-

genommen wurde, dass Komplexe mit neutralen Liganden allein keine ausreichende Aktivität in der ROP aufweisen, sondern anionische Cointiatoren benötigen. Erst in letzter Zeit konnte gezeigt werden, dass auch nukleophile, neutrale Liganden die Ringöffnung initiieren können.^[105-110] Bei den bekannten Systemen werden Liganden wie Carbene (**23,24**)^[111,112], Trispyrazolylmethane (**25**)^[113] und Phosphinimine (**26,27**)^[114-118], aber auch weniger starke N-Donorliganden wie Amine (**30-33**)^[119-124] oder Pyridine (**28,29**)^[125] verwendet (s. Abbildung 1.12). Die ersten Komplexe mit neutralen Liganden, die in der ROP eingesetzt wurden, sind Carben-Zinkkomplexe, mit denen innerhalb von 20 Minuten bei Raumtemperatur vollständiger Lactid-Umsatz erreicht wurde, allerdings in einer Inertgas-Atmosphäre.^[111,112]

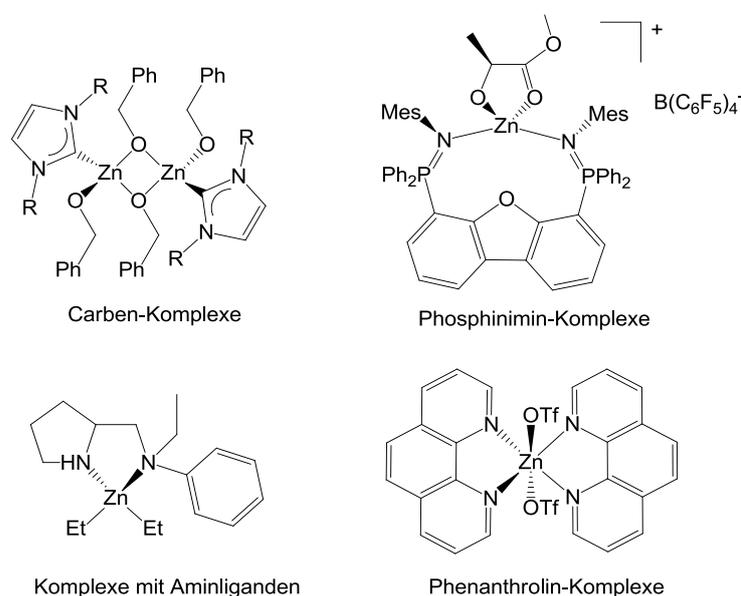


Abbildung 1.12: Ausgewählte ROP-Katalysatoren mit neutralen Liganden.

In der Arbeitsgruppe von P. G. Hayes werden Phosphinimin-Liganden für die ROP von Lactid mit Mg- oder Zn-Komplexen eingesetzt (**26,27**).^[114-118] Mit dieser vielseitigen Ligandenklasse wurden sowohl kationische als auch neutrale Zinkkomplexe erhalten, die Aktivität in der ROP zeigen. Der Phosphiniminligand dient in diesen Komplexen nur zur Stabilisierung des Komplexes; als Initiator fungieren Lactat oder andere anionische Spezies. In vielen Fällen führt die Verwendung dieser Liganden zu einer lebenden Lactidpolymerisation. Mit einem kationischen Zinklactat-Komplex eines Bis(phosphinimin)-Pincerliganden wurde beispielsweise gezeigt, dass eine kontrollierte Polymerisation bei -7 und 37 °C stattfindet mit einer guten Übereinstimmung von theoretischen und experimentellen PLA-Molmassen und niedriger Polydispersität.^[115] Es ist aber zu beachten, dass auch

die Polymerisationen mit den Phosphinimin-Komplexen unter Inertgas-Atmosphäre durchgeführt wurden.

Für die industrielle Anwendung im großen Maßstab werden also robustere Initiatoren benötigt. Beispiele für robuste Katalysatoren sind Zinkkomplexe mit den klassischen N-Donorliganden 2,2-Bipyridin (**28**) und 1,10-Phenanthrolin (**29**), die in der Massepolymerisation in der Lactidschmelze bei hohen Temperaturen eine überraschende Aktivität zeigen.^[119] Aufgrund des Paradigmas, dass neutrale Liganden die Ringöffnung nicht initiieren, war diese Aktivität unerwartet. Davidson et al. haben gezeigt, dass auch einfache Natriumaryloxide, die durch neutrale peralkylierte Polyaminliganden stabilisiert werden (**32,33**) bei Raumtemperatur eine gute Aktivität in der Lactid-ROP aufweisen.^[124] Die Polymerisationsgeschwindigkeit kann dabei durch Zusatz von Benzylalkohol gesteigert werden.

Jeong et al. führten *N*-Ethyl-*N*-phenyl-2-pyrrolidinmethanamin als Ligand für einen Diethylzink-Komplex (**30**) in die Lactidpolymerisation ein.^[120] In diesem Fall ist die Ethylgruppe der Initiator der Polymerisation. Ein verwandter Pyrrolidinamin-Zinkkomplex (**31**) produziert heterotaktisch angereichertes PLA.^[121]

Guanidine für die Stabilisierung ROP-aktiver Komplexe

Eine neue Klasse neutraler Liganden, die sich für die Synthese von robusten ROP-aktiven Initiatoren eignet, sind Guanidine. Guanidine sind die Imidoderivate des Harnstoffs, die drei Stickstoffatome (zwei Amin- und ein Imin-Stickstoffatom) beinhalten. Guanidine gehören zu den stärksten Brønstedt-Basen unter den neutralen organischen Basen. Die Basizität ist mit Alkalihydroxiden vergleichbar, weshalb Guanidine auch als organische Superbasen bezeichnet werden.^[126] Die enorme Basizität ist auf die Fähigkeit zurückzuführen, die bei Protonierung entstehende positive Ladung durch Mesomerie zu stabilisieren (Abbildung 1.13).^[126,127]

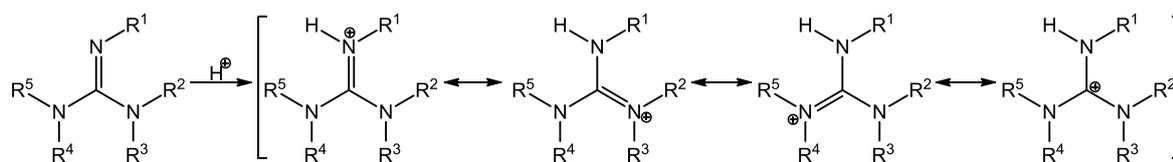


Abbildung 1.13: Mesomere Grenzstrukturen bei der Protonierung von Guanidinen.

Die Basizität, die sterischen und elektronischen Eigenschaften und damit auch die Koordinationseigenschaften von Guanidinen sind über die Substituenten einstellbar. Ein modula-

res Syntheseprinzip macht eine Vielzahl multidentater, peralkylierter Polyguanidinliganden durch Variierung von Guanidineinheiten und Brückeneinheiten zugänglich.^[128,129] Durch Kombination von Guanidinen mit weiteren Donorfunktionalitäten (z.B. einer „weicheren“ Aminfunktion) werden Hybridguanidinliganden erhalten, die den Variantenreichtum von Guanidinliganden noch erweitern (Abbildung 1.14).

In der Koordinationschemie zeichnen sich Guanidine dadurch aus, dass sie aufgrund der hervorragenden N-Donorfähigkeit viele unterschiedliche Koordinationsmodi stabilisieren und dadurch mit vielen verschiedenen Metallen Komplexe bilden können.^[130-151]

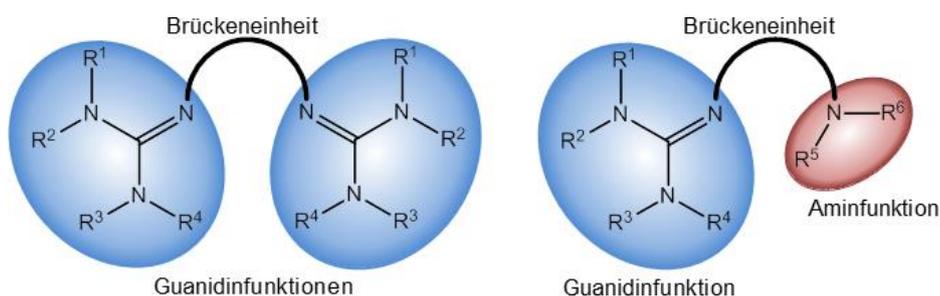


Abbildung 1.14: Modularer Aufbau von Guanidinliganden; links: Bisguanidine, rechts: Guanidin-Amin-Hybridliganden.

In der ROP finden Zinkkomplexe mit Guanidinliganden Anwendung. Diese zeichnen sich dadurch aus, dass sie äußerst stabil gegenüber Luft und Feuchtigkeit sind. Beispiele für Guanidin-Zinkkomplexe sind in Abbildung 1.15 dargestellt. Deren Aktivität in der ROP von Lactid ist in Tabelle 1.2 zusammengefasst.

Der dikationische Bis(chelat)-Zinkkomplex **34** mit dem Bisguanidinliganden DMEG₂e zeigt beispielsweise Aktivität in der lösungsmittelfreien Lactid-ROP bei 150 °C.^[105] Dabei wurden Molmassen von 24000 g·mol⁻¹ in 24 h erhalten. Der Zinkchlorido-Mono(chelat)-Komplex **35** mit dem gleichen Liganden zeigt eine in etwa gleiche Aktivität (M_n von 22000 g·mol⁻¹ bei einem Umsatz von 79% in 24 h), während der Zinkacetato-Komplex **36** eine etwas geringere Aktivität aufweist ($M_n = 15000$ g·mol⁻¹, Umsatz 69%).^[105] Die Verwendung ähnlicher Mono(chelat)-Zinkkomplexe mit etwas basischeren Iminoimidazolin-Liganden (**37,38**) führte zu einer vergleichbaren Aktivität.^[106] Mit dem Zinkchlorido-Komplex **35** und dem Zinkacetato-Komplex **36** wurden ähnliche Molmassen (25000 und 12000 g·mol⁻¹) und Umsätze (85 und 88%) erreicht.

Mit sterisch weniger anspruchsvollen Guanidin-Pyridin- und Guanidin-Chinolin-Hybridliganden wurde eine Vielzahl von Zinkkomplexen (**39-53**) synthetisiert und auf die Aktivität in der ROP von Lactid untersucht.^[107,108] Es konnte dabei gezeigt werden, dass

Mono(chelat)-Komplexe mit Guanidin-Chinolin-Liganden (**39-50**) eine geringere Aktivität aufweisen als kationische Bis(chelat)-Komplexe (**51-53**). Bei den Mono(chelat)-Komplexen ist die Aktivität von Zinkacetato-Komplexen (**45-49**) geringer als die von Zinkchlorido-Komplexen (**39-44**).^[107,108]

Tabelle 1.2: Aktivität ausgewählter Zink-Guanidin-Komplexe in der ROP von Lactid; Massepolymerisation bei 150 °C, [M]/[I] = 500/1.

Nr.	Katalysator	<i>t</i> [h]	Umsatz [%]	M_n [g·mol ⁻¹]	P_r	Ref.
34	[Zn(DMEG _{2e}) ₂][OTf] ₂	24	83	24000	–	[105]
35	[Zn(DMEG _{2e})Cl ₂]	24	79	22000	0.50	[105]
36	[Zn(DMEG _{2e})(OAc) ₂]	24	69	15000	0.50	[105]
37	[Zn(8MeBL)Cl ₂]	24	85	25000	0.53	[106]
38	[Zn(8MeBL)(OAc) ₂]	24	88	12000	0.50	[106]
39	[Zn(TMGu)Cl ₂]	48	0	–	–	[107]
40	[Zn(DMEGqu)Cl ₂]	48	0	–	–	[107]
41	[Zn(DMPGqu)Cl ₂]	48	0	–	–	[108]
42	[Zn(TEGqu)Cl ₂]	48	17	16000	0.55	[108]
43	[Zn(DMorphGqu)Cl ₂]	24	51	30000	0.57	[108]
44	[Zn(MorphDMGqu)Cl ₂]	24	72	31000	0.56	[108]
45	[Zn(TMGu)(OAc) ₂]	48	41	9000	–	[107]
46	[Zn(DMEGqu)(OAc) ₂]	48	58	9000	–	[107]
47	[Zn(DMPGqu)(OAc) ₂]	48	60	19000	–	[108]
48	[Zn(DMorphGqu)(OAc) ₂]	48	51	15000	0.49	[108]
49	[Zn(MorphDMGqu)(OAc) ₂]	48	29	13000	0.49	[108]
50	[Zn(DMEGqu)(OMes) ₂]	48	0	–	–	[109]
51	[Zn(TMGu) ₂ (OMes)][OMes]	48	33	18000	–	[109]
52	[Zn(TMGu) ₂ (OTf)][OTf]	24	93	70000	–	[107]
53	[Zn(DMEGqu) ₂ (OTf)][OTf]	24	92	77000	–	[107]
54	[[(TMG ₄ (baem) ₂ b)(ZnCl ₂) ₂]	24	81	19000	0.54	[110]
55	[Zn(TMGu ₃ tren)Cl][Cl]	24	71	12000	0.52	[110]
56	[Zn(DMEG ₃ tren)Cl][Cl]	24	72	12000	0.53	[110]

Die bisher höchste beobachtete ROP-Aktivität von Zink-Guanidinkomplexen zeigen Bis(chelat)-Triflat-Komplexe mit den Guanidin-Chinolin-Liganden TMGu (**52**) und DMEGqu (**53**).^[107] Bei Verwendung von *rac*-Lactid mit technischer Qualität konnte mit diesen Katalysatoren PLA mit Molmassen von 70000 und 77000 g·mol⁻¹ bei Umsätzen von über 90% innerhalb von 24 h erhalten werden. Vergleichende Studien zu den analogen Mesylato-Komplexen zeigen, dass die stärkere Anionenbindung durch das Mesylat im Vergleich zu Triflat zu einer Verminderung der Katalysatoraktivität führt.^[109] Mit dem

Mesylato-Komplex (**51**) wurde innerhalb von 48 h nur ein Umsatz von 33% und eine Molmasse von $33000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ erreicht. Der Mono(chelat)-Mesylato-Komplex (**50**) zeigt keine Aktivität in der ROP.

Beispiele für polydentate Guanidinliganden sind der dinukleare Tetra(guanidin)-Zinkkomplex (**54**) und zwei Tris(guanidin)-Komplexe (**55,56**) mit den Liganden DMEG₃tren und TMG₃tren, die ebenfalls Aktivität in der Massepolymerisation von Lactid zeigen.^[110] Innerhalb von 24 h konnte mit dem Tetra(guanidin)-Komplex (**54**) PLA mit einer Molmasse von $19000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ bei einem Umsatz von 81% erhalten werden. Mit den Tris(guanidin)-Komplexen (**53,54**) wurden in der gleichen Zeit Umsätze von 71 und 72% und PLA-Molmassen von $12000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ erhalten.

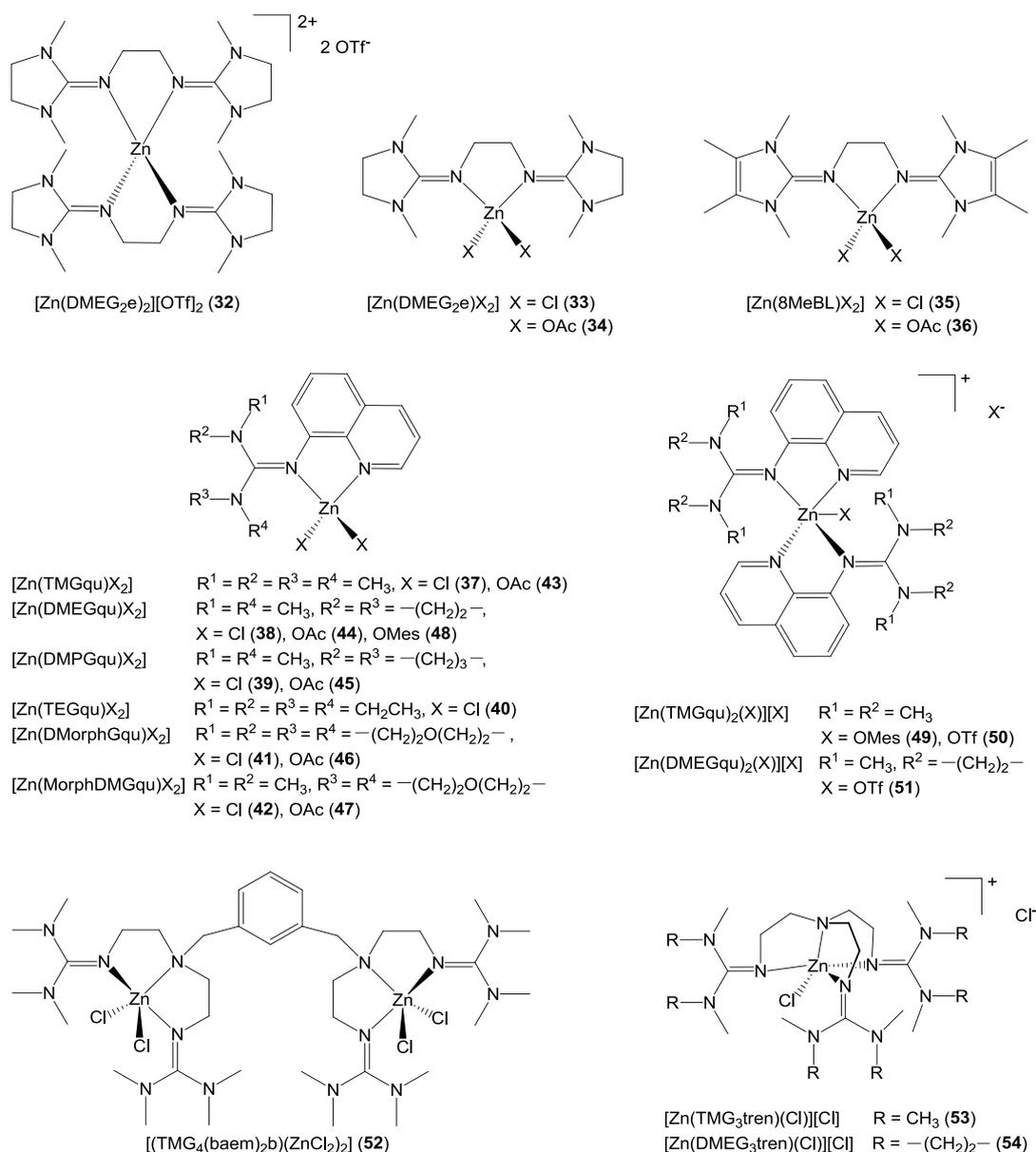


Abbildung 1.15: Beispiele für ROP-aktive Guanidin-Zinkkomplexe.

Bei allen hier beschriebenen Polymerisationsexperimenten mit Guanidin-Zinkkomplexen wurde kommerziell erhältliches Lactid ohne vorhergehende Aufreinigung – beispielsweise durch Umkristallisation oder Sublimation – eingesetzt und bei höheren Temperaturen (>135 °C) polymerisiert. Die herausragende Robustheit von Guanidin-Zinkkomplexen ist der entscheidende Vorteil dieser Systeme und ermöglicht erst die Polymerisation unter den aufgeführten Bedingungen. Derart robuste Systeme wurden bisher nur von Davidson et al. berichtet, wobei Tris(phenolat)-Titankomplexe verwendet wurden.^[152] Die Verwendung von Zink ist auch besonders vorteilhaft, da der Katalysator aufgrund seiner Biokompatibilität im Polymer verbleiben kann, wodurch zeit- und energieaufwendige Aufreinigungsschritte entfallen können.

2. Zielsetzung und Gliederung

2.1. Zielsetzung

Heutzutage existieren Kunststoffe in einer großen Vielfalt und werden aufgrund ihrer hervorragenden Produkteigenschaften in verschiedensten Anwendungsbereichen eingesetzt. Die zurzeit am häufigsten eingesetzten Kunststoffe haben jedoch den Nachteil, dass sie aus nicht erneuerbaren und immer knapper werdenden fossilen Ressourcen hergestellt werden und sich aufgrund ihrer Langlebigkeit in der Umwelt akkumulieren.

Ein vielversprechender Ansatz diese Nachteile zu umgehen, ist der Einsatz von Biopolymeren, die aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen werden können und/oder biologisch abbaubar sind. Polylactid ist ein Kunststoff, der beide Anforderungen erfüllt und zudem hervorragende physikalische und mechanische Eigenschaften aufweist und deshalb für vielfältige Anwendungsgebiete geeignet ist. Viele Arbeitsgruppen arbeiten deshalb weltweit an neuen Katalysatoren für die Herstellung von Polylactid. Häufig sind diese Katalysatoren jedoch empfindlich und deshalb nicht für die Anwendung unter industriellen Bedingungen geeignet. Es besteht daher ein besonders großer Bedarf an Katalysatoren, die hohe Temperaturen, Luft, Feuchtigkeit und kleine Mengen an Verunreinigungen im Monomer tolerieren.

Das Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung neuer Katalysatoren für die Ringöffnungspolymerisation (ROP) von Lactid. Es wird dabei der Ansatz verfolgt, Zink mit neutralen N-Donorliganden zu kombinieren. Die resultierenden Komplexe sind biokompatibel und durch deren Robustheit besonders gut für die Lactidpolymerisation auch unter industriellen Bedingungen geeignet. Für die ROP werden Katalysatoren benötigt, die sowohl eine Lewis-azide Einheit (in der Regel ein Metallzentrum) als auch stark nukleophile Einheiten besitzen, die die Ringöffnung des Lactid initiieren. In den meisten bisher untersuchten

Katalysatoren werden anionische Liganden mit Alkoxid- oder Amideinheiten als Nukleophilen eingesetzt, was oft zu einer hohen Aktivität dieser Systeme führt. Allerdings mangelt es derartigen Systemen häufig an Stabilität gegenüber den für die industrielle Anwendung geforderten Bedingungen wie hoher Temperatur, Umgebungsluft, Feuchtigkeit und sauren Monomerverunreinigungen. Die mangelnde Stabilität ist dabei häufig auf die anionische Natur der Liganden zurückzuführen, so dass neutrale Liganden eine Möglichkeit darstellen können, robustere Katalysatoren zu erhalten. Um die für die Ringöffnung benötigte hohe Nukleophilie zu gewährleisten, werden im Rahmen dieser Arbeit stark basische neutrale N-Donorliganden eingesetzt.

Sowohl der Einsatz und die Weiterentwicklung von Guanidinliganden – auf denen das Hauptaugenmerk dieser Arbeit liegen soll – als auch die Erschließung neuer neutraler N-Donor-Ligandenklassen für katalytisch aktive Zinkkomplexe soll dabei untersucht werden. Dabei soll die Hypothese der Aktivität und Robustheit neutraler N-Donorliganden-Komplexe evaluiert werden. Die Aufgabenstellung umfasst sowohl die Auswahl und Entwicklung geeigneter Liganden sowie die Synthese von Zinkkomplexen und Untersuchungen der katalytischen Aktivität. Da die Basizität der Liganden ausschlaggebend für die N-Donorfähigkeit und die Stabilität der resultierenden Zinkkomplexe ist, sollen auch Untersuchungen zur Basizität ausgewählter Liganden eine Rolle in dieser Arbeit spielen. Ein zentraler Aspekt ist auch die Frage nach dem Mechanismus der ROP mit den verwendeten Zinkkomplexen. Bei Katalysatoren mit anionischen Liganden liegt ein Koordinations-Insertions-Mechanismus vor, bei dem das Monomer zunächst an das Lewis-azide Metallzentrum koordiniert und anschließend durch den anionischen Liganden nukleophil angegriffen wird, wodurch es zur Ringöffnung kommt. Ob die verwendeten neutralen Liganden eine ausreichende Nukleophilie aufweisen, um in gleicher Weise wie anionische Liganden die Ringöffnung während des Koordinations-Insertions-Mechanismus einzuleiten, soll hier untersucht werden.

Da das Monomer Lactid in verschiedenen Stereoisomeren vorkommt, ist es auch möglich, mit Hilfe von stereoselektiven Katalysatoren spezielle Polymerarchitekturen zu generieren und damit gezielt Einfluss auf die mechanischen und physikalischen Eigenschaften des Polymers zu nehmen. Anhand von computerchemischen Methoden soll die Stereopräferenz während der Reaktion untersucht werden. Die dadurch gewonnenen Erkenntnisse sollen für die Synthese stereoselektiver Katalysatoren aufbauend auf bekannten Zink-Guanidin-Komplexe angewendet werden, so dass Komplexe erhalten werden, bei denen

die hervorragende Robustheit von Zink-Guanidin-Verbindungen mit Stereoselektivität kombiniert wird.

2.2. Gliederung

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit werden in den Kapiteln 3 bis 8 behandelt. Die dabei verwendeten Ligandensysteme sind in Abbildung 2.1 dargestellt.

In Kapitel 3 wird die für diese Arbeit elementare Klasse der Guanidin-Chinolin-Hybridliganden eingeführt und deren Synthese und Eigenschaften diskutiert. Dabei wird besonders auf die Basizität dieser Verbindungen eingegangen, da die Basizität des Liganden eine Schlüsselrolle bei der Ringöffnung von Lactid in der Polymerisationskatalyse einnimmt. Die Evaluierung erfolgt anhand von Strukturen protonierter Liganden, quantenchemischer pK_a -Wert-Berechnungen und der Analyse von natürlichen Bindungsorbitalen (NBO-Analyse).

Der Mechanismus der Ringöffnungspolymerisation mit Zinkkomplexen dieser Guanidin-Chinolin-Hybridliganden wird in Kapitel 4 vorgestellt. Zur Aufklärung tragen dabei unter anderem dichtefunktionaltheoretische Berechnungen des Energieprofils bei. Es wird gezeigt, dass der Guanidin-Ligand eine ausreichende Nukleophilie aufweist, um die Ringöffnung einleiten zu können. Damit wird erstmals gezeigt, dass die Lactidpolymerisation allein durch Komplexe mit neutralen Liganden ohne zusätzliche Coinitiatoren möglich ist.

In Kapitel 5 steht die stereoselektive Lactidpolymerisation im Vordergrund. Es werden theoretische mechanistische Untersuchungen zur Stereochemie bei Aluminium-Salalen-Komplexen vorgestellt. Dabei wird durch dichtefunktionaltheoretische Rechnungen bestätigt, dass durch geringfügige Substitutionen an dem Salalenliganden eine drastische Veränderung der Stereoselektivität erfolgt. Weiterhin wird die Untersuchung chiraler Zinnkomplexe auf Aktivität und Stereoselektivität in der Lactidpolymerisation präsentiert. Zinnverbindungen mit anionischen Liganden spielen eine wichtige Rolle auch in der industriellen Herstellung von Polylactid. Die stereoselektive Polymerisation mit solchen Verbindungen ist daher von besonderem Interesse und dient in dieser Arbeit auch als Vergleichssystem für die folgenden Polymerisationen mit Zinkkomplexen neutraler Liganden.

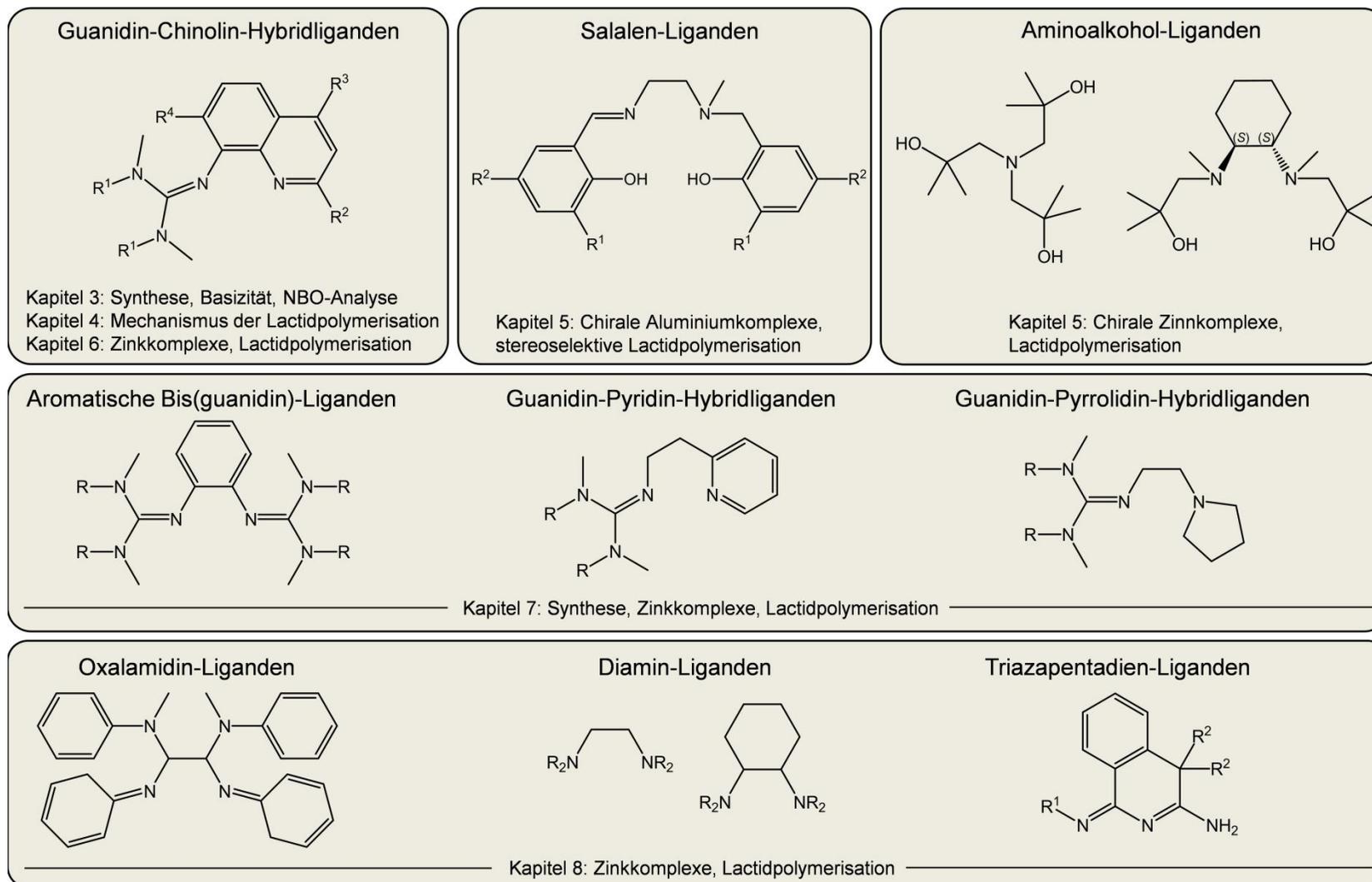


Abbildung 2.1: Übersicht über die in dieser Arbeit verwendeten Ligandensysteme.

Die in Kapitel 5 gewonnenen Einsichten zur Stereochemie werden in Kapitel 6 auf Zinkkomplexe mit Guanidin-Chinolin-Hybridliganden angewendet. Es wird dabei gezeigt, wie Veränderungen der Ligandenstruktur sich auf die Stereoselektivität der Zinkkomplexe auswirken und welchen Einfluss dies auf die Aktivität der Zinkkomplexe in der Polymerisation hat. Kapitel 7 beschäftigt sich mit der Evaluierung weiterer Guanidinliganden hinsichtlich der Aktivität resultierender Zinkkomplexe in der Lactidpolymerisation. Es kommen dabei sowohl aromatische Bis(guanidin)- und Hybridguanidin-Liganden zum Einsatz wie auch aliphatische Guanidin-Pyrrolidin-Hybridliganden. Dabei wird untersucht, wie sich die unterschiedlichen Geometrien und N-Donorstärken der Liganden auf die Aktivität der Zinkkomplexe in der Lactidpolymerisation auswirken.

In Kapitel 8 werden schließlich Zinkkomplexe mit weiteren neutralen N-Donor-Ligandenklassen auf ihre Eignung als Katalysatoren untersucht. Dabei werden Zinkkomplexe mit Oxalamidin-Liganden, einfachen Diamin-Liganden und Triazapentadien-Liganden als neue Katalysatorklassen für die Lactidpolymerisation erschlossen. Es wird damit gezeigt, dass das Prinzip, mit neutralen Liganden robuste und katalytisch aktive Zinkkomplexe zu erhalten, nicht allein auf Guanidinliganden zutrifft, sondern auch auf andere neutrale N-Donor-Ligandenklassen übertragen werden kann.

3. Synthese und Eigenschaften polyfunktioneller Guanidinliganden

In diesem Kapitel wird zunächst die Synthese der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Guanidinliganden vorgestellt. Anschließend werden Eigenschaften der Guanidin-Chinolin-Hybridliganden, einer wichtigen Untergruppe der Guanidinliganden, diskutiert. Alle hier gezeigten Guanidinliganden werden in folgenden Kapiteln für die Synthese von Zinkkomplexen und deren Einsatz als Katalysatoren in der Ringöffnungspolymerisation von Lactid verwendet (s. Kapitel 6 und 7).

3.1. Synthese von polyfunktionellen Guanidinliganden

Das Ligandendesign ist ein zentraler Aspekt der Koordinationschemie, da durch den Liganden Eigenschaften des Komplexes eingestellt und für die gewünschte Anwendung angepasst werden können. Im Fall der Guanidinliganden ist die Vielfalt besonders groß, da die Kombination von verschiedensten Guanidineinheiten mit variablen Brückeneinheiten sowie weiterer Donorfunktionalitäten möglich ist (s. Kapitel 1). Diese Variationsmöglichkeiten erlauben die Einstellung des Bisswinkels, der elektronischen Donor-Eigenschaften, der Basizität, des sterischen Anspruchs und damit auch der Koordinationseigenschaften. Dabei können mehrere Guanidineinheiten über eine variable Brückeneinheit miteinander verbunden werden und Guanidineinheiten mit weiteren Donorfunktionen kombiniert werden.

3.1.1 Allgemeine Synthese von Guanidinliganden

Die in dieser Arbeit verwendeten Guanidinliganden wurden durch die Kondensation von Chlorformamidinium-Chloriden (Vilsmeier-Salzen) mit Aminen nach dem bekannten Syntheseprotokoll nach Kantlehner et al. synthetisiert.^[128,153] Die Umsetzung von Bis(aminen) mit zwei Äquivalenten Vilsmeier-Salz führt zu der Bildung von Bis(guanidin)-Liganden, während durch die Umsetzung von primären Aminen, die eine zusätzliche Donorfunktion aufweisen, mit einem Äquivalent Vilsmeier-Salz Hybridguanidin-Liganden erhalten werden.

Die Synthese der Vilsmeier-Salze erfolgt durch die Umsetzung der entsprechenden Harnstoffderivate mit Phosgen unter Abspaltung von Kohlendioxid. Das so entstandene Vilsmeier-Salz wird anschließend mit dem gewünschten Amin unter Verwendung von Triethylamin als Hilfsbase umgesetzt, wobei das entsprechende Guanidinium-Chlorid nach einigen Stunden unter Rückfluss gebildet wird. Dies wird mit einer 50%igen wässrigen Lösung von Kaliumhydroxid deprotoniert und somit der Guanidin-Ligand erhalten. Schema 3.1 zeigt die Ligandensynthese am Beispiel von Guanidin-Chinolin-Hybridliganden.

Die in dieser Arbeit verwendeten Amine 8-Aminochinolin (qu), *o*-Phenylendiamin (b), 2-(2-Pyridyl)ethylamin (epy) und 1-(2-Aminoethyl)pyrrolidin (pyrae) und Vilsmeier-Salze *N,N,N',N'*-Tetramethylchlorformamidinium-Chlorid (TMG) und *N,N,N',N'*-Dimethylethylenchlorformamidinium-Chlorid (DMEG) sind in Abbildung 3.1 dargestellt. Die literaturbekannten Guanidinliganden TMG₂b,^[154] DMEG₂b,^[155] TMGpyrae,^[156] DMEGpyrae,^[156] TMGepy^[157,158] und DMEGepy,^[157,158] die für diese Arbeit resynthetisiert wurden, sind in Abbildung 3.2 gezeigt.

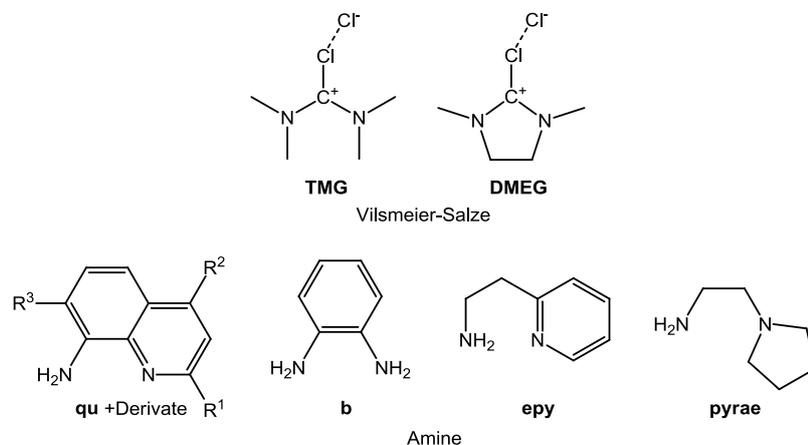


Abbildung 3.1: Übersicht über verwendete Vilsmeier-Salze und Amine.

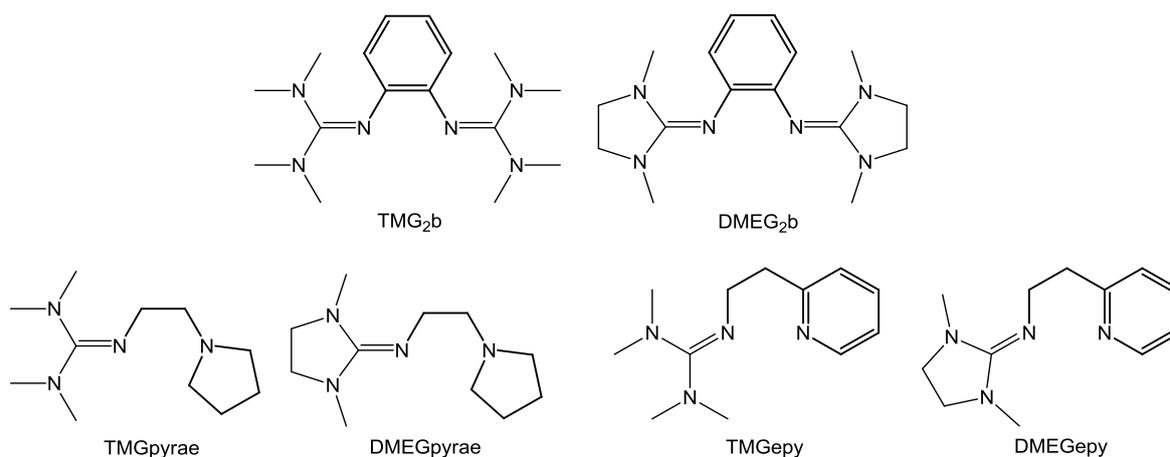
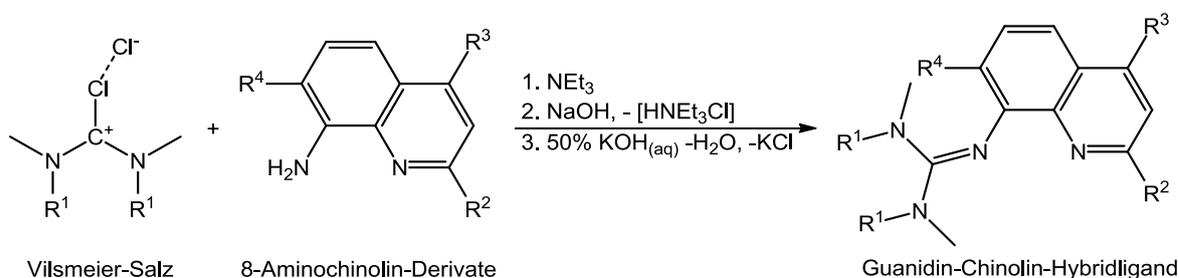


Abbildung 3.2: Resynthetisierte Guanidinliganden TMG₂b,^[154] DMEG₂b,^[155] TMGpyrae,^[156] DMEGpyrae,^[156] TMGepy^[157,158] und DMEGepy.^[157,158]

3.1.2 Synthese von Guanidin-Chinolin-Hybridliganden

Guanidin-Chinolin-Hybridliganden weisen als zweite N-Donorfunktion eine Chinolineinheit auf. Durch Substitutionen am Chinolinring sind bei dieser Verbindungsklasse elektronische und sterische Effekte des Liganden einstellbar.

Für die Synthese von Guanidin-Chinolin-Hybridliganden werden 8-Aminochinolinderivate als primäre Amine eingesetzt und entsprechend des oben beschriebenen Syntheseprotokolls umgesetzt. Die verwendeten 8-Aminochinolinderivate sind 8-Aminochinolin (qu), 8-Aminochinaldin (mq), 2-Isopropyl-8-Aminochinolin (ipqu), 2-*tert*-Butyl-8-aminochinolin (tbqu), 4-Isopropyl-8-Aminochinolin (4ipqu), 4,7-Diisopropyl-8-Aminochinolin (4,7ipqu), und 7-Isopropyl-8-Aminochinolin (7ipqu). Eine Übersicht über die in dieser Arbeit untersuchten Guanidin-Chinolin-Liganden ist in Abbildung 3.8 gegeben.



Schema 3.1: Synthese von Guanidin-Chinolin-Hybridliganden.

3.2. Eigenschaften von Guanidin-Chinolin-Hybridliganden

Die Verbindungsklasse der zweizähligen Guanidin-Chinolin-Hybridliganden stellt eine relativ junge Ligandenklasse dar. Die Liganden bestehen aus einer Chinolineinheit, die in 8-Position mit einer variablen Guanidinfunktion verknüpft ist.

Der Ligand TMGqu (**L1**) wurde erstmals 1993 von Foroughifar et al. synthetisiert.^[159] 2009 wurden im Arbeitskreis Herres-Pawlis die Liganden TMGqu (**L1**) und DMEGqu (**L2**) synthetisiert und emissionsspektroskopisch untersucht.^[160] Aufgrund ihrer hervorragenden Ligandeneigenschaften finden bidentate Guanidin-Chinolin-Hybridliganden unterdessen bereits in zahlreichen Metallkomplexen Anwendung. Durch die Umsetzung mit Cobalt(II)chlorid wurden beispielsweise ein Cobaltmono(chelat)-Komplex mit dem Liganden **L1** und ein Cobaltbis(chelat)-Komplex mit **L2** erhalten.^[160] Zinkkomplexe mit verschiedensten Guanidin-Chinolin-Hybridliganden sind außerdem katalytisch aktiv in der Ringöffnungspolymerisation von Lactid.^[107] Di- und trinukleare Mangankomplexe dieser Liganden sind luftstabil und katalysieren die Epoxidierung von 1-Okten.^[161] Cu(I)- und Cu(II)-Bis(chelat)-Komplexe mit dem Liganden **L1** wurden bereits als Modellsysteme für Typ1-Kupferproteine erforscht und elektrochemisch untersucht.^[156,162] Weiterhin zeigen sowohl Kupfer- als auch Eisenkomplexe mit den Guanidin-Chinolin-Hybridliganden Aktivität als Katalysatoren in der Atomtransfer-Radikalpolymerisation.^[163]

Im Folgenden soll der Einfluss der Ligandenstruktur von Guanidin-Chinolin-Hybridliganden auf die Basizität und die Komplexbildungseigenschaften anhand von Protonierungsstudien, pK_a -Wert-Berechnungen und Analysen der natürlichen Bindungorbitale (NBO) beleuchtet werden.

3.2.1 Molekülstrukturen protonierter Guanidin-Chinolin-Liganden

Im Verlauf dieser und anderer Arbeiten konnten mehrfach protonierte Spezies von Guanidin-Chinolin-Liganden beobachtet und kristallographisch charakterisiert werden. Meist wurde die Bildung protonierter Verbindungen bei dem Versuch der Komplexbildung mit verschiedenen Metallsalzen (z.B. Magnesiumchlorid, Magnesiumtriflat, Zinktriflat, Zinn(II)bromid oder Kupfer(II)bromid) beobachtet. Die Gründe für die Protonierung der Liganden sind wahrscheinlich protische Verunreinigungen in den Salzen. Einige Salze (z.B. Triflate und Chloride) werden im HCl-Strom getrocknet, sodass saure Verunreinigungen in den kommerziell erhältlichen Salzen vorkommen können. Im speziellen Fall von

Zink(II)triflat wurde z.B. mit einer Charge des Salzes die Bildung protonierter Liganden beobachtet, während mit einer anderen Charge Zinkkomplexe erhalten wurden.

Bei den protonierten Verbindungen zeigt sich, dass die Guanidineinheit im Vergleich zur Chinolineinheit bevorzugt protoniert wird, denn alle beobachteten monoprotonierten Spezies zeigen eine Protonierung des N_{imin} -Atoms (Verbindungen **L_H1a**, **L_H1b**, **L_H2a**, **L_H2b**). Eine Protonierung des Chinolin-Stickstoffatoms tritt in den doppelt protonierten Verbindungen **L_{HH}1a** und **L_{HH}1b** auf. Im Falle des Liganden DMEGqu (**L2**) wurde eine Festkörperstruktur des nicht protonierten Liganden erhalten (Abbildung 3.3).^{2[164,165]} Ausgewählte Geometrieparameter der Verbindungen sind in Tabelle 3.1 dargestellt.

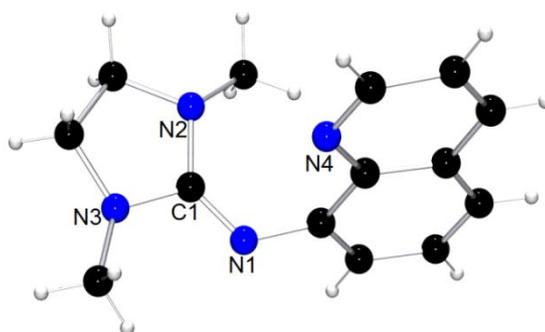


Abbildung 3.3: Molekülstruktur von DMEGqu (**L2**)

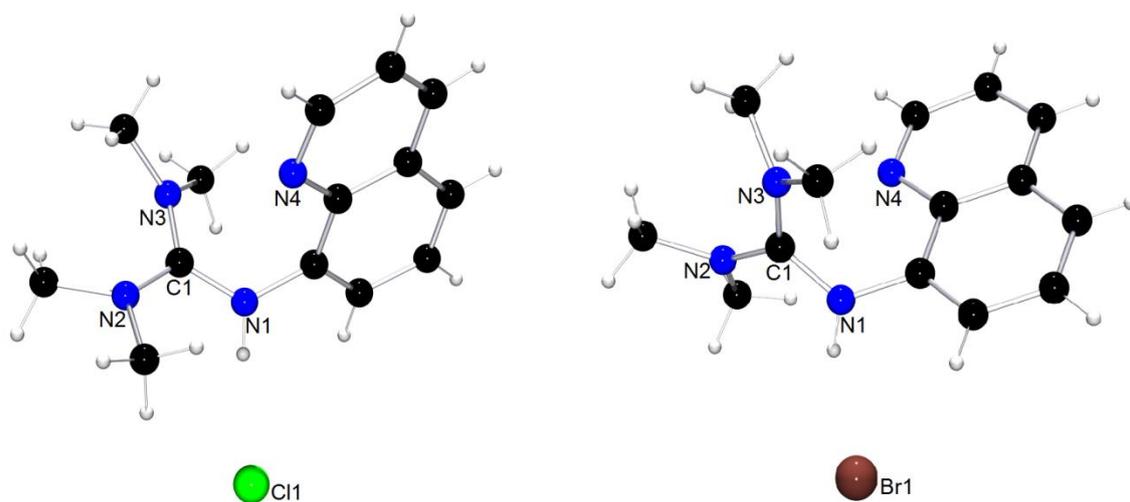
Der Ligand **L2** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pna2_1$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die $C-N_{\text{imin}}$ -Bindungslänge ist dabei mit 1.283(3) Å kürzer als die $C-N_{\text{amin}}$ -Bindungslängen von 1.378(3) Å und 1.384(2) Å. Sundermeyer et al. haben für die Beschreibung der Bindungsverhältnisse in der Guanidin- CN_3 -Einheit den Strukturparameter ρ eingeführt.^[139] Dieser ist definiert als das Verhältnis der $C-N_{\text{imin}}$ -Bindungslänge (a) und der $C-N_{\text{amin}}$ -Bindungslängen (b , c): $\rho = 2a/(b+c)$. In **L2** ist die $C_{\text{gua}}-N_{\text{imin}}$ -Bindung 93% so lang wie der Mittelwert der beiden $C_{\text{gua}}-N_{\text{amin}}$ -Bindungslängen, was zu einem Strukturparameter ρ von 0.93 führt. Bei Protonierung oder Koordination an eine Lewisäure tritt eine Verlängerung der $C_{\text{gua}}-N_{\text{imin}}$ -Doppelbindung auf, wobei sich gleichzeitig die $C_{\text{gua}}-N_{\text{amin}}$ -Bindungen leicht verkürzen, was zu einem größeren Wert für den Strukturparameter führt. ρ -Werte >1.00 sind möglich, beispielsweise bei Protonierung des N_{imin} -Atoms oder Koordination an starke Lewisäuren wie Mn^{2+} ^[157] oder Sn^{4+} .^[166] Im Fall von **L2** ist die Doppelbindung innerhalb der Guanidineinheit deutlich zwischen C_{gua} - und N_{imin} -Atom lokalisiert, wie für den freien Liganden zu erwarten ist.

² Die Molekülstruktur des Liganden **L2** wurde von J. Börner im Rahmen ihrer Doktorarbeit erhalten.^[165]

Der Winkel zwischen der Ebene der Guanidineinheit $C_{\text{gua}}N_3$ und der Ebene der Chinolineinheit beträgt $65.1(1)^\circ$. An den Amin-Stickstoffatomen tritt eine Pyramidalisierung auf, die sich in einer signifikanten Abweichung von dem im Fall einer planaren Umgebung erwarteten Winkelsumme von 360° mit Werten von $349.4(5)$ und $349.8(5)^\circ$ widerspiegelt. Die π -Orbitale der $C_{\text{gua}}N_3$ -Ebene und der $N_{\text{amin}}C_3$ -Ebenen weisen die größte Überlappung auf, wenn sie sich in einer Ebene befinden. In den Festkörperstrukturen wird jedoch stets eine Abweichung dieser planaren Anordnung beobachtet, die auf sterische Wechselwirkungen der Substituenten zurückzuführen ist. Diese Abweichung von der Planarität der Guanidineinheit wird als Intraguanidinverdrillung bezeichnet. Als Maß der Intraguanidinverdrillung kann der Winkel zwischen der $C_{\text{gua}}N_3$ -Ebene und den benachbarten $N_{\text{amin}}C_3$ -Ebenen herangezogen werden.^[128] Dieser Winkel beträgt in der Festkörperstruktur von **L2** im Mittel 12.3° . Im Allgemeinen ist die Intraguanidinverdrillung bei DMEG-Liganden wesentlich geringer als bei TMG-Liganden, was darauf zurückzuführen ist, dass die zyklische Guanidineinheit in DMEG nur wenig Torsion zulässt.^[167] Die Auswirkungen der Intraguanidinverdrillung in Zinkkomplexen werden im Kapitel 6 genauer behandelt.

Monoprotonierte Strukturen wurden von dem Liganden TMGqu (**L1**) mit den Gegenionen Chlorid (**L_H1a**) und Bromid (**L_H1b**) erhalten (Abbildung 3.4). Mit DMEGqu (**L2**) wurden monoprotonierte Strukturen mit Bromid (**L_H2a**) und Triflat (**L_H2b**) als Gegenionen erhalten (Abbildung 3.5).

L_H1a kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die C–N_{imin}-Bindung weist eine Länge von $1.348(2) \text{ \AA}$ auf, und die C–N_{amin}-Bindungslängen sind mit $1.334(2)$ und $1.337(2) \text{ \AA}$ gleich. Der Strukturparameter ρ von 1.01 weist auf eine sehr gute Delokalisierung der C–N-Doppelbindung innerhalb der Guanidineinheit hin. Dies bestätigt, dass die Protonierung des N_{imin}-Atoms zu dem zuvor beschriebenen Mesomerieeffekt führt (s. Kapitel 1). Der Winkel zwischen der Guanidin- und der Chinolinebene beträgt $68.3(1)^\circ$. Die Intraguanidinverdrillung äußert sich in einem mittleren Winkel zwischen der CN_3 - und den NC_3 -Ebenen von 29.2° . Die Winkelsummen an den N_{amin}-Atomen mit $359.3(3)$ und $359.9(3)^\circ$ zeigen, dass diese Atome planar umgeben sind. Zwischen dem protonierten N_{imin}-Atom und dem Chloridanion liegt eine Wasserstoffbrückenbindung mit einer Länge N–H...Cl von $3.110(1) \text{ \AA}$ und einem Winkel von $171.6(1)^\circ$ vor. Wasserstoffbrücken bei protonierten Iminfunktionen weisen ähnliche Längen auf.^[168-172]

Abbildung 3.4: Molekülstrukturen von **L_H1a** (links) und **L_H1b** (rechts).

Die Verbindung **L_H1b** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Geometrieparameter dieser Struktur sind **L_H1a** sehr ähnlich. Die C–N_{imin}-Bindung mit 1.345(3) Å, die C–N_{amin}-Bindungslängen mit 1.333(3) Å und 1.336(3) Å und der daraus resultierende ρ -Wert von 1.01 liegen sehr dicht an den Werten für **L_H1a**. Auch die Winkelsummen an den Amin-Stickstoffatomen liegen mit 359.1(6) ° und 359.9(6) ° im gleichen Bereich, ebenso wie der mittlere CN₃/NC₃-Ebenenwinkel von 31.8 °. Das protonierte N_{imin}-Atom bildet eine H-Brückenbindung mit einer Länge von N–H...Br = 3.301(2) Å und einem Winkel von 162.0(2) ° zum Bromatom aus.^[173-179]

L_H2a³ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pbca$ mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die C–N_{imin}-Bindungslänge von 1.339(5) und die C–N_{amin}-Bindungslängen von 1.320(5) und 1.330(5) Å sind vergleichbar mit **L_H1a** und **L_H1b** und ergeben einen ρ -Wert von 1.01. Beim Vergleich mit der Struktur von **L2** wird dabei die Delokalisierung aufgrund der Protonierung des N_{imin}-Atoms besonders deutlich. Die cyclische Guanidineinheit des Liganden erlaubt im Vergleich zu den TMGqu-Verbindungen eine geringere Intraguanidinverdrillung; in diesem Fall mit einem mittleren Winkel zwischen der CN₃- und den NC₃-Ebenen von 8.0 °. Der Winkel zwischen Guanidin- und Chinolinebene beträgt 68.4(1) °. Die im Liganden beobachtete Pyramidalisierung der N_{amin}-Atome ist in **L_H2a** nicht mehr so ausgeprägt und wird nur an einem N_{amin}-Atom mit einer Winkelsumme von 355.3(9) ° beobachtet, während das zweite N_{amin}-Atom mit einer Winkelsumme von 360.0(9) ° vollständig planar umgeben ist. Im Festkörper liegt eine H-

³ Die Molekülstruktur von **L_H2a** wurde von O. Bienemann im Rahmen ihrer Doktorarbeit erhalten.^[163]

Brückenbindung zwischen N_{imin} - und Bromatom mit einem Winkel N–H–Br von $173(2)^\circ$ vor. Die N–H...Br Bindungslänge von $3.298(4) \text{ \AA}$ ist ähnlich wie in **L_H1b**.

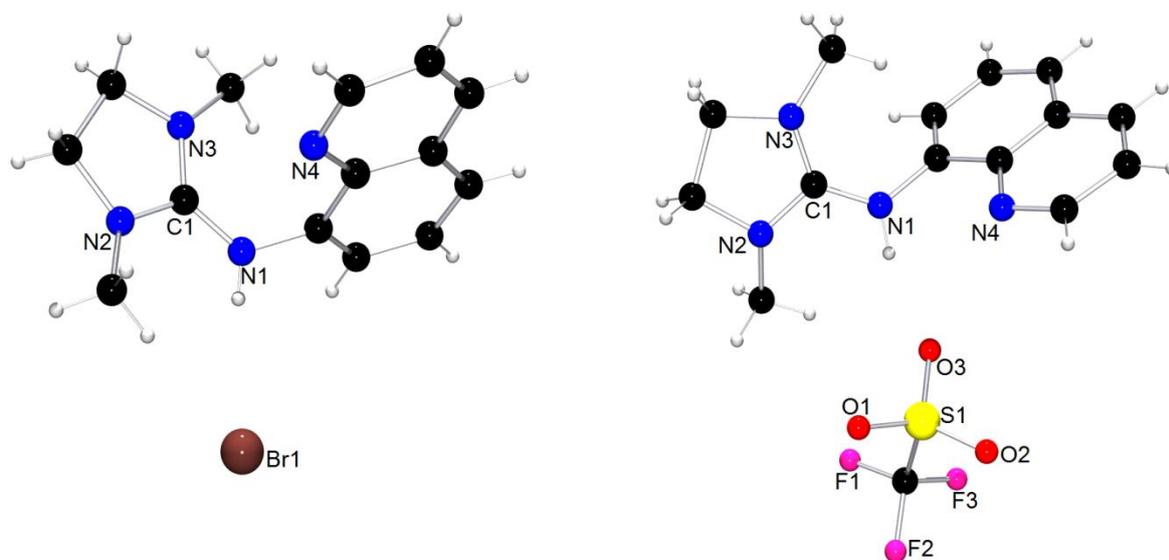


Abbildung 3.5: Molekülstrukturen von **L_H2a** (links) und **L_H2b** (rechts).

L_H2b kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Geometrie der Verbindung ist der von **L_H1b** sehr ähnlich. Die C– N_{imin} -Bindungslänge von $1.331(2) \text{ \AA}$ ebenso wie die C– N_{amin} -Bindungslängen von $1.330(2)$ und $1.345(2) \text{ \AA}$ zeigen keine signifikanten Unterschiede in den Bindungslängen im Vergleich zu **L_H2a**. Auch der CN_3/NC_3 -Ebenenwinkel mit 9.0° und der Winkel zwischen Guanidin- und Chinolinebene mit $71.8(1)^\circ$ liegen in der gleichen Größenordnung wie in **L_H2a**. Auch in diesem Fall ist eine Pyramidalisierung nur an einem der N_{amin} -Atome mit einer Winkelsumme von $353.9(4)^\circ$ zu beobachten, während das andere eine Winkelsumme von $360.0(4)^\circ$ aufweist. Ausgehend vom N_{imin} -Atom besteht eine Wasserstoffbrückenbindung zu einem Triflat-Sauerstoffatom mit einer Länge N–H...O von $2.816(2) \text{ \AA}$ und einem N–H–O-Winkel von $163.1(1)^\circ$. Die Länge der H-Brücke liegt im normalen Bereich für protonierte Iminstrukturen.^[180-184]

Mit **L1** konnten zwei doppelt protonierte Verbindungen kristallographisch charakterisiert werden, die als Gegenionen zwei Triflat- (**L_{HH}1a**), bzw. zwei Tetrafluorborat-Anionen (**L_{HH}1b**) aufweisen (Abbildung 3.6).

Die Verbindung **L_{HH}1a** kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Im Vergleich zu den monoprotonierten Spezies ist die C– N_{imin} -Bindung mit $1.368(3) \text{ \AA}$ signifikant länger, während die C– N_{amin} -Bindungslängen mit $1.314(3)$ und $1.332(3) \text{ \AA}$ in etwa gleich bleiben. Dies führt zu einem Wert von 1.03 für den

Strukturparameter ρ , was bedeutet, dass die Elektronendichte nicht vollständig über die Guanidineinheit delokalisiert, sondern etwas mehr in den C–N_{amin}-Bindungen lokalisiert ist. Der Winkel zwischen Guanidin- und Chinolinebene mit einem Wert von 70.8(1) ° ändert sich im Vergleich zu den monoprotonierten Verbindungen nicht, ebenso wie die Intraguanidinverdrillung mit einem mittleren Winkel von 28.8 ° zwischen der CN₃- und den NC₃-Ebenen in der Guanidineinheit. Eine Pyramidalisierung der N_{amin}-Umgebung liegt mit Winkelsummen von 359.6(6) ° für beide N_{amin}-Atome nicht vor. Es liegen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen N_{imin}-H...O mit Sauerstoffatomen aus einem der Triflatanionen mit Stickstoff-Sauerstoff-Abständen von 2.852(3) und 3.015(3) Å vor, die durch geringe N–H–O-Winkel von 121(2) ° und 147(3) ° gekennzeichnet sind. Außerdem befindet sich eine H-Brücke zwischen Chinolin-N-Atom und einem Triflat-O-Atom mit einer Länge von 2.847(3) Å und einem N–H–O-Winkel von 165(3) °.

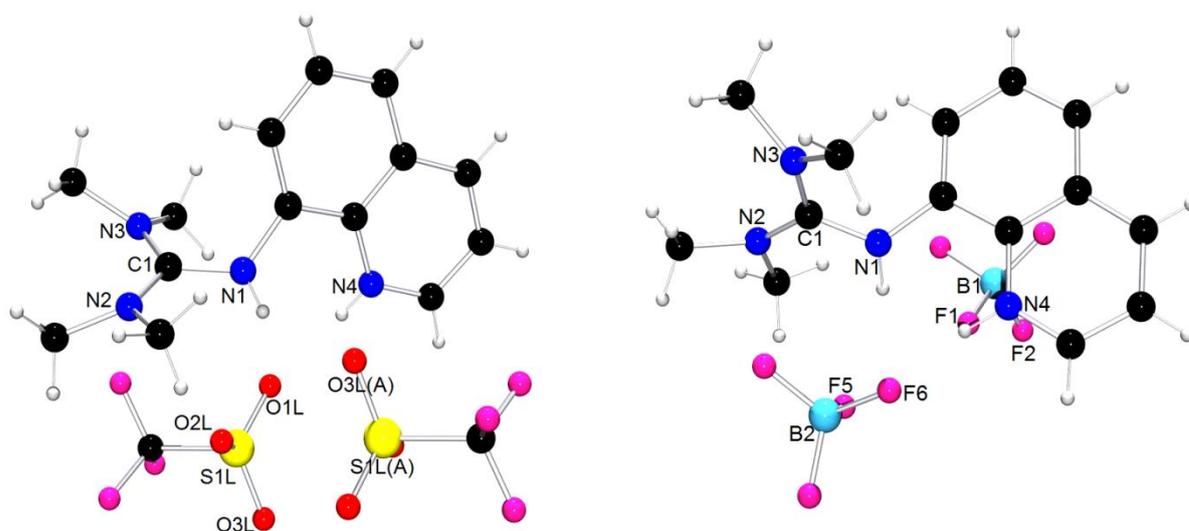


Abbildung 3.6: Molekülstrukturen von **L_{HH1a}** (links) und **L_{HH1b}** (rechts).

L_{HH1b} kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle.⁴ Die Bindungslängen und -winkel sind denen von **L_{HH1a}** sehr ähnlich. Auch hier ist aufgrund der etwas längeren C_{gua}–N_{imin}-Bindung (1.357(2) Å) und den C_{gua}–N_{amin}-Bindungslängen von 1.328(2) und 1.332(2) Å ein ρ -Wert >1 (1.02) zu beobachten. Der Winkel zwischen der Guanidin- und der Chinolinebene liegt bei 69.3(1) °. Die Intraguanidinverdrillung ist durch einen Ebenenwinkel von 28.5 ° zwischen CN₃- und NC₃-Ebenen gekennzeichnet und die Winkelsumme an den N_{amin}-Atomen von 358.6(5) und 359.3(5) ° spricht für keine ausgeprägte Pyramidalisierung an diesen

⁴ Die Molekülstruktur von **L_{HH1b}** wurde von J. Börner im Rahmen ihrer Doktorarbeit erhalten.^[165]

Atomen. Kontakte zwischen $N_{\text{imin}}\text{-H}$ und $N_{\text{qu}}\text{-H}$ mit Fluoratomen des $\text{BF}_4\text{-Anions}$ sind vorhanden, sind jedoch aufgrund des kleinen N-H-F -Winkels nicht als Wasserstoffbrückenbindungen zu bezeichnen.

Tabelle 3.1: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^\circ$) für **L2**, **L_H1a**, **L_H1b**, **L_H2a**, **L_H2b**, **L_{HH}1a** und **L_{HH}1b**.

	L2	L_H1a	L_H1b	L_H2a	L_H2b	L_{HH}1a	L_{HH}1b
$C_{\text{gua}}\text{-}N_{\text{imin}}$	1.283(3)	1.348(2)	1.345(3)	1.339(5)	1.331(2)	1.368(3)	1.357(2)
$C_{\text{gua}}\text{-}N_{\text{amin}}$	1.378(3)	1.337(2)	1.333(3)	1.320(5)	1.330(2)	1.314(3)	1.328(2)
	1.384(2)	1.334(2)	1.336(3)	1.330(5)	1.345(2)	1.332(3)	1.332(2)
Strukturparameter ρ	0.93	1.01	1.01	1.01	1.00	1.03	1.02
$\angle \text{CN}_3/\text{Qu}$	65.1(1)	68.3(1)	75.2(1)	68.4(1)	71.8(1)	70.8(1)	69.3(1)
$\angle \text{CN}_3/\text{NC}_3$ (av.)	12.3	29.2	31.8	8.0	9.0	28.8	28.5
Winkelsumme N_{amin}	349.4(5)	359.3(3)	359.1(6)	355.3(9)	353.9(4)	359.6(6)	358.6(5)
	349.8(5)	359.9(3)	359.9(6)	360.0(9)	360.0(4)	359.6(6)	359.3(5)

3.2.2 Quantenchemische Rechnungen

Quantenchemische Rechnungen werden im Folgenden zur Analyse der Basizität von Guanidin-Chinolin-Hybridliganden verwendet. Dazu werden optimierte Geometrien der Liganden und deren protonierter Formen benötigt. Um die Eignung der verwendeten Methoden für diese Analysen zu verifizieren, werden die Ergebnisse der Geometrieoptimierung in der Gasphase mit den Festkörperstrukturen (soweit vorhanden) verglichen.

Als Ausgangsgeometrien für die Geometrieoptimierungen wurden die vorhandenen Molekülstrukturen benutzt, wobei im Fall der protonierten Verbindungen die Anionen nicht berücksichtigt wurden. Wenn keine Festkörperstruktur vorlag, wurde eine vorhandene Struktur entsprechend abgewandelt. Die quantenchemischen Rechnungen wurden mit Hartree-Fock-Methoden (HF) bei Verwendung des ökonomischen Basissatzes 6-31G(d) und Dichtefunktionaltheorie (DFT) unter Verwendung des Funktionals B3LYP^[185,186] und desselben Basissatzes durchgeführt. Die HF-Optimierungen wurden für die Berechnungen von Protonenaffinitäten und $\text{p}K_{\text{a}}$ -Werten benötigt (s. Kapitel 3.3), während die B3LYP-Rechnungen für die NBO-Analysen verwendet wurden (s. Kapitel 3.4).

Wie in Tabelle 3.2 und Tabelle 3.3 zu erkennen ist, wird die Geometrie mit beiden Methoden relativ gut wiedergegeben. Die DFT-Berechnungen sagen die C–N-Bindungen etwas

länger voraus als die HF-Rechnungen, wobei die HF-Bindungslängen etwas näher an den Werten der Festkörperstrukturen liegen. Das Verhältnis der C–N_{amin} und C–N_{imin}-Bindungslängen wird aber in allen Fällen richtig vorhergesagt.

Der Vergleich der Geometrieoptimierungen von **L2** mit der Molekülstruktur zeigt, dass der Strukturparameter ρ sehr gut mit beiden theoretischen Methoden wiedergegeben wird. Ebenso gut werden die Intraguanidinverdrillung und die Pyramidalisierung der Amin-Stickstoffatome beschrieben.

L1 und **L2** weisen den Rechnungen zufolge ähnliche C–N-Abstände innerhalb der Guanidineinheit auf. Der Winkel zwischen der C_{gua}N₃-Ebene und den NC₃-Ebenen ist erwartungsgemäß für **L1** wesentlich größer mit 34.2 °(HF) bzw. 32.3 °(B3LYP). Die Winkelsummen an den N_{amin}-Atomen sind in **L2** gleich groß mit etwa 349 °, was die in der Molekülstruktur beobachtete Pyramidalisierung bestätigt. In **L1** sind die Winkelsummen im Mittel größer und an den beiden N_{amin}-Atomen unterschiedlich (350.2 und 356.6 °). Die HF-Rechnung führt zu Winkelsummen von 350.2 und 356.6 ° und die B3LYP-Rechnung zu 353.4 und 355.5 °.

Für die monoprotonierten Verbindungen **L_H1** und **L_H2** werden die Ebenenwinkel, die die Intraguanidinverdrillung charakterisieren, mit beiden Methoden sehr gut beschrieben, ebenso die Winkelsummen an den Amin-Stickstoffatomen, die nah an 360 ° liegen.

Da die doppelt protonierten Verbindungen nur für die pK_a-Wert-Berechnungen eine Rolle spielen, wurden diese nur mit der HF-Methode optimiert. Für **L_{HH}2** ist keine Festkörperstruktur zum Vergleich vorhanden, aber die theoretische Struktur von **L_{HH}1** stimmt sehr gut mit den Festkörperstrukturen überein. In **L_{HH}1** zeigt die HF-Rechnung wie auch für **L_{HH}2** einen ρ -Wert >1 (1.04). Der Winkel zwischen der C_{gua}N₃-Ebene und den NC₃-Ebenen ist in **L_{HH}2** wesentlich kleiner als in **L_{HH}1** und außerdem auch kleiner als im nicht-protonierten Liganden **L2** und im monoprotonierten Liganden **L_H2**. Im Allgemeinen zeigt sich bei beiden Liganden der Trend, dass die Intraguanidinverdrillung vom Liganden über die monoprotonierte Form zur diprotonierten Form abnimmt. Gleichzeitig nimmt auch der Grad der Pyramidalisierung an den N_{amin}-Atomen ab. Die durch die Protonierung eintretende zusätzliche mesomere Stabilisierung hat demnach einen direkten Einfluss auf die Winkelsummen an den N_{amin}-Atomen.

Tabelle 3.2: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) der Geometrieoptimierungen von **L1** und protonierten Spezies von **L1**.

	L1 (HF)	L1 (B3LYP)	L_{H1} (HF)	L_{H1} (B3LYP)	L_{HH1} (HF)
C _{gua} -N _{imin}	1.269	1.296	1.342	1.358	1.370
C _{gua} -N _{amin}	1.382	1.386	1.329	1.347	1.321
	1.382	1.393	1.329	1.345	1.323
ρ	0.92	0.93	1.01	1.01	1.04
\angle CN ₃ /NC ₃ (av.)	34.2	32.3	30.2	31.0	28.6
Winkelsumme N _{amin}	350.2	353.4	359.3	359.0	359.6
	356.6	355.5	359.8	359.9	359.9

Tabelle 3.3: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) der Geometrieoptimierungen von **L2** und protonierten Spezies von **L2**.

	L2 (HF)	L2 (B3LYP)	L_{H2} (HF)	L_{H2} (B3LYP)	L_{HH2} (HF)
C _{gua} -N _{imin}	1.263	1.285	1.328	1.343	1.361
C _{gua} -N _{amin}	1.379	1.392	1.327	1.345	1.316
	1.381	1.392	1.329	1.347	1.318
ρ	0.92	0.92	1.00	1.00	1.03
\angle CN ₃ /NC ₃ (av.)	12.7	12.5	7.4	10.1	4.3
Winkelsumme N _{amin}	349.1	349.3	357.4	357.3	359.4
	349.4	349.6	359.5	360.0	360.0

3.2.3 Basizität von Guanidin-Chinolin-Liganden

Eine theoretische Untersuchung der Basizität von neutralen Liganden spielt eine Rolle bei der relativen Abschätzung der Koordinationseigenschaften an Lewissäuren wie Metallkationen. Für die Entwicklung neuer Liganden ist es deshalb hilfreich, Protonenaffinitäten und (falls möglich) Basenkonstanten zu berechnen, um bereits vor der Synthese Einblick in deren potentielle Ligandeneigenschaften zu bekommen. Die Berechnung von p*K*_a- oder p*K*_b-Werten mit quantenchemischen Methoden ist nicht trivial und nur empirisch möglich.^[187] Im Fall von Guanidinliganden besteht allerdings eine Methode für die Berechnung von p*K*_a-Werten in Acetonitril, die von Maksić et al. entwickelt und bereits für viele Systeme verwendet wurde.^[139,188-190]

Kovačević und Maksić haben diese Methode zur Berechnung der pK_a -Werte von organischen Superbasen und so genannten Protonenschwämmen entwickelt, die häufig Guanidineinheiten enthalten (Abbildung 3.7). So konnten pK_a -Werte bekannter stickstoffbasierter Superbasen theoretisch reproduziert und pK_a -Werte von bislang unbekannten Modellverbindungen (z.B. **3.A**, **3.B**) abgeschätzt werden. Die pK_a -Werte verschiedener guanidinbasierter Verbindungen sind in Tabelle 3.4 zusammengefasst. Die klassischen Protonenschwämme und Bisguanidinliganden TMGN (**3.E**) und DMEGN (**3.F**) zeigen beispielsweise theoretische pK_a -Werte von 25.4 (TMGN) und 23.0 (DMEGN). Auch die Basizität aromatischer Verbindungen mit vier Guanidineinheiten wurde bereits von Himmel et al. basierend auf dieser Methode untersucht und lieferte ähnliche pK_a -Werte von 25.3 (**3.G**) und 23.8 (**3.H**).^[190]

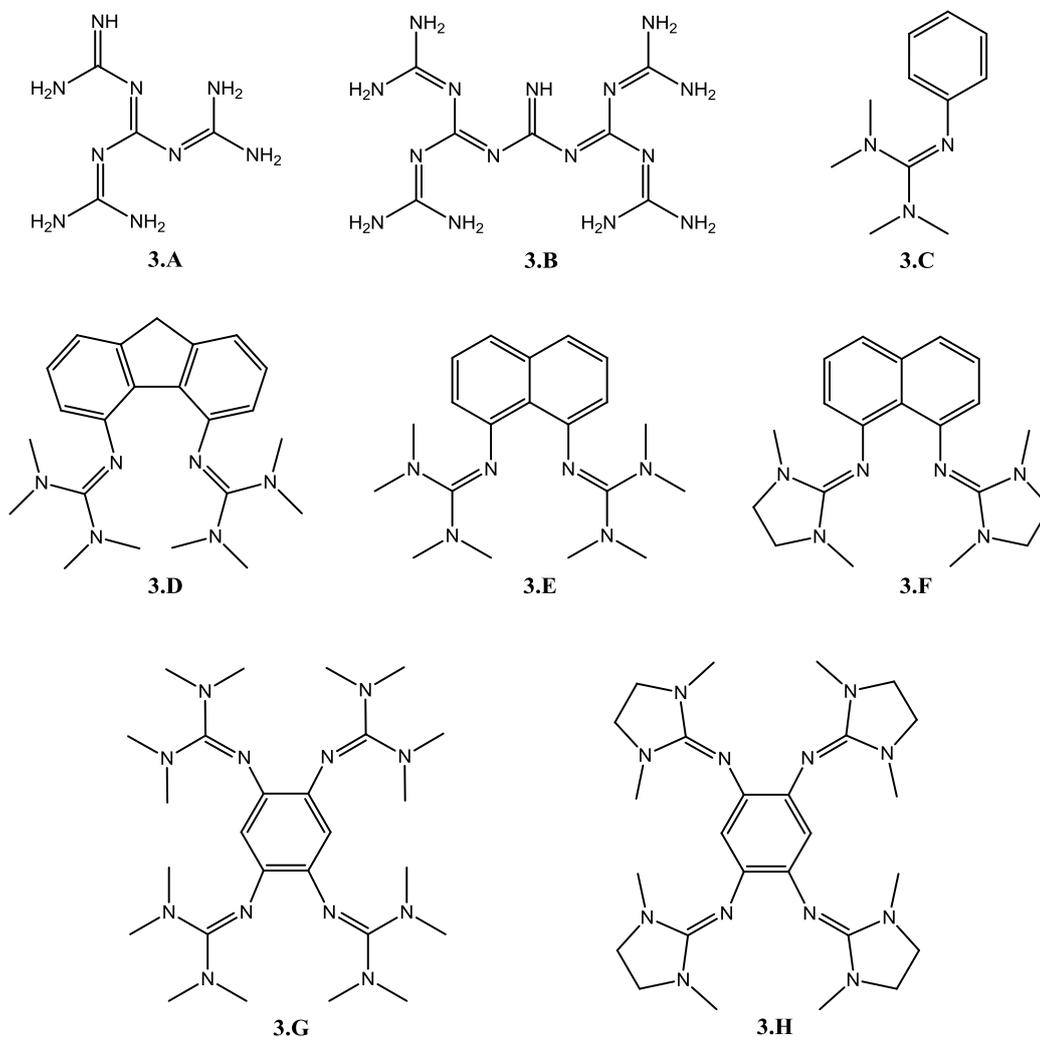


Abbildung 3.7: Guanidinbasierte organische Superbasen.

Tabelle 3.4: Berechnete pK_a -Werte für Guanidinbasen **3.A**–**3.H**.

Verbindung	pK_a (theor.)	Referenz
3.A	31.3	[188]
3.B	33.5	[188]
3.C	21.1	[189]
3.D	27.8	[189]
3.E	25.4	[189]
3.F	23.0	[139]
3.G	25.4	[190]
3.H	23.8	[190]

Die theoretischen Untersuchungen zeigen, dass eine hohe Basizität erwartet werden kann, wenn die korrespondierende Säure durch ein aromatisches Rückgrat stabilisiert wird, was auch auf die Guanidin-Chinolin-Hybridliganden zutrifft.^[189]

Die in dieser Arbeit verwendete Methode zur Berechnung von Protonenaffinitäten und pK_a -Werten ist eine leicht abgewandelte Form der von Maksić et al. beschriebenen Methode.^[188,189] Dabei wird anstelle des IPCM-Solvensmodells das CPCM-Solvensmodell für Acetonitril verwendet, da dies wesentlich weniger rechenintensiv ist. Protonenaffinitäten (PA) werden zunächst nach der folgenden Methode berechnet:

$$PA(B_\alpha) = (\Delta E_{el})_\alpha + (\Delta ZPVE)_\alpha \quad (1)$$

$$(\Delta E_{el})_\alpha = E(B) - E(B_\alpha H^+) \quad (2)$$

$$(\Delta ZPVE)_\alpha = ZPVE(B) - ZPVE(B_\alpha H^+) \quad (3)$$

Dabei bezeichnen B und BH^+ die Base und die zugehörige konjugierte Säure. Der Index α steht für die Position des Protonangriffs. Die Anteile der elektronischen Energie E_{el} und der Nullpunktsenergie (zero point vibrational energy, $ZPVE$) an der Protonenaffinität werden durch die Gleichungen (2) und (3) beschrieben. Geometrieoptimierungen der Liganden und der verschiedenen protonierten Spezies wurden mit Hartree-Fock-Rechnungen unter Verwendung des ökonomischen Basissatzes 6-31G(d) durchgeführt. Die $ZPVEs$ wurden mittels Frequenzberechnungen bei dem gleichen theoretischen Niveau erhalten. Dabei wurden die $ZPVEs$ mit dem gebräuchlichen Skalierungsfaktor 0.89 multipliziert.^[191] Mit den optimierten Strukturen wurden single-point-Rechnungen mit B3LYP-DFT und dem flexibleren 6-311+G(d,p) Basissatz durchgeführt, die eine korrektere Beschreibung der freien Elektronenpaare an den Stickstoffatomen ermöglichen. Bei den single-point-

Rechnungen wurden Lösungsmittelleffekte durch Anwendung des CPCM-Modells (conductor-like polarizable continuum model) für Acetonitril ($\epsilon = 36.64$) berücksichtigt.^[192]

Die pK_a -Werte in Acetonitril wurden nach einer von Maksić et al. empirisch ermittelten Formel berechnet, die eine lineare Beziehung zwischen pK_a -Werten und Protonenaffinität fanden, die Gleichung (4) folgt. Anhand dieser Gleichung konnten experimentell ermittelte pK_a -Werte einer Anzahl starker neutraler Stickstoffbasen theoretisch reproduziert werden.^[188]

$$pK_a(\text{CH}_3\text{CN}) = 0.4953 PA(\text{CH}_3\text{CN}) - 119.7 \quad (4)$$

Nach dieser Methode wurden Protonenaffinitäten und pK_a -Werte in Acetonitril für verschiedene Guanidin-Chinolin-Hybridliganden ermittelt. Die erhaltenen Protonenaffinitäten und pK_a -Werte sind in Tabelle 3.5 dargestellt. Die Energien und *ZPVEs* der optimierten Geometrien sind in Tabelle A1 (Anhang) zu finden.

Tabelle 3.5: Protonenaffinitäten PA ($\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) und pK_a -Werte. B und BH^+ bezeichnen die Base und deren konjugierte Säure, wobei L den Liganden, L_H den am N_{imin} -Atom protonierten Liganden, L_{Hqu} den am Chinolin protonierten Liganden und L_{HH} den doppelt protonierten Liganden kennzeichnet.

	PA	pK_a	PA	pK_a	PA	pK_a	PA	pK_a
B	L	L	L_H	L_H	L	L	L_{Hqu}	L_{Hqu}
BH^+	L_H	L_H	L_{HH}	L_{HH}	L_{Hqu}	L_{Hqu}	L_{HH}	L_{HH}
L1	286.9	22.4	268.3	13.2	282.8	20.4	272.4	15.2
L2	283.2	20.6	270.2	14.1	281.8	19.9	271.5	14.8
L3	288.0	23.0	263.0	10.5	281.1	19.5	269.8	14.0
L4	283.5	20.7	262.9	10.5	279.3	18.6	267.1	12.6
L5	286.0	22.0	267.7	12.9	282.6	20.3	271.1	14.6
L6	283.0	20.5	267.2	12.6	280.8	19.4	269.4	13.7
L7	286.0	21.9	268.3	13.2	282.7	20.3	271.5	14.8
L8	283.0	20.5	267.2	12.7	281.0	19.5	269.3	13.7
L9	285.7	21.8	268.4	13.3	282.8	20.4	271.3	14.7
L10	283.2	20.6	266.8	12.5	280.9	19.4	269.1	13.6
L11	285.9	21.9	268.1	13.1	282.7	20.3	271.3	14.7
L12	286.8	22.3	267.2	12.6	281.1	19.5	272.9	15.5
L13	286.2	22.1	265.1	11.6	279.1	18.5	272.2	15.1
L14	286.6	22.2	270.3	14.2	284.7	21.3	272.2	15.1
L15	286.9	22.4	267.5	12.8	281.2	19.6	273.1	15.6

Zusätzlich zu den Liganden **L1** und **L2** wurden auch Liganden mit anderen Guanidineinheiten (TEGqu, **L3** und DMorphGqu, **L4**) untersucht und die Liganden **L5-L15**, die eine

TMG- oder DMEG-Einheit aufweisen, während die Chinolineinheit unterschiedlich substituiert ist (Abbildung 3.8). Die Untersuchung der bereits bekannten Liganden **L1-L4** soll den Einfluss von Änderungen in der Guanidineinheit auf die Basizität zeigen, während die Liganden **L5-L15** den Einfluss einer Substitution am Chinolingerüst zeigen sollen. Die Substitution am Chinolingerüst ist für die Entwicklung neuer Liganden im Rahmen dieser Arbeit von Bedeutung (s. Kapitel 6).

Es wurde die Monoprotonierung des Imin-Stickstoffatoms der Guanidineinheit und des Chinolin-Stickstoffatoms untersucht, ebenso wie der zweite Protonierungsschritt.

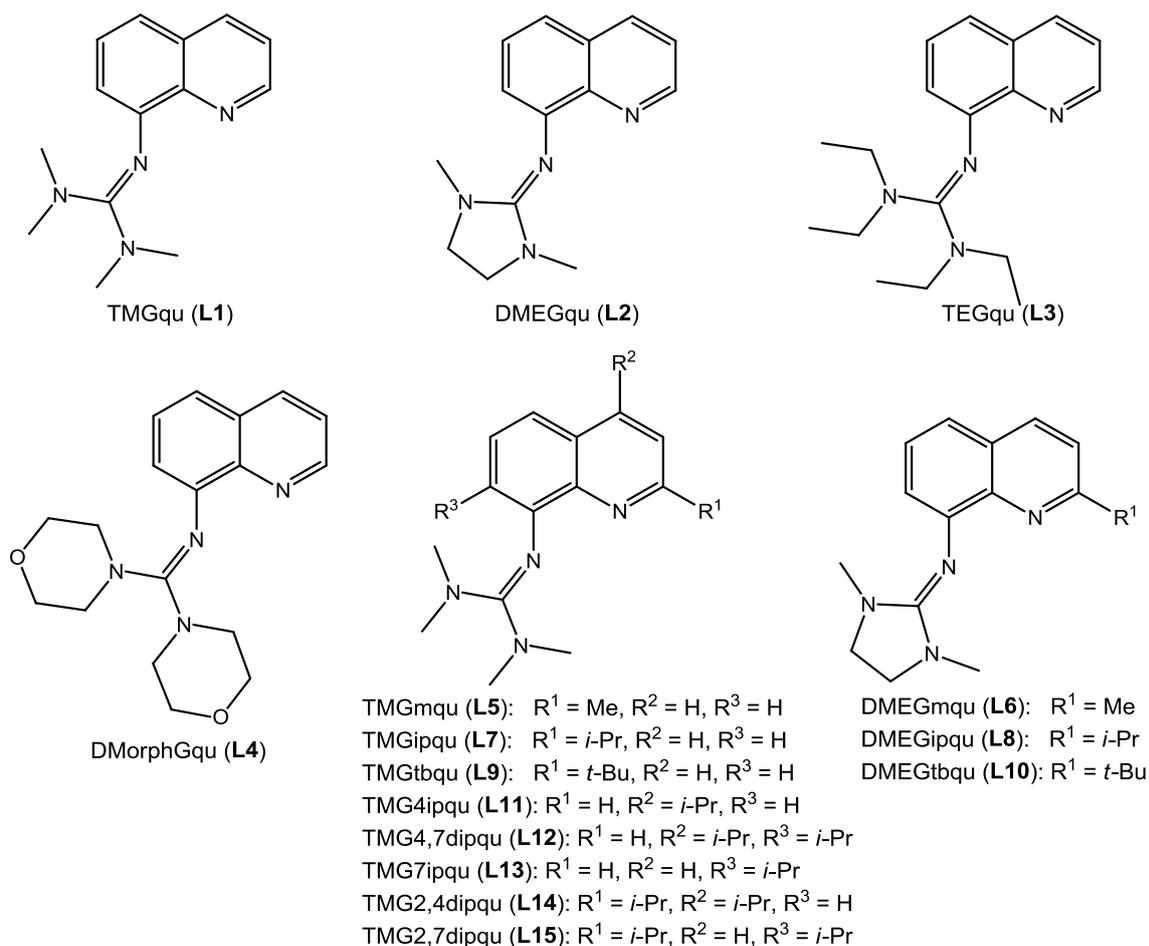


Abbildung 3.8: Untersuchte Guanidin-Chinolin-Hybridliganden.

In allen Fällen ist der pK_a -Wert für die Protonierung an der Guanidineinheit (N_{imin}) größer als der für die Protonierung der Chinolineinheit (N_{qu}). Die Basizität der Guanidineinheit ist demnach größer als die der Chinolineinheit. Mit diesen Befunden stimmt überein, dass alle durch Röntgenstrukturanalyse charakterisierten monoprotonierten Liganden an der Guanidinfunktion protoniert sind. Die pK_a -Werte für die Protonierung der Iminfunktion liegen bei 20.5 bis 23.0. Dies zeigt, dass die Guanidin-Chinolin-Hybridliganden zwar relativ stark

basisch, aber im Vergleich zu den Protonenschwämmen mit pK_a -Werten um 25^[139,188-190] schwächer basisch sind.

Der Vergleich der pK_a -Werte der Liganden **L1-L4** mit unterschiedlichen Guanidineinheiten zeigt, dass der pK_a -Wert für die Protonierung des Guanidins bei **L3** mit 23.0 am größten ist. Der Wert für **L1** ist mit 22.4 nur etwas geringer, während **L2** und **L4** mit 20.6 und 20.7 kleinere pK_a -Werte aufweisen. **L1** und **L3** haben demnach eine höhere Basizität als **L2** und **L4**. Foroughifar et al. berichteten für **L1** einen etwas geringeren experimentell bestimmten pK_a -Wert von 20.5 in Acetonitril.^[159] Die geringere Basizität der DMEG-Einheit im Vergleich zu TMG stimmt mit den Beobachtungen von Sundermeyer et al. für die Protonenschwämme DMEGN und TMGN überein.^[139] **L1** weist außerdem mit 20.4 den höchsten pK_a -Wert für das N_{qu} -Atom auf. Den niedrigsten pK_a -Wert für die Chinolinfunktion besitzt **L4** mit 18.6. Für **L2** und **L3** liegen die Chinolin- pK_a -Werte mit 19.9 und 19.5 im mittleren Bereich, was dazu führt, dass für **L2** die Differenz zwischen Guanidin- und Chinolin- pK_a -Wert mit 0.7 pK_a -Einheiten am geringsten ist, während sie für **L3** mit 3.4 am größten ist. Die Unterschiede in der Basizität der Liganden sind in erster Linie auf die Pyramidalisierung der N_{amin} -Atome in den verschiedenen Guanidineinheiten zurückzuführen (s. auch Kapitel 3.4). Die Molekülgeometrien der HF-Optimierungen zeigen, dass **L2** und **L4** deutlich kleinere Winkelsummen an den Amin-Stickstoffatomen aufweisen (Mittelwert jeweils 349.5 ° für **L2** und **L4**) als **L1** und **L3** (Mittelwert **L1**: 353.4 °; Mittelwert **L3**: 354.1 °). Diese Pyramidalisierung führt zu einer Abnahme der Überlappung zwischen den formalen p-Orbitalen der Guanidineinheit und dadurch zu einer geringeren Basizität. Dieser Zusammenhang wurde bereits von Sundermeyer et al. bei dem Vergleich der Liganden TMGN und DMEGN gefunden.^[139]

Für die Protonierung des zweiten Stickstoffatoms sind die pK_a -Werte in allen Fällen wesentlich kleiner als für den ersten Protonierungsschritt und liegen für die Protonierung der Guanidineinheit (bei bereits protonierter Chinolineinheit) zwischen 12.6 und 15.6 und für die Protonierung des Chinolin-Stickstoffatoms (bei bereits protonierter Guanidineinheit) zwischen 10.5 und 14.2. Die Trends sind dabei ähnlich wie bei der Erstprotonierung der entsprechenden Stickstoffatome.

Die Unterschiede in den pK_a -Werten bei Substitution des Chinolins mit verschiedenen sterisch anspruchsvollen Alkylgruppen fallen wesentlich geringer aus als bei Variierung der Guanidineinheit. Auf die Protonierung des Imin-Stickstoffatoms der Guanidineinheit hat die Substitution des Chinolingerüsts nahezu keine Auswirkung. Die pK_a -Werte dafür liegen bei den TMGqu-Derivaten **L5**, **L7**, **L9** und **L11-L15** zwischen 21.8 und 22.4 und für

die DMEGqu-Derivate **L6**, **L8** und **L10** bei 20.5 bis 20.6. Die Substitution in 2-Position (**L5-L10**) und in 4-Position wirkt sich ebenfalls nicht signifikant auf die Basizität der Chinolinfunktion aus, wie an den pK_a -Werten zwischen 20.3 und 20.4 für die TMG-Derivate und zwischen 19.4 und 19.5 für die DMEG-Derivate zu erkennen ist. Die Größe des Substituenten (Me, *i*-Pr, *t*-Bu) ist dabei unerheblich. Bei Substitution in 2- und 4-Position (**L14**) ist die Basizität mit einem pK_a von 21.3 etwas größer, was dazu führt, dass die Differenz zwischen pK_a -Wert der Guanidin- und der Chinolineinheit geringer ausfällt als bei allen anderen TMGqu-Derivaten.

Die Substitution in 7-Position führt hingegen zu einer Verringerung des pK_a -Wertes der Chinolineinheit auf 18.5 bei dem monosubstituierten Liganden **L13**, während die Verringerung bei den disubstituierten Liganden **L12** und **L15** weniger stark ausgeprägt ist ($pK_a = 19.5$ für **L12** und 19.6 für **L15**).

Aufgrund der geringen Unterschiede in den pK_a -Werten ist zu erwarten, dass neue Liganden, die am Chinolinring in der hier untersuchten Weise modifiziert sind, aufgrund ihrer Basizität ähnliche Eigenschaften in der Protonierung und Koordination an Lewissäuren aufweisen wie die nicht substituierten Systeme. Die hier durchgeführten Untersuchungen berücksichtigen jedoch nicht den sterischen Einfluss der Liganden bei der Koordination, der besonders bei den in 2-Position substituierten Liganden (**L5-L10**, **L14** und **L15**) eine Rolle spielt. Einen wesentlich größeren Einfluss haben bei der Einstellung der Basizität von Guanidin-Chinolin-Hybridliganden Änderungen am Substitutionsmuster der Guanidineinheit.

3.2.4 Natürliche Bindungsoptional-Analysen

Die natürliche Bindungsoptional(NBO)-Analyse wurde von Weinhold et al. als eine Technik zur Untersuchung von Hybridisierung und Kovalenzeffekten in Molekülen entwickelt.^[193] NBOs beschreiben sehr gut das Lewis-Bild von lokalisierten Bindungen und freien Elektronenpaaren (lone pairs, LP) als Basis für die molekulare Struktur. Das NBO für eine lokalisierte σ -Bindung zwischen zwei Atomen wird aus gerichteten Hybridorbitalen gebildet, die wiederum aus natürlichen Atomorbitalen (NAOs) aufgebaut sind.^[194-196]

Das NBO-Computerprogramm^[197] ist mit der eingesetzten quantenchemischen Methode verknüpft und ermittelt natürliche Atomorbitale (NAOs), natürliche Hybridorbitale (NHOs), natürliche Bindungsoptionale (NBOs) und natürliche lokalisierte Molekülorbitale

(NLMOs) und führt eine natürliche Populationsanalyse (NPA) durch. Der Aufbau der NAOs kann als Ergebnis einer Sequenz von Transformierungen des Atomorbital-Basissatzes in eine lokalisierte Form angesehen werden. Diese entspricht den Einzentren- (freie Elektronenpaare) und Zweizentrenelementen (Bindungen) einer Lewisstruktur. Die anschließende Bildung der NHOs und NBOs erfordert weitere Transformierungen. Die NBOs werden als lokale Eigenfunktionen der Einelektronendichtematrix erhalten und werden nach Löwdin als „natürlich“ bezeichnet, da sie optimale Konvergenzeigenschaften für die Beschreibung der Elektronendichte aufweisen.^[198]

Mit zwei Elektronen besetzte NBOs repräsentieren die „natürliche Lewisstruktur“ des Moleküls. Die optimale Beschreibung der Besetzung in den natürlichen Orbitalen führt zu einer Aufteilung in hoch und niedrig besetzte Orbitalarten. Man unterscheidet dabei zwischen den hochbesetzten NBOs, die die natürliche Lewisstruktur wiedergeben und den schwach besetzten „Rydberg“-Orbitalen, die den NAO-Raum vervollständigen, aber wenig Einfluss auf die molekularen Eigenschaften haben. Weiterhin existieren nicht-Lewis Orbitale. Die nicht-Lewis-Orbitale spielen eine Rolle bei Abweichungen von der idealen Lewisstruktur, z.B. bei Delokalisierung.^[199]

Als Ergebnis einer NBO-Rechnung werden die Hybridisierung der Atome in den NHOs und die Anteile jedes beteiligten Atoms an einer Bindung erhalten. Des Weiteren wird die Verteilung der Elektronendichte in einem Molekül anhand von lokalisierten NBO-Ladungen für jedes Atom beschrieben.^[200]

Um Einsichten in die Herkunft der unterschiedlichen Basizitäten (pK_a -Werte) der betrachteten Guanidin-Chinolinsysteme zu erhalten, wurden NBO-Populationsanalysen von den Liganden **L1-L4** und – exemplarisch für die am Chinolin substituierten Systeme – **L7** und **L13** durchgeführt, deren Ergebnisse im Folgenden diskutiert werden. Für die Liganden **L1** und **L2** wurden zusätzlich Analysen der monoprotonierten Formen (**L_{H1}**, **L_{H2}**) durchgeführt. Die NBO-Analysen wurden aufbauend auf der DFT-Geometrieoptimierung mit dem Funktional B3LYP und dem Basissatz 6-31G(d) durchgeführt.

In **L1** (Abbildung 3.9) wird die Situation der C_{gua}-N_{imin}-Bindung, wie zu erwarten, als eine Kombination von zwei Bindungen beschrieben: einer σ -Bindung, die von einem formalen sp^{1.6}-NHO des N_{imin}-Atoms und einem sp^{1.7}-NHO des C_{gua}-Atoms gebildet wird und eine weitere Bindung, die als reine π -Bindung bezeichnet werden kann, da der p-Orbitalanteil der NHOs von C- und N-Atom >99% ist. Am N_{imin}-Atom befindet sich außerdem ein freies Elektronenpaar (LP), das einen s-Anteil von 25.7% und einen p-Anteil von 74.2% aufweist

und demnach formal $sp^{2.8}$ hybridisiert ist. Die NBO-Ladung am N_{imin} -Atom beträgt +0.583.

Die an den $C_{\text{gua}}-N_{\text{amin}}$ -Bindungen beteiligten NHOs sind formal $sp^{1.9}$ -Orbitale der Stickstoffatome und ein $sp^{2.1}$ - bzw. $sp^{2.3}$ -Orbital des C_{gua} -Atoms. An den Amin-Stickstoffatomen sind LPs mit Besetzungen von 1.74 bzw. 1.76 Elektronen vorhanden. Der p-Charakter liegt dabei bei 95.9, bzw. 96.9% und der s-Charakter ist mit 4.1 bzw. 3.1% relativ gering. Das LP am Chinolin-N-Atom zeigt eine Besetzung mit 1.92 Elektronen, bei einem p-Anteil von 72.2% und einem s-Anteil von 27.7% und ist damit ähnlich hybridisiert ($sp^{2.6}$) wie das LP am N_{imin} -Atom.

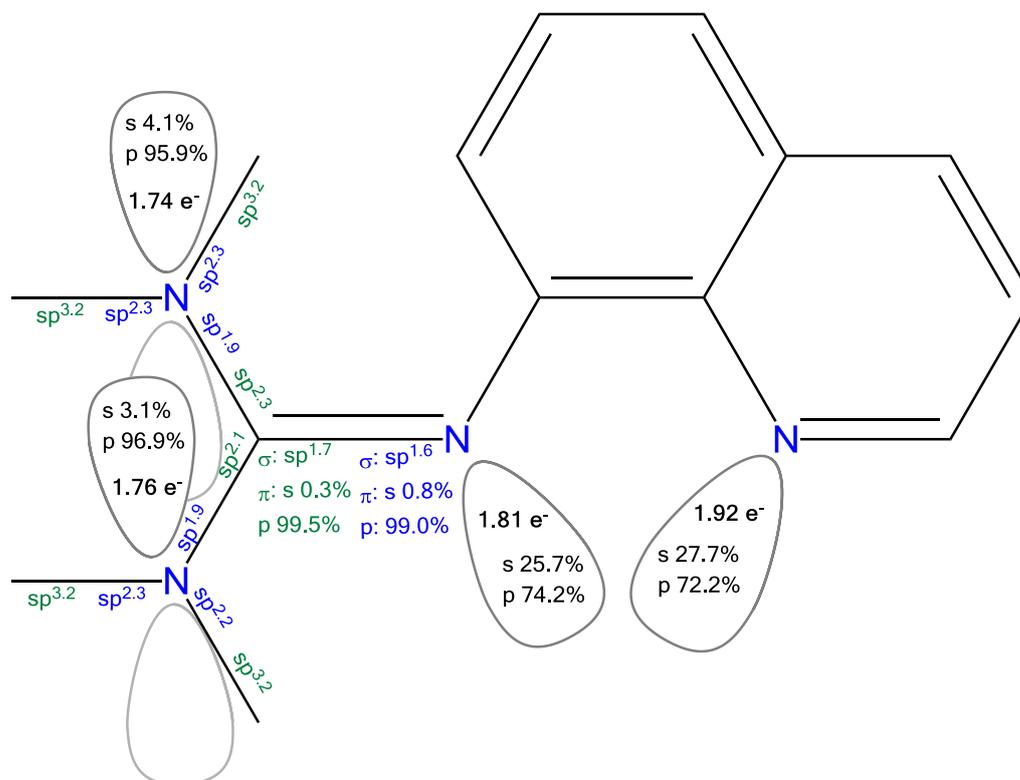


Abbildung 3.9: Zusammensetzung der NBOs in **L1**. In Blau sind die NHO-Beiträge der Stickstoffatome aufgeführt und die Beiträge der NHOs der Kohlenstoffatome in Grün. Zu den NBOs der LPs sind die Elektronenzahl und p- und s-Anteile aufgeführt.

Der Vergleich zwischen **L1** und **L_H1** (Abbildung 3.10) zeigt, dass durch die Protonierung verschiedene Effekte innerhalb der Guanidineinheit auftreten. Eine π -Bindung zwischen C_{gua} - und N_{imin} -Atom ist in **L_H1** nicht vorhanden. Die vorhandene σ -Bindung wird von einem formalen $sp^{1.8}$ -Orbital des Stickstoffatoms und einem $sp^{2.0}$ -Orbital des Kohlenstoffatoms gebildet. Das LP am Imin-Stickstoffatom hat im Vergleich zu **L1** einen wesentlich höheren p-Orbitalcharakter (98%) und eine kleinere Besetzung (1.71 Elektronen). Die neu

gleich zu +0.672 in **L1**. Die elektronische Delokalisierung zeigt sich in der NBO-Analyse in Form starker Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen. In der Guanidineinheit treten Wechselwirkungen zwischen dem Donor-LP an den Amin-Stickstoffatomen mit 521 und 531 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ in das Akzeptor-LP* am C_{gua} -Atom auf und eine Wechselwirkung von dem Donor-LP am N_{imin} -Atom in das LP* am C_{gua} -Atom mit 375 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ auf. Diese LP-LP*-Wechselwirkungen bilden partielle π -Bindungen zwischen den Atomen der Guanidineinheit, die nicht durch den Lewis-Formalismus dargestellt werden können.

Die $\text{N}_{\text{amin}}-\text{C}_{\text{gua}}$ -Bindungen weisen im Vergleich zu **L1** etwas weniger p-Charakter auf. An den N_{amin} -Atomen haben die NHOs $\text{sp}^{1.7}$ -Charakter und am C_{gua} -Atom $\text{sp}^{2.0}$ -Charakter. Dabei muss berücksichtigt werden, dass bei der NBO-Analyse nur Zweielektronenbindungen erfasst werden. Ein delokalisiertes π -System wird mit dieser Methode nicht als bindend beschrieben. Die freien Elektronenpaare an den Amin-Stickstoffatomen haben mit jeweils 1.65 Elektronen eine etwas geringere Besetzung als **L1** und können mit einem p-Anteil von > 99% als reine p-Orbitale angesehen werden. Im Vergleich zu **L1** nimmt die Population der freien Elektronenpaare leicht ab und der s-Anteil (3 bis 4% in **L1**) ist mit <1% vernachlässigbar klein. Die Protonierung des N_{imin} -Atoms hat auf das freie Elektronenpaar am Chinolin-Stickstoffatom keine signifikante Auswirkung.

Der Ligand **L2** (Abbildung 3.11) weist wie **L1** zwei Bindungen zwischen C_{gua} und N_{imin} -Atom auf. Die σ -Bindung wird formal aus einem $\text{sp}^{1.6}$ -Orbital des Stickstoffatoms und einem $\text{sp}^{1.7}$ -Orbital des Kohlenstoffatoms gebildet. Die π -Bindung hat einen p-Orbitalanteil von 99.0%. Das LP am N_{imin} -Atom weist mit 1.78 Elektronen eine etwas geringere Besetzung auf als **L1**. Dies steht im Einklang mit der niedrigeren Basizität von **L2** im Vergleich zu **L1**. Der p-Anteil des Orbitals ist dabei mit 75.9% höher als in **L1**, während der s-Anteil mit 24.0% geringer ist (entspricht $\text{sp}^{3.2}$). Die NBO-Ladung am N_{imin} -Atom ist mit +0.581 ähnlich wie in **L1**.

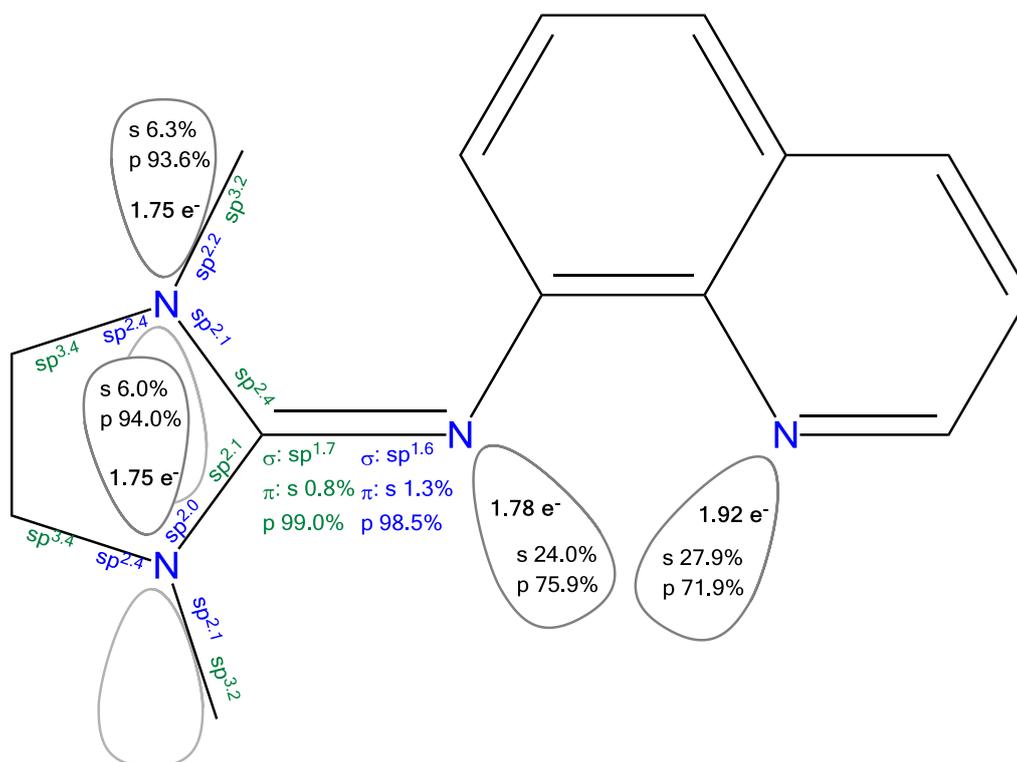


Abbildung 3.11: Zusammensetzung der NBOs in **L2**. In Blau sind die NHO-Beiträge der Stickstoffatome aufgeführt und die Beiträge der NHOs der Kohlenstoffatome in Grün. Zu den NBOs der LPs sind die Elektronenzahl und p- und s-Anteile aufgeführt.

Die $C_{\text{gua}}-N_{\text{amin}}$ -Bindungen werden formal aus $sp^{2.0}$ bzw. $sp^{2.1}$ -Orbitalen der Stickstoffatome und $sp^{2.1}$ bzw. $sp^{2.4}$ -Orbitalen des Kohlenstoffatoms gebildet und zeigen damit einen höheren p-Charakter als in **L1**. Die Bindungen zwischen N_{amin} -Atomen und den peripheren Kohlenstoffatomen sind aufgrund der Ethylenbrücke ungleichmäßig besetzt. An den Bindungen zu der Ethylenbrücke sind die Stickstoffatome mit formalen $sp^{2.4}$ -NHOs beteiligt, während bei der Bindung zu den Methyl-Kohlenstoffatomen $sp^{2.1}$ -Orbitale beteiligt sind. Insgesamt zeigen die N_{amin} -NHOs im Mittel einen höheren p-Anteil. Die freien Elektronenpaare an den Amin-Stickstoffatomen haben mit jeweils 6% einen im Vergleich zu **L1** größeren s-Charakter. Dies manifestiert sich in der Pyramidalisierung der N_{amin} -Atome wie aus den Festkörperstrukturen und quantenchemischen Rechnungen hervorgeht. Aufgrund der Pyramidalisierung wird eine optimale Konjugation des Guanidin- π -Systems bei Protonierung verhindert, was zu der geringeren Basizität von DMEG-Liganden im Vergleich zu TMG-Liganden führt.

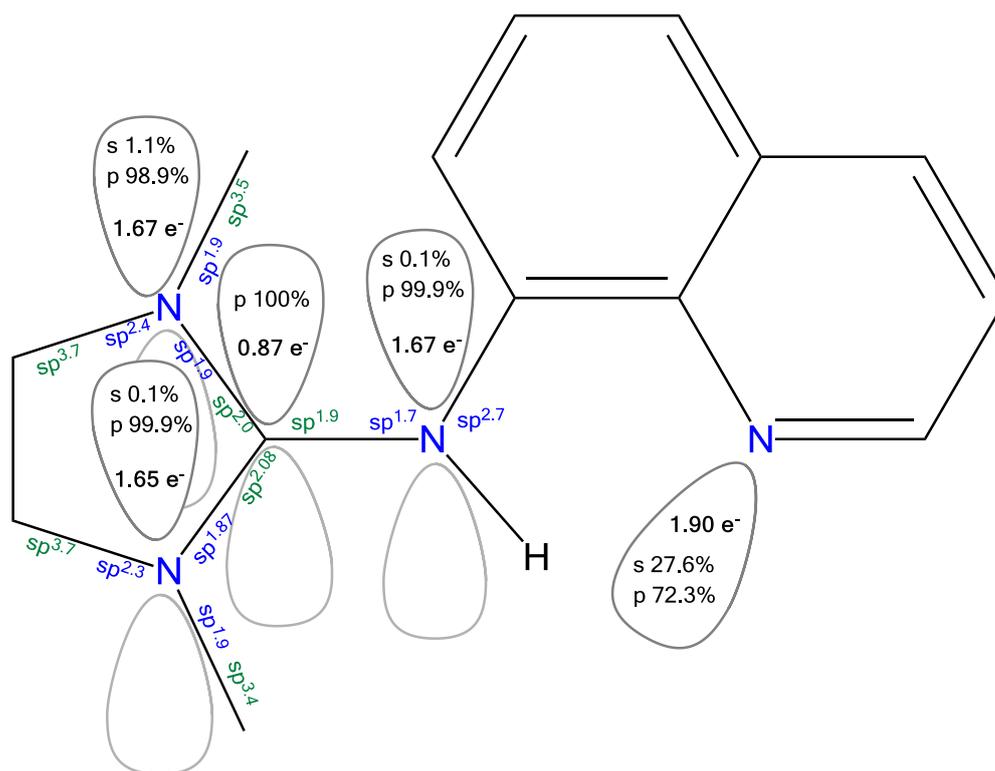


Abbildung 3.12: Zusammensetzung der NBOs in **L_{H2}**. In Blau sind die NHO-Beiträge der Stickstoffatome aufgeführt und die Beiträge der NHOs der Kohlenstoffatome in Grün. Zu den NBOs der LPs sind die Elektronenzahl und p- und s-Anteile aufgeführt.

In der protonierten Form **L_{H2}** (Abbildung 3.12) ist wie auch bei **L_{H1}** nur eine Zweielektronenbindung zwischen C_{gua}- und N_{imin}-Atom vorhanden, die aus einem sp^{1.7}-Orbital des N-Atoms und einem sp^{1.9}-Orbital des C-Atoms gebildet wird. Das LP am Imin-Stickstoffatom ist mit 1.67 Elektronen ähnlich besetzt wie bei **L_{H1}**. Die N_{imin}-H-Bindung wird in diesem Fall von einem sp^{2.7}-Orbital des N_{imin}-Atoms gebildet, wobei die Bindung wie bei **L1** von dem ehemaligen LP aus gebildet wird. Anders als bei **L_{H2}** sind in **L_{H1}** die NHOs des C_{gua}-Atoms für alle Bindungen zwar ähnlich, aber nicht exakt gleich. Das Guanidin-Kohlenstoffatom steuert zu den Bindungen zu den Amin-Stickstoffatomen formal sp^{2.0} und sp^{2.1}-Orbitale bei. Die Abweichung vom sp²-Charakter ist demnach gering. Am C_{gua}-Atom ist ein LP*-Orbital mit einer Besetzung von 0.87 Elektronen vorhanden. Auch in diesem Fall trägt das C_{gua}-Atom bevorzugt die positive Ladung. Die elektronische Delokalisierung innerhalb der Guanidineinheit wird dabei wie auch in **L_{H1}** durch Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen zwischen Donoren-LPs der Stickstoffatome innerhalb der Guanidineinheit in das Akzeptor-LP* am C_{gua}-Atom wiedergegeben. Die Wechselwirkung zwischen dem N_{imin}-LP und dem C_{gua}-LP* zeigt eine Energie von 504 kJ·mol⁻¹, und die Wech-

selwirkungen zwischen den N_{amin} -LPs und dem C_{gua} -LP* weisen Energien von 610 und 708 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ auf und sind damit etwas stärker als in **LH1**. Die bereits bei dem nicht-protonierten Liganden beobachtete Ungleichmäßigkeit zwischen den beiden Bindungen der Amin-N-Atome zu den peripheren Kohlenstoffatomen tritt auch in der protonierten Verbindung auf. In den Bindungen zu den Brücken-C-Atomen steuern die N-Atome formal $sp^{2.3}$ -Orbitale bei und zu den Methyl-Kohlenstoffatomen $sp^{1.9}$ -Orbitale. Die von den Kohlenstoffatomen der Brücke beigesteuerten Anteile zu den C– N_{amin} -Bindungen haben im Vergleich einen sehr großen p-Anteil (formale $sp^{3.7}$ -Orbitale). Die LPs an den N_{amin} -Atomen haben mit 1.1% und 0.1% einen wesentlich kleineren s-Anteil als in **L2** und mit 1.67 Elektronen ebenfalls eine geringere Besetzung.

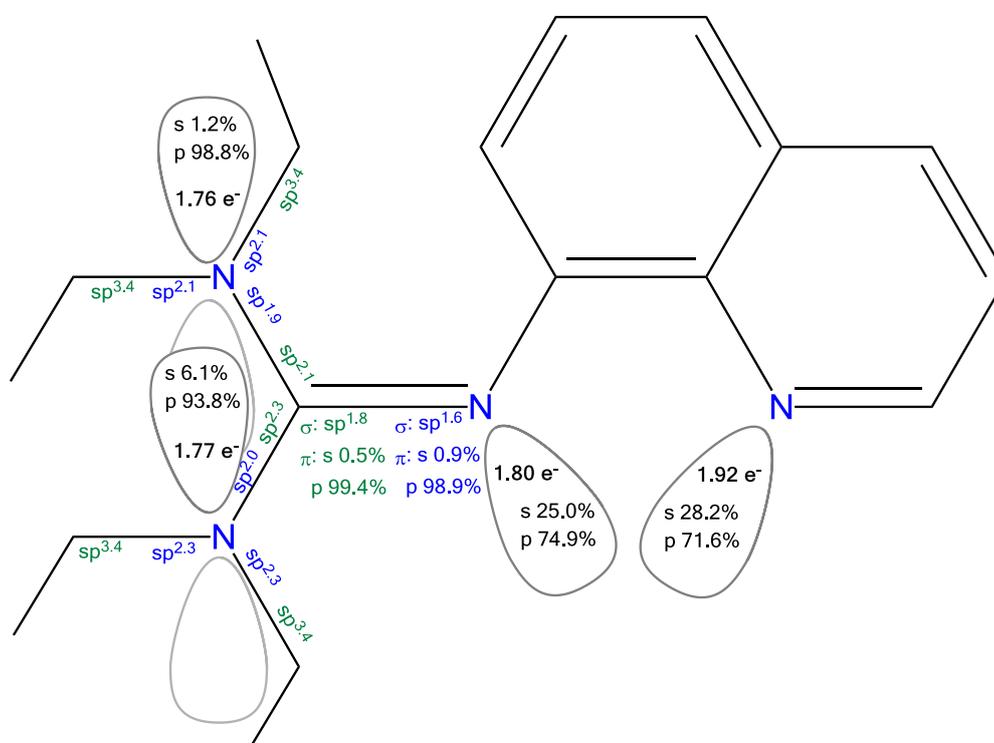


Abbildung 3.13: Zusammensetzung der NBOs in **L3**. In Blau sind die NHO-Beiträge der Stickstoffatome aufgeführt und die Beiträge der NHOs der Kohlenstoffatome in Grün. Zu den NBOs der LPs sind die Elektronenzahl und p- und s-Anteile aufgeführt.

Der Ligand TEGqu (**L3**) hat anstelle der Methylgruppen in **L1** Ethylgruppen an den Amin-Stickstoffatomen (Abbildung 3.13). Die NBO-Populationsanalyse unterstreicht, dass sich die beiden Liganden in der elektronischen Struktur sehr ähneln. Die Bindungsverhältnisse am N_{imin} und innerhalb der Guanidineinheit (freies N_{imin} Elektronenpaar und C_{gua} -N-Bindungen) sind annähernd wie in **L1**. Dies erklärt auch die geringen Unterschiede in der Basizität dieser beiden Liganden. In diesem Fall gleichen sich der auf die Basizität positiv

wirkende +I-Effekt der Ethylgruppen und die negativ wirkende Zunahme der Intraguanidinverdrillung, die durch den sterischen Anspruch der Ethyleinheiten verursacht wird, gegenseitig aus. Kleine Unterschiede sind nur in den $N_{\text{amin}}-C$ -Bindungen zu den Kohlenstoffatomen der Ethylgruppen zu sehen. Die Art der Orbitale ist bei den beiden Amingruppen unterschiedlich, was wahrscheinlich an der gewählten Konformation der Ethylgruppen liegt. Bei einer Amingruppe bilden formal $sp^{2,3}$ -artige Orbitale der N-Atome und $sp^{3,4}$ -Orbitale der Kohlenstoffatome die Bindung und bei der anderen $sp^{2,1}$ -Orbitale der N-Atome und $sp^{3,4}$ -Orbitale der C-Atome.

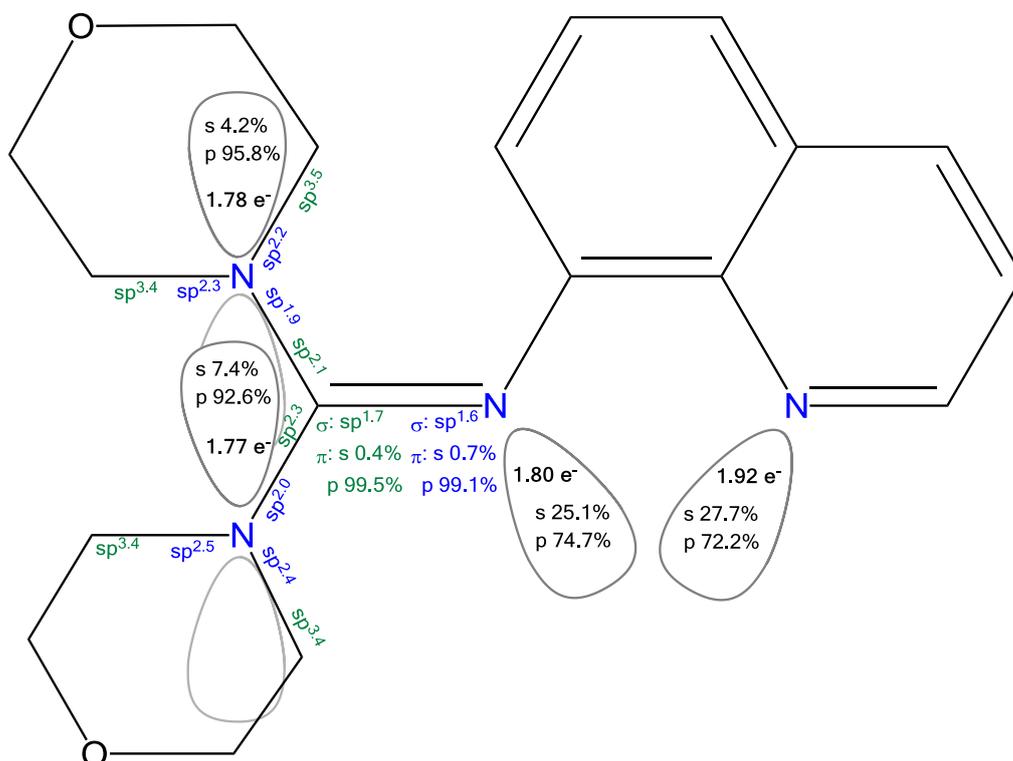


Abbildung 3.14: Zusammensetzung der NBOs in **L4**. In Blau sind die NHO-Beiträge der Stickstoffatome aufgeführt und die Beiträge der NHOs der Kohlenstoffatome in Grün. Zu den NBOs der LPs sind die Elektronenzahl und p- und s-Anteile aufgeführt.

Im Liganden DMorphGqu (**L4**, Abbildung 3.14) besteht ähnlich wie bei **L2** eine Pyramidalisierung der N_{amin} -Atome, die sich auch in den NBOs widerspiegelt. Die freien Elektronenpaare an den Amin-Stickstoffatomen sind mit jeweils 1.78 Elektronen besetzt und haben dabei s-Anteile von 4 bzw. 7% und sind damit ähnlich wie bei **L2**. Die Hybridisierung, der an den $N_{\text{amin}}-C_{\text{gua}}$ -Bindungen beteiligten NHOs liegt zwischen der in **L1** und **L2**. An der Bindung sind Orbitale mit formalem $sp^{1,9}$ bzw. $sp^{2,0}$ -Charakter der Stickstoffatome beteiligt. Ebenso liegt die Hybridisierung des LP am Imin-Stickstoffatom zwischen **L1** und **L2**. Das freie Elektronenpaar ist mit 1.80 Elektronen besetzt und hat einen s-

Orbitalcharakter von 25% und einen p-Orbitalcharakter von 75% ($sp^{3.0}$). Insgesamt wird eine Basizität beobachtet, die geringfügig stärker als die von **L2** ist, jedoch unterhalb derer von **L1** und **L3** liegt.

Die Substitution des Chinolingerüsts in 2- oder 7-Position zeigt, wie nach der Basizitätsuntersuchung erwartet, keine Auswirkungen auf die NBOs im Vergleich zu **L1**. Für **L7** und **L13** sind alle Bindungorbitale annähernd genauso aufgebaut wie in **L1**. Die genauen Werte der NBO-Analysen sind in den Abbildungen A1 und A2 (Anhang) aufgeführt.

Insgesamt können anhand der NBO-Analysen Rückschlüsse auf die Herkunft der unterschiedlichen Basizität von Guanidin-Chinolin-Hybridliganden gezogen werden. So zeigt die Substitution mit Alkylgruppen am Chinolingerüst des Liganden nur einen minimalen Einfluss auf die Bindungsverhältnisse innerhalb der Guanidineinheit und damit auf die Basizität, während die Variierung der Guanidineinheit sich entscheidend auswirkt. Der Vergleich der TMG- und DMEG-Einheiten in **L1** und **L2** zeigt, dass die freien Elektronenpaare an den Amin-Stickstoffatomen in der DMEG-Einheit einen höheren s-Orbitalcharakter aufweisen. Dieser manifestiert sich in der Pyramidalisierung dieser Atome und führt dazu, dass eine optimale Konjugation des π -Systems verhindert wird, was zu der niedrigeren Basizität des DMEG-Liganden führt. Die infolge der Protonierung eintretende elektronische Delokalisierung innerhalb der Guanidineinheit wird in der NBO-Analyse in Form von starken LP-LP*-Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen beschrieben, da partielle π -Bindungen nicht anhand des Lewis-Formalismus dargestellt werden können. Dennoch kann aufgrund der Elektronenbesetzung angenommen werden, dass in den protonierten Strukturen die mesomere Grenzstruktur, bei der ein Carbeniumion vorliegt, einen relativ großen Anteil hat.

3.3. Zusammenfassung

Molekülstrukturen protonierter Guanidin-Chinolin-Hybridliganden verdeutlichen die hohe Basizität der Guanidineinheit in diesen Verbindungen im Vergleich zur Chinolineinheit. Monoprotonierung der Liganden wurde in Festkörperstrukturen ausschließlich an der Guanidineinheit beobachtet. Die Protonierung der Chinolineinheit wurde nur in diprotonierten Strukturen beobachtet. Die höhere Basizität der Guanidineinheit gegenüber der Chinolineinheit bestätigte sich auch anhand von pK_a -Werten, die mit einer theoretischen Methode nach Maksić et al. ermittelt wurden. Die pK_a -Werte für die Protonierung am N_{imin} -Atom sind signifikant größer als die für die Protonierung am Chinolin-Stickstoffatom.

Die NBO-Populationsanalysen zeigen, dass im Zuge der Protonierung des N_{imin} -Atoms die N–H-Bindung vom freien Elektronenpaar am N_{imin} ausgehend gebildet wird. Dies äußert sich in der Zunahme der $C_{\text{gua}}-N_{\text{imin}}$ -Bindungslänge, während die $C_{\text{gua}}-N_{\text{amin}}$ -Bindungen sich verkürzen, wie sich anhand der Molekülstrukturen und quantenchemischen Rechnungen bestätigt hat und führt zur elektronischen Delokalisierung innerhalb der Guanidineinheit.

Die Variation der Guanidineinheit hat entscheidenden Einfluss auf die Basizität von Guanidin-Chinolin-Hybridliganden, was sich in Unterschieden in den pK_{a} -Werten von bis zu 2.4 pK_{a} -Einheiten zeigt. Die Liganden TMGqu und TEGqu haben mit 22.4 und 23.0 relativ hohe pK_{a} -Werte. Die strukturelle Ähnlichkeit dieser beiden Liganden manifestiert sich in ähnlichen Bindungsverhältnissen als Ergebnis der NBO-Populationsanalysen. Der +I-Effekt der Ethylgruppen in TEGqu und die durch den sterischen Anspruch dieser Gruppen verursachte stärkere Verdrillung der Guanidineinheit haben in Hinblick auf die Basizität gegenläufigen Einfluss. Diese Effekte gleichen sich gegenseitig aus, so dass der pK_{a} -Wert von TEGqu ähnlich dem von TMGqu ist. Die pK_{a} -Werte der Liganden DMEGqu und DMorphGqu liegen mit 20.6 und 20.7 deutlich tiefer. Die unterschiedliche Basizität ist in erster Linie auf die Pyramidalisierung der N_{amin} -Atome in diesen Liganden zurückzuführen, die sich in den Molekülstrukturen anhand der Winkelsummen am $N_{\text{amin}} < 350^\circ$ äußert und auch in den quantenchemischen Rechnungen bestätigt wird. In beiden Fällen wird die Pyramidalisierung durch Ringstrukturen, an denen die betreffenden Stickstoffatome beteiligt sind, hervorgerufen. Die Pyramidalisierung führt zu einer Abnahme der Überlappung der Bindungorbitale innerhalb der Guanidineinheit und dadurch auch zu einer Abnahme der Basizität.

Diesen Untersuchungen zufolge sollten elektronenschiebende Substituenten an den N_{amin} -Atomen, die nicht zur Pyramidalisierung der Atome führen, optimal sein, um eine hohe Basizität in einem Guanidinliganden zu erhalten.

Die Substitution mit Me, *i*-Pr oder *t*-Bu-Gruppen an verschiedenen Positionen des Chinolingerüsts führt zu keiner signifikanten Veränderung in der NBO-Population. Auch die pK_{a} -Werte der Liganden verändern sich durch die Substitution nur minimal. Der Einfluss unterschiedlicher Guanidineinheiten ist wesentlich größer. Die Unterschiede im sterischen Anspruch der chinolinsubstituierten Verbindungen können jedoch die Koordinationseigenschaften in der Funktion als Liganden in Metallkomplexen verändern (siehe Kapitel 6).

4. Aufklärung des Mechanismus der Lactidpolymerisation mit Guanidin-Chinolin-Zinkkomplexen

Guanidin-Chinolin-Zinkkomplexe sind aktive Katalysatoren der Ringöffnungspolymerisation (ROP) von Lactid.^[107] Aufgrund der Robustheit gegenüber Luft und Wasser können diese Systeme unter industrienahen Bedingungen eingesetzt werden. J. Börner konnte zeigen, dass insbesondere Zink-Bis(chelat)-Komplexe mit den Liganden TMGqu (**L1**) und DMEGqu (**L2**) eine hohe Aktivität bei der Polymerisation in der Lactidschmelze bei höheren Temperaturen zeigen und dabei Polylactid mit unerwartet hohen Molekulargewichten produzieren.^[107] Dabei katalysieren diese Zinkkomplexe die Polymerisation ohne Zusatz von Cokatalysatoren wie Alkoholen oder Alkoxiden, die sonst bei Katalysatoren, die selbst keine Alkoxid- oder Amineinheiten enthalten, unerlässlich sind. Der Mechanismus der Lactidpolymerisation mit den beiden aktivsten Komplexen $[\text{Zn}(\text{TMGqu})_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (**K1b**) und $[\text{Zn}(\text{DMEGqu})_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (**K2b**) wurde deshalb genauer untersucht. Eine ganzheitliche Studie, die Analysen der Polymerisationskinetik, spektroskopische Untersuchungen und DFT-Rechnungen umfasst, führte zur Aufklärung des Polymerisationsmechanismus für diese Katalysatorklasse.^[201]

4.1. Einleitung

Die Aktivität von Guanidin-Zinkkomplexen als Katalysatoren der ROP von Lactid wurde 2007 in der Arbeitsgruppe Herres-Pawlis am Beispiel von Komplexen mit dem Bisguanidin-Liganden DMEG_{2e} untersucht.^[105] Dabei zeigte sich, dass sowohl die Mono(chelat)-Komplexe $[\text{Zn}(\text{DMEG}_{2e})\text{Cl}_2]$ und $[\text{Zn}(\text{DMEG}_{2e})(\text{OAc})_2]$ als auch Bis(chelat)-Komplex

[Zn(DMEG_{2e})₂][OTf]₂ aktive Katalysatoren der ROP sind. Mit diesen Komplexen konnte durch Polymerisation in der Lactidschmelze Polylactid mit Molmassen (gewichtsmittlere Molmasse M_w) zwischen 18000 und 59000 g·mol⁻¹ erhalten werden. Aufgrund dieser vielversprechenden Ergebnisse wurden weitere Guanidin-Zinkkomplexe synthetisiert und auf ihre Aktivität in der ROP untersucht.

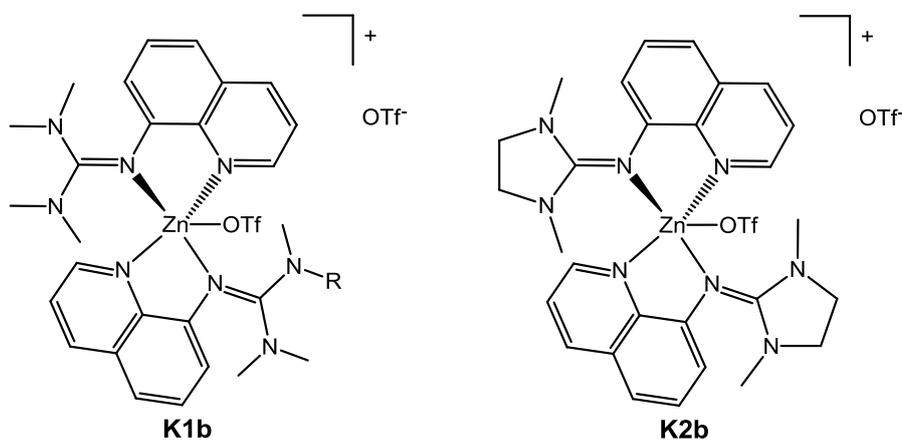


Abbildung 4.1: Komplexe **K1b** und **K2b**.^[107]

Als besonders aktiv stellten sich dabei Bis(chelat)-Zinkkomplexe mit den Guanidin-Chinolin-Hybridliganden TMGqu und DMEGqu heraus, mit denen Polylactid mit unerwartet hohen Molmassen (M_w) von bis zu 176000 g·mol⁻¹ erhalten wurde.^[107] Polymerisationsergebnisse mit den Komplexen [Zn(TMGu)₂(OTf)][OTf] (**K1b**) und [Zn(DMEGqu)₂(OTf)][OTf] (**K2b**) sind in Tabelle 4.1 gezeigt.

Tabelle 4.1: Polymerisationsergebnisse bei der ROP von Lactid mit **K1b** und **K2b**.^[107]

Katalysator	T (°C)	t (h)	[M]/[I]	Ausbeute (%)	M_w (g·mol ⁻¹)	PD
K1b	130	24	500	95	106000	1.91
K1b	150	24	500	93	155000	2.16
K1b	150	24	1000	94	153000	2.30
K1b	150	48	500	93	102000	2.06
K2b	130	24	500	67	176000	1.99
K2b	150	24	500	92	162000	2.05
K2b	150	24	1000	80	154000	2.25
K2b	150	48	500	93	157000	1.96

Aufgrund der ungewöhnlich hohen Aktivität wurde der Polymerisationsmechanismus mit diesen Komplexen untersucht, wobei experimentelle und theoretische Studien durchgeführt wurden, die im Folgenden beschrieben sind.

4.2. Experimentelle Studien⁵

4.2.1 Polymerisationskinetiken

Zur Untersuchung der Polymerisationskinetik wurden homogene Mischungen von D,L-Lactid und dem Katalysator **K1b** verwendet und bei der gewünschten Temperatur polymerisiert. Nach verschiedenen Reaktionszeiten wurden Proben entnommen und deren Umsatz (Conversion C) mittels $^1\text{H-NMR}$ und deren Molekulargewichtsverteilung mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) analysiert.

Die semilogarithmische Auftragung der Kinetikdaten bei Temperaturen zwischen 135 und 165 °C und einem Monomer:Initiator-Verhältnis $[\text{M}]/[\text{I}]$ von 500:1 zeigt, dass die Polymerisation kontrolliert verläuft. Die lineare Beziehung zwischen $\ln(1/1-C)$ und der Reaktionszeit t zeigt, dass eine Kinetik erster Ordnung bei allen untersuchten Temperaturen vorliegt (Abbildung 4.2). Nebenreaktionen wie Umesterungen spielen bei der Polymerisation eine untergeordnete Rolle, da diese einem Reaktionsverlauf zweiter Ordnung folgen und demnach zu Abweichungen von dem hier beobachteten Verlauf führen würden. Die Polydispersität (PD) liegen zwischen 1.2 und 2.2, wobei die Polydispersitäten bei hohen Umsätzen (und damit längerer Reaktionszeit) größer sind.

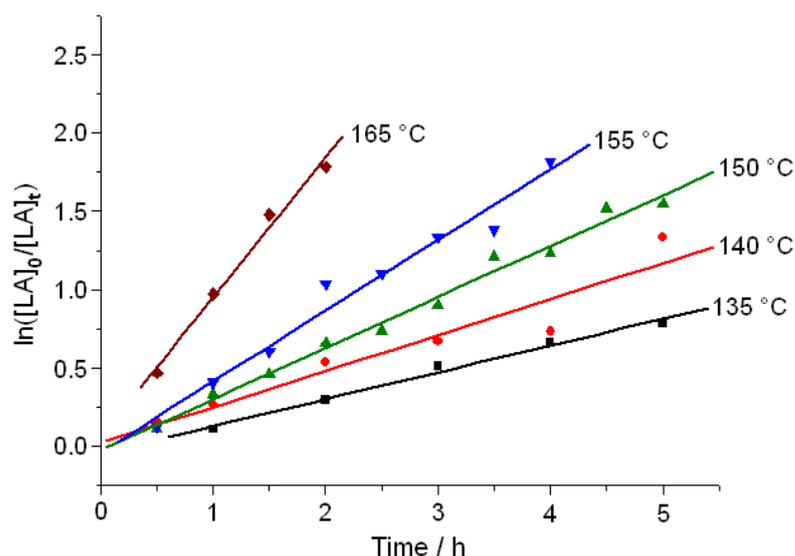


Abbildung 4.2: Auftragung von $\ln([\text{LA}]_0/[\text{LA}]_t)$ vs. Zeit für die Lactidpolymerisation mit **K1b** bei verschiedenen Temperaturen.^[201]

⁵ Die experimentellen Studien und Auswertungen in diesem Kapitel wurden von J. Börner im Rahmen ihrer Doktorarbeit durchgeführt.^[165,201]

Aus den Kinetikuntersuchungen wurden nach Gleichung (5.1) die Geschwindigkeitskonstanten k_{obs} für jede Temperatur ermittelt. Aus der Auftragung nach der linearen Eyring-Gleichung (5.2) wurden die Aktivierungsparameter (Aktivierungsenthalpie $\Delta H^\ddagger = 79(4) \text{ kJ mol}^{-1}$ und Aktivierungsentropie $\Delta S^\ddagger = -33(4) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) erhalten. Diese Werte stimmen gut mit Aktivierungsparametern überein, die für die Lactidpolymerisation mit anderen Katalysatorsystemen beschrieben wurden und weisen auf einen geordneten Übergangszustand hin, der typisch für einen Koordinations-Insertions-Mechanismus ist.^[202,203]

$$\ln(1/1-C) = k_{obs} \cdot [I]_0 \cdot t \quad (5.1)$$

$$\ln \frac{k}{T} = -\frac{\Delta H^\ddagger}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \quad (5.2)$$

Der Verlauf der zahlenmittleren Molmasse M_n mit dem Umsatz C (Abbildung 4.3) zeigt bei 135 und 150 °C einen linearen Verlauf. Vergleicht man die experimentellen Molmassen M_n der Polymere mit den theoretischen Werten $M_{n,th}$, die sich aus $[M]/[I]$ von 500:1 und dem Umsatz berechnen lassen, so zeigt sich, dass die experimentellen Werte deutlich höher liegen. Dieser Effekt ist bei der niedrigeren Temperatur (135 °C) sogar stärker ausgeprägt.

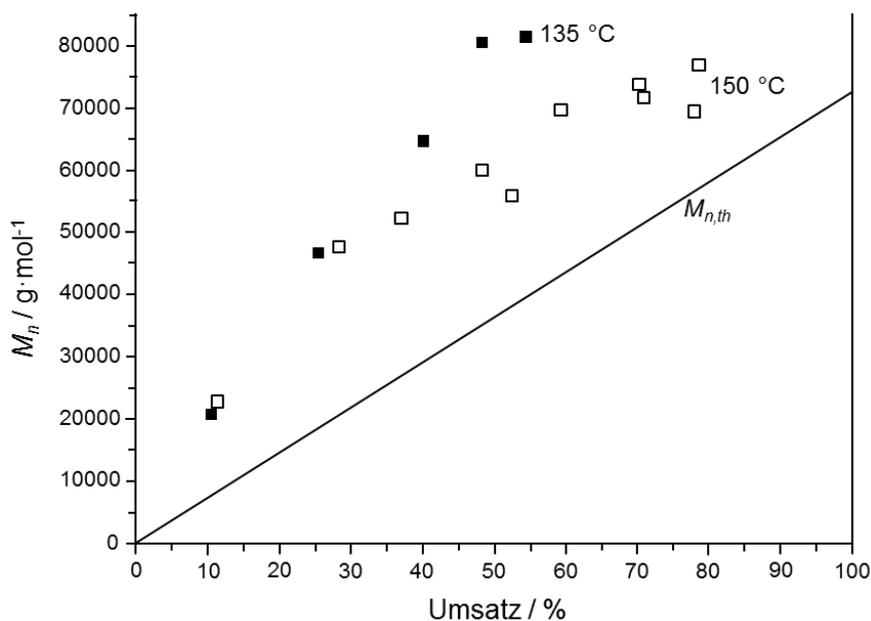


Abbildung 4.3 : Auftragung der zahlenmittleren Molmasse M_n vs. Umsatz für die ROP von Lactid mit **K1b**. Die theoretische Molmasse $M_{n,th}$ ergibt sich aus dem Produkt $[M]/[I] \cdot M_{LA} \cdot C$.^[201]

Mit verschiedenen $[M]/[I]$ -Verhältnissen (500:1, 300:1 und 100:1) bei 150 °C liegen ebenfalls Polymerisationskinetiken erster Ordnung vor. Dies führt zu einem Geschwindigkeits-

gesetz zweiter Ordnung für den Monomerverbrauch von $d[M]/dt = k_p[I][M]$ mit einem Wert für k_p von $2.6 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$ (Abbildung 4.4).^[201] Die Auftragung von k_{obs} gegen die Initiatorkonzentration $[I]_0$ zeigt einen geringen positiven Achsenabschnitt für die Extrapolation auf $[I] = 0 \text{ M}$, der aufgrund von Aggregationseffekten oder Reaktionsbeschleunigung durch saure Verunreinigungen im Monomer zustande kommen kann.^[204] Die Reaktionskontrolle ist demnach auch bei verschiedenen $[M]/[I]$ -Verhältnissen vorhanden, was die Steuerung der Reaktionsführung über die Katalysatorkonzentration möglich macht.

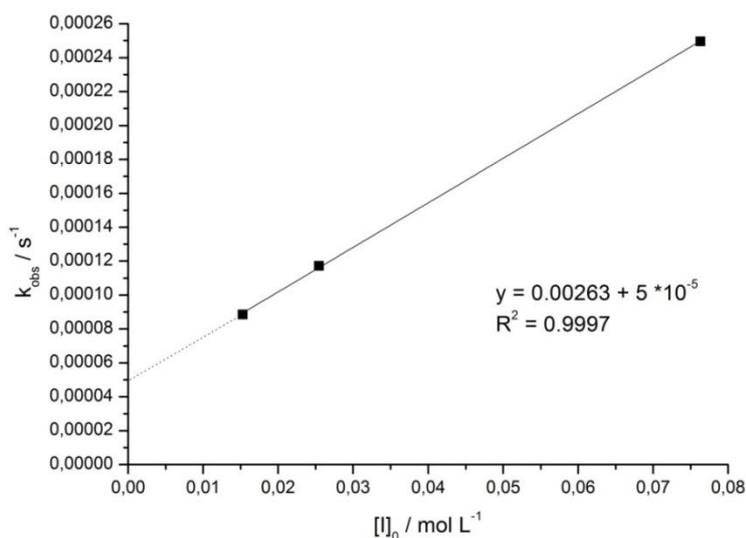


Abbildung 4.4: Geschwindigkeitskonstante k_{obs} als Funktion der Katalysatorkonzentration bei der ROP mit **K1b** bei $150 \text{ }^\circ\text{C}$.^[201]

4.2.2 Spektroskopische Untersuchungen

Die Ergebnisse der Polymerisationsexperimente legen nahe, dass die Lactidpolymerisation mit den eingesetzten Zink-Guanidin-Katalysatoren analog zu den klassischen Metallalkoxid-Initiatoren verläuft,^[8,31,54] wobei der Guanidinligand die Rolle des Nukleophils übernimmt, indem es die Ringöffnung induziert. Um diese Hypothese zu untermauern, wurde versucht, die Endgruppe des Polymers durch spektroskopische Methoden zu identifizieren.

Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) des aufgearbeiteten Polymers gab innerhalb des Detektionslimits kein Signal für die Anwesenheit von Zink. Der Zinkkomplex ist also nicht an das Polymer gebunden.

Da die intensiv gelbe Farbe der Liganden und Komplexe auch in den Polymerproben beobachtet wurde, wurden UV/Vis- und fluoreszenzspektroskopische Studien durchgeführt. Polymerproben, die zu Vergleichszwecken mit dem Katalysator Zinnoktanoat hergestellt wurden, zeigen keine signifikante Absorption im UV/Vis-Bereich, während die Polymere, die mit den Komplexen **K1b** und **K2b** hergestellt wurden ein ähnliches Absorptionsverhalten wie die Liganden selbst zeigen (Abbildung 4.5). Die $\pi-\pi^*$ Übergänge des aromatischen Chinolinsystems bei 347 nm ($8800 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) für **L2** und bei 371 nm ($1320 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) für **L1**^[160] werden auch in den Polymerproben wiedergefunden. In den Fluoreszenzspektren (Abbildung 4.5) werden die Emissionsbanden der Liganden bei 500 nm (**L2**) bzw. 510 nm (**L1**) ebenfalls in den Polymerproben wiedergefunden. Dabei zeigt **L2** in etwa die doppelte Emissionsintensität im Vergleich zu **L1**. Die gleiche Differenz ist auch in den Festphasen-Fluoreszenzspektren der Polymere sichtbar: Die Polymerproben, die mit dem DMEGqu-Komplex **K2b** hergestellt wurden, emittieren mit der doppelten Intensität wie die Polymerproben, die mit dem TMGqu-Komplex **K1b** hergestellt wurden.

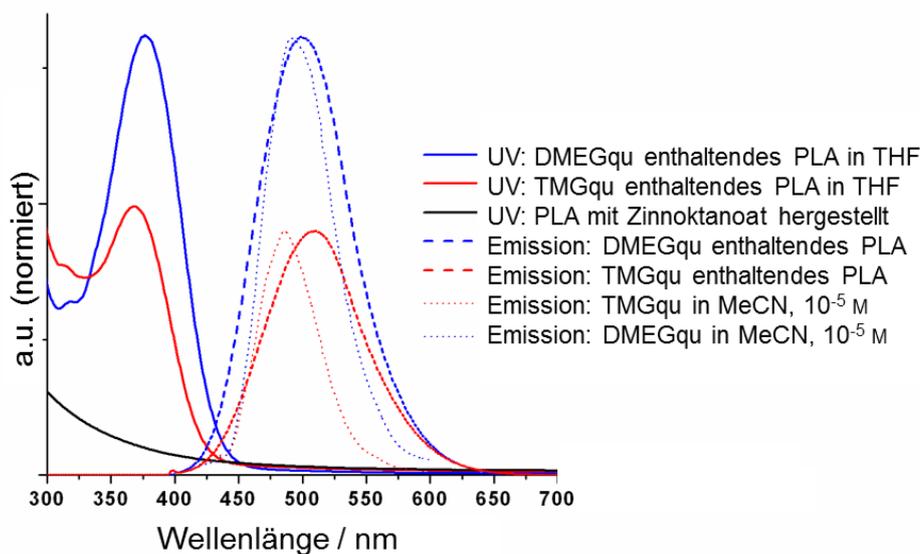


Abbildung 4.5: UV/vis und Emissionsspektren von PLA, hergestellt mit **K1b** und **K2b** und Emissionsspektren der Liganden TMGqu (**L1**) und DMEGqu (**L2**).^[201]

Um auszuschließen, dass die beobachteten UV-Absorptionsbanden und Emissionsbanden eine Folge von Mitfällung des Liganden mit dem Polymer darstellen, wurde das Polymer in mehreren Zyklen (Lösen in Dichlormethan, Fällen in Ethanol und anschließender Trocknung) aufgearbeitet. Nach jedem Schritt wurden Proben für die Emissionsspektro-

skopie genommen und analysiert. Dabei zeigte sich, dass die Fluoreszenzintensität nahezu erhalten blieb. Weiterhin wurden Polymerproben mit verschiedenen Kettenlängen emissiv-spektroskopisch untersucht, wobei beobachtet wurde, dass längere Polymerketten eine geringere Fluoreszenzintensität aufweisen als kürzere Polymerketten. Diese Befunde zeigen, dass der Guanidinligand chemisch an das Polymer gebunden ist und nach der Aufarbeitung des Polymers als Endgruppe erhalten bleibt.

4.2.3 Untersuchung des Racemisierungsverhaltens

Um das Racemisierungsverhalten bei der Polymerisation zu charakterisieren, wurde reines L-Lactid für 24 h bei einer Temperatur von 150 °C mit **K1b** bzw. **K2b** als Katalysator polymerisiert. Die Mikrostruktur der erhaltenen Polymere wurde mittels homonuklear entkoppelter ¹H-NMR-Spektroskopie ermittelt.^[61]

In den homonuklear entkoppelten ¹H-NMR-Spektren ist nur ein scharfer Peak bei einer Verschiebung von 5.16 ppm zu sehen, was zeigt, dass die untersuchten Polymere eine vollständig isotaktische Mikrostruktur aufweisen (Abbildung 4.6). Zum Vergleich sind in Abbildung 4.6 die homonuklear entkoppelten ¹H-NMR-Spektren für isotaktisches Poly(L-Lactid) und für ataktisches Poly(*rac*-Lactid) gezeigt. Bei hohen Temperaturen wird für anionische oder kationische Polymerisationsmechanismen eine Racemisierung beobachtet, die zu ataktischem Polymer führt.^[27,91] In diesem Fall belegen die Ergebnisse, dass keine Racemisierung auftritt, was mit der Annahme übereinstimmt, dass ein Koordinations-Insertions-Mechanismus für die untersuchten Zink-Guanidin-Systeme vorliegt.

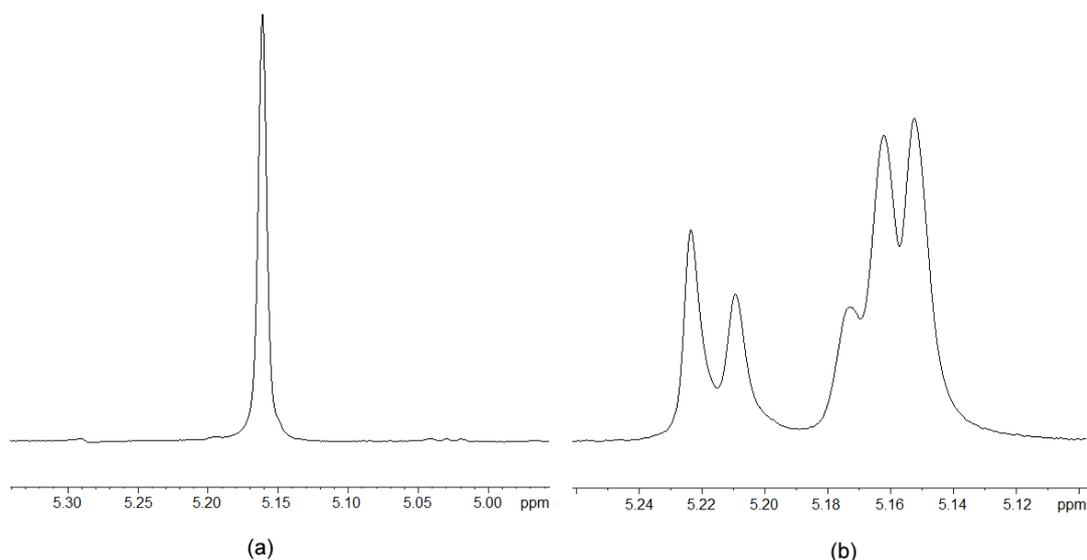


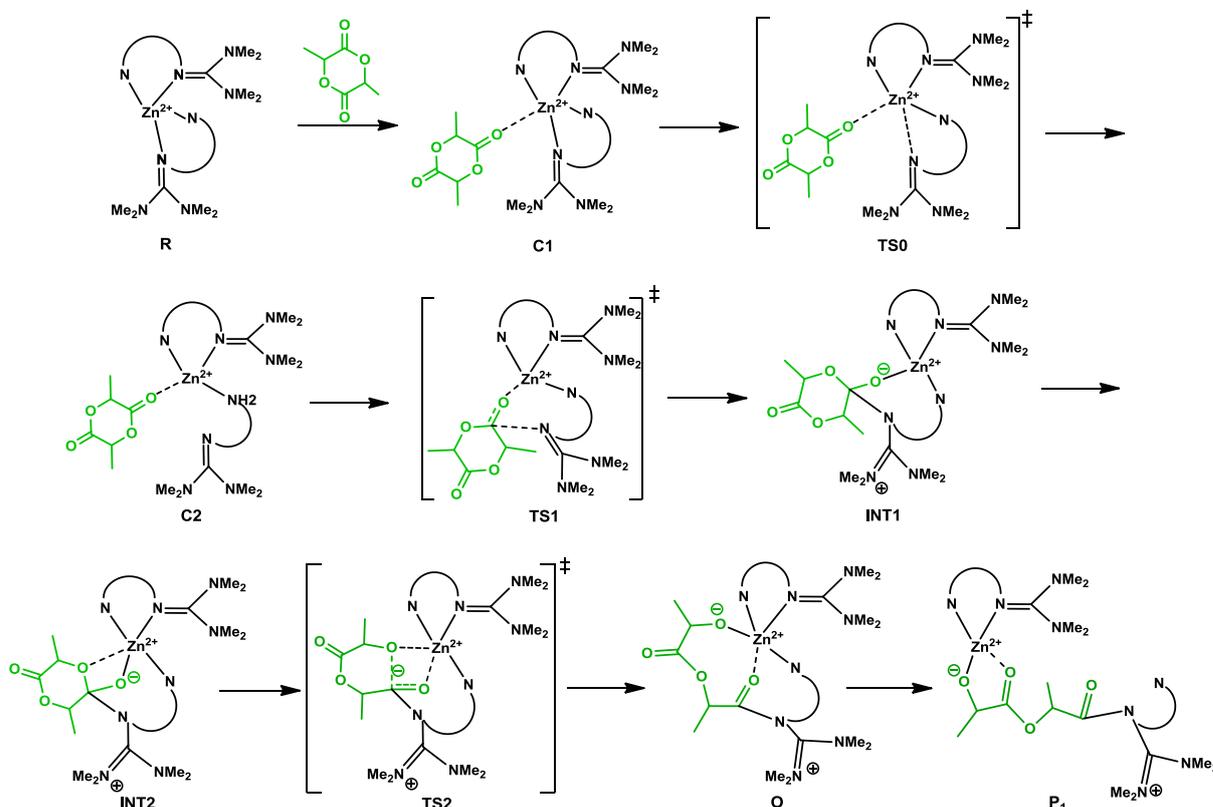
Abbildung 4.6 : Homonuklear entkoppelte ^1H -NMR-Spektren von Poly(L-Lactid) (a) und von ataktischem Poly(D,L-Lactid) (b).^[201]

4.3. Theoretische Studien

Bisher ist nur von anionischen Verbindungen wie Alkoxiden oder aktivierten Alkoholen bekannt, dass diese die nukleophile Ringöffnung von Lactid induzieren.^[8,31,54] Die experimentellen Ergebnisse stützen in ihrer Gesamtheit die Hypothese, dass die neutrale, aber stark nukleophile Guanidgruppe ebenso diese Rolle übernehmen kann.

Initiierung der ROP

Als Modell für die Initiierung der ROP von Lactid wurde daher ein Mechanismus postuliert (Schema 4.1), der die Aktivierung und Insertion von Lactid in die Zink-Guanidin-Bindung beschreibt. Die Hypothese orientiert sich an einem bereits für Zinn-Ketiminat-Katalysatoren beschriebenen Mechanismus.^[65]



Schema 4.1: Koordinations-Insertions-Mechanismus für die ROP von Lactid mit **K1b** (**R** = Reaktanden, **C** = Koordination von Lactid an Zink, **TS** = Übergangszustand, **INT** = tetraedrisches Intermediat, **O** = Intermediat nach Ringöffnung, **P** = propagierende Spezies).

Für die theoretische Studie wurden alle Zwischenstufen des Mechanismus mit Dichtefunktionaltheorie (DFT) analysiert. Dabei wurde das Funktional B3LYP und die Basissätze 6-31G(d) und 6-311+G(d) verwendet, da vorhergehende Studien zeigten, dass diese Kombination von Funktional und Basissatz Zink-N-Donorkomplexe angemessen beschreibt und auch bereits erfolgreich für Studien zur Lactidpolymerisation eingesetzt wurde.^[50,51,65,107,206] Die DFT-Rechnungen wurden mit dem Programm Gaussian03 durchgeführt.^[205] Alle Geometrien wurden mit dem Hybrid-DFT-Funktional B3LYP und dem ökonomischen Basissatz 6-31G(d) optimiert. Jeder stationäre Punkt wurde mittels Frequenzanalyse bei 423 K charakterisiert und zeigt die korrekte Anzahl negativer Eigenwerte

(Null für ein lokales Minimum und Einen für einen Übergangszustand). Im Fall des Übergangszustands **TS0** wurde eine zweite imaginäre Frequenz gefunden, die der Methylrotation an einer Guanidingruppe entspricht. Elektronische Energien der gasphasenoptimierten Rechnungen wurden anhand von Single-point-Rechnungen mit dem Funktional B3LYP und dem Basissatz 6-311+G(d) Basissatz auf den Atomen Zn, O und N und dem Basissatz 6-31G(d) auf den übrigen Atomen erhalten. Dabei wurde das polarisierbare Kontinuums-Lösungsmittelmodell (IEF-PCM) für THF ($\epsilon = 7.58$) verwendet. Die Nullpunkts- und thermischen Korrekturwerte für die Enthalpieberechnung wurden den Frequenzrechnungen unter gleichen Bedingungen entnommen. Die elektronischen Energie- und Enthalpiedifferenzen sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst.

Da die Komplexe **K1b** und **K2b** ähnliche Katalysatoraktivität zeigen und sich in erster Linie in den spektroskopischen Eigenschaften unterscheiden, beschränkt sich die theoretische Studie auf den Komplex **K1b**. Die resultierende Reaktionskoordinate ist in Abbildung 4.7 dargestellt. Wichtige Bindungslängen und -winkel der stationären Punkte sind in Tabelle 4.3 aufgeführt.

Tabelle 4.2: Nullpunktsenthalpien, SCF-Energien und relative Enthalpien der stationären Punkte bei der ROP-Initiierung mit **K1b**.

	$\Delta\Delta H_{zp} / \text{kJmol}^{-1}$	$\Delta E_{SCF} / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta\Delta H_{solv} / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
R	0.0	0.0	0.0
C1	14.7	-36.0	-21.4
TS0	5.5	67.0	72.5
C2	12.7	53.4	66.0
TS1	4.4	164.1	168.5
INT1	13.1	140.0	153.0
INT2	12.3	152.5	164.8
TS2	8.9	167.3	176.2
O	13.8	75.0	88.8
P₁	12.2	46.1	58.3

Als Startpunkt der Rechnungen wurde die Molekülstruktur des Komplexes **K1b** verwendet. Dabei wurde ein nicht-kordinierendes Triflat-Anion ausgeklammert und das kordinierende Triflat durch ein (*R,R*)-Lactidmolekül ersetzt.

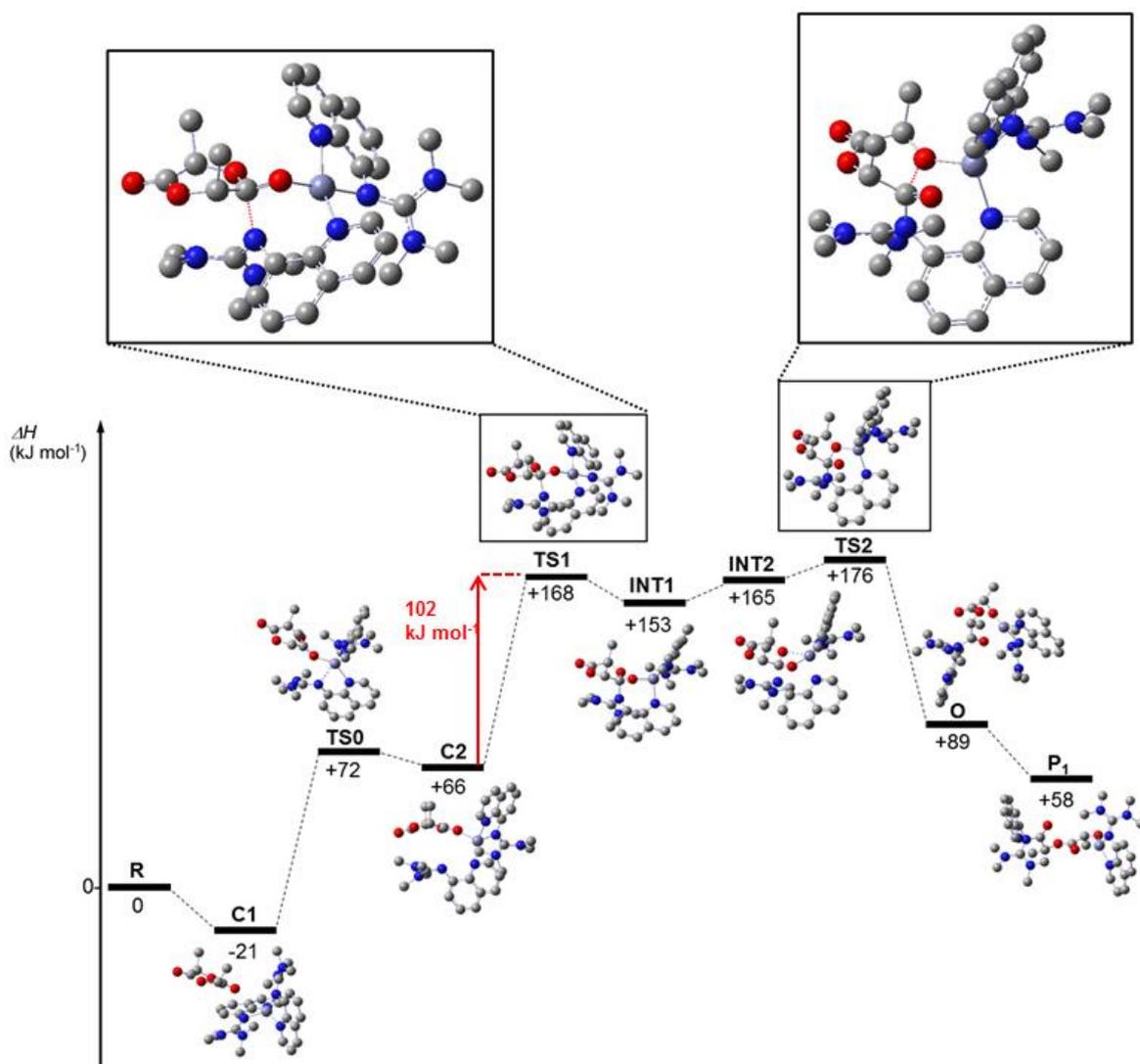


Abbildung 4.7 : Reaktionskoordinate für die Insertion des ersten Lactid-Moleküls bei der ROP mit **K1b**.

Der Mechanismus der ersten Lactidinsertion beginnt mit der exothermen Koordination des Lactids über eines der Carbonyl-Sauerstoffatome (O_{carbonyl}) an das Zinkzentrum (**C1**). Im Gegensatz zu anderen, meist redoxaktiven Übergangsmetallen, verfügt Zn^{2+} über eine flexible Koordinationssphäre und ausreichende Lewisazidität. Während des folgenden Übergangszustands **TS0** entfernt sich das Imin-Stickstoffatom (N_{imin}) eines Guanidinliganden vom Zinkzentrum, was eine dichtere Koordination des Lactids ermöglicht und damit zu dem Intermediat **C2** führt. Während des Übergangszustands **TS1** wird Elektronendichte des Guanidin-N-Atoms (N_{imin}) auf das Carbonyl-Kohlenstoffatom (C_{lac}) an der aktivierten Seite des Lactids übertragen (nukleophiler Angriff), was zu der Bildung einer C–N-Bindung führt. Dieser Schritt erfordert eine relativ hohe Aktivierungsenthalpie von $102 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, die bei den hohen Polymerisationstemperaturen durchaus erreichbar ist. In

TS1 hat die C_{lac}-N_{imin}-Bindung eine Länge von 2.06 Å. Nach dem Übergangszustand werden zwei tetraedrische Intermediate **INT1** und **INT2** gebildet, bei denen der Zn-N_{imin}-Abstand mit 3.38 bzw. 3.35 Å groß ist. Die C-N_{imin}-Bindungslängen betragen 1.63 bzw. 1.60 Å. In **INT2** koordiniert das zweite Carbonyl-Sauerstoffatom (O_{alkoxid}) ebenfalls an das Zinkatom (Zn-O_{alkoxid} 2.28 Å), bevor der Übergangszustand **TS2** mit einer Aktivierungsenthalpie von 11 kJ·mol⁻¹ gebildet wird. Dabei bricht die C_{lac}-O_{alkoxid}-Bindung, was zur Bildung eines heterozyklischen Achtrings führt. Nach der Ringöffnung erhält man die Spezies **O** mit einer Zn-O_{alkoxid}-Bindungslänge von 1.85 Å und einer Zn-O_{carbonyl}-Donor-Wechselwirkung (2.24 Å). Während der nachfolgenden Reorganisation des geöffneten Lactids lösen sich die N-Donorfunktionen des Liganden vom Zinkzentrum und bilden das Kettenende. Die neugebildete propagierende Spezies **P₁** beinhaltet einen heterozyklischen Zinklactat-Fünfring mit einer Zn-O_{carbonyl}-Wechselwirkung von 2.16 Å. Die Gesamtreaktion ist mit +58 kJ·mol⁻¹ endotherm.

Tabelle 4.3: Ausgewählte Bindungslängen (Å) der berechneten stationären Punkte des Initiierungsschritts der ROP mit **K1b**.

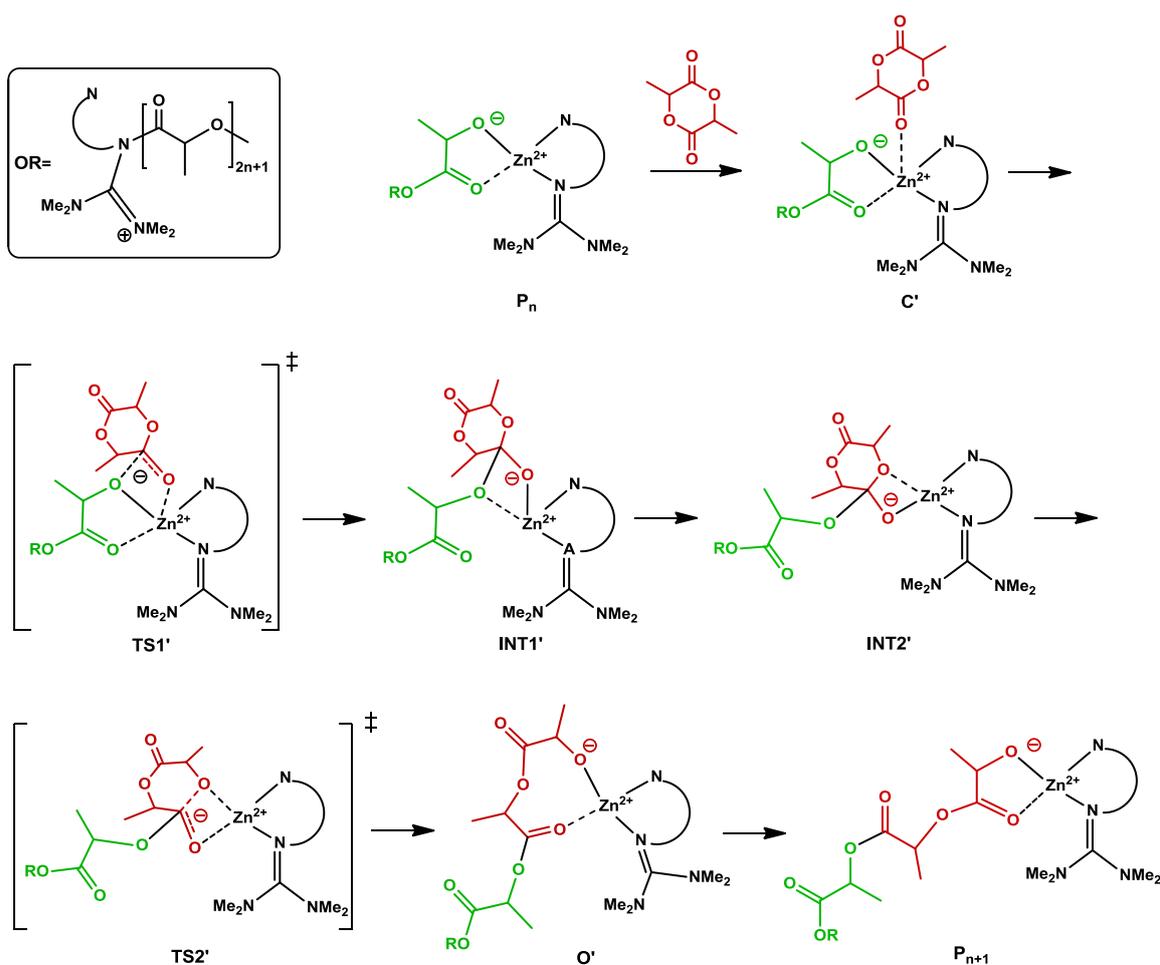
	C _{lac} -N _{imin}	Zn-N _{imin}	Zn-O _{carbonyl}	C _{lac} -O _{alkoxid}	C _{lac} -O _{carbonyl}	Zn-O _{alkoxid}
R	-	2.01	-	1.35	1.21	-
C1	-	2.01	3.74	1.33	1.22	-
TS0	-	2.55	2.05	1.32	1.23	-
C2	-	3.19	2.03	1.31	1.23	-
TS1	2.06	-	1.95	1.36	1.26	-
INT1	1.63	-	1.88	1.41	1.31	-
INT2	1.60	-	1.99	1.47	1.30	2.28
TS2	1.49	-	2.23	1.82	1.26	1.99
O	1.40	-	2.24	-	1.23	1.85
P₁	1.44	-	2.16	-	1.21	1.85

Insgesamt verläuft die Reaktion analog zu dem Mechanismus, der von Gibson et al. für Magnesium-Ketiminatkomplexe publiziert wurde.^[50] Der Reaktionspfad und das Energieprofil zeigen eine gute Übereinstimmung für die Übergangszustände **TS1** und **TS2**. Im Fall der Zink-Guanidinkomplexe ist jedoch eine Veränderung der Koordinationssphäre des Zinkatoms notwendig, die zu dem zusätzlichen Übergangszustand **TS0** führt. Mit dem Ketiminatsystem wurden als höchste freie Aktivierungsenergie der ROP-Initiierung

106 kJ·mol⁻¹ berechnet. Ling et al. berichteten einen Wert von 56 kJ·mol⁻¹, haben allerdings bei den Rechnungen kein Solvensmodell verwendet, das großen Einfluss auf die Enthalpie haben kann.^[206]

Kettenwachstum bei der ROP

Das Kettenwachstum entspricht der Insertion des zweiten und aller folgenden Lactidmoleküle. Im Vergleich zu der Initiierung hat das Kettenwachstum einen anderen Charakter, da der nukleophile Angriff, der die Ringöffnung initiiert, nun durch die Alkoholatfunktion der am Zinkatom gebundenen Lactateinheit ausgeführt wird und nicht von dem Guanidinliganden (Schema 4.2). Die Reaktionskoordinate des Kettenwachstums wurde deshalb ebenfalls berechnet (Abbildung 4.9). Die Energien der stationären Punkte sind in Tabelle 4.4 zusammengefasst.



Schema 4.2: Koordinations-Insertions-Mechanismus für die ROP von Lactid mit **K1b**, Modell für den Kettenwachstum (**C** = Koordination von Lactid an Zink, **TS** = Übergangszustand, **INT** = tetraedrisches Intermediat, **O** = Intermediat nach Ringöffnung, **P** = propagierende Spezies).

Die stationären Punkte entsprechen weitestgehend dem Initiierungsschritt, allerdings ohne das Auftreten des Übergangszustandes **TS0**. Ausgewählte Bindungslängen der stationären Punkte sind in Tabelle 4.5 aufgeführt. Die Übergangszustände **TS1'** und **TS2'** zeigen die gleiche Charakteristik wie für die Initiierung. In **TS1'** führt das Alkoxid-Sauerstoffatom des insertierten Lactids ($O_{\text{alkoxid,LA1}}$) den nukleophilen Angriff aus, was zu der Knüpfung der $O_{\text{alkoxid,LA1}}-C_{\text{carbonyl,LA2}}$ -Bindung führt. Diese Bindung hat in **TS1'** eine Länge von 1.75 Å. Die Aktivierungsbarriere liegt dabei mit $65 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ deutlich tiefer als für **TS1** bei der Initiierung, da die Alkoholatfunktion ein stärkeres Nukleophil darstellt. Dieser Wert stimmt gut mit dem Wert für die Aktivierungsenthalpie von $79(4) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ überein, der experimentell (aus dem Eyring-Plot) für die Polymerisation mit dem Zink-Guanidin-System **K1b** ermittelt wurde. Im Gegensatz zu dem endothermen Initiierungsschritt verläuft die zweite Lactidinsertion exotherm mit $-68 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und ist die Triebkraft der Polymerisation.

Tabelle 4.4: Nullpunktsenthalpien, SCF-Energien und relative Enthalpien der stationären Punkte bei des ROP-Kettenwachstums mit **K1b**.

	$\Delta\Delta H_{\text{zp}} / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta E_{\text{SCF}} / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta\Delta H_{\text{solv}} / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
P_n	0.0	0.0	0.0
C'	-0.7	-8.9	-9.5
TS1'	-3.7	58.4	54.8
INT1'	0.5	48.4	49.0
INT2'	1.9	45.7	47.6
TS2'	-4.1	75.3	71.3
O'	0.4	13.3	13.7
P_{n+1}	1.2	-69.1	-68.0

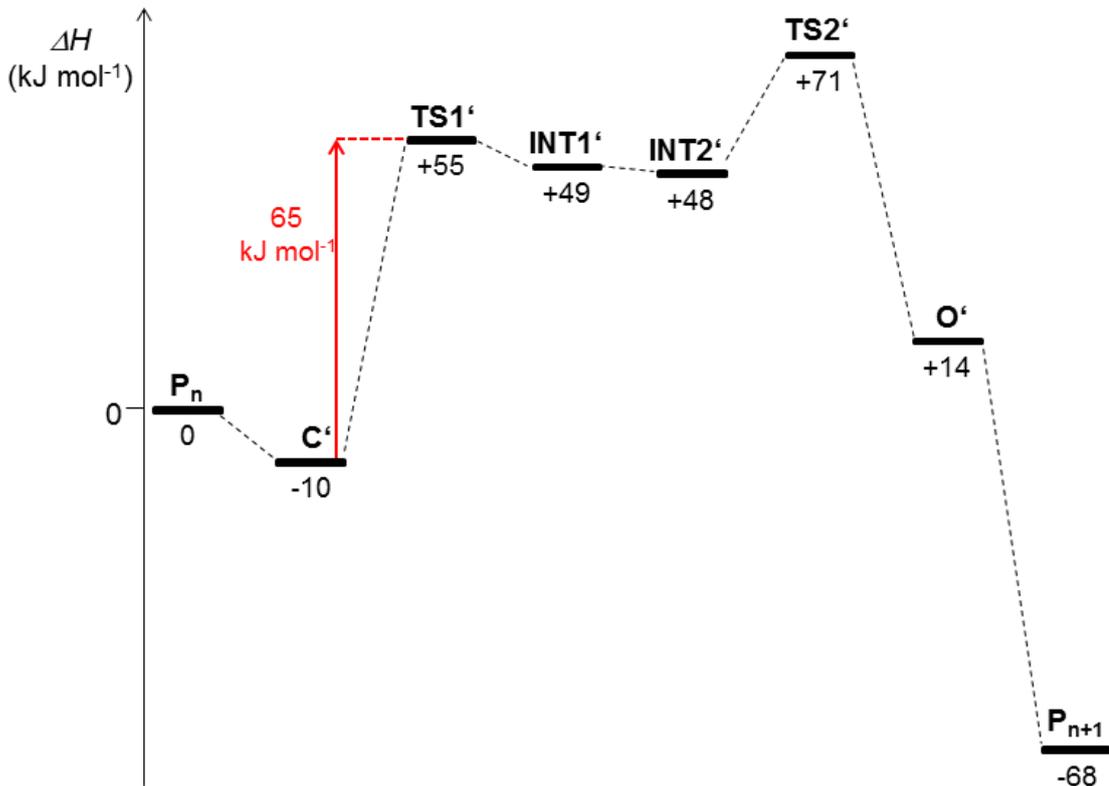


Abbildung 4.8: Reaktionskoordinate für die Insertion des zweiten Lactid-Moleküls bei der ROP mit **K1b** (Modell für das Kettenwachstum).

Das Kettenwachstum ist insgesamt energetisch wesentlich günstiger als die Initiierung und verläuft viel schneller. Aufgrund der hohen Initiierungsbarriere steht bei den verwendeten Temperaturen nur ein bestimmter Anteil an aktiven Katalysatorzentren zur Verfügung. Bei einer niedrigeren Temperatur (z.B. 135 °C) wird der **TS1** weniger oft erreicht als bei einer höheren Temperatur (z.B. 150 °C). Das erklärt, dass bei der Polymerisation mit dem Katalysator **K1b** (und analog auch **K2b**) Molmassen erreicht werden, die deutlich über den theoretischen Molmassen liegen und dass dieser Effekt ausgeprägter ist, je niedriger die Polymerisationstemperatur gewählt wird. Die relativ hohen Polydispersitäten könnten auch darauf hinweisen, dass einige Katalysatorzentren die Polymerisation aufgrund der hohen Initiierungsbarriere später starten.

Tabelle 4.5: Ausgewählte Bindungslängen (Å) der berechneten stationären Punkte des Kettenwachstums der ROP mit **K1b**.

	C _{carbonyl,LA2} ⁻	Zn-	Zn-	C _{carbonyl,LA2} ⁻	C _{carbonyl,LA2} ⁻	Zn-
	O _{alkoxid,LA1}	O _{alkoxid,LA1}	O _{carbonyl,LA2}	O _{alkoxid,LA2}	O _{carbonyl,LA2}	O _{alkoxid,LA2}
P_n	-	1.86	-	1.34	1.21	-
C'	-	1.88	2.12	1.32	1.23	-
TS1'	1.75	2.03	1.93	1.36	1.29	-
INT1'	1.61	2.09	1.91	1.39	1.31	-
INT2'	1.44	-	1.88	1.46	1.33	2.30
TS2'	1.36	-	2.01	1.93	1.27	1.95
O'	1.33	-	2.17	-	1.23	1.85
P_{n+1}	1.35	-	-	-	1.21	1.86

Vergleich mit anderen Rechenmethoden

Die Energien der Zwischenstufen bei der Initiierung der ROP wurden zusätzlich mit weiteren Methoden berechnet. Mit dem Programm Turbomole^[207] wurden Gasphasenrechnungen mit den Funktionalen B3LYP und BP86 in Kombination mit dem Basissatz def2-TZVP für Zn und def2-SVP für alle übrigen Atome durchgeführt.^[208] Mit dem BP86-Funktional wurden zusätzlich Rechnungen unter Verwendung des in Turbomole implementierten Solvensmodells für THF durchgeführt. Aufbauend auf den Rechnungen mit dem B-P-Funktional (ohne Solvensmodell) wurden in Zusammenarbeit mit Prof. Dr. Klamt (COSMOlogic) Energien mit dem Programm COSMOtherm^[209] mit Lösungsmittelmodellen für THF und flüssiges Lactid berechnet. Die Energien, die mit den verschiedenen Methoden erhalten wurden, sind in Tabelle 4.6 aufgeführt.

Tabelle 4.6: Relative Energien ΔE ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) für die stationären Punkte und Aktivierungsenergien $\Delta\Delta E$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) bei der ROP-Initiierung mit **K1b** mit verschiedenen Rechenmethoden.

	B3LYP, def2 -SVP/TZVP	BP86, def2- SVP/TZVP	BP86, def2- SVP/TZVP (THF)	COSMO (THF)	COSMO (Lactid)
R	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C1	-7.9	-4.0	-9.3	-7.4	-9.8
TS0	91.1	94.4	88.7	91.6	91.4
C2	65.9	72.4	65.4	67.2	66.5
TS1	182.4	173.9	167.7	173.3	170.0
INT1	154.9	152.3	147.7	151.8	148.8
INT2	165.4	160.5	155.5	161.4	157.8
TS2	182.3	174.2	168.9	175.1	171.8
O	97.8	98.5	88.9	91.0	90.3
P₁	75.5	70.5	60.7	65.6	65.0
C1/TS0	99.0	98.4	98.1	99.0	101.2
C2/TS1	116.5	101.5	102.4	106.1	103.5
INT2/TS2	16.9	13.7	13.4	13.6	14.0

Der Vergleich zeigt, dass mit allen Methoden ähnliche Energieverläufe erhalten werden (Abbildung 4.9). In allen Fällen ist die Aktivierungsenergie für den Übergangszustand **TS1** die höchste, wenn auch bei der COSMO $_{therm}$ -Untersuchung in flüssigem Lactid nur ein minimaler Unterschied zwischen den Aktivierungsenergien für **TS0** und **TS1** besteht. Die höchste Aktivierungsenergie (für **TS1**) wird bei der Gasphasenrechnung mit dem B3LYP-Funktional erhalten ($116.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Mit den anderen Methoden ist diese Aktivierungsenergie deutlich geringer (zwischen 101.5 und $106.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Für alle weiteren Aktivierungsenergien sind die Unterschiede zwischen den Methoden nur gering. Beim Vergleich zwischen den B-P-Rechnungen in der Gasphase und mit THF-Solvensmodell wird deutlich, dass der Einfluss des Lösungsmittels äußerst gering ist. Die Aktivierungsenergien sind nahezu gleich groß. Das Intermediat **C1** liegt bei Verwendung des THF-Solvensmodells niedriger als bei der Gasphasenrechnung. Infolge dessen liegen alle folgenden stationären Punkte in THF etwa $5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ niedriger. Die Energieunterschiede zwischen den stationären Punkten sind jedoch nahezu gleich. Auch die Verwendung der COSMO $_{therm}$ -Lösungsmittelumgebungen führt zu keinen signifikanten Änderungen in den Energieverläufen.

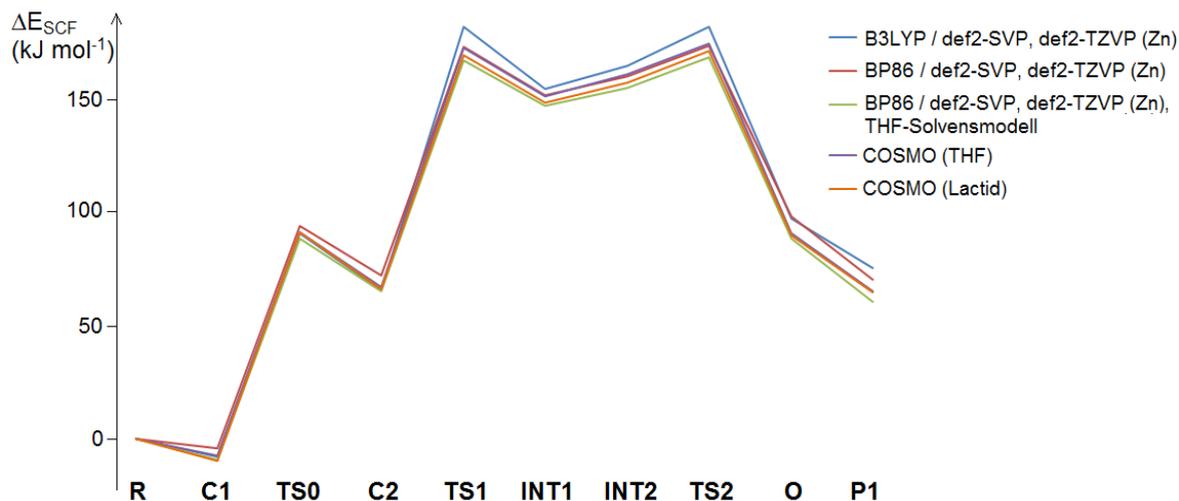


Abbildung 4.9: Reaktionskoordinaten für die ROP-Initiierung mit verschiedenen DFT-Methoden.

4.4. Zusammenfassung

Um Einsichten in den Mechanismus der Lactidpolymerisation mit den Guanidin-Chinolin-Zinkkomplexen **K1b** und **K2b** als Katalysatoren zu erhalten, wurden experimentelle und theoretische Studien durchgeführt. Kinetische Untersuchungen zeigen, dass die Reaktion einer Kinetik erster Ordnung folgt und kontrolliert verläuft. Die UV/Vis- und fluoreszenzspektroskopischen Untersuchungen zeigen, dass der Ligand chemisch am Polymer gebunden ist und damit das Kettenende bildet. Zusammen mit der Abwesenheit von Racemisierungsreaktionen während der Polymerisation mit reinem L-Lactid führt dies zu der Annahme, dass die Polymerisation nach einem Koordinations-Insertions-Mechanismus abläuft. Die Guanidinfunktion des am Zink koordinierten Liganden übernimmt dabei die Rolle des Nucleophils, die bei gängigen Katalysatorsystemen von Alkoxiden oder Alkoholen als Co-Katalysatoren erfüllt wird. Der nucleophile Angriff an ein Carbonyl-Kohlenstoffatom initiiert die Ringöffnung des Lactidmoleküls. Für die Polymerisation wird demnach kein zusätzlicher Co-Katalysator benötigt.

Der aufgestellte Mechanismus wurde mit DFT-Studien untermauert. Als Modell der Initiierung der Polymerisation wurde das Energieprofil für die Insertion eines Lactidmoleküls in die Zn-Guanidin-Bindung aufgestellt und eine Aktivierungsenthalpie von $102 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für diesen Schritt beobachtet. Bei der Initiierung treten drei charakteristische Übergangszustände auf, die der Koordination des Lactids, dem nucleophilen Angriff des Guanidins und dem C–O-Bindungsbruch im Lactid entsprechen. Als Modell für das Kettenwachstum

wurde die Insertion des zweiten Lactidmoleküls in die nach der ersten Lactidinsertion entstandene Zn–Alkoxidbindung untersucht. Dabei treten zwei Übergangszustände auf (nukleophiler Angriff und Ringöffnung). Der Übergangszustand mit der höchsten Aktivierungsenthalpie von $65 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ zeigt eine gute Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Wert von $79(4) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Der Unterschied zwischen der Aktivierungsenthalpie der Initiierung und des Kettenwachstums zeigt, dass die Kettenfortpflanzung thermodynamisch wesentlich günstiger ist, was zu Molmassen führt, die deutlich über den theoretisch berechneten Molmassen liegen.

Es konnte damit erstmals nachgewiesen werden, dass robuste Komplexe, die von ladungsneutralen Liganden stabilisiert werden, ohne Zusatz von Co-Initiatoren effiziente ROP-Katalysatoren darstellen können.

5. Generierung von Stereoselektivität bei der Lactidpolymerisation mit anionischen Ligandensystemen

5.1. Einleitung

Die stereoselektive Katalyse ist essentiell für die gezielte Synthese von Polymerarchitekturen und die Einstellung physikalischer, mechanischer und chemischer Eigenschaften. Im Falle der Polymerisation von *rac*-Lactid ist es allerdings kaum möglich die Stereochemie einer Polymerisation vorherzusagen.^[210] Beispielsweise konnten Gibson et al. zeigen, dass bei Al(III)-Salan-Komplexen bereits kleine Änderungen der Substituenten an den Phenolat-Einheiten zu erheblichen Änderungen der Stereoselektivität führen.^[211] Auch bei Zr-Komplexen mit ONSO-Liganden wurde die Taktizität des resultierenden PLAs durch Substitutionen am Liganden beeinflusst.^[212]

Bei der Verwendung von Single-site-Katalysatoren werden zwei Mechanismen für die Stereoselektion diskutiert: Kettenendkontrolle und Stereokontrolle durch enantiomorphe Katalysatoren. Ein Kettenendkontroll-Mechanismus tritt auf, wenn die Stereochemie des zuletzt insertierten Monomers die Stereochemie der folgenden Insertion beeinflusst. Diese Form der Kontrolle wird typischerweise bei Katalysatoren mit sterisch anspruchsvollen Liganden beobachtet, die den Zugang zum aktiven Zentrum verengen. Die Kontrolle durch enantiomorphe Katalysatoren verlangt einen chiralen Hilfsliganden. Aufgrund sterischer Wechselwirkungen zwischen dem koordinierenden Monomermolekül und dem Katalysatorgerüst ist der Katalysator selbst die Quelle der stereochemischen Selektivität. Bei Verwendung eines chiralen Katalysators kann die stereochemische Kontrolle durch eine Kombination beider Mechanismen entstehen.^[213]

Auch bei Aluminiumkomplexen mit Salalenliganden führen Substitutionen am Liganden dazu, dass entweder heterotaktisch oder isotaktisch angereichertes Polylactid erhalten wird.^[99] In diesem Kapitel wird die Stereochemie von zwei dieser Salalenkomplexe anhand von DFT-Studien evaluiert. Da die Ringöffnungspolymerisation mit diesen Komplexen bereits experimentell gut untersucht ist, wurden diese im Rahmen einer Kooperation mit dem Arbeitskreis Jones (University of Bath) ausgewählt, um auch mit theoretischen Methoden bessere Einsichten in die Stereochemie bei der Lactidpolymerisation gewinnen zu können.

In einer Kooperation mit dem Arbeitskreis Jurkschat (TU Dortmund) wurden chirale Zinn-Aminoalkoxid-Verbindungen auf ihre Aktivität und Stereoselektivität in der Lactidpolymerisation untersucht. Von Zinn-Alkoxid-Verbindungen ist bekannt, dass sie Aktivität in der ROP aufweisen, so dass auch mit den Aminoalkoxidverbindungen von einer katalytischen Aktivität ausgegangen werden konnte. Mit Hilfe der neuartigen Single-site-Zinnkomplexe wurde experimentell untersucht, ob die Chiralität der Verbindungen Einfluss auf die Stereoselektivität in der Katalyse zeigt.

Die in diesem Kapitel durchgeführten theoretischen und experimentellen Studien zur Stereochemie dienen auch als Vorstudien für das rationale Design von stereoselektiven Katalysatoren auf Basis von neutralen Guanidinliganden (vgl. Kapitel 6).

5.2. Theoretische Untersuchungen zur Stereochemie bei der Lactidpolymerisation mit Aluminium-Salalen-Komplexen

Die Verknüpfung experimenteller Ergebnisse mit computerchemischen Untersuchungen kann zu einem besseren Verständnis der Stereoselektivität beitragen. Rzepa et al. konnten beispielsweise anhand von DFT-Rechnungen vorhersagen, dass mit einem β -Diketiminat-Magnesiumkomplex heterotaktisches PLA entsteht, was auch experimentell beobachtet wurde.^[50]

In der Gruppe von M. Jones (University of Bath) wurden Al(III)-Salalen-Komplexe in der ROP von *rac*-Lactid eingesetzt. Dabei wurde beobachtet, dass bereits kleine Veränderungen der Ligandenstruktur zu einer unterschiedlichen Taktizität des Polymers führen.^[99] In einem Fall wird eine Anreicherung mit isotaktischen Verknüpfungen beobachtet und im anderen Fall eine Anreicherung mit heterotaktischen Verknüpfungen. Um die Rolle, die der Ligand bei der Induzierung von Stereoselektivität spielt, besser verstehen zu können,

wurde die Polymerisation mit diesen Verbindungen mit Hilfe von DFT-Rechnungen genauer theoretisch untersucht.

Die in dieser Studie verwendeten Salalenliganden **L16** und **L17** sind in Abbildung 5.1 dargestellt. Die Änderung des *ortho*-Substituenten von Me nach *tert*-Butyl führt bei der Polymerisation mit den Aluminiumkomplexen zu einer deutlichen Abnahme razemischer Kettenverknüpfungen.^[99] Mit dem methylsubstituierten Komplex **K16** wird heterotaktisch angereichertes PLA mit einem P_r -Wert von 0.75 erhalten, während mit dem *t*-Bu-substituierten Komplex **K17** PLA mit leichter isotaktischer Anreicherung ($P_r = 0.40$) erhalten wird.^[99] Diese Änderung der Selektivität soll im Folgenden genauer untersucht werden.

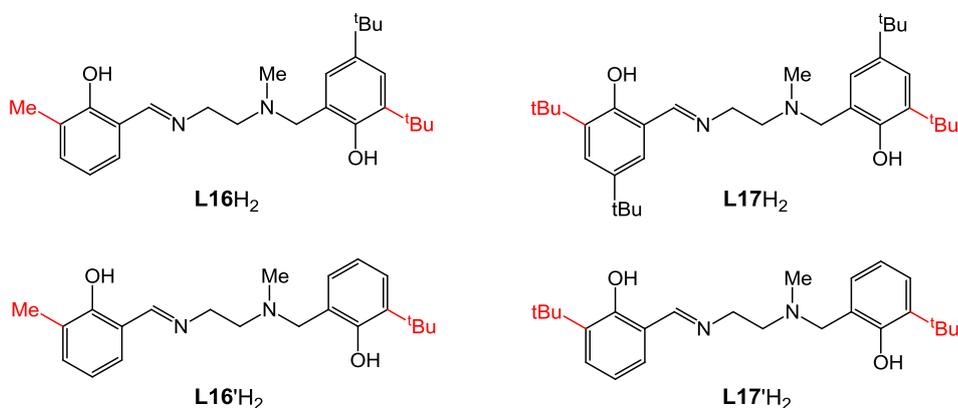


Abbildung 5.1: Verwendete Salalenliganden für stereoselektive Al(III)-Komplexe. Die mit einem ' bezeichneten Liganden wurden in den DFT-Untersuchungen verwendet.

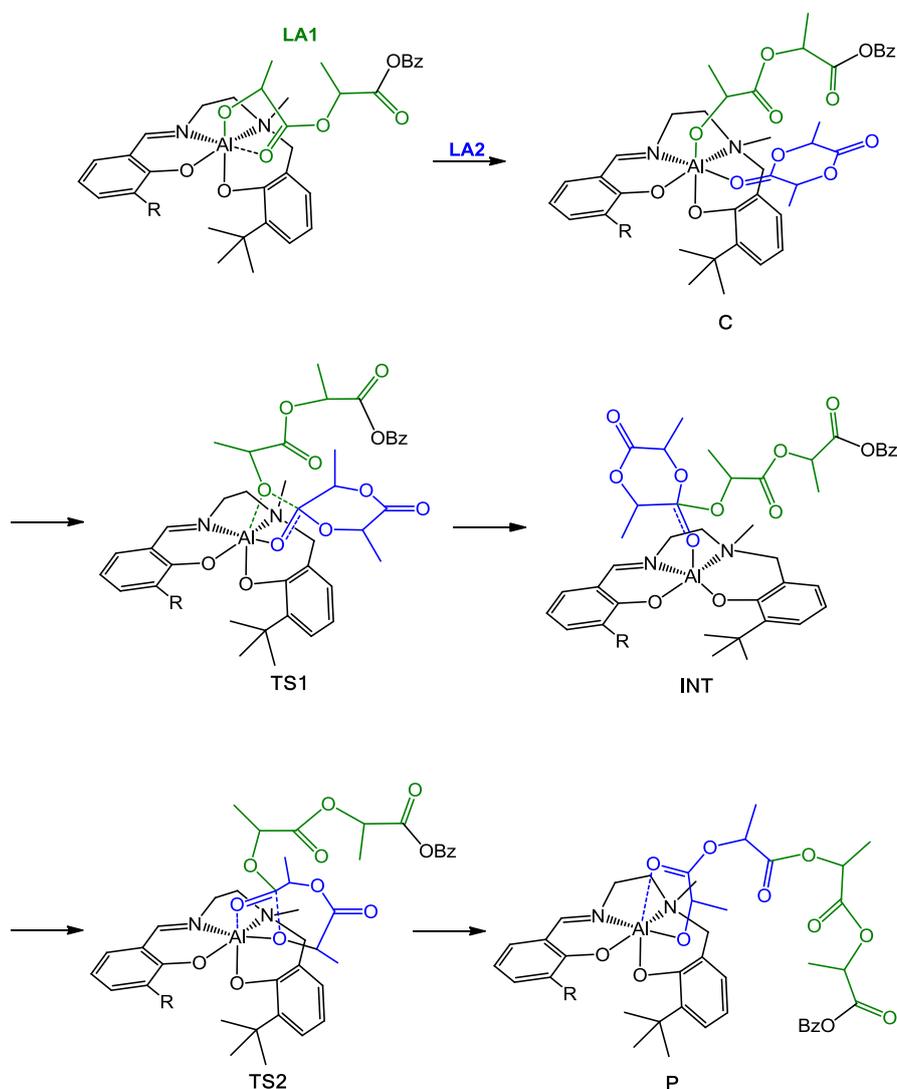
Die katalytisch aktive Spezies wird durch Zugabe von einem Äquivalent Benzylalkohol zu der Aluminium-Methylspezies generiert. Nach der Komplexbildung ist sowohl das Amin-Stickstoffatom und aufgrund der Chelatbildung auch das Al-Zentrum chiral. Da die Komplexe in zentrosymmetrischen Raumgruppen kristallisieren, sind beide Formen zu gleichen Anteilen vorhanden.

Für die DFT-Untersuchungen wurden die *para*-ständigen *tert*-Butyl-Gruppen, die nach der Koordination keine Auswirkungen auf die sterische Abschirmung des Aluminiumzentrums haben, ausgeklammert, um den Rechenaufwand zu minimieren.

Für die DFT-Modellkomplexe wurde die Kristallstruktur verwendet und die Methylgruppe am Al durch einen OBn-Rest ersetzt. Ein Lactidmolekül wurde als **LA1** in die Al–OBn-Bindung inseriert und die Geometrie optimiert. Da beim Kettenwachstum das inserierte Lactid **LA1** und das inserierende Lactid **LA2** jeweils (*R,R*) oder (*S,S*) konfiguriert sein können, wurden diese vier verschiedenen Sequenzen der Lactidinsertion berücksichtigt.

5. Stereoselektivität bei der Lactidpolymerisation mit anionischen Ligandensystemen

Für diese Kombinationen wurden jeweils die mechanistischen Intermediate mit DFT berechnet. Es wurde dabei das Funktional B3LYP und der ökonomische Basissatz 6-31G(d) verwendet. Bei den Rechnungen wurde jeweils nur ein Enantiomer des Al-Komplexes verwendet, da sich jeweils die entgegengesetzten Lactidsequenzen mit dem anderen Enantiomer analog verhalten würden.



Schema 5.1: Mechanismus des Kettenwachstums bei der ROP von Lactid mit den Al-Salalen-Komplexen **K16'** und **K17'**; (**C** = an Al koordiniertes Lactid, **TS** = Übergangszustand, **INT** = Intermediat, **O** = geöffnete Spezies, **P** = propagierende Spezies).

Es wird angenommen, dass die ROP über einen Koordinations-Insertions-Mechanismus verläuft, wie in Schema 5.1 dargestellt. Im ersten Schritt koordiniert **LA2** an das Metallzentrum, was zu dem ersten Intermediat **C** führt – dem koordinierten Zustand. Der Pfad der Annäherung von **LA2** an das Al-Zentrum ist dabei durch den Liganden und das insertierte **LA1** vorgegeben. Die Me- und *t*-Bu-Gruppen an den Phenylringen in **K16'**, bzw. die bei-

den *t*-Bu-Gruppen in **K17'** befinden sich in der Nähe des Al-Zentrums und dirigieren das ankommende Lactid. Es folgt der erste Übergangszustand **TS1**, der dem nukleophilen Angriff der Alkoxidfunktion von **LA1** an das Carbonyl-C-Atom des koordinierten **LA2** entspricht. Dabei ändert sich die Hybridisierung am Carbonyl-C-Atom von sp^2 nach sp^3 . Nach der C–O-Bindungsknüpfung wird das Intermediat **INT** gebildet.

Im Gegensatz zu dem in Kapitel 4 beschriebenen Mechanismus für Zinkguanidin-Komplexe und der Studie von Rzepa et al. mit Mg-Ketiminat-Komplexen wird hierbei keine Geometrie als Energieminimum beobachtet, bei der das intrazyklische Sauerstoffatom des (noch geschlossenen) **LA2** ebenfalls an das Metallzentrum koordiniert.^[50,201] Der nächste Übergangszustand **TS2** entspricht der Ringöffnung von **LA2**, wobei die intrazyklische C–O-Bindung gebrochen wird. Beispiele für die Geometrien der beiden Übergangszustände **TS1** und **TS2** sind in Abbildung 5.2 dargestellt. Nach der Ringöffnung wird das Insertionsprodukt **P** gebildet.

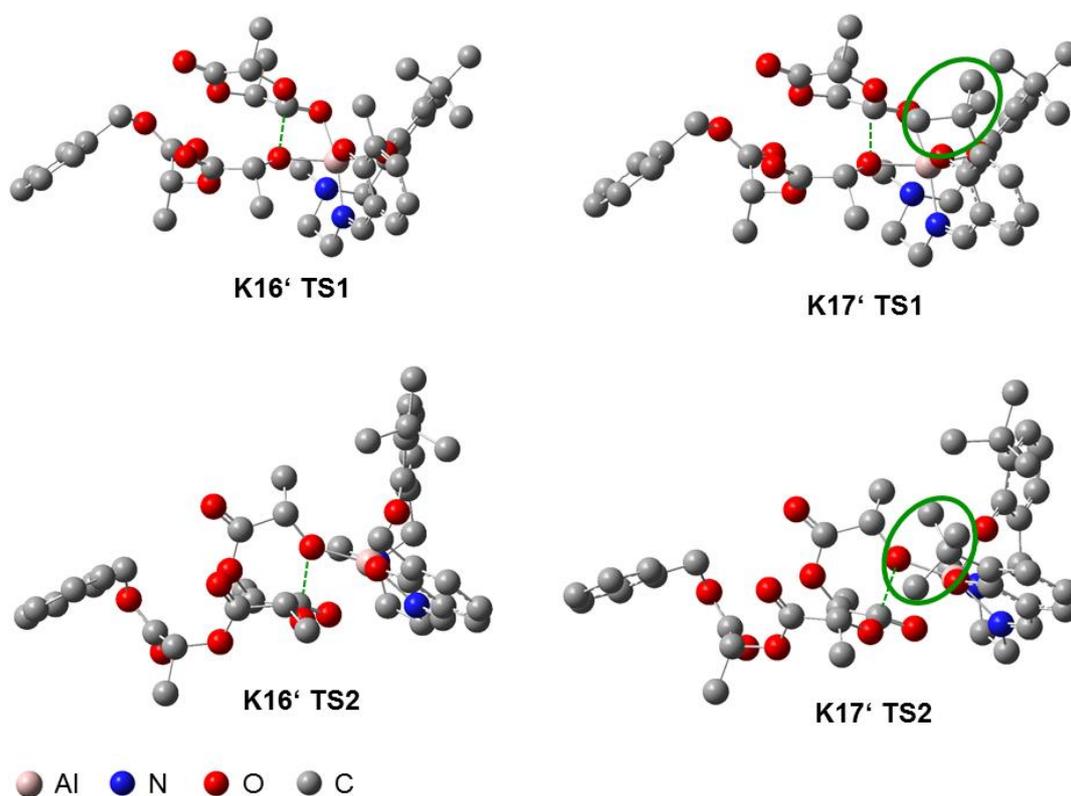


Abbildung 5.2: Geometrien der Übergangszustände **TS1** und **TS2** am Beispiel der (*RR,SS*)-Sequenz mit den Katalysatoren **K16'** und **K17'** (grüner Kreis: stereochemisch wichtige *t*-Bu-Gruppe).

Im koordinierten Zustand **C** und den beiden Übergangszuständen **TS1** und **TS2** weist das Aluminiumatom eine oktaedrische Umgebung auf. In diesen Fällen wird von allen mögli-

chen Konformeren jeweils das β -*cis*-Konformer gebildet mit der Salaneinheit *fac* und der Saleneinheit *mer*. Diese Konformation wurde auch bei oktaedrischen Komplexen von Gruppe-4-Elementen solcher Liganden beobachtet.^[98] Die anderen Intermediate zeigen eine fünffache Koordination des Al-Atoms in trigonal-bipyramidaler Weise.

Für **K16'** (Abbildung 5.3) weisen die Koordinationsgeometrien **C** mit den verschiedenen Lactidsequenzen alle ähnliche Energien auf, was zeigt, dass keines der Isomere bei der Koordination bevorzugt ist. Die Aktivierungsenthalpien ΔH^\ddagger für den Übergangszustand **TS1** sind für die Sequenzen (*RR,RR*) und (*SS,RR*) relativ niedrig mit Werten von 5.3 und 5.0 kcal·mol⁻¹. Die (*RR,SS*)-Sequenz weist einen moderat hohen ersten Übergangszustand mit einem ΔH^\ddagger von 11.4 kcal·mol⁻¹ auf. Die höchste Aktivierungsenthalpie für **TS1** wird für die (*SS,SS*)-Sequenz mit einem Wert von 19.4 kcal·mol⁻¹ beobachtet. Die (*SS,SS*)-Sequenz ist demnach am wenigsten bevorzugt, wenn nur die Aktivierungsenthalpie für den ersten Übergangszustand betrachtet wird.

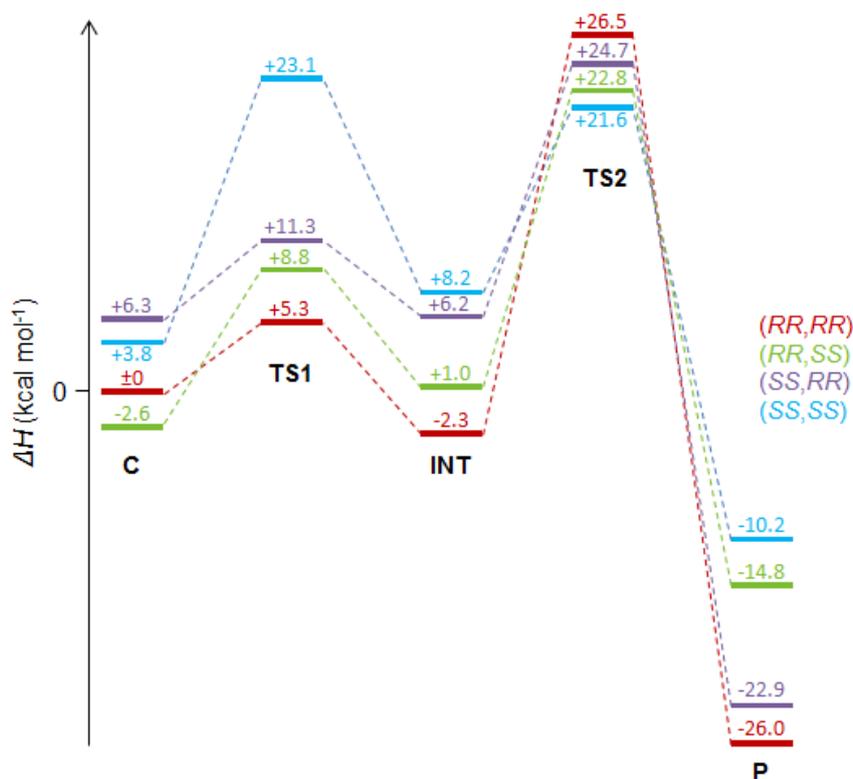


Abbildung 5.3: Berechnete Enthalpien (kcal·mol⁻¹) für die Reaktionskoordinaten der Kettenwachstumsreaktion mit dem Komplex **K16'** (**C** = an Al koordiniertes Lactid, **TS** = Übergangszustand, **INT** = Intermediat, **O** = geöffnete Spezies, **P** = propagierende Spezies).

Außer bei der (SS,SS)-Sequenz hat der zweite Übergangszustand **TS2** die höhere Aktivierungsenthalpie. Die (RR,RR)-Sequenz weist dafür den höchsten Wert mit $\Delta H^\ddagger = 28.8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ auf. Die (RR,SS)-Sequenz ist im Vergleich dazu energetisch günstiger mit $\Delta H^\ddagger = 21.8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Die (SS,SS)-Sequenz hat die niedrigste Aktivierungsenthalpie für **TS2** mit $13.3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, ist aber aufgrund der hohen ersten Aktivierungsenthalpie dennoch nicht bevorzugt. Bei Betrachtung beider Aktivierungsenthalpien ist die (SS,RR)-Sequenz am energetisch günstigsten, da diese die geringste Aktivierungsenthalpie für **TS1** und auch eine vergleichsweise niedrige Aktivierungsenthalpie für **TS2** mit $18.5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ aufweist. Weiterhin ist die (RR,SS)-Sequenz energetisch günstiger als die (RR,RR)-Sequenz. Demnach werden die (SS,RR)- und (RR,SS)-Routen häufiger durchlaufen, was zu heterotaktischem PLA führen würde, das auch experimentell beobachtet wird.

In **K17'** ist das Al-Zentrum aufgrund des höheren sterischen Anspruchs der zweiten *tert*-Butyl-Gruppe abgeschirmt als in **K16'**, wie in Abbildung 5.2 (anhand der grünen Kreise) zu erkennen ist. Die Auswirkungen dessen auf die Enthalpien der verschiedenen mechanistischen Intermediate sind in Abbildung 5.4 dargestellt. Der Einfluss auf die koordinierten Zustände **C** und den ersten Übergangszustand **TS1** ist bei Vergleich mit **K16'** gering, was zu ähnlichen Aktivierungsenthalpien zu **TS1** führt. Der sterische Anspruch der *tert*-Butyl-Einheit und der damit verbundene kleinere Zugang für **LA2** zum Al-Zentrum wirken sich demnach auf alle Sequenzen im gleichen Maße aus. Auch in diesem Fall zeigt die (SS,SS)-Sequenz den höchsten Wert für ΔH^\ddagger zu **TS1** mit $17.8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, während die anderen Sequenzen Aktivierungsenthalpien zwischen 5.3 und $9.2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ aufweisen.

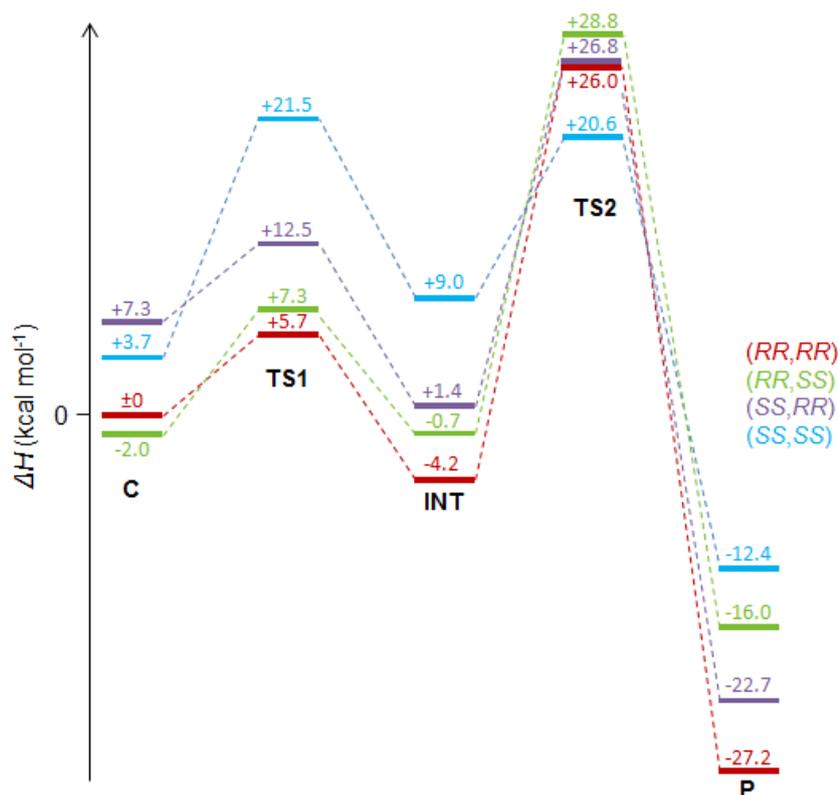


Abbildung 5.4: Berechnete Enthalpien ($\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) für die Reaktionskoordinaten der Kettenwachstumsreaktion mit dem Komplex **K17'** (**C** = an Al koordiniertes Lactid, **TS** = Übergangszustand, **INT** = Intermediat, **O** = geöffnete Spezies, **P** = propagierende Spezies).

Für **TS2** unterscheiden sich die ΔH^\ddagger -Werte jedoch signifikant von denen von **K16'**. Für die (RR,RR) -Sequenz ist ΔH^\ddagger vergleichbar mit denen von **K16'** mit $30.2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ (zum Vergleich: $28.8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ bei **K16'**), während der Wert für die (RR,SS) -Sequenz mit $29.6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ wesentlich höher ist als bei **K16'**. Damit ist diese Sequenz nicht mehr bevorzugt im Vergleich zur (RR,RR) -Sequenz wie bei **K16'**. Für die (SS,RR) -Sequenz steigt die Aktivierungsenthalpie ebenfalls an auf $25.4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ im Vergleich zu $18.5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ bei **K16'**. Das führt dazu, dass für **K17'** die (SS,SS) -Sequenz mit ΔH^\ddagger s von 17.8 und $11.6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ der bevorzugte Pfad ist, was die experimentell beobachtete leichte isotaktische Anreicherung im PLA bekräftigt. Bei den Rechnungen wurde jeweils das am Aminstickstoffatom (*S*)-konfigurierte Enantiomer des Katalysators verwendet. Mit dem (*R*)-Enantiomer würde die (RR,RR) -Sequenz die bevorzugte sein.

Die hier durchgeführte Studie ist das erste Beispiel für die dichtefunktionaltheoretische Berechnung von Aluminium-Salalenkomplexen zur Aufklärung der Stereoselektivität in der ROP. Die unterschiedliche sterische Abschirmung des Metallzentrums führt bei den beiden untersuchten Al-Salalen-Komplexen zu einem Kettenend-kontrollierten Mechanis-

mus. Die Substitution einer Methyl-Einheit in der Nähe des katalytisch aktiven Metallzentrums durch eine *tert*-Butyl-Einheit führte experimentell zu einem Wechsel von heterotaktisch angereichertem PLA zu PLA mit leicht isotaktischer Anreicherung. Diese experimentellen Beobachtungen konnten durch den Vergleich der theoretisch ermittelten Aktivierungsenthalpien mit verschiedenen Sequenzen der Lactidinsertion bestätigt werden.

5.3. Lactidpolymerisation mit chiralen Zinn-Aminoalkoxid-Verbindungen

Als weitere Beispiele für chirale Katalysatoren wurden verschiedene Zinn-Aminoalkoxid-Derivate experimentell in der ROP von *rac*-Lactid untersucht. Dabei sollte evaluiert werden, ob die Chiralität der Verbindungen sich auf die Stereochemie bei der Lactidpolymerisation auswirkt. Sn-Alkoxide spielen eine wichtige Rolle in der ROP von Lactid. Wie in Kapitel 1 erwähnt, ist der meist verwendete Katalysator für die ROP von Lactid Sn(II)-2-ethylhexanoat, Sn(Oct)₂.^[214-216] Bei Zugabe eines Alkohols ist die katalytisch aktive Spezies ein Sn(II)-Alkoxid.^[217,218,52] Die Verwendung von Sn-Single-site-Katalysatoren mit Aminoalkohol-Liganden in der ROP scheint daher erfolgversprechend.

Die im Folgenden vorgestellten Sn-Aminoalkoxid-Verbindungen (Abbildung 5.5) wurden im Arbeitskreis Jurkschat (TU Dortmund) hergestellt und für Untersuchungen der ROP-Aktivität zur Verfügung gestellt.^[219,220]

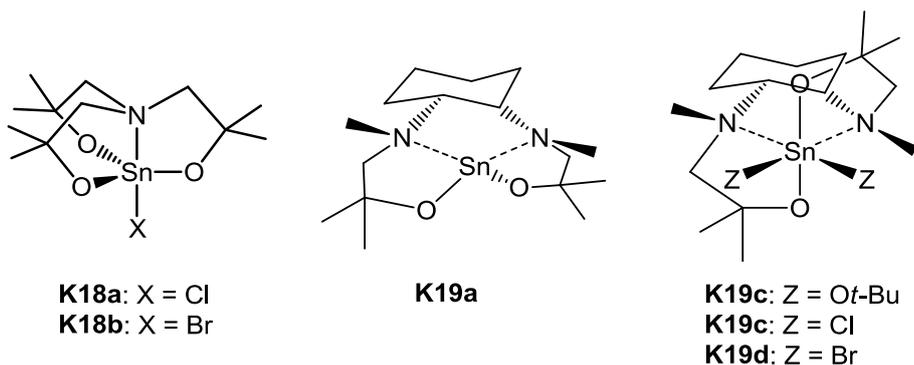


Abbildung 5.5: Verwendete Zinn-Aminoalkoxid-Verbindungen.

Die Stannatrane **K18a** und **K18b** sind chirale Verbindungen, bei denen eine rechts- oder linkshändige Propellergeometrie (Δ - oder Λ -Isomerie) vorliegen kann. Bei den für die Polymerisationsexperimente eingesetzten Proben dieser Verbindungen geben ¹¹⁹Sn- und ¹³C-NMR-Spektren Hinweise darauf, dass bei beiden Verbindungen in Lösung ein schneller

Übergang der verschiedenen Isomere ineinander stattfindet. Ebenso zeigt die ^{119}Sn -CP-MAS-Spektrometrie für **K18a** und **K18b**, dass bei höheren Temperaturen im Festkörper Δ - und Λ -Isomere zu gleichen Anteilen vorliegen.^[219]

Mit dem Liganden **L19** wurden die Sn(II)-Verbindung **K19a**, das Sn(IV)-*t*-Butoxid **K19b** und die Sn(IV)-Halogenverbindungen **K19c** und **K19d** untersucht, die alle chiral sind. Bei den oktaedrischen Sn(IV)-Verbindungen **K19b**, **K19c** und **K19d** liegt eine Δ -/ Λ -Isomerie vor, wobei in den Kristallstrukturen von **K19b** und **K19c** jeweils nur das Λ -Isomer beobachtet wird.^[220] Von der Bromidverbindung **K19d** konnte bisher keine Kristallstruktur erhalten werden.

Die Lactidpolymerisation mit den Verbindungen **K18a**, **K18b** und **K19a–K19d** wurde als lösungsmittelfreie Massepolymerisation in der Lactidschmelze bei 150 °C durchgeführt. Es wurde dabei kommerziell erhältlich *rac*-Lactid ohne vorhergehende Aufreinigung bei einem Monomer:Initiator-Verhältnis ($[\text{M}]/[\text{I}]$) von 500:1 eingesetzt. Die Polymerisation wurde durch Abkühlen auf Raumtemperatur beendet, nachdem die Schmelze fest wurde. Der Umsatz wurde mittels ^1H -NMR-Spektroskopie und die Molmassenverteilung mittels GPC (Gelpermeationschromatographie) in THF bestimmt. In Tabelle 5.1 sind die Polymerisationsergebnisse zusammengefasst.

Tabelle 5.1: Ergebnisse der Polymerisation von *rac*-Lactid mit den Komplexen **K18a**, **K18b** und **K19a – K19d** bei 150 °C, $[\text{M}]/[\text{I}] = 500:1$.

Katalysator	<i>t</i> (h)	Umsatz (%)	M_{th} ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	M_n ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	<i>PD</i>	P_r
K18a	16	97	70000	15000	1.85	0.49
K18b	16	97	70000	29000	1.92	0.52
K19a	3	97	70000	12000	1.64	0.53
K19b	16	97	70000	12000	1.90	0.52
K19c	16	96	69000	21000	1.74	0.52
K19d	16	96	69000	16000	1.71	0.53

Bei der Polymerisation mit den Stannatranen **K18a** und **K18b** werden nahezu quantitative Umsätze innerhalb von 16 h erhalten. Die erhaltenen Molmassen (M_n) liegen in beiden Fällen deutlich unterhalb der theoretischen Molmasse von $70000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, wobei die erhaltene Molmasse mit dem Chlorostannatran **K18a** noch signifikant niedriger ist, als mit dem Bromostannatran **K18b**. Eventuell tragen Nebenreaktionen mit Milchsäure oder Wasser aus dem (nicht zuvor aufgereinigten) Lactid dazu bei, dass keine hohen Molmassen er-

reicht werden können. Die Polydispersitäten von 1.85 (**K18a**) und 1.92 (**K18b**) weisen auf eine weniger kontrollierte Polymerisation hin, was eine Folge von Umesterungsreaktionen sein kann. Die Sn(IV)-Verbindungen mit dem chiralen Diaminoalkoxid-Liganden **K19b**, **K19c** und **K19d** zeigen eine ähnliche Katalysatoraktivität wie **K18a** und **K18b**. Die Umsätze sind ebenfalls nach 16 h sehr hoch (> 95%) und die erhaltenen Molmassen fallen ebenfalls wesentlich geringer aus als die theoretischen Molmassen. Die Polydispersitäten liegen bei der Polymerisation mit den Halogenverbindungen **K19c** und **K19d** bei 1.7 und mit der Alkoxidverbindung **K19b** bei 1.90, so dass auch hier davon ausgegangen werden kann, dass Umesterungsreaktionen eine Rolle spielen.

Eine deutlich höhere Polymerisationsgeschwindigkeit wird mit der Sn(II)-Verbindung **K19a** beobachtet, mit der bereits innerhalb von 3 h ein Umsatz von 97% erreicht wurde. Allerdings liegt auch in diesem Fall die Molmasse des Polymers deutlich unterhalb der theoretischen Molmasse.

Mit **K19c** wurde exemplarisch eine kinetische Studie durchgeführt, bei der nach verschiedenen Polymerisationszeiten bei 150 °C der Umsatz und die Molmassenverteilung des Polymers bestimmt wurden. Die semilogarithmische Auftragung von $\ln([LA]_0/[LA]_t)$ vs. Zeit zeigt annähernd einen linearen Verlauf, was bedeutet, dass die Polymerisation einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung folgt (Abbildung 5.6), wie für die Polymerisation nach einem Koordinations-Insertions-Mechanismus erwartet wird. Die zahlenmittlere Molmasse (M_n) nimmt allerdings mit steigendem Umsatz kaum zu, während die Polydispersität und M_w höher werden (Abbildung 5.7). Somit kann davon ausgegangen werden, dass mehr Ketten gestartet werden, als Katalysatormoleküle vorhanden sind und weiterhin Umesterungsreaktionen in hohem Maße stattfinden. Dies kann eine Folge von Reaktionen mit OH-Gruppen sein, die im Lactid als Verunreinigung enthalten sind.

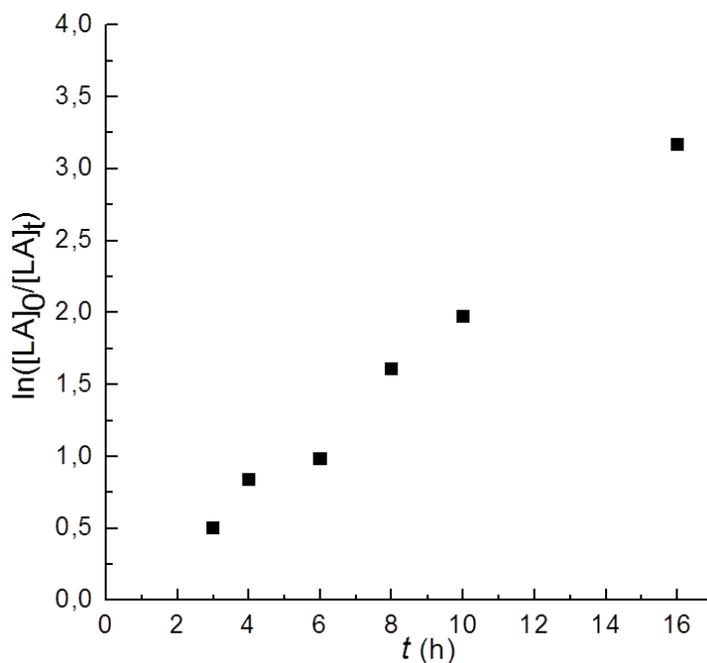


Abbildung 5.6: Auftragung von $\ln([LA]_0/[LA]_t)$ vs. Zeit für die Polymerisation mit **K19c** bei 150 °C; $[M]/[I] = 500 : 1$.

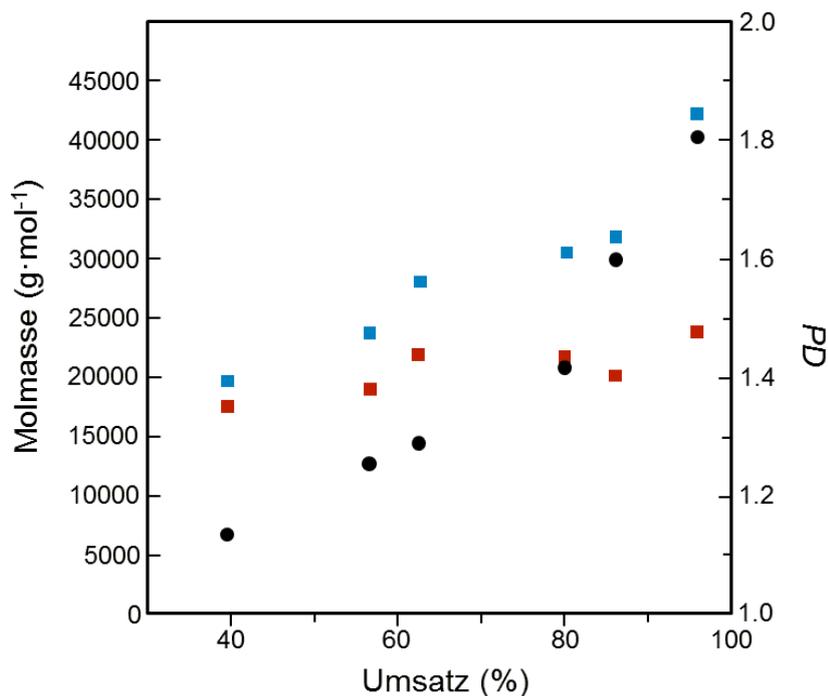


Abbildung 5.7: Verlauf von M_n (■), M_w (■) und PD (●) mit dem Umsatz bei der Polymerisation mit **K19c** bei 150 °C; $[M]/[I] = 500 : 1$.

Die Taktizität der Polymere wurde mittels homonuklear entkoppelter ¹H-NMR-Spektroskopie untersucht.^[61] Bei den Polymerisationen mit den hier gezeigten Zinn-

Aminoalkoxid-Verbindungen wurde jedoch in allen Fällen ataktisches Polymer erhalten, wie an den P_r -Werten zwischen 0.49 und 0.53 zu erkennen ist. Bei der ROP mit Zinn-Halogenido-Verbindungen ist der Mechanismus der Polymerisation unklar. Es ist aber wahrscheinlich, dass das Halogenid dabei nicht am Zinn gebunden bleibt. Es kann auch davon ausgegangen werden, dass die *Ot*-Bu-Gruppen bei **K19b** den nukleophilen Angriff auf das Lactidmolekül ausführen (vgl. Kapitel 4) und anschließend das Kettenende des Polymers bilden und damit ebenfalls nicht am Sn-Atom gebunden bleiben. Die Liganden **L18** bzw. **L19** alleine führen zu einer deutlich geringeren sterischen Abschirmung des Metallzentrums als die in Kapitel 5.2 vorgestellten Salalenliganden. Die hier untersuchten Katalysatoren sind zwar chiral, allerdings ist die Chiralität allein nicht ausreichend, um Stereoselektivität in der Polymerisation hervorzurufen. Auch der sterische Anspruch des Liganden muss ausreichend sein, um den Zugang zum Metall einzuschränken. Dies ist im Fall der hier untersuchten Zinnverbindungen offensichtlich nicht der Fall, so dass keine Stereoselektivität beobachtet werden konnte.

5.4. Zusammenfassung

Die Stereochemie von zwei strukturell ähnlichen Al-Salalen-Komplexen, von denen einer heterotaktisch und der andere isotaktisch angereichertes PLA produzieren, wurde anhand von DFT-Studien untersucht. Die theoretische Untersuchung des Mechanismus ergibt dabei, dass beim Kettenwachstum mit dem Salalen-Komplex **K16**, der eine Methyl- und eine *t*-Bu-Gruppe in *o*-Position der Phenolate trägt, die heterotaktischen Verknüpfungen (d.h. die Insertionssequenzen (*SS,RR*) und (*RR,SS*)) gegenüber den isotaktischen Verknüpfungen energetisch bevorzugt sind. Bei dem Kettenwachstum mit dem Katalysator **K17**, der anstelle der Methylgruppe eine weitere *t*-Bu-Gruppe in *o*-Position des Phenolats trägt, sind hingegen die isotaktischen Verknüpfungen energetisch bevorzugt. Die experimentelle Polymerisation mit *rac*-Lactid lieferte mit **K16** heterotaktisch angereichertes PLA ($P_r = 0.75$) und mit **K17** isotaktisch angereichertes Lactid ($P_r = 0.40$), was durch die DFT-Studien bestätigt wurde. Es konnte damit gezeigt werden, dass mit quantenchemischen Methoden die Vorhersage der Stereoselektivität eines Katalysators qualitativ möglich ist. Derartige quantenchemische mechanistische Betrachtungen erlauben demnach die stereochemischen Eigenschaften eines Katalysators vorherzusagen, bevor der Katalysator experimentell unter-

sucht wurde und ermöglichen dadurch ein rationelles Design stereoselektiver Katalysatoren.

Um den Einfluss der Chiralität eines Katalysators auf die Stereochemie bei der Lactidpolymerisation zu untersuchen, wurden chirale Zinn-Aminoalkoxide untersucht. Experimentelle Studien zur Polymerisation von *rac*-Lactid mit diesen Systemen, die in der Lactidschmelze durchgeführt wurden, zeigen, dass die Polymerisation mit diesen Verbindungen nicht stereoselektiv verläuft. Damit konnte gezeigt werden, dass die Chiralität von Katalysatoren eine wesentlich geringere Rolle bei der Entstehung von Stereoselektivität spielt als der sterische Anspruch. In diesem Fall ist die fehlende Stereoselektivität wahrscheinlich auf den zu geringen sterischen Anspruch der verwendeten Aminoalkohol-Liganden zurückzuführen. Um stereoselektive Katalysatoren zu erhalten, muss demnach der sterische Anspruch der Liganden in der Weise erhöht werden, dass der Zugang zu dem katalytisch aktiven Metallzentrum eingeschränkt wird. Die bei den Polymerisationsversuchen erhaltenen Molmassen sind sehr niedrig, was darauf hindeutet, dass Nebenreaktionen (z.B. Co-Initiierungen durch im Monomer enthaltene Verunreinigungen) auftreten. Die Katalysatoren sind offensichtlich unter den verwendeten Polymerisationsbedingungen nicht stabil, was wahrscheinlich auf das anionische Ligandensystem zurückzuführen ist. Für die Polymerisation mit technischem Lactid bei hohen Temperaturen müssen daher robustere Katalysatoren gefunden werden.

Aufbauend auf die in diesem Kapitel gewonnenen Erkenntnisse wird in Kapitel 6 die Entwicklung stereoselektiver und robuster Katalysatoren auf Basis von Zinkkomplexen mit neutralen Guanidinliganden vorgestellt.

6. Zinkkomplexe mit Guanidin-Pyridin- und Guanidin-Chinolin-Hybridliganden und deren Anwendung in der Lactidpolymerisation

Das folgende Kapitel beschäftigt sich mit Zinkkomplexen von Guanidin-Pyridin- und Guanidin-Chinolin-Hybridliganden, von denen bereits einige als Katalysatoren für die Ringöffnungspolymerisation von Lactid bekannt sind.^[107,108,165] Im ersten Teil des Kapitels spielt die Variierung der Guanidin-Einheiten von Guanidin-Pyridin- und Guanidin-Chinolin-Liganden eine Rolle, wobei insbesondere auf die Intraguanidinverdrillung eingegangen wird, die stark von der Art der Guanidin-Einheit abhängt. Im zweiten Teil wird die Veränderung des Chinolin-Gerüsts von Guanidin-Chinolin-Liganden durch die Substitution mit Alkylgruppen beschrieben. Es wird die Ligandensynthese vorgestellt und der Einfluss der Substituenten an der Chinolin-Einheit der Liganden auf die Festkörperstrukturen der resultierenden Zinkkomplexe evaluiert. Die erhaltenen Mono- und Bis(chelat)-Zinkkomplexe wurden auf ihre Aktivität in der Polymerisation von Lactid untersucht. Durch die Substitution mit sterisch anspruchsvollen Alkylgruppen, die sich in den Komplexen in räumlicher Nähe zum Zinkzentrum befinden, soll analog zu den in Kapitel 5 beschriebenen Aluminium-Salalen-Komplexen, eine Anreicherung heterotaktischer Sequenzen in dem mit diesen Komplexen hergestellten Polylactid erreicht werden. Die Kombination der für ihre Robustheit bekannten Zink-Guanidin-Komplexe mit der Stereoselektivitätskomponente kann zu Katalysatoren führen, die auch für die industrielle Polylactid-Herstellung geeignet sind und zusätzlich eine Einflussnahme auf die mechanischen und physikalischen Eigenschaften des resultierenden Polylactids durch eine Änderung der Taktizität ermöglichen.

6.1. Intraguanidinverdrillung in Zinkkomplexen mit Guanidin-Pyridin- und Guanidin-Chinolin-Hybridliganden^[108]

In Guanidinliganden weisen die π -Orbitale der $C_{\text{gua}}N_3$ - und der $N_{\text{amin}}C_3$ -Einheiten der Guanidineinheit in der planaren Anordnung die höchste Überlappung und damit vollständige elektronische Delokalisierung auf (Abbildung 6.1a). In experimentell erhaltenen Festkörperstrukturen von Komplexen mit Guanidinliganden ist jedoch stets eine Verdrillung innerhalb der Guanidineinheit zu beobachten, die durch sterische Wechselwirkungen der Substituenten hervorgerufen wird und zu einem Verlust der perfekten Delokalisierung führt. Diese sogenannte Intraguanidinverdrillung zeigt sich bei Betrachtung des Winkels zwischen den $N_{\text{amin}}C_3$ -Ebenen und der $C_{\text{gua}}N_3$ -Ebene in der Guanidineinheit (Abbildung 6.1b).

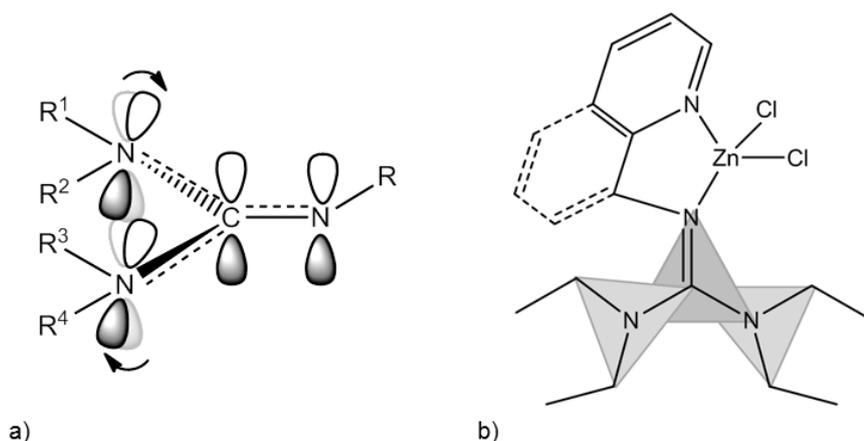


Abbildung 6.1: Schematische Darstellungen von a) den p_z -Orbitalen in einer Guanidineinheit und b) den $C_{\text{gua}}N_3$ - und $N_{\text{amin}}C_3$ -Ebenen innerhalb der (TEG-)Guanidinfunktion.

Guanidin-Pyridin- und Guanidin-Chinolin-Hybridliganden sind für Koordinationsverbindungen mit einer Vielzahl von Metallen exzellent geeignet (s. Kapitel 3). Insbesondere mit dem d^{10} -Metall Zink ist bereits eine Vielzahl von Komplexen mit diesen Liganden beschrieben worden.^[107,108,165] Die Liganden bilden mit Zink, je nach Wahl des Anions, sowohl Mono- als auch Bis(chelat)-Komplexe.^[107,109] Auch mehrkernige Komplexe konnten durch Verwendung von Zinksalzen mit verbrückenden Anionen wie Acetat oder Benzoesäure erhalten werden.^[108,165]

Eine Reihe von Zinkchlorido-Komplexen mit Guanidin-Chinolin- und Guanidin-Pyridin-Hybridliganden mit unterschiedlichen Guanidineinheiten wurde des Weiteren bereits auf ihre Aktivität in der ROP von Lactid untersucht.^[108] Die Bausteine der in dieser Studie untersuchten Liganden sind in Abbildung 6.2 gezeigt.

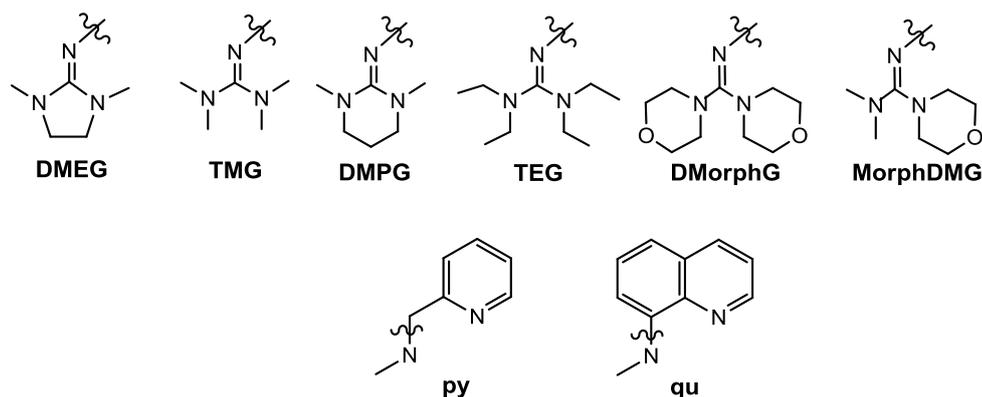


Abbildung 6.2: Bausteine der Guanidin-Pyridin- und Guanidin-Chinolin-Hybridliganden; oben: Darstellung der Guanidineinheiten, unten: Darstellung der Pyridin- und Chinolineinheit.

Anhand der Festkörperstruktur der Zinkchlorido-Mono(chelat)-Komplexe⁶ mit diesen Liganden wurde die Intraguanidinverdrillung der verschiedenen Guanidineinheiten genauer untersucht.^[108] Dabei zeigte sich, dass die Intraguanidinverdrillung sehr unterschiedliche Werte annehmen kann. In den Komplexen mit den verbrückten Guanidineinheiten DMEG und DMPG ist der Winkel zwischen der $C_{\text{gua}}N_3$ - und den $N_{\text{amin}}C_3$ -Ebenen aufgrund der geometrischen Restriktion kleiner als bei anderen nicht-verbrückten Guanidineinheiten. Bei der DMEG-Einheit ist dieser Effekt aufgrund der kürzeren Ethylenbrücke stärker ausgeprägt (Winkel um 10°) als bei der DMPG-Einheit (Winkel um 18°) mit der flexibleren Propylenbrücke. Bei den Liganden ohne verbrückende Einheit (TMG, TEG, DMorphG, MorphDMG) liegen die Winkel der Intraguanidinverdrillung zwischen 30 und 38° . Allerdings hat nicht nur die Guanidineinheit, sondern auch der Pyridin- bzw. Chinolinrest eine Auswirkung auf die Intraguanidinverdrillung. Bei Betrachtung der Kristallstrukturen dieser Komplexe fällt auf, dass Komplexe mit Chinolineinheiten eine geringere Intraguanidinverdrillung zeigen als die korrespondierenden Pyridinkomplexe mit derselben Guanidineinheit. Die Verdrillung führt zu einer Abnahme der Delokalisierung innerhalb der Guanidineinheit, was sich in kleineren Werten für den Strukturparameter ρ äußert ($0.96 - 0.97$) im Vergleich zu den Chinolinkomplexen ($0.99 - 1.01$).^[107,108]

Intraguanidinverdrillung bei TEG-Komplexen

Eine besonders hohe Intraguanidinverdrillung zeigen die Zinkchlorido-Komplexe mit den Tetraethylguanidinliganden TEGqu und TEGpy. Aufgrund der wichtigen Rolle der Intra-

⁶ Die Synthese der in Kapitel 7.1 vorgestellten Zinkkomplexe wurde von J. Börner im Rahmen ihrer Dissertation durchgeführt.^[165]

guanidinverdrillung für die Koordinationseigenschaften von Guanidinen^[105-108,131,132,160,165] wurde der Einfluss einer Rotation der Guanidin-Ethyleinheiten anhand der Komplexe [Zn(TEGqu)Cl₂] (**K3a**) und [Zn(TEGpy)Cl₂] (**K3b**) theoretisch untersucht. Dabei wurden Rotationskonformere erzeugt, indem die Positionen der Methylgruppen an den TEG-Einheiten durch Rotationen um 120 ° verändert wurden (s. Abbildung 6.3). Mit den so erzeugten Konformeren wurden DFT-Geometrieoptimierungen unter Verwendung des Funktionals B3LYP und des Basissatzes 6-31G(d) durchgeführt.

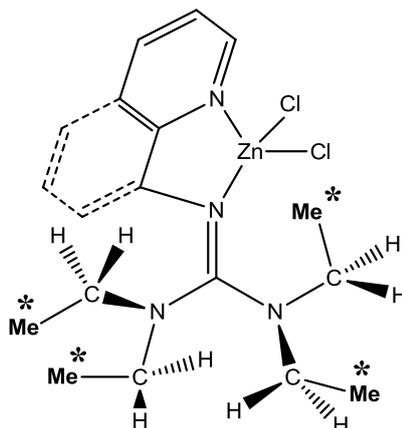


Abbildung 6.3: Generierung von Rotationskonformeren von **K3a** und **K3b**. Ein bis vier der mit * markierten Methylgruppen wurden durch Rotation in andere Positionen gebracht.

Einige der generierten Konformere blieben nicht in der ursprünglichen Geometrie erhalten, sondern nahmen im Verlauf der Optimierung durch Rotation andere Geometrien ein. Dies zeigt, dass für diese Konformere kein energetisches Minimum besteht. Die Konformation des im Festkörper experimentell erhaltenen Konformers ist im Fall beider Komplexe die energetisch günstigste. Weitere Konformere weisen höhere relative Energien von +0.6 bis +8.1 kcal im Fall von **K3a** und +1.2 bis +7.4 kcal·mol⁻¹ im Fall von **K3b** auf. Der Grad der Intraguanidinverdrillung wurde anhand des mittleren Winkels zwischen den N_{amin}C₃- und der C_{gua}N₃-Ebene ermittelt. Die Kristallstruktur-Konformation weist für beide Komplexe den kleinsten Verdrillungsgrad auf (Tabelle 6.1 und Tabelle 6.2), so dass angenommen werden kann, dass Rotationskonformere mit geringerer Intraguanidinverdrillung energetisch günstiger sind. Offensichtlich ist das Guanidinsystem bestrebt, die Delokalisierung innerhalb der Guanidineinheit so weit wie möglich aufrecht zu erhalten. Dieser Effekt ist in Abbildung 6.4 zu sehen, die verdeutlicht, dass die Energie der Konformere mit Zunahme der Intraguanidinverdrillung steigt. Der Winkel zwischen den N_{amin}C₃- und der C_{gua}N₃-Ebene ist hier bei den

Konformeren von **K3b** größer. Es ist außerdem der Trend zu erkennen, dass sich der Zn–N_{imin}-Abstand mit zunehmender Verdrillung ebenfalls vergrößert (Tabelle 6.1 und Tabelle 6.2). Dies unterstützt die Annahme, dass die Donorstärke des Liganden durch die Verdrillung beeinträchtigt wird.

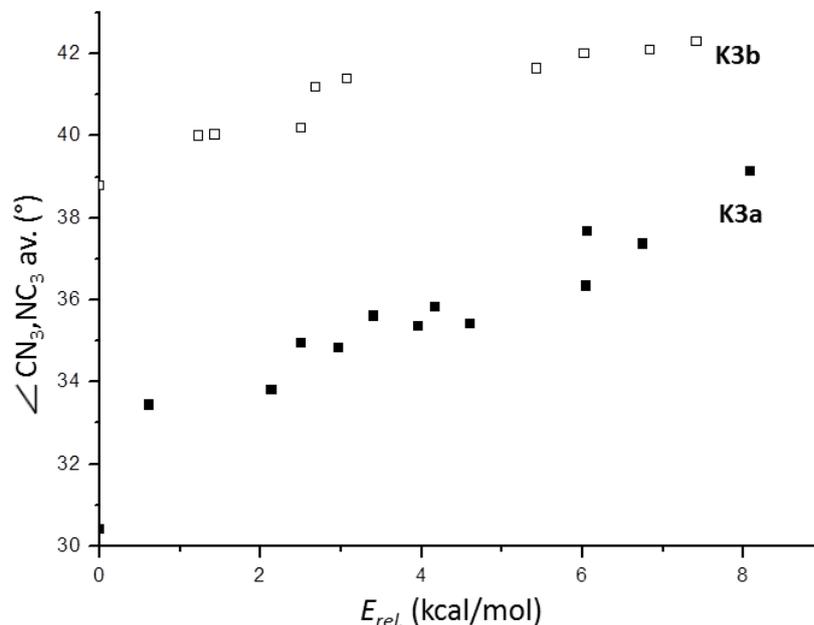


Abbildung 6.4: Energieabhängigkeit der Intraguanidinverdrillung in Rotationskonformeren von **K3a** und **K3b**.

Tabelle 6.1: Relative Energien und ausgewählte Bindungslängen und Ebenenwinkel der Konformere von **K3a**.

$E_{rel.}$ (kcal/mol)	Zn–N _{gua} (Å)	C _{gua} =N _{gua} (Å)	C _{gua} N ₃ /NC ₃ , av. (°)
0.00	2.067	1.339	30.40
0.61	2.071	1.336	33.44
2.14	2.070	1.340	33.81
2.51	2.070	1.339	34.95
2.97	2.065	1.339	34.83
3.40	2.070	1.335	35.61
3.96	2.076	1.335	35.37
4.17	2.083	1.341	35.82
4.60	2.069	1.334	35.41
6.04	2.076	1.344	36.34
6.06	2.081	1.339	37.66
6.75	2.072	1.333	37.36
8.08	2.084	1.339	39.14

Tabelle 6.2: Relative Energien und ausgewählte Bindungslängen und Ebenenwinkel der Konformere von **K3b**.

$E_{rel.}$ (kcal/mol)	Zn–N _{gua} (Å)	C _{gua} =N _{gua} (Å)	C _{gua} N ₃ /NC ₃ , av. (°)
0.00	2.054	1.317	38.77
1.23	2.071	1.316	40.00
1.43	2.065	1.317	40.03
2.50	2.057	1.317	40.19
2.69	2.061	1.316	41.19
3.07	2.062	1.320	41.38
5.43	2.070	1.316	41.64
6.02	2.068	1.320	42.01
6.84	2.069	1.318	42.08
7.42	2.064	1.319	42.30

Anhand der theoretischen Untersuchung von Rotationskonformeren der Tetraethylguanidineinheiten in den Zinkchlorido-Komplexen von TEGqu und TEGpy konnte gezeigt werden, dass die Energie der Rotationskonformere höher ist, wenn die Intraguanidinverdrillung groß ist. Dies zeigt, dass die Delokalisierung im Guanidinsystem, die durch die Intraguanidinverdrillung abnimmt, energetisch günstig ist. Die Zn–N_{imin}-Bindungslängen nehmen mit steigender Intraguanidinverdrillung tendenziell zu, was verdeutlicht, dass auch die Donorstärke des Guanidins durch die Verdrillung (und die damit einhergehende Verringerung der elektronischen Delokalisierung) beeinträchtigt wird.

6.2. Guanidin-Chinolin-Zinkkomplexe und deren Anwendung in der Lactidpolymerisation

Die hervorragende Aktivität von Bis(chelat)-Zinkkomplexen mit Guanidin-Chinolin-Hybridliganden in der ROP von Lactid wurde bereits in Kapitel 4 beschrieben. Diese Komplexe mit den Liganden TMGqu und DMEGqu produzieren allerdings vollständig ataktisches Polylactid. In Kapitel 5 konnte am Beispiel von Aluminium-Salalen-Komplexen gezeigt werden, dass Liganden mit hohem sterischen Anspruch bei der Lactidpolymerisation Stereoselektivität hervorrufen können. Dieses Konzept der Kettenendkontrolle soll im Folgenden auf die Guanidin-Chinolin-Zinkkomplexe übertragen werden. Die besonders hohe Aktivität und Robustheit der Zinkkomplexe mit Guanidin-Chinolin-Hybridliganden soll dadurch mit der Stereoselektivitätskomponente kombiniert werden,

um so gezielt Einfluss auf Polymereigenschaften nehmen zu können. Wie bereits in Kapitel 4 erläutert, liegt bei der ROP von Lactid mit Bis(chelat)-Zinkkomplexen der Guanidin-Chinolin-Liganden ein Koordination-Insertions-Mechanismus vor, bei dem die Guanidineinheit einen nukleophilen Angriff auf die Carbonylfunktion des Lactids ausführt, woraufhin die Ringöffnung eingeleitet wird. Nach der ersten Insertion ist weiterhin einer der Liganden am Zinkzentrum koordiniert, während der andere das Kettenende der propagierenden Spezies bildet. Beim Kettenwachstum koordiniert das nächste Lactidmolekül zusätzlich an das Zinkzentrum (Abbildung 6.5). Die Einführung sterisch anspruchsvoller Substituenten in 2-Position des Chinolinrings in Guanidin-Chinolin-Hybridliganden, also in räumlicher Nähe des Zinkzentrums, soll bei der Lactidpolymerisation dazu führen, dass durch die Kettenendkontrolle ein möglichst hoher Grad an Taktizität im Polylactid erreicht wird und somit Einfluss auf die mechanischen und physikalischen Eigenschaften des Polymers genommen werden kann.

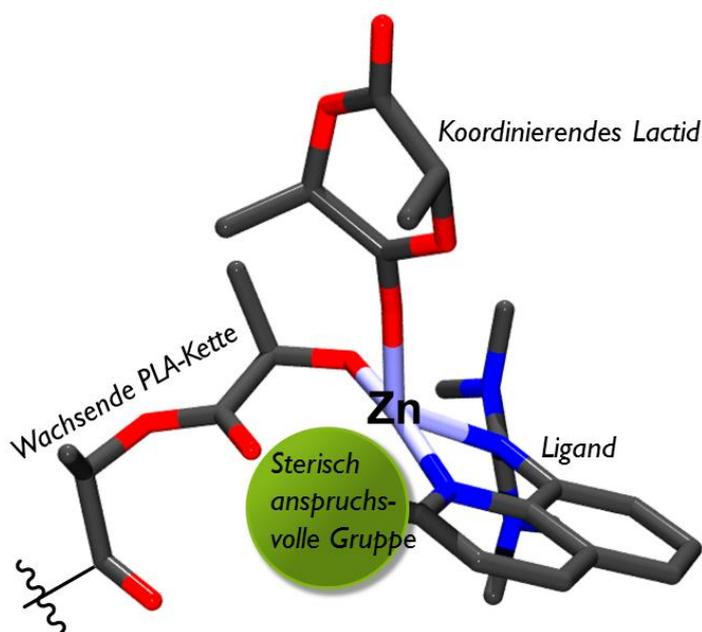


Abbildung 6.5: Schematische Darstellung der Koordinationssphäre am Zinkzentrum bei der ROP mit Guanidin-Chinolin-Zinkkomplexen.

6.2.1 Ligandensynthese

Guanidin-Chinolin-Hybridliganden wurden durch die Kondensationsreaktion der 8-Aminochinolin-Derivate mit einem Vilsmeiersalz nach dem literaturbekannten Syntheseprotokoll für diese Liganden erhalten.^[160] Die dazu notwendigen Methyl-, Isopropyl- und *tert*-Butyl-substituierten 8-Aminochinoline wurden nach Literaturangaben syntheti-

siert.^[221-227] Die erhaltenen 8-Aminochinolinderivate wurden mit dem Vilsmeiersalz-Analogon *N,N,N',N'*-Tetramethylchlorformamidiniumchlorid (TMG) und einige zusätzlich mit *N,N'*-Dimethylethylenchlorformamidiniumchlorid (DMEG) umgesetzt und lieferten die entsprechenden Guanidinliganden in hohen Ausbeuten.^[160] Eine Übersicht über die synthetisierten Guanidin-Chinolin-Hybridliganden ist in Abbildung 6.6 dargestellt. Die Liganden **L5-L12** wurden mittels IR- und NMR-Spektroskopie und ESI-Massenspektrometrie charakterisiert. Der Ligand **L13** wurde nach Literaturangaben resynthetisiert.^[228] Die IR-Spektren der Liganden zeigen eine starke und scharfe Bande zwischen 1590 und 1630 cm^{-1} , die der Streckschwingung der C=N-Bindung im Guanidin zugeordnet werden kann. In den ^1H - und ^{13}C -Spektren konnten alle Signale zugeordnet werden und entsprechen den Erwartungen. Die ESI-Spektren zeigen für alle Liganden das $[\text{M}+\text{H}]^+$ -Signal als intensivstes Signal. Bei den TMG-Liganden wird zusätzlich ein Signal, das auf die Abspaltung eines $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Fragments zurückzuführen ist, mit verschiedenen Signalintensitäten beobachtet.

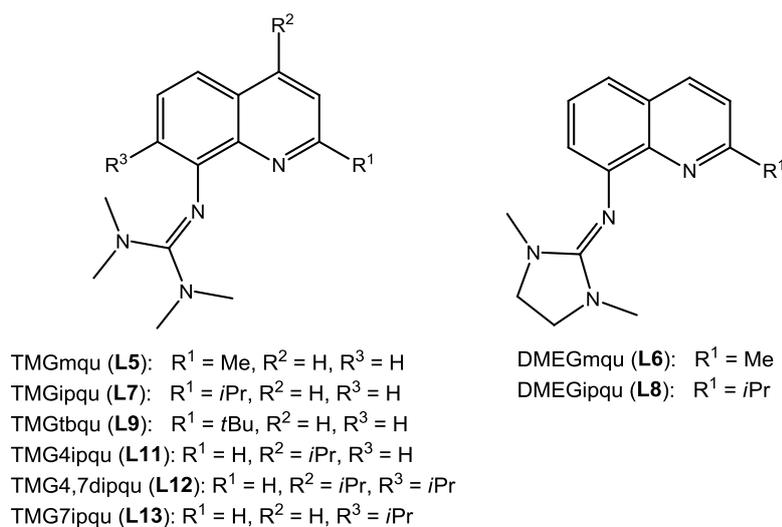


Abbildung 6.6: Schematische Darstellung der Guanidin-Chinolin-Liganden **L5-L9** und **L11-L13**.

6.2.2 Komplexsynthese

Die Reaktion der Liganden mit Zinksalzen (ZnCl_2 , $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$) in absolutierten Lösungsmitteln oder Lösungsmittelgemischen (MeCN , THF , CH_2Cl_2) führte zur Bildung der Zinkkomplexe. Ein Überblick über die erhaltenen Zinkkomplexe ist in Tabelle 6.3 gegeben. Durch Stehenlassen bei Raumtemperatur, 4 °C oder -18 °C, Umkris-

6.2. Guanidin-Chinolin-Zinkkomplexe und deren Anwendung in der Lactidpolymerisation

tallisieren oder Eindiffundieren von Lösungsmitteln (Et₂O, Pentan) konnten Einkristalle der Verbindungen erhalten werden, die durch Einkristallröntgenstrukturanalyse, IR- und NMR-Spektroskopie, ESI-Massenspektrometrie und Elementaranalyse charakterisiert wurden.

Tabelle 6.3: Überblick über die synthetisierten Guanidin-Chinolin-Zinkkomplexe.

Liganden		Zinkchlorido-Komplexe		Bis(chelat)-Zinkkomplexe	
TMGmqu	(L5)	[Zn(TMGMqu)Cl ₂]	(K5a)	[Zn(TMGMqu) ₂][OTf] ₂	(K5b)
DMEGMqu	(L6)	[Zn(DMEGMqu)Cl ₂]	(K6a)	[Zn(DMEGMqu) ₂][OTf] ₂	(K6b)
TMGipqu	(L7)	[Zn(TMGIpqu)Cl ₂]	(K7a)	– ^a	
DMEGIpqu	(L8)	[Zn(DMEGIpqu)Cl ₂]	(K8a)	[Zn(DMEGIpqu) ₂][OTf] ₂	(K8b)
TMGtbqu	(L9)	[Zn(TMGTbqu)Cl ₂]	(K9a)	– ^a	
TMG4ipqu	(L11)	[Zn(TMG4ipqu)Cl ₂]	(K11a)	[Zn(TMG4ipqu) ₂ (BF ₄) ₂][BF ₄]	(K11b)
TMG4,7dipqu	(L12)	[Zn(TMG4,7dipqu)Cl ₂]	(K12a)	– ^a	
TMG7ipqu	(L13)	[Zn(TMG7ipqu)Cl ₂]	(K13a)	– ^a	

^a Diese Komplexe konnten bisher nicht isoliert und charakterisiert werden.

Mit ZnCl₂ konnten Mono(chelat)-Komplexe aller Liganden erhalten werden (**K5a–K9a**, **K11a–K13a**), während mit Zn(CF₃SO₃)₂ und Zn(BF₄)₂ Bis(chelat)-Komplexe erhalten wurden (**K5b**, **K6b**, **K8b**, **K11b**). Die Bildung der Zinkkomplexe wird anhand der typischen Signalverschiebung in den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren ersichtlich. Die IR-Spektren zeigen für alle Komplexe eine Verschiebung der Bande für die Guanidin-C=N-Streckschwingung zu höheren Wellenzahlen im Vergleich zu den Liganden.

In den ESI-Massenspektren bildet der protonierte Ligand [L +H]⁺ immer das intensivste Signal (100%). Bei den Chlorido-Komplexen wird das [M –Cl]⁺-Signal nur bei den Komplexen **K5a**, **K7a**, **K8a** und **K12a** beobachtet mit einer relativen Intensität zwischen < 1 und 10%. Bei den übrigen Komplexen wird dieses Signal nicht beobachtet. Einige Zinkchlorido-Komplexe zeigen zusätzlich Signale für das Addukt [2L +2H +Cl]⁺ (**K8a**, **K11a**, **K12a**, < 1 bis 3%). Im Fall von **K11a** wird ein Signal für den Bis(chelat)-Komplex ([Zn(**L11**)₂Cl₂ +H]⁺) mit einer relativen Signalintensität von 2% beobachtet. Mit allen anderen analytischen Methoden konnte das Vorliegen des Bis(chelat)chlorido-Komplexes und der Addukte [2L +2H +Cl]⁺ jedoch nicht bestätigt werden, so dass angenommen werden kann, dass sich diese Spezies aufgrund des Ionisierungsvorgangs bilden.

Mit Zinktriflat und Zinktetrafluoroborat werden Bis(chelate) gebildet, bei denen zwei Liganden an das Zinkzentrum koordinieren. Diese Bis(chelat)-Komplexe zeigen im ESI-

Spektrum jeweils ein Signal für das zweifach positiv geladene Komplexkation $[M - 2 CF_3SO_3]^{++}$ bzw. $[M - 2 BF_4]^{++}$ mit relativen Signalintensitäten zwischen 3 und 10%. Bei dem Tetrafluoroborat-Komplex **K11b** tritt zusätzlich ein Signal ($< 1\%$) für das Komplexkation inklusive einer BF_4 -Einheit auf und ein Signal für das Addukt von zwei protonierten Liganden und einem BF_4 ($[2L + 2H + BF_4]^+$, 5%).

6.2.3 Molekülstrukturen der Zinkchlorido-Komplexe

Mit den am Chinolingerüst substituierten Liganden konnten die Zinkchlorido-Komplexe **K5a – K9a** und **K11a – K13a** erhalten und anhand von Röntgenbeugungsexperimenten strukturell charakterisiert werden (Abbildung 6.7). Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Strukturen sind in Tabelle 6.4 aufgeführt.

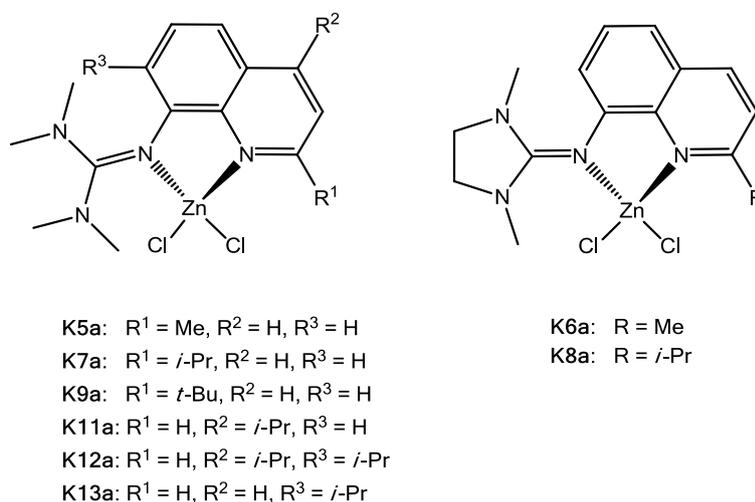


Abbildung 6.7: Zinkchlorido-Komplexe **K5a – K9a** und **K11a – K13a**.

Der Komplex $[Zn(TMGMqu)Cl_2]$ (**K5a**, Abbildung 6.8) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle und der Komplex $[Zn(DMEGMqu)Cl_2]$ (**K6a**, Abbildung 6.8) in der orthorhombischen Raumgruppe $Pna2_1$ mit acht Molekülen in der Elementarzelle. Bei **K6a** enthält die asymmetrische Einheit zwei Moleküle des Zinkkomplexes, von denen nur eines hier diskutiert wird, da beide Moleküle ähnlich sind. Das Zinkatom ist in beiden Komplexen durch zwei Chloridoliganden und den Imin- und Chinolin-Stickstoffdonoratomen des Liganden verzerrt tetraedrisch umgeben ($\tau_4 = 0.88$ für beide Komplexe). Der Winkel zwischen der $ZnCl_2$ - und ZnN_2 -Ebene beträgt dabei $84.1(1)^\circ$ (**K5a**) bzw. $83.2(2)^\circ$ (**K6a**). Die Imin- und Chinolin-Stickstoffatome koordinieren bei beiden Komplexen mit ähnlichen Bindungslängen an

das Zinkzentrum (Zn–N_{qu}: 2.053(2) Å (**K5a**), 2.052(5) Å (**K6a**); Zn–N_{imin}: 2.038(2) Å (**K5a**), 2.051(7) Å (**K6a**)). Die Bisswinkel der Liganden haben dabei einen Wert von 82.4(1) ° in **K5a** und von 82.8(2) ° in **K6a**, was zu der Verzerrung der tetraedrischen Koordinationssphäre führt. Die mittlere Verdrillung innerhalb der Guanidineinheit kann durch den Winkel zwischen der C_{gua}N₃- und den N_{amin}C₃-Ebenen dargestellt werden und beträgt im Fall von **K5a** im Mittel 29.8 ° und in **K6a** 7.2 °. Die deutlich geringere Intra-guanidinverdrillung in **K6a** kann auf die reduzierte Flexibilität aufgrund der Ethenbrücke der DMEG-Einheit zurückgeführt werden kann. Dieser Effekt wurde bereits bei einer Vielzahl anderer Komplexe mit TMG- und DMEG-enthaltenden Liganden beobachtet.^[107,131,132,139,146,160,229] Die beobachteten Verdrillungswerte bewegen sich jeweils im normalen Bereich für Zinkkomplexe mit TMG- bzw. DMEG-Einheiten.^[105,107-110,201,230] Die elektronische Delokalisierung innerhalb der Guanidineinheit kann anhand des Strukturparameters ρ bemessen werden (s. Kapitel 4).^[231] Mit einem Wert von $\rho = 0.99$ besteht in **K5a** eine gute Delokalisierung, während bei **K6a** der Wert von $\rho = 0.95$ für eine weniger gute elektronische Delokalisierung spricht. Dabei ist zu beachten, dass aufgrund der minderen Qualität der Kristallstruktur von **K6a** die Standardabweichungen der C–N-Bindungslängen recht hoch sind, was dazu führt, dass auch der daraus berechnete ρ -Wert ungenau ist.

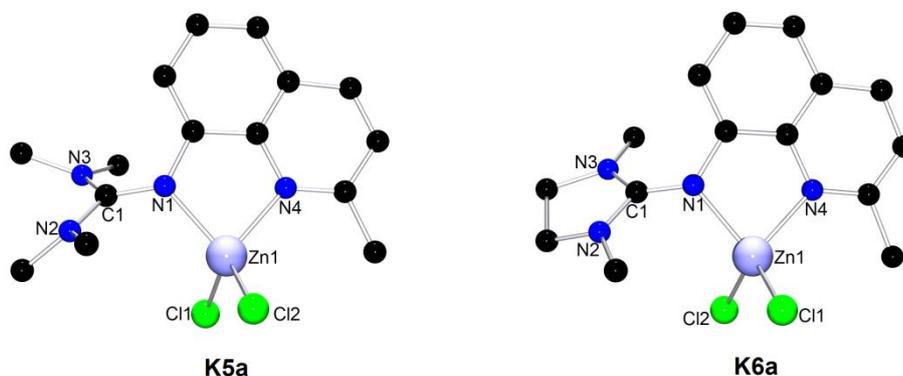


Abbildung 6.8: Molekülstrukturen der Komplexe **K5a** und **K6a** (Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgeklammert). In **K6a** enthält die asymmetrische Einheit zwei Moleküle des Komplexes, wobei nur eine Geometrie abgebildet ist.

Der Komplex [Zn(TMGIpqu)Cl₂] (**K7a**, Abbildung 6.9) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle, und [Zn(DMEGIpqu)Cl₂] (**K8a**, Abbildung 6.9) kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pna2_1$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Das Zinkatom befindet sich in beiden Fällen in einer verzerrt tetraedrischen Koordinationsumgebung ($\tau_4 = 0.86$ (**K7a**) bzw. 0.88 (**K8a**)) mit

einem Winkel von $81.1(1)^\circ$ zwischen der ZnCl_2 - und der ZnN_2 -Ebene in **K7a** und $83.8(1)^\circ$ in **K8a**. Der Bisswinkel der Liganden beträgt in beiden Fällen $82.5(1)^\circ$. Die Längen der Zn-N_{qu} -Bindung sind mit $2.062(2) \text{ \AA}$ (**K7a**) und $2.046(2) \text{ \AA}$ (**K8a**) etwas länger als die der $\text{Zn-N}_{\text{imin}}$ -Bindung mit $2.013(2) \text{ \AA}$ (**K7a**) und $2.026(2) \text{ \AA}$ (**K8a**). Der Strukturparameter ρ mit einem Wert von 1.00 zeigt die sehr gute elektronische Delokalisierung innerhalb der Guanidineinheit bei beiden Komplexen an. Die Intraguanidinverdrillung liegt bei **K7a** mit einem mittleren Winkel von 32.3° und bei **K8a** mit einem 7.2° zwischen $\text{C}_{\text{gua}}\text{N}_3$ - und den $\text{N}_{\text{amin}}\text{C}_3$ -Ebenen in der normalen Größenordnung für TMG- bzw. DMEG-Einheiten in Zinkkomplexen. [105,107-110,201,230]

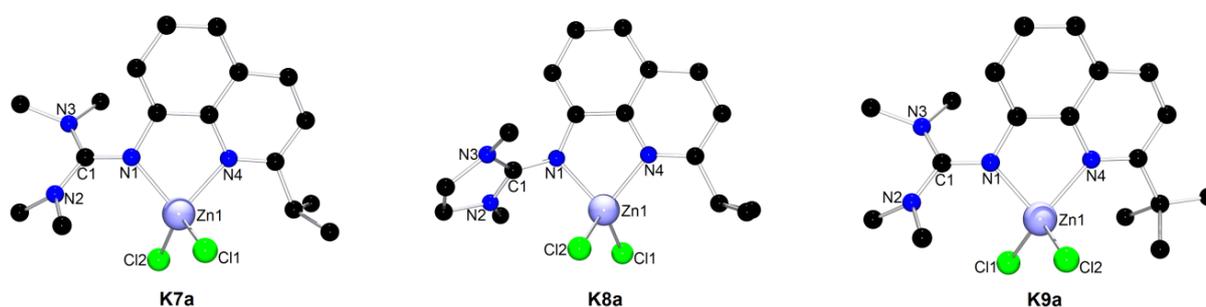


Abbildung 6.9: Molekülstrukturen der Komplexe **K7a**, **K8a** und **K9a** (Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgeklammert).

Der Komplex $[\text{Zn}(\text{TMGtbqu})\text{Cl}_2] \cdot \text{MeCN}$ (**K9a**, Abbildung 6.9) enthält in 2-Position des Chinolins eine *tert*-Butyl-Einheit und kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Das Zinkatom ist verzerrt tetraedrisch umgeben ($\tau_4 = 0.84$) mit einem Winkel von $81.7(1)^\circ$ zwischen der ZnCl_2 - und der ZnN_2 -Ebene. Der Bisswinkel des Liganden beträgt $83.5(1)^\circ$. Die Zn-N_{qu} -Bindung ist mit $2.114(2) \text{ \AA}$ deutlich länger als die $\text{Zn-N}_{\text{imin}}$ -Bindung mit $1.997(2) \text{ \AA}$, was wahrscheinlich auf die sterische Abstoßung der *tert*-Butyl-Einheit in 2-Position des Chinolins zurückzuführen ist, die sich in Nachbarschaft zum Zinkzentrum befindet. Innerhalb der Guanidineinheit ist die Doppelbindung mit einem ρ -Wert von 0.99 gut delokalisiert. Die Intraguanidinverdrillung ist durch den mittleren Winkel zwischen $\text{C}_{\text{gua}}\text{N}_3$ - und den benachbarten $\text{N}_{\text{amin}}\text{C}_3$ -Ebenen von 26.8° charakterisiert.

Die Komplexe $[\text{Zn}(\text{TMG4ipqu})\text{Cl}_2]$ (**K11a**), $[\text{Zn}(\text{TMG4,7dipqu})\text{Cl}_2]$ (**K12a**) und $[\text{Zn}(\text{TMG7ipqu})\text{Cl}_2]$ (**K13a**) sind Zinkchlorido-Komplexe, die jeweils eine TMG-Einheit im Liganden enthalten und sich nur in der Position und Anzahl der Isopropylgruppen am Chinolingerüst unterscheiden (s. Abbildung 6.10). In **K11a** befindet sich die Isopropyl-

gruppe in 4-Position, bei **K12a** jeweils ein Rest in 4- und 7-Position und bei **K13a** ein Rest in 7-Position des Chinolins. **K11a** und **K13a** kristallisieren beide in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle und **K12a** in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Das Zinkatom befindet sich in allen Fällen in einer verzerrt tetraedrischen Koordinationsumgebung mit τ_4 -Werten zwischen 0.87 und 0.91. Die Winkel zwischen $ZnCl_2$ - und ZnN_2 -Ebene betragen $84.9(2)^\circ$ (**K11a**), $88.4(1)^\circ$ (**K12a**) und $82.5(1)^\circ$ (**K13a**). Zu der Verzerrung der Geometrie trägt der Bisswinkel der Liganden von $81.5(3)^\circ$ in **K11a**, $80.8(1)^\circ$ in **K12a** bzw. $81.2(1)^\circ$ in **K13a** bei. Tendenziell sind die $Zn-N_{qu}$ -Bindungen in den drei Komplexen länger als die $Zn-N_{imin}$ -Bindungen. In **K11a** beträgt die $Zn-N_{qu}$ -Bindungslänge $2.064(7) \text{ \AA}$ und die $Zn-N_{imin}$ -Bindungslänge $2.026(7)$. Bei **K12a** und **K13a** sind die $Zn-N_{qu}$ -Bindungslängen mit $2.058(3)$ und $2.051(2) \text{ \AA}$ signifikant länger als die $Zn-N_{imin}$ -Bindungslängen mit $2.032(3)$ und $2.031(2) \text{ \AA}$. Die Isopropyl-Einheit in 7-Position des Chinolinrings wirkt sich offensichtlich nicht auf die Länge der benachbarten $Zn-N_{imin}$ -Bindung aus. Mit einem ρ -Wert von 1.00 liegt im Fall von **K11a** eine sehr gute elektronische Delokalisierung innerhalb der Guanidineinheit vor, während die Delokalisierung in **K12a** und **K13a** mit ρ -Werten von 0.98 und 0.97 moderat ist. Die mittleren Winkel von 29.1° (**K11a**), 29.5° (**K12a**) und 29.7° (**K13a**) zwischen der $C_{gua}N_3$ - und den $N_{amin}C_3$ -Ebenen zeigen, dass die Intraguanidinverdrillung in allen Fällen in dem für TMG-Zinkkomplexe normalen Bereich liegt.

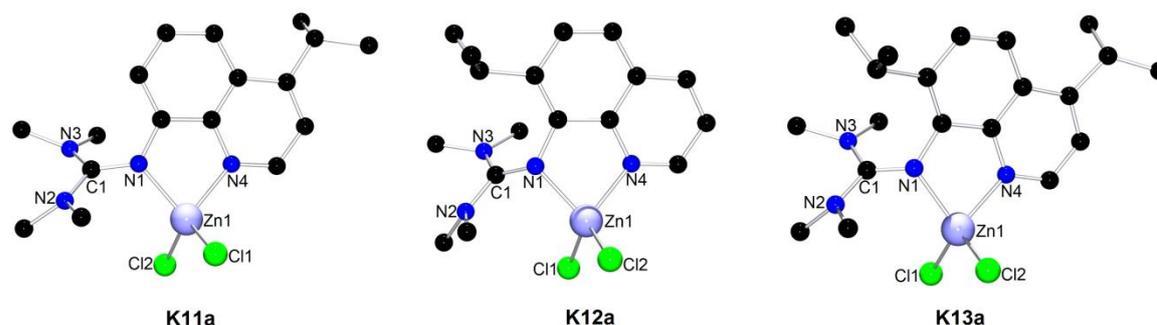


Abbildung 6.10: Molekülstrukturen der Komplexe **K11a**, **K12a** und **K13a** (Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgeklammert).

Tabelle 6.4: Ausgewählte Bindungslängen (Å), Bindungs- und Ebenenwinkel (°) der Komplexe [Zn(TMGMqu)Cl₂] (**K5a**), [Zn(DMEGMqu)Cl₂] (**K6a**), [Zn(TMGIpqu)Cl₂] (**K7a**), [Zn(DMEGIpqu)Cl₂] (**K8a**), [Zn(TMGTbqu)Cl₂] (**K9a**), [Zn(TMGI4ipqu)Cl₂] (**K11a**), [Zn(TMGI4,7dipqu)Cl₂] (**K12a**) und [Zn(TMGI7ipqu)Cl₂] (**K13a**) und der nicht substituierten Komplexe [Zn(TMGIqu)Cl₂] (**K1a**)^[107] und [Zn(DMEGIqu)Cl₂] (**K2a**)^[107].

	K5a	K6a ^a	K7a	K8a	K9a	K11a	K12a	K13a	K1a ^[107]	K2a ^[107]
Zn–N _{qu}	2.053(2)	2.052(5)	2.062(2)	2.046(2)	2.114(2)	2.064(7)	2.058(3)	2.051(2)	2.044(1)	2.045(1)
Zn–N _{imin}	2.038(2)	2.051(7)	2.013(2)	2.026(2)	1.997(2)	2.026(7)	2.032(3)	2.031(2)	2.034(1)	2.039(1)
Zn–Cl	2.231(1)	2.218(2)	2.206(1)	2.208(1)	2.223(1)	2.227(3)	2.195(1)	2.220(1)	2.217(1)	2.212(1)
	2.245(1)	2.226(2)	2.235(1)	2.230(1)	2.241(1)	2.223(3)	2.224(1)	2.219(1)	2.238(1)	2.234(1)
C _{gua} –N _{imin}	1.339(3)	1.291(11)	1.338(3)	1.334(3)	1.330(3)	1.346(9)	1.318(4)	1.316(3)	1.335(2)	1.327(2)
C _{gua} –N _{amin}	1.352(3)	1.355(11)	1.336(3)	1.325(4)	1.339(3)	1.345(9)	1.349(4)	1.346(3)	1.347(2)	1.355(2)
	1.350(3)	1.355(11)	1.352(3)	1.354(4)	1.358(3)	1.341(9)	1.352(3)	1.357(3)	1.357(2)	1.352(2)
N–Zn–N (Biss)	82.4(1)	82.8(2)	82.5(1)	82.5(1)	83.5(1)	81.5(3)	80.8(1)	81.2(1)	82.3(1)	82.6(1)
∠ ZnCl ₂ /ZnN ₂	84.1(1)	83.2(2)	81.1(1)	83.8(1)	81.7(1)	84.9(2)	88.4(1)	82.5(1)	79.3(1)	84.4(1)
∠ C _{gua} N ₃ /ZnN ₂	52.9(1)	50.5(4)	40.5(1)	62.1(1)	39.5(1)	51.0(4)	51.9(2)	53.1(1)	55.9(1)	53.4(1)
∠ C _{gua} N ₃ /N _{amin} C ₃ (av.)	29.8	7.2	32.3	7.2	26.8	29.1	29.5	29.7	29.5	12.6
Strukturparameter ρ ^b	0.99	0.95	1.00	1.00	0.99	1.00	0.98	0.97	0.99	0.98
τ ₄ ^c	0.88	0.88	0.86	0.88	0.84	0.88	0.91	0.87	0.85	0.89

^a Die asymmetrische Einheit beinhaltet zwei Moleküle des Komplexes, wobei nur die Parameter von einem der Moleküle aufgeführt sind.

^b $\rho = 2a/(b+c)$ mit $a = d(\text{C}_{\text{gua}}\text{-N}_{\text{imin}})$, b und $c = d(\text{C}_{\text{gua}}\text{-N}_{\text{amin}})$ ^[231]

^c $\tau_4 = (360^\circ - \alpha - \beta)/141^\circ$; α und $\beta =$ größte Bindungswinkel im Koordinationspolyeder^[232]

Insgesamt zeigt sich, dass verschiedene Substitutionsmotive an der Chinolineinheit von Guanidin-Chinolin-Hybridliganden nur einen äußerst geringen Einfluss auf die Festkörperstruktur der Zinkchlorido-Komplexe haben. Dies stimmt mit Beobachtungen aus natürlichen Bindungsorbitalanalysen und Basizitätsbetrachtungen (vgl. Kapitel 3) überein, die zeigen, dass sich die pK_a -Werte und die Bindungsverhältnisse in den freien Liganden bei Substitution des Chinolingerüsts kaum ändern.

Alle Komplexe zeigen eine Koordinationsumgebung am Zinkzentrum, die durch τ_4 -Werte zwischen 0.84 und 0.91 charakterisiert ist, was für eine nur leicht verzerrt tetraedrische Geometrie spricht. Die Winkel zwischen $ZnCl_2$ - und ZnN_2 -Ebenen sind in allen Komplexen ähnlich und liegen zwischen $81.1(1)$ und $88.4(1)^\circ$. Auch die Liganden-Bisswinkel sind in allen Komplexen ähnlich (zwischen $80.8(1)$ und $83.5(1)^\circ$), was aufgrund der geringen Flexibilität des Ligandengerüsts zu erwarten ist. Die Intraguanidinverdrillung, die durch den mittleren Winkel zwischen $C_{\text{gua}}N_3$ - und $N_{\text{amin}}C_3$ -Einheiten beschrieben wird, liegt für die TMG-Komplexe zwischen 26.8 und 32.3° und für die DMEG-Komplexe bei 7.2° . Diese Werte für die Verdrillung liegen im typischen Bereich für TMG- bzw. DMEG-Liganden in verschiedenen Komplexen.^[107,131,132,139,146,160,229] In den meisten Fällen sind die $Zn-N_{\text{imin}}$ -Bindungslängen signifikant kürzer als die $Zn-N_{\text{qu}}$ -Bindungslängen, was auch in den Zinkchlorido-Komplexen ohne Substitutionen am Chinolingerüst ($[Zn(TMGu)Cl_2]$ (**K1a**) und $[Zn(DMEGu)Cl_2]$ (**K2a**)) beobachtet wurde (vgl. Tabelle 6.4). Auch die Koordinationssphäre am Zink und die Bisswinkel der Liganden sind in den Komplexen **K1a** und **K2a** ähnlich wie in den hier behandelten Zinkchlorido-Komplexen. Die auffälligsten Abweichungen von dem allgemeinen Bild werden bei dem Komplex **K9a** beobachtet. Im Fall dieses Komplexes führt der höhere sterische Anspruch der *tert*-Butyl-Einheit in 2-Position des Chinolins zu einer deutlichen Verlängerung der $Zn-N_{\text{qu}}$ -Bindung in unmittelbarer Nachbarschaft der *tert*-Butyl-Gruppe auf $2.114(2)$ Å (bei den anderen Komplexen bewegen sich diese Bindungslängen zwischen $2.046(2)$ und $2.064(7)$ Å), während sich die $Zn-N_{\text{imin}}$ -Bindung im Vergleich zu den anderen Komplexen (zwischen $2.013(2)$ und $2.057(7)$ Å) auf $1.997(2)$ verkürzt. Dies führt jedoch nicht zu ersichtlichen Änderungen der Bindungsverhältnisse innerhalb der Guanidineinheit. Liegt anstelle der *tert*-Butyl-Gruppe eine Isopropyleinheit in 2-Position vor (**K7a**, **K8a**), führt dies nicht zu einer sterischen Abschirmung, da sich die Gruppe vom Zinkzentrum weg dreht (Abbildung 6.9). Auch eine Isopropylgruppe in 7-Position des Chinolinrings (**K12a**, **K13a**) führt nicht zu einer veränderten Koordination der Liganden.

6.2.4 Molekülstrukturen der Bis(chelat)-Zinkkomplexe

Die Bis(chelat)-Zinkkomplexe **K5b**, **K6b**, **K8b** und **K11b** konnten durch Umsetzung der entsprechenden Guanidin-Chinolin-Hybridliganden mit Zinktriflat oder Zinktetrafluoroborat erhalten und die Festkörperstruktur mittels Röntgenstrukturanalyse analysiert werden (Abbildung 6.11). Im Fall von **K5b** konnten zwei verschiedene Kristallstrukturen gefunden werden (**K5b₁** und **K5b₂**). Ausgewählte Bindungslängen und –winkel der Kristallstrukturen sind in Tabelle 6.5 zusammengefasst.

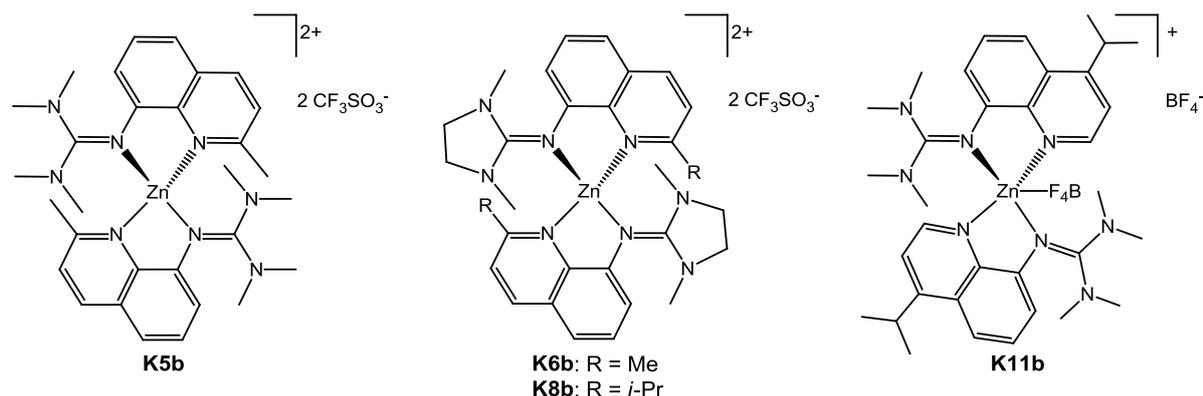


Abbildung 6.11: Bis(chelat)-Zinkkomplexe **K5b**, **K6b**, **K8b** und **K11b**.

Der Bis(chelat)-Komplex $[\text{Zn}(\text{TMGmqu})_2][\text{OTf}]_2$ (**K5b**) kristallisiert in zwei Isomeren (Abbildung 6.12 und Abbildung 6.13). In beiden Kristallstrukturen ist das Zinkion verzerrt tetraedrisch von den beiden bidentaten Ligandmolekülen koordiniert. Jedoch unterscheiden sich die Molekülstrukturen in der relativen Anordnung der Guanidineinheiten zueinander (Abbildung 6.12). In **K5b₁** sind die Guanidineinheiten in räumlicher Nähe zu der Methylgruppe am Chinolin des anderen Liganden. In **K5b₂** befinden sich hingegen die Guanidineinheiten der beiden Liganden in räumlicher Nähe zueinander.

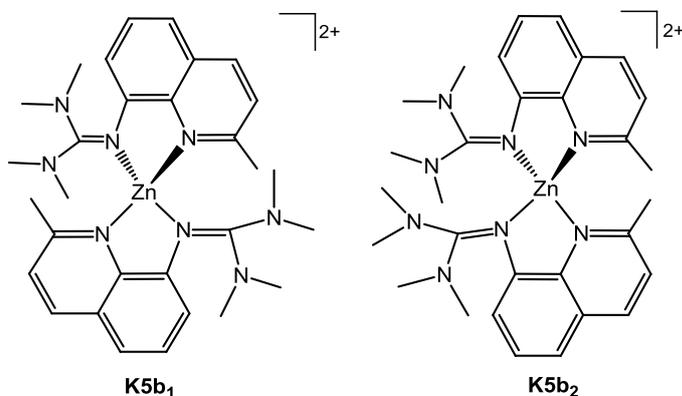


Abbildung 6.12: Darstellung der beiden Modifikationen von $[\text{Zn}(\text{TMGmqu})_2]^{2+}$ in **K5b₁** und **K5b₂**.

Tabelle 6.5: Ausgewählte Bindungslängen (Å), Bindungs- und Ebenenwinkel (°) der Komplexe [Zn(TMGMqu)₂][CF₃SO₃]₂ (**K5b**), [Zn(DMEGipqu)₂][CF₃SO₃]₂ (**K8b**) und [Zn(TMG4ipqu)₂(BF₄)] [BF₄] (**K11b**) und der Vergleichskomplexe [Zn(TMGqu)₂(CF₃SO₃)] [CF₃SO₃] (**K1b**)^[107] und [Zn(DMEGqu)₂(CF₃SO₃)] [CF₃SO₃] (**K2b**)^[107].

	K5b₁	K5b₂	K8b	K11b	K1b ^[107]	K2b ^[107]
Zn–N _{qu}	2.024(4); 2.004(4)	2.017(2)	2.021(5)	2.040(5); 2.049(5)	2.052(3); 2.071(3)	2.089(3); 2.091(3)
Zn–N _{imin}	2.002(4); 1.989(4)	1.972(2)	2.004(5)	2.041(5); 2.021(5)	2.031(3); 2.011(3)	2.035(3); 2.049(3)
C _{gua} –N _{imin}	1.328(6); 1.343(6)	1.348(2)	1.330(7)	1.360(7); 1.368(7)	1.357(5); 1.342(5)	1.345(5); 1.340(5)
C _{gua} –N _{amin}	1.333(6); 1.373(6)	1.349(2)	1.347(7)	1.351(8); 1.351(7)	1.329(5); 1.352(5)	1.344(5); 1.337(5)
	1.353(6); 1.331(7)	1.336(2)	1.334(8)	1.333(7); 1.331(8)	1.344(5); 1.338(5)	1.340(5); 1.343(5)
N–Zn–N (Biss)	84.0(2); 84.7(2)	84.9(1)	84.2(2)	81.4(2); 82.2(2)	82.1(1); 81.9(1)	81.4(1); 80.5(1)
N _{qu} –Zn–N _{qu}	137.8(2)	112.4(1)	119.5(3)	157.2(2)	161.3(1)	172.0(1)
N _{imin} –Zn–N _{imin}	131.0(2)	124.0(1)	119.7(3)	133.4(2)	128.0(1)	122.3(1)
∠ (ZnN ₂ , ZnN ₂)	70.6(2)	80.6(1)	82.7(2)	56.2(2)	58.9(1)	60.6(1)
∠ (C _{gua} N ₃ , ZnN ₂)	36.1(2); 39.3(2)	45.4(1)	45.2(4)	51.8(3); 50.5(3)	56.0(1); 52.9(2)	55.0(2); 59.4(1)
∠ (C _{gua} N ₃ , NC ₃) (av)	32.1; 33.6	30.3	13.4	28.5; 29.1	28.0	9.0
Strukturparameter ρ ^a	0.99; 0.99	1.00	0.99	1.01; 1.02	1.01	1.00
τ ₄	0.65	0.74	0.75	–	–	–

^a ρ = 2a/(b+c) mit a = d(C_{gua}-N_{imin}), b und c = d(C_{gua}-N_{amin})^[231]

^b τ₄ = (360 ° - α - β)/141 °; α und β = größte Bindungswinkel im Koordinationspolyeder^[232]

K5b₁ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Molekülen in der Elementarzelle, während **K5b₂** in der orthorhombischen Raumgruppe $Pbcn$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle kristallisiert, wobei das Molekül eine kristallografische C_2 -Symmetrie aufweist. Die Verzerrung der Tetraederstruktur ist in **K5b₁** mit einem τ_4 -Wert von 0.65 und einem Winkel von $70.6(2)^\circ$ zwischen den beiden ZnN_2 -Ebenen stärker ausgeprägt als in **K5b₂** mit $\tau_4 = 0.74$ und einem Winkel von $80.6(1)^\circ$ zwischen den ZnN_2 -Ebenen. Die Verdrillung des Liganden ist in **K5b₂** ausgeprägter (mit einem $C_{\text{gua}}N_3/ZnN_2$ -Ebenenwinkel von $45.4(1)^\circ$) als in **K5b₁** ($36.1(2)$ und $39.3(2)^\circ$). Dies hat auf die Intra-guanidinverdrillung keinen signifikanten Einfluss, wie die Winkel zwischen $C_{\text{gua}}N_3$ - und $N_{\text{amin}}C_3$ -Ebenen zeigen. Diese betragen in **K5b₁** im Mittel 32.1 und 33.6° und in **K5b₂** 30.3° . Die Bisswinkel der Liganden sind in beiden Strukturen sehr ähnlich ($84.0(2)$ und $84.7(2)^\circ$ in **K5b₁**, $84.9(1)^\circ$ in **K5b₂**). Die $Zn-N_{\text{imin}}$ -Abstände betragen in **K5b₁** $2.002(4)$ und $1.989(4) \text{ \AA}$ und sind damit im Vergleich zu den $Zn-N_{\text{qu}}$ -Abständen mit $2.024(4)$ und $2.004(2) \text{ \AA}$ nicht signifikant unterschiedlich. Die $Zn-N_{\text{imin}}$ -Bindungen in **K5b₂** sind hingegen mit $1.972(2) \text{ \AA}$ signifikant kürzer als die $Zn-N_{\text{qu}}$ -Bindung mit $2.017(2) \text{ \AA}$. In beiden Modifikationen ist die Doppelbindung innerhalb der Guanidineinheit mit ρ -Werten von 0.99 (**K5b₁**) und 1.00 (**K5b₂**) sehr gut delokalisiert. Der Unterschied zwischen **K5b₁** und **K5b₂** wird deutlich, wenn man die $N_{\text{qu}}-Zn-N_{\text{qu}}$ - und $N_{\text{imin}}-Zn-N_{\text{imin}}$ -Winkel vergleicht. Diese sind mit $137.8(2)$ und $131.0(2)^\circ$ in **K5b₁** größer als in **K5b₂** ($112.4(1)$, $124.0(1)^\circ$).

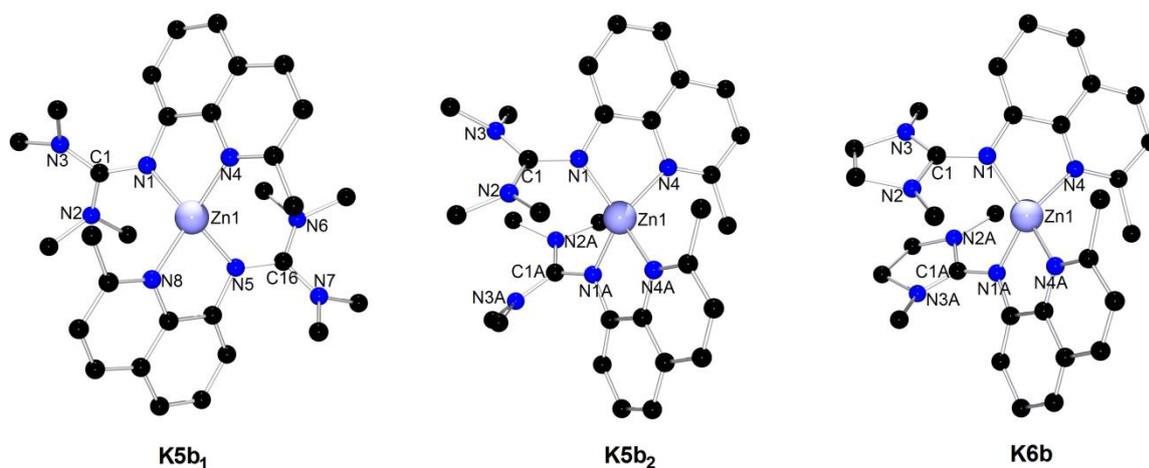


Abbildung 6.13: Molekülstrukturen der Komplex-Dikationen $[Zn(TMGMqu)_2]^{2+}$ in Kristallen von $[Zn(TMGMqu)_2][CF_3SO_3]_2$ (**K5b₁** und **K5b₂**) und $[Zn(DMEGmqu)_2]^{2+}$ in Kristallen von $[Zn(DMEGmqu)_2][CF_3SO_3]_2$ **K6b** (Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgeklammert).

die beiden bidentaten Liganden und zwei Fluoratome eines BF_4 -Anions sechsfach koordiniert ist. Aufgrund der Bisswinkel der Liganden und des BF_4 ist die oktaedrische Geometrie stark verzerrt. Der Winkel zwischen den ZnN_2 -Ebenen beträgt $56.2(2)^\circ$. Die beiden koordinierenden Fluoratome haben dabei Abstände von $2.581(4)$ und $2.641(4)$ Å zum Zinkzentrum. Die Zn-N_{qu} - ($2.040(5)$ und $2.049(5)$ Å) und $\text{Zn-N}_{\text{imin}}$ -Bindungslängen ($2.041(5)$ und $2.021(5)$ Å) sind bei beiden Liganden nicht signifikant unterschiedlich. Die Winkel zwischen der $\text{C}_{\text{gua}}\text{N}_3$ - und ZnN_2 -Ebene liegt bei $51.8(3)$ und $50.5(3)^\circ$. Die Intra-guanidinverdrillung mit mittleren Winkeln von 28.5 und 29.1° ist im normalen Bereich für Komplexe mit TMG-Liganden. Die $\text{C}_{\text{gua}}\text{-N}_{\text{imin}}$ -Bindungen ($1.360(7)$, $1.368(7)$ Å) sind geringfügig länger als die $\text{C}_{\text{gua}}\text{-N}_{\text{amin}}$ -Bindungen ($1.351(8)$, $1.351(7)$, $1.333(7)$, $1.331(8)$ Å) was zu einem Wert von $\rho = 1.01$ bzw. 1.02 für den Strukturparameter ρ führt.

Der Vergleich der Kristallstrukturen der Bis(chelat)-Komplexe zeigt, dass in den Komplexen **K5b₁**, **K5b₂**, **K6b** und **K8b**, die in 2-Position des Chinolingerüsts mit einer Methyl- oder Isopropyl-Gruppe substituiert sind, die Triflationen nicht an das Zinkzentrum koordinieren. Im Gegensatz dazu koordiniert in Bis(chelat)-Zinkkomplexen $[\text{Zn}(\text{TMGqu})_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (**K1b**) und $[\text{Zn}(\text{DMEGqu})_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (**K2b**) (vgl. Tabelle 6.5), die am Chinolinring nicht substituiert sind, eines der Triflationen an das Zinkzentrum.^[107] Bei Substitution in 4-Position des Chinolins (**K11b**) koordiniert ebenfalls eines der BF_4 -Anionen an das Zink. Offensichtlich wird aufgrund der sterischen Abschirmung durch eine Alkylgruppe in 2-Position des Chinolins die Koordination eines Anions an das Zinkzentrum verhindert. Die Zn-N_{qu} -Bindungslängen sind in den Komplexen ohne Triflatkoordination (**K5b₁**, **K5b₂**, **K6b**, **K8b**) tendenziell kürzer (zwischen $2.004(4)$ und $2.024(4)$ Å) als in den Komplexen mit Koordination eines Anions (**K11b**, **K1b**, **K2b**) ($2.040(5)$ bis 2.091 Å). Gleiches gilt für die $\text{Zn-N}_{\text{imin}}$ -Bindungslängen, die in den Komplexen ohne Triflatkoordination bei $1.972(2)$ bis $2.004(5)$ Å liegen und in den Komplexen mit Koordination eines Triflations bei $2.011(3)$ bis $2.049(3)$ Å. Hierbei ist der Trend erkennbar, dass die $\text{Zn-N}_{\text{imin}}$ -Bindungslängen kürzer sind als die Zn-N_{qu} -Bindungslängen. In allen Bis(chelat)-Komplexen sind die $\text{C}_{\text{gua}}\text{-N}_{\text{imin}}$ -Bindungslängen im Mittel etwa so groß wie $\text{C}_{\text{gua}}\text{-N}_{\text{amin}}$ -Bindungslängen, was bedeutet, dass eine gute elektronische Delokalisierung der Guanidineinheit vorliegt. Dies spiegelt sich auch in den Werten für den Strukturparameter ρ wider, der in den Komplexen Werte zwischen $\rho = 0.99$ und 1.02 aufweist.

6.2.5 Quantenchemische Untersuchungen

Die Geometrie der Komplexe wurde mittels Gasphasen-DFT-Rechnungen unter Verwendung des B3LYP Dichtefunktionals und des 6-31G(d) Basissatzes untersucht. In vorangegangenen Studien wurden ähnliche Komplexe mit dieser Kombination aus Funktional und Basissatz adäquat beschrieben.^[107,201,233-237] Als Startgeometrie für die Optimierungsrechnungen wurden die Koordinaten aus den Röntgenstrukturdaten verwendet. Bei den Bis(chelat)-Komplexen wurden dabei Anionen, die nicht an das Zinkzentrum koordinieren, ausgeklammert.

Die geometrieoptimierten Strukturen stimmen gut mit den Festkörperstrukturen überein. Dies gilt für die Chloridokomplexe (Tabelle 6.6) ebenso wie für die Bis(chelat)-Komplexe (Tabelle 6.7). Die Sechsfach-Koordination im Fall des Komplexes **K11b**, bei dem zusätzlich ein BF₄-Anion über zwei Fluoratome koordiniert, wird durch die Rechnungen gut beschrieben, ebenso wie die tetraedrische Koordinationssphäre des Zinkzentrums in allen übrigen Komplexen. Dies ist sowohl an der guten Übereinstimmung von τ_4 -Werten und der Winkel zwischen ZnN₂ und ZnX₂-Ebene (X = Cl in Zinkchloridokomplexen; X = N in Bis(chelat)-Komplexen) von berechneter und Festkörpergeometrie zu erkennen. Die Bisswinkel der Liganden werden ebenfalls gut wiedergegeben. Darüber hinaus werden auch die Winkel zwischen der Guanidinebene (C_{gua}N₃) und der Chelatebene (ZnN₂) gut vorhergesagt. Die berechneten Zn–N_{qu}-Bindungslängen stimmen gut mit den analogen Bindungslängen in den Festkörperstrukturen überein, während die Rechnungen im Fall der Zinkchlorido-Komplexe etwas größere Zn–N_{imin}-Bindungslängen liefern. Bei den dikationischen Bis(chelat)-Komplexen stimmen die berechneten Zn–N_{imin}-Bindungslängen mit der Festkörperstruktur gut überein, während im Fall von **K11b**, bei dem ein BF₄-Anion an das Zinkatom koordiniert, diese Bindung in der Rechnung etwas zu lang wiedergegeben wird. Die C_{gua}–N_{imin}-Bindungslängen der Rechnungen stimmen gut mit den Werten in den Festkörperstrukturen überein. Die C_{gua}–N_{amin}-Bindungslängen werden allerdings tendenziell etwas zu lang vorhergesagt, was dazu führt, dass auch die ρ -Werte in den Rechnungen etwas geringer sind als im Festkörper. In den Zinkchloridokomplexen werden die Zn–Cl-Bindungslängen ebenfalls gut simuliert. Die berechneten C–N_{imin}-Bindungslängen stimmen sehr gut mit den Molekülstrukturen der Komplexe überein. Auch die Intraguanidinverdrillung der optimierten Strukturen wird korrekt vorhergesagt.

Tabelle 6.6: Bindungslängen (Å), Bindungs- und Ebenenwinkel (°) der mit B3LYP/6-31G(d)-DFT optimierten Geometrien der Zinkchlorido-Komplexe **K5a** – **K9a** und **K11a** – **K13a**.

	K5a	K6a	K7a	K8a	K9a	K11a	K12a	K13a
Zn–N _{qu}	2.066	2.065	2.073	2.064	2.148	2.063	2.057	2.064
Zn–N _{imin}	2.063	2.069	2.062	2.079	2.030	2.069	2.071	2.074
Zn–Cl	2.259	2.235	2.234	2.232	2.257	2.258	2.260	2.221
	2.233	2.256	2.260	2.260	2.243	2.226	2.224	2.258
C _{gua} –N _{imin}	1.332	1.325	1.332	1.327	1.320	1.332	1.331	1.332
C _{gua} –N _{amin}	1.358	1.355	1.358	1.353	1.356	1.359	1.361	1.367
	1.368	1.366	1.369	1.374	1.374	1.368	1.368	1.361
N–Zn–N (Biss)	81.6	81.6	81.6	81.6	81.8	80.8	80.4	80.7
∠ (ZnN ₂ ,ZnCl ₂)	81.9	79.4	81.0	82.5	81.2	79.0	83.6	84.2
∠ (C _{gua} N ₃ ,ZnN ₂)	53.6	52.1	52.8	57.1	40.8	54.1	58.4	58.2
∠ (C _{gua} N ₃ ,NC ₃) (av)	32.3	10.0	31.4	11.6	32.2	32.4	31.2	31.4
Strukturparameter ρ^a	0.98	0.97	0.98	0.97	0.97	0.98	0.98	0.98
τ_4	0.84	0.85	0.84	0.86	0.82	0.83	0.85	0.85

^a $\rho = 2a/(b+c)$ mit $a = d(\text{C}_{\text{gua}}\text{-N}_{\text{imin}})$, b und $c = d(\text{C}_{\text{gua}}\text{-N}_{\text{amin}})$ ^[231]

^b $\tau_4 = (360^\circ - \alpha - \beta)/141^\circ$; α und $\beta =$ größte Bindungswinkel im Koordinationspolyeder^[232]

Im Fall von **K9a** zeigt sich in der Festkörperstruktur, dass die Zn–N_{qu}-Bindung länger ist als in den anderen Zinkchlorido-Komplexen und die Zn–N_{imin}-Bindung kürzer. Dies bestätigen die Rechnungen, so dass ausgeschlossen werden kann, dass Packungseffekte zu diesen Effekten im Festkörper führen. Vielmehr ist die Ursache dafür wohl der sterische Anspruch der *tert*-Butyl-Gruppe am Chinolingerüst. Mit einer sterisch weniger anspruchsvollen Methyl- oder Isopropyl-Einheit (in **K5a**–**K8a**) wird dieses Verhalten weder in der Rechnung noch im Festkörper beobachtet.

Die Geometrieoptimierungen der Bis(chelat)-Komplexe führen in allen Fällen zu einer C₂-Symmetrie der Komplexkationen. Im Festkörper sind nur die Komplexe **K5b₂**, **K6b** und **K8b** C₂-symmetrisch, während **K5b₁** und **K11b** im Festkörper keine C₂-Symmetrie aufweisen. Die kationische Einheit ist jedoch auch in diesen Kristallstrukturen pseudo-C₂-symmetrisch. Da im Fall des Komplexes **K5b** zwei unterschiedliche Molekülstrukturen vorlagen, wurden mit beiden Formen Geometrieoptimierungen durchgeführt. Die Geometrie der Komplexe bleibt in beiden Fällen erhalten und unterscheidet sich in den relativen Energien nur um 5.3 kJ·mol⁻¹, wobei **K5b₁** die energetisch günstigere Geometrie ist. Aufgrund des geringen energetischen Unterschieds ist erklärbar, dass beide Formen im Festkörper beobachtet werden. Für den Komplex **K8b** wurde ebenfalls der andere (nicht

im Festkörper beobachtete) Koordinationsmodus analog zu **K5b₁** berechnet. Dieser ist geringfügig (um 4.6 kJ·mol⁻¹) günstiger als die im Komplex beobachtete Modifikation. Das zeigt, dass die Möglichkeit besteht, dass auch für **K8b** eine weitere Modifikation existiert und der sterische Anspruch der Isopropyl-Gruppe die andere Geometrie nicht ausschließt.

Für den Komplex **K11b**, bei dem das BF₄-Anion über zwei Fluoratome an das Zinkatom koordiniert, wurde zusätzlich eine Geometrie berechnet, bei dem das Tetrafluoroborat nicht an das Zinkatom koordiniert. Die Optimierung führt dabei zu einer verzerrt tetraedrischen Koordinationsumgebung des Zinkatoms ähnlich **K5b₁**. Die elektronische Energie dieser Geometrie liegt bei +95.6 kJ·mol⁻¹ relativ zu der Spezies mit koordinierendem BF₄. Da eine Ladungstrennung (Entfernen des geladenen BF₄⁻ vom Komplexmolekül) durchgeführt wurde, ist der Energieunterschied, der aus den Gasphasenrechnungen erhalten wurde nicht verlässlich.^[238] Dennoch kann gesagt werden, dass die Koordination von BF₄ thermodynamisch bevorzugt ist.

Tabelle 6.7: Bindungslängen (Å), Bindungs- und Ebenenwinkel (°) der mit B3LYP/6 31G(d)-DFT optimierten Geometrien der Bis(chelat)-Komplexe **K5b**, **K6b**, **K8b** und **K11b**.

	K5b₁	K5b₂	K6b	K8b	K11b
Zn–N _{qu}	2.037	2.038	2.030	2.034	2.102
Zn–N _{imin}	2.009	2.006	2.008	2.009	2.096
C _{gua} –N _{imin}	1.349	1.348	1.341	1.338	1.340
C _{gua} –N _{amin}	1.358	1.361	1.354	1.354	1.361
	1.361	1.359	1.364	1.365	1.365
N–Zn–N (Biss)	84.6	84.8	85.0	84.9	80.0
∠ (ZnN ₂ ,ZnN ₂)	81.9	83.2	84.3	82.4	69.2
∠ (C _{gua} N ₃ ,ZnN ₂)	40.3	40.7	40.6	43.7	54.7
∠ (C _{gua} N ₃ ,NC ₃) (av)	31.9	31.3	10.8	10.9	30.8
Strukturparameter ρ ^a	0.99	0.99	0.99	0.98	0.98
τ ₄	0.74	0.76	0.77	0.76	–

^a ρ = 2a/(b+c) mit a = d(C_{gua}-N_{imin}), b und c = d(C_{gua}-N_{amin})^[231]

^b τ₄ = (360 ° - α - β)/141 °; α und β = größte Bindungswinkel im Koordinationspolyeder^[232]

6.2.6 UV/Vis-Spektroskopie

Die UV/Vis-Absorptionseigenschaften der Guanidin-Chinolin-Liganden TMGqu (**L1**) und DMEGqu (**L2**) wurden bereits im Rahmen der Aufklärung des Polymerisationsme-

chanismus (Kapitel 5) mit Zinkkomplexen dieser Liganden berichtet.^[108,160] Eine Untersuchung der Zinkkomplexe ist allerdings bisher nicht erfolgt. An dieser Stelle werden die Ergebnisse der vergleichenden Untersuchung der UV/Vis-Absorption von Liganden und Zinkkomplexen vorgestellt. Der Einfluss der Substitution an der Chinolineinheit in den freien Liganden und in Zinkkomplexen wird ebenfalls betrachtet.

Die UV-Absorption der Liganden **L1**, **L2**, **L5–L9** und **L11–L13** und der Komplexe mit diesen Liganden wurde in Dichlormethan bei einer Konzentration von $5 \cdot 10^{-5}$ M gemessen. Der Einfluss des Lösungsmittels wurde untersucht, indem einige Beispiele von Liganden (**L1**, **L2**, **L11**) und Komplexen (**K1a**, **K1b**, **K2a**, **K2b**, **K11a**) zusätzlich bei gleicher Konzentration in Acetonitril vermessen wurden. Dabei zeigte sich, dass das Lösungsmittel keine Auswirkungen auf die Lage oder Intensität der Absorptionsbanden aufweist. Die UV-Absorption von **L1** und **L2** in MeCN wurde bereits in früheren Studien untersucht.^[160] Die dort beschriebene Lage der Absorptionsbanden stimmt mit der hier beobachteten ebenfalls gut überein. Allen betrachteten Komplexen und Liganden ist gemeinsam, dass sie eine intensivere Absorptionsbande ($\epsilon = 35000 - 60000 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) bei 250 – 265 nm und eine Bande mit geringerer Intensität ($\epsilon = 5000 - 11000 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) zwischen 340 und 375 nm aufweisen. In den Zinkkomplexen werden im Vergleich zu den Liganden keine zusätzlichen Absorptionsbanden beobachtet.

Bei den Liganden **L1** und **L2** führt der π - π^* -Übergang des aromatischen Chinolinsystems zu intensiven Absorptionsbanden im UV-Bereich bei 256 und 355 nm (**L1**) bzw. 251 und 344 nm (**L2**). Die am Chinolingerüst substituierten Liganden weisen Banden mit ähnlicher Lage und Intensität auf (Tabelle 6.8). Dabei liegen beide Banden der DMEG-Liganden (**L2**, **L6** und **L8**, Abbildung 6.16) bei geringfügig kleineren Wellenlängen (λ) als die der TMG-Liganden (Abbildung 6.15). Beim Vergleich der Extinktionskoeffizienten (ϵ) ist kein klarer Trend erkennbar.

6.2. Guanidin-Chinolin-Zinkkomplexe und deren Anwendung in der Lactidpolymerisation

Tabelle 6.8: Wellenlängen und Extinktionskoeffizienten der Banden im UV/Vis-Spektrum der Guanidin-Chinolin-Liganden in CH₂Cl₂.

Verbindung	Bande 1		Bande 2	
	λ (nm)	ϵ (L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹)	λ (nm)	ϵ (L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹)
L1 TMGqu	256	36400	355	7200
L2 DMEGqu	251	51600	344	9500
L5 TMGmqu	258	54200	347	9600
L6 DMEGmqu	253	46600	340	7800
L7 TMGipqu	257	44300	347	7500
L8 DMEGipqu	252	42900	340	7100
L9 TMGtbqu	256	31700	344	5000
L11 TMG4ipqu	254	35000	351	8900
L12 TMG4,7dipqu	257	42000	357	6500
L13 TMG7dipqu	257	41900	347	7300

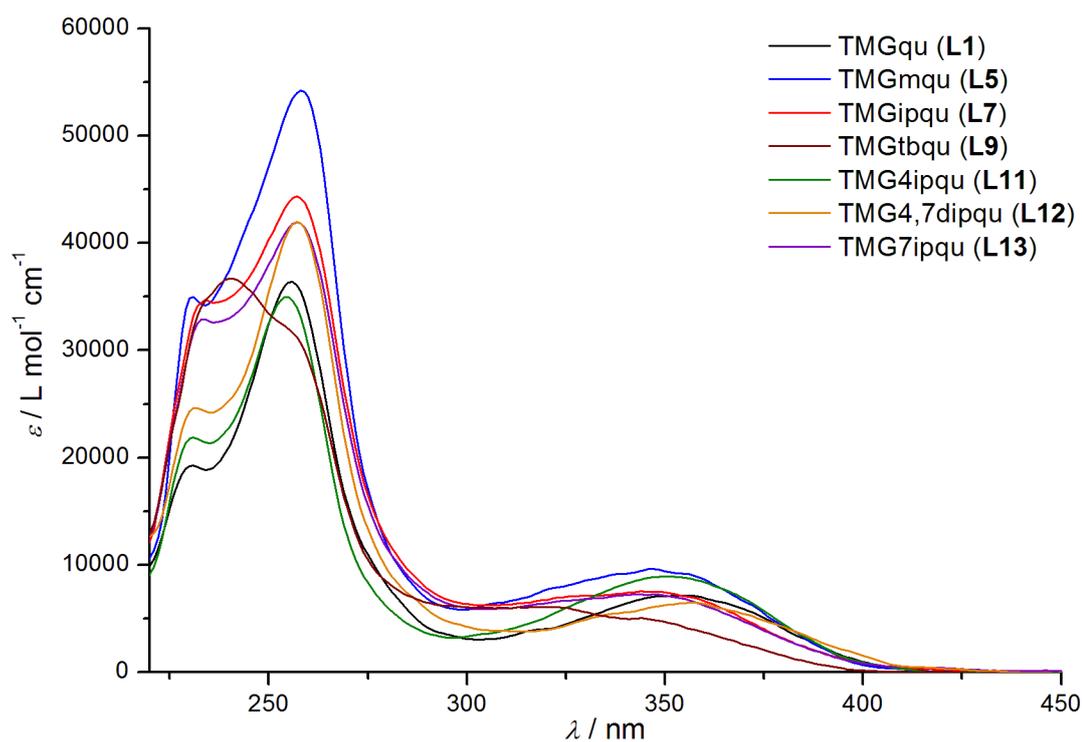
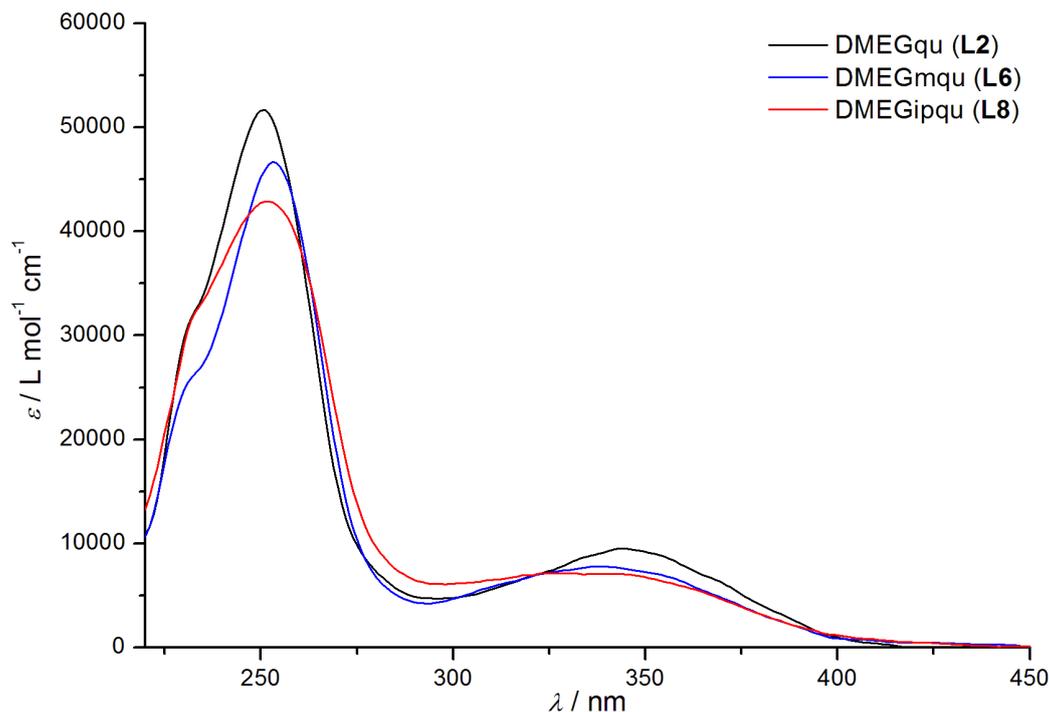


Abbildung 6.15: UV/Vis-Spektren der TMG-Chinolin-Liganden in CH₂Cl₂.

Abbildung 6.16: UV/Vis-Spektren der DMEG-Chinolin-Liganden in CH_2Cl_2 .

Beide Banden sind bei den Zinkkomplexen im Vergleich zu den Liganden rotverschoben (Tabelle 6.9), wobei der Unterschied zwischen Mono- und Bis(chelat)-Komplexen nur gering ist. Die Banden der Komplexe mit DMEG-Liganden sind im Vergleich zu den freien Liganden stärker bathochrom verschoben als die Komplexe mit TMG-Liganden. Diese Trends zeigt auch Abbildung 6.17 am Beispiel der Liganden **L5** und **L6** und deren Zinkkomplexen **K5a**, **K6a**, **K5b** und **K6b**. Insgesamt zeigt sich der Trend, dass die Banden in den Spektren der Komplexe etwas höhere Extinktionskoeffizienten aufweisen als bei den freien Liganden. Die Absorptionseigenschaften von Guanidin-Chinolin-Hybridliganden werden demnach durch die Komplexbildung mit Zink beeinflusst.

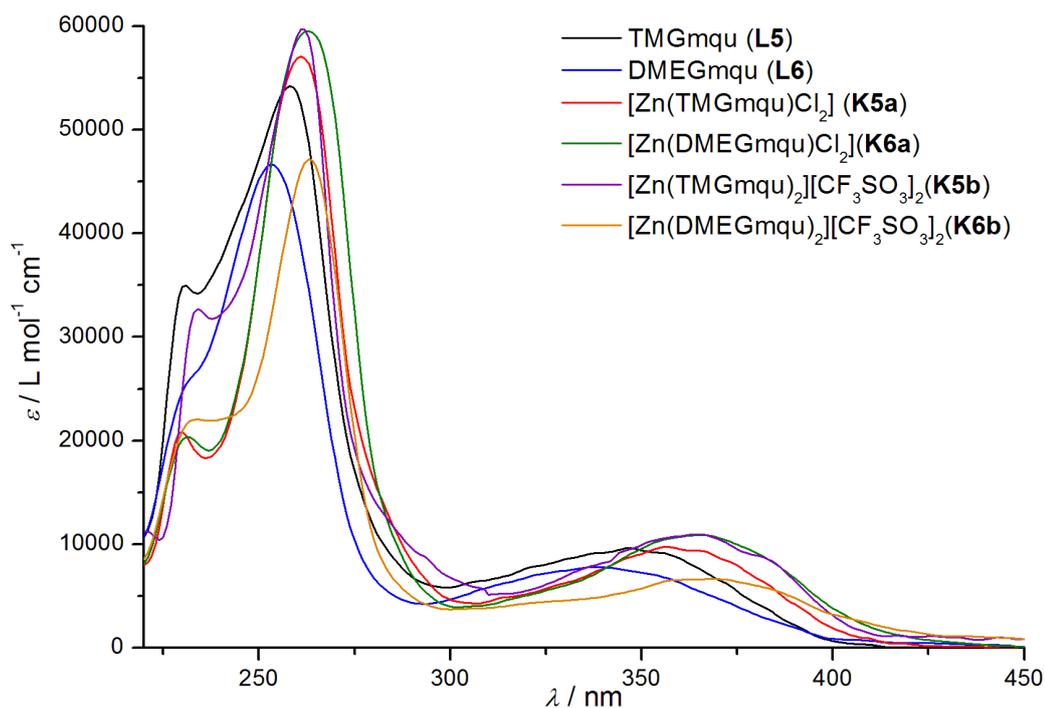

 Abbildung 6.17: UV/Vis-Spektren der Liganden **L5** und **L6** und der Komplexe **K5a**, **K6a**, **K5b** und **K6b** in CH_2Cl_2 .

Tabelle 6.9: Wellenlängen und Extinktionskoeffizienten der Banden im UV/Vis-Spektrum der Guanidin-Chinolin-Zinkkomplexe.

Verbindung		Bande 1		Bande 2	
		λ (nm)	ϵ ($\text{L}\cdot\text{mol}\cdot\text{cm}^{-1}$)	λ (nm)	ϵ ($\text{L}\cdot\text{mol}\cdot\text{cm}^{-1}$)
K1a	$[\text{Zn}(\text{TMGqu})\text{Cl}_2]$	261	45900	375	7100
K1b	$[\text{Zn}(\text{TMGqu})_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)][\text{CF}_3\text{SO}_3]$	257	58200	369	9500
K2a	$[\text{Zn}(\text{DMEGqu})\text{Cl}_2]$	262	41300	371	6100
K2b	$[\text{Zn}(\text{DMEGqu})_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)][\text{CF}_3\text{SO}_3]$	260	44000	374	6100
K5a	$[\text{Zn}(\text{TMGMqu})\text{Cl}_2]$	261	56800	361	9600
K5b	$[\text{Zn}(\text{TMGMqu})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$	261	59700	365	10900
K6a	$[\text{Zn}(\text{DMEGMqu})\text{Cl}_2]$	263	59500	366	10900
K6b	$[\text{Zn}(\text{DMEGMqu})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$	263	47100	369	6600
K7a	$[\text{Zn}(\text{TMGipqu})\text{Cl}_2]$	261	56700	360	9600
K8a	$[\text{Zn}(\text{DMEGipqu})\text{Cl}_2]$	263	59800	362	10500
K8b	$[\text{Zn}(\text{DMEGipqu})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$	263	55300	362	7100
K9a	$[\text{Zn}(\text{TMGtbqu})\text{Cl}_2]$	262	56500	357	9200
K11a	$[\text{Zn}(\text{TMG4ipqu})\text{Cl}_2]$	257	45800	359	10700
K11b	$[\text{Zn}(\text{TMG4ipqu})_2(\text{BF}_4)][\text{BF}_4]$	256	44700	366	9200
K12a	$[\text{Zn}(\text{TMG4,7dipqu})\text{Cl}_2]$	257	42000	356	7500
K13a	$[\text{Zn}(\text{TMG7ipqu})\text{Cl}_2]$	260	58500	359	8500

6.2.7 Aktivität in der Lactid-Polymerisation

Zinkchlorido- und Zinktriflato-Komplexe mit den nicht-substituierten Liganden TMGqu (**L1**) und DMEGqu (**L2**) wurden bereits als Katalysatoren für die ROP von Lactid untersucht.^[107,110] Die Zinkchlorido-Komplexe $[\text{Zn}(\text{TMGqu})\text{Cl}_2]$ (**K1a**) und $[\text{Zn}(\text{DMEGqu})\text{Cl}_2]$ (**K2a**) zeigen keine Katalysatoraktivität in der Schmelzpolymerisation bei 150 °C innerhalb von 48 h, während die Bis(chelat)-Komplexe $[\text{Zn}(\text{TMGqu})_2(\text{OTf})][\text{OTf}]$ (**K1b**) und $[\text{Zn}(\text{DMEGqu})_2(\text{OTf})][\text{OTf}]$ (**K2b**) sehr aktiv sind (93% Umsatz in 24 h) und dabei sehr hohe Molmassen (M_w) von 162000 (**K1b**) bzw. 155000 (**K2b**) liefern (s. Kapitel 4). Das bei der Polymerisation von *rac*-Lactid erhaltene Polylactid ist dabei vollständig ataktisch ($P_r = 0.50$). Die hier untersuchten Bis(chelat)-Komplexe sollten daher ebenfalls ein hohes Potential als aktive Katalysatoren aufweisen. Außerdem kann anhand der Kristallstrukturen dieser Komplexe erwartet werden, dass aufgrund der Methyl- bzw. Isopropyl-Gruppe am Chinolinring die Zugänglichkeit zum Zinkzentrum gehindert ist und daher bei der ROP ein Kettenendkontroll-Mechanismus greifen sollte, der zu stereoselektivem Einbau der Lactidmoleküle in die wachsende Kette führt.

Um den Einfluss der Substitution am Chinolinring bei Mono- und Bis(chelat)-Zinkkomplexen auf die Polymerisationsaktivität und die Stereoselektivität zu untersuchen, wurde mit den Zinkchlorido-Komplexen **K5a-K9a** und **K11a-K13a** und mit den Zinktriflato-Komplexen **K5b**, **K6b** und **K8b** unter gleichen Bedingungen polymerisiert.^[239] Die Polymerisationen wurden in der Lactidschmelze bei 150 °C bei einem Monomer:Initiator-Verhältnis $[\text{M}]/[\text{I}]$ von 500:1 durchgeführt. Weiterhin wurden exemplarisch kinetische Untersuchungen mit den Komplexen **K5a**, **K6a**, **K9a**, **K5b** und **K6b** vorgenommen, um die Reaktionsordnung des Kettenwachstums und die Geschwindigkeitskonstante k_{app} zu bestimmen. Die Ergebnisse der Polymerisationen sind in Tabelle 6.10 zusammengefasst.

6.2. Guanidin-Chinolin-Zinkkomplexe und deren Anwendung in der Lactidpolymerisation

Tabelle 6.10: Polymerisationsergebnisse mit [Zn(TMGMqu)Cl₂] (**K5a**), [Zn(DMEGMqu)Cl₂] (**K6a**), [Zn(TMGIpqu)Cl₂] (**K7a**), [Zn(TMGIpqu)Cl₂] (**K8a**), [Zn(TMGTbqu)Cl₂] (**K9a**), [Zn(TMGIpqu)Cl₂] (**K11a**), [Zn(TMGIpqu)Cl₂] (**K12a**), [Zn(TMGIpqu)Cl₂] (**K13a**), [Zn(TMGMqu)₂][CF₃SO₃]₂ (**K5b**), [Zn(DMEGMqu)₂][CF₃SO₃]₂ (**K6b**) und [Zn(DMEGIpqu)₂][CF₃SO₃]₂ (**K8b**) bei 150 °C; [M]/[I] = 500:1.

Katalysator	<i>t</i> (h)	Umsatz (%)	<i>M_w</i> (g·mol ⁻¹)	<i>PD</i>	<i>P_r</i>	<i>k_{app}</i> (s ⁻¹)
K5a	72	57	24000	1.84	0.51	3.4·10 ⁻⁶
K6a	72	57	30000	2.13	0.51	2.7·10 ⁻⁶
K7a	72	61	21000	1.57	0.50	–
K8a	72	52	18000	1.47	0.51	–
K9a	24	77	12000	2.33	0.54	1.4·10 ⁻⁵
K11a	72	21	8000	1.48	0.50	–
K12a	72	57	21000	1.63	0.50	–
K13a	72	61	28000	1.89	n.d.	–
K5b	24	89	57000	1.38	0.61	2.4·10 ⁻⁵
K6b	24	85	53000	1.34	0.60	2.1·10 ⁻⁵
K8b	24	81	40000	1.33	0.68	–

Die Chloridokomplexe **K5a–K8a** und **K11a–K13a** zeigen nur eine geringe Aktivität als Katalysatoren mit Umsätzen zwischen 21 und 61% innerhalb von einer relativ langen Reaktionszeit von 72 h. Mit dem in 2-Position des Chinolinrings *tert*-Butyl-substituierten Komplex **K9a** verläuft die Polymerisation von allen hier untersuchten Zinkchlorido-Komplexen am schnellsten ($k_{\text{app}} = 1.4 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$). Die Molmasse (M_w) des nach einer Reaktionszeit von 24 h erhaltenen Polymers (77% Umsatz) ist mit 12000 g·mol⁻¹ im Vergleich zu den übrigen Zinkchlorido-Komplexen deutlich geringer und die Polydispersität mit 2.33 höher.

Bei der Polymerisation mit den nicht-substituierten Komplexen [Zn(TMGMqu)Cl₂] (**K1a**) und [Zn(DMEGMqu)Cl₂] (**K2a**) lag im Gegensatz dazu innerhalb von 24 h überhaupt keine Aktivität in der Lactidpolymerisation vor.^[107,165] Der Komplex **K11a**, der eine Isopropylgruppe in 4-Position des Chinolinrings trägt, die sich nicht in der Koordinationssphäre des Zinkzentrums befindet, zeigt ebenfalls nur eine äußerst geringe Aktivität. Innerhalb von 72 h wurde mit diesem Komplex nur ein Umsatz von 21% und eine gewichtsmittlere Molmasse von 8000 g·mol⁻¹ erhalten.

Die übrigen Zinkchlorido-Komplexe zeigen alle eine relativ ähnliche Aktivität. In der Reaktionszeit von 72 h wurden damit Umsätze zwischen 52 und 61% und Molmassen (M_w) zwischen 18000 und 30000 g·mol⁻¹ erreicht. Bei der Polymerisation mit den in 2-Position des Chinolingerüsts mit Methyl substituierten Komplexen **K5a** und **K6a** betra-

gen die Geschwindigkeitskonstanten des Kettenwachstums $3.4 \cdot 10^{-6}$ bzw. $2.7 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. Die nach 72 h erhaltenen gewichtsmittleren Molmassen der Polymere liegen bei 24000 bzw. 30000 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Die Änderung der Guanidineinheit (TMG vs. DMEG in **K5a** und **K6a**) hat dabei keinen signifikanten Einfluss auf die Polymerisationsaktivität. Die in 2-Position mit Isopropyl substituierten Komplexe **K7a** und **K8a** polymerisieren mit einer ähnlichen Geschwindigkeit wie **K5a** und **K6a** (57% Umsatz innerhalb von 72 h), allerdings sind die Molmassen (M_w) der erhaltenen Polymere mit 21000 bzw. 18000 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ geringer. Bei der Polymerisation mit dem Komplex **K12a**, der in 4- und 7-Position des Chinolins mit Isopropyl substituiert ist, sind sowohl der Umsatz nach 72 h als auch die erhaltenen Molmassen des Polymers mit den Komplexen **K7a** und **K8a** vergleichbar. Mit dem in 7-Position substituierten Komplex **K13a** wird ein Umsatz von 61% und eine Molmasse von 28000 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ erreicht, was mit den Polymerisationsergebnissen mit **K5a** und **K6a** vergleichbar ist. Die Substitution der Komplexe in 2- und 7-Position scheint sich demnach im Vergleich zu den nicht substituierten Komplexen positiv auf die Katalysatoraktivität auszuwirken. Die Polydispersitäten mit Werten zwischen 1.5 und 2.3 deuten auf Umesterungsreaktionen hin, die häufig bei hohen Temperaturen auftreten.^[31,39,41,54]

Um den Einfluss der Katalysatorstruktur auf die Stereoselektivität der Komplexe zu untersuchen, wurde die Taktizität der erhaltenen Polymere anhand von homonuklear entkoppelter ^1H -NMR-Spektroskopie ermittelt. Aus den resultierenden Spektren kann der Wert P_r bestimmt werden (s. Kapitel 9).^[61] Ein P_r -Wert von 0.5 kennzeichnet eine ataktische Mikrostruktur, während ein Wert zwischen 0.5 und 1.0 eine heterotaktische Anreicherung anzeigt. Bei einem Wert zwischen 0 und 0.5 liegt eine Anreicherung mit isotaktischen Verknüpfungen vor. Bei den Zinkchlorido-Komplexen ist keine Stereoselektivität zu erkennen, wie die P_r -Werte um 0.50 zeigen. Lediglich bei dem *tert*-Butyl-substituierten Komplex **K9a** zeigt sich eine minimale heterotaktische Anreicherung mit einem P_r -Wert von 0.54.

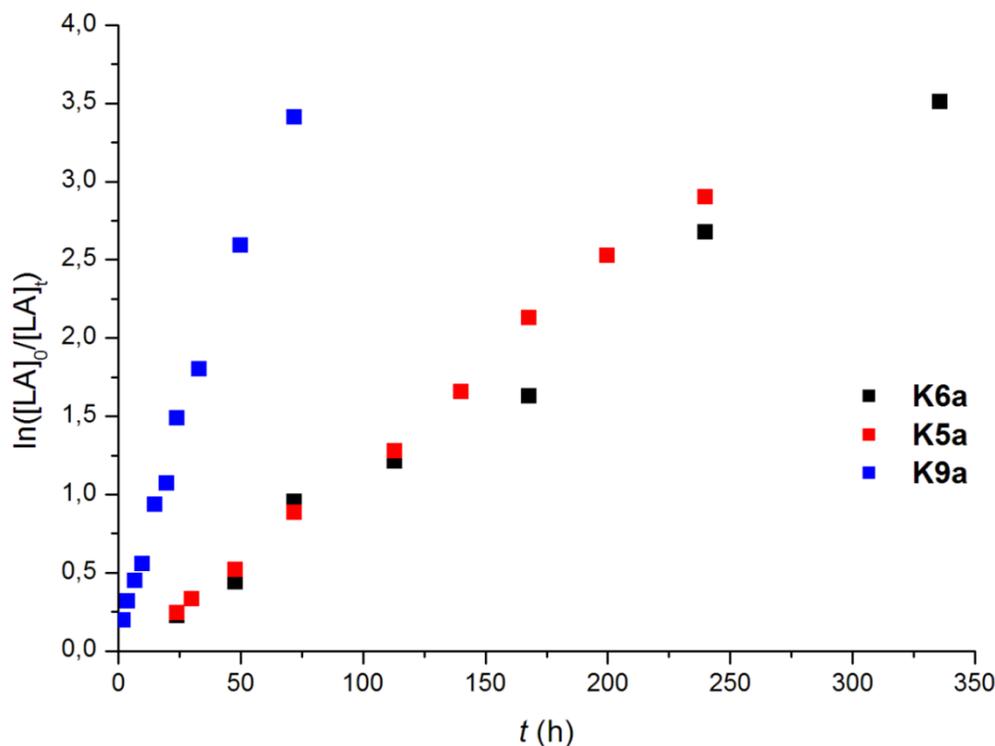


Abbildung 6.18: Auftragung von $\ln([LA]_0/[LA]_t)$ gegen t bei 150 °C für die Lactidpolymerisation mit den Komplexen $[Zn(TMGMqu)Cl_2]$ (**K5a**), $[Zn(DMEGMqu)Cl_2]$ (**K6a**) und $[Zn(TMGTbqu)Cl_2]$ (**K9a**).

Wie am linearen Verlauf der Auftragung von $\ln([LA]_0/[LA]_t)$ gegen die Zeit t zu sehen ist (Abbildung 6.18), wird für alle untersuchten Katalysatoren eine Polymerisationsreaktion erster Ordnung beobachtet, was im Einklang mit der Polymerisation nach dem Koordinations-Insertions-Mechanismus steht.

Die Bis(chelat)-Zinkkomplexe **K5b**, **K6b** und **K8b**, die alle an der 2-Position des Chinolingerings substituiert sind, weisen eine deutlich höhere Polymerisationsaktivität auf als die Chlorido-Komplexe mit hohen Werten für die Geschwindigkeitskonstante k_{app} und hohen Molmassen der erhaltenen Polymere. Auch bei den Bis(chelat)-Komplexen zeigen die kinetischen Studien, dass bei der Polymerisation ein Kettenwachstum erster Ordnung vorliegt (Abbildung 6.19). Beim Vergleich von **K5b** und **K6b** zeigt sich, dass auch bei den Bis(chelat)-Komplexen der Einfluss der Guanidineinheit auf die Aktivität gering ist. Die Polydispersität ist mit Werten zwischen 1.33 und 1.38 geringer als bei den Mono(chelat)-Komplexen. Die erhaltenen Molmassen der am Chinolingerüst methylsubstituierten Komplexe **K5b** und **K6b** sind mit 57000 und 53000 $g \cdot mol^{-1}$ deutlich geringer als bei den nicht-substituierten Systemen **K1b** und **K2b** und damit näher an den theoretisch zu erwartenden Molmassen. Mit dem isopropylsubstituierten Komplex **K8b** sind die

Molmassen mit $40000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ noch niedriger. Auch die innerhalb von 24 h erhaltenen Ausbeuten sind mit den nicht-substituierten Komplexen etwas größer.

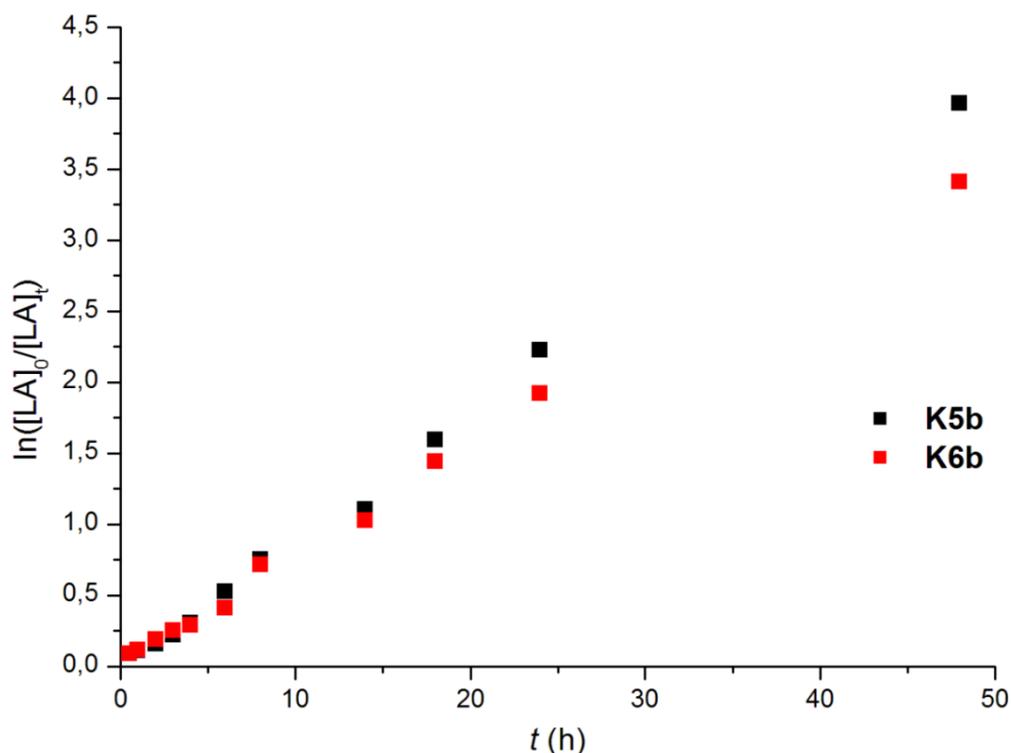


Abbildung 6.19: Auftragung von $\ln([LA]_0/[LA]_t)$ gegen t bei $150 \text{ }^\circ\text{C}$ für die Lactidpolymerisation mit den Komplexen **K5b** und **K6b**.

In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren aller hier aufgeführten Polymerisationsansätze ist zu erkennen, dass bei der Reaktion *meso*-Lactid entsteht, was bedeutet, dass eine Racemisierung stattfindet. Der *meso*-Lactid-Anteil nimmt dabei mit steigendem Umsatz annähernd linear zu (Abbildung 6.20). Bei der Polymerisation mit den Chlorido-Komplexen ist der Grad der Racemisierung deutlich höher als mit den Bis(chelat)-Komplexen. Am Ende der Polymerisation liegt der Anteil an *meso*-Lactid am gesamten Lactid mit den Bis(chelat)-Komplexen **K5b** und **K6b** bei 13-14%, während er mit den Zinkchlorido-Komplexen **K5a** und **K6a** bei 23-24% liegt und mit **K9a** sogar bei etwa 27%. Es ist anzunehmen, dass bei den hohen Temperaturen eine basenkatalysierte Enolbildung im Lactidmolekül stattfindet, wobei ein Methin-H-Atom abgespalten und auf das Carbonyl-O-Atom übertragen wird. Bei der Rückreaktion zum Keton kann sich die Konfiguration am Kohlenstoffatom ändern und somit *meso*-Lactid gebildet werden. Die Enolbildung kann durch die basischen Liganden begünstigt werden.^[240] Es ist aber auch möglich, dass eine Katalyse der Racemisierung durch Spuren von Wasser aus dem Monomer eine Rolle spielt

(vgl. Feng et al.^[241]). Es ist zu erwarten, dass racemisierte Monomereinheiten auch in das Polymer eingebaut werden.

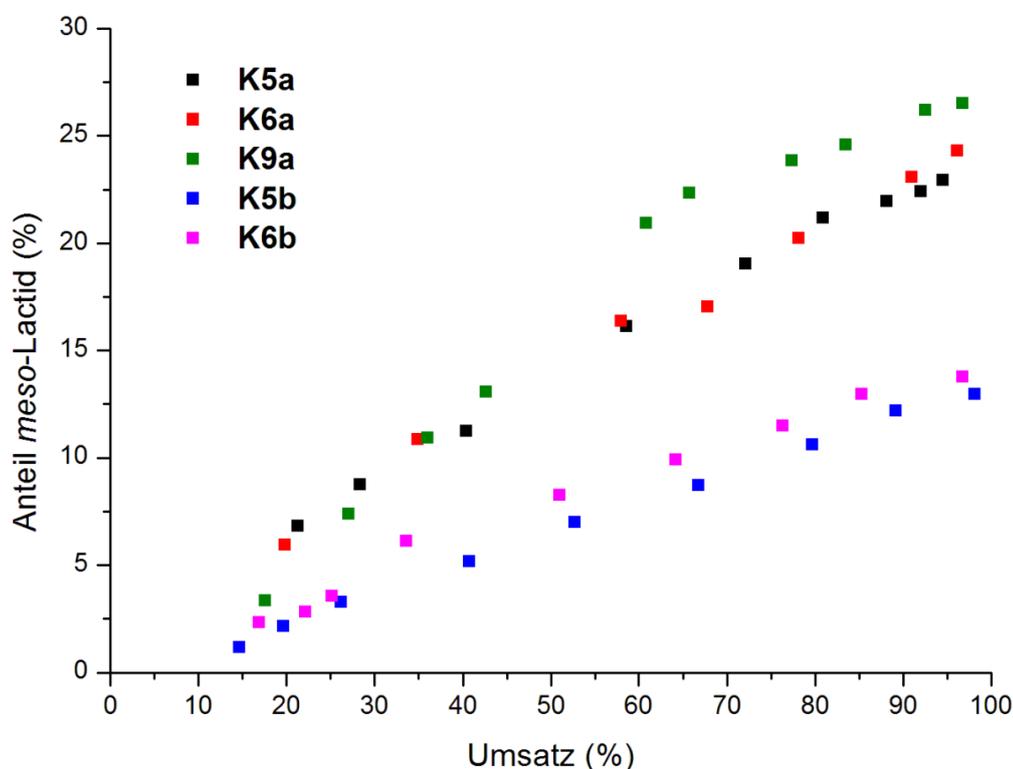


Abbildung 6.20: Entwicklung des Anteils an *meso*-Lactid am gesamten Lactid bei der Lactidpolymerisation mit den Komplexen $[\text{Zn}(\text{TMGmqu})\text{Cl}_2]$ (**K5a**), $[\text{Zn}(\text{DMEGmqu})\text{Cl}_2]$ (**K6a**), $[\text{Zn}(\text{TMGtbqu})\text{Cl}_2]$ (**K9a**), $[\text{Zn}(\text{TMGmqu})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ (**K5b**) und $[\text{Zn}(\text{DMEGmqu})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ (**K6b**).

Während die Bis(chelat)-Zinkkomplexe mit den Liganden TMGqu und DMEGqu (**K1b** und **K2b**) vollständig ataktisches PLA lieferten,^[107] wird bei dem mit **K5b** und **K6b** (in 2-Position mit Methyl-substituierter Ligand) erhaltenen PLA eine geringe Anreicherung heterotaktischer Kettenverknüpfungen beobachtet mit P_r -Werten von 0.6. Mit dem Isopropyl-substituierten Komplex **K8b** liegt der P_r -Wert mit 0.68 sogar noch höher. Es konnte damit gezeigt werden, dass der sterische Anspruch des Substituenten in 2-Position des Chinolinrings sich direkt auf die Taktizität des Polymers auswirkt. Das in Kapitel 5.1 vorgestellte Konzept der Generierung von Stereoselektivität durch sterisch anspruchsvolle Liganden konnte damit auf Zinkkomplexe mit Guanidin-Chinolin-Hybridliganden übertragen werden. Größere Substituenten in der 2-Position des Chinolinrings sollten in Bis(chelat)-Zinkkomplexen zu einer weiteren Erhöhung des heterotaktischen Anteils im PLA führen. Allerdings ist die Synthese solcher Bis(chelat)-Komplexe bisher nicht gelungen.

6.3. Zusammenfassung

Die Intraguanidinverdrillung von Zinkchlorido-Komplexen mit Guanidin-Pyridin- und Guanidin-Chinolin-Liganden, die verschiedene Guanidineinheiten enthalten, wurde betrachtet. Dabei zeigt sich, dass die Verdrillung in Komplexen mit verbrückenden Guanidineinheiten (DMEG, DMPG) deutlich geringer ist als bei nicht verbrückten Guanidineinheiten, was auf die eingeschränkte Flexibilität der Brückeneinheiten zurückzuführen ist. Weiterhin ist zu beobachten, dass die Intraguanidinverdrillung bei Chinolinkomplexen geringer ausfällt als bei den korrespondierenden Pyridinkomplexen mit gleicher Guanidineinheit.^[107,108] Am Beispiel von Komplexen mit den Liganden TEGqu und TEGpy, die eine besonders hohe Intraguanidinverdrillung aufweisen, wurde eine theoretische Untersuchung von Rotationskonformeren der Tetraethylguanidin-Einheit durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass das experimentell beobachtete Konformer die niedrigste Energie und gleichzeitig den niedrigsten Grad der Intraguanidinverdrillung aufweist. Weiterhin besteht der Trend, dass die Energie der verschiedenen Konformere mit steigender Intraguanidinverdrillung zunimmt. Dies führt zu der Folgerung, dass die Delokalisierung des Guanidinsystems energetisch günstig ist und deshalb so weit wie möglich aufrecht erhalten bleibt und dieser Effekt der sterischen Abstoßung der Amineinheiten entgegen gerichtet ist. Der Trend, dass die Zn–N_{imin}-Bindungslänge mit einer steigenden Intraguanidinverdrillung zunimmt, trägt zu der Annahme bei, dass die Donorstärke der Guanidinliganden durch die Verdrillung leicht abnimmt.

Die Guanidin-Chinolin-Hybridliganden TMGqu und DMEGqu wurden durch Substitution mit verschiedenen sterisch anspruchsvollen Alkylgruppen am Chinolinring modifiziert. Mit den Liganden wurden durch Umsetzung mit Zinksalzen Zinkchlorido-Mono(chelat)-Komplexe und Bis(chelat)-Zinkkomplexe erhalten und mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert. Bei den Zinkchlorido-Komplexen zeigt sich, dass der Einfluss der Substitution am Chinolinring auf die Struktur im Festkörper nur gering ist, da die Komplexe eine sehr ähnliche Koordinationsumgebung am Zink aufweisen. Einzig bei dem in 2-Position des Chinolingerüsts mit *tert*-Butyl substituierten Komplex **K9a** ist eine Verlängerung der Zn–N_{qu}-Bindung infolge der sterischen Abstoßung zu beobachten. Bei den Kristallstrukturen der Bis(chelat)-Komplexe zeigt sich, dass die sterische Abschirmung durch die Substitution mit Methyl oder Isopropyl in 2-Position des Chinolingerüsts die zusätzliche Koordination eines Triflatanions an das Zinkzentrum verhindert, die in Bis(chelat)-Zinkkomplexen mit den Liganden TMGqu und DMEGqu, die

am Chinolinring nicht substituiert sind, beobachtet wurde. Bei Substitution in 4-Position des Chinolins koordiniert eines der BF_4 -Anionen an das Zink. Quantenchemische Gasphasenrechnungen bestätigen die im Festkörper beobachteten Strukturmerkmale, so dass ausgeschlossen werden kann, dass Packungseffekte zu den im Festkörper beobachteten Auffälligkeiten führen.

Aufgrund der bekannten Aktivität von Zinkkomplexen mit nicht-substituierten Guanidin-Chinolin-Hybridliganden in der Ringöffnungspolymerisation von Lactid wurden die erhaltenen Zinkkomplexe ebenfalls als ROP-Katalysatoren untersucht. Die Robustheit gegenüber Luft und Feuchtigkeit macht diese Systeme zu wertvollen Katalysatoren, die auch unter industriellen Bedingungen (hohe Temperaturen, nicht aufgereinigtes Lactid) eingesetzt werden können. Es zeigte sich, dass die Substitution des Chinolingerüsts bedeutenden Einfluss auf die Polymerisationsgeschwindigkeit, die Molekulargewichtsverteilung und auch die Taktizität des resultierenden Polymers aufweist. Anhand von Polymerisationskinetiken konnte gezeigt werden, dass das Kettenwachstum einer Reaktion erster Ordnung folgt, was im Einklang mit dem Vorliegen des Koordinations-Insertions-Mechanismus steht.

Während die Zinkchlorido-Komplexe mit nicht-substituierten Liganden nahezu inaktiv sind, zeigen die in 2-Position des Chinolin mit Methyl oder Isopropyl substituierten Komplexe (**K5a–K8a**) eine geringe Aktivität und der mit *tert*-Butyl in gleicher Position substituierte Komplex **K9a** eine moderate Aktivität. Bei der Substitution mit Isopropyl-Gruppen in anderen Positionen wird ebenfalls eine geringe ROP-Aktivität beobachtet. Die Verwendung von in 2-Position des Chinolins mit einer Methyl- oder Isopropyl-Einheit substituierten Bis(chelat)-Komplexen (**K5b**, **K6b**, **K8b**) zeigt, dass Variationen an dieser Position einen entscheidenden Einfluss auf die Katalysatoraktivität und auch auf die Stereoselektivität haben. Mit diesen Komplexen konnte heterotaktisch angereichertes PLA mit Molmassen zwischen 40000 und 57000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ erhalten werden. Der Komplex **K8b** mit der sterisch anspruchsvolleren Isopropyl-Einheit erwirkt dabei einen höheren Anteil heterotaktischer Verknüpfungen im PLA ($P_r = 0.68$) als die Komplexe **K5b** und **K6b** mit einer Methyl-Einheit in gleicher Position ($P_r = 0.60 - 0.61$). Es konnte dadurch erfolgreich gezeigt werden, dass durch Einführung sterisch anspruchsvoller Einheiten in der Nähe des katalytisch aktiven Zentrums bei Guanidin-Chinolin-Zinkkomplexen gezielt Einfluss auf die Stereoselektivität des Katalysatorkomplexes genommen werden kann. Dadurch ist es gelungen, die Vorteile von Bis(chelat)-Zinkkomplexen mit Guanidin-Chinolin-Hybridliganden (wie hohe Aktivität in der ROP und Robustheit gegenüber Luft

und Feuchtigkeit) um die Möglichkeit zu erweitern, Einfluss auf die Taktizität und damit auf die physikalischen und mechanischen Eigenschaften des resultierenden Polymers zu nehmen.

7. Ringöffnungspolymerisation von Lactid mit Zinkkomplexen aromatischer und aliphatischer Guanidinliganden

Nach den in Kapitel 6 vorgestellten Guanidin-Chinolin-Hybridliganden werden in diesem Kapitel Beispiele für aromatische Bis(guanidin)-Liganden, weitere aromatische Hybridguanidin-Liganden und aliphatische Hybridguanidinliganden vorgestellt und die Aktivität von Zinkkomplexen mit diesen Liganden als Katalysatoren in der Ringöffnungspolymerisation von Lactid vergleichend betrachtet.

7.1. Untersuchung weiterer aromatischer Guanidinliganden für ROP-aktive Zinkkomplexe

Außer für die bereits vorgestellten Guanidin-Chinolin- und Guanidin-Pyridin-Hybridliganden wurde auch das Potential weiterer aromatischer Guanidinliganden für katalytisch aktive Zinkkomplexe untersucht. Die beiden Bis(guanidin)-Liganden TMG_{2b} und DMEG_{2b} wurden aufgrund ihrer strukturellen Ähnlichkeit zu den bereits für die Lactidpolymerisation erfolgreich verwendeten Guanidin-Chinolin-Hybridliganden und den Bis(guanidin)-Liganden TMG_{2e} und DMEG_{2e} ausgewählt.^[105,107,201] Weiterhin wurden die Liganden TMGepy und DMEGepy betrachtet, die sich von den (ebenfalls in der ROP aktiven) Liganden TMGpy und DMEGpy durch eine um eine CH₂-Einheit größere Brückeneinheit zwischen Guanidin- und Pyridinfunktion unterscheiden.^[107]

7.1.1 Ergebnisse und Diskussion

7.1.1.1 Ligandensynthese

Die literaturbekannten Liganden TMG₂b (**L20**),^[154] DMEG₂b (**L21**),^[155] TMGepy (**L22**)^[157,158] und DMEGepy (**L23**)^[157,158] wurden durch die Kondensationsreaktion der entsprechenden kommerziell erhältlichen Amine mit einem Vilsmeiersalz synthetisiert (s. Kapitel 3).^[128,153] Eine Übersicht über die verwendeten aromatischen Guanidinliganden ist in Abbildung 7.1 gegeben.

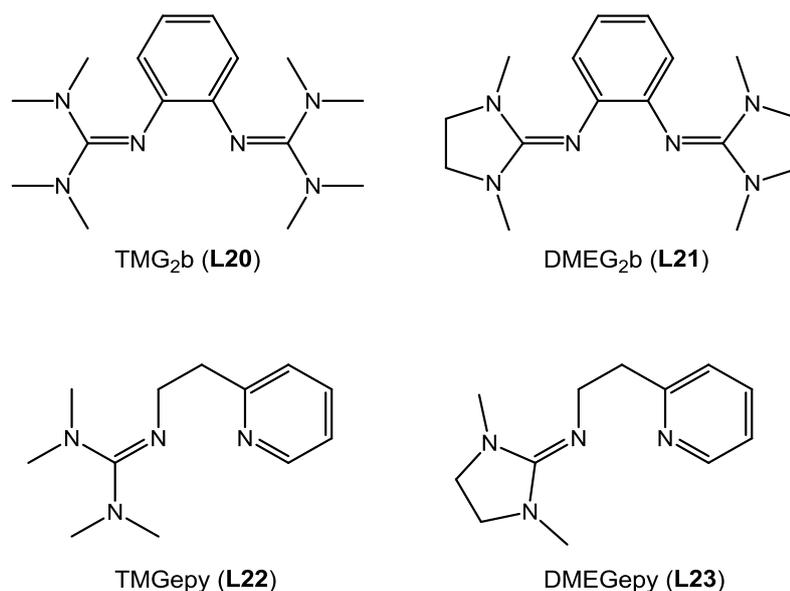


Abbildung 7.1: Übersicht über die aromatischen Guanidinliganden **L20** – **L23**.

Die Liganden wurden in guten Ausbeuten (83 – 93%) als orangefarbene Öle (**L21** - **L23**) bzw. hellbrauner Feststoff (**L20**) erhalten und mittels ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie charakterisiert.

7.1.1.2 Synthese und Charakterisierung von Zinkkomplexen

Die Darstellung von Zinkkomplexen erfolgte durch die Umsetzung der Guanidinliganden mit Zink(II)salzen in absolutierten, aprotischen Lösungsmitteln (MeCN, THF, CH₂Cl₂). Durch Eindiffundieren von Diethylether oder Umkristallisieren in MeCN/THF entstanden für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle (Tabelle 7.1). Die Umsetzung mit ZnCl₂ führte mit allen Liganden zu der Bildung von Mono(chelat)-

Zinkchlorido-Komplexen. Durch die Umsetzung der Liganden **L20** und **L21** mit Zink(II)-triflat konnten dikationische Bis(chelat)-Zinkkomplexe erhalten werden.

Tabelle 7.1: Überblick über synthetisierte Zinkkomplexe mit den Liganden **L20–L23**.

Liganden		Zinkchlorido-Komplexe		Bis(chelat)-Zinkkomplexe
TMG ₂ b	(L20)	[Zn(TMGe ₂ b)Cl ₂]	(K20a)	[Zn(TMGe ₂ b) ₂][OTf] ₂ (K20b)
DMEG ₂ b	(L21)	[Zn(DMEG ₂ b)Cl ₂] MeCN	(K21a) ·MeCN ^b	[Zn(DMEG ₂ b) ₂][OTf] ₂ (K21b)
TMGepy	(L22)	[Zn(TMGe ₂ py)Cl ₂]	(K22a)	– ^a
DMEGepy	(L23)	[Zn(DMEGe ₂ py)Cl ₂]	(K23a)	– ^a

^a Diese Komplexe konnten bisher nicht isoliert und charakterisiert werden; ^b Der Komplex **K21a**·MeCN wurde von Himmel et al. bereits synthetisiert und charakterisiert.^[135]

Alle Zinkkomplexe wurden mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse, IR-, ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie, ESI-Massenspektrometrie und Elementaranalyse charakterisiert. Die Bildung der Zinkkomplexe ist sowohl in den IR-Spektren wie auch in den NMR-Spektren anhand einer Verschiebung der Signale im Vergleich zum freien Liganden zu erkennen. Die ESI-Massenspektren der Zinkchlorido-Komplexe **K20a** und **K21a** zeigen jeweils ein Signal für $m/z = [M - Cl]^+$ (< 5%) mit dem erwarteten Isotopenmuster, während dieses Signal für die epy-Komplexe **K22a** und **K23a** nicht beobachtet wird. Bei den Zinkchlorido-Komplexen ist jeweils das Signal für den protonierten Liganden $[L + H]^+$ das intensivste Signal (100%). Die ESI-Spektren der beiden Triflat-Komplexe **K20b** und **K21b** weisen ein Massesignal m/z für den Komplex mit nur einem Triflatgegenion $[M - OTf]^+$ (4 – 5%) auf. Das intensivste Signal (100%) kann jeweils dem kationischen Komplex $[M - 2 OTf]^{++}$ zugeordnet werden.

7.1.1.3 Molekülstrukturen der Zinkchlorido-Komplexe

Die Umsetzung mit ZnCl₂ führte zur Bildung der Mono(chelat)-Komplexe **K20a–K23a** (Abbildung 7.2), die mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse strukturell charakterisiert werden konnten. Der Komplex **K21a**·MeCN ist im Rahmen von Kristallisationsstudien von Himmel et al. bereits bekannt und kristallographisch charakterisiert worden (CCDC-769712).^[135] Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Strukturen sind in Tabelle 7.1 aufgeführt.

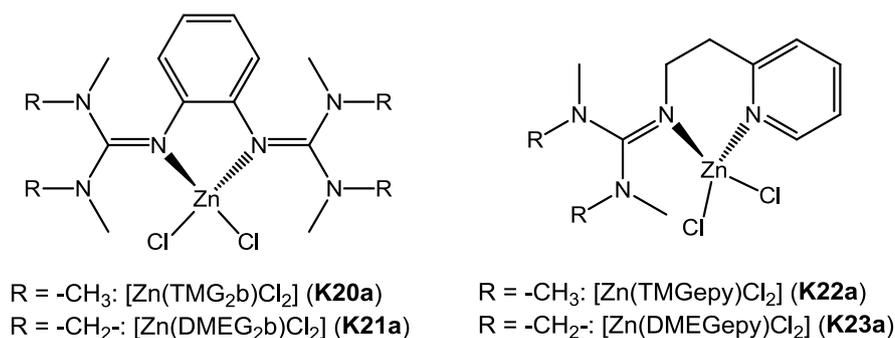


Abbildung 7.2: Zinkchlorido-Komplexe **K20a–K23a**.

Der Komplex [Zn(TMGe₂b)Cl₂] (**K20a**, Abbildung 7.3) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Das Zinkatom ist durch zwei Chloridoliganden und die beiden Imin-Stickstoffatome des Liganden leicht verzerrt tetraedrisch umgeben ($\tau_4 = 0.98$).^[232] Der Winkel zwischen der ZnCl₂- und ZnN₂-Ebene beträgt dabei 84.1(1)°. Die Zn-N_{imin}-Abstände liegen bei 2.047(2) Å und 2.025(2) Å und sind damit signifikant unterschiedlich. Der Bisswinkel des Liganden hat einen Wert von 82.8(1)°, was zu der Verzerrung der tetraedrischen Koordinationssphäre führt. Der sterische Anspruch der beiden Guanidin-C(NMe₂)₂-Einheiten führt zu Winkeln von 33.9(1) und 44.1(1)° zwischen der ZnN₂-Ebene und den C_{gua}N₃-Ebenen. Die mittlere Verdrillung innerhalb der Guanidineinheiten (beschrieben durch den Winkel zwischen den C_{gua}N₃- und den benachbarten N_{amin}C₃-Ebenen) beträgt 29.2° bzw. 32.5°. Diese Werte liegen im normalen Bereich für Zinkkomplexe mit TMG-Liganden.^[105,107-110,164,201] Die Strukturparameter ρ liegen bei 0.97 und 0.98, was für eine moderate elektronische Delokalisierung innerhalb der Guanidineinheit spricht.

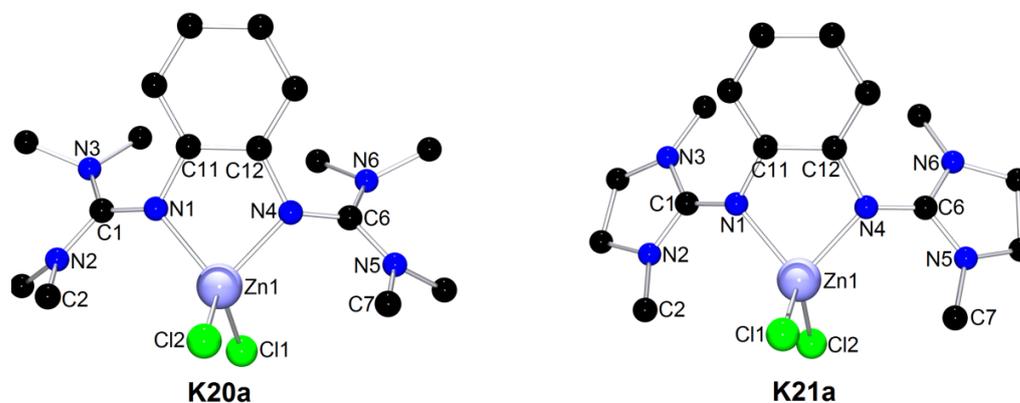


Abbildung 7.3: Molekülstrukturen der Komplexe [Zn(TMGe₂b)Cl₂] (**K20a**) und [Zn(DMEGe₂b)Cl₂] (**K21a**) in der Kristallstruktur von [Zn(DMEGe₂b)Cl₂]·MeCN (vgl. [135]) (Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgeklammert).

Der Komplex $[\text{Zn}(\text{DMEG}_2\text{b})\text{Cl}_2] \cdot \text{MeCN}$ (**K21a**·MeCN, Abbildung 7.3) wurde bereits von Himmel et al. kristallisiert und die Kristallstruktur veröffentlicht (CCDC-769712).^[135] Bindungslängen und -winkel konnten allerdings aus der in der CSD hinterlegten Kristallographie-Datei nicht extrahiert werden und wurden auch im Rahmen der von Himmel et al. durchgeführten Studie nicht diskutiert, weshalb im Folgenden die Werte aus der selbst synthetisierten und kristallographisch charakterisierten Verbindung diskutiert werden. **K21a**·MeCN kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Das Zinkatom ist verzerrt tetraedrisch umgeben mit einem τ_4 -Wert von 0.91 und einem Winkel zwischen der ZnN_2 - und der ZnCl_2 -Koordinations Ebene von $88.0(1)^\circ$. Auch hier sind die beiden $\text{Zn}-\text{N}_{\text{imin}}$ -Bindungslängen mit $2.025(2)$ und $2.041(2)$ Å signifikant unterschiedlich. Der Bisswinkel des Liganden beträgt $82.4(1)^\circ$, was zu der Verzerrung der tetraedrischen Koordinationssphäre führt. Der sterische Anspruch der beiden Guanidin- $\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ -Einheiten führt zu Winkeln von $33.9(1)$ und $44.1(1)^\circ$ zwischen der ZnN_2 -Ebene und den $\text{C}_{\text{gua}}\text{N}_3$ -Ebenen. Die Ethylenbrücken der DMEG-Einheiten führen zu einer relativ kleinen Intraguanidinverdrillung ($\text{C}_{\text{gua}}\text{N}_3/\text{N}_{\text{amin}}\text{C}_3 = 8.9$ bzw. 10.4°), die im normalen Bereich für Zinkkomplexe mit DMEG-Liganden liegt.^[105,107-110,164,201] Die Strukturparameter ρ liegen bei 0.98, was für eine moderate elektronische Delokalisierung innerhalb der Guanidineinheit spricht.

Die Festkörperstrukturen der Komplexe **K20a** und **K21a** ähneln sich sehr. Der Bisswinkel der Liganden und die Koordinationssphäre des Zinkatoms sind trotz der unterschiedlichen Guanidinfunktionen ähnlich.

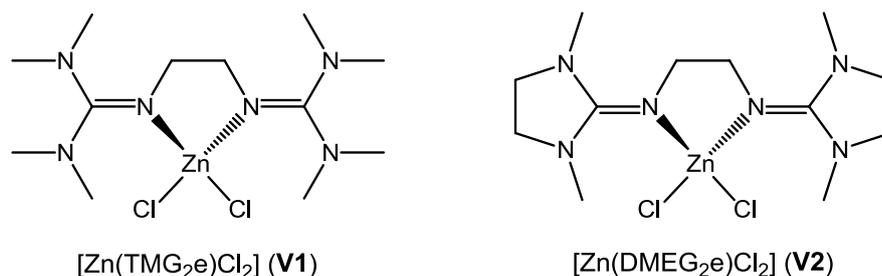


Abbildung 7.4: Vergleichskomplexe **V1** und **V2**.^[105]

Im Vergleich zu Zinkchlorido-Komplexen mit den Liganden TMG_2e und DMEG_2e (Abbildung 7.4) ist die Geometrie des heterozyklischen Fünfrings, der durch die Koordination des Liganden entsteht, unterschiedlich.^[105,165] Sowohl bei den 2b - (**K20a** und **K21a**) als auch bei den 2e -Zinkkomplexen (**V1** und **V2**) liegt eine Briefumschlagkonformation vor (Abbildung 7.5). Aufgrund des starren Benzolrückgrats der Bis(guanidin)-Liganden hebt sich das Zinkatom in den Komplexen **K20a** und **K21a** aus der Ebene,

wodurch die Briefumschlagkonformation entsteht. Die Guanidinfunktionen sind von der ZnN_2 -Ebene aus in entgegengesetzte Richtungen abgewinkelt. In den Komplexen $[\text{Zn}(\text{TMG}_{2e})\text{Cl}_2]$ (**V1**)^[105] und $[\text{Zn}(\text{DMEG}_{2e})\text{Cl}_2]$ (**V2**)^[105] dreht sich die flexible Ethylenbrückeneinheit aus der Ebene, so dass die Briefumschlagkonformation entsteht. Dadurch stehen die Guanidiningruppen von der ZnN_2 -Ebene aus gesehen in die gleiche Richtung, was dazu führt, dass diese Komplexe im Festkörper C_2 -symmetrisch sind.

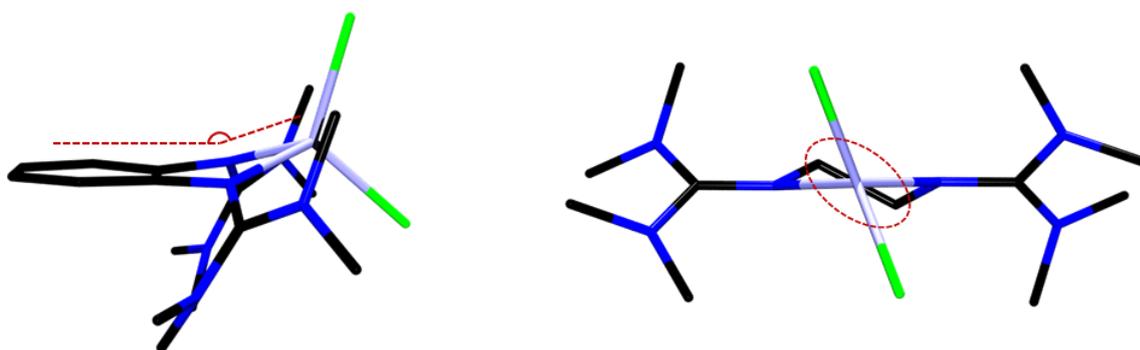


Abbildung 7.5: Darstellung der Briefumschlagkonformation des heterozyklischen Fünfrings in $[\text{Zn}(\text{TMG}_{2b})\text{Cl}_2]$ (**K20a**, links) und $[\text{Zn}(\text{TMG}_{2e})\text{Cl}_2]$ (**V1**, rechts).

Durch die flexiblere Ethylenbrücke ist der Bisswinkel der Liganden in **V1**^[105] und **V2**^[105] mit $85.0(1)$ und $86.2(1)^\circ$ etwas größer als in **K20a** und **K21a** ($82.8(1)$ und $82.4(1)^\circ$). In den Vergleichskomplexen **V1** und **V2** ist die tetraedrische Koordinationsumgebung am Zink stärker verzerrt wie sowohl an den geringeren τ_4 -Werten von 0.76 und 0.79 (z. Vgl.: 0.98 und 0.91 in **K20a** und **K21a**) als auch an den kleineren Winkeln zwischen den beiden ZnN_2 -Koordinations Ebenen von $70.6(1)^\circ$ (**V1**) und 74.5° (**V2**) (z. Vgl.: $84.1(1)$ und $88.0(1)^\circ$ in **K20a** und **K21a**) zu erkennen ist.^[105] Dies ist wahrscheinlich auf die sterische Abstoßung zwischen den Methylgruppen der Guanidineinheiten und den Chloratomen zurückzuführen, die sich in diesen Molekülen räumlich deutlich näher sind als in den Vergleichskomplexen. Ein weiterer Unterschied zwischen den Komplexen **K20a** und **K21a** und den Vergleichskomplexen **V1** und **V2** liegt in den $\text{Zn-N}_{\text{imin}}$ -Bindungslängen. Aufgrund der C_2 -Symmetrie sind beide $\text{Zn-N}_{\text{imin}}$ -Bindungslängen in **V1** und **V2** gleich, während in **K20a** und **K21a** die Bindungslängen signifikant unterschiedlich sind. Weiterhin ist die elektronische Delokalisierung innerhalb der Guanidineinheit in den Vergleichskomplexen **V1** und **V2** etwas weniger ausgeprägt (ρ -Werte von 0.96) als in den Komplexen **K20a** und **K21a** (ρ -Werte von 0.97 bis 0.98).

Tabelle 7.2: Ausgewählte Bindungslängen (Å), Bindungs- und Ebenenwinkel (°) der Komplexe [Zn(TMGe₂b)Cl₂] (**K20a**), [Zn(DMEGe₂b)Cl₂] (**K21a**) und der Vergleichskomplexe [Zn(TMGe₂e)Cl₂] (**V1**)^[165] und [Zn(DMEGe₂e)Cl₂] (**V2**)^[105].

	K20a	K21a [*]	V1 ^[16]	V2 ^[165]
Zn–N _{imin}	2.025(2)	2.025(2)	2.042(2)	2.038(2)
	2.047(2)	2.041(2)	2.042(2)	2.038(2)
Zn–Cl	2.232(1)	2.244(1)	2.258(1)	2.260(1)
	2.239(1)	2.223(1)	2.258(1)	2.260(1)
C _{gua} –N _{imin}	1.321(2)	1.320(3)	1.309(2)	1.309(3)
	1.322(2)	1.321(3)	1.309(2)	1.309(3)
C _{gua} –N _{amin}	1.350(2)	1.344(4)	1.365(2)	1.354(3)
	1.362(2)	1.363(3)	1.366(2)	1.381(3)
	1.346(2)	1.340(3)	1.365(2)	1.354(3)
	1.356(2)	1.348(3)	1.366(2)	1.381(3)
N–Zn–N (Biss)	82.8(1)	82.4(1)	85.0(1)	86.2(1)
∠ ZnCl ₂ /ZnN ₂	84.1(1)	88.0(1)	70.6(1)	74.5(1)
∠ C _{gua} N ₃ /ZnN ₂	33.4(1)	32.7(2)	40.5(1)	22.4(1)
	44.1(1)	33.2(2)	40.5(1)	22.4(1)
∠ C _{gua} N ₃ /N _{amin} C ₃ (av.)	29.2	8.9	33.0	15.5
	32.5	10.4	33.0	15.5
Strukturparameter ρ ^a	0.97	0.98	0.96	0.96
	0.98	0.98	0.96	0.96
τ ₄ ^b	0.98	0.91	0.76	0.79

^{*} Die Struktur wurde bereits von Himmel et al. aufgeklärt (CCDC-769712).^[135] Die aufgeführten Geometrieparameter beziehen sich jedoch auf selbst synthetisierte und charakterisierte Kristalle, da auf die Werte in der Literatur kein Zugriff besteht.

^a $\rho = 2a/(b+c)$ mit $a = d(\text{C}_{\text{gua}}\text{-N}_{\text{imin}})$, b und $c = d(\text{C}_{\text{gua}}\text{-N}_{\text{amin}})$ ^[231]

^b $\tau_4 = (360^\circ - \alpha - \beta)/141^\circ$; α und $\beta =$ größte Bindungswinkel im Koordinationspolyeder^[232]

Von dem Komplex [Zn(TMGe₂py)Cl₂] (**K22a**) wurden zwei unterschiedlichen Modifikationen im Kristall erhalten (Abbildung 7.6). Die erste Modifikation **K22a₁** wurde durch Umsetzung von Ligand und ZnCl₂ in Acetonitril erhalten und kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*2₁ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle und ist δ -konfiguriert. Die zweite Modifikation **K22a₂** kristallisierte aus einem Lösungsmittelgemisch von Acetonitril, THF und Diethylether in der orthorhombischen Raumgruppe *P*2₁2₁2₁ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle und ist λ -konfiguriert.

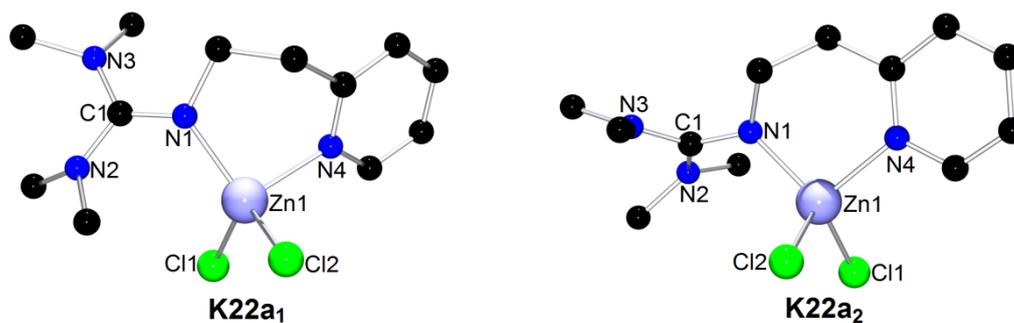


Abbildung 7.6: Molekülstrukturen von $[\text{Zn}(\text{TMGePy})\text{Cl}_2]$ in den Strukturen **K22a₁** und **K22a₂** (Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgeklammert).

Die beiden Strukturen unterscheiden sich in der Konformation der Ethylenbrücke des Liganden, was sich auf die Stellung der Guanidin- und Pyridineinheit zueinander auswirkt (Abbildung 7.7). Besonders manifestiert sich der Unterschied beim Vergleich der Winkel zwischen der ZnN_2 - und der $\text{C}_{\text{gua}}\text{N}_3$ -Ebene des Liganden. Dieser Winkel ist in **K22a₂** mit $60.2(1)^\circ$ wesentlich größer als in **K22a₁** mit $33.3(1)^\circ$.

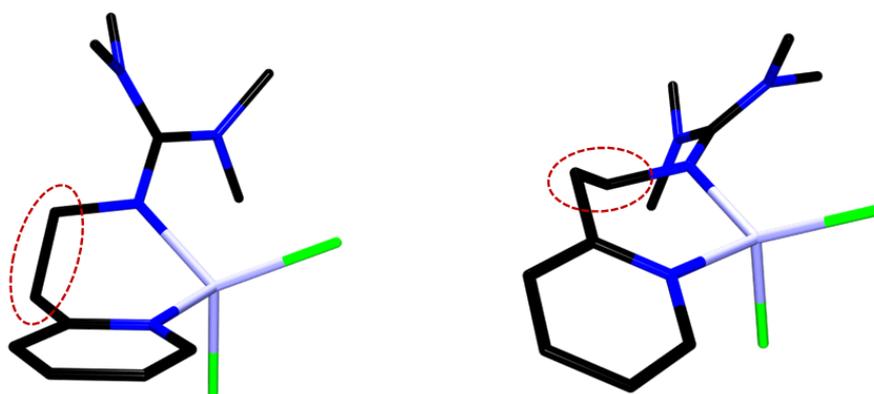


Abbildung 7.7: Darstellung der unterschiedlichen Geometrie der Ethylenbrücken in den beiden Modifikationen von $[\text{Zn}(\text{TMGePy})\text{Cl}_2]$ (links: **K22a₁**; rechts: **K22a₂**).

Das Zinkzentrum ist in beiden Fällen verzerrt tetraedrisch umgeben mit Winkeln zwischen den ZnCl_2 - und ZnN_2 -Koordinations Ebenen von $84.5(1)^\circ$ (**K22a₁**) und $89.6(1)^\circ$ (**K22a₂**) und τ_4 -Werten von 0.89 (**K22a₁**) und 0.87 (**K22a₂**). Die Bisswinkel des Liganden sind in beiden Festkörperstrukturen ähnlich ($94.4(1)^\circ$ in **K22a₁** und $97.5(1)^\circ$ in **K22a₂**). Die $\text{Zn}-\text{N}_{\text{py}}$ -Bindungslängen sind in beiden Modifikationen gleich (2.063(2) bzw. 2.072(2) Å) und größer als die $\text{Zn}-\text{N}_{\text{imin}}$ -Bindungslängen. Letztere ist in **K22a₁** (1.997(2) Å) signifikant größer als in **K22a₂** (1.976(2) Å). Die C-N-Bindungslängen innerhalb der Guanidineinheit sind in beiden Strukturen ähnlich, wobei die Imindoppelbindung mit ρ -Werten von 0.97 bzw. 0.98 moderat delokalisiert ist. Die Intraguanidinverdril-

lung liegt mit einem mittleren Winkel zwischen den $C_{\text{gua}}N_3$ - und $N_{\text{amin}}C_3$ -Ebenen von 36.5 bzw. 33.4 ° im normalen Bereich für Komplexe mit TMG-Liganden (vgl. z.B. Kapitel 6).^[105,107-110,164,201]

Der Komplex $[Zn(\text{DMEGepy})Cl_2]$ (**K23a**, Abbildung 7.8) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Das Zinkatom ist verzerrt tetraedrisch umgeben, wobei ein Winkel von 86.9(2) ° zwischen der $ZnCl_2$ - und der ZnN_2 -Ebene vorliegt ($\tau_4 = 0.91$). Der Bisswinkel des Liganden beträgt 97.3(1) °. Die $Zn-N_{\text{imin}}$ -Bindung ist auch hier mit 2.008(2) Å kürzer als die $Zn-N_{\text{py}}$ -Bindung mit 2.053(2) Å. Der Strukturparameter ρ liegt bei 0.96. Die Doppelbindung ist also mehr in der $C-N_{\text{imin}}$ -Bindung lokalisiert. Die Intraguanidinverdrillung ist durch einen mittleren Winkel von 14.7 ° zwischen $C_{\text{gua}}N_3$ - und $N_{\text{amin}}C_3$ -Ebene gekennzeichnet.

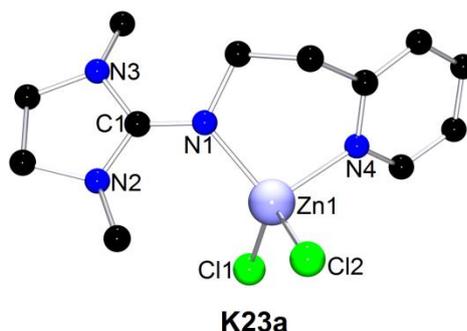
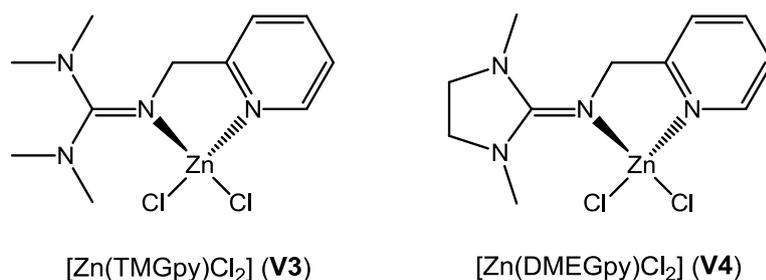


Abbildung 7.8: Molekülstruktur des Komplexes $[Zn(\text{DMEGepy})Cl_2]$ (**K23a**) (Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgeklammert).

Die Geometrie des Komplexes **K23a** ist ähnlich wie die von **K22a₁** hinsichtlich der Ausrichtung der Ethylenbrücke im Liganden. In weiteren Geometrieparametern wie $Zn-N$ -Bindungslängen, elektronischer Delokalisierung der Guanidineinheit, Bisswinkeln der Liganden und Winkel zwischen den Koordinationsebenen sind die Molekülstrukturen von **K22a₁**, **K22a₂** und **K23a** sich ähnlich. Eine Ausnahme ist dabei die $Zn-N_{\text{imin}}$ -Bindungslänge, die in **K22a₂** signifikant kleiner ist als in **K22a₁** und **K23a**.

Abbildung 7.9: Vergleichskomplexe **V3** und **V4**.^[107]

Der Vergleich mit den verwandten Komplexen $[\text{Zn}(\text{TMGPpy})\text{Cl}_2]$ (**V3**)^[107] und $[\text{Zn}(\text{DMEGPpy})\text{Cl}_2]$ (**V4**)^[107] (Abbildung 7.9) zeigt, dass aufgrund der zusätzlichen CH_2 -Einheit in der Brücke zwischen Pyridin- und Guanidineinheit in **K22a** und **K23a** der Bisswinkel der epy-Liganden größer ist. In **V3** und **V4** betragen die Bisswinkel $82.6(1)$ bzw. $83.7(1)^\circ$ ^[107] und in **K22a** und **K23a** liegen diese zwischen $94.4(1)$ und $97.5(1)^\circ$. Die Koordinationsumgebung am Zinkatom ist jedoch in den Komplexen ähnlich, mit ähnlichen Werten für die $\text{ZnCl}_2/\text{ZnN}_2$ -Ebenenwinkel und ähnlichen τ_4 -Werten. Weiterhin sind auch die Bindungsverhältnisse innerhalb der Guanidineinheiten und damit die Strukturparameter ρ bei den py- und epy-Komplexen ähnlich.

Tabelle 7.3: Ausgewählte Bindungslängen (Å), Bindungs- und Ebenenwinkel ($^\circ$) der Komplexe $[\text{Zn}(\text{TMGPpy})\text{Cl}_2]$ (**K22a₁**, **K22a₂**) und $[\text{Zn}(\text{DMEGPpy})\text{Cl}_2]$ (**K23a**) und der Vergleichskomplexe $[\text{Zn}(\text{TMGPpy})\text{Cl}_2]$ (**V3**) und $[\text{Zn}(\text{DMEGPpy})\text{Cl}_2]$ (**V4**)^[107].

	K22a₁	K22a₂	K23a	V3 ^[107]	V4 ^[107]
Zn–N _{py}	2.063(2)	2.072(2)	2.053(2)	2.065(2)	2.047(1)
Zn–N _{imin}	1.997(2)	1.976(2)	2.008(2)	2.009(2)	2.036(1)
Zn–Cl	2.206(1)	2.219(1)	2.224(1)	2.215(1)	2.237(1)
	2.235(1)	2.265(1)	2.247(1)	2.235(1)	2.243(1)
C _{gua} –N _{imin}	1.317(3)	1.326(2)	1.310(3)	1.317(2)	1.317(2)
C _{gua} –N _{amin}	1.351(3)	1.348(3)	1.353(3)	1.356(3)	1.362(2)
	1.359(3)	1.357(3)	1.371(3)	1.360(3)	1.375(2)
N–Zn–N (Biss)	94.4(1)	97.5(1)	97.3(1)	82.6(1)	83.7(1)
$\angle \text{ZnCl}_2/\text{ZnN}_2$	84.5(1)	89.6(1)	86.9(2)	85.1(1)	83.4(1)
$\angle \text{C}_{\text{gua}}\text{N}_3/\text{ZnN}_2$	33.3(1)	60.2(1)	22.3(1)	48.6(1)	18.9(1)
$\angle \text{C}_{\text{gua}}\text{N}_3/\text{N}_{\text{amin}}\text{C}_3$ (av.)	36.5	33.4	14.7	33.7	9.8
Strukturparameter ρ^a	0.97	0.98	0.96	0.97	0.96
τ_4^b	0.89	0.87	0.91	0.85	0.87

^a $\rho = 2a/(b+c)$ mit $a = d(\text{C}_{\text{gua}}-\text{N}_{\text{imin}})$, b und $c = d(\text{C}_{\text{gua}}-\text{N}_{\text{amin}})$ ^[231]^b $\tau_4 = (360^\circ - \alpha - \beta)/141^\circ$; α und $\beta =$ größte Bindungswinkel im Koordinationspolyeder^[232]

7.1.1.4 Molekülstrukturen der Bis(chelat)-Zinkkomplexe

Die Bis(chelat)-Zinkkomplexe **K20b** und **K21b** konnten durch Umsetzung der entsprechenden Bis(guanidin)-Liganden mit Zinktriflat erhalten und die Festkörperstruktur mittels Röntgenstrukturanalyse analysiert werden (Abbildung 7.10). Ausgewählte Bindungslängen und –winkel der Kristallstrukturen sind in Tabelle 7.4 zusammengefasst.

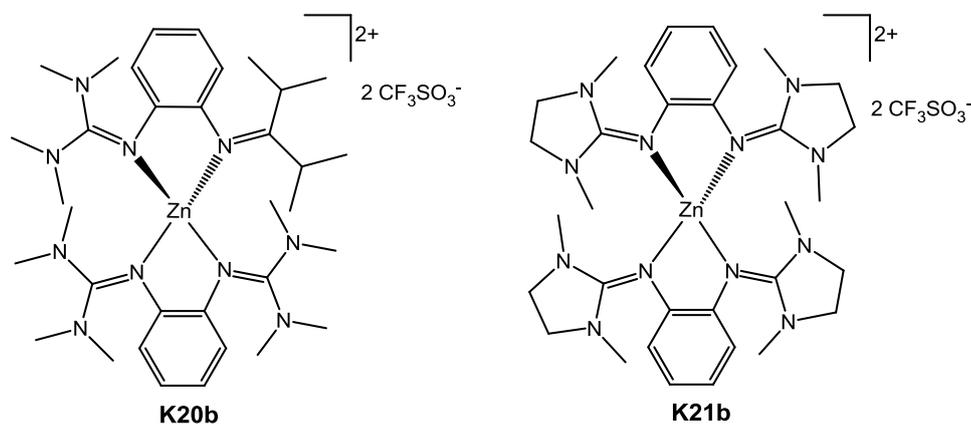


Abbildung 7.10: Bis(chelat)-Zinkkomplexe $[\text{Zn}(\text{TMG}_2\text{b})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ **K20b** und $[\text{Zn}(\text{DMEG}_2\text{b})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ **K11b**.

Der Komplex $[\text{Zn}(\text{TMG}_2\text{b})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ (**K20b**, Abbildung 7.11) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Ein fehlgeordnetes THF-Molekül und ein fehlgeordnetes MeCN-Molekül konnten dabei nicht zufriedenstellend verfeinert werden und wurden deshalb mit der SQUEEZE-Funktion des Programms PLATON behandelt.^[242,243] In der Kristallstruktur ist das Zinkatom verzerrt tetraedrisch von den beiden bidentaten Ligandenmolekülen koordiniert mit einem τ_4 -Wert von 0.76. Der Winkel zwischen den beiden ZnN_2 -Ebenen beträgt $87.7(2)^\circ$. Aufgrund der unterschiedlichen Ausrichtung der Guanidineinheiten besteht eine axiale Chiralität des Bis(chelat)-Komplexkations, wobei beide Enantiomere in der Elementarzelle enthalten sind. Die Intraguanidinverdrillung ist für alle vier Guanidineinheiten etwa gleich groß mit mittleren Winkeln zwischen $\text{C}_{\text{gua}}\text{N}_3$ - und $\text{N}_{\text{amin}}\text{C}_3$ -Ebenen zwischen 30.8 und 32.6° . Die Bisswinkel sind mit jeweils $83.5(1)^\circ$ für beide koordinierende Liganden gleich. Pro Ligand ist jeweils einer der $\text{Zn}-\text{N}_{\text{imin}}$ -Abstände signifikant kürzer (jeweils $1.993(3) \text{ \AA}$) als der andere ($2.022(3)$ bzw. $2.025(3) \text{ \AA}$). In allen Fällen ist die Doppelbindung innerhalb der Guanidineinheit mit ρ -Werten zwischen 0.98 und 0.99 gut delokalisiert.

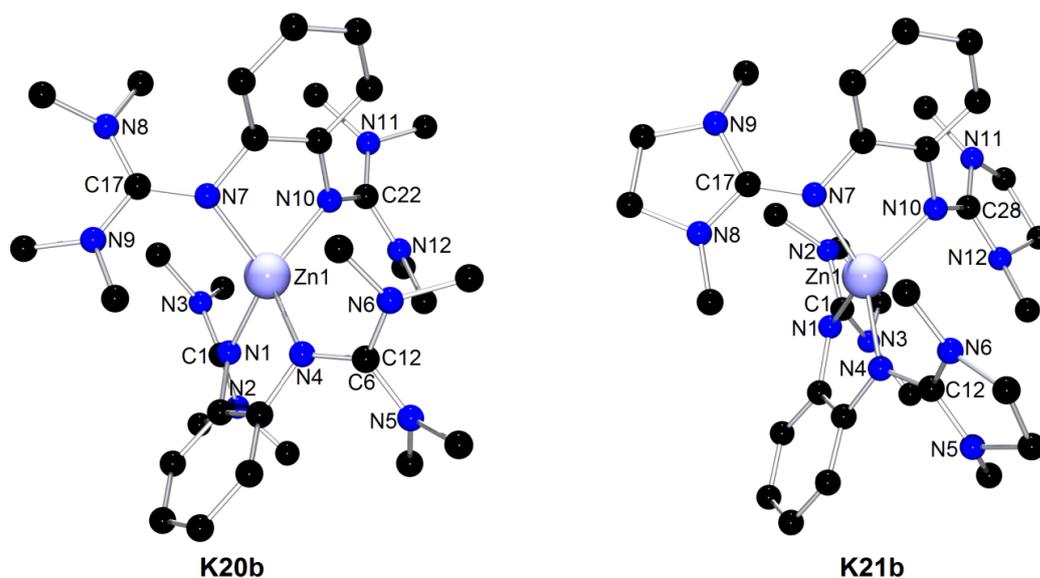


Abbildung 7.11: Molekülstrukturen der Komplex-Dikationen $[\text{Zn}(\text{TMG}_2\text{b})_2]^{2+}$ in Kristallen von $[\text{Zn}(\text{TMG}_2\text{b})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ (**K20b**) und $[\text{Zn}(\text{DMEG}_2\text{b})_2]^{2+}$ in Kristallen von $[\text{Zn}(\text{DMEG}_2\text{b})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (**K21b**) (Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgeklammert).

Der Komplex $[\text{Zn}(\text{DMEG}_2\text{b})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (**K21b**, Abbildung 7.11) kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Es ist hierbei nur ein Enantiomer des Komplexes in der Elementarzelle enthalten. Das Zinkatom ist durch die beiden zweizähligen Liganden verzerrt tetraedrisch umgeben mit einem Winkel von $87.3(1)^\circ$ zwischen den beiden ZnN_2 -Ebenen und einem τ_4 -Wert von 0.76. Die Intraguanidinverdrillung in **K21b** ist durch mittlere Winkel von $10.7 - 13.1^\circ$ zwischen $\text{C}_{\text{gua}}\text{N}_3$ - und $\text{N}_{\text{amin}}\text{C}_3$ -Ebenen gekennzeichnet. Die Bisswinkel der Liganden betragen $83.6(1)^\circ$ und $84.3(1)^\circ$. Bei den $\text{Zn}-\text{N}_{\text{imin}}$ -Bindungslängen ist jeweils eine Bindung kürzer ($1.982(3)$ bzw. $1.991(3)$ Å) und eine länger ($2.007(3)$ bzw. 2.035 Å).

Tabelle 7.4: Ausgewählte Bindungslängen (Å), Bindungs- und Ebenenwinkel (°) der Komplexe $[\text{Zn}(\text{TMG}_2\text{b})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ (**K20b**) und $[\text{Zn}(\text{DMEG}_2\text{b})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ (**K21b**) und des Vergleichskomplexes $[\text{Zn}(\text{DMEG}_2\text{e})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ (**V5**)^[105].

	K20b	K21b	V5 ^[105]
Zn–N _{imin}	1.993(3); 2.022(3)	1.982(3); 2.007(3)	1.996(3); 2.028(3)
	1.993(3); 2.025(3)	1.991(3); 2.035(3)	2.004(3); 2.021(3)
C _{gua} –N _{imin}	1.326(5); 1.331(5)	1.329(5); 1.332(5)	1.303(5); 1.307(5)
	1.321(5); 1.334(5)	1.307(5); 1.324(5)	1.315(5); 1.311(5)
C _{gua} –N _{amin}	1.337(5); 1.365(5)	1.337(5); 1.358(5)	1.372(5); 1.377(5)
	1.353(5); 1.354(5)	1.339(5); 1.362(5)	1.369(5); 1.371(5)
	1.346(5); 1.362(5)	1.344(5); 1.386(5)	1.366(5); 1.371(5)
	1.342(5); 1.346(5)	1.330(5); 1.346(5)	1.383(5); 1.360(5)
N–Zn–N (Biss)	83.5(1); 83.5(1)	84.3(1); 83.6(1)	85.2(2); 85.5(2)
∠ (ZnN ₂ , ZnN ₂)	87.7(2)	87.3(1)	53.9(2)
∠ (C _{gua} N ₃ , ZnN ₂)	32.8(1); 36.2(1)	34.6(2); 44.6(2)	34.6(3); 32.9(3)
	33.4(2); 32.2(2)	34.7(2); 41.7(2)	35.6(4); 33.2(3)
∠ (C _{gua} N ₃ , NC ₃) (av)	31.7; 32.6	10.7; 13.1	15.5; 16.3
	31.3; 30.8	10.8; 12.7	14.7; 16.1
Strukturparameter ρ ^a	0.98; 0.98	0.99; 0.99	0.95; 0.95
	0.98; 0.99	0.96; 0.99	0.96; 0.96
τ ₄ ^b	0.76	0.76	0.51

^a $\rho = 2a/(b+c)$ mit $a = d(\text{C}_{\text{gua}}\text{-N}_{\text{imin}})$, b und $c = d(\text{C}_{\text{gua}}\text{-N}_{\text{amin}})$ ^[231]

^b $\tau_4 = (360^\circ - \alpha - \beta)/141^\circ$; α und $\beta =$ größte Bindungswinkel im Koordinationspolyeder^[232]

Das Koordinationsmotiv am Zinkzentrum ist in den beiden Bis(chelat)-Komplexen ähnlich, wie sich beim Vergleich der Bindungslängen und -winkel zeigt. In beiden Komplexen koordinieren die Liganden unsymmetrisch: Die beiden Zn–N_{imin}-Bindungslängen sind jeweils signifikant unterschiedlich, wie auch bereits in den Mono(chelat)-Komplexen mit diesen Liganden beobachtet wurde. Die Bisswinkel der Liganden sind in Mono- und Bis(chelat)-Komplexen etwa gleich groß. Die Intraguanidinverdrillung ist für die Liganden in **K20b** ähnlich groß wie in dem Zinkchlorido-Komplex mit dem gleichen Liganden (**K20a**). Für **K21b** ist die Intraguanidinverdrillung etwas größer als in dem Zinkchlorido-Komplex (**K21a**), aber vergleichbar mit anderen Bis(chelat)-Komplexen mit DMEG-Liganden (vgl. z.B. Kapitel 6). Das Zn-Atom liegt bei **K20b** und **K21b** – wie auch bei den Mono(chelat)-Komplexen **K20a** und **K21a** – nicht mit dem Aromaten in einer Ebene. Die Triflatgegenionen koordinieren in den Bis(chelat)-Komplexen nicht an das Zinkzentrum. Gleiches wird bei den Bis(chelat)-Komplexen mit den Bis(guanidin)-Liganden

DMEG_{2e} und TMG_{2e} beobachtet, während mit den sterisch weniger anspruchsvollen Hybridliganden TMG_{qu} und DMEG_{qu} eines der Triflationen koordiniert.

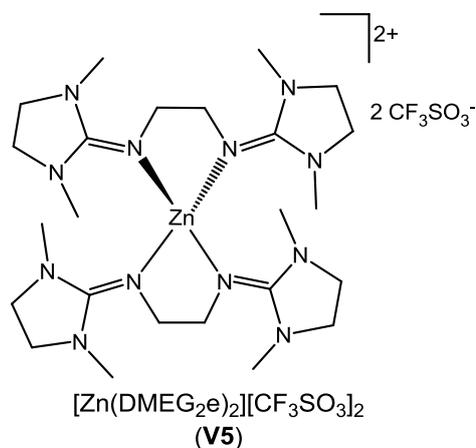


Abbildung 7.12: Vergleichskomplex **V5**.^[105]

Vergleicht man die Festkörperstrukturen von **K20b** und **K21b** mit dem literaturbekannten Komplex [Zn(DMEG_{2e})₂][CF₃SO₃]₂ (**V5**)^[105], so fällt auf, dass letzterer eine wesentlich stärker verzerrte Koordinationsgeometrie zeigt. Dies zeigt sich vor allem in dem τ_4 -Wert von 0.51, der beschreibt, dass weder eine tetraedrische noch eine quadratisch planare Koordination des Zinkatoms vorliegt. In **K20b** und **K21b** liegt hingegen eine verzerrt tetraedrische Koordination vor ($\tau_4 = 0.76$). Die starke Verzerrung ist auf den sterischen Anspruch der Guanidineinheiten, die sich in **V5** in räumlicher Nähe zueinander befinden, zurückzuführen. In **V5** koordinieren die Liganden wie auch in **K20b** und **K21b** mit zwei unterschiedlichen Zn–N_{imin}-Bindungslängen. Die Briefumschlagkonformation bei der Koordination wird in **V5** wie auch bei den Zinkchlorido-Komplexen mit den _{2e}-Liganden dadurch erreicht, dass sich die Ethylenbrücke aus der Koordinationsebene herausdreht.

7.1.1.5 Aktivität in der Lactidpolymerisation

Die Zinkchlorido-Komplexe **K20a–K23a** und die Bis(chelat)-Zinkkomplexe **K20b** und **K21b** wurden analog zu den Guanidin-Chinolin-Komplexen (Kapitel 6) auf deren Aktivität in der ROP von *rac*-Lactid untersucht. Für einige Katalysatoren wurde zusätzlich Benzylalkohol in äquimolarer Menge zum Katalysatorkomplex zugegeben, um den Einfluss eines Co-Initiators auf die Katalyse zu überprüfen. Die Ergebnisse der Polymerisationen sind in Tabelle 7.5 zusammengefasst. Weiterhin wurden die Reaktionsordnung des

Kettenwachstums und die Geschwindigkeitskonstante k_{app} anhand von kinetischen Untersuchungen exemplarisch mit den Komplexen **K20b** und **K22a** bestimmt.

Tabelle 7.5: Polymerisationsergebnisse mit [Zn(TMGe₂b)Cl₂] (**K20a**), [Zn(DMEG₂b)Cl₂] (**K21a**), [Zn(TMGe₂b)Cl₂] (**K22a**), [Zn(DMEG₂b)Cl₂] (**K23a**), [Zn(TMGe₂b)₂][CF₃SO₃]₂ (**K20b**) und [Zn(DMEG₂b)₂][CF₃SO₃]₂ (**K21b**) bei 150 °C; [M]/[I] = 500:1.

Katalysator (Co-Initiator)	t (h)	Umsatz (%)	M_n (g·mol ⁻¹)	M_w (g·mol ⁻¹)	PD	k_{app} (s ⁻¹)
K20a	48	80	7000	14000	2.09	–
K20a (BnOH)	48	68	7000	12000	1.73	–
K21a	48	67	4000	7000	1.79	–
K22a	18	87	19000	33000	1.69	$2.6 \cdot 10^{-5}$
K22a (BnOH)	18	92	17000	29000	1.75	–
K23a	16	84	23000	47000	2.01	–
K23a (BnOH)	16	72	18000	33000	1.82	–
K20b	24	73	15000	30000	2.03	$3.4 \cdot 10^{-5}$
K21b	24	94	8000	20000	2.51	–

Bei den Bis(guanidin)-Komplexen zeigt sich, dass die Bis(chelat)-Komplexe **K20b** und **K21b** eine höhere Aktivität aufweisen als die Zinkchlorido-Komplexe **K20a** und **K20b**. Um hohe Umsätze zu erreichen, werden mit den Bis(chelat)-Komplexen 24 h benötigt, während mit den Mono(chelat)-Komplexen eine doppelt so lange Polymerisationszeit notwendig ist. Auch die erhaltenen Molmassen sind mit den Bis(chelat)-Komplexen höher. Dieser Effekt wurde auch bei Komplexen mit Guanidin-Chinolin-Hybridliganden beobachtet.^[107] Allerdings ist die Polymerisationsgeschwindigkeit der hier betrachteten Bis(chelat)-Komplexe **K20b** und **K21b** wesentlich geringer als mit den Guanidin-Chinolin-Bis(chelat)-Komplexen, ebenso wie die erhaltenen PLA-Molmassen (vgl. auch Kapitel 6).^[107,239] Mit **K20b** wurden gewichtsmittlere Molmassen (M_w) von 30000 g·mol⁻¹ und mit **K21b** von 20000 g·mol⁻¹ erhalten. Die Mono(chelat)-Komplexe produzieren PLA mit 14000 (**K20a**) bzw. 7000 g·mol⁻¹ (**K21a**). Bei Mono- und Bis(chelat)-Komplexen wird also jeweils mit dem TMG-Liganden eine höhere Molmasse erhalten als mit dem DMEG-Liganden. Die Molmassen liegen sowohl für die Mono- als auch für die Bis(chelat)-Komplexe deutlich unterhalb der theoretischen Molmassen. Die Polydispersitäten der Polymere mit 2.09 mit **K20a**, 1.79 mit **K21a** und 2.03 mit **K20b** sind z.B. vergleichbar mit den Polymeren, die mit Guanidin-Pyridin- und Guanidin-Chinolin-Zinkkomplexen erhalten wurden.^[107], während mit **K21b** PLA mit einer höheren PD von 2.51 erhalten wird.

Bei der Polymerisation mit den epy-Chlorido-Komplexen **K22a** und **K23a** werden innerhalb von 16 bzw. 18 h Umsätze von 87 bzw. 84% erreicht. Dabei werden Molmassen (M_w) von 33000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (**K22a**) bzw. 47000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (**K23a**) erreicht. Verglichen mit den Mono(chelat)-Komplexen der Bis(guanidin)-Liganden (**K20a** und **K21a**) ist die Aktivität mit diesen Mono(chelat)-Komplexen deutlich höher und eher vergleichbar mit der Aktivität der Bis(chelat)-Komplexe **K20b** und **K21b**.

Bei den Polymerisationen findet auch Racemisierung statt, wie an der Entstehung von *meso*-Lactid (ersichtlich anhand der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren) zu erkennen ist. Für **K20b** und **K22a** ist die Entwicklung des *meso*-Lactidanteils mit dem Umsatz in Abbildung 7.13 gezeigt. Am Ende der Polymerisation beträgt der Anteil an *meso*-Lactid an der gesamten Monomermenge etwa 22-25% sowohl für die Zinkchlorido-Komplexe **K20a-K23a** als auch für die Zinktriflato-Komplexe **K20b** und **K21b**. Das Racemisierungsverhalten ist damit vergleichbar mit den Polymerisationen mit den in Kapitel 6 beschriebenen Zinkchlorido-Komplexen mit Guanidin-Chinolin-Liganden.

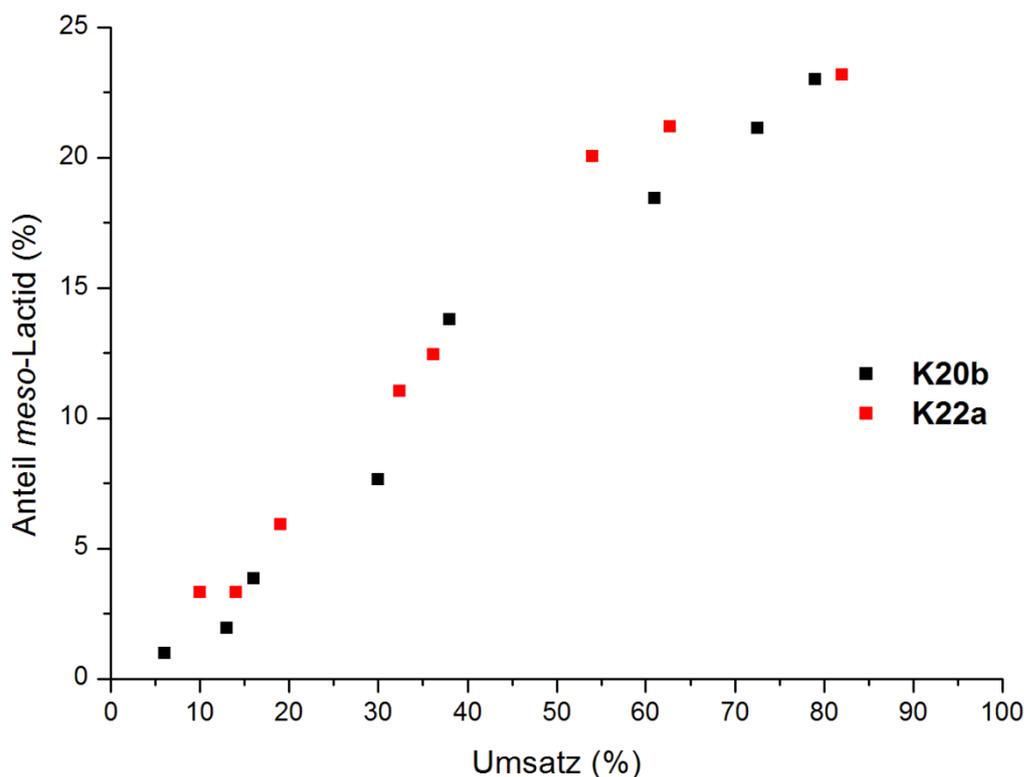


Abbildung 7.13: Entwicklung des Anteils an *meso*-Lactid am gesamten Lactid bei der Lactidpolymerisation mit den Komplexen $[\text{Zn}(\text{TMG}_2\text{b})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ (**K20b**) und $[\text{Zn}(\text{TMGepy})\text{Cl}_2]$ (**K22a**).

Die Zugabe von Benzylalkohol (in äquimolarer Menge zum Katalysator) zu den Polymerisationsansätzen mit den Zinkchlorido-Komplexen **K20a**, **K22a** und **K23a** hat in allen

untersuchten Fällen nur einen geringen Effekt auf den Umsatz und die erhaltene Molmassenverteilung. Die Katalysatoren tolerieren demnach alkoholische OH-Gruppen. Die Menge an entstehendem *meso*-Lactid wird durch den zusätzlichen Alkohol nicht beeinflusst. Der Mechanismus der Polymerisation mit ZnCl₂-Komplexen ist bisher nicht aufgeklärt. Es ist möglich, dass die Ringöffnung durch Chlorid initiiert wird oder dass Verunreinigungen durch Milchsäure oder Feuchtigkeit (OH-Gruppen) im eingesetzten Monomer als Co-Initiatoren wirken und dadurch die Ringöffnung bewirken. Dass die Zugabe von geringen Mengen Alkohol keinen nennenswerten Einfluss auf die Polymerisation zeigt, kann darauf hindeuten, dass Co-Initiierung, auch ohne den zusätzlichen Alkohol, eine Rolle bei der Polymerisation spielt. Die geringen Molmassen, die mit den Zinkchlorido-Komplexen erhalten wurden, sind ein Zeichen dafür, dass viele kürzere Ketten gebildet wurden, was ebenfalls eine Folge von Co-Initiierung sein kann.

Um weitere Hinweise auf den Polymerisationsmechanismus zu erhalten, wurden kinetische Studien exemplarisch mit **K22a** und **K20b** durchgeführt. Die kinetischen Studien zeigen, dass sowohl mit dem Mono(chelat)-Komplex **K22a** als auch mit dem Bis(chelat)-Komplex **K20b** ein Kettenwachstum erster Ordnung vorliegt, wie für einen Koordinations-Insertions-Mechanismus zu erwarten ist. Dies ist am linearen Verlauf der semilogarithmischen Auftragung von $\ln([LA]_0/[LA]_t)$ gegen die Zeit t zu erkennen (Abbildung 7.13). Die Geschwindigkeitskonstanten k_{app} liegen mit diesen beiden Komplexen in der gleichen Größenordnung ($2.6 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ für **K22a** und $3.4 \cdot 10^{-5}$ für **K20b**). Der Koordinations-Insertions-Mechanismus ist typisch für die Ringöffnungspolymerisation mit Metallkomplexen und liegt auch bei Co-Initiierung durch OH-Gruppen vor.^[214]

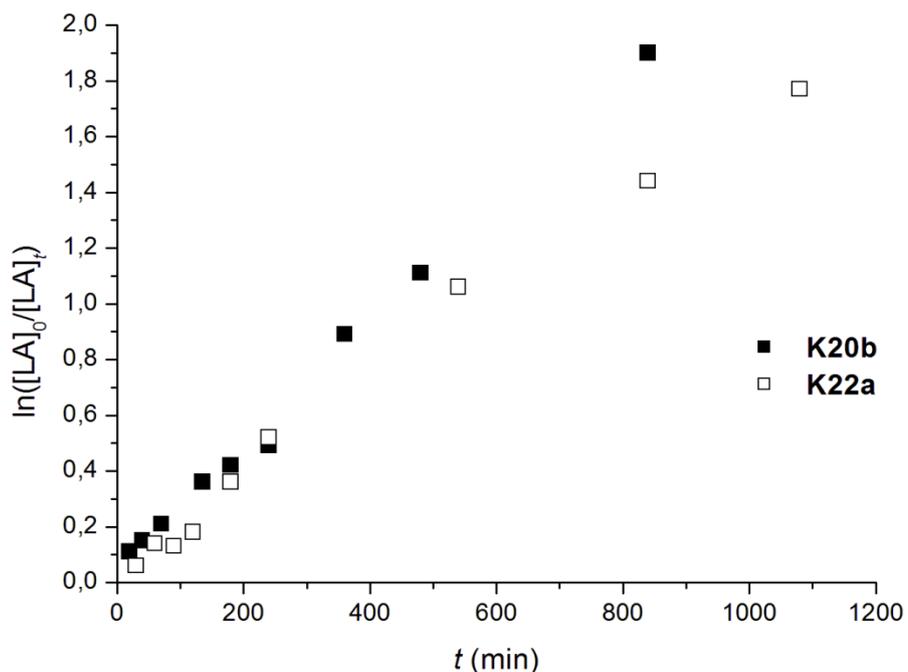


Abbildung 7.14: Auftragung von $\ln([LA]_0/[LA]_t)$ gegen t für die Lactidpolymerisation mit den Komplexen $[Zn(TMGePy)Cl_2]$ (**K22a**) und $[Zn(TMGe_2b)_2][CF_3SO_3]$ (**K20b**) bei 150 °C.

Die Auftragung der gewichtsmittleren Molmasse M_w gegen den Umsatz ergibt mit beiden Komplexen einen annähernd linearen Verlauf (Abbildung 7.15), so dass eine Kontrolle der Molmasse über den Umsatz und damit auch über die Polymerisationszeit möglich ist.

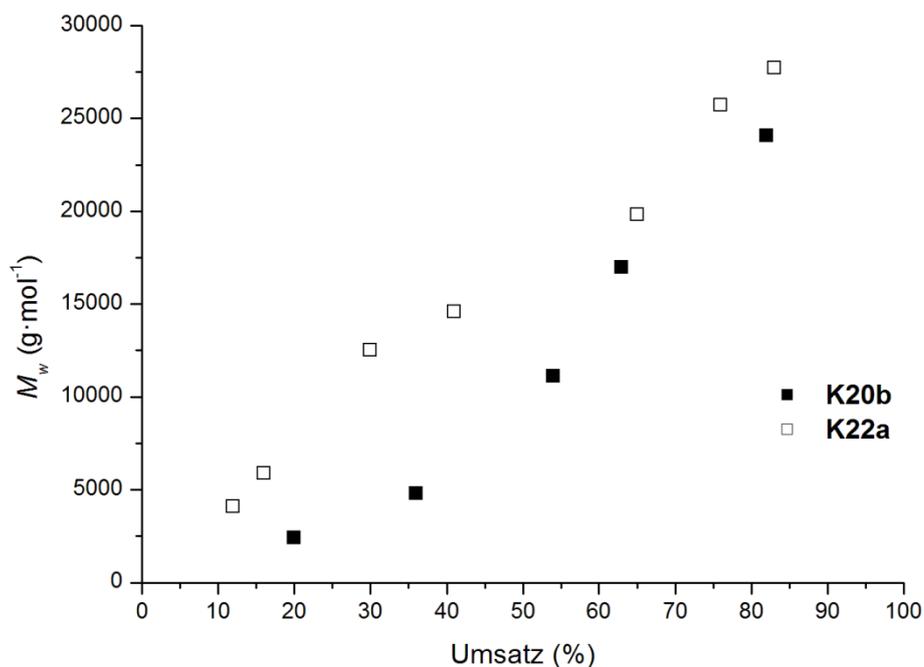


Abbildung 7.15: Auftragung von M_w gegen den Umsatz für die Lactidpolymerisation mit den Komplexen $[Zn(TMGePy)Cl_2]$ (**K22a**) und $[Zn(TMGe_2b)_2][CF_3SO_3]$ (**K20b**) bei 150 °C.

Insgesamt lässt sich sagen, dass alle hier untersuchten Komplexe die ROP von *rac*-Lactid katalysieren. Die Beobachtung einer Kinetik erster Ordnung bei der Polymerisation mit **K22a** und **K20b** und der lineare Zusammenhang zwischen Molmasse des Polymers und dem Umsatz weisen deutlich darauf hin, dass die Polymerisation nach einem Koordinations-Insertions-Mechanismus verläuft, auch wenn die erhaltenen Molmassen unter den theoretisch zu erwartenden liegen.

Die epy-Komplexe [Zn(TMGEpy)Cl₂] (**K22a**) und [Zn(DMEGEpy)Cl₂] (**K23a**) zeigen sowohl hinsichtlich der Polymerisationsgeschwindigkeiten als auch hinsichtlich der erhaltenen Molmassen eine höhere Aktivität als die Bis(guanidin)-Komplexe [Zn(TMGE₂b)Cl₂] (**K20a**) und [Zn(DMEGE₂b)Cl₂] (**K21a**). Eine ähnliche Aktivität wie die epy-Komplexe zeigen auch die verwandten Komplexe [Zn(TMGEpy)Cl₂] und [Zn(DMEGEpy)Cl₂], die anstelle der Ethylenbrücke zwischen Guanidin- und Pyridinfunktion eine Methylenbrücke aufweisen. Mit diesen Komplexen werden unter den gleichen Reaktionsbedingungen innerhalb von 24 h Umsätze von 74 bzw. 83% und Molmassen (M_w) von 44000 ([Zn(DMEGEpy)Cl₂]) bzw. 54000 g·mol⁻¹ ([Zn(TMGEpy)Cl₂]) erhalten.^[107] Das ähnliche Verhalten in der ROP ist nicht überraschend, da die Komplexe die gleichen Donorfunktionen aufweisen und auch strukturell ähnlich sind. Im Vergleich zu Zinkchlorido-Komplexen mit den weniger flexiblen Liganden TMGqu und DMEGqu ist die Aktivität der Komplexe [Zn(TMGEpy)Cl₂] (**K22a**) und [Zn(DMEGEpy)Cl₂] (**K23a**) deutlich höher. Mit den Komplexen [Zn(TMGEqu)Cl₂] und [Zn(DMEGEqu)Cl₂] konnte innerhalb von 48 h kein Polymer erhalten werden.^[107] Zinkchlorido-Komplexe mit den Bis(guanidin)-Liganden TMGE₂e und DMEGE₂e zeigen ebenfalls eine ähnliche Aktivität wie die epy-Komplexe.^[105]

Die Bis(chelat)-Komplexe [Zn(TMGE₂b)₂][CF₃SO₃]₂ (**K20b**) und [Zn(DMEGE₂b)₂][CF₃SO₃]₂ (**K21b**) polymerisieren schneller als die Mono(chelat)-Komplexe mit denselben Liganden, erzeugen allerdings niedrigere Molmassen. Im Vergleich zu anderen literaturbekannten Bis(chelat)-Komplexen, z.B. mit den Bis(guanidin)-Liganden TMGE₂b und DMEGE₂b^[105] oder mit Guanidin-Chinolin-Hybridliganden^[107] (s. auch Kapitel 6) sind die erhaltenen Molmassen deutlich niedriger, so dass die Komplexe für die industrielle Anwendung weniger gut geeignet sind.

7.1.2 Zusammenfassung

Mit den Bis(guanidin)-Liganden TMG₂b und DMEG₂b und den Guanidin-Chinolin-Hybridliganden TMGepy und DMEGepy wurden die neutralen Zinkchlorido-Komplexe [Zn(TMGe₂b)Cl₂], [Zn(DMEG₂b)Cl₂],^[135] [Zn(TMGe₂py)Cl₂] und [Zn(DMEGe₂py)Cl₂] und die Zinktriflato-Komplexe [Zn(TMGe₂b)₂][CF₃SO₃]₂ und [Zn(TMGe₂b)₂][CF₃SO₃]₂ synthetisiert oder resynthetisiert und u.a. mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert.

Alle erhaltenen Komplexe katalysieren die Ringöffnungspolymerisation von Lactid, wobei kinetische Studien auf eine kontrollierte Reaktion hindeuten, da die Polymerisation nach einer Reaktion erster Ordnung verläuft und die Molmasse linear mit dem Umsatz zunimmt. Dass es durch Verunreinigungen im Monomer zu Co-Initiierungen kommt, ist zumindest für die Zinkchlorido-Komplexe wahrscheinlich. Darauf deuten die niedrigen erhaltenen PLA-Molmassen und der nahezu unveränderte Polymerisationsverlauf bei Zugabe eines Alkohols hin.

Die epy-Komplexe zeigen auch im Vergleich zu anderen bekannten Zinkchlorido-Komplexen eine gute ROP-Aktivität.^[105,107] Mit diesen Komplexen sind sowohl die Polymerisationsgeschwindigkeit als auch die erhaltenen PLA-Molmassen mit den Komplexen der verwandten Liganden TMGpy und DMEGpy vergleichbar, während die Zinkchlorido-Komplexe mit den Liganden TMG₂b und DMEG₂b eine deutlich geringere Aktivität aufweisen. Die Aktivität der Bis(chelat)-Komplexe mit den Liganden TMG₂b und DMEG₂b ist ebenfalls deutlich geringer als die von anderen bekannten Bis(chelat)-Zinkkomplexen mit Guanidinliganden.^[105,107]

7.2. Untersuchung aliphatischer Hybrid-Guanidinliganden für ROP-aktive Zinkkomplexe

Der Einsatz von Zinkkomplexen mit aliphatischen Bis- und Tris(guanidin)-Liganden als Katalysatoren in der ROP von Lactid wurde bereits beschrieben.^[105,110,165] Es wurden dabei Zinkchlorido-Komplexe der vierzähligen Tris(guanidin)-Liganden TMG₃tren und DMEG₃tren untersucht,^[110] ebenso wie Zinkchlorido- Zinkacetato- und Zinktriflato-Komplexe der bereits erwähnten Bis(guanidin)-Liganden TMG₂e und DMEG₂e.^[105] Als erstes Beispiel für aliphatische zweizählige Hybridguanidin-Liganden in katalytisch aktiven Zinkkomplexen werden hier die Liganden TMGpyrae und DMEGpyrae einge-

setzt.^[156] Diese weisen eine Pyrrolidin-Einheit und eine Guanidineinheit auf, die über eine Ethylenbrücke miteinander verbunden sind (Abbildung 7.15).

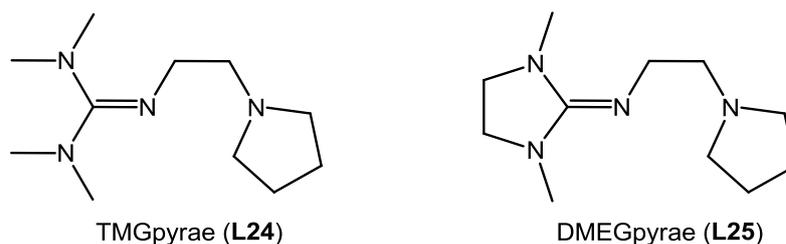


Abbildung 7.16: Die Guanidin-Pyrrolidin-Liganden TMGpyrae und DMEGpyrae.

Ähnlich wie bei den Guanidin-Chinolin und Guanidin-Pyridin-Hybridliganden wird bei diesen Liganden dabei die „harte“ Guanidinfunktion mit einer „weicheren“ N-Donoreinheit kombiniert, allerdings sind die elektronischen Eigenschaften im Vergleich zu den aromatischen Hybridguanidin-Liganden unterschiedlich und die Liganden weisen eine höhere konformative Flexibilität auf.

7.2.1 Ergebnisse und Diskussion

7.2.1.1 Ligandensynthese

Die literaturbekannten Liganden TMGpyrae (**L24**)^[156] und DMEGpyrae (**L25**)^[156] wurden durch die Kondensationsreaktion des kommerziell erhältlichen Amins 1-(2-Aminoethyl)pyrrolidin mit einem Vilsmeiersalz synthetisiert (s. Kapitel 3).^[128,153,156] Die Liganden wurden dabei in Form von orange-braunen Ölen in guten Ausbeuten von 85% (**L24**) bzw. 96% (**L25**) erhalten und mittels ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie charakterisiert.

7.2.1.2 Synthese und Charakterisierung von Zinkkomplexen

Die Zinkchlorido-Komplexe wurden durch Umsetzung der Liganden mit Zinkchlorid in absolutierten, aprotischen Lösungsmitteln (MeCN, THF) erhalten. Durch Eindiffundieren von Diethylether oder Umkristallisieren in MeCN/THF entstanden für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle der Komplexe [Zn(TMGPpyrae)Cl₂] (**K24a**) und [Zn(DMEGpyrae)Cl₂] (**K25**).

Die Komplexe wurden mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse, IR-, ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie, ESI-Massenspektrometrie und Elementaranalyse charakterisiert. In den

IR-Spektren ist die Bildung der Zinkkomplexe anhand der Verschiebung der $C_{\text{gua}}=N_{\text{imin}}$ -Strettschwingungsbande zu erkennen. Ebenso tritt in den NMR-Spektren eine Verschiebung der Signale im Vergleich zu dem freien Liganden auf. Die ESI-Massenspektren der Zinkchlorido-Komplexe **K24a** und **K25a** zeigen jeweils ein Signal für den protonierten Zinkchlorido-Komplex $[M + H]^+$ (**K24a**: 4%, **K25a**: 10%), während das intensivste Signal (100%) in beiden Fällen dem protonierten Liganden $[L + H]^+$ zuzuordnen ist.

7.2.1.3 Molekülstrukturen der Zinkchlorido-Komplexe

Die Mono(chelat)-Komplexe **K24a** und **K25a** (Abbildung 7.16) konnten mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse strukturell charakterisiert werden. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Strukturen sind in Tabelle 7.2 und aufgeführt.

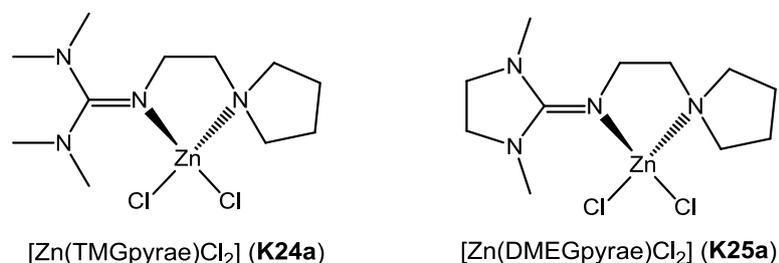


Abbildung 7.17: Zinkchlorido-Komplexe **K24a** und **K25a**.

Der Komplex $[Zn(TMGPyrac)Cl_2]$ (**K24a**, Abbildung 7.17) kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Das Zinkatom ist durch die beiden Chloridoliganden und die beiden N-Donoratome des Liganden verzerrt tetraedrisch umgeben ($\tau_4 = 0.87$). Der Winkel zwischen der $ZnCl_2$ - und ZnN_2 -Ebene beträgt dabei $82.6(1)^\circ$. Die $Zn-N_{\text{imin}}$ -Bindung ist mit $2.025(2) \text{ \AA}$ signifikant kürzer als die Bindung zwischen Zink- und Pyrrolidin-Stickstoffatom ($Zn-N_{\text{pyr}}$) mit $2.109(2) \text{ \AA}$. Der Bisswinkel des Liganden beträgt $85.0(1)^\circ$. Die Intraguanidinverdrillung ist mit einem mittleren Winkel zwischen den $C_{\text{gua}}N_3$ - und den benachbarten $N_{\text{amin}}C_3$ -Ebenen von 34.3° im normalen Bereich für Zinkkomplexe mit TMG-Liganden.^[105,107-110,164,201] Der Strukturparameter ρ liegt bei 0.98 was für eine moderate elektronische Delokalisierung innerhalb der Guanidineinheit spricht.

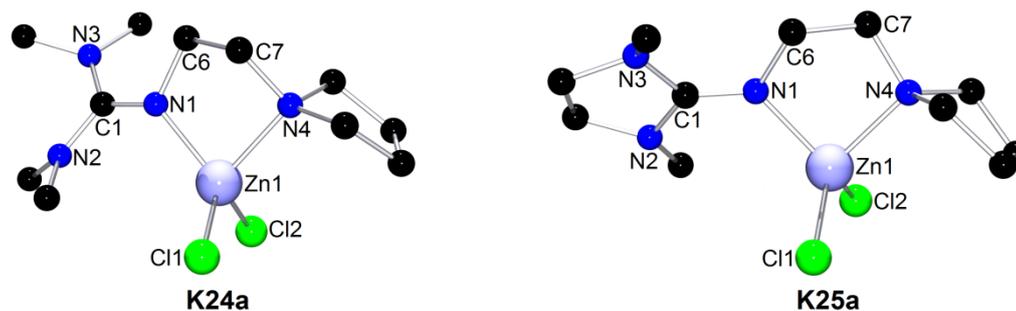


Abbildung 7.18: Molekülstrukturen der Komplexe **K24a** und **K25a** (Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgeklammert).

Tabelle 7.6: Ausgewählte Bindungslängen (Å), Bindungs- und Ebenenwinkel (°) der Komplexe [Zn(TMGPyrac)Cl₂] (**K24a**) und [Zn(DMEGpyrac)Cl₂] (**K25a**).

	K24a	K25a
Zn–N _{pyr}	2.109(2)	2.098(2)
Zn–N _{imin}	2.025(2)	2.025(2)
Zn–Cl	2.232(1)	2.225(1)
	2.237(1)	2.230(1)
C _{gua} –N _{imin}	1.324(3)	1.307(3)
C _{gua} –N _{amin}	1.345(3)	1.352(3)
	1.358(3)	1.374(3)
N–Zn–N (Biss)	85.0(1)	86.8(1)
∠ ZnCl ₂ /ZnN ₂	82.6(1)	82.3(1)
∠ C _{gua} N ₃ /ZnN ₂	32.3(1)	30.5(1)
∠ C _{gua} N ₃ /N _{amin} C ₃ (av.)	34.3	15.2
Strukturparameter ρ ^a	0.98	0.96
τ ₄ ^b	0.87	0.86

^a ρ = 2a/(b+c) mit a = d(C_{gua}–N_{imin}), b und c = d(C_{gua}–N_{amin})^[231]
^b τ₄ = (360° – α – β)/141°; α und β = größte Bindungswinkel im Koordinationspolyeder^[232]

Der Komplex [Zn(DMEGpyrac)Cl₂] (**K25a**, Abbildung 7.17) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*2₁/*n* mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Geometrie des Komplexes ist der von **K24a** ähnlich. Das Zinkatom ist ebenfalls verzerrt tetraedrisch umgeben (τ₄ = 0.86), wobei ein Winkel von 82.3(1)° zwischen der ZnCl₂- und der ZnN₂-Ebene vorliegt. Der Bisswinkel des Liganden beträgt 86.8(1)° und ist damit ähnlich groß wie in der Festkörperstruktur von **K24a** (85.0(1)°). Die Zn–N_{imin}-Bindung ist auch hier mit 2.025(2) Å kürzer als die Zn–N_{pyr}-Bindung mit 2.098(2) Å. Der Strukturparameter ρ liegt bei 0.96; die Doppelbindung ist also mehr in der C–N_{imin}-Bindung lokalisiert. Die Intraguanidinverdrillung ist mit einem mittleren Winkel von 15.2° zwischen C_{gua}N₃- und

$N_{\text{amin}}C_3$ -Ebene ähnlich wie in anderen DMEG-Zinkkomplexen, z.B. $[Zn(DMEGepy)Cl_2]$ (s. Kapitel 7.1).

Die Geometrie der beiden Komplexe **K24** und **K25** ähneln sich trotz der unterschiedlichen Guanidineinheiten sehr. Die Zn–N-Bindungslängen sowie die C–N-Bindungslängen innerhalb der Guanidineinheit sind in den beiden Komplexen nicht signifikant unterschiedlich. Auch der Bisswinkel der Liganden und der Winkel zwischen der ZnN_2 - und der $ZnCl_2$ -Ebene sind in beiden Komplexen ähnlich.

In den beiden Kristallstrukturen liegt ähnlich wie in Komplexen mit den Bis(guanidin)-Liganden TMG_{2e} und $DMEG_{2e}$ eine Briefumschlagkonformation des heterozyklischen Fünfrings vor, der sich durch die Koordination des Liganden bildet. Dabei befindet sich ebenfalls eines der C-Atome der Ethylenbrücke oberhalb und das andere unterhalb der ZnN_2 -Koordinationsebene (s. Abbildung 7.5 rechts). Aufgrund der beiden unterschiedlichen Möglichkeiten der Ausrichtung der Ethylenbrücke ist bei der Koordination des Liganden die Entstehung von λ - und δ -Isomeren möglich. In der Elementarzelle der Kristallstruktur von **K24a** liegt das δ -Isomer vor, während in der Elementarzelle von **K25a** (zentrosymmetrische Raumgruppe) beide Isomere enthalten sind.

7.2.1.4 Aktivität in der Lactidpolymerisation

Die beiden Zinkchlorido-Komplexe **K24a** und **K25a** wurden unter den gleichen Bedingungen wie die anderen in diesem Kapitel behandelten Zinkkomplexe als Katalysatoren in der ROP von *rac*-Lactid untersucht. Zu Vergleichszwecken wurde das Lactid dabei in einem Fall vor der Polymerisation sublimiert und bei den übrigen Versuchen ohne vorherige Aufreinigung eingesetzt. Die Ergebnisse der Polymerisationen sind in Tabelle 7.7 zusammengefasst. Die Reaktionsordnung der Polymerisation und die Geschwindigkeitskonstante k_{app} wurden anhand von kinetischen Untersuchungen exemplarisch mit dem Komplex **K24a** bestimmt.

Tabelle 7.7: Polymerisationsergebnisse mit $[Zn(TMGPyrac)Cl_2]$ (**K24a**) und $[Zn(DMEGPyrac)Cl_2]$ (**K25a**) bei 150 °C; $[M]/[I] = 500:1$.

Katalysator	t (h)	Umsatz (%)	M_n (g·mol ⁻¹)	M_w (g·mol ⁻¹)	PD	k_{app} (s ⁻¹)
K24a	24	88	28000	42000	1.53	$3.0 \cdot 10^{-5}$
K24a *	24	90	23000	41000	1.84	–
K25a	24	92	13000	27000	2.01	–

* Bei der Polymerisation wurde sublimiertes *rac*-Lactid verwendet.

Mit beiden Katalysatoren wurden innerhalb von 24 h hohe Umsätze (> 88%) erreicht, wobei festzustellen ist, dass die erhaltenen Molmassen mit dem DMEG-Komplex **K25a** geringer ausfallen (M_w : 27000 g·mol⁻¹) als mit dem TMG-Komplex **K24a** (M_w : 43000 g·mol⁻¹) und die Molmassenverteilung mit **K25a** breiter ist. Die so unterschiedliche PLA-Molmassenverteilung ist unerwartet, da die Katalysatoren strukturell sehr ähnlich sind. Der Trend wurde aber auch bei den vorhergehenden Bis(guanidin)-Komplexen beobachtet. Auch mit den Komplexen **K24a** und **K25a** findet im Verlauf der Polymerisation eine Racemisierung statt (vgl. Kapitel 6 und Kapitel 7.1), so dass zu Polymerisationsende *meso*-Lactid etwa 25% des Monomers ausmacht.

Bei der Polymerisation mit sublimierten Lactid ist sowohl der Umsatz als auch die PLA-Molmassenverteilung ähnlich wie bei der Verwendung des nicht aufgereinigten Lactids. Somit sollten Co-Initiierungen durch OH-Gruppen bei der Polymerisation eine untergeordnete Rolle spielen. Das Racemisierungsverhalten ändert sich durch die Verwendung des sublimierten Lactids nicht. Eine Katalyse der Racemisierung durch Wasser liegt demnach nicht vor.

Die kinetische Studie mit **K24a** zeigt für die Polymerisationsreaktion einen linearen Verlauf für die Auftragung von $\ln([LA]_0/[LA]_t)$ gegen t (Abbildung 7.18). Das Kettenwachstum entspricht also einer Reaktion erster Ordnung wie auch bei der Polymerisation mit den anderen in diesem Kapitel behandelten Komplexen. Die Geschwindigkeitskonstante k_{app} der Polymerisation hat einen Wert von $3.0 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Damit verläuft die Polymerisation mit einer ähnlichen Geschwindigkeit wie mit dem oben vorgestellten Komplex $[\text{Zn}(\text{TMGepy})\text{Cl}_2]$ (**K22a**, Kapitel 7.1, $k_{app} = 2.6 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$).

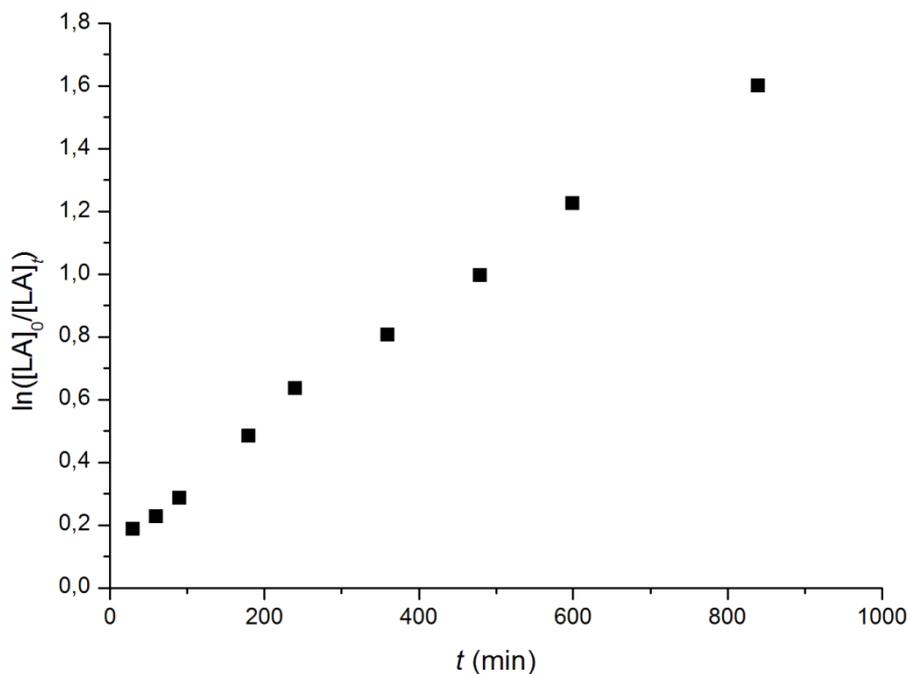


Abbildung 7.19: Auftragung von $\ln([LA]_0/[LA]_t)$ gegen t für die Lactidpolymerisation mit $[Zn(TMGPyrac)Cl_2]$ (**K24a**) bei 150 °C.

Die gewichtsmittlere Molmasse steigt nahezu linear mit dem Umsatz an (Abbildung 7.19) wie auch am Beispiel der Komplexe **K20b** und **K22a** beobachtet wurde. Damit ist auch in diesem Fall die Molmasse des Polymers gut steuerbar.

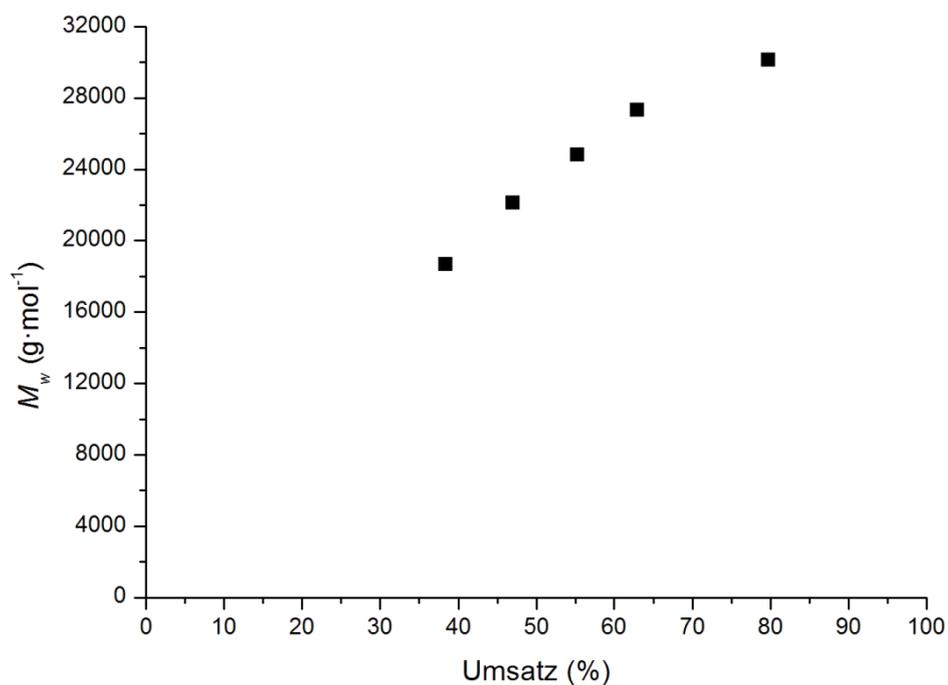


Abbildung 7.20: Auftragung von M_w gegen den Umsatz für die Lactidpolymerisation mit $[Zn(TMGPyrac)Cl_2]$ (**K24a**) bei 150 °C.

Im Vergleich zu den Mono(chelat)-Komplexen mit den aromatischen Hybridguanidinliganden TMGpy, DMEGpy,^[107] TMGepy und DMEGepy ist die Aktivität des Komplexes **K24a** sowohl hinsichtlich der Polymerisationsgeschwindigkeit als auch hinsichtlich der Molmassenverteilung produzierten PLAs ähnlich, während mit **K24b** bei etwa gleicher Polymerisationsgeschwindigkeit deutlich niedrigere PLA-Molmassen erhalten werden. Offensichtlich spielt die Aromatizität des Liganden eine untergeordnete Rolle bei der Aktivität von Zinkkomplexen. Es hat sich jedoch gezeigt, dass Zinkchlorido-Komplexe mit einem flexiblen Ligandenrückgrat (wie in den Liganden TMGpy, TMGepy, TMGpyrae und deren DMEG-Analoga) die Aktivität in der Lactidpolymerisation höher ist, als mit Liganden mit einem starren Rückgrat wie TMG₂b, DMEG₂b oder den Guanidin-Chinolin-Hybridliganden. Die unterschiedliche Donorstärke der zweiten N-Donoreinheit (Pyridin, Chinolin, Pyrrolidin, weiteres Guanidin) der Liganden zeigte bei der Polymerisation mit den resultierenden Zinkchlorido-Komplexen keinen feststellbaren Effekt.

7.2.2 Zusammenfassung

Als Beispiel für bidentate aliphatische Hybridguanidine wurden mit den beiden Liganden TMGpyrae und DMEGpyrae Zinkchlorido-Komplexe synthetisiert und auf ihre Eignung als Katalysatoren in der Ringöffnungspolymerisation von Lactid untersucht. Die erhaltenen Komplexe [Zn(TMGPpyrae)Cl₂] und [Zn(DMEGpyrae)Cl₂] konnten u.a. mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert werden.

In der ROP wird mit diesen Komplexen innerhalb einer Polymerisationszeit von 24 h bei 150 °C Polylactid mit Molmassen (M_w) von 43000 bzw. 27000 g·mol⁻¹ erhalten, wobei der TMG-Komplex zu der höheren Molmasse führt. Die Aktivität des TMG-Komplexes ist vergleichbar mit den bereits literaturbekannten Zinkchlorido-Komplexen mit den Liganden TMGpy und DMEGpy^[107] und mit den oben vorgestellten epy-Komplexen. Für die Polymerisation wurde ein Kettenwachstum erster Ordnung und ein linearer Zusammenhang zwischen Molmasse und Umsatz beobachtet, was in Einklang mit der Polymerisation nach einem Koordinations-Insertions-Mechanismus steht. Anhand eines Vergleichsexperiments mit sublimiertem Lactid konnte gezeigt werden, dass die Polymerisation nicht maßgeblich von der Reinheit des Lactids beeinflusst wird. Damit kann angenommen werden, dass eine Co-Initiierung durch aus Verunreinigungen stammende OH-Gruppen bei der Polymerisation eine untergeordnete Rolle spielt.

7.3. Zusammenfassung

Die aromatischen Bis(guanidin)-Liganden TMG_{2b} und DMEG_{2b}, die aromatischen Hybridguanidin-Liganden TMG_{gepy} und DMEG_{gepy} sowie die aliphatischen Hybridguanidin-Liganden TMG_{pyrae} und DMEG_{pyrae} wurden zu Zinkkomplexen umgesetzt. Dabei wurden mit allen Liganden Zinkchlorido-Mono(chelat)-Komplexe erhalten und mit den Liganden TMG_{2b} und DMEG_{2b} des Weiteren kationische Zinktriflato-Bis(chelat)-Komplexe.

Aus den Festkörperstrukturen der Komplexe ist zu erkennen, dass die Ligandenstruktur deutliche Auswirkungen auf die Koordinationssphäre am Zinkzentrum hat. Komplexe mit Bis(guanidin)-Liganden mit Benzol-Brückeneinheit TMG_{2b} und DMEG_{2b} unterscheiden sich erheblich von den literaturbekannten Systemen mit Bis(guanidin)-Liganden mit Ethylenbrücke (TMG_{2e} und DMEG_{2e}),^[105] was auf die unterschiedliche Flexibilität des Rückgrats zurückzuführen ist. Die untersuchten Hybridguanidin-Zinkkomplexe ([Zn(TMG_{gepy})Cl₂], [Zn(DMEG_{gepy})Cl₂], [Zn(TMG_{pyrae})Cl₂], [Zn(DMEG_{pyrae})Cl₂]) weisen alle ein flexibles Ligandenrückgrat auf, unterscheiden sich aber im Bisswinkel der Liganden und der Art der zweiten N-Donorfunktion (Pyridin oder Pyrrolidin). Der sterische Anspruch der Hybridguanidin-Liganden ist geringer als der der Bis(guanidin)-Liganden, was dazu führt, dass die tetraedrische Koordinationsumgebung am Zinkzentrum nur wenig verzerrt ist.

Die Zinkkomplexe wurden auf ihre Eignung als Katalysatoren in der Ringöffnungspolymerisation von Lactid eingesetzt. Alle untersuchten Komplexe sind katalytisch aktiv und zeigen ein Kettenwachstum erster Ordnung, welches in Einklang mit dem Vorliegen eines Koordinations-Insertions-Mechanismus ist.

Im Vergleich der Zinkchlorido-Komplexe zeigen die Komplexe mit den Liganden TMG_{gepy} und DMEG_{gepy} die höchste Aktivität. Mit diesen werden Ausbeuten um 90% innerhalb von 16 bis 18 h erreicht und im Vergleich hohe Molmassen von 33000 bzw. 47000 g·mol⁻¹. Eine ähnlich hohe Aktivität zeigen die Zinkchlorido-Komplexe mit den Guanidin-Pyrrolidin-Hybridliganden TMG_{pyrae} und DMEG_{pyrae}, bei denen innerhalb von 24 h Umsätze > 90% erreicht wurden, wobei die PLA-Molmassen unterschiedlich sind (TMG-Komplex: $M_w = 43000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, DMEG-Komplex: $M_w = 27000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Im Gegensatz dazu sind die Katalysatoreigenschaften der Bis(guanidin)-Komplexe [Zn(TMG_{2b})Cl₂] und [Zn(DMEG_{2b})Cl₂] weniger gut, da eine Polymerisationszeit von

48 h für hohe Umsätze notwendig ist und auch die Molmassen deutlich geringer sind (TMG-Komplex: $M_w = 14000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, DMEG-Komplex: $M_w = 7000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Worauf die Unterschiede in der Aktivität zurückzuführen sind, konnte bisher nicht geklärt werden. Es fällt jedoch auch unter Einbeziehung literaturbekannter Komplexe auf, dass die Zinkchlorido-Komplexe mit einem flexiblen Rückgrat im Liganden (py-, epy-, pyrae-, ₂e-Liganden) eine bessere Aktivität in der ROP zeigen, als die Komplexe mit einem weniger flexiblen aromatischen Rückgrat (₂b- und qu-Liganden). Ein klarer Trend für die katalytische Aktivität von Bis(guanidin)-Liganden vs. Hybridguanidin-Liganden ist nicht zu erkennen. In der Regel hat die Variierung der Guanidineinheit – TMG vs. DMEG – nur einen geringen Einfluss auf die katalytische Aktivität der Zinkchlorido-Komplexe. Im Fall der Zinkkomplexe mit den Bis(guanidin)-Liganden und den Pyrrolidin-Guanidin-Liganden führt allerdings der TMG-Komplex zu längeren Polymerketten als der entsprechende DMEG-Komplex.

Die Zinktriflato-Komplexe mit den Liganden TMG₂b und DMEG₂b zeigen eine höhere ROP-Aktivität als deren Zinkchlorido-Analoga. Die PLA-Molmassen, die mit diesen Komplexen erhalten wurden, sind jedoch deutlich niedriger als die mit anderen Bis(chelat)-Zinkkomplexen wie z.B. mit den in Kapitel 6 beschriebenen Guanidin-Chinolin-Liganden oder den Bis(guanidin)-Liganden TMG₂e und DMEG₂e.^[105]

8. Weitere neutrale N-Donorsysteme als Liganden für ROP-aktive Zinkkomplexe

Außer den bereits in vorhergehenden Kapiteln beschriebenen Guanidinliganden bilden auch andere neutrale N-Donorliganden mit Zink Komplexe, die ebenfalls an der Luft stabil sind. Dadurch ist es möglich, derartige Systeme als Initiatoren der Ringöffnungspolymerisation (ROP) von Lactid unter industrienahen Bedingungen analog zu Zink-Guanidin-Komplexen zu untersuchen. In diesem Kapitel werden Zinkkomplexe mit weiteren neutralen Liganden vorgestellt, die ebenfalls robuste und aktive Katalysatoren in der ROP darstellen. Damit wird gezeigt, dass das Konzept der robusten und aktiven Zinkkomplexe nicht nur für die bereits vorgestellten Guanidine gilt, sondern auch auf andere neutrale Systeme übertragen werden kann.

Das bisher einzige Beispiel für einen Zinkkomplex mit einem neutralen Oxalamidinliganden sowie seine Katalysatoreigenschaften werden vorgestellt. Die Untersuchungen werden begleitet von quantenchemischen Studien zum Protonierungs- und Komplexbildungsverhalten des Liganden. Einfache Diamin-Zinkkomplexe werden betrachtet, die eine unerwartet gute Aktivität in der ROP von Lactid zeigen. Weiterhin wird die Eignung verschiedener 1,3,5-Triazapenta-1,3-diene und 1,2,4,6-Tetraazahexa-2,4-diene als Liganden für Zinkkomplexe und die Anwendbarkeit der resultierenden Zinkkomplexe in der ROP evaluiert.

8.1. Oxalamidinliganden: Protonierungsstudien und Aktivität in der Lactidpolymerisation

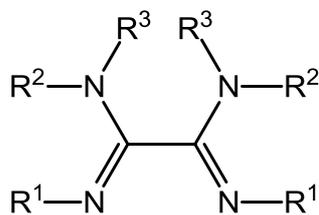


Abbildung 8.1: Allgemeine Struktur von Oxalamidinen.

Oxalamidine (Abbildung 8.1) sind Derivative der Oxalsäure, die aufgrund ihrer vier Stickstoffdonoratome als multifunktionale Liganden in der Organometall- und Komplexchemie eingesetzt werden können.^[244-250] Diese bifunktionalen Amidine können nach Deprotonierung als anionische Diamid- oder Diamidinatliganden fungieren oder als neutrale

Liganden über die Imin- oder Amineinheiten koordinieren. Durch Variierung der Substituenten an den Stickstoffatomen können die Liganden in ihren elektronischen und sterischen Eigenschaften synthetisch leicht verändert und dadurch die Koordinationseigenschaften für verschiedene Metalle beeinflusst werden. Binukleare Palladium-Oxalamidinatkomplexe wurden beispielsweise als hoch selektive Präkatalysatoren in der kupferfreien Sonogashira-Reaktion beschrieben.^[251] Weiterhin werden die spektralen Eigenschaften (UV/Vis Absorptionsmaxima) durch die Verwendung von Oxalamidinen als Co-Liganden in Polypyridyl-Rutheniumkomplexen beeinflusst.^[244] Kürzlich wurden Tetrahydroimidazole, die als zyklische Versionen von Oxalamidinen angesehen werden können, erfolgreich als Liganden in Palladiumkomplexen verwendet.^[252] Diese intensiv gefärbten Metallzyklen zeigen katalytische Aktivität in der Heck-Reaktion und stellen vollständig reversible Zweistufen-Redoxsysteme dar.

Im Folgenden wird die Synthese und Charakterisierung eines Zinkchlorido-Komplexes mit dem Oxalamidinliganden *N,N'*-diphenyl-*N,N'*-dimethyl-1,2-bis-[4-tolylimino]-ethan-1,2-diamin^[253] und dessen Anwendung in der lösungsmittelfreien Polymerisation von Lactid vorgestellt. Außerdem geben DFT-Untersuchungen des Komplexes Einblicke in die Koordinationseigenschaften des Liganden. Berechnungen der Protonenaffinität in Kombination mit experimentell erhaltenen Molekülstrukturen der protonierten Verbindung illustrieren das Protonierungsverhalten des Oxalamidinliganden.

8.1.1 Synthese und Charakterisierung der Verbindungen mit L26

N,N'-Diphenyl-*N,N'*-dimethyl-1,2-bis-[4-tolylimino]-ethan-1,2-diamin (OXtol, **L26**) wurde von der Arbeitsgruppe Beckert (Universität Jena) nach Literaturvorschrift synthetisiert und zur Verfügung gestellt.^[253] Die Reaktion des Liganden mit Zinkchlorid in trockenem

THF ergab eine orangefarbene Lösung. Einkristalle des Zinkchlorido-Komplexes $[\text{Zn}(\text{OXtol})\text{Cl}_2]$ **K26** wurden durch Eindiffundieren von Pentan in die Lösung erhalten. Der Versuch, weitere Komplexe mit Zn und Mg zu bilden, scheiterte. Stattdessen wurden die monoprotonierten Verbindungen **L_H26a** und **L_H26b** jeweils nach der Reaktion des Liganden mit MgCl_2 oder $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ in trockenem THF unter Inertgas-Bedingungen isoliert. Langsames Eindiffundieren von Diethylether in die Lösung führte zur Bildung von Einkristallen. Der Ligand und die Produkte sind in Abbildung 8.2 schematisch dargestellt. Wahrscheinlich sind saure Verunreinigungen in den Salzen für die Protonierung des Liganden verantwortlich. Die Reaktion des Liganden **L26** mit 0.8 Äquivalenten Trifluormethansulfonsäure oder wässriger HCl in MeCN führte nicht zu Einkristallen. Die Bildung der Produkte **L_H26a** und **L_H26b** konnte aber nach Entfernen des Lösungsmittels anhand des Vergleichs der IR-Spektren mit denen der kristallinen Verbindungen bestätigt werden.

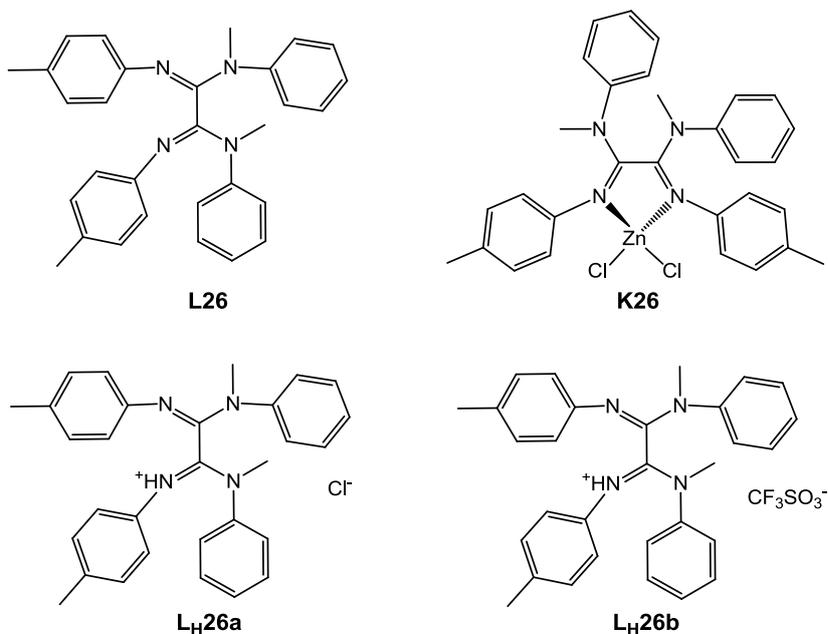


Abbildung 8.2: Ligand **L26**, Zinkchlorido-Komplex **K26** und protonierte Spezies **L_H26a** und **L_H26b**.

Der Zinkkomplex $[\text{Zn}(\text{OXtol})\text{Cl}_2]$ (**K26**) (Abbildung 8.3) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Der Ligand koordiniert über die 1,4-Diazadien-Einheit an das Zinkzentrum, wobei eine pseudo- C_2 -Symmetrie besteht. In dem Komplex ist das Zinkatom durch die beiden N_{imin} -Atome des Oxalamidinliganden und die beiden Chlorido-Liganden vierfach koordiniert. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 8.1 zusammengefasst. Das Zinkatom weist eine verzerrt tetraedri-

sche Koordinationsgeometrie auf ($\tau_4 = 0.88$) aufgrund des Liganden-Bisswinkels von $80.7(1)^\circ$. Der Winkel zwischen der ZnCl_2 - und der ZnN_2 -Ebene ist mit $86.7(1)^\circ$ nah an dem für einen idealen Tetraeder (90°). Die $\text{Zn-N}_{\text{imin}}$ -Bindungslängen sind mit $2.089(2)$ und $2.074(2)$ Å ähnlich wie $\text{Zn-N}_{\text{imin}}$ -Bindungen in Zinkguanidinkomplexen, die als aktive Katalysatoren der Lactidpolymerisation bekannt sind (s. Kapitel 6 und 7).^[105-109,201,238] Die Zinkkoordination führt nur zu einer geringen Zunahme der C-N_{imin} -Bindungslänge auf $1.289(3)$ bzw. $1.290(3)$ Å verglichen mit der nicht-protonierten C-N_{imin} -Bindung der protonierten Strukturen **L_H26a** und **L_H26b** von $1.275(2)$ bzw. $1.276(2)$ Å, was bedeutet, dass die Doppelbindungen bei der Protonierung weitgehend erhalten bleiben. Der Winkel zwischen den CN_2 -Ebenen weist einen relativ geringen Wert von $30.9(2)^\circ$ auf, der auf die eingeschränkte Flexibilität zurückzuführen ist, die aufgrund der Koordination der Stickstoffatome an das Zink hervorgerufen wird. In den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren ist nur ein Satz von Signalen für den halben Liganden zu sehen, was zeigt, dass die symmetrische Koordinationsgeometrie in Lösung erhalten bleibt. In der Literatur sind Zinkchlorid-Komplexe mit verschiedenen Bis(arylimino)acenaphthenen (BIANs) beschrieben, die ähnliche Geometrien besitzen mit $\text{Zn-N}_{\text{imin}}$ -Bindungslängen zwischen 1.260 und 1.295 Å. Auch die Bisswinkel der Bisimino-Liganden (79.7 bis 81.7°) liegen in der gleichen Größenordnung wie für den Oxalamidin-Liganden.^[254-259]

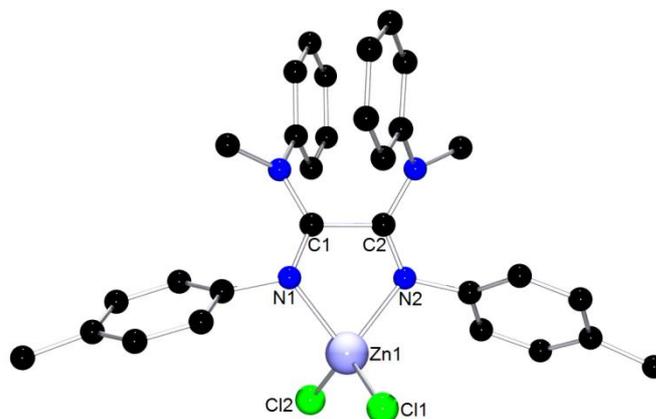


Abbildung 8.3: Molekülstruktur von $[\text{Zn}(\text{OXtol})\text{Cl}_2]$ (**K26**). H-Atome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Tabelle 8.1: Ausgewählte Bindungslängen (Å), Bindungs- und Ebenenwinkel (°) von **K26** (experimentell und berechnet mit B3LYP/6-31G(d)).

	K26 (Kristall)	K26 (DFT)
Zn–N _{imin}	2.089(2) / 2.074(2)	2.094 / 2.086
Zn–Cl	2.191(1) / 2.184(1)	2.225 / 2.217
C–N _{imin}	1.289(3) / 1.290(3)	1.296 / 1.296
C–N _{amin}	1.364(3) / 1.366(3)	1.380
N–Zn–N	80.7(1)	79.7
∠ (ZnCl ₂ , ZnN ₂)	86.7(1)	89.9
∠ (CN ₂ , CN ₂)	30.9(2)	18.5
τ ₄	0.88	0.86

Die protonierten Verbindungen **L_H26a** und **L_H26b** haben sehr ähnliche Festkörperstrukturen (Abbildung 8.4). Ausgewählte Bindungslängen und Ebenenwinkel der Festkörperstrukturen sind in Tabelle 8.2 zusammengefasst. Verbindung **L_H26a** mit Chlorid als Anion kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Die Triflato-Verbindung **L_H26b** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit acht Molekülen in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält dabei zwei verschiedene Moleküle, von denen nur eine hier diskutiert wird, da beide ähnlich sind. Die Imin-Doppelbindungen sind in beiden Fällen (*Z*)-konfiguriert an der protonierten und (*E*)-konfiguriert an der nicht-protonierten Seite der Iminfunktion. In beiden protonierten Verbindungen besteht eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem protonierten Imin-Stickstoffatom und dem jeweiligen Anion mit einem N–H...O-Abstand von 2.774(2) Å zum Triflat (nächstes O-Atom) und einem N–H...Cl-Abstand von 2.991(2) Å. Beide N–H...X-Abstände sind relativ kurz, aber in der normalen Größenordnung für H-Brückenbindungen an Iminen.^[168-172,180,183,184] In beiden Fällen besitzt die C–N_{imin}-Bindung, an der das protonierte N_{imin}-Atom beteiligt ist, immer noch partiellen Doppelbindungscharakter mit Bindungslängen von 1.313(2) Å (**L_H26a**) und 1.316(2) Å (**L_H26b**), aber im Vergleich zu der nicht-protonierten N_{imin}-Seite (C–N_{imin} = 1.275(2) bzw. 1.276(2) Å) sind die Bindungen länger. Während im Zinkkomplex die beiden C–N_{amin}-Bindungslängen (1.364(3) und 1.366(3) Å) gleich sind, ist in den protonierten Strukturen eine der C–N_{amin}-Bindungen kürzer (1.323(2) Å in **L_H26a** und 1.335(2) Å in **L_H26b**) als die andere (1.356(3) Å in **L_H26a** und 1.367 Å in **L_H26b**). Es ist dabei jeweils die C–N_{amin}-Bindung kürzer, die in Nachbarschaft zu dem protonierten N_{imin}-Atom steht. In berichteten Molekülstrukturen unterschiedlich substituierter nicht-protonierter Oxalamidinliganden

reichen die C–N_{imin}-Bindungslängen von 1.281 bis 1.294 Å, was zwischen den Werten für die nicht-protonierte und die protonierte Seite bei den Verbindungen **L_H26a** und **L_H26b** liegt.^[253,260-262]

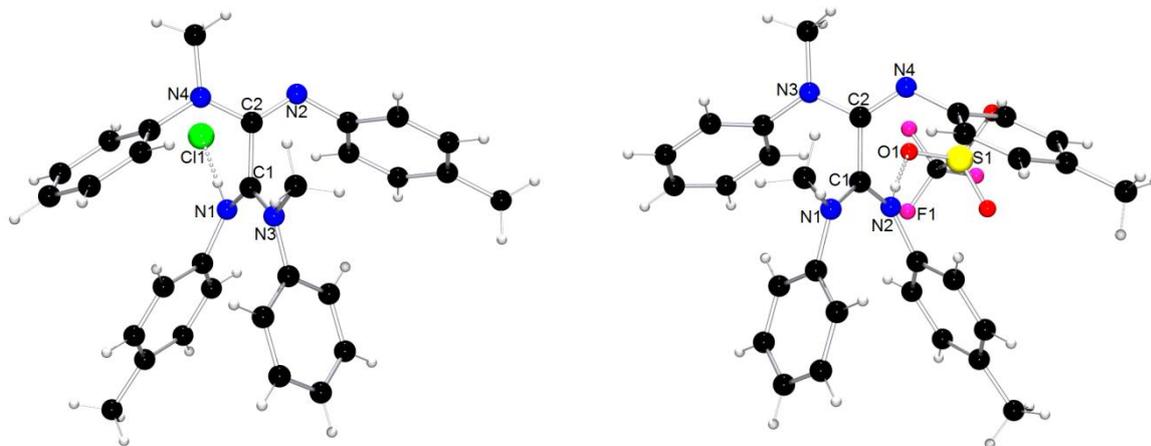


Abbildung 8.4: Molekülstrukturen von **L_H26a** (links) und **L_H26b** (rechts). Die asymmetrische Einheit von **L_H26b** enthält zwei Moleküle, von denen nur eines hier dargestellt ist.

Die Winkel zwischen den CN₂-Ebenen sind wesentlich größer in den protonierten Strukturen **L_H26a** (77.3(2) °) und **L_H26b** (63.3(2) °) als in dem Zinkkomplex **K26a** (30.9(2) °), da die Rotation um die C–C-Bindung des Oxalamidins im Komplex eingeschränkt ist. Die Winkel zwischen den Phenylringen der *p*-Tolyl-Einheiten und der benachbarten CN₂-Ebene liegen bei 47.6(2) und 51.1(1) ° in **L_H26a** und 62.4(2) und 67.0(1) ° in **L_H26b**. Das bedeutet, dass das π-System von Phenylringen und Imineinheit diskontinuierlich ist, was auf die sterische Abstoßung der Phenylringe zurückzuführen ist. Dieser Repulsionseffekt wird auch in anderen Oxalamidinliganden mit Phenyleinheiten beobachtet.^[253,260-262]

Tabelle 8.2: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Ebenenwinkel (°) von **L_H26a** und **L_H26b** in den experimentellen Strukturen und optimierten Geometrien. *Die asymmetrische Einheit von **L_H26b** enthält zwei Moleküle, von denen nur eines hier aufgeführt ist.

	L_H26a (Kristall)	L_H26b* (Kristall)	L_H26 HF	L_H26 B3LYP
C–N _{imin} (prot.)	1.313(2)	1.316(2)	1.315	1.314
C–N _{imin} (nicht-prot.)	1.275(2)	1.276(2)	1.253	1.285
C–N _{amin}	1.323(2)	1.335(2)	1.317	1.328
	1.356(3)	1.367(2)	1.369	1.376
∠ (CN ₂ ,CN ₂)	77.3(2)	63.3(2)	67.5	60.5
∠ (CN ₂ ,Ph) (prot. Imin)	62.4(2)	51.1(1)	88.3	84.8
∠ (CN ₂ ,Ph) (nicht-prot. Imin)	67.0(1)	47.6(2)	65.1	59.7

8.1.2 Quantenchemische Rechnungen

Geometrieoptimierungen des Zinkchlorido-Komplexes **K26** wurden durch DFT-Rechnungen mit dem Funktional B3LYP und dem ökonomischen Basissatz 6-31G(d) durchgeführt. In Studien zu Zinkkomplexen mit anderen N-Donor-Liganden führte diese Kombination von Funktional und Basissatz zu einer sinnvollen Beschreibung dieses Typs von Komplexen.^[107,108,201] Bei den protonierten Ligandenstrukturen wurden HF- und B3LYP-Geometrieoptimierungen mit dem gleichen Basissatz durchgeführt. Die Ergebnisse mit den verschiedenen Methoden zeigen eine gute Übereinstimmung untereinander und mit den Festkörperstrukturen. Als Startgeometrie wurden in allen Fällen die aus der Röntgenstrukturanalyse erhaltenen Festkörperstrukturen verwendet. Im Fall der protonierten Liganden wurden die Rechnungen ohne die Anionen ausgeführt.

Die Geometrieoptimierungen beider protonierter Spezies enden in derselben Geometrie mit denselben SCF-Energien, was zu der Annahme führt, dass der Raumbedarf der Anionen und Packungseffekte zu den leicht unterschiedlichen Geometrien in den Molekülstrukturen führen.

Die berechneten Geometrien stimmen gut mit den Festkörperstrukturen überein (Tabelle 8.1, Tabelle 8.2). Im Fall des Zinkchlorido-Komplexes **K26** ist allerdings der Winkel zwischen den CN₂-Ebenen der 1,4-Diazadien-Einheit in der berechneten Struktur kleiner (18.5 °). Bei den protonierten Verbindungen weicht die Ausrichtung der Phenylringe leicht von den Festkörperstrukturen ab: Dies zeigt sich anhand des Winkels zwischen der CN₂-

Ebene und der benachbarten Ebene des *p*-Tolylrings, der in den berechneten Strukturen größer ist.

8.1.3 Studien zur Protonenaffinität

Die Strukturen der protonierten Liganden wurden als Startgeometrien für die Berechnung von Protonenaffinitäten verwendet. Es wurden Hartree-Fock-Geometrieoptimierungen des Liganden und der mono- und diprotonierten Formen mit dem Basissatz 6-31G(d) durchgeführt, der bereits von Maksić et al. für Protonenaffinitätsstudien mit ähnlichen Systemen eingesetzt wurde (s. auch Kapitel 3).^[188,189] Die Nullpunktsenergien (zero point vibrational energies, *ZPVE*) wurden durch Frequenzrechnungen mit der gleichen theoretischen Methode und Anwendung des gebräuchlichen Skalierungsfaktors 0.89^[191] berücksichtigt. Elektronische Energien wurden durch B3LYP-Energerechnungen (single point) mit dem Basissatz 6-311+G(d,p) erhalten. Lösungsmittelleffekte wurden durch Verwendung des CPCM-Modells (CPCM = conductor-like polarisable continuum model) für Acetonitril ($\epsilon = 36.64$) einbezogen. Die Protonenaffinität (*PA*) an verschiedenen möglichen Stellen des Protonenangriffs (Imin- oder Amin-Stickstoffatome) wurde unter Berücksichtigung von Mono- und Diprotonierung berechnet. Dabei wurde die Molekülstruktur von **L_H26a** als Startstruktur verwendet und der Protonierungsstatus manuell geändert. In Abbildung 8.5 sind die unterschiedlichen protonierten Verbindungen und deren Benennung gezeigt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8.3 zusammengefasst. Vergleichsrechnungen mit den beiden verschiedenen Molekülen in der Molekülstruktur von **L_H26a** ergaben nahezu gleiche Ergebnisse mit Differenzen in der Protonenaffinität (*PA*) von nicht mehr als 4 kJ·mol⁻¹. Die Protonierung an dem anderen der beiden N_{imin}-Atome in **L26_{pi}** oder der beiden N_{amin}-Atome in **L26_{pa}** führt ebenfalls zu ähnlichen *PA*s (höchstens ± 8 kJ·mol⁻¹).

Tabelle 8.3: Berechnete Protonenaffinitäten (*PA*) für verschiedene Positionen des Protonenangriffs (vgl. Abbildung 8.5).

Base	Konjug. Säure	<i>PA</i> (kJ·mol ⁻¹)
L26	L26_{pi}	1124
L26_{pi}	L26_{dpi}	1072
L26	L26_{pa}	1017
L26_{pa}	L26_{dpa}	995

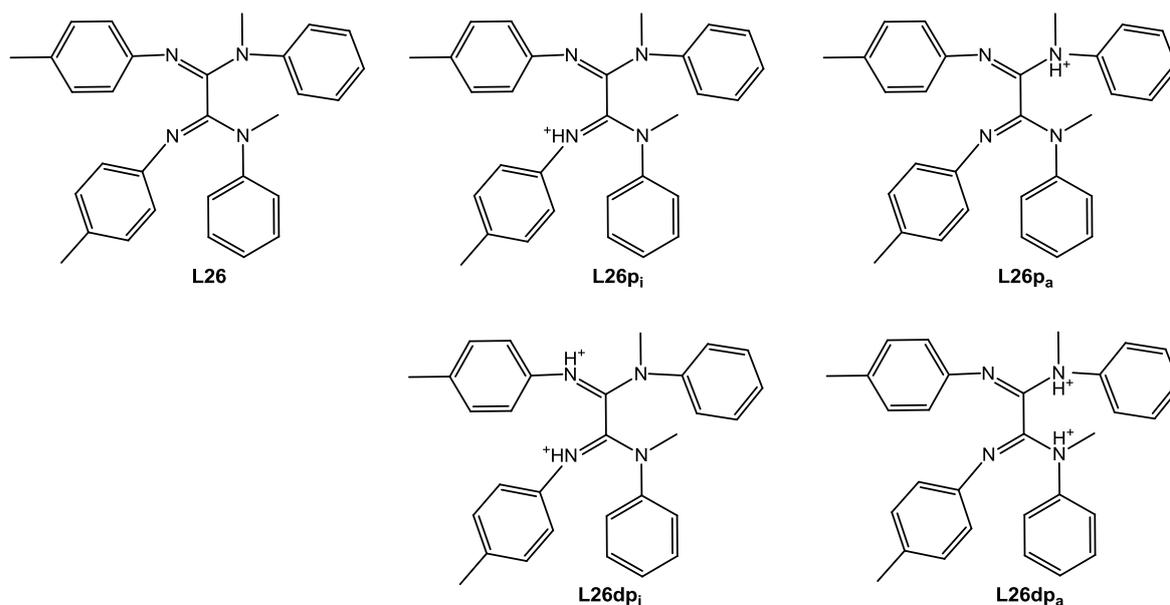


Abbildung 8.5: Berechnete Verbindungen mit verschiedenen Protonierungspositionen für die Bestimmung der Protonenaffinitäten.

Der Vergleich der Protonenaffinitäten zeigt, dass die Monoprotonierung der Iminfunktion die höchste PA aufweist und damit die Iminfunktion die basischste Position des Liganden darstellt. Mit einem Wert von $1124 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ist die PA mit anderen organischen Basen wie einigen Guanidinen vergleichbar.^[189] Die in Kapitel 3 vorgestellten Guanidin-Chinolin-Hybridliganden haben im Vergleich dazu höhere Protonenaffinitäten von etwa $1200 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Die Protonierung der zweiten Iminfunktion ist weit weniger günstig mit einer PA von $1072 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, was erklärt, dass auch bei Einsatz von Trifluormethansulfonsäure nur die Monoprotonierung eintritt. Wie erwartet ist die Basizität der Amineinheit wesentlich geringer als die der Imineinheit, was sich in der mehr als $100 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ niedrigeren PA äußert. Die Diprotonierung der Aminstickstoffatome ist noch weniger günstig.

8.1.4 Studien zur Zinkkoordination

Die Molekülstruktur des Zinkkomplexes **K26** zeigt, dass der Ligand über die basischeren Imin-Stickstoffatome koordiniert. Auch wenn zwei oder mehr Äquivalente Zinkchlorid eingesetzt werden, wird dieser Komplex gebildet. Da eine Koordination der Amineinheiten an Zink ebenfalls möglich sein sollte, jedoch nicht beobachtet wird, wurden verschiedene Koordinationsmotive (s. Abbildung 8.6) des Liganden an Zinkchlorid theoretisch untersucht. Diese repräsentieren die Koordination von entweder beiden N_{imin} -Atomen, einem Imin- und einem Amin-N-Atom oder beiden N_{amin} -Atomen. Alle Geometrien wurden an-

hand von DFT-Rechnungen unter Verwendung des B3LYP Dichtefunktionals und dem Basissatz 6-31G(d) optimiert. Für die Koordinationsmodi **K26_{ia}** (Koordination durch ein Imin- und ein Amin-Stickstoffatom) und **K26_{aa}** (Koordination durch beide Amin-Stickstoffatome) wurden jeweils zwei verschiedene Geometrien berechnet (**K26_{ia}(a)** und **K26_{ia}(b)**, **K26_{aa}(a)** und **K26_{aa}(b)**), die sich in der Anordnung der Phenyl- und Methylsubstituenten an dem koordinierenden Amin-Stickstoffatom unterscheiden (s. Abbildung 8.7).

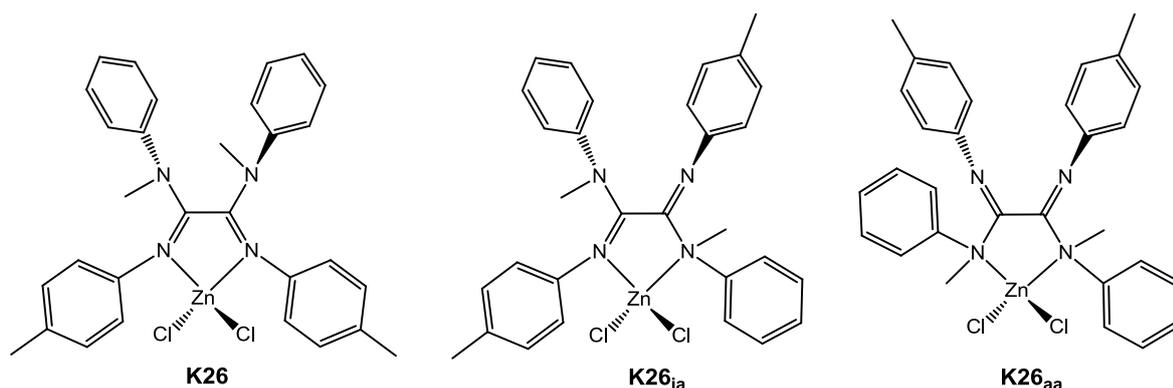


Abbildung 8.6: Koordinationsmotive des Liganden **L26** an Zinkchlorid.

Wie erwartet besitzt die Koordination über die beiden N_{imin} -Atome, die auch experimentell beobachtet wurde, die niedrigste Energie (Tabelle 8.4), die deshalb als Null gesetzt wird. Die **K26_{ia}**-Koordinationsmodi weisen relativ dazu deutlich höhere Energien von +47 und +55 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ auf. Die Koordination des Liganden an ZnCl_2 über eine Imin- und eine Aminfunktion wird demnach nicht stattfinden, da die 1,4-Diazadien-Koordination energetisch deutlich bevorzugt ist. Damit sollte auch die Bildung zweikerniger ZnCl_2 -Komplexe in einer transoiden Anordnung unwahrscheinlich sein. Die Koordination über beide Aminfunktionen ist noch weniger begünstigt mit Energien von +110 und +114 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Das erklärt, warum selbst bei einem hohen Überschuss an Zinksalz keine Komplexbildung durch die Aminfunktionen (z.B. in einer binuklearen Weise) beobachtet werden konnte.

Die Koordination desamins an Zink ist wesentlich schwächer als die des Imins, was aus dem Vergleich der $\text{Zn}-\text{N}$ -Bindungslängen deutlich wird (Tabelle 8.4). Die $\text{Zn}-\text{N}_{\text{amin}}$ -Bindungslängen in **K26_{aa}** liegen zwischen 2.144 und 2.217 Å. Im Vergleich dazu sind die $\text{Zn}-\text{N}_{\text{amin}}$ -Bindungen in **K26_{ia}** länger (2.306 bis 2.341 Å) während die $\text{Zn}-\text{N}_{\text{imin}}$ -Bindungen mit jeweils 2.035 Å kürzer als in **K26** (2.094 und 2.086 Å) sind.

Tabelle 8.4: Energien und Geometrieparameter der berechneten Strukturen **K26**, **K26_{ia}(a)**, **K26_{ia}(b)**, **K26_{aa}(a)** und **K26_{aa}(b)**.

Verbdg.	E_{el} [Hartree]	ΔE_{el} [kJ·mol ⁻¹]	Zn–Cl [Å]	Zn–N [Å]	ZnCl ₂ /ZnN ₂ [°]	CN ₂ /CN ₂ [°]
K26	-4079.9324	0	2.225 / 2.217	2.094 / 2.086	89.9	18.5
K26_{ia}(a)	-4079.9144	+47	2.208 / 2.228	2.035 / 2.306	86.3	38.3
K26_{ia}(b)	-4079.9115	+55	2.204 / 2.223	2.035 / 2.341	78.5	26.6
K26_{aa}(a)	-4079.8891	+114	2.233 / 2.210	2.144 / 2.192	86.7	37.6
K26_{aa}(b)	-4079.8903	+110	2.219 / 2.218	2.148 / 2.217	81.8	57.7

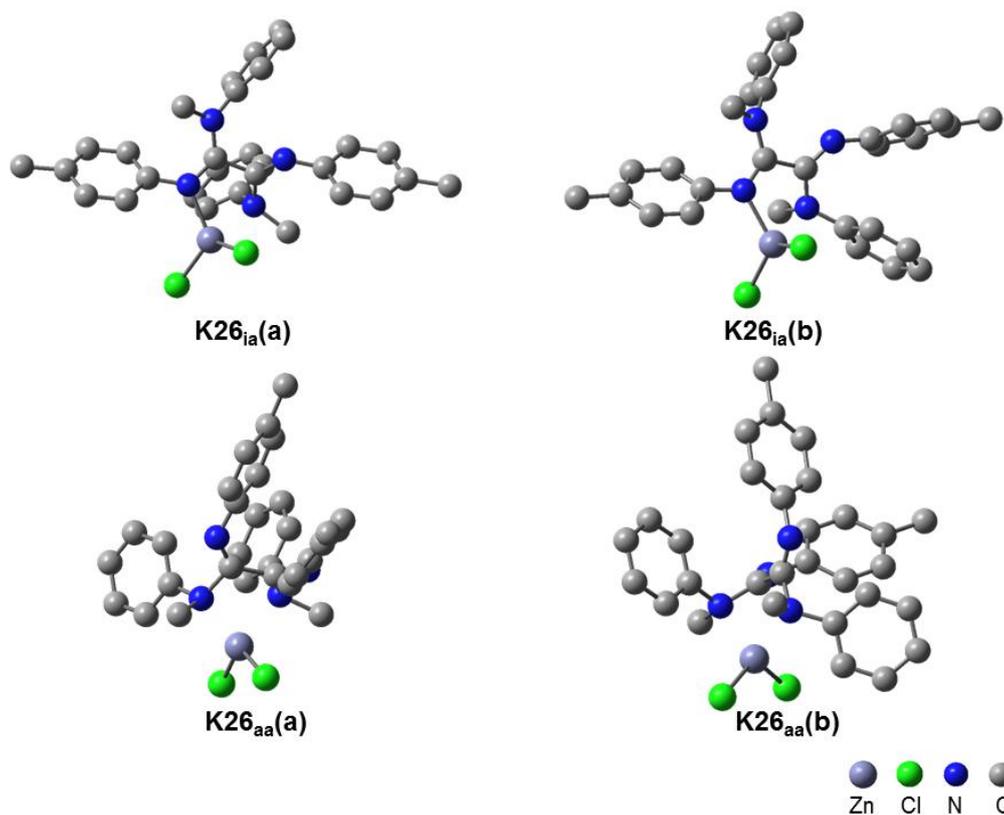


Abbildung 8.7: Darstellung der berechneten Geometrien für die Koordinationsmodi, **K26_{ia}(a)**, **K26_{ia}(b)**, **K26_{aa}(a)** und **K26_{aa}(b)**.

8.1.5 Polymerisationsaktivität

Verschiedene Zinkkomplexe mit neutralen N-Donor-Liganden wie Guanidinen sind bereits als aktive Katalysatoren der Polymerisation von Lactid bekannt.^[105-109,201,238,263] Da der Oxalamidinligand **L26** sich (wie oben beschrieben) als sehr basisch herausgestellt hat, wurde auch der synthetisierte Zinkkomplex **K26** auf seine Aktivität in der Polymerisation von *rac*-Lactid untersucht. Aufgrund der Stabilität des Zinkchlorido-Komplexes an Luft wurden die Studien an den Polymerisationsbedingungen orientiert, die auch für robuste Zink-Guanidin-Komplexe angewendet werden.^[105-109,201,238,263] Die Polymerisationen wurden in der Lactidschmelze bei 150 °C und einem Monomer zu Initiatorverhältnis [M]/[I] von 500:1 durchgeführt. Das *rac*-Lactid wurde dabei ohne vorhergehende Aufreinigungsschritte (wie z.B. Sublimation) eingesetzt.

Da die Polymerisationsergebnisse nach 24 h vielversprechend waren, wurde eine Kinetikstudie durchgeführt. Dazu wurden nach verschiedenen Polymerisationszeiten zwischen 45 min und 24 h der Umsatz mittels ¹H-NMR-Spektroskopie und die Molmassenverteilung mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) nach dem Lösen in CH₂Cl₂ und dem Fällen des Polymers in EtOH bestimmt. Die Polymerisationsergebnisse sind in Tabelle 8.5 zusammengefasst. Die Auftragung von ln([LA]₀/[LA]_t) gegen die Zeit (Abbildung 8.8) zeigt einen linearen Anstieg bis zu einer Zeit von etwa 7 h und einem Umsatz von etwa 80%, was eine Kinetik erster Ordnung für das Kettenwachstum und damit ein kontrolliertes Polymerisationsverhalten anzeigt. Anschließend verläuft die Polymerisation aufgrund der hohen Viskosität der Mischung langsamer.

Tabelle 8.5: Ergebnisse der Polymerisation von *rac*-Lactid mit **K26** bei 150 °C, [M]/[I] = 500:1.

t (min)	Umsatz (%)	M_{th} ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	M_n ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	PD
45	10.6	7000	4000	1.33
105	23.6	17000	12000	1.38
195	39.3	28000	28000	1.29
360	60.4	44000	41000	1.34
480	70.6	51000	n.d.	n.d.
600	76.7	55000	45000	1.40
720	79.9	56000	n.d.	n.d.
960	84.4	61000	n.d.	n.d.
1440	88.3	64000	51000	1.27

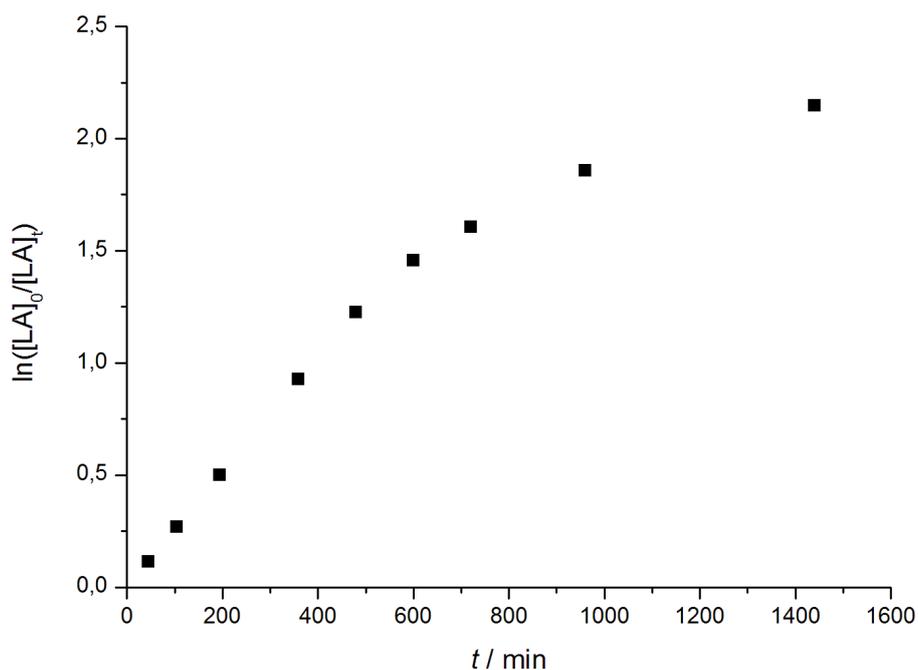


Abbildung 8.8: Auftragung von $\ln([LA]_0/[LA]_t)$ gegen die Zeit t für die Polymerisation mit **K26** bei 150 °C, [M]/[I] = 500:1.

Die Molmassenverteilungen sind relativ schmal mit Polydispersitäten (PD) von etwa 1.3 – 1.4, was eine gute Polymerisationskontrolle bestätigt. In Abbildung 8.9 ist die zahlenmittlere Molmasse M_n als Funktion des Umsatzes C dargestellt. Dieser Graph zeigt ein Wachs-

tum über den gesamten Verlauf, was demonstriert, dass die Molmassen über den Umsatz (und damit auch über die Polymerisationszeit) einstellbar sind. Zusätzlich liegen die experimentell erhaltenen Molmassen sehr dicht an den theoretischen Molmassen M_{th} , die anhand des $[M]/[I]$ -Verhältnisses und des Umsatzes berechnet werden.

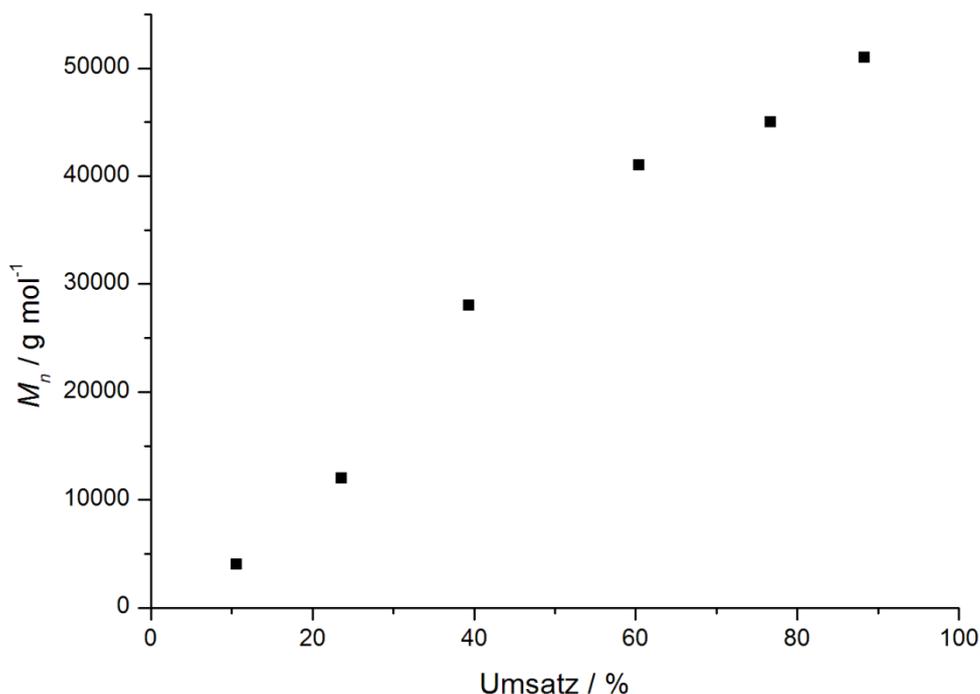


Abbildung 8.9: Auftragung von M_n vs. Umsatz für die Lactidpolymerisation mit **K26** bei 150 °C, $[M]/[I] = 500:1$.

Um die thermische Stabilität von **K26** beurteilen zu können, wurden DSC-Messungen (DSC = differential scanning calorimetry, *deutsch*: dynamische Differenzkalorimetrie) durchgeführt, die zeigen, dass kein Phasenübergang und keine Zersetzung bis zu einer Temperatur von 250 °C stattfindet. Weiterhin wurden Polymerisationen bei 180 °C durchgeführt. Innerhalb von 24 h wurde dabei ein hoher Monomerumsatz von 97% erreicht, aber die Molmassen sind niedriger ($M_n = 34000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) und die Molmassenverteilung breiter ($PD = 1.80 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) als bei 150 °C, was zeigt, dass bei der höheren Temperatur Nebenreaktionen wie z.B. Umesterungen eine größere Rolle spielen.^[31]

Zusätzlich wurde auch das $[M]/[I]$ -Verhältnis auf 1000:1 erhöht, da für industrielle Zwecke niedrigere Katalysatorbeladungen erwünscht sind. Mit dem höheren $[M]/[I]$ -Verhältnis verläuft die Polymerisation langsamer: Innerhalb von 48 h wurde ein Umsatz von 92.2% erhalten. Die resultierende Molmasse (M_n) des Polymers beträgt $59000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, was deut-

lich unterhalb des theoretischen Wertes ($M_{th} = 133000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) liegt. Dies zeigt, dass der Katalysator für hohe Monomerbeladungen nicht gut geeignet ist.

Durch ein Vergleichsexperiment konnte gezeigt werden, dass der Ligand **L26** selbst nur eine geringe Aktivität aufweist. Nach einer Reaktionszeit von 24 h bei 150 °C wurde ein Umsatz von nur 7% erhalten. Die katalytische Aktivität von Zinkchlorid wurde bereits untersucht.^[107] In dem Fall wird unter den gleichen Reaktionsbedingungen eine Polymerausbeute von 42% mit einer Molmasse M_n von 14000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ erhalten.

Um die Endgruppe des Polymers zu bestimmen und dadurch möglicherweise Einblicke in den Polymerisationsmechanismus mit dieser neuen Katalysatorklasse zu erhalten, wurden hochauflösende ESI-Massenspektren eines kurzkettigen Polymers aufgenommen, das bei der Polymerisation mit **K26** bei 150 °C (Polymerisationszeit: 10 min) erhalten wurde. Das Gemisch aus Polymer und Monomer wurde nach der Reaktionszeit in CH_2Cl_2 gelöst und das Polymer in Wasser gefällt. Das Spektrum im negativen Modus zeigt Peaks mit Massen (m/z) zwischen 1457.43 und 377.11 u mit Intervallen von jeweils 72.02 u. Dies zeigt, dass bei der Polymerisation Umesterungsprozesse stattfinden, da sonst nur Intervalle von 144.04 u (der Molmasse eines Monomermoleküls) vorhanden wären. Die Reihe der Subtraktion weiterer Einheiten von 72.02 u endet bei einer Masse von 17.00 u, was zu der Schlussfolgerung führt, dass eine Endgruppe $-\text{OH}$ ist. Dies entspricht der Erwartung, da das Polymer in Wasser gefällt wurde. Das ESI-Spektrum im positiven Modus zeigt ebenfalls eine Reihe von Signalen mit einem Intervall von 72.02 u, wobei der niedrigste m/z -Wert dieser Reihe bei 540.19 u liegt, was keiner Endgruppe zugeordnet werden konnte. Das Isotopenmuster zeigt jedoch, dass weder Zink noch Chlor in der Polymerprobe enthalten sind.

Das Besondere an dem neuen Katalysator ist seine hohe Robustheit gegenüber Luft und Feuchtigkeit in Kombination mit einer exzellenten Übereinstimmung der experimentell erhaltenen und theoretischen Molmassen. Andere Zinkchlorido-Komplexe mit Guanidinliganden, die unter denselben Bedingungen untersucht wurden, sind im Allgemeinen weniger aktiv und benötigen längere Polymerisationszeiten, um hohe Umsätze zu erreichen.^[108]

Kationische Bis(chelat)-Komplexe mit Guanidin-Chinolin-Liganden sind ebenfalls sehr robust und im Vergleich aktiver, aber die Molmassen sind mit diesen Systemen deutlich höher als die theoretischen Molmassen.^[107,201] Ähnlich robuste tridentate Schiff-Base-Komplexe mit Titan sind wesentlich aktiver bei der Polymerisation in der Lactidschmelze mit nicht aufgereinigtem Lactid (90% Ausbeute in 0.5 h), aber die erhaltenen Molmassen sind wesentlich geringer als die theoretischen Werte.^[264] Dagonne et al. haben kürzlich

über einen robusten Zirkonium-Komplex mit einem N-heterozyklischen Carbenliganden berichtet, der nicht aufgereinigtes Lactid polymerisiert und dabei eine gute Aktivität bei 130 °C (86% Umsatz in 20 h) mit hoher Stereoselektivität und einer sehr engen Molmassenverteilung im resultierenden Polymer ($PD = 1.03$) kombiniert.^[265] Mit tetradentaten Amin-tris(phenolat)-Liganden berichteten Davidson et al. Zirkonium und Hafniumkomplexe als aktive Initiatoren in der lösungsmittelfreien ROP von Lactid.^[266] Beide Katalysatoren polymerisieren Lactid schneller als **K26** (Zr-Komplex: 78% Ausbeute in 0.1 h; Hf-Komplex: 95% Ausbeute in 0.5 h) und führen zu PLA mit einem hohen Maß an Heterotaktizität (Zr-Komplex: P_r 0.96; Hf-Komplex: P_r 0.88). Für industrielle Zwecke sind diese Systeme allerdings nicht geeignet. Die Robustheit der Komplexe reicht offensichtlich nicht aus, um mit nicht aufgereinigtem Lactid zu polymerisieren. Es wurde bei dieser Studie Lactid verwendet, das durch Umkristallisieren aus Toluol und zweifache Sublimation aufgereinigt wurde. Auch ein Beispiel für die Verwendung eines luftstabilen Titanalkoxid-MOFs (MOF = metal organic framework, *deutsch*: metallorganisches Gerüst) wurde beschrieben, das Lactid in der Schmelze polymerisiert.^[267] Innerhalb von 2 h wurde ein Umsatz von 90% erreicht mit einer guten Übereinstimmung von theoretischen und experimentellen PLA-Molmassen. Im Vergleich zu **K26** polymerisiert die MOF-Verbindung schneller, aber es ist nicht beschrieben, ob aufgereinigtes Lactid verwendet wurde, und die Autoren verwendeten ein geringeres $[M]/[I]$ -Verhältnis (300:1).

8.1.6 Zusammenfassung

Das Oxalamidin *N,N'*-Diphenyl-*N,N'*-dimethyl-1,2-bis-[4-tolylimino]-ethan-1,2-diamin (**L26**) wurde mit $ZnCl_2$, $MgCl_2$ und $Zn(CF_3SO_3)_2$ zur Reaktion gebracht, was zu der Bildung des Zinkchlorido-Komplexes **K26** und den beiden monoprotonierten Verbindungen **L_H26a** und **L_H26b** führte, die durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert wurden.

Die protonierten Verbindungen wurden für Protonenaffinitätsstudien des Liganden mit quantenchemischen Rechnungen herangezogen. Die berechneten Protonenaffinitäten erklären die Position des Protonenangriffs (am Imin-Stickstoffatom); die Imin-Position hat eine mehr als $100 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ stärkere Protonenaffinität als die Amin-Position.

Untersuchungen von verschiedenen vorstellbaren Koordinationsmodi des Liganden an Zinkchlorid anhand von DFT-Rechnungen zeigen, dass der Koordinationsmodus der Molekülstruktur das energetische Minimum ist und dass die Zinkkoordination über die Amin-Stickstoffatome wesentlich weniger günstig ist. Damit wurde der Unterschied in den

Donoreigenschaften zwischen Imin- und Amindonoren innerhalb dieses Oxalamidins quantitativ evaluiert.

Der Zinkchlorido-Komplex wurde als Katalysator in der Schmelzpolymerisation von *rac*-Lactid eingesetzt und zeigt eine gute Polymerisationsaktivität mit einer guten Kontrolle des Polymerisationsprozesses. Die sehr gute Übereinstimmung von experimentellen und theoretischen Molmassen des Polymers ist dabei besonders hervorzuheben. Da sowohl der Ligand als auch der Zinkchlorido-Komplex an Luft eine hohe Stabilität aufweisen, könnte dieser Katalysator auch für die industrielle Anwendung geeignet sein. Allerdings könnte die intensive orangene Färbung des Komplexes, die auch zu einer Färbung des gesamten Polymers führt, nachteilig sein. Die Kombination von Biokompatibilität, guter Polymerisationskontrolle und Robustheit war eher unerwartet und zeigt, dass starke neutrale Donoren, die Lewisäuren wie Zink stabilisieren, exzellente ROP-Katalysatoren ergeben können. Dieses erste Beispiel eines Oxalamidins als Ligand in der Polymerisation von Lactid eröffnet eine wertvolle neue neutrale N-Donor-Ligandenklasse für die Lactidpolymerisation.

8.2. Diamin-Zinkkomplexe als unerwartete Katalysatoren in der Lactidpolymerisation

Die Verwendung von weniger basischen tertiären Aminliganden in der ROP wurde bisher nicht ohne die Anwesenheit anionischer Liganden oder Cokatalysatoren untersucht.^[263] Zinkchlorido- oder Zinkbromido-Komplexe mit den einfachen 1,2-Diaminliganden TME-DA, TEEDA, (*R,R*)-TMCDA, (*R,R*)-TECDA und *cis*-TMCDA sind sehr stabil an Luft und zersetzen sich auch bei höheren Temperaturen nicht. Außerdem sind die Komplexe äußerst einfach und kostengünstig herzustellen. Die TMCDA-Liganden können beispielsweise ausgehend von einem Nebenprodukt der Nylon-6,6-Herstellung synthetisiert werden.^[268] Diese Eigenschaften machen die Komplexe für die ROP von Lactid auch unter industriellen Bedingungen interessant. Deshalb wurde die Aktivität dieser Komplexe in der Schmelzpolymerisation von Lactid näher untersucht.^[269]

8.2.1 Synthese der Diamin-Zinkkomplexe

Die Diamin-Zinkkomplexe wurden im Arbeitskreis Strohmann (TU Dortmund) synthetisiert. Es wurden dabei die in Abbildung 8.10 dargestellten einfachen 1,2-Diaminliganden

verwendet. *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin (TMEDA, **L27**) und *N,N,N',N'*-Tetraethylethylendiamin (TEEDA, **L28**) sind kommerziell erhältlich, wobei die erstgenannte Verbindung häufig als stabilisierender Ligand in Koordinationsverbindungen verwendet wird.^[270-275]

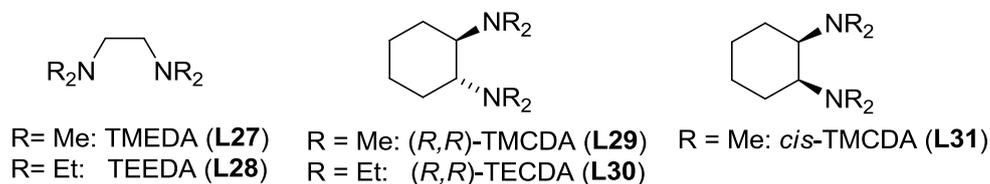


Abbildung 8.10: Verwendete Liganden für die Synthese von Zinkkomplexen.

Koordinationsverbindungen der fünf Liganden wurden durch Zugabe von einem Äquivalent des Liganden zu einer Lösung von einem Äquivalent des Zinksalzes in Aceton (oder einer Mischung von Aceton und anderen Lösungsmitteln) erhalten. Durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels konnten die kristallinen Bromido-Komplexe **K27a–K31a** und Chlorido-Komplexe **K29b–K31b** isoliert und kristallographisch charakterisiert werden (Abbildung 8.11).^[269] DSC-Messungen der Komplexe zeigen, dass keine Zersetzung unterhalb von 250 °C stattfindet.

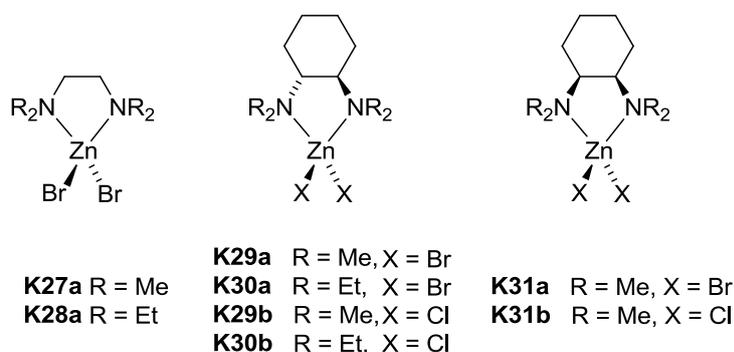


Abbildung 8.11: Zink(II)halogenido-Komplexe **K27a–K31a** und **K29b–K31b**.

8.2.2 Polymerisationsaktivität

Die kristallinen Verbindungen **K27a–K31a** und **K29b–K31b** wurden als Katalysatoren in der Lactidpolymerisation untersucht. Dazu wurden das Monomer *rac*-Lactid und der Katalysator ([M]/[I] = 500:1) auf 150 °C erhitzt. Um industriellen Bedingungen nahe zu kommen, wurde das Lactid ohne vorherige Aufreinigung wie Sublimation oder Umkristallisati-

on eingesetzt. Nach Reaktionszeiten von 24 oder 48 h wurde die Schmelze bei Raumtemperatur in Dichlormethan gelöst und das PLA in kaltem Ethanol gefällt. Um die katalytische Aktivität beurteilen zu können, wurde die Ausbeute an Polymer mittels $^1\text{H-NMR}$ bestimmt und die Molmassenverteilung der erhaltenen PLA-Proben mittels GPC ermittelt (Tabelle 8.6).

Mit dem TMEDA-Komplex **K27a** konnte selbst nach einer Reaktionszeit von 48 h kein Polymer erhalten werden. Die anderen hier betrachteten Komplexe zeigen hingegen Katalysatoraktivität, wobei der Einfluss des Halogens (Br vs. Cl) gering ist. Die aktivsten Katalysatoren sind die TECDA-Komplexe **K30a** und **K30b**. Sie kombinieren quantitative Ausbeuten innerhalb von 24 h mit hohen Molmassen von bis zu $133000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (M_w), die im passenden Bereich für industrielle Anwendungen liegen.^[276]

Tabelle 8.6: Ergebnisse der Polymerisation von *rac*-Lactid mit **K27a–K31a** und **K29b–K31b**.

Kat.	<i>t</i> (h)	<i>T</i> (°C)	[M]/[I]	Ausbeute (%)	M_w (g·mol ⁻¹)	<i>PD</i>	P_r^a
K27a	24	150	500	0	-	-	-
K27a	48	150	500	0	-	-	-
K28a	48	150	500	56	58000	1.9	n.d.
K29a	48	150	500	20	25000	1.5	0.54
K29a	48	150	1000	18	32000	1.8	n.d.
K29a	48	135	500	0	-	-	-
K29a	48	165	500	95	33000	2.1	n.d.
K30a	24	150	500	92	133000	1.9	0.54
K30a	48	150	500	91	113000	1.9	n.d.
K29b	48	150	500	27	38000	1.6	0.55
K30b	24	150	500	89	99000	2.1	n.d.
K30b	48	150	500	93	84000	1.9	n.d.
K31a	48	150	500	73	10000	1.5	0.50
K31a	48	150	1000	70	14000	1.5	n.d.
K31a	48	135	500	55	10000	1.2	n.d.
K31a	48	165	500	92	15000	1.9	n.d.
K31b	48	150	500	94	6000	1.8	0.50

^b P_r : Wahrscheinlichkeit für racemische Kettenverknüpfung, berechnet durch die Analyse von homonuklear entkoppelten $^1\text{H-NMR}$ -Spektren.^[61]

Für das aktivste System $[\text{Zn}\{(R,R)\text{-TECDA}\}\text{Br}_2]$ (**K30a**) wurde eine kinetische Studie durchgeführt, die zeigt, dass eine Reaktion erster Ordnung für das Kettenwachstum bei der Reaktion bis zu einer Zeit von drei Stunden und einem Umsatz von 80% (bestimmt anhand

von $^1\text{H-NMR}$ -Spektren) vorliegt (Abbildung 8.12). Anschließend verläuft die Polymerisation – wahrscheinlich aufgrund von steigender Polymerviskosität – langsamer. Bei der Polymerisation mit **K30a** und **K30b** sinkt die Molmasse (M_w) bei einer längeren Polymerisationszeit von 48 h im Vergleich zu 24 h leicht ab. Die Ursache dafür kann sein, dass Depolymerisationsreaktionen bei einer längeren Verweilzeit bei den hohen Temperaturen zunehmen.

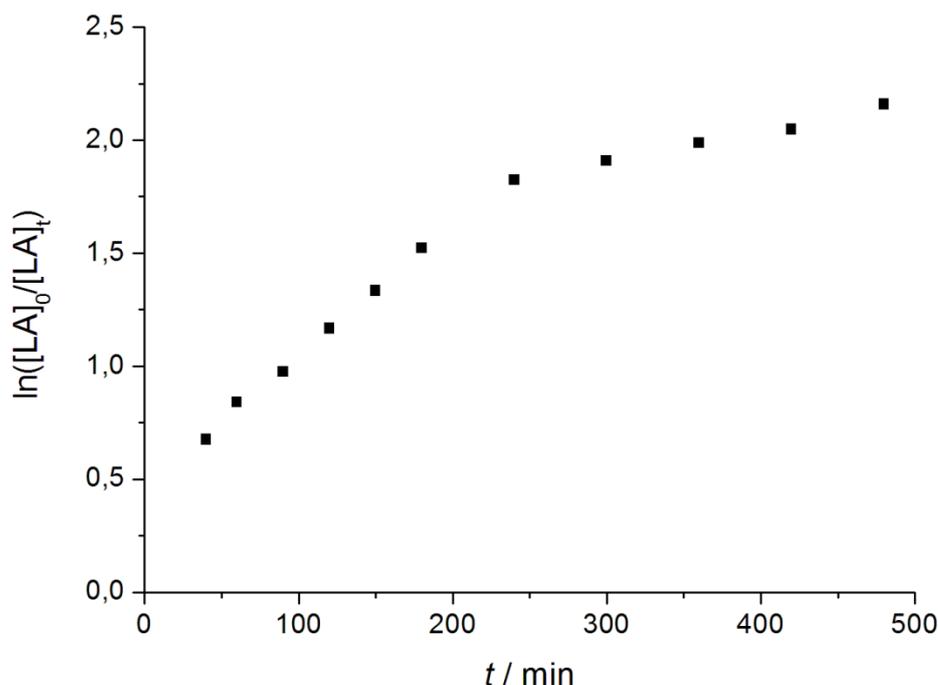


Abbildung 8.12: Auftragung von $\ln([LA]_0/[LA]_t)$ vs. Zeit für die Polymerisation mit **K30a** bei 150 °C ; $[M]/[I]$ 500:1.

Die *cis*-TMCDA-Komplexe **K31a** und **K31b** führen zu geringfügig höheren Ausbeuten, aber wesentlich geringeren Molmassen als die (*R,R*)-TMCDA-Analoga. In Hinblick auf die theoretisch erwarteten Molmassen von 53000 und $68000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ sind die erhaltenen Molmassen ($M_w = 10000$ und $6000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) viel zu klein.

Für die Komplexe **K29a** und **K31a** wurden beispielhaft zusätzlich weitere Polymerisationsbedingungen untersucht. Das $[M]/[I]$ -Verhältnis wurde auf $1000:1$ erhöht und die Polymerisationstemperatur wurde variiert. Mit **K29a** ergab die Polymerisation bei 135 °C kein Polymer innerhalb von 48 h, während bei 165 °C eine Ausbeute von 95% PLA mit einer Molmasse von $33000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ und einer Polydispersität von 2.1 erhalten wurde. Verglichen mit der Polymerisation bei 150 °C ist die Ausbeute zwar wesentlich höher, aber die Molmassen steigen nicht signifikant an, was bedeutet, dass bei der höheren Temperatur mehr Ketten gestartet werden. Die höhere *PD* zeigt, dass die Polymerisation bei 165 °C

weniger kontrolliert verläuft. Mit einem $[M]/[I]$ -Verhältnis von 1000:1 bei 150 °C ist die Ausbeute mit 18% etwa so groß wie mit dem $[M]/[I]$ -Verhältnis von 500:1. Die Molmasse steigt auf $32000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ an und die PD auf 1.8. Der Komplex **K31a** zeigt sowohl bei 135 °C als auch bei 165 °C Polymerisationsaktivität. Bei 135 °C beträgt die Ausbeute 55% nach 48 h und ist demnach geringer als bei 150 °C (70%) und 165 °C (92%). Die Polydispersität weist bei 135 °C einen sehr kleinen Wert von 1.2 auf, was eine gut kontrollierte Polymerisation bei dieser Temperatur anzeigt. Die gewichtsmittlere Molmasse liegt bei $10000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Bei 165 °C ist die Polydispersität höher (1.9) und die Molmasse steigt auf $15000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ verglichen mit der Polymerisation bei 150 °C ($PD = 1.5$). Mit einem $[M]/[I]$ -Verhältnis von 1000:1 zeigt die Polymerisation bei 150 °C fast die gleiche Ausbeute (70%) wie mit dem Verhältnis von 500:1. Die Molmasse ist höher ($M_w = 14000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), jedoch nicht doppelt so hoch, wie bei dieser Katalysatorbeladung zu erwarten wäre. Eventuell gewinnen bei der geringen Katalysatorbeladung andere Polymerisationsmechanismen, beispielsweise Austauschreaktionen mit OH-Gruppen aus Verunreinigungen des Lactids mit Milchsäure oder Wasser, an Bedeutung.

Die Polymerisationsergebnisse bei den hohen Temperaturen zusammen mit den DSC-Messungen zeigen, dass die Komplexe sich nicht bei hohen Temperaturen zersetzen, was für eine industrielle Anwendung sehr vorteilhaft ist.

Um den Einfluss der Katalysatorstruktur auf die Taktizität des resultierenden Polymers zu evaluieren, wurden P_r -Werte durch homonuklear entkoppelte ^1H -NMR-Spektroskopie der PLA-Proben, die mit den TMCDA-Komplexen **K29a**, **K29b**, **K31a** und **K31b** hergestellt wurden, bestimmt. Ein Wert von 0.5 weist auf eine ataktische Mikrostruktur hin, während P_r -Werte zwischen 0.5 und 1.0 eine Anreicherung mit heterotaktischen Kettenverknüpfungen anzeigen. Die Werte in Tabelle 8.6 zeigen, dass die untersuchten Polymere ataktisch sind mit einer sehr geringen heterotaktischen Anreicherung für die (*R,R*)-TMCDA-Komplexe **K29a** und **K29b**.

Die beobachtete Effizienz der einfachen Diamin-Komplexe ist überraschend, da Komplexe mit schwachen neutralen Basen als Liganden oftmals keine Aktivität aufweisen. Bisher wurden bis auf einen 9-Oxabispidin-Komplex^[119] nur Komplexe mit starken N-Donorliganden oder nukleophilen Coliganden als ROP-aktive Systeme berichtet.^[39,41,47,55,263] Die Aktivität der Komplexe mit den Liganden **L27** – **L31** steigt in folgender Reihenfolge: TMEDA (**L27**), *cis*-TMCDA (**L31**), (*R,R*)-TMCDA (**L29**), TEEDA (**L28**), (*R,R*)-TECDA (**L30**). Ein Grund dafür könnte die bessere Löslichkeit der (*R,R*)-TECDA-Komplexe in der Lactidschmelze sein. Aus struktureller Sicht ist auffällig,

dass der aktivste Komplex $[\text{Zn}(\text{TECDA})\text{Br}_2]$ (**K30a**) auch die kleinsten N–Zn–N- und X–Zn–X-Winkel aller *trans*-konfigurierten Komplexe im Festkörper aufweist.^[269] Außerdem liegt eine deutliche Verbiegung der Ligandenebene (mittlere Ebene durch den Cyclohexylring) von der ZnX_2 -Ebene in **K30a** und **K30b** vor, die in den Komplexen **K27a**, **K28a**, **K29a** und **K29b** nicht beobachtet wird. Diese Geometrie in den TECDA-Komplexen **K30a** und **K30b** könnte dazu führen, dass das Zinkatom besser zugänglich ist und dadurch für die Koordination des Lactids an das Zinkzentrum erleichtert wird (s. Kapitel 4). In den *cis*-TMCDAs-Komplexen **K31a** und **K31b** ist die Verbiegung des Liganden weiter vom Zinkzentrum entfernt, was dazu führt, dass das Zinkzentrum in diesen Fällen wiederum schlechter zugänglich ist (Abbildung 8.13). Dies korreliert mit deutlich niedrigeren Molmassen bei der Polymerisation mit den *cis*-TMCDAs-Komplexen.

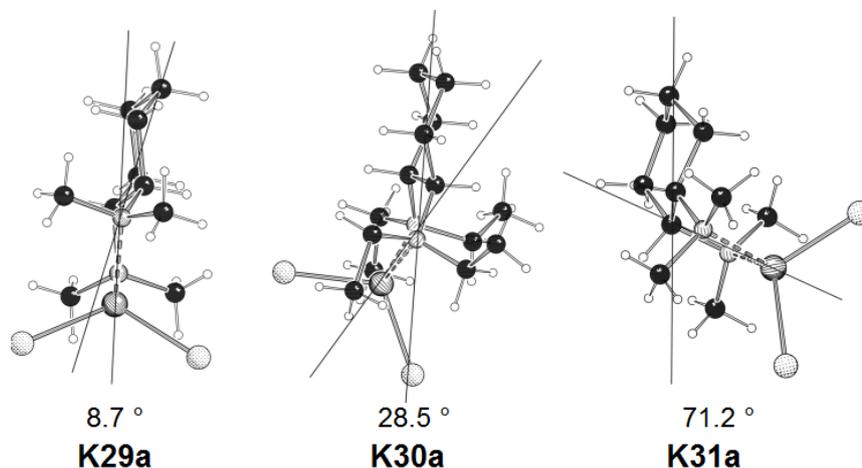


Abbildung 8.13: Seitenansicht der Komplexe **K29a**, **K30a** und **K31a** im Festkörper mit den Winkeln zwischen der N–Zn–N-Ebene und der Ebene, die den Cyclohexanring einschließt. Abbildung entnommen aus der Literatur^[269].

Im Vergleich zu dem in Kapitel 8.1 vorgestellten Oxalamidin-Zinkkomplex ist die Reaktion mit den 1,2-Diamin-Zinkkomplexen sichtlich unkontrollierter, was beim Vergleich von theoretischen und experimentellen Molmassen und bei der Betrachtung der Polydispersität deutlich wird. Die Diaminkomplexe haben jedoch den Vorteil der einfachen und sehr kostengünstigen Synthese und sind zudem farblos.

8.2.3 Zusammenfassung

Die im Arbeitskreis Strohmam synthetisierten robusten Zinkchlorido- und Zinkbromido-Komplexe mit 1,2-Diaminliganden wurden als Katalysatoren in der Lactidpolymerisation eingesetzt und zeigen trotz der wenig basischen Aminliganden eine unerwartet hohe Akti-

vität. Insbesondere die Komplexe mit dem Liganden (*R,R*)-TECDA besitzen eine bemerkenswerte Aktivität mit hohen Polymerausbeuten und Molmassen bis zu 133000 g·mol⁻¹. Es konnte dabei eine Korrelation zwischen der Zugänglichkeit des Zinkatoms in der Festkörperstruktur der Komplexe und der ROP-Effizienz gefunden werden. Die Diamin-Katalysatoren überzeugen aufgrund der Kombination von Reaktivität und Stabilität und können auf einfachem Wege ausgehend von kostengünstigen Ausgangsmaterialien hergestellt werden.

8.3. 1,3,5-Triazapenta-1,3-diene als Liganden für ROP-aktive Zinkkomplexe

8.3.1. Synthese und Charakterisierung von Zinkkomplexen

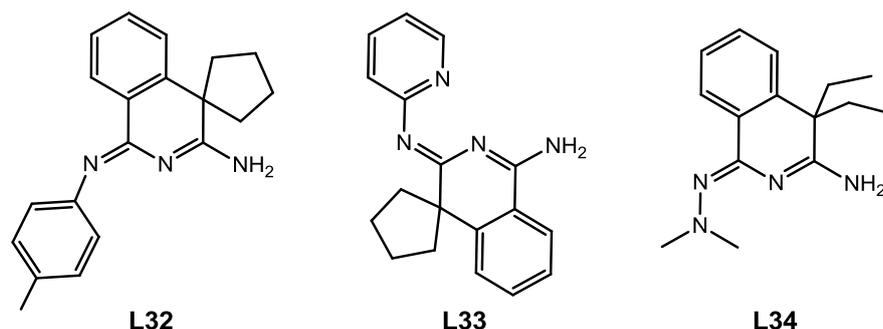
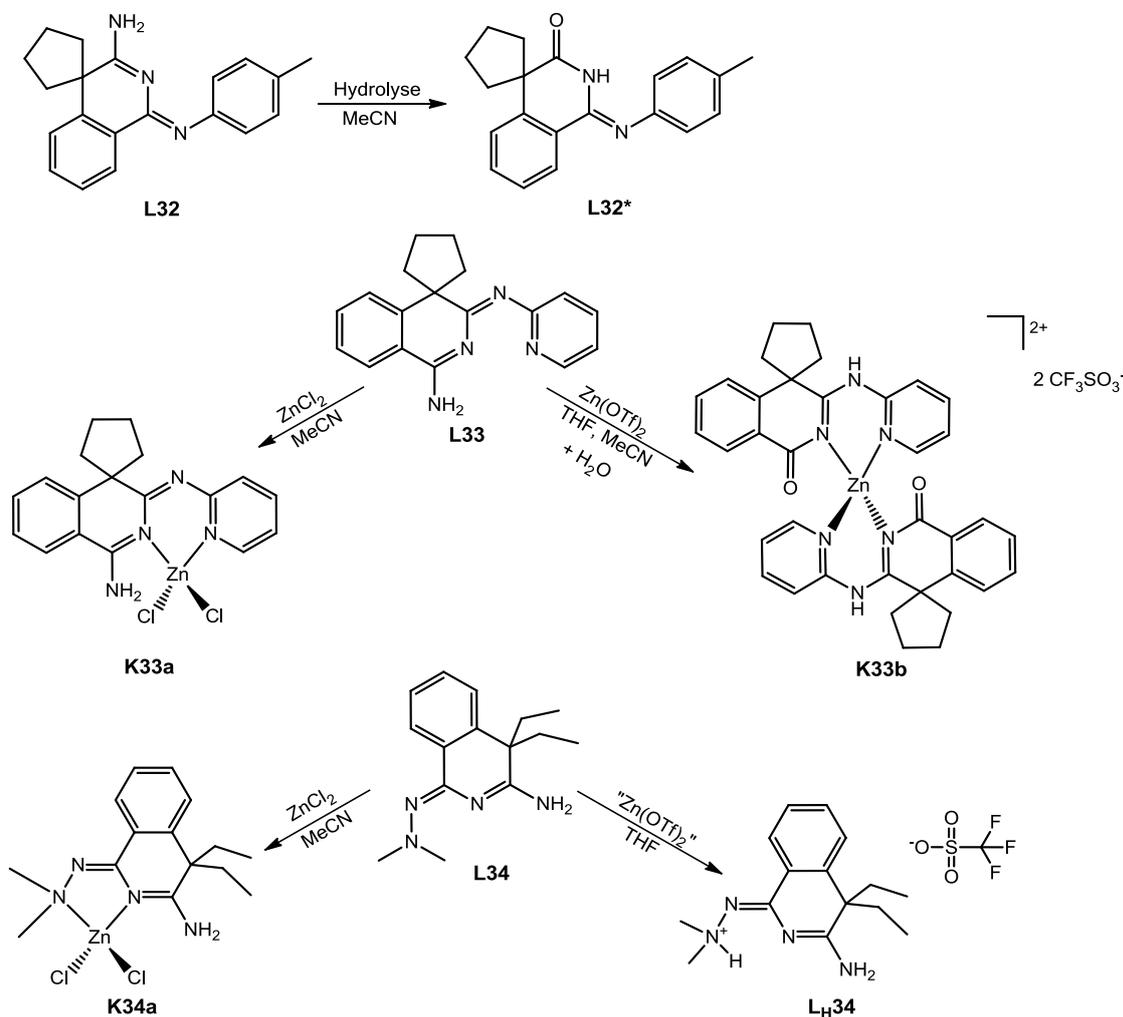


Abbildung 8.14: Untersuchte 1,3,5-Triazapenta-1,3-diene **L32** und **L33** und 1,2,4,6-Tetraazahexa-2,4-dien **L34**.

Eine weitere sehr vielseitige Klasse von neutralen N-Donor-Verbindungen sind die 1,3,5-Triazapenta-1,3-diene und 1,2,4,6-Tetraazahexa-2,4-diene, die allerdings bisher kaum Einzug in die Koordinationschemie gefunden haben. Die 1,3,5-Triazapentadiene TAPDtol (**L32**) und TAPDpy (**L33**) und das 1,2,4,6-Tetraazahexa-2,4-dien TAPDdma (**L34**) (Abbildung 8.14) wurden im Arbeitskreis Würthwein (Universität Münster) synthetisiert^[277] und für die Synthese von Folgeverbindungen zur Verfügung gestellt. Ein Überblick über alle erhaltenen Produkte mit diesen Liganden ist in Schema 8.1 dargestellt.

Mit dem Liganden **L32** ist es nicht gelungen einen Zinkkomplex zu isolieren. Dies ist wahrscheinlich auf die zu geringe Donorstärke des reinen Triazapentadien-Liganden und die für die Koordination ungünstige Position der N-Donoratome im Liganden zueinander zurückzuführen. Stattdessen wurde das in Abbildung 8.15 gezeigte Amid **L32*** in kristalli-

ner Form erhalten. Ausgewählte Bindungslängen dieser Verbindung sind in Tabelle 8.8 zusammengefasst.



Schema 8.1: Produkte bei der Umsetzung der Liganden **L32**, **L33** und **L34** mit Zinksalzen.

Amide werden bei Reaktionen mit dieser Art von Verbindungen häufiger als Nebenprodukte beobachtet.^[277] Da das Produkt für mehrere Tage im Gefrierschrank aufbewahrt wurde, ist es möglich, dass dabei Spuren von Wasser in den verwendeten Schlenkkolben eindiffundierten und es somit zur Hydrolyse des Liganden kam. Mit dem Liganden **L33**, der eine zusätzliche Pyridin-N-Donoreinheit aufweist, konnte durch die Umsetzung mit **ZnCl₂** in Acetonitril der Mono(chelat)-Zinkkomplex **K33a** isoliert und strukturell charakterisiert werden. Bei der Reaktion mit Zinktriflat wurde ein kationischer Bis(chelat)-Zinkkomplex (**K33b**) erhalten, bei dem der Ligand allerdings in der amidischen Form (wie auch bei **L32** beobachtet) vorliegt. Die Umsetzung des 1,2,4,6-Tetraazahepta-2,4-dien-Liganden **L34** mit **ZnCl₂** in Acetonitril führte ebenfalls zur Bildung eines Mono(chelat)-

Zinkchlorido-Komplexes (**K34a**). Der Versuch, durch die Umsetzung des Liganden mit Zinktriflat einen kationischen Bis(chelat)-Komplex zu synthetisieren, scheiterte und führte stattdessen zu der Protonierung des Liganden, wie auch schon mit anderen neutralen N-Donor-Liganden beobachtet (s. Kapitel 3 und 8.1) (**L_H34**). Von dem protonierten Liganden mit Triflat-Gegenion konnte ebenfalls eine Festkörperstruktur erhalten werden.

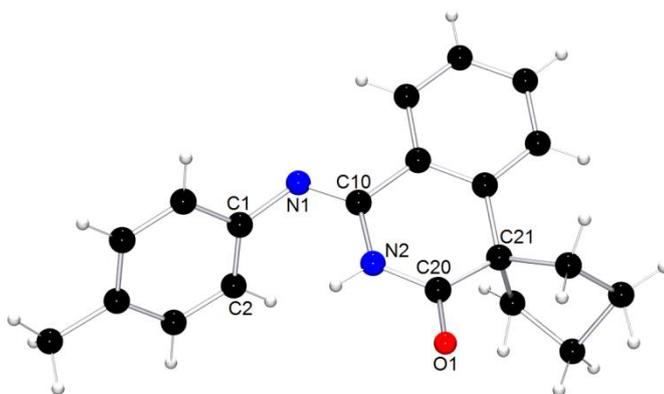


Abbildung 8.15: Molekülstruktur des Amids **L32***.

Der Komplex $[\text{Zn}(\text{TAPDpy})\text{Cl}_2] \cdot \text{MeCN}$ (**K33a**·MeCN) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Zusätzlich ist ein MeCN-Molekül pro Komplexmolekül enthalten. Durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den NH_2 -Gruppen und einem der Chlorliganden bilden sich dabei dimere Strukturen aus, wie in Abbildung 8.16 dargestellt ist.

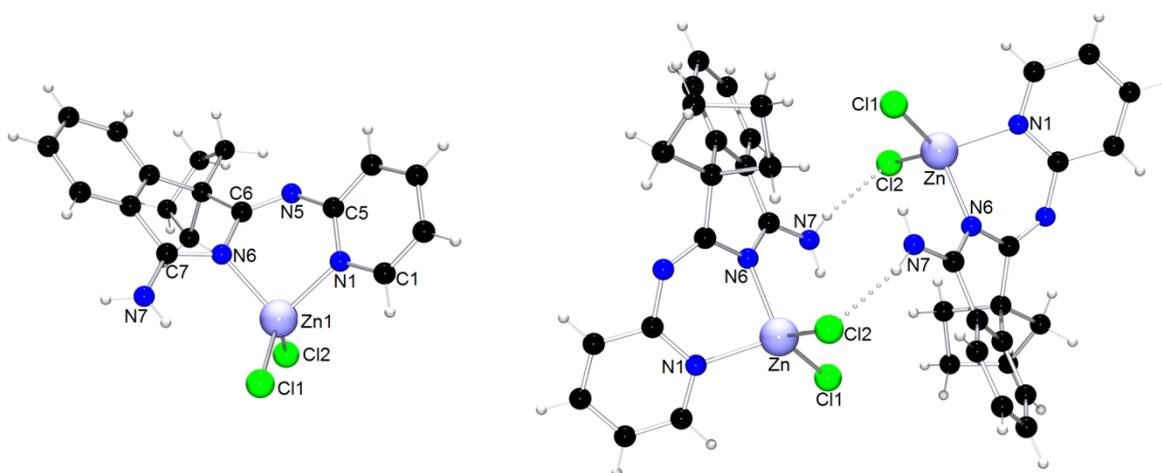


Abbildung 8.16: Molekülstruktur von Komplex **K33a** in Kristallen von **K33a**·MeCN; rechts: Darstellung des durch Wasserstoffbrückenbindungen gebildeten Dimers. Das enthaltene MeCN-Molekül wurde bei der Darstellung ausgeklammert.

Der Ligand koordiniert über die Pyridineinheit und das mittlere N-Atom der Triazapentadieneinheit an das Zinkatom. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 8.7 zusammengefasst. Der Bisswinkel (N–Zn–N) des Liganden beträgt dabei 88.6(1)°. Das Zink ist dadurch von den beiden N-Donoratomen und den beiden Chloratomen verzerrt tetraedrisch umgeben, wie sich auch an dem Winkel von 87.7(1)° zwischen der ZnCl₂- und der ZnN₂-Ebene und dem τ_4 -Wert von 0.92 zeigt. Der Winkel Cl–Zn–Cl beträgt 114.3(1)°. Der Abstand vom Zink- zum Pyridinstickstoffatom (Zn–N_{py}) ist mit 2.015(2) Å signifikant kürzer als die vom Zink- zum Stickstoffatom der Triazapentadieneinheit (Zn–N_{aza}) mit 2.032(2) Å.

Tabelle 8.7: Ausgewählte Bindungslängen (Å), Bindungs- und Ebenenwinkel (°) der Komplexe **K33a**, **K33b** und **K34a** im Festkörper.

	K33a	K33b	K34a
Zn–N _{py} /N _{hz}	2.015(2)	2.008(6)	2.065(2)
Zn–N _{aza}	2.032(2)	1.963(6)	2.044(2)
Cl–Zn–Cl	114.3(1)	–	113.6(1)
N–Zn–N	88.6(1)	89.9(3)	79.2(1)
∠ (ZnX ₂ , ZnN ₂)	87.7(1)	85.0(2)	89.6(1)
τ_4	0.92	0.78	0.86

Der Komplex **K33b** ist ein Zink-Bis(chelat)-Komplex mit dem Amid von Ligand **L33**. **K33b** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *C2/c* mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Ein fehlgeordnetes THF-Molekül konnte dabei nicht zufriedenstellend verfeinert werden und wurde deshalb mit der SQUEEZE-Funktion des Programms PLATON behandelt.^[242,243] Der kationische Zinkkomplex ist C₂-symmetrisch und das Triflat-Anion koordiniert nicht an das Zinkzentrum. Der Ligand koordiniert wie in **K33a** über die Pyridineinheit und das Stickstoffatom der Amideinheit an das Zinkatom. Durch die beiden zweizähligen Liganden ist das Zinkzentrum verzerrt tetraedrisch umgeben ($\tau_4 = 0.78$). Dabei beträgt der Winkel zwischen den beiden ZnN₂-Ebenen 85.0(2)°. Das Aza-Stickstoffatom in Nachbarschaft zum Pyridinring trägt in diesem Komplex im Gegensatz zu **K33a** ein Proton, das aufgrund der Amidbildung an diese Position verschoben wird. Die Zn–N_{aza}-Bindung ist mit 1.963(6) Å kürzer als die Zn–N_{py}-Bindung mit 2.008(6) Å, was auf die veränderte elektronische Umgebung am koordinierenden N_{aza}-Atom zurückzuführen sein dürfte. Auch im Vergleich zu **K33a** (2.032 Å) ist die Zn–N_{aza}-Bindung in **K33b** kürzer. Im Vergleich mit dem freien Amid **L32*** ist die C_{amid}–N_{amid}-Bindung mit 1.445(9) Å in **K33b** deutlich länger (1.365(2) Å in **L32***) und die benachbarte C–N_{amid}-

Bindung mit 1.308(8) Å deutlich kürzer (1.399(2) Å in **L32***), was eine Folge der Veränderung der elektronischen Struktur des Amids aufgrund der Koordination an das Zink aber auch der unterschiedlichen Reste an den beiden Amididen ist.

Tabelle 8.8: Ausgewählte Bindungslängen (Å) des Amids **L32***, des Amid-Komplexes **K33b** und des protonierten Liganden **L_H34**.

	L32*	K33b	L_H34
C _{amid} –O _{amid}	1.229(2)	1.223(8)	–
C _{amid} –N _{amid}	1.365(2)	1.445(9)	–
C–N _{amid}	1.399(2)	1.308(8)	–
C–N _{aza}	1.275(2)	1.311(8)	1.359(2)
C–N _{amin}	–	–	1.324(2)
N _{amin} –O _{OTf}	–	–	2.907(3)
N _{hz} –O _{OTf}	–	–	2.807(2)

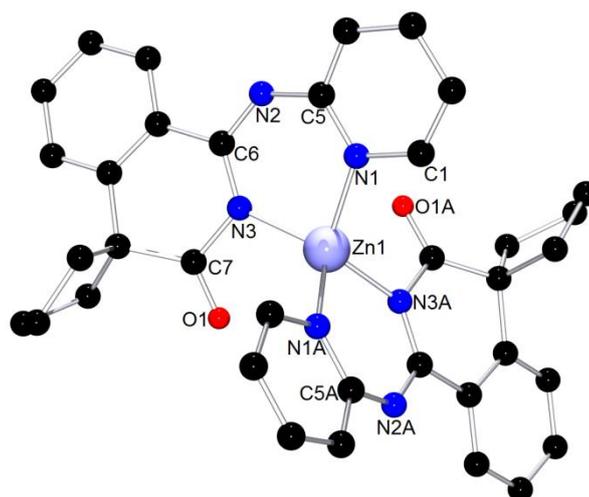


Abbildung 8.17: Molekülstruktur des Komplexations von **K33b**. H-Atome sind zur besseren Übersichtlichkeit ausgeklammert.

Der Zinkchlorido-Komplex [Zn(TAPDdma)Cl₂] **K34a** (Abbildung 8.18) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*₂₁/*c* mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Der Ligand koordiniert über das NMe₂-Stickstoffatom, das an der N–N-Bindung beteiligt ist (im folgenden N_{hz} genannt) und das mittlere Atom der Triazapentadien-Einheit (N_{aza}). Das Zinkatom befindet sich durch die Koordination des Liganden und die beiden Chloratome in einer verzerrt tetraedrischen Koordinationssphäre. Der Winkel zwischen der ZnCl₂- und der ZnN₂-Ebene beträgt dabei 89.6(1) °. Zu der Verzerrung der Tetraedergeometrie führt der

Bisswinkel des Liganden mit $79.2(1)^\circ$ und der Cl–Zn–Cl-Winkel von $113.6(1)^\circ$. Die Zn–N_{hz}-Bindungslänge ist mit $2.065(2) \text{ \AA}$ etwas länger als die Zn–N_{aza}-Bindungslänge mit $2.044(2) \text{ \AA}$. Durch die Koordination des Liganden wird ein heterozyklischer Fünfring gebildet, während bei **K33a** ein sechsgliedriger Ring entsteht. Der Bisswinkel (N–Zn–N) ist daher in **K33a** größer ($88.6(1)^\circ$). Die Zn–N_{aza}-Bindung ist in beiden Komplexen etwa gleich lang ($2.032(2)$ bzw. $2.044(2) \text{ \AA}$).

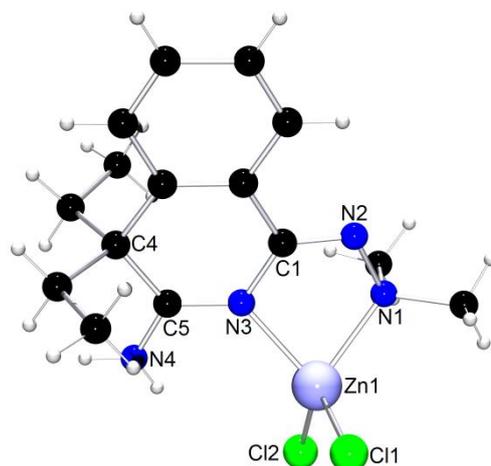
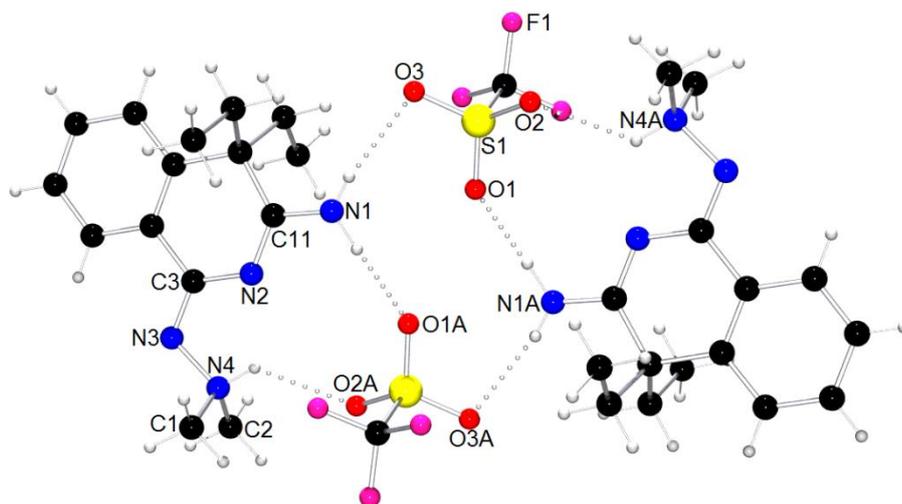


Abbildung 8.18: Molekülstruktur von **K34a**.

Die protonierte Verbindung **L_H34** (Abbildung 8.19) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Interessant an dieser Struktur ist, dass die Protonierung an der äußeren NMe₂-Einheit (N_{hz}) stattfindet, was darauf hindeutet, dass diese Position die basischste in dem 1,2,4,6-Tetraazahexa-2,4-dien-Liganden ist, während die 1,3,5-Triazapentadieneinheit weniger basisch ist. Mehrere H-Brückenbindungen von der NH₂-Einheit und N_{hz}–H zu den Triflat-Sauerstoffatomen führen zu dimeren Strukturen im Festkörper (mit jeweils zwei Kationen und Anionen, s. Abbildung 8.19).

Abbildung 8.19: Molekülstruktur von L_{H34} im Festkörper inkl. H-Brückenbindungen.

8.3.2. Polymerisationsaktivität

Die Komplexe $[Zn(TAPDpy)Cl_2]$ (**K33a**) und $[Zn(TAPDdma)Cl_2]$ (**K34a**) wurden auf ihre katalytische Aktivität in der ROP von Lactid untersucht. Da die Zinkchlorido-Komplexe sehr stabil an der Luft sind, wurde die Polymerisation (wie bei den anderen in diesem Kapitel vorgestellten Komplexen) in der Lactidschmelze bei 150 °C durchgeführt. Bei einem $[M]/[I]$ -Verhältnis von 500:1 wurden innerhalb von 48 h nur sehr geringe Umsätze von 12% (**K33a**) und 8% (**K34a**) erhalten (Tabelle 8.9). Die dabei erhaltenen Molmassen sind ebenfalls gering. Es wurde deshalb untersucht, ob die Zugabe von Benzylalkohol als Coinitiator zu einer Beschleunigung der Polymerisation führt. Der Coinitiator wurde in äquimolarer Menge zum Katalysator zu der Reaktionsmischung gegeben und unter gleichen Bedingungen polymerisiert. In beiden Fällen führt die Zugabe des Coinitiators zu einer Umsatzsteigerung; im Fall der Polymerisation mit **K33a** auf 72% und im mit **K34a** auf 32%. Die Molmassen nehmen allerdings nicht zu und sinken bei Verwendung von **K33a** sogar, was darauf hindeutet, dass mehr Ketten gestartet werden, aber diese nicht ausreichend lang werden.

Tabelle 8.9: Polymerisationsergebnisse mit **K33a** und **K34a**.

Kat.	t (h)	Zugabe Coinitiator	Umsatz (%)	M_n ($g \cdot mol^{-1}$)	M_w ($g \cdot mol^{-1}$)	PD
K33a	48	nein	12	5000	9000	1.82
K33a	48	ja	72	2000	4000	1.98
K34a	48	nein	8	12000	19000	1.58
K34a	48	ja	32	13000	21000	1.57

Die untersuchten Zinkchlorido-Komplexe zeigen demnach insgesamt keine ausreichende Aktivität in der Schmelzpolymerisation von Lactid. Die Ligandensynthese für diese Verbindungen ist deutlich anspruchsvoller als für die anderen in diesem Kapitel vorgestellten Liganden, die zudem zu einer höheren Aktivität in der ROP führen.

8.3.3. Zusammenfassung

Die 1,3,5-Triazapenta-1,3-diene **L32** und **L33** und das 1,2,4,6-Tetraazahexa-2,4-dien **L34** wurden als neutrale N-Donorliganden für Zinkkomplexe untersucht. Mit **L32** konnten keine Zinkkomplexe synthetisiert, sondern die Bildung eines Amids beobachtet werden. Mit **L33** und **L34** wurden Mono(chelat)-Zinkkomplexe (**K33a** und **K34a**) durch die Umsetzung mit ZnCl_2 erhalten, bei denen der Ligand bidentat jeweils über das mittlere Stickstoffatom der Triazapentadieneinheit und ein weiteres N-Donoratom (Pyridin-N-Atom bei **L33** und $\text{R}=\text{N}-\text{NMe}_2$ bei **L34**) koordiniert.

Bei der Umsetzung von **L33** mit Zinktriflat wurde ein kationischer Bis(chelat)-Zinkkomplex mit dem amidischen Äquivalent von **L33** in einkristalliner Form isoliert. Das häufige Entstehen des Amids der Liganden selbst unter Inertgasatmosphäre zeigt, dass die Liganden für die Synthese von Zinkkomplexen weniger geeignet sind.

Die Umsetzung von **L34** mit Zinktriflat führte zur Protonierung des Liganden am $\text{R}=\text{N}-\text{NMe}_2$ -Stickstoffatom was die Annahme zulässt, dass diese Position die basischste in dem Tetraazahexadien-Liganden ist.

Die Zinkchlorido-Komplexe zeigen nur eine äußerst geringe Aktivität als Katalysatoren in der ROP von Lactid. Durch die Zugabe von Benzylalkohol als Cointiator kann die Aktivität zwar gesteigert werden, ist aber im Vergleich zu den anderen in diesem Kapitel vorgestellten Katalysatoren immer noch deutlich geringer.

8.4. Zusammenfassung

Zinkkomplexe mit drei sehr unterschiedlichen Klassen neutraler N-Donor-Liganden wurden auf ihre Eignung als Katalysatoren in der Ringöffnungspolymerisation von Lactid untersucht: Oxalamidine, 1,2-Diamine und 1,3,5-Triazapenta-1,3-diene.

Als Beispiel für die Klasse der neutralen Oxalamidinliganden wurde die Verbindung *N,N'*-Diphenyl-*N,N'*-dimethyl-1,2-bis-[4-tolylimino]-ethan-1,2-diamin untersucht. Protonenaffinitätsberechnungen zeigen, dass die Imineinheiten dieses Liganden eine große Basizität

aufweisen, und theoretische Untersuchungen zur Komplexbildung mit Zinkchlorid zeigen, dass die Koordination über die beiden Imin-Stickstoffatome an das Zinkzentrum im Vergleich zu anderen möglichen Koordinationsmodi stark bevorzugt ist. Durch Reaktion dieses Liganden mit Zinkchlorid konnte der Oxalamidin-Zinkkomplex mit dem theoretisch beschriebenen Koordinationsmodus auch experimentell synthetisiert und charakterisiert werden. In Bezug auf die katalytische Aktivität in der Lactidpolymerisation hat der Oxalamidinkomplex hervorragende Eigenschaften, da mit diesem Komplex von allen in diesem Kapitel vorgestellten Systemen die beste Kontrolle über die Polymerisation erreicht werden konnte, was sich in einer geringen Polydispersität des entstandenen Polymers und einer guten Übereinstimmung der experimentellen mit den theoretisch berechneten Molmassen zeigt. Ein Nachteil dieses Komplexes könnte seine orangene Farbe sein.

Von diversen untersuchten Zinkchlorido- und Zinkbromido-Komplexen mit einfachen 1,2-Diaminliganden zeigen überraschenderweise fast alle Aktivität in der Lactidpolymerisation. Mit Komplexen des Liganden (*R,R*)-TECDA wurden z.B. Polymermolmassen bis zu $133000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ erhalten. Die äußerst einfache und kostengünstige Synthese der Zinkkomplexe mit diesen Liganden macht diese Systeme auch für industrielle Anwendung interessant.

Die untersuchten Beispiele für 1,3,5-Triazapenta-1,3-diene stellten sich als wenig geeignet für die Synthese ROP-aktiver Zinkkomplexe heraus. Bei der Umsetzung mit Zinksalzen entstehen des Öfteren unerwünschte Nebenprodukte. Die Aktivität der erhaltenen Zinkchlorido-Komplexe mit diesen Liganden in der ROP von Lactid ist nur sehr gering.

Allen betrachteten Ligandenklassen ist gemeinsam, dass die resultierenden Zinkkomplexe sehr robust und problemlos an der Luft handhabbar und lagerbar sind. Vor der Einführung der Guanidin-Zinkkomplexe in 2007 waren kaum robuste Katalysatoren mit neutralen Liganden bekannt. Die in diesem Kapitel behandelten Beispiele zeigen, dass außer den Guanidinen auch verschiedenste andere neutrale N-Donorliganden für die Synthese neuer ROP-aktiver Zinkkomplexe gut geeignet sind, da sie in der Regel zu stabilen und biokompatiblen Katalysatoren führen, die auch unter industriellen Bedingungen (hohe Temperaturen, Polymerisation in der Lactidschmelze, nicht aufgereinigtes Monomer) eingesetzt werden können. Das Konzept neutrale Liganden einzusetzen, um aktive und robuste Katalysatoren zu erhalten, konnte damit von den Guanidinliganden auf weitere N-Donorliganden übertragen werden. Es ist zu erwarten, dass Zinkkomplexe mit weiteren Klassen neutraler N-Donorliganden ebenfalls zu aktiven und robusten Katalysatoren führen und damit auch in Zukunft ein interessantes Forschungsgebiet darstellen.

9. Zusammenfassung und Ausblick

Das zentrale Thema dieser Arbeit ist die Entwicklung neuer Katalysatoren für die Ringöffnungspolymerisation (ROP) von Lactid. Als Katalysatoren werden Zinkkomplexe mit verschiedenen Klassen neutraler N-Donorliganden verwendet, da diese biokompatibel und sehr robust gegenüber Luft und Feuchtigkeit sind. Dadurch kann diese Art von Katalysatoren auch für die Anwendung unter industriellen Bedingungen geeignet sein.

Die Basizität bzw. Nukleophilie der Liganden spielt eine entscheidende Rolle bei der Ringöffnung des Lactids während der Polymerisation. Am Beispiel der für diese Arbeit wichtigste Ligandenklasse der Guanidin-Chinolin-Hybridliganden wurde die Basizität deshalb anhand von Festkörperstrukturen protonierter Liganden, pK_a -Wert-Berechnungen und NBO-Populationsanalysen evaluiert. Es zeigte sich, dass die Basizität der Guanidineinheit höher ist als die der Chinolineinheit, wobei die Art der Guanidineinheit die Basizität deutlich beeinflusst: Im Vergleich zu den Liganden TMGqu und TEGqu liegt im Fall von DMEGqu und DMorphGqu eine Pyramidalisierung der Amin-Stickstoffatome in den Guanidineinheiten vor, was zu einer geringeren Überlappung der Bindungorbitale innerhalb der Guanidineinheit und damit zu einer Abnahme der Basizität führt. Alkyl-Substitutionen an verschiedenen Positionen des Chinolingerüsts haben hingegen keinen Einfluss auf die Basizität der Liganden.

Bei der ROP mit Katalysatoren, die anionische Liganden aufweisen, liegt ein Koordinations-Insertions-Polymerisationsmechanismus vor, bei dem das Monomer zunächst an das Lewis-azide Metallzentrum koordiniert und anschließend durch den anionischen Liganden nukleophil angegriffen wird, was die Ringöffnung initiiert. Aufbauend auf Kinetikuntersuchungen, UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie konnte anhand von dichtefunktio-

naltheoretischen Berechnungen gezeigt werden, dass dieser Mechanismus auch für die ROP mit Guanidin-Bis(chelat)-Zinkkomplexen gilt. Die neutrale Guanidineinheit agiert dabei als Nukleophil und leitet die Ringöffnung ein, so dass kein Co-Initiator benötigt wird. Diese Erkenntnis widerlegt das Paradigma, dass anionische Initiatoren für die ROP nach einem Koordinations-Insertions-Mechanismus zwingend notwendig sind. Im Rahmen der theoretischen Untersuchungen wurden Energieprofile sowohl für den Kettenstart als auch für das Kettenwachstum der Lactidpolymerisation mit Bis(chelat)-Zinkkomplexen mit Guanidin-Chinolin-Hybridliganden berechnet und daraus Aktivierungsenthalpien abgeleitet. Aufgrund der deutlich geringeren Aktivierungsenthalpie ist die Kettenfortpflanzung thermodynamisch wesentlich günstiger als der Kettenstart, was zu hohen Polymermolmassen führt. Es konnte anhand dieser Untersuchungen erstmals nachgewiesen werden, dass Komplexe, die von ladungsneutralen Liganden stabilisiert werden, auch ohne den Zusatz von Co-Initiatoren die ROP katalysieren können.

Die stereoselektive Lactidpolymerisation wurde sowohl theoretisch als auch experimentell betrachtet. Anhand von mechanistischen DFT-Studien zu zwei Aluminium-Salalen-Komplexen konnte bestätigt werden, dass durch den Austausch einer Methyl- gegen eine sterisch anspruchsvollere *tert*-Butyl-Einheit in der Nähe des Aluminiumzentrums eine Änderung der Taktizitätskontrolle beobachtet wird. Es konnte damit gezeigt werden, dass die Vorhersage der Stereoselektivität eines Katalysators durch quantenchemische Rechnungen qualitativ möglich ist. Dies ermöglicht ein rationelles Design stereoselektiver Katalysatoren. Der sterische Anspruch des Liganden spielt eine wesentlich größere Rolle bei der Generierung von Stereoselektivität als die Chiralität des Katalysators. Dies konnte anhand von Polymerisationsuntersuchungen mit chiralen Zinn-Aminoalkoxid-Verbindungen gezeigt werden, mit denen die Polymerisation nicht stereoselektiv verläuft. Um Stereoselektivität hervorzurufen, muss der Zugang zum katalytisch aktiven Metallzentrum durch den/die Liganden eingeschränkt werden.

Aufbauend auf diesen Erkenntnissen wurden Guanidin-Chinolin-Liganden, die bereits für ihre exzellente Aktivität in der ROP bekannt sind, durch Substitutionen mit verschiedenen Alkyleinheiten am Chinolinring modifiziert und zu Zinkkomplexen umgesetzt. Die Zinkchlorido-Monochelat-Komplexe mit diesen Liganden zeigen eine geringe Aktivität in der ROP von Lactid und sind nicht stereoselektiv. Bis(chelat)-Zinkkomplexe mit Liganden, die in 2-Position des Chinolins mit einer Methyl- oder Isopropyl-Einheit substituiert sind, weisen eine hohe Aktivität in der ROP auf und produzieren Polylactid mit hohen Mol-

massen. Mit diesen Komplexen konnte eine Anreicherung heterotaktischer Kettenverknüpfungen im Polylactid erreicht werden, die bei der Polymerisation mit den isopropylsubstituierten Liganden stärker ausfällt als mit den methylsubstituierten Liganden. Damit konnte gezeigt werden, dass die Stereoselektivität von Guanidin-Chinolin-Hybridliganden durch die Einführung sterisch anspruchsvoller Einheiten beeinflusst werden kann. Es ist dadurch gelungen, die Vorteile von Guanidin-Chinolin-Zinkkomplexen, wie hohe katalytische Aktivität und Robustheit gegenüber Luft und Feuchtigkeit, um die Stereoselektivitätskomponente zu erweitern, was ermöglicht, gezielt Einfluss auf die Taktizität und dadurch auf die mechanischen und physikalischen Eigenschaften des resultierenden Polymers zu nehmen.

Zinkkomplexe mit weiteren Guanidinliganden wurden ebenfalls auf deren katalytische Aktivität in der Lactidpolymerisation untersucht, um den Einfluss unterschiedlicher Geometrien und Donorstärken von Liganden zu analysieren. Anhand vergleichender Studien mit Zinkchlorido-Komplexen verschiedener aromatischer und aliphatischer Bis(guanidin)- und Hybridguanidin-Liganden konnte ein Zusammenhang zwischen der Flexibilität des Ligandenrückgrats und der Aktivität in der Lactidpolymerisation gefunden werden. Bei einem flexiblen Rückgrat ist die katalytische Aktivität der Komplexe deutlich höher, während bei einem weniger flexiblen aromatischen Rückgrat nur eine geringe Aktivität vorliegt.

Auch Zinkkomplexe mit anderen Klassen neutraler N-Donorliganden als den Guanidinen wurden als potentielle Katalysatoren der Lactidpolymerisation untersucht. Ein Zinkkomplex mit einem neutralen Oxalamidinliganden ist besonders aktiv in der ROP und ermöglicht eine hervorragende Kontrolle der PLA-Molmassen. Zinkbromido- und Zinkchlorido-Komplexe mit einfachen Diaminliganden zeigen ebenfalls eine gute ROP-Aktivität. Die Polymerisation mit diesen Komplexen verläuft allerdings weniger kontrolliert. Die einfache und kostengünstige Synthese macht diese Katalysatoren dennoch für industrielle Anwendungen interessant. Zinkkomplexe mit Triazapentadien-Liganden stellten sich als wenig geeignet für die Lactidpolymerisation heraus. Die katalytische Aktivität dieser Verbindungen ist nur gering und die Liganden und Komplexe sind synthetisch deutlich schwieriger zugänglich als die anderen hier betrachteten Katalysatoren. Anhand dieser Studien konnte gezeigt werden, dass das Prinzip mit neutralen Liganden robuste und katalytisch aktive Zinkkomplexe zu erhalten, nicht nur auf Guanidinliganden zutrifft, sondern auch auf andere neutrale N-Donor-Ligandenklassen übertragen werden kann.

Vor der Einführung der Guanidin-Zinkkomplexe als Katalysatoren der Lactidpolymerisation im Jahr 2007 waren kaum robuste Katalysatoren mit neutralen Liganden bekannt. Die in dieser Arbeit behandelten Beispiele zeigen, dass Zinkkomplexe mit verschiedensten neutralen N-Donorliganden zu aktiven ROP-Katalysatoren führen, die sowohl dem Anspruch der Biokompatibilität als auch der Robustheit genügen und damit auch für industrielle Anwendungen in Frage kommen.

Weiterführende Studien könnten sich mit der Erschließung anderer Klassen neutraler N-Donorliganden, beispielsweise Polypyrazolylmethanen oder Polypyridinen, für ROP-Katalysatoren beschäftigen, da zu erwarten ist, dass diese ebenfalls zu katalytisch aktiven und robusten Zinkkomplexen führen. Auch weitere neutrale Ligandenklassen, beispielsweise mit P- oder O-Donoren, könnten zukünftig untersucht werden. Um zu einer noch höheren Stereoselektivität der Komplexe zu gelangen, könnte ein Ansatz sein, anstelle von Bis(chelat)-Komplexen, Mono(chelat)-Komplexe mit größeren mehrzähligen Liganden einzusetzen, durch die eine spezifische Geometrie am Metallzentrum des Katalysators vorgegeben wird. Weiterhin könnte auch die Synthese und Untersuchung der ROP-Aktivität von Komplexen neutraler Liganden mit anderen biokompatiblen Metallen wie Calcium oder Magnesium ein interessantes zukünftiges Forschungsgebiet darstellen.

10. Experimenteller Teil

10.1 Methoden

10.1.1 Allgemeine Arbeitstechnik und Reaktionsapparaturen

Alle Synthesen wurden, wenn nicht anders vermerkt, unter wasser- und sauerstofffreien Bedingungen mithilfe der Schlenk-Technik unter Argon (99.996 %) oder in der Glove-Box unter Stickstoffatmosphäre (99.996 %) durchgeführt. Es wurden dabei absolutierte Lösungsmittel verwendet, die nach Literaturangabe^[278] getrocknet, unter Argonatmosphäre destilliert und entgast wurden. Die verwendeten Reaktionsgefäße wurden vor dem Einsatz ausgeheizt und unter Argon abgekühlt.

10.1.2 Physikalische Methoden

NMR-Spektroskopie

Für die Messung der ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren wurden die folgenden Kernresonanzspektrometer verwendet: Bruker DRX500, DRX400, DPX300, Varian UnityINOVA 500 und Varian Mercury 200. Für die Strukturaufklärung wurden ferner weitere NMR-Techniken (HMBC, HSQC, ¹H-COSY) verwendet. Die verwendeten deuterierten Lösungsmittel sind bei der jeweiligen Verbindung angegeben und dienen zusätzlich als interner Standard (CDCl₃: 7.26 ppm, CD₃CN: 2.13 ppm, DMSO-d₆: 3.33 ppm, Benzol-d₆: 7.16 ppm, D₂O: 4.79 ppm). Die aufgeführten chemischen Verschiebungen beziehen sich auf die δ -Skala und sind in ppm angegeben. Spin-Spin-Kopplungskonstanten (ⁿJ) sind in Hertz (Hz) angegeben, wobei n die Anzahl der Bindungen zwischen den koppelnden Kernen angibt. Die Multiplizität der Signale wird durch folgende Abkürzungen beschrieben: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, sept = Septett, dd = Dublett von Dubletts, m = Multipllett, b = breites Signal. Die homonuklear entkoppelten ¹H-NMR-Spektren wurden mit einem Varian NOVA 600-Spektrometer aufgenommen. Der Parameter P_r (Wahrscheinlichkeit für heterotaktische Kettenverknüpfungen in Polylactid) wurde mittels der Analyse der Integrale der jeweiligen Tetraden unter Verwendung der Formel $P_r =$

2 [sis] erhalten. Die NMR-Analyse der Integrale der Tetradensignale [sis] ist in der Arbeit von Coates et al. beschrieben.^[61]

IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren wurden mit einem FT-IR-Spektrometer Spectrum Two der Firma Perkin Elmer mit einer UATR Two-Einheit oder einem IFS 28 Fourierspektrometer der Firma Bruker bei Raumtemperatur aufgenommen. An letztgenanntem Spektrometer wurden die Feststoffe als KBr-Presslinge vermessen und die Flüssigkeiten als Film zwischen zwei NaCl-Platten.

Massenspektrometrie

Die Elektronenspray-Massenspektren wurden mit einem TSQ Thermoquest Finnigan Instrument aufgenommen (Kapillarspannung 4.5 kV, Kapillartemperatur 350 °C). Sofern nicht anders angegeben wurde Acetonitril als mobile Phase verwendet. Die beobachteten Isotopenmuster der Signale stimmen mit den aufgrund der natürlichen Häufigkeit der Isotope erwarteten Mustern überein.

Die HR-ESI-Massenspektren wurden mit einem Thermo Finnigan LTQ FT Ultra Fourier Transform Massenspektrometer mit einer IonMax Ionenquelle mit einem ESI-Kopf und CHCl_3 als mobiler Phase durchgeführt. Die Spray-Kapillarspannung betrug 4 kV, die Kapillartemperatur 250 °C, der Stickstoff-Schutzgas-Strom 25 und der Durchlauf-Gasstrom 5 Einheiten. Die Fluss-Injektionsanalyse ESI (FIA/ESI) wurde mit einer Surveyor MS Pumpe bei einer Flussrate von 100 $\mu\text{L}/\text{min}$ mit 20:80 Wasser/Acetonitril als mobiler Phase durchgeführt. 1-10 μL der Probelösung wurden unter Verwendung von Inline-Filtern injiziert.

Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden mit einem LECO-CHNS-932 durchgeführt.

UV/Vis-Spektroskopie

Die UV/Vis-Spektren wurden mit einem Cary-60 UV/Vis-Spektrometer der Firma Agilent Technologies aufgenommen. Sofern nicht anders angegeben wurde Dichlormethan als Lösungsmittel verwendet ($c = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

DSC-Messungen

DSC-Messungen (Differential Scanning Calorimetry) wurden mit einem Perkin-Elmer Pyris1-Gerät bei Temperaturen zwischen 20 und 250 °C durchgeführt.

Kristallstruktur-Analysen

Die Einkristallröntgenstrukturanalysen wurden sofern nicht anders angegeben mit dem Diffraktometer CrysAlis CCD der Firma Oxford Diffraction Ltd. bei 173 K aufgenommen. Die Zur Sammlung und Verarbeitung der Daten wurden die implementierten Programme CrysAlis (Oxford, 2008; Datensammlung), CrysAlis RED (Oxford, 2008; Zellbestimmung und -verfeinerung) und die empirische Absorptionskorrektur verwendet. Die Lösung der Strukturen erfolgte mit dem Programm SHELXS90^[279] mit direkten Methoden und die

Strukturverfeinerung mit dem Programm SHELXL97.^[280] Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Einkristallröntgenstrukturanalysen der Verbindungen **L_H1a**, **L_H2b** und **L_{HH}1b** wurden mit einem Diffraktometer des Typs AXS SMART APEX der Firma Bruker bei -153 °C aufgenommen. Die Einkristallröntgenstrukturanalyse der Verbindung **L_H26b** wurde mit einem Xcalibur Eos Gemini Ultra-Diffraktometer aufgenommen. Hierbei erfolgte die Strukturlösung mit dem Programm Olex2.^[281]

Gelpermeationschromatographie

Die mittleren Molmassen und die Molmassenverteilung hergestellter Polymerproben wurden mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) in THF als Eluent bestimmt. Die Flussrate betrug 1 ml/min. Die zur Charakterisierung verwendete GPC-Anlage GPCmax VE-2001 der Firma Viscotek besteht aus einer HPLC-Pumpe einer Säule (Füllmaterial der Porengröße 500 Å) oder einer Kombination aus zwei Säulen (Füllmaterial der Porengrößen 500 und 5000 Å) und einem Refraktionsdetektor (VE-3580) als Konzentrationsdetektor. Ab Januar 2012 wurde die Anlage mit einem Viskositätsdetektor kombiniert und die universelle Kalibrierung eingesetzt. Die substanzspezifische und die universelle Kalibrierung erfolgten mit Polystyrolstandards der Firma Viscotek. Für die substanzspezifische Kalibrierung wurden die Kuhn-Mark-Houwink-Parameter für die Polystyrolstandards ($K_{PS} = 0.011 \text{ mL/g}$; $\alpha_{PS} = 0.725$) der Literatur entnommen.^[282] Die Kuhn-Mark-Houwink-Parameter für Polylactid wurden aus vorherigen GPC-Messungen mittels Online-Viskosimetrie-Detektion bestimmt ($K_{PLA} = 0.0531 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$; $\alpha_{PLA} = 0.610$).^[105]

10.1.3 Computerchemische Methoden

Die quantenchemischen Berechnungen erfolgten mit dem Programm Gaussian03^[205] oder Gaussian09^[283]. In den anderen Fällen wurde das Programm Turbomole Version 6.3^[207] verwendet. Basissatz und Methode sind jeweils bei der Rechnung angegeben. Die Eingabedateien (Gaussian Job Files, gjf) wurden mit den Programmen ChemBio3D Ultra 12.0 (Firma Cambridge Soft, 2010) und GaussView 5.0.8 (Firma Semichem, Inc., 2008) erstellt. Die Grundzustandsstrukturen wurden zunächst optimiert, eine anschließende Frequenzrechnung lieferte keine imaginären Frequenzen. Übergangszustände wurden ebenfalls mit GaussView 5.08 konstruiert und dann mittels der QST3-Methode lokalisiert und eine Optimierung des Übergangszustands (OPT=TS) angeschlossen. Die Frequenzrechnung lieferte eine imaginäre Frequenz, welche der Bewegung des Übergangszustandes entlang der Reaktionskoordinate entsprach. Die Visualisierung der energieoptimierten Strukturen erfolgte mit dem Programm GaussView 5.08.

Die Protonenaffinitäten (*PA*) wurden nach folgender Vorgehensweise berechnet: Geometrieoptimierungen der Verbindungen (jeweils Base (B) und deren konjugierte Säure (BH⁺)) wurden durchgeführt, wobei HF-Rechnungen mit dem Basissatz 6-31G(d) zum Einsatz kamen. Nullpunkts-Schwingungsenergien (*ZPVE*) wurden durch anschließende Frequenzrechnungen und die Anwendung des gebräuchlichen Skalierungsfaktors von 0.89^[191] berücksichtigt. Elektronische Energien wurden anhand von (single point) DFT-Energierechnungen der optimierten Geometrien mit dem Funktional B3LYP^[185,186,284] und dem Basissatz 6-311+G(d,p) berechnet. Lösungsmittelleffekte wurden dabei durch Ver-

wendung des CPCM (conductor-like polarizable continuum model) für Acetonitrile ($\epsilon = 36.64$) berücksichtigt. Die Protonenaffinitäten wurden nach folgenden Gleichungen erhalten:

$$PA(B_{\alpha}) = (\Delta E_{el.})_{\alpha} + (\Delta ZPVE)_{\alpha}$$

$$(\Delta E_{el.})_{\alpha} = E(B_{\alpha}) - E(B_{\alpha}H^{+})$$

$$(\Delta ZPVE)_{\alpha} = ZPVE(B_{\alpha}) - ZPVE(B_{\alpha}H^{+})$$

Die Berechnung von pK_a -Werten erfolgte nach der folgenden, von Maksić et al. ermittelten Formel:^[188]

$$pK_a(\text{CH}_3\text{CN}) = 0.4953 PA(\text{CH}_3\text{CN}) - 119.7$$

10.2 Chemikalien

Folgende Chemikalien wurden über den Chemikalienhandel bezogen:

Harnstoffe: 1,3-Dimethyl-2-Imidazolidinon (>99%, Fa. Sigma-Aldrich), Tetramethylharnstoff (99%, Fa. Sigma-Aldrich)

Amine: Triethylamin (>99%, Fa. Fluka), 8-Aminochinolin (98%, Fa. Sigma-Aldrich), 2-(2-Pyridyl)ethylamin (95%, Fa. Sigma-Aldrich), 1-(2-Aminoethyl)pyrrolidin (98%, Fa. Sigma-Aldrich), *o*-Phenylendiamin (98%, Fa. abcr)

Zink- und Magnesium-Salze: Zinkchlorid (>99.5%, Fa. Dr. Paul Lohmann), Zinktrifluoromethansulfonat (98%, Fa. abcr), Zinktetrafluoroborat-Hydrat (>99%, Fa. Sigma-Aldrich), Magnesiumchlorid (ultradry, >99.5%, Fa. Alfa Aesar), Magnesiumtrifluoromethansulfonat (98%, Fa. Alfa Aesar)

Sonstige: Benzylalkohol (>99%, Fa. Aldrich), 3,6-Dimethyl-1,4-dioxan-2-dion (*rac*-Lactid, Fa. Purac), 8-Nitrochinolin (98%, Fa. Abcr), 8-Nitrochinaldin (97%, Fa. Sigma-Aldrich), Isobuttersäure (99%, Fa. abcr), Pivalinsäure (99%, Fa. abcr), Ammoniumperoxydisulfat (98%, Fa. abcr), Di-*tert*-butyldicarbonat (97%, Fa. abcr). Ethylvinylether (99%, Fa. abcr), Isobutyraldehyd (98%, Fa. abcr), Trifluoroethanol (99.8%, Fa. abcr), Silbernitrat (99.9%, Fa. abcr), Eisen (>99%, Pulver, Fa. Fluka), Trifluormethansulfonsäure (99%, Fa. Acros)

10.3 Synthese der Edukte

10.3.1. Resynthese der Amine

Die 8-Aminochinolinderivate 2-Methyl-8-aminochinolin^[221,285], 2-*tert*-Butyl-8-aminochinolin^[222], 2-Isopropyl-8-aminochinolin^[222,226,227], 4-Isopropyl-8-aminochinolin^[222], 7-Isopropyl-8-aminochinolin^[222,286], 4,7-Diisopropyl-8-aminochinolin^[222,286] wurden nach Literaturangaben resynthetisiert.

10.3.2. Synthese der Vilsmeiersalze

Die Vilsmeiersalze *N,N,N',N'* Dimethylethylenchlorformamidinium-Chlorid und *N,N,N',N'* Tetramethylchlorformamidinium-Chlorid wurden nach Literaturvorschrift synthetisiert.^[128]

10.4 Synthese der Produkte

10.4.1 Synthese von Guanidin-Liganden

Allgemeine Synthese von Guanidin-Liganden

Eine Lösung des Vilsmeiersalzes (für Hybridguanidine: 40 mmol, für Bis(guanidine): 80 mmol) in absolutiertem MeCN (50 mL) wird unter Rühren zu einer eisgekühlten Lösung eines Amins (40 mmol) und Triethylamin (äquimolar zu der Menge an Vilsmeiersalz) in absolutiertem MeCN (50 mL) gegeben. Nach 8 h unter Rückfluss wird wässrige NaOH-Lösung (äquimolar zu der Menge an Vilsmeiersalz) zugegeben. Lösungsmittel und NEt_3 wurden unter reduziertem Druck entfernt. Für die Deprotonierung des Guanidin-Hydrochlorids wird 50%ige KOH (aq., 15 mL) zugegeben und die Mischung mit MeCN (3 x 40 mL) extrahiert. Die organische Phase wird über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wird 24 h im Hochvakuum getrocknet.

Resynthese von Guanidin-Liganden

Die literaturbekanntesten Guanidin-Liganden 1,1,3,3-Tetramethyl-2-(chinolin-8-yl)-guanidin (TMGqu, **L1**),^[159,160] *N*-(1,3-Dimethylimidazolidin-2-yliden)chinolin-8-amin (DMEGqu, **L2**),^[160] 1,1,3,3-Tetramethyl-2-(7-isopropylchinolin-8-yl)guanidin (TMG7ipqu, **L13**),^[228] 1,2-bis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)benzol (TMG₂b, **L20**),^[154] *N,N'*-Bis(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)benzol-1,2-diamin (DMEG₂b, **L21**),^[287,288] 1,1,3,3-Tetramethyl-2-(2-(pyridin-2-yl)ethyl)guanidin (TMGepy, **L22**),^[157,158] *N*-(1,3-Dimethylimidazolidin-2-yliden)-2-(pyridin-2-yl)ethanamin (DMEGepy, **L23**),^[157,158] 1,1,3,3-Tetramethyl-2-(2-(pyrrolidin-1-yl)ethyl)guanidin (TMGpyrae, **L23**)^[156,289] und *N*-(1,3-Dimethylimidazolidin-2-yliden)-2-(pyrrolidin-1-yl)ethanamin (DMEGpyrae, **L24**)^[156,289] wurden nach Literaturvorschrift synthetisiert und sind in Abbildung 10.1 gezeigt.

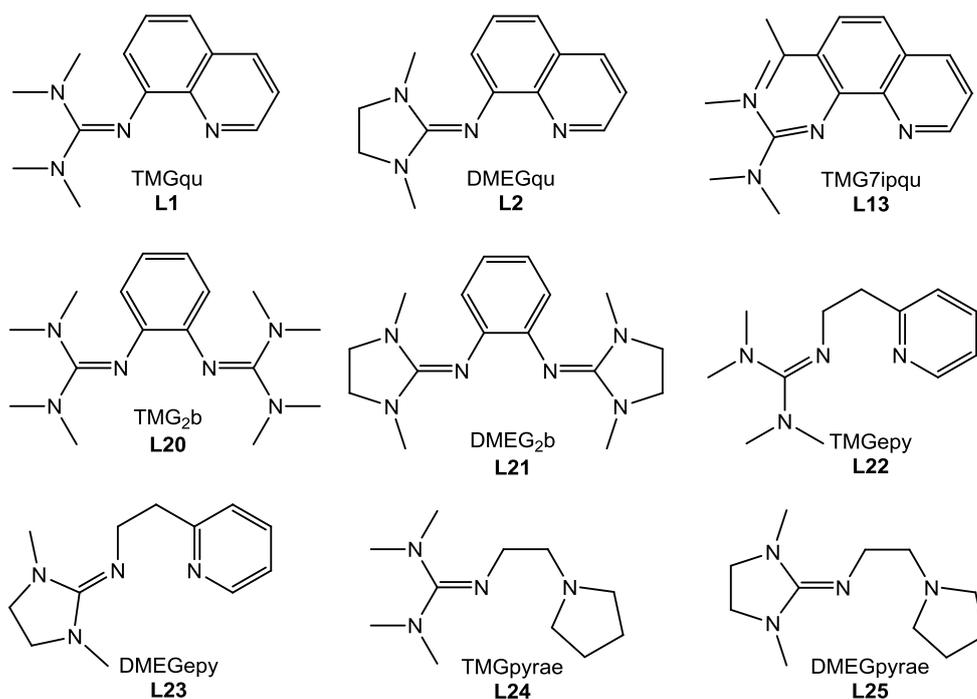
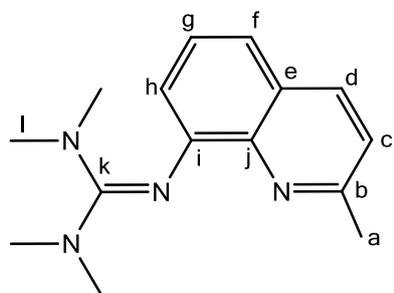


Abbildung 10.1: Resynthetisierte Guanidin-Liganden.

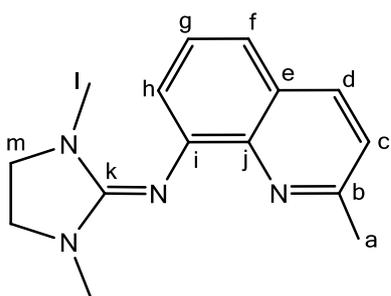
Neue Guanidinliganden

1,1,3,3-Tetramethyl-2-(2-methylchinolin-8-yl)guanidin (TMGmqu, L5)



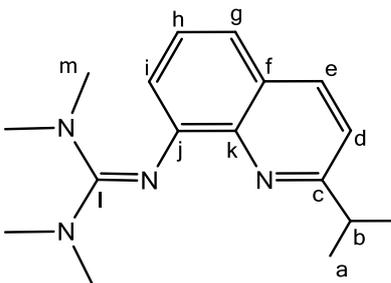
Gelblich-braunes, viskoses Öl, Ausbeute: 98% (10.1 g, 39.2 mmol). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 2.64 (s, 3H, CH_3 , **a**), 2.70 (s, 12H, CH_3 , **l**), 7.07 (dd, $^3J = 7.4$ Hz, $^4J = 0.9$ Hz, 1H, CH, **h**), 7.14 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 1H, CH, **c**), 7.21 (dd, $^3J = 8.0$ Hz, $^4J = 0.9$ Hz, 1H, CH, **f**), 7.32 (t, $^3J = 7.7$ Hz, 1H, CH, **g**), 7.92 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 1H, CH, **d**). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 25.6 (CH_3 , **a**), 39.6 (CH_3 , **l**), 118.4 (CH, **f**), 119.9 (CH, **h**),

121.3 (CH, **c**), 126.5 (CH, **g**), 127.0 (C, **e**), 136.1 (CH, **d**), 142.0 (C, **j**), 149.4 (C, **i**), 156.2 (C, **b**), 162.6 (C, **k**). IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 3042 w ($\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$), 3002 w ($\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$), 2924 m ($\nu(\text{C-H}_{\text{aliph}})$), 2882 m ($\nu(\text{C-H}_{\text{aliph}})$), 2791 w ($\nu(\text{C-H}_{\text{aliph}})$), 1592 vs ($\nu(\text{C=N})$), 1553 vs ($\nu(\text{C=N})$), 1500 vs ($\nu(\text{C=N})$), 1455 s, 1428 s, 1380 s, 1313 m, 1274 w, 1224 m, 1142 s, 1068 w, 1062 m, 1016 m, 924 w, 904 w, 865 w, 837 m, 804 w, 753 m, 703 w, 687 w, 667 w, 620 vw, 567 vw, 517 vw. (+)ESI-MS (m/z, (%)): 257.2 (100) [$\text{M} : \text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_4 + \text{H}$] $^+$, 212.2 (68) [$\text{M} - \text{N}(\text{CH}_3)_2$] $^+$. $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_4$: M = 256.4 g/mol.

N-(1,3-Dimethylimidazolidin-2-yliden)-2-methylchinolin-8-amin (DMEGmqu, L6)

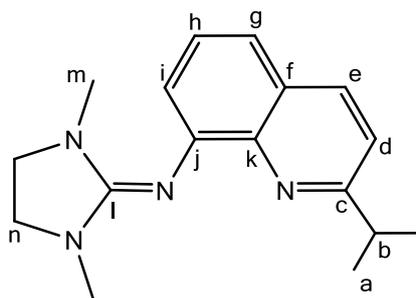
Gelblich-braunes, viskoses Öl, Ausbeute: 77% (7.83 g, 30.8 mmol). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 2.64 (s, 6H, CH_3 , **l**), 2.72 (s, 3H, CH_3 , **a**), 3.35 (s, 4H, CH_2 , **m**), 7.12 (d, $^3J = 7.3$ Hz, 1H, CH, **h**), 7.19 (d, $^3J = 7.7$ Hz, 1H, CH, **c**), 7.25 (d, $^3J = 7.7$ Hz, 1H, CH, **f**), 7.30 (m, 1H, CH, **g**), 7.94 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 1H, CH, **d**). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 25.7 (CH_3 , **a**),

35.0 (CH_3 , **l**), 48.5 (CH_2 , **m**), 118.9 (CH, **f**), 120.1 (CH, **h**), 121.6 (CH, **e**), 125.9 (CH, **g**), 127.4 (C, **e**), 136.1 (CH, **d**), 142.4 (C, **j**), 147.5 (C, **i**), 156.8 (C, **b/k**), 156.9 (C, **b/k**). IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 3044 w ($\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$), 2930 m ($\nu(\text{C-H}_{\text{aliph}}$)), 2849 m ($\nu(\text{C-H}_{\text{aliph}}$)), 1652 vs ($\nu(\text{C=N})$), 1554 m ($\nu(\text{C=N})$), 1531 w, 1495 m, 1432 m, 1395 m, 1360 w, 1331 w, 1282 m, 1233 m, 1135 vw, 1083 w, 1029 s, 991 w, 968 m, 868 vw, 837 m, 802 w, 783 w, 762 m, 730 w, 684 w, 667 w, 644 w, 599 w, 519 vw. (+)ESI-MS (m/z , (%)): 255.1 (100) [$\text{M}: \text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_4 + \text{H}$] $^+$. Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_4$ (254.33 g/mol): C 70.8, H 7.1, N 22.0, gefunden: C 70.5, H 7.1, N 21.7%. $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_4$: M = 254.3 g/mol.

1,1,3,3-Tetramethyl-2-(2-isopropylchinolin-8-yl)guanidin (TMGipqu, L7)

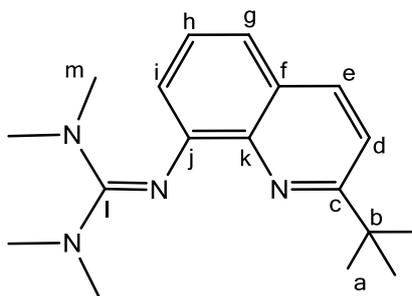
Braunes, viskoses Öl, Ausbeute: 93% (10.4 g, 37.2 mmol). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 1.34 (d, $^3J = 6.9$ Hz, 6H, CH_3 , **a**), 2.75 (s, 12H, CH_3 , **m**), 3.16 (sept, $^3J = 6.9$ Hz, 1H, CH, **b**), 7.24 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 1H, CH, **d**), 7.30 (m, 2H, CH, **g+i**), 7.38 (t, $^3J = 7.7$ Hz, 1H, CH, **h**), 8.00 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 1H, CH, **e**). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 22.2 (CH_3 ,

a), 37.0 (CH, **b**), 39.6 (CH_3 , **m**), 119.1 (CH, **d+g**), 120.8 (CH, **i**), 126.5 (CH, **h**), 127.6 (C, **f**), 136.3 (CH, **e**), 141.5 (C, **k**), 147.7 (C, **j**), 162.4 (C, **l**), 164.7 (C, **c**). IR ($\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 3045 vw ($\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$), 2960 m ($\nu(\text{C-H}_{\text{aliph}}$)), 2926 m ($\nu(\text{C-H}_{\text{aliph}}$)), 2868 m ($\nu(\text{C-H}_{\text{aliph}}$)), 1590 s ($\nu(\text{C=N})$), 1574 s ($\nu(\text{C=N})$), 1551 vs ($\nu(\text{C=N})$), 1499 vs ($\nu(\text{C=N})$), 1454 s, 1423 m, 1404 m, 1379 vs, 1310 m, 1288 w, 1229 m, 1142 s, 1103 w, 1088 m, 1062 m, 1037 w, 1015 m, 914 w, 884 w, 837 s, 815 w, 750 s, 717 m, 680 m, 625 w, 566 w. (+)ESI-MS: (m/z , (%)): 285.1 (100) [$\text{M}: \text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{N}_4 + \text{H}$] $^+$, 240.1 (14) [$\text{M} - \text{N}(\text{CH}_3)_2$] $^+$, 187.1 (22) [$\text{M} - \text{C}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2 + 3\text{H}$] $^+$. $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{N}_4$: M = 284.40 g/mol.

***N*-(1,3-Dimethylimidazolidin-2-yliden)-2-isopropylchinolin-8-amin (DMEGipqu, L8)**

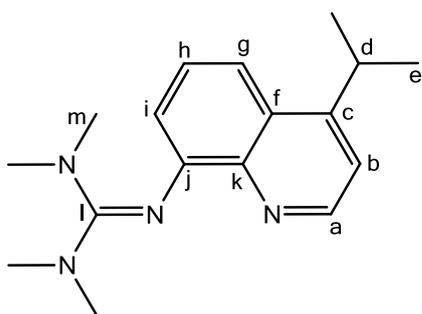
Braunes, viskoses Öl, Ausbeute: 92% (10.4 g, 36.8 mmol). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 1.33 (d $^3J = 6.9$ Hz, 6H, CH_3 , **a**), 2.61 (s, 6H, CH_3 , **m**), 3.18 (sept, $^3J = 6.8$ Hz, 1H, CH , **b**), 3.40 (s, 4H, CH_2 , **n**), 7.22 (d, $^3J = 4.5$ Hz, 1H, CH , **d**), 7.28 (m, 1H, CH , **g**), 7.33 (m, 2H, CH , **h+i**), 7.89 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 1H, CH , **e**). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 22.6 (CH_3 , **a**), 34.6 (CH_3 , **m**), 36.7 (CH , **b**),

48.4 (CH_2 , **n**), 119.6 (CH , **d+g**), 120.8 (CH , **i**), 126.2 (CH , **h**), 127.5 (C , **f**), 136.2 (CH , **e**), 141.5 (C , **k**), 146.1 (C , **j**), 157.5 (C , **l**), 164.7 (C , **c**). **IR** ($\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 3044 w ($\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$), 2960 m ($\nu(\text{C-H}_{\text{aliph}})$), 2927 m ($\nu(\text{C-H}_{\text{aliph}})$), 2865 m ($\nu(\text{C-H}_{\text{aliph}})$), 1626 vs ($\nu(\text{C=N})$), 1602 vs ($\nu(\text{C=N})$), 1555 s, 1497 s, 1444 s, 1414 m, 1395 m, 1367 m, 1329 m, 1280 s, 1240 m, 1198 w, 1139 w, 1089 m, 1028 s, 968 m, 917 vw, 888 vw, 837 m, 786 w, 752 m, 712 m, 650 m, 604 w, 586 w. (+)ESI-MS: (m/z , (%)): 283.1 (100) [$\text{M: C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_4 + \text{H}$] $^+$. $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_4$: $M = 282.38$ g/mol.

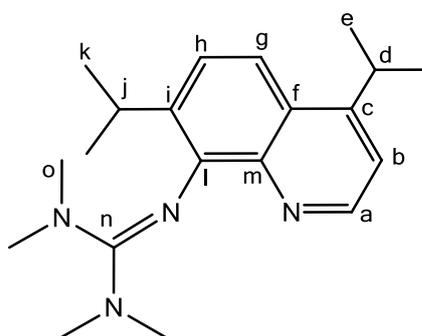
1,1,3,3-Tetramethyl-2-(2-(*tert*-butyl)chinolin-8-yl)-guanidin (TMGtbqu, L9)

Brauner Feststoff, Ausbeute: 89% (10.62 g, 35.6 mmol). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 1.39 (s, 9H, CH_3 , **a**), 2.77 (s, 12H, CH_3 , **m**), 7.34 (dd, $^3J = 7.1$ Hz, $^4J = 2.0$ Hz, 1H, CH , **g**), 7.40 (m, 2H, 2 CH , **h+i**), 7.45 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 1H, CH , **d**), 8.03 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 1H, CH , **e**). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 30.1 (CH_3 , **a**), 38.4 (C , **b**), 39.9

(CH_3 , **m**), 118.3 (CH , **d**), 120.3 (CH , **g/i**), 121.9 (CH , **g/i**), 126.6 (CH , **h**), 127.4 (C , **f**), 136.4 (CH , **e**), 141.1 (C , **k**), 145.9 (C , **j**), 162.1 (C , **l**), 167.3 (C , **c**). **IR** (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 3049 w ($\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$), 2956 w ($\nu(\text{C-H}_{\text{aliph}})$), 2868 w ($\nu(\text{C-H}_{\text{aliph}})$), 2810 w ($\nu(\text{C-H}_{\text{aliph}})$), 1610 s ($\nu(\text{C=N})$), 1556 m ($\nu(\text{C=N})$), 1498 m, 1460 m, 1427 m, 1402 m, 1379 s, 1362 m, 1309 m, 1236 m, 1167 m, 1144 vs, 1124 s, 1082 m, 1057 m, 1012 vs, 924 m, 899 m, 831 s, 814 m, 744 vs, 717 m, 679 m. (+)ESI-MS: (m/z , (%)): 299.2 (100) [$\text{M: C}_{18}\text{H}_{26}\text{N}_4 + \text{H}$] $^+$, 254.1 (18) [$\text{M} - \text{N}(\text{CH}_3)_2$] $^+$. **Elementaranalyse** berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{N}_4$ (298.43 g/mol): C 72.4, H 8.8, N 18.8, gefunden: C 72.4, H 9.1, N 18.7%.

1,1,3,3-Tetramethyl-2-(4-isopropylchinolin-8-yl)guanidin (TMG4ipqu, L11)

Gelb-braunes Öl, Ausbeute: 94% (10.7 g, 37.6 mmol). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 1.40 (d, $^3J = 6.9$ Hz, 6H, CH_3 , e), 2.73 (s, 12H, CH_3 , m), 3.72 (sept, $^3J = 6.8$ Hz, 1H, CH, d), 6.86 (d, $^3J = 7.2$ Hz, 1H, CH, i), 7.22 (d, $^3J = 4.5$ Hz, 1H, CH, b), 7.40 (t, $^3J = 7.6$ Hz, 1H, CH, h), 7.57 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 1H, CH, g), 8.80 (d, $^3J = 4.5$ Hz, 1H, CH, a). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 23.4 (CH_3 , e), 28.9 (CH, d), 39.9 (CH_3 , m), 114.4 (CH, g), 116.8 (CH, b), 118.8 (CH, i), 127.0 (CH, h), 128.3 (C, f), 143.5 (C, k), 148.8 (CH, a), 151.2 (C, j), 154.1 (C, c), 161.7 (C, l). IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 3070 vw ($\nu(\text{C-H}_{\text{arom}}$)), 2962 m ($\nu(\text{C-H}_{\text{aliph}}$)), 2929 s ($\nu(\text{C-H}_{\text{aliph}}$)), 2870 m ($\nu(\text{C-H}_{\text{aliph}}$)), 1601 vs ($\nu(\text{C=N})$), 1558 s ($\nu(\text{C=N})$), 1506 vs ($\nu(\text{C=N})$), 1447 s, 1423 m, 1405 m, 1383 vs, 1338 m, 1275 w, 1225 m, 1178 m, 1141 vs, 1104 w, 1063 w, 1018 s, 959 vw, 930 w, 911 m, 882 w, 847 w, 825 m, 805 w, 750 m, 724 w, 702 vw, 633 vw, 572 w, 523 w. (+)ESI-MS: (m/z , (%)): 285.2 (100) [$\text{M}:\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{N}_4 + \text{H}$] $^+$, 240.2 (15) [$\text{M} - \text{N}(\text{CH}_3)_2$] $^+$. $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{N}_4$: M = 284.40 g/mol.

1,1,3,3-Tetramethyl-2-(4,7-diisopropylchinolin-8-yl)guanidin (TMG4,7ipqu, L12)

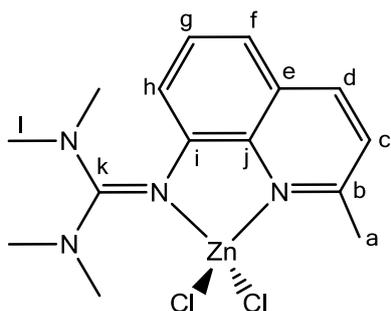
Gelblich-braunes viskoses Öl, Ausbeute: 95% (12.4 g, 38 mmol). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 1.26 (d, $^3J = 6.9$ Hz, 6H, CH_3 , k), 1.36 (d, $^3J = 6.8$ Hz, 6H, CH_3 , e), 2.67 (s, 12H, CH_3 , o), 3.38 (sept, $^3J = 6.9$ Hz, 1H, CH, j), 3.68 (sept, $^3J = 6.8$ Hz, 1H, CH, d), 7.13 (d, $^3J = 4.5$ Hz, 1H, CH, b), 7.42 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 1H, CH, h), 7.56 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 1H, CH, g), 8.73 (d, $^3J = 4.5$ Hz, 1H, CH, a). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 23.0 (CH_3 , e), 23.2 (CH_3 , k), 27.8 (CH, j), 28.3 (CH, d), 39.2 (CH_3 , o), 113.9 (CH, g), 115.5 (CH, b), 124.5 (CH, h), 125.9 (C, f), 135.9 (C, i), 142.8 (C, m), 146.7 (C, l), 148.3 (CH, a), 153.5 (C, c), 160.0 (C, n). IR ($\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 2959 m ($\nu(\text{C-H}_{\text{aliph}}$)), 2927 m ($\nu(\text{C-H}_{\text{aliph}}$)), 2868 m ($\nu(\text{C-H}_{\text{aliph}}$)), 1597 vs ($\nu(\text{C=N})$), 1581 vs ($\nu(\text{C=N})$), 1552 m, 1501 m, 1435 s, 1407 m, 1375 s, 1309 w, 1254 w, 1232 w, 1180 w, 1139 s, 1052 w, 1017 m, 961 w, 908 w, 844 w, 823 w, 767 w, 729 w, 712 w, 641 w, 609 w. (+)ESI-MS: (m/z , (%)): 327.1 (16) [$\text{M}:\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{N}_4 + \text{H}$] $^+$, 229.1 (100) [$\text{M} - \text{C}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2 + 3\text{H}$] $^+$. $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{N}_4$: M = 326.48 g/mol.

10.4.2 Synthese der Zink(II)-Komplexe**Allgemeine Synthese von Zinkkomplexen mit neutralen N-Donorliganden**

Eine Lösung des Liganden (1.1 mmol) in absolutiertem MeCN oder THF wird unter Rühren zu einer Lösung der Zinkverbindung (1 mmol bei Zinkchlorid / 0.5 mmol bei Zinktrif-

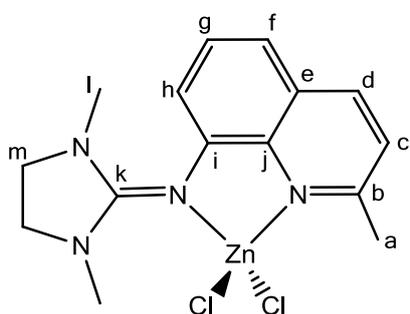
lat oder Zinktetrafluoroborat) in einem absolutierten aprotischen Lösungsmittel (MeCN, THF, CH₂Cl₂) gegeben. Die resultierende Reaktionsmischung wird bei Raumtemperatur gerührt. Im Fall einer klaren Lösung können Einkristalle durch Stehenlassen, Eindiffundieren von Diethylether oder Pentan bei Raumtemperatur oder durch längeres Stehenlassen bei 4 °C oder -18 °C erhalten werden. Im Fall einer Suspension wird das Gemisch zum Rückfluss erhitzt und ggf. weiteres Lösungsmittel zugegeben, bis eine klare Lösung entsteht. Beim langsamen Abkühlen auf Raumtemperatur können Einkristalle entstehen.

[Zn(TMGMqu)Cl₂] (K5a)



Gelbe Kristalle (kristallisiert aus THF/MeCN bei Raumtemperatur), Ausbeute: 97% (0.19 g, 0.49 mmol). **¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 2.84 (s, 6H, CH₃, l), 2.98 (s, 3H, CH₃, a), 3.02 (s, 6H, CH₃, l), 6.78 (dd, ⁴J = 1.1 Hz, ³J = 7.4 Hz, 1H, CH, h), 7.43 (m, 3H, CH, g+c+f), 8.22 (d, ³J = 8.5 Hz, 1H, CH, d). **¹³C{¹H}-NMR** (125 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 25.0 (CH₃, a), 40.2 (CH₃, l), 40.8 (CH₃, l), 117.6 (CH, h), 119.8 (CH, f), 123.7 (CH, e), 127.5 (C, e), 127.5 (CH, g) 138.7 (C, j), 139.8 (CH, d), 142.7 (C, i), 158.9 (C, b), 165.3 (C, k). **IR** (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 3008 vw (ν (C-H_{arom})), 2955 w (ν (C-H_{aliph})), 2929 w (ν (C-H_{aliph})), 2867 w (ν (C-H_{aliph})), 2800 vw (ν (C-H_{aliph})), 1652 vw, 1601 m, 1560 s (ν (C=N)), 1526 vs (ν (C=N)), 1503 m, 1458 m, 1439 m, 1414 m, 1396 s, 1338 m, 1270 w, 1233 w, 1161 m, 1140 m, 1100 m, 1099 m, 1063 w, 1032 m, 982 w, 935 vw, 910 w, 878 vw, 837 m, 790 w, 761 m, 710 w, 643 w, 582 w, 539 vw, 517 vw. (+)ESI-MS (*m/z*, (%)): 355.2 (< 1) [C₁₅H₂₀N₄ClZn]⁺, 257.2 (31) [L: C₁₅H₂₀N₄+H]⁺, 212.1 (100) [L-N(CH₃)₂]⁺. **Elementaranalyse**: berechnet für C₁₅H₂₀N₄Cl₂Zn (392.63 g/mol): C 45.9, H 5.1, N 14.3, gefunden: C 45.9, H 5.1, N 14.1%.

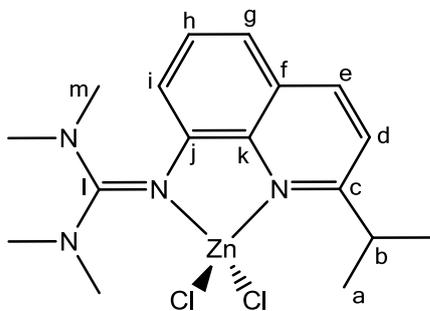
[Zn(DMEGMqu)Cl₂] (K6a)



Braune Kristalle (kristallisiert aus THF/MeCN nach Erhitzen zum Rückfluss), Ausbeute: 88% (0.17 g, 0.44 mmol). **¹H-NMR** (500 MHz, CD₃CN, 300 K): δ [ppm] = 2.81 (s, 6H, CH₃, l), 2.88 (s, 3H, CH₃, a), 3.70 (m, 4H, CH₂, m), 7.08 (dd, ⁴J = 1.1 Hz, ³J = 7.5 Hz, 1H, CH, h), 7.40 (d, 1H, ³J = 8.1 Hz, CH, f), 7.49 (m, 2H, CH, c+g), 8.35 (d, ³J = 8.5 Hz, 1H, CH, d). **¹³C{¹H}-NMR** (125 MHz, CD₃CN, 300 K): δ [ppm] = 24.9 (CH₃, a), 35.8 (CH₃, l), 49.1 (CH₂, m), 118.9 (CH, h), 119.4 (CH, f), 124.6 (CH, c), 128.5 (CH, g), 128.5 (C, e), 138.8 (C, j), 141.2 (CH, d), 143.1 (C, i), 159.2 (C, b), 165.6 (C, k). **IR** (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 2948 w (ν (C-H_{aliph})), 2883 w (ν (C-H_{aliph})), 1603 m (ν (C=N)), 1560 vs (ν (C=N)), 1539 s (ν (C=N)), 1508 s, 1470 m, 1458 m, 1435 m, 1414 s, 1406 m, 1383 s, 1331 m, 1292 m, 1261 w, 1238 m, 1215 w, 1198 w, 1169 vw, 1147 w, 1103 m, 1076 w, 1039 m, 982 w, 930 vw,

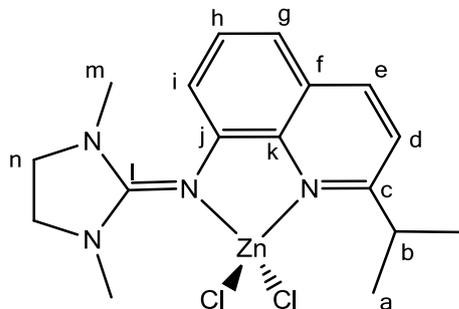
881 *w*, 837 *m*, 822 *m*, 788 *m*, 758 *s*, 702 *w*, 675 *w*, 658 *w*, 579 *w*, 536 *w*, 516 *w*. (+)ESI-MS (*m/z*, (%)): 255.2 (100) [L: C₁₅H₁₈N₄+H]⁺, 198.1 (4) [L: -NC₃H₇]⁺, 128.2 (12) [2(L+H)]⁺⁺. **Elementaranalyse:** berechnet für C₁₅H₁₈N₄Cl₂Zn (390.62 g/mol): C 46.1, H 4.6, N 14.3, gefunden: C 46.3, H 4.8, N 14.4%.

[Zn(TMGIpqu)Cl₂] CH₃CN (K7a·CH₃CN)



Farblose Kristalle (kristallisiert aus THF/MeCN bei Raumtemperatur nach Eindiffundieren von Et₂O), Ausbeute: 91% (0.38 g, 0.91 mmol). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 1.40 (d, 6H, ³J = 6.9 Hz, **a**), 2.81 (s, 6H, CH₃, **m**), 2.98 (s, 6H, CH₃, **m**), 3.66 (sept., ³J = 6.9 Hz, 1H, CH, **b**), 6.73 (dd, ⁴J = 1.1 Hz, ³J = 7.5 Hz, 1H, CH, **i**), 7.34 (dd, ⁴J = 1.0 Hz, ³J = 8.1 Hz, 1H, CH, **g**), 7.41 (t, ³J = 7.8 Hz, 1H, CH, **h**), 7.49 (d, ³J = 8.7 Hz, 1H, CH, **d**), 8.24 (d, 1H, ³J = 8.6 Hz, CH, **e**). ¹³C{¹H}-NMR (125 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 23.0 (CH₃, **a**), 38.4 (CH, **b**), 40.4 (CH₃, **m**), 40.9 (CH₃, **m**), 117.6 (CH, **i**), 119.8 (CH, **d**), 119.8 (CH, **g**), 127.6 (CH, **h**), 128.1 (C, **f**), 138.3 (C, **k**), 140.3 (CH, **e**), 143.1 (C, **j**), 165.4 (C, **l**), 168.2 (C, **c**). IR ($\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 3054 *vw* (ν (C-H_{arom})), 2969 *w* (ν (C-H_{aliph})), 2933 *w* (ν (C-H_{aliph})), 2877 *w* (ν (C-H_{aliph})), 1596 *w*, 1556 *m* (ν (C=N)), 1529 *vs* (ν (C=N)), 1502 *m*, 1463 *m*, 1454 *s*, 1421 *s*, 1412 *m*, 1399 *s*, 1382 *m*, 1341 *m*, 1232 *m*, 1160 *m*, 1100 *m*, 1066 *m*, 1049 *m*, 1025 *m*, 939 *w*, 923 *w*, 898 *w*, 858 *m*, 844 *m*, 829 *m*, 806 *m*, 772 *s*, 724 *w*, 707 *m*, 649 *m*, 589 *w*, 555 *w*, 570 *vw*, 555 *vw*, 535 *w*. (+)ESI-MS: (CH₂Cl₂, *m/z*, (%)): 383.0 (10) [C₁₇H₂₄N₄³⁵Cl⁶⁴Zn]⁺, 385.0 (8) [C₁₇H₂₄N₄³⁵Cl⁶⁶Zn]⁺ + [C₁₇H₂₄N₄³⁷Cl⁶⁴Zn]⁺, 387.1 (5) [C₁₇H₂₄N₄³⁷Cl⁶⁶Zn]⁺ + [C₁₇H₂₄N₄³⁵Cl⁶⁸Zn]⁺, 389.1 (1) [C₁₇H₂₄N₄Cl³⁷Zn⁶⁸]⁺, 285.1 (100) [L: C₁₇H₂₄N₄+H]⁺, 240.1 (58) [L -N(CH₃)₂]⁺. **Elementaranalyse:** berechnet für C₁₇H₂₄N₄Cl₂Zn (420.69 g/mol): C 48.5, H 5.8, N 13.3, gefunden: C 49.0, H 6.8, N 13.2%.

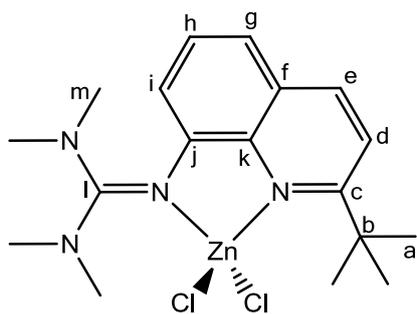
[Zn(DMEGⁱpqu)Cl₂] (K8a)



Farblose Kristalle (kristallisiert aus THF/MeCN bei Raumtemperatur), Ausbeute: 89% (0,17 g, 0,44 mmol). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 1.47 (d, ³J = 6.9 Hz, 6H, CH₃, **a**), 2.95 (s, 6H, CH₃, **m**), 3.73 (m, 5H, CH₂, **n** + CH, **b**), 7.01 (dd, ⁴J = 0.8 Hz, ³J = 7.6 Hz, 1H, CH, **i**), 7.33 (d, 1H, CH, ³J = 7.5 Hz, **g**), 7.43 (t, ³J = 7.9 Hz, 1H, CH, **h**), 7.54 (d, ³J = 8.7 Hz, 1H, CH, **d**), 8.29 (d, ³J = 8.7 Hz, 1H, CH, **e**). ¹³C{¹H}-NMR (125 MHz, CD₃Cl₃, 300 K): δ [ppm] = 23.0 (CH₃, **a**), 36.0 (CH₃, **m**), 38.4 (CH, **b**), 48.6 (CH₂, **n**), 118.1 (CH, **i**), 118.8 (CH, **g**), 119.7 (CH, **d**), 127.5 (CH, **h**), 128.2 (C, **f**), 137.9 (C, **k**), 140.4 (CH, **e**), 142.4 (C, **j**), 164.6 (C, **l**), 167.8 (C, **c**).

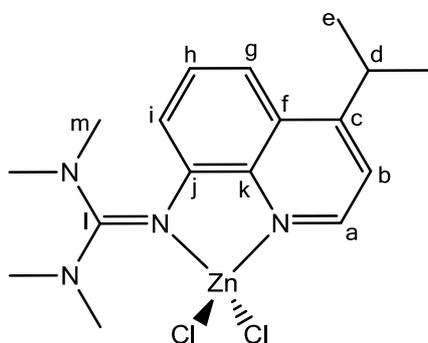
IR ($\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 2964 *w* ($\nu(\text{C-H}_{\text{aliph}}$)), 2872 *w* ($\nu(\text{C-H}_{\text{aliph}}$)), 1599 *m* ($\nu(\text{C=N})$), 1563 *vs* ($\nu(\text{C=N})$), 1540 *s* ($\nu(\text{C=N})$), 1505 *m*, 1472 *m*, 1453 *s*, 1416 *s*, 1386 *m*, 1348 *w*, 1331 *m*, 1286 *m*, 1239 *w*, 1201 *w*, 1166 *w*, 1150 *w*, 1104 *w*, 1065 *w*, 1046 *m*, 1029 *m*, 1006 *w*, 932 *vw*, 895 *vw*, 861 *m*, 843 *m*, 827 *w*, 797 *m*, 783 *m*, 774 *m*, 718 *m*, 695 *m*, 665 *w*, 614 *w*, 586 *m*, 548 *w*, 531 *w*. (+)**ESI-MS** (*m/z*, (%)): 601 (<1) $[2(\text{L}: \text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_4) + 2\text{H} + \text{Cl}]^+$, 381.0 (<1) $[\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{ClZn}]^+$, 283.1 (100) $[\text{L} + \text{H}]^+$. **Elementaranalyse**: berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{Zn}$ (418.67 g/mol): C 48.8, H 5.3, N 13.4, gefunden: C 49.2, H 5.4, N 13.4%.

[Zn(TM G^4 bqu)Cl $_2$]·CH $_3$ CN (K9a·CH $_3$ CN)



Gelbe Kristalle (kristallisiert aus THF/MeCN/Et $_2$ O bei 4 °C), Ausbeute: 89% (0.38 g, 0.89 mmol). **$^1\text{H-NMR}$** (500 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 1.69 (s, 9H, CH_3 , **a**), 2.78 (s, 6H, CH_3 , **m**), 2.99 (s, 6H, CH_3 , **m**), 6.75 (dd, $^4J = 1.3$ Hz, $^3J = 7.5$ Hz, 1H, CH, **i**), 7.37 (dd, $^4J = 1.2$ Hz, $^3J = 8.0$ Hz, 1H, CH, **g**), 7.43 (t, $^3J = 7.7$ Hz, 1H, CH, **h**), 7.74 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 1H, CH, **d**), 8.24 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 1H, CH, **e**). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (125 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 31.6 (CH_3 , **a**), 39.4 (CH_3 , **m**), 41.3 (C, **b**), 116.5 (CH, **i**), 119.9 (CH, **g**), 121.4 (CH, **d**), 127.5 (CH, **h**), 128.0 (C, **f**), 139.0 (C, **k**), 139.9 (CH, **e**), 165.2 (C, **l**), 170.7 (C, **c**). **IR** (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 3061 *vw* ($\nu(\text{C-H}_{\text{arom}}$)), 2957 *w* ($\nu(\text{C-H}_{\text{aliph}}$)), 2868 *w* ($\nu(\text{C-H}_{\text{aliph}}$)), 1599 *m* ($\nu(\text{C=N})$), 1560 *s* ($\nu(\text{C=N})$), 1533 *vs* ($\nu(\text{C=N})$), 1503 *m*, 1458 *m*, 1419 *s*, 1398 *s*, 1344 *m*, 1266 *w*, 1236 *w*, 1207 *vw*, 1164 *m*, 1126 *m*, 1098 *w*, 1067 *w*, 1030 *m*, 972 *vw*, 932 *vw*, 864 *m*, 836 *w*, 807 *w*, 770 *m*, 705 *w*, 658 *vw*, 586 *vw*, 546 *vw*. (+)**ESI-MS**: (*m/z*, (%)): 299.2 (100) $[\text{L}: \text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{N}_4 + \text{H}]^+$, 254.2 (15) $[\text{L} - \text{N}(\text{CH}_3)_2]^+$. **Elementaranalyse**: berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{Zn}$ (434.71 g/mol): C 49.7, H 6.0, N 12.9, gefunden: C 49.6, H 6.1, N 12.8%.

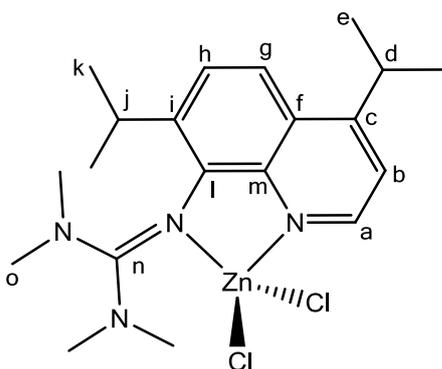
[Zn(TM G^4 pqu)Cl $_2$] (K11a)



Gelbe Kristalle (kristallisiert aus THF/MeCN bei Raumtemperatur), Ausbeute: 91% (0.38 g, 0.91 mmol). **$^1\text{H-NMR}$** (500 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 1.39 (d, $^3J = 6.9$ Hz, 6H, CH_3 , **e**), 2.86 (s, 3H, CH_3 , **m**), 3.04 (s, 3H, CH_3 , **m**), 3.78 (sept, $^3J = 6.8$ Hz, 1H, CH, **d**), 6.81 (d, $^3J = 7.5$ Hz, 1H, CH, **i**), 7.51 (d, $^3J = 5.0$ Hz, 1H, CH, **b**), 7.54 (t, $^3J = 8.0$ Hz, 1H, CH, **h**), 7.67 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 1H, CH, **g**), 8.74 (d, $^3J = 5.0$ Hz, 1H, CH, **a**). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (125 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 22.8 (CH_3 , **e**), 29.1 (CH, **d**), 40.2 (CH_3 , **m**), 40.8 (CH_3 , **m**), 115.5 (C, **g**), 117.0 (CH, **i**), 118.5 (CH, **b**), 128.0 (CH, **h**), 128.1 (C, **f**), 139.1 (C, **k**), 143.8 (C, **j**), 148.1 (CH, **a**), 159.4 (C, **c**), 165.4 (C, **l**). **IR** (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 2966 *m* ($\nu(\text{C-H}_{\text{aliph}}$)), 2943 *m* ($\nu(\text{C-H}_{\text{aliph}}$)), 2885 *m* ($\nu(\text{C-H}_{\text{aliph}}$)), 2890 *m*

($\nu(\text{C-H}_{\text{aliph}})$), 2803 *w*, 1594 *s* ($\nu(\text{C=N})$), 1566 *vs* ($\nu(\text{C=N})$), 1531 *vs* ($\nu(\text{C=N})$), 1507 *vs* ($\nu(\text{C=N})$), 1468 *vs*, 1413 *vs*, 1353 *s*, 1333 *m*, 1277 *m*, 1236 *m*, 1164 *m*, 1133 *m*, 1115 *m*, 1059 *m*, 1039 *m*, 972 *w*, 937 *w*, 912 *m*, 841 *m*, 810 *m*, 757 *s*, 729 *w*, 706 *m*, 676 *w*, 621 *w*, 545 *w*, 503 *w*. (+)ESI-MS: (*m/z*, (%)): 703.3 (2) [$\text{Zn 2(L: C}_{17}\text{H}_{24}\text{N}_4$) + 2 Cl + H] $^+$, 605.4 (3) [$2\text{L} + 2\text{H} + \text{Cl}$] $^+$, 285.1 (100) [$\text{L} + \text{H}^+$], 240.1 (25) [$\text{L} - \text{N}(\text{CH}_3)_2$] $^+$. **Elementaranalyse:** berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{Zn}$ (420.69 g/mol): C 48.5, H 5.75, N 13.32, gefunden: C 48.4, H 5.8, N 13.2%.

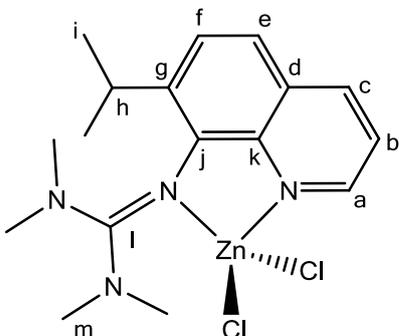
[Zn(TM_G4,7ⁱpqu)Cl₂] (K12a)



Farblose Kristalle (kristallisiert aus MeCN bei Raumtemperatur), Ausbeute: 93% (0.43 g, 0.93 mmol). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 1.22 (bs, 6H, CH_3 , **k**), 1.40 (d, $^3J = 6.9$ Hz, 6H, CH_3 , **e**), 2.74 (sept, $^3J = 6.8$ Hz, 1H, CH , **j**), 3.74 (sept, $^3J = 6.9$ Hz, 1H, CH , **d**), 3.00 (bs, 6H, CH_3 , **o**), 3.29 (bs, 6H, CH_3 , **o**), 7.47 (d, $^3J = 5.0$ Hz, 1H, CH , **b**), 7.54 (d, $^3J = 9.0$ Hz, 1H, CH , **h**), 7.75 (d, $^3J = 9.0$ Hz, 1H, CH , **g**), 8.74 (d, $^3J = 5.0$ Hz, 1H, CH , **a**). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR

(125 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 22.9 (CH_3 , **e+k**), 28.2 (CH , **j**), 29.0 (CH , **d**), 40.5 (CH_3 , **o**), 116.8 (CH , **g**), 117.8 (CH , **b**), 126.1 (CH , **h**), 126.2 (C , **f**), 138.5 (C , **i**), 140.1 (C , **l**), 140.3 (C , **m**), 148.3 (CH , **a**), 159.2 (C , **c**), 166.2 (C , **n**). **IR** (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 2964 *m* ($\nu(\text{C-H}_{\text{aliph}})$), 2872 *m* ($\nu(\text{C-H}_{\text{aliph}})$), 1605 *m*, 1536 *vs* ($\nu(\text{C=N})$), 1506 *m*, 1473 *m*, 1454 *m*, 1425 *m*, 1414 *m*, 1390 *m*, 1364 *m*, 1342 *w*, 1259 *w*, 1236 *w*, 1162 *m*, 1136 *w*, 1102 *w*, 1063 *w*, 1034 *m*, 976 *vw*, 909 *w*, 859 *w*, 832 *m*, 791 *m*, 730 *vw*, 711 *vw*, 680 *vw*, 652 *w*, 597 *vw*, 532 *vw*, 505 *vw*. (+)ESI-MS: (*m/z*, (%)): 689.5 (2) [$2\text{L: C}_{20}\text{H}_{30}\text{N}_4 + \text{Cl} + 2\text{H}$] $^+$, 425.1 (<1) [$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{ClN}_4\text{Zn}$] $^+$, 361.1 (<1) [$\text{L} + \text{Cl}$] $^+$, 327.2 (100) [$\text{L} + \text{H}$] $^+$, 282.1 (15) [$\text{L} - \text{N}(\text{CH}_3)_2$] $^+$. **Elementaranalyse:** berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{Zn}$ (462.76 g/mol): C 51.9, H 6.5, N 12.1, gefunden: C 51.6, H 6.6, N 12.0%.

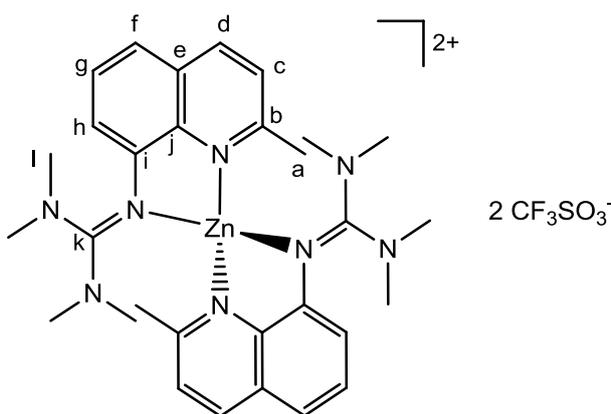
[Zn(TM_G7ⁱpqu)Cl₂] (K13a)



Farblose Kristalle (kristallisiert aus MeCN nach Erhitzen und Eindiffundieren von Et_2O), Ausbeute: 93% (0.39 g, 0.93 mmol). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 1.16 (bs, 6H, CH_3 , **i**), 2.70 (sept, $^3J = 6.8$ Hz, 1H, CH , **h**), 2.95 (bs, 12H, CH_3 , **m**), 7.50 (m, 3H, CH , **b+e+f**), 8.28 (dd, $^4J = 1.6$ Hz, $^3J = 8.3$ Hz, 1H, CH , **c**), 8.75 (dd, $^4J = 1.6$ Hz, $^3J = 4.6$ Hz, 1H, CH , **a**). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 22.6 (CH_3 , **i**), 27.3 (CH , **h**), 39.5 (CH_3 , **m**), 120.2 (CH , **e**), 120.7 (CH , **b**), 125.8 (CH , **f**), 126.6 (C , **d**), 138.2 (C , **g**), 138.4 (CH , **e**), 138.5 (C , **j**), 139.3 (C , **k**),

147.4 (CH, **a**), 165.3 (C, **l**). **IR** (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 2960 *m* ($\nu(\text{C-H}_{\text{aliph}})$), 2870 *w* ($\nu(\text{C-H}_{\text{aliph}})$), 2804 *vw* ($\nu(\text{C-H}_{\text{aliph}})$), 1611 *m*, 1560 *s* ($\nu(\text{C=N})$), 1535 *vs* ($\nu(\text{C=N})$), 1500 *m*, 1472 *s*, 1451 *s*, 1423 *s*, 1401 *s*, 1370 *s*, 1340 *w*, 1315 *w*, 1236 *w*, 1164 *m*, 1139 *m*, 1099 *m*, 1067 *w*, 1030 *m*, 990 *vw*, 950 *w*, 926 *w*, 840 *m*, 823 *w*, 796 *m*, 784 *m*, 764 *w*, 708 *w*, 693 *w*, 677 *w*, 652 *w*, 563 *w*. (+)**ESI-MS**: (*m/z*, (%)): 285.2 (100) [L: $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{N}_4 + \text{H}$] $^+$, 240.2 (93) [L - $\text{N}(\text{CH}_3)_2$] $^+$. **Elementaranalyse**: berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{Zn}$ (420.69 g/mol): C 48.5, H 5.8, N 13.3, gefunden: C 48.6, H 5.8, N 13.3%.

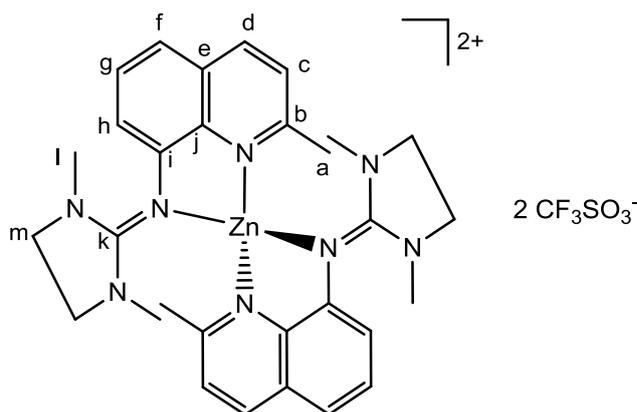
[Zn(TMGMqu)₂][CF₃SO₃]₂ (K5b)



Gelbe Kristalle (kristallisiert aus THF/MeCN nach Erhitzen und Eindiffundieren von Et_2O), Ausbeute: 92% (0.40 g, 0.46 mmol). **¹H-NMR** (500 MHz, CD_3CN , 300 K): δ [ppm] = 2.36 (s, 3H, CH_3 , **a**), 2.25–3.03 (m, 12H, CH_3 , **l**), 7.26 (m, 1H, CH , **h**), 7.72 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 1H, CH , **c**), 7.81 (m, 2H, CH , **f+g**), 8.68 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 1H, CH , **d**). **¹³C{¹H}-NMR** (125 MHz, CD_3CN , 300

K): δ [ppm] = 24.6 (CH_3 , **a**), 40.0 (CH_3 , **l**), 40.5 (CH_3 , **l**), 119.6 (CH , **h**), 121.4 (CH , **f**), 124.3 (CH , **c**); 128.0 (C, **e**), 128.7 (CH , **g**), 138.1 (C, **j**), 140.5 (C, **i**), 142.2 (CH , **d**), 159.9 (C, **b**), 168.0 (C, **k**). **IR** (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 3068 *w* ($\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$), 3024 *w* ($\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$), 2937 *w* ($\nu(\text{C-H}_{\text{aliph}})$), 2802 *vw* ($\nu(\text{C-H}_{\text{aliph}})$), 1603 *m* ($\nu(\text{C=N})$), 1576 *vs* ($\nu(\text{C=N})$), 1531 *vs* ($\nu(\text{C=N})$), 1469 *s*, 1425 *s*, 1406 *s*, 1340 *s*, 1265 *vs* ($\nu(\text{C-F})$), 1225 *s*, 1153 *s*, 1104 *m*, 1063 *w*, 1032 *vs* ($\nu(\text{C-F})$), 938 *vw*, 912 *vw*, 877 *vw*, 845 *m*, 796 *vw*, 771 *m*, 710 *w*, 638 *vs*, 573 *m*, 542 *w*, 517 *vw*. (+)**ESI-MS** (*m/z*, (%)): 288.2 (7) [$\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{N}_8^{64}\text{Zn}$] $^{++}$, 289.2 (5) [$\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{N}_8^{66}\text{Zn}$] $^{++}$, 290.2 (4) [$\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{N}_8^{68}\text{Zn}$] $^{++}$, 257.2 (100) [L: $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_4 + \text{H}$] $^+$, 212.2 (10) [L - $\text{N}(\text{CH}_3)_2$] $^+$. **Elementaranalyse**: berechnet für $\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{N}_8\text{F}_6\text{O}_6\text{S}_2\text{Zn}$ (920.31 g/mol): C 43.8, H 4.6, N 12.8, gefunden: C 43.9, H 4.6, N 12.8%.

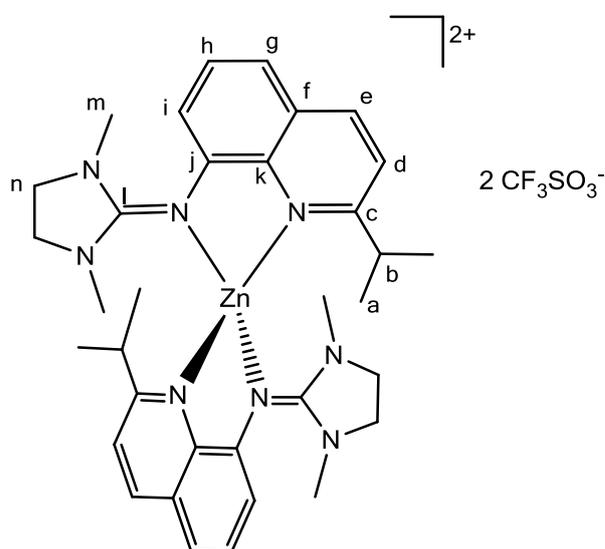
[Zn(DMEGMqu)₂][CF₃SO₃]₂ (K6b)



Braune Kristalle (kristallisiert aus THF/MeCN nach Erhitzen und Eindiffundieren von Et_2O), Ausbeute 94%: (0.87 g, 0.94 mmol). **¹H-NMR** (500 MHz, CD_3CN , 300 K): δ [ppm] = 2.36 (s, 3H, CH_3 , **a**), 2.64 (s, 3H, CH_3 , **l**), 2.69 (s, 3H, CH_3 , **l**), 3.59–3.88 (m, 4H, CH_2 , **m**), 7.35 (dd, $^4J = 1.4$ Hz, $^3J = 7.3$ Hz, 1H, CH , **h**), 7.67 (m, 3H,

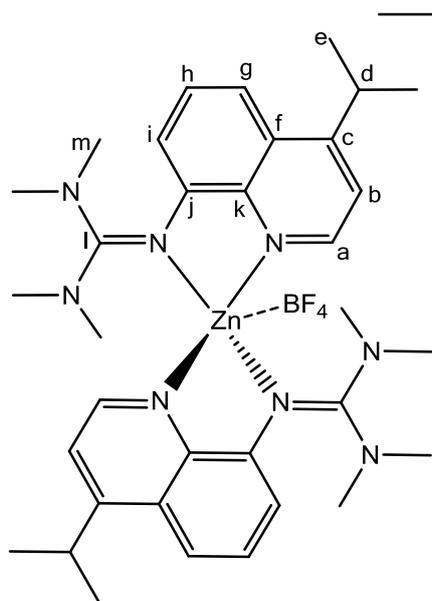
CH, **c+g+f**), 8.61 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 1H, CH, **d**). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125 MHz, CD_3CN , 300 K): δ [ppm] = 25.4 (CH₃, **a**); 35.5 (CH₃, **l**), 36.1 (CH₃, **l**), 49.4 (CH₂, **m**), 48.9 (CH₂, **m**), 119.9 (CH, **h**), 121.0 (CH, **f**), 125.1 (CH, **c**), 129.0 (C, **e**), 129.2 (CH, **g**), 138.3 (C, **j**), 141.2 (C, **i**), 143.0 (CH, **d**), 160.4 (C, **b**), 164.9 (C, **k**). IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 3064 w ($\nu(\text{C-H}_{\text{arom}}$)), 2956 w ($\nu(\text{C-H}_{\text{aliph}}$)), 2897 w ($\nu(\text{C-H}_{\text{aliph}}$)), 1604 s ($\nu(\text{C=N})$), 1566 vs ($\nu(\text{C=N})$), 1508 s, 1460 s, 1437 m, 1421 s, 1385 s, 1333 m, 1265 vs ($\nu(\text{C-F})$), 1225 s, 1157 s, 1105 m, 1030 vs ($\nu(\text{C-F})$), 980 w, 930 vw, 881 w, 854 m, 773 m, 754 w, 704 w, 661 vw, 636 vs, 573 w, 540 vw, 517 m. (+)ESI-MS (m/z , (%)): 286.2 (8) [$\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{N}_8^{64}\text{Zn}^{++}$], 287.2 (6) [$\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{N}_8^{66}\text{Zn}^{++}$], 288.2 (4) [$\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{N}_8^{68}\text{Zn}^{++}$], 255 (100) [L: $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_4 + \text{H}^+$]. (-)ESI-MS (m/z , (%)): 148.9 (100) [CF_3SO_3^-]. Elementaranalyse: berechnet für $\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{N}_8\text{F}_6\text{O}_6\text{S}_2\text{Zn}$ (916.28 g/mol): C 44.1, H 4.2, N 12.9, gefunden: C 44.0, H 4.2, N 12.7%.

[Zn(DMEGⁱpqu)₂][CF₃SO₃]₂ (**K8b**)



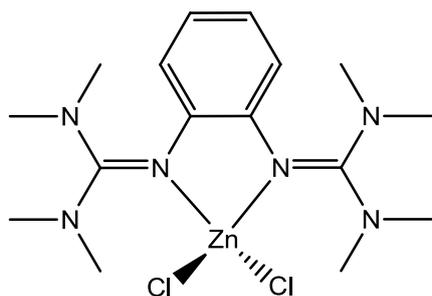
Farblose Kristalle (kristallisiert aus THF/MeCN/CH₂Cl₂/EtOAc nach Erhitzen und Eindiffundieren von Pentan), Ausbeute: 28% (0.14 g, 0.14 mmol). ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 1.10–1.32 (m, 6H, CH₃, **a**), 2.54 (sept., $^3J = 6.7$ Hz, 1H, CH, **b**), 2.68–2.83 (m, 6H, CH₃, **m**), 3.65–3.83 (m, 4H, CH₂, **n**), 7.24 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 1H, CH, **i**), 7.42 (m, 2H, CH, **d+g**), 7.58 (t, $^3J = 7.9$ Hz, 1H, CH, **h**), 8.38 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 1H, CH, **e**). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125 MHz, CD_3Cl_3 , 300 K): δ [ppm] = 21.9 (CH₃, **a**), 22.3

(CH₃, **a**), 34.5 (CH₃, **m**), 35.1 (CH₃, **m**), 38.3 (CH, **b**), 47.8 (CH₂, **n**), 48.5 (CH₂, **n**), 118.4 (CH, **i**), 119.5 (CH, **g**), 119.8 (CH, **d**), 128.5 (C, **f**), 128.8 (C, **h**), 136.5 (C, **k**), 141.1 (CH, **e**), 142.0 (C, **j**), 164.2 (C, **l**), 167.0 (C, **c**). IR ($\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 3050 vw ($\nu(\text{C-H}_{\text{arom}}$)), 2967 w ($\nu(\text{C-H}_{\text{aliph}}$)), 2933 w ($\nu(\text{C-H}_{\text{aliph}}$)), 1602 m ($\nu(\text{C=N})$), 1566 s ($\nu(\text{C=N})$), 1507 m, 1454 m, 1418 m, 1389 m, 1328 w, 1260 vs ($\nu(\text{C-F})$), 1224 m, 1154 m, 1101 w, 1030 vs ($\nu(\text{C-F})$), 982 w, 932 vw, 847 w, 807 w, 782 w, 764 w, 734 vw, 717 vw, 700 vw, 637 s, 573 w, 533 w, 517 w. (+)ESI-MS (m/z , (%)): 314.2 (3) [$\text{C}_{34}\text{H}_{44}\text{N}_8\text{Zn}^{++}$], 283.2 (100) [L: $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_4 + \text{H}^+$]. $\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{N}_8\text{F}_6\text{O}_6\text{S}_2\text{Zn}$, M = 928.29 g/mol.

[Zn(TM_G4ipqu)₂(BF₄)][BF₄]·2CH₃CN (K11b·2CH₃CN)

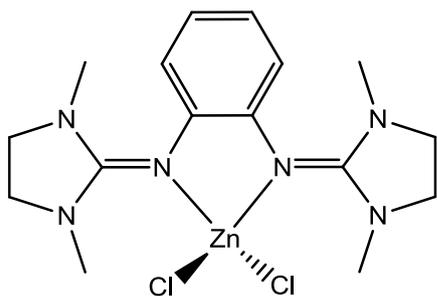
Gelbe Kristalle (kristallisiert aus THF/MeCN/CH₂Cl₂ nach Erhitzen und Eindiffundieren von Et₂O), Ausbeute: 61% (0.27 g, 0.31 mmol). ¹H-NMR (500 MHz, CD₃CN, 300 K): δ [ppm] = 1.42 (d, ³J = 6.8 Hz, 12H, CH₃, e), 2.41 (bs, 12H, CH₃, m), 2.64 (bs, 6H, CH₃, m), 2.97 (bs, 6H, CH₃, m), 3.90 (sept, ³J = 6.8 Hz, 2H, CH, d), 6.99 (d, ³J = 7.6 Hz, 2H, CH, i), 7.71 (m, 4H, CH, b+h), 7.90 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, CH, g), 8.57 (d, ³J = 5.0 Hz, 2H, CH, a). ¹³C{¹H}-NMR (125 MHz, CD₃CN, 300 K): δ [ppm] = 22.4 (CH₃, e), 29.5 (CH, d), 39.9 (CH₃, m), 116.2 (CH, g), 117.7 (CH, i), 119.3 (CH, b), 128.5 (C, f), 129.2 (CH, h),

138.4 (C, k), 143.0 (C, j), 148.8 (CH, a), 161.7 (C, e), 165.3 (C, l). IR (ν̃ [cm⁻¹]): 2968 w (ν(C-H_{aliph})), 2928 w (ν(C-H_{aliph})), 2869 w (ν(C-H_{aliph})), 1571 m (ν(C=N)), 1528 m, 1509 m, 1467 m, 1426 m, 1407 m, 1391 m, 1346 m, 1248 w, 1233 w, 1167 m, 1150 w, 1045 s, 1030 vs (ν(B-F)), 938 w, 904 m, 863 w, 840 m, 830 m, 813 m, 760 m, 726 w, 705 w, 684 w, 621 w, 551 m, 519 w, 506 m. (+)ESI-MS (m/z, (%)): 719.4 (<1) [C₃₄H₄₈BF₄N₈Zn]⁺, 657.4 (5) [2L: C₁₇H₂₄N₄ + 2H + BF₄]⁺, 316.1 (3) [C₃₄H₄₈N₈Zn]⁺⁺, 285.1 (100) [L + H]⁺, 240.1 (15) [L - N(CH₃)₂]⁺. **Elementaranalyse:** berechnet für C₃₄H₄₈B₂F₈N₈Zn (807.79 g/mol): C 50.6, H 6.0, N 13.9, gefunden: C 50.5, H 6.0, N 13.8%.

[Zn(TM_G2b)Cl₂] (K20a)

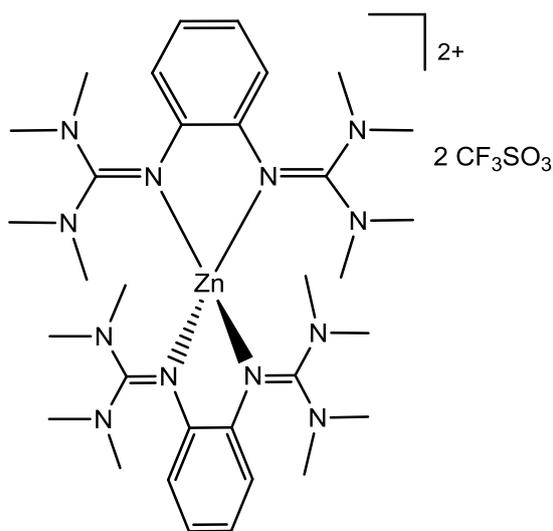
Farblose Kristalle (kristallisiert aus MeCN nach Erhitzen), Ausbeute: 81% (0.81 mmol, 0.36 g). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 2.96 (s, 24H, CH₃), 6.49 (m, 2H, CH), 6.83 (m, 2H, CH). ¹³C{¹H}-NMR (125 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 40.2 (CH₃), 119.2 (CH), 121.7 (CH), 139.5 (C), 164.3 (C). IR (ν̃ [cm⁻¹]): 3018 vw (ν(C-H_{arom})), 2997 vw (ν(C-H_{arom})), 2935 m (ν(C-H_{aliph})), 2883 m (ν(C-

H_{aliph})), 2795 w (ν(C-H_{aliph})), 1577 m (ν(C=N)), 1525 vs (ν(C=N)), 1482 s, 1464 s, 1446 m, 1417 s, 1396 vs, 1336 m, 1288 w, 1270 w, 1240 m, 1213 m, 1157 m, 1113 w, 1062 w, 1027 m, 929 w, 873 vw, 839 m, 819 m, 800 w, 771 m, 746 m, 711 w, 636 w, 624 vw, 565 w, 510 vw. (+)ESI-MS (m/z (%)): 403.1 (<1) [C₁₆H₂₈ClN₆Zn]⁺, 305.2 (100) [L: C₁₆H₂₈N₆ + H]⁺, 260.2 (82) [L - N(CH₃)₂]⁺, 151.1 (10), 131.1 (15). **Elementaranalyse:** berechnet für C₁₆H₂₈Cl₂N₆Zn (M = 438.10 g/mol): C 43.6, H 6.4, N 19.1, gefunden: C 43.5, H 6.4, N 19.2%.

[Zn(DMEG₂b)Cl₂]·CH₃CN (K21a·CH₃CN)

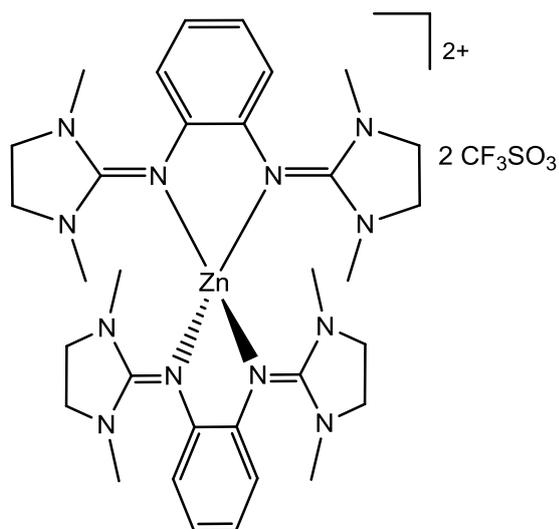
Farblose Kristalle (kristallisiert aus THF nach Erhitzen), Ausbeute: 80% (0.80 mmol, 0.35 g). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 2.90 (s, 12H, CH₃), 3.60 (m, 8H, CH₂), 6.76 (s, 4H, CH). ¹³C{¹H}-NMR (125 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 35.8 (CH₃), 48.5 (CH₂), 120.5 (CH), 121.2 (CH), 138.6 (C), 163.4 (C). IR (ν̄ [cm⁻¹]): 3050 vw (ν(C-H_{arom})), 2941 m (ν(C-H_{aliph})), 2937 m (ν(C-H_{aliph})), 2875 m

(ν(C-H_{aliph})), 1701 w, 1685 w, 1655 m, 1637 m, 1594 s, 1579 s (ν(C=N)), 1572 s (ν(C=N)), 1562 vs (ν(C=N)), 1541 s, 1527 s, 1483 s, 1457 s, 1448 m, 1419 s, 1388 m, 1296 s, 1284 m, 1240 m, 1205 m, 1111 w, 1081 w, 1039 s, 980 m, 951 vw, 887 m, 840 w, 818 m, 768 m, 741 m, 704 w, 668 vw, 645 w, 606 w, 586 vw, 559 vw, 498 w, 471 w, 453 vw, 419 vw. (+)ESI-MS (m/z (%)): 399.1 (5) [C₁₆H₂₄ClN₆Zn]⁺, 301.2 (100) [L: C₁₆H₂₄N₆ +H]⁺, 151.1 (4) [L +2H]⁺⁺. Elementaranalyse: berechnet für C₁₆H₂₄Cl₂N₆Zn (436.69 g/mol): C 44.0, H 5.5, N 19.2, gefunden: C 44.4, H 5.7, N 19.6%.

[Zn(TMGE₂b)₂][CF₃SO₃]₂ (K20b)

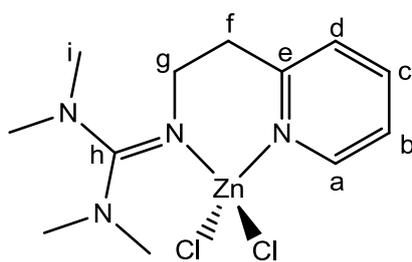
Leicht gelbliche Kristalle (kristallisiert aus THF/MeCN nach Erhitzen und Eindiffundieren von Et₂O). Ausbeute: 87% (0.44 mmol, 0.42 g). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 2.29-2.96 (m, CH₃, 48H), 6.70 (m, 4H, CH), 7.00 (m, 4H, CH). ¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 41.1 (CH₃), 118.4 (CH), 121.4 (CH), 124.0 (CF₃), 140.2 (C), 164.4 (C=N). IR (ν̄ [cm⁻¹]): 3061 vw (ν(C-H_{arom})), 3018 w (ν(C-H_{arom})), 2933 m (ν(C-H_{aliph})), 2898 w (ν(C-H_{aliph})), 2803 vw (ν(C-H_{aliph})), 1581 s, 1556 vs (ν(C=N)), 1527 vs (ν(C=N)), 1483 s, 1450 m, 1423 s,

1403 vs, 1336 m, 1268 vs (ν(C-F)), 1223 m, 1207 m, 1155 s, 1115 w, 1063 w, 1063 w, 1013 vs (ν(C-F)), 926 w, 867 w, 839 m, 820 m, 803 w, 754 m, 743 m, 708 vw, 638 s (ν(C-F)), 573 w, 558 w, 517 w, 504 w, 474 vw. (+)ESI-MS (m/z (%)): 821.4 (5) [C₃₃H₅₆F₃N₁₂O₃S⁶⁴Zn]⁺, 823.5 (3) [C₃₃H₅₆F₃N₁₂O₃S⁶⁶Zn]⁺, 825.5 (2) [C₃₃H₅₆F₃N₁₂O₃S⁶⁸Zn]⁺, 517.2 (55) [C₁₇H₂₈F₃N₆O₃S⁶⁴Zn]⁺, 519.2 (32) [C₁₇H₂₈F₃N₆O₃S⁶⁶Zn]⁺, 521.2 (20) [C₁₇H₂₈F₃N₆O₃S⁶⁸Zn]⁺, 413.2 (25), 336.3 (100) [[C₃₂H₅₆N₁₂S⁶⁴Zn]⁺⁺, 337.4 (67) [C₃₂H₅₆N₁₂S⁶⁶Zn]⁺⁺, 338.4 (45) [C₃₂H₅₆N₁₂S⁶⁸Zn]⁺⁺, 305.2 (20) [L +H]⁺, 260.2 (10) [L -N(CH₃)₂]⁺. (-)ESI-MS (m/z (%)): 148.9 (100) [CF₃SO₃]⁻. Elementaranalyse: berechnet für C₃₄H₅₆F₆N₁₂O₈S₂Zn·MeCN (972.39 g/mol + 41.05 g/mol): C 41.36, H 5.90, N 17.42, gefunden: C 41.90, H 5.80; N 17.60%.

[Zn(DMEG₂b)₂][CF₃SO₃]₂·1/2H₂O (K21b·1/2H₂O)

Farblose Kristalle (kristallisiert aus MeCN nach Erhitzen und Eindiffundieren von Et₂O), Ausbeute: 62% (0.31 mmol, 0.30 g). **IR** ($\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 3095 w (ν (C–H_{arom})), 3046 w (ν (C–H_{arom})), 3039 w (ν (C–H_{arom})), 2962 m (ν (C–H_{aliph})), 2898 m (ν (C–H_{aliph})), 2879 m (ν (C–H_{aliph})), 1616 s (ν (C=N)), 1592 s, 1560 vs (ν (C=N)), 1533 s, 1487 m, 1414 s, 1385 m, 1281 vs (ν (C–F)), 1261 vs (ν (C–F)), 1223 s, 1160 s, 1108 m, 1029 vs (ν (C–F)), 980 w, 887 w, 872 w, 806 m, 756 m, 738 w, 690 vw, 638 s, 573 w, 557 w, 516 m, 470 vw. (+)-**ESI-MS** (m/z (%)): 813.3 (4) [C₃₃H₄₈F₃N₁₂O₃SZn]⁺,

513.1 (<1) [C₁₇H₂₄F₃N₆O₃SZn]⁺, 451.2 (7) [C₁₇H₂₄F₃N₆O₃S + 2H]⁺, 332.3 (100) [C₃₂H₄₈N₁₂⁶⁴Zn]⁺⁺, 333.3 (70) [C₃₂H₄₈N₁₂⁶⁶Zn]⁺⁺, 334.3 (48) [C₃₂H₄₈N₁₂⁶⁸Zn], 301.2 (45) [L: C₁₆H₂₄N₆ + H]⁺, 205.2 (12), 151.1 (10) [L + 2H]⁺⁺. (-)-**ESI-MS** (m/z (%)): 148.9 (100) [CF₃SO₃]⁻. **Elementaranalyse**: berechnet für C₃₄H₄₈F₆N₁₂O₈S₂Zn (964.32 g/mol): C 42.4, H 5.90, N 17.42, gefunden: C 41.90, H 5.80; N 17.60%.

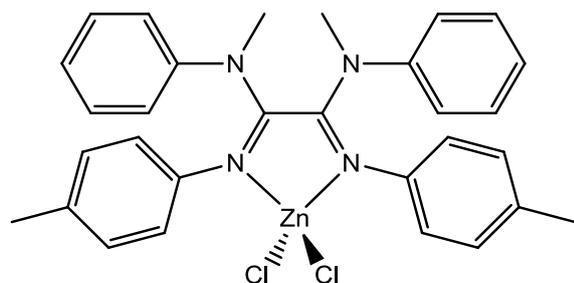
[Zn(TMGe₂p)₂Cl₂] (K22a)

Farblose Kristalle (**K22a₁** kristallisiert aus THF/MeCN nach Erhitzen und Eindiffundieren von Et₂O, **K22a₂** kristallisiert aus MeCN bei Raumtemperatur), Ausbeute 87% (0.31 g, 0.87 mmol). **¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] 2.71-2.82 (m, 6H, CH₃, **i**), 2.91 (bs, 1H, CH₃, **i**), 3.03 (bs, 5H, CH₃, **i**), 3.26 (m, 2H, CH₂, **f**), 3.42 (m, 2H, CH₂, **g**), 7.32 (d, ³J = 7.72 Hz, 1H, CH, **d**), 7.36-

7.42 (m, 1H, CH, **b**), 7.83 (t, ³J = 7.72 Hz, 1H, CH, **c**), 8.67-8.78 (m, 1H, CH, **a**). **¹³C{¹H}-NMR** (126 MHz, CDCl₃) δ [ppm] 166.5 (s, C_{gua}, **h**), 160.6 (s, C=N, **e**), 148.8 (s, CH_{ar}, **a**), 140.0 (s, CH_{ar}, **c**), 124.7 (s, CH_{ar}, **d**), 123.2 (s, 1H, CH, **b**), 47.8 (s, CH₂, **g**), 40.3 (br. s., CH₃, **i**), 40.0 (s, CH₃, **i**), 36.8 (s, CH₂, **f**). **IR** ($\tilde{\nu}$ /cm⁻¹): 3062 vw (ν (C–H_{arom})), 3011 vw (ν (C–H_{arom})), 2931 w (ν (C–H_{aliph})), 2900 w (ν (C–H_{aliph})), 2846 w (ν (C–H_{aliph})), 2803 vw (ν (C–H_{aliph})), 1605 w, 1543 vs (ν (C=N)), 1487 m, 1461 m, 1445 m, 1424 m, 1406 m, 1395 s, 1361 w, 1347 m, 1306 w, 1260 m, 1242 w, 1229 m, 1218 w, 1162 m, 1144 m, 1114 w, 1076 w, 1063 m, 1055 m, 1030 m, 984 m, 907 m, 877 w, 798 m, 783 m, 765 m, 747 w, 718 w, 648 w, 590 w, 580 w, 512 m. (+)-**ESI-MS** (m/z (%)): 477.3 (3) [2(L: C₁₂H₂₀N₄) + 2H + Cl]⁺, 221.1 (100) [L + H]⁺, 176.1 (9) [L – N(CH₃)₂]⁺. **Elementaranalyse**: berechnet für C₁₂H₂₀N₄Cl₂Zn (356.60 g/mol): C 40.4, H 5.6, N 15.7; gefunden: C 40.8, H 5.6, N 15.6%.

($\nu(\text{C}=\text{N})$), 1504 *s*, 1483 *m*, 1458 *s*, 1423 *s*, 1404 *s*, 1384 *m*, 1359 *m*, 1346 *m*, 1328 *m*, 1294 *s*, 1268 *m*, 1232 *m*, 1205 *w*, 1112 *m*, 1080 *m*, 1047 *m*, 1000 *w*, 983 *w*, 960 *m*, 947 *w*, 916 *m*, 851 *m*, 785 *m*, 735 *m*, 646 *w*, 607 *m*, 529 *w*, 506 *vw*, 450 *w*. (+)ESI-MS (*m/z* (%)): 345.1 (10) [M: $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{Zn} + \text{H}$]⁺, 211.2 (100) [L: $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{N}_4 + \text{H}$]⁺, 126.1 (90) [L - $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}$]⁺, 114.1 (38) [L - $\text{C}_6\text{H}_{13} + 2\text{H}$]⁺, 106.1 (25) [L + 2H]⁺⁺. **Elementaranalyse:** berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{Zn}$ (346.61 g/mol): C 38.1, H 6.4, N 16.2, gefunden: C 38.2, H 6.4, N 16.1%.

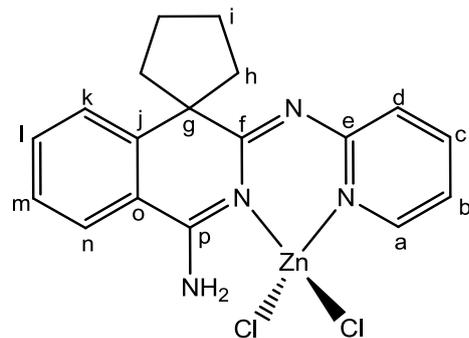
[Zn(OXtol)Cl₂] (K26)



Orangefarbene Kristalle (kristallisiert aus THF nach Erhitzen und Eindiffundieren von Et₂O). Ausbeute: 86% (0.50 g, 0.86 mmol). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 2.14 (*s*, 6H, CH₃-tolyl), 2.34 (*s*, 6H, N-CH₃), 6.75 (*bs*, 4H, CH), 7.18 (*m*, 4H, CH), 7.25 (*m*, 6H, CH), 7.45 (*t*, ³*J* = 7.9 Hz,

4H, CH). ¹³C{¹H}-NMR (125 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 21.2 (CH₃-tolyl), 37.4 (CH₃-N), 119.7 (CH), 122.8 (CH), 125.0 (CH), 129.7 (CH), 130.2 (CH), 138.5 (C), 140.5 (C), 143.0 (C), 156.7 (C=N). IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 3025 *vw* ($\nu(\text{C}-\text{H}_{\text{arom}}$)), 2924 *w* ($\nu(\text{C}-\text{H}_{\text{aliph}}$)), 2866 *vw* ($\nu(\text{C}-\text{H}_{\text{aliph}}$)), 2371 *vw*, 1611 *s* ($\nu(\text{C}=\text{N})$), 1579 *vs* ($\nu(\text{C}=\text{N})$), 1493 *s*, 1451 *vw*, 1427 *w*, 1376 *m*, 1351 *w*, 1311 *vw*, 1201 *vw*, 1179 *vw*, 1151 *m*, 1111 *m*, 1086 *w*, 1065 *vw*, 1031 *w*, 1014 *vw*, 900 *m*, 864 *w*, 820 *m*, 766 *s*, 732 *m*, 697 *m*, 648 *w*, 625 *w*, 570 *w*, 510 *m*. (+)ESI-MS (*m/z* (%)): 447.3 (100) [L: $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{N}_4 + \text{H}$]⁺, 223.2 (26) [L - $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_2$]⁺. **Elementaranalyse:** berechnet für $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{Zn}$ (582.87 g/mol): C 61.8, H 5.2, N 9.6, gefunden: C 61.5, H 5.4, N 9.6%.

[Zn(TAPDpy)Cl₂]·CH₃CN (K33a·CH₃CN)

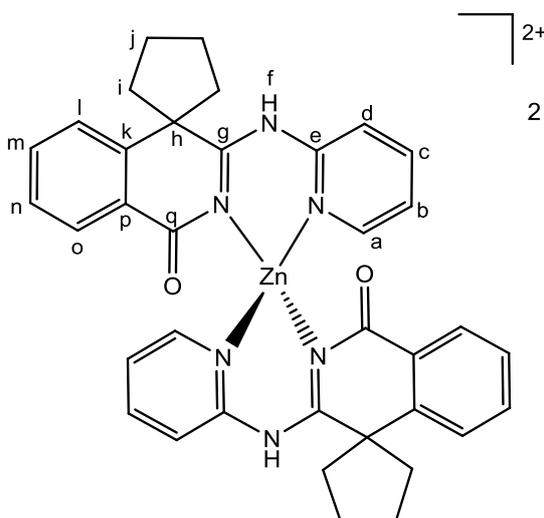


Farblose Kristalle (kristallisiert aus MeCN nach Erhitzen). Ausbeute: 73% (0.31 g, 0.73 mmol). ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆, 300 K): δ [ppm] = 1.81 (*m*, 6H, CH₂, **i+h**), 2.61 (*m*, 2H, CH₂, **i**), 7.08 (*d*, ³*J* = 7.8 Hz, 1H, CH, **d**), 7.15 (*t*, ³*J* = 6.1 Hz, 1H, CH, **l**), 7.42 (*t*, ³*J* = 7.4 Hz, 1H, CH, **m**), 7.52 (*d*, ³*J* = 7.8 Hz, 1H, CH, **k**), 7.64 (*t*, ³*J* = 7.5 Hz, 1H, CH, **b**), 7.84 (*t*, ³*J* = 7.3 Hz, 1H, CH, **c**), 7.90 (*d*, ³*J* = 7.7 Hz, 1H, CH, **n**), 8.33 (*d*, ³*J* = 3.5 Hz, 1H, CH,

a). ¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, DMSO-d₆, 300 K): δ [ppm] = 25.5 (CH₃, **i**), 36.2 (CH₂, **h**), 52.2 (C, **g**), 118.8 (CH, **d**), 122.3 (CH, **b**), 125.3 (CH, **l**), 125.4 (CH, **m**), 126.7 (CH, **n**), 133.1 (CH, **k**), 139.8 (C, **o**), 146.6 (CH, **c**), 147.2 (CH, **a**), 161.1 (C, **j**), 161.4 (C, **e**), 161.9 (C, **p**), 170.2 (C, **f**). IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 3192 *m* ($\nu(\text{C}-\text{H}_{\text{arom}}$)), 2963 *m* ($\nu(\text{C}-\text{H}_{\text{aliph}}$)), 2876 *w* ($\nu(\text{C}-\text{H}_{\text{aliph}}$)), 1656 *s* ($\nu(\text{C}=\text{N})$), 1620 *vs* ($\nu(\text{C}=\text{N})$), 1599 *vs* ($\nu(\text{C}=\text{N})$), 1558 *m*, 1521 *vs* ($\nu(\text{C}=\text{N})$), 1471 *s*, 1433 *s*, 1330 *w*, 1295 *m*, 1250 *m*, 1153 *m*, 1111 *w*, 1029 *w*, 888 *w*, 850 *vw*, 788 *m*, 753 *m*, 671 *w*, 647 *w*, 597 *m*. (+)ESI-MS (*m/z*, (%)): 715.2 (5) [Zn(L: $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_4$)₂Cl₂ + H]⁺, 717.2 (7) [$\text{C}_{36}\text{H}_{37}\text{N}_8$ ³⁵Cl³⁵Cl⁶⁶Zn]⁺ + [$\text{C}_{36}\text{H}_{37}\text{N}_8$ ³⁵Cl³⁷Cl⁶⁴Zn]⁺, 719.3 (5) [$\text{C}_{36}\text{H}_{37}\text{N}_8$ ³⁵Cl³⁷Cl⁶⁶Zn]⁺ + [$\text{C}_{36}\text{H}_{37}\text{N}_8$ ³⁵Cl³⁵Cl⁶⁸Zn]⁺ + [$\text{C}_{36}\text{H}_{37}\text{N}_8$ ³⁷Cl³⁷Cl⁶⁴Zn]⁺,

721.3 (2) $[\text{C}_{36}\text{H}_{37}\text{N}_8^{37}\text{Cl}^{37}\text{Cl}^{66}\text{Zn}]^+ + [\text{C}_{36}\text{H}_{37}\text{N}_8^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}^{68}\text{Zn}]^+$, 723.3 (<1) $[\text{C}_{36}\text{H}_{37}\text{N}_8^{37}\text{Cl}^{37}\text{Cl}^{68}\text{Zn}]^+$, 679.2 (12) $[\text{ZnL}_2\text{Cl}]^+$, 681.2 (11) $[\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{N}_8^{35}\text{Cl}^{66}\text{Zn}]^+ + [\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{N}_8^{37}\text{Cl}^{64}\text{Zn}]^+$, 683.3 (8) $[\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{N}_8^{37}\text{Cl}^{66}\text{Zn}]^+ + [\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{N}_8^{35}\text{Cl}^{68}\text{Zn}]^+$, 685.3 (2) $[\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{N}_8^{37}\text{Cl}^{68}\text{Zn}]^+$ 643.2 (10) $[\text{ZnL}_2 - \text{H}]^+$, 645.3 (5) $[\text{C}_{36}\text{H}_{35}\text{N}_8^{66}\text{Zn}]^+$, 647.3 (3) $[\text{C}_{36}\text{H}_{35}\text{N}_8^{68}\text{Zn}]^+$, 581.4 (2) $[2\text{L} + \text{H}]^+$, 430.1 (2) $[\text{M}: \text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{Zn} - \text{Cl} + \text{CH}_3\text{CN}]^+$, 389.0 (2) $[\text{M} - \text{Cl}]^+$, 291.1 (100) $[\text{L} + \text{H}]^+$. **Elementaranalyse:** berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{Zn} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (426.65+41.05 g/mol): C 51.4, H 4.5, N 14.9, gefunden: C 51.4, H 4.5, N 14.7%.

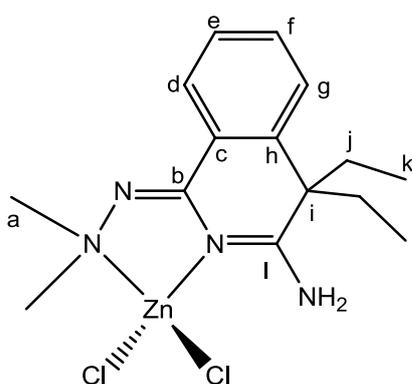
[Zn(3'-(Pyridin-2-ylimino)-3'H-spiro[cyclopentan-1,4'-isochinolin]-1'-on)₂][CF₃SO₃]₂ (K33b)



Farblose Kristalle (kristallisiert aus THF/MeCN nach Eindiffundieren von Et₂O bei Raumtemperatur). Ausbeute: 22% (0.11 g, 0.11 mmol). **¹H-NMR** (400 MHz, CD₃CN, 300 K): δ [ppm] = 1.70-2.23 (m, 8H, CH₂, **i+j**), 6.73 (bs, 1H, N-H, **f**), 6.89 (t, ³J = 6.7 Hz, 1H, CH, **b**), 7.02 (d, ³J = 9.0 Hz, 1H, CH, **d**), 7.57 (m, 3H, CH, **c+l+n**), 7.79 (d, ³J = 6.1 Hz, 1H, CH, **o**), 7.89 (t, ³J = 8.6 Hz, 1H, CH, **m**), 8.08 (m, 1H, CH, **a**). **¹³C{¹H}-NMR** (100 MHz, CD₃CN, 300 K): δ [ppm] = 27.7 (CH₂, **j**), 28.0

(CH₂, **i**), 43.5 (C, **h**), 113.6 (CH, **d**), 114.0 (CH, **b**), 119.6 (CH, **n**), 122.8 (CH, **m**), 123.5 (CH, **l**), 124.8 (CH, **o**), 136.9 (C, **p**), 144.8 (CH, **e**), 150.7 (CH, **a**), 153.4 (C, **g**), 155.2 (C, **e**), 160.2 (C, **k**), 170.7 (C, **q**). **IR** (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 3184 vw ($\nu(\text{C}-\text{H}_{\text{arom}}$)), 2956 w ($\nu(\text{C}-\text{H}_{\text{aliph}}$)), 2871 w ($\nu(\text{C}-\text{H}_{\text{aliph}}$)), 1779 w ($\nu(\text{C}-\text{H}_{\text{aliph}}$)), 1709 m, 1637 m, 1606 m ($\nu(\text{C}=\text{N})$), 1564 m ($\nu(\text{C}=\text{N})$), 1523 m, 1479 m, 1450 m, 1381 m, 1259 m ($\nu(\text{C}-\text{F})$), 1153 m, 1031 vs ($\nu(\text{C}-\text{F})$), 907 vw, 850 w, 760 s, 707 w, 640 s, 577 m, 519 m. (+)**ESI-MS** (*m/z*, (%)): 945.1 (<1) $[\text{M}: \text{C}_{38}\text{H}_{34}\text{F}_6\text{N}_6\text{O}_8\text{S}_2\text{Zn} + \text{H}]^+$, 733.1 $[\text{M} - (\text{L}: \text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}) + \text{C}_5\text{H}_5\text{N} + \text{H}]^+$, 323.1 (<1) $[\text{M} - 2 \text{CF}_3\text{SO}_3]^{++}$.

[Zn(TAPDdma)Cl₂] (K34a)



Farblose Kristalle (kristallisiert aus MeCN nach Eindiffundieren von Et₂O bei Raumtemperatur). Ausbeute: 80% (0.31 g, 0.80 mmol). **¹H-NMR** (400 MHz, CD₃CN, 300 K): δ [ppm] = 0.52 (t, ³J = 7.4 Hz, 6H, CH₃, **k**), 2.13 (m, 4H, CH₂, **j**), 2.78 (s, 6H, CH₃, **a**), 7.32 (bs, 2H, NH₂) 7.46 (m, 1H, CH, **f**), 7.52 (d, ³J = 8.0 Hz, 1H, CH, **g**), 7.67 (m, 1H, CH, **e**), 8.22 (dd, ³J = 8.0 Hz, ⁴J = 1.0 Hz, 1H, CH, **d**). **¹³C{¹H}-NMR** (100 MHz, CD₃CN, 300 K): δ [ppm] = 8.5 (CH₃, **k**), 35.7 (CH₂, **j**), 49.2 (CH₃, **a**),

49.5 (C, **i**), 125.0 (CH, **f**), 125.4 (CH, **e**), 126.0 (C, **c**), 127.8 (CH, **g**), 133.2 (CH, **d**), 139.1 (C, **h**), 154.6 (C, **l**), 174.5 (C, **b**). **IR** (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 3236 *m* (ν (C–H_{arom})), 3210 *m* (ν (C–H_{arom})), 3081 *vw* (ν (C–H_{arom})), 2964 *m* (ν (C–H_{aliph})), 2920 *w* (ν (C–H_{aliph})), 2881 *w* (ν (C–H_{aliph})), 2790 *vw*, 2710 *vw*, 1645 *vs* (ν (C=N)), 1612 *s* (ν (C=N)), 1599 *s* (ν (C=N)), 1549 *s*, 1483 *m*, 1458 *s*, 1437 *m*, 1385 *w*, 1358 *s*, 1306 *m*, 1261 *w*, 1228 *w*, 1196 *m*, 1176 *m*, 1161 *m*, 1101 *w*, 1038 *m*, 1007 *m*, 947 *m*, 912 *w*, 874 *m*, 837 *w*, 800 *w*, 777 *m*, 756 *m*, 692 *s*, 638 *w*, 598 *m*, 559 *m*, 526 *m*. (+)**ESI-MS** (*m/z*, (%)): 651.3 (<1) [Zn(L: C₁₅H₂₂N₄)₂Cl₂ + H]⁺, 615.3 (<1) [ZnL₂Cl]⁺, 553.4 (10) [2L + Cl]⁺, 555.4 [2L + ³⁷Cl]⁺, 259.1 (100) [L + H]⁺. **Elementaranalyse**: berechnet für C₁₅H₂₂N₄Cl₂Zn (394.65 g/mol): C 45.6, H 5.6, N 14.2, gefunden: C 45.1, H 5.7, N 14.0.

10.4.3 Protonierte Verbindungen

Protonierte Liganden entstanden bei dem Versuch der Synthese von Metallkomplexen mit diesen Liganden (s. Kapitel 3). Eine gezielte Synthese der protonierten Verbindungen fand nicht statt.

1,1,3,3-Tetramethyl-2-(chinolin-8-yl)-guanidinium-Chlorid (L_H1a)

Entstanden bei der Umsetzung von MgCl₂ mit TMGqu (**L1**). Farblose Kristalle. Ausbeute: 38% (0.11 g, 0.38 mmol). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 2.92 (bs, 12H, CH₃), 7.40 (dd, ³J = 8.3 Hz, ⁴J = 4.2 Hz, 1H, CH), 7.55 (t, ³J = 7.8 Hz, 1H, CH), 7.64 (dd, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 1H, CH), 8.02 (dd, ³J = 7.4 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 1H, CH), 8.17 (dd, ³J = 8.3 Hz, ⁴J = 1.7 Hz, 1H, CH), 8.71 (dd, ³J = 4.2 Hz, ⁴J = 1.7 Hz, 1H, CH), 12.04 (bs, 1H, N–H). **IR** (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 3030 *w* (ν (C–H_{arom})), 2929 *w* (ν (C–H_{aliph})), 2754 *w* (ν (C–H_{aliph})), 1624 *vs* (ν (C=N)), 1560 *m*, 1508 *m*, 1494 *m*, 1458 *m*, 1406 *m*, 1309, 1267 *vw*, 1233 *w*, 1159 *w*, 1139 *vw*, 1099 *vw*, 1064 *w*, 1031 *m*, 918 *w*, 833 *m*, 798 *m*, 764 *m*, 609 *w*.

1,1,3,3-Tetramethyl-2-(chinolin-8-yl)-guanidinium-Bromid (L_H1b)

Entstanden bei der Umsetzung von SnBr₂ mit TMGqu (**L1**). Gelbe Kristalle. Ausbeute: 13% (0.04 g, 0.13 mmol). **IR** (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 2933 *w* (ν (C–H_{aliph})), 1558 *vs* (ν (C=N)), 1507 *s*, 1457 *s*, 1418 *m*, 1314 *vw*, 1261 *vw*, 1225 *w*, 1162 *m*, 1097 *m*, 831 *m*, 819 *m*, 782 *m*, 752 *w*, 680 *vw*, 669 *m*, 653 *w*, 518 *w*.

N-(1,3-Dimethylimidazolidin-2-yliden)chinolin-8-aminium-Bromid (L_H2a)

Entstanden bei der Umsetzung von CuBr mit DMEGqu (**L2**).⁸

N-(1,3-Dimethylimidazolidin-2-yliden)chinolin-8-aminium-Triflat (L_H2b)

Entstanden bei der Umsetzung von Mg(OTf)₂ mit DMEGqu (**L2**). Farblose Kristalle. Ausbeute: 22% (0.09 g, 0.22 mmol). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 2.89 (m, 6H, CH₃), 3.74 (s, 4H, CH₂), 7.42 (m, 2H, CH), 7.56 (m, 1H, CH), 7.67 (m, 1H, CH), 8.19 (m, 1H, CH), 11.92 (bs, 1H, N–H). **IR** (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 2971 *w* (ν (C–H_{aliph})), 2881 *w* (ν (C–

⁸ Synthetisiert von O. Bienemann (TU Dortmund, 2012)^[163]

H_{aliph})), 1620 vs ($\nu(\text{C}=\text{N})$), 1560 s ($\nu(\text{C}=\text{N})$), 1504 s, 1469 m, 1410 m, 1391 s, 1316 m, 1300 m, 1240 w, 1211 w, 1174 vw, 1101 w, 1030 m ($\nu(\text{C}-\text{F})$), 978 w, 908 vw, 835 m, 804 m, 644 m, 586 m.

8-((Bis(dimethylamino)methylen)ammonio)chinolin-1-ium-Triflat (**L_{HH1a}**)

Entstanden bei der Umsetzung von Sn(OTf)₂ mit TMGqu (**L1**). Farblose Kristalle. Ausbeute: 20% (0.11 g, 0.20 mmol). **IR** (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 3251 w ($\nu(\text{C}-\text{H}_{\text{arom}}$)), 3124 vw ($\nu(\text{C}-\text{H}_{\text{arom}}$)), 3044 vw ($\nu(\text{C}-\text{H}_{\text{arom}}$)), 2935 vw ($\nu(\text{C}-\text{H}_{\text{aliph}}$)), 1647 m ($\nu(\text{C}=\text{N})$), 1599 w, 1561 m, 1498 w, 1474 w, 1459 w, 1412 w, 1382 w, 1263 vs ($\nu(\text{C}-\text{F})$), 1223 m, 1162 m, 1097 vw, 1070 w, 1029 s ($\nu(\text{C}-\text{F})$), 989 vw, 827 w, 762 w, 702 vw, 638 m, 576 w, 518 m.

8-((Bis(dimethylamino)methylen)ammonio)chinolin-1-ium-Tetrafluoroborat (**L_{HH1b}**)

Entstanden bei der Umsetzung von Zn(BF₄)₂·x H₂O mit TMGqu (**L1**).⁹

N-(1,2-Bis(methyl(phenyl)amino)-2-(*p*-tolylimino)ethylidene)-4-methylbenzolinium-Chlorid (**L_{H26a}**)

Entstanden bei der Umsetzung von MgCl₂ mit *N,N'*-Diphenyl-*N,N'*-dimethyl-1,2-bis-[4-tolylimino]-ethan-1,2-diamin (**L26**). Gelbe Kristalle. Ausbeute: 42% (0.20 g (0.42 mmol)). **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 1.99 (s, 6H, CH₃-tolyl), 2.32 (s, 6H, N-CH₃), 5.85 (m, 4H, CH arom.), 6.48 (m, 2H, CH arom.), 6.73 (m, 6H, CH arom.), 7.16 (m, 2H, CH arom.), 7.49 (m, 2H, CH arom.), 7.93 (m, 2H, CH arom.), 14.72 (bs, 1H, N-H). **IR** (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 3023 w ($\nu(\text{C}-\text{H}_{\text{arom}}$)), 2918 w ($\nu(\text{C}-\text{H}_{\text{aliph}}$)), 2859 vw ($\nu(\text{C}-\text{H}_{\text{aliph}}$)), 2333 m, 1629 vs ($\nu(\text{C}=\text{N})$), 1583 s ($\nu(\text{C}=\text{N})$), 1509 m, 1493 m, 1439 w, 1392 m, 1306 w, 1219 m, 1152 w, 1103 m, 1073 w, 1022 w, 909 w, 819 w, 804 m, 784 w, 766 w, 699 m, 577 w, 549 m, 517 w. (+)**ESI-MS**: (m/z (%)): 447 (100) [C₃₀H₃₁N₄]⁺. **Elementaranalyse**: berechnet für C₃₀H₃₁N₄Cl (483.05 g/mol): C 74.6, H 6.5, N 11.6, gefunden: C 74.3, H 6.9, N 11.5%.

N-(1,2-Bis(methyl(phenyl)amino)-2-(*p*-tolylimino)ethylidene)-4-methylbenzolinium-Triflat (**L_{H26b}**)

Entstanden bei der Umsetzung von Zn(OTf)₂ mit *N,N'*-Diphenyl-*N,N'*-dimethyl-1,2-bis-[4-tolylimino]-ethan-1,2-diamin (**L26**). Gelbe Kristalle. Ausbeute: 47% (0.28 g, 0.47 mmol). **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 1.95 (s, 6H, CH₃-tolyl), 2.29 (s, 6H, N-CH₃), 5.79 (m, 4H, CH arom.), 6.44 (m, 2H, CH arom.), 6.69 (m, 6H, CH arom.), 7.13 (m, 2H, CH arom.), 7.46 (m, 2H, CH arom.), 7.60 (m, 2H, CH arom.). **IR** (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 3025 m ($\nu(\text{C}-\text{H}_{\text{arom}}$)), 2921 m ($\nu(\text{C}-\text{H}_{\text{aliph}}$)), 1620 vs ($\nu(\text{C}=\text{N})$), 1592 vs ($\nu(\text{C}=\text{N})$), 1495 m, 1458 m, 1437 w, 1383 m, 1285 vs ($\nu(\text{C}-\text{F})$), 1243 m, 1223 s, 1155 s, 1108 m, 1029 vs ($\nu(\text{C}-\text{F})$), 920 w, 876 vw, 814 m, 779 w, 757 w, 696 m, 636 m, 573 w, 5419 w, 517 m. (+)**ESI-MS** (m/z (%)) = 447 (100) [C₃₀H₃₁N₄]⁺. **Elementaranalyse**: berechnet für C₃₁H₃₁F₃N₄O₃S (596.66 g/mol): C 62.4, H 5.2, N 9.4, gefunden: C 62.3, H 5.5, N 9.3%.

⁹ Synthetisiert von J. Börner (Universität Paderborn, 2008)^[165]

2-(3-Amino-4,4-diethylisochinolin-1(4*H*)-yliden)-1,1-dimethylhydrazin-1-ium-Trifluoromethansulfonat (**L_H34**)

Entstanden bei der Umsetzung von $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ mit 1-(2,2-Dimethylhydrazono)-4,4-diethyl-1,4-dihydroisochinolin-3-amin (**L34**). Farblose Kristalle. Ausbeute: 33% (0.13 g, 0.33 mmol).

10.4.4 1'-(*p*-Tolylimino)-7',8'-dihydro-1'H-spiro[cyclopentan-1,4'-isochinolin]-3'(2'H)-on (**L32***)

Das Hydrolyseprodukt **L32*** wurde beim Versuch der Umsetzung von ZnCl_2 mit 1'-(*p*-Tolylimino)-1'H-spiro[cyclopentan-1,4'-isochinolin]-3'-amin (**L32**) erhalten. Die Stoffe wurden in MeCN gelöst und 15 min. zum Rückfluss erhitzt. Die Mischung wurde anschließend für fünf Tage bei $-18\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert, woraufhin Kristalle von **L32*** beobachtet wurden. Farblose Kristalle. Ausbeute 37% (0.11 g, 0.37 mmol).

10.5 Ringöffnungspolymerisation von Lactid

10.5.1 Allgemeines Vorgehen bei der Massepolymerisation von *rac*-Lactid

rac-Lactid (3,6-Dimethyl-1,4-dioxan-2,5-dion, 2.883 g, 20 mmol) und der Katalysator (im Verhältnis 1:500 zu *rac*-Lactid oder wie bei der Polymerisation angegeben) wurden in einen mit Argon gefluteten 50-mL-Kolben eingewogen und mit einem Glasstopfen verschlossen. Das Reaktionsgefäß wurde auf die gewünschte Reaktionstemperatur ($150\text{ }^\circ\text{C}$, wenn nicht anders angegeben) erhitzt. Nach der Reaktionszeit wurde das Polymer auf Raumtemperatur abgekühlt und anschließend in CH_2Cl_2 (15 mL) gelöst. Ein Teil der Lösung (0.3 mL) wurde in einen Rundkolben gegeben und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde für die Umsatzbestimmung mittels $^1\text{H-NMR}$ in 0.6 mL CDCl_3 gelöst. Die übrige Polymerlösung wurde in Ethanol (250 mL) (wenn andere Lösungsmittel zum Fällern verwendet wurden, ist dies im Kapitel direkt angegeben) gefällt und bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet.

10.5.2 Vorgehen bei Kinetikstudien der Massepolymerisation von *rac*-Lactid

rac-Lactid (3,6-Dimethyl-1,4-dioxan-2,5-dion, 2.883 g, 20 mmol für jede Probe) und der Katalysator (im Verhältnis 1:500 zu *rac*-Lactid) wurden in einem Mörser homogenisiert und anschließend portionsweise in einen mit Argon gefluteten 50-mL-Kolben eingewogen und mit einem Glasstopfen verschlossen. Das Reaktionsgefäß wurde auf $150\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Als Reaktionsbeginn zählt der Zeitpunkt, bei dem das Lactid gerade geschmolzen ist. Nach der jeweiligen Reaktionszeit wurde die Polymerschmelze auf Raumtemperatur abgekühlt und anschließend in CH_2Cl_2 (15 mL) gelöst. Ein Teil der Lösung (0.3 mL) wurde in einen Rundkolben gegeben und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde für die Umsatzbestimmung mittels $^1\text{H-NMR}$ in CDCl_3 (0.6 mL) gelöst. Das übrige Polymer wurde in Ethanol (250 mL) gefällt und bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet.

Literaturverzeichnis

- [1] L.-T. Lim, R. Auras, M. Rubino, *Prog. Polym. Sci.* **2008**, 33, 820.
- [2] A. A. Shah, F. Hasan, A. Hameed, S. Ahmed, *Biotech. Advances* **2008**, 26, 246.
- [3] S. Mecking, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 1096, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 1078.
- [4] R. E. Drumright, P. R. Gruber, D. E. Henton, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 1841.
- [5] *Biopolymers – Polyesters II Properties and Chemical Synthesis* (Editoren: Y. Doi, A. Steinbüchel), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- [6] *Biopolymers – Polyesters III Application and Commercial Products* (Editoren: Y. Doi, A. Steinbüchel), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- [7] M. Vert, *Biomacromolecules* **2005**, 6, 538.
- [8] A. P. Gupta, V. Kumar, *Eur. Polym. J.* **2007**, 43, 4053.
- [9] C. Garaffa, *Bioplastics Magazine* **2009**, 4, 38.
- [10] L. S. Nair, C. T. Laurencin, *Prog. Polym. Sci.* **2007**, 32, 762.
- [11] H.-J. Endres, A. Siebert-Raths, *Technische Biopolymere*, Hanser-Verlag, München, **2009**.
- [12] Internetquelle: <http://en.european-bioplastics.org>; zuletzt geprüft am 21.09.2012.
- [13] C. Johansson, J. Bras, I. Mondragon, P. Nechita, D. Placket, P. Šimon, D. G. Svetec, S. Virtanen, M. G. Baschetti, C. Breen, F. Clegg, S. Aucejo, *BioResources* **2012**, 7, 2506.
- [14] W. Tänzer, *Biologisch abbaubare Polymere*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, **2000**.
- [15] P. Eyerer, P. Elsner, T. Hirth, H. Domininghaus, *Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften*, 6. Auflage, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg, **2005**.

- [16] X. Gao, J.-C. Chen, Q. Wu, G.-Q. Chen, *Curr. Opin. Biotechnol.* **2011**, 22, 768.
- [17] C. S. K. Reddy, R. Ghai, Rashmi, V. C. Kalia, *Bioresource Technology* **2003**, 87, 137.
- [18] T. Keshavarz, I. Roy, *Curr. Opin. Microbiol.* **2010**, 13, 321.
- [19] Studie PLS025D zur Marktentwicklung von Biokunststoffen, durchgeführt von BCC research, **2011**, Internetquelle: <http://www.bccresearch.com/report/biodegradable-polymers-market-pls025d.html?tab=highlight&highlightKeyword=PLS025D>; zuletzt geprüft am 28.11.2012.
- [20] Studie zu Produktionskapazitäten von Biokunststoffen, durchgeführt von Frost & Sullivan, **2011**, Internetquelle: <http://www.frost.com/prod/servlet/press-release.pag?docid=237030756>; zuletzt geprüft am 28.11.2012.
- [21] M. Weiss, J. Haufe, M. Carus, M. Brandão, S. Bringezu, B. Hermann, M. K. Patel, *J. Ind. Ecol.* **2012**, 16, 169.
- [22] R. Porta, L. Mariniello, P. Di Pierro, A. Sorrentino, C. V. L. Giosafatto, L. Valeria, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* **2011**, 51, 223.
- [23] A. U. B. Queiroz, F. P. Collares-Queiroz, *Polym. Rev.* **2009**, 49, 65.
- [24] A. Philippaerts, S. Goossens, P. A. Jacobs, B. F. Sels, *ChemSusChem* **2011**, 4, 684.
- [25] *Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites*, (Editoren: A. K. Mohanty, M. Misra, L. T. Drzal) CRC Press, New York, **2005**.
- [26] R. Auras, L.-T. Lim, S. E. M. Selke, H. Tsuji in *Poly(lactic acid) – Synthesis Structures, Properties, Processing, and Applications*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey **2010**.
- [27] D. Garlotta, *J. Polym. Environ.* **2001**, 9, 63.
- [28] F. G. Hutchinson, B. J. A. Furr, *TIBTECH* **1987**, 5, 102.
- [29] C. G. Ambrose, T. O. Clanton, *Ann. Biomed. Engineering* **2004**, 32, 171.
- [30] P. B. Maurus, C. C. Kaeding, *Oper. Tech. Sports Med.* **2004**, 12, 158.
- [31] R. H. Platel, L. M. Hodgson, C. K. Williams, *Polym. Rev.* **2008**, 48, 11.
- [32] C. M. Thomas, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 165.
- [33] P. J. Dijkstra, H. Du, J. Feijen, *Polym. Chem.* **2011**, 2, 520.
- [34] M. Kolybaba, L. G. Tabil, S. Panigrahi, W. J. Crerar, T. Powell, B. Wang, *ASAE Meeting Presentation* **2003**, Paper-Nr.: RRV03-0007.
- [35] Beitrag bei *Plastics Today* am 22. Februar 2012: <http://www.plasticstoday.com/articles/purac-completes-new-75000-tonnesyr-lactide-plant-thailand-0223201202>; zuletzt geprüft am 21.09.2012.

-
- [36] Endbericht zur Ökobilanz von Danone Activia-Verpackungen aus Polystyrol und Polylactid, durchgeführt vom ifeu - Institut für Energie- und Umweltforschung Heidelberg GmbH, **2011**; Internetquelle: http://foodwatch.de/foodwatch/content/e10/e991/e46947/e46955/oekobilanz-danone-activia_ger.pdf; zuletzt geprüft am 28.11.2012.
- [37] G. Odian, *Principles of Polymerization, Fourth Edition*, Wiley & Sons Inc., New Jersey, **2004**.
- [38] K. Ikeda, S. Obuchi, M. Ohta, US-Patent Nr. 5646238, **1997**.
- [39] J. Wu, T.-L. Yu, C.-T. Chen, C.-C. Lin, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 602.
- [40] B. J. O'Keefe, M. A. Hillmyer, W. B. Tolman, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 2215.
- [41] O. Dechy-Cabaret, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 6147.
- [42] H. Cherdrón, H. Ohse, F. Korte, *Makromol. Chem.* **1962**, 56, 179.
- [43] N. E. Kamber, W. Jeong, R. M. Waymouth, R. C. Pratt, B. G. G. Lohmeijer, J. L. Hedrick, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 5813.
- [44] A. Hofman, R. Szymanski, S. Slomkowski, S. Penczek, *Makromol. Chem.* **1984**, 185, 655.
- [45] H. R. Kricheldorf, T. Mang, J. M. Jonté, *Makromol. Chemie* **1985**, 186, 955.
- [46] H. R. Kricheldorf, J. M. Jonté, R. Dunsing, *Makromol. Chemie* **1986**, 187, 1611.
- [47] H. R. Kricheldorf, *Chemosphere* **2001**, 43, 49.
- [48] H. R. Kricheldorf, R. Dunsing, A. Serra, *Macromolecules* **1987**, 20, 2050.
- [49] H. R. Kricheldorf, I. Kreiser, *Makromol. Chemie* **1987**, 188, 1861.
- [50] E. L. Marshall, V. C. Gibson, H. S. Rzepa, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 6048.
- [51] M. Ryner, K. Stridsberg, A.-C. Albertsson, H. von Schenck, M. Svensson, *Macromolecules* **2001**, 34, 3877.
- [52] A. Kowalski, A. Duda, S. Penczek, *Macromolecules* **2000**, 33, 7359.
- [53] E. F. Connor, G. W. Nyce, M. Myers, A. Mock, J. L. Hedrick, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 914.
- [54] C. A. Wheaton, P. G. Hayes, B. J. Ireland, *Dalton Trans.* **2009**, 4832.
- [55] M. J. Stanford, A. P. Dove, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 486.
- [56] J. Leenslag, S. Gogolewski, A. Pennings, *J. Appl. Polym. Sci.* **1984**, 29, 2829.
- [57] H. Korhonen, A. Helminen, J. Seppälä, *Polymer* **2001**, 42, 7541.
- [58] R. Mehta, V. Kumar, H. Bhunia, S. N. Upadhyay, *J. Macromol. Sci. C: Polym. Rev.* **2005**, 45, 325.

- [59] G. Schwach, J. Coudane, R. Engel, M. Vert, *Polym. Bull.* **1996**, *37*, 771.
- [60] P. Degée, P. Dubois, R. Jérôme, *Macromol. Symp.* **1997**, *123*, 67.
- [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.
- [62] M. Chisholm, N. Eilerts, J. Huffman, S. Iyer, M. Pacold, K. Phomphrai, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11845.
- [63] M. Cheng, A. B. Attygalle, E. B. Lobkovsky, G.W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11583.
- [64] M. Chisholm, J. Gallucci, K. Phomphrai, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2785.
- [65] A. P. Dove, V. C. Gibson, E. L. Marshall, H. S. Rzepa, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9834.
- [66] M. Chisholm, J. Gallucci, K. Phomphrai, *Chem. Commun.* **2003**, 48.
- [67] M. Chisholm, J. Gallucci, K. Phomphrai, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6717.
- [68] V. C. Gibson, E. L. Marshall, D. Navarro-Llobet, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 4321.
- [69] M. H. Chisholm, S. S. Iyer, M. E. Matison, D. G. McCollum, M. Pagel, *Chem. Commun.* **1997**, 1999.
- [70] L. F. Sánchez-Barba, A. Garcès, M. Fajardo, C. Alonso-Moreno, J. Fernández-Baeza, A. Otero, A. Antiñolo, J. Tejada, A. Lara-Sánchez, M. I. López-Solera, *Organometallics* **2007**, *26*, 6403.
- [71] C. Alonso-Moreno, A. Garcès, L. F. Sánchez-Barba, M. Fajardo, J. Fernández-Baeza, A. Otero, A. Lara-Sánchez, A. Antiñolo, L. Broomfield, M. I. López-Solera, A. M. Rodríguez, *Organometallics* **2008**, *27*, 1310.
- [72] B. Lian, C. M. Thomas, O. L. Casagrande Jr., T. Roisnel, J.-F. Carpentier, *Polyhedron* **2007**, *26*, 3817.
- [73] B. Lian, C.M. Thomas, O. L. Casagrande Jr., C. W. Lehmann, T. Roisnel, J.-F. Carpentier, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 328.
- [74] C. K. Williams, L. E. Breyfogle, S. K. Choi, W. Nam, V. G. Young Jr., M. A. Hillmyer, W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11350.
- [75] C. K. Williams, N. R. Brooks, M. A. Hillmyer, W. B. Tolman, *Chem. Commun.* **2002**, 2132.
- [76] M. H. Chisholm, J. C. Gallucci, H. H. Zhen, J. C. Huffman, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5051.
- [77] H. Y. Chen, H. Y. Tang, C. C. Lin, *Macromolecules* **2006**, *39*, 3745.

-
- [78] L. E. Breyfogle, C. K. Williams, V. G. Young, M. A. Hillmyer, W. B. Tolman, *Dalton Trans.* **2006**, 928.
- [79] J. Ejfler, M. Kobylka, L. B. Jerzykiewicz, P. Sobota, *Dalton Trans.* **2005**, 2047.
- [80] J. Ejfler, S. Szafert, K. Mierzwicki, L. B. Jerzykiewicz, P. Sobota, *Dalton Trans.* **2008**, 6556.
- [81] W.-C. Hung, Y. Huang, C.-C. Lin, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 6466.
- [82] N. Spassky, M. Wisniewski, C. Pluta, A. Le Borgne, *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197*, 2627.
- [83] T. M. Ovitt, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4072.
- [84] G. Montaudo, M. S. Montaudo, C. Puglisi, F. Samperi, N. Spassky, A. Le Borgne, M. Wisniewski, *Macromolecules* **1996**, *29*, 6461.
- [85] *Green Polymerization Methods*, (Editoren: R. T. Mathers, M. A. R. Meier) Wiley-VCH, Weinheim, **2011**.
- [86] M. Wisniewski, A. Le Borgne, N. Spassky, *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *198*, 1227.
- [87] Z. Zhong, P. J. Dijkstra, J. Feijen, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4692, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4510.
- [88] N. Nomura, R. Ishii, M. Akakura, K. Aoi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5938.
- [89] Z. Zhong, P. J. Dijkstra, J. Feijen, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11291.
- [90] J.-C. Wua, B.-H. Huang, M.-L. Hsueha, S.-L. Laib, C.-C. Lin, *Polymer* **2005**, *46*, 9784.
- [91] N. Nomura, R. Ishii, Y. Yamamoto, T. Kondo, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 4433.
- [92] P. Hormnirun, E. L. Marshall, V. C. Gibson, R. I. Pugh, A. J. P. White, *Proc. Nat. Acad. Sci.* **2006**, *103*, 15343.
- [93] H. Du, A. H. Velders, P. J. Dijkstra, J. Sun, Z. Zhong, X. Chen, J. Feijen, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 9836.
- [94] X. Pang, H. Du, X. Chen, X. Wang, X. Jing, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 3126.
- [95] S. L. Hancock, M. F. Mahon, G. Kociok-Köhn, M. D. Jones, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 4596.
- [96] W. Zhao, Y. Wang, X. Liu, X. Chen, D. Cui, *Chem. Asian J.* **2012**, *7*, 2403.
- [97] Y. Wang, H. Ma, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 6729.
- [98] E. L. Whitelaw, M. D. Jones, M. F. Mahon, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 7176.

- [99] E. L. Whitelaw, G. Loraine, M. F. Mahon, M. D. Jones, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 11469.
- [100] H. Ma, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 3328.
- [101] H. Ma, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 7982, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 7818.
- [102] S. Inkinen, M. Hakkarainen, A.-C. Albertsson, A. Södergard, *Biomacromolecules* **2011**, 12, 523.
- [103] K. Sudesh, T. Iwata, *Clean* **2008**, 36, 433.
- [104] J. Ahmed, S. K. Varshney, *Int. J. Food Prop.* **2011**, 14, 37–58.
- [105] J. Börner, S. Herres-Pawlis, U. Flörke, K. Huber, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 5645.
- [106] J. Börner, U. Flörke, T. Glöge, T. Bannenberg, M. Tamm, M. D. Jones, A. Döring, D. Kuckling, S. Herres-Pawlis, *J. Mol. Catal. A* **2010**, 316, 139.
- [107] J. Börner, U. Flörke, K. Huber, A. Döring, D. Kuckling, S. Herres-Pawlis, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 2362.
- [108] J. Börner, I. dos Santos Vieira, M. D. Jones, A. Döring, D. Kuckling, U. Flörke, S. Herres-Pawlis, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 4441.
- [109] J. Börner, U. Flörke, A. Döring, D. Kuckling, S. Herres-Pawlis, *Macromol. Symp.* **2010**, 296, 354.
- [110] J. Börner, I. dos Santos Vieira, U. Flörke, A. Döring, D. Kuckling, S. Herres-Pawlis in *Renewable and Sustainable Polymers*, American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry (Eds.: G. F. Payne, P. B. Smith), Oxford University Press, Washington DC, **2011**, 169.
- [111] T. R. Jensen, L. E. Breyfogle, M. A. Hillmyer, W. B. Tolman, *Chem. Commun.* **2004**, 2504.
- [112] T. R. Jensen, C. P. Schaller, M. A. Hillmyer, W. B. Tolman, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 5881.
- [113] M. G. Cushion, P. Mountford, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 2276.
- [114] H. Sun, J. S. Ritch, P. G. Hayes, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 8063.
- [115] C. A. Wheaton, P. G. Hayes, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 8404.
- [116] C. A. Wheaton, P. G. Hayes, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 3861.
- [117] B. J. Ireland, C. A. Wheaton, P. G. Hayes, *Organometallics* **2010**, 29, 1079.
- [118] C. A. Wheaton, B. J. Ireland, P. G. Hayes, *Organometallics* **2009**, 28, 1282.
- [119] J. Börner, U. Flörke, A. Döring, D. Kuckling, M. D. Jones, M. Steiner, M. Breuning, S. Herres-Pawlis, *Inorg. Chem. Commun.* **2010**, 13, 369.

-
- [120] J. H. Jeong, Y. H. An, Y. K. Kang, Q. T. Nguyen, H. Lee, B. M. Novak, *Polyhedron* **2008**, *27*, 319.
- [121] S. Nayab, H. Lee, J. H. Jeong, *Polyhedron* **2011**, *30*, 405.
- [122] Y. K. Kang, Q. T. Nguyen, R.-E. Lee, H. Lee, J. H. Jeong, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2009**, *30*, 257.
- [123] Y. K. Kang, J. H. Jeong, N. Y. Lee, Y. T. Lee, H. Lee, *Polyhedron* **2010**, *29*, 2404.
- [124] B. Calvo, M. G. Davidson, D. García-Vivó, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 3589.
- [125] J. Börner, U. Flörke, A. Döring, D. Kuckling, M. D. Jones, S. Herres-Pawlis, *Sustainability* **2009**, *1*, 1226.
- [126] T. Ishikawa, T. Isobe, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 553.
- [127] S. Patai, *The Chemistry of Amidines and Imidates*, Wiley, London-New York, **1991**.
- [128] S. Herres-Pawlis, A. Neuba, O. Seewald, T. Seshadri, H. Egold, U. Flörke, G. Henkel, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 4879.
- [129] S. Herres-Pawlis, *Dissertation*, Universität Paderborn, **2005**.
- [130] S. Herres-Pawlis, *Nachr. aus der Chemie* **2009**, *57*, 20.
- [131] A. Neuba, S. Herres-Pawlis, O. Seewald, J. Börner, A. J. Heuwing, U. Flörke, G. Henkel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 2641.
- [132] S. Herres-Pawlis, U. Flörke, G. Henkel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3815.
- [133] N. Schulenberg, S. Litters, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 2657.
- [134] D. Domide, C. Neuhäuser, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2170.
- [135] P. Roquette, A. Maronna, M. Reinmuth, E. Kaifer, M. Enders, H.-J. Himmel, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 1942.
- [136] M. Reinmuth, U. Wild, D. Rudolf, E. Kaifer, M. Enders, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 4795.
- [137] B. Oelkers, J. Sundermeyer, *Green Chem.* **2011**, *13*, 608.
- [138] H. Wittmann, V. Raab, V. Schorm, J. Plackmeyer, J. Sundermeyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1937.
- [139] V. Raab, K. Harms, J. Sundermeyer, B. Kovačević, Z. B. Maksić, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 8790.
- [140] A. G. Trambitas, J. Yang, D. Melcher, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, Z. Xie, M. Tamm, *Organometallics* **2011**, *30*, 1122.

- [141] A. G. Trambitas, T. K. Panda, J. Jenter, P. W. Roesky, C. Daniliuc, C. G. Hrib, P. G. Jones, M. Tamm, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 2435.
- [142] P. J. Bailey, S. Pace, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *214*, 91.
- [143] M. P. Coles, *Dalton Trans.* **2006**, 985.
- [144] J. Sundermeyer, V. Raab, E. Gaoutchenova, U. Garrelts, N. Abicilar, K. Harms in *The Chemistry of Superbasic Guanidines in Activating Unreactive Substrates: The Role of Secondary Interactions* (Eds.: C. Bolm, E. F. Hahn), Wiley-VCH, Weinheim **2009**.
- [145] T. Ishikawa in *Superbases for Organic Synthesis: Guanidines, Amidines, Phosphazenes and Related Organocatalysts*, Wiley, Wiltshire, **2009**.
- [146] O. Bienemann, A. Hoffmann, S. Herres-Pawlis, *Rev. Inorg. Chem.* **2011**, *31*, 83.
- [147] D. Petrovic, L. M. R. Hill, P. G. Jones, W. B. Tolman, M. Tamm, *Dalton Trans.* **2008**, 887.
- [147] T. Glöge, D. Petrovic, C. G. Hrib, C. Daniliuc, E. Herdtweck, P. G. Jones, M. Tamm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 2303.
- [148] V. Raab, J. Kipke, O. Burghaus, J. Sundermeyer, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6964.
- [149] M. Schatz, V. Raab, S. P. Foxon, G. Brehm, S. Schneider, M. Reiher, M. C. Holthausen, J. Sundermeyer, S. Schindler, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4460; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4360.
- [150] C. Würtele, E. Gaoutchenova, K. Harms, M. C. Holthausen, J. Sundermeyer, S. Schindler, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3951; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3867.
- [151] D. Maiti, D.-H. Lee, K. Gaoutchenova, C. Würtele, M. C. Holthausen, A. A. Narducci Sarjeant, J. Sundermeyer, S. Schindler, K. D. Karlin, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 88; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 82.
- [152] S. D. Bull, M. G. Davidson, A. L. Johnson, D. E. J. E. Robinson, M. F. Mahon, *Chem. Commun.* **2003**, 1750.
- [153] W. Kantlehner, E. Haug, W. W. Mergen, P. Speh, T. Maier, J. J. Kapassakalidis, H.-J. Bräuner, H. Hagen, *Liebigs Ann. Chem.* **1984**, *1*, 108.
- [154] M. Kawahata, K. Yamaguchi, T. Ito, T. Ishikawa, *Acta Crystallogr. E* **2006**, *62*, o3301.
- [155] W. Nakanishi, A. Ogino, M. Kawahata, K. Yamaguchi, T. Ishikawa, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 8526.
- [156] R. Haase, *Dissertation*, Universität Paderborn, **2010**.
- [157] R. Wortmann, *Dissertation*, Universität Paderborn, **2011**.

-
- [158] R. Wortmann, A. Hoffmann, R. Haase, U. Flörke, S. Herres-Pawlis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, 64.
- [159] N. Foroughifar, K. T. Leffek, Y. G. Lee, *Can. J. Chem.* **1993**, 71, 164.
- [160] A. Hoffmann, J. Börner, U. Flörke, S. Herres-Pawlis, *Inorg. Chim. Acta* **2009**, 362, 1185.
- [161] R. Wortmann, U. Flörke, B. Sarkar, V. Umamaheshwari, G. Gescheidt, S. Herres-Pawlis, G. Henkel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 121.
- [162] A. Jesser, M. Rohrmüller, I. dos Santos Vieira, W.-G. Schmidt, S. Herres-Pawlis, Manuskript in Vorbereitung.
- [163] O. Bienemann, *Dissertation*, Technische Universität Dortmund, **2013**.
- [164] J. Börner, I. dos Santos Vieira, U. Flörke, A. Döring, D. Kuckling, S. Herres-Pawlis, *Polymer Preprints* (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry) **2010**, 51, 743.
- [165] J. Börner, *Dissertation*, Universität Paderborn, **2009**.
- [166] A. Jesser, *Masterarbeit*, Technische Universität Dortmund, **2011**.
- [167] S. Herres-Pawlis, R. Haase, E. Akin, U. Flörke, G. Henkel, *Zeitschr. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 295.
- [168] Y.-J. Cheng, Z.-M. Wang, C.-S. Liao, C.-H. Yan, *New. J. Chem.* **2002**, 26, 1360.
- [169] T. Welzel, R. Beckert, R. Fischer, S. Rau, D. Walther, H. Görls, *Tetrahedron* **2006**, 62, 731.
- [170] A. Lilienkamp, S. Heikkinen, I. Mutikainen, K. Wähälä, *Synthesis* **2007**, 2699.
- [171] M.-H. Chen, Y.-Q. Zhang, Q.-J. Zhu, S.-F. Xue, Z. Tao, *Acta Crystallogr. E* **2009**, 65, o341.
- [172] A. E. Sparke, C. M. Fisher, R. E. Mewis, S. J. Archibald, *Tetrahedron Lett.* **2010**, 51, 4723.
- [173] V. M. Chernyshev, D. A. Khoroshkin, A. N. Sokolov, V. A. Taranushich, E. S. Gladkov, S. V. Shishkina, O. V. Shishkin, S. M. Desenko, *J. Heterocycl. Chem.* **2008**, 45, 1419.
- [174] L. Dobrzanska, *Acta Crystallogr. E* **2005**, 61, o4113.
- [175] U. Flörke, S. Herres-Pawlis, A. Heuwing, A. Neuba, O. Seewald, G. Henkel, *Acta Crystallogr. C* **2006**, 62, m234.
- [176] T. Tobrman, P. Stepnicka, I. Cisarova, D. Dvorak, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 2167.
- [177] C.-T. Chen, L. H. Rees, A. R. Cowley, M. L. H. Green, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 1761.

- [178] M. A. Dobrowolski, M. K. Cyranski, M. Pisklak, I. Wawer, D. Matosiuk, *Pol. J. Chem.* **2007**, *81*, 1037.
- [179] P. S. P. Silva, M. R. Silva, J. A. Paixao, A. M. Beja, *Acta Crystallogr. E* **2007**, *63*, o2524.
- [180] N. Habersaat, R. Fröhlich, E.-U. Würthwein, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 2567.
- [181] R. C. F. Jones, S. C. Yau, J. N. Iley, J. E. Smith, J. Dickson, M. R. J. Elsegood, V. McKee, S. J. Coles, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1519.
- [182] J. Vicente, M. T. Chicote, A. J. Martinez-Martinez, P. G. Jones, D. Bautista, *Organometallics* **2008**, *27*, 3254.
- [183] A. A. Kicha, N. V. Ivanchina, A. L. Kalinovsky, P. S. Dmitrenok, V. A. Stonik, *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2000**, *49*, 1794.
- [184] R. Rahm, G. Maas, *J. Heterocycl. Chem.* **1996**, *33*, 439.
- [185] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- [186] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098.
- [187] K. S. Alongi, G. C. Shields, *Theoretical Calculations of Acid Dissociation Constants: A Review Article in Annual Reports in Computational Chemistry, Volume 6* (Editor: R. A. Wheeler), Elsevier, New York, **2010**, S. 113 ff.
- [188] B. Kovačević, Z. B. Maksić, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1523.
- [189] B. Kovačević, Z. B. Maksić, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1694.
- [190] V. Vitske, P. Roquette, S. Leingang, C. Adam, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 1593.
- [191] A. P. Scott, L. Radom, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16502.
- [192] V. Barone, M. Cossi, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 1995.
- [193] J. P. Foster, F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7211.
- [194] A. E. Reed, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*, 4066.
- [195] A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735.
- [196] F. Weinhold, C. R. Landis, *Valency and Bonding: A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective*, Cambridge: Cambridge University Press **2005**.
- [197] A. E. Reed, F. Weinhold, *QCPE Bull.* **1985**, *5*, 141.
- [198] P.-O. Löwdin, *Phys. Rev.* **1955**, *97*, 1474.
- [199] A. E. Reed, C. R. Landis, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899.
- [200] E. D. Glendening, C. R. Landis, F. Weinhold, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 1.
- [201] J. Börner, I. dos Santos Vieira, A. Pawlis, A. Döring, D. Kuckling, S. Herres-Pawlis, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 4507.

-
- [202] I. Peckermann, A. Kapelski, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 5526.
- [203] A. F. Douglas, B. O. Patrick, P. Mehrkhodavandi, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2322, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2290.
- [204] K. B. Aubrecht, M. A. Hillmyer, W. B. Tolman, *Macromolecules* **2002**, *35*, 644.
- [205] Gaussian 03, Revision E.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.
- [206] J. Ling, J. Shen, T. E. Hogen-Esch, *Polymer* **2009**, *50*, 3575.
- [207] *TURBOMOLE V6.3 2011, eine Entwicklung der Universität Karlsruhe und des Forschungszentrums Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, seit 2007, erhältlich auf <http://www.turbomole.com>.*
- [208] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297.
- [209] A. Klamt, G. Schüürmann, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1993**, *2*, 799.
- [210] M. H. Chisholm, J. C. Gallucci, K. T. Quisenberry, Z. P. Zhou, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 2613.
- [211] P. Hormnirun, E. L. Marshall, V. C. Gibson, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2688.
- [212] A. Stopper, J. Okuda, M. Kol, *Macromolecules* **2012**, *45*, 698.
- [213] M. H. Chisholm, N. J. Patmore, Z. Zhou, *Chem. Commun.* **2005**, 127.
- [214] A. Duda, S. Penczek, *Macromolecules* **1990**, *23*, 1636.
- [215] A. J. Nijenhuis, D. W. Grijpma, A. J. Pennings, *Macromolecules* **1992**, *25*, 6419.
- [216] H. R. Kricheldorf, I. Kreiser-Saunders, C. Boettcher, *Polymer* **1995**, *36*, 1254.

- [217] A. Kowalski, A. Duda, S. Penczek, *Macromol. Rapid Commun.* **1998**, *19*, 567.
- [218] A. Kowalski, A. Duda, S. Penczek, *Macromolecules* **2000**, *33*, 689.
- [219] T. Zöllner, C. Dietz, L. Iovkova-Berends, O. Karsten, G. Bradtmöller, A.-K. Wiegand, Y. Wang, V. Jouikov, K. Jurkschat, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 1041.
- [220] T. Zöllner, K. Jurkschat, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [221] N. D. Heindel, C. J. Ohnmacht, *Heterocycl. Chem.* **1968**, *5*, 869.
- [222] S. Vangapundu, M. Jain, R. Jain, S. Kaur, P. P. Singh, *Bioorg. Med. Chem.* **2004**, *12*, 2501.
- [223] U. Jordis, F. Sauter, M. Rudolf, G. Cai, *Monatsh. Chem.* **1988**, *119*, 761.
- [224] F. Minisci, R. Bernardi, F. Bertini, R. Galli, M. Perchinummo, *Tetrahedron* **1971**, *27*, 3575.
- [225] F. Minisci, R. Galli, M. Cecere, V. Malatesta, T. Carnna, *Tetrahedron Lett.* **1968**, *54*, 5609.
- [226] R. Varala, S. Nuvula, S. R. Adapa, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 8283.
- [227] K. De, J. Legros, B. Crousse, S. Chandrasekaran, D. Bonnet-Delpon, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 347.
- [228] B. Glowacki, *Bericht zum Wahlpflichtpraktikum im Masterstudiengang des Fachbereichs Chemie / Anorganische Chemie*, **2011**.
- [229] S. Herres-Pawlis, T. Seshadri, U. Flörke, G. Henkel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 1209.
- [230] J. Börner, I. dos Santos Vieira, U. Flörke, A. Döring, D. Kuckling, S. Herres-Pawlis, *Polym. Prepr.* (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry) **2010**, *51*, 743.
- [231] V. Raab, *Dissertation*, Universität Marburg, **2001**.
- [232] L. Yang, D. R. Powell, R. P. Houser, *Dalton Trans.* **2007**, 955.
- [233] S. F. Sousa, E. S. Carvalho, D. M. Ferreira, I. S. Tavares, P. A. Fernandes, M. J. Ramos, J. A. N. F. Gomes, *J. Comput. Chem.* **2009**, *30*, 2752.
- [234] D. Picot, G. Ohanessian, G. Frison, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 8167.
- [235] G. Frison, G. Ohanessian, *J. Comput. Chem.* **2008**, *29*, 416.
- [236] E. A. Amin, D. G. Truhlar, *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4*, 75.
- [237] W. A. Eger, B. O. Jahn, E. Anders, *J. Mol. Model.* **2009**, *15*, 433.
- [238] C. J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry*, 2. Auflage, John Wiley & Sons Ltd., Chichester **2005**.
- [239] I. dos Santos Vieira, S. Herres-Pawlis, *Z. Naturforsch.* **2012**, *67b*, 320.

-
- [240] K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, *Organische Chemie*. 4. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim **2005**.
- [241] L. Feng, X. Chen, B. Sun, X. Bian, Z. Chen, *Polym. Degrad. Stab.* **2011**, *96*, 1745.
- [242] A. L. Spek, PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, **2008**.
- [243] A. L. Spek, *Acta Crystallogr.* **2009**, *D65*, 148.
- [244] M. Ruben, S. Rau, A. Skirl, K. Krause, H. Görls, D. Walther, J. G. Vos, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *303*, 206.
- [245] P. Fehling, M. Döring, F. Knoch, R. Beckert, H. Görls, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 405.
- [246] M. Döring, R. Beckert, H. Görls, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **1994**, *620*, 551.
- [247] T. Döhler, H. Görls, D. Walther, *Chem. Commun.* **2000**, 945.
- [248] M. Ruben, D. Walther, R. Knake, H. Görls, R. Beckert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1055.
- [249] D. Walther, M. Stollenz, H. Görls, *Organometallics* **2001**, *20*, 4221.
- [250] M. Deng, Y. Yao, Y. Zhang, Q. Shen, *Chem. Commun.* **2004**, 2742.
- [251] S. Rau, K. Lamm, H. Görls, J. Schöffel, D. Walther, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 3582.
- [252] J. Blumhoff, R. Beckert, D. Walther, S. Rau, M. Rudolph, H. Görls, W. Plass, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 481.
- [253] D. Lindauer, R. Beckert, H. Görls, P. Fehling, M. Döring, *J. prakt. Chem./Chemiker-Ztg.* **1995**, *337*, 143.
- [254] K. V. Vasudevan, M. Findlater, A. H. Cowley, *Chem. Commun.* **2008**, 1918.
- [255] D. N. Coventry, A. S. Batsanov, A. E. Goeta, J. A.K. Howard, T. B. Marder, *Polyhedron* **2004**, *23*, 2789.
- [256] L. C. Ferreira, C. A. L. Filgueiras, L. C. Visentin, J. Bordinhao, M. Hörner, *Zeitschr. Allg. Anorg. Chem.* **2009**, *635*, 1225.
- [257] J. A. Moore, K. Vasudevan, N. J. Hill, G. Reeske, A. H. Cowley, *Chem. Commun.* **2006**, 2913.
- [258] M. Hagar, F. Ragaini, E. Monticelli, A. Caselli, P. Macchi, N. Casati, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 6153.
- [259] F. Ragaini, M. Gasperini, P. Parma, E. Gallo, N. Casati, P. Macchi, *New J. Chem.* **2006**, *30*, 1046.
- [260] H. Gotthardt, T. Löhr, D. J. Brauer, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 751.

- [261] D. Walther, F. Schramm, N. Theyssen, R. Beckert, H. Görls, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 1938.
- [262] Y. A. Wanniarachchi, L. M. Slaughter, *Chem. Commun.* **2007**, 3294.
- [263] I. dos Santos Vieira, S. Herres-Pawlis, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 765.
- [264] A. J. Chmura, D. M. Cousins, M. G. Davidson, M. D. Jones, M. D. Lunn, M. F. Mahon, *Dalton Trans.* **2008**, 1437.
- [265] C. Romain, B. Heinrich, S. B. Laponnaz, S. Dagherne, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 2213.
- [266] A. J. Chmura, M. G. Davidson, C. J. Frankis, M. D. Jones, M. D. Lunn, *Chem. Commun.* **2008**, 1293.
- [267] C. J. Chuck, M. G. Davidson, M. D. Jones, G. Kociok-Köhn, M. D. Lunn, S. Wu, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 6595.
- [268] T.A. Whitney, *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 4214.
- [269] P. K. Eckert, I. dos Santos Vieira, V. H. Gessner, J. Börner, C. Strohmann, S. Herres-Pawlis, *Polyhedron* **2013**, 49, 151.
- [270] V. H. Gessner, C. Strohmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 14412.
- [271] S. P. Green, C. Jones, A. Stasch, *Chem. Commun.* **2008**, 6285.
- [272] C. Strohmann, V. H. Gessner, A. Damme, *Chem. Commun.* **2008**, 3381.
- [273] E. Hevia, D. J. Gallagher, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, C. T. O'Hara, C. Talmard, *Chem. Commun.* **2004**, 2422.
- [274] A. S. Perucha, J. Heilmann-Brohl, M. Bolte, H.-W. M. Wagner, *Organometallics* **2008**, 27, 6170.
- [275] J. T. York, E. C. Brown, W. B. Tolman, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 7923, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 7745.
- [276] I. Bechthold, *Dissertation*, Berlin, **2003**.
- [277] A. Wrobel, *Dissertation*, Universität Münster, **2012**.
- [278] J. Leonard, B. Lygo, G. Procter, *Praxis der Organischen Chemie*, VCH, Weinheim, **1996**.
- [279] S. G. M. Sheldrick, *A Program for the Solution of Crystal Structures*, Universität Göttingen, **1990**.
- [280] S. G. M. Sheldrick, *A Program for Crystal Structure Refinement*, Universität Göttingen, **1997**.
- [281] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Cryst.* **2009**, 42, 339.
- [282] J. E. Mark, *Polymer Handbook*, Oxford University, New York, **1999**.

-
- [283] Gaussian 09, Revision B.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2010**.
- [284] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [285] R. Ziessel, N. Weibel, L. J. Charbonnière, *Synthesis* **2006**, *18*, 3127.
- [286] W. Buhr, S. Burckhardt, F. Dürrenberger, F. Funk, P. O. Geisser, V. A. Corden, S. M. Courtney, T. Davenport, M. Slack, M. P. Ridgill, C. J. Jarnold, G. Dawson, S. Boyce, A. A. Ellenbroek, Internationales Patent WO 2012/110603 A1, **2012**.
- [287] M. Kawahata, K. Yamaguchi, T. Ishikawa, *Cryst. Growth Des.* **2005**, *5*, 373.
- [288] M. Kawahata, K. Shikii, H. Seki, Y. Ishikawa, K. Yamaguchi, *Chem. Pharm. Bull.* **2006**, *54*, 147.
- [289] O. Bienemann, R. Haase, A. Jesser, T. Beschnitt, A. Döring, D. Kuckling, I. dos Santos Vieira, U. Flörke, S. Herres-Pawlis, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 2367.

Anhang

Tabelle A1: Energien und ZPVEs von Liganden und protonierten Liganden.

	HF/6-31G(d)			HF/6-31G(d)		B3LYP/6-311+G(d,p) / CPCM MeCN	
	ZPVE (Hartree)	ZPVE·0.89 (Hartree)	ZPVE (kcal)	ΔE (Hartree)	ΔE (kcal)	ΔE (Hartree)	ΔE (kcal)
L1	0.3268	0.2909	182.5	-758.4082	-475901.2	-763.5275	-479113.5
L_H1	0.3427	0.3050	191.4	-758.8369	-476170.1	-763.9989	-479409.3
L_{Hqu}1	0.3421	0.3045	191.1	-758.8196	-476159.3	-763.9919	-479404.9
L_{HH}1	0.3570	0.3177	199.4	-759.1059	-476338.9	-764.4392	-479685.6
L2	0.3049	0.2713	170.3	-757.2645	-475183.5	-762.3342	-478364.7
L_H2	0.3199	0.2847	178.6	-757.6877	-475449.0	-762.7988	-478656.2
L_{Hqu}2	0.3199	0.2847	178.6	-757.6766	-475442.1	-762.7966	-478654.9
L_{HH}2	0.3343	0.2975	186.7	-757.9614	-475620.8	-763.2422	-478934.5
L3	0.4488	0.3994	250.6	-914.5448	-573876.8	-920.8225	-577816.1
L_H3	0.4646	0.4135	259.5	-914.9760	-574147.4	-921.2955	-578112.9
L_{Hqu}3	0.4642	0.4131	259.2	-914.9583	-574136.4	-921.2842	-578105.8
L_{HH}3	0.4789	0.4262	267.5	-915.2502	-574319.5	-921.7273	-578383.9
L4	0.4192	0.3731	234.1	-1061.9226	-666356.4	-1068.8714	-670716.8
L_H4	0.4347	0.3869	242.7	-1062.3427	-666620.1	-1069.3370	-671008.9
L_{Hqu}4	0.4344	0.3866	242.6	-1062.3295	-666611.8	-1069.3300	-671004.5
L_{HH}4	0.4489	0.3995	250.7	-1062.6124	-666789.3	-1069.7686	-671279.8
L5	0.3560	0.3168	198.8	-797.4491	-500399.3	-802.8557	-503792.0
L_H5	0.3719	0.3310	207.7	-797.8791	-500669.1	-803.3257	-504086.9
L_{Hqu}5	0.3713	0.3304	207.3	-797.8659	-500660.9	-803.3197	-504083.1
L_{HH}5	0.3860	0.3436	215.6	-798.1561	-500843.0	-803.7649	-504362.5
L6	0.3340	0.2973	186.5	-796.3055	-499681.7	-801.6627	-503043.4
L_H6	0.3490	0.3106	194.9	-796.7304	-499948.3	-802.1270	-503334.7
L_{Hqu}6	0.3490	0.3106	194.9	-796.7228	-499943.5	-802.1236	-503332.6
L_{HH}6	0.3634	0.3234	202.9	-797.0117	-500124.9	-802.5656	-503609.9

L7	0.4169	0.3710	232.8	-875.5168	-549386.8	-881.5030	-553143.1
L_H7	0.4328	0.3852	241.7	-875.9473	-549656.9	-881.9728	-553438.0
L_{Hqu}7	0.4323	0.3848	241.4	-875.9364	-549650.1	-881.9673	-553434.5
L_{HH}7	0.4464	0.3973	249.3	-876.2378	-549839.2	-882.4126	-553713.9
L8	0.3949	0.3515	220.6	-874.3734	-548669.3	-880.3100	-552394.5
L_H8	0.4099	0.3648	228.9	-874.7987	-548936.2	-880.7744	-552685.9
L_{Hqu}8	0.4101	0.3650	229.0	-874.7932	-548932.7	-880.7713	-552684.0
L_{HH}8	0.4244	0.3777	237.0	-875.0847	-549115.7	-881.2131	-552961.2
L9	0.4469	0.3977	249.6	-914.5473	-573878.4	-920.8231	-577816.5
L_H9	0.4630	0.4120	258.6	-914.9765	-574147.7	-921.2927	-578111.2
L_{Hqu}9	0.4624	0.4115	258.2	-914.9674	-574142.1	-921.2876	-578108.0
L_{HH}9	0.4764	0.4240	266.0	-915.2698	-574331.8	-921.7324	-578387.1
L10	0.4251	0.3783	237.4	-913.4051	-573161.7	-919.6306	-577068.2
L_H10	0.4399	0.3915	245.7	-913.8292	-573427.8	-920.0951	-577359.7
L_{Hqu}10	0.4401	0.3917	245.8	-913.8242	-573424.7	-920.0916	-577357.5
L_{HH}10	0.4544	0.4044	253.8	-914.1164	-573608.1	-920.5332	-577634.6
L11	0.4177	0.3717	233.3	-875.5102	-549382.7	-881.4977	-553139.8
L_H11	0.4335	0.3858	242.1	-875.9416	-549653.3	-881.9674	-553434.6
L_{Hqu}11	0.4328	0.3852	241.7	-875.9281	-549644.9	-881.9618	-553431.0
L_{HH}11	0.4469	0.3977	249.6	-876.2286	-549833.4	-882.4066	-553710.1
L12	0.5079	0.4521	283.7	-992.6129	-622864.6	-999.4697	-627167.2
L_H12	0.5239	0.4663	292.6	-993.0462	-623136.5	-999.9409	-627462.9
L_{Hqu}12	0.5232	0.4657	292.2	-993.0279	-623125.0	-999.9312	-627456.8
L_{HH}12	0.5374	0.4783	300.1	-993.3363	-623318.5	-1000.3787	-627737.6
L13	0.4171	0.3712	233.0	-875.5108	-549383.0	-881.4972	-553139.5
L_H13	0.4332	0.3855	241.9	-875.9415	-549653.3	-881.9676	-553434.7
L_{Hqu}13	0.4325	0.3849	241.5	-875.9195	-549639.5	-881.9557	-553427.2
L_{HH}13	0.4470	0.3978	249.6	-876.2222	-549829.4	-882.4023	-553707.5
L14	0.5077	0.4518	283.5	-992.6187	-622868.2	-999.4751	-627170.6
L_H14	0.5236	0.4660	292.4	-993.0517	-623139.9	-999.9459	-627466.1
L_{Hqu}14	0.5230	0.4655	292.1	-993.0440	-623135.1	-999.9425	-627463.9
L_{HH}14	0.5369	0.4778	299.8	-993.3507	-623327.5	-1000.3886	-627743.8
L15	0.5072	0.4514	283.3	-992.6192	-622868.6	-999.4747	-627170.4
L_H15	0.5232	0.4657	292.2	-993.0516	-623139.9	-999.9462	-627466.2
L_{Hqu}15	0.5227	0.4652	291.9	-993.0359	-623130.0	-999.9367	-627460.3
L_{HH}15	0.5369	0.4778	299.8	-993.3448	-623323.8	-1000.3845	-627741.3

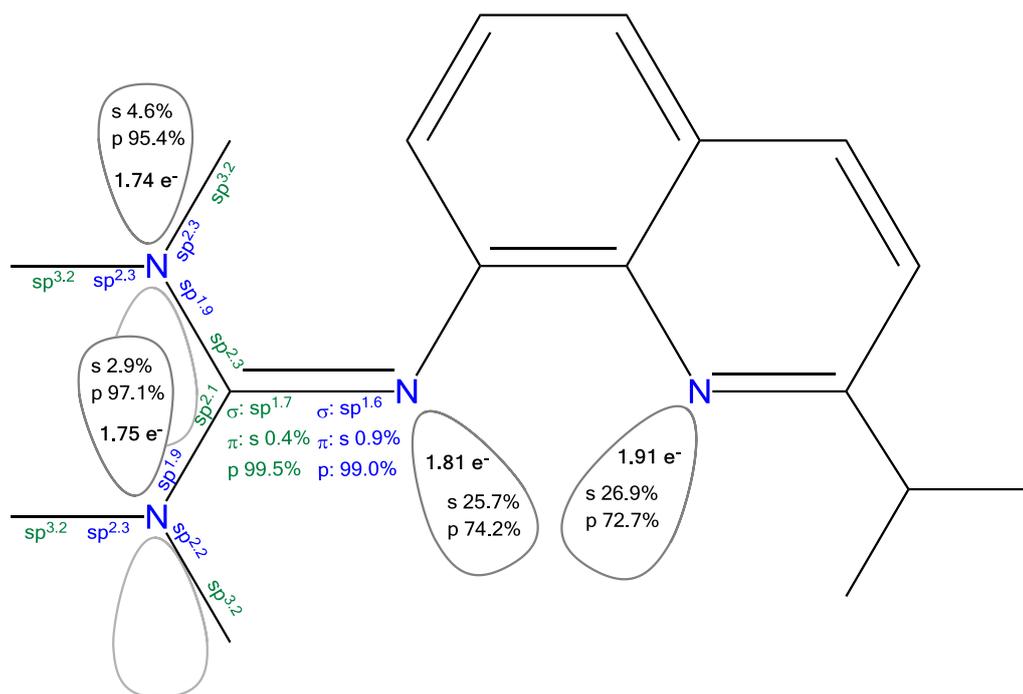


Abbildung A1: Zusammensetzung der NBOs in TMGipqu (**L7**). In Blau sind die NHO-Beiträge der Stickstoffatome aufgeführt und die Beiträge der NHOs der Kohlenstoffatome in Grün. Zu den NBOs der LPs sind die Elektronenzahl und p- und s-Anteile aufgeführt.

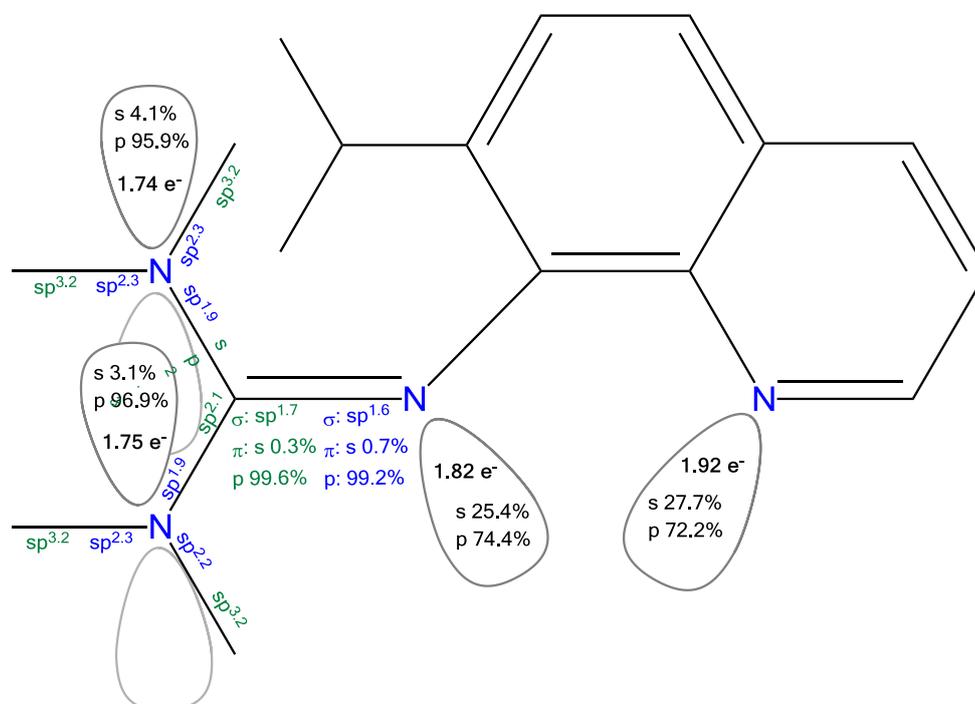
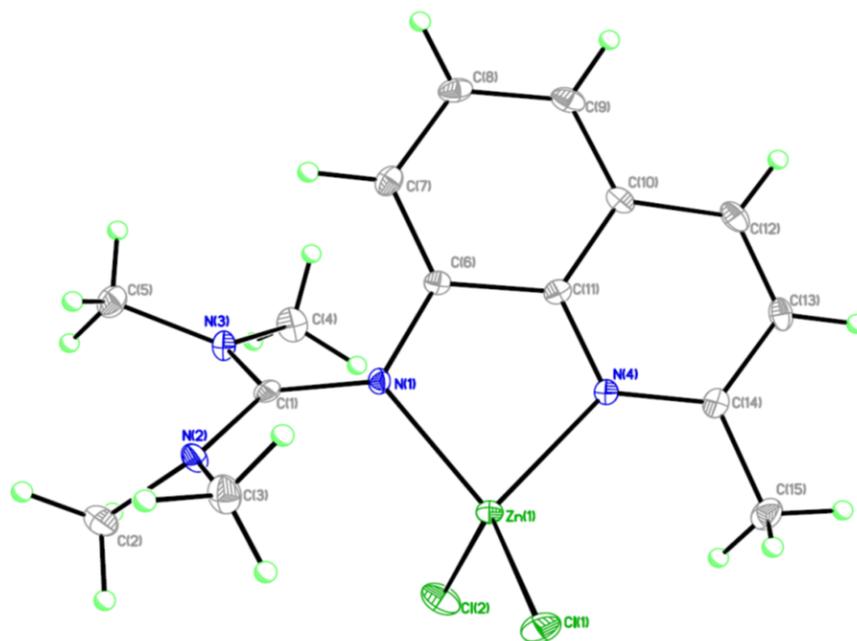


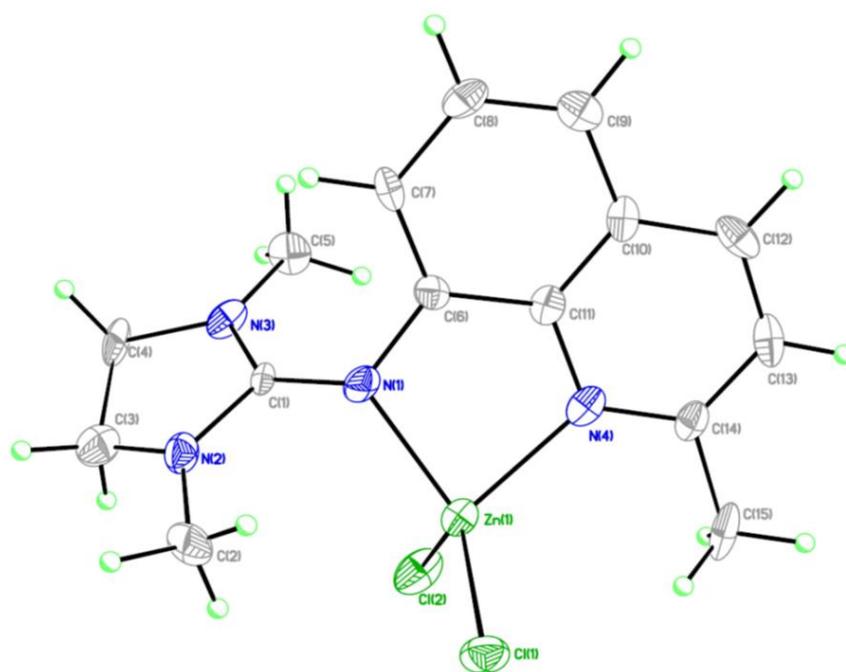
Abbildung A2: Zusammensetzung der NBOs in TMG7ipqu (**L13**). In Blau sind die NHO-Beiträge der Stickstoffatome aufgeführt und die Beiträge der NHOs der Kohlenstoffatome in Grün. Zu den NBOs der LPs sind die Elektronenzahl und p- und s-Anteile aufgeführt.

Tabelle A2: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Komplexe **K5a** und **K6a**.

	K5a	K6a
Strukturidentifikationscode	1093	1452a
Summenformel	C ₁₅ H ₂₀ Cl ₂ N ₄ Zn	C ₁₅ H ₁₈ Cl ₂ N ₄ Zn
Molmasse [g·mol ⁻¹]	392.62	390.60
Messtemperatur [K]	173(2)	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P2₁/c</i>	<i>Pna2₁</i>
Gitterkonstanten [Å]/[°]	a = 8.3347(4) b = 15.4332(6) c = 13.6233(7) β = 102.577(5)	a = 15.2306(12) b = 9.4139(7) c = 29.2381(17)
Volumen [Å ³]	1710.33(14)	4192.1(5)
Z	4	8
Dichte berechnet [Mg·m ⁻³]	1.525	1.238
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.749	1.427
<i>F</i> (000)	808	1600
Kristallgröße [mm]	0.18 x 0.17 x 0.08	0.43 x 0.17 x 0.09
θ-Bereich (°)	2.02 - 25.50	2.27 - 25.49
Zahl der gemessenen Reflexe	11637	15806
Zahl unabhängiger Reflexe	3182	6832
Absorptionskorrektur	semiempirisch	semiempirisch
Transmission (max./min.)	1.00000, 0.86416	1.00000, 0.77771
Reflexe/Restraints/Parameter	3182 / 0 / 227	6832 / 1 / 403
Anpassungsgüte für <i>F</i> ²	0.847	0.703
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0250	0.0361
w <i>R</i> ₂ (alle Messwerte)	0.0485	0.0668
Restelektronendichte (max./min.) [eÅ ³]	0.289, -0.367	0.325, -0.266



K5a



K6a

Abbildung A3: Molekülstrukturen von $[\text{Zn}(\text{TMGMqu})\text{Cl}_2]$ (**K5a**) und $[\text{Zn}(\text{DMEGMqu})\text{Cl}_2]$ (**K6a**). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle A3: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Komplexe **K7a**·CH₃CN und **K8a**.

	K7a ·CH ₃ CN	K8a
Strukturidentifikationscode	a1874	a2065
Summenformel	C ₁₉ H ₂₇ Cl ₂ N ₅ Zn	C ₁₇ H ₂₂ Cl ₂ N ₄ Zn
Molmasse [g·mol ⁻¹]	461.73	418.66
Messtemperatur [K]	173(2)	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P2₁/n</i>	<i>Pna2₁</i>
Gitterkonstanten [Å]/[°]	a = 13.1738(5) b = 10.9875(4) c = 16.5331(7) β = 113.476(5)	a = 18.9933(10) b = 9.6030(5) c = 10.7854(5)
Volumen [Å ³]	2195.03(15)	1967.18(17)
Z	4	4
Dichte berechnet [Mg·m ⁻³]	1.397	1.414
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.376	1.526
<i>F</i> (000)	960	864
Kristallgröße [mm]	0.22 x 0.16 x 0.13	0.29 x 0.21 x 0.15
θ-Bereich (°)	2.29 - 25.49	2.38 - 25.49
Zahl der gemessenen Reflexe	20605	8986
Zahl unabhängiger Reflexe	4069	3511
Absorptionskorrektur	semiempirisch	semiempirisch
Transmission (max./min.)	1.00000, 0.96486	1.00000, 0.93019
Reflexe/Restraints/Parameter	4069 / 0 / 267	3511 / 1 / 219
Anpassungsgüte für <i>F</i> ²	0.933	0.899
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0272	0.0254
w <i>R</i> ₂ (alle Messwerte)	0.0675	0.0461
Restelektronendichte (max./min.) [eÅ ⁻³]	0.362, -0.278	0.216, -0.282

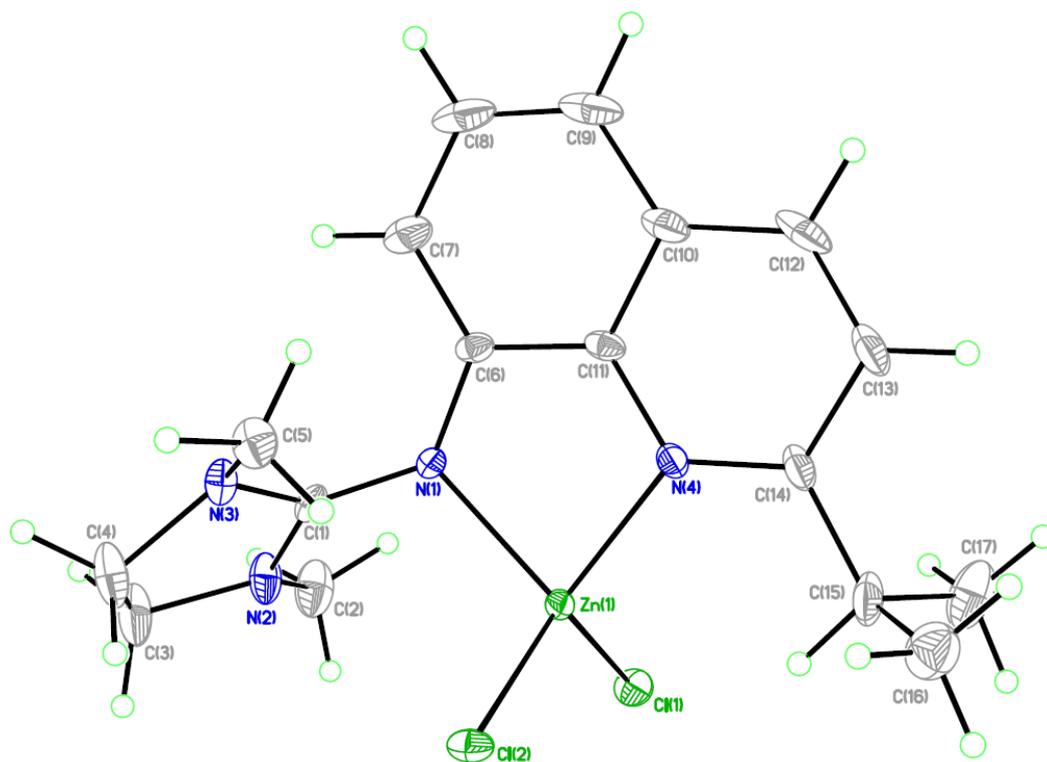
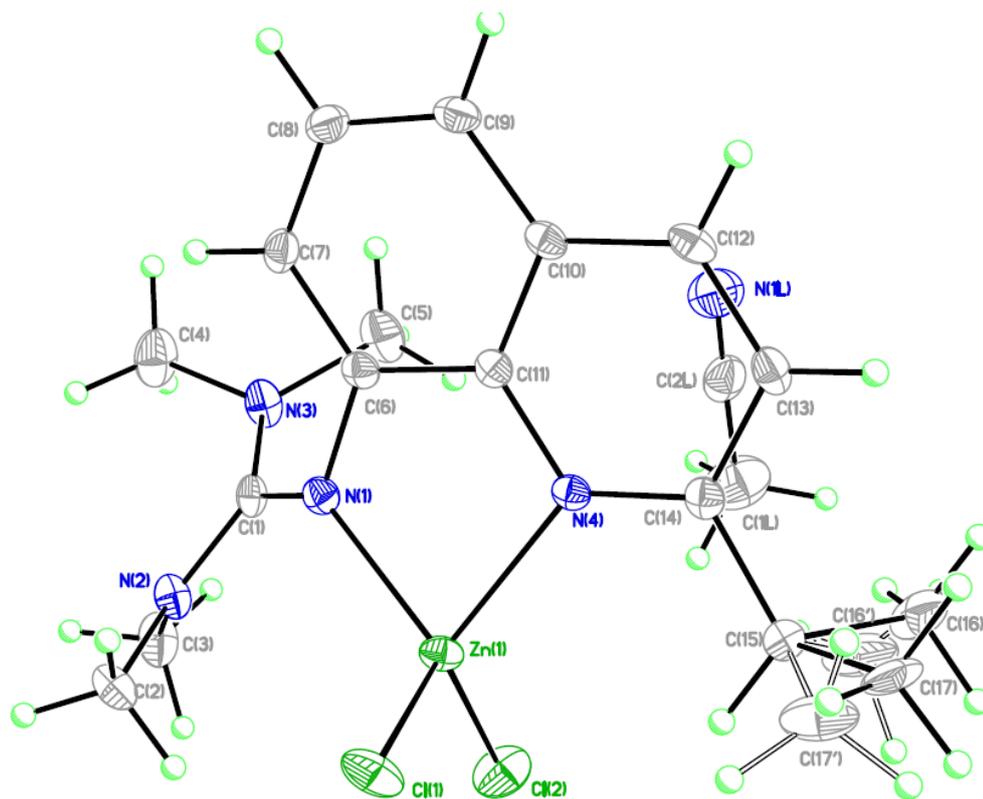


Abbildung A4: Molekülstrukturen von $[\text{Zn}(\text{TMGIpqu})\text{Cl}_2] \cdot \text{MeCN}$ (**K7a**· CH_3CN , oben) und $[\text{Zn}(\text{DMEGIpqu})\text{Cl}_2]$ (**K8a**, unten). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle A4: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Komplexe **K9a**·CH₃CN und **K11a**.

	K9a ·CH ₃ CN	K11a
Strukturidentifikationscode	a1566	1213
Summenformel	C ₂₀ H ₂₉ Cl ₂ N ₅ Zn	C ₁₇ H ₂₄ Cl ₂ N ₄ Zn
Molmasse [g·mol ⁻¹]	475.75	420.67
Messtemperatur [K]	173(2)	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Gitterkonstanten [Å]/[°]	a = 13.4185(7) b = 10.7811(4) c = 17.0684(15) β = 115.763(5)	a = 16.4880(16) b = 7.6113(5) c = 16.9319(17) β = 114.899(12)
Volumen [Å ³]	2223.8(2)	1927.4(3)
Z	4	4
Dichte berechnet [Mg·m ⁻³]	1.421	1.450
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.360	1.558
<i>F</i> (000)	992	872
Kristallgröße [mm]	0.21 x 0.19 x 0.11	0.26 x 0.16 x 0.07
θ-Bereich (°)	2.31 - 25.50	2.42 - 25.50
Zahl der gemessenen Reflexe	13597	17654
Zahl unabhängiger Reflexe	4126	3591
Absorptionskorrektur	semiempirisch	semiempirisch
Transmission (max./min.)	1.00000, 0.89630	1.00000, 0.83557
Reflexe/Restraints/Parameter	4126 / 18 / 292	3591 / 0 / 221
Anpassungsgüte für <i>F</i> ²	0.801	1.655
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0307	0.0835
w <i>R</i> ₂ (alle Messwerte)	0.0537	0.2471
Restelektronendichte (max./min.) [eÅ ³]	0.509, -0.369	3.118*, -0.767

*Die Restelektronendichte (Q1) ist 0.92 Å von Cl1 entfernt, lokalisiert.

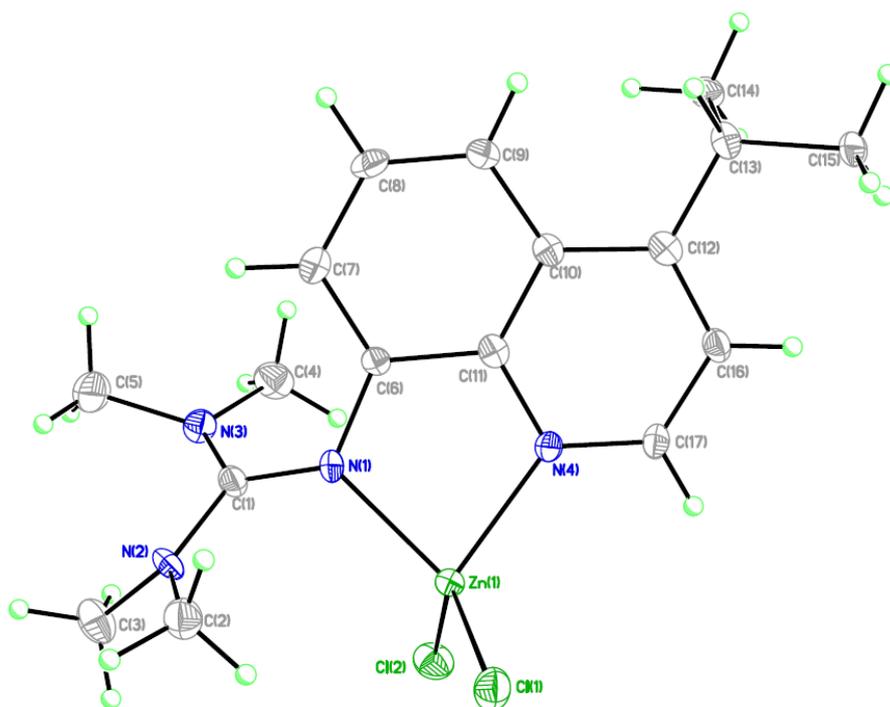
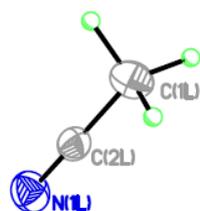
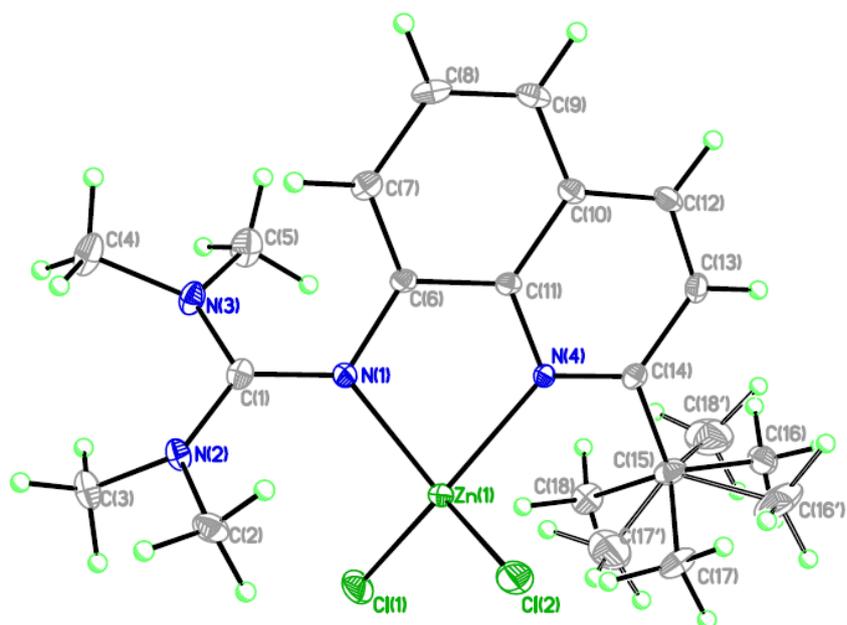


Abbildung A5: Molekülstrukturen von $[\text{Zn}(\text{TMGTbqu})\text{Cl}_2] \cdot \text{MeCN}$ (**K9a**· CH_3CN , oben) und $[\text{Zn}(\text{TMGIpq})\text{Cl}_2]$ (**K11a**, unten). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle A5: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Komplexe **K12a** und **K13a**.

	K12a	K13a
Strukturidentifikationscode	a1758	1500
Summenformel	C ₂₀ H ₃₀ Cl ₂ N ₄ Zn	C ₁₇ H ₂₄ Cl ₂ N ₄ Zn
Molmasse [g·mol ⁻¹]	462.75	420.67
Messtemperatur [K]	173(2)	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Orthorhombisch	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P2 ₁ /c
Gitterkonstanten [Å]/[°]	a = 9.9067(7) b = 12.1187(9) c = 18.8923(18)	a = 10.1014(6) b = 12.0342(6) c = 16.5530(11) β = 98.211(6)
Volumen [Å ³]	2268.1(3)	1991.6(2)
Z	4	4
Dichte berechnet [Mg·m ⁻³]	1.355	1.403
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.330	1.507
F(000)	968	872
Kristallgröße [mm]	0.19 x 0.13 x 0.05	0.25 x 0.10 x 0.04
θ-Bereich (°)	2.16 - 25.50	2.04 - 25.50
Zahl der gemessenen Reflexe	10061	11496
Zahl unabhängiger Reflexe	4112	3683
Absorptionskorrektur	semiempirisch	semiempirisch
Transmission (max./min.)	1.00000, 0.90042	1.00000, 0.84978
Reflexe/Restraints/Parameter	4112 / 24 / 276	3683 / 0 / 221
Anpassungsgüte für F ²	0.805	0.806
R ₁ (I > 2σ(I))	0.0363	0.0301
wR ₂ (alle Messwerte)	0.0549	0.0457
Restelektronendichte (max./min.) [eÅ ³]	0.597, -0.340	0.368, -0.341

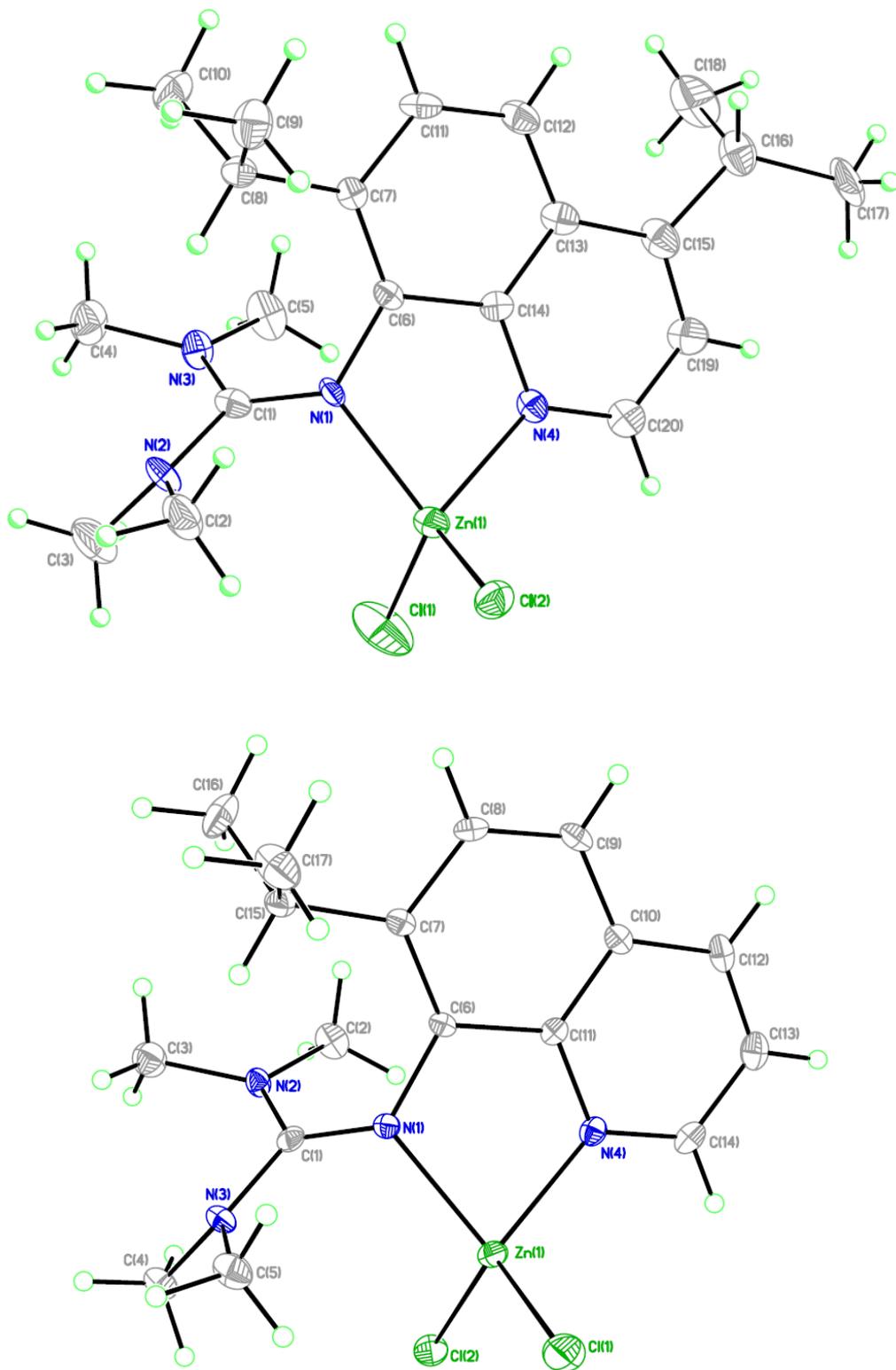


Abbildung A6: Molekülstrukturen von $[\text{Zn}(\text{TMG4,7dipqu})\text{Cl}_2]$ (**K12a**, oben) und $[\text{Zn}(\text{TMG7ipqu})\text{Cl}_2]$ (**K13a**, unten). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle A6: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Komplexe **K5b₁** und **K5b₂**.

	K5b₁	K5b₂
Strukturidentifikationscode	1242	1250a
Summenformel	C ₃₂ H ₄₀ F ₆ N ₈ O ₆ S ₂ Zn	C ₃₂ H ₄₀ F ₆ N ₈ O ₆ S ₂ Zn
Molmasse [g·mol ⁻¹]	876.21	876.21
Messtemperatur [K]	173(2)	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Triklin	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>Pbcn</i>
Gitterkonstanten [Å]/[°]	a = 10.5996(9) b = 12.3320(11) c = 16.5571(15) α = 93.748(7) β = 101.161(7) γ = 115.070(9)	a = 15.6836(5) b = 14.3338(5) c = 16.7123(5)
Volumen [Å ³]	1896.6(3)	3757.0(2)
Z	2	4
Dichte berechnet [Mg·m ⁻³]	1.534	1.549
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.841	0.849
<i>F</i> (000)	904	1808
Kristallgröße [mm]	0.10 x 0.08 x 0.06	0.32 x 0.19 x 0.14
θ -Bereich (°)	2.14 - 25.00	2.28 - 25.50
Zahl der gemessenen Reflexe	16233	33526
Zahl unabhängiger Reflexe	6553	3493
Absorptionskorrektur	semiempirisch	semiempirisch
Transmission (max./min.)	1.00000, 0.94504	1.00000, 0.88866
Reflexe/Restraints/Parameter	6553 / 0 / 506	3493 / 0 / 254
Anpassungsgüte für <i>F</i> ²	0.824	0.928
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0489	0.0267
w <i>R</i> ₂ (alle Messwerte)	0.0951	0.0668
Restelektronendichte (max./min.) [eÅ ⁻³]	1.018*, -0.425	0.427, -0.351

*Die Restelektronendichte (Q1) ist 2.59 Å von O11L entfernt, lokalisiert.

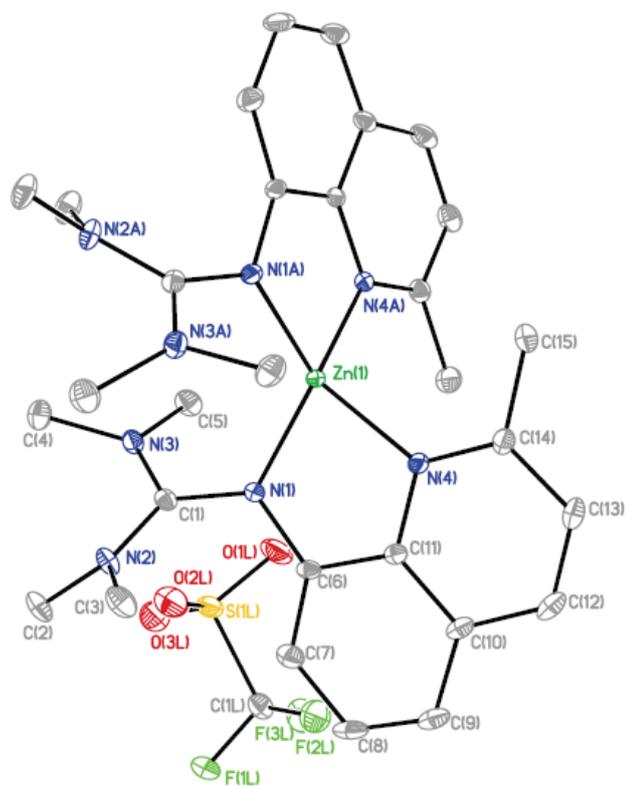
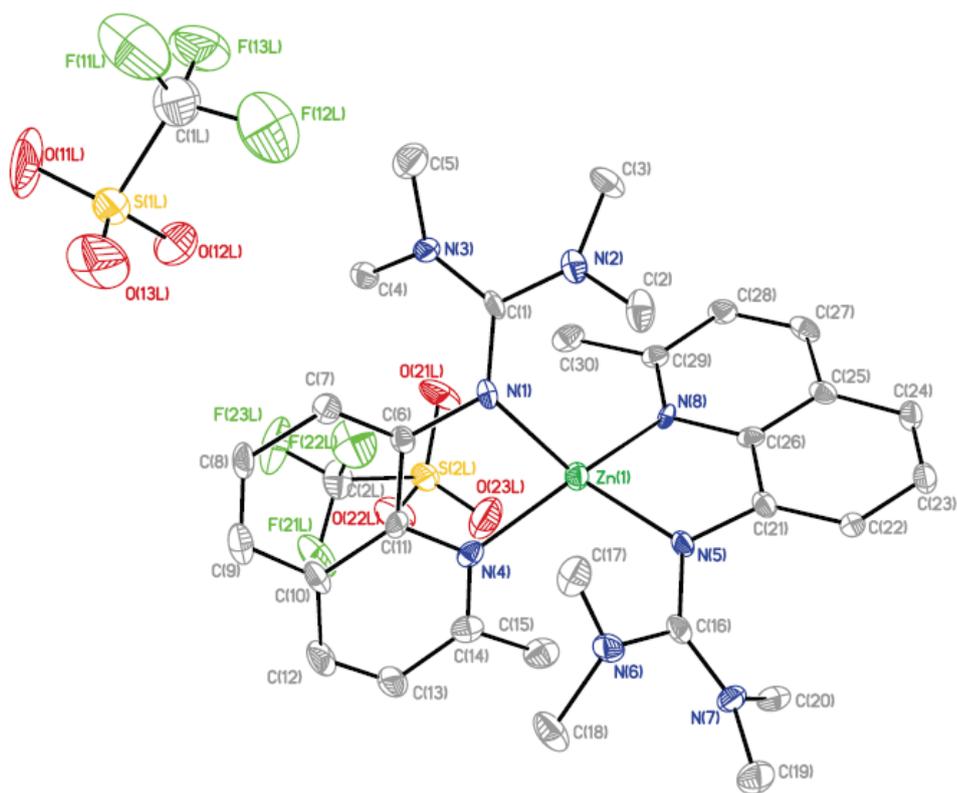


Abbildung A7: Molekülstrukturen von $[\text{Zn}(\text{TMGMqu})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ (**K5b₁** (oben) und **K5b₂** (unten)). Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle A7: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Komplexe **K8b** und **K11b·2CH₃CN**.

	K8b	K11b·2CH₃CN
Strukturidentifikationscode	2158	2002
Summenformel	C ₃₆ H ₄₄ F ₆ N ₈ O ₆ S ₂ Zn	C ₃₈ H ₅₄ B ₂ F ₈ N ₁₀ Zn
Molmasse [g·mol ⁻¹]	928.28	889.90
Messtemperatur [K]	173(2)	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Orthorhombisch	Triklin
Raumgruppe	<i>Fdd2</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
Gitterkonstanten [Å]/[°]	a = 35.519(13) b = 14.874(4) Å c = 15.668(4) Å	a = 12.0368(11) b = 13.5238(11) c = 13.9398(16) α = 100.603(8) β = 101.872(9) γ = 94.931(7)
Volumen [Å ³]	8277(4)	2164.6(4)
Z	8	2
Dichte berechnet [Mg·m ⁻³]	1.490	1.365
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.776	0.642
<i>F</i> (000)	3840	928
Kristallgröße [mm]	0.25 x 0.21 x 0.12	0.14 x 0.09 x 0.07
θ -Bereich (°)	2.29 - 25.50	1.93 - 25.50
Zahl der gemessenen Reflexe	23117	19902
Zahl unabhängiger Reflexe	3838	7974
Absorptionskorrektur	semiempirisch	semiempirisch
Transmission (max./min.)	1.00000, 0.67264	1.00000, 0.98526
Reflexe/Restraints/Parameter	3838 / 1 / 269	7974 / 0 / 542
Anpassungsgüte für <i>F</i> ²	0.895	0.818
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0553	0.0659
w <i>R</i> ₂ (alle Messwerte)	0.1360	0.1597
Restelektronendichte (max./min.) [eÅ ⁻³]	0.629, -0.505	1.413*, -0.688

*Die Restelektronendichte (Q1) ist 1.69 Å von Zn1 entfernt, lokalisiert.

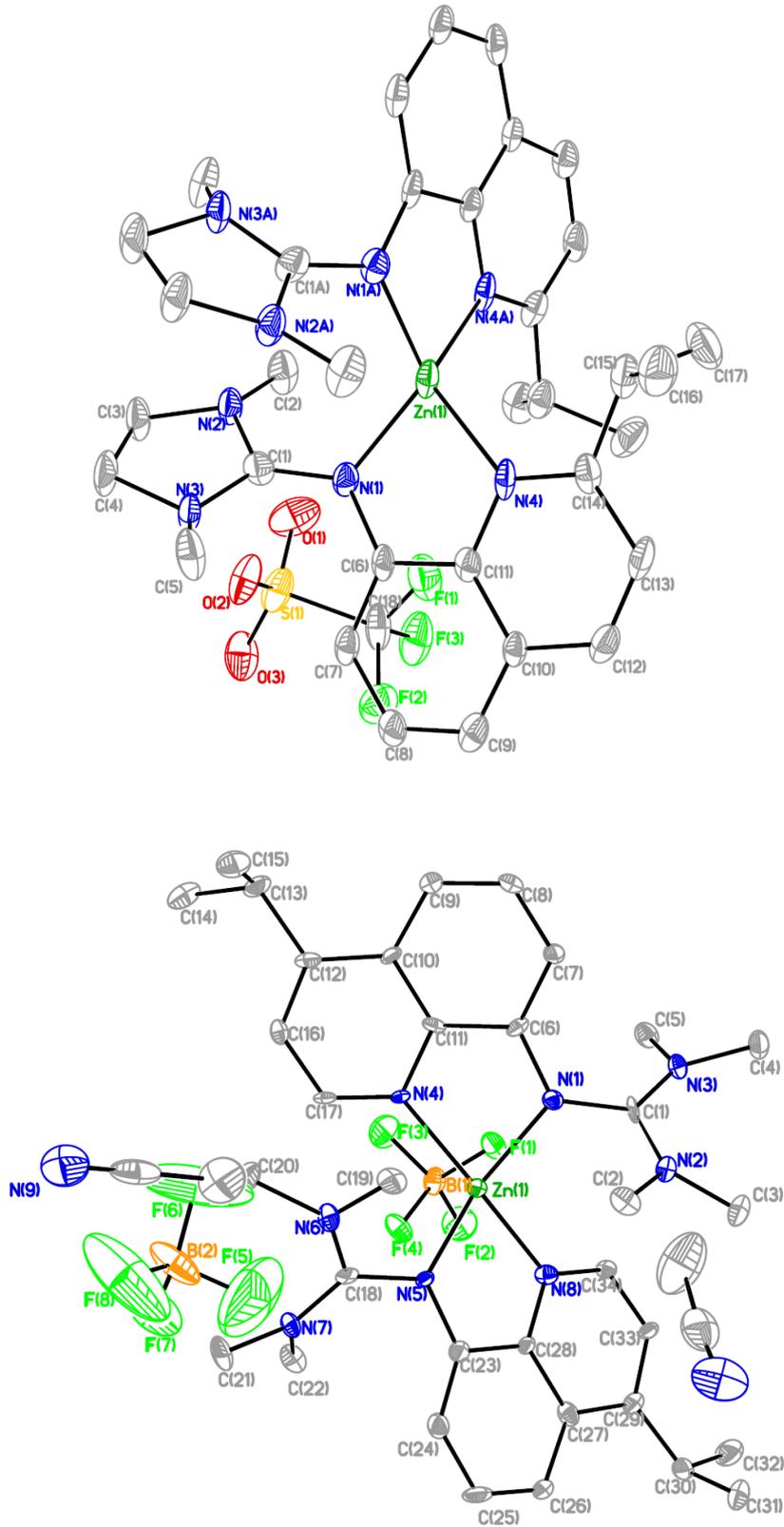


Abbildung A8: Molekülstrukturen von $[\text{Zn}(\text{DMEGmq})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ (**K8b**, oben) und $[\text{Zn}(\text{TMG4ipqu})_2][\text{BF}_4]_2 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**K11b**·2CH₃CN, unten). Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle A8: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Komplexe **K20a** und **K21a·CH₃CN**.

	K20a	K21a·CH₃CN
Strukturidentifikationscode	a1488	1514
Summenformel	C ₁₆ H ₂₈ Cl ₂ N ₆ Zn	C ₁₈ H ₂₇ Cl ₂ N ₇ Zn
Molmasse [g·mol ⁻¹]	440.71	477.74
Messtemperatur [K]	173(2)	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁</i>
Gitterkonstanten [Å]/[°]	a = 11.9387(6) b = 10.5045(4) c = 16.7592(9) β = 106.184(5)	a = 8.8068(6) b = 10.3312(5) c = 12.5593(6) β = 105.851(6)
Volumen [Å ³]	2018.48(17)	1099.25(11)
Z	4	2
Dichte berechnet [Mg·m ⁻³]	1.450	1.443
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.493	1.379
<i>F</i> (000)	920	496
Kristallgröße [mm]	0.33 x 0.31 x 0.19	0.48 x 0.36 x 0.23
θ-Bereich (°)	2.32 - 25.50	2.40 - 25.50
Zahl der gemessenen Reflexe	11305	6783
Zahl unabhängiger Reflexe	3767	3709
Absorptionskorrektur	semiempirisch	semiempirisch
Transmission (max./min.)	1.00000, 0.86992	1.00000, 0.71643
Reflexe/Restraints/Parameter	3767 / 0 / 234	3709 / 1 / 258
Anpassungsgüte für <i>F</i> ²	0.900	0.967
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0250	0.0240
w <i>R</i> ₂ (alle Messwerte)	0.0513	0.0502
Restelektronendichte (max./min.) [eÅ ³]	0.298, -0.292	0.392, -0.275

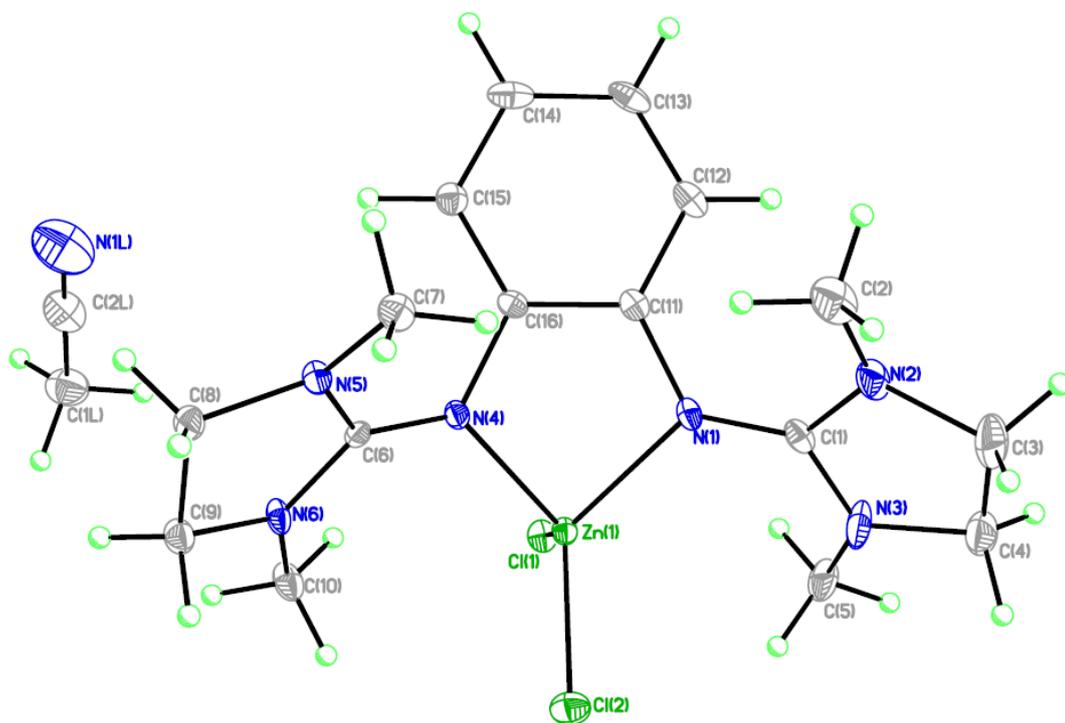
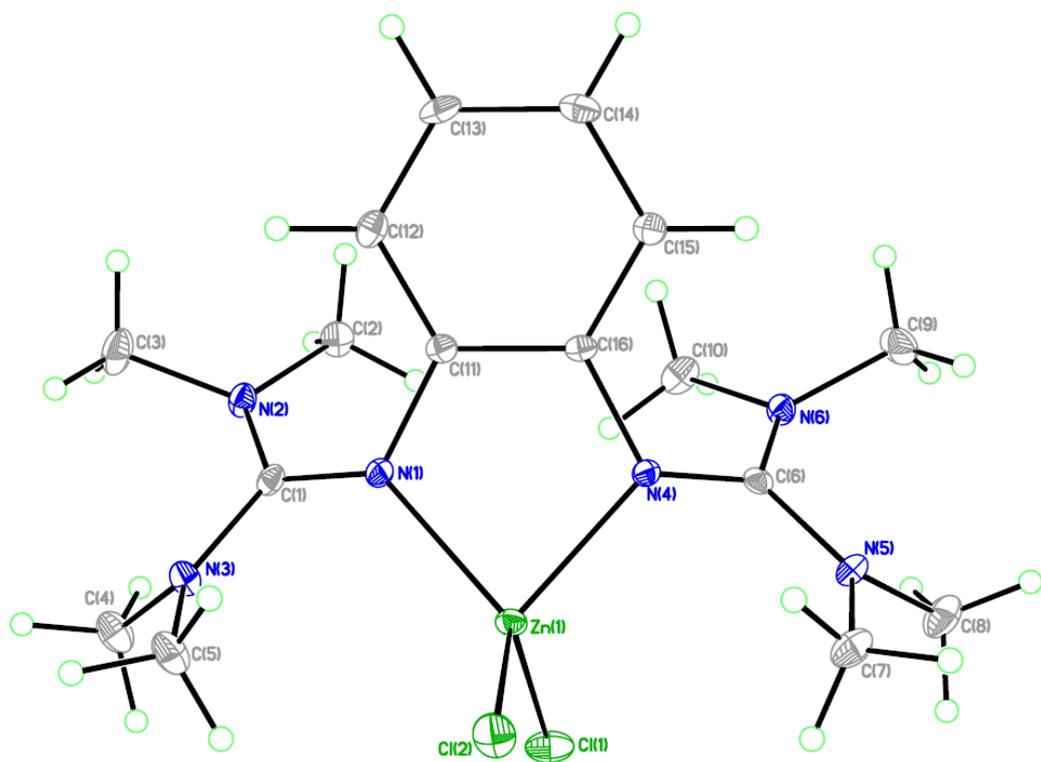


Abbildung A9: Molekülstrukturen von $[\text{Zn}(\text{TMG}_2\text{b})\text{Cl}_2]$ (**K20a**, oben) und $[\text{Zn}(\text{DMEG}_2\text{b})\text{Cl}_2] \cdot \text{MeCN}$ (**K21a**· CH_3CN , unten). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle A9: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Komplexe **K20b** und **K21b·1/2 H₂O**.

	K20b	K21b·1/2 H₂O
Strukturidentifikationscode	1510	a1600
Summenformel	C ₃₄ H ₅₆ F ₆ N ₁₂ O ₆ S ₂ Zn	C ₃₄ H ₄₉ F ₆ N ₁₂ O _{6.5} S ₄ Zn
Molmasse [g·mol ⁻¹]	972.40	973.34
Messtemperatur [K]	173(2)	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Gitterkonstanten [Å]/[°]	a = 19.3335(8) b = 11.4543(5) c = 24.3426(11) β = 91.534(4)	a = 13.7635(6) b = 15.6869(6) c = 19.4336(10)
Volumen [Å ³]	5388.8(4)	4195.8(3)
Z	4	4
Dichte berechnet [Mg·m ⁻³]	1.199	1.541
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.600	0.772
<i>F</i> (000)	2032	2020
Kristallgröße [mm]	0.35 x 0.26 x 0.15	0.38 x 0.19 x 0.14
θ-Bereich (°)	2.07 - 25.50	2.23 - 25.50
Zahl der gemessenen Reflexe	36754	18341
Zahl unabhängiger Reflexe	9998	7735
Absorptionskorrektur	semiempirisch	semiempirisch
Transmission (max./min.)	1.00000, 0.88192	1.00000, 0.87810
Reflexe/Restraints/Parameter	9998 / 0 / 566	7735 / 0 / 567
Anpassungsgüte für <i>F</i> ²	0.887	0.954
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0562	0.0443
w <i>R</i> ₂ (alle Messwerte)	0.1533	0.0957
Restelektronendichte (max./min.) [eÅ ³]	0.897, -0.884	0.747, -0.717

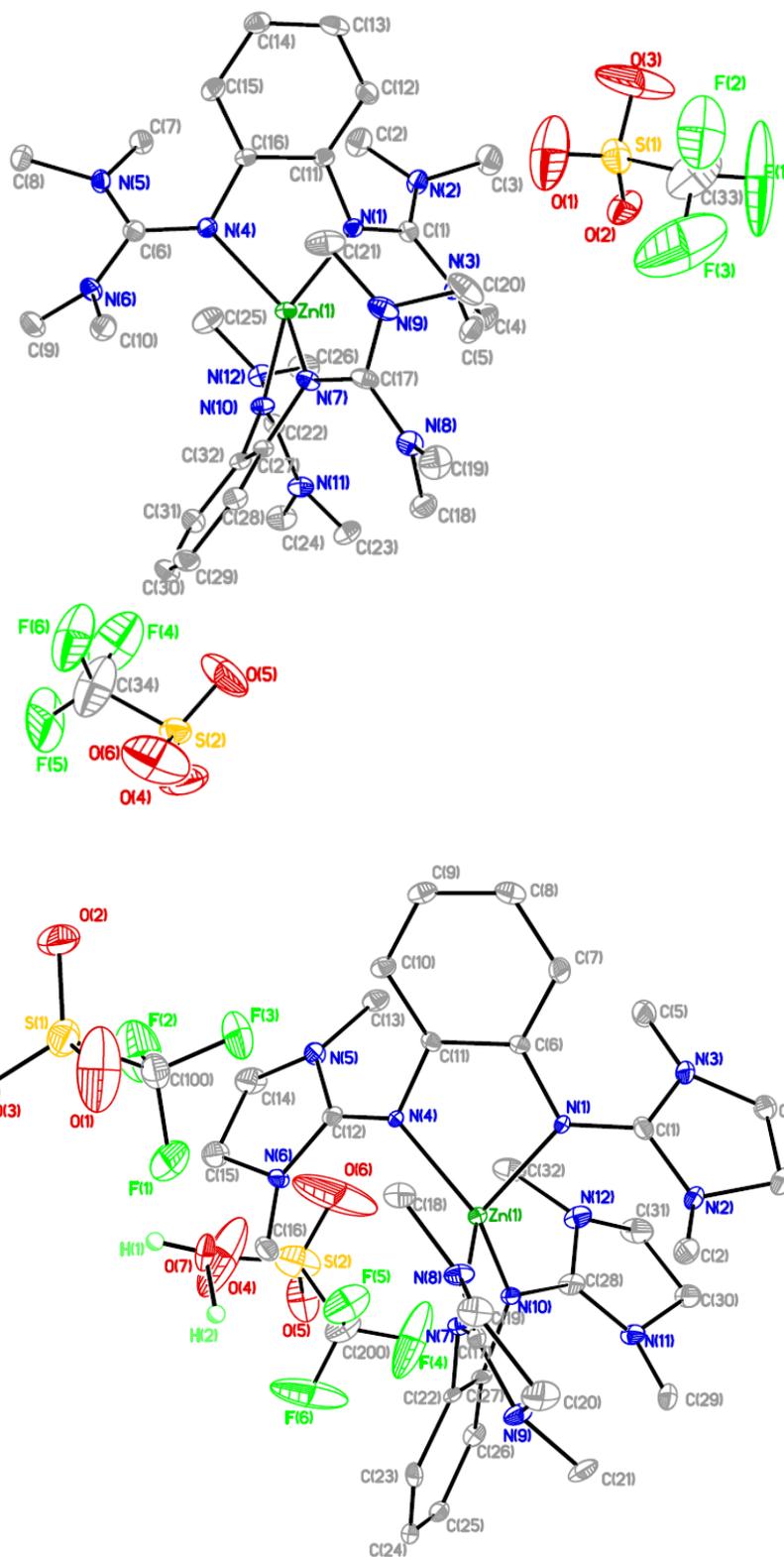


Abbildung A10: Molekülstrukturen von $[\text{Zn}(\text{TMG}_2\text{b})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ (**K20b**, oben) und $[\text{Zn}(\text{DMEG}_2\text{b})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ (**K21b** · 1/2H₂O, unten). Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle A10: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Komplexe **K22a₁** und **K22a₂**.

	K22a₁	K22a₂
Strukturidentifikationscode	a1839	2122
Summenformel	C ₁₂ H ₂₀ Cl ₂ N ₄ Zn	C ₁₂ H ₂₀ Cl ₂ N ₄ Zn
Molmasse [g·mol ⁻¹]	356.59	356.59
Messtemperatur [K]	173(2)	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Gitterkonstanten [Å]/[°]	a = 7.4211(3) b = 10.7388(4) c = 9.8977(4) β = 99.742(4)	a = 8.7837(4) b = 11.8487(5) c = 15.0962(5)
Volumen [Å ³]	777.41(5)	1571.14(11)
Z	2	4
Dichte berechnet [Mg·m ⁻³]	1.523	1.508
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.915	1.895
<i>F</i> (000)	368	736
Kristallgröße [mm]	0.16 x 0.13 x 0.07	0.40 x 0.31 x 0.19
θ-Bereich (°)	2.78 - 25.50	2.19 - 25.49
Zahl der gemessenen Reflexe	8185	8855
Zahl unabhängiger Reflexe	2854	2918
Absorptionskorrektur	semiempirisch	semiempirisch
Transmission (max./min.)	1.00000, 0.96124	1.00000, 0.70285
Reflexe/Restraints/Parameter	2854 / 1 / 176	2918 / 0 / 176
Anpassungsgüte für <i>F</i> ²	0.978	0.978
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0203	0.0196
w <i>R</i> ₂ (alle Messwerte)	0.0405	0.0410
Restelektronendichte (max./min.) [eÅ ⁻³]	0.254, -0.207	0.239, -0.225

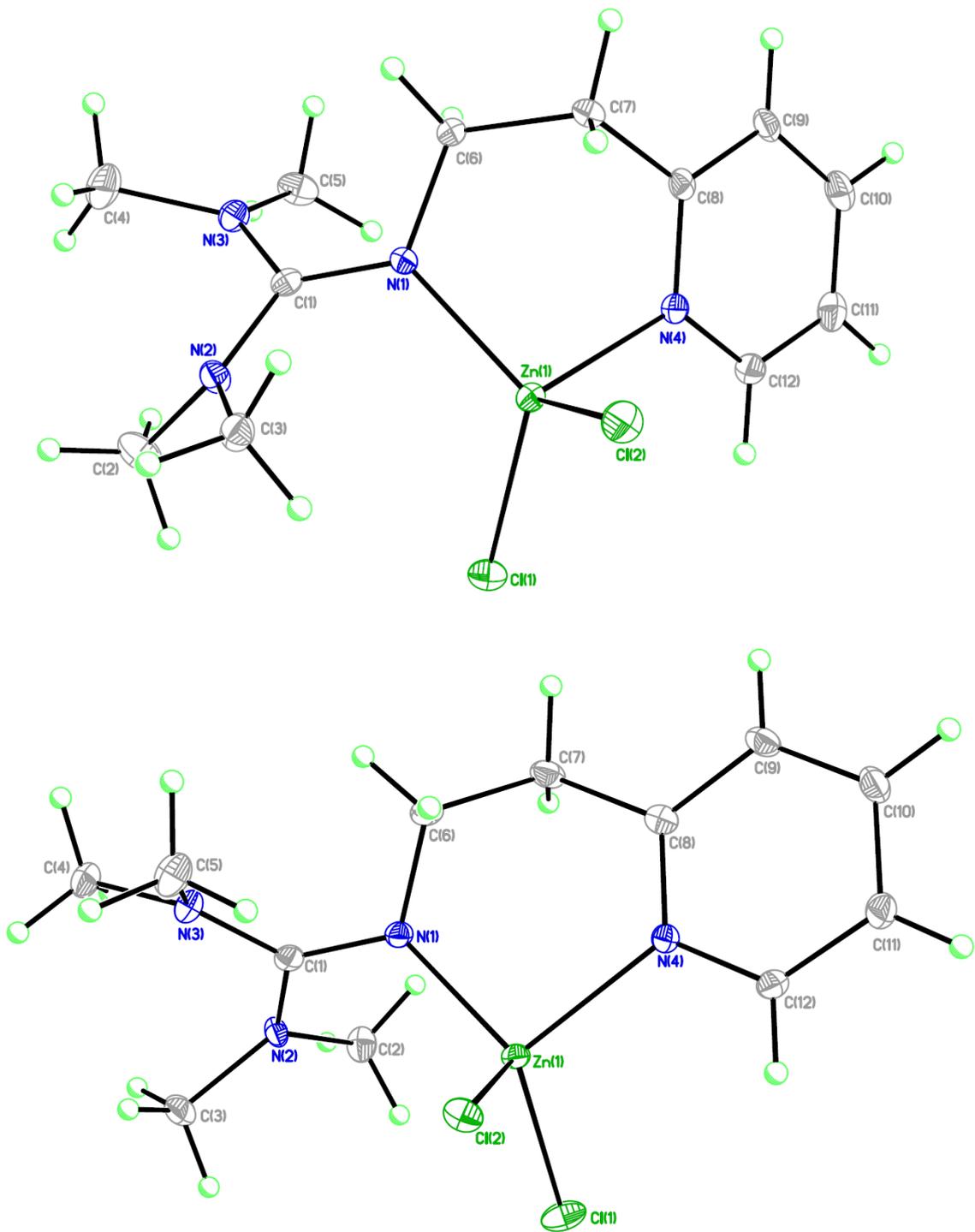


Abbildung A11: Molekülstrukturen von $[\text{Zn}(\text{TMGePy})\text{Cl}_2]$ (**K22a₁** (oben) und **K22a₂** (unten)). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle A11: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Komplexe **K23a** und **K24a**.

	K23a	K24a
Strukturidentifikationscode	a1810	1516
Summenformel	C ₁₂ H ₁₈ Cl ₂ N ₄ Zn	C ₁₁ H ₂₄ Cl ₂ N ₄ Zn
Molmasse [g·mol ⁻¹]	354.57	348.61
Messtemperatur [K]	173(2)	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Gitterkonstanten [Å]/[°]	a = 8.6854(7) b = 16.3969(11) c = 10.4253(7) β = 100.965(7)	a = 8.1541(5) b = 13.2942(7) c = 14.7940(9)
Volumen [Å ³]	1457.60(18)	1603.70(16)
Z	4	4
Dichte berechnet [Mg·m ⁻³]	1.616	1.444
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	2.043	1.855
<i>F</i> (000)	728	728
Kristallgröße [mm]	0.21 x 0.11 x 0.08	0.21 x 0.13 x 0.10
θ-Bereich (°)	2.35 - 25.50	2.06 - 25.50
Zahl der gemessenen Reflexe	7259	7463
Zahl unabhängiger Reflexe	2724	2950
Absorptionskorrektur	semiempirisch	semiempirisch
Transmission (max./min.)	1.00000, 0.85162	1.00000, 0.78001
Reflexe/Restraints/Parameter	2724 / 0 / 174	2950 / 0 / 167
Anpassungsgüte für <i>F</i> ²	0.872	0.820
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0272	0.0250
w <i>R</i> ₂ (alle Messwerte)	0.0489	0.0349
Restelektronendichte (max./min.) [eÅ ³]	0.418, -0.289	0.338, -0.360

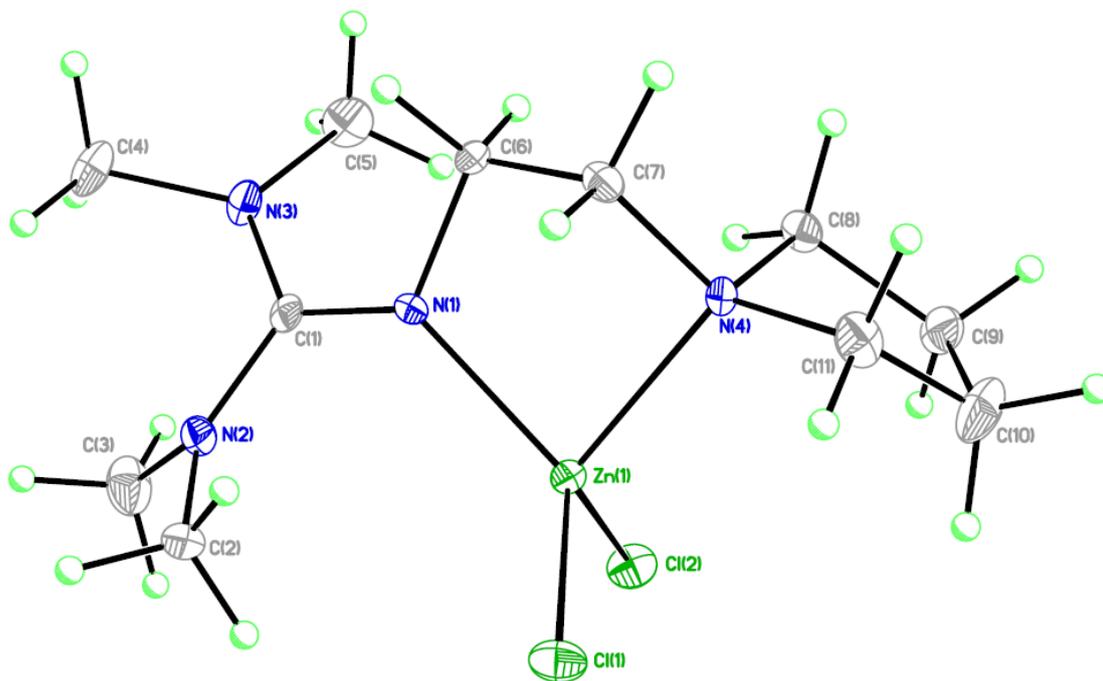
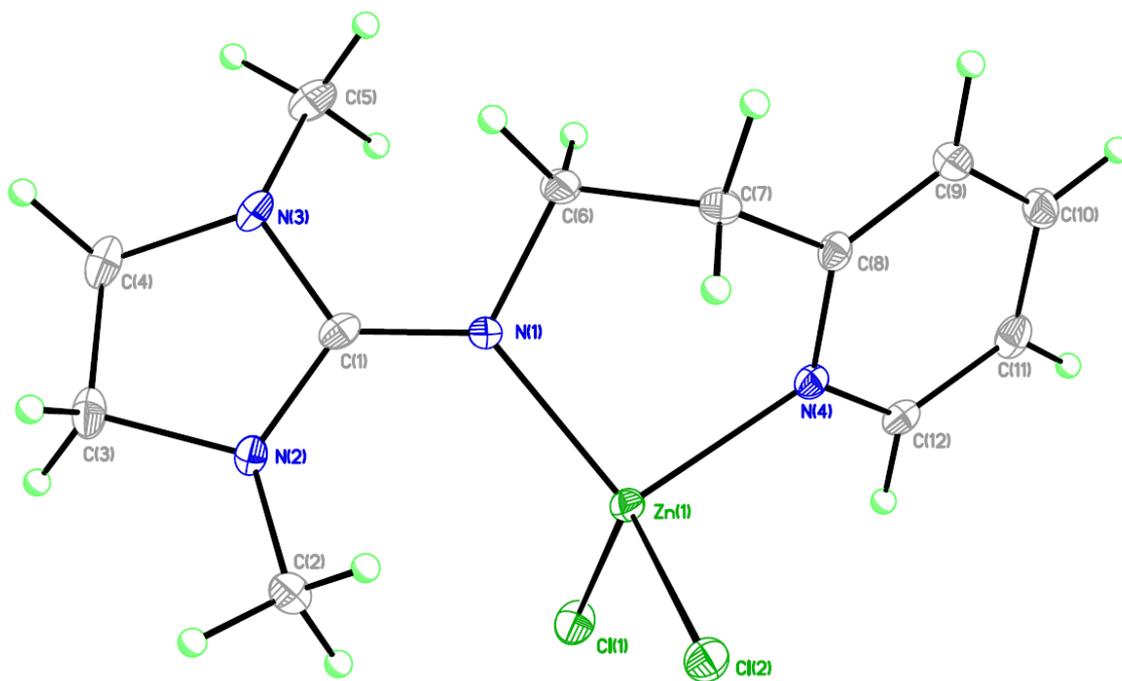


Abbildung A12: Molekülstrukturen von $[\text{Zn}(\text{DMEGepy})\text{Cl}_2]$ (**K23a**, oben) und $[\text{Zn}(\text{TMGPyrac})\text{Cl}_2]$ (**K24a**, unten). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle A12: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Komplexe **K25a** und **K26**.

	K25a	K26
Strukturidentifikationscode	a1511	0890
Summenformel	C ₁₁ H ₂₂ Cl ₂ N ₄ Zn	C ₃₀ H ₃₀ Cl ₂ N ₄ Zn
Molmasse [g·mol ⁻¹]	346.60	582.85
Messtemperatur [K]	173(2)	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Gitterkonstanten [Å]/[°]	a = 9.8969(5) b = 14.9758(7) c = 10.5667(5) β = 107.917(5)	a = 11.3642(7) b = 16.8265(9) c = 15.1925(7) β = 91.109(4)
Volumen [Å ³]	1490.18(12)	2904.6(3)
Z	4	4
Dichte berechnet [Mg·m ⁻³]	1.545	1.333
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.996	1.055
<i>F</i> (000)	720	1208
Kristallgröße [mm]	0.42 x 0.30 x 0.25	0.48 x 0.23 x 0.18
θ-Bereich (°)	2.44 - 25.50	2.16 - 25.50
Zahl der gemessenen Reflexe	8832	16577
Zahl unabhängiger Reflexe	2775	5333
Absorptionskorrektur	semiempirisch	semiempirisch
Transmission (max./min.)	1.00000, 0.92132	1.00000, 0.89392
Reflexe/Restraints/Parameter	2775 / 0 / 165	5333 / 0 / 338
Anpassungsgüte für <i>F</i> ²	0.953	0.883
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0241	0.0314
w <i>R</i> ₂ (alle Messwerte)	0.0548	0.0663
Restelektronendichte (max./min.) [eÅ ³]	0.408, -0.321	0.366, -0.379

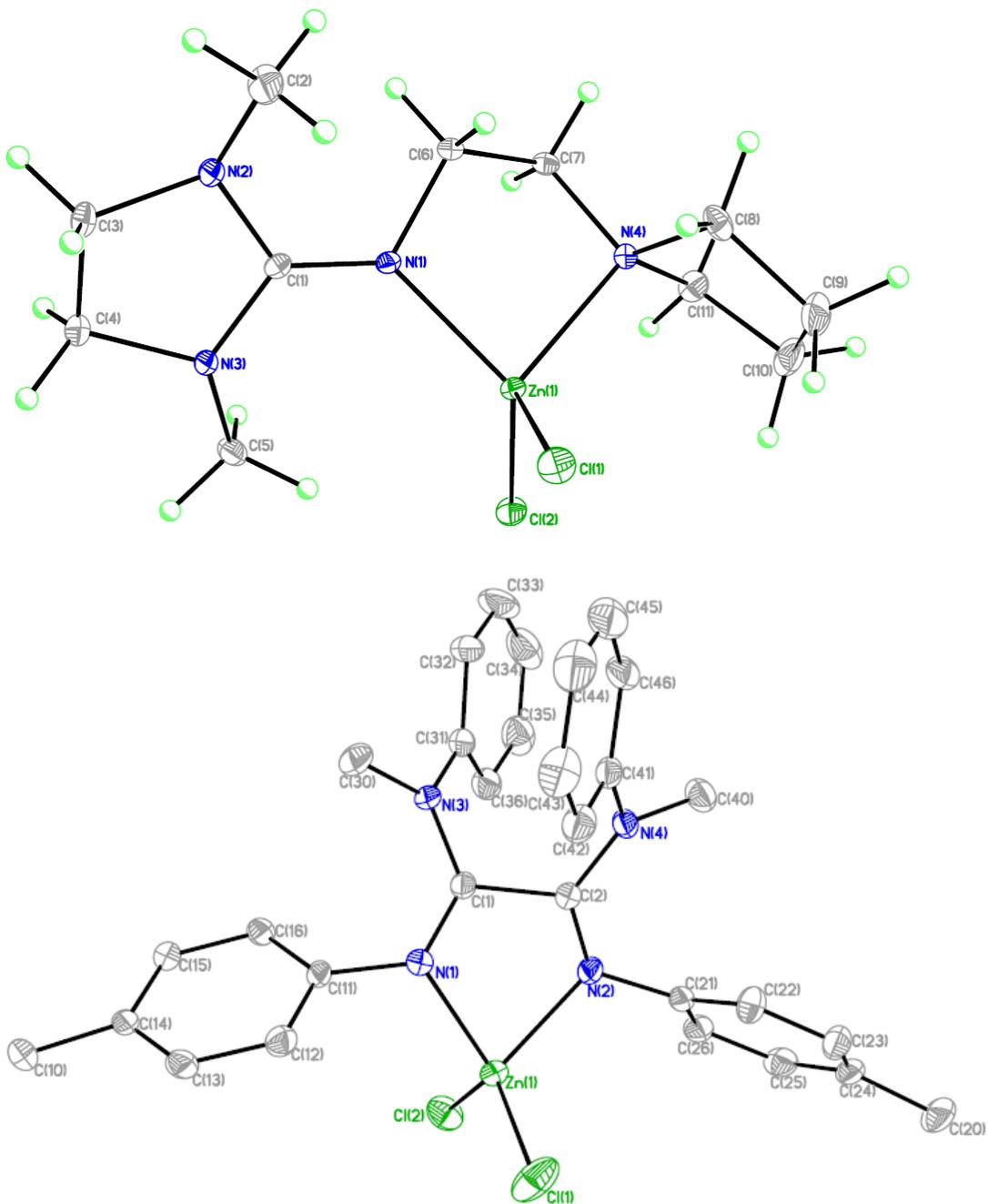


Abbildung A13: Molekülstrukturen von $[\text{Zn}(\text{DMEGpyrae})\text{Cl}_2]$ (**K25a**, oben) und $[\text{Zn}(\text{OXtol})\text{Cl}_2]$ (**K26**, unten). Bei **K26** wurden die Wasserstoffatome zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle A13: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Komplexe **K33a**·CH₃CN und **K33b**.

	K33a ·CH ₃ CN	K33b
Strukturidentifikationscode	0926	b1330
Summenformel	C ₂₀ H ₂₁ Cl ₂ N ₅ Zn	C ₃₈ H ₃₄ F ₆ N ₆ O ₈ S ₂ Zn
Molmasse [g·mol ⁻¹]	467.69	946.20
Messtemperatur [K]	173(2)	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
Gitterkonstanten [Å]/[°]	a = 12.2432(7) b = 20.4792(8) c = 8.7336(5) β = 107.691(7)	a = 22.952(3) b = 20.331(4) c = 9.8761(19) β = 109.024(14)
Volumen [Å ³]	2086.23(19)	4356.8(13)
Z	4	4
Dichte berechnet [Mg·m ⁻³]	1.489	1.443
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.449	0.741
<i>F</i> (000)	960	1936
Kristallgröße [mm]	0.18 x 0.17 x 0.15	0.21 x 0.20 x 0.09
θ-Bereich (°)	2.01 - 25.50	2.00 - 25.50
Zahl der gemessenen Reflexe	12251	13380
Zahl unabhängiger Reflexe	3885	3974
Absorptionskorrektur	semiempirisch	semiempirisch
Transmission (max./min.)	1.00000, 0.90727	1.00000, 0.83532
Reflexe/Restraints/Parameter	3885 / 0 / 262	3974 / 12 / 264
Anpassungsgüte für <i>F</i> ²	0.843	0.705
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0265	0.0573
w <i>R</i> ₂ (alle Messwerte)	0.0506	0.1376
Restelektronendichte (max./min.) [eÅ ⁻³]	0.290, -0.268	0.403, -0.310

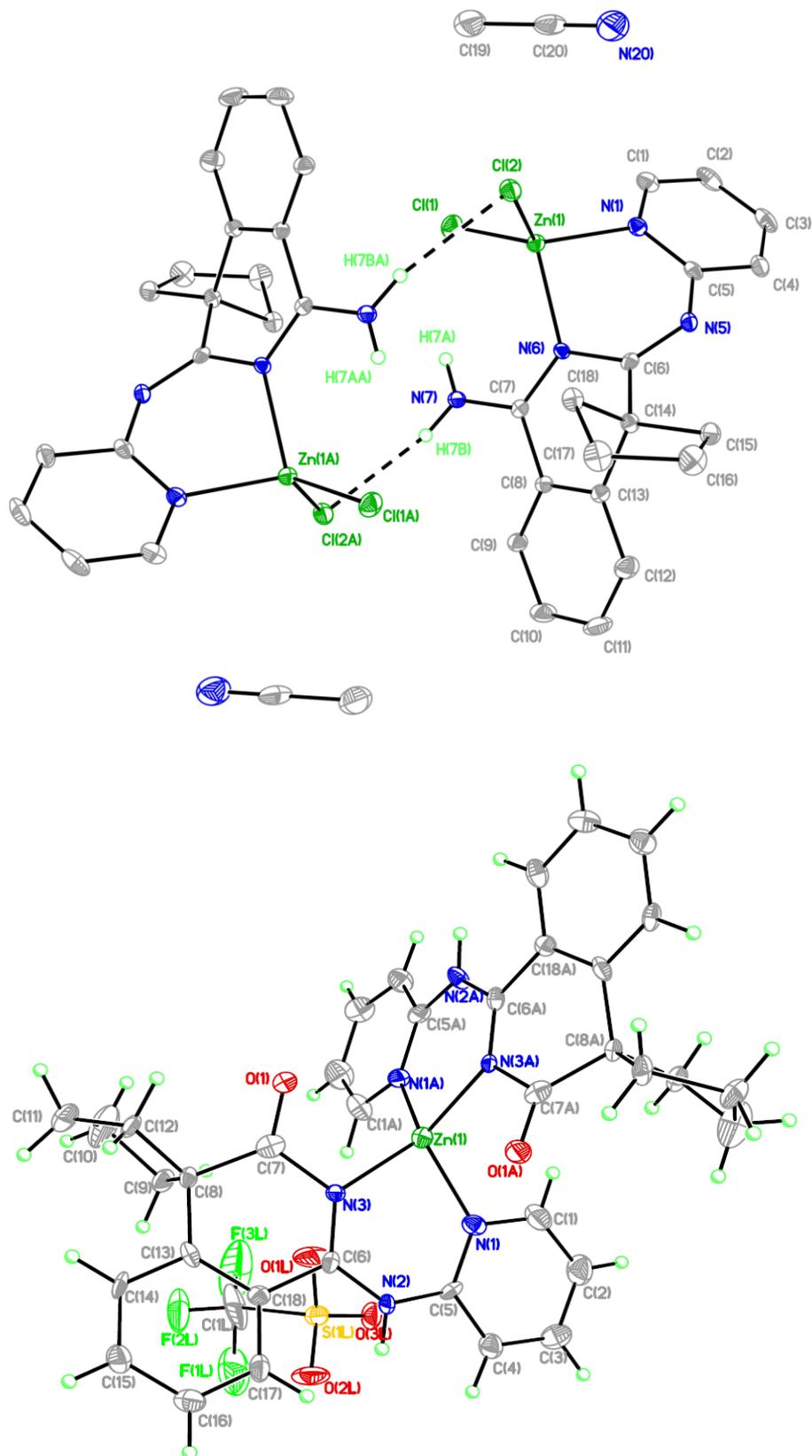


Abbildung A14: Molekülstrukturen von $[\text{Zn}(\text{TAPDpy})\text{Cl}_2] \cdot \text{MeCN}$ (**K33a**· CH_3CN , Dimer, oben) und $[\text{Zn}(\text{TAPDpy}^*)_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ (**K33b**, unten). Bei **K33a** wurden zur besseren Übersichtlichkeit einige Wasserstoffatome nicht dargestellt. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle A14: Kristalldaten und Strukturverfeinerung des Komplexes **K34a**.

	K34a
Strukturidentifikationscode	a1024
Summenformel	C ₁₅ H ₂₂ Cl ₂ N ₄ Zn
Molmasse [g·mol ⁻¹]	394.64
Messtemperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>c</i>
Gitterkonstanten [Å]/[°]	a = 11.8760(6) b = 9.6346(4) c = 15.7253(7) β = 99.200(4)
Volumen [Å ³]	1776.15(14)
Z	4
Dichte berechnet [Mg·m ⁻³]	1.476
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.685
<i>F</i> (000)	816
Kristallgröße [mm]	0.29 x 0.18 x 0.13
θ-Bereich (°)	2.49 - 25.50
Zahl der gemessenen Reflexe	14120
Zahl unabhängiger Reflexe	3305
Absorptionskorrektur	semiempirisch
Transmission (max./min.)	1.00000, 0.85962
Reflexe/Restraints/Parameter	3305 / 0 / 207
Anpassungsgüte für <i>F</i> ²	0.891
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0244
w <i>R</i> ₂ (alle Messwerte)	0.0536
Restelektronendichte (max./min.) [eÅ ³]	0.255, -0.376

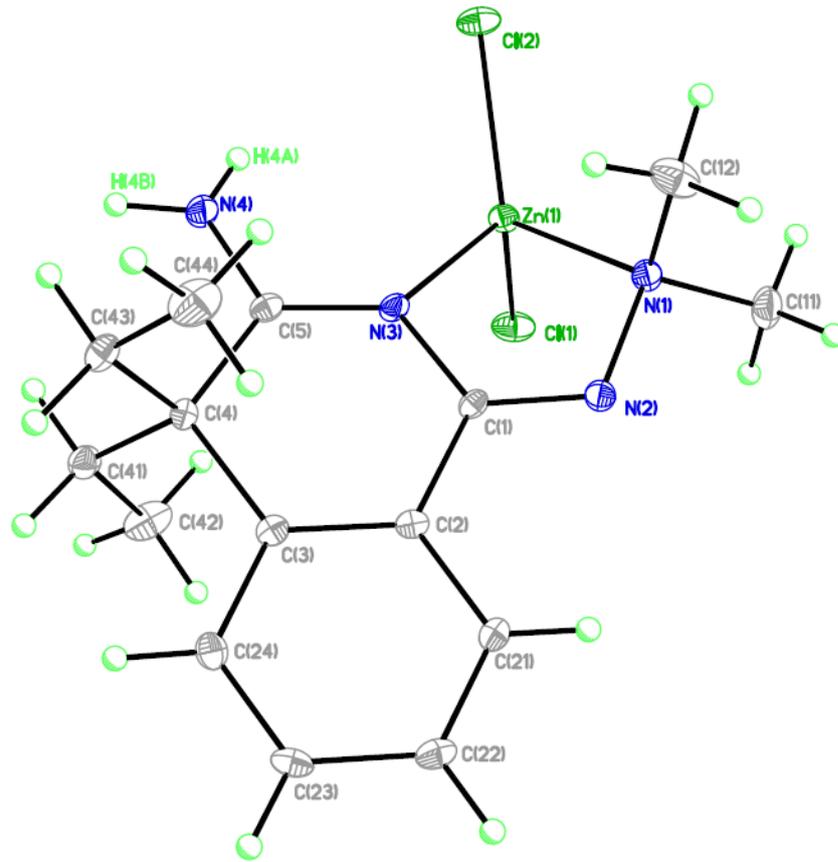


Abbildung A15: Molekülstrukturen von $[\text{Zn}(\text{TAPDdma})\text{Cl}_2]$ (**K34a**). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle A15: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **L_H1a** und **L_H1b**.

	L_H1a	L_H1b
Strukturidentifikationscode	V1894 (PB)	1196
Summenformel	C ₁₄ H ₁₉ ClN ₄	C ₁₄ H ₁₉ BrN ₄
Molmasse [g·mol ⁻¹]	278.78	323.24
Messtemperatur [K]	120(2)	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Orthorhombisch	Monoklin
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	<i>P2₁/n</i>
Gitterkonstanten [Å]/[°]	a = 16.344(3) b = 8.5560(15) c = 20.573(4)	a = 10.9979(8) b = 12.8242(8) c = 11.7276(9) β = 114.146(9)
Volumen [Å ³]	2877.0(9)	1509.33(19)
Z	8	4
Dichte berechnet [Mg·m ⁻³]	1.287	1.423
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.258	2.717
<i>F</i> (000)	1184	664
Kristallgröße [mm]	0.48 x 0.46 x 0.33	0.20 x 0.12 x 0.09
θ-Bereich (°)	1.98 - 27.87	2.14 - 25.50
Zahl der gemessenen Reflexe	23721	8242
Zahl unabhängiger Reflexe	3431	2800
Absorptionskorrektur	semiempirisch	semiempirisch
Transmission (max./min.)	0.9196, 0.8860	1.00000, 0.85047
Reflexe/Restraints/Parameter	3431 / 0 / 176	2800 / 0 / 180
Anpassungsgüte für <i>F</i> ²	1.098	0.807
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0342	0.0291
w <i>R</i> ₂ (alle Messwerte)	0.0918	0.0397
Restelektronendichte (max./min.) [eÅ ⁻³]	0.366, -0.226	0.534, -0.497

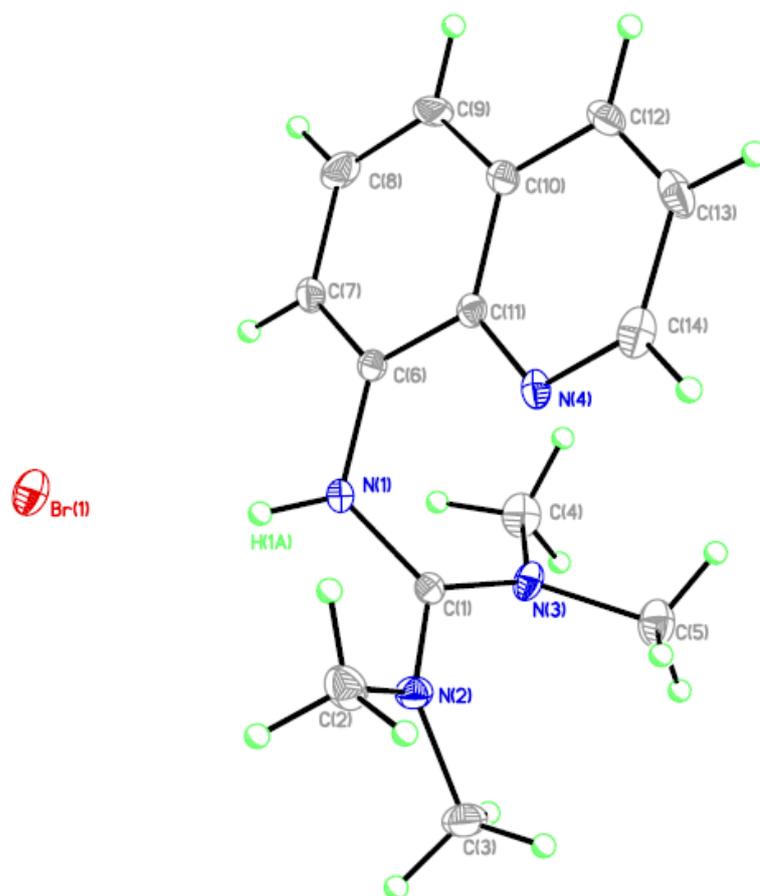
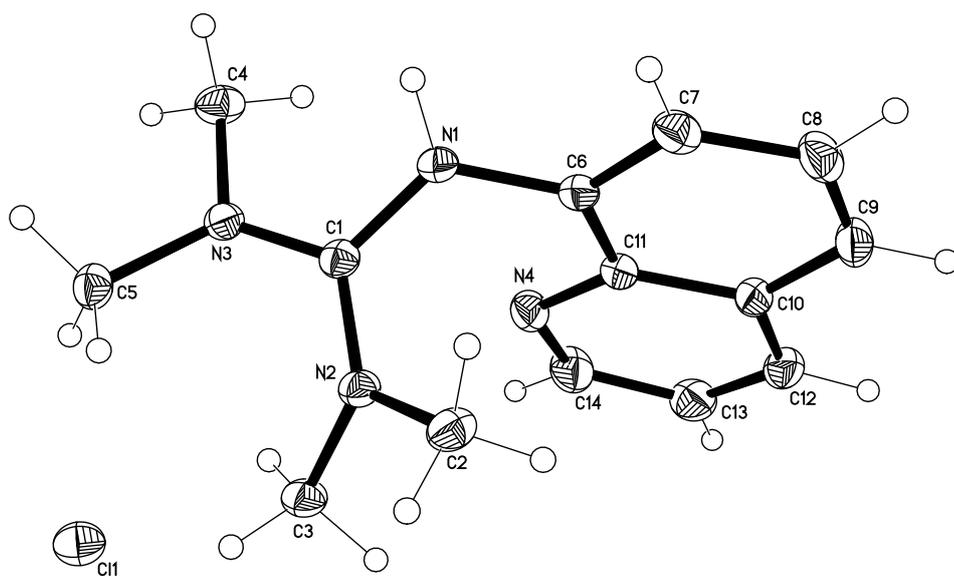


Abbildung A16: Molekülstrukturen von **L_H1a** (oben) und **L_H1b** (unten). Die Schwingungselipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle A16: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **L_H2a** und **L_H2b**.

	L_H2a ¹⁰	L_H2b
Strukturidentifikationscode	2026	V1908 (PB)
Summenformel	C ₁₄ H ₁₇ BrN ₄	C ₁₅ H ₁₇ F ₃ N ₄ O ₃ S
Molmasse [g·mol ⁻¹]	321.23	390.39
Messtemperatur [K]	173(2)	120(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Orthorhombisch	Monoklin
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	<i>P2₁/c</i>
Gitterkonstanten [Å]/[°]	a = 12.7625(7) b = 11.4143(8) c = 19.9573(16)	a = 12.753(3) b = 10.397(3) c = 14.101(4) β = 114.830(5)
Volumen [Å ³]	2907.3(3)	1696.9(7)
Z	8	4
Dichte berechnet [Mg·m ⁻³]	1.468	1.528
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	2.821	0.246
<i>F</i> (000)	1312	808
Kristallgröße [mm]	0.21 x 0.15 x 0.09	0.46 x 0.38 x 0.35
θ-Bereich (°)	2.59, 25.49	1.76, 27.88
Zahl der gemessenen Reflexe	18276	14569
Zahl unabhängiger Reflexe	2703	4045
Absorptionskorrektur	semiempirisch	semiempirisch
Transmission (max./min.)	1.00000, 0.78912	0.9187, 0.8951
Reflexe/Restraints/Parameter	2703 / 0 / 178	4045 / 0 / 237
Anpassungsgüte für <i>F</i> ²	0.940	1.020
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0378	0.0426
w <i>R</i> ₂ (alle Messwerte)	0.1033	0.1250
Restelektronendichte (max./min.) [eÅ ³]	1.631*, -0.664	0.410, -0.312

*Die Restelektronendichte (Q1) ist 0.95 Å von Br1 entfernt, lokalisiert.

¹⁰ Die Kristallstruktur von **L_H2a** wurde von O. Bienemann im Rahmen ihrer Dissertation erhalten.^[163]

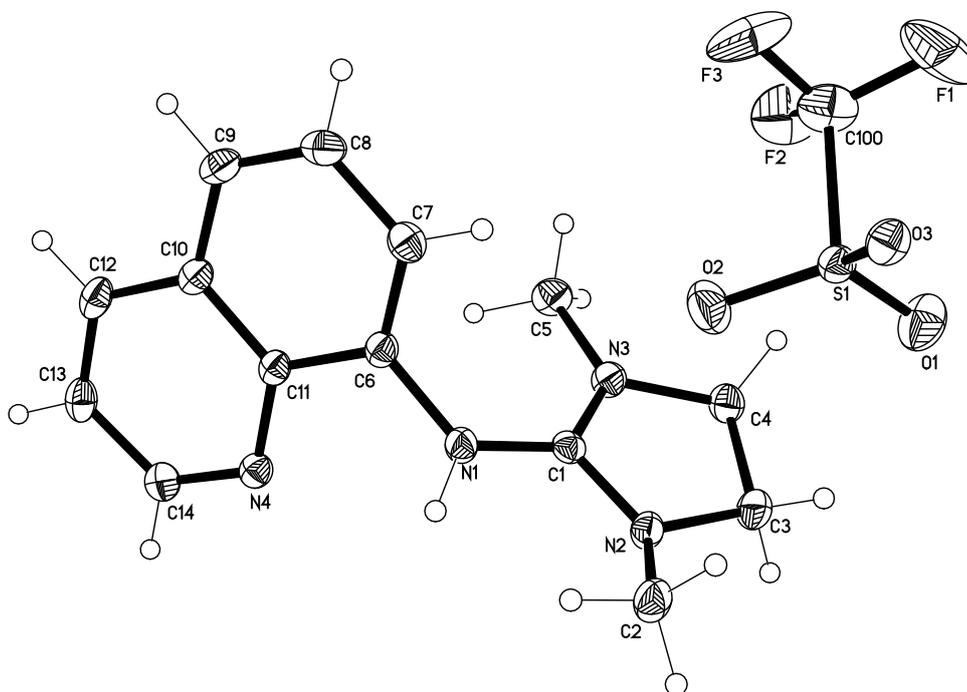
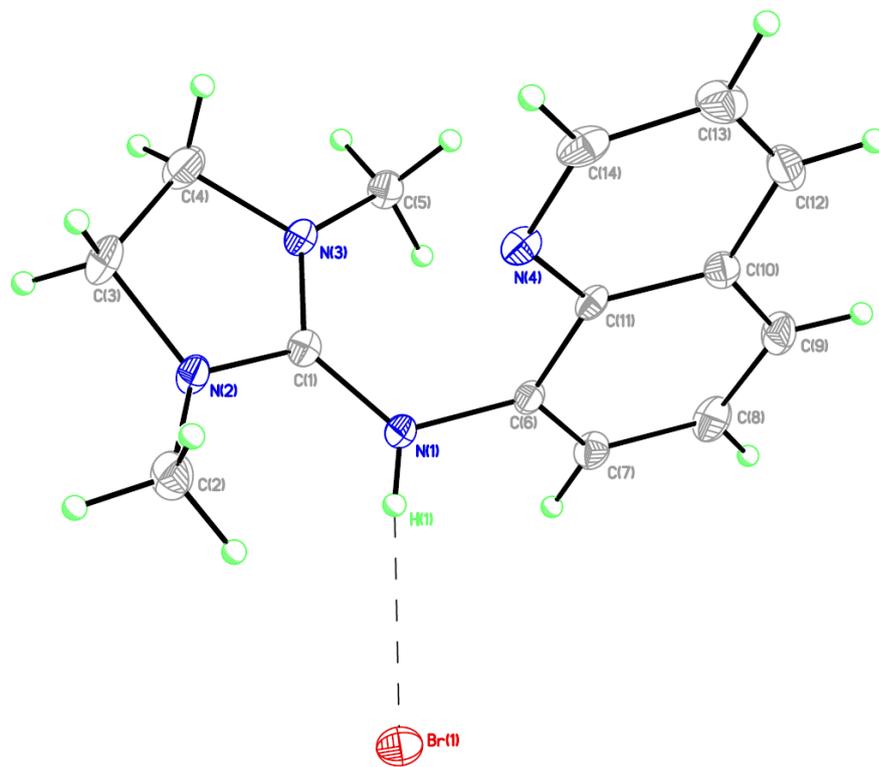


Abbildung A17: Molekülstrukturen von **L_H2a** (oben) und **L_H2b** (unten). Die Schwingungselipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle A17: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **L_{HH}1a** und **L_{HH}1b**.

	L_{HH}1a	L_{HH}1b ¹¹
Strukturidentifikationscode	1177	B1882 (PB)
Summenformel	C ₁₆ H ₂₀ F ₆ N ₄ O ₆ S ₂	C ₁₄ H ₂₀ B ₂ F ₈ N ₄
Molmasse [g·mol ⁻¹]	542.48	417.96
Messtemperatur [K]	173(2)	120(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Gitterkonstanten [Å]/[°]	a = 8.2347(5) b = 11.5398(7) c = 13.0969(8) α = 112.658(6) β = 96.440(5) γ = 92.112(5)	a = 7.8764(8) b = 19.6961(19) c = 11.8536(11) β = 94.712(2)
Volumen [Å ³]	1136.90(12)	1832.7(3)
Z	2	4
Dichte berechnet [Mg·m ⁻³]	1.585	1.515
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.324	0.148
<i>F</i> (000)	556	856
Kristallgröße [mm]	0.43 x 0.11 x 0.10	0.42 x 0.39 x 0.25
θ -Bereich (°)	2.00 - 25.49	2.01 - 27.88
Zahl der gemessenen Reflexe	10016	16121
Zahl unabhängiger Reflexe	4183	4368
Absorptionskorrektur	semiempirisch	semiempirisch
Transmission (max./min.)	1.00000, 0.81089	0.9640, 0.9405
Reflexe/Restraints/Parameter	4182 / 0 / 319	4368 / 1 / 261
Anpassungsgüte für <i>F</i> ²	0.899	1.046
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0425	0.0509
w <i>R</i> ₂ (alle Messwerte)	0.1031	0.1402
Restelektronendichte (max./min.) [eÅ ⁻³]	0.760, -0.508	0.724, -0.409

¹¹ Die Kristallstruktur von **L_{HH}1b** wurde von J. Börner im Rahmen ihrer Dissertation erhalten.^[165]

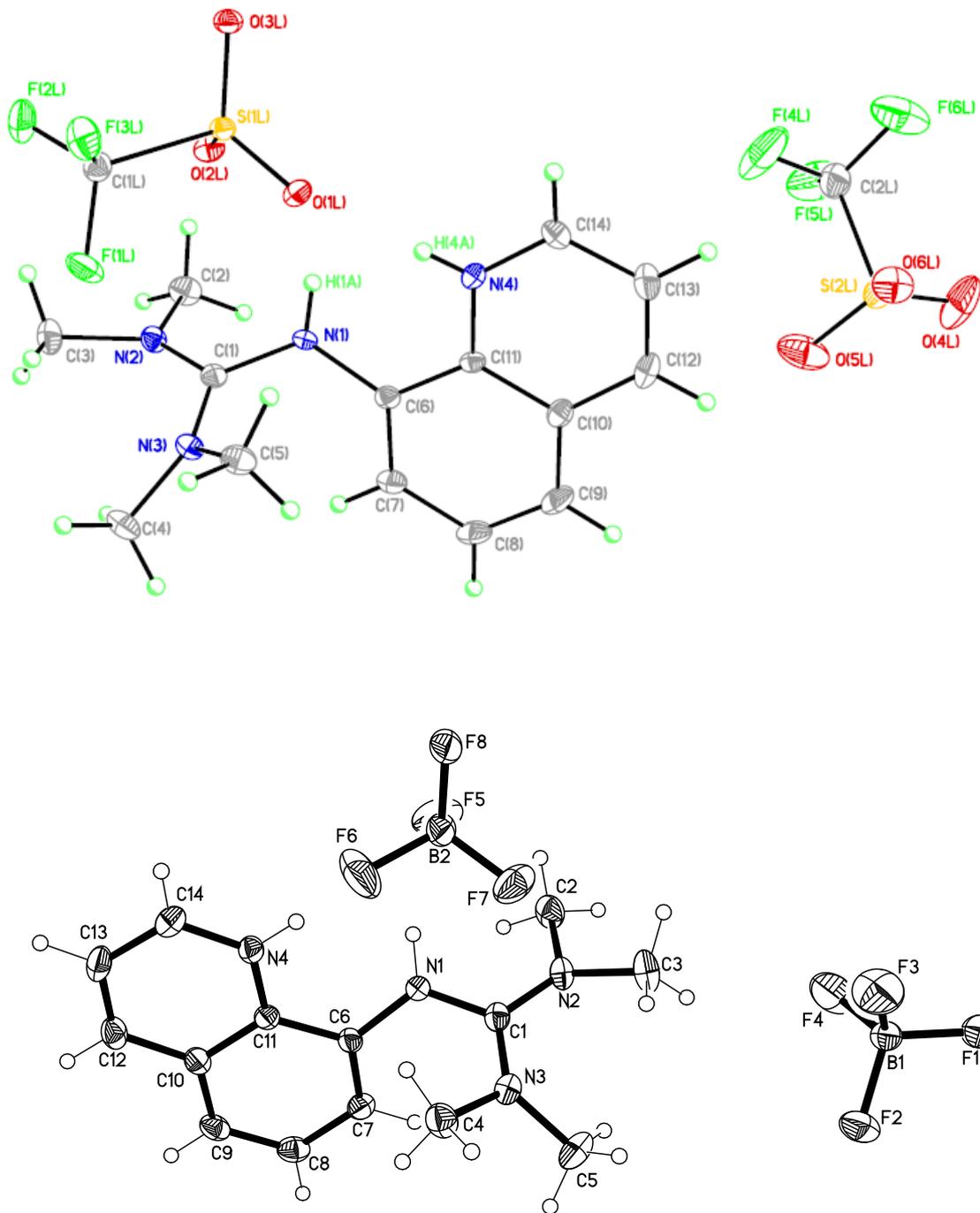


Abbildung A18: Molekülstrukturen von **L_{HH}1a** (oben) und **L_{HH}1b** (unten). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle A18: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **L_H26a** und **L_H26b**.

	L_H26a	L_H26b
Strukturidentifikationscode	0881	DOINV3E2 (W)
Summenformel	C ₃₀ H ₃₁ ClN ₄	C ₃₁ H ₃₁ F ₃ N ₄ O ₃ S
Molmasse [g·mol ⁻¹]	483.04	596.66
Messtemperatur [K]	173(2)	150(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.7107
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Gitterkonstanten [Å]/[°]	a = 11.2483(9) b = 8.5364(5) c = 28.0417(18) β = 103.025(6)	a = 18.5097(5) b = 15.2581(3) c = 21.5596(5) β = 94.131(2)
Volumen [Å ³]	2623.3(3)	6073.1(3)
Z	4	8
Dichte berechnet [Mg·m ⁻³]	1.223	1.305
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.171	0.163
<i>F</i> (000)	1024	2496
Kristallgröße [mm]	0.14 x 0.08 x 0.07	0.14 x 0.11 x 0.03
θ-Bereich (°)	2.10 - 25.50	3.01 - 29.52
Zahl der gemessenen Reflexe	10022	36985
Zahl unabhängiger Reflexe	4845	14467
Absorptionskorrektur	semiempirisch	semiempirisch
Transmission (max./min.)	1.00000, 0.83291	1.0000, 0.8263
Reflexe/Restraints/Parameter	4845 / 0 / 292	14467 / 0 / 765
Anpassungsgüte für <i>F</i> ²	0.817	0.931
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0418	0.0498
w <i>R</i> ₂ (alle Messwerte)	0.0842	0.1220
Restelektronendichte (max./min.) [eÅ ³]	0.229, -0.261	1.704*, -0.701

*Die Restelektronendichte (Q1) ist 1.02 Å von S2 entfernt, lokalisiert.

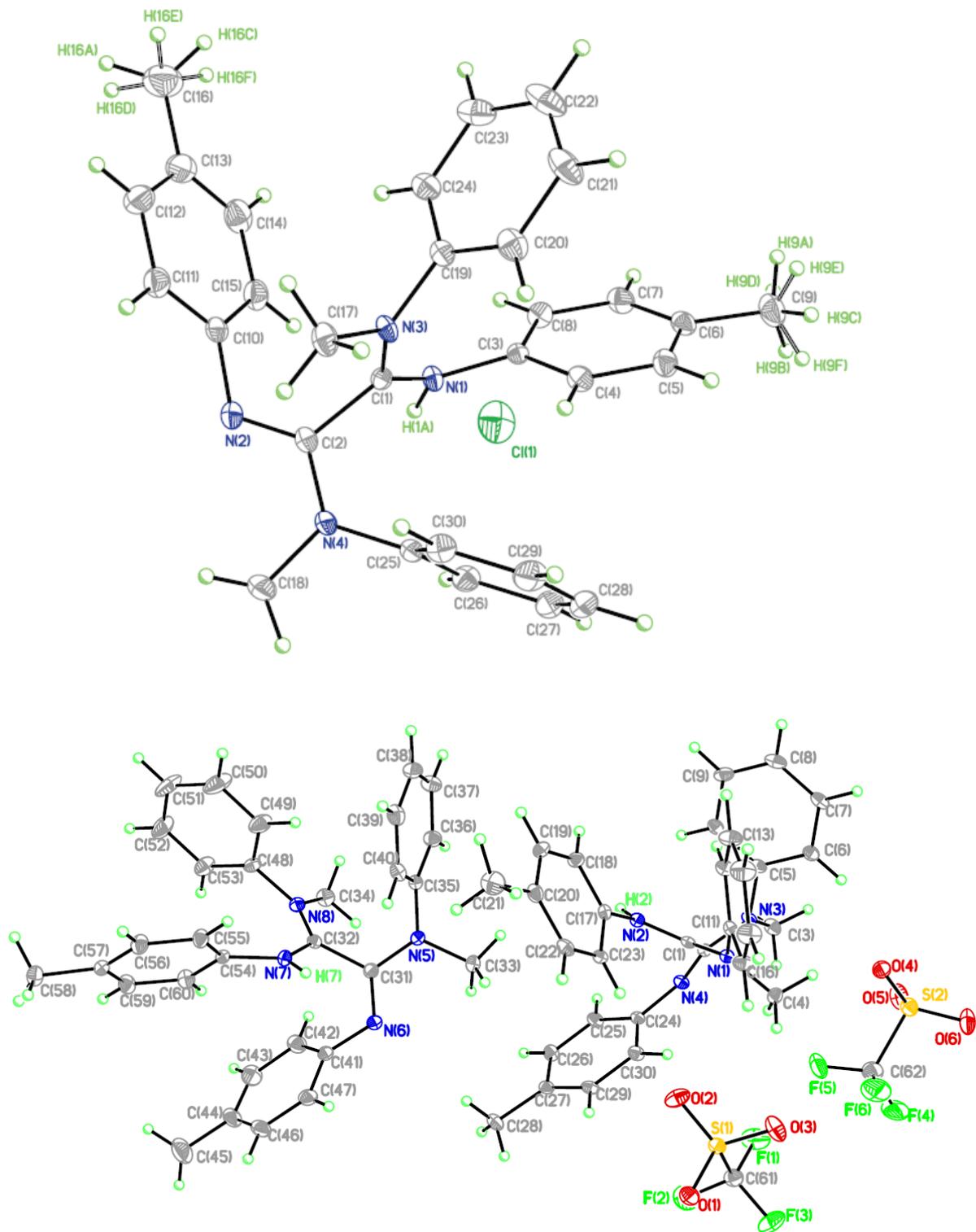


Abbildung A19: Molekülstrukturen von **L_H26a** (oben) und **L_H26b** (unten). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle A19: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **L_H34** und **L32***.

	L_H34	L32*
Strukturidentifikationscode	1332	0973
Summenformel	C ₁₆ H ₂₃ F ₃ N ₄ O ₃ S	C ₂₀ H ₂₀ N ₂ O
Molmasse [g·mol ⁻¹]	408.44	304.38
Messtemperatur [K]	173(2)	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
Gitterkonstanten [Å]/[°]	a = 12.5942(9) b = 10.5812(8) c = 15.1984(11)	a = 8.4305(4) b = 9.1701(5) c = 11.0690(6) α = 83.308(4) β = 85.235(4) γ = 70.094(3)
Volumen [Å ³]	1936.1(2)	798.26(7)
Z	4	2
Dichte berechnet [Mg·m ⁻³]	1.401	1.266
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.219	0.079
<i>F</i> (000)	856	324
Kristallgröße [mm]	0.24 x 0.22 x 0.04	0.29 x 0.15 x 0.09
θ -Bereich (°)	2.38 - 25.50	2.37 - 25.50
Zahl der gemessenen Reflexe	17840	12259
Zahl unabhängiger Reflexe	3605	2974
Absorptionskorrektur	semiempirisch	semiempirisch
Transmission (max./min.)	1.00000, 0.91319	1.00000, 0.85129
Reflexe/Restraints/Parameter	3605 / 0 / 256	2974 / 0 / 221
Anpassungsgüte für <i>F</i> ²	0.807	0.907
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0367	0.0431
w <i>R</i> ₂ (alle Messwerte)	0.0607	0.1128
Restelektronendichte (max./min.) [eÅ ⁻³]	0.240, -0.352	0.341, -0.291

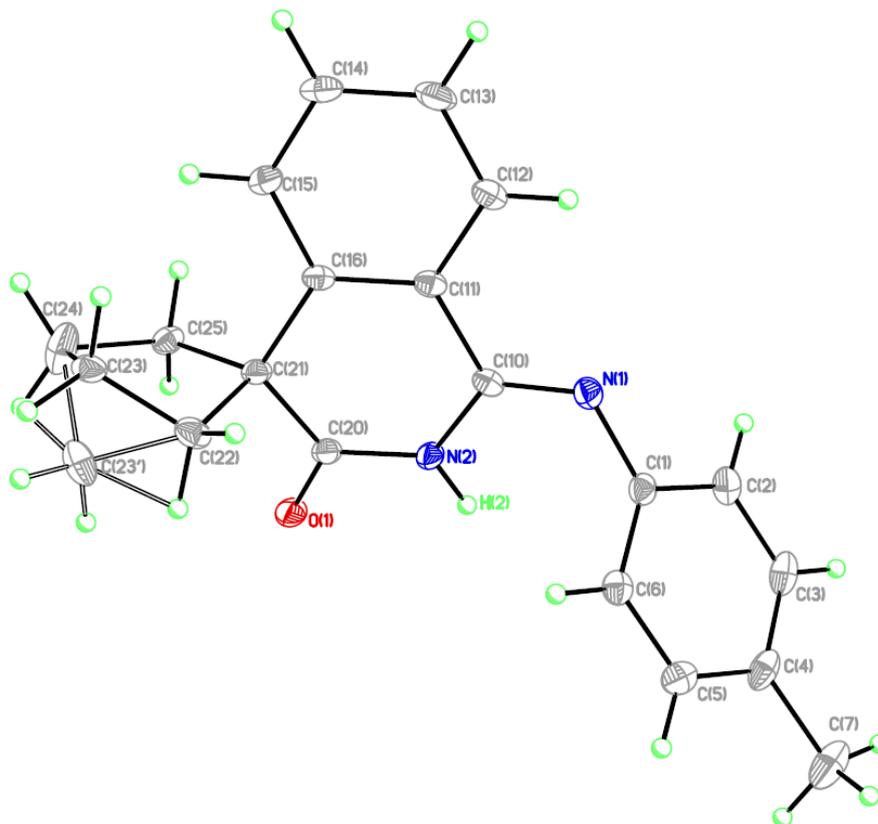
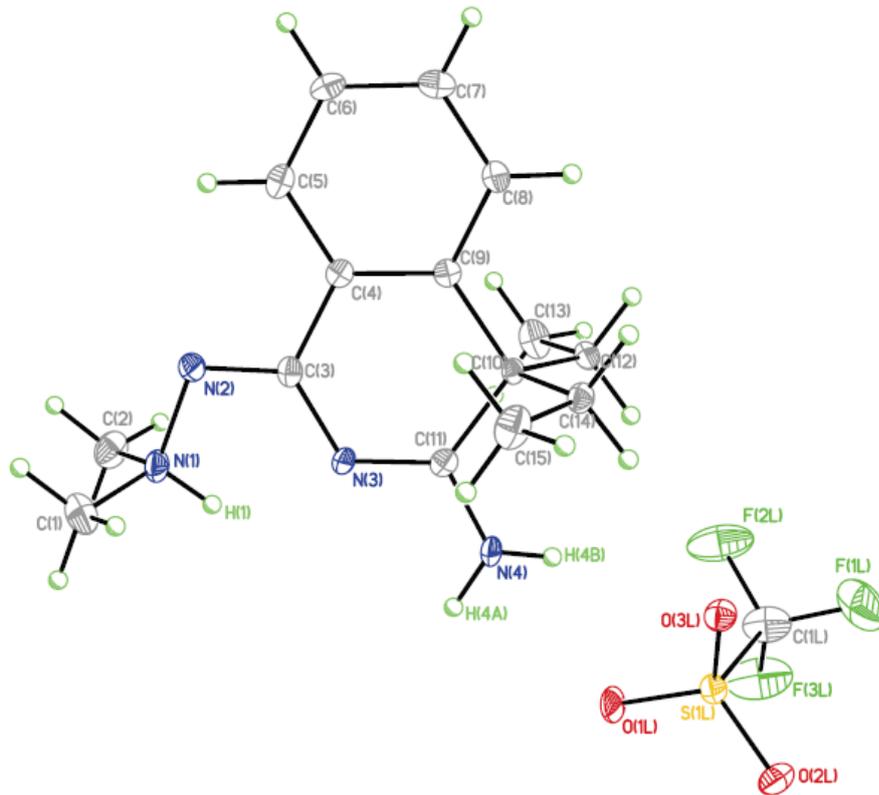


Abbildung A20: Molekülstrukturen von L_H34 (oben) und $L32^*$ (unten). Die Schwingungselipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Ligandenübersicht

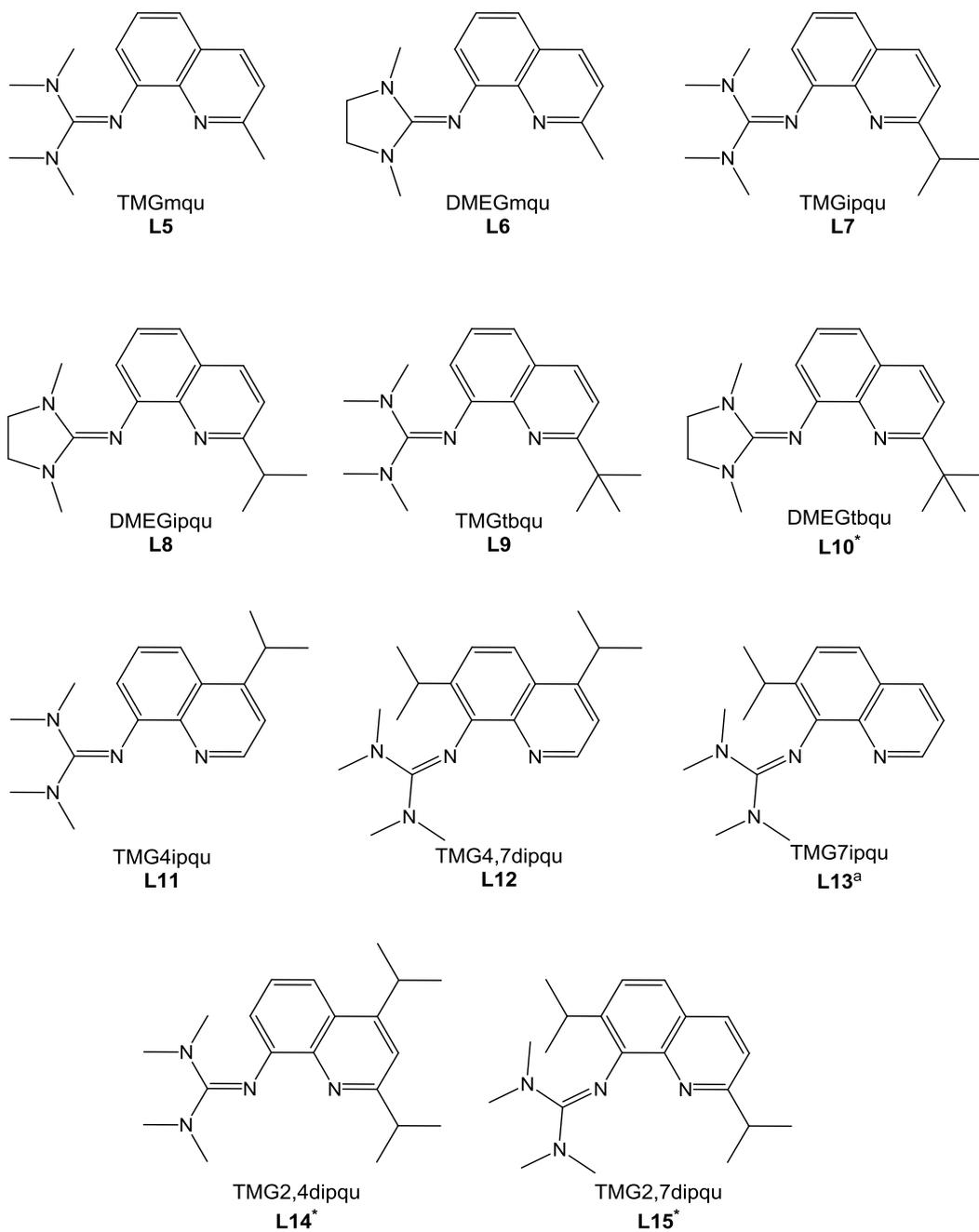


Abbildung A21: Übersicht über neue Guanidin-Liganden. Die mit * gekennzeichneten Liganden wurden nicht synthetisiert, sondern wurden lediglich in quantenchemischen Berechnungen verwendet. ^aDer Ligand **L13** wurde resynthetisiert. ^[228]

Komplexübersicht

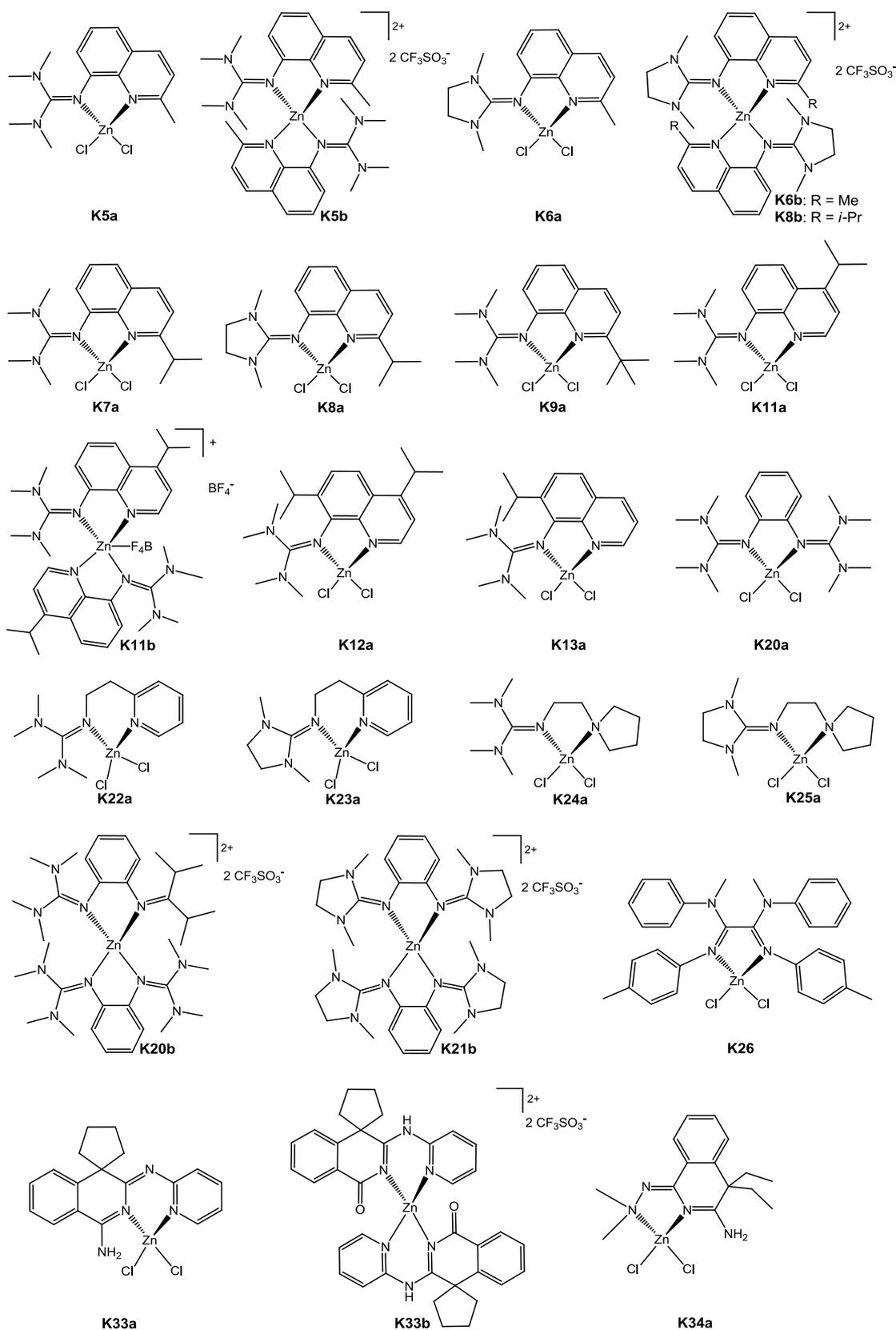


Abbildung A22: Übersicht über alle kristallographisch charakterisierten Zinkkomplexe.

Publikationsliste

- 1. Synergistic Empirical and Theoretical Study on the Stereoselective Mechanism for the Aluminum Salalen Complex Mediated Polymerization of *rac*-Lactide**
I. dos Santos Vieira, E. L. Whitelaw, M. D. Jones, S. Herres-Pawlis, *Chem. Eur. J.* **2013**, im Druck.
- 2. News from oxalic amidines: Protonation studies and activity in lactide polymerization**
I. dos Santos Vieira, C. Dietz, F. Mohr, R. Beckert, S. Herres-Pawlis, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 99.
- 3. Simple is best: diamine zinc complexes as unexpected catalysts in lactide polymerization**
P. K. Eckert, I. dos Santos Vieira, V. H. Gessner, J. Börner, C. Strohmann, S. Herres-Pawlis, *Polyhedron* **2013**, *49*, 151.
- 4. Workflow-enhanced conformational analysis of guanidine zinc complexes via a science gateway**
S. Herres-Pawlis, G. Birkenheuer, A. Brinkmann, S. Gesing, R. Grunzke, R. Jäkel, O. Kohlbacher, J. Krüger, I. dos Santos Vieira, *4th International Workshop on Science Gateways for Life Sciences*, **2012**.
- 5. Lactide Polymerisation with Complexes of Neutral N-Donors – New Strategies for Robust Catalysts**
I. dos Santos Vieira, S. Herres-Pawlis, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 765.
- 6. Structural Aspects of Copper-Mediated Atom Transfer Radical Polymerization with a Novel Tetradentate Bisguanidine Ligand**
O. Bienemann, A.-K. Froin, I. dos Santos Vieira, R. Wortmann, A. Hoffmann, S. Herres-Pawlis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 1683.
- 7. Novel Guanidine-Quinoline Hybrid Ligands and the Application of their Zinc Complexes in Lactide Polymerisation**
I. dos Santos Vieira, S. Herres-Pawlis, *Z. Naturforsch. B* **2012**, *67b*, 320.
- 8. Synthesis and Application of new Guanidine Copper Complexes in Atom Transfer Radical Polymerisation**
O. Bienemann, R. Haase, A. Jesser, T. Beschnitt, A. Döring, D. Kuckling, I. dos Santos Vieira, U. Flörke, S. Herres-Pawlis, *Eur J. Inorg. Chem.* **2011**, 2367.

9. **Mechanism of the living lactide polymerisation mediated by robust zinc guanidine complexes**
J. Börner, **I. dos Santos Vieira**, A. Pawlis, A. Döring, D. Kuckling, S. Herres-Pawlis, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 4507.

10. **Zinc complexes with guanidine-pyridine hybrid ligands: Guanidine effect and catalytic activity**
J. Börner, **I. dos Santos Vieira**, M. D. Jones, A. Döring, D. Kuckling, U. Flörke, S. Herres-Pawlis, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 4441.

11. **Zinc complexes with mono- and polydentate behaving guanidine ligands and their application in lactide polymerization**
J. Börner, **I. dos Santos Vieira**, U. Flörke, A. Döring, D. Kuckling, S. Herres-Pawlis in *Renewable and Sustainable Polymers, American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry* (Eds.: G. F. Payne, P. B. Smith), Oxford University Press, Washington DC, **2011**, 169.

12. **Studies on the lactide polymerization initiated by DMEGqu-containing zinc complexes**
J. Börner, **I. dos Santos Vieira**, U. Flörke, A. Döring, D. Kuckling, S. Herres-Pawlis, *Polymer Preprints (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry)* **2010**, *51*, 743.

Konferenzbeiträge

2012

I. dos Santos Vieira, C. Dietz, F. Mohr, R. Beckert, S. Herres-Pawlis „Neues von den Oxalamidinen: Protonierungsstudien und Aktivität in der Lactidpolymerisation“ 16. Vortragstagung der Wöhler-Vereinigung 2012, Göttingen (Poster)

I. dos Santos Vieira, S. Herres-Pawlis „Aktivität und Stereoselektivität von Guanidin-Chinolin Zinkkomplexen in der Lactidpolymerisation: Wertvolle Alternative zu anionischen Ligand-Systemen“, Jahrestagung der GdCh-Fachgruppe Nachhaltige Chemie: Nachhaltigkeit in der chemischen Synthese 2012, Kaiserslautern (Poster)

S. Herres-Pawlis, G. Birkenheuer, A. Brinkmann, S. Gesing, R. Grunzke, R. Jäkel, O. Kohlbacher, J. Krüger, **I. dos Santos Vieira** “Workflow-enhanced conformational analysis of guanidine zinc complexes via a science gateway”, IWSG Life 2012, Amsterdam (Vortrag)

I. dos Santos Vieira, S. Herres-Pawlis “Zinc complexes based on guanidine-quinoline hybrid ligands: Valuable catalysts for the ring-opening polymerisation of lactide”, ChemCYS 2012, Blankenberge (Vortrag)

I. dos Santos Vieira, S. Herres-Pawlis „Zinkkomplexe auf Basis von Guanidin-Chinolin-Hybridliganden: Wertvolle Katalysatoren für die Ringöffnungspolymerisation von Lactid“, Koordinationschemiker-Treffen 2012, Dortmund (Vortrag)

I. dos Santos Vieira, S. Herres-Pawlis „Zinkkomplexe auf Basis von Guanidin-Chinolin-Hybridliganden: Wertvolle Katalysatoren für die Ringöffnungspolymerisation von Lactid“, 5. Tag der Chemie 2012, Dortmund (Vortrag, Poster)

2011

I. dos Santos Vieira, S. Herres-Pawlis “Stereoselective Polymerisation of Lactide mediated by Zinc Guanidine Complexes”, 2. Junges Chemie Symposium Ruhr 2011, Essen (Poster)

I. dos Santos Vieira, S. Herres-Pawlis “Zinc Guanidine Complexes as Stereoselective Initiators in the Ring Opening Polymerisation of *rac*-Lactide”, 5th Conference on Nitrogen Ligands 2012, Granada (Poster)

I. dos Santos Vieira, J. Börner, U. Flörke, S. Herres-Pawlis „Mechanismus der Polymerisation von Lactid mit Zink-Guanidin-Komplexen“, Koordinationschemiker-Treffen 2011, Stuttgart (Poster)

I. dos Santos Vieira, J. Börner, U. Flörke, S. Herres-Pawlis „Mechanismus der Polymerisation von Lactid mit Zink-Guanidin-Komplexen“, 4. Tag der Chemie 2011, Dortmund (Poster)

2010

I. dos Santos Vieira, J. Börner, U. Flörke, S. Herres-Pawlis “Studies on the Mechanism of the lactide polymerization with highly active zinc guanidine catalysts”, 6th German Conference on Chemoinformatics 2010, Goslar (Poster)

I. dos Santos Vieira, J. Börner, S. Herres-Pawlis „Aufklärung des Mechanismus der Lactidpolymerisation mit Zink-Guanidin-Komplexen“, 15. Vortragstagung der Wöhler-Vereinigung 2010, Freiburg (Poster)

I. dos Santos Vieira, J. Börner, U. Flörke, S. Herres-Pawlis “Mechanism of the lactide polymerization with highly active zinc-guanidine catalysts”, 1. Junges Chemie Symposium Ruhr 2010, Bochum (Vortrag, Poster)

I. dos Santos Vieira, J. Börner, U. Flörke, S. Herres-Pawlis „Wie katalysieren Zink-Guanidin-Komplexe die D,L-Lactidpolymerisation? – Experimentelle und theoretische Studien zum Mechanismus“, 3. Tag der Chemie 2010, Dortmund (Poster)