

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät

der

Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

vorgelegt von

Diplom-Chemikerin Monica Andrea Fuchs

aus Reutlingen

Tag der mündlichen Prüfung:

25. April 2014

**Anwendung von Komplexen mit
N₂O₂-Chelaten auf Cyanoacrylat- und
Malonat-Basis in der katalytischen
Synthese organischer Carbonate aus
Epoxiden und CO₂**

Gutachter:

Prof. Dr. E. Dinjus

Prof. Dr. L. H. Gade

Für meine Eltern

1. Danksagung

Ich danke meinem Betreuer Herrn Prof. Dr. Eckhard Dinjus für die interessante Themenstellung, die hervorragende Betreuung meiner Arbeit und das Vertrauen in mich.

Prof. Dr. Lutz Gade danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Dank gilt auch dem CO₂-Chef Dr. Tom Zevaco für die wertvolle Unterstützung bei meiner Arbeit und Hilfe bei unseren zahlreichen Publikationen.

Weiterhin danke ich der Helmholtz Research School „Energy-Related Catalysis“ und dem BMBF-Projekt „Dream Reactions - Stoffliche Nutzung von CO₂“ für die finanzielle Unterstützung meiner Arbeit.

Besonderer Dank gilt meine fleißigen Bienchen im Labor Christiane Altesleben, Simone Staudt und Tina Klinger. Ihre unermüdliche und eifrige Laborarbeit hat mein Leben und meine Forschung so viel leichter gemacht.

Meinen direkten Leidensgenossen Ruaa Ahmad und Ludger Lautenschütz danke ich für die Beaufsichtigung auch während abwegigster Arbeitszeiten und die bedingungslose Unterstützung. Ohne euch hätte ich es nicht geschafft. Gleiches gilt für meine „Ktler“.

Ich danke dem ganzen AK Döring von Herzen. Alle aktuellen und ehemaligen Mitglieder haben durch ihre Hilfsbereitschaft, den Zusammenhalt und die gute Laune gegen alle Widerstände eine wunderbare Arbeitsatmosphäre geschaffen. Danke für die schöne Zeit, die ich mit euch verbringen durfte.

Besonderer Dank gilt meinen eifrigen Korrekturlesern Brigitte Fuchs, Wolfram Fuchs, Wolfram Liebchen und Tom Zevaco.

Den hilfreichen Angestellten des IKFT und der OC-Masse im Heidelberg danke ich ebenfalls.

Zu guter Letzt möchte ich meiner Familie und meinen Freunden danken, die mich bei dieser Arbeit und während meines Studiums sowohl finanziell als auch emotional unterstützt haben und während der Fertigstellung des Werks weitestgehend auf mich verzichten mussten.

2. Abstract

The synthesis of commercially relevant organic carbonates from CO₂ can contribute to a sustainable utilization of this greenhouse gas. The catalytically controlled reaction with epoxides leads to the production of cyclic carbonates and aliphatic polycarbonates. In this work, we succeeded in finding innovative homogeneous catalysts for this task. The foundation was a very variable ligand system closely related to the salen compounds with an N₂O₂ framework, that was converted with the metals iron, zinc and aluminum to the corresponding metal complexes. The various combinations of ligand and metal yielded 66 different potential catalysts, of which some structures were investigated via x-ray structure analysis. High-pressure experiments were carried out to test the catalysts' performance, allowing some insights in the relationship between structure and catalytic activity. The conversions were documented by means of the test substrates propylene oxide and cyclohexene oxide. Additionally a wider range of epoxides has been tested in some promising cases.

One result is, that the control of the product spectrum via selection of the optimal epoxide-catalyst-combination is possible. The most active iron(III) catalyst was able to produce quantitative yields of propylene carbonate from propylene oxide without the addition of a cocatalyst. With the zinc catalysts the same result was possible, also under mild reaction conditions (40 °C, 2 bar CO₂, cocatalyst Bu₄NI). However, the aluminum catalysts were suitable for the quantitative conversion of cyclohexene oxide to fully alternating polycarbonates.

Another important finding is, that the contributing nucleophiles in the reaction have a decisive influence on the formation of the product, regardless if they came from the catalyst itself or from a cocatalyst. While the more nucleophile and according to the HSAB-concept softer iodide anion is more suitable for the synthesis of cyclic carbonates, the anions bromide and chloride are rather successful in the synthesis of polycarbonates.

By the analysis of the many catalytic test results and additional kinetic measurements via *in situ* FT-IR spectroscopy, it was possible to postulate mechanisms for the different new catalysts of this work.

3. Kurzzusammenfassung

Die Synthese kommerziell nutzbarer organischer Carbonate auf Basis von CO₂ leistet einen Beitrag dazu, dieses Treibhausgas einer nachhaltigen Anwendung zuzuführen. Die katalytisch kontrollierte Reaktion mit Epoxiden ermöglicht die Herstellung cyclischer Carbonate und aliphatischer Polycarbonate. Im Rahmen dieser Arbeit gelang es, innovative Homogenkatalysatoren für diese Aufgabe zu finden. Als Basis fungierte ein sehr variables, den (salen)-Verbindungen ähnliches, Ligandensystem mit einem N₂O₂-Gerüst, welches mit den Metallen Eisen, Zink und Aluminium in die entsprechenden Metallkomplexe überführt wurde. Die mannigfaltigen Kombinationen zwischen Ligand und Metall ergab insgesamt 66 unterschiedliche potentielle Katalysatoren, deren Struktur zum Teil durch Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden konnte. Die Prüfung der Katalysatoraktivität erfolgte in Hochdruckexperimenten, deren Ergebnisse Aufschluss über die Zusammenhänge zwischen Struktur und katalytischer Aktivität lieferten. Die Umsetzung wurde anhand der Testsubstrate Propylenoxid und Cyclohexenoxid dokumentiert. Zusätzlich wurde mit einigen vielversprechenden Katalysatoren eine breitere Palette an Epoxiden getestet.

Als Resultat zeigte sich, dass mit der Wahl der optimalen Epoxid-Katalysator-Kombination die gezielte Steuerung der Produktpalette möglich ist. Der aktivste Eisen(III)-Komplex setzte ohne die Zugabe eines Cokatalysators quantitativ Propylenoxid zu Propylencarbonat um. Mit den Zinkkomplexen war selbiges unter milden Reaktionsbedingungen möglich (40 °C, 2 bar CO₂, Cokatalysator Bu₄NI). Die Aluminiumkatalysatoren hingegen eigneten sich für die quantitative Umsetzung von Cyclohexenoxid in vollständig alternierende Polycarbonate.

Eine weitere wichtige Erkenntnis ist, dass die an der Reaktion beteiligten Nukleophile einen entscheidenden Einfluss auf die Produktbildung haben, unabhängig davon ob sie vom Katalysator selbst oder einem Cokatalysator stammen. Das nukleophilere und gemäß dem HSAB-Konzept weichere Iodidanion ist eher für die Synthese cyclischer Carbonate geeignet, während die Anionen Bromid und Chlorid eher in der Polycarbonatsynthese erfolgreich sind.

Durch Auswertung der zahlreichen Katalyseexperimente und zusätzlicher kinetischer Messungen mittels *in situ* FT-IR-Spektroskopie gelang es, für die verschiedenen neuen Katalysatortypen in dieser Arbeit jeweils Mechanismuspostulate aufzustellen.

4. Wissenschaftliche Arbeiten

Im Zusammenhang mit der hier vorliegenden Arbeit sind folgende wissenschaftliche Arbeiten entstanden:

Konferenzbeiträge

A promising Iron-based Catalytic System for the Synthesis of Cyclic Carbonates from Carbon Dioxide and Epoxides, M. A. Fuchs, I. E. Held, T. A. Zevaco, M. Döring, 2011, 44. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker mit Jahrestreffen Reaktionstechnik, Weimar.

Synthesis of Cyclic Carbonates from Carbon Dioxide and Epoxides by Iron(III)-based Catalytic Systems, M. A. Fuchs, I. E. Held, T. Klinger, T. A. Zevaco, M. Döring, 2011, 11th International Conference on Carbon Dioxide Utilization, Dijon, Frankreich.

Iron-based Catalytic Systems for the Synthesis of Cyclic Carbonates from Carbon Dioxide and Epoxides, M. A. Fuchs, I. E. Held, T. Klinger, T. A. Zevaco, M. Döring, 2011, Heidelberg Forum of Molecular Catalysis 2011, Heidelberg.

Kinetic Studies of an Iron(III) / N₂O₂-Ligand System for the Catalytic Reaction of Epoxides with Carbon Dioxide, M. A. Fuchs, T. A. Zevaco, M. Döring, E. Dinjus, 2012, 45. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar.

Kinetic Studies of an Iron(III) / N₂O₂-Ligand System for the Catalytic Reaction of Epoxides with Carbon Dioxide, M. A. Fuchs, T. A. Zevaco, M. Döring, E. Dinjus, 2012, PhD-Symposium 2012, Karlsruhe.

The Conversion of CO₂ and Epoxides catalyzed by Metal-N₂O₂-complexes, M. A. Fuchs, C. Steigner, T. A. Zevaco, M. Döring, E. Dinjus, 2012, 15th International Congress on Catalysis 2012 (ICC), München.

Synthesis of Aliphatic Poly(ether-carbonates) from Epoxides and CO₂ utilizing Homogeneous Aluminium Catalysts, M. A. Fuchs, C. Altesleben, T. A. Zevaco, E. Dinjus, 2013, 46. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar.

Metal-N₂O₂-complexes as Homogeneous Catalysts in the Conversion of CO₂, M. A. Fuchs, C. Altesleben, T. A. Zevaco, E. Dinjus, 2013, 528. WE-Heraeus-Seminar on ENERGY-RELATED CATALYSIS, Bad Honnef.

Zinc-N₂O₂-Complexes as Catalysts for the Synthesis of Cyclic Carbonates from Epoxides and CO₂, M. A. Fuchs, C. Altesleben, S. Staudt, T. A. Zevaco, E. Dinjus, 2013, 12th International Conference on Carbon Dioxide Utilization, Alexandria (VA), USA.

Aliphatic polycarbonates through the "NMR-looking glass": Survey and Application to Poly(cyclohexene carbonate), T. A. Zevaco, C. Altesleben, M. A. Fuchs, E. Dinjus, 2013, 12th International Conference on Carbon Dioxide Utilization, Alexandria (VA), USA.

Publikationen

Synthesis of Cyclic Carbonates from Epoxides and Carbon Dioxide catalyzed by an Easy-to-handle Ionic Iron(III) Complex M. A. Fuchs, T. A. Zevaco, E. Ember, O. Walter, I. Held, E. Dinjus, M. Döring, *Dalton Trans.*, **2013**, 42, 5322-5329.

An Efficient Homogeneous Chloro-Aluminum-[N₂O₂] Catalyst in the Coupling of Epoxides with Carbon Dioxide. M. A. Fuchs, C. Altesleben, T. A. Zevaco, E. Dinjus, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**, 4541-4545.

A New Air-stable Zinc Complex based on a 1,2-Phenylene-diamino-2-cyanoacrylate Ligand as an Efficient Catalyst of the Epoxide-CO₂-Coupling M. A. Fuchs, S. Staudt, C. Altesleben, O. Walter, T. A. Zevaco, E. Dinjus, *Dalton Trans.*, **2014**, 43, 2344-2347.

Vorträge

Conversion of CO₂ with Epoxides Catalyzed by Metal-N₂O₂-Complexes, M. A. Fuchs, C. Altesleben, S. Staudt, T. A. Zevaco, E. Dinjus, 2013, 12th International Conference on Carbon Dioxide Utilization, Alexandria (VA), USA.

Inhaltsverzeichnis

1.	Danksagung	vii
2.	Abstract	viii
3.	Kurzzusammenfassung	ix
4.	Wissenschaftliche Arbeiten	x
	Inhaltsverzeichnis	xvi
	Abkürzungsverzeichnis	xix
	1. EINLEITUNG	1
	2. KENNTNISSTAND	5
2.1.	Kohlenstoffdioxid, Epoxide und organische Carbonate	5
2.1.1.	CO ₂	5
2.1.2.	Umsetzung von CO ₂ mit Epoxiden	9
2.1.3.	Mechanismus	15
2.2.	Katalysatoren für die Epoxid-CO ₂ -Umsetzung	26
2.2.1.	Die frühen Anfänge auf dem Gebiet der CO ₂ -Epoxid-Umsetzung .	26
2.2.2.	Heterogene <i>vs.</i> homogene Katalysatoren	27
2.2.3.	Zinkkatalysatoren	29
2.2.4.	Aluminiumkatalysatoren	36
2.2.5.	Eisenkatalysatoren	48
2.2.6.	Wichtige Katalysatoren mit anderen Metallzentren	52
2.3.	Das Ligandensystem und seine Metallkomplexe	61
2.3.1.	Die Liganden	61
2.3.2.	Eisenkomplexe	63
2.3.3.	Aluminiumkomplexe	63
2.3.4.	Kupferkomplexe	64

2.4.	μ -oxo-verbrückte Eisensysteme	65
3.	DISKUSSION und ERGEBNISSE	69
3.1.	Zielsetzung	69
3.2.	Die Liganden	71
3.3.	Die Eisenkomplexe	77
3.3.1.	Eisenkomplexe mit Stickstoff-Addukten	77
3.3.2.	μ -oxo-verbrückte Eisenkomplexe	84
3.4.	Die Zinkkomplexe	94
3.4.1.	Synthese der Zinkkomplexe	94
3.4.2.	Analytik zu den Zinkkomplexen	100
3.5.	Die Aluminiumkomplexe	119
3.5.1.	Synthese der Aluminiumverbindungen	119
3.5.2.	Charakterisierung der Aluminiumverbindungen	124
3.6.	Vergleich mit den (salphen)-Systemen	130
3.7.	Auswertung der Katalysetests	132
3.7.1.	Das Vorgehen bei den Autoklavenversuchen	132
3.7.2.	Analytik der Produkte der Katalysetests	135
3.8.	Testung der Eisenkatalysatoren	143
3.8.1.	Katalysetests der Eisen(II)-Komplexe	143
3.8.2.	Katalysetests der mit Iod oxidierten Eisen(III)-Komplexe	146
3.8.3.	Katalysetests der μ -oxo-verbrückten Eisen(III)-Komplexe	151
3.8.4.	Vergleich der Eisenkatalysatoren untereinander	155
3.9.	Testung der Zinkkatalysatoren	157
3.9.1.	Versuche mit Propylenoxid als Substrat	157
3.9.2.	Versuche mit anderen Epoxiden als Substrat	168
3.9.3.	Versuche mit Cyclohexenoxid als Substrat	168
3.10.	Testung der Aluminiumkatalysatoren	171
3.10.1.	Umsetzung von Propylenoxid mit Aluminium-Katalysatoren	171
3.10.2.	Umsetzung von Cyclohexenoxid mit Al-Katalysatoren mit Phenylen-Rückgrat	172
3.10.3.	Umsetzung von Cyclohexenoxid mit den anderen Al-Katalysatoren	179
3.10.4.	Postulate zum Mechanismus	181
3.11.	<i>in situ</i> FT-IR-Untersuchungen	184
3.11.1.	<i>In situ</i> FT-IR-Spektren	184

3.11.2. Kinetische Messungen für die Propylencarbonat-Bildung	186
3.11.3. Mechanismusvorschläge für die untersuchten Eisen- und Zinkkatalysatoren	193
4. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	197
5. EXPERIMENTELLER TEIL	203
5.1. Allgemeine Methoden	203
5.1.1. Synthesen und Substanzen	203
5.1.2. Analysemethoden	206
5.1.3. <i>in situ</i> FT-IR-Messungen	210
5.2. Synthese der Liganden	212
5.2.1. Allgemeine Synthesevorschriften für die Liganden	212
5.2.2. Die N ₂ O ₂ -Liganden mit zwei Cyanidresten	214
5.2.3. Die N ₂ O ₂ -Liganden mit zwei Esterresten	224
5.2.4. Die N ₂ O-Liganden	234
5.2.5. Die N ₂ O ₂ -Liganden mit CN- und COOEt-Resten	238
5.3. Synthese der Eisen-Komplexe	241
5.3.1. Allgemeine Synthesevorschriften für die Eisenkomplexe	241
5.3.2. Die Eisenkomplexe mit Stickstoff-Addukten	242
5.3.3. Die μ -oxo-verbrückten Eisen(III)komplexe	247
5.4. Synthese der Zink-Komplexe	254
5.4.1. Allgemeine Synthesevorschriften für die Zinkverbindungen	254
5.4.2. Experimentelle Daten der Zinkverbindungen	255
5.5. Synthese der Aluminium-Komplexe	272
5.5.1. Allgemeine Synthesevorschriften für die Aluminiumverbindungen	272
5.5.2. Experimentelle Daten der Aluminiumkomplexe	273
5.6. Durchführung der Autoklavenversuche	291
Literaturverzeichnis	295
Anhang	313
A. Strukturformelverzeichnis	313
B. Kristallographische Daten	316
C. Abschätzung der Rohausbeute der cyclischen Carbonate mit ¹ H-NMR	346

Abbildungsverzeichnis	353
Verzeichnis der Schemata	358
Tabellenverzeichnis	360

Abkürzungsverzeichnis

ΔG_f°	Freie Standardbildungsenthalpie
% CO ₃	Carbonatanteil im Polymer
°C	Grad Celsius
a	Jahr
Å	Angström
binap	Binaphthyldiamino
binol	1,1'-Bi-2-naphthol
CA	Complexing Agent
CCD	Ladungsgekoppeltes Bauteil (Charge-Coupled Device)
CCDC	Cambridge Crystallographic Database
CHC	Cyclohexencarbonat
CHO	Cyclohexenoxid
cm ⁻¹	Reziproke Zentimeter
CT	Charge-Transfer
d.h.	Das heißt
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DGEBA	Bisphenol-A-glycidylether
DMAP	4-(Dimethylamino)-pyridin
DMC	Doppelmetallcyanide
DMF	Dimethylformamid
DMG	Dimethylglyoximato
DMSO	Dimethylsulfoxid
DPE	Glycidylphenylether
DSC	Dynamischer Differenzkalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry)
E _a	Aktivierungsenergie
EDTA	N,N,N',N'-Ethylendiamintetraacetat ⁽⁴⁻⁾
eff	Effektiv
EO	Ethylenoxid
ε	Extinktionskoeffizient
eq	Äquivalent
ESI	Electronspray-Ionisation
ESPO	Epoxidiertes Sojabohnenöl

ESR	Elektronenspin-Resonanz
<i>et al.</i>	Und andere
FT	Fourier-Transformiert
<i>g</i>	Landé-Faktor
GPC	Gelpermeations-Chromatographie
h	Stunde
HEDTA	N-(2-Hydroxyethyl) ethylendiamintriessigsäure
HR	Hochauflösend
HSAB-Konzept	Pearson-Konzept (Hard and Soft Acids and Bases)
I_{rel}	Relative Intensität
ICP-OES	Atomemissionspektroskopie
IDT	Initial decomposition temperature
Inorg.	Inorganisch
IR	Infrarotspektroskopie
J	Joule
J	Kopplungskonstante
K	Kelvin
krit	Kritisch
MAD	Methylaluminium bis(-di-tert-butyl-4-methylphenoxid)
MCM-41	Mesoporöses Material (Mobil Composition of Matter No.41)
mCPBA	<i>m</i> -Chlorperbenzoesäure
MeCN	Acetonitril
MeIm	<i>N</i> -Methylimidazol
MHz	Megahertz
Mio.	Millionen
M_n	Zahlenmittel der Molmasse
mol	$6.02214129(27) \cdot 10^{23}$
MS	Massenspektroskopie
MTBD	7-Methyl-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en
NMR	Kernresonanzspektroskopie
Org.	Organisch
p	Druck
PC	Propylencarbonat
PCHC	Polycyclohexenoxid
PDI	Polydispersitätsindex
PEA	Polyethylenglykolbismethylacrylat
PEO	Polyethylenoxid
pm	Pikometer
PO	Propylenoxid
PPC	Polypropylencarbonat
ppm	Parts per million

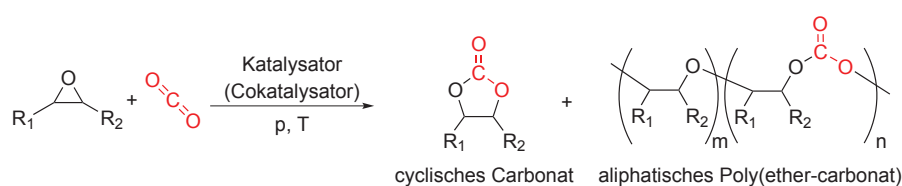
PPNCl	Bis(triphenylphosphin)iminiumchlorid
PPNX	Bis(triphenylphosphoranyliden)ammoniumhalogenid
PS	Polystyrol
REM-EDX	Rasterelektronenmikroskopie-Energiedispersive Röntgenspektroskopie
salen	1,2-Bis(salicylidenamino)ethan ⁽²⁻⁾
scCO ₂	Überkritisches CO ₂
SO	Styroloxid
T	Temperatur
t	Tonne
T	Tesla
TBAB	Tetrabutylammoniumbromid
TBD	1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en
TFPP	5,10,15,20-Tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrin
T _g	Glasübergangstemperatur
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
TMpyP	Meso-tetrakis (N-Methyl-4- pyridyl) porphyrinat ⁽²⁻⁾
TOF	Turnover Frequency
TON	Turnover Number
TPP	Tetraphenylporphyrin
TTMAPP	5,10,15,20-Tetrakis(4-trimethylammoniophenyl)porphyrin tetra(p-toluolsulfonat)
UV	Ultraviolett
Vgl	Vergleich
VIS	Sichtbares Licht
vs.	Versus
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
z.B.	Zum Beispiel
z.T.	Zum Teil

1. EINLEITUNG

Seit jeher ist die Menschheit zur Sicherung des Überlebens auf die Verbrennung kohlenstoffhaltiger Substanzen (zum Beispiel fossiler Energieträger) an Luft angewiesen, was zwangsläufig zur Freisetzung von Kohlenstoffdioxid führt. Unser Streben nach Wohlstand hat vor allem seit Beginn der industriellen Revolution die Konzentration von CO_2 in der Erdatmosphäre dramatisch wachsen lassen, mit der Folge, dass es zum wichtigsten anthropogenen Treibhausgas geworden ist. Wir sehen uns mit der Herausforderung konfrontiert, dass die CO_2 -Menge in der Luft zusammen mit anderen Treibhausgasen wie Methan sogar einen Wandel der Erdklimas hervorrufen könnte. Der allgemeine Handlungsbedarf wurde erkannt und so ist es heute eine der modernen „Dream Reactions“, kommerziell einträgliche Produkte aus CO_2 zu schaffen. Dabei ist nicht nur der Verbrauch des bereits bestehenden CO_2 im Fokus, auch das Schaffen nachhaltigerer Prozesse wird angestrebt, welche von vornherein weniger CO_2 entstehen lassen. Kohlenstoffdioxid hat dafür prinzipiell gute Voraussetzungen: es dient als C1-Baustein, ist toxisch unbedenklich und es stehen durch sein immenses Aufkommen praktisch unerschöpfliche Reserven zur Verfügung. Bereits heute dient CO_2 im superkritischen Zustand als wichtiges und vielversprechendes Lösungsmittel. Für die Umsetzung in chemischen Reaktionen wirkt sich allerdings die hohe thermodynamische Stabilität des CO_2 negativ auf die Vielseitigkeit des Einsatzes aus. Eine effiziente Umsetzung ohne harsche Reaktionsbedingungen ist nur durch den Einsatz energiereicher Reaktionspartner und aktiver Katalysatoren möglich. Bis heute sind nur wenige großtechnische Prozesse bekannt, die CO_2 einsetzen. Dazu gehören beispielsweise die Harnstoffsynthese, die Umsetzung zu Salicylsäure oder die Einbindung in anorganische Carbonate.

Ein weiterer vielversprechender Prozess ist die Umsetzung von CO_2 mit Epoxiden zu organischen Carbonaten (Schema 1.1). Diese wurden anfangs unter Einsatz des C1-Bausteins Phosgen hergestellt, einer hochgiftigen, in Anlagen hochgradig korrosiv wirkenden und umweltgefährdenden Substanz, deren Substitution erstrebenswert ist. Die

zugänglichen organischen Carbonate aus Epoxiden sind zum einen die cyclischen Carbonate und zum anderen die aliphatischen Polycarbonate. Beide sind kommerziell nutzbare Produkte mit vielen Anwendungsmöglichkeiten, die sich durch ihre Bioabbaubarkeit auszeichnen. Cyclische Carbonate kommen als hochsiedende Lösungsmittel oder als Elektrolyte in Akkus zum Einsatz. Die aliphatischen Polycarbonate können als eine Erweiterung des Produktspektrums der traditionell häufig eingesetzten Bisphenol A-basierenden aromatischen Polycarbonate gesehen oder als Fragmente in umweltfreundlicheren Polyurethanen verwendet werden.



Schema 1.1: Umsetzung von CO₂ mit Epoxiden

Die Geschichte der Umsetzung von CO₂ mit Epoxiden beginnt Ende der 60er Jahre des 20. Jahrhunderts. Inoue *et al.* gelang es erstmals, mit Hilfe von Diethylzink und Alkoholen eine erfolgreiche Copolymerisation von Epoxiden mit CO₂ durchzuführen. Die Reaktion lief unter den damals gewählten Bedingungen allerdings sehr langsam ab.

Bis heute haben viele fähige Chemiker ihr Wissen in die Weiterentwicklung der Katalysatoren eingebracht und vor allem in den letzten Jahren zeigte sich bei den Katalysatiker ein sprunghafter Anstieg des Interesses an der Entwicklung hochaktiver und selektiver Katalysatoren für die Umsetzung von CO₂ mit Epoxiden. Fraglos werden große Erwartungen an den Prozess gestellt.

Es wurden diverse homogene und heterogene Katalysatoren entwickelt, die zum Teil zu Patenten und sogar zur Kommerzialisierung der Produkte führten. Unter den homogenen Systemen nehmen vor allem die Metallkomplexe vom (salen)-Typ eine herausragende Stellung ein. Sie wurden mit vielen verschiedenen Metallkernen getestet und zeigen hervorragende Aktivitäten. Aber auch andere Systeme konnten sich als effektive Katalysatoren beweisen (z.B. Doppelmetallcyanid-Katalysatoren, β -Zink-Diiminate...).

Auch im Rahmen dieser Arbeit wurde versucht, neuartige, vielseitige Katalysatoren für die Umsetzung von Epoxiden mit CO₂ zu finden. Dabei wurde der Schwerpunkt auf homogene Katalysatoren, genauer metallorganische Komplexverbindungen gelegt, die die biokompatiblen Übergangsmetalle Zink und Eisen und das Hauptgruppenmetall

Aluminium enthalten. Während Eisenverbindungen noch recht neu auf dem Gebiet der Epoxid/CO₂-Katalyse sind, stellen Zink- und Aluminiumsysteme alte Bekannte dar.

2. KENNTNISSTAND

2.1. Kohlenstoffdioxid, Epoxide und organische Carbonate

2.1.1. CO₂

Kohlenstoffdioxid (kurz: CO₂) ist ein geruchloses, farbloses, nicht brennbares und ungiftiges Gas mit leicht saurem Geschmack.^[1] Das in Abbildung 1.1 gezeigte Phasendiagramm macht die besonderen Eigenschaften von CO₂ sichtbar. Der Tripelpunkt liegt bei 5.11 bar, was zur Folge hat, dass unter Atmosphärendruck bei keiner Temperatur eine flüssige Phase existieren kann. Daher sublimiert Trockeneis direkt, ohne in die Flüssigphase überzugehen. Eine weitere Besonderheit ist, dass überkritisches Kohlenstoffdioxid (engl.: supercritical CO₂, scCO₂) relativ leicht zu erzeugen ist, da der kritische Punkt bei $T_{krit} = 304.19 \text{ K} = 31 \text{ °C}$ und $p_{krit} = 0.739 \text{ MPa} = 73 \text{ bar}$ liegt (siehe Abbildung 1.1).^[2]

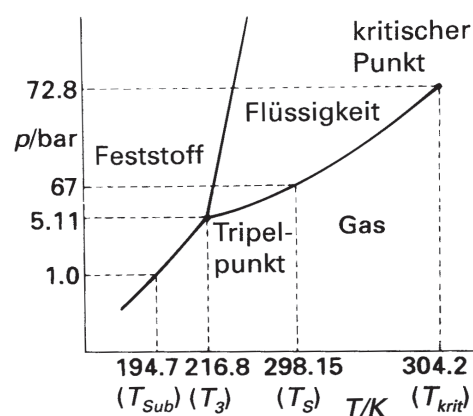


Abbildung 1.1.: Phasendiagramm von CO₂.^[2]

Überkritisches CO₂ weist erheblich differierende Eigenschaften im Vergleich zum Normalzustand auf. Es handelt sich um ein Fluid mit wesentlich höherer Dichte, das beispielsweise als vorteilhaftes Lösungsmittel dient, da es einerseits mit überschaubarem technischen Aufwand hergestellt werden und andererseits durch einfaches Abdampfen wieder entfernt werden kann.^[3]

Als Endprodukt praktisch jeden Verbrennungsprozesses (selbst der Atmung) ist CO₂ in unserer Atmosphäre omnipräsent und die massive Nutzung fossiler Energieträger durch den Menschen hat dazu geführt, dass, obwohl durch Photosynthese jährlich etwa 200 Gigatonnen Kohlenhydrate ((CH₂O)_n) aus CO₂ hergestellt werden, die Konzentration stetig wächst.^[4] Dies erregt Besorgnis, da CO₂ als wichtigstes anthropogenes Treibhausgas das Erdklima negativ zu beeinflussen droht.^[5] Die Entwicklung des Ausstoßes an CO₂ durch die Verbrennung fossiler Energieträger weltweit ist in Abbildung 1.2 zu sehen.^[6] Zum Vergleich ist die auf Hawaii aufgenommene Jahresdurchschnittskonzentration von CO₂ aufgetragen.^[7] Es zeigt sich, dass mit dem zunehmenden Ausstoß an CO₂ auch dessen Konzentration in der Atmosphäre ansteigt.

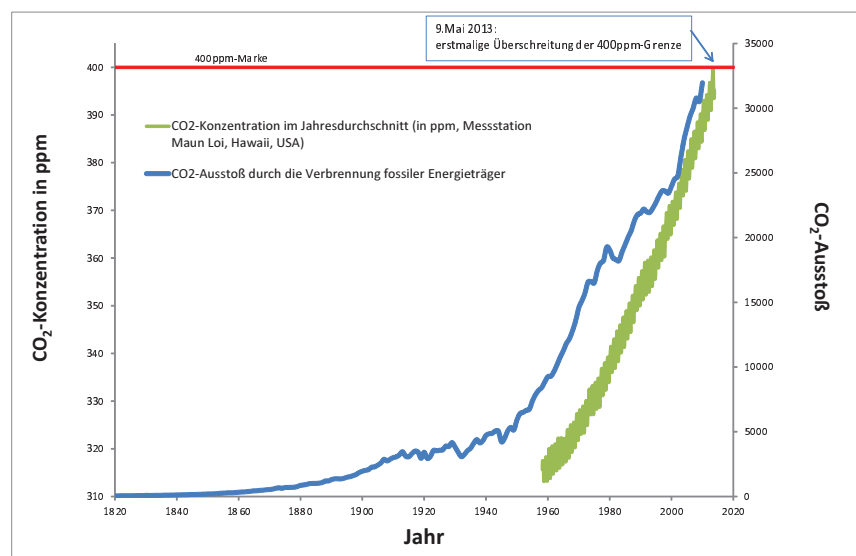


Abbildung 1.2.: CO₂-Ausstoß weltweit im Vergleich mit der CO₂-Konzentration auf Hawaii^{[6], [7]}

Eine Reduktion sowohl der verursachenden Prozesse als auch des bereits existierenden CO₂ scheint nötiger denn je. Zusammengefasst werden die gegenwärtigen Anstrengungen diesbezüglich unter dem Stichwort "Carbon Capture and Sequestration

(CCS) Technologies".^[8] Dabei wird, am besten am Ort der Entstehung, CO₂ aufgefangen und eingelagert, bis es einer weiteren Verwendung, beispielsweise einer chemischen Umsetzung zugeführt werden kann. CO₂ zeigt dafür als Edukt in Reaktionen optimale Eigenschaften, da es günstig ist und die Ressourcen auf der Erde praktisch unerschöpflich sind. Andererseits ist die thermodynamische Stabilität von CO₂ hinderlich ($\Delta G_f^o = -394.2 \text{ kJ/mol}$)^[1] und es sind extreme Bedingungen (hohe Temperaturen, UV-Licht oder elektrische Entladungen) nötig, um eine Umsetzung zu erreichen. Eine andere, wesentlich ökonomischere Möglichkeit ist die katalysierte Umsetzung mit hochenergetischen Reaktionspartnern. Allerdings ist dafür die Entwicklung hochaktiver und selektiver Katalysatoren von Nöten.

Produziert wird CO₂ beispielsweise bei der Produktion von Zement, aber auch bei der Ammoniak- und der Wasserstoff-Synthese fallen erhebliche Mengen davon an.^[1] Bei letzteren Prozessen befindet sich CO₂ im Gasmisch und kann durch absorbieren in Carbonat- oder Amin-Lösungen abgetrennt werden. Auch die Abgase von Fermentations- und Verbrennungsprozessen können zur CO₂-Gewinnung eingesetzt werden. Allerdings sind hier oft Schwefelverunreinigungen im Gas zu finden.

Die Verwendung von CO₂ erstreckt sich vom Einsatz als Kühlmittel (vor allem als Trockeneis) über die Nutzung in Feuerlöschern bis hin zur Anwendung in der Nahrungsmittelindustrie. In letzterer dient CO₂ zum Beispiel zum Entkoffeinieren von Kaffee (scCO₂) oder der Herstellung von kohlenensäurehaltigen Getränken.^[1] Daneben sind einige Reaktionen bekannt, die erfolgreich CO₂ einsetzen, davon auch einige im großindustriellen Rahmen. Die wichtigsten unter diesen sind die Produktion von Harnstoff (CO₂ mit Ammoniak ergibt Ammoniumcarbamate, die dehydrogeniert werden) und Methanol (Umsetzung von CO, CO₂ und H₂). Des Weiteren ist CO₂ ein Edukt für die Synthese von Salicylsäure und anorganischen Carbonaten.^[1] Eine Übersicht mit den wichtigsten Umsetzungsmöglichkeiten von CO₂ gibt Abbildung 1.3.

Tabelle 2.1 liefert mit Daten aus dem Jahr 2009 eine Übersicht zum industriellen Einsatz von CO₂.^[4] Trotz der relativ großen Mengen an eingebundenem CO₂ muss allerdings bedacht werden, dass der Anteil an industriell verbrauchtem CO₂ bei nur 0.5 % des anthropogenen produzierten liegt.^[12]

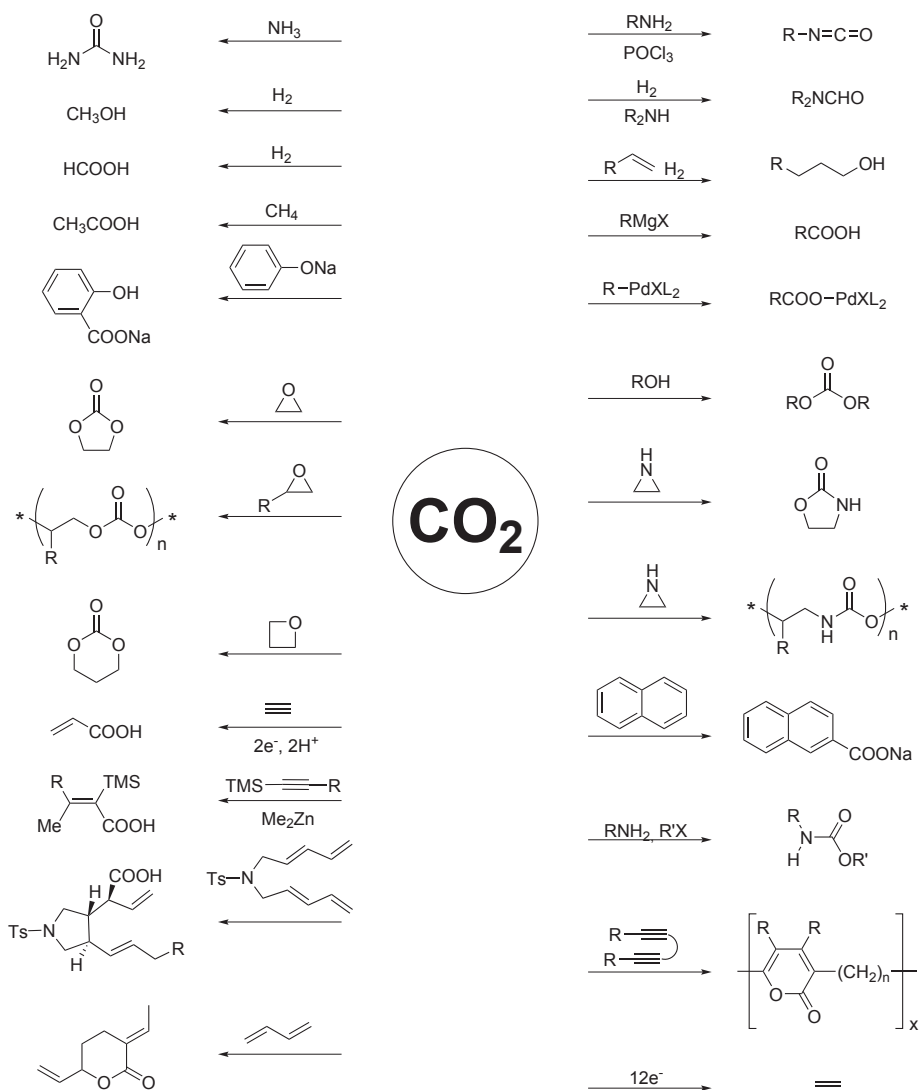


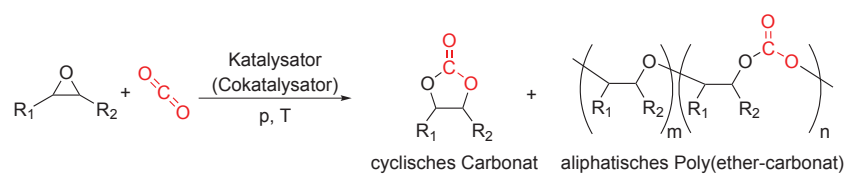
Abbildung 1.3.: Übersicht mit einigen Beispielen für Reaktionen, in denen CO_2 umgesetzt werden kann. ^{[9], [10], [11]}

Tabelle 2.1.: Jährliche industrielle Nutzung von CO₂ und die Schätzungen zu den Zukunftsaussichten ^[4]

chemisches Produkt oder Anwendung	Volumen in Mt/a	CO ₂ -Verwendung in Mt/a	Erwartungen für CO ₂ -Verwendung
Harnstoff	100	70	10 ² Mt
Methanol	40	14	Gt
Inorg. Carbonate	80	30	
Org. carbonate	2.6	0.2	10 ² Mt
Salicylsäure	0.06	0.02	10 ² kt
CO ₂ -Technologie	10	10	
Nahrungsmittel	8	8	

2.1.2. Umsetzung von CO₂ mit Epoxiden

Die Umsetzung von Epoxiden (auch Oxirane oder Oxacyclopropane genannt) mit Kohlenstoffdioxid zu organischen Carbonaten ist eines der Beispiele für eine chemische Verwendung des thermodynamisch stabilen CO₂. Mögliche direkte Produkte dieser (homogen oder heterogen) katalysierten, atomeffizienten Reaktion sind zum einen die cyclischen Carbonate und zum anderen die Polycarbonate (siehe Schema 2.1). Beide gelten als kommerziell erstrebenswerte Produkte. ^{[13],[14]} In den folgenden drei Unterkapiteln werden sowohl die Epoxide als auch die angestrebten organischen Carbonate im Einzelnen betrachtet.



Schema 2.1: Umsetzung von CO₂ mit Epoxiden

2.1.2.1. Epoxide

In der Umsetzung mit CO₂ sind die Epoxide hochaktive Reaktionspartner (Propylenoxid: $\Delta G_f^0 = 26.7 \text{ kJ/mol}$; Vgl CO₂: $\Delta G_f^0 = -394.2 \text{ kJ/mol}$), ^{[15],[1]} da ihr sauerstoffhaltiger Dreiring, anders als bei acyclischen Ethern, durch Polarität und Ringspannung begünstigt eine Reihe von Ringöffnungsreaktionen mit Nukleophilen eingehen

kann.^{[16],[17]} Wichtigste Verwendung der Epoxide ist ihr Einsatz in Epoxidharzen, hier ist das DGEBA (Diglycidylether von Bisphenol A) als typisches Beispiel zu nennen (siehe Abbildung 1.4).^[16]

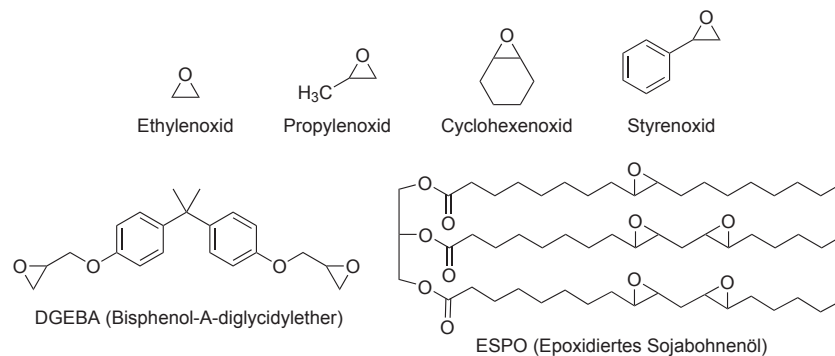


Abbildung 1.4.: Beispiele für einige wichtige Epoxide^{[17],[18]}

Die Herstellung von Epoxiden erfolgt über die Addition von Sauerstoff an Alkene. Dabei werden je nach Edukt und gewünschtem Epoxid verschiedene Verfahren eingesetzt. Das Oxidationsmittel kann entweder molekularer Sauerstoff (Produktion von Ethylenoxid an einem Silberkatalysator) oder chemisch gebunden sein (Persäuren wie *m*-Chlorperbenzoesäure (mCPBA), Wasserstoffperoxid oder Hydroperoxide).^[17] Wichtige Verfahren sind beispielsweise der industriell eingesetzte Halcon-Prozess oder die enantioselektive Sharpless-Epoxidierung.^{[19],[20],[21]} Der industriell wichtigste Vertreter ist das Ethylenoxid (EO). Für die Umsetzung mit CO₂ sind aber Propylenoxid (PO) und Cyclohexenoxid (CHO) die Standardtestsubstrate, auch wenn teilweise andere Epoxide wie Styrenoxid (SO) oder Epoxide, abgeleitet von natürlichen Quellen verwendet werden (siehe Abbildung 1.4). Von industriellem Interesse ist vor allem die Umsetzung von CO₂ mit Propylenoxid, da es heute in Anlagen mit Kapazitäten von 100 000 t/a günstig genug für eine kommerzielle Nutzbarkeit hergestellt werden kann. Die weltweite Produktion wurde für das Jahr 2011 auf 6.6 Mio. Tonnen geschätzt, wovon etwa 65 % in die Produktion von Poly(ether-polyolen) zur Herstellung von Polyurethanen gingen.^[22] Herstellungsverfahren sind dabei das Chlorhydrin-Verfahren oder die indirekte Oxidation. Die direkte Oxidation mit Sauerstoff konnte noch nicht großindustriell umgesetzt werden.^[15]

2.1.2.2. Cyclische Carbonate

Werden Epoxide mit CO_2 umgesetzt, sind die cyclischen, fünfgliedrigen Carbonate (1,3-Dioxolanone) das thermodynamische Produkt.^[23] Seit langem sind Verfahren zur Herstellung cyclischer Carbonate bekannt.^{[24], [25]} Frühestes Beispiel ist die Herstellung aus Ethylenglykol und Phosgen.^[26] Erstmals wurde 1943 ein Patent auf die Synthese eines cyclischen Carbonats aus Epoxiden mit CO_2 angemeldet.^[27] Dabei waren die simplen Katalysatoren (Natriumhydroxid auf Aktivkohle) wenig effektiv, nicht besonders selektiv und wiesen kurze Lebenszeiten auf.^[28] Quartäre Ammoniumsalze als Katalysatoren ermöglichten später zwar die quantitative Umsetzung, auch wenn bei hohen Temperaturen (150 – 175 °C), einem Überschuss an CO_2 und einem Druck von etwa 70-100 bar gearbeitet werden musste.^[29] Dafür läuft die Umsetzung der Epoxide und CO_2 ohne Nebenprodukte, das heißt vollständig atomeffizient ab. Es konnte sogar bereits 1958 von der Jefferson Chemical Company eine kontinuierliche Pilotanlage aufgebaut werden.^[28] Die hergestellten cyclischen Carbonate wurden dabei jeweils destillativ aufgearbeitet.

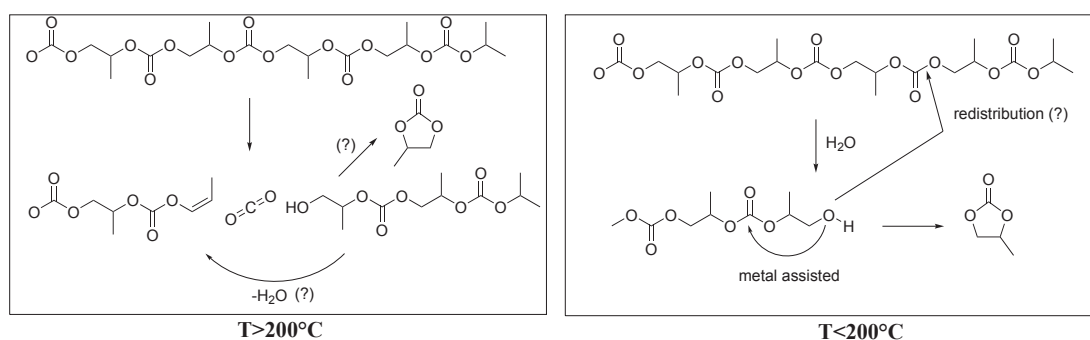
Besondere Vorzüge der cyclischen Carbonate sind ihre Bioabbaubarkeit und geringe Toxizität.^{[30], [31]} Ihr Anwendungsspektrum ist breit. Verwendung finden sie vor allem als hochsiedendes polares Lösungsmittel (Siedepunkt von Ethylencarbonat ist 247 °C, der von Propylencarbonat liegt bei 242 °C),^[32] zum Beispiel als Reinigungs- oder Entfettungsmittel,^{[33], [34]} in Abbeizmitteln^[35] und zur Herstellung von Polymerlösungen^{[36], [29]}. Ethylen- und Propylencarbonat wird erfolgreich als Elektrolyt in Lithium-Ionen-Akkus eingesetzt.^{[37], [38]} Des Weiteren sind die cyclischen Carbonate Reaktionsedukte für weitere Umsetzungen. Beispielsweise gehen sie mit Thiole, Ammoniak, Aminen, Carbonsäuren und Alkoholen bereitwillig Reaktionen ein.^[28] Ebenso können aus cyclischen Carbonaten durch weitere Umsetzung Dialkylcarbonate hergestellt werden, wodurch diese indirekt aus CO_2 zugänglich sind. Außerdem können cyclische Carbonate bei Temperaturen größer 100 °C durch Ringöffnungspolymerisationen in Polycarbonate umgewandelt werden, auch wenn die fünfgliedrigen cyclischen Carbonate die Umsetzung weniger leicht eingehen als beispielsweise analoge, sechsgliedrige Ringsysteme.^[14]

2.1.2.3. Polycarbonate

Die Copolymerisationsprodukte der Umsetzung von Epoxiden mit CO_2 sind die aliphatischen Polycarbonate. Im Idealfall ist jeweils abwechselnd ein Epoxid-Monomer an ein CO_2 -Monomer gebunden. Dann spricht man von einem vollständig alternierenden Copolymer. Bei der Synthese kann es aber auch dazu kommen, dass sich mehrere Epoxid-Einheiten direkt, ohne Einfügen einer CO_2 -Einheit, aneinander binden. Es entsteht eine Polymerkette mit Etherverknüpfungen (siehe Schema 2.1). Dies kann durch die Entwicklung passender Katalysatoren und die Wahl der Reaktionsbedingungen vermieden werden.

Die aliphatischen Polycarbonate aus der Copolymerisation von Epoxiden mit CO_2 gelten als Erweiterung zu den bereits breit eingesetzten aromatischen Polycarbonaten (Automobil- und Elektroindustrie, CDs und DVDs).^[39] Vergleicht man die Herstellungskosten, so wird schnell klar, warum die aromatischen Polycarbonate gegenwärtig weitaus breiteren Einsatz finden als die aliphatischen. Im Jahr 2009 gab Coates für letztere einen Preis von über 200 \$ pro Kilogramm an.^[40] Im Vergleich dazu bewegen sich die Preise für aromatische, Bisphenol A-basierte Polycarbonate bei wenigen Dollar. Trotzdem werden zunehmend Forschungsanstrengungen in die Entwicklung neuer Katalysatoren für die Synthese der vergleichsweise teuren Polycarbonate gesteckt. Sowohl Großunternehmen wie BAYER oder die SK Group als auch kleinere Startup Unternehmen wie Empower Materials und Novomer sind auf dem Polycarbonat-Markt aktiv. Dies ist vor allem auf die überragenden Eigenschaften der aliphatischen Polycarbonate aus Sicht der Umweltverträglichkeit zurück zu führen. Für aromatische Polycarbonate wird Bisphenol A, eine giftige Substanz eingesetzt. Erst wird Phenol mit Phosgen zu Diphenylcarbonat umgesetzt, das dann mit Bisphenol A zum aromatischen Polycarbonat wird.^{[41][42]} Die so produzierten Produkte auf Bisphenol A-Basis stehen im Verdacht, auch lange nach der Produktion noch ihr gesundheitsschädliches Edukt auszugasen.^[43] Weiterer Nachteil ist die durch die räumliche Unzugänglichkeit der Carbonatbindung in der Molekülstruktur hervorgerufene Persistenz der aromatischen Polycarbonate. Sie bewirkt, dass die aromatischen Polycarbonate, sobald sie in ihrer designierten Verwendung ausgedient haben, lange als Abfall in der Natur bestehen bleiben. Besonders augenscheinlich wird das Problem beim Blick auf die großen Mengen an stabilen Polymerpartikeln, die in die Weltmeere entlassen wurden und nun die dort lebende Flora

und Fauna bedrohen. Hier ist der entscheidende Vorteil der aliphatischen Polycarbonate zu sehen. Besonders ihr wichtigster Vertreter, das Polypropylencarbonat (PPC), kann unter relativ sanften Bedingungen biologisch abgebaut werden. Dabei sind die vorherrschenden Bedingungen von entscheidender Bedeutung, um eine Zersetzung hydrolytisch, enzymatisch, durch Verwitterung, Kompostierung, Elektronenstrahl oder katalysiert mit Lewis Säuren umzusetzen.^{[44][45]} Als mutmaßlichen Mechanismus für die Zersetzung am Beispiel von PPC gab Luinstra die beiden Reaktionswege in Schema 2.2 an.^[44] In beiden Fällen findet eine Zerlegung der Polymerketten statt, wobei die Bildung des cyclischen Carbonats möglich ist. Bei hohen Temperaturen kommt es zur Freisetzung von CO₂. Bei unter 200 °C ist die Anwesenheit von Wasser und für die Bildung des cyclischen Produkts Unterstützung durch ein Metallatom erforderlich. Außerdem sind die Endgruppen der Polymere und ihre Reinheit entscheidend.



Schema 2.2: Mechanismusvorschläge für die thermische Zersetzung^[44]

Die Eigenschaften der epoxid-basierten, aliphatischen Polycarbonate sind nur schwer umfassend zu beschreiben, da sie stark vom eingesetzten Epoxid und den Herstellungsbedingungen abhängen. Ein kurzkettiges Polypropylencarbonat mit hohem Etherverknüpfungsanteil kann wesentlich andere Eigenschaften aufweisen als ein sehr hochmolekulares Polypropylencarbonat mit rein alternierender Struktur. Tabelle 2.2 zeigt einige Kenngrößen für Polycarbonatproben, die von Gakh *et al.* zusammengetragen wurden.^[46] Da die als Grundlage dieser Ergebnisse dienenden Polycarbonate mit gleichem Katalysator bei gleichen Bedingungen hergestellt wurden, lassen sich einige wichtige Trends erkennen: Bei den aliphatischen Polycarbonaten handelt es sich, bis auf seltene Ausnahmen, um amorphe Polymere.^[47] Die Eigenschaften hängen direkt von der

Länge der Seitenketten, den intermolekularen, dipolaren Wechselwirkungen, dem Anteil an Kohlenwasserstoffen und der Starrheit des Polymer-Rückgrats ab. Die Glasübergangstemperatur T_g sinkt mit zunehmender Länge der Seitenketten und steigt mit zunehmender Starrheit der Hauptkette. Beispielsweise ist die T_g von Polyoctencarbonat die kleinste, da es die längste Seitenkette hat. Das Gerüst von Cyclohexenoxid ist sehr starr und bewirkt, dass Polycyclohexencarbonat die höchste unter den aufgenommenen Glasübergangstemperaturen hat. Auch bei der Zersetzungstemperatur IDT ist für Cyclohexenoxid aufgrund der Starrheit und des großen Anteils an Kohlenwasserstoffen ein hoher Wert im Vergleich zu den anderen Proben zu finden.

Tabelle 2.2.: Wichtige Kenngrößen für Beispiele der aliphatischen Polycarbonate ^[46]

aliphatische Polycarbonate	M_n g mol ⁻¹	PDI	T_g °C	IDT (in N ₂)
Polyethylencarbonat	-	-	8 - 12	232
Polypropylencarbonat	7540	3.83	22 - 30	238
Polypentencarbonat	7500	5.13	(-6) - (-1)	270
Polyhexencarbonat	9490	4.79	(-12) - (-7)	280
Polyoctencarbonat	10500	4.70	(-18) - (-12)	268
Polycyclohexencarbonat	7980	4.23	99 - 111	290
Terpolymer (CO ₂ , PO (20%), CHO (80%))	8680	5.27	93 - 100	276

Um ein bestimmtes Polymer kommerziell nutzbar machen zu können, müssen die Eigenschaften und der Herstellungspreis zur geplanten Anwendung passen. Die ungünstigen Eigenschaften der aliphatischen Polycarbonate haben bewirkt, dass sie trotz ihrer Vorteile im Bezug auf die Umweltfolgen nur wenige Marktnischen gefunden haben. Beispielsweise wirken sich der hohe Preis, die niedrige T_g (ungefähr bei Körpertemperatur, zu hoch für die Anwendung als Film, zu niedrig für die Anwendung als Behälter) und die leichte thermische Zersetzung schmälernd auf die Breite der Anwendungen aus. Auch das Polycyclohexencarbonat und Polystyrolcarbonat können trotz wesentlich

höherer T_g von etwa 115 °C und 80 °C nicht gegen die aromatischen, Bisphenol-A basierten Polycarbonate ankommen, deren T_g um weitere 35 °C höher liegt.^{[48], [49]} Bedingt kann diesen Hindernissen durch die Einbindung andere Monomere ins aliphatische Copolymer (mehr Etherverknüpfungen, Terpolymerisation mit zwei unterschiedlichen Epoxiden und CO₂), Blends beispielsweise mit Polylactiden oder dem Verbund mit Füllstoffen entgegen gewirkt werden.^[44]

Es lässt sich also sagen, dass das Potential der aliphatischen Polycarbonate in ihrer leichten Abbaubarkeit und der Abstimmbarkeit der Eigenschaften auf spezielle Anwendungen durch die Wandelbarkeit der chemischen Struktur liegt. Allerdings bleibt ihr Einsatz auf wenige Spezialanwendungen beschränkt, beispielsweise als Beigabe zu anderen Polymeren oder zu deren Beschichtung zur Verbesserung der Eigenschaften.^[50] Eine zusätzliche Einsatzmöglichkeit finden OH-terminierte Polycarbonate. Sie können als Monomere für umweltfreundlichere Polyurethane verwendet werden.^{[51], [52], [53], [54]} Im Bereich der medizinischen Anwendungen sind die aliphatischen Polycarbonate durch ihre Biokompatibilität für die Anwendung in Medizinprodukten oder Implantaten von Interesse.^{[46], [55]}

2.1.3. Mechanismus

Um ein besseres Verständnis der Abläufe bei der Umsetzung von Epoxiden mit CO₂ zu bekommen, soll im folgenden Kapitel ein Überblick zum aktuellen Wissensstand bezüglich der mechanistischen Details gegeben werden. Zunächst werden die Unterschiede bei den beiden Standardtestsubstraten Propylenoxid und Cyclohexenoxid genannt. Dann soll auf die Abläufe während der Katalyse, postulierte Mechanismen und beeinflussende Faktoren eingegangen werden.

2.1.3.1. Thermodynamische Betrachtungen zu Propylenoxid und Cyclohexenoxid

Allgemein sind die cyclischen Carbonate im Vergleich zu den Polycarbonaten durch ihre energetische Lage das thermodynamisch günstigere Produkt. Andererseits wird

für die Synthese der Polycarbonate eine niedrigere Aktivierungsenergie benötigt. Dabei ergeben sich durch die Bedingungen im Molekül zwischen den beiden Standardtestsubstraten Propylenoxid und Cyclohexenoxid erhebliche Unterschiede. Das entstehende Produktspektrum ist neben den Einflüssen des Katalysators auch von der Natur der Epoxide abhängig. Abbildung 1.5 zeigt die von Darensbourg *et al.* errechneten Aktivierungsenergien, die für die Bildung der jeweiligen Produkte nötig sind.^[56] Propylencarbonat liegt energetisch 54 kJ mol^{-1} niedriger als die Edukte. Bei Cyclohexenoxid sind es nur 34 kJ mol^{-1} . Des Weiteren muss für die Bildung der cyclischen Carbonate aus Propylenoxid eine deutlich geringere Barriere überwunden werden als für Cyclohexencarbonat (33 kJ mol^{-1} weniger), da hier ein wesentlich gespannteres System entsteht. Andererseits erfordert die Bildung des Copolymers ausgehend von PO eine um 21 kJ mol^{-1} höhere Aktivierungsenergie als ausgehend von CHO. Bei Cyclohexenoxid ist die Konkurrenz durch das entstehende cyclische Carbonat mit dem Polycarbonat also von geringerer Bedeutung als bei Propylenoxid.

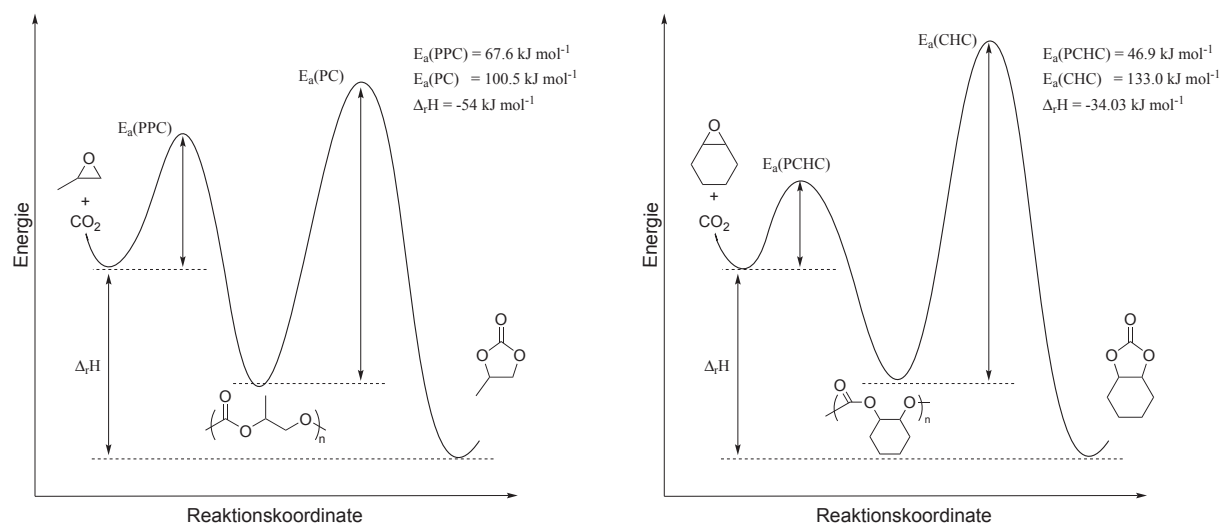


Abbildung 1.5.: Vergleich der Energiediagramme der Umsetzung von CO₂ mit Propylenoxid und Cyclohexenoxid^[56]

2.1.3.2. Mechanistische Betrachtungen

Die Umsetzung von Epoxiden mit CO₂ ist auf den Einsatz von Katalysatoren angewiesen. Um diese (weiter)entwickeln zu können, wurden mittels raffinierter Analysemethoden den genauen Abläufen während der Umsetzung auf den Grund gegangen. Dabei sind einige allgemeine Prinzipien erkennbar, die sich mit den im Folgenden aufgezählten Punkten zusammenfassen lassen.^[57]

Für die Bildung organischer Carbonate müssen zwei Moleküle, nämlich das Epoxid mit seinem gespannten Dreiring, und das CO₂ zu einem vereint werden. Für den Ablauf bei der Aktivierung bestehen drei mögliche Wege: Der erste Schritt kann die Aktivierung des Epoxids, des CO₂ oder beider Komponenten gleichzeitig sein. Während beim Epoxid ganz klar eine Koordination des Sauerstoffatoms angestrebt wird, gibt es für CO₂ zwei Möglichkeiten, da Kohlenstoffdioxid ein Molekül mit polaren Bindungen ist. Die negativ polarisierten Sauerstoffatome können durch elektrophile Komponenten angegriffen werden oder das positiv polarisierte Kohlenstoffatom durch Nukleophile. Der typische Katalysator muss dafür über zwei essentielle Einheiten verfügen, nämlich eine Lewis-Säure, die in Wechselwirkung mit dem Sauerstoff des Epoxids oder des CO₂ treten kann. Zum anderen muss eine Lewis-Base vorhanden sein, die als Nukleophil agieren kann. Beim Einsatz homogener metallorganischer Katalysatoren spielt das Metallzentrum die Rolle der Lewis-Säure. Die Lewis-Base ist meist ein Anion, das in Form eines Cokatalysators zur Reaktionsmischung kommt oder als Ligand bereits am Katalysatormoleküle gebunden ist. Ebenso kann auch das aus Katalysator und Epoxid gebildete Alkoxid diese Rolle einnehmen (Siehe Abbildung 1.6).

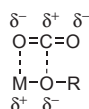
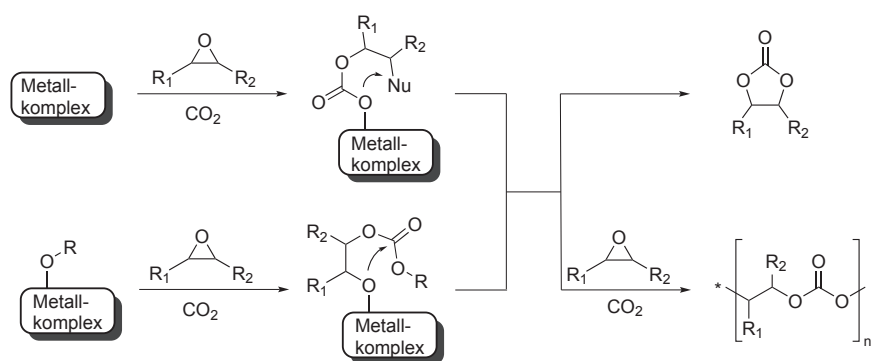


Abbildung 1.6.: Aktivierung von CO₂ durch eine Alkoxid-Spezies

Weiterhin gibt es einige grundsätzliche Schritte, die unabhängig vom Mechanismustyp gleich sind.^[57] Zum einen muss die Ringöffnung des Epoxids durch ein Nukleophil realisiert werden. Somit steht fest, dass das Nukleophil bei der Bildung von Polycarbonaten die Endgruppe am einen Ende der Polymerkette ist. Des Weiteren muss sich im Laufe der Reaktion stets eine Carbonatspezies bilden (siehe Schema 2.3). Diese kann entweder durch konsekutive Anlagerung weiterer Eduktmoleküle zur polymeren

Struktur verlängert werden. Dabei ist es auch möglich, dass zwei Epoxide direkt aneinander gereiht werden, ohne dass eine CO₂-Einheit dazwischen liegt, was zur Bildung von Etherverknüpfungen führt, oder die Carbonatspezies wird durch Ringschluss, dem sogenannten Backbiting, ins fünfgliedrige, cyclische Carbonat überführt.

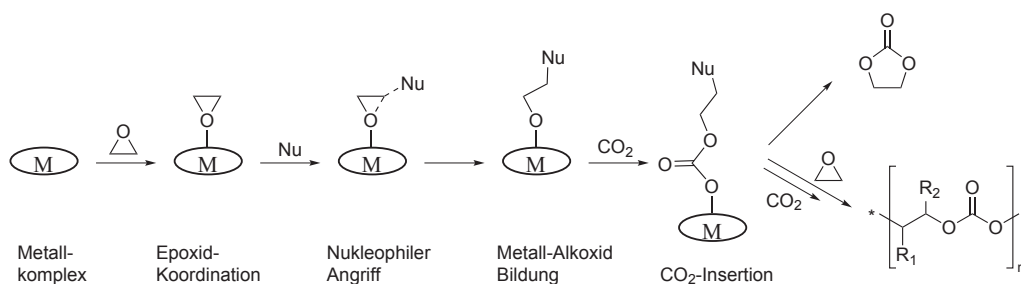


Schema 2.3: Mögliche Intermediate bei der Bildung organischer Carbonate^[57]

Pescarmona unterschied in seinem Review aus dem Jahr 2012 die bis dahin aus der Literatur bekannten verschiedenen Mechanismusvorschläge in drei verschiedene Typen, nämlich den monometallischen, den bimetalischen und den metallfreien Weg.^{[57], [58]} Da im Rahmen dieser Arbeit nur mit metallischen Katalysatoren gearbeitet wurde, soll nur auf die ersten beiden eingegangen werden.

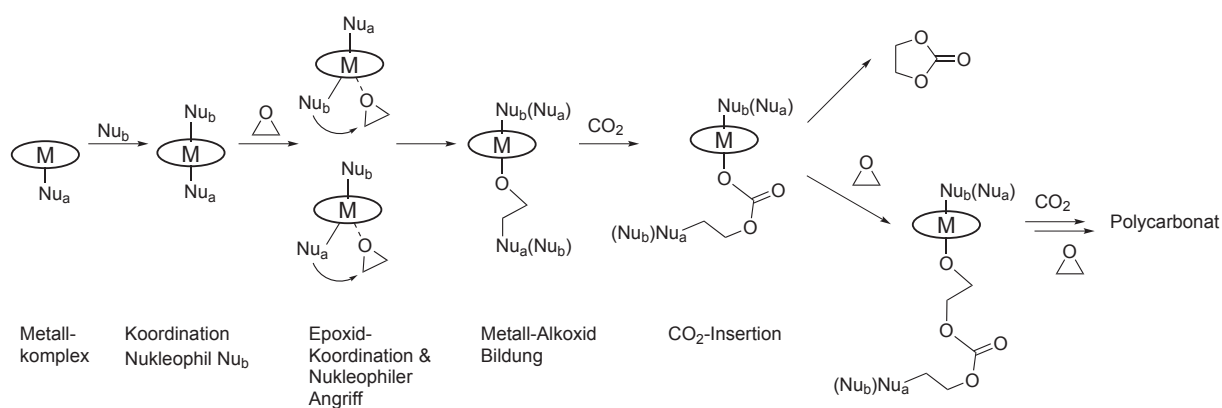
Ein Mechanismusvorschlag geht davon aus, dass nur ein Katalysatormolekül pro Umsetzung beteiligt ist. Hierbei gibt es zwei Varianten, nämlich dass pro Metallkomplex ein oder zwei Nukleophile beteiligt sind. Bei ihnen kann es sich um neutrale oder ionische Spezies handeln, auch wenn letztere sich in kinetischen Studien als wesentlich effektiver erwiesen haben.^[59] Ist nur ein Nukleophil (aus zugegebenem Cokatalysator stammend oder als Liganden als Teil des Metallkomplexes) beteiligt, so wird davon ausgegangen, dass das Epoxid erst mit dem Lewis-sauren Metallzentrum in Wechselwirkung tritt, anschließend zur Erleichterung der Ringöffnung des Epoxids vom Nukleophil angegriffen wird und dann eine Metall-Alkoxid-Spezies entsteht. In diese kann CO₂ insertieren, was zu der bereits erwähnten Carbonatvorstufe führt. Diese kann dann entweder zu cyclischem Carbonat oder Polycarbonat weiter umgesetzt werden (siehe Schema 2.4; Beispiele für einen solchen Ablauf finden sich z.B. bei^{[60], [61], [62]}).

Die zweite Variante ist der monometallische Mechanismus, in den zwei Nukleophile eingebunden sind (siehe Schema 2.5). Vorgeschlagen wurde dieser Mechanismus für



Schema 2.4: Monometallischer Mechanismus mit einem Nukleophil ^[57]

die Metall(salen)-Verbindungen, also für Metallkatalysatoren, deren Komplexstruktur in planarer Ebene um das Metallzentrum einen vierzähligen Liganden aufweist, während in axialer Lage ein ebenfalls als Ligand koordiniertes Nukleophil zu finden ist. Das andere Nukleophil wird als Cokatalysator zugegeben und koordiniert ebenfalls ans Metall, so dass ein hexakoordinierter Komplex entsteht. Dies führt zur Labilisierung der Bindungen zwischen Metallzentrum und Nukleophil, was die Koordination eines Epoxidmoleküls erleichtert. Wieder wird eine Metall-Alkoxid-Spezies gebildet, die sich durch CO_2 -Insertion in die Carbonatvorstufe umwandelt, die weiter zu den Produkten abreagiert. ^{[63], [64], [65], [66]} Bei diesem Mechanismusvorschlag geht man davon aus, dass das zweite, nach Carbonat-Bildung noch am Metallzentrum verbleibende Nukleophil die Koordination und Öffnung eines weiteren Epoxids begünstigt. Es wird also als bevorzugtes Produkt das Polycarbonat erwartet.

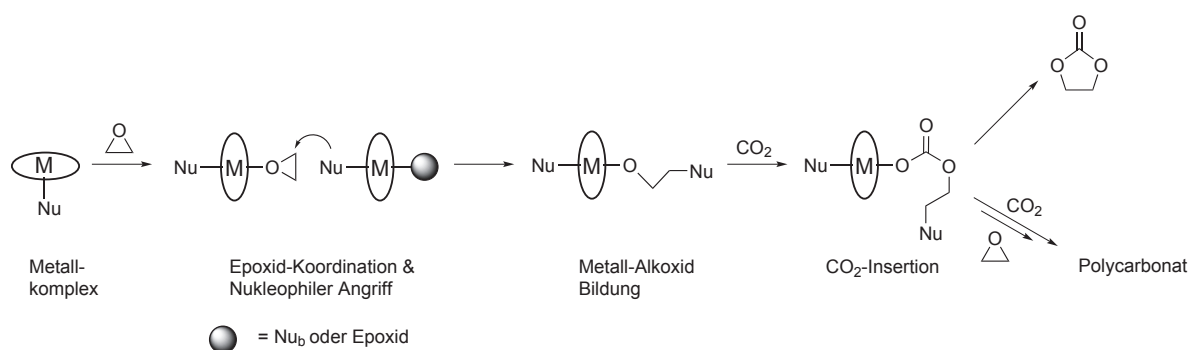


Schema 2.5: Monometallischer Mechanismus unter Einwirkung von zwei Nukleophilen ^[57]

Es wurden auch Mechanismen postuliert, die zwei Metallzentren einbinden. Unterschieden werden muss, ob es sich schlicht um zwei kollaborierende Komplexmoleküle

oder ein Katalysatormolekül mit zwei benachbarten Metallzentren handelt.

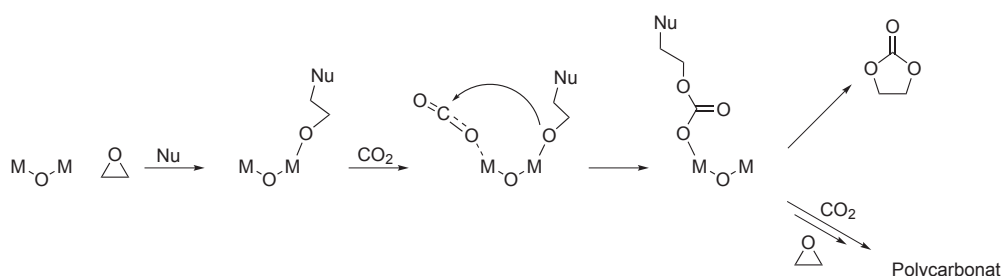
Wirken zwei separate Metallkomplexe zusammen, so ist dies aus kinetischen Messungen ersichtlich. Beim bimetallichen Mechanismus ist eine Abhängigkeit zweiter Ordnung vom Metall zu beobachten.^[67] Das zugehörige Mechanismuspostulat mit zwei Metallzentren wurde für Metall(salen)-Systeme aufgestellt (siehe Schema 2.6).^[68] Für den Ablauf wird angenommen, dass zuerst ein Epoxidmolekül an das eine Metallzentrum koordiniert. Dann bewirkt ein als Ligand ans andere Metallzentrum gebundenes Nukleophil durch seine Wechselwirkung mit dem Epoxidring dessen Öffnung und die Bildung der Alkoxidspezies. Diese wird analog zum monometallischen Mechanismus weiter durch CO₂-Insertion zur Carbonatvorstufe und schließlich zum Produkt umgesetzt.^{[68], [69], [70]} Es gibt auch Beobachtungen, wann der mono- und wann der bimetalliche Mechanismus greift. Letzterer wird angestrebt, wenn das Epoxid/Katalysator-Verhältnis niedrig ist oder wenn schwache Lewis-Basen als Cokatalysator zum Einsatz kommen. Die Wirkung der Lewis-Base ist dann nicht stark genug, um die Bindung zwischen dem Metallzentrum und dem daran gebundenen Nukleophil so zu labilisieren, dass die Ringöffnung am Epoxid möglich wird.^{[68], [71], [72]}



Schema 2.6: Bimetallicher Mechanismus mit zwei Metallkomplexen ^[57]

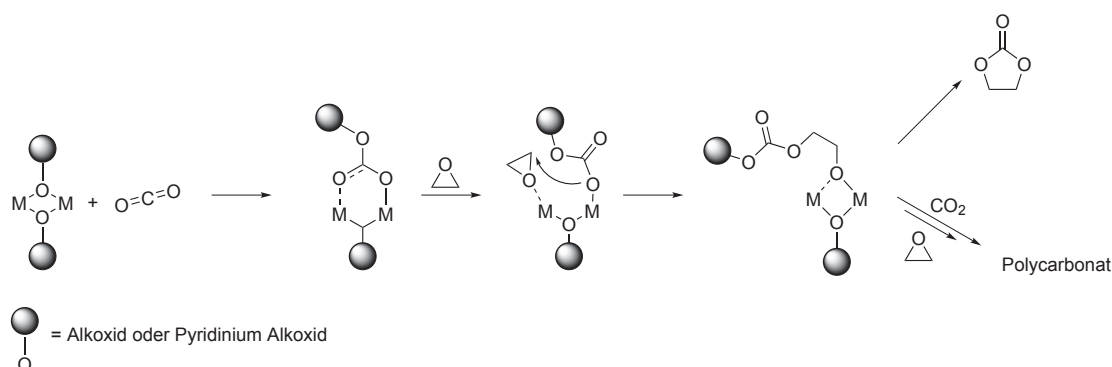
Die wichtigsten bimetallichen Katalysatoren sind zum einen die von North *et al.* ausgiebig untersuchten Aluminium(salene) mit zwei über eine Sauerstoffbrücke verbundenen Metallzentren und zum anderen die Zink- β -Diiminate mit doppelter Sauerstoffverbrückung zwischen den beiden Metallen (siehe Kapitel 2.2.3 und Kapitel 2.2.4).^{[73], [23]} Der Vorteil ist in beiden Fällen, dass eine intramolekulare Reaktion angestrebt werden kann. Diese ist entropisch begünstigt und durch eine hohe Konzentration der Reaktionspartner, herbeigeführt durch die Bindung in einem Molekül, laufen die Reaktionen für gewöhnlich schneller und gezielter ab.^[74]

Im Fall einer einfachen Verbrückung ist der Metallkomplex im Stande, beide Reaktionspartner, d.h. Epoxid und CO_2 gleichzeitig an den beiden Metallzentren zu aktivieren (siehe Schema 2.7). An einen ist also eine Carbonat-Spezies, an den anderen eine Alkoxidspezies gebunden. Letztere unternimmt einen nukleophilen Angriff auf das Kohlenstoffatom des aktivierten CO_2 . Für Aluminium- und Chrom(salen)-Verbindungen wurde der gegenteilige Angriff, also der der Carbonatspezies auf das Alkoxid mittels DFT-Rechnungen angenommen.^{[75], [76]} Anschließend kann durch einen weiteren Reaktionsschritt der Aufbau einer Polymerkette oder das Abgehen des cyclischen Produkts realisiert werden. Genauere mechanistische Betrachtungen zu dem von North *et al.* untersuchten System finden sich in Kapitel 2.2.4.2.^{[73], [77], [78]}



Schema 2.7: Bimetallischer Mechanismus bei Komplexen mit zwei Metallzentren mit gleichzeitiger Aktivierung von Epoxid und CO_2

Für die zweifach sauerstoffverbrückten Metallkomplexe wird ein Mechanismus vorgeschlagen, der sich stark von den anderen bereits erwähnten unterscheidet. Da von einer Alkoxid-Spezies (-OR) beim Katalysator ausgegangen wird, die der mit dem Epoxid gebildeten Alkoxidspezies analog ist, kann die Insertion des CO_2 als ersten Schritt erfolgen. Die vorhergehende Aktivierung des Epoxidrings muss nicht zwingend zuerst stattfinden (siehe Schema 2.8). Es entsteht eine zweizählige Carbonatspezies. Das Epoxidmolekül wird an das eine Metallzentrum koordiniert und schiebt sich nach seiner Öffnung zwischen Carbonat und Metallzentrum. Es entsteht die aus den anderen Mechanismen bekannte Carbonatvorstufe, die, wie erwähnt, weiter zum Polycarbonat oder cyclischen Carbonat umgesetzt wird. Dieser Mechanismus wurde für die bimetallichen Zink- β -Diiminate vorgeschlagen. Details dazu finden sich in Kapitel 2.2.3. Im Fall dieses Ablaufs ist laut Studien die bevorzugte Bildung von Polycarbonaten gegenüber cyclischen Carbonaten zu erwarten. Grund dafür ist, dass das jeweilige für den Aufbau einer Polymerkette als Nächstes benötigte Monomer bereits am Katalysator koordiniert vorliegt.^[23]



Schema 2.8: Bimetallischer Mechanismus für Komplexe mit zwei Metallzentren und einer OR-Abgangsgruppe

2.1.3.3. Weitere wichtige Einflüsse der Katalysatoren bei der Umsetzung von Epoxiden mit CO_2

Zu den beeinflussenden Faktoren für die Reaktionsgeschwindigkeit und die entstehenden Produkte in der Epoxid- CO_2 -Umsetzung gehören die Natur des Liganden und des Metallzentrums, die Einflüsse durch den gewählten Cokatalysator, die Substrate und die Reaktionsbedingungen.^[57]

Das Metallzentrum sollte die Bedingung erfüllen, dass die Bindung zu den Sauerstoffatomen der Carbonat- oder Alkoxidspezies eine mittlere Stärke aufweist.^[70] Ist sie zu stark, wird das Intermediat unreaktiv für einen weiteren Reaktionsschritt zum angestrebten organischen Carbonat. Ist sie zu schwach, werden die Intermediate zu leicht durch Nukleophile oder Lösungsmittelmoleküle angegriffen, was bestenfalls die Bildung von cyclischen Carbonaten fördert und schlimmstenfalls zu einer Inaktivität des Katalysators führt.^[75] Ein gutes Beispiel dafür sind hexakoordinierte Aluminiumkatalysatoren, bei denen die Bindung des Al-Zentrums zur Carbonatspezies bei Propylenoxid so geschwächt ist, dass nur die cyclischen Carbonate entstehen. Die Geometrie um das Metallzentrum ist also entscheidend. Eine (verzerrt) oktaedrische Struktur ist dabei in den meisten Fällen für die Bildung von Polycarbonaten vorzuziehen.^[79]

Auch bei den Liganden sind viele Faktoren in Betracht zu ziehen, die sich direkt auf die Umsetzung des Epoxids mit CO_2 auswirken.^[57] Zum einen ist entscheidend, ob es sich um stark oder schwach gebundene Liganden handelt. Letztere können im Gegensatz zu ersteren im Katalysemechanismus eine aktive Rolle einnehmen. Die direkten Auswirkungen der Liganden-Substituenten auf das Metallzentrum sind ebenfalls von

entscheidender Bedeutung. Sind beispielsweise elektronenziehende Substituenten am Ligand vorhanden, wird die Elektronendichte am Metallzentrum verringert und dessen Lewis-Acidität wächst. Wird durch elektronenschiebende Substituenten die Elektronendichte am Metall erhöht, schwächt das gleichzeitig die Metall-Sauerstoffbindung, was eine Dissoziation der Carbonatspezies und eine Bevorzugung der Bildung cyclischer Carbonate fördert. Handelt es sich um ein starres Ligandengerüst, kann auch dies einen Einfluss auf das Metallzentrum haben. Es soll die Lewis-Acidität, wie zum Beispiel im Fall der Zink(salphene), erhöhen.^{[80] [62], [81], [82]}

Des Weiteren sind die sterischen Effekte der Substituenten entscheidend. Bei den Zink- β -Diiminaten beispielsweise wirkt sich der sterische Anspruch der Substituenten darauf aus, ob es sich um monomere oder dimere Strukturen handelt.^[23] Am Liganden können durch ausgeklügelte Synthesewege auch funktionelle Gruppen gebunden sein, die die Zugabe eines Cokatalysators unnötig machen, weil dieser bereits am Ligandengerüst gebunden ist. Für die Cobalt- und Aluminium(salen)-Verbindungen wurde das beispielsweise realisiert.^{[83], [84], [85], [86]}

Ebenso interessant wie die Chelatliganden sind auch die dazu meist axial, eher schwächer gebundenen Liganden, die anionischer oder neutraler Natur sein können. Sie können entweder direkt an der Ringöffnung des Epoxids beteiligt sein oder durch ihre Bindung zum Metallzentrum die Bindung zu einem *trans*-ständigen Nukleophil so schwächen, dass dieses dissoziiert und Platz für ein koordinierendes Epoxid macht (siehe Kapitel 2.1.3.2). Handelt es sich bei den Liganden in axialer Position um eine gute Abgangsgruppe und ist an der Ringöffnung des Epoxids beteiligt, ist die Bildung von cyclische Carbonaten bevorzugt, da sie sich bei dessen Ringschluss leicht verdrängen lässt. Andersherum sind schlechte Abgangsgruppen förderlich für eine Polycarbonat-Bildung.^{[87], [88], [89], [90]}

Letzteres gilt auch für die zugegebenen Cokatalysatoren. Deren Anion kann ebenso entweder selbst zur Ringöffnung beitragen oder nur durch Koordination an Metall dessen Elektronendichte so verlagern, dass die Substrate leichter koordiniert werden. Auch wirkt sich deren Fähigkeit als Abgangsgruppe auf das entstehende Produkt aus. Für den Fall, dass im Katalysator keine als Lewis-Basen tauglichen Gruppen vorhanden sind, ist die Zugabe eines Cokatalysators essentiell für die Umsetzung von Epoxiden mit CO₂.^[62] Als Cokatalysatoren kommen anionische oder neutrale Verbindungen in Betracht. Abbildung 1.7 zeigt die wichtigsten Beispiele für Cokatalysatoren aus der Literatur.^[72] Handelt es sich um ionische Cokatalysatoren, so kann auch das Kation

einen Einfluss auf die Katalyse haben.^[91] Je sperriger es ist, desto nukleophiler sind die Eigenschaften des Anions. Weiterhin ist das Verhältnis von Katalysator und Cokatalysator entscheidend. In vielen Beispielen zeigt sich, dass ein Überschuss des Nukleophils zum Metallzentrum zu einer vermehrten Bildung des cyclischen Carbonats führt.^[72]

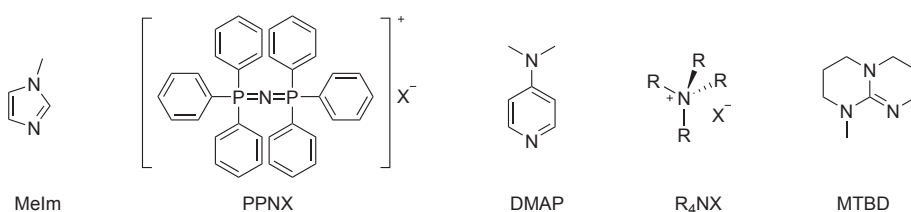


Abbildung 1.7.: Beispiele für die wichtigsten Cokatalysatoren

Auch die Wahl des Epoxids hat Einfluss auf die entstehenden Produkte. Zunächst ist festzuhalten, dass sterisch gehinderte Epoxide langsamer reagieren, was mit der Hinderung des nukleophilen Angriffs auf den Epoxidring und die Ringöffnung zu tun hat.^[62]

Des Weiteren ist bei den beiden Epoxiden Propylenoxid und Cyclohexenoxid die sterische Spannung entscheidend. Während Cyclohexenoxid durch die bei der Bildung der cyclischen Carbonate entstehende Ringspannung eher die Bildung von Polycarbonaten anstrebt, ist bei der Copolymerisation zu Polypropylencarbonat oftmals die Bildung des cyclischen Nebenprodukts zu beobachten.^[56]

Zuletzt sind noch die gewählten Reaktionsbedingungen entscheidend für die Menge und Auswahl an Produkten. Für eine wirkungsvolle, homogene Katalyse ist wichtig, dass Katalysator, Cokatalysator, Epoxid und CO₂ in Lösung sind. Die Zugabe von CO₂ zur Reaktionsmischung kann deren Eigenschaften derart verändern, dass teilweise ein Ausfallen des Katalysators herbeigeführt wird (dies wurde zum Beispiel bei dem in dieser Arbeit untersuchten Eisenkatalysator in Hochdruck-NMR-Röhrchen beobachtet).^[92] Wird ein Lösungsmittel zugegeben, kann dieses durch den gestiegenen Grad der Verdünnung die Reaktionsgeschwindigkeit vermindern. Auch zu große Mengen CO₂ können zur Verdünnung der Lösung beitragen und negativen Einfluss haben. Sind Wasser oder Alkohole in der Reaktionsmischung vorhanden kann es Kettenübertragungsreaktionen kommen, was die Länge der entstehenden Polymerketten drastisch einschränkt.^[93] Die Erhöhung des CO₂-Drucks kann bis zu einem gewissen Punkt zur Verbesserung der Reaktionsgeschwindigkeit führen. So wird durch großen CO₂-Überschuss der Mechanismus des Backbitings unterdrückt (beispielsweise beobachtet bei den Chrom(salenen)^[94]). DFT-Studien von Rieger und Luinstra zeigten, dass

bei niedrigen CO₂-Drücken dessen Insertion an einem Metallzentrum der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist.^[75] Weiterhin entscheidend ist die Reaktionstemperatur. Da cyclische Carbonate das thermodynamische Produkt sind und eine höhere Aktivierungsenergie benötigen als die Polycarbonate, bewirkt eine Temperaturerhöhung oftmals die Bevorzugung des cyclischen Produkts. Bei niedrigeren Temperaturen schreitet die Reaktion langsamer voran, was die kinetische Kontrolle der Reaktion und damit die Bildung von Polycarbonaten erlaubt.^{[95], [96]}

2.2. Katalysatoren für die Epoxid-CO₂-Umsetzung

2.2.1. Die frühen Anfänge auf dem Gebiet der CO₂-Epoxid-Umsetzung

Wege für die Synthese cyclischer Carbonate aus Epoxiden und CO₂ sind bereits seit Langem bekannt. Kapitel 2.1.2.2 gab dazu bereits einen Überblick. Der Grundstein für die katalysierte Copolymerisation von Epoxiden mit Kohlenstoffdioxid wurde im Jahr 1969 in der Gruppe von S. Inoue gelegt. Sie machten die bahnbrechende Entdeckung, dass ein Gemisch aus Diethylzink (ZnEt₂) und Wasser als Katalysator für die Umsetzung von Propenoxid (PO) mit Kohlenstoffdioxid zum alternierenden Copolymer führen kann.^{[97][98]} Inspiriert von dieser Entdeckung folgten weitere Versuchsreihen mit diesem simplen System, bestehend aus Diethylzink und einer Hydroxy-Komponente. Nachdem sich die Mischung mit dem einfachsten denkbaren Alkohol Methanol als inaktiv erwies, wurden andere Protonenquellen wie Resorcinol, Dicarbonsäuren und primäre Amine getestet.^{[99],[100],[101][102]} Es handelte sich um heterogene Katalysatoren, deren Reaktionsgeschwindigkeit sehr gering war, so dass die Reaktionen für mindestens 40 h liefen. Kuran *et al.* führten diese Arbeiten dann fort, indem sie zu dreiwertigen Phenolen, z.B. Pyrogallolen übergingen.^{[103],[104]} Schließlich wurde von Hattori noch ein heterogenes System aus Zinkoxid mit Glutarsäure entdeckt, das ein wirkungsvoller Katalysator für die Synthese von Polycarbonaten war.^[105]

Die Gruppe um Inoue war schließlich auch die erste, die 1978 einen wohldefinierten Single-Site Katalysator für die Copolymerisation einsetzte.^{[106],[107],[108]} Ihr Aluminium-Tetraphenylporphyrin wurde zusammen mit einem Cokatalysator eingesetzt (Triphenylphosphin oder quartäre, organische Salze) und die Reaktionszeiten waren mit 12-23 Tagen sehr lang. Kruper *et al.* stellten später mit einem äquivalenten Katalysator, allerdings mit Chromzentrum, cyclische Carbonate aus verschiedenen Epoxiden her.^[109] Mit Cyclohexenoxid als Substrat gelang auch dessen Copolymerisation mit CO₂.

In den folgenden Jahren wurde weiterhin nach diskreten Homogenkatalysatoren für

die Produktion von Polycarbonaten gesucht und eine ganze Reihe an Zinkverbindungen wurden als Katalysatoren identifiziert. Zunächst kam es zur Entdeckung der Zink-Phenoxidkatalysatoren, die auch geeignet für die Homopolymerisation von Epoxiden sind.^{[110], [111]} Allerdings war eines ihrer Nachteile, dass selbst bei hohen CO₂-Drücken noch ein erheblicher Anteil an Etherverknüpfungen im entstehenden Copolymer vorhanden war. Coates *et al.* beschäftigten sich schließlich mit den Zink- β -Diiminaten.^{[112], [113]} Diese wiesen eine höhere Katalysatoraktivität auf und die Möglichkeit, die Katalyse durch die Wahl der Substituenten an den Liganden zu beeinflussen.

2.2.2. Heterogene vs. homogene Katalysatoren

Wird eine katalytische Reaktion durchgeführt, so stellt sich zu Beginn immer die Frage, ob ein homogener oder ein heterogener Katalysator verwendet wird, d.h. ob dieser im Reaktionsmedium gelöst ist oder nicht. Beide Möglichkeiten haben sowohl Vor- wie auch Nachteile.

Bei homogenen Katalysatoren ist die mangelnde Recyclebarkeit der Katalysatoren das größte Manko. Trotzdem werden erhebliche Forschungsanstrengungen in deren Entwicklung gesteckt, vornehmlich wegen ihrer meist höheren Aktivität und da sie über wohldefinierte, aktive Zentren verfügen. Letztere erlauben die gezielte Modifikation zur Steuerung der entstehenden Reaktionsprodukte. Des Weiteren können die während der Reaktion ablaufenden Prozesse wesentlich leichter untersucht werden, was nicht nur für deren allgemeines Verständnis, sondern auch für die gezielte Verbesserung der Katalysatoren essentiell ist.

Die heterogene Katalyse ist das Zugpferd vieler industrieller Prozesse. Dies ist vor allem mit den für den Einsatz in großtechnischen Anlagen vorteilhaften Eigenschaften zu begründen. Die Katalysatoren sind leicht von den Produkten abzutrennen und meist auch stabiler. Viele bekannte Systeme zeichnen sich durch eine lange Lebensdauer aus, was sich unabhängig vom Herstellungspreis des Katalysators positiv auf den Endpreis des Produkts auswirkt. Allerdings sind die heterogenen Katalysatoren meist weniger aktiv, sodass eine effiziente Prozessführung harsche Reaktionsbedingungen benötigt. Außerdem finden die Reaktionen an der Oberfläche des Katalysators in einer Vielzahl von aktiven Zentren statt, was eine Steuerung schwierig macht. Polycarbonate beispielsweise,

die durch heterogene Katalyse entstehen, haben für gewöhnlich wesentlich höhere Polydispersitätsindices (PDIs), was bedeutet, dass Polymerketten unterschiedlichster Länge und nicht nur eines gewissen Bereichs an Kettenlängen vorliegen.^[23]

Für den Einsatz als Katalysator in der Synthese cyclischer Carbonate sind heterogene Katalysatoren geeigneter, da die Produkte strukturell simpler sind und daher auch weniger maßgeschneiderte Eigenschaften mitbringen müssen. Bei Heterogenkatalysatoren für die Synthese cyclischer Carbonate aus Epoxiden und CO₂ handelt es sich um Metalloxide (wie z.B. ZnO oder Zn-Si-oxid), Zeolithe und Smektite oder immobilisierte Katalysatoren wie organische Basen, metallorganische Komplexe oder ionische Flüssigkeiten.^[114] Letztere können zwar für einige Durchläufe wiedergewonnen werden, erreichen aber nicht die Lebenszeiten von solchen Katalysatoren, die ohne unterstützendes Medium auskommen. Außerdem ist die Aktivität durch Diffusionseffekte vermindert im Gegensatz zu den analogen, nicht immobilisierten Katalysatoren.^[115]

Auch für die Synthese von Polycarbonaten sind einige Heterogenkatalysatoren bekannt. Zum einen sind, wie für die cyclischen Carbonate, einige der Homogenkatalysatoren immobilisiert worden. Des Weiteren sind eine ganze Reihe von heterogenen Zinkverbindungen, bestehend aus einer Zink- und einer Protonenquelle (Starter), bekannt, die die Copolymerisation von Propylenoxid bewirken.^[23] Allerdings gilt für alle, dass ihre Aktivität weit hinter der der homogenen Katalysatoren zurückbleibt. Ebenso ist bei ihnen die aktive Katalysatorspezies unbekannt oder es liegen mehrere davon gleichzeitig vor, was eine Weiterentwicklung des Systems erschwert. Beispielsweise ist die 1:1-Kombination von Diethylzink mit Wasser, Resorcinol, Isophthalsäure, Hydroxybenzoesäure oder Phenethylamin aktiv. Ebenso sind Diethylzink mit Pyrogallolen im Verhältnis 2:1 verwendbar. Auch die Kombination von Zn(OH)₂ oder ZnO mit Glutarsäure kann als Katalysator eingesetzt werden. Dabei ergibt sich ein Zinkglutarat dessen Kristallstruktur von den Gruppen um Ree und Rieger mittels Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden konnte.^{[116][117]}

Eine weitere Gruppe von Heterogenkatalysatoren sind die Doppelmetallcyanid(DMC)-Katalysatoren. Sie haben die allgemeine Zusammensetzung $M^1_a(M^2(CN)_x)_b$ (a und b: 1, 2, 3; x: 4, 5, 6)^[23] und wurden erstmals mit ihrer Fähigkeit die Copolymerisation von Epoxiden und CO₂ zu katalysieren von Kruper im Rahmen eines Patents aus dem Jahre 1985 beschrieben.^[118] Sie verwendeten ein Zinkhexacyanoferrat (Zn₃[Fe(CN)₆]₂) als Katalysator. Qi *et al.* konnten im Jahr 2004 dessen Effektivität noch steigern, indem sie statt Eisen als Metall Cobalt einsetzten. Ihr Zinkhexacyanocobaltat(III)-Komplex

(Zn₃[Co(CN)₆]₂) zeigte wesentlich verbesserte Ergebnisse bei der Copolymerisation von Propylenoxid mit CO₂.^[119] Abbildung 2.8 zeigt beispielhaft die Struktur der beiden Verbindungen. Weitere, strukturell etwas komplexere Beispiele für erfolgreiche DMC-Katalysatoren sind der von Kim *et al.* im Jahr 2009 publizierte Komplex (Zn₃[Co(CN)₆]₂xZnX₂yH₂Oz[CA]) (CA = complexing agent) oder die Verbindung ((PEO)_aZn(Fe(CN)₆)_bCl_{2-3b}(H₂O)_c(KCl)_d) (PEO=Polyethylenoxid; Molverhältnis chelatierende Atome/Zn: a=2.2, b=0.50, c=0.76, d=0.20).^{[120],[121]} Auch das Unternehmen BAYER setzt für die Synthese der OH-terminierten Polycarbonate, die sie als Grundbaustein in Polyurethane einsetzen, auf einen DMC-Katalysator der Zusammensetzung (Zn₃[Co(CN)₆]₂ · ZnCl₂ · H₂O · ROH).^{[51],[52]}

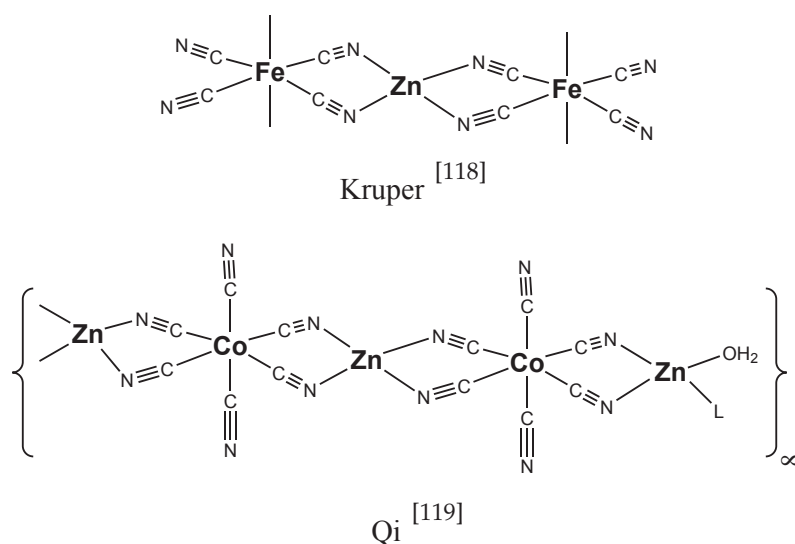


Abbildung 2.8.: Zwei Beispiele für bekannte DMC-Katalysatoren

2.2.3. Zinkkatalysatoren

Wie in Kapitel 2.2.1 erwähnt, wurden als erste Katalysatoren für die Umsetzung von Epoxiden mit CO₂ heterogene Zinkkatalysatoren verwendet. Seitdem wurde mit diesem Übergangsmetall eine ganze Reihe verschiedener aktiver heterogener und homogener Katalysatoren synthetisiert und getestet, sodass Zink nach wie vor einer der Spitzenreiter unter den Metallen in der Epoxid-CO₂-Katalyse ist.^[23] Die wichtigsten Vertreter sollen im Folgenden genannt werden:

Unter den hochaktiven Heterogenkatalysatoren befinden sich die in Kapitel 2.2.2 bereits

genannten DMC-Katalysatoren, bei denen jeweils zwei Metallzentren vorhanden sind, wovon eines meist ein Zinkatom ist.

Die ersten homogenen Katalysatoren mit Zink waren die von Darensbourg *et al.* entwickelten Zink-Phenoxide.^{[110], [111]} Diese eignen sich für die Copolymerisation von Cyclohexenoxid und Terpolymerisationen mit CHO, PO und CO₂. Bei der Untersuchung der sterischen Einflüsse der Substituenten zeigte sich, dass nicht zwingend sterisch anspruchsvolle Gruppen für ein optimales Polymerisations-Ergebnis sorgen. Der aktivste Katalysator trug Methylgruppen anstatt *tert*-Butylgruppen (siehe Abbildung 2.9). Man fand außerdem, dass sich kleine, elektronenziehende Substituenten wie Halogenide in 2,6-Position positiv auf den Carbonatanteil in den Copolymeren auswirken (F > Cl > Br).^[122] Ein weiteres interessantes Ergebnis lieferte Darensbourg *et al.* mit der Feststellung, dass für die Polyetherbildung zwei Koordinationsstellen für das Epoxid gebraucht werden, für die Copolymerisation aber eine Koordinationsstelle ausreicht.^{[122], [123]} Bestätigt wurde diese Theorie mittels eines Zink-Phenoxids mit Phosphan-Addukt, das dank einer freien Koordinationsstelle zu Copolymeren mit 100 % Carbonatanteil führte (siehe Abbildung 2.9 rechts).

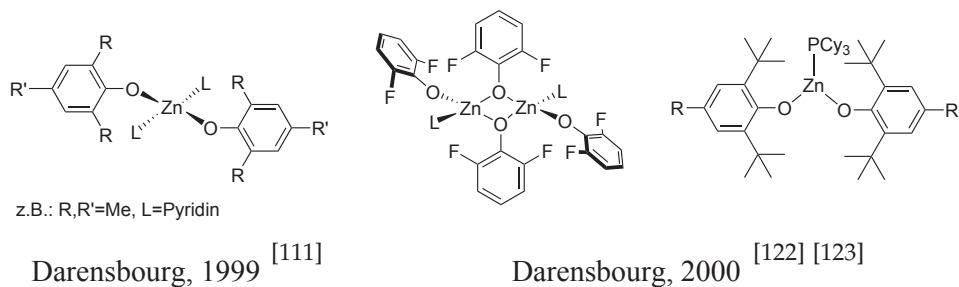


Abbildung 2.9.: Die von Darensbourg *et al.* hergestellten Zink-Phenoxide

Als nächstes untersuchten Darensbourg und Mitarbeiter Benzoat- und Salen-Zink-Katalysatoren, um die Copolymerisation von Cyclohexenoxid und CO₂ durchzuführen.^{[124], [125]} Für die Benzoate wurden 2,6-disubstituierte Benzoessäuren als Edukte eingesetzt. Die dichlorosubstituierte Variante ist in Abbildung 2.10 gezeigt. Mit zwei Äquivalenten Salicylaldimine und dem Zink-Precursor Zn[N(SiMe₃)₂]₂ entstanden die Zink-Schiffsche Base-Verbindungen, unter denen die aktivste die in Abbildung 2.10 gezeigte mit Methylsubstituenten ist. Sowohl die Benzoat- als auch die Schiffsche Base-Verbindungen stellten bezüglich ihrer Aktivität als Katalysator keine wesentliche Verbesserung gegenüber den Zink-Phenoxiden dar.

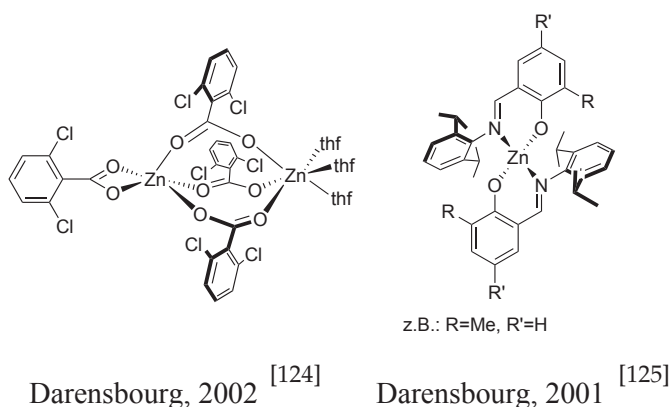
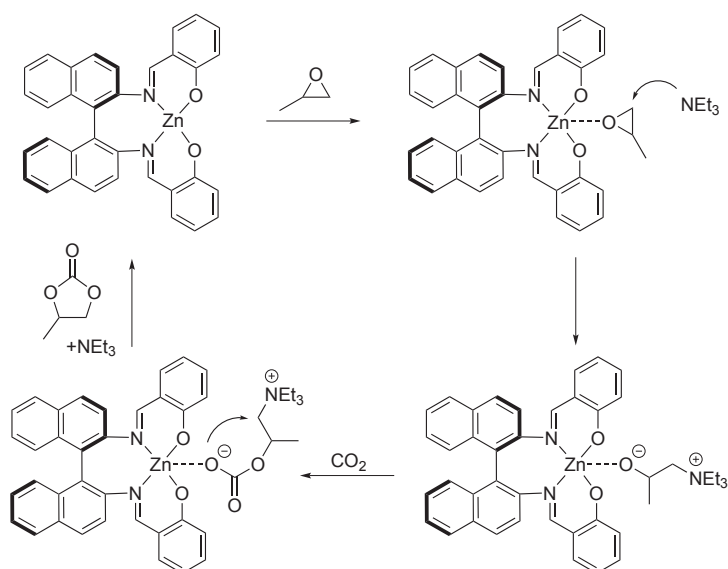


Abbildung 2.10.: Beispiele für Benzoat-, Salen- und Chinoxalin-Zink-Katalysatoren

Shi und Mitarbeiter untersuchten (binap-salen)-Liganden an Zink.^[60] Die entstehenden Zinkkomplexe stellten sich als Katalysatoren für die Cyclisierung terminaler Epoxide mit CO₂ heraus. Dabei war ein Cokatalysator in Form einer Lewis-Base nötig, wobei sich Triethylamin als am aktivsten erwies. Um mechanistische Untersuchungen anzustellen, wurden Isotopenmarkierungsexperimente mit *trans*-Deuteroethylenoxid durchgeführt. Aus der beobachteten Retention der Konfiguration beim Ringschluss zum cyclischen Carbonat leiteten sie den in Schema 2.9 gezeigten Mechanismus ab.



Schema 2.9: Von Shi *et al.* vorgeschlagener Mechanismus^[60]

Darensbourg und Mitarbeiter synthetisierten einen Zinkkatalysator mit Pyridin-Liganden für die CHO-CO₂-Copolymerisation. Dabei stellten sie ein Salz mit Zink in

Anion und Kation her.^[126] Der Einsatz verschiedener Halogenide im Anion zeigte, dass Chlorid am geeignetsten war. Zwar stellten die Verbindungen keine wesentliche Verbesserung in der Katalysatoraktivität dar, allerdings zeichneten sie sich durch eine außerordentlich simple Synthese aus.

Kim *et al.* untersuchten die Kombination aus einer Alkoxid- und Pyridinspezies mit einem Zinkacetat.^[127] Sie konnten damit CHO zur Copolymerisation bringen, allerdings mit verringertem Carbonatanteil.

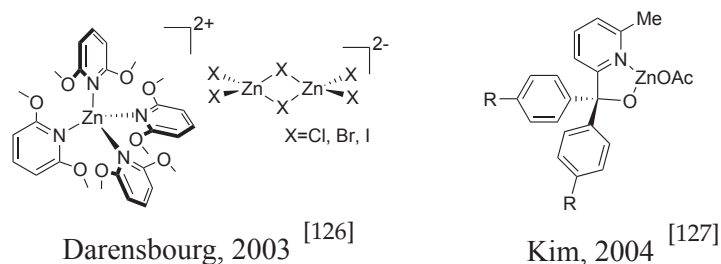


Abbildung 2.11.: Katalysatoren von Darensbourg und Kim

Zu den bis heute wohl aktivsten Zinksystemen gehören die von der Gruppe um Coates entdeckten Zink- β -Diiminat (siehe Abbildung 2.12).^{[112], [23]} Von den hergestellten Verbindungen waren einige hochaktiv in der Copolymerisation von Cyclohexenoxid. Kristallstrukturen zeigten eine dimere Struktur, allerdings war laut NMR-Untersuchungen davon auszugehen, dass die Struktur in Lösung je nach sterischem Anspruch der Substituenten monomer oder dimer ist. Positive Einflüsse auf die Güte als Copolymerisationskatalysatoren nahmen sterisch anspruchsvolle, unsymmetrische *ortho-N*-Aryl-Substituenten und elektronenziehende CN-Gruppen. Die optimale Kombination all dieser Beobachtungen ist in Abbildung 2.12 gezeigt. Bei nur 50 °C und 7 bar wird Cyclohexenoxid in nur 10 min zu hochmolekularen Polymeren mit einem PDI kleiner 1.11 umgesetzt. Das entspricht TOFs von über 2100 h⁻¹.

Der Entwicklung von monomeren β -Diiminat-Zink-Katalysatoren widmeten sich Chisholm und Mitarbeiter. Es gelang, mit sperrigen Liganden wie *t*BuOH oder PH₃SiOH eine monomere Struktur zu erzwingen. Beide entstandenen Systeme waren für die Copolymerisation von CHO aktiv, das System mit *tert*-Butanolat sogar für die von Propylenoxid, wenn auch nur in geringen Mengen.^{[128], [129]} Durch weitere Optimierung gelang Coates die Umsetzung von Propylenoxid zu Copolymeren.^[113] Dabei sind die Einflüsse der Reaktionsbedingungen noch wesentlich wichtiger als bei der Copolymerisation von CHO. Niedrigere Temperaturen (25 °C) und hohe CO₂-Drücke fördern die

Polycarbonat-Bildung. Bei höheren Temperaturen (75 °C) findet bevorzugt die Bildung des cyclischen Carbonats statt.

Yu und Jones führten schließlich die Immobilisierung an Siliciumdioxid-Träger mittels verschiedener Syntheserouten durch. Allerdings verminderte sich dabei die Aktivität sowie der Carbonatanteil in den CHO-basierten Copolymeren drastisch.^[115]

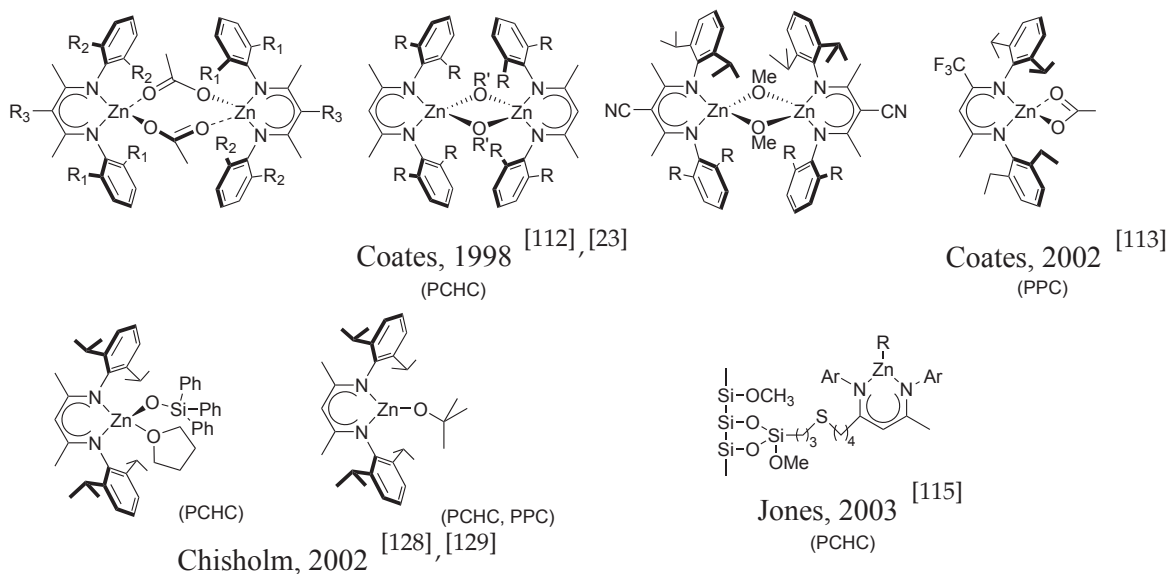
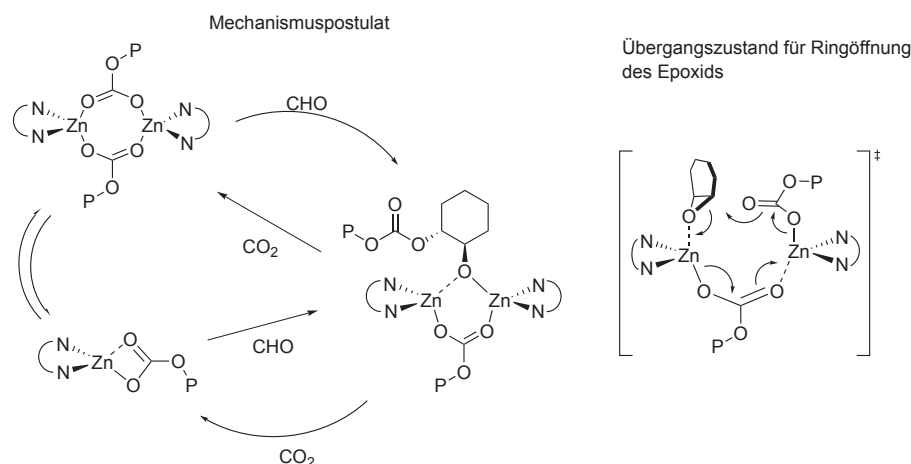


Abbildung 2.12.: Verschiedene Zink-β-Diiminat

Das Einfangen von Intermediaten und die Ergebnisse kinetischer Studien gaben Aufschluss über den bimetallichen Mechanismus mit Zink-β-Diiminaten als Katalysatoren (siehe Kapitel 2.1.3.2 und Schema 2.10).^[130] Man fand heraus, dass Zink-Alkoxide eher CO₂ einbauen, während Zinkacetate eher mit überschüssigem CHO reagieren. Da letztere Umsetzung wesentlich langsamer fortschreitet als erstere und in kinetischen Messungen eine Abhängigkeit nullter Ordnung von der CO₂-Konzentration festgestellt wurde, identifizierte man die Umsetzung mit Cyclohexenoxid als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt.

Es wurden auch Versuche unternommen, eine asymmetrische Copolymerisation von *meso*-Cyclohexenoxid mit CO₂ durchzuführen. Dabei wird das von sich aus achirale Epoxid bei der Ringöffnung durch Inversion der Konfiguration an einem der zwei chiralen Kohlenstoffatome in ein Copolymer mit chiralen Diol-Einheiten -OCHR-CHRO- überführt. Es entstehen iso- oder syndiotaktische Copolymere die im ¹³C{¹H}-NMR unterschieden werden können. Nozaki *et al.* beispielsweise versuchten mittels



Schema 2.10: Mechanismusvorschläge für die Zink- β -Diiminate^[130]

eines asymmetrischen Pyrrolidin-Liganden mit Methanol-Substituent eine stereoselektive Umsetzung von *meso*-CHO (siehe Abbildung 2.14).^{[131], [132], [133]} Durch Zugabe von Ethanol als weiterem Liganden am Zink konnten Enantioselektivitäten bis zu 80 % *ee* erreicht werden. Im vorgeschlagenen Mechanismus findet das Wachstum der entstehenden Polymerkette an der Stelle des OEt-Liganden an einem der Zinkzentren statt. Der bei der Reaktion erzielte hohe Grad an chiraler Erkennung wurde auf das Vorhandensein zweier chiraler Liganden zurückgeführt. Auch die Gruppe um Coates versuchte einen stereoselektiven Zinkkatalysator zu finden. Es wurde ein System mit Imin-Oxazolin- und Bis(trimethylsilyl)Amido-Ligand hergestellt. Dabei konnten mittels $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ermittelte Selektivitäten bis zu 73 % *ee* erzielt werden.^[134]

Ein weiterer Versuch, die Zinkkatalyse zu optimieren, war der Einsatz bimetallischer Systeme. Ding *et al.* setzten dafür mehrzählige Semi-Aza-Kronenether-Liganden in Kombination mit Diethylzink ein (Abbildung 2.13).^[135] Dabei wurde der Katalysator *in situ* aus den Edukten hergestellt. Rückschlüsse auf die Anordnung des entstehenden Systems gab die Röntgenstrukturanalyse eines isolierten Komplexes. Für die Copolymerisation von Cyclohexenoxid mit CO_2 wurde dann ein bimetallischer Mechanismus vorgeschlagen, bei dem erst CO_2 mit den beiden Metallzentren eine Carbonat-Ester-verbrückte Spezies bildet. Durch Koordination des Epoxids an eines der Zinkzentren findet dann, bei ausreichender Nähe der beiden Metalle, ein nukleophiler Angriff der Carbonat-Ester-Spezies auf das koordinierte Epoxid statt, wobei eine Ringöffnung stattfindet und die Alkoxidspezies gebildet wird, deren Kette weiter zum Polymer verlängert wird.

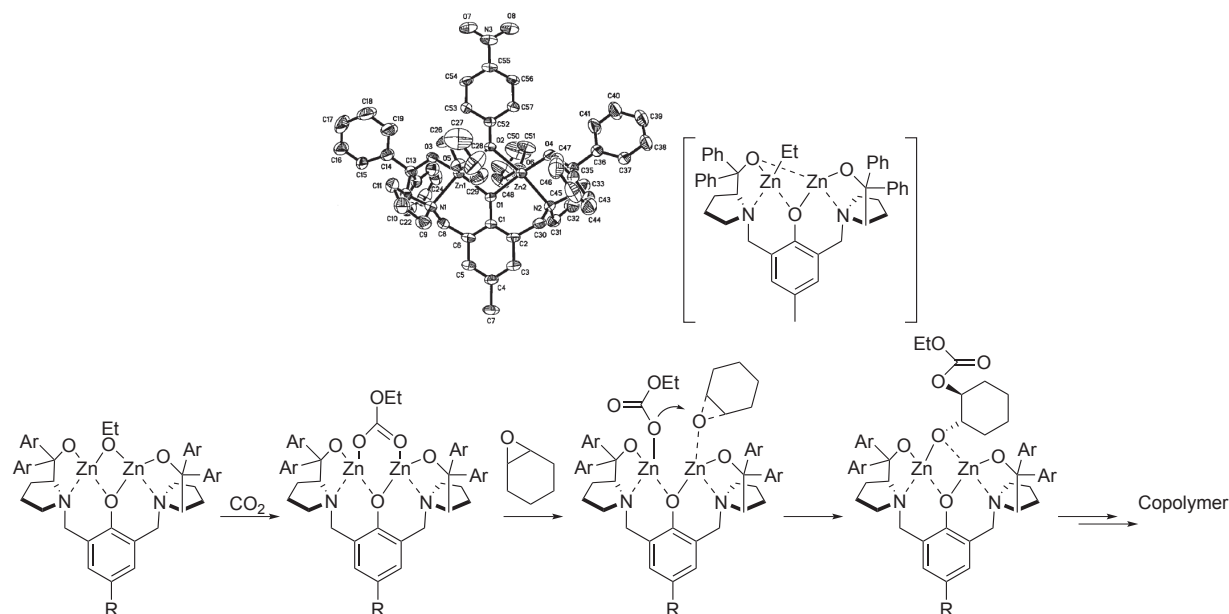


Abbildung 2.13.: *In situ* synthetisierter Komplex von Ding *et al.* und deren Mechanismuvorschlag ^[135]

Im Jahr 2009 wurde von Williams *et al.* ein zweikerniger Zinkkomplex veröffentlicht, der für die Copolymerisation von Cyclohexenoxid mit CO₂ gute Aktivität zeigte. ^[136] Hervorzuheben ist dessen gute Aktivität auch bei atmosphärischem CO₂-Druck, wobei TONs von knapp über 500 erreicht wurden. Selbst bei Handhabung an Luft und Umsetzung mit nicht getrocknetem Epoxid bleibt die Aktivität erhalten. Lediglich Einbußen bei der Länge der Polymerketten sind in diesem Fall hinzunehmen.

Kleij *et al.* veröffentlichten ab 2010 ihre Arbeiten zu Zink(salphen)komplexen als Katalysatoren in der Epoxid-CO₂-Umsetzung. ^{[62], [137]} Die Verbindungen zeichneten sich durch Robustheit, ihren günstigen Preis und die unkomplizierte Handhabung aus. Sie eigneten sich als Katalysatoren für die Synthese cyclischer Carbonate. Nach Testung verschiedener Zink(salen)-Verbindungen mit einer Auswahl an verschiedenen Diamin-Linkern zeigte sich, dass das rigide (salphen)-Gerüst das bei weitem aktivste Katalysatorsystem liefert. Scheinbar wirkt es sich positiv auf den Lewis-sauren Charakter des Metallzentrums aus. Bei der Weiterentwicklung des Systems wurde dann gefunden, dass eine Substitution durch elektronenziehende Gruppen am Diamin-Linker die Reaktivität noch weiter vergrößert. Für die Ringöffnung des Epoxids muss neben dem Zinkkatalysator stets ein Cokatalysator (meist Bu₄NI) zur Verfügung gestellt werden.

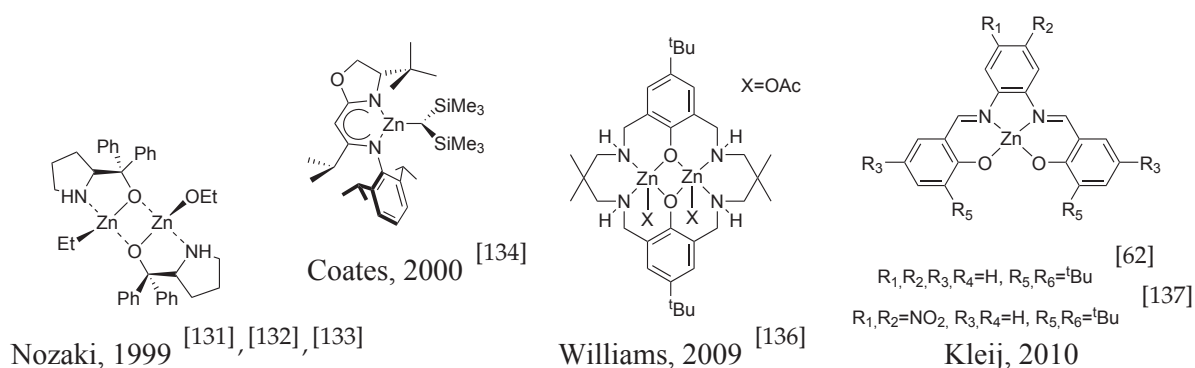


Abbildung 2.14.: links: Chirale Zinkkatalysatoren von Nozaki und Coates;
rechts: Zinkkatalysatoren von Williams und Kleij

2.2.4. Aluminiumkatalysatoren

Aluminium gehört als Hauptgruppenelement traditionell zu den billigen, leicht verfügbaren und biokompatiblen Metallen.^[138] Aus chemischer Sicht zeichnet es sich besonders durch seine Lewis-Acidität und die stark oxophile Natur aus. Die metallorganischen Aluminiumverbindungen sind vor allem aus dem Bereich anderer Polymerisationsreaktionen wie der Ringöffnungspolymerisation (ROP) und der kationischen Polymerisation von Alkenen bekannt.^[139]

Ebenso wie bei den Zinkkatalysatoren für die Umsetzung von Epoxiden mit CO₂ wurden seit den ersten Arbeiten auf diesem Gebiet eine Vielzahl an Verbindungen entwickelt. Die Aluminiumzentren der Homogenkatalysatoren sind meist quadratisch-pyramidal vom Liganden umgeben, wobei zur Umsetzung mit hohen Ausbeuten dann häufig die Zugabe von Cokatalysatoren notwendig ist.^[140]

Die Al-Verbindungen sind vor allem als Katalysatoren für die Synthese von cyclischen Carbonaten bekannt. Es gibt nur wenige Beispiele für erfolgreich durchgeführte Copolymerisationen.

2.2.4.1. Al-Katalysatoren für die Copolymerisation

Bei den Aluminiumverbindungen für die Katalyse der Copolymerisation muss unterschieden werden, ob sie die Standardtestsubstrate Propylenoxid oder Cyclohexenoxid

2.2. KATALYSATOREN FÜR DIE EPOXID-CO₂-UMSETZUNG

erfolgreich mit CO₂ vermitteln. Wie bereits in Kapitel 2.1.3 erwähnt, ist bei Cyclohexenoxid die Konkurrenz mit dem cyclischen Produkt weniger bedeutend als dies bei Propylenoxid der Fall ist. Für Propylenoxid ist die Bildung des polymeren Produkts ohne das cyclische Nebenprodukt eine wesentlich größere Herausforderung.^[56]

Die im Folgenden genannten Aluminiumsysteme zur Synthese von Polycarbonaten lassen sich in drei Gruppen einteilen. Es kann zwischen den Porphyrinkomplexen, den Schiffsbasis-Komplexen und denen mit Phenolaten oder Alkoxiden unterschieden werden.

Die ersten erfolgreichen Reaktionen von Epoxiden mit CO₂ mittels Aluminiumkatalysatoren wurde mit einem Aluminiumporphyrin (Al-TPP) von Inoue und Takeda 1978 beobachtet (Abbildung 2.15).^[106] Es gelang dabei, Propylenoxid zur Copolymerisation mit CO₂ zu bringen, allerdings mit mehrtägigen Reaktionszeiten. Die Optimierung des Katalysators und die weitere Untersuchung der Reaktion führten dazu, dass die „lebende“ Natur der Copolymerisationsreaktion besser genutzt werden konnte.^{[141], [108]} Beispielsweise konnte eine Block-Copolymerisation, d. h. die Copolymerisation von Phthalsäureanhydrid und Epoxypropan, gefolgt von einer Copolymerisation eines Epoxid mit CO₂ in der gleichen Reaktionsmischung durchgeführt werden. Des Weiteren konnten die entstehenden Kettenlängen der synthetisierten Copolymere von Epoxiden (beispielsweise PO, CHO oder EO) und CO₂ durch das angepasste Verhältnis von Epoxid zu Katalysator gesteuert werden. Unter Einfluss von Ammonium- und Phosphoniumsalzen als Cokatalysatoren wurde dabei der vollständige Verbrauch der Epoxide erreicht.

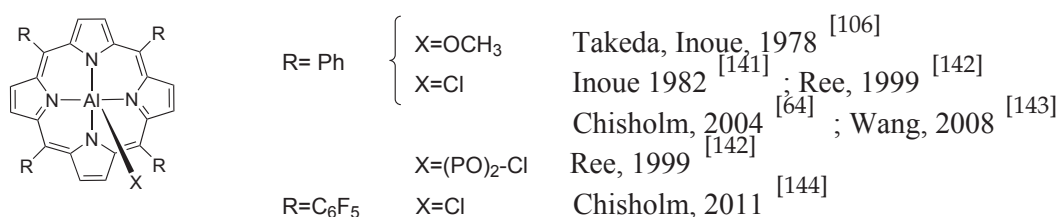
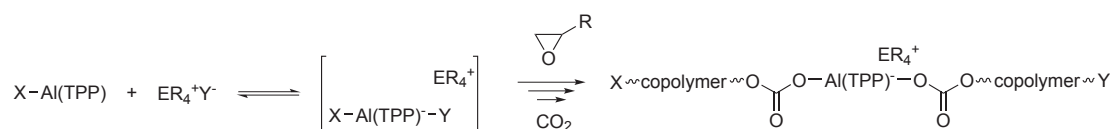


Abbildung 2.15.: Beispiele für Al-TPP-Systeme aus der Literatur

Für die Reaktion wurde ein Mechanismuspostulat aufgestellt (siehe Schema 2.11). Dabei wird der Präkatalysator mit dem Halogenidion des Cokatalysators zu einer hexakoordinierten Spezies, in der jeweils die beiden axialen Liganden Ansatzpunkt für zwei wachsende Copolymerketten sind.

Auch die Gruppe um Ree arbeitete am Al-TPP-System. Sie wählten das System mit am



Schema 2.11: Postulat für den bifacialen Mechanismus für die Copolymerisation nach Inoue^{[141], [108]}

Aluminium gebundenen Chlorid ((TPP)-AlCl) oder das Derivat mit koordiniertem Propylenoxid ((TPP)Al-PO₂-Cl) in Kombination mit dem Cokatalysator Et₄NBr.^[142] Mit (TPP)Al-PO₂-Cl als alleinigem Katalysator wurde Propylenoxid mit CO₂ zu einem Copolymer mit hohem Etherverknüpfungsanteil (% CO₃ nur 20 %). Mit Zugabe des Cokatalysators stieg der Anteil an eingebundenen CO₂-Monomeren auf 72 %.

Chisholm *et al.* machten einen Mechanismusvorschlag mit und ohne Cokatalysator DMAP für die Copolymerisation.^[64] Dieser entspricht dem monometallischen Mechanismus mit zwei Nukleophilen (siehe Kapitel 2.1.3.2, Schema 2.5). Erster und geschwindigkeitsbestimmender Schritt ist dabei die Bildung der Alkoxidspezies TPP-AlOR, indem mittels eines assoziativen Austausch-Schrittes ein PO-Molekül in das DMAP-Al-X-Zentrum eingebaut wird. Das heißt, dass an der vom koordinierten DMAP abgewandten Seite das Epoxid in Wechselwirkung mit dem Aluminiumzentrum tritt, wobei im gleichen Schritt der daran befindliche Substituent verdrängt und an die Epoxid-Einheit gebunden wird. Chisholm postulierte, dass die Bildung des Copolymers dann kinetisch bevorzugt ist, wenn DMAP zur Verfügung steht und ans Aluminiumzentrum koordiniert. Dadurch wird das Gleichgewicht der reversiblen Insertion von CO₂ in die OR-Bindung auf die Seite des entstehenden DMAP-Al-O(CO)OR-Komplexes verlagert. Die DMAP-Al-Bindung wird dadurch gestärkt, während die Al-O(CO)OR-Bindung geschwächt wird, so dass dort die Ringöffnung eines weiteren Epoxids stattfinden kann. In Abwesenheit von DMAP kann dieses filigrane Zusammenspiel nicht stattfinden und es kommt zur Homopolymerisation.

Bei der Weiterentwicklung des Systems wurde das TPP-Gerüst gegen das fluoridierte TFPP-Gerüst ersetzt, was sich mit einer Erhöhung der Lewis-Acidität des Metallzentrums gepaart mit einer Verbesserung der Produktausbeute auswirkte.^[144] Durch IR-Studien konnte gezeigt werden, dass dadurch die Wechselwirkung eines vom Cokatalysator PPNN₃ beigesteuerten N₃-Ions an das Aluminiumzentrum wesentlich verstärkt wird. Der einst von Inoue postulierte Mechanismus mit zwei vom Aluminiumzentrum wachsenden Copolymerketten (Schema 2.11) konnte im Rahmen der Untersuchungen

durch Massenspektroskopie widerlegt werden, da keine Kettenenden gefunden werden konnten, an denen das vom Cokatalysator beigesteuerte Nukleophil gebunden war. Ebenso wurde die Bildung der cyclischen Carbonate als Nebenprodukt beleuchtet. Chisholm *et al.* beobachteten bei Verminderung des CO₂-Drucks eine Zersetzung des Polypropylencarbonats. Dabei wird zuerst eine CO₂-Einheit deinsertiert und in der entstehenden Alkoxid-Spezies ist dann die Möglichkeit des intramolekularen Ringschlusses gegeben.

Versuche mit Cyclohexenoxid als Edukt für Copolymere mit CO₂ wurden von der Gruppe um Wang durchgeführt.^[143] Sie erzielten durch zusätzlichen Einsatz einer sperrigen Lewis-Base (Methylaluminum bis(2,6-di-*tert*-butyl-4-methylphenolat)) eine erhebliche Beschleunigung der Startphase der Reaktion und vermuteten, dass dies an einer Aktivierung des CHO-Moleküls mit der Lewis-Base und einer damit erleichterten Ringöffnung liegt.

Bei den Aluminium-Schiffsche Base-Katalysatoren handelt es sich in der Mehrzahl um Systeme vom (salen)-Typ, wobei hier eine Vielzahl von verschiedenen Substitutionsmustern untersucht wurde. Bei den Arbeiten von Darensbourg *et al.* wurden Komplexe verwendet, deren Strukturanalyse eine quadratisch-pyramidale Geometrie am Aluminiumzentrum zeigte (siehe Abbildung 2.16).^[145] Am aktivsten war ein System, bei dem elektronenziehende Gruppen am Liganden die Elektrophilie des Metallzentrums erhöhten. Ebenso konnte das Ergebnis der Katalyse durch den Einsatz von Lewis-basischeren und daher stärker koordinierenden Cokatalysatoren optimiert werden. Ein guter Elektronendonator in *trans*-Stellung zur Polymerkette am Aluminiumzentrum wirkte sich also positiv aus. Des Weiteren unterdrückt die Anwesenheit einer Lewis-Base das Backbiting, welches zu cyclischen Carbonaten führt.

Auch Sugimoto *et al.* untersuchten eine ganze Reihe von Aluminium-Schiffsche Base-Komplexen (siehe Abbildung 2.16).^[146] Dabei konnten zwei wichtige Beobachtungen gemacht werden: Zum einen ist die vom Liganden vorgegebene Geometrie sehr wichtig für die Wirksamkeit des Katalysators. Systeme mit (vierzähligen) Chelatliganden, die eine quadratisch-pyramidale Koordination am Aluminium vorgeben, sind wesentlich effektiver als solche mit zwei zweizähligen Liganden und größerer geometrischer Flexibilität am Metallzentrum. Zum anderen wurden im GPC bimodale Verteilungsmuster beobachtet. Dies führten die Autoren auf eine Kettenübertragungsreaktion durch Wasserspuren in der Reaktionsmischung zurück.^[93] Insgesamt wurde ein bifacialer Mechanismus für die Reaktion vorgeschlagen, ähnlich wie bei den Untersuchungen von Inoue

zu den Al-Porphyrinen (Schema 2.11). Dabei stützten sich die Vermutungen auf die massenspektroskopische Untersuchung der Endgruppen.

Aufgrund des großen Interesses an den metallorganischen Verbindungen des (salen)-Typs als Katalysatoren in der Umsetzung von Epoxiden mit CO₂ wurde von Luinstra und Rieger *et al.* eine DFT-basierte Untersuchung der mechanistischen Verhältnisse durchgeführt.^[75] Als Ergebnis zeigte sich, dass die untersuchten Aluminium(salene) sowohl in praktischen als auch in theoretischen Untersuchungen nur das cyclische Carbonat als Produkt in Katalysatortests mit CO₂ und PO hervorbrachten. Das wurde vor allem darauf zurückgeführt, dass bei einer 6-fach koordinierten Aluminiumspezies die Dissoziation einer Carbonatgruppe und das folgende Backbiting zum fünfgliedrigen Carbonat einfacher verläuft, als es zum Beispiel bei der analogen Chromverbindung der Fall ist. Im Rückschluss bedeutet dies, dass für die Copolymerisation von Propylenoxid an einem Aluminiumzentrum eine Pentakoordination Voraussetzung ist.

Ein Beispiel für ein nicht dem (salen)-Typ entsprechenden Aluminiumkomplex lieferten Sugimoto *et al.* Ihr bimetallisches β -Ketoiminat-Aluminiumsystem vermochte es, die Copolymerisation von Cyclohexenoxid stereoselektiv durchzuführen. Dabei kam ein Drei-Komponenten-Katalysatorsystem zum Einsatz.^[147] Neben dem Aluminiumkomplex wird eine Lewis-Base (Bisimidazole wie *N*-Methyl-2-(*N*-methyylimidazol-2-yl)imidazol) mit zwei aktiven Enden zugegeben, die gleichzeitig mit beiden Aluminiumzentren wechselwirken kann. Dritte Komponente ist die Lewis-Säure MAD (Methylaluminium bis(2,6-di-*tert*-butyl-4-methylphenoxide)), um die Geschwindigkeit und die Enantioselektivität der Reaktion zu erhöhen. Es wurde Polycyclohexencarbonat mit einer Selektivität von bis zu 82 % *ee* erreicht.

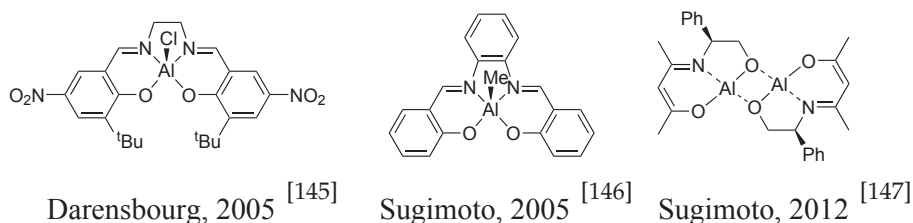


Abbildung 2.16.: Beispiele für Aluminium-Schiffsche Base-Katalysatoren

Beckmann *et al.* untersuchten eine ganze Reihe von Al-phenolaten und -alkoxiden. Als am aktivsten für die Copolymerisation von CHO erwies sich (CyO)₂AlCl. Einsichten in den Mechanismus sind bei diesem Katalysatortyp schwierig zu erhalten, da nicht klar ist, ob mehrere Aluminiumzentren aggregieren und welche Koordinationsgeometrie in

Lösung vorliegt, auch wenn ²⁷Al-NMR-Studien vor der Reaktion auf 5- und 6-fach koordinierte und nach der Reaktion eine 5-fach-koordinierte Spezies hinwiesen.^[148]

Weiterhin untersuchte die Gruppe um Zevaco die Katalysatoreigenschaften sowohl von kommerziell erhältlichen Aluminium-Tris(isopropoxiden) als auch von modifizierten -Bis(phenoxiden) (siehe Abbildung 2.17).^{[149],[150],[151]} In beiden Fällen kamen keine Cokatalysatoren zum Einsatz, für die Al-Bis(phenoxide) zeigte sich sogar, dass die Zugabe kontraproduktiv wirkte. Dies ist wahrscheinlich auf die Koordinationsgeometrie am Aluminium zurückzuführen. Bei den Aluminium(salen)-Verbindungen liegt eine quadratisch-pyramidale Struktur vor. Der Cokatalysator kann axial, *trans*-ständig zu einem anderen Substituenten an das Metall koordinieren. Im Fall der Pentoxide ist aber eine tetragonale Geometrie vorherrschend. Die Koordination eines *trans*-ständigen Nukleophils aus dem Cokatalysator ist folglich blockiert. Weitreichende ²⁷Al-NMR-Studien beim Aluminium-Tris(isopropoxiden)-komplex zeigten, dass es sich um tetramere Gebilde handelt, die allerdings bei Initiation der Copolymerisationsreaktion in monometallische Aluminiumspezies zerfallen. Bei dieser können pro Aluminium bis zu drei Polymerketten wachsen, was die außergewöhnlich hohen Turnover-Frequenzen der Copolymerisation erklärt. Während der Reaktion werden 4-, 5- und 6-fach koordinierte Aluminiumspezies beobachtet. Außerdem zeigte sich, dass Al-((iOPr)₃) mit CO₂ eine oligomere Aluminium-Alkoxid-Alkylcarbonat-Komponente bildet. Die unterschiedlichen Aluminium-Bisphenoxide zeigten mono- bis trinukleare Moleküle. Abhängig war dies von den Substituenten und dem Lösungsmittel.

2.2.4.2. Al-Katalysatoren für die Bildung cyclischer Carbonate

Für die Synthese von cyclischen Carbonaten mit homogenen Aluminiumkatalysatoren sind weitaus mehr Beispiele bekannt als für die Copolymerisation. Daher sollen im Folgenden nur einige wenige markante Beispiele genannt werden.

Die Gruppe um Darensbourg untersuchte viele sehr unterschiedliche Aluminiumverbindungen für die Bildung von cyclischen Carbonaten. Das denkbar einfachste ist ein aus PPNCl und AlCl₃ hergestelltes [PPN][AlCl₄]-System.^[153] Ähnlich simpel ist die von Lee *et al.* als Katalysator eingesetzte Kombination von Standard-Lewis-Säuren, wie z.B. VCl₃, AlCl₃ und FeCl₃, mit Oniumsalzen (bis zu 80 % Ausbeute).^[154]

Ab dem Jahr 2000 arbeitete die Gruppe um He an einem Aluminiumphthalocyanin.

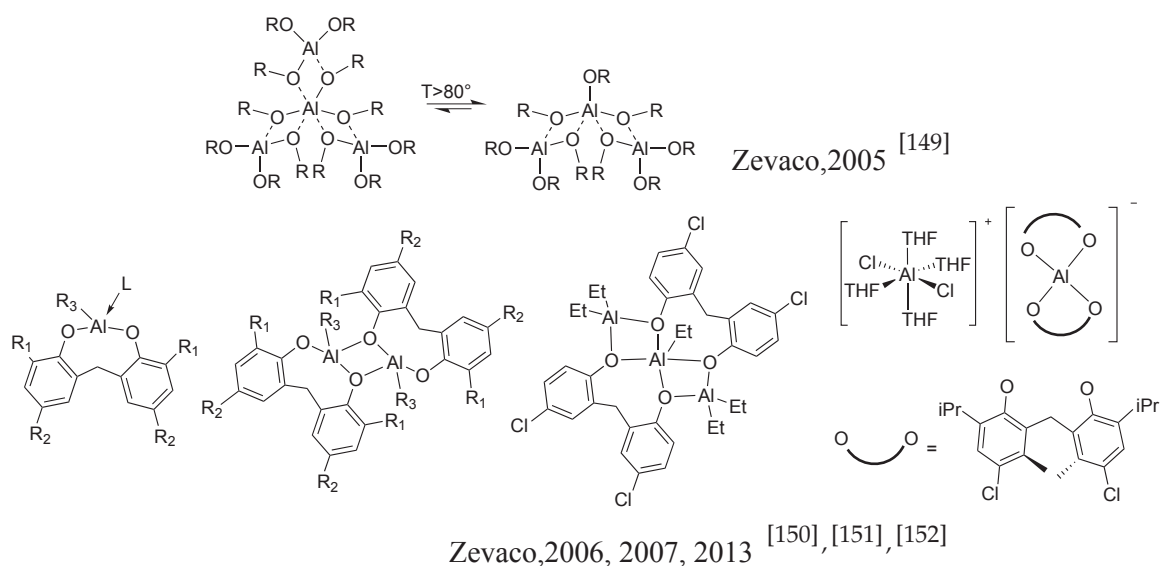


Abbildung 2.17.: Aluminium-Tris(isopropoxide) und -Bis(phenoxide) von Zevaco *et al.*

Die Umsetzung von Propylenoxid zum korrespondierenden cyclischen Carbonat wurde zuerst in superkritischem CO_2 als Reaktionsmedium durchgeführt.^[155] Anschließend wurde dieser Metallkomplex auf einer MCM-41 Silica-Oberfläche durch kovalente Bindung immobilisiert (siehe Abbildung 2.18).^[156] Die Stabilität des Katalysators war dabei über zehn Durchläufe hinweg konstant. Mit gerade einmal 22% Ausbeute nach 2h ist die Aktivität der immobilisierten Katalysatoren aber eindeutig vermindert. He schlug ähnlich zu dem von Inoue und Sugimoto für die Copolymerisation postulierten einen bifacialen Mechanismus vor (siehe Schema 2.11), bei dem am Aluminiumzentrum jeweils axial auf beiden Seiten erst ein Epoxid und dann ein CO_2 eingebunden wird. Vom Aluminium, an dem dann in *trans*-Stellung zwei Carbonateinheiten gebunden sind, gehen diese durch intramolekulare Substitution als cyclisches Carbonat ab.

Lu *et al.* nutzten eine synergetische Kombination aus einem elektrophilen Aluminium(salen)-System in Kombination mit einem nukleophilen Polyether-KY-Komplex.^[157] Dabei ergaben sich zahlreiche Variationsmöglichkeiten für das Katalysatorsystem, wie die sterischen Faktoren am Liganden oder die möglichst hohe Nukleophilie und gute Abgangsfähigkeit der Anionen Y vom Polyether-KY-Komplex. Als Anion im Cokatalysator sind daher Iodid und Bromid die beste Wahl. Eine *tert*-Butyl-Substitution am Liganden führte zu einer Verminderung der Aktivität. Dies wird auf die verminderte Elektrophilie des Metallzentrums und die sterischen Ansprüche zurückgeführt. Der Einsatz von (S)-Propylenoxid führte stereoselektiv zum

(S)-Propylencarbonat (>99 % *ee*). Es gelang die quantitative Umsetzung einer Auswahl an terminalen Epoxiden bei Raumtemperatur.

Auch die Aluminium(salen)-Verbindungen wurden einer Immobilisierung unterzogen. Garcia *et al.* stellten dafür erst einen polymergebundenen (salen)-Liganden her und führten dann mittels eines Aluminiumprecursors das Zentralmetall ein.^[158] Als Träger kamen ein Polystyrol-Polymer (PS) und ein Polyethylenglykolbismethacrylat (PEA) zum Einsatz, an die der Katalysator kovalent gebunden wurde (siehe Abbildung 2.18). Vor allem von letzterem System erhoffte man sich eine gesteigerte CO₂-Löslichkeit, hervorgerufen durch den höheren Sauerstoffgehalt des PEA-Rückgrats und damit eine vermehrte Produktentstehung. Das bestätigte sich, allerdings ergaben sich Probleme mit dem Leaching des Aluminiums.

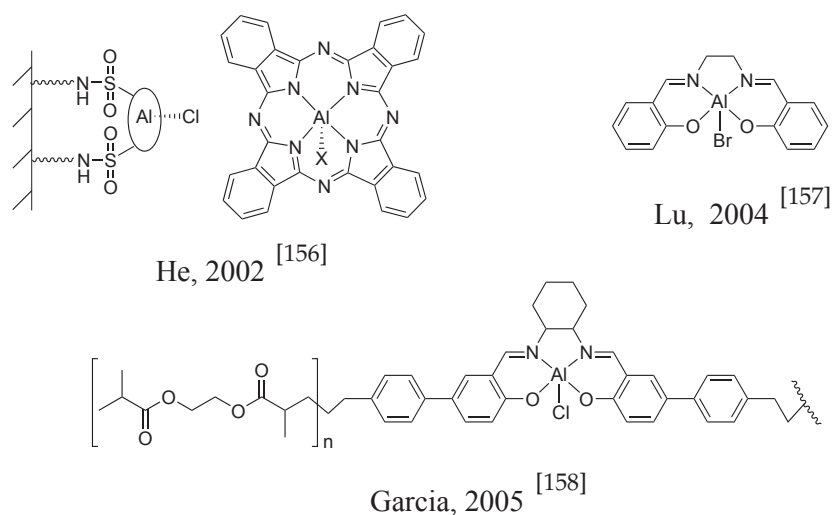


Abbildung 2.18.: Aluminium(salen) und -porphyrin-Komplexe

Im Jahr 2007 veröffentlichte die Gruppe um North Ergebnisse zu einem bimetallicen Aluminium(salen)-Komplex für die Synthese cyclischer Carbonate.^[73] Dabei wurden terminale Epoxide mit CO₂ katalytisch unter besonders milden Reaktionsbedingungen umgesetzt. Mit dem Anspruch, das CO₂ direkt aus einem Kraftwerksschlot nutzbar zu machen, wurde bei atmosphärischem CO₂-Druck und bei Raumtemperatur gearbeitet, um durch den hohen Energieverbrauch harscher Reaktionsbedingungen die CO₂-Bilanz der Produkte nicht „unsichtbar“ in die Höhe zu treiben. Eingesetzt wurde ein bimetallics Aluminium(salen)-System, dessen Synthese durch Umsetzung der (salen)-Vorstufe mit Triethoxyaluminium erfolgte. Unter Einfluss von aus der Spaltung von

Ethanol (entsteht während der Reaktion) oder den Ethoxygruppen stammender Feuchtigkeit kommt es zur Bildung eines Zweizentren-Komplexes, bei dem die Metallzentren durch eine μ -oxo-Brücke verbunden sind. Es wurden verschiedene Substitutionsmuster der Liganden getestet und es konnte eine Korrelation zwischen Löslichkeit im Epoxid und Güte des Katalysators hergestellt werden. Die Produktpalette der cyclischen Carbonate beschränkte sich jeweils auf die terminalen Systeme. Als Cokatalysator kam Tetrabutylammoniumbromid zum Einsatz und selbst bei 0 °C konnte noch eine Ausbeute von 77 % cyclischem Propylencarbonat gewonnen werden.

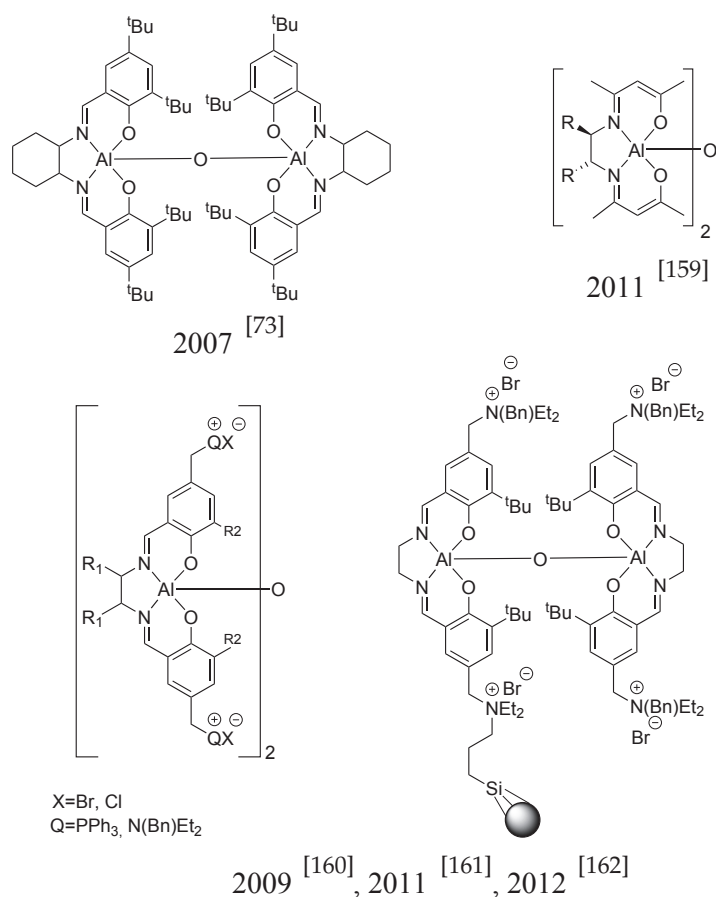
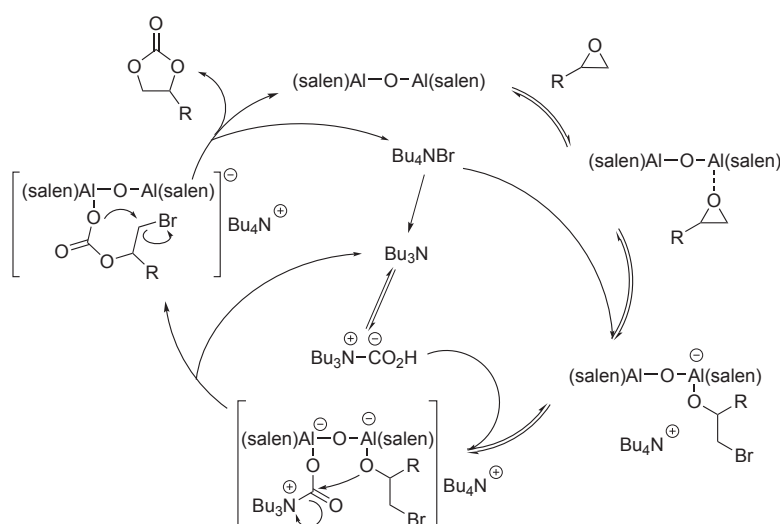


Abbildung 2.19.: Wichtige Aluminiumkatalysatoren von North *et al.*

Später wurden GC- und FT-IR-gestützt kinetische Studien zur Findung eines möglichen Mechanismus durchgeführt. [77], [78] Dabei wurde eine Abhängigkeit zweiter Ordnung für den Cokatalysator und für alle anderen Komponenten eine Abhängigkeit erster

2.2. KATALYSATOREN FÜR DIE EPOXID-CO₂-UMSETZUNG

Ordnung von der Konzentration festgestellt. Besonders hervorzuheben ist die Beobachtung, dass sich in der Reaktion durch Spaltung des Bu₄NBr Tributylamin befindetet. Diesem kommt im Mechanismus eine Schlüsselrolle zu, was damit gezeigt wurde, dass bei mehrfacher Verwendung des Katalysators dessen Aktivität korrelierend mit der Menge an enthaltenem Tributylamin zurückging. Abhilfe schaffte die Zugabe von weiterem Bu₄NBr. North postulierte, dass sich neben der ursprünglichen Bildung der Alkoxidspezies am Aluminiumkatalysator durch Ringöffnung des Epoxids auch eine Carbamatspezies aus Tributylamin und CO₂ bildet. Letztere greift dann an das andere, noch nicht von der Alkoxidgruppe besetzte Aluminium im Katalysator an und nach einer intramolekularen Verschiebung der Alkoxidgruppe an die gebundene Carbamat-Einheit (wahrscheinlich der geschwindigkeitsbestimmende Schritt) entsteht durch Ringschluss das cyclische Carbonat (siehe Schema 2.12).



Schema 2.12: Postulierter Mechanismus für die μ -oxo-verbrückten Aluminium(salene)^{[77], [78]}

Recyclingexperimente zeigten, dass selbst nach 60 Durchläufen keine Stabilitätseinbußen am Katalysator zu bemerken sind, soweit regelmäßig der Cokatalysator aufgefrischt wird.^[78]

Die weitere Optimierung des Systems wurde durch die Einführung quartärer Ammonium- und Phosphoniumsalze an das Ligandengerüst und die Umwandlung in einen heterogenen Katalysator mittels Immobilisierung geschaffen.^{[160], [161], [163], [162]}

Die direkte Einbindung der Salze in das Ligandengerüst schaffte es, die Aktivität gegenüber dem Vergleichssystem mit analogem Cokatalysator noch zu erhöhen, was es

zum damaligen Zeitpunkt zum ersten heterogenen Katalysator machte, der bei derart milden Bedingungen arbeitete und eine Testung für den Einsatz im industriellen Rahmen ermöglichte. In einem Gasphasenreaktor gelang es, CO₂ aus den Abgasen verschiedener Kohle- und Gasverbrennungsanlagen mit Styrenoxid zum cyclischen Carbonat umzusetzen.^[161] Der Einsatz von „echten“ Abgasen stellt dabei eine besondere Herausforderung dar, da sich Verunreinigungen wie NO_x, SO_x, Wasser, CO, O₂, N₂ und Stäube im Gas befinden und der CO₂-Gehalt bei lediglich 6-13 % liegt. Bei den kontinuierlichen Umsetzungen zeigte dies wenig Auswirkungen und ein Leaching des Aluminiums wurde ebenfalls nicht beobachtet.

Die Synthese der Aluminium(salen)-Verbindungen stellt einen wichtigen Kostenfaktor für die Verwendung als Katalysator im großtechnischen Rahmen dar. Daher versuchten North *et al.* ein alternatives, ebenso aktives, aber in der Herstellung günstigeres Pendant zu finden. Dabei stießen sie auf die Aluminium(acene), deren Synthese um etwa 22 % günstiger ist als die der vergleichbaren Aluminium(salene). Die synthetisierten Komplexe verfügen ebenfalls über eine μ -oxo-Brücke und die Katalysetests waren weiterhin bei milden Reaktionsbedingungen von Erfolg gekrönt. Terminale Epoxide konnten zum Teil quantitativ umgesetzt werden.^[159] Es wurden auch Liganden auf Bis(pyrazol-1-yl)methan-Basis in Aluminiumkomplexen eingesetzt und auf ihre katalytische Aktivität hin untersucht. Dabei zeigte sich, dass die bimetalischen, helikalen Verbindungen wesentlich aktiver als die korrespondierenden monometalischen sind.^[164]

Auch Park *et al.* setzten sich mit der Entwicklung bifunktionaler Katalysatorsysteme auseinander.^[85] Dazu wurden die Enden der eingesetzten Liganden mit quartären Phosphoniumsalzen bestückt. Zum direkten Vergleich wurde ein Aluminium(salen)-System mit neutralen *tert*-Butylgruppen statt Phosphoniumgruppen herangezogen. Bereits im ²⁷Al-NMR zeigten sich erhebliche Unterschiede zwischen dem einfachen Vergleichssystem und den bifunktionalen Katalysatoren. Handelt es sich bei ersterem System um ein 5-fach koordiniertes Aluminiumzentrum, so liegt bei letzteren sowohl 5- wie auch 6-fach Koordination vor. Die Aktivität der bifunktionalen Systeme war höher als die des einfachen Systems, was mit den DFT-Studien von Rieger und Luinstra übereinstimmt. Sie zeigten, dass bei einem 6-fach koordinierten Aluminium das Abgehen der Carbonatspezies leichter ist, was die Bildung des cyclischen Carbonats vereinfacht.^[75] Insgesamt waren die Kombinationssysteme aus Katalysator und Cokatalysator stabil gegen Feuchtigkeit, Luft und Verunreinigungen.

Kurze Zeit später veröffentlichte die Gruppe um Darensbourg *et al.* ihre Ergebnisse zu

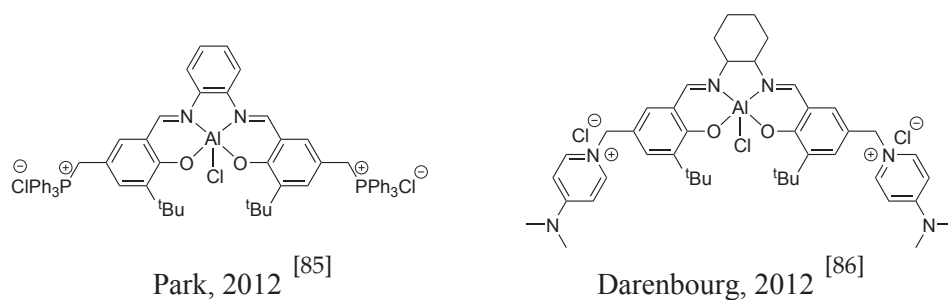
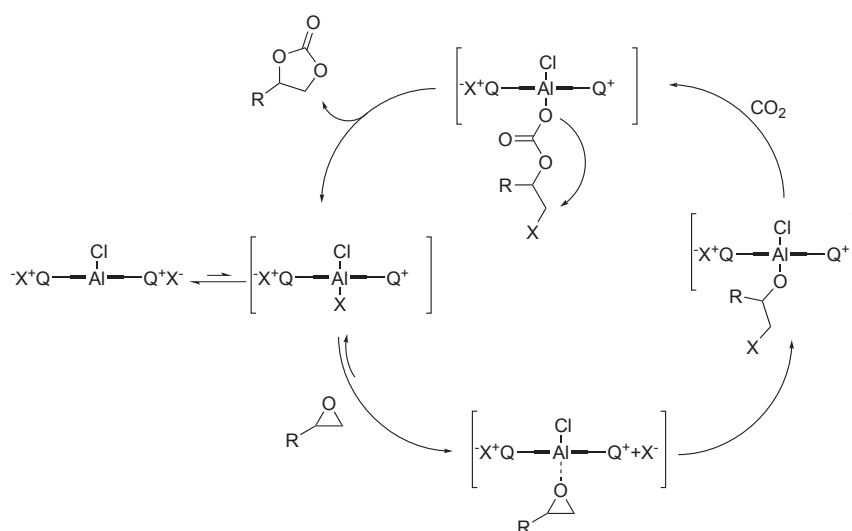


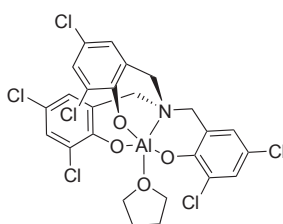
Abbildung 2.20.: Bifunktionale Aluminium(salen)-Katalysatoren

einem dem System von Park sehr ähnlichen bifunktionalen Aluminium(salen) mit quartären Ammoniumsalzen.^[86] Die gewonnenen Erkenntnisse stimmten mit denen von Park *et al.* überein. Die bifunktionalen Systeme waren wesentlich aktivere Katalysatoren für die Umwandlung von Propylenoxid in die cyclischen Carbonate als das analoge Vergleichssystem. Darenbourg postulierte auch einen Mechanismus (siehe Schema 2.13). Dabei nimmt das Gegenion einer der quartären Ammoniumgruppen die noch freie axiale Position am Aluminium ein. Dann wird ein Epoxidmolekül in diese Verbindung insertiert, wobei das Gegenion als Endgruppe an die nun entstandene Alkoxyeinheit gebunden wird. Nach Einbinden von CO₂ unter Bildung der Carbonatspezies geht ein cyclisches Carbonat durch Ringschluss ausgehend vom Carbonatsauerstoff ab und die Koordinationstelle mit gebundenem Anion wird wieder frei.



Schema 2.13: Von Darenbourg *et al.* vorgeschlagener Mechanismus für die bifunktionalen Aluminium(salen)-Katalysatoren^[165]

2013 veröffentlichte die Gruppe um Kleij ein aktives Aluminium-Katalysatorsystem mit Aminotriphenolat-Ligand (Abbildung 2.21).^[138] Auch hier gelang es, eine große Auswahl terminaler, doppelter und interner Epoxide sowie einiger sehr reaktionsträger Oxetane unter Einwirken des Cokatalysators Bu_4NI umzusetzen, was die hohe Toleranz des Katalysators für Funktionalitäten zeigt. Als besonders herausragend wurden die hohen TOFs von $36\,000\text{h}^{-1}$ und TONs über 100 000 betrachtet (beobachtet bei Umsetzung von Epoxyhexan), was zur Zeit wohl die höchsten Werte sind, die in der homogenen Katalyse zu cyclischen Carbonaten erreicht werden können.



Kleij, 2013^[138]

Abbildung 2.21.: Aluminium-Aminotriphenolat-Komplex von Kleij *et al.*

2.2.5. Eisenkatalysatoren

Die Entwicklung von Katalysatoren, die auf Eisen basieren, ist aufgrund dessen Verfügbarkeit und niedrigen Preises erstrebenswert und wird vor allem in den letzten Jahren von vielen Forschungsgruppen forciert. Die Verwendung von Eisenkatalysatoren für die Umsetzung von Epoxiden mit CO_2 ist, im Gegensatz zu den bereits diskutierten Zink- und Aluminiumverbindungen, ein recht junges Gebiet. In den meisten der zwischen 2000 und 2010 erschienenen Reviews zur Carbonatbildung mit CO_2 werden Eisensysteme nicht einmal erwähnt.

2.2.5.1. Simple und DMC-Katalysatoren

Frühe Arbeiten über die Katalyse mit Eisen fanden auf dem Gebiet der heterogenen Katalyse statt. 1985 wurde der Doppelmetallcyanid-Komplex $[\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2]$ als Polymerisationskatalysator patentiert.^[166] Einige andere Forschungsgruppen veröffentlichten später ihre Arbeiten zu vergleichbaren, auf einer Mischung von Zink und Eisen basierenden DMC-Katalysatoren.^{[167], [168], [169], [170]} Dabei geht die katalytische Wirkung

bezüglich der Umsetzung von CO₂ mit Epoxiden aber jeweils eher auf die enthaltenen Zinkanteile zurück.

Versuche, einfache Eisensysteme als Katalysatoren für die Umsetzung von Epoxiden und CO₂ einzusetzen, wurden von Lee *et al.* im Jahre 2006 durchgeführt.^[154] Beim Test verschiedener Metallsalze in Kombination mit Oniumsalzen zeigte sich, dass neben dem bereits aufgezeigten AlCl₃ (siehe Kapitel 2.2.4.2) auch Eisen(III)chlorid mit dem Cokatalysator nBu₄NOAc Propylenoxid zu 90 % in Propylencarbonat umzusetzen vermag.

Eine weitere Verwendung eines vergleichsweise simplen Eisensystems findet sich bei Xiao *et al.* Sie nutzen das Mehrkomponentensystem Au/Fe(OH)₃-ZnBr₂/Bu₄NBr, um in einem Schritt Styrol zu epoxidieren und zum cyclischem Carbonat umzusetzen. Die Bildung des Carbonats ist dabei aber eher der Zinkkomponente im System zuzuschreiben.^[171]

2.2.5.2. Metallorganische Eisenkatalysatoren

Erste Nachweise für eine Verwendung von Metallkomplex-basierten Katalysatoren mit Eisen(III)zentrum finden sich bei Huanwang *et al.* aus dem Jahre 2010.^[172] Sie testeten neben den Metallporphyrinen anderer Übergangsmetalle auch Eisen(TTMAPP) als Katalysator. Zwar waren diese weniger aktiv als die analogen Cobaltsysteme, doch gelang es trotzdem, Propylenoxid mit einer Ausbeute von 74 % in Propylencarbonat zu überführen.

Später wurden von der Gruppe um Williams ein bimetallisches Eisen(III)system veröffentlicht.^{[173], [174]} In diesem Fall war erstmals die Synthese von Polycarbonaten mit homogenen Eisen-Katalysatoren aus Cyclohexenoxid möglich. Des Weiteren war der verwendete Eisenkatalysator auch sehr aktiv in der Synthese cyclischer Carbonate bei nur 1atm CO₂-Druck. Die Steuerung der Produkte wurde durch die Wahl des Substrats (Propylenoxid oder Cyclohexenoxid) und durch den Cokatalysator PPNCl vorgegeben.

Ein von Rieger *et al.* entwickeltes Eisen(II)system basiert auf einem N₄-Gerüst. Es zeigte gute Aktivitäten als Katalysator in der Synthese von Propylencarbonat und die effektivste Variante kam ohne die Zugabe eines Cokatalysators aus, was bei den metallorganischen Katalysatoren nur selten der Fall ist.^[67] Bei der Aufstellung einer Kinetik

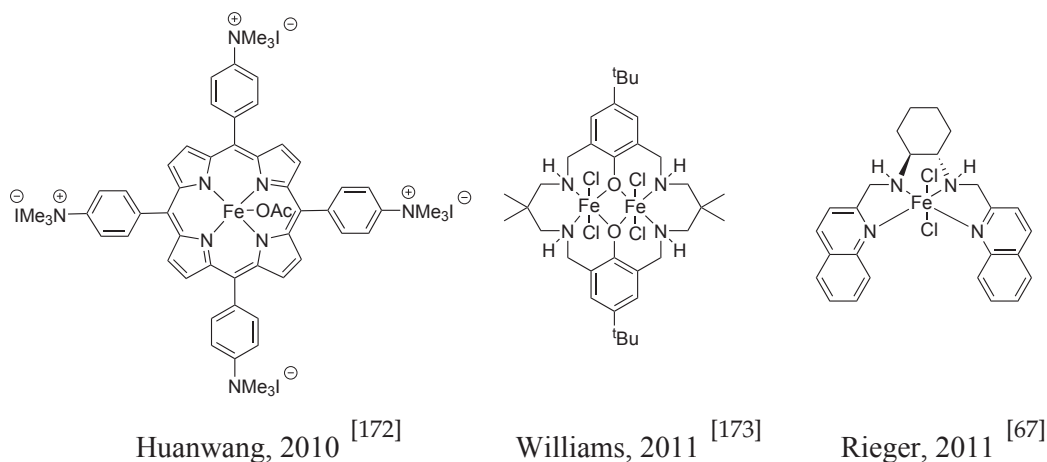
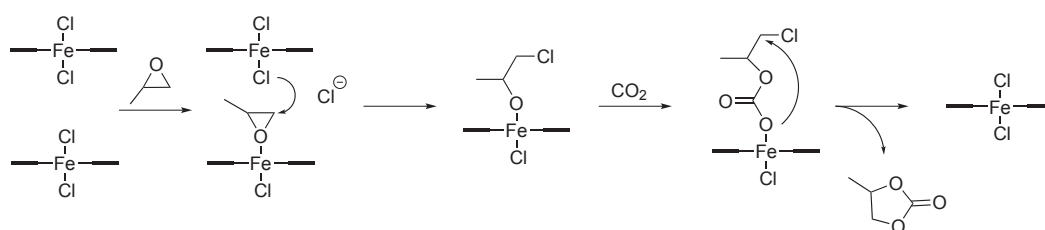


Abbildung 2.22.: Beispiele für einige wichtige Eisenkatalysatoren mit verschiedenen Ligandensystemen

wurde festgestellt, dass die Katalysatorkonzentration eine Abhängigkeit zweiter Ordnung aufweist, was andeutet, dass zwei Moleküle des Eisenkomplexes am Mechanismus beteiligt sind. Ein postulierter bimetallischer Mechanismusvorschlag geht davon aus, dass das Epoxidmolekül an eines der Eisenzentren koordiniert, wobei sich das dort gebundene Chloridion ablöst. Der Chloridsubstituent eines zweiten Katalysatormoleküls greift dann zur Öffnung des Epoxidrings an. Eine Darstellung des Mechanismus findet sich in Schema 2.14.



Schema 2.14: Mechanismusvorschlag für den Eisenkatalysator von Rieger *et al.* [67]

Ab 2012 beschäftigte sich die Gruppe um Kleij, die bisher eher auf dem Gebiet der Zink-salen bzw. -salphenverbindungen aktiv war, mit einem Eisen(III)system. [175], [61], [176]

Dabei war der Ligand ein Amintriphenoxid, also lag ein ungewöhnliches NO₃-Gerüst bei diesen Eisenkomplexen zugrunde. Sowohl die dimerisierte Variante mit zwei oxo-Brücken wie auch die monomere Variante mit einem koordinierten Lösungsmittelmolekül konnte abhängig von den Substituten hergestellt werden. Dieser Katalysator war für

2.2. KATALYSATOREN FÜR DIE EPOXID-CO₂-UMSETZUNG

die stereoselektive Herstellung cyclischer Carbonate geeignet. Dabei wird für die dimere Spezies davon ausgegangen, dass als erster Schritt im Mechanismus eine Spaltung zum monomeren Eisensystem mit einem weiteren koordinierenden Liganden stattfindet, der anschließend durch das umgesetzte Epoxidmolekül substituiert wird. Beide Eisenverbindungen sind in Abbildung 2.23 gezeigt). Die Spaltung ist entsprechend dem Mechanismusvorschlag angedeutet, auch wenn je nach Substituenten R selektiv dimere und monomere Eisenspezies gewonnen werden können. Zusätzlich wurde beobachtet, dass sterisch anspruchsvollere Epoxide mit dem kleineren Bromidion aus dem Cokatalysator bessere Ergebnisse erzielten und weniger anspruchsvolle Epoxide besser in Gegenwart von Iodid reagieren. Ionengröße und Nukleophilie scheinen hier gegeneinander laufende Effekte zu sein. Die Umsetzung von Cyclohexenoxid sowohl zum cyclischen wie auch zum polymeren Produkte gelang in scCO₂ zum Teil quantitativ.^[177] Dabei konnte die Produktselektivität vollständig über Wahl und Menge des zugegebenen Cokatalysators gesteuert werden. Der Effekt des Nukleophils aus dem Cokatalysator wurde dabei auf dessen Fähigkeit als Abgangsgruppe zurückgeführt. So führten Chloride eher zu Polycarbonaten, Bromide und Iodide begünstigen die Bildung des cyclischen Carbonats. Genauso sorgte die Zugabe eines wesentlichen Überschusses an Cokatalysator gegenüber der Katalysatormenge für die Bevorzugung der cyclischen Produkte. Durch das Reaktionsmedium scCO₂ konnte die Bildung von Etherverknüpfungen im Polycyclohexencarbonat vollständig unterdrückt werden.

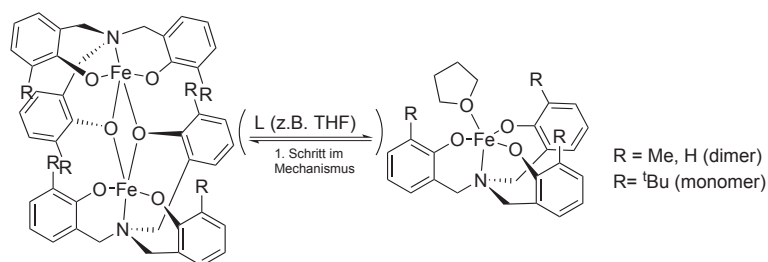


Abbildung 2.23.: Dimere und monomere Variante des von Kleij *et al.* untersuchten Eisen-Amintriphenoxid-Katalysators^[175]

Nozaki *et al.* gelang dann erstmals die Copolymerisation von Propylenoxid zu Polypropylencarbonat an einem Eisenkatalysator, was sogar patentiert wurde.^{[178], [179]} Zusätzlich konnte die Synthese eines kristallinen Polymers aus Glycidylphenylether (DPE) mit CO₂ realisiert werden, wobei dessen Kristallinität auf die isotaktische Anordnung

der Polyglycidylphenylether-Einheiten zurück geht. Bei den verwendeten Katalysatoren handelt es sich um Eisencorrole in verschiedenen dimeren, oxo-verbrückten oder monomeren Varianten. Dabei kann entweder eine Oxidationsstufe +IV oder +III am Eisenion vorliegen. Die Polymerisationsversuche mit Propylenoxid ergaben Polycarbonate mit hohem Anteil an Etherverknüpfungen.

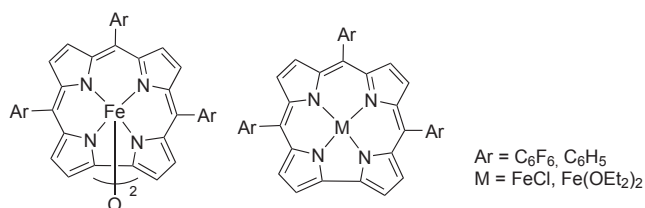


Abbildung 2.24.: Eisencorrol-Systeme von Nozaki *et al.* [179]

2.2.6. Wichtige Katalysatoren mit anderen Metallzentren

Neben den drei bisher diskutierten Metallen Zink, Aluminium und Eisen wurden noch weitere (Übergangs-)Metallkomplexe als Katalysatoren für die Umsetzung von Epoxiden mit CO₂ getestet. Hier sollen nur einige wenige markante Chrom- und Cobalt-Katalysatoren genannt werden.

2.2.6.1. Chromkatalysatoren

1995 setzten Kruper *et al.* erstmals einen homogenen Chrom-Katalysator für die Umsetzung verschiedener Epoxide zu cyclischen Carbonaten und Cyclohexenoxid zu Copolymeren ein. [109] Ihr Tetraphenyl-Porphyrin wurde mit einem Lewis-basischen Amin (zum Beispiel *N*-Methylimidazol oder DMAP) als Cokatalysator verwendet. Um die Aktivität des Chrom(porphyrin)-Katalysators noch zu steigern, erarbeiteten Holmes *et al.* einen modifizierten Liganden mit Fluorsubstituenten. [180], [181] Diese erhöhten die Löslichkeit des Katalysators im für diesen Fall gewählten Reaktionsmedium scCO₂. Mit dem Cokatalysator gelang die Synthese der Polycarbonate des Substrats CHO. Der [(TFPP)CrCl]-Komplex konnte später immobilisiert werden. [182]

Wichtiger Meilenstein waren die Arbeiten von Jacobsen *et al.* zu Chrom(salen)-Komplexen und die Veröffentlichung eines Patents, das deren Wirksamkeit als Katalysator in der Umsetzung von CO₂ mit Epoxiden zeigte.^[183] Nun waren Systeme zugänglich, deren Synthese wesentlich einfacher gelang als die der Porphyrine und deren (salen)-Liganden durch Variation von Diamin- oder Salicyl-Komponenten leicht sterisch und elektronisch modifiziert werden konnten.

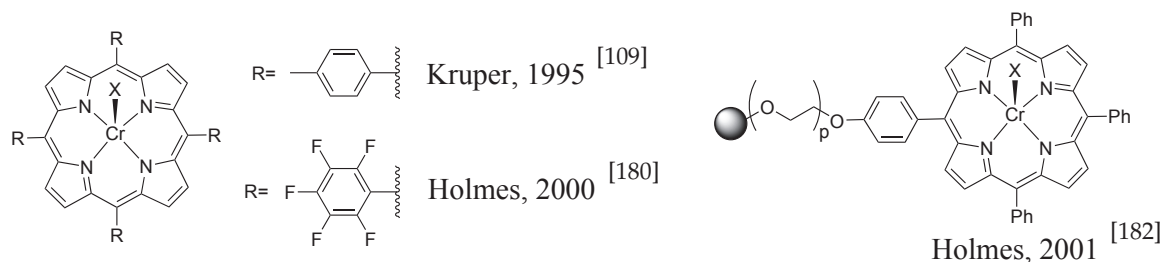


Abbildung 2.25.: Wichtige Beispiele für Chrom(porphyrin)-Katalysatoren

Ab 2001 setzten sich Paddock und Nguyen genauer mit den Chrom(salen)-Verbindungen auseinander. Sie testeten Verbindungen verschiedenerer Substitutionsmuster im Liganden. Die drei wichtigsten Vertreter sind in Abbildung 2.26 gezeigt. Die Verbindungen mit phenyl- oder methyl-substituiertem Ethylendiamin und Cyclohexan-Linker stellten sich in Kombination mit DMAP als hochaktive Katalysatoren für die Bildung cyclischer Carbonate aus diversen Epoxiden heraus.^[69] Dabei war die Verbindung mit *cis*-ständigen Substituenten doppelt so aktiv wie das Pendant mit *trans*-ständigen Substituenten.

Weitere intensive Studien zu Chrom(salen)-Verbindungen wurden von der Gruppe um Darensbourg durchgeführt. Sie testeten eine ganze Reihe von verschiedenen Derivaten mit unterschiedliche Diamin-Linkern und elektronenziehenden bzw. -schiebenden Substituenten. Beim relativ luftstabilen Cr(salen) mit Cyclohexan-Rückgrat beispielsweise ergaben sich mit dem Cokatalysator *N*-Methylimidazol Copolymere mit 100 % Carbonatanteil, wenn Cyclohexenoxid als Substrat eingesetzt wurde.^[68] Trotz der Tatsache, dass der Chrom-Katalysator chiral ist, ergab sich ein ataktisches Polymer. Mit Propylenoxid als Substrat ergaben sich nur cyclische Carbonate als Produkt.^[56] Elektronenschiebende Liganden, die für ein elektronenreiches Metallzentrum sorgen, verstärken diesen Effekt noch.

Mit dem Übergang zu einem Phenylendiamin-Linker konnte auch aus Propylenoxid das Copolymer mit CO₂ gewonnen werden.^{[184], [72]} Die optimale Kombination war

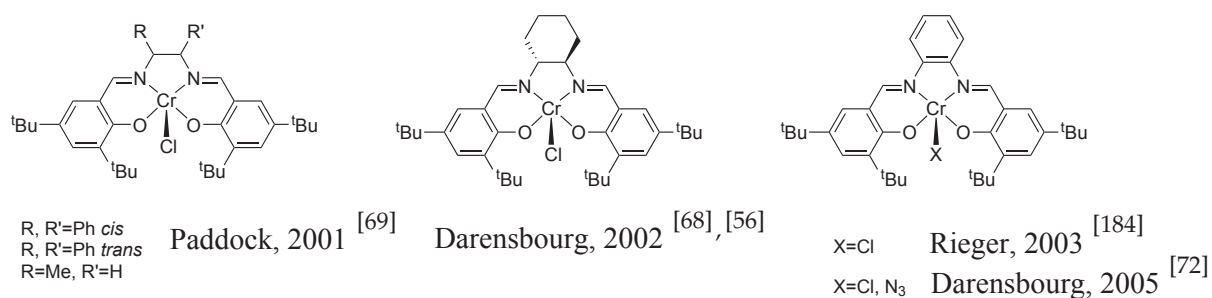
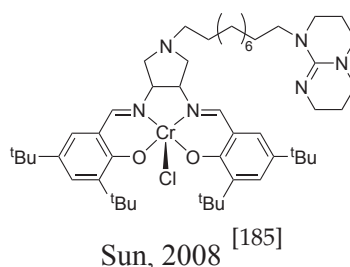


Abbildung 2.26.: Einige Beispiele für Chrom(salen)-Katalysatoren

dabei ein elektronenziehendes Phenylendiamin-Rückgrat und elektronenschiebende *tert*-Butylgruppen an den Phenolat-Ringen. Während die Gruppe um Rieger DMAP als Cokatalysator verwendete, erwiesen sich bei den Arbeiten von Darensbourg *et al.* das PPN⁺X⁻-Salze als geeignet. In beiden Fällen wirkte sich die Cokatalysator-Konzentration direkt auf das Produktspektrum aus. Ohne Cokatalysator fand keine Reaktion statt. Bei 0.5-1.0 mol% geht die Ausbeute tendenziell zu den Polycarbonaten. Wird ein Überschuss Cokatalysator eingesetzt, entstehen vor allem cyclische Carbonate.

Eine interessante Abwandlung der (salen)-Liganden schafften Sun *et al.* durch die Verwendung von Pyrrolidin-Chrom(III)(salen)-Komplexen.^[185] Bei ihnen war das Lewis-saure Metallzentrum und eine Lewis-basische Komponente in einem Molekül vereint. Die Umsetzung von Propylenoxid und CO₂ zu cyclischen Carbonaten gelang vor allem mit einem TBD als organische Base gut. Versuche anderer Gruppen zeigten, dass bicyclische Amidin-Verbindungen zur Aktivierung von CO₂ durch die Bildung einer zwitterionischen Spezies besonders geeignet sind.^{[186], [187], [188]} Selbst bei geringen Katalysatorkonzentrationen war das in Abbildung 2.27 gezeigte Katalysatorsystem noch hochaktiv.


 Abbildung 2.27.: Pyrrolidin-Chrom(III)(salen)-Komplex von Sun *et al.*

2.2.6.2. Cobaltkatalysatoren

Unter den Cobaltkatalysatoren sind vor allem die mit (salen)-Liganden von Bedeutung. Nachdem ihre hohe Aktivität entdeckt worden war, wurden zahlreiche Anstrengungen unternommen, durch Variation der Reaktionsbedingungen, der Ligandenstruktur und der Cokatalysatoren sowohl die Synthese von cyclischen wie auch von Polycarbonaten zu optimieren. Ebenso wie beim Chrom zählen auch bei Cobalt einige der Oxidationsstufen zu den klassischen giftigen Übergangsmetallen. Daher ist eine Rückgewinnung des Katalysators nicht nur zu Recyclingzwecken, sondern auch für die Verwendbarkeit der Carbonat-Produkte von zentraler Bedeutung.

Zunächst sollen einige erfolgreiche Systeme für die Synthese cyclischer Carbonate vorgestellt werden. Erste Versuche zu diesen Cobalt(salen)-Verbindungen wurden von Lu *et al.* durchgeführt. Bei der Testung verschiedener Metall(salen)-Verbindungen in Kombination mit verschiedenen quartären Ammonium- und Phosphoniumsalzen als Katalysatoren entdeckten sie, dass Cobalt(salen) in Kombination mit Bu₄NBr ein guter Katalysator zur Synthese von cyclischem Ethylencarbonat ist.^[189] Shi *et al.* nutzten einen ähnlichen Liganden, allerdings mit Binaphthyldiamino-Einheit für die Synthese der cyclischen Carbonate. Als Cokatalysatoren wurden organische Basen wie DMAP oder Triethylamin eingesetzt.^[60]

Interessant sind die Versuche von Lu *et al.* aus racemischen Epoxiden optisch aktive cyclische Carbonate herzustellen.^[190] Der Katalysator, bestehend aus einem chiralen (salen)Co(III)X und einem quartären Ammoniumsystem, war dabei unter milden Reaktionsbedingungen aktiv (T = 25 °C). Eine interessante Feststellung war, dass die Anionen im Cokatalysator und die cobaltgebundene Gruppe X großen Einfluss auf die Enantioselektivität und die Reaktionsgeschwindigkeit haben. Nguyen und Paddock entdeckten, dass bei dem gleichen System (X = Cl) auch neutrale Lewis-Basen wie DMAP, Pyridin oder N-Methylimidazol verwendet werden konnten. Auch bei ihnen waren sterische und elektronische Eigenschaften entscheidend für Selektivität und Aktivität des Katalysators.^[191] Wurde als Cokatalysator ein Bis(triphenylphosphoranyliden)ammoniumhalogenid (PPNX, X = F, Cl) verwendet, konnten die Reaktionsbedingungen nochmals gemildert werden, weil die Umsetzung bereits bei -20 °C und Atmosphärendruck stattfand.^[192] Es wurden *ee*-Werte bis 83 % festgestellt, wobei die Aktivität der Katalysatoren stark vermindert war.

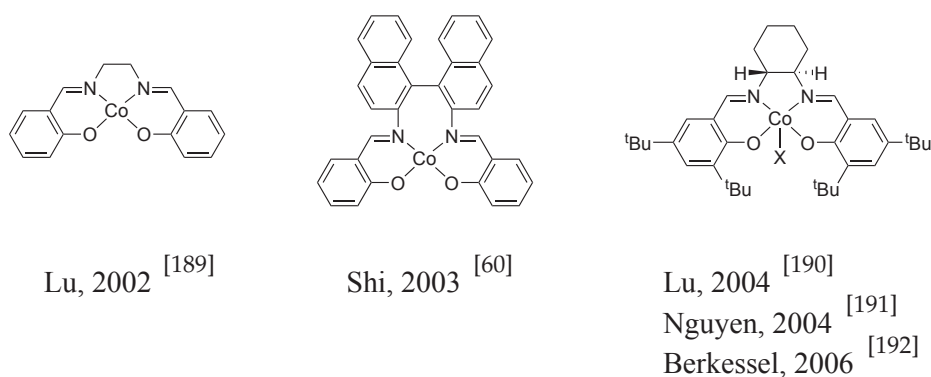


Abbildung 2.28.: Diverse Beispiele für Cobalt(salen)-Katalysatoren

Gleiches gilt für die von Jing *et al.* hergestellten bifunktionalen chiralen Cobaltkomplexe, bei denen als Cokatalysator Ammonium- und Phosphoniumsalze an den verschiedensten Positionen direkt an den Liganden eingebaut sind.^[193] Modifikationen, die günstig für die Aktivität des Katalysators waren, wirkten sich negativ auf die Selektivität aus. Katalysatoren mit guten Selektivitäten zeigten verminderte Aktivität. Bei Raumtemperatur konnten bei einer Ausbeute von 2 % *ee*-Werte von 78 % festgestellt werden. Nachdem Arbeiten von Jing *et al.* gezeigt hatten, dass der Einbau einer (binol)-Einheit am Liganden, also die Schaffung von zwei Gruppen mit chiraler Information am Liganden, eine Verbesserung der Selektivität erbrachte, wurde als Weiterentwicklung eine polymere (binol)-Einheit integriert.^{[194], [195]} Dies hatte Verbesserungen in Selektivität und Aktivität zum Ergebnis. Außerdem waren die Katalysatoren leicht zurückzugewinnen und ohne Verminderung der Katalysatorgüte wieder einsetzbar.

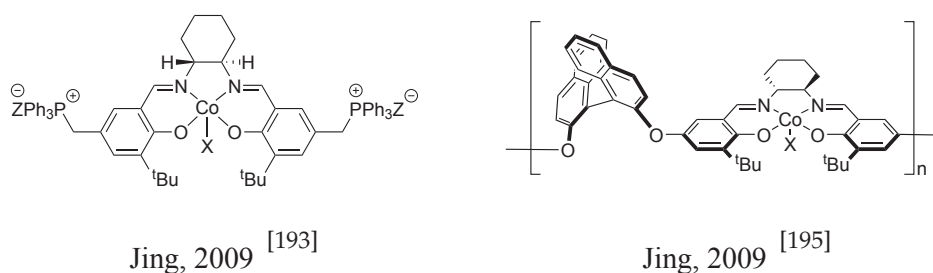


Abbildung 2.29.: Cobalt(salene) von Jing *et al.*

Es gibt auch Cobaltkatalysatoren für die Synthese cyclischer Carbonate, die nicht zu

den Metallkomplexen mit (salen)-artigem Liganden zählen. So sind als einfachstes System auch Cobalt(II)-halogenide zusammen mit quartären Ammoniumsalzen aktiv (siehe Abbildung 2.30).^[196] Dafür sind aber vergleichsweise harsche Reaktionsbedingungen nötig (120°C). Für den Ablauf der Reaktion wurde postuliert, dass sich z.B. aus den Präkatalysatoren CoCl₂ mit dem Ammoniumsalz ein Onium/CoX₃-Ionenpaar bildet, an das das Epoxid koordiniert, bevor es von einem weiteren, externen Nukleophil geöffnet wird. Nach CO₂-Insertion findet dann der Ringschluss zum cyclischen Carbonat statt.

Des Weiteren zeigten auch metallorganische Cobaltverbindungen, dass sie als Katalysator dienen können. Zum Beispiel waren makrocyclische Cobaltkomplexe mit Porphyrin- oder Tetraamido-Liganden und auch ein Cobaltkomplex mit Bis(phenoxyiminato)-Ligand aktiv.^{[197], [198], [199]} Letzteres System zeichnete sich besonders dadurch aus, dass zwei zweizählige statt einem vierzähligen Liganden am Cobalt gebunden sind. Dadurch wird die von den Liganden für gewöhnlich vorgegebene planare Geometrie am Metall aufgelöst und es kommt zu einer verzerrt quadratisch-pyramidalen Struktur. Dabei liegt das am Cobalt gebundene Iodid-Anion in der Ebene und axial ist ein Sauerstoffatom des Liganden angeordnet.

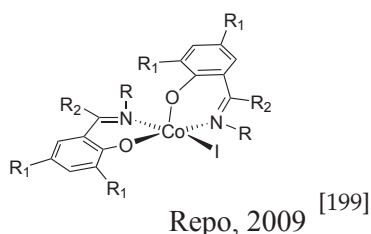


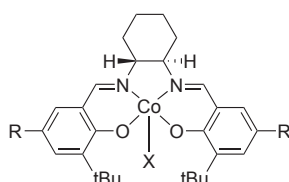
Abbildung 2.30.: Cobalt-Katalysator mit Bis(phenoxyiminato)-Ligand von Repo *et al.*

Für die Synthese von Polycarbonaten stellen ebenfalls die Cobalt(salene) die wichtigsten Katalysatoren, auch wenn erste Entdeckungen im Hinblick auf die Aktivität von Cobalt für die Produktion von Polycarbonaten aus Epoxiden und CO₂ durch Tests von diversen Metallacetaten gemacht wurden. Co(OAc)₂ zeigte dabei eine geringe Aktivität mit einer Turnover-Frequenz von TOF = 0.06 h⁻¹.^[200]

Erst im Jahr 2003 wurden weitere Entdeckungen bezüglich Cobalt und der Umsetzung zu Polycarbonaten gemacht. Damals fanden Coates *et al.*, dass Cobalt(salen) als Katalysator für die Copolymerisation zu Polypropylencarbonat geeignet ist.^[201] Die Höhe von Ausbeute und Selektivität hing dabei vom Substitutionsmuster des Liganden, von

den Cokatalysatoren und den Reaktionsbedingungen ab. Dies inspirierte viele Arbeitsgruppen dazu, genau diese drei Aspekte zu variieren und damit eine Optimierung der Copolymerisation zu erreichen.

Lu *et al.* untersuchten zum Beispiel bei einem (salen)Co(III)X, das selektiv optisch aktive Polycarbonate herzustellen vermag, die Modifikation des cobalt-gebundenen Liganden X. Elektronenziehendere Gruppen mit schlechteren Eigenschaften als Abgangsgruppe brachten dabei die höheren Selektivitäten für Polycarbonate.^{[89], [90]} Auch versuchten sie sich an der asymmetrischen Copolymerisation, es wurden aber keine herausragenden Enantioselektivitäten erreicht. Es wurden verschiedene Versuche unternommen, durch Variation des Cokatalysators und des Anions die Ergebnisse bezüglich Selektivität und Ausbeute zu verbessern.^{[89], [90], [91]} Dabei wurden einige Grundsätze für die optimale Zusammenstellung eines binären Katalysatorsystems festgestellt. Erstens wirkt sich ein sperriger, chiraler (salen)Cr(III)X-Komplex vorteilhaft aus, dessen Substituent X eine schlechte Abgangsgruppe ist. Zweitens sollte es sich beim Cokatalysator um ein sperriges Ammoniumsalz handeln, das aus einem sperrigem Kation und einem Anion, das schlechte Abgangsgruppe ist, besteht. Auch eine starke, sterisch gehinderte organische Base, die schlecht koordiniert wird, kommt für diese Rolle in Frage.



X=OAc Coates, 2003^[201]
 X=2,4-dinitrophenoxy Lu, 2004^{[190], [89]}

Abbildung 2.31.: Cobalt(salen)-Katalysatoren von Coates und Lu

Neben der Testung verschiedener binärer Katalysatoren wurden auch solche mit am Ligandengerüst gebundenen Cokatalysatoreinheiten hergestellt. Zwei der von Lu *et al.* entwickelten Systeme mit Ammoniumgruppen sind in Abbildung 2.32 gezeigt.^{[202], [203]} Nachdem das System mit zwei ionischen Gruppen bereits hohe Temperaturstabilität und die Fähigkeit zur Produktion von hochmolekularen Copolymeren bewiesen hatte, wurde eine Verbesserung mit vier quartären Ammoniumgruppen gemacht. Ebenso wurden bei diesem Schritt die *ortho*-Substituenten am Liganden optimiert. Es zeigte sich

nämlich, dass sich sperrige Gruppen hier negativ auswirken. Der Ersatz durch Methylgruppen führte nochmals zu einer Aktivitätssteigerung des Katalysators. Die Aufreinigung erfolgte mittels kurzer Filtration durch Siliciumoxid, wobei ein quasi metallfreies Polycarbonat hergestellt werden konnte. Zusätzlich zeigte der Katalysator eine immens hohe Aktivität, z.B. wurden bei Katalysatorkonzentrationen von nur 0.001 mol% Copolymere mit Molgewichten von bis zu 285000 erreicht. Um eine Erklärung dafür zu finden, wurde NMR- und DFT-gestützt eine Studie durchgeführt. Es zeigte sich, dass wahrscheinlich eine von den üblichen Cobalt(III)(salen) abweichende Struktur vorliegt, bei der die Imino-Gruppen des Liganden nicht mehr in der Koordination des Metallions eingebunden sind (siehe Abbildung 2.32).^[204] Dafür ist das Cobalt-Ion zusätzlich an die Anionen X der Ammoniumgruppen gebunden, was einen Cobaltat-Komplex mit formal negativer Ladung ergibt. Die hohe Aktivität dieses Katalysators wurde auf die zweizählige Koordination des Cobalts zurückgeführt. Wurde statt der günstigeren Methylgruppen eine *tert*-Butylgruppe eingeführt, kam es zur üblichen vierzähligen Koordination des Cobalts, was eine verminderte Aktivität des Katalysators mit sich brachte.

2009 veröffentlichten Lu *et al.* noch zwei weitere Systeme, bei denen funktionelle Gruppen an den (salen)-Liganden gebunden sind. Die Variationen wurden jeweils an der *ortho*-Position des Phenols durchgeführt, mit der Vermutung, dass durch die räumliche Nähe eine intramolekulare Reaktion begünstigt wird. Zum einen wurde eine sperrige, organische Base (TBD) eingebaut.^[83] Der Katalysator zeigte eine 20-mal höhere Aktivität als der zuvor getestete analoge, binäre Co(salen)-Katalysator. Ebenso wurde eine Modifikation mit einer quartären Ammoniumgruppe durchgeführt. Dieses System war als Katalysator sowohl für viele aliphatische Epoxide als auch für Cyclohexenoxid aktiv.^[84]

Neben den Cobalt(salen)-Verbindungen sind noch ein paar wenige Metallkomplexe mit anderen Ligandarchitekturen bekannt. Die Cobaltporphyrine beispielsweise führten in Kombination mit Ammoniumsalzen zu Copolymeren mit Carbonatanteilen von >99 % und hohen Molmassen (siehe Abbildung 2.33).^{[205], [206]}

Auch die Gruppe um Williams arbeitete an einem von den klassischen (salen)-Liganden abweichenden System. Ihr Cobalt-Katalysator bestand aus einem makrocyclischen Ligandensystem, das zwei miteinander verschmolzenen (salen)-Liganden ähnlich ist, mit zwei inkorporierten Metallzentren (siehe Abbildung 2.33).^[121] Die erste und einfachste Struktur wurde durch die Erweiterung um Acetatgruppen, die an die Cobaltzentren

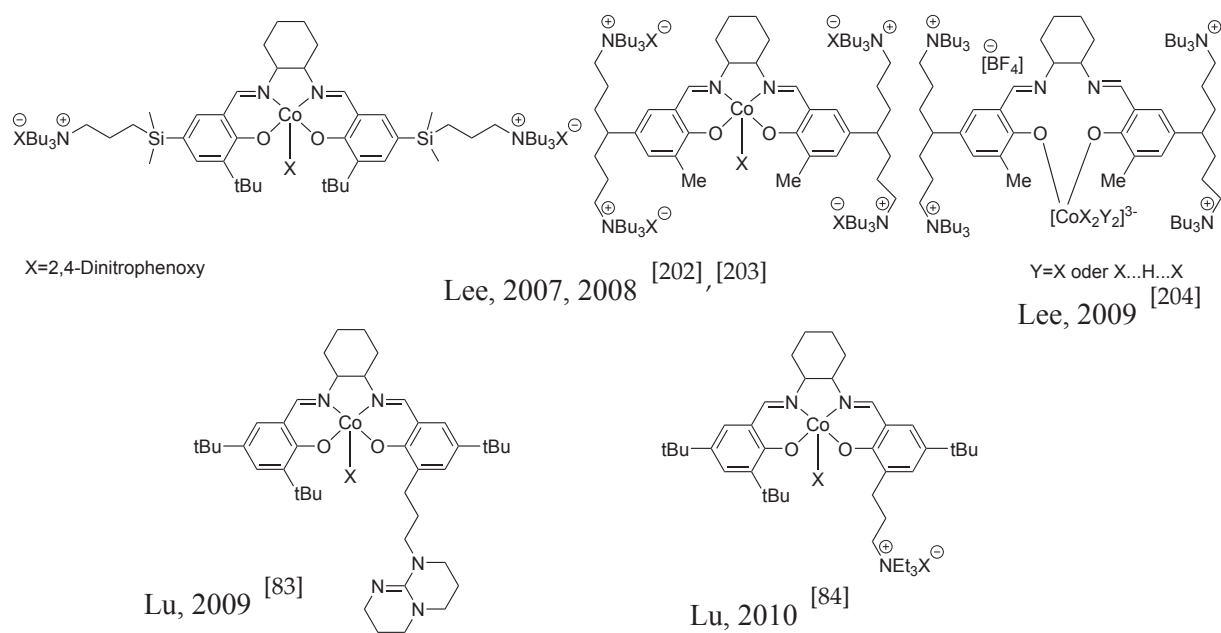


Abbildung 2.32.: bifunktionale Cobalt-Katalysatoren

koordiniert sind, als Katalysator noch effektiver. Atmosphärendruck reichte für die Bildung von Polycyclohexencarbonat aus. Als Begründung für die hohe Aktivität wurde eine Erleichterung der Bindung von Carbonatspezies angegeben, was in der Folge die Aktivierungsenergie für die Einbindung von CO₂ und Epoxid erniedrigt. Grund dafür ist wahrscheinlich die Flexibilität des Ligandensystems und der optimal abgestimmte Abstand zwischen den Cobaltzentren.

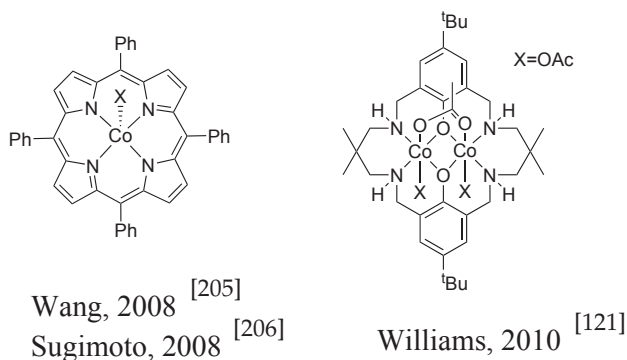


Abbildung 2.33.: Cobalt-Katalysatoren mit von den (salen)-Liganden abweichenden Systemen

2.3. Das Ligandensystem und seine Metallkomplexe

2.3.1. Die Liganden

Diese Arbeit legt den Fokus auf ein Ligandensystem mit langer Geschichte, die bereits in den Vierziger Jahren des vorigen Jahrhunderts begann. Seine Synthese gelingt durch die Alkylierung eines Diamins mit einer Malonat- oder Cyanoacrylat-Spezies durch nukleophile Substitution. Dabei entstehen, je nach Molverhältnis der Edukte, disubstituierte Verbindungen vom N_2O_2 -Typ oder monosubstituierte Verbindungen vom N_2O -Typ. Abbildung 3.34 zeigt die allgemeinen Strukturen der Liganden. Die Edukte für diese Reaktion sind leicht zugänglich, da sie jeweils durch eine Aldol-Reaktion mit Triethoxymethan hergestellt werden können. Für die Cyanoacrylat-Verbindung wird mit einem Cyanoessigsäureester und für die Malonat-Verbindung mit einem Malonsäureester umgesetzt.

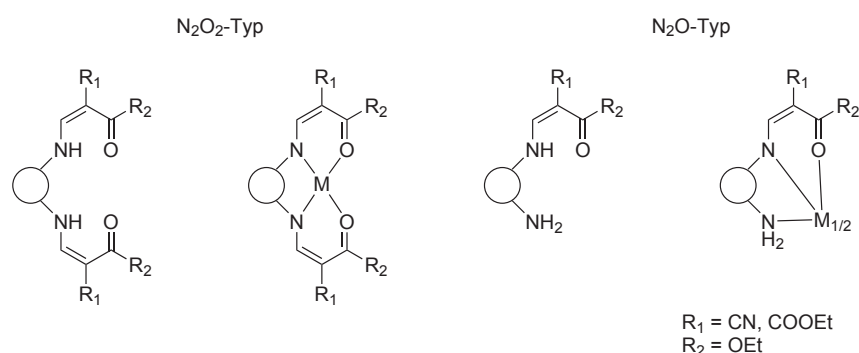


Abbildung 3.34.: Allgemeine Strukturen der N_2O_2 - und N_2O -Liganden und deren Metallkomplexe

Das System mit Phenylendiamin-Linker kann als Standard betrachtet werden, von dem auch zuerst in der Literatur zu lesen war. Von der disubstituierten Malonat-Variante des *ortho*-Phenylendiamin berichtete erstmals 1946 Snyder *et al.*, bis 1949 auch das *para*- und 1954 das *meta*-Derivat veröffentlicht wurden.^{[207], [208], [209]} Für die Cyanoacrylat-Variante (Abbildung 3.34, $R_1=CN$) veröffentlichten Kirsten und Hamann 1976 ihre Ergebnisse.^[210] Erste Arbeiten zu einem einfach ester-substituierten Enamin vom N_2O -Typ (Abbildung 3.34, $R_1=COOEt$) von Sunthankar *et al.* gehen auf das Jahr 1957 zurück.^[211] Durch Erhitzen wurden die Edukte im äquimolaren Verhältnis zur N_2O -Komponente umgesetzt. Laut Okamoto folgte ein Jahr später die Veröffentlichung der dazugehörigen Cyano-Variante (Abbildung 3.34, $R_1=CN$).^[212] Insgesamt hatten all

diese Arbeiten eine nachfolgende Cyclisierung der Verbindungen und das Entstehen von medizinischen Wirkstoffen zum Ziel. Ein Einsatz als Liganden in der Koordinationschemie wurde nicht in Betracht gezogen.

Anders bei den Arbeiten der Gruppe um Jäger, die sich ab 1966 auf der Suche nach Modellverbindungen für biologische Prozesse mit den N_2O_2 - und N_2O -Schiffschen Basen als Komplexliganden für Kupfer, Nickel und Cobalt beschäftigte (siehe Abbildung 3.35).^{[213], [214], [215], [216]} Als Standardsystem wurde dasjenige mit *ortho*-Phenylendiamin als Rückgrat gewählt. Dessen Bildung wird durch das Entstehen eines großen delokalisierten Systems besonders begünstigt. Außerdem bewirkt die *ortho*-Phenylenbrücke eine Verringerung der Flexibilität des Chelatliganden und verhindert somit die Isomerisierung.^[217]

Jäger stellte fest, dass stets die angebotenen Stickstoffatome und die Carbonyl-Sauerstoffatome zur Koordination der Metallzentren beitragen. Während er für die N_2O_2 -Liganden eine vierfache Koordination ans Metallzentrum mit eventueller Addukt-Bildung durch Koordination eines Solventsmoleküls fand, vermutete er für die N_2O -Liganden eine sechsfache Koordination mit jeweils zwei Ligandenmolekülen. Darüber hinaus untersuchte er den Einfluss der peripheren Substituenten auf die Reaktivität und die Eigenschaften der Metallchelatekomplexe und fand eine empfindliche Beeinflussung durch diese. Die größten Auswirkungen haben nach seinen Untersuchungen die Substituenten in R_1 - und R_2 -Position (siehe Abbildung 3.34).^[218] Zunächst wurde festgestellt, dass durch geeignete, elektronenziehende Substituenten eine Redoxreaktion am Liganden unterdrückt und die Akzeptorstärke des Zentralions erhöht werden kann. Geeignet sind beispielsweise Ester- oder Cyanidgruppen in dieser Position, wobei letztere einen größeren Elektronensog bewirken. Dies kann bei Austausch sogar einen Übergang von Low- zu High-Spin-Komplexen zum Ergebnis haben.^{[216], [218], [219]}

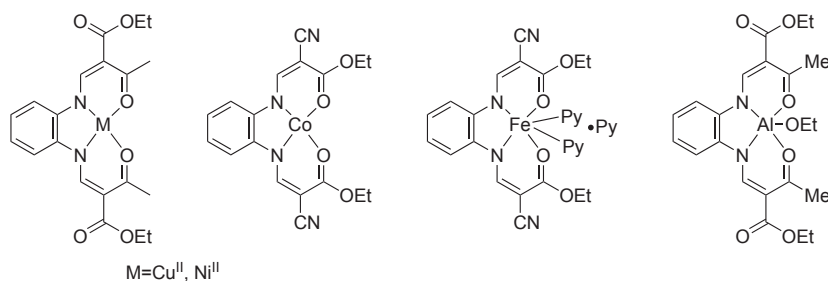


Abbildung 3.35.: Auswahl an Cu-, Ni-, Co-, Fe- und Al-Komplexen der Gruppe um Jäger

2.3.2. Eisenkomplexe

Die Eisenkomplexe der N_2O_2 - und N_2O -Liganden wurden im Jahr 1985 als Modellsubstanzen biologischer Stoffwechselprozesse besonders relevante Klasse beleuchtet.^{[219], [220]} Es wurde jeweils der Vergleich zu den analogen Eisen(salen)-Verbindungen gezogen. Wesentlicher Unterschied zu diesen ist die Bildung stabiler Addukte, beispielsweise mit Pyridin (siehe Abbildung 3.35). Die Fähigkeit dazu wird auf die elektronenziehenden Effekte der Ligandsubstituenten in den N_2O_2 -Liganden und eine damit erhöhte Acidität des Metallzentrums zurückgeführt. Für die Addukt-Bildung werden dabei Stickstoffdonoren bevorzugt. Diese werden selbst wenn sie nur in kleinen Mengen vorhanden sind und ein Sauerstoffdonor zum Beispiel als Lösungsmittel in großem Überschuss vorliegt, bevorzugt gebunden. Zudem wurde beobachtet, dass Pyridin eine Stabilisierung der Oxidationsstufe Eisen(II) zur Folge hat.^[219] Als Fortführung dieser Arbeiten wurde in der Gruppe um Weber ein Eisenkomplex mit zwei Metallzentren entwickelt. Dabei wurde bei der Ligandsynthese statt von Phenylendiamin von Phenylentetramin ausgegangen, so dass auf beiden Seiten des aromatischen Ring ein Eisenzentrum in den Metallkomplex eingebracht werden kann.^[221]

2.3.3. Aluminiumkomplexe

Als Reaktion auf die Arbeiten der Gruppe um Inoue zu den Aluminiumkomplexen der Tetraphenylporphinatokomplexe als Katalysatoren in der Polymerisation von Epoxiden und CO_2 , schloss Jäger, dass auch Aluminiumkomplexe der hier besprochenen N_2O_2 -Schiffschen Basen als Katalysatoren für diese Reaktion aktiv sein könnten. Er synthetisierte und charakterisierte den in Abbildung 3.35 gezeigten Aluminiumkomplex. Eine Testung der katalytischen Wirksamkeit der Verbindung wurde jedoch nicht durchgeführt.^[222]

2.3.4. Kupferkomplexe

Von einer ganz anderen Seite beleuchteten Saalfrank *et al.* in den 90er Jahren die N_2O_2 -Liganden. Sie synthetisierten - ausgehend von den Cyanoacrylat-Derivaten- aus Kupferacetat Metallkomplexe. Dabei koordinierten die beiden Nitrilgruppen des Liganden an die Kupferzentren benachbarter Moleküle, um diese zu sättigen, was zu einer spontanen Selbstorganisation führte. Es bauten sich, je nachdem welcher Linker im Liganden eingebaut wurde, strukturell verschiedene Koordinationspolymere auf. Diese zeichnen sich durch hohe thermische Stabilität und die Unlöslichkeit in nicht-koordinierenden Lösungsmitteln aus.^{[223],[224]} Bei der 2D-Struktur der Koordinationspolymere hat der Diamin-Linker im Liganden entscheidenden Einfluss (siehe Abbildung 3.36). Beim ethylendiamin-verbundenen Liganden ist nur eine leicht verzerrte tetragonal-bipyramidale Struktur am Kupferzentrum zu finden ist. Die Moleküle sind senkrecht angeordnet. Beim propyldiamin-verbundenen Liganden ist die Struktur der tetragonalen Bipyramide stark verzerrt, hervorgerufen durch die Faltung des Propyl-Rückgrats und die damit einhergehenden sterischen Ansprüche. Das Kupferzentrum wird weniger zugänglich und es ergibt sich keine ideale 2D-Struktur. Geht man weiter zum butyl-verbrückten Komplex, liegt eine trigonal-bipyramidale Struktur am pentakoodinierten Kupferion vor. Eine Nitrilgruppe bleibt unkoordiniert, was zu einer Zick-Zack-Struktur führt. Als letztes Beispiel wird ein Komplex mit Cyclohexyl-Gerüst gezeigt. Die Umgebung des Metallatoms ist leicht verzerrt tetragonal-bipyramidal angeordnet. Es ergibt sich statt einer senkrechten eine treppenartige Anordnung.

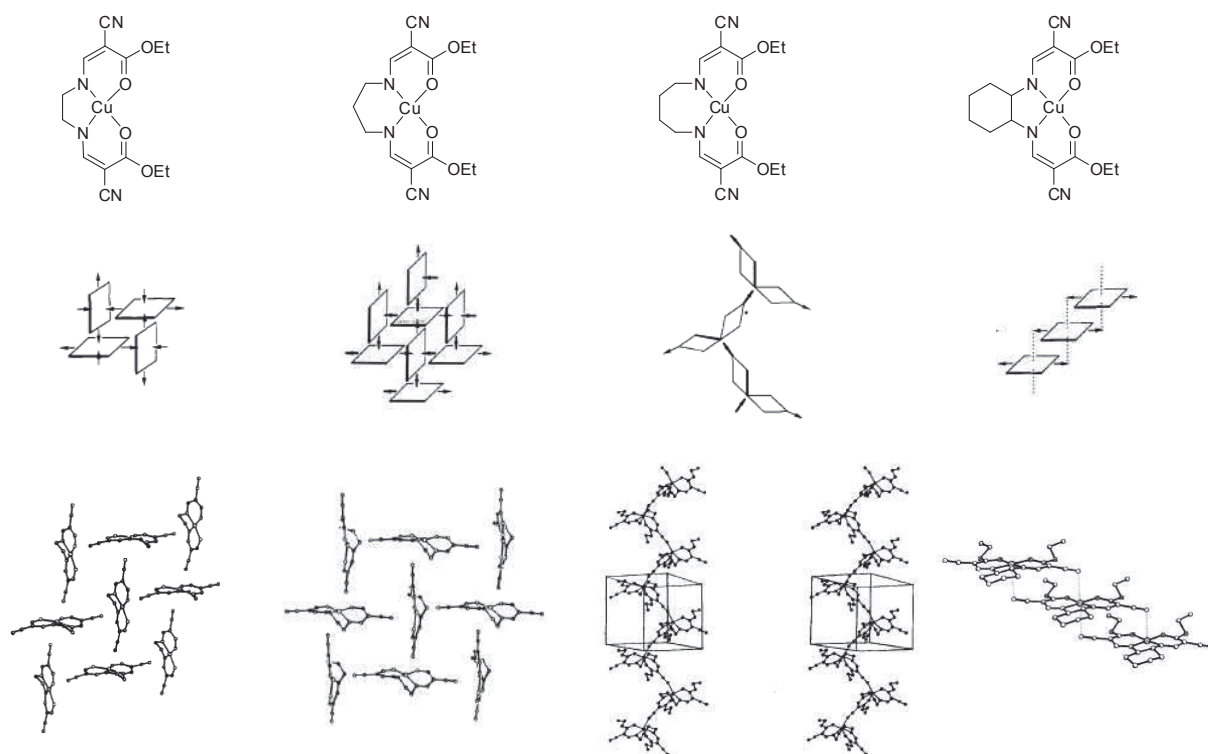


Abbildung 3.36.: Beispiele für Kupfer-N₂O₂-Komplexe und deren selbstorganisierte Strukturen ^[223], ^[224]

2.4. μ -oxo-verbrückte Eisensysteme

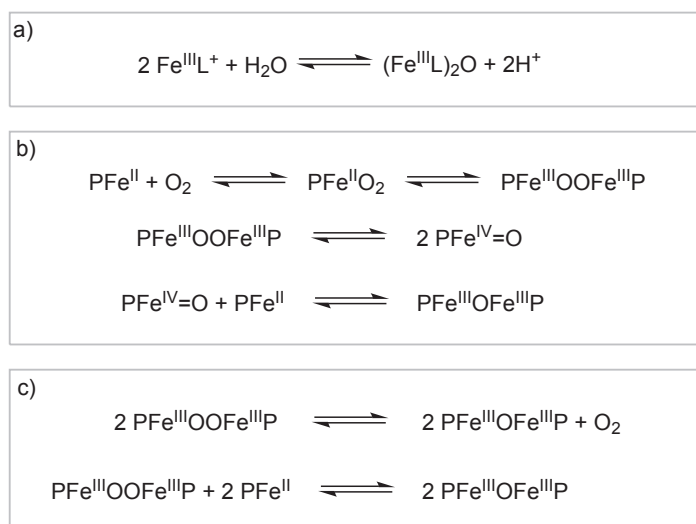
Nachdem in den vorangegangenen Kapiteln hauptsächlich das in dieser Arbeit verwendete Liganden Grundgerüst und dessen Metallkomplexe besprochen wurden, soll im Folgenden auf die ebenfalls hergestellten μ -oxo-verbrückten Eisenverbindungen eingegangen werden. Da noch kein Beispiel für die dieser Arbeit zu Grunde liegenden N₂O₂-Liganden in der Literatur besprochen wurde, wird vor allem Einsicht in ähnliche, auf Chelatliganden beruhende bimetallische, μ -oxo-verbrückte Eisensysteme gegeben.

Die zu immensen Forschungsanstrengungen führende Relevanz der Fe-O-Fe-Systeme ist laut Kurtz auf die folgenden Gründe zurückzuführen. ^[225] Entscheidend sind die besondere Stabilität der Oxo-Eisenbindung, das interessante magnetische Verhalten und die Ähnlichkeit zu Metalloenzymen in biologischen Systemen. Die Suche nach Modellverbindungen für die O₂-Aufnahme in den aktiven Zentren von Proteinen war dabei am häufigsten die Motivation für Arbeiten auf dem Gebiet der μ -oxo-Eisenkomplexe.

In nahezu allen untersuchten Fällen mit N,O-Chelatliganden lag eine Pentakoordination am Eisenzentrum vor.^[226] In diesem Fall liegen die Fe-Fe-Distanzen bei etwa 3.35 Å bis 3.55 Å.^[227] Der Winkel der Oxo-Brücke beträgt zwischen 139° und 180°.^[228] Dabei ist der Winkel an die sterischen Ansprüche der Liganden angepasst. Durch das Einfügen von *tert*-Butylgruppen kann beispielsweise der Winkel Fe-O-Fe auf Werte zwischen 170° und 180° gebracht werden. Eine Veränderung der Länge der Bindung von den Eisenzentren zum verbrückenden Sauerstoffatom ist dadurch aber nicht zu erreichen.^[226]

In Eisenkomplexen mit μ -oxo-Brücke sind die Eisenzentren antiferromagnetisch gekoppelt.^[226] Ein Indiz dafür ist die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität.^{[229], [225]}

Für die μ -oxo-verbrückten Eisen(III)-Systeme gibt es verschiedene Herstellungsmethoden:^[225] Zum einen die Hydrolyse des Eisen(III)-Chelatkomplexes oder dessen Edukte in Kombination mit einer Base in Wasser oder einem organischen Lösungsmittel. Zum anderen kann durch die Oxidation eines Eisen(II)-komplexes ein oxo-verbrücktes System meist an Luft und in nicht-wässrigen Lösungsmitteln gewonnen werden. Es ergeben sich die in Abbildung 4.37 gezeigten Mechanismus-Vorschläge.



L=salen oder EDTA oder TPP oder TmpyP
P=allgemeines Porphyrinat

Abbildung 4.37.: Mechanismuvorschläge für die Bildung der μ -oxo-verbrückten Eisenkomplexe^[225]

Potentiometrische Untersuchungen für den Mechanismus a) deuten darauf hin, dass

bei neutralem pH-Wert das Gleichgewicht auf der Seite des oxo-verbrückten Eisensystems liegt. Ein besonders tiefer Einblick wurde bei den Porphyrin-Liganden gewonnen. b) zeigt die Reaktion mit Sauerstoff in einem nicht-koordinierenden Lösungsmittel. Die Intermediate wurden dabei im $^1\text{H-NMR}$ bei niedrigen Temperaturen ($< 50^\circ\text{C}$) detektiert. Es wurde festgestellt, dass die Anwesenheit von Stickstoffbasen die Bildung der Eisen(IV)-komponente fördert. In c) wurde bei höheren Temperaturen gearbeitet. Es ergeben sich zwei andere mögliche Reaktionsverläufe.

Von Stynes *et al.* wurde festgestellt, dass das Lösungsmittel einen entscheidenden Einfluss auf die Bildung der μ -oxo-Brücke hat. Ihre $\text{Fe}((\text{DMG})\text{BPh}_2)_2\text{O}$ -Komplexe wurden durch Luftoxidation aus der $\text{Fe}((\text{DMG})\text{BPh}_2)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ -Vorstufe hergestellt. Zuerst wurde die Vorstufe in Acetonitril als koordinierendem Lösungsmittel erzeugt. Sobald diese in nicht-koordinierende Lösungsmittel wie Aceton oder Dichlormethan überführt wurde, fand die Luftoxidation statt.^[230] Auch Glaser *et al.* beobachteten die Beeinflussung der Eisenverbindungen durch das umgebende Lösungsmittel. Ihre Komplexe mit substituierten Liganden vom (salen)-Typ zeigten gute Löslichkeit in den üblichen organischen Lösungsmitteln. In aprotischen, nicht-koordinierenden Lösungsmitteln wie Toluol oder Dichlormethan blieb die rot-orangene Färbung, die sie bereits im festen Zustand aufwiesen, erhalten. Wurden die μ -oxo-Fe-Verbindungen allerdings in koordinierende Lösungsmittel wie Alkohole, Acetonitril oder THF gebracht, ergab sich durch die Spaltung der oxo-Brücke eine Verfärbung der Lösung zu tiefblau.^[231]

Für die Charakterisierung der μ -oxo-verbrückten, bimetallischen Eisenkomplexe werden vor allem Elektronenspektroskopie, IR-Spektroskopie und magnetische Messungen herangezogen. In den UV/VIS-Spektren sind charakteristische Banden in der sogenannten Oxo-Dimer-Region zwischen 300 nm und 400 nm zu beobachten.^[232] Reem *et al.* führten diese Banden auf oxo \rightarrow Fe Charge Transfer Übergänge zurück. Im von ihnen erstellten Energiediagramm sind die möglichen Übergänge zwischen den Eisen- und Oxo-Orbitalen bei verschiedenen Bindungswinkeln aufgetragen. Im linearen Fall sind zwei Übergänge zu sehen: der energetisch höherer oxo $p_z\rightarrow$ Fe d_{z^2} CT-Übergang mit σ -Symmetrie und ein energetisch niedrigerer, entarteter oxo $p_z, p_y\rightarrow$ Fe d_{xz}, d_{yz} CT-Übergang mit π -Symmetrie. Ersterer müsste etwas unter 300 nm liegen und wurde bis jetzt noch nicht beobachtet. Letzterer wird im Fall einer gebogenen Oxo-Brücke aufgespalten, da durch die Winkelung die Entartung aufgehoben wird. Gleichzeitig wird ein oxo $p_z\rightarrow$ Fe $d_{x^2-z^2}$ CT-Übergang erlaubt. Reem *et al.* gaben für einen $[(\text{FeHEDTA})_2\text{O}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Komplex (Winkel Fe-O-Fe: 165°) also 3 Übergänge mit

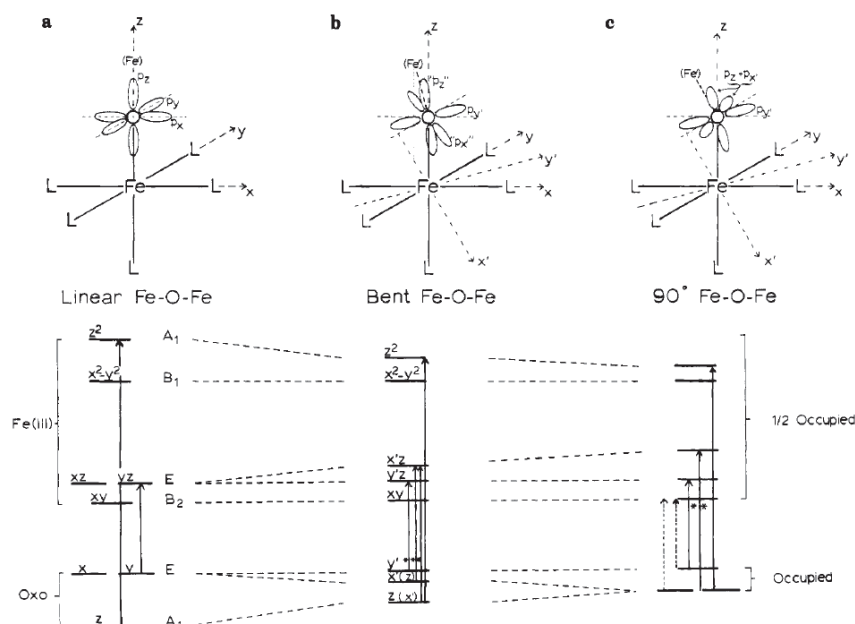


Abbildung 4.38.: Energieorbital-Diagramme vom Reem *et al.* für oxo-verbrückte Eisensysteme mit senkrechter, gebogener und 90° gewinkelter Fe-O-Fe-Bindung^[232]

π -Symmetrie als zulässig an. Zwei davon sind geringerer Energie zwischen 300 und 400 nm. Ein energetisch höherer sollte bei etwa 285 nm zu finden sein.^{[232], [225]} Wang *et al.* beobachteten allerdings eine breite und offensichtlich entartete Bande in dieser Region, woraus sie auf eine Überlagerung mit Banden hervorgerufen durch das Ligandenfeld schlossen.^[233]

Für die Fe-O-Fe-Bindung kommen drei Schwingungen im FT-IR-Spektrum in Frage: eine symmetrische Fe-O-Fe-Streckschwingung (ν_s), eine asymmetrische Fe-O-Fe-Streckschwingung (ν_{as}) und eine Fe-O-Fe-Deformationsschwingung (δ). Eingehend wurden nur die beiden Streckschwingungen mittels eines Vergleichs von ^{16}O - und ^{18}O -Verbrückungen untersucht. Die symmetrische Streckschwingung ist in der Region von 380 cm^{-1} bis 540 cm^{-1} angesiedelt. Die etwas deutlicher zu erkennende, asymmetrische Streckschwingung ist etwa zwischen 728 cm^{-1} und 885 cm^{-1} zu beobachten.^[225]

3. DISKUSSION und ERGEBNISSE

3.1. Zielsetzung

Die Synthese von organischen Carbonaten auf Basis des anthropogenen Treibhausgases CO_2 gilt als Beitrag zur Optimierung des weltweiten Kohlenstoffkreislaufs. Das in großen Massen als Abfall-Produkt einer jeden Verbrennung kohlenstoffhaltiger Verbindungen anfallende Gas kann dadurch in ein kommerziell nutzbares Produkt umgewandelt werden. Die entstehenden Carbonate haben den Vorteil ohne das hochgiftige Phosgen als Edukt auszukommen. Zusätzlich zeigen sie Bioabbaubarkeit, was vor allem bei Produkten aus aliphatischen Polycarbonaten im Hinblick auf die spätere Entsorgung der Produkte erstrebenswert ist.

Für die Umsetzung von Epoxiden mit CO_2 zu den cyclischen Carbonaten oder den Polycarbonaten sind Katalysatoren wünschenswert, die optimalerweise eine Steuerung der Produktpalette und -eigenschaften und das Arbeiten bei milden Reaktionsbedingungen zulassen. Weitere Anforderung an die Katalysatoren ist deren Umweltverträglichkeit bei niedrigen Kosten für Herstellung und Handhabung.

Aus vielen Arbeiten sind die hervorragenden Eigenschaften der auf einem N_2O_2 -Gerüst basierenden Metallkomplexe des (salen)-Typs bereits bekannt. Hier wurden durch Variation der Metallzentren und des Ligand-Rückgrats eine Vielzahl effektiver und selektiver Katalysatoren für die Reaktion von Epoxiden mit CO_2 gefunden. Außerdem vertiefte der Vergleich zwischen den vielen verfügbaren Systemen das Verständnis für die katalytische Reaktion.

Ziel dieser Arbeit ist es, ein auf einem N_2O_2 -Gerüst beruhendes Katalysatorsystem zu finden und mit umfassender Ligandenvariation die effektivsten Exemplare zu identifizieren. Gleichzeitig ermöglicht der Vergleich zwischen den unterschiedlichen Systemen ein profundes Verständnis des Reaktionsprozesses während der Katalyse.

Im ersten Schritt erfolgte die Auswahl eines dem (salen)-Typ ähnlichen Ligandensystems. Dafür boten sich die bereits aus Arbeiten von Kristen *et al.* und Jäger *et al.* bekannten Systeme mit einem von Enamin- und Carbonylgruppen getragenen N_2O_2 -Gerüst an. Sie basieren auf einer Diamin-Komponente und einem Cyanoacrylat- oder Malonat-Baustein. Neben dem variablen Ligand-Rückgrat ist durch den Austausch der elektronenziehenden Substituenten eine hohe Varianz in der Peripherie des Liganden möglich. Eine Umsetzung von äquimolaren Mengen der Edukte ermöglicht die Erweiterung auf ein N_2O -Gerüst und macht in einer zweistufigen Synthese unsymmetrisch substituierte Liganden zugänglich. So ist eine große Anzahl an verschiedenen Liganden mit unterschiedlichen Eigenschaften synthetisierbar.

Im nächsten Schritt wurden aus Liganden und ausgewählten Zentralionen die Metallkomplexe hergestellt. Dafür wurden die beiden Übergangsmetalle Eisen und Zink und das Hauptgruppenmetall Aluminium ausgesucht. Während die beiden letzteren bereits für ihre hohe Wirksamkeit in der Katalyse von Epoxiden und CO_2 bekannt sind, ist Eisen eher neu auf diesem Gebiet.

Die hergestellten Metallkomplexverbindungen wurden mit Hilfe von Katalysetests auf ihre Wirksamkeit als homogene Katalysatoren für die Kupplung von Epoxiden mit CO_2 hin untersucht. Erklärtes Ziel ist die effektive Umsetzung unter möglichst milden Bedingungen in hoher Ausbeute zu den jeweiligen Wunschprodukten.

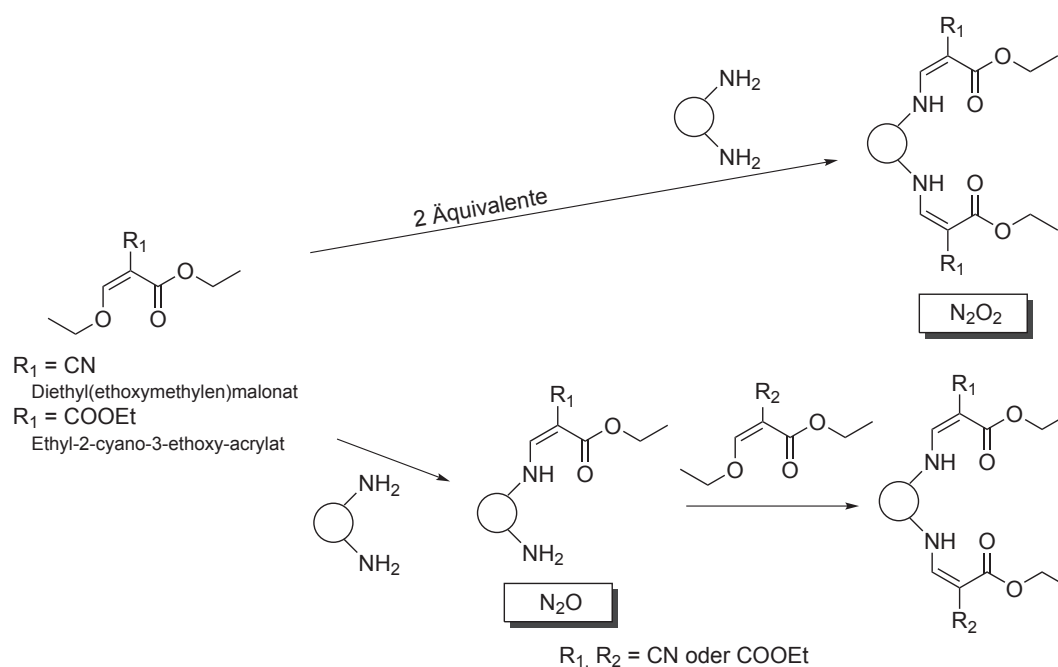
Mit den gesammelten Daten wird die Vertiefung der Kenntnisse über Reaktionsabläufe und Prozesse während der Katalyse angestrebt.

3.2. Die Liganden

Das chemische System eines Metallkomplexes besteht aus einem Lewis-basischen Liganden und einem Lewis-sauren Metallion. In der homogenen Katalyse kommen diese in der Reaktionsmischung löslichen Komponenten als metallorganische Komplexkatalysatoren zum Einsatz. Durch den Austausch des Metallzentrums und Modifikation der chemischen Struktur des Liganden werden die Katalysatoreigenschaften und damit die Katalyseprodukte entscheidend beeinflusst. Auf der Suche nach einem optimalen Katalysator ist die einfache Synthese des verwendeten Ligandensystems bei gleichzeitiger Variabilität von größter Bedeutung, damit ein gezieltes Finetuning der Katalysatorwirkung möglich ist.

In der vorliegenden Arbeit fiel die Wahl auf ein aus der Literatur bekanntes Ligandensystem, das auf einer Malonat- (Diethyl(ethoxymethylen)malonat) oder Cyanoacrylat-Komponente (Ethyl-2-cyano-3-ethoxy-acrylat) basiert.^{[207], [210], [214], [219]} Die weitere Umsetzung erfolgte mit einer ganzen Palette von Diaminen durch eine einfache oder doppelte nukleophile Substitution zu den angestrebten Chelatliganden (siehe Kapitel 2.3). Im Fall einer äquimolaren Umsetzung tragen die Liganden zwei Stickstoffatome und ein Sauerstoff-Atom, die für die Koordination ans Metallzentrum zur Verfügung stehen. Sie werden im Weiteren kurz N_2O -Liganden genannt. Werden pro Diamin zwei Cyanoacrylat- oder Malonat-Einheiten eingesetzt, sind jeweils zwei N- und O-Atome als potentielle Koordinationsstelle vorhanden. Es entstehen die sogenannten N_2O_2 -Liganden (siehe Schema 3.1; für eine Literaturübersicht siehe Kapitel 2.3).

Die Synthese der ausgewählten N_2O - und N_2O_2 -Liganden erwies sich als effektiv und tolerant gegenüber der chemischen Struktur der eingesetzten Diamin-Komponenten. Die Umsetzung von 15 verschiedenen kommerziell erhältlichen Diaminen mit dem Cyanoacrylat oder Malonat ergab eine Liganden-Bibliothek, die insgesamt 33 N_2O_2 -Liganden und sechs N_2O -Liganden enthält (siehe Abbildung 2.39). Unter den N_2O_2 -Liganden befinden sich insgesamt 30 Systeme mit symmetrischer Struktur, die doppelt mit einem Cyanid- oder Estersubstituenten ausgestattet ist. Daneben wurden in einer zweistufigen Synthese zuerst die N_2O -Verbindungen und in einem zweiten Schritt asymmetrisch substituierte N_2O_2 -Liganden gewonnen. Letztere verfügen also sowohl über die Cyanoacrylat- als auch die Malonatsfunktionalität.


 Schema 3.1: Allgemeine Syntheseroute für die N_2O_2 -Liganden

Die Einstufensynthese zu den N_2O_2 -Liganden mit symmetrischer Struktur erfolgte durch Vorlegen der in heißem Methanol gelösten Cyanoacrylat- oder Malonat-Komponente. Anschließend wurde das Diamin, ebenfalls gelöst in Methanol, zugegeben und unter Rückfluss erhitzt. Die erhaltenen Verbindungen differenzierten sich in zwei Gruppen: Einerseits die Mehrzahl der Verbindungen, die bereits nach einer Reaktionszeit von 4 h und dem Abkühlen auf -20°C aus der Reaktionsmischung ausfielen, mit kaltem Methanol gereinigt und anschließend getrocknet werden konnten. Und andererseits die Verbindungen reaktionsträgerer Diamine, die für die Produktgewinnung mit zufriedenstellender Ausbeute und Reinheit in NMR und Elementaranalyse eine Modifikation der Reaktionsbedingungen oder eine weitere Produktaufreinigung erforderten. So benötigten die Liganden **3b**, **3c**, **5b**, **5c**, **13a**, **14a** und **16b** (siehe Abbildung 2.39) eine Verlängerung der Reaktionszeit. Es wurde jeweils die Reaktionsmischung über Nacht refluxiert. Eine Ausnahme bildete Ligand **12b**, der ausschließlich durch Zugabe eines Kristallisationskeims in hohen Ausbeuten aus der Reaktionsmischung ausgefällt werden konnte.

Die Synthese der N_2O -Liganden basiert auf einer in heißem Methanol gelösten Diamin-Komponente und der tropfenweisen Zugabe des in Methanol gelösten Cyanoacrylats

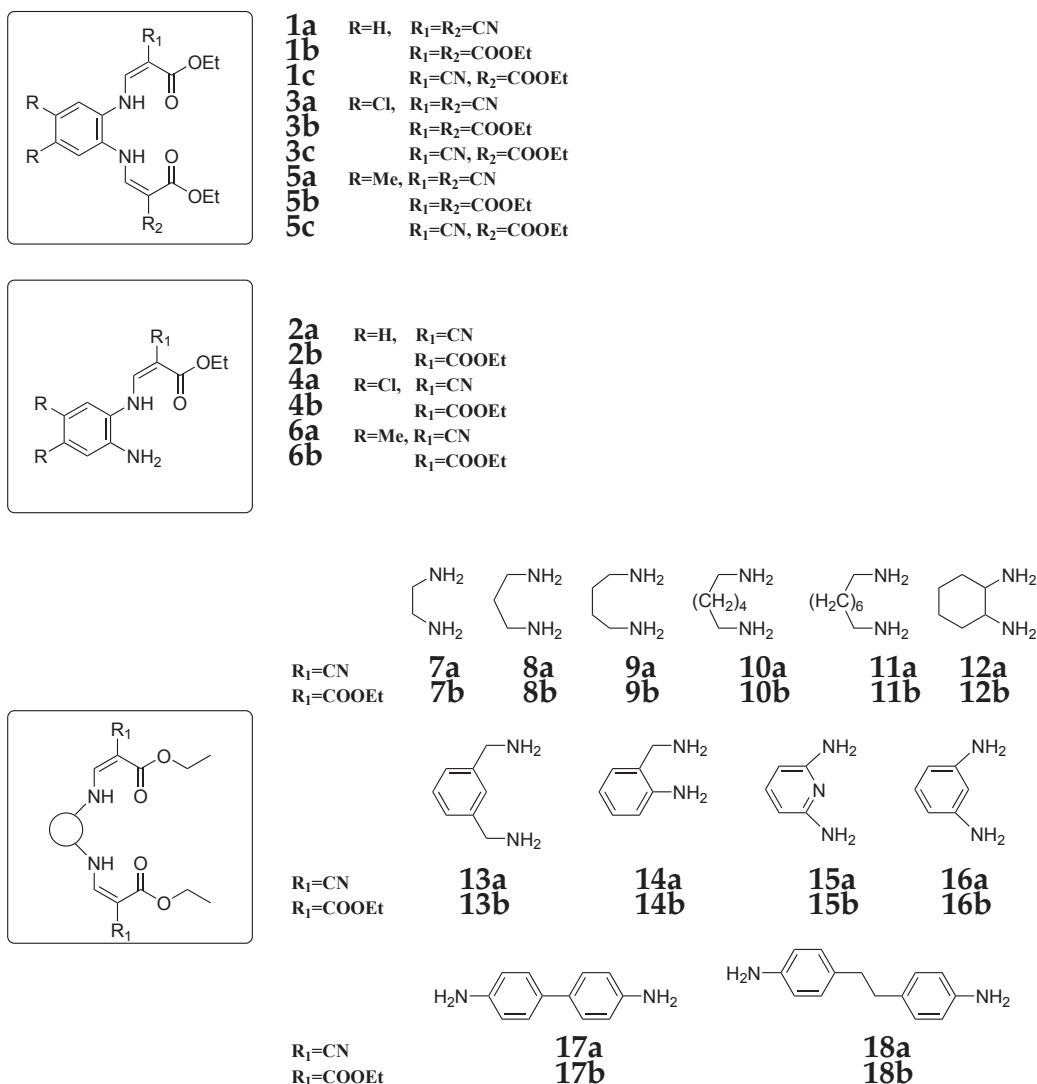


Abbildung 2.39.: Übersicht der synthetisierten Liganden

oder Malonats über mehrere Stunden hinweg. Die Gewinnung des reinen Produktes erfordert ein differenziertes Vorgehen, da ansonsten eine Mischung aus doppelt, einfach und nicht umgesetztem Diamin erhalten wird. Die besten Resultate gelangen bei der Synthese mit *ortho*-Phenylendiamin **2a** und **2b**, sowie dem dimethylsubstituierten Pendant.

Gegenteiliges war bei der Dichloro-Variante mit Cyanidsubstituent **4a** zu beobachten. Hier war zwar nach Verlängerung der Reaktionszeit auf 20 h das gewünschte einfach substituierte Produkt im Überschuss entstanden, trotzdem mussten die Edukte und das doppelt substituierte Produkt säulenchromatographisch abgetrennt werden. Eine

derartige Aufreinigung war zwar prinzipiell für alle ausgewählten Diamin-Variationen möglich, doch wurde sie nur für die *ortho*-Phenylendiamin-Analogen ausgeführt, da die anderen N₂O₂-Diamin-Varianten bereits eine geringere Eignung für die Komplexierung und den anschließenden Einsatz bei den Katalysatortests gezeigt hatten. Der reinigungstechnische Aufwand stand damit in keiner Relation zum erwarteten Ergebnis auf der Suche nach dem aktivsten Katalysator.

Die weitere Umsetzung zu den unsymmetrischen N₂O₂-Liganden erfolgte aus den jeweiligen N₂O-Vorstufen. Während die Umsetzung der beiden Ligandenvarianten mit *ortho*-Phenylendiamin- und Dimethyl-Phenylendiamin-Rückgrat (**1c** und **5c**) mühelos erfolgte, waren bei der Dichloro-Verbindung (**3c**) ebenfalls verlängerte Reaktionszeiten nötig, was auf den deaktivierenden Effekt der Chlorsubstituenten am Aromaten zurückzuführen ist. Zwar wirkt ebenso ein +M-Effekt, der aber vom stärkeren -I-Effekt überdeckt wird.^[234] Der Reiz der Liganden mit zwei unterschiedlichen Substituenten (ein CN- und ein COOEt-Substituent in der Ligandperipherie) besteht in der Beantwortung der Fragestellung, welche Reaktivität die daraus abgeleiteten Metallkomplexe zeigen. Möglich ist, dass sie wie bei den β -Zink-Diiminaten und verwandten Verbindungen besser ist oder wesentlich schlechter.^{[112], [23], [235]} Ebenso könnte die Reaktivität auch zwischen der der jeweils symmetrisch substituierten Systeme liegen. Insgesamt kann mittels des gewählten Synthesewegs eine genaue Dosierung des -I-Effekts durch die Substituenten am N₂O₂-Liganden stattfinden. Dabei weist die Zusammenwirkung von zwei Cyanidgruppen den stärksten -I-Effekt auf, zwei freie Estergruppen führen zum schwächsten -I-Effekt und die Mischung aus beiden Substituenten liefert ein dazwischen angesiedeltes Ergebnis.

In den IR-Spektren sind die unterschiedlichen Charakteristika für die fünf Ligandentypen zu erkennen (siehe Abbildung 2.40). Vergleicht man beispielsweise die fünf Spektren der *ortho*-Phenylendiamin-Liganden, zeichneten sich die Streckschwingung für die Nitril- bzw. die freie Estergruppe ($\nu_{C\equiv N} = \sim 2200 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{C=N, C=O} = \sim 1500\text{-}1700 \text{ cm}^{-1}$) ab. Ebenso sind die Signale der NH-Valenzschwingung markant. Für die N₂O-Liganden sind neben diesen auch noch die zwei Banden für die NH₂-Valenzschwingungen zu finden. Kristen *et al.* beobachteten für den N₂O-Liganden **2a** mit *ortho*-Phenylendiamin-Rückgrat eine Verbreiterung der Absorptionsbande der Amino-Gruppe, gepaart mit einer Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen. Dies brachten sie mit der Bildung einer Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Proton der Amino-Gruppe und dem Sauerstoff der Carbonylgruppe des Esterrests in Zusammenhang.^[210] Dieses Phänomen lässt

sich auch im Fall der anderen N_2O_2 - und N_2O -Liganden beobachten. Die Bande einer freien, sekundären Aminogruppe wird in der Literatur mit $3350-3300\text{ cm}^{-1}$ angegeben, die einer assoziierten soll sich bei etwa 3200 cm^{-1} befinden.^[236] Im Fall der hier untersuchten Liganden mit Phenyl-Rückgrat sind die Werte für die NH-Valenzschwingung mit unter 3200 cm^{-1} sehr niedrig. Für die anderen N_2O_2 -Liganden finden sich Werte knapp über 3200 cm^{-1} , ebenso die der N_2O -Liganden.

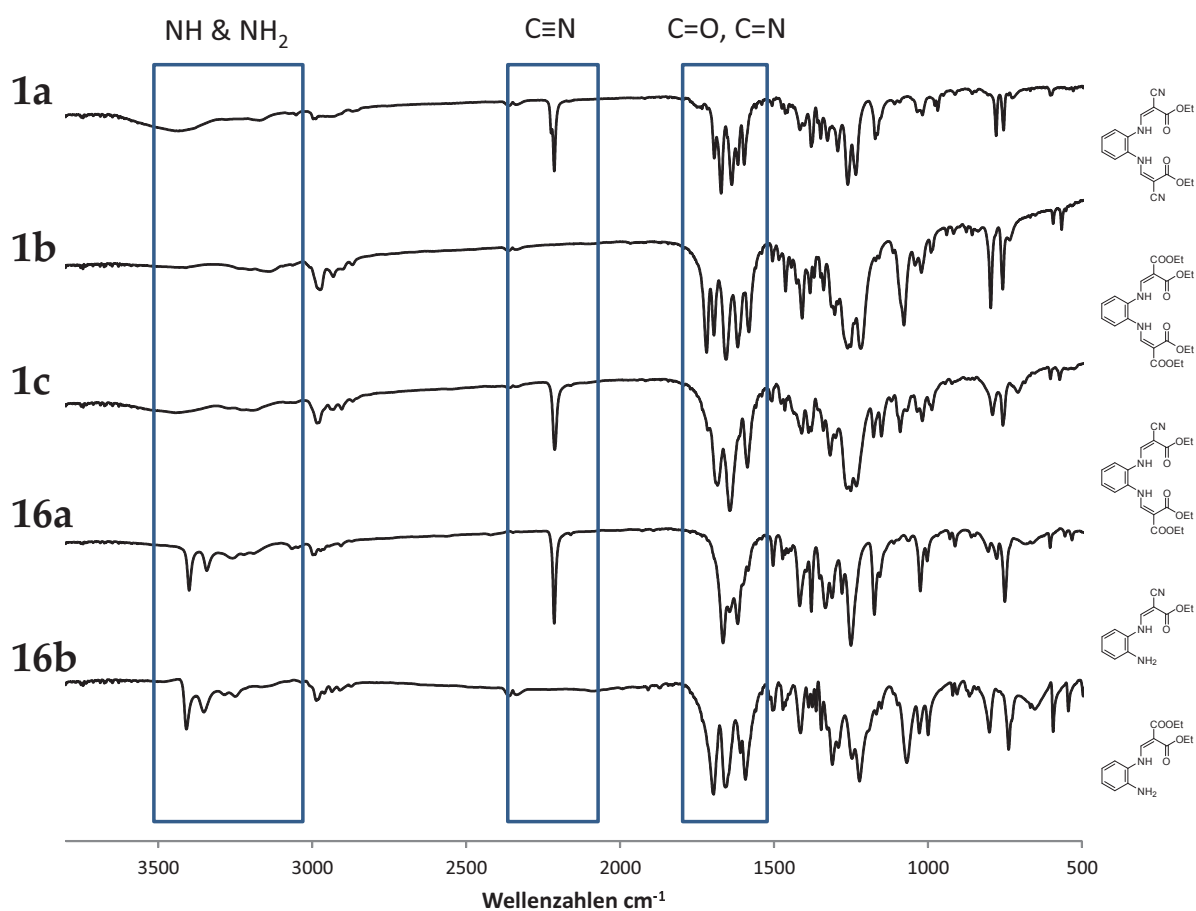


Abbildung 2.40.: Vergleich der IR-Spektren der fünf *ortho*-Phenyldiamin-Liganden **1a**, **1b**, **2a**, **2b** und **1c**

Von den drei N_2O -Liganden mit freien Estergruppen als Substituenten (**2b**, **4b**, **6b**) wurden zum besseren Verständnis auch Kristallstrukturen aufgenommen (siehe Abbildung 2.41). Die Gewinnung der Kristalle erfolgte aus einer konzentrierten DMSO-Lösung. Der Ligand mit unsubstituiertem Phenylen-Rückgrat liegt planar vor, bis auf den Phenylring, der leicht gegen die Molekülebene verdreht ist. Gleiches gilt für die

Pendants mit zwei Chloro- oder Methyl-Substituenten. Die Bestimmung des Torsionswinkels zwischen den Ebenen, die durch den Phenylring und den Rest mit Estergruppen aufgespannt werden, dokumentiert, dass die Verdrehung bei der Dichloro-Verbindung am stärksten ausgeprägt ist. Die Dimethyl-Verbindung zeigt die geringste Verdrehung ($R=H$ $\theta=48.99^\circ$; $R=Cl$ $\theta=57.17^\circ$; $R=Me$ $\theta=44.29^\circ$). Die kompletten Daten der Verbindungen sind im Anhang aufgelistet.

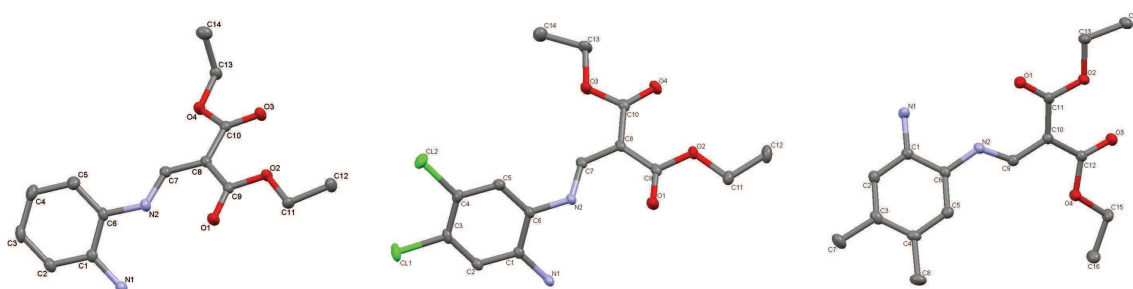


Abbildung 2.41.: Vergleich der Kristallstrukturen der drei N_2O -Liganden **2b**, **4b**, **6b** (keine H-Atome gezeigt, erstellt mit Mercury^[237]).

3.3. Die Eisenkomplexe

Im Zuge dieser Arbeit erfolgte die Darstellung zweier unterschiedlicher Typen von Eisenkomplexen. Zum einen wurde die Synthese von Verbindungen aus Eisen(II)acetat nach Jäger *et al.* (siehe Kapitel 2.3) mit zusätzlichen Stickstoff-Basen als Adduktmolekülen am Eisenzentrum durchgeführt.^[219] Die nachfolgende Oxidation mit Iod zu Eisen(III)-Komplexen führte dabei zu einer weiteren Variante.^[238] Zum anderen wurde die Herstellung der bimetallischen Eisen(III)-Komplexe durch Umsetzung der Liganden mit Eisen(III)chlorid unter Zuhilfenahme der Base Triethylamin realisiert. Diese weisen eine μ -Oxo-Brücke zwischen den beiden Eisenzentren auf.

3.3.1. Eisenkomplexe mit Stickstoff-Addukten

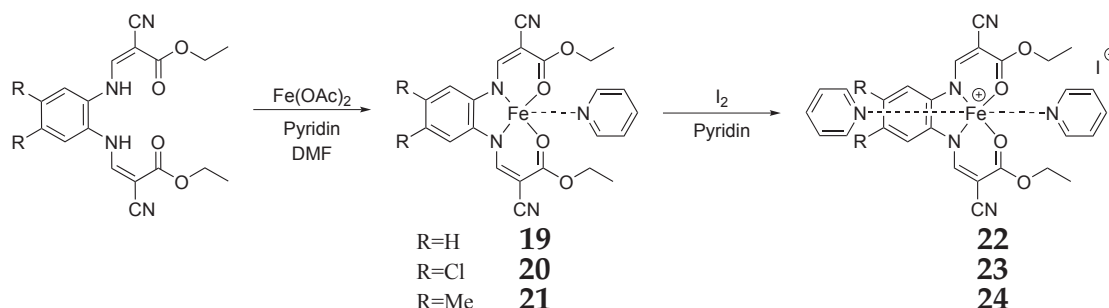
Wie bereits in Kapitel 2.3 dargelegt wurde, beschäftigte sich die Arbeitsgruppe um Jäger in den 80er-Jahren des vergangenen Jahrhunderts mit den Eisenkomplexen von Schiffschen Basen des N_2O_2 -Typs. Die einfachsten Beispiele mit *ortho*-Phenylendiamin-Grundgerüst waren der Ausgangspunkt für die hier verwendete Synthese von Eisen(II)- und Eisen(III)-Komplexen.^[238] Dabei wurde der Ligand **1a** in warmem Dimethylformamid gemäß der Vorschrift zuerst mit Eisen(II)acetat umgesetzt.^[219] Bemerkenswert war, dass in unserem Fall nur das 97 % Eisenacetat aus der Produktion der Firma STREM die gewünschten Umsätze lieferte. Das 95 % Eisenacetat des Konkurrenten Sigma Aldrich führte nur in geringen Mengen zum Produkt.

Die entstehenden high-spin Fe(II)-Komplexe sind zur Bildung von Addukten befähigt.^[219] Pyridin zeigte hier positive Eigenschaften als schwach koordinierender Ligand, da es die Oxidationsstufe II des Eisens zu erhalten hilft und so die Stabilität der hergestellten Eisenkomplexe gegen die Oxidation durch Luftsauerstoff steigert. Pyridin wurde nach einigem Rühren des Liganden mit Eisenacetat zur Reaktionsmischung gegeben, und in der Tat war das nachfolgend mit Wasser ausgefällte Reaktionsprodukt **19** relativ stabil. Zwar ist eine Lagerung des ziegelroten Feststoffs unter Argon zu empfehlen, da im Laufe der Zeit eine Verdunkelung und eine damit einhergehende Oxidation des Pulvers beobachtet werden konnte. Analytik oder Befüllen der Autoklaven für die Testung der katalytischen Aktivität konnte aber an Luft durchgeführt werden.

Für eine gezielte Oxidation wurde Iod ausgewählt, da es den Liganden nicht angreift, sondern selektiv auf das Metallzentrum einwirkt.^[219] Als Lösungsmittel diente Pyridin,

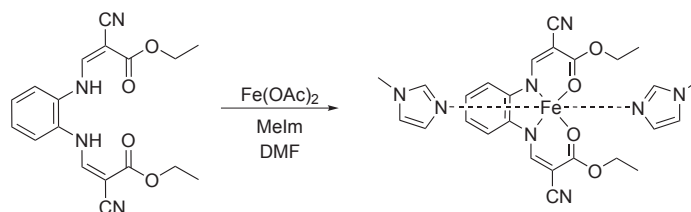
das bereits bei der Synthese des Edukts als schwach koordinierender Ligand zum Einsatz kam. Eisen(II)-Komplex **19** und Iod wurden mindestens 24 h, besser zwei bis drei Tage, unter Luftausschluss gerührt.

Nach der Entfernung des Pyridins durch sanfte Destillation unter vermindertem Druck erfolgte die Trocknung des entstandenen schwarzen Feststoffs **22** (siehe Schema 3.2). Die Gruppe um Jäger hatte bereits 1985 Versuche zur Oxidation der Eisenkomplexe mit Iod unternommen. Allerdings stand dabei nicht die Herstellung eines Katalysators und folglich auch nicht die Isolierung der Verbindung im Fokus. Es wurden lediglich UV/VIS-Messungen in THF- oder Pyridin-Lösung vorgenommen.^[219]



Schema 3.2: Synthese der Eisen(II)- und Eisen(III)-Komplexe aus Eisenacetat

Als Abwandlung des Systems wurde versucht, eine andere Stickstoffbase als Addukt ins Molekül einzubinden. Die Wahl fiel auf *N*-Methylimidazol (kurz: MeIm).^[238] Die alternative Zugabe anstelle von Pyridin zur Reaktionsmischung erforderte statt eines Ausfällens mit Wasser die Abkühlung der Reaktionsmischung auf -20°C . Sofort begannen sich dunkelrote Kristalle mit trikliner Struktur zu bilden (siehe Schema 3.3).



Schema 3.3: Synthese des Eisen(II)-Komplexes mit *N*-Methylimidazol **25**

Deren Untersuchung ergab einen planaren Eisen(II)-Komplex mit zwei axial koordinierten *N*-Methylimidazol-Molekülen **25**. Zusätzlich befindet sich ein DMF-Molekül in

schwacher Wechselwirkung mit der Nitrilgruppe des Liganden im Kristall. Die umfassenden kristallographischen Daten befinden sich im Anhang, wobei Tabelle 3.1 eine Auswahl der wichtigsten Bindungslängen und -winkel und Abbildung 3.42 eine graphische Darstellung zeigt. Die ermittelte Struktur ähnelt der bereits aus der Literatur bekannten Eisen(II)-Verbindung des gleichen Liganden mit drei koordinierten Pyridinaddukten.^[239] Bei beiden gibt der Ligand eine planare Ebene mit dem Metallzentrum in leicht verzerrt oktaedrischer Struktur vor. Das Eisenmolekül ist 3.1 pm aus der Ligandenebene angehoben. Die Bindungen der Sauerstoffmoleküle des Liganden zum Eisenzentrum sind ein wenig kürzer als die zu den Stickstoffmolekülen des N₂O₂-Gerüsts (2.0647(14) Å bzw. 2.0834(14) Å vs. 2.1070(17) Å bzw. 2.1285(17) Å). Die Bindungen zu den Stickstoffmolekülen der axial koordinierten *N*-Methylimidazole sind mit Fe(1)-N(7) 2.2217 Å und Fe(1)-N(5) 2.18127 Å erwartungsgemäß länger. Mit 107.2° spannt sich zwischen den beiden Sauerstoffatomen der Carbonylgruppe und dem Eisenzentrum ein größerer Winkel als zwischen den gegenüber liegenden Stickstoffatomen auf (78.3°). Die N-Fe-O-Winkel um das Eisenzentrum ergeben sich mit etwa 87°, so dass die Symmetrie an dieser Stelle gewahrt ist. Der Winkel zwischen den beiden N-Atomen der Imidazol-Liganden und dem Eisenzentrum ist mit 175.13(7)° vergleichbar mit dem in Eisenporphyrinen oder -phthalocyaninen, aber größer als der im vergleichbaren Tripyridin-Addukt-Komplex von Jäger *et al.*, welcher nur 170.31° aufweist.^{[240], [239]}

Die Analytik der Eisenkomplexe ist durch den Paramagnetismus des Eisens erschwert. Dadurch fällt NMR als Standardanalytik aus. Trotzdem wurden im Bezug auf die Eisenkomplexe einige interessante Beobachtungen gemacht, die im Folgenden einzeln interpretiert werden:

Die Elementaranalyse des Eisen(II)-Komplexes **19** ergab, dass sich jeweils ein Pyridin als schwach koordinierender Ligand im Molekül befindet. Daraus ergibt sich der Schluss einer Pentakoordination im Eisenzentrum. Aus der Literatur ist aber bekannt, dass es sechsfach koordiniert vorliegt. Wahrscheinlich ist, dass eine der Cyanidgruppen von einem benachbarten Molekül intermolekular an das Eisenatom koordiniert. Dies ist auch aus der Aufspaltung der C≡N-Valenzschwingung im Infrarotspektrum ersichtlich.^{[218], [219], [241]} Hier kann ein Vergleich zum Eisen(II)-Komplex mit MeIm-Addukten **25** gezogen werden. Dabei liegt eine oktaedrische Koordination mit zwei Methylimidazol-Molekülen vor. Pro Eisenzentrum ist im Molekül auch eine

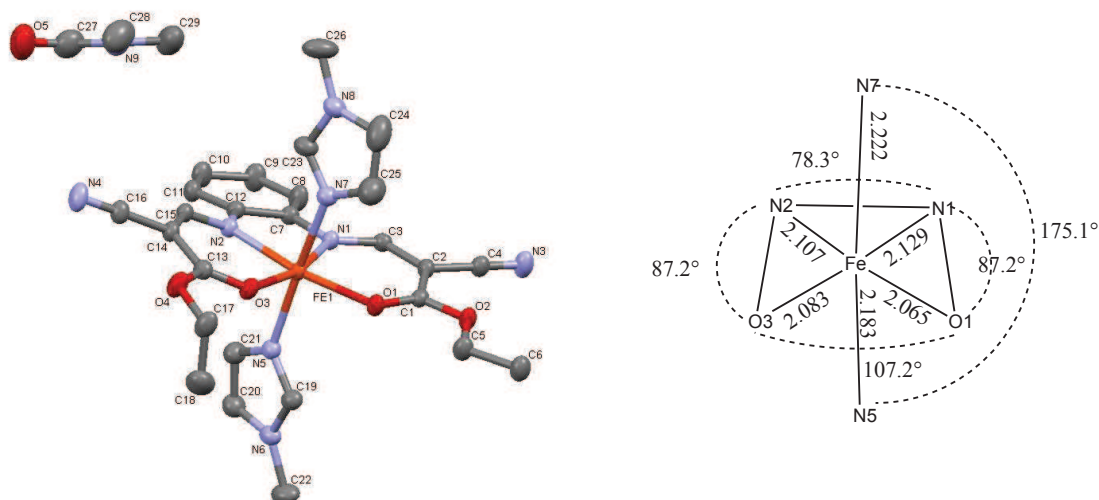


Abbildung 3.42.: links: Kristallstruktur von **25** (H-Atome werden nicht gezeigt, erstellt mit Mercury^[237]); rechts: schematische Andeutung der Bindungslängen (in Å) und -winkel)

Dimethylformamid-Einheit enthalten, die schwach mit den Cyanidgruppen des Liganden wechselwirkt. Die Aufspaltung der $C\equiv N$ -Valenzschwingung ist zwar noch gegeben, aber die Absorptionsbanden liegen wesentlich näher beieinander mit einer Differenz von nur 8 cm^{-1} . Beim Molekül **19** mit axial koordiniertem Pyridin und Nitrilgruppe sind die $C\equiv N$ -Valenzschwingungen mit 17 cm^{-1} wesentlich weiter aufgespalten. Laut Jäger verschwindet die Aufspaltung der $C\equiv N$ -Valenzschwingung in den Spektren der pyridinfreien Variante des Komplexes (siehe Abbildung 3.43).^[219]

Besonders interessant ist der Eisen(III)-Komplex **22**, der nach den Resultaten der Elementaranalyse zwei Pyridinaddukte in die Komplexstruktur integriert. Der Vergleich von UV/VIS-Spektren des singulären Liganden mit dem von **22** zeigt eine Verschiebung der Maxima. In Acetonitril ergaben sich zwei intensive Banden bei $\lambda_{max}(\epsilon) = 300\text{ nm}$ ($32\,740\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) und 353 nm ($22\,270\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$). Dabei handelt es sich wahrscheinlich um $\pi-\pi^*$ -Intraliganden-Übergänge, die hauptsächlich auf dem Phenytring und den konjugierten CN-Gruppen lokalisiert sind.^{[242], [243]}

Verbindung **22** wurde in Kooperation mit der Technischen Universität München mittels ESR-Spektroskopie untersucht (siehe Abbildung 3.44).^[238] Dabei ergaben sich zwar die

Tabelle 3.1.: Wichtige Bindungslängen und -winkel des Komplexes **25**

Bindung	Länge (Å)	Bindung	Winkel (°)
Fe(1)–N(1)	2.1285(17)	O(1)–Fe(1)–O(3)	107.23(6)
Fe(1)–N(2)	2.1070(17)	O(1)–Fe(1)–N(2)	165.39(6)
Fe(1)–N(5)	2.1827(17)	O(3)–Fe(1)–N(2)	87.21(6)
Fe(1)–N(7)	2.2217(17)	O(1)–Fe(1)–N(1)	87.17(6)
Fe(1)–O(1)	2.0647(14)	O(3)–Fe(1)–N(1)	165.39(6)
Fe(1)–O(3)	2.0834(14)	N(2)–Fe(1)–N(1)	78.32(6)
C(4)–N(3)	1.149(3)	O(1)–Fe(1)–N(5)	89.84(6)
C(1)–O(1)	1.244(2)	O(3)–Fe(1)–N(5)	90.05(6)
C(1)–O(2)	1.346(2)	N(2)–Fe(1)–N(5)	92.46(7)
C(2)–C(3)	1.413(3)	N(1)–Fe(1)–N(5)	92.51(7)
C(1)–C(2)	1.427(3)	O(1)–Fe(1)–N(7)	87.13(6)
C(2)–C(4)	1.423(3)	O(3)–Fe(1)–N(7)	87.21(6)
C(3)–N(1)	1.311(3)	N(2)–Fe(1)–N(7)	91.42(7)
C(7)–N(1)	1.416(3)	N(1)–Fe(1)–N(7)	91.14(7)
		N(5)–Fe(1)–N(7)	175.13(7)

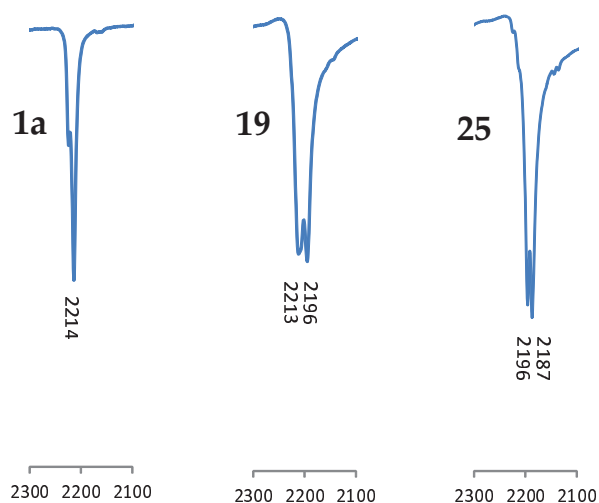


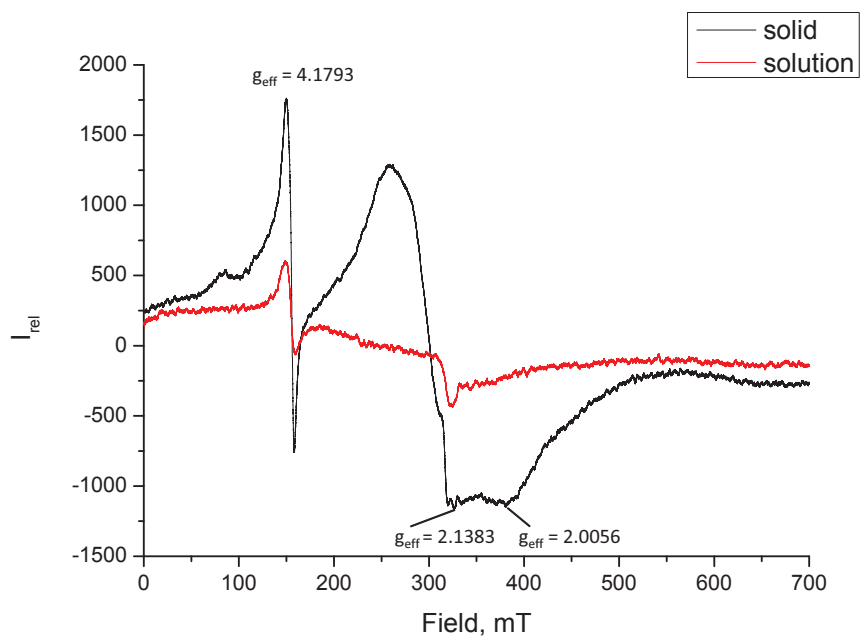
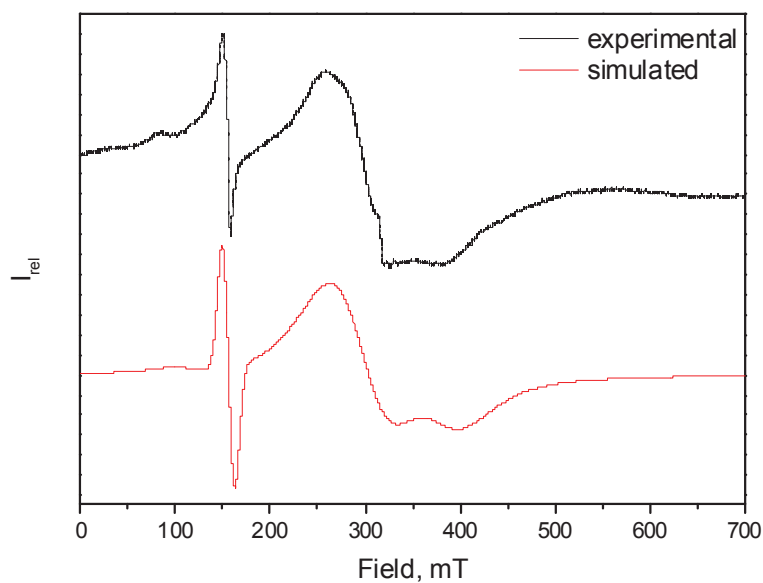
Abbildung 3.43.: Vergleich der Region für die $C\equiv N$ -Valenzschwingung in den IR-Spektren des freien Liganden **1a** (links), des MeIm-Komplex **25** (mitte) und des Pyridin-Komplex **19** (rechts)

in der Literatur für Eisen(III)-Komplexe bekannte Charakteristika, die definitive Zuordnung der Landé-Faktoren g bleibt aber schwierig. Vergleichend wurden ein Feststoff-Spektrum und eines in Acetonitril-Lösung aufgenommen. Ersteres zeigt zwei breite

Banden geringerer Intensität bei $g_{eff} = 2.1383$ und $g_{eff} = 2.0056$ und ein starkes isotropes Signal bei $g_{eff} = 4.1793$. Aus der Literatur ergibt sich dafür die Interpretation, dass im festen Zustand zwei Eisen(III)-Spezies unterschiedlicher Koordinationsgeometrie vorliegen. Der Wert $g \approx 4$ deutet auf einen high-spin Eisen(III)-Komplex ($3d^5$, $S = 5/2$) mit verzerrter Struktur hin.^[244] Es können eine oktaedrische, quadratisch pyramidale oder trigonal bipyramidale Struktur in Betracht gezogen werden. Ein breites Signal bei $g \approx 2.1$ deutet auf einen symmetrischeren, oktaedrischen low-spin Fe^{2+} -Komplex ($S = 1/2$) mit zwei axial koordinierten Pyridinmolekülen hin. Die Schulter bei $g_{eff} = 2.0056$ könnte einer oktaedrischen low-spin Spezies zugeordnet werden, in der jeweils ein Pyridinmolekül und eine Nitrilgruppe eines benachbarten Moleküls ans Eisenzentrum koordiniert sind. Die ESR-Messung von **22** in Lösung bei 123 K ergab ein intensives Signal bei $g_{eff} = 4.1793$ und eine breitere Schulter bei $g_{eff} = 2.0056$. Dies stärkt die These, dass zwei Koordinationsgeometrien gleichzeitig vorliegen. In Lösung ist allerdings eine Abschwächung der Schulter bei $g_{eff} = 2.0056$ zu erkennen, was ein Zeichen dafür sein könnte, dass das anwesende Acetonitril nun anstelle von Nitrilgruppen der benachbarten Moleküle ans Zentrum koordiniert wird. In Abbildung 3.45 ist das aufgenommene ESR-Spektrum von **22** im Vergleich zum simulierten Spektrum abgebildet.^[245] Die Ähnlichkeit mit dem experimentell bestimmten Spektrum ist klar zu erkennen.

Neben den Verbindungen mit unsubstituiertem *ortho*-Phenylendiamin-Gerüst wurden analog auch Fe(II)- und Fe(III)-Komplexe mit substituierten Phenyl-Diaminen im Ligand-Rückgrat hergestellt. Zum Einsatz kamen Ligand **3a** mit Dichlorosubstitution und Ligand **5a** mit zwei elektronenschiebenden Methylgruppen aufgrund des +I-Effektes (siehe Abbildung 3.2). Es wurde bei der Herstellung der Derivate genau wie beim *ortho*-Phenylendiamin-Pendant mit Pyridin als schwach koordinierendem Liganden vorgegangen. Dabei bewegten sich die Ausbeuten von **20** und **21** in ähnlichen Größenordnungen. Auch die Oxidation mit Iod erfolgte analog wie bei **22**. Diese Abänderung der Substituenten am aromatischen Ring (H- vs. Cl- vs. Me-) erlaubte für die Katalysetests den Vergleich zwischen den auf das aktive Metallzentrum wirkenden elektronischen Effekten.

Die Massenspektroskopie der Dichloro- und Dimethylvarianten der Eisen(II)-Komplexe **20** und **21** zeigte eine erfolgreiche Umsetzung der Liganden mit Eisenacetat an. Sowohl

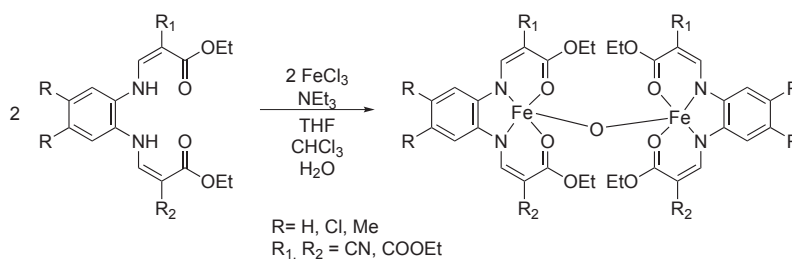
Abbildung 3.44.: ESR-Spektrum von **22** im festen Zustand und in LösungAbbildung 3.45.: ESR-Spektrum von **22** im Vergleich zum simulierten Spektrum^[245]

die Bestimmung der Eisenmenge mittels ICP-OES als auch die Elementaranalyse deuteten darauf hin, dass auch in diesem Fall ein Pyridinmolekül ans Eisenzentrum koordiniert war. Andere denkbare Kombinationsmöglichkeiten waren nicht mit den ermittelten Gewichtsprozent-Angaben der Elemente C, H, N und Fe in Übereinstimmung zu bringen.

Der Versuch, auf die gleiche Methode neben Cyanoacrylat-basierten Liganden auch die mit freier Esterfunktion aus Ligand **1b** mit Eisen(II)acetat umzusetzen, scheiterte. Es war stets das Ausfallen des Eduktes aus der Reaktionsmischung zu beobachten. **1b** scheint durch seinen schwächeren Elektronenzug^[215] das Eisen(II)-System nicht ausreichend stabilisieren zu können. Selbst wenn eine geringe Umsetzung von Eisenacetat mit dem Ligand unter den Reaktionsbedingungen zustande kam, hatte scheinbar das Ausfällen der Produkte eine Freisetzung des Liganden zum Resultat. Ein weiterer Effekt könnte sein, dass statt der Nitrilgruppe, die zu einer intermolekularen Koordination zum Eisenzentrum eines benachbarten Moleküls befähigt ist, nur noch die Sauerstoffatome der freien Carbonylgruppe zur Verfügung stehen. Bekanntermaßen ist Sauerstoff gemäß dem HSAB-Prinzip die chemisch härtere Koordinationsstelle und scheint dadurch für eine solche Verbrückung zwischen den Molekülen weniger geeignet zu sein, sobald ein Addukt-Molekül angeboten wird. Vergleichbar ist dies mit einem analogen Nickel-Komplex, bei dem die solvents freie Variante zwei Banden für die C=O-Valenzschwingung der freien Estergruppe aufweist.^[213] Durch die intermolekulare Koordination einer der beiden freien Estergruppen unterscheiden sich deren Signale. Sobald Pyridin als Addukt-Molekül angeboten wird, kollabiert das intermolekulare Gerüst, die beiden freien Estergruppen sind wieder äquivalent und durch ein nicht aufgespaltenes Signal im IR-Spektrum repräsentiert.

3.3.2. μ -oxo-verbrückte Eisenkomplexe

Der zweite in dieser Arbeit untersuchte Typ von Eisenkomplexen entstand durch Umsetzung der Liganden mit Eisen(III)chlorid (siehe Schema 3.4). Für die Synthese wurde der Ligand in THF gerührt und die Base Triethylamin zugegeben, verbunden mit einer leichten Gelbfärbung der Lösung. Nach der Zugabe von Eisen(III)chlorid wurde die Mischung 20 h gerührt. Der Reinigungsprozess nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erfolgte in Chloroform mit Wasser zur Entfernung unerwünschter Triethylamin- und Ammoniumreste. Die Trocknung der Chloroformphase führte



Schema 3.4: Synthese der Eisen(III)-Komplexe aus Eisenchlorid

zum Produkt in Form eines dunkelbraunen Feststoffs. Mit dieser Reinigungsmethodik – Aufnahmen in ein nicht koordinierendes Lösungsmittel und Waschen mit Wasser – ergaben sich ideale Bedingungen für die Bildung einer μ -oxo-Brücke zwischen zwei Metallzentren (siehe Kapitel 2.4). Die anfangs für die entstandenen high-spin Eisen(III)-Verbindungen angenommene Struktur, bei der neben dem N_2O_2 -Liganden in der Ebene noch ein Chloridion am Eisen gebunden ist, widerlegte sich durch die gesammelten Analytikdaten. Die Kristallstrukturanalyse lieferte schließlich Gewissheit, dass es sich um eine μ -oxo-verbrückte Struktur mit zwei Eisenzentren handelt.

Die Auswahl an Liganden, die für diese Synthese geeignet sind, beschränkt sich auf jene, die ein *ortho*-Phenylendiamin-Grundgerüst (substituiert oder nicht) aufweisen. Bei den anderen Liganden erfolgte ausschließlich die Rückgewinnung der Edukte. Für eine erfolgreiche Komplexierung eines Eisenions sind also die geometrischen und elektronischen Verhältnisse der potentiellen Koordinationszentren von großer Bedeutung. Ein wichtiger Faktor ist generell der Elektronenzug der Nitril- oder Estergruppen als Substituenten. Dieser ist in allen Liganden vorhanden, kann also kein ausschlaggebendes Kriterium dafür sein, dass einige Ligand-Eisen-Kombinationen nicht zustande kamen. Ein zusätzlicher Aspekt ist das Vorhandensein eines großen delokalisierten Systems im Liganden, wie es in denen mit aromatischem Rückgrat der Fall ist. Es erleichtert die Deprotonierung bei der Umsetzung mit Eisenchlorid. Allerdings wurde der Ligand mit *meta*-Phenylendiamin-Rückgrat **16a** oder der mit Benzidin **17a** als Linker trotz Bildung eines großen, delokalisierten Systems nicht von Eisen komplexiert. Hier scheinen die sterischen Bedingungen für die Eisenverbindung nicht passend zu sein. Wichtigster Faktor könnte aber der Raumanpruch des Liganden sein. Nur flache Systeme erlauben es den Eisenkomplexen, eine Anordnung mit zwei über eine μ -Oxo-Brücke verbundenen Ebenen einzunehmen. Es liegt der Schluss nahe, dass, sobald der Ligand durch den

Raumanspruch seines Rückgrats eine Verzerrung der Koordinationsgeometrie am Eisenzentrum hervorruft, das Zustandekommen stabiler Komplexe erschwert ist.

Die Auswahl der hergestellten Eisenkomplexe ist in Abbildung 3.46 zu sehen. Es wurden Eisen(III)-Komplexe mit zweifacher Nitril-, zweifacher Ester- und gemischter Substitution hergestellt.

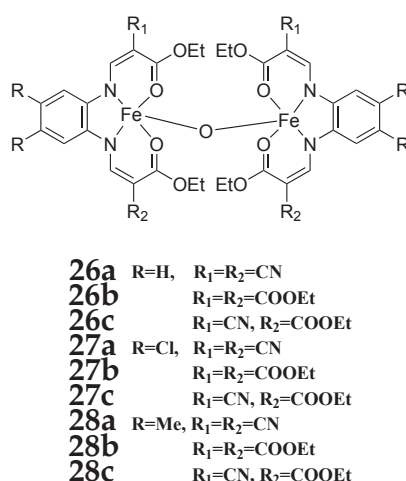


Abbildung 3.46.: Übersicht mit allen synthetisierten bimetallicen Eisenkomplexen mit μ -Oxo-Brücke

Die Untersuchung von Kristallen aus DMSO erbrachte Strukturdaten der drei Eisenkomplexe **26b**, **27b** und **28b** mit freien Estergruppen. Dabei zeigte sich eine Atomanordnung mit jeweils zwei Eisenzentren, die über eine μ -oxo-Brücke verbunden sind. Hier lassen sich Parallelen zu einigen anderen bekannten Systemen ziehen. Im Fall des für die Synthese von cyclischen Carbonaten sehr aktiven Aluminiumkomplexes von North *et al.* sind zwei Aluminiumzentren über eine μ -Oxo-Brücke verbunden.^[73] Ebenso wurden auf der Suche nach Modellkomplexen für die O₂-Aufnahme in Metalloenzymen viele N₄- und N₂O₂-Systeme untersucht. Beispielsweise sind von den Eisenkomplexen der (salen)-Liganden viele Kristallstrukturen untersucht worden.^{[225], [227], [231], [246], [247], [248], [249], [250]} Da diese den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Systemen am nächsten kommen, soll mit ihnen ein Vergleich gezogen werden.

Als zu **26b**, **27b** und **28b** ähnlichste Struktur wurde der Eisen(salphen)-Komplex von

Tsuchida *et al.* ausgesucht.^[227] Neben der Tatsache, dass auch hier durch die Chelat-Liganden eine N₂O₂-Koordination an den Eisenzentren vorliegt, ist wie in allen μ -oxo-verbrückten bimetallischen Eisensystemen am Metall selbst eine Pentakoordination zu finden.^[228] Vier Koordinationsstellen nimmt das N₂O₂-Gerüst des umgebenden Chelatliganden ein. Eine weitere Koordinationstelle wird von der μ -Oxo-Brücke zwischen den Molekülebenen eingenommen. Daraus ergibt sich, falls vom Chelatliganden durch sterischen Anspruch keine andere Geometrie erzwungen wird, jeweils eine (z.T. verzerrte) quadratisch-pyramidale Anordnung um das Metallion.

Der Vergleich mit dem Eisen(salphen) bietet sich des Weiteren an, weil das Rückgrat des (salphen)-Liganden mit seinem Phenylring den im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Verbindungen ähnelt. Besonderheit an diesem Eisen(salphen)-System ist, dass dort mit 3.36 Å die bisher kürzeste Distanz zwischen den beiden Eisenzentren gemessen werden konnte. Die Autoren geben die übliche Länge für solche Bindungen in makrocyclischen μ -oxo-verbrückten Eisenkomplexen mit 3.35-3.55 Å an.

Für den Vergleich der Strukturen sind in Tabelle 3.2 die jeweils wichtigsten analogen Bindungslängen und -winkel aufgelistet. Die erste Zeile zeigt die direkten Abstände der Eisenatome in den Molekülen. Dabei hat das von uns untersuchte System **26b** einen räumlichen Abstand von nur 3.330 Å. In den dichloro- und dimethyl-substituierten Pendants **28b** und **27b** ist er jeweils 0.011 Å und 0.016 Å länger. Der Abstand im Eisen(salphen) ist um 0.03 Å länger. Laut Tsuchida *et al.* ist das Zustandekommen dieser kurzen Fe-Fe-Distanzen auf die geringen sterischen Ansprüche der äquatorialen Liganden zurückzuführen. In allen vier verglichenen Fällen ist die von den Liganden vorgegebene Ebene relativ flach. Die Eisenzentren befinden sich durch eine sehr stark geneigte Oxo-Brücke (Vergleich: Fe(salen): 142.4° *vs.* Fe(salphen): 141° *vs.* **26b**: 138.5°) nah beieinander und die Distanz zwischen ihnen wird dadurch sehr gering. Aber auch ein etwas größerer Winkel in der Fe-O-Fe-Bindung scheint sich nicht wesentlich auf die Distanz der Eisenatome auszuwirken. In den Komplexen mit substituiertem Phenyl-Linker sind die Winkel mit 152.8° und 153.7° wesentlich größer als die im Eisen(salphen) oder der unsubstituierten Variante **26b**. Trotzdem sind die Eisen-Eisen-Abstände geringer oder nicht wesentlich größer als im Eisen(salphen) mit kleinerem Winkel. Der Extremfall findet sich beispielsweise bei dem *tert*-butyl-substituierten Eisen(salen)-Komplex mit Cyclohexan-Linker im Rückgrat. Hierbei ist der sterische Anspruch derart dominant, dass die Fe-O-Fe-Brücke fast gar nicht mehr geneigt ist (175.6°), was die Eisen-Eisen-Distanz auf 3.543 Å verlängert.^[250]

Tabelle 3.2.: Ausgewählte Distanzen und Winkel der μ -oxo-verbrückten Eisenverbindungen im Vergleich

	26b	27b	28b	Fe(salphen) ^[227]
Wichtige Bindungslängen in Å				
Fe(1)-Fe(2)	3.330	3.346	3.431	3.362
Fe(1)-O(1)	1.780(2)	1.7656(14)	1.7654(15)	1.78(2)
Fe(2)-O(1)	1.7810(19)	1.7629(15)	1.7645(15)	1.78(2)
Fe(1)-O(2)	1.9700(19)	1.9721(15)	1.9644(15)	1.92(2)
Fe(1)-O(6)	1.9742(19)	1.9611(14)	1.9758(16)	1.95(3)
Fe(1)-N(2)	2.032(2)	2.0509(18)	2.0377(18)	2.18(3)
Fe(1)-N(1)	2.059(2)	2.0418(16)	2.0501(18)	2.17(3)
Fe(2)-O(14)	1.9707(19)	1.9710(13)	1.9767(14)	1.95(3)
Fe(2)-O(10)	1.9776(19)	1.9702(14)	1.9770(15)	1.94(2)
Fe(2)-N(3)	2.039(2)	2.0401(16)	2.0449(17)	2.16(3)
Fe(2)-N(4)	2.047(2)	2.0459(16)	2.0401(18)	2.17(3)
Wichtige Windungswinkel in °				
Fe(1)-O(1)-Fe(2)	138.53(11)	153.68(9)	152.78(9)	141(1)
O(1)-Fe(1)-O(2)	106.52(8)	105.75(7)	104.58(7)	109(1)
O(1)-Fe(1)-O(6)	108.19(8)	104.99(6)	106.29(7)	107(1)
O(2)-Fe(1)-O(6)	88.51(8)	92.16(6)	91.12(6)	90(1)
O(1)-Fe(1)-N(2)	106.25(9)	104.64(7)	111.39(7)	103.6(10)
O(2)-Fe(1)-N(2)	146.79(9)	149.01(7)	143.34(7)	146(1)
O(6)-Fe(1)-N(2)	86.40(8)	85.76(6)	85.62(7)	84(1)
O(1)-Fe(1)-N(1)	108.63(9)	108.81(7)	104.50(7)	104.3(10)
O(2)-Fe(1)-N(1)	86.08(8)	85.71(7)	85.51(7)	87(1)
O(6)-Fe(1)-N(1)	142.80(9)	145.40(7)	148.87(7)	147.4(10)
N(2)-Fe(1)-N(1)	78.53(9)	78.92(7)	79.03(7)	79(1)
O(1)-Fe(2)-O(14)	109.77(8)	106.90(6)	109.82(7)	113(4)
O(1)-Fe(2)-O(10)	103.06(9)	109.16(7)	107.98(7)	108(1)
O(14)-Fe(2)-O(10)	90.02(8)	89.10(6)	88.02(6)	91(1)
O(1)-Fe(2)-N(3)	112.42(9)	105.15(7)	105.74(7)	105(1)
O(14)-Fe(2)-N(3)	137.50(9)	147.32(7)	144.04(7)	139(1)
O(10)-Fe(2)-N(3)	85.43(8)	86.40(6)	86.11(7)	87(1)
O(1)-Fe(2)-N(4)	105.20(9)	106.31(7)	105.05(7)	99(1)
O(14)-Fe(2)-N(4)	85.43(9)	86.13(6)	86.55(6)	84(1)
O(10)-Fe(2)-N(4)	151.24(9)	144.05(7)	146.40(7)	150(1)
N(3)-Fe(2)-N(4)	79.05(9)	78.90(6)	79.19(7)	76(1)
NOON- τ Fe(1)	2.96	2.41	3.67	-
NOON- τ Fe(2)	9.37	2.31	1.7	-

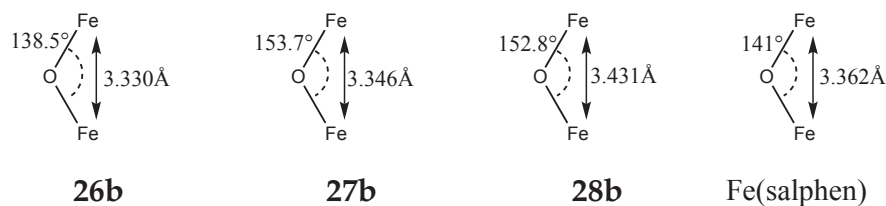


Abbildung 3.47.: Übersicht zu den Bindungslängen und -winkeln um die μ -Oxo-Brücke

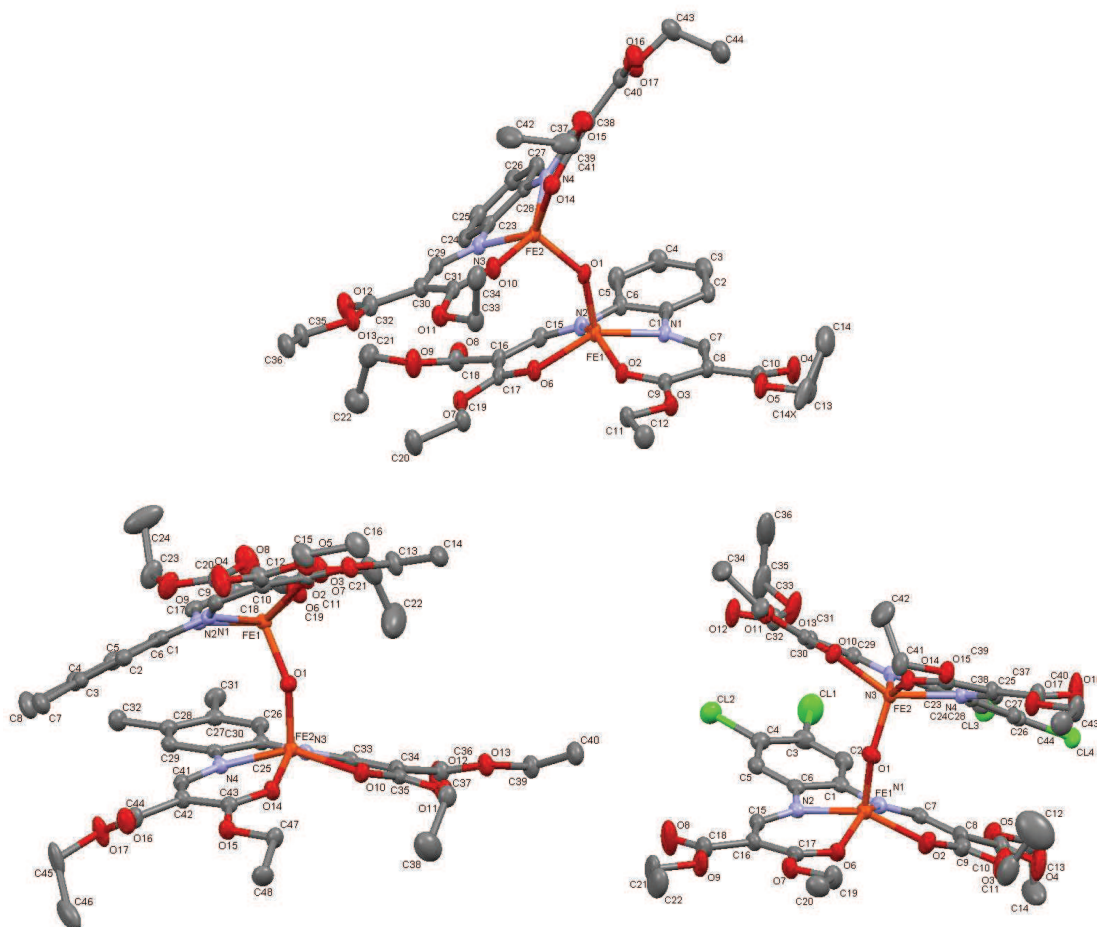


Abbildung 3.48.: Die Kristallstrukturen der Eisenverbindungen **26b** (oben), **27b** (unten links) und **28b** (unten rechts) (H-Atome werden nicht gezeigt, erstellt mit Mercury^[237])

Alle verglichenen Eisenkomplexe weisen eine leichte Erhebung der Eisenatome über die vom Liganden aufgespannte Ebene auf. Dabei geben die Chelatliganden eine nur

leicht verzerrte Ebene vor. Durch die μ -oxo-Brücke werden die Eisenatome also gewissermaßen aus der Ligandenebene "herausgezogen". Beispielsweise steht das Fe(1) in **26b** berechnet für die O-Fe-N-Distanzen 0.607 \AA aus der leicht verzerrten Ligandenebene heraus.

Die Liganden an sich stehen im Molekül leicht verdreht zueinander. Eine völlige Deckung würde die sterische Spannung zu sehr erhöhen. Bei anderen Eisen(salen)-Systemen wurde ähnliches beobachtet. Je anspruchsvoller der Ligand ist, was den Raumanspruch angeht, desto verdrehter stehen die Liganden zueinander.^[250] Ebenfalls interessant ist die räumliche Ausrichtung der μ -Oxo-Brücke (siehe Abbildung 3.48 und Abbildung 3.49). Betrachtet man die Moleküle vergleichend von oben, das heißt man ordnet sie so im Raum an, dass Eisenatom (1) das Eisenatom (2) bei der Ansicht genau verdeckt, so ist zu beobachten, dass die Sauerstoffatome (1) der μ -Oxo-Brücke jeweils in verschiedene Richtungen stehen. Bei den substituierten Liganden zeigen sie in Richtung der Carbonylatome des Liganden, also zur offenen Seite des Chelatliganden hin. In Verbindung **26b** deutet die Brücke in Richtung der Stickstoffatome des N_2O_2 -Liganden. Auch hier wirken sich die Substituenten am Phenylen-Rückgrat des Liganden auf die räumliche Anordnung der restlichen Atome im Molekül aus.

Der Vergleich der Bindungslängen und -winkel um die Eisenatome zeigt, dass jeweils in allen Fällen die Distanz zu den Sauerstoffatomen des N_2O_2 -Gerüsts durch die höhere Affinität des Eisens zu ihnen etwas kürzer als die zu den Stickstoffatomen ist ($\sim 1.96 \text{ \AA}$ – 1.97 \AA vs. $\sim 2.03 \text{ \AA}$ – 2.05 \AA). Dennoch sind aufgrund jeweils zweier gleichlanger Bindungen die Eisenatome im Fall von **26b**, **27b** und **28b** annähernd symmetrisch umgeben (siehe Abbildung 3.48). Zwischen den beiden Stickstoffatomen der N_2O_2 -Ebene spannt sich ein etwas kleinerer Winkel als zwischen den beiden Sauerstoffatomen auf (für **26b**: 78° und 88°). Die Winkel zwischen Stickstoff- und Sauerstoffatomen sind annähernd gleich. Ähnliches ist bei den anderen beiden N_2O_2 -Eisen-Komplexen zu beobachten.

Eine interessante Beobachtung ergibt sich für die Stellung der freien Estergruppen in der Ligand-Peripherie des unsubstituierten Liganden **26b**. Während sie am Eisenzentrum (1) *cis*-ständig sind, sind sie beim Eisen (2) *trans*-ständig. Ähnliches wurde bereits von Jäger *et al.* für ein vergleichbar aufgebautes N_4 -System beobachtet.^[251] Aus der supramolekularen Struktur lässt sich ablesen, was der Grund für diese Anordnung ist. In jedem Molekül sind vier freie Estergruppen vorhanden. Jeweils eine davon geht eine schwache Wechselwirkung mit dem Eisenzentrum eines benachbarten Moleküls ein (3.670 \AA). Die anderen drei wechselwirken lediglich mit den Estergruppen benachbarter

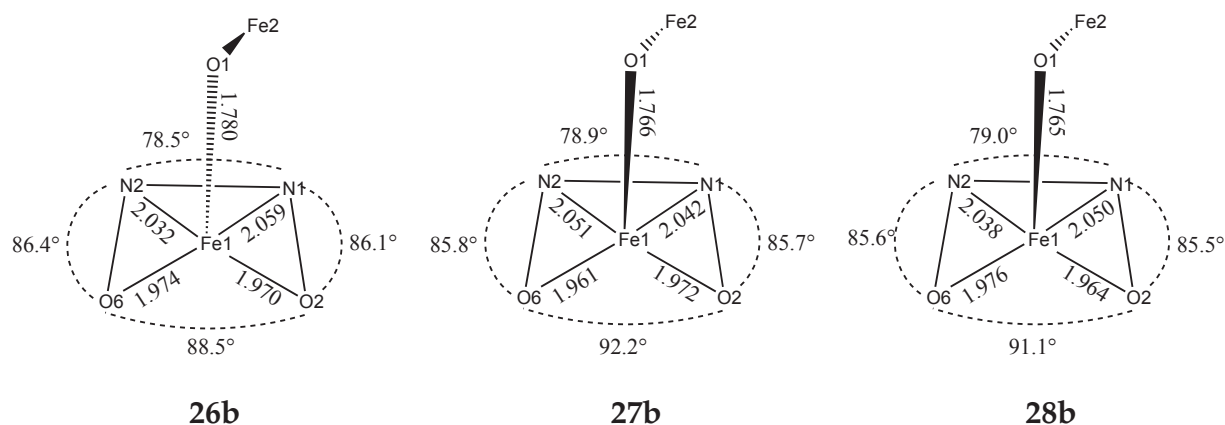
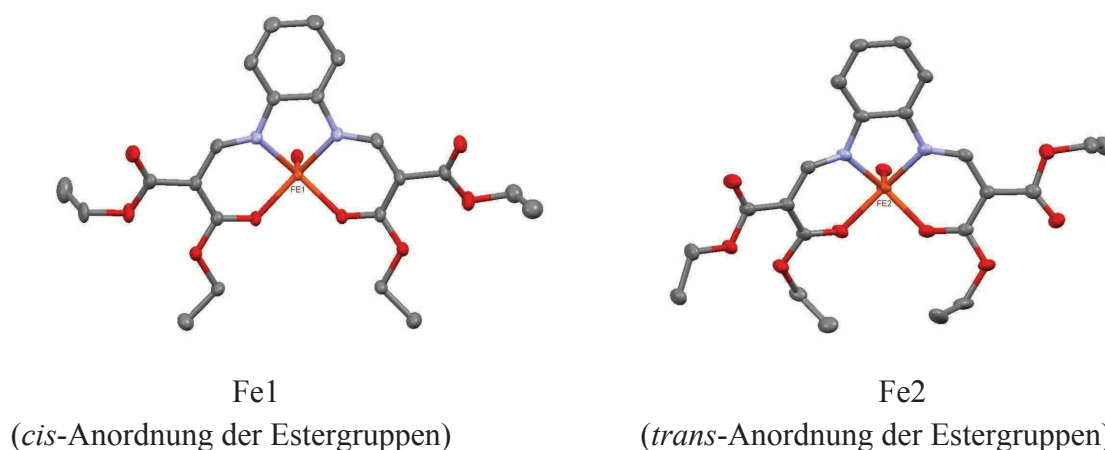


Abbildung 3.49.: Übersicht zu den Bindungslängen und -winkeln um Fe(1)

Ligandmoleküle. Daher ergibt sich genau eine Estergruppe, die anders ausgerichtet ist als die anderen drei. Obwohl dies an sich ungünstiger ist, wird die *cis*-Stellung zweier Estergruppen bevorzugt. In den Systemen mit Substitution am Phenyl-Rückgrat des Liganden lässt sich dieser Effekt nicht beobachten. Alle Estergruppen sind *trans* angeordnet und es ist keine Wechselwirkung zwischen einem Eisenzentrum und einer Estergruppe zu beobachten. Die Substituenten am Phenyl-Linker verhindern, dass sich die Moleküle in einer Anordnung zusammen lagern können, die die Annäherung von Eisen und Estergruppe erlaubt.

Abbildung 3.50.: Vergleich der Anordnung der freien Estergruppen an den beiden Eisenzentren des Moleküls **26b** (H-Atome werden nicht gezeigt, erstellt mit Mercury^[237])

Bei der weiteren Analytik der Eisenverbindungen mit μ -Oxo-Brücke konnten in der

Massenspektroskopie (HR-ESI) die gesuchten Verbindungen eindeutig nachgewiesen werden. Die Bildung der Struktur mit zwei Eisenzentren und μ -oxo-Verbrückung zeigte sich auch in der FT-Infrarot-Spektroskopie. Exemplarisch sind die IR-Spektren für die drei verwendeten *ortho*-Phenylendiamin-Liganden **1a**, **1b** und **1c** und deren Eisenkomplexe in Abbildung 3.51 gezeigt (siehe auch Tabelle 3.3). Von den drei möglichen Schwingungsmoden der Fe-O-Fe-Bindung ist vor allem die asymmetrische Streckerschwingung zwischen 800 cm^{-1} und 900 cm^{-1} in allen hier untersuchten Eisen-Spektren gut zu erkennen.^{[252], [226], [225]} Zudem ist in allen Vergleichen das Wegfallen der N-H-Valenzschwingung für die Enamingruppen im freien Liganden sowie die Schwächung der Bande für die Carbonylschwingung zu erkennen. Beide funktionellen Gruppen werden durch die Komplexierung ans Eisen eingebunden. Auffällig ist, dass bei den Komplexen mit Nitrilgruppe keine Aufspaltung des Signals für die $\text{C}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingung zu sehen ist. Daraus lässt sich ablesen, dass beide Gruppen im Molekül in einem äquivalenten Bindungszustand vorliegen. Eine Wechselwirkung zwischen einer Cyanidgruppe des Liganden mit einem benachbarten Eisenzentrum oder intermolekular ist folglich unwahrscheinlich.

Zur weiteren Charakterisierung der Produkte wurden auch REM-EDX angewendet. Obwohl es sich dabei im Vergleich zu ICP-OES oder Elementaranalyse um eine weniger genaue Methode zur Elementbestimmung handelt, sind die festgestellten Eisenanteile in der Größenordnung der Erwartungswerte angesiedelt. Die wässrige Aufarbeitung der Eisenverbindungen stellte besondere Anforderungen an die Trocknung der Zielverbindungen. Trotzdem stimmten die mittels ICP-OES bestimmten Eisenanteile und die Elementaranalyse-Ergebnisse für die Elemente C, H und N ebenfalls mit den Erwartungswerten einer μ -oxo-verbrückten Struktur überein.

Weitere interessante Beobachtungen wurden aufgrund der Elektronenspektren der Eisen(III)-Komplexe gemacht (Tabelle 3.3). Sie wurden in Dichlormethan-Lösung aufgenommen und zeigten im Großen und Ganzen alle jeweils drei Hauptbanden. Die energetisch höchsten liegen zwischen 236 nm und 254 nm. Dann folgen eine etwas intensivere bei 306 nm-316 nm und zuletzt noch eine etwas schwächere bei 343 nm-361 nm. Die erste Bande ist $\pi-\pi^*$ -Übergängen im Ligand zuzuordnen. Allerdings trägt auch der in Kapitel 2.4 beschriebene Oxo-Eisen-CT-Übergang zu dieser Bande bei. Die mittlere Bande wird von Ghosh *et al.* für eine Gruppe ähnlicher N_2O -Eisen-Komplexe einem Amino-Eisen-CT-Übergang zugeordnet. Die niederenergetischste Bande um

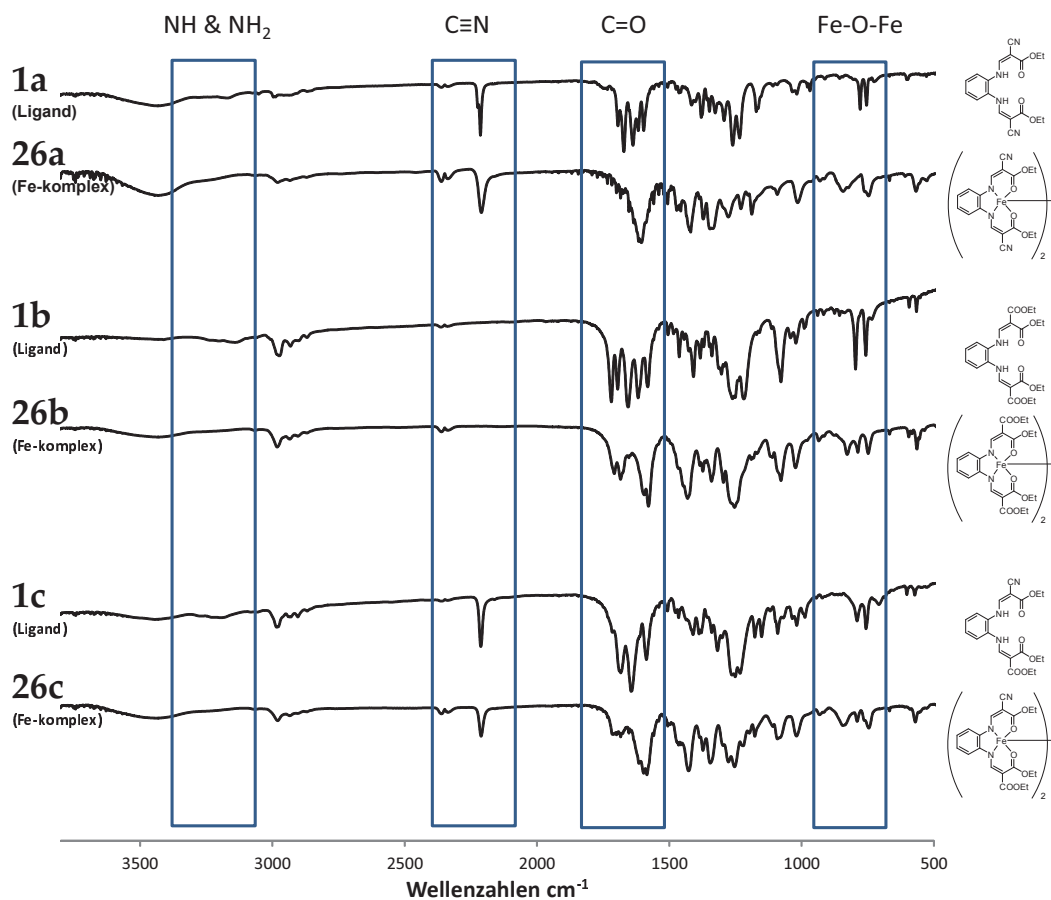
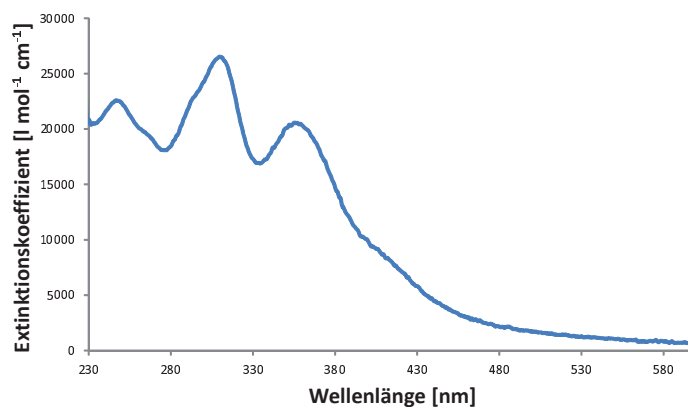


Abbildung 3.51.: Vergleich der IR-Spektren von freiem Ligand und den daraus synthetisierten μ -oxo-Eisenkomplexen

350 nm liegt in der sogenannten Oxo-Dimer-Region und könnte folglich einem π -symmetrischen Oxo \rightarrow Fe-CT-Übergang entsprechen. ^{[228], [232], [225]}

Tabelle 3.3.: Ausgewählte Analytikerggebnisse für die Verbindungen **26**, **27** und **28**

	Ausbeute %	ν_{as} Fe-O-Fe cm^{-1}	λ_{max} (ϵ) nm ($\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{cm}^{-1}$)
26a	81	843	237 (18470), 312 (21450), 352 (14440).
26b	67	828	248 (20080), 306 (22430), 343 (16930).
26c	90	844	245 (19450), 309 (21880), 344 (15580).
27a	55	849	236 (19588), 314 (22830), 361 (18410).
27b	77	836	247 (22590), 310 (26520), 356 (20570).
27c	84	844	240 (17270), 294 (22620), 314 (22490), 347 (18890).
28a	97	847	240 (21760), 316 (24380), 352 (17620).
28b	76	860	254 (24710), 308 (25650), 351 (18600).
28c	89	852	247 (21480), 312 (23300), 355 (16700).

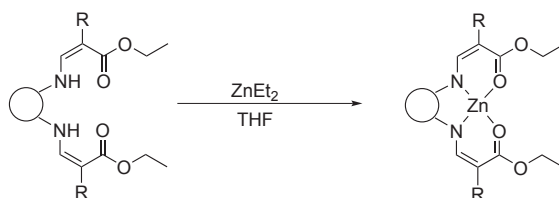
Abbildung 3.52.: Typisches UV/Vis der μ -oxo-Eisenverbindung **27b**

3.4. Die Zinkkomplexe

3.4.1. Synthese der Zinkkomplexe

Im Rahmen dieser Arbeit ist die Synthese von 25 verschiedenen Zinkkomplexen mit unterschiedlichen Ligandkonstruktionen gelungen. Dabei erwiesen sich acht der insgesamt 15 Ligandentypen mit verschiedenen Diamin-Linkern im Rückgrat als geeignet. Im Vergleich zum Eisen scheint Zink wesentlich anspruchsloser zu sein, wenn es um die vom Ligand vorgegebene Geometrie und die elektronischen Verhältnisse im Komplex geht (siehe Kapitel 3.3). Neben Liganden mit einem großen delokalisierten System und Phenylen-Rückgrat konnten auch solche eingesetzt werden, die auf Alkyldiaminen

basieren. Zudem ist die Analytik, vor allem die NMR-Spektroskopie, bei den Zinkverbindungen erleichtert, da es sich nicht wie bei Eisen(III) um einen paramagnetischen Kern handelt, sondern um ein Übergangsmetall mit der Konfiguration d^{10} .



Schema 3.5: Allgemeine Reaktionsgleichung für die Synthese der Zinkkomplexe

Die Wahl der Zinkquelle zur Herstellung der Komplexe fiel auf Diethylzink. Dieses Metallorganyl ist besonders vorteilhaft, da die Ethylgruppen bei der Umsetzung als Ethan gasförmig abgehen können und folglich keine Metallsalz-Rückstände in der Reaktionsmischung zurückbleiben. Zudem wird durch Entzug des gasförmigen Ethan das Gleichgewicht auf die Seite der Produkte verschoben.

Die Umsetzung erfolgte, indem unter Argon-Atmosphäre zu einer THF-Lösung oder alternativ THF-Suspension des Liganden im äquimolaren Verhältnis die Diethylzink-Lösung in Hexan zugegeben wurde (siehe Schema 3.5).^[253] Dabei konnten zum Teil heftige Reaktionen mit starker Gasentwicklung und Aufheizung der Reaktionsmischung beobachtet werden. In den meisten Fällen zeigte sich eine Verfärbung der Reaktionsmischung mit einer leichten Gasentwicklung. Für die nicht in THF löslichen Liganden war bei Bildung des Zinkkomplexes die Umwandlung der Suspension in eine gefärbte Lösung zu beobachten. Nach Abklingen der Reaktion wurde zur vollständigen Umsetzung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend angepasst an die vorliegende Reaktionsmischung aufgearbeitet. Bei Lösungen bedeutet dies eine Entfernung des Lösungsmittels und eine nachfolgende Trocknung des zurückbleibenden Feststoffs. Handelte es sich bei der Reaktionsmischung um eine Suspension, wurden durch Filtration unter Schutzgas die feste und die flüssige Fraktion getrennt, gefolgt von einer separaten Lösungsmittelentfernung. Auffällig war, dass alle unlöslichen, durch Filtration gewinnbaren Zinkkomplexe Cyanidreste trugen. Für eine Übersicht der Beobachtungen während der Synthese, des Vorgehens bei der Aufarbeitung und der Ausbeute siehe Tabelle 3.4.

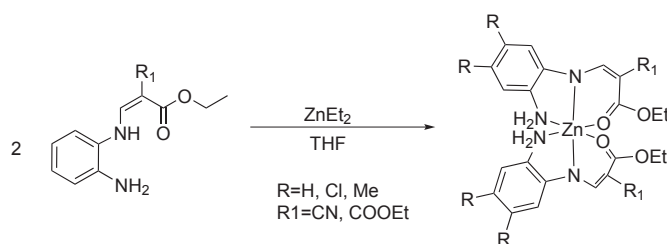
Als Besonderheit der Zinkkomplexe konnten nicht nur mit den N₂O₂-Strukturen die korrespondierenden Koordinationsverbindungen in einem 1:1-Verhältnis von Ligand

Tabelle 3.4.: Übersicht zu den Beobachtungen bei der Synthese der Zinkkomplexe

	a)	b)	Aufarbeitung	Habitus ^{c)}	Ausbeute
29a	↑	⊕	Lösungsmittel entfernen	intensiv-gelb	99%
29b	↑	⊕	Lösungsmittel entfernen	dunkelgrün	99%
29c	↑	⊕	Lösungsmittel entfernen	gelb	99%
30a	↑	⊕	Filtration (feste Fraktion)	beige	69%
30b	↑	⊕	Lösungsmittel entfernen	dunkelgrün	96%
30c	↑	⊕	Lösungsmittel entfernen	gelb	83%
31a	↑	⊕	Filtration (feste Fraktion)	gelb	80%
31b	↑	⊕	Lösungsmittel entfernen	braun	96%
31c	↑	⊖	Lösungsmittel entfernen	orange	95%
32a	↑	⊖	Filtration (feste Fraktion)	weiß	83%
32b	↑	⊕	Lösungsmittel entfernen	weiß	69%
33a	↑	⊕	Filtration (feste Fraktion)	weiß	71%
33b	↑	⊖	Lösungsmittel entfernen	weiß	93%
34a	↑	⊖	Filtration (feste Fraktion)	weiß	62%
34b	↑	⊖	Lösungsmittel entfernen	weiß	94%
35a	↑	⊕	Filtration (feste Fraktion)	weiß	89%
35b	↑	⊖	Lösungsmittel entfernen	gelblich	>99%
36a	↑	⊕	Lösungsmittel entfernen	weiß	29%
36b	↑	⊕	Lösungsmittel entfernen	beige	95%
37a	↑	⊖	Filtration (flüssige Fraktion)	beige	87%
37b	↑	⊕	Lösungsmittel entfernen	weiß-grau	97%
38a	↑	⊖	Lösungsmittel entfernen	schwarz-grau	>99%
38b	↑	⊖	Lösungsmittel entfernen	braun	99%
39a	↑	⊕	Lösungsmittel entfernen	hellbraun	99%
39b	↑	⊖	Lösungsmittel entfernen	beige	94%

^{a)} Heftigkeit der Reaktion: ↑ = heftige Reaktion, deutliche Gasentwicklung, Erwärmung der Reaktionsmischung; ↑ = Reaktion unter leichter Gasentwicklung; ^{b)} Optische Veränderung während der Reaktion: ⊖ = keine Veränderung; ⊕ = Änderung der Farbe der Reaktionsmischung bei Zugabe von Diethylzink; ^{c)} Habitus des erhaltenen Produkts nach Aufarbeitung und Trocknung

zu Metallion gewonnen werden, sondern auch die N_2O -Liganden bildeten erfolgreich Zinkkomplexe. Dabei lag, wie von Jäger *et al.* für analoge Eisen-Strukturen vorhergesagt, eine 2:1-Verhältnis von Ligand zu Metall vor (siehe Schema 3.6).^[214] Im Fall der N_2O_2 -Liganden wird das Zinkion vierfach vom Chelatliganden koordiniert. Bei den N_2O -Liganden liegt eine verzerrt oktaedrische Koordination mit zwei jeweils dreizähligen Liganden vor. Eine Übersicht mit allen synthetisierten Zinkkomplexen gibt Abbildung 4.53.



Schema 3.6: Synthese der N_2O -Zink-Komplexe

Bei der Untersuchung der Ligand-Zink-Kombinationen im 1H -NMR zeigten alle eine Abnahme der Integrale für das der NH-Gruppe zuzuordnende Signal im freien Liganden. Allerdings konnte nicht immer ein völliges Verschwinden beobachtet werden. Diese Messung indizierte den Grad der Umsetzung zu den Komplexen. Aus Zeitgründen erfolgten die Untersuchung sowie detaillierte Katalysetests nur von den Verbindungen mit vollständiger Deprotonierung der NH-Gruppe.

Liganden mit großen und damit einhergehend frei drehbaren Linkern konnten meist nicht erfolgreich mit dem Zinkprecursor umgesetzt werden. Dazu gehören die Liganden aus 1,6-Diaminohexan **10**, 1,8-Diaminooctan **11**, *ortho*-Xylylendiamin **13**, 4,4'-Ethyldianilin **18** und Benzidin **17**. Auch die beiden Liganden mit *meta*-Phenylendiamin **16** und 2,6-Diaminopyridin **15** im Gerüst ließen sich nicht vollständig umsetzen. Die durch die Linker vorgegebene Struktur scheint ungeeignet für das Einbinden der getesteten Metallionen zu sein, eine Beobachtung, die sich auch für die anderen beiden im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Metallionen Eisen (Kapitel 3.3) und Aluminium (Kapitel 3.5) bestätigt. Es ist in Betracht zu ziehen, dass bei den Liganden mit längeren Diamin-Linkern teilweise verbrückte Systeme entstehen könnten, bei denen ein Zinkzentrum mit jeweils zwei Enden von verschiedenen Liganden verbunden ist. Da die Umsetzungen auch bei Verschärfung der Reaktionsbedingungen mittels Erhitzen laut 1H -NMR nicht vervollständigt werden konnten, erfolgten keine weiteren Experimente im Bezug auf die Umsetzung mit Diethylzink.

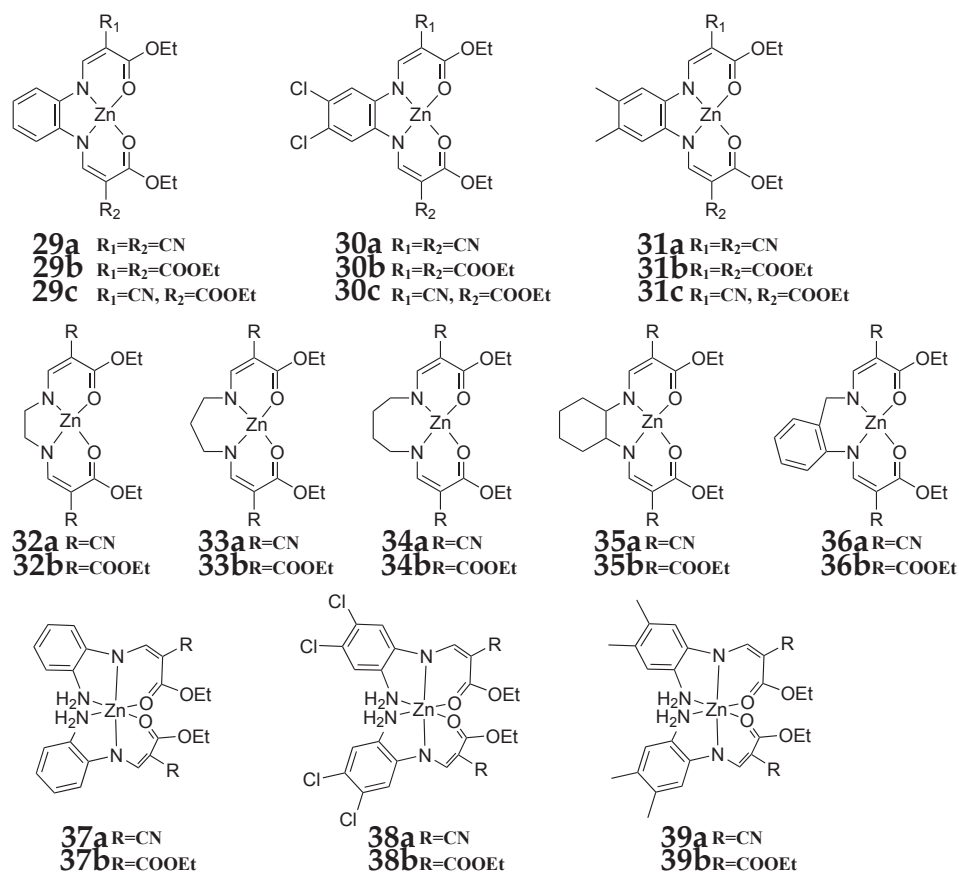


Abbildung 4.53.: Übersicht mit allen synthetisierten Zinkverbindungen

Die bereits bei Eisen als Metallzentrum erfolgreich eingesetzten Liganden mit Phenylen-Rückgrat ließen sich am leichtesten mit dem Zinkprecursor umsetzen. Das darin vorhandene große System mit delokalisierten Elektronen begünstigt deren Deprotonierung und damit die Komplexbildung. Bereits bei der Herstellung fällt auf, dass die Reaktionen heftiger ablaufen (siehe Tabelle 3.4). Zusätzlich zeichneten sich die N_2O_2 -Zinkverbindungen mit Phenylendiamin-Linker durch außerordentliche Stabilität aus, was sich auch am Beispiel ihrer Lösungen für die Untersuchung mittel UV/VIS-Spektroskopie verdeutlichte. Die Spektren der Dichlormethan- oder Acetonitril-Lösungen der Zinkverbindungen mit Phenylendiamin-Linkern **29**, **30** und **31** veränderten sich zum Teil selbst mehrere Tage nach Ansetzen nicht. Erst nach langem Warten waren die dem Ligand zuzuordnenden Signale als Schultern im Spektrum zu erkennen, was die langsame Zersetzung der Zinkkomplexe belegte.

Der Zinkkomplex mit 2-Aminobenzylamin und Cyanidresten **36a** war ebenfalls (selbst

in Lösung) stabil, obwohl die eingeschobene Methylengruppe zwischen Amino-Rest und Phenylring bereits für eine verminderte Planarität und die Unterbrechung der Delokalisierung des Systems sorgt. Die analoge Verbindung mit freien Estergruppen **36b** zeigte bereits verminderte Stabilität in Lösung, woran sich zum wiederholten Mal der für die Koordination positive Effekt der elektronenziehenden Nitrilgruppe ablesen lässt.

Geht man weiter zu den Komplexen aus 1,2-Diaminocyclohexan (**35**) und denen mit Dialkylaminen (**32**, **33**, **34**) als Ligand-Rückgrat, lässt sich eine verminderte Stabilität feststellen, herbeigeführt durch die elektronischen und sterischen Verhältnisse des Liganden. Als Reinstoff dauert ihr Zerfall einige Tage, sie können also frisch aus dem Vorratsgefäß entnommen und an Luft zur Testung in die Autoklaven eingefüllt werden. Allerdings sind ihre Lösungen an Luft sehr anfällig. Dies zeigte sich sowohl bei den Probenlösungen für UV/VIS-Spektroskopie, als auch bei den Methanol-Lösungen, die für die ESI-MS-Analytik hergestellt wurden. Neben dem erwarteten Molpeak für die jeweilige Zinkverbindung war oftmals der Peak für den Liganden als Basispeak zu finden.

Der andere hergestellte Typ der Zinkverbindungen mit den N₂O-Liganden und oktaedrischer Struktur am Zinkzentrum zeigte ebenfalls eine geringere Luftstabilität. Dies führte wie bei der Gruppe der instabilen N₂O₂-Zinkverbindungen zu Schwierigkeiten bei der Durchführung von Analytikmethoden, die das Lösen der Verbindungen voraussetzen. Es trat oft, noch ehe die Probe untersucht werden konnte, deren Zersetzung ein.

3.4.2. Analytik zu den Zinkkomplexen

Da Zink, anders als Eisen, aufgrund seiner d^{10} -Konfiguration keinen Paramagnetismus aufweist, ist die NMR-Spektroskopie eine der wichtigsten Analysemethoden für die Zinkverbindungen und diente zur Überprüfung der Vollständigkeit der Umsetzung des Zinkprecursors mit dem Liganden. Nur Zinkverbindungen, die das völlige Auslöschen des Signals für die NH-Gruppe im freien Liganden aufwiesen, wurden für weitere Analytik und die Durchführung von Katalyseversuchen in Betracht gezogen. Bei der Komplexierung des Liganden mit einem Zinkzentrum konnte auch eine leichte Verschiebung der anderen Signale im ^1H -NMR beobachtet werden. Ein beispielhafter Vergleich zwischen Ligand- und Zinkkomplex-NMR-Spektrum ist in Abbildung 4.54 gezeigt.

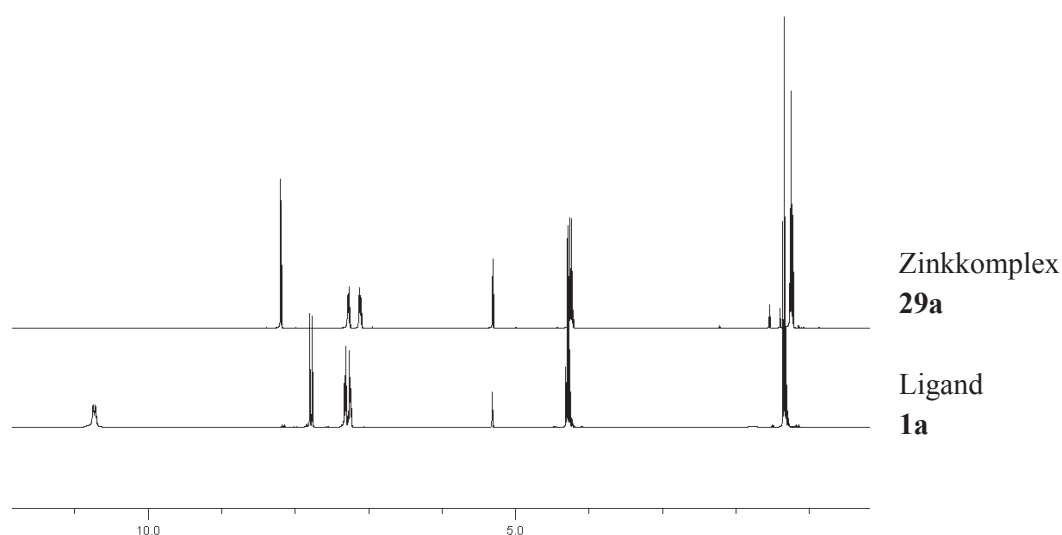


Abbildung 4.54.: Vergleich der ^1H -NMR-Spektren des Liganden **1a** und dessen korrespondierendem Zinkkomplex **29a** in Dichlormethan- d_2

Bei den FT-IR-Spektren zeigte das Verschwinden der N-H-Valenzschwingung des freien Liganden die Komplexbildung an. Ebenso wurden die Signale der C=O-Valenzschwingung geschwächt, da diese durch die Koordination ans Metall fixiert wurden. Ein exemplarischer Vergleich der IR-Spektren mit *ortho*-Phenylendiamin-Liganden und Zinkverbindungen findet sich in Abbildung 4.55.

Von den Zinkverbindungen mit aromatischem Rückgrat und symmetrischer Substitution durch die Nitril- oder Estergruppen am Liganden konnten erfolgreich in DMSO-Lösung Kristalle hergestellt werden. Auch hier verdeutlichte sich der positive Effekt

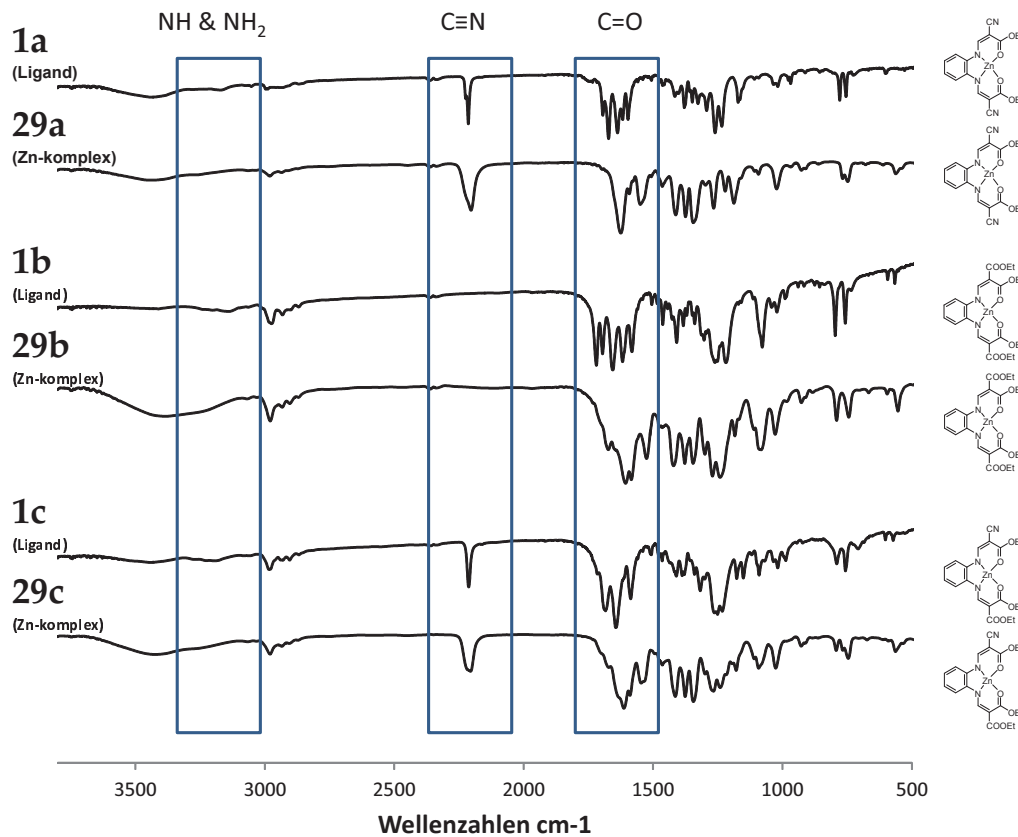


Abbildung 4.55.: Vergleich der IR-Spektren von freiem Ligand und den daraus synthetisierten Zinkkomplexen

des planaren, delokalisierten Systems im Liganden. Zudem gelang es auch, für eine der Zinkverbindungen vom N₂O-Typ mit oktaedrischer Koordination Strukturdaten zu bestimmen.

Verallgemeinernd kann festgestellt werden, dass alle Zinkzentren schwach koordinierende Liganden tragen, wie beispielsweise ein DMSO oder Wasser-Molekül. Dies könnte bereits ein Hinweis darauf sein, dass hier potentiell gute Katalysatoren für die Epoxid-CO₂-Umsetzung gefunden wurden. Schließlich wird für deren Mechanismus vermutet, dass als erstes das Epoxid in Wechselwirkung mit dem katalytisch aktiven Metallzentrum tritt und dann von einem Nukleophil geöffnet wird. Die Wechselwirkung mit dem Sauerstoffatom eines schwach koordinierenden Liganden deutet also an, wie eine mögliche Anlagerung des Epoxids aussehen könnte. Die Gruppe um Kleij hat

für Zink(salphen)-Verbindungen bereits Kristallstrukturen von Komplexen mit koordiniertem Epoxidmolekül gefunden. Sie stellten fest, dass diese Koordination eine Notwendigkeit für die katalytische Ringöffnung durch das Nukleophil ist, aber nicht als einzige Bedingung ausreicht.^{[62], [177]}

Tabelle 3.5.: Wichtige Bindungslängen und -winkel der Komplexe **29a** ·H₂O und **29a** ·DMSO

Wichtige Bindungslängen (in Å)			
29a ·H ₂ O		29a ·DMSO	
Zn(1)-O(5)	2.1853(11)	Zn(1)-O(5)	2.0252(10)
Zn(1)-N(3)#1	2.2317(11)		
Zn(1)-O(4)	2.0606(9)	Zn(1)-O(3)	2.0595(10)
Zn(1)-N(2)	2.0626(11)	Zn(1)-N(1)	2.0342(11)
Zn(1)-N(1)	2.0754(11)	Zn(1)-N(2)	2.0371(11)
Zn(1)-O(2)	2.1112(9)	Zn(1)-O(1)	2.0463(10)
Wichtige Bindungswinkel (in °)			
29a ·H ₂ O		29a ·DMSO	
O(5)-Zn(1)-N(3)#1	170.28(4)		
C(10)-N(3)-Zn(1)#2	156.83(11)		
N(1)-Zn(1)-O(2)	167.05(4)	N(1)-Zn(1)-O(3)	160.57(5)
O(4)-Zn(1)-N(2)	167.20(4)	N(2)-Zn(1)-O(1)	156.56(4)
O(4)-Zn(1)-N(1)	90.07(4)	N(1)-Zn(1)-N(2)	81.25(5)
N(2)-Zn(1)-N(1)	79.83(4)	N(1)-Zn(1)-O(1)	90.21(4)
O(4)-Zn(1)-O(2)	102.78(4)	N(2)-Zn(1)-O(3)	89.17(4)
N(2)-Zn(1)-O(2)	87.65(4)	O(1)-Zn(1)-O(3)	92.06(4)
O(4)-Zn(1)-O(5)	83.64(4)	O(5)-Zn(1)-N(1)	103.17(4)
N(2)-Zn(1)-O(5)	104.21(4)	O(5)-Zn(1)-N(2)	110.40(4)
N(1)-Zn(1)-O(5)	90.97(4)	O(5)-Zn(1)-O(1)	92.76(4)
O(2)-Zn(1)-O(5)	88.89(4)	O(5)-Zn(1)-O(3)	95.99(4)
O(4)-Zn(1)-N(3)#1	87.06(4)		
N(2)-Zn(1)-N(3)#1	85.45(4)		
N(1)-Zn(1)-N(3)#1	91.86(4)		
O(2)-Zn(1)-N(3)#1	90.43(4)		

Der simpelste Zink-Komplex mit Phenylendiamin-Linker und CN-Substituenten **29a** ergab bei den Kristallisationsversuchen zwei unterschiedliche Strukturen. Bei der ersten Variante ist ein Wassermolekül ans Zinkzentrum koordiniert. Bei der zweiten Variante trägt der Zinkkern ein DMSO-Molekül als schwach koordinierenden Liganden. Die wichtigsten Bindungslängen und -winkel für die Kristalle von **29a** sind in Tabelle 3.5

zusammengefasst, wobei sich die jeweils vergleichbaren Bindungen in einer Tabellenzeile befinden.

Im Beispiel mit dem Wassermolekül ergab sich ein orthorhombischer Kristall mit der Raumgruppe $Pbca$ (D_{2h} Punktgruppe) und einer verzerrt oktaedrischen Struktur. Dabei spannt der N_2O_2 -Ligand eine Ebene auf. Ein Wassermolekül und ein Stickstoffatom aus der Nitrilgruppe eines benachbarten Ligandmoleküls sind die axialen Liganden. Dies beeinflusst die Verzerrung des Systems und ergibt entscheidende Auswirkungen auf die supramolekulare Anordnung im Kristall. Die Bindung zum Sauerstoff des axialen H_2O ist etwas kürzer (Zn(1)-O(5) 2.1853(11) Å) als die zum Stickstoff der benachbarten Cyanidgruppe (Zn(1)-N(3)#1 (wobei durch #1 angedeutet wird, dass es sich um ein Atom eines Nachbarmoleküls handelt) 2.2317(11) Å). Insgesamt sind diese Abstände aber länger als die zu den N- und O-Atomen des N_2O_2 -Liganden. Bemerkenswert ist hier, dass die Abstände von Zink zu N(1), N(2) und O(4) quasi gleich lang sind (siehe Tabelle 3.5), während die Bindung zum O(2) mit 2.1112(9) Å wesentlich länger ist. Auch daran ist das Ausmaß der Verzerrung der N_2O_2 -Ebene zu erkennen. Der Winkel zwischen den beiden axialen Liganden O(5)-Zn(1)-N(3)#1 liegt bei $170.28(4)^\circ$. Die Bindung ist also leicht geneigt. Das lässt sich auch am Winkel zwischen den axial koordinierten und den äquatorial angesiedelten Stickstoff- und Sauerstoffatomen ablesen. Gleiches gilt für den Winkel zwischen Nitrilgruppe und Zinkion C(10)-N(3)-Zn(1)#2, der $156.83(11)^\circ$ beträgt. In der N_2O_2 -Ebene ist der Winkel zwischen den beiden Sauerstoffatomen am Zinkzentrum größer ($104.21(4)^\circ$) als der zwischen den Stickstoffatomen ($79.83(4)^\circ$). Die O-Zn-N-Winkel liegen bei $79.83(4)^\circ$ und $87.65(4)^\circ$.

29a mit koordiniertem DMSO statt Wasser ergab monokline Kristalle (Raumgruppe $P2_1/c$, C_{2h} -Symmetrie), und es lag eine tetragonal-pyramidale Anordnung um das Zinkzentrum vor (siehe Abbildung 4.57). Neben dem N_2O_2 -Chelatliganden, der eine Ebene aufspannt, ist ausschließlich der Sauerstoff eines DMSO-Moleküls ans Zentralion koordiniert. Eine Vernetzung zwischen benachbarten Molekülen, wie es im Fall mit gebundenem Wasser zu beobachten ist, ergibt sich nicht. Auch ist die vom Chelatliganden aufgespannte Ebene weniger verzerrt (maximale Krümmung aus der N_2O_2 -Ebene 0.04 Å, Abstand des Zinkions von der Ebene 0.367 Å). Der Abstand zwischen Zink und axialem Ligand (DMSO-Sauerstoff) ist um 0.16 Å kürzer als bei der Struktur mit Wasser-Addukt. Interessanterweise ist die axiale Bindung auch kürzer als die zu den Koordinationsstellen des Liganden in der Ebene (2.02 Å vs. 2.03 Å; siehe Tabelle 3.5). Die Stickstoffatome in der Ebene spannen einen kleineren Winkel als die Sauerstoffatome auf. Die

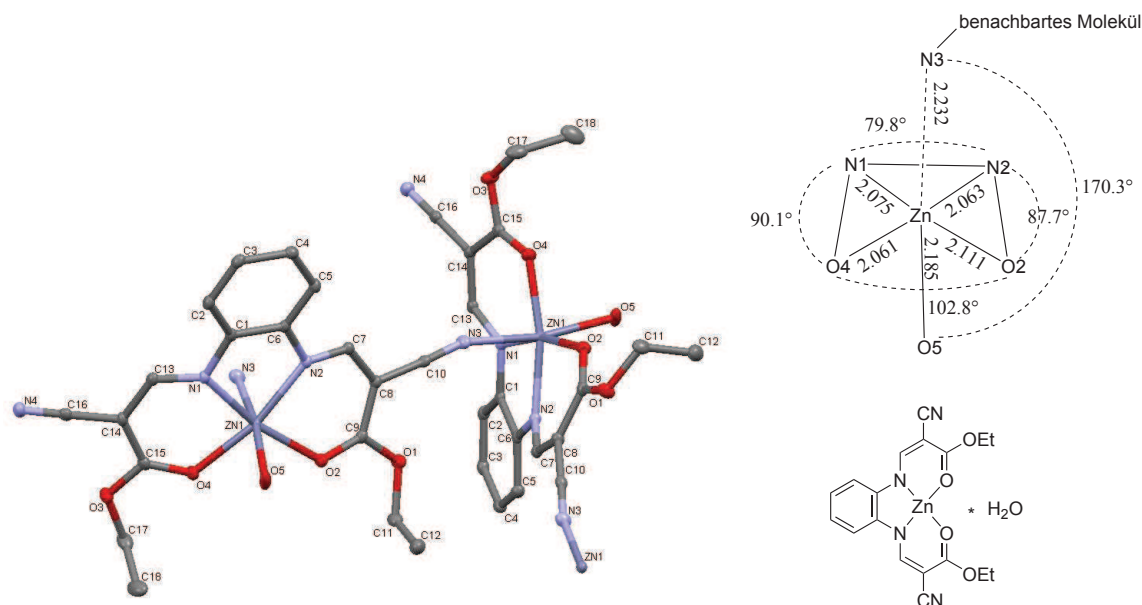


Abbildung 4.56.: Kristallstruktur der Verbindung **29a** · H₂O mit schematischer Darstellung der geometrischen Verhältnisse am Zinkzentrum (H-Atome werden nicht gezeigt, erstellt mit Mercury^[237])

N-Zn-O-Winkel sind in einer ähnlichen Größenordnung ($\sim 90^\circ$). Die leichte Neigung der Zn-DMSO-Bindung spiegelt sich in den Winkeln zwischen DMSO-Molekül und den N- und O-Atomen der Ligandenebene wieder, die sich zwischen $92.76(4)^\circ$ und $110.40(4)^\circ$ bewegen.

Verbindung **29b** mit Phenylen-Rückgrat und freien Estergruppen ergab eine Kristallstruktur mit gebundenen Wassermolekülen, die als Bindungsglied zwischen jeweils zwei Zink-Komplexmolekülen dienen, das heißt, an das Zink des einen Moleküls ist ein Wassermolekül gebunden, dessen Protonen hinwiederum in einer Wechselwirkung mit einer freien Estergruppe des nächsten Zink stehen. Dieses wechselwirkt ebenso mit einem Wassermolekül, das über Wasserstoffbrückenbindungen an eine Estergruppe des ersten Zinkkomplexes gebunden ist. Die Moleküle greifen verbunden über die Wassermoleküle also regelrecht ineinander (siehe Abbildung 4.64). Der Kristall an sich ist monoklin und der Raumgruppe P21/n zuzuordnen. Das Zink ist pentakoordiniert und es ergibt sich eine tetragonal-pyramidale Anordnung. Dabei spannt der N₂O₂-Ligand eine nur minimal verzerrt planare Ebene auf und das Zinkatom steht auf der wasserkoordinierenden Seite etwas über diese Ebene heraus ($\sim 0.047 \text{ \AA}$). Die freien Estergruppen stehen jeweils *trans* zueinander. In Tabelle 3.6 sind die wichtigen Bindungslängen

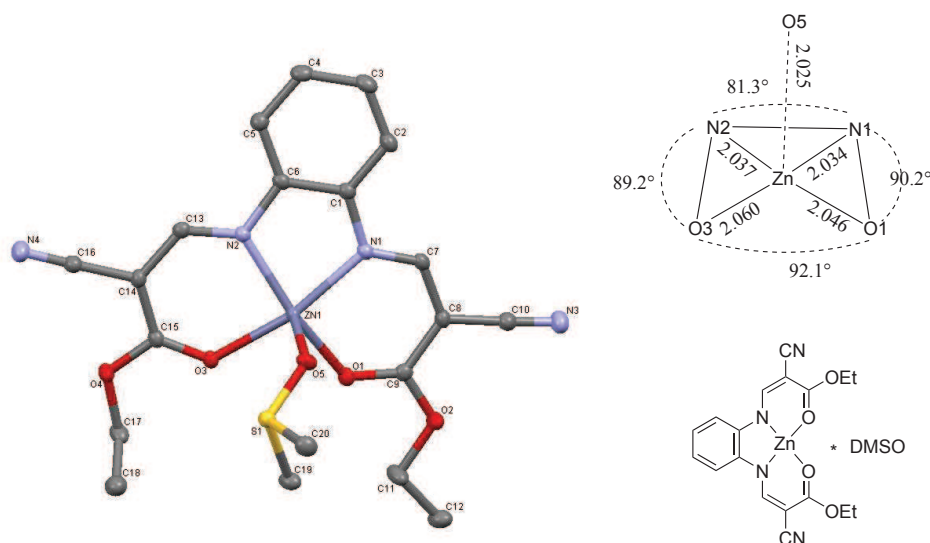


Abbildung 4.57.: Kristallstruktur der Verbindung **29a** · DMSO mit schematischer Darstellung der geometrischen Verhältnisse am Zinkzentrum (H-Atome werden nicht gezeigt, erstellt mit Mercury^[237])

und -winkel der beiden Zinkmoleküle der Elementarzelle vergleichend aufgelistet. Abbildung 4.58 zeigt die Kristallstruktur.

Tabelle 3.6.: Wichtige Bindungslängen und -winkel des Komplexes **29b** · H₂O

Wichtige Bindungslängen (in Å)			
Zn(1)-O(7)	2.017(2)	Zn(2)-O(12)	2.023(2)
Zn(1)-O(3)	2.020(2)	Zn(2)-O(16)	1.9986(19)
Zn(1)-N(1)	2.022(2)	Zn(2)-N(4)	2.031(2)
Zn(1)-N(2)	2.029(2)	Zn(2)-N(3)	2.024(2)
Zn(1)-O(9)	2.026(2)	Zn(2)-O(18)	2.020(2)
H(181)-O(1)	1.982	H(91)-O(10)	1.866
Wichtige Bindungswinkel (in °)			
O(7)-Zn(1)-O(3)	90.95(8)	O(16)-Zn(2)-O(12)	89.69(8)
O(3)-Zn(1)-N(1)	88.28(9)	O(16)-Zn(2)-N(4)	87.51(8)
O(7)-Zn(1)-N(2)	87.60(8)	O(12)-Zn(2)-N(3)	88.53(9)
N(1)-Zn(1)-N(2)	81.38(9)	N(3)-Zn(2)-N(4)	81.49(9)
O(7)-Zn(1)-N(1)	151.51(9)	O(12)-Zn(2)-N(4)	156.97(9)
O(3)-Zn(1)-N(2)	155.08(9)	O(16)-Zn(2)-N(3)	146.82(9)
O(7)-Zn(1)-O(9)	101.49(9)	O(18)-Zn(2)-O(12)	103.79(9)
O(3)-Zn(1)-O(9)	105.12(9)	O(16)-Zn(2)-O(18)	103.81(9)
N(1)-Zn(1)-O(9)	106.19(9)	O(18)-Zn(2)-N(4)	99.08(9)
O(9)-Zn(1)-N(2)	99.54(9)	O(18)-Zn(2)-N(3)	108.78(9)

vergleichbare Distanzen und Winkel in einer Zeile angegeben.

Tabelle 3.7.: Wichtige Bindungslängen und -winkel der Komplexe **30a** ·DMSO und **30b** ·DMSO

Wichtige Bindungslängen (in Å)			
30a ·DMSO		30b ·DMSO	
Zn(1)-O(5)	2.1658(15)	Zn(1)-O(9)	2.0082(11)
Zn(1)-N(3)#1	2.2133(18)	-	
Zn(1)-N(2)	2.0519(17)	Zn(1)-N(1)	2.0386(12)
Zn(1)-O(1)	2.0764(15)	Zn(1)-O(5)	2.0279(11)
Zn(1)-O(3)	2.0880(15)	Zn(1)-O(1)	2.0419(11)
Zn(1)-N(1)	2.0944(18)	Zn(1)-N(2)	2.0389(12)
Wichtige Bindungswinkel (in °)			
30a ·DMSO		30b ·DMSO	
O(5)-Zn(1)-N(3)#1	169.96(7)	N(1)-Zn(1)-O(1)	86.59(5)
N(2)-Zn(1)-O(3)	90.10(6)	O(5)-Zn(1)-O(1)	92.44(4)
O(1)-Zn(1)-O(3)	100.56(6)	N(1)-Zn(1)-N(2)	80.60(5)
N(2)-Zn(1)-N(1)	80.42(7)	O(5)-Zn(1)-N(2)	87.50(5)
O(1)-Zn(1)-N(1)	88.96(6)	O(5)-Zn(1)-N(1)	149.72(5)
N(2)-Zn(1)-O(1)	169.33(6)	N(2)-Zn(1)-O(1)	153.92(5)
O(3)-Zn(1)-N(1)	169.94(6)	O(9)-Zn(1)-N(1)	109.83(5)
N(2)-Zn(1)-O(5)	91.88(6)	O(9)-Zn(1)-O(5)	99.64(4)
O(1)-Zn(1)-O(5)	89.40(6)	O(9)-Zn(1)-O(1)	105.16(4)
O(3)-Zn(1)-O(5)	85.37(6)	O(9)-Zn(1)-N(2)	100.54(5)
N(1)-Zn(1)-O(5)	91.55(6)		
N(2)-Zn(1)-N(3)#1	93.09(7)		
O(1)-Zn(1)-N(3)#1	87.32(6)		
O(3)-Zn(1)-N(3)#1	85.91(6)		
N(1)-Zn(1)-N(3)#1	97.88(7)		

Bei der Zinkverbindung mit Nitrilgruppen **30a** sind die Kristalle monoklin ($P2_1/c$, C_{2h}). Das Zinkatom ist leicht verzerrt oktaedrisch umgeben. Die Distanzen zu den Atomen der N_2O_2 -Ebene betragen dabei zwischen 2.0519(17) Å und 2.0944(18) Å. Die Abstände zu den axialen Atomen sind etwas länger (Zn(1)-O(5): 2.1658(15) Å und Zn(1)-N(3)#1: 2.2133(18) Å). Der axiale Stickstoff ist also etwas weiter vom Zinkatom entfernt als der Sauerstoff. Die axialen Liganden sind leicht geneigt angeordnet (O(5)-Zn(1)-N(3)#1-Winkel von 169.96(7)°). Das ergibt sich auch aus den Winkeln zwischen den axialen

Bindungen und Winkeln in der N_2O_2 -Ebene (siehe Tabelle 3.7). Die beiden Sauerstoffatome in der N_2O_2 -Ligandenebene sind etwas weiter auseinander angesiedelt, dafür haben sich die Stickstoffatome angenähert. Die beiden übrigen N-Zn-O-Winkel in der Ebene sind annähernd gleich. Das Zinkatom ist kaum aus der Ebene des Liganden angehoben ($\sim 0.018 \text{ \AA}$). **30a** weist eine annähernd perfekte Planarität in der Ligandenebene um das Zinkatom auf.

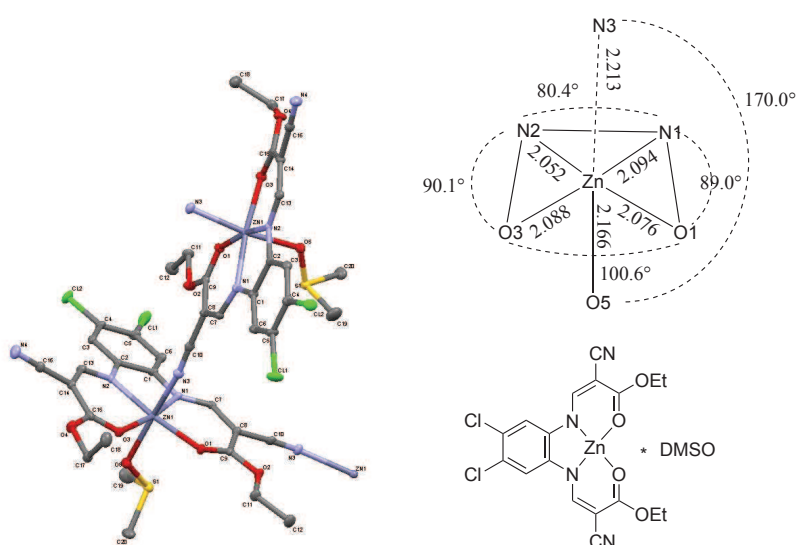


Abbildung 4.59.: Kristallstruktur der Verbindung **30a** ·H₂O mit schematischer Darstellung der geometrischen Verhältnisse am Zinkzentrum (H-Atome werden nicht gezeigt, erstellt mit Mercury^[237])

Das Pendant mit freien Estergruppen **30b** zeigt eine stark differierende Koordinationsgeometrie im Vergleich zur cyanid-substituierten Variante. Die Pentakoordination aus Chelatligand in der Ebene und axialem DMSO-Molekül ergibt eine tetragonal-pyramidale Struktur (monokliner Kristall, Raumgruppe $P2_1/n$). Die Bindung zwischen DMSO-Sauerstoff und Zinkatom ist dabei wesentlich kürzer als im Cyanid-Pendant und auch als die sonstigen im Molekül vorhandenen Bindungen zum Zinkatom ($2.0082(11) \text{ \AA}$, für die anderen Werte siehe Tabelle 3.7). Die Distanzen zwischen Zentralatom und den Koordinationsstellen im N_2O_2 -Liganden sind etwa gleichlang und bewegen sich zwischen $2.0279(11) \text{ \AA}$ und $2.0389(12) \text{ \AA}$. Die Winkel in der Ligandenebene sind zwischen den Sauerstoffatomen, wie bereits bei allen anderen untersuchten Strukturen, größer als die zwischen den Stickstoffatomen ($92.44(4)^\circ$ vs. $80.60(5)^\circ$). Insgesamt ist die Ligandenebene bei **30b** wesentlich weniger planar als beim bereits

besprochenen **30a**. Dabei steht das Zinkatom leicht oberhalb der durch die N_2O_2 -Koordinationsstellen aufgespannten verzerrten Ebene ($\sim 0.050 \text{ \AA}$). Die beiden freien Estergruppen sind auch hier wieder in einer *trans*-ständigen Anordnung zu finden (vergleiche Abbildung 3.50 bei den μ -oxo-Eisenverbindungen).

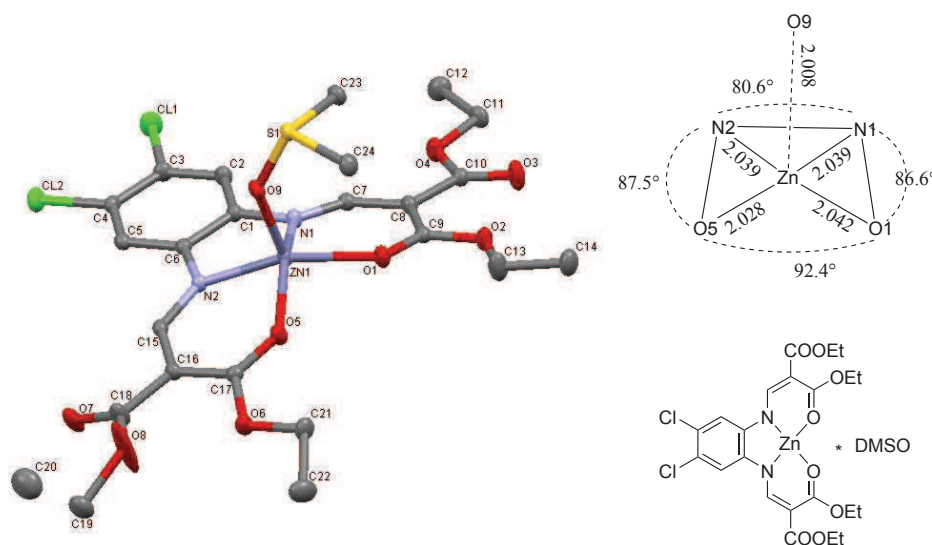


Abbildung 4.60.: Kristallstruktur der Verbindung **30b** · DMSO mit schematischer Darstellung der geometrischen Verhältnisse am Zinkzentrum (H-Atome werden nicht gezeigt, erstellt mit Mercury^[237])

Zuletzt ist der Vergleich der beiden N_2O_2 -Zink-Verbindungen mit dimethylsubstituierten Phenylen-Rückgrat im Liganden **31a** und **31b** interessant (beides sind monokline Kristalle mit Raumgruppe $P2_1/c$). Als Besonderheit weisen hier beide Systeme eine Hexakoordination am Zinkzentrum auf. In der Variante mit zwei Cyanidgruppen am Ligand ist ein DMSO-Molekül und ein Stickstoff aus der Nitrilgruppe eines benachbarten Liganden axial gebunden. Es ist eine Struktur zu finden, die, ähnlich zu den bereits besprochenen Zinkverbindungen, eine leicht verzerrt oktaedrische Anordnung der ans Zink koordinierenden Verbindungen aufweist. **31b** ist die einzige im Rahmen dieser Arbeit gefundene Verbindung mit zwei Estergruppen, die eine Hexakoordination aufweist. Sonst wird die sechste Koordinationstelle neben dem koordinierten Lösungsmittel und dem vierzähligen Chelatliganden durch die Substituenten eines benachbarten Ligandenmoleküls besetzt. In diesem Spezialfall findet allerdings eine Koordination mit

zwei DMSO-Molekülen statt. Ebenfalls bemerkenswert ist die außergewöhnlich gebogene Form des Chelatliganden. Von der Seite betrachtet ergibt sich eine konkave Struktur. Die freien Estergruppen sind dabei *cis*-ständig angeordnet, was bei den beiden vorangegangenen Zinkverbindungen mit gleichen Substituenten nicht zu beobachten war.

Die Kristallstrukturen sind in Abbildung 4.61 und Abbildung 4.62 gezeigt. Eine Übersicht mit den wichtigen Bindungslängen und -winkeln ist in Tabelle 3.8 zu finden. Auch hier wurden wieder wenn möglich, jeweils vergleichbare Distanzen und Winkel in einer Tabellenzeile angegeben.

Tabelle 3.8.: Wichtige Bindungslängen und -winkel der Komplexe **31a** ·DMSO und **31b** ·2DMSO

Wichtige Bindungslängen (in Å)			
31a ·DMSO		31b ·2DMSO	
Zn(1)-O(5)	2.1709(9)	Zn(1)-O(9)	2.121(3)
Zn(1)-N(4)#1	2.1992(11)	Zn(1)-O(10)	2.247(3)
Zn(1)-N(3)	2.0692(10)	Zn(1)-N(1)	2.057(4)
Zn(1)-O(1)	2.0579(9)	Zn(1)-O(1)	2.064(3)
Zn(1)-O(3)	2.1127(9)	Zn(1)-O(5)	2.077(3)
Zn(1)-N(1)	2.0600(10)	Zn(1)-N(2)	2.081(4)
Wichtige Bindungswinkel (in °)			
31a ·DMSO		31b ·2DMSO	
O(5)-Zn(1)-N(4)#1	174.49(4)	O(9)-Zn(1)-O(10)	161.19(11)
N(3)-Zn(1)-O(3)	89.34(4)	N(1)-Zn(1)-O(5)	86.70(14)
O(1)-Zn(1)-O(3)	98.66(3)	O(1)-Zn(1)-O(5)	106.69(13)
N(1)-Zn(1)-N(3)	80.93(4)	N(1)-Zn(1)-N(2)	79.89(14)
O(1)-Zn(1)-N(1)	91.07(4)	O(1)-Zn(1)-N(2)	86.09(13)
O(1)-Zn(1)-N(3)	171.99(4)	N(1)-Zn(1)-O(1)	165.46(14)
N(1)-Zn(1)-O(3)	170.07(4)	O(5)-Zn(1)-N(2)	164.94(14)
N(3)-Zn(1)-O(5)	92.39(4)	N(1)-Zn(1)-O(9)	102.28(14)
O(1)-Zn(1)-O(5)	87.51(4)	O(1)-Zn(1)-O(9)	84.71(13)
O(3)-Zn(1)-O(5)	88.53(4)	O(5)-Zn(1)-O(9)	85.69(13)
N(1)-Zn(1)-O(5)	89.95(4)	N(2)-Zn(1)-O(9)	103.74(14)
N(3)-Zn(1)-N(4)#1	92.87(4)	N(1)-Zn(1)-O(10)	92.12(14)
O(1)-Zn(1)-N(4)#1	87.52(4)	O(1)-Zn(1)-O(10)	84.11(13)
O(3)-Zn(1)-N(4)#1	89.87(4)	O(5)-Zn(1)-O(10)	83.10(13)
N(1)-Zn(1)-N(4)#1	92.52(4)	N(2)-Zn(1)-O(10)	90.53(13)

Bei Verbindung **31a** ist die durch den Liganden vorgegebene Ebene beim oktaedrisch

umgebenen Zinkatom annähernd planar. Dabei sind die Distanzen der beiden unterschiedlichen axialen Bindungen fast gleich, wobei diejenige zum Nitril eines Nachbarliganden geringfügig länger ist (2.1992(11) Å) als die zum DMSO (2.1709(9) Å). Der Winkel zwischen den axialen Liganden beträgt $174.49(4)^\circ$, was der höchste für die untersuchten Zinkverbindungen gefundene Wert ist. Die beiden axialen Liganden sind annähernd senkrecht ober- und unterhalb des Zentralions angeordnet. Weiteres Merkmal für den vergleichsweise hohen Grad an Symmetrie in **31a** ist, dass die maximale Differenz der Winkel zwischen den axialen Bindungen und den horizontalen zum Chelatliganden hier nur 0.0536 Å beträgt (Vgl: **29a** 0.2057 Å und **30a** 0.1251 Å). Die Abstände zu den Koordinationsstellen im Chelatliganden sind vergleichbar, nur die Bindung Zn(1)-O(3) ist mit 2.1127(9) Å überdurchschnittlich. Wie in allen Zink-Systemen mit N₂O₂-Anordnung ist der Winkel zwischen den Sauerstoffatomen größer als der zwischen den Stickstoffatomen ($98.66(3)^\circ$ vs. $80.93(4)^\circ$).

Der überdurchschnittlichen Ausgewogenheit in **31a** steht die außergewöhnliche Krümmung der analogen Verbindung mit freien Estergruppen **31b** gegenüber. Mit $161.19(11)^\circ$ ist der Winkel zwischen den axialen Liganden der am stärksten geneigte der hier vorgestellten, hexakoordinierten Beispiele. Dabei sind die beiden Bindungen zu den DMSO-Molekülen unterschiedlich lang (2.121(3) Å vs. 2.247(3) Å). Mit $106.69(13)^\circ$ spannt sich zwischen den Sauerstoffatomen der N₂O₂-Ligandenebene der größte beobachtete Winkel auf. Dazu passend ist der zwischen den beiden Stickstoffatomen der kleinste mit $79.89(14)^\circ$.

Nachdem nun die Besonderheiten jeder einzelnen der untersuchten Verbindungen genannt wurden, kann auf einen Vergleich zwischen ihnen eingegangen werden. Dabei ist die supramolekulare Anordnung von Interesse (siehe Abbildung 4.63 und Abbildung 4.64). Ähnliche Arbeiten zu Kupferkomplexen von Saalfrank *et al.* zeigten die unterschiedlichen Anlagerungen der Moleküle im festen Zustand hervorgerufen durch verschiedene Linker in den eingesetzten N₂O₂-Liganden (siehe Kapitel 2.3.4).

Bei der mit Wasser und den Liganden hexakoordinierten Verbindung **29a** sind die entscheidenden Faktoren für die räumliche Anordnung in der intermolekulare Verbindung der Nitrilgruppe des Liganden zum Zinkzentrum des Nachbarmoleküls begründet. Dadurch sind immer jeweils zwei Moleküle senkrecht zueinander angeordnet. Es bildet sich eine kettenartige Struktur, bei der jeweils die Wechselwirkungen zwischen den Zinkzentren und den Nitrilgruppen der Nachbarmoleküle die Bindeglieder sind.

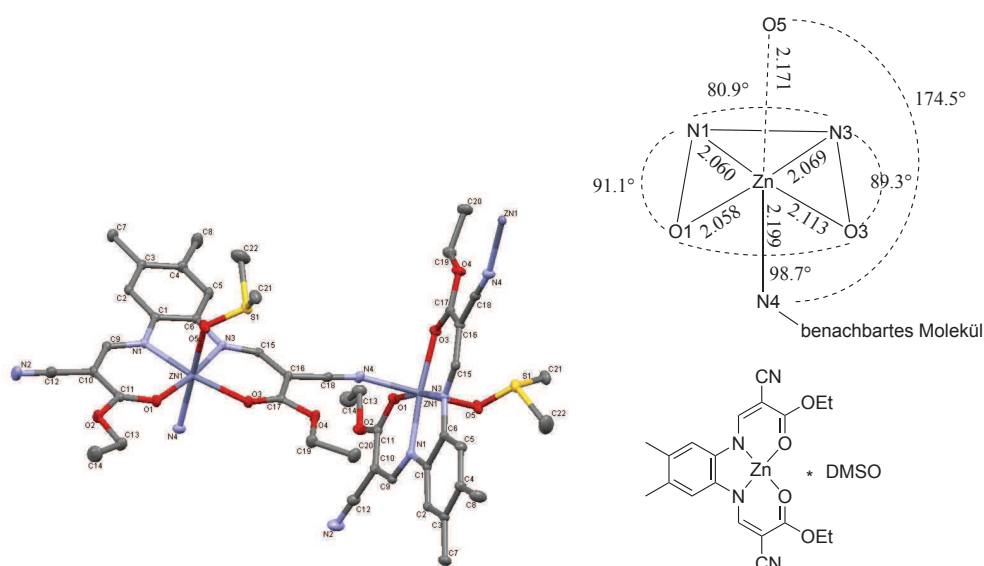


Abbildung 4.61.: Kristallstruktur der Verbindung **31a** · DMSO mit schematischer Darstellung der geometrischen Verhältnisse am Zinkzentrum (H-Atome werden nicht gezeigt, erstellt mit Mercury^[237])

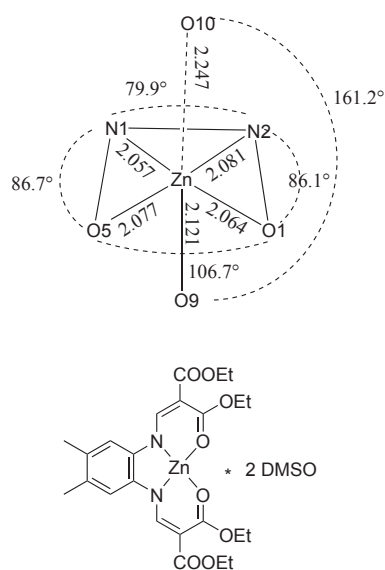


Abbildung 4.62.: Kristallstruktur der Verbindung **31b** · 2DMSO mit schematischer Darstellung der geometrischen Verhältnisse am Zinkzentrum (H-Atome werden nicht gezeigt, leichte Fehlordnung, erstellt mit Mercury^[237])

Weitere Beispiele für hexakoordinierte Komplexe sind **30a** und **31a**. Auch hier ist durch die Verbindung über die eine Nitrilgruppe des Liganden zum benachbarten Zinkatom

eine senkrechte Anordnung der Moleküle zu finden. Auf der Seite mit der Ligandenebene, auf der sich ein DMSO-Molekül befindet, lagern sich die Moleküle horizontal aneinander, so gut es die DMSO-Moleküle erlauben. Dabei stehen die DMSO-Moleküle von einander abgewandt.

Bei der mit DMSO pentakoordinierten Variante von **29a** sind keine Bindungen zwischen den Molekülen vorhanden. Die Anordnung im Raum wird hauptsächlich durch die am Zink gebundenen DMSO-Moleküle vorgegeben. Dabei ergibt sich, dass sich die Seite der N_2O_2 -Ebene ohne Koordination an die ebenfalls freien Seiten der Ligandenebene eines Nachbarmoleküls annähert. An der Seite mit koordiniertem DMSO ist das nächste Molekül im Raum ebenfalls mit der DMSO-Seite in einem flachen Winkel geneigt angelagert.

Das pentakoordinierte **29b** zeichnet sich durch eine sehr übersichtliche räumliche Anordnung aus. Die Seiten der Ligandenebene ohne weitere Koordination können sich ohne Hinderung sehr nah aneinander anlagern. Auf der Seite mit koordiniertem Wassermolekül ergeben sich jeweils Wasserstoffbrückenbindungen mit den Carbonylgruppen der freien Estergruppen in den beiden Nachbarmolekülen. Jeder Ligand wechselwirkt also nach beiden Seiten hin über die Esterfunktionen mit Wassermolekülen.

Die supramolekulare Anordnung der Zinkverbindung **30b** ist auf der Papierebene recht schwierig zu erfassen. Bei ihr sind die angrenzenden Moleküle jeweils entgegengesetzt zu einander orientiert, das heißt, die Enden mit den Chloratomen am Ligand stehen jeweils in entgegengesetzte Richtungen. Die eine freie Seite der Ligandenebene, die sich durch die Pentakoordination ergibt, nähert sich dabei der ebenfalls freien Seite des Nachbarn an. Die Seite mit angelagertem DMSO ist so ausgerichtet, dass dieses in Wechselwirkung mit der freien Esterfunktion des angrenzenden Moleküls treten kann.

Ein außergewöhnliches Anlagerungsmuster findet sich auch bei **31b**. Durch die ungewöhnliche Hexakoordination mit zwei Lösungsmittelmolekülen und die fast halb-kreisartige Neigung des N_2O_2 -Liganden ergibt es sich, dass beide freien Estergruppen am Liganden mit jeweils einem DMSO-Molekül von Nachbarliganden wechselwirken können. Dabei sind die Moleküle jeweils versetzt zueinander so angelagert, dass jedes DMSO-Molekül mit zwei Estergruppen wechselwirkt.

Es gelang auch, eine Kristallstruktur von einem der N_2O -Zink-Komplexe aufzunehmen (Abbildung 4.65). Die Verbindung **52a** zeichnet sich durch ein 2:1-Verhältnis von Ligand

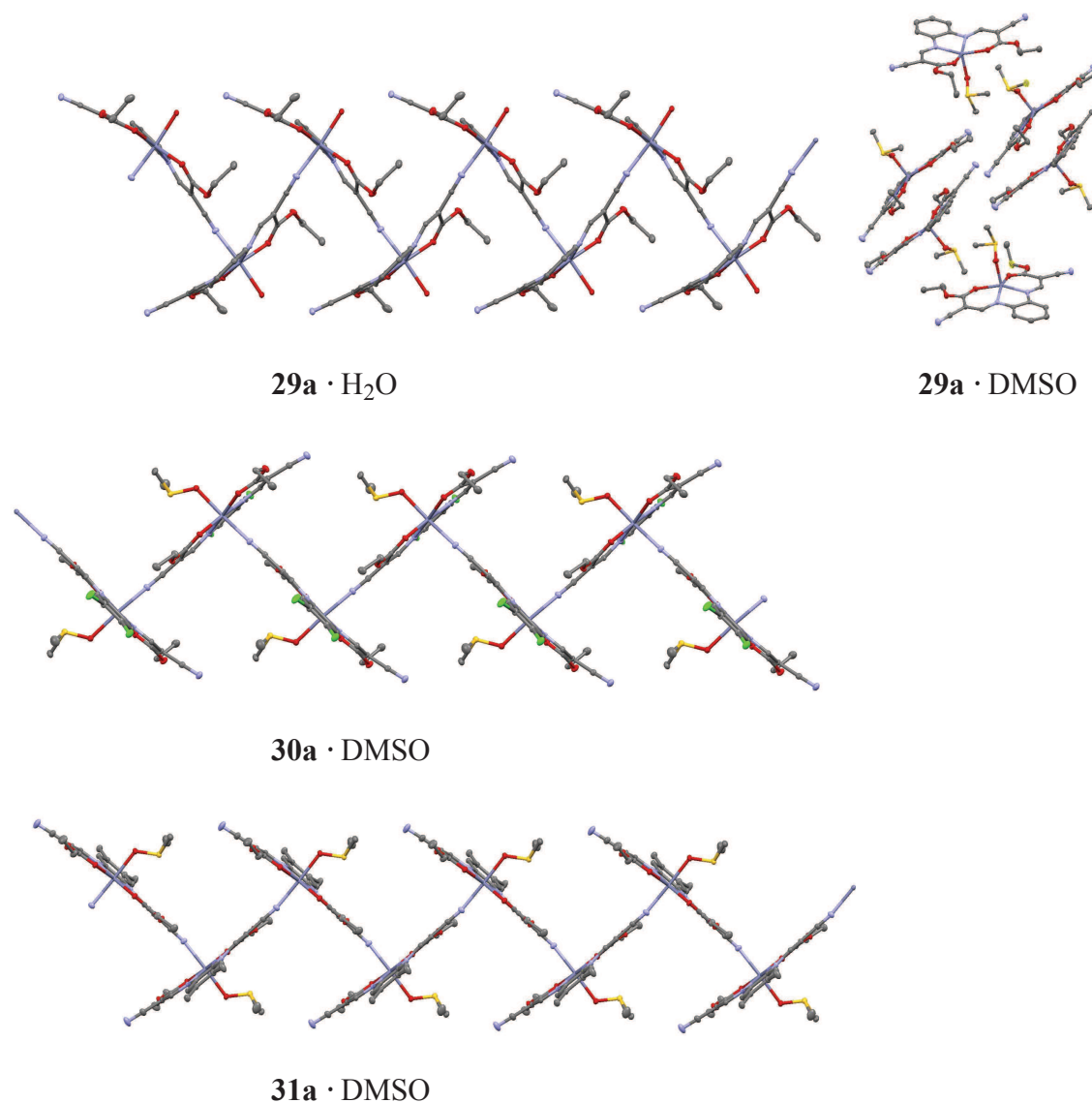


Abbildung 4.63.: Übersicht der supramolekularen Anordnungen der Zink-N₂O₂-Komplexe mit Cyanid-Substituenten (H-Atome werden nicht gezeigt, erstellt mit Mercury^[237])

zu Zentralatom aus. Es liegt ein hexakoordiniertes Zinkzentrum mit verzerrt oktaedrischer Umgebung vor. Die zwei axialen Koordinationsstellen werden dabei von den deprotonierten, sekundären Amino-Gruppen jeweils eines Liganden besetzt. Die Ebene wird von den Carbonyl- und den primären Aminogruppen der beiden Liganden aufgespannt und ist verzerrt.

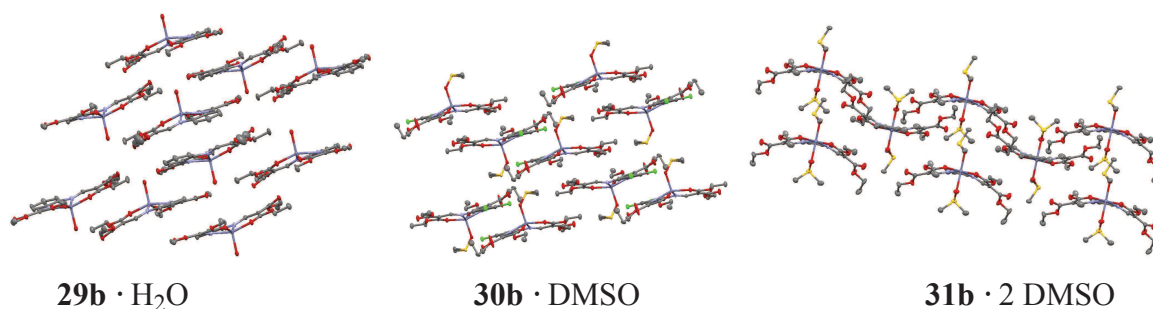


Abbildung 4.64.: Übersicht der supramolekularen Anordnungen der Zink-N₂O₂-Komplexe mit Ester-Substituenten (H-Atome werden nicht gezeigt, erstellt mit Mercury^[237])

Tabelle 3.9.: Wichtige Bindungslängen und -winkel für Moleküle **39a** · 2DMSO

Wichtige Bindungslängen (in Å)			
Zn(1)-N(2)	2.076(2)		
Zn(1)-N(5)	2.081(2)		
Zn(1)-O(3)	2.127(2)	Zn(1)-O(1)	2.225(2)
Zn(1)-N(4)	2.142(2)	Zn(1)-N(1)	2.168(2)
Wichtige Bindungswinkel (in °)			
N(2)-Zn(1)-N(5)	175.21(8)		
O(3)-Zn(1)-O(1)	84.77(8)	N(4)-Zn(1)-N(1)	100.49(8)
O(3)-Zn(1)-N(1)	92.85(8)	N(4)-Zn(1)-O(1)	85.80(8)
N(5)-Zn(1)-N(1)	101.31(8)	N(2)-Zn(1)-N(4)	104.77(8)
N(5)-Zn(1)-O(3)	85.77(8)	N(2)-Zn(1)-O(1)	84.04(8)
N(5)-Zn(1)-N(4)	79.85(8)	N(2)-Zn(1)-N(1)	79.27(8)
N(5)-Zn(1)-O(1)	95.14(8)	N(2)-Zn(1)-O(3)	89.46(8)
O(3)-Zn(1)-N(4)	162.01(8)	N(1)-Zn(1)-O(1)	163.16(7)

Die wichtigsten Distanzen und Winkel finden sich in Tabelle 3.9. Dabei werden - wenn möglich- die jeweils analogen Werte des einen und des anderen eingebundenen Liganden in einer Zeile der Tabelle einzuordnen.

Die Distanzen zu den axialen N-Atomen sind geringfügig kürzer (2.076(2) Å und 2.081(2) Å) als die zu den äquatorialen (zwischen 2.127(2) Å und 2.225(2) Å). Der Winkel zwischen den beiden axialen Atomen liegt bei 175.21(8)°, entspricht also nahezu einer senkrechten Anordnung. Der Winkel zwischen den Amino-N-Atomen in der Ebene ist um 15.72° größer als der zwischen den gegenüberliegenden Sauerstoffatomen. Auch

die beiden O-Zn-N-Winkel in der Ebene sind unterschiedlich, wenn auch weniger ausgeprägt (Unterschied 7.05°). Der Winkel zwischen den axialen Stickstoffatomen zu den äquatorialen Sauerstoffatomen der Carbonylgruppe ist kleiner als der zu den Stickstoffatomen der Aminogruppe innerhalb eines Liganden. Vergleicht man dies mit den Winkeln an den jeweiligen Pendants des anderen Liganden, dann kehren sich die Verhältnisse um.

In der Umgebung des Moleküls finden sich noch zwei DMSO-Moleküle, bedingt durch die Kristallisation aus DMSO-Lösung. Durch die stark verzerrt oktaedrische Struktur der Moleküle ergibt sich eine supramolekulare Anordnung, die kompliziert zu erfassen ist. Dabei sind diejenigen Seiten der Moleküle einander zugewandt, auf denen sich die DMSO-Moleküle im Raum befinden. Auf den davon abgewandten Seiten nehmen die beiden aromatischen Ligand-Rückgrate den Raum ein.

Für die N_2O_2 -Zink-Komplexe auf Cyanoacrylat-Basis lässt sich ein Zusammenhang zwischen den IR-Daten und den Kristallstruktur-Daten herstellen. So gibt die potentielle Aufspaltung des Signals für die $C\equiv N$ -Valenzschwingung Einblick in die räumliche Anordnung der Zinkkomplexe. Bei der unsubstituierten Variante von **29a** ist keine Aufspaltung des Signals im IR-Spektrum zu sehen. Damit einhergehend ist in der Kristallstruktur dieser Verbindung (in der mit DMSO kristallisierten Version) kein wesentlicher Unterschied in der chemischen Umgebung der beiden CN-Gruppen erkennbar. Hingegen zeigen die IR-Spektren der Zinkkomplexe mit Nitrilgruppen und substituierten Phenyldiamin-Linkern jeweils beide eine Aufspaltung der $C\equiv N$ -Valenzschwingungen. Dieser Beobachtung entsprechend deuten die Strukturdaten der untersuchten Kristalle chemisch unterschiedliche Umgebungen der Nitrilgruppen an. Jeweils eine der Nitrilgruppen jedes Liganden tritt in Wechselwirkung mit einem benachbarten Zinkzentrum, die andere nicht. Die Substituenten an den Phenylen-Ringen bewirken eine Anordnung, in der sich ausgehend von der Chelatligand-Ebene auf der Seite mit DMSO-Moleküls ein horizontal angeordnetes, anderes Komplexmolekül befindet. Ansonsten sind nur versetzt orthogonal angeordnete Moleküle in der Umgebung zu finden.

Bei der Untersuchung der Zinkverbindungen mittels ESI-MS- und UV/VIS-Spektroskopie, die beide ein Lösen der Proben voraussetzen, zeigte sich, welche Verbindungen eher der Gruppe der stabilen bzw. der instabilen Komplexe angehören. Während in den Massenspektren der instabilen Zinkverbindungen der gesuchte Molpeak zwar aufzufinden aber nicht als Basispeak zu identifizieren war, konnte bei den

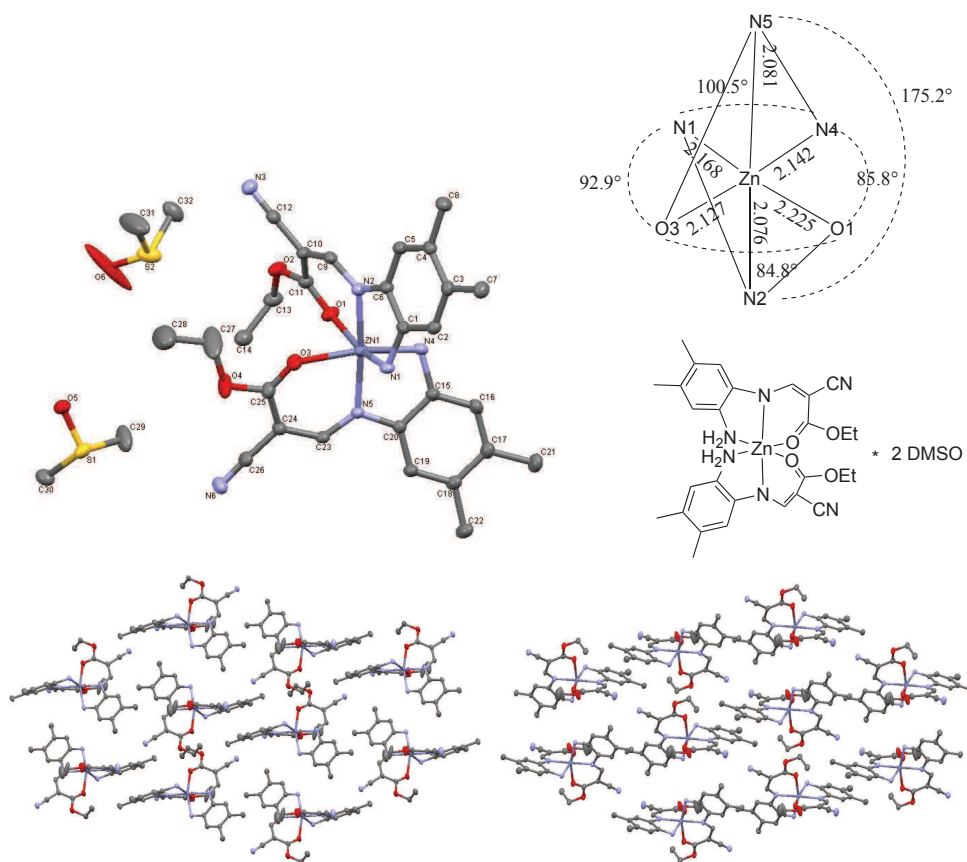


Abbildung 4.65.: Kristallstruktur der Verbindung **39a** · 2DMSO mit schematischer Darstellung der geometrischen Verhältnisse am Zinkzentrum (keine H-Atome und bei den supramolekularen Strukturen keine DMSO-Moleküle gezeigt, erstellt mit Mercury^[237])

UV/VIS-Messungen lediglich das Spektrum des aus der Zersetzung stammenden Liganden detektiert werden.

Die angenommene Zusammensetzung der Zinkkomplexe wurde durch Elementanalytik bestätigt. Die im Komplex enthaltene Zinkmenge wurde mittels ICP-OES ermittelt, wobei die gefundenen Zinkanteile mit den Erwartungswerten übereinstimmten. Die Bestimmung des Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoff-Anteils erfolgte durch Elementaranalysen. Abgesehen von wenigen Ausnahmen, in denen die Ergebnisse den erwarteten Werten entsprachen, ergab sich das Phänomen, dass zu niedrige Werte für Kohlenstoff und Stickstoff, aber ein leicht zu hoher Wert für Wasserstoff festgestellt wurde. Vermutlich ist das auf das Vorgehen bei der Probenvorbereitung der Zinkverbindungen zurückzuführen. Es konnten keine Messungen unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt

werden, und zum Teil waren die Proben für einige Tage an Luft gelagert, ehe sie eingewogen und vermessen wurden. Dadurch fand dann eine Anlagerung von Wassermolekülen aus der Luft statt, denn alle nicht direkt stimmigen Elementaranalyse-Ergebnisse konnten durch Ausgleich mit O- und H-Atomen angepasst werden. Ein ähnliches Vorgehen wurde auch schon von Kleij *et al.* bei den von ihnen hergestellten und untersuchten Zink(salphen)-Komplexen angewendet.^[137]

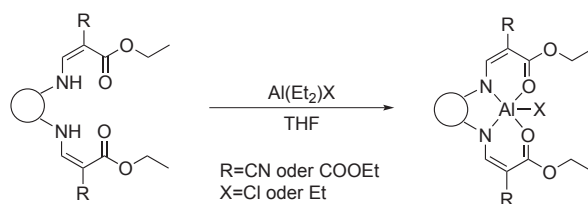
3.5. Die Aluminiumkomplexe

3.5.1. Synthese der Aluminiumverbindungen

Mit dem Hauptgruppenelement Aluminium fiel die Wahl zur Erforschung auf einen „alten“ Bekannten unter katalytisch aktiven Metallen für die Epoxid-CO₂-Umsetzung. Bereits im Jahr 1969 hatte Inoue erstmals erfolgreiche Copolymerisationsversuche katalysiert mit Aluminiumorganyle durchgeföhrt. In deren Folge riss die Entdeckung aktiver Aluminiumkatalysatoren nicht ab (Kapitel 2.2.4). Mit diesem Wissen im Hinterkopf schien es logisch, die N₂O₂-Liganden dieser Arbeit ebenfalls in Aluminiumverbindungen zu überföhren.

Als Aluminiumvorstufen dienten Triethylaluminium und Diethylaluminiumchlorid für die Synthese von N₂O₂-Komplexen. Hintergrund für die Wahl dieser reaktiven Metallorganyle war die erwartete Abspaltung von flüchtigem Ethan und die rückstandslose und effektive Umsetzung. Vorbild waren dabei die Erfolge mit Diethylzink bei der Herstellung der Zinkkatalysatoren (Kapitel 3.4.1). Der allgemeine Syntheseweg der im Rahmen dieser Arbeit erfolgreich hergestellten Produkte ist in Schema 3.7 zu sehen.^[254]

Als Ausgangspunkt der Synthese wurde eine Lösung oder Suspension des Liganden im jeweils gewählten Lösungsmittel hergestellt. Anschließend wurde langsam über einen Tropftrichter eine frisch hergestellte Lösung der Aluminiumvorstufe im gleichen Lösungsmittel zugetropft. Dabei war stets eine leichte Gasentwicklung zu beobachten. Die Vervollständigung der Umsetzung erfolgte durch Erhitzen unter Rückfluss über Nacht. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung erfolgte die Aufarbeitung entweder durch Filtration unter Schutzgas bei Suspensionen oder Entfernen des Lösungsmittels bei Lösungen.



Schema 3.7: Allgemeine Reaktionsgleichung für die Aluminiumverbindungen

Durch die beiden unterschiedlichen Aluminiumausgangsverbindungen gelang es, sowohl Verbindungen mit einem Chloridrest als auch einer Ethylgruppe als Abgangsgruppe am Aluminiumzentrum herzustellen (siehe Abbildung 5.66). Die beiden Reste differenzierten sich wesentlich in der Abgangsfähigkeit und damit auch der beobachteten Reaktivität.

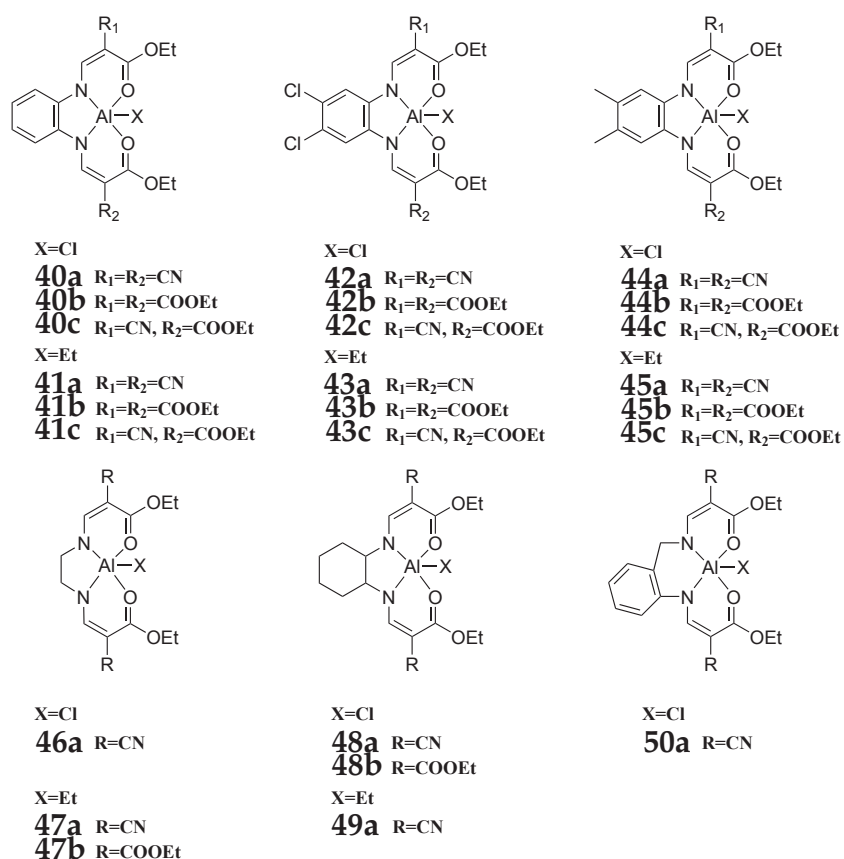


Abbildung 5.66.: Übersicht mit allen 25 synthetisierten Aluminiumverbindungen

Die Bestimmung der Umsetzungsrate erfolgte mittels ¹H-NMR-Spektren der Produkte. Bei vollständigem Verschwinden der Signale für die NH-Gruppen des freien Liganden, der leichten Veränderung aller Verschiebungen, sowie dem Auftreten der hochfeldverschobenen Signale für die Ethylgruppen (falls vorhanden), wurde die Aluminiumverbindung weiter charakterisiert und Katalysetests unterzogen. Ein Beispielspektrum mit einem Vergleich von Ligand und Aluminiumkomplex findet sich in Abbildung 5.67.

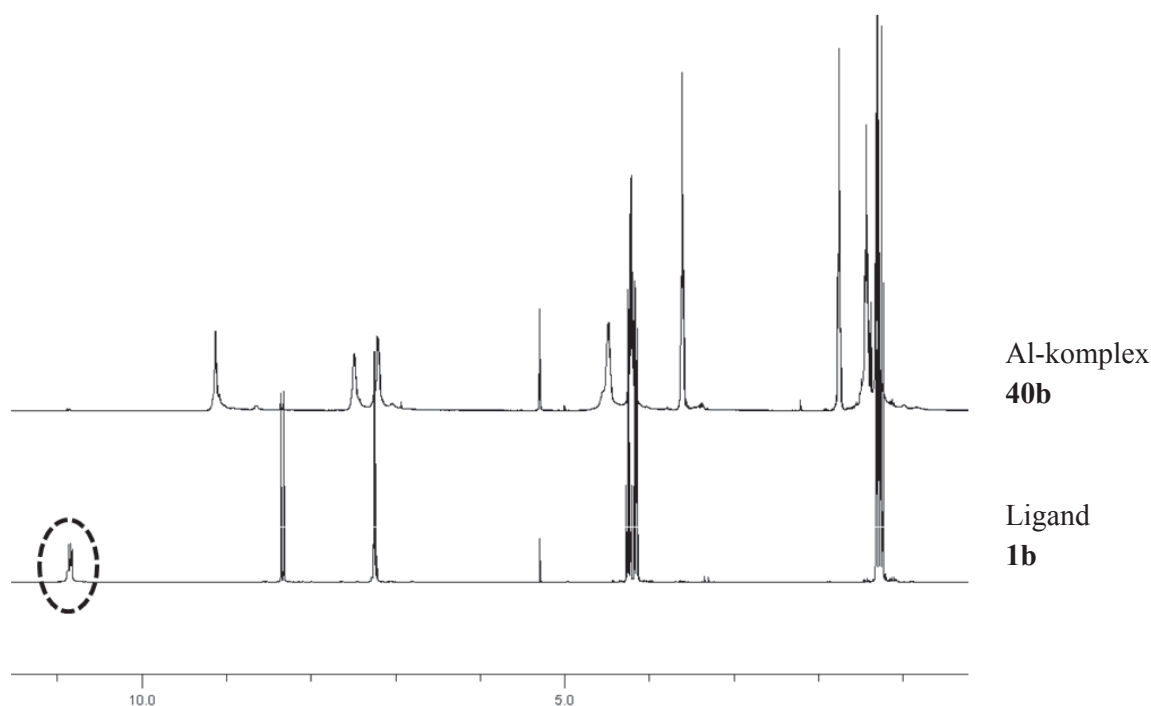


Abbildung 5.67.: Vergleich der ^1H -NMR-Spektren des freien Liganden **1b** (unten) und der dazugehörigen Aluminiumverbindung **40b** (oben)

Aus Abbildung 5.66 ist ersichtlich, dass nicht alle Kombinationen von Ligand und Aluminiumvorstufe erfolgreich zur Umsetzung gebracht werden konnten. Besonders unter den Liganden, die nicht über einen aromatischen Diamin-Linker verfügen, erfolgte teilweise keine vollständige Umsetzung und daher fehlen sie in der Abbildung. Die N_2O_2 -Liganden mit Phenylen-Rückgrat waren die einzigen, bei denen es gelang, alle Kombinationen von Gruppen an Aluminiumresten und Substituenten R herzustellen. Auch hier scheint das rigide und durch Delokalisierung der Elektronen gekennzeichnete System ein Garant für die erfolgreiche Synthese von Metallkomplexen zu sein. Daneben gelang noch die Synthese einzelner Aluminiumverbindungen der Liganden mit Ethylen-, Cyclohexan- und Benzyl-Verbrückung. Diese drei Systeme sind aus der hier zur Verfügung stehenden Auswahl die dem Standardsystem ähnlichsten.

Die Liganden mit längeren Alkyl-Linkern als C_2 waren ebenso für die Komplexierung von Aluminium unter den gewählten Bedingungen ungeeignet, wie all jene, die eine zu große Lücke zwischen den Amino-Einheiten aufwiesen. Erklärbar ist dies beispielsweise durch große, starre Linker oder solche mit freier Drehbarkeit.

Im Falle der nicht erfolgreich umgesetzten Liganden konnte im $^1\text{H-NMR}$ deren unvollständige Deprotonierung in Form des noch zu erkennenden NH-Signals des freien Liganden beobachtet werden. Ebenso wurden zum Teil oligomere Strukturen, angedeutet durch breite, nicht zuzuordnende Signale im $^1\text{H-NMR}$ beobachtet. Die Bildung definierter, monomerer Aluminiumkomplexe wurde in diesen Fällen durch die besondere Begünstigung der Oligomerbildung bei Aluminiumverbindungen verhindert.^{[255], [256]}

Eine weitere Herausforderung ergab sich bei Einsatz der Aluminiumvorstufe AlEt_2Cl . Nicht in allen Fällen blieb automatisch das Chlorid-Anion als Abgangsgruppe am Aluminium gebunden und die beiden Ethylgruppen gingen vollständig als Ethan ab. Durch Modifikation der Reaktionsmediums konnte dieser Effekt aber eingedämmt werden.

Ähnlich wie bei den Zinkkomplexen war die Isolierung einiger weniger Verbindungen durch Filtration unter Schutzgas möglich (siehe Tabelle 3.10). Immer war dabei das Vorhandensein zweier Cyanidgruppen im Liganden obligatorisch, was die Löslichkeit der Produkte im Lösungsmittel zu vermindern scheint. Weiterhin sind nur bei den Liganden mit Ethylendiamin-Linker und einem mit Cyclohexan-Linker bessere Ergebnisse bezüglich der Produktreinheit in Chloroform als Lösungsmittel dokumentiert worden. In allen anderen Fällen waren die Erfolge mit Tetrahydrofuran größer.

Wurde THF als Lösungsmittel eingesetzt, führte dessen Fähigkeit durch den im Fünfring vorhandenen Sauerstoff koordinierend zu wirken, zu einer weiteren Herausforderung. Selbst das Trocknen der Reaktionsprodukte über mindestens 12 h bei einer Temperatur von 80°C am Ölpumpenvakuum, vermochte nicht das angelagerte THF vollständig zu entfernen. Zwar waren die charakteristischen Signale des THF im $^1\text{H-NMR}$ nicht mehr zu sehen, aber leichte, sehr breite Erhebungen der Basislinie der Spektren im Bereich für die charakteristischen Verschiebungen ließen vermuten, dass noch immer Spuren von THF enthalten waren. Erkennbar wurde dies an berechneten Produktausbeuten über 100%. Eine Anpassung an dieses Phänomen wurde vorgenommen, indem pro Aluminiumkomplex-Molekül ein koordiniertes THF-Molekül angenommen wurde. Die Leichtigkeit mit der die Koordination eines THF-Moleküls an das Aluminiumzentrum der potentiellen Katalysatoren vor sich geht, deutet bereits an, dass hier eventuell ebenso leicht die Koordination des Substratmoleküls, also eines Epoxids, als wichtigen ersten Schritt im Mechanismus stattfinden kann. Dabei wird das eingebundene Lösungsmittelmolekül gegen ein Epoxidmolekül ausgetauscht.

Tabelle 3.10.: Reaktionsbedingungen, Habitus und Ausbeute der synthetisierten Aluminiumverbindungen

	Lösungsmittel	Aufarbeitung	Habitus	% Ausbeute
40a	THF	Filtration (feste Fraktion)	gelb	92
40b	THF	Lösungsmittel entfernen	gelb	91
40c	THF	Lösungsmittel entfernen	gelb	97
41a	THF	Lösungsmittel entfernen	gelb	97
41b	THF	Lösungsmittel entfernen	rot-orange	99
41c	THF	Lösungsmittel entfernen	dunkelrot	96
42a	THF	Filtration (flüssige Fraktion)	gelb-orange	44
42b	THF	Lösungsmittel entfernen	dunkelgrün	95
42c	THF	Lösungsmittel entfernen	ockerfarben	99
43a	THF	Lösungsmittel entfernen	ockerfarben	98
43b	THF	Lösungsmittel entfernen	tiefbraun	95
43c	THF	Lösungsmittel entfernen	dunkelbraun	>99
44a	THF	Lösungsmittel entfernen	gelb	93
44b	THF	Lösungsmittel entfernen	gelb	>99
44c	THF	Lösungsmittel entfernen	orange-gelb	>99
45a	THF	Lösungsmittel entfernen	orange	95
45b	THF	Lösungsmittel entfernen	orange-braun	98
45c	THF	Lösungsmittel entfernen	orange	95
46a	CHCl ₃	Filtration (feste Fraktion)	weiß	68
47a	CHCl ₃	Filtration (flüssige Fraktion)	weiß	99
47b	CHCl ₃	Lösungsmittel entfernen	weiß	95
53a	CHCl ₃	Filtration (feste Fraktion)	gelblich	60
53b	THF	Lösungsmittel entfernen	gelb	94
54a	THF	Lösungsmittel entfernen	gelb	98
50a	THF	Lösungsmittel entfernen	gelblich	96

Wurden die Aluminiumverbindungen im nicht-kordinierenden Chloroform als Lösungsmittel synthetisiert, erzielten sie stets die zu erwartenden Ausbeuten. Andererseits ergaben sich beim Vergleich einiger Aluminiumverbindungen, die in beiden Lösungsmitteln erfolgreich hergestellt werden konnten, in den Katalysetests schlechtere Ergebnisse für die in Chloroform synthetisierten. Gründe dafür sind in der bei Chloroform möglichen Radikalbildung unter Einwirkung von UV-Licht oder in der mangelnden Stabilisierung der Aluminiumkomplexe durch das Fehlen eines stützenden THF-Moleküls zu suchen.^{[257], [258]}

3.5.2. Charakterisierung der Aluminiumverbindungen

Die wichtigste Methode für die Charakterisierung der Aluminiumverbindungen war die NMR-Spektroskopie. In den Protonenspektren der Aluminiumkomplexe wurde vergleichend mit denen der freien Liganden ein Verschwinden der Amino-Signale und insgesamt eine Veränderung der Verschiebungen beobachtet. Des Weiteren zeigte sich der bei Betrachtung der NMR-Spektren zu beobachtende, massive Einfluss des Aluminiumzentrums auf die Abgangsgruppe. Im Fall der Al-Ethyl-Komplexe war das charakteristische Signal der Ethylgruppe sowohl in den ^1H -NMR- als auch in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren durch die Abschirmung durch das Aluminiumatom nur nach langen Messzeiten überhaupt auszumachen und hochfeld-verschoben.

Neben den zu einer vollständigen Charakterisierung benötigten $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren konnten vom Quadrupolkern ^{27}Al Aluminium (Kernspin von 5/2, Häufigkeit 100%) auch NMR-Spektren aufgenommen werden. Allgemeinen zeichnen sich diese durch breite Signale mit einem großem Bereich an Verschiebungen aus. Beim Übergang von einer symmetrischen zu einer asymmetrischen Koordinationsgeometrie werden die Signale noch breiter.^{[259], [260], [261]} Beispielsweise ist die Halbwertsbreite beim hexakoordinierten (acac)₃Al-Komplex mit $\omega_{1/2} = 100$ Hz angegeben, während für das unsymmetrischere *n*Bu₃Al ein $\omega_{1/2}$ von 7800 Hz festgestellt wurde.

Die δ der Signale sind in Tabelle 3.11 neben anderen ausgewählten FT-IR-Daten angegeben. Trotz leicht unterschiedlicher Werte für die Verschiebungen ist das Aussehen aller ^{27}Al -NMR-Spektren ähnlich. Es sind zwei Signale zu sehen: Ein dominanterer Peak bei einer Verschiebung von $\delta = \sim 60$ ppm und ein etwas kleineres Signal bei $\delta = \sim 10$ ppm. Letzteres war vor allem bei Verbindungen mit Ethylgruppe am Aluminiumzentrum zum Teil nur als Schulter des größeren Peaks zu erkennen. Dies deutet an, dass gleichzeitig zwei, sich möglicherweise in einem Gleichgewicht befindliche Spezies in Lösung vorlagen. Es kommt zum Beispiel eine Penta- und daneben ein Hexakoordination in Frage. Erstere könnte eine quadratisch-pyramidale oder eine trigonal-bipyramidale Struktur aufweisen. Bei Hexakoordination könnte sich eine (verzerrt) oktaedrische Geometrie ergeben. Im Vergleich zu den Aluminium(salen)-Verbindungen treten dort ebenfalls zwei Signale auf (eines bei etwa 70 ppm und eines unter 20 ppm). Ersteres kann einer Pentakoordination mit tetragonal-pyramidaler Geometrie zugewiesen werden, letzteres steht wohl für eine hexakoordinierte Spezies.^{[85], [86], [262], [263]}

In einer Pentakoordination könnten im Fall der hier untersuchten N_2O_2 -Aluminiumkomplexe vier der Koordinationsstellen vom Chelatliganden eingenommen werden und die Ebene einer quadratisch-pyramidalen Struktur aufspannen. Die Reste (-Cl oder -Et) am Aluminium bilden dann deren Spitze. Für eine hexakoordinierte Verbindung mit (verzerrt) oktaedrischer Struktur könnte ein THF-Molekül aus der Synthese oder das deuterierte Lösungsmittel (meist $dms\text{-}d_6$) als sechster Ligand zur Verfügung stehen.

Beim Vergleich untereinander weicht ein ^{27}Al -NMR-Spektrum von den anderen charakteristisch ab. Bei der Verbindung **50a** mit Diaminobenzyl-Linker ist das Signal bei $\delta = 5.6$ ppm wesentlich dominanter als das bei $\delta = 64.9$ ppm. Denkbare Ursache dafür ist, dass der Ligand **14a** der einzige mit einem C_3 -Linker zwischen den beiden Stickstoffeinheiten ist. Bei allen anderen hier untersuchten Liganden sind die Stickstoffatome, die ans Aluminium koordinieren, nur über eine C_2 -Einheit verbunden. Hier können ebenfalls Parallelen zu den Aluminium(salen)-Komplexen gezogen werden. Du *et al.* beschreiben, dass bei Aluminium(salen)-Verbindungen, wenn ein Ligand mit substituiertem Diaminopropyl-Linker verwendet wird und ansonsten keine funktionelle Gruppe im Ligandgerüst sterisch besondere Ansprüche stellt, ein Übergang von der quadratisch-pyramidalen zur trigonal-bipyramidalen Struktur stattfindet.^[264] Möglicherweise ist dies bei der Verbindung **50a** auch der Fall. Dann würde das ^{27}Al -NMR-Spektrum zeigen, dass hier die Hexakoordination oder eine symmetrischere Pentakoordination vorliegt. Die oktaedrische oder trigonal-pyramidale Geometrie wäre also in diesem Fall die begünstigtere. In Abbildung 5.68 sind exemplarisch einige Beispiele für ^{27}Al -NMR-Spektren verschiedener N_2O_2 -Aluminium-Verbindungen gezeigt.

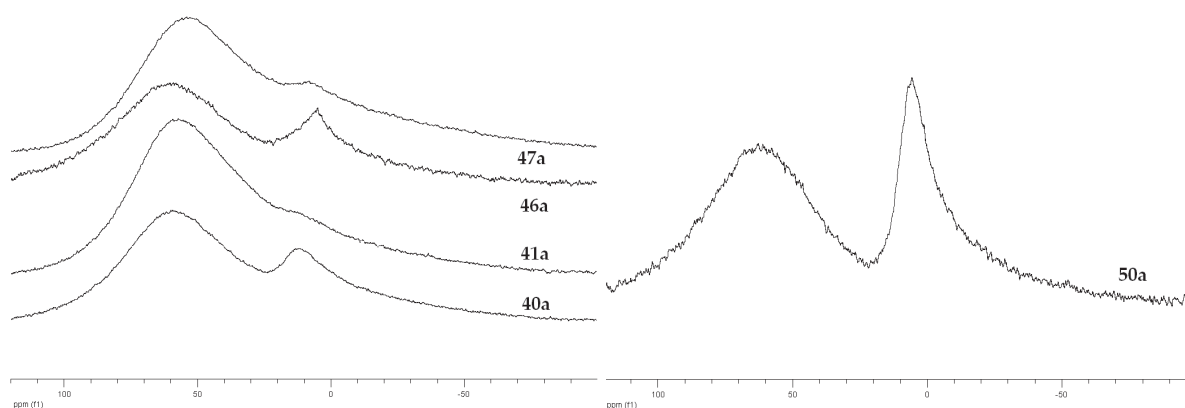


Abbildung 5.68.: Vergleich einiger beispielhafter ^{27}Al -NMR-Spektren in $dms\text{-}d_6$

Zur weiteren Charakterisierung wurden Aufnahmen von ESI-MS-Spektren der Aluminiumkomplexe angefertigt. Dabei war stets der beobachtete Basispeak der Zielverbindung zuzuordnen. Zusätzlich gelang es, von den Komplexen mit aromatischem Rückgrat hochauflösende Massenspektren mit den gesuchten Signalen zu messen.

 Tabelle 3.11.: ^{27}Al -NMR- und FT-IR-Daten der Aluminiumverbindungen

	^{27}Al -NMR δ (ppm) ^{a)}	FT-IR (cm ⁻¹)			
		freier Ligand $\nu_{as}(\text{C}=\text{O})$	$\nu_{as}(\text{C}=\text{O})_{\text{frei}}$	Aluminiumkomplex $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ $\nu(\text{Al}-\text{O})$	
40a	59.0, 10.7	1694 1673, 1638, 1597	–	2206, 2249	600
41a	63.8, 16.2		–	2214	611
40b	53.1, 4.9	1720, 1696, 1658, 1582	1586	–	617
41b	54.8, 18.6		1587	–	612
40c	59.6, 4.7	1716, 1684, 1649, 1589	1570	2217	610
41c	55.9, 15.9		1589	2214	611
42a	64.6, 11.1	1677, 1645, 1619, 1595	–	2247, 2211	622
43a	55.2, 5.0		–	2216	614
42b	58.8, 0.4	1703, 1689, 1648, 1584	1577	–	622
43b	69.1, 1.3 *		1604 (breit)	–	611
42c	66.4, 12.5	1691, 1635, 1586	1607 (breit)	2246	627
43c	60.4, 7.5		1607 (breit)	2215	613
44a	58.0, 11.2	1671, 1635	–	2241, 2207	624
45a	60.6, 9.7		–	2212	615
44b	61.5, 3.0	1711, 1681, 1648, 1585	1593	–	627
45b	61.4, 16.5		1593	–	609
44c	63.8, 6.2	1698, 1595	1599	2211	623
45c	68.9, 1.1 *		1600	2211	616
46a	58.8, 4.7	1682	–	2219	627
47a	57.9, 9.4		–	2207	608
47b	60.0, 3.7	1698, 1659	1611 (breit)	–	611
53a	56.5, 4.8	1682, 1630	–	2214	602
54a	55.1, 10.9		–	2210	617
53b	58.2, 0.8	1717, 1681, 1640 (breit)	1578	–	600
50a	64.9, 5.6	1714, 1664, 1601	–	2213	598

falls nicht anders angegeben in dmsd-d₆; ansonsten steht * für Dichlormethan-d₂

In Tabelle 3.11 sind einige charakteristische Schwingungen in FT-IR-Spektren (KBr-Pressling) der Aluminiumverbindungen gezeigt. Der Vergleich der Liganden-IR-Spektren mit denen der Aluminiumkomplexe verdeutlicht die Effekte der Umsetzung. Bei der Komplexierung des Liganden ist das Verschwinden der für die N-H-Valenzschwingung der Amino-Einheit ($\sim 3170\text{-}3290\text{ cm}^{-1}$) charakteristischen Banden zu erkennen. Dies deutet die Deprotonierung des freien Liganden bei der Umsetzung an. Darüber hinaus wird bei der Einbindung des Aluminiumzentrums durch dessen Koordination an die freien Estergruppen deren Beweglichkeit eingeschränkt. Dies äußerte sich im Auslöschen der charakteristischen Banden. Hierzu erfolgte der Vergleich der Daten der asymmetrischen C=O-Valenzschwingung des freien Liganden mit denen der Aluminiumkomplexe. Bei Liganden mit vier freien Estergruppen bleiben die Signale von zweien bei den Aluminiumverbindungen sichtbar. Im Falle der Systeme mit Nitrilresten gehen alle zur Verfügung stehenden Esterreste eine Wechselwirkung mit dem Metallzentrum ein und die C=O-Valenzschwingungen der freien Liganden wird völlig ausgelöscht. Ein weiterer mit der Komplexbildung einhergehender Effekt ist das Auftreten einer breiten Absorptionsbande zwischen 600 cm^{-1} und 630 cm^{-1} . Der Vergleich mit einigen anderen Aluminiumverbindungen aus der Literatur zeigte, dass es sich hier um die charakteristische Schwingung für die Aluminium-Sauerstoff-Valenzschwingung handelt.^[265] Der Vergleich zweier Beispielspektren findet sich in Abbildung 5.69. Das IR-Spektrum der Verbindung **50a** mit Aminobenzyl-Linker, die bereits durch ein von den anderen abweichendes ^{27}Al -NMR-Spektrum auffiel, zeigte die niedrigste Wellenzahl beim Signal für die Al-O-Valenzschwingung mit lediglich 598 cm^{-1} .

Für die Komplexe mit Nitrilgruppen war noch eine weitere Beobachtung in den FT-IR-Spektren essentiell. Bei allen Beispielen war die $\text{C}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingung im Bereich zwischen 2200 cm^{-1} und 2250 cm^{-1} klar zu erkennen. Nur bei den Verbindungen, die einen Phenylring im Liganden-Rückgrat aufweisen und einen Chlorid-Rest am Aluminium tragen (**40a**, **42a** und **44a**), sind die Signale um 34 cm^{-1} bis sogar 43 cm^{-1} aufgespalten. Die beiden Nitrilgruppen im Komplex liegen folglich nicht äquivalent vor. Die Vermutung liegt nahe, dass wie bei den Zinkkomplexen eine Koordination einer Cyanidgruppe an das Aluminiumzentrum eines benachbarten Moleküls der Grund ist. Eine Begründung dafür, dass dies lediglich bei der Kombination von Phenyl-Rückgrat, Cyanid-Einheit und Chlorid-Rest am Aluminium eintritt, könnte sein, dass die freien

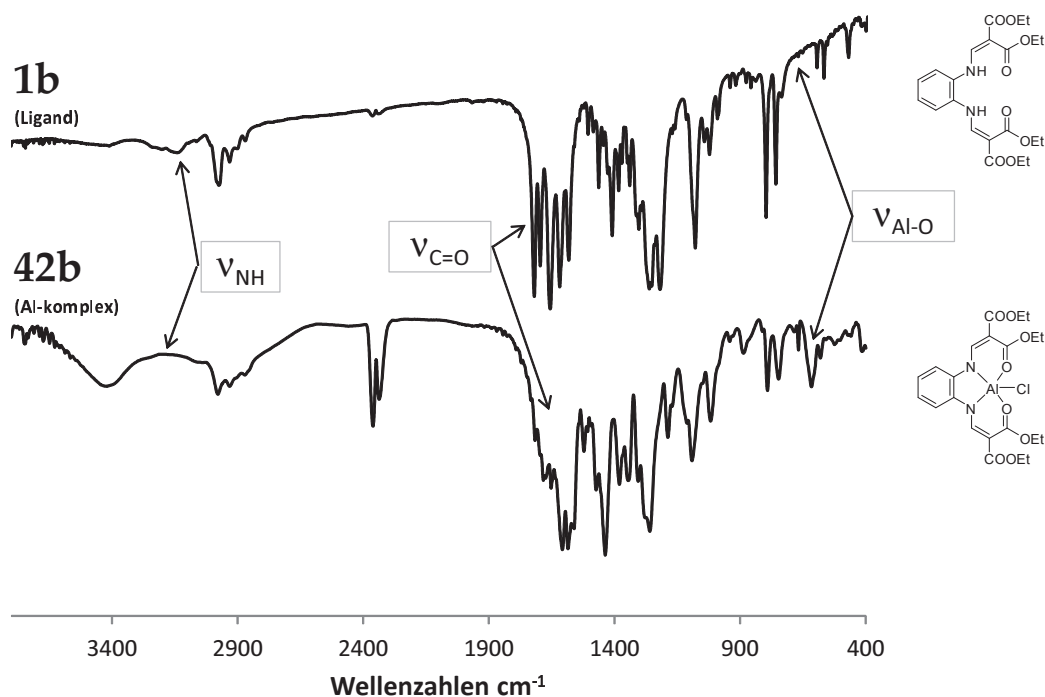


Abbildung 5.69.: Vergleich der FT-IR-Spektren eines Liganden und der dazugehörigen Aluminiumverbindung

Estergruppen (wie bei den Zinkverbindungen (Kapitel 3.4)) für eine solche Wechselwirkung zum benachbarten Zentrum nicht geeignet sind. Des Weiteren können sich nur die Komplexe mit Phenyl-Rückgrat ausreichend nahe aneinander anlagern, dass eine Wechselwirkung räumlich überhaupt möglich ist. Die anderen Linker in den Liganden könnten durch ihre Faltung und damit Erhebung aus der Ebene des Liganden zu viel Raum um das Metallzentrum einnehmen, um eine solch enge Anordnung einzugehen. Zu guter Letzt scheint nur der Chlorid-Rest am Aluminium eine $\text{C}\equiv\text{N}-\text{Al}_{\text{Nachbar}}$ -Wechselwirkung zuzulassen. Die Ethylgruppe als Abgangsgruppe am Aluminium schirmt offenbar durch ihren räumlichen Anspruch das Aluminium-Zentrum ab. Es könnte hinzukommen, dass sich die elektronischen Verhältnisse am Aluminiumzentrum unterscheiden, je nachdem welcher Rest vorhanden ist. Während die Ethylgruppe Elektronen zum Aluminium schiebt, bewirkt der Chlorid-Rest durch seine höhere Elektronegativität das Gegenteil.

Eine weitere auf die Aluminiumkomplexe angewandte Analysemethode war die

UV/VIS-Spektroskopie. Dazu erfolgte die Herstellung verdünnter Lösungen in Dichlormethan, Acetonitril oder Tetrahydrofuran. Analoge Beobachtungen zu den Zinkkomplexen standen im Fokus. Nur die Verbindungen mit Phenyl-Rückgrat im Liganden waren in Lösung stabil genug, um untersucht zu werden. Bei den anderen drei wurden aufgrund der Empfindlichkeit ihrer Lösungen nur die Maxima der Liganden detektiert. Die Spektren der stabileren Komplexe zeigten erst bei wiederholter Vermessung nach mindestens sieben Tagen ein ähnliches Ergebnis.

Alle erfolgreich gemessenen Substanzen haben als Gemeinsamkeit, dass sie drei Hauptsignale zeigen. Diese liegen bei etwa 245 nm, 310 nm und 370 nm (siehe Abbildung 5.70). Das zuletzt genannte ist wohl einem $\pi-\pi^*$ -Übergang im Liganden zuzuordnen, ähnlich wie es für Aluminium(salen)-Komplexe beobachtet wurde. Dieser weist abhängig vom koordinierten Metallion bei verschiedenen Wellenlängen sein Maximum auf.^{[266], [267]}

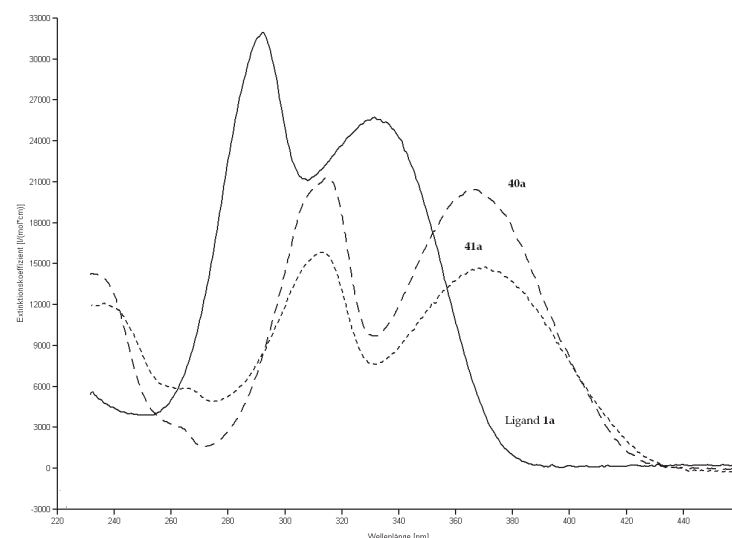


Abbildung 5.70.: Vergleich der UV/VIS-Spektren eines Liganden und der dazugehörigen Aluminiumverbindungen

3.6. Vergleich mit den (salphen)-Systemen

Die in den vorangegangenen Kapiteln erworbenen Kenntnisse verdeutlichen, wie wichtig die Struktur des N_2O_2 -Liganden für die erfolgreiche Synthese der Eisen-, Zink- und Aluminiumkomplexe dieser Arbeit ist. Dabei gab es verschiedene Anhaltspunkte dafür, dass vor allem die Systeme mit Phenylendiamin-Linker und dessen Dichloro- oder Dimethyl-Derivate besonders vorteilhaft sind. Die Liganden gehen am leichtesten die Umsetzung mit einem Metallion ein. Bei den Eisenkomplexen gelang ausschließlich mit diesen eine Umsetzung. Bei den Zink- und Aluminiumkomplexen konnten zwar auch Liganden mit anderen Linkern erfolgreich Verwendung finden, doch waren die resultierenden Systeme wesentlich weniger stabil. Die Herstellung von Kristallen, die geeignet für die Röntgenstrukturanalyse waren, beschränkte sich auf eine Auswahl an Komplexen mit Phenylen-Linkern.

Die Besonderheit der Komplexe mit auf Phenylendiamin basierendem Ligand-Rückgrat ist die strukturelle Starrheit, die Planarität und die Delokalisierung des Systems. Abbildung 6.71 zeigt beispielhaft die mesomeren Strukturen des Zinkkomplexes **29**. Damit kann die direkte Ähnlichkeit zu den (salen)-artigen Verbindungen, genauer denen mit aromatischem Linker, die auch als (salphen)-Verbindungen bezeichnet werden, erkannt werden. Zum Vergleich zeigt Abbildung 6.71 ein allgemeines Zink(salphen).

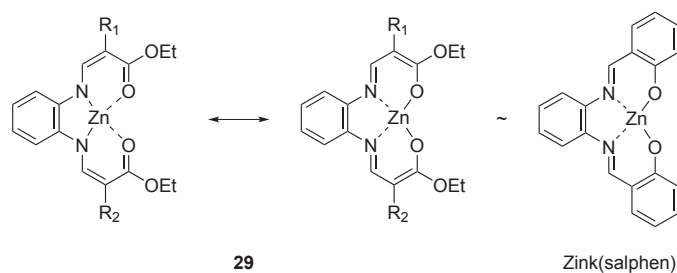


Abbildung 6.71.: Vergleich der mesomeren Grenzstrukturen von **29** mit einem Zink(salphen)

Zum direkten Vergleich werden hier exemplarisch die Strukturdaten zweier Zinkverbindungen herangezogen. Abbildung 6.72 zeigt das Metallzentrum von **29** und das eines Zink(salphen)s von Kleij *et al.* ^[268]

Aus dem in Kapitel 2.2 wiedergegebenen Kenntnisstand ist bereits bekannt, dass die Metallkomplexe mit (salen)- und (salphen)-Struktur effektive Katalysatoren für die Synthese organischer Carbonate sind. Bezogen auf die Analogie des hier verwendeten

3.6. VERGLEICH MIT DEN (SALPHEN)-SYSTEMEN

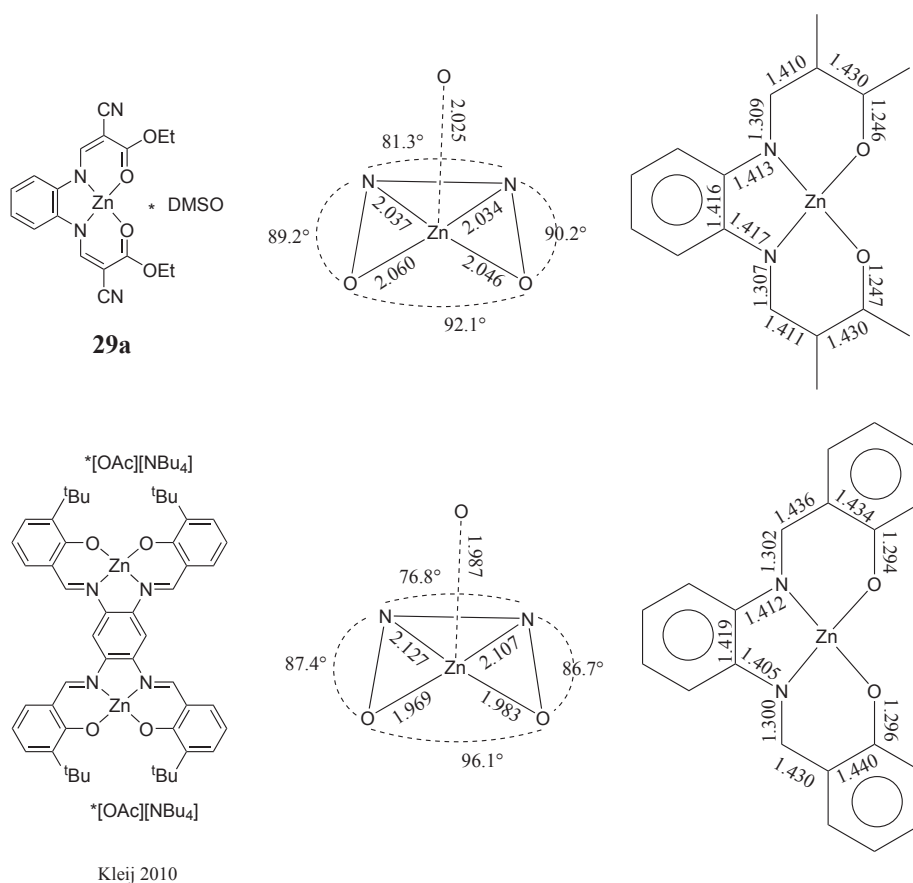


Abbildung 6.72.: Vergleich der Strukturdaten von **29a** *DMSO und einem Zink(salphen) von Kleij *et al.* ^[268]

N₂O₂-Systemen mit diesen Verbindungen, stehen sehr gute Ergebnisse bei den Katalyserversuchen der folgenden Kapitel zu erwarten.

3.7. Auswertung der Katalysetestes

3.7.1. Das Vorgehen bei den Autoklavenversuchen

Zur Überprüfung der katalytischen Aktivität der hergestellten Metallkomplexe erfolgte die Umsetzung eines Testsubstrates, d.h. eines Epoxids mit CO_2 . Da die Reaktionen unter erhöhtem Druck durchgeführt wurden, kamen Autoklaven als Reaktionsgefäß zum Einsatz. Es stand eine Hochdruckteststand mit acht 70 ml-Autoklaven (Material: 1.4571-SS 316 Ti; $T_{max} = 250^\circ\text{C}$, $p_{max} = 200\text{ bar}$; elektronische Erfassung von Innendruck und -temperatur mittels Agilent Multimeter, angeschlossen am PC) zur Verfügung. Zur besseren vergleichenden Beurteilung der Resultate wurden darin standardmäßig alle Versuche durchgeführt. Die Ansatzgröße von 10 ml erforderte zur Aufzeichnung der Innentemperatur mittels Fühler, dass Hülsen aus Teflon das Innenvolumen auf das richtige Maß verkleinerten. Um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu zeigen, wurden die Versuche mit Cyclohexenoxid alle mindestens zweifach wiederholt. Da die Bildung von cyclischen Carbonaten aus Propylenoxid wesentlich zuverlässigere Ergebnisse lieferte, wurden hier die Versuche für das Standardtestsystem zweifach und bei den anderen Katalysatoren stichprobenartig wiederholt. Dabei wurde stets eine ausgezeichnete Reproduzierbarkeit festgestellt.



Abbildung 7.73.: Die beiden verwendeten Hochdruckteststände mit jeweils vier Autoklaven

Des Weiteren wurde ein Autoklav mit einem größerem Innenvolumen von 200 ml eingesetzt (Material: 1.4571-SS 316 Ti; $T_{max} = 250^\circ\text{C}$, $p_{max} = 300\text{ bar}$). Dieser verfügte über eine externe KPG-Rühreinheit und kam bei der Durchführung eines Recycling-Experiments zum Einsatz. Für die *in situ* IR-Untersuchung der Reaktionen kam ein Autoklav mit

eingebauter ATR-Messeinheit zum Einsatz. Dieser ist mit einer Diamantscheibe ausgerüstet und an ein ReactIR 45m der Firma Mettler Toledo angeschlossen (siehe auch Kapitel 5.1.3).

Die äußere Temperaturregelung aller Autoklaven erfolgte mittels eines gut an den Autoklav angepassten Aluminiumheizblocks, der entweder von einer üblichen Laborheizplatte mit Temperaturfühler oder mittels Heizkartuschen mit elektronischer Temperaturregelung erhitzt wurde. Zum Rühren der Reaktionsmischung kam, außer im Fall des KPG-Autoklaven, ein Rührfisch mit einer üblichen Rühr- und Heizplatte unter dem Autoklaven zum Einsatz.

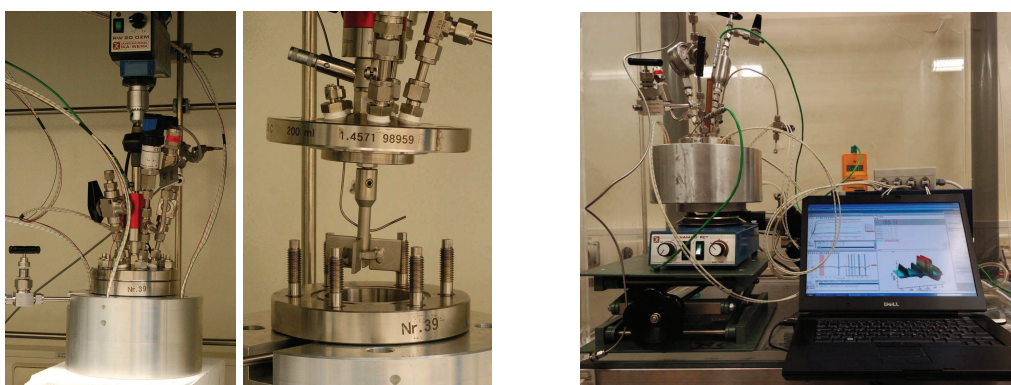


Abbildung 7.74.: links: Außen- und Innenansicht des 200 ml-Autoklaven mit KPG-Rühreinheit;
rechts: Apparatur zur *in situ* FT-IR-Messung ReactIR 45m von Mettler Toledo

Bei den Versuchen im Autoklav wurde dieser als erstes mit eingesetzter Teflonhülse und den nicht luftempfindlichen Katalysatoren (alle Eisen- und Zink- und Cokatalysatoren) unter Vakuum für eine 1 h ausgeheizt. Nach der Zugabe des Epoxids und eventuell luftempfindlicher Komponenten in Lösung erfolgte die Beladung des Autoklaven für 5 min mit CO₂. Am Ende der Reaktionszeit wurden die Autoklaven abgekühlt, der Druck vorsichtig abgelassen und die Produkte mittels Dichlormethan aufgenommen und gesammelt. Das Entfernen eventueller Lösungsmittel- und Eduktrückstände war mittels Trocknen unter Vakuum gewährleistet. Ob eine weitere Aufarbeitung der Produkte stattfand war abhängig von Substrat und Produktspektrum. Gab die Analytik (siehe Kapitel 3.7.2) das Entstehen reinen cyclischen Carbonats bei der Reaktion an, war

keine weitere Aufarbeitung notwendig. Falls aber Polycarbonate oder deren Mischungen mit cyclischem Carbonat vorlagen, musste das Produkt aufgearbeitet werden. Dazu wurde das Rohprodukt zunächst gelöst und dann wieder mit höherer Reinheit ausgefällt. Aus der Literatur sind einige verschiedene Zusammenstellungen von Lösungsmitteln bekannt, um dies zu realisieren. Dazu gehören Mischungen wie Dichlormethan/Methanol, Aceton/Hexan, Aceton/Ethanol (5 % HCl), Dichlormethan/Methanol (5 % HCl) oder Dichlormethan/Methanol/Diethylether.^{[180], [269], [135], [270], [271], [201]} Für diese Arbeit erwies sich zur Reinigung der Rohprodukte in isolierte langkettige Polycarbonate das Vorgehen, bei dem nach ausführlicher Charakterisierung das Rohprodukt in möglichst wenig Dichlormethan aufgenommen und nachfolgend mittels Methanol unter starkem Rühren ausgefällt wurde, als erfolgreich (siehe Abbildung 7.75). Es wurden sowohl Reste des cyclischen Carbonats als auch kurzketziger, oligomerer Polycarbonate oder -ether entfernt. Der Katalysator fand sich gemäß ICP-OES-Untersuchungen in beiden Fraktionen. Die beidem Fraktionen (langkettig und kurzketzig) wurden jeweils separat getrocknet und untersucht.

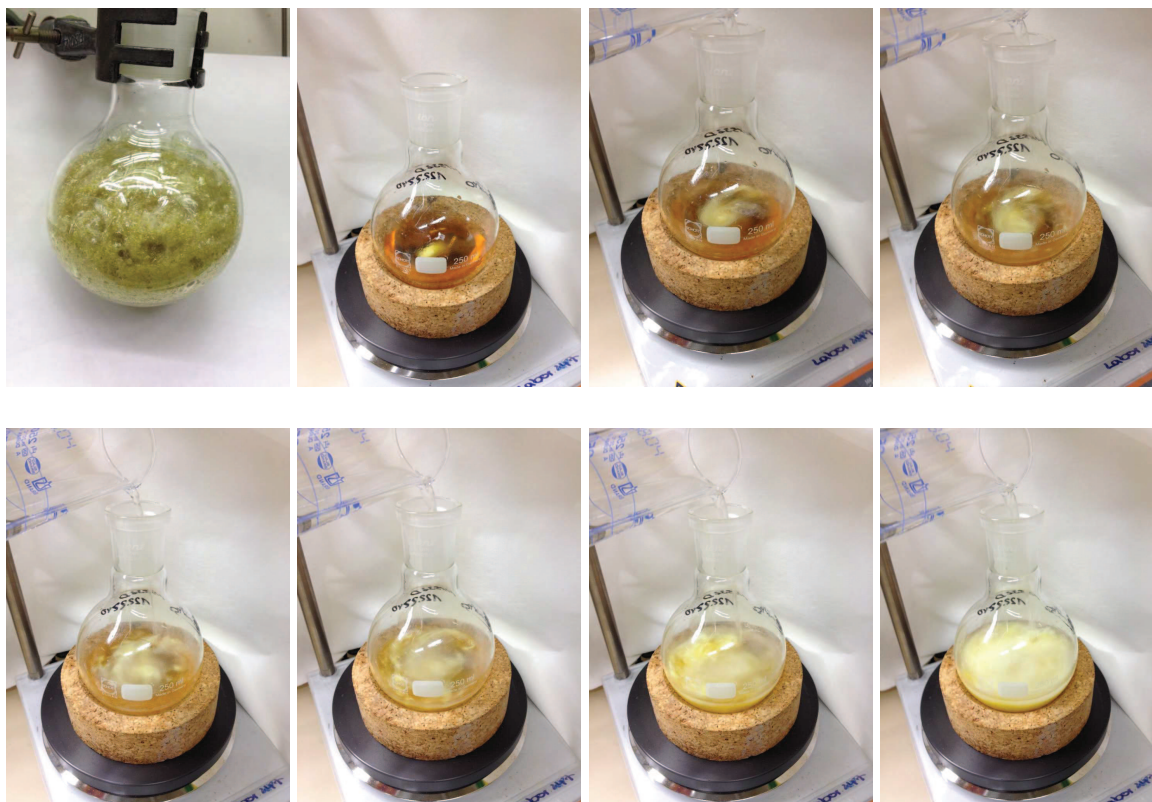


Abbildung 7.75.: Fotoserie zur Fällung eines Polycarbonats. Das erste Bild zeigt das Rohpolymer, bevor es in Dichlormethan gelöst wurde

3.7.2. Analytik der Produkte der Katalysetests

Im Folgenden wird ein Überblick über die Analysemethoden für die bei den Katalysetests gewonnenen Produkte gegeben. Diese erfolgten individuell je nach entstandenem Produktspektrum.

3.7.2.1. Ausbeutebestimmung

Nach der Befreiung der Produkte von Lösungsmitteln und Eduktresten konnte zunächst deren Gewicht bestimmt werden.

Die **Rohausbeute** entspricht der Auswaage abzüglich der Masse des eingesetzten Katalysators. Die Untersuchung des Rohproduktes mittels $^1\text{H-NMR}$ (in C_6D_6) gab erste Hinweise auf dessen Reinheit.

$$m_{roh} = m_{total} - m_{Kat} - m_{Cokat} \quad (3.1)$$

$$Rohausbeute = \frac{n_{roh}}{n_{epox}} = \frac{m_{roh}}{M_{Prod}} \times \frac{1}{n_{epox}} \quad (3.2)$$

m_{total}	: Auswaage der getrockneten Probe
m_{Kat}	: Masse des eingesetzten Katalysators
m_{Cokat}	: Masse des eingesetzten Cokatalysators
M_{Prod}	: Molmasse des Produkts der Reaktion
n_{epox}	: Stoffmenge des eingesetzten Epoxids

Im Fall von **Propylenoxid** als Testsubstrat konnte mit keinem der untersuchten Katalysatoren polymeres Produkt, sondern **ausschließlich Propylencarbonat** erhalten werden. In diesem Fall waren die Edukte leicht aus der Reaktionsmischung zu entfernen und das $^1\text{H-NMR}$ diente dazu, die Reinheit des entstandenen cyclischen Carbonats nachzuweisen. Die angegebene Ausbeute entspricht also der Rohausbeute.

Bei der Umsetzung der **anderen Epoxide zu cyclischen Carbonaten** war die Abtrennung der Edukte komplexer. Das $^1\text{H-NMR}$ ermöglichte eine Abschätzung der tatsächlichen Ausbeute. Dabei wurde 1,1,2,2-Tetrachlorethan, oder falls nicht möglich, Chloroform als interner Standard verwendet. Die Integrale der Signale von Produkt und Standard wurden gemäß der Protonenzahl gewichtet, und aus dieser Relation und dem

Probengewicht ergab sich die geschätzte Ausbeute nach Formel 3.3 und Formel 3.4. Eine präzise Zuordnung der Signale in den untersuchten NMR-Spektren befindet sich im Anhang Kapitel C.

$$n_{cc} = \frac{I_{cc}}{I_{st}} \times \frac{N_{st}}{N_{cc}} \times \frac{m_{st}}{M_{st}} \times \frac{m_{total}}{m_{Probe}} \quad (3.3)$$

$$Ausbeute_{cc} = \frac{n_{cc}}{n_{epox}} \quad (3.4)$$

cc	: cyclisches Carbonat
st	: Standard (Tetrachlorethan oder Chloroform)
epox	: Epoxid
n_x	: Stoffmenge
I_x	: Integral des charakteristischen ^1H -Signals
N_x	: Anzahl der ^1H -NMR-aktiven Kerne
m_{st}	: Masse des Standards in der Probe (~20-30 mg)
M_{st}	: Molare Masse des Standards
m_{total}	: gesamte Masse des Rohprodukts
m_{Probe}	: Masse des Rohprodukts in der Probe (~20-30 mg)

Entstanden bei den Katalysetesten **langkettige Copolymere aus Cyclohexenoxid**, die erfolgreich durch Methanol-Fällung isoliert werden konnten, erfolgte die Ausbeuteberechnung ebenfalls über die Ergebnisse des ^1H -NMR. Dazu wurde zunächst mittels ^1H -NMR die Gewichtung zwischen Polycarbonat- und Polyetheranteil der Probe bestimmt (in Rahmen dieser Arbeit stets 1:0, da ausschließlich reine Polycarbonate entstanden). Daraus konnte die theoretisch mögliche Masse des Polymers bei vollständiger Umsetzung des Epoxids berechnet werden. Die Relation zwischen realer und theoretisch möglicher Polymermasse ergab dann die Ausbeute.

$$m_{theo} = \left\{ \frac{I_{carb}}{I_{carb} + I_{ether}} \times M_{carb} + \frac{I_{ether}}{I_{carb} + I_{ether}} \times M_{ether} \right\} \times n_{epox} \quad (3.5)$$

$$Ausbeute_{poly} = \frac{m_{roh}}{m_{theo}} \quad (3.6)$$

Auch beim **Rohprodukt der Copolymerisation von Cyclohexenoxid** konnte mittels ^1H -NMR die Zusammensetzung abgeschätzt werden. Neben Resten von Epoxid oder

- ether : Etherfragmente in den Polymerketten
 carb : Carbonatfragmente in den Polymerketten
 m_{theo} : theoretisch mögliche Masse der Polymerprobe
 m_{roh} : Masse der Rohprodukte
 I_x : Integral fürs charakteristische CH-Signals des Fragments x
 M_x : Molare Masse des Fragments x
 n_{epox} : Stoffmenge des eingesetzten Epoxids

Dichlormethan war theoretisch davon auszugehen, dass Cyclohexencarbonat, Polycyclohexencarbonat und Polyether enthalten sind. Dank der Verschiebungen der charakteristischen Signale zeigte sich auf den ersten Blick, welche Zusammensetzungen die jeweiligen Rohpolymere aufwiesen. Ein Abgleich der Integrale der Methin-Protonen von Polycarbonat- und Polyether-Einheiten ergibt den Carbonatanteil (% CO₃), welcher sich entscheidend auf die Berechnung der Ausbeute auswirkt (siehe Abbildung 7.77). Obwohl alle im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Polymerproben reine Polycarbonate enthielten, wird in der allgemeinen Formel der Vollständigkeit halber ein möglicher Polyetherverknüpfungsanteil angegeben. Zur Berechnung wird zunächst der Massenanteil w des cyclischen Carbonats an der Rohausbeute anhand der Relation der Stoffmengen des cyclischen Carbonats und des eingesetzten Epoxids bestimmt (siehe Formel 3.8 und Formel 3.9). Gleiches gilt für die Polymerausbeute, wobei hier noch der Carbonatanteil einbezogen werden muss (siehe Formel 3.12).

$$I_{summe} = \sum I_n = I_{cc} + I_{carb} + I_{ether} + I_{DCM} + I_{epox} \quad (3.7)$$

$$w_{cc} = \frac{\frac{I_{cc}}{I_{summe}} \times M_{cc}}{\sum \frac{I_n}{I_{summe}} \times M_n} \quad (3.8)$$

$$Ausbeute_{cc} = \frac{n_{cc}}{n_{epox}} = \frac{m_{cc}}{M_{cc}} \times \frac{1}{n_{epox}} = \frac{m_{roh} \times w_{cc}}{M_{cc}} \times \frac{1}{n_{epox}} \quad (3.9)$$

$$w_{carb} = \frac{\frac{I_{carb}}{I_{summe}} \times M_{carb}}{\sum \frac{I_n}{I_{summe}} \times M_n} \quad (3.10)$$

$$w_{ether} = \frac{\frac{I_{ether}}{I_{summe}} \times M_{ether}}{\sum \frac{I_n}{I_{summe}} \times M_n} \quad (3.11)$$

$$Ausbeute_{poly} = \frac{m_{poly}}{m_{theo}} = \frac{m_{carb} + m_{ether}}{m_{theo}} = \frac{(w_{carb} \times m_{roh}) + (w_{ether} \times m_{roh})}{m_{theo}} \quad (3.12)$$

- ether : Etherfragmente in den Polymerketten
- carb : Carbonatfragmente in den Polymerketten
- cc : cyclisches Carbonat
- DCM : Dichlormethan
- epox : Epoxid

- w_x : Massenanteil der Komponente x
- I_x : Integral des charakteristischen ^1H -Signals der Komponente x
- M_x : Molare Masse der Komponente x
- n_x : Stoffmenge der Komponente x
- m_x : Masse der Komponente x
- m_{roh} : Auswaage der Rohprodukte
- m_{theo} : theoretisch mögliche Masse des entstandenen Polymers
- m_{poly} : Masse des entstandenen Polymers

Zur Angabe der Güte des Katalysators sind die unterschiedlichsten Kenngrößen in der Literatur bekannt. Neben der reinen Polymerausbeute, wie hier bestimmt, können beispielsweise auch TON (Turnover Number) und TOF (Turnover Frequency) angegeben werden. Die TON ergibt sich durch Division der Anzahl an umgesetzten Eduktmolekülen durch die Anzahl der eingesetzten Katalysatormoleküle. Es handelt sich folglich um eine dimensionslose Größe. Aus ihr ergibt sich durch Einbeziehung der Reaktionszeit die TOF als TON pro Reaktionszeit (Einheit: 1/Zeiteinheit). Bei der TOF handelt es sich um eine kinetische Angabe, da die Bildung der Produkte nicht konstant abläuft, sondern zu Beginn der Reaktion schneller und zum Ende hin durch Abklingen der Reaktion verlangsamt wird. Daher macht eine Angabe der TOFs für einen Standardreaktionszeitraum von den hier meist untersuchten 20 h keinen Sinn.

Etwas weniger präzise als die Polymerausbeute ist die Angabe der Umsetzung. Diese bezieht sich auf die Eduktmoleküle, die bei der Reaktion verbraucht wurden. Es wird folglich nicht berücksichtigt, welche Produkte daraus entstanden sind. Dies muss durch weitere Aufschlüsselung separat angegeben werden.

Eine weitere Möglichkeit, die Polymerausbeute zu beschreiben ist die Angabe der entstandenen Polymermasse pro Masse des Katalysators oder auch pro Masse der Metalle

im aktiven Zentrum der Katalysatoren. Diese Größe ist eher bei der industriellen Synthese der Polymere von Bedeutung.^[272]

3.7.2.2. Untersuchung der Rohprodukte

Einen ersten Einblick, welche Substanzen im Rohprodukt enthalten waren, gab die Infrarot-Spektroskopie. Dabei war von Vorteil, dass die gewünschten Carbonate charakteristische Valenzschwingungen aufweisen, an denen sie leicht identifiziert werden können. Abbildung 7.76 zeigt das IR-Spektrum eines Gemischs von cyclischem Carbonat und Polycarbonat. Ersteres hat seine C=O-Valenzschwingung im Bereich von 1800 cm^{-1} und letzteres bei etwa 1750 cm^{-1} .^[59]

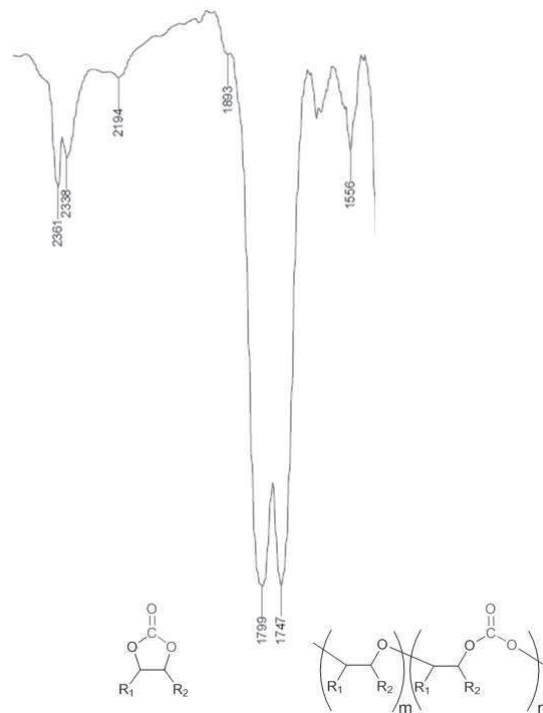


Abbildung 7.76.: FT-IR-Spektrum eines Rohprodukts, das sowohl cyclische wie auch Polycarbonate enthält

Eine weitere Möglichkeit für die Untersuchung der Produktzusammensetzung sowie der Abschätzung der Ausbeute, wie in Kapitel 3.7.2.1 gezeigt, ist die ¹H-NMR-Spektroskopie. Als Lösungsmittel wurde für die Vergleichbarkeit stets deuteriertes Benzol verwendet, da sich in diesem eine optimale Auftrennung der Signale ergibt. Abbildung 7.77 zeigt einen Vergleich der möglichen Produkte und eine Zuordnung der

Signale für die Standardtestsubstrate Propylenoxid und Cyclohexenoxid.

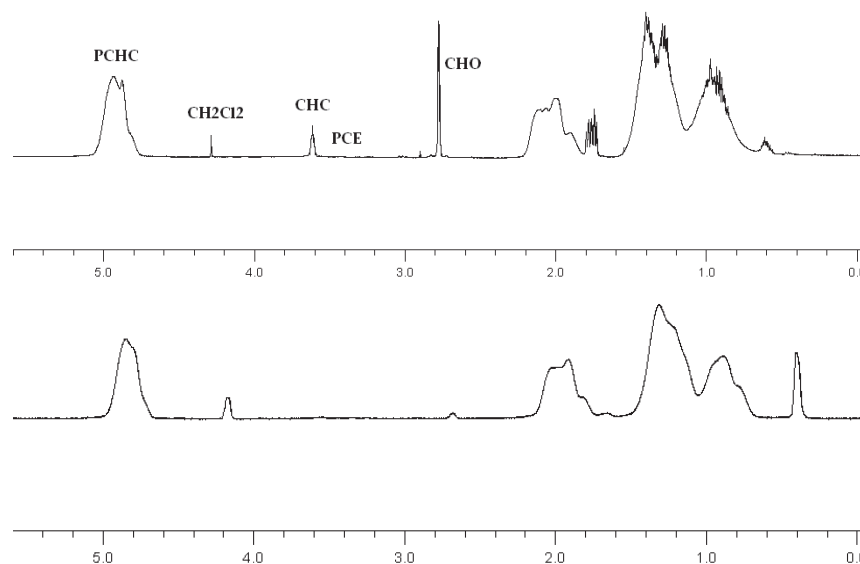


Abbildung 7.77.: ^1H -NMR-Spektrum eines Rohprodukts mit Zuordnung der charakteristischen Signale (oben) und eines isolierten, langkettigen Polycarbonats (unten)

Auch der **Habitus** der Rohprodukte kann Einblick in die Zusammensetzung des Rohprodukts geben. Handelt es sich um eine bewegliche Flüssigkeit, ist reines cyclisches Carbonat oder zumindest ein hoher Anteil davon im Produktgemisch zu erwarten. Je zäher das Rohprodukt ist, desto eher sind langkettig Anteile darin enthalten. Im Extremfall handelt es sich nach dem Ablassen des Überdrucks aus dem Autoklav um Feststoffe (zumeist in Form von festem Schaum), was andeutet, dass hauptsächlich Polymere bei der Reaktion entstanden sind. Dies gilt allerdings nur bei Propylenoxid und Cyclohexenoxid zuverlässig. Die cyclischen Carbonate anderer Epoxide können bereits bei Raumtemperatur im festen Zustand vorliegen.

3.7.2.3. Untersuchung der Produktfraktionen nach Fällung

Zur Aufarbeitung der Polymerproben wurde eine Methanol-Fällung aus Dichlormethan-Lösung durchgeführt. Dabei sammeln sich die langen Polymerketten als Niederschlag und können so abgetrennt werden. Die restlichen Komponenten wie kurzkettinge Polymere, Oligomere und cyclische Carbonate bleiben in Lösung zurück, was nach dem Entfernen der Lösungsmittel die sogenannte kurzkettinge Fraktion ergibt.

Ihre weitere Untersuchung ist nur insofern sinnvoll, als so die Vollständigkeit der Fällung überprüft werden kann. Der Habitus zeigt, wie hoch der Anteil an cyclischem Carbonat in dieser Fraktion ist. Ebenso wie bei der Untersuchung der Rohprodukte kann auch hier FT-IR-Spektroskopie zur ersten Abschätzung des Verhältnisses von cyclischem und Polycarbonat verwendet werden (siehe Abbildung 7.76).

Für die Fraktion der als Niederschlag isolierten, langkettigen Polymere steht eine ganze Reihe an Analysemethoden zur Verfügung. Da die Reste von cyclischem Carbonat weitestgehend abgetrennt wurden, sollte im FT-IR-Spektrum nur noch das Signal für die C=O-Valenzschwingung des Polycarbonats bei $\sim 1750 \text{ cm}^{-1}$ zu sehen sein. Gleiches gilt für das ^1H -NMR-Spektrum, in dem nur noch Polycarbonat-Signale zu sehen sein sollten (Abbildung 7.77). Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR gibt Aufschluss über die Taktizität des Polycarbonats.^{[68], [132]} Abbildung 7.78 zeigt neben anderen Analytikbeispielen ein typisches Spektrum für eine der langkettigen Polymerproben. Es wurden stichprobenartig einige der Polycarbonatproben untersucht, dabei zeigten sich stets nur ataktische Polymerzusammensetzungen. Mittels Gelpermeations-Chromatographie (GPC) wurde die mittlere Kettenlänge und die Polydispersität der Polymere bestimmt. M_n steht dabei für das Zahlenmittel der Molmasse. Es gibt an, welche Kettenlängen, gewichtet nach ihrer Häufigkeit im Polymer, enthalten sind, oder anders gesagt, welche Masse eine der Polymerketten in der Probe im Durchschnitt hat. M_w gibt das Massenmittel der Molmasse an. Hierbei wird der Massenanteil der Ketten einer bestimmten Länge an der Gesamtmasse des Polymers angegeben. Die Polydispersität (PDI) ist ein Maß für die Breite der Molmassenverteilung in der Probe und wird durch Division von M_w mit M_n bestimmt.

$$M_n = \sum_{i=1}^{\infty} x_i \times M_i \quad (3.13)$$

$$M_w = \sum_{i=1}^{\infty} w_i \times M_i \quad (3.14)$$

$$PDI = \frac{M_w}{M_n} \quad (3.15)$$

ICP-OES (inductively coupled plasma optical emission spectroscopy, optische Emissionsspektroskopie mittels induktiv gekoppeltem Plasma) zeigt die im ausgefällten Polymer verbliebene Menge an Metallatomen aus dem Katalysator. Als letzte charakteristische Größe konnte noch die Glasübergangstemperatur T_g der entstandenen Polymerprobe mit Dynamischer Differenzkalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry, DSC) bestimmt werden.

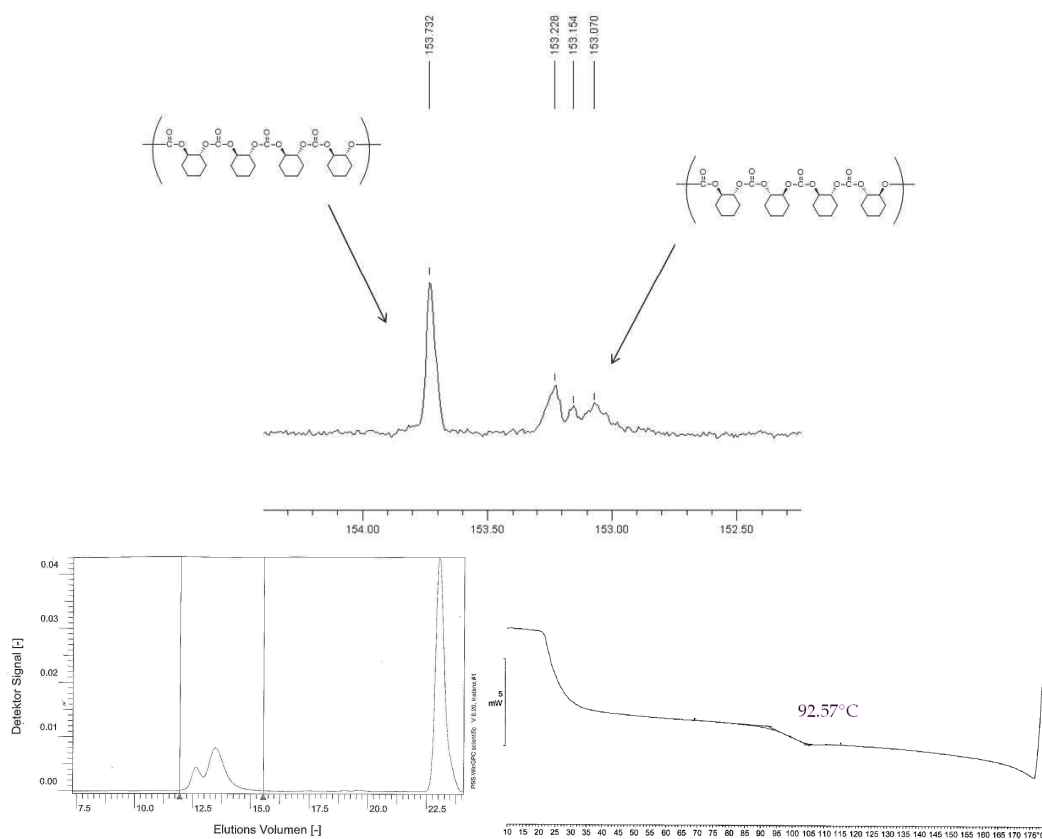


Abbildung 7.78.: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (oben), GPC- (unten links) und DSC-Aufnahmen (unten rechts) einer Polycarbonatprobe

3.8. Testung der Eisenkatalysatoren

Die verschiedenen hergestellten Eisenkomplexe wurden auf ihre Eignung als Katalysatoren für die Synthese von organischen Carbonaten aus Epoxiden und CO₂ untersucht (genaues Vorgehen bei den Versuchen ist in Kapitel 5.6 nachzulesen). Die Testung erfolgte in Kombination mit verschiedenen Cokatalysatoren, bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen und auch mit verschiedenen Epoxiden als Substrat.^[238] Allen Eisenkomplexen ist gemeinsam, dass sie hauptsächlich für die Synthese cyclischer Carbonate geeignet sind. Zwar war es möglich, mit den μ -oxo-verbrückten Eisen(III)-Katalysatoren Cyclohexenoxid in gewissen Mengen zu Polycarbonaten umzuwandeln, das Ergebnis erster Tests ließ den Aufwand einer weiteren Untersuchung jedoch nicht sinnvoll erscheinen. Die Ausbeute lag unter 15 %, und in nur einem der durchgeführten Versuche konnten langkettige Polycarbonate durch Fällung isoliert werden.

Die Synthese von cyclischen Carbonaten, vor allem des Propylencarbonats, gelang mit Hilfe der Eisenkomplexe sehr gut. Je nachdem, welche Systeme in der Katalyse eingesetzt wurden, konnten die Reaktionsbedingungen so angepasst werden, dass eine quantitative Umsetzung des Substrats erreichbar war. Im Folgenden werden die Ergebnisse der Katalysetests jeweils zu den einzelnen Eisensystemen zusammengetragen und anschließend zwischen den Eisensystemen vergleichend diskutiert.

3.8.1. Katalysetests der Eisen(II)-Komplexe

Abbildung 8.79 zeigt eine Übersicht aller getesteten Eisen(II)-Komplexe. Sie unterscheiden sich jeweils in den Liganden beziehungsweise den als Addukte gebundenen Stickstoffbasen. Allesamt zeigten ohne Zugabe eines Cokatalysators kaum signifikante Aktivität. Erst die Zugabe beispielsweise eines quartären Ammoniumsalzes ermöglichte die effiziente Katalyse. Die Ergebnisse der Katalysetests sind in Tabelle 3.12 zusammengestellt.

Die Eisen(II)-Komplexe wurden mit Tetrabutylammoniumbromid und dem analogen Iodid als Cokatalysatoren getestet. Es zeigte sich der bereits von Kleij *et al.* beschriebene Effekt, dass das gemäß dem HSAB-Konzept weichere Iodid für die Synthese von cyclischen Carbonaten der bessere Cokatalysator ist. Deutlich wurde dies bei **19**, welches mit

beiden Cokatalysatoren getestet wurde. Während selbst mit 1 mol% Bu_4NBr keine vollständige Umsetzung von Propylenoxid zu Propylencarbonat beobachtet werden konnte, reichten unter Einfluss von Bu_4NI bereits 0.2 mol% für eine quantitative Umsetzung aus. Beim Vergleich der beiden *ortho*-Phenylendiamin-Komplexe **19** und **25**, die sich nur durch die Hilfsbasen unterscheiden, schnitt letzteres etwas besser ab. Dies kann möglicherweise durch die höhere Nukleophilie des *N*-Methylimidazol im Vergleich zu Pyridin erklärt werden. Bei der Öffnung des Epoxids durch das Nukleophil käme dies zum Tragen.

Die drei Pyridin-Eisen(II)-Komplexe **19**, **20** und **21** wurden zum besseren Vergleich untereinander bei den gleichen Bedingungen und mit dem aktiveren Cokatalysator Bu_4NI getestet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 8.80 zusammengefasst. Es zeigte sich, dass das Dichloro-Derivat den aktivsten Katalysator darstellt, gefolgt vom unsubstituierten. Am wenigsten aktiv ist der Fe(II)-Komplex mit zwei Methylgruppen am Phenylrückgrat. Offensichtlich wirkt sich der -I-Effekt der Chlor-Substituenten positiv auf die katalytische Aktivität aus, während beim anderen Extrem der +I-Effekt der Methylgruppen einen negativen Einfluss hat. Es gilt also: je elektronenärmer der Metallkern des Katalysators durch die Wirkung der Liganden wird, desto besser.

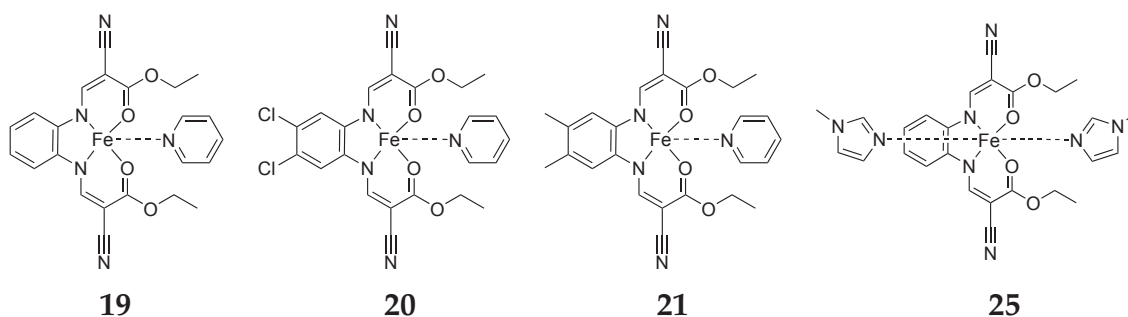


Abbildung 8.79.: Übersicht mit den eingesetzten Eisen(II)komplexen

Bemerkenswert ist, dass alle drei verglichenen Katalysatoren eine sehr hohe Aktivität aufwiesen. Die Umsetzung gelang in allen Fällen fast quantitativ, wenn bei der Reaktion 80°C herrschten und die beiden Katalysatorkomponenten mit einer Konzentration von 0.20 mol% zugegeben wurden. Eine Temperatur von 40°C bewirkte den geringfügigen Rückgang der Ausbeuten. Bei der Dichloro-Verbindung **20** waren trotzdem Ausbeuten größer 90% möglich. Wurde die Katalysatorkonzentration drastisch auf ein Verhältnis von 1:10 000 gesenkt, gingen die Ausbeuten an Propylencarbonat auf unter 10% zurück.

Tabelle 3.12.: Ergebnisse der Autoklaventests mit den Eisen(II)katalysatoren **19**, **20**, **21** und **25**

Versuch	Kat.	Cokat.	Kat-konz. /molp	p /bar	T /° C	Ausbeute /%	TON
1	—	Bu ₄ NBr	1.00	50	80	35	35
2	—	Bu ₄ NBr	0.20	50	80	5	25
3	—	Bu ₄ NI	0.20	50	80	11	55
4	19	—	1.00	50	80	—	—
5	19	Bu ₄ NBr	0.20	35	80	37	185
6	19	Bu ₄ NBr	1.00	50	80	91	91
7	19	Bu ₄ NI	0.20	50	80	99	494
8	19	Bu ₄ NI	0.20	50	40	85	425
9	19	Bu ₄ NI	0.01	50	80	5	513
10	20	Bu ₄ NI	0.20	50	80	97	484
11	20	Bu ₄ NI	0.20	50	40	91	452
12	20	Bu ₄ NI	0.01	50	80	10	976
13	21	Bu ₄ NI	0.20	50	80	99	494
14	21	Bu ₄ NI	0.20	50	40	66	332
15	21	Bu ₄ NI	0.01	50	80	4	403
16	25	—	0.20	50	80	—	—
17	25	Bu ₄ NBr	0.20	50	80	75	375
18	25	Bu ₄ NBr	1.00	50	80	94	94

Reaktionszeit: 20 h, c(Kat)=c(Cokat), Rohausbeute gemäß Kapitel 3.7.2.1,
TON = mol Produkt/mol Katalysator

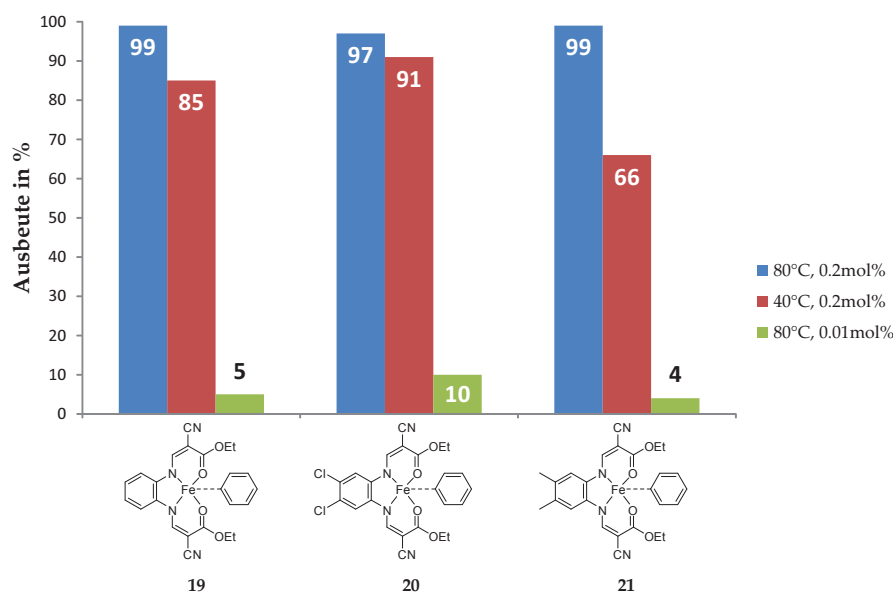


Abbildung 8.80.: Ausbeuten der Autoklaventests der Eisen(II)-Katalysatoren mit Bu_4NI (Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 3.12 zu finden)

3.8.2. Katalysetestes der mit Iod oxidierten Eisen(III)-Komplexe

Die drei synthetisierten Eisen(III)-Komplexe, die durch Oxidation mit Iod entstanden waren, sind in Abbildung 8.81 dargestellt. Allesamt verfügen über die Besonderheit, dass sie auch ohne die Zugabe eines Cokatalysators für die Reaktion von Epoxiden mit CO_2 katalytisch aktiv waren, da sie diesen bereits „in sich“ tragen. Das Iod-Atom, das pro Eisenzentrum im Molekül enthalten ist, übernimmt scheinbar die Aufgabe, den Epoxidring zu öffnen. Die Zugabe eines Ammoniumsalzes ist nicht notwendig.^[238]

Das Standardsystem ohne Substituenten am aromatischen Ligand-Rückgrat **22** wurde beginnend mit der Suche nach den optimalen Reaktionsbedingungen einer Vielzahl unterschiedlicher Tests unterzogen. Die Ergebnisse dazu sind in Tabelle 3.13 zu sehen. Die quantitative Umsetzung des Substrats Propylenoxid erreichte **22** bei einer Reaktionstemperatur von $80\text{ }^\circ\text{C}$, einem Druck von 50 bar und einer Katalysatorkonzentration von 0.2 mol% nach einer Reaktionszeit von 20 h. Der Einsatz einer geringeren Katalysatorkonzentration wirkte sich ebenso negativ auf die Ausbeute aus wie eine Erhöhung oder Erniedrigung der Reaktionstemperatur. Bei nur $50\text{ }^\circ\text{C}$ scheint die nötige Energie zu fehlen. Bei einer Reaktionstemperatur von $100\text{ }^\circ\text{C}$ war eine beginnende Zersetzung des Katalysators, erkennbar an dessen optischer Veränderung nach Öffnen des Autoklavs, zu beobachten.

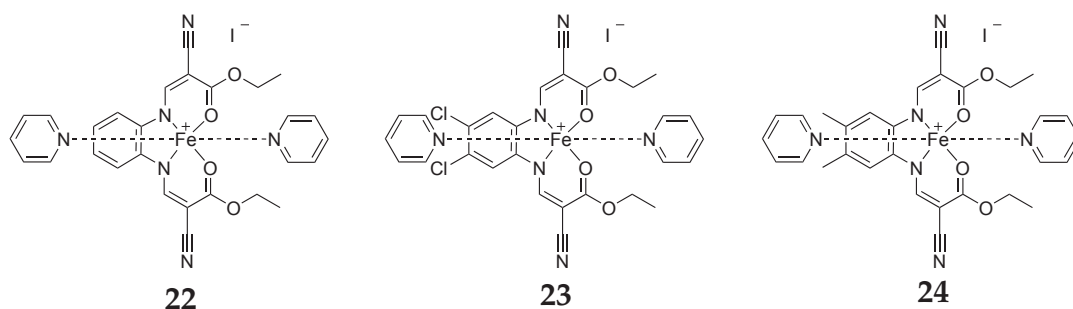
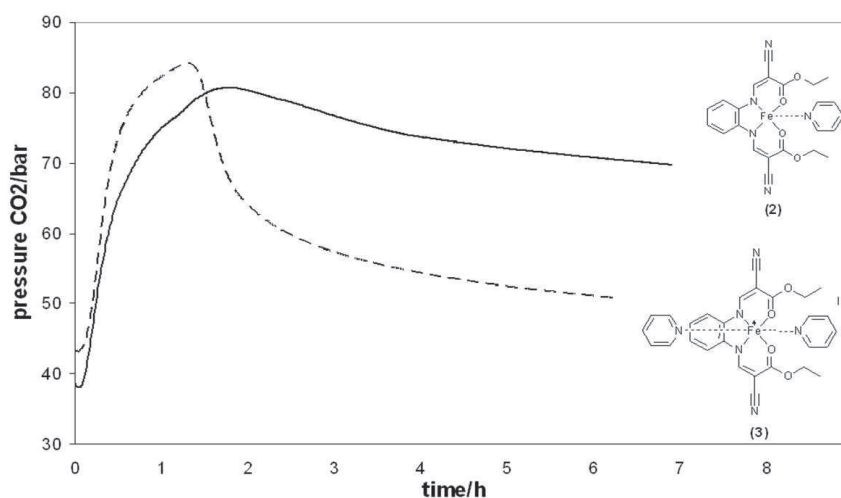


Abbildung 8.81.: Übersicht mit den Eisen(III)komplexen aus der Oxidation mit Iod

Ganz deutlich lässt sich die Überlegenheit des Eisen(III)-Systems **22** zum äquivalenten Eisen(II)-system **19** an den während der Katalysetestes aufgenommenen Druck- und Temperaturwerten erkennen (siehe Abbildung 8.82). Das Abfallen des Drucks bei konstanter Temperatur ist als Zeichen für die Umsetzung des CO_2 in die Produkte zu sehen. Der Vergleich zeigt, dass die Reaktion mit **22** deutlich schneller voranschreitet. Der Druck ist bereits nach 2 h merklich abgefallen.

Abbildung 8.82.: Vergleich der Druckkurven während der Katalysetestes mit **19** und **22**

Es wurde auch ein Testaufbau realisiert, der die Untersuchung der katalytischen Aktivität bei niedrigen Drücken erlaubt. Katalysator und Epoxid wurden im Autoklav vorgelegt. Anschließend wurde eine CO_2 -Flasche über eine Rohrleitung an den Autoklav angeschlossen, die Mischung mit 2 bar CO_2 beladen und auf 80°C hochgeheizt. Um Verluste an Propylenoxid zu vermeiden, kam ein Rückschlagventil zum Einsatz, das die CO_2 -Zuleitung vor ausströmendem Propylenoxid schützen sollte. Wie in Tabelle 3.13 zu sehen ist, konnte trotz niedrigem CO_2 -Druck bei einer Katalysatormenge von 0.2 mol%

Tabelle 3.13.: Ergebnisse der Autoklaventests der Eisen(III)verbindungen **22**, **23** und **24**



Versuch	Kat.	Kat-konz. /mol%	p /bar	T /° C	Ausbeute /%	TON
1	22	0.5	50	80	99	198
2	22	0.2	50	80	99	495
3	22	0.2	50	50	76	380
4	22	0.2	50	100	96	480
5	22	0.1	35	80	69	690
6	22	0.2	2	80	36	180
7	23	0.2	50	80	97	485
8	23	0.1	50	80	48	480
9	24	0.2	50	80	98	490
10	24	0.1	50	80	46	460

Reaktionszeit: 20 h, c(Kat)=c(Cokat), Rohausbeute gemäß Kapitel 3.7.2.1, TON = mol Produkt/mol Katalysator

und einer Reaktionstemperatur von 80 °C eine Ausbeute von 36% hergestellt werden.

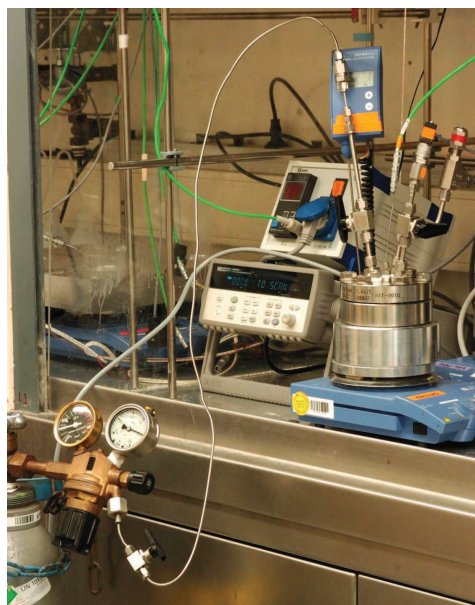


Abbildung 8.83.: Aufbau zur Durchführung von Experimenten bei niedrigen CO₂-Drücken

Weiterer Vorteil des Eisen(III)-Komplexes **22** war dessen Eignung für ein Katalysator-Recycling. Dies wurde mittels einer Aneinanderreihung mehrerer Katalysatortests gezeigt. Das erhaltene Rohprodukt wurde jeweils untersucht und durch Destillation unter vermindertem Druck abgetrennt. Der Rückstand wurde wieder als Katalysator in den nächsten Durchlauf gegeben. Da sich beim Umfüllen des Katalysators geringe Verluste ergaben, wurde die Propylenoxid-Menge für den nächsten Durchlauf angepasst. Abbildung 8.84 zeigt die Ausbeuten der insgesamt fünf durchgeführten Durchgänge. Bei 80 °C, 50 bar und einer Katalysatorkonzentration von 0.2 mol% erreicht die Ausbeute Werte um etwa 80%. Selbstverständlich müsste der Katalysator für eine potentielle Anwendung im industriellen Bereich wesentlich mehr Durchläufe hintereinander absolvieren. Das durchgeführte Experiment vermag jedoch anzudeuten, dass prinzipiell die Möglichkeit eines erfolgreichen Recyclings besteht.

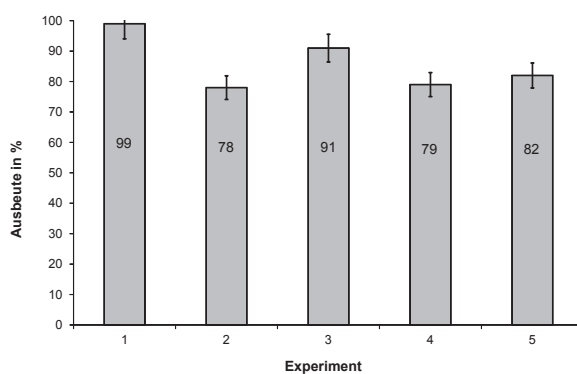

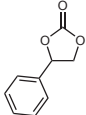




















Abbildung 8.84.: Propylencarbonat-Ausbeuten bei den Recycling-Experimenten mit **22**

Neben den Tests mit Propylenoxid wurde die Substratpalette auch auf andere, kommerziell erhältliche Epoxide mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen und Substitutionsmustern erweitert (siehe Tabelle 3.14). Zur Bestimmung der Ausbeuten wurde hier im $^1\text{H-NMR}$ mittels internem Standard (Tetrachlorethan oder, falls nicht möglich, Chloroform) gearbeitet (siehe Kapitel 3.7.2.1 für eine genaue Beschreibung des Vorgehens). Die monosubstituierten unter den ausgewählten Epoxiden konnten mit **22** als Katalysator erfolgreich umgesetzt werden. Epoxide mit mehreren Substituenten, wie beispielsweise 2,3-Epoxy-2-Methylbutan (Versuch 8), 1,2-Epoxy-2-Methylpropan (Versuch 9) oder Cyclohexenoxid (Versuch 10) setzten sich nicht mit CO_2 um. Auch Epoxide mit sterisch anspruchsvoller Gruppe, wie zum Beispiel einer *tert*-Butylgruppe (Versuch

Tabelle 3.14.: Ergebnisse der Umsetzung von CO₂ mit Propylenoxid mit **22**^a

	Epoxid	cyclisches Carbonat	p/bar	% Ausbeute ^b	TON ^c
1			50	96	480
2			50	100	500
3			35	98	490
4			50	99	495
5			35	95	475
6			50	100	500
7			50	—	—
8			50	—	—
9			50	—	—
10			50	—	—

^a Reaktionsbedingungen: Katalysatorladung 0.2 mol%, Reaktionszeit 20 h, Reaktionstemperatur 80 °C.

^b Ausbeute wurde mittels ¹H-NMR- Spektroskopie mit Internem Standard bestimmt (Kapitel 3.7.2.1).

^c TON= mol(cycl.carb)/mol(KAT).

7), konnten nicht zur Reaktion mit CO₂ gebracht werden. Dies deutete darauf hin, dass entweder die Koordination des Epoxids ans Eisenzentrum mit einhergehender Abspaltung eines Pyridin-Moleküls erschwert ist, oder dass das koordinierte Epoxid nicht effizient vom Iodidion geöffnet werden kann.

Die anderen linearen Epoxide ließen sich mit hohen Ausbeuten über 92 % in die korrespondierenden cyclischen Carbonate überführen.

Neben dem Eisen(III)-Komplex **22** mit unsubstituiertem aromatischem Rückgrat wurden auch die Derivate mit zwei Methyl- oder zwei Chlorsubstituenten untersucht. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 3.13 zu finden. Bei einer Katalysatorkonzentration von 0.2 mol% ergaben sich zwischen den Katalysatoren keine Unterschiede. Bei allen war die Ausbeute annähernd quantitativ. Ein ähnliches Bild zeigte sich bei einer Absenkung der Katalysatorkonzentration auf ein Verhältnis von 1/1000. Zwar war die Ausbeute beim Versuch mit unsubstituiertem Phenylen-Linker **55** etwas effektiver mit 69 % Propylencarbonat, aber zwischen den beiden substituierten Komplexen **23** und **24** ergaben sich keine wesentlichen Unterschiede mit 48 % zu 46 % Ausbeute.

3.8.3. Katalysetests der μ -oxo-verbrückten Eisen(III)-Komplexe

Als letzte der drei Gruppen von Eisenkatalysatoren wurden noch die bimetallischen, μ -oxo-verbrückten getestet. Abbildung 8.85 zeigt alle Verbindungen dieser Klasse und Tabelle 3.16 gibt die Ergebnisse der Autoklaventests wieder. Als Standardsubstrat wurde jeweils Propylenoxid unter verschiedenen Reaktionsbedingungen eingesetzt. Als Co-katalysator wurde, wie bereits bei den Eisen(II)komplexen (siehe Kapitel 3.8.1), Bu₄Ni zum Erzielen der bestmöglichen Ergebnisse eingesetzt.

Die wichtigsten Ergebnisse sind zur Verdeutlichung nochmals graphisch in Abbildung 8.86 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Eisen(III)-Katalysatoren mit Cyanidsubstituenten die jeweils aktivsten sind.

Die Ausbeuten lagen über 90 %, unabhängig von den Reaktionstemperaturen, bei denen gearbeitet wurde (80 °C, 0.1 mol% oder 40 °C, 0.2 mol%) und welche Substituenten (-H, -Cl oder -Me) am aromatischen Rückgrat des Liganden eingebunden waren.

Die schlechtesten Ergebnisse lieferten die Eisen(III)-Verbindungen mit zwei freien Estergruppen am Liganden. Bereits bei einer Reaktionstemperatur von 80 °C und einer Katalysatorkonzentration von 0.1 mol% gingen die Ausbeuten deutlich zurück. Dabei

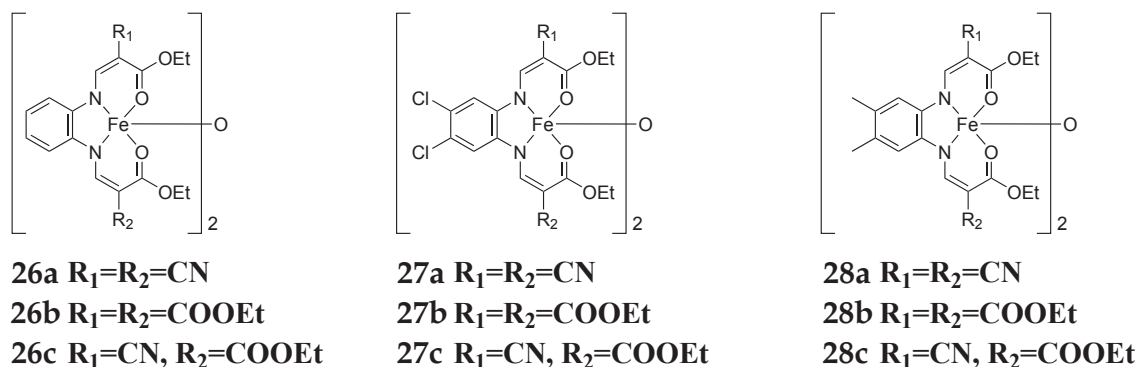


Abbildung 8.85.: Auswahl an Fe(III)komplexen aus Eisenchlorid

lieferten die Katalysatoren je nach Substitution am aromatischen Rückgrat unterschiedliche Ausbeuten. Am besten wirkte sich eine Dichlorosubstitution aus (noch über 80% Ausbeute). Die dimethyl- und unsubstituierte Variante ergaben als Katalysator nur eine Ausbeute knapp über 30%.

Eine Reaktionstemperatur von 40 °C senkte die Ausbeuten bei gleichbleibender Abstufung der Katalysatoraktivitäten erheblich ab. Gemäß der bereits beschriebenen Erwartungen lag die Aktivität der Eisen(III)-Verbindungen mit unsymmetrischer Substitution am Liganden genau zwischen der der rein Cyanid- oder Ester-substituierten. Der Vergleich zwischen Dichloro-, Dimethyl- und unsubstituiertem Rückgrat zeigt, dass letzterer Ligand die aktivsten Katalysatoren bildet. Die Ausbeuten mit **27a**, **27b** und **27c** ($R=Cl$) lagen nur knapp darunter und **28a**, **28b** und **28c** ($R=Me$) lieferten abermals die niedrigsten Ausbeuten.

Die aktivsten der drei Katalysatoren, also jene mit Cyanidgruppen am Liganden, wurden auch bei niedrigem CO_2 -Druck getestet. Da die Ergebnisse bereits deutlich gemacht hatten, dass auch bei nur 40 °C erfolgreiche Umsetzungen durchgeführt werden konnten, wurde für die Niederdruckexperimente mit Propylenoxid eine Temperatur um dessen Siedepunkt und nicht weit darüber gewählt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 8.87 zu sehen. Bei **26a** hatte die Verminderung des CO_2 -Drucks keinen Einfluss auf die erhaltene Menge an cyclischem Carbonat. Ebenso waren bei den anderen beiden Katalysatoren nur geringe Verluste im Vergleich zu den Hochdruckexperimenten zu erkennen. Dabei schnitt auch hier **28a** schlechter ab als **27a** (92% (-3%) vs. 85% (-10%)).

Darüber hinaus wurde auch ein Test mit Cyclohexenoxid als Substrat durchgeführt, um

3.8. TESTUNG DER EISENKATALYSATOREN

Tabelle 3.16.: Ergebnisse der Autoklaventests der μ -oxo-verbrückten Eisen(III)verbindungen



Versuch	Kat	Cokat.	Kat.-konz. /mol%	p /bar	T /° C	Ausbeute /%	TON
1	26a	—	0.2	20	80	6	
2	26a	Bu ₄ NBr	0.2	50	80	99	
3	26a	PPNCl	0.1	50	80	27	270
4	26a	Bu ₄ NI	0.01	50	80	4	369
5	26a	Bu ₄ NI	0.1	50	80	97	966
6	26a	Bu ₄ NI	0.1	50	40	60	600
7	26a	Bu ₄ NI	0.2	50	40	95	476
8	26a	Bu ₄ NI	0.2	2	40	95	476
9	26b	Bu ₄ NBr	0.2	50	80	48	
10	26b	Bu ₄ NI	0.1	50	80	38	382
11	26b	Bu ₄ NI	0.2	50	40	6	31
12	26c	Bu ₄ NI	0.1	50	80	98	
13	26c	Bu ₄ NI	0.2	50	40	76	380
14	27a	Bu ₄ NI	0.1	50	80	96	959
15	27a	Bu ₄ NI	0.2	50	40	95	473
16	27a	Bu ₄ NI	0.2	2	40	85	423
17	27a	Bu ₄ NI	0.01	50	80	12	2984
18	27b	Bu ₄ NI	0.1	50	80	31	306
19	27b	Bu ₄ NI	0.2	50	40	3	16
20	27c	Bu ₄ NI	0.1	50	80	72	721
21	27c	Bu ₄ NI	0.2	50	40	48	242
22	28a	Bu ₄ NI	0.1	50	80	97	974
23	28a	Bu ₄ NI	0.2	50	40	95	474
24	28a	Bu ₄ NI	0.2	2	40	92	462
25	28a	Bu ₄ NI	0.01	50	80	5	489
26	28b	Bu ₄ NI	0.1	50	80	92	919
27	28b	Bu ₄ NI	0.2	50	40	85	423
28	28c	Bu ₄ NI	0.1	50	80	94	937
29	28c	Bu ₄ NI	0.2	50	40	70	351

Reaktionszeit: 20 h, c(Kat)=c(Cokat), Rohausbeute gemäß Kapitel 3.7.2.1,
TON = mol Produkt/mol Katalysator

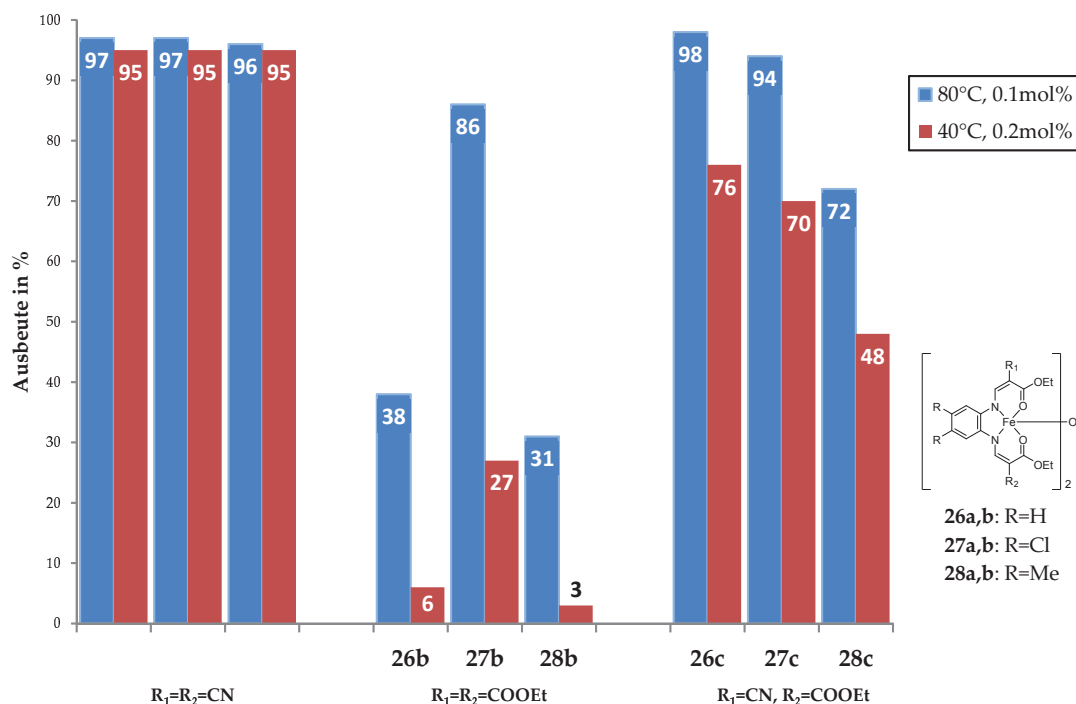


Abbildung 8.86.: Vergleich der Ergebnisse für die μ -oxo-verbrückten Eisenverbindungen

herauszufinden, ob die Eisen(III)-Verbindungen auch als Katalysatoren für die Polymerisation zu Polycarbonaten geeignet sind, wie es beispielsweise im Fall der Eisenkatalysatoren von Williams *et al.* der Fall ist (siehe Kapitel 2.2.5).^{[173], [174]} Dabei wurde **26a** in Kombination mit PPNCl als Cokatalysator (0.2 mol%) eingesetzt. Die Wahl der Reaktionsbedingungen fiel auf 80 °C und einen CO₂-Druck von 50 bar. Diese Bedingungen hatten bereits bei den Aluminiumkatalysatoren Kapitel 3.10.2 die besten Ergebnisse erzielt. Die Untersuchung der Rohprodukte nach Entfernen des nicht verbrauchten Cyclohexenoxids ergab eine abgeschätzte Ausbeute von 24% Polycyclohexencarbonat und 8% Cyclohexencarbonat. Beim anschließenden Fällen mit Methanol aus Dichlormethan konnten noch 14% des langkettigen Polycarbonats gewonnen werden. Dieses verfügte ausschließlich über Polycarbonatverknüpfungen ohne Etheranteil, ein M_n von etwa 4600 bei einem PDI von 1.29 und einer T_g von 85 °C. Aus der Erkenntnis heraus, dass die Aluminiumverbindungen wesentlich bessere Resultate lieferten, lag der Fokus der Copolymerisationsversuche ausschließlich auf diesen.

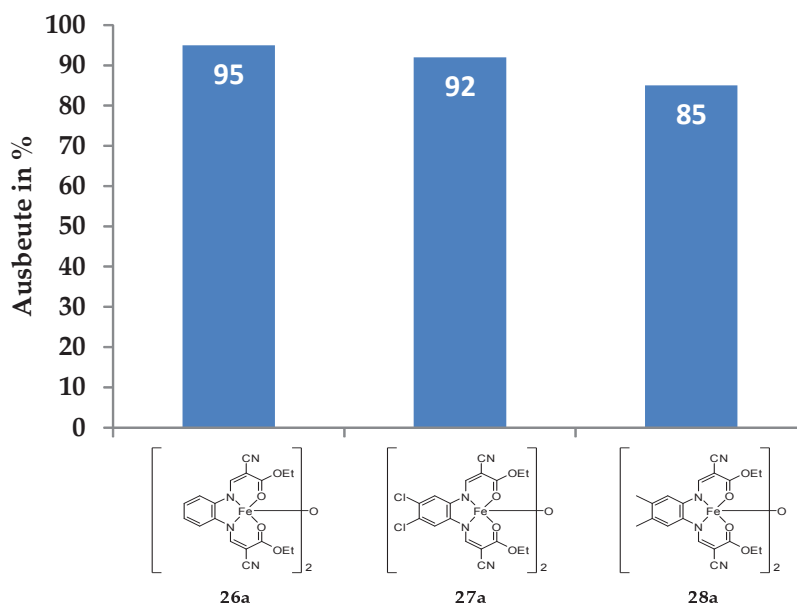


Abbildung 8.87.: Vergleich der Ausbeuten für die Katalysatoren **26a**, **27a** und **28a** bei einer Reaktionstemperatur von 40 °C und einem Druck von 2 bar CO₂

3.8.4. Vergleich der Eisenkatalysatoren untereinander

Ein deutliches Alleinstellungsmerkmal der mit Iod oxidierten Eisen(III)-Katalysatoren **22**, **23** und **24** ist, dass sie ohne die Zugabe eines Cokatalysators aktiv sind. Das integrierte Iodion scheint bereits die Aufgabe des benötigten Nukleophils übernehmen zu können. Wie die Experimente mit verminderter Katalysatorkonzentration zeigten, haben die Substituenten –Cl, –Me und –H nur einen geringen Einfluss auf die katalytische Aktivität.

Im Gegensatz dazu folgte aus den Tests der Eisen(II)-Katalysatoren, dass das Dichlorosystem am besten abschnitt, während die Verbindung mit den Methyl-Resten die schlechtesten Ergebnisse als Katalysator lieferte.

Da nur von den bimetallischen Eisen(III)-Komplexen mit μ -Oxo-Brücke Derivate mit verschiedenen Kombinationen an elektronenziehenden Substituenten am Liganden (zweimal Cyanid- oder Estergruppe oder beide) hergestellt werden konnten, ergab sich auch nur hier eine Vergleichsmöglichkeit für diesen Fall. Die Systeme mit zwei Nitrilgruppen waren am aktivsten als Katalysatoren, die mit Estersubstitution erzielten die

schlechtesten Ergebnisse. Jene mit gemischter Substitution lagen dazwischen. Tabelle 3.17 fasst die Trends zu den verschiedenen Typen und Substitutionsmustern am Liganden der Eisenkatalysatoren zusammen.

Als wesentliche Erkenntnis ergab sich, dass eine Cyanidgruppe, oder besser zwei Cyanidgruppen, sich positiv auf die Aktivität des Katalysators auswirken. Dabei scheint der stärkere Elektronenzug der Nitrilgruppe im Gegensatz zur freien Estergruppe entscheidend zu sein. Bei den Mischliganden mit beiden Gruppen ist dem Trend gemäß eine mittlere Aktivität zu beobachten. Folglich ist der Katalysator umso aktiver, je elektronenärmer das Eisenzentrum durch die Wirkung des Liganden ist. Der Vergleich der verschiedenen Substitutionsmuster am Phenylen-Rückgrat des Liganden bestätigt diese These. Die jeweils besseren Ergebnisse ließen sich mit den Dichloro-Varianten der Katalysatoren erzielen, bei denen das Metallzentrum elektronenärmer vorliegt. Katalysatoren mit zwei Methylgruppen am Phenylen-Linker sind die schwächsten aufgrund der elektronenschiebenden Methyl-Substituenten.

Tabelle 3.17.: Vergleich der Eisenkatalysatoren mit verschiedenen Substitutionsmustern am Liganden (L=Ligand, Py=Pyridin)

LFe(II)Py	Cl > H > Me
LFe(III)2PyI	H > Cl, Me
[LFe(III)] ₂ O	(R _{1,2} =CN) > (R ₁ =CN, R ₂ =COOEt) > (R _{1,2} =COOEt)
[LFe(III)] ₂ O (R _{1,2} =CN)	Cl ~ H > Me
[LFe(III)] ₂ O (R ₁ =CN, R ₂ =COOEt)	Cl > H ~ Me
[LFe(III)] ₂ O (R _{1,2} =COOEt)	Cl > H > Me

3.9. Testung der Zinkkatalysatoren

Ein weiterer Aspekt dieser Arbeit war die Untersuchung der hergestellten Zinkverbindungen auf deren Potential als Katalysatoren (Durchführung der Tests beschrieben in Kapitel 5.6). Im Prinzip zeigte sich, dass sie vor allem für die Synthese cyclischer Carbonate geeignet sind. Dabei konnten, selbst bei milden Reaktionsbedingungen, quantitative Umsätze erreicht werden. Zudem konnten abhängig vom gewählten Testsubstrat und Cokatalysator Polycarbonate gewonnen werden.^[253]

3.9.1. Versuche mit Propylenoxid als Substrat

Im ersten Schritt stehen die Katalysatortests mit Propylenoxid im Vordergrund, bei denen es ausschließlich gelang Propylencarbonat herzustellen.

Der als Standard-Zinkverbindung ausgewählte Komplex **29a** zeigte in den Katalysatortests allein keine katalytische Aktivität für die Umsetzung von Propylenoxid mit CO₂. Dieses Verhalten änderte sich nach Zugabe eines Cokatalysators, wobei auf der Suche nach einem möglichst effektiven sowohl ionische und als auch neutrale Verbindungen bei jeweils gleichen Reaktionsbedingungen getestet wurden.

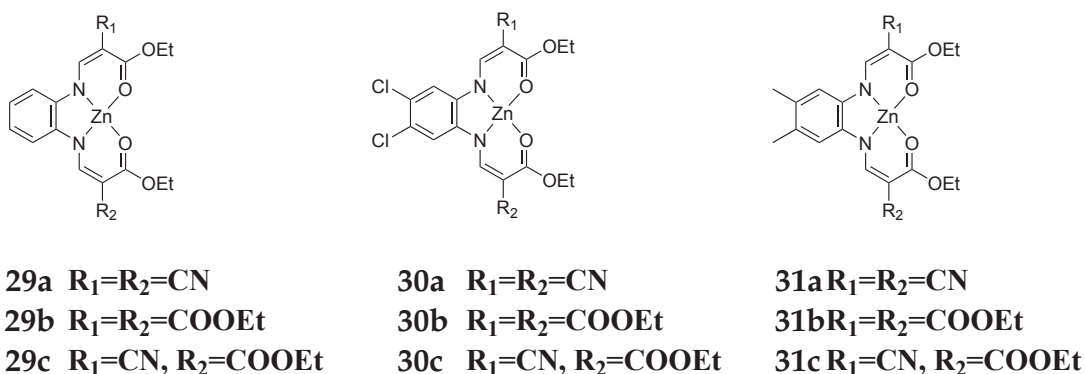


Abbildung 9.88.: Die Zinkkatalysatoren mit Phenylendiamin-Linkern

Die Stickstoffbasen DMAP und MeIm waren wie in Tabelle 3.18 zu sehen ist, mit einer erzielten Ausbeute unter 10% als Cokatalysatoren ungeeignet. Dies ist möglicherweise auf eine starke Wechselwirkung dieser beiden Verbindungen mit dem Metallzentrum des Katalysators zurückzuführen, wie es bereits von Darensbourg *et al.* für ähnliche Systeme vermutet wurde.^{[71], [273]} Der Übergang zu den tertiären Ammoniumsalzen der

Halogenide Chlorid, Bromid und Iodid verbesserte die erzielten Ergebnisse wesentlich. Der Trend zeigte sich klar in der Reihenfolge $I > Br > Cl$. Für die hohe Aktivität der Iod-Verbindung könnte dessen größere Nukleophilie verantwortlich sein. Zudem zeigten DFT-Studien der Gruppe um Kleij für die Übergangszustände bei der Umsetzung von Epoxiden mit CO_2 bei Bromid im angenommenen Mechanismus höhere Energien an als für Iodid.^{[62], [274]} Damit einhergehend war erwartungsgemäß die Effektivität der Chloride (Bu_4NCl und $PPNCl$) nochmals geringer.

 Tabelle 3.18.: Versuche zur Findung der optimalen Reaktionsbedingungen für **29a**

Versuch	Cokat	T (° C)	p (bar)	Kat.Konz (mol%)	Ausbeute	TON
1	—	80	50	0.20	—	—
2	DMAP	80	50	0.20	8%	38
3	MeIm	80	50	0.20	6%	27
4	PPNCl	80	50	0.20	3%	16
5	Bu_4NBr	80	50	0.20	52%	261
6	Bu_4NCl	80	50	0.20	21%	106
7	Bu_4NI	80	50	0.20	99%	493
8	Bu_4NI	80	50	0.10	97%	966
9	Bu_4NI	80	50	0.01	64%	6357
10	Bu_4NI	100	50	0.20	99%	496
11	29a	60	50	0.20	98%	490
12	Bu_4NI	40	50	0.20	93%	446
13	Bu_4NI	30	50	0.20	58%	288
14	Bu_4NI	80	2	0.20	20% *	100
15	Bu_4NI	40	2	0.10	63%	604
16	Bu_4NI	40	2	0.20	88%	439

Reaktionszeit: 20 h, $c(Kat)=c(Cokat)$, Rohausbeute gemäß Kapitel 3.7.2.1, TON = mol Produkt/mol Katalysator

* Neben dem cyclischen Carbonat wurden auch aus der Homopolymerisation des Propylenoxid stammende Polyether im Rohprodukt identifiziert

In den weiteren Untersuchungen wurden verschiedene Reaktionsbedingungen unter Einsatz von Bu_4NI als Cokatalysator beleuchtet. Eine Absenkung der Katalysatormenge verdeutlichte die Effizienz des hier untersuchten Standard-Zinkkatalysators **29a**. Selbst

bei einem Verhältnis von einem Katalysatormolekül zu 10 000 Epoxidmolekülen resultierte eine Ausbeute von 64 % Propylencarbonat. Unabhängig von der Reaktionstemperatur (40, 60, 80 oder 100 °C) zeigten sich bei einer Katalysatorkonzentration von 0.2 mol% Ausbeuten über 90 %. Erst bei 30 °C ging die Ausbeute merklich auf 58 % zurück. Weitere Katalysatortests unter Reduktion des CO₂-Drucks auf 2 bar erfolgten analog der bereits in Kapitel 3.8.2 beschriebenen Methodik. Bei zu hoher Reaktionstemperatur und niedrigem CO₂-Druck, konnten neben den angesteuerten cyclischen Carbonaten auch Polyetheranteile durch Homopolymerisation von Propylenoxid im Rohprodukt gefunden werden. Eine Verminderung der Reaktionstemperatur verhinderte die unerwünschte Nebenreaktion, da die Polyetherbildung eine etwas höhere Aktivierungsenergie benötigt als die der Polycarbonate.^[23] Mit einer Katalysatorkonzentration von nur 0.1 mol% konnten so 63% und mit der doppelten Menge Katalysator 88% Propylencarbonat nach der Reaktion gefunden werden. Eine Senkung der Reaktionszeit auf 10 h, 3 h oder 1 h hatte schrittweise eine Verminderung der Ausbeute zur Folge, wobei beim Halbieren von 20 h auf 10 h kaum eine Abnahme festzustellen war. Anscheinend ist die Reaktion nach 10 h bereits weitestgehend abgeschlossen. Da es sich bei den TOFs um eine kinetische Größe handelt, zeigt ihre Angabe wie aktiv der Katalysator vor allem zu Beginn der Reaktion ist (siehe Tabelle 3.19).

Tabelle 3.19.: Versuche mit verschiedenen Reaktionszeiten für **29a** unter Angabe der TOFs

Versuch	t /h	Ausbeute /%	TON	TOF /h ⁻¹
1	20	97%	966	48.3
2	10	95%	954	95.4
3	3	84%	842	280.7
4	1	74%	744	744.0

T=80 °C, p=50 bar, c(Kat)=c(Cokat)=0.1 mol%, Cokat=Bu₄Ni, Rohausbeute gemäß Kapitel 3.7.2.1, TON = mol Produkt/mol Katalysator, TOF = TON/t

Nach dem Ausloten der optimalen Reaktionsbedingungen fanden nun Vergleiche zwischen den verschiedenen Zinkverbindungen, ihre Güte als Katalysator betreffend, statt. Dabei war es bis auf wenige Beispiele möglich, quantitative Umsetzungen zu erreichen. Da das Primärziel dieser Experimente war, einen Vergleich zwischen den Zinkverbindungen anstellen zu können, wurden gezielt Bedingungen gewählt, die keinen vollständigen Umsatz des Substrats zum Ergebnis hatten. Nur so konnten Unterschiede bei der Effizienz als Katalysatoren identifiziert werden. Dabei zeigte sich bei allen Versuchen, dass die Löslichkeit der Zinkverbindungen in der Reaktionsmischung ähnlich war, weshalb dies als Einflussfaktor auf die Effizienz der einzelnen Katalysatoren vernachlässigt werden kann.

Als erstes wurden die N_2O_2 -Zink-Verbindungen mit Phenylendiamin-Linkern untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.20 aufgelistet und in Abbildung 9.89 und Abbildung 9.90 als Diagrammen dargestellt.

Bei $80^\circ C$, 50 bar und einer Katalysator/ Bu_4NI -Menge von 0.2 mol% konnten mit allen neun N_2O_2 -Verbindungen des Phenylendiamin-Typs Ausbeuten weit über 90 % erzielt werden. Auch eine Halbierung der Katalysatormenge auf 0.1 mol% senkte die Ausbeuten kaum. Erst ab einer Katalysatorkonzentration von 0.01 mol% waren Abstufungen zwischen den verschiedenen Ausbeuten erzielt durch die Zinkkatalysatoren sichtbar (siehe Abbildung 9.89). Die Komplexe mit zwei Nitrilgruppen oder zwei freien Estergruppen im Liganden lieferten untereinander unabhängig vom Substitutionsmuster am Phenylring annähernd identische Ergebnisse. Dabei erbrachte der Katalysator mit COOEt-Einheit im Schnitt eine um 10% höhere Ausbeute als die rein Cyanid-substituierten Verbindungen. Es schien, als sei der Ligand mit etwas weniger Elektronenzug durch die Substituenten R_1 und R_2 geringfügig günstiger. Bei den Verbindungen mit Cyanid- und Ester-Rest am gleichen Liganden ergab sich mit Veränderung der Substitution am Aromaten der Trend $H > Me > Cl$ die Ausbeute betreffend. Die Zinkverbindungen mit substituierten Aromaten im Liganden schnitten folglich am schlechtesten ab.

Wurde statt einer Verminderung der Katalysatorkonzentration die Reaktionstemperatur auf $40^\circ C$ gesenkt, ergaben sich ähnliche Trends. Die Komplexe mit zwei oder nur einer Nitrilgruppe waren am wenigsten effektiv als Katalysatoren, wenn das aromatische Ligand-Rückgrat mit Chloratomen substituiert war. Nur bei den Zinkkomplexen mit zwei freien Estergruppen schien, wie schon bei den Versuchen mit $80^\circ C$, eine Chlorsubstitution nicht hinderlich zu sein. Bei den Systemen mit zwei Cyanidresten entstand

Tabelle 3.20.: Zusammenstellung der Ausbeuten an Propylencarbonat der Katalysatortests der Zinkverbindungen mit Phenylen-Linkern im Liganden (**a**: R_{1,2}=CN, **b**: R_{1,2}=COOEt, **c**: R₁=CN, R₂=COOEt)

		80 °C	80 °C	80 °C	40 °C	40 °C
		50 bar	50 bar	50 bar	50 bar	2 bar
		0.20 mol%	0.10 mol%	0.01 mol%	0.10 mol%	0.20 mol%
1	29a	99	97	64	79	88
2	30a	98	100	63	48	*
3	31a	95	87	64	64	*
4	29b	99	100	77	69	93
5	30b	98	100	75	71	97
6	31b	99	95	73	81	92
7	29c	99	99	77	79	90
8	30c	*	100	46	51	68
9	31c	*	98	51	78	91

Reaktionszeit: 20 h, c(Kat)=c(Bu₄NI), Rohausbeute gemäß Kapitel 3.7.2.1

der Eindruck, dass erst bei niedrigerer Temperatur die Substituenten am aromatischen Rückgrat von Bedeutung sind.

Neben der bei den Cyanid-substituierten Komplexen eher verminderten Löslichkeit (siehe Kapitel 3.4.1) ist folglich die elektronenziehende Wirkung der diversen Substitutionsmuster entscheidend. Sind ein oder zwei elektronenziehende Nitrilgruppen am Ligand gebunden, wirkt sich der Elektronenzug durch eine potentielle Chlorsubstitution wesentlich stärker negativ auf die Katalysatorfähigkeiten der Moleküle aus, als wenn die weniger elektronenziehenden Estergruppen am Ligand gebunden sind und Elektronendichte aus dem Metallzentrum abziehen.

Bei der summarischen Betrachtung, welche Zinkverbindung der beste und welche der schlechteste Katalysator ist, gilt bei 80 °C, dass alle drei verschiedenen substituierten Zinkkomplexe mit zwei freien Estergruppen am Liganden und Verbindung **29c** (einfacher *ortho*-Phenylendiamin-Linker und sowohl Nitril als auch Estergruppe) etwa gleich gute Ergebnisse lieferten. Am schlechtesten schnitten die anderen beiden Verbindungen mit asymmetrischer Substitution am Ligand ab.

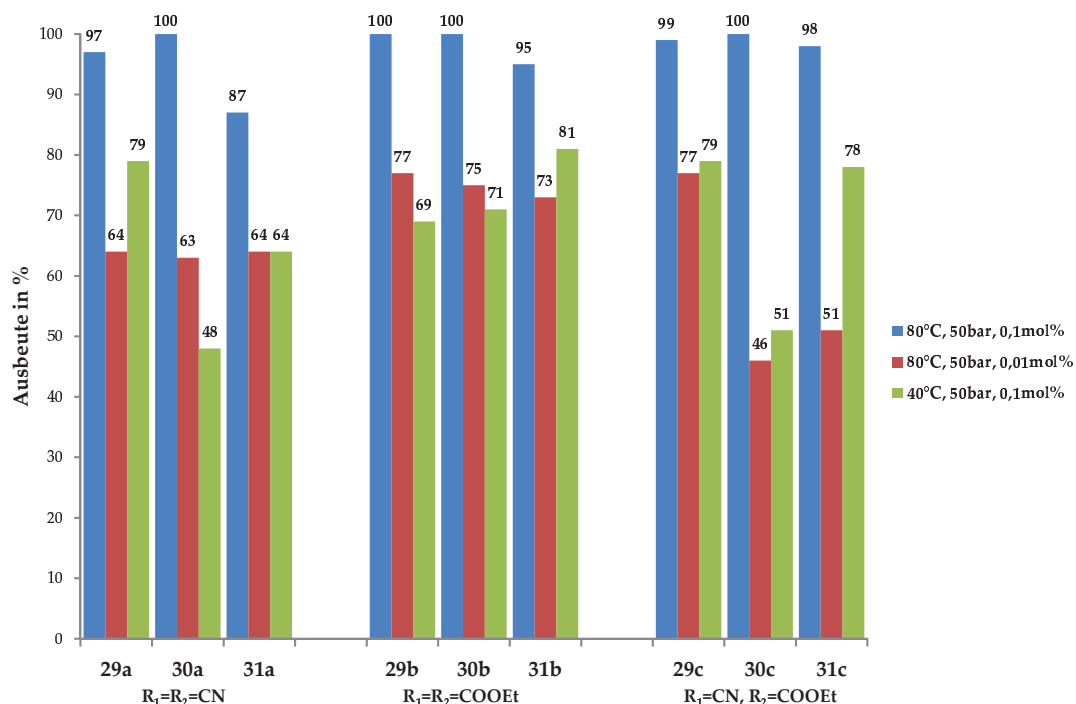


Abbildung 9.89.: Vergleich der Ausbeuten mit den verschiedenen substituierten Zinkkatalysatoren (Für die Reaktionsbedingungen siehe Tabelle 3.20)

Bei 40 °C lieferten die Kombinationen mit Dichlorosubstitution und ein oder zwei Nitrilgruppen am Liganden die schlechtesten Ergebnisse (30a und 30c). Untereinander ähnlich gut schnitten 29a, 31b, 29c und 31c ab.

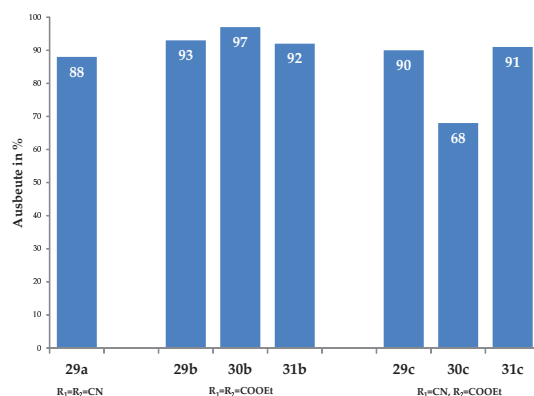


Abbildung 9.90.: Ausbeuten der Niederdruckexperimente bei 2 bar CO₂ bei 40 °C (Für die Reaktionsbedingungen siehe Tabelle 3.20)

Die besten Katalysatoren mit Zink als Zentralatom wurden auch bei einer Reaktionstemperatur von 40 °C bei einem CO₂-Druck von 2 bar getestet (Abbildung 9.90). Alleamt zeigten hohe Umsätze um die 90 % mit Ausnahme der Dichloro-Verbindung mit asymmetrischer Substitution, d.h. einem Cyanid-Substituenten und einer freien Estergruppe am Liganden **30c**.

Insgesamt waren die erzielten Ergebnisse der Katalysatortests für die Zinkverbindungen mit aromatischem Rückgrat sehr nah beieinander angesiedelt. Auch waren die beobachteten Trends nicht ganz so deutlich wie es zum Beispiel bei den μ -oxo-verbrückten Eisenverbindungen (Kapitel 3.8.3) der Fall war. Daher ließen sich nur erschwert wirklich eindeutige Rückschlüsse ziehen.

Als nächste Verbindungsklasse werden im Folgenden die Zinkkomplexe mit den anderen Diamin-Linkern abweichend vom Phenylen-Diamin verglichen. Den Ergebnissen werden jeweils die Ausbeuten aus Versuchen mit den *ortho*-Phenylendiamin-Standardssysteme **29a** und **29b** gegenüber gestellt (siehe Abbildung 9.91 und Tabelle 3.21).

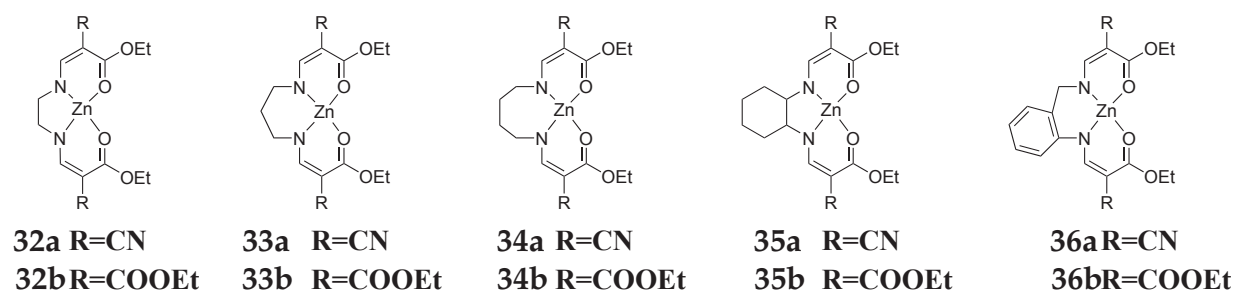


Abbildung 9.91.: Zinkkatalysatoren mit vom Phenylen-Diamin abweichenden Linkern

Bei einer Reaktionstemperatur von 80 °C und den Katalysatorkonzentrationen 0.2 mol% und 0.1 mol% erreichten die meisten untersuchten Verbindungen mit anderen Linkern noch relativ gute Ausbeuten. Die Ergebnisse für 0.1 mol% Konzentration sind in Abbildung 9.92 gezeigt. Bei den Verbindungen mit zwei freien Nitrilgruppen vom Typ **a** erzeugten alle Beispiele beim Einsatz als Katalysator in Kombination mit dem Cokatalysator Bu₄NI Propylencarbonat-Ausbeuten über 90 %. Lediglich die Ergebnisse für die Zinkverbindung **34a** mit Diaminobutan-Linker waren mit etwas über 60 % wesentlich schlechter. Letztere Verbindung wurde keinen weiteren Tests mit ungünstigeren Reaktionsbedingungen unterzogen. Um die anderen, effektiveren Verbindungen vergleichen

Tabelle 3.21.: Ausbeuten der Versuche mit den Zinkverbindungen mit von Phenylen-Diamin abweichenden Linkern

Versuch	Katalysator	80 °C	80 °C	80 °C	40 °C
		0.20 mol%	0.10 mol%	0.01 mol%	0.10 mol%
1	29a	99	97	64	79
2	35a	*	95	11	9
3	36a	99	90	45	64
4	32a	97	96	13	37
5	33a	99	96	25	25
6	34a	98	61	*	*
7	29b	99	100	77	69
8	35b	*	97	5	19
9	36b	99	98	19	6
10	32b	92	77	7	17
11	33b	99	48	*	*
12	34b	80	37	*	*

* nicht getestet, da bereits Versuche bei weniger herausfordernden Reaktionsbedingungen wenig erfolgreich waren.

Reaktionszeit: 20 h, p=50 bar, c(Kat)=c(Bu₄NI), Rohausbeute gemäß Kapitel 3.7.2.1.

zu können, erfolgte die Aufnahme einer Messreihe mit verringerter Reaktionstemperatur (40 °C) und Katalysatorkonzentration (0.01 mol%). Dabei ergaben sich die folgenden Abstufungen:

Beim Vergleich der Zinkverbindungen mit freien Estergruppen im Liganden (Gruppe **b**) waren bereits bei 80 °C und 0.1 mol% deutlich Abstufungen zwischen den Verbindungen zu bemerken. Die mit linearen Alkyl-Linkern (**32b**, **56a** und **57a**) zeigten, je länger die Alkylkette war, schlechtere Ergebnisse. Eine weitere Untersuchung bei ungünstigeren Reaktionsbedingungen wurde nur noch für die Ethylendiamin-Verbindung **32b** durchgeführt. Es ergab sich gemäß den Ausbeuten an cyclischem Carbonat bei den Autoklaventests folgender Trend:

Die Zinkkatalysatoren mit zwei freien Estergruppen und *ortho*-Phenylendiamin-Rückgrat produzierten wesentlich mehr des angestrebten Produkts als die anderen Verbindungen im Test. Die Verbindungen mit Diaminopropan- und Diaminobutan-Linkern

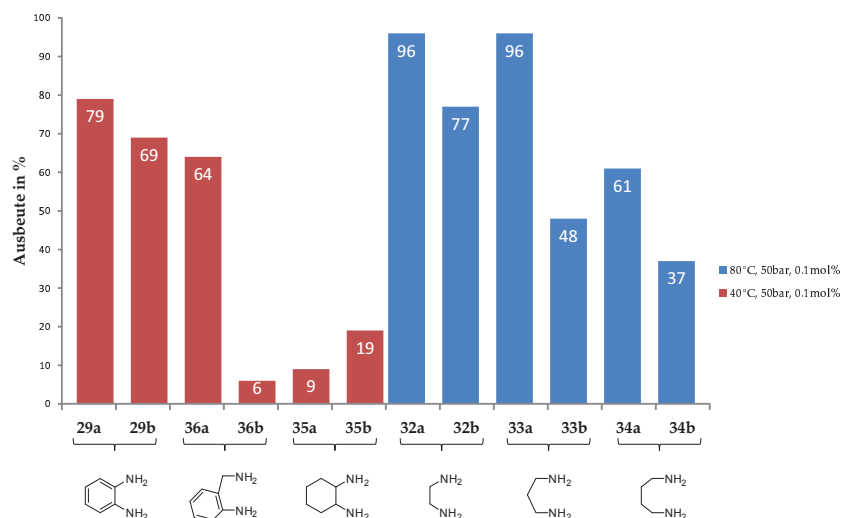
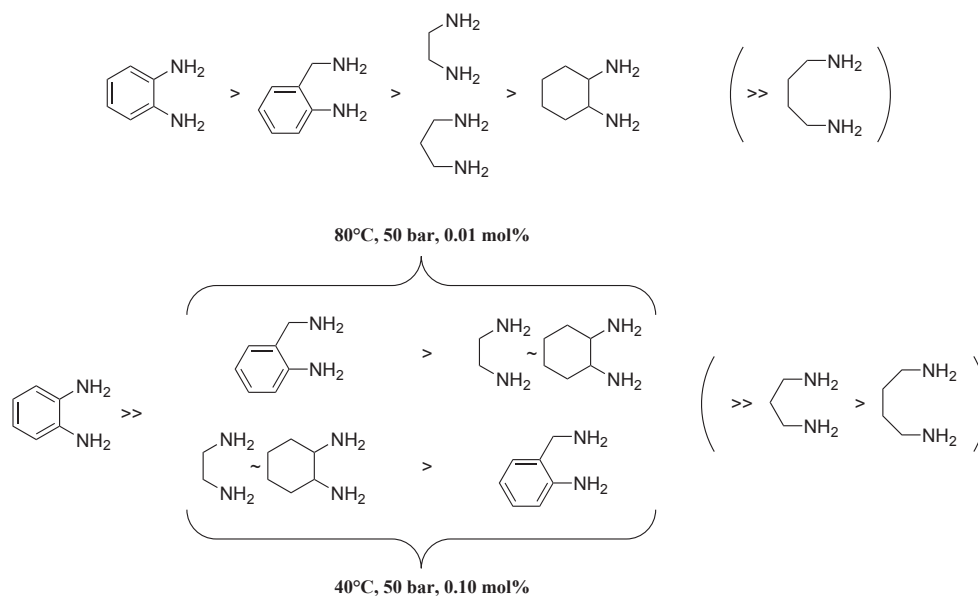


Abbildung 9.92.: Vergleich der Ausbeuten mit Zinkkatalysatoren mit von Phenylen-Diamin abweichenden Linkern (Für die Reaktionsbedingungen siehe Tabelle 3.21)



zeigten die schlechtesten Ergebnisse. Die mit Ethylendiamin- und Diaminocyclohexan-Linker erbrachten jeweils ähnliche Ergebnisse. Im Fall von reduzierter Katalysatorkonzentration waren letztere etwas schlechter als die Katalysatoren mit 2-Aminobenzylamin. Bei 40°C schnitten sie geringfügig besser ab. Ob es sich dabei allerdings um wirklich signifikante Unterschiede handelt, ist zu bezweifeln, da die Werte zu nah beieinander angesiedelt waren.

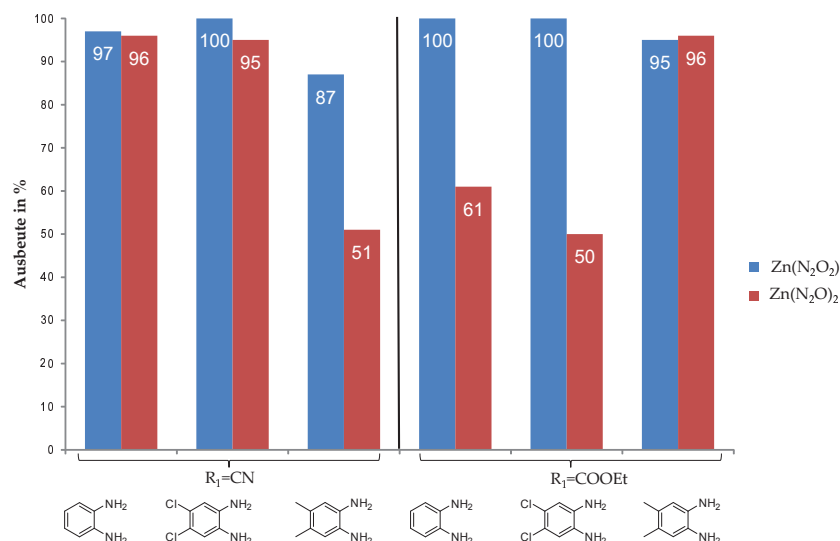
Zusammenfassend ergeben sich folgende Trends: Die Verbindungen mit Phenylendiamin-Rückgrat sind die effektivsten Katalysatoren. Ein signifikanter Unterschied zwischen den Substitutionsmustern ist nicht feststellbar, allerdings ist eine Substitution mit zwei freien Estergruppen vorteilhaft für das Ergebnis. Die Verbindungen mit linearen Alkyl-Linkern sind die am wenigsten effektiven Katalysatoren. Dabei lieferten diejenigen mit zwei Nitrilgruppen am Liganden stets bessere Ergebnisse als die Pendants mit freien Estergruppen. Es herrscht also der entgegengesetzte Trend wie bei den Verbindungen mit Phenylen-Linkern. Der gleiche Trend ergab sich auch für die katalytisch etwas aktiveren Verbindungen **36a** und **36b**. Die Komponente mit Nitrilgruppen ist aktiver als die mit freien Estergruppen. Wie bei den Tests der Eisenkatalysatoren ist also auch hier Elektronenarmut am Metallzentrum, hervorgerufen durch die elektronenziehenderen CN-Substituenten am Liganden, für die Katalyse förderlich. Bei den Zinkkatalysatoren mit 1,2-Diaminocyclohexan-Linker **35a** und **58a** ergab sich erstaunlicherweise ein entgegengesetzter Trend, wobei die verglichenen Ergebnisse in einer ähnlichen Größenordnung liegen.

Tabelle 3.22.: Ausbeuten der Versuche der Zinkverbindungen mit N₂O-Liganden

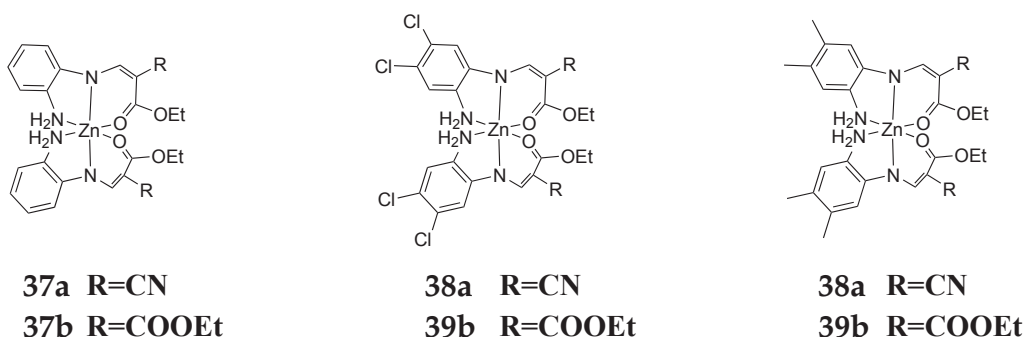
		80 °C, 0.2 mol%	80 °C, 0.1 mol%
1	37a	94	96
2	38a	97	95
3	39a	85	51
4	37b	98	61
5	38b	98	50
6	39b	97	96

Reaktionszeit: 20 h, p=50 bar, c(Kat)=c(Bu₄NI),
Rohausbeute gemäß Kapitel 3.7.2.1

Final werden noch die Ergebnisse der Katalyse-Experimente mit den N₂O-Zinkkomplexen beleuchtet. Sie sind in Tabelle 3.22 zusammengefasst. Um die Ergebnisse vergleichen zu können, werden die für die analogen N₂O₂-Zinkverbindungen gesammelten Daten in Abbildung 9.95 in Relation zu den N₂O-Verbindungen dargestellt. Es zeigt sich, dass die N₂O-Verbindungen gleich gute oder schlechtere Ergebnisse wie die analogen N₂O₂-Verbindungen lieferten. Dabei war der Einfluss der

Abbildung 9.95.: Vergleich der Ausbeuten mit N₂O₂- und N₂O-Zink-Katalysatoren

unterschiedlichen Substitutionsmuster am Phenylendiamin-Linker des Liganden recht deutlich. Während im Fall der Cyanid-substituierten Verbindungen keine oder eine Dichloro-Substitution beste Ergebnisse lieferte, war es bei den Verbindungen mit Estergruppen, auch was die Größenordnung der Ausbeute an cyclischem Carbonat angeht, andersherum. Die Zinkverbindung **39b** mit zwei Methylgruppen als Reste lieferte die besseren Ergebnisse. Die Schlussfolgerung daraus könnte sein, dass die elektronenziehendenen Nitrilgruppen in Kombination mit den elektronenschiebenden Methylgruppen das System so weit zu stabilisieren scheinen, dass die Fähigkeiten des Katalysators eingeschränkt werden. Bei den Verbindungen mit freien Estergruppen waren die elektronenschiebenden Methylgruppen scheinbar von Vorteil.

Abbildung 9.96.: Auswahl an getesteten N₂O-Zink-Katalysatoren

3.9.2. Versuche mit anderen Epoxiden als Substrat

Mit dem als Standard-System ausgewählten Zinkkomplex **29a** wurden auch Versuche mit einer Auswahl aus der Literatur bekannter, kommerziell erhältlicher Epoxide durchgeführt. Beispiele für lineare Epoxide sind neben dem bereits ausführlich getesteten Propylenoxid Epoxyhexan, Allylglycidylether, Styrenoxid, Epoxypropylphenylether und Epichlorhydrin. Zudem wurden noch Epoxymethylpropan und Cyclohexenoxid getestet. Als Cokatalysator kam wieder Bu_4NI zum Einsatz und die Standardparameter für diese Tests waren 20 h, 80 °C, 50 bar und 0.2 mol% der beiden Katalysator-komponenten. Die Ausbeuten der entstehenden cyclischen Carbonate der Testsubstrate sind in Abbildung 9.97 gezeigt. Dabei ergaben sich bei Substraten mit linearen, sterisch nicht besonders anspruchsvollen und flexiblen Resten (Propylenoxid, Epoxyhexan und Allylglycidylether) die höchsten Ausbeuten. Auch Styrenoxid wurde zu über 90% zum cyclischen Carbonat umgesetzt. Erst mit der entscheidenden Zunahme an sterischem und/oder elektronischem Anspruch der Epoxidseitenketten waren niedrigere Ausbeuten zu sehen. Die große Seitenkette in Epoxypropylphenylether sorgte dafür, dass nur 76 % des theoretisch möglichen cyclischen Carbonats entstanden. Bei Epichlorhydrin sind es 46 %.

Im Vergleich zu den in Kapitel 3.8.2 bereits besprochenen Eisen(III)-Katalysatoren waren die Zinkverbindungen effizienter. Letztere vermochten das Epoxid mit zwei Methylgruppen immerhin noch zu 44% umzusetzen. Beim Cyclohexenoxid gelang es, noch 35% des cyclischen Carbonats neben 18% des Polycarbonats zu erhalten. Letztere Beobachtung führte zu den Polymerisationsversuchen in Kapitel 3.9.3. Insgesamt scheinen die Zinkkatalysatoren wesentlich weniger empfindlich für die sterischen Effekte in den nicht-linearen Epoxiden zu sein als die Eisenkomplexe (Kapitel 3.8.2). Im Fall der Zinkverbindungen ist nicht das Ablösen einer Stickstoffbase vom Metallzentrum Voraussetzung, damit eine Wechselwirkung mit dem Epoxid zustande kommen kann. Des Weiteren ist durch den separaten Cokatalysator Bu_4NI ein beweglicheres Iodatomb als Nukleophil vorhanden.

3.9.3. Versuche mit Cyclohexenoxid als Substrat

Da sich bei den Katalyseversuchen des Standard-Zinksystems **29a** mit verschiedenen Epoxiden zeigte, dass bei Cyclohexenoxid nicht nur cyclisches Carbonat, sondern auch

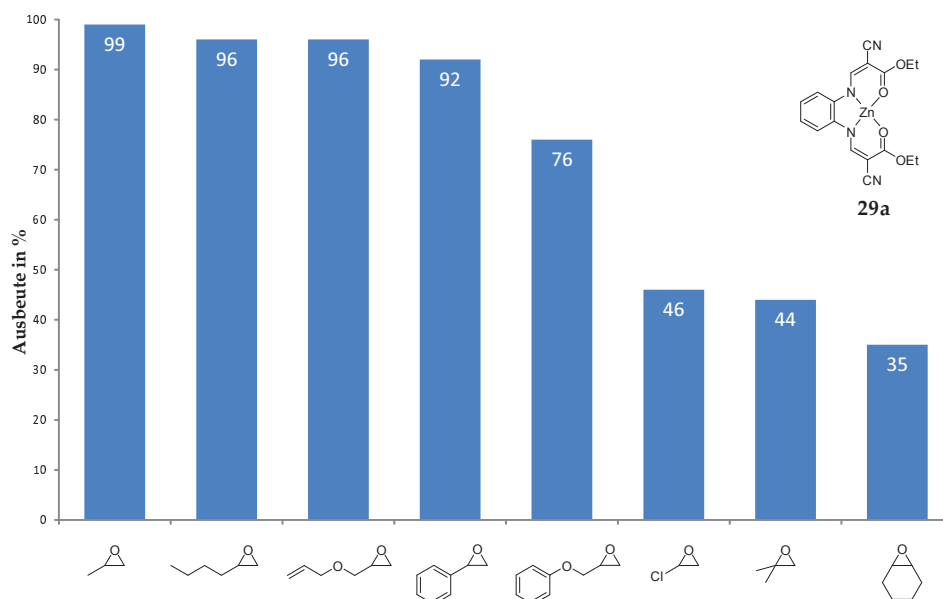


Abbildung 9.97.: Vergleich der Ausbeuten mit Katalysator **29a** und verschiedenen Epoxiden (Reaktionsbedingungen: $t=20$ h, $p=50$ bar, $T=80$ °C, $c(\text{Kat})=c(\text{Cokat})=0.2$ mol%, $\text{Cokat}=\text{Bu}_4\text{NI}$, Ausbeute mit Internem Standard bestimmt gemäß Kapitel 3.7.2.1; im Rohprodukt aus Cyclohexenoxid waren zusätzlich 18 % Polycyclohexencarbonat enthalten

Polycarbonat (Anteil der Carbonatverknüpfungen 100%) entstand, wurden in diese Richtung weitere Untersuchungen vorgenommen. Durch den Einsatz verschiedener Cokatalysatoren wurde eine Verringerung des Anteils an cyclischem Carbonat und eine Erhöhung des Polycarbonatanteils angestrebt (Ergebnisse sind in Tabelle 3.23 zusammengefasst).

Selbst ohne die Zugabe eines Cokatalysators waren 11% des Polycarbonats im Rohprodukt enthalten. Wie aus der Literatur und den vorangegangenen Ergebnissen aus Versuchen mit Propylenoxid zu erwarten war, ergab die Verwendung von Bu_4NI und Bu_4NBr mit nukleophileren Halogenidionen hohe Anteile an cyclischem Carbonat und geringe Polycarbonat-Ausbeuten.^[71] Das Isolieren der Polycarbonate konnte aufgrund der geringen Menge nicht erreicht werden. Aus diesem Grund erfolgte die Abschätzung der Ausbeute mittels $^1\text{H-NMR}$ (siehe Kapitel 3.7.2.1).

Wurde das Halogenid im Cokatalysator gegen ein Chloridion ausgetauscht, wie im Fall von Bu_4NCl oder PPNCl , gingen die Anteile von cyclischem Carbonat zurück und es

entstanden fast ausschließlich Polycarbonate, die dann auch durch Fällung isoliert werden konnten. Mit dem Cokatalysator PPnCl war der Anteil an langen Ketten besonders hoch, da sich hier zwischen dem Anteil im Rohpolymer und der Ausbeute an isoliertem Polycarbonat kaum ein Unterschied ergab. Die Glasübergangstemperatur und die M_n waren bei ähnlichem PDI etwas höher, wenn PPnCl verwendet wurde. Eine mögliche Erklärung dafür lieferten Darenbourg *et al.* damit, dass es sich im Gegensatz zu Bu_4NCl bei PPnCl um eine wenig hygroskopische Substanz handle, bei der es wesentlich einfacher ist unter wasserfreien Bedingungen zu arbeiten.^[72] Mit dem hygroskopischen Bu_4NCl dagegen können selbst bei Lagerung und Handhabung unter Schutzgas eher Spuren von Wasser in die Reaktionsmischung eingebracht werden. Diese und das in der Konsequenz entstehende Cyclohexandiol sind potentielle Kettenüberträger bei der Copolymerisation, was Katalysator und Güte der Polymerkette negativ beeinflussen kann.

Tabelle 3.23.: Vergleich der isolierten und Rohausbeuten bei den Copolymerisationsversuchen mit **29a**



Versuch	Cokat.	Abschätzung mit 1H -NMR		Ausgefälltes Polymer			
		CHC	PCHC	PCHC	Tg	Mn	PDI
1	-	0%	11%	-	-	-	-
2	Bu_4NI	30%	15%	-	-	-	-
3	Bu_4NBr	24%	3%	-	-	-	-
4	Bu_4NCl	0%	33%	19%	84.0	3600	1.27
5	PPnCl	0%	58%	57%	89.4	7200	1.26

Reaktionsbedingungen: $t=20$ h, $p=50$ bar, $T=80$ °C, $c(Kat)=c(Cokat)=0.2$ mol%, Cokat= Bu_4NI , Ausbeute gemäß Kapitel 3.7.2.1

3.10. Testung der Aluminiumkatalysatoren

Als dritte Klasse von Metallkatalysatoren wurden im Rahmen dieser Arbeit die N_2O_2 -Aluminium-Verbindungen genutzt. Die Untersuchungen gestalteten sich mit einer großen Anzahl von Variablen. Zum einen kamen diverse unterschiedliche Liganden mit verschiedenen Diamin-Linkern und elektronenziehenden Substituenten zum Einsatz. Außerdem wurden zwei unterschiedliche Aluminiumvorstufen eingesetzt (Diethylaluminiumchlorid und Triethylaluminium), was zu zwei Resten am Aluminium mit unterschiedlichen Fähigkeiten als Abgangsgruppe führte. Weiterhin wurden die beiden Cokatalysatoren Bu_4NBr und $PPNCl$ verglichen.

3.10.1. Umsetzung von Propylenoxid mit Aluminium-Katalysatoren

Die Aluminiumverbindungen fanden Verwendung als Katalysatoren bei der Umsetzung der beiden Standardtestsubstraten, (Propylenoxid und Cyclohexenoxid). Beim ausgewählten Standard-Aluminiumsystem **40b** ergab sich mit Propylenoxid unter Einwirkung eines quartären Ammoniumsalzes als Cokatalysators lediglich das cyclische Carbonat als Produkt.^[254] Das Entstehen von Polycarbonaten konnte nicht beobachtet werden. Im nächsten Schritt erfolgte der Vergleich der Tetrabutylammonium-Verbindungen mit Chlorid-, Bromid- und Iodid-Anion als Cokatalysator (Tabelle 3.24). Dabei zeigte sich, dass Iodid und Bromid wie bereits bei den Zink- und Eisenkatalysatoren für die Synthese von cyclischen Carbonaten die geeignetsten Nukleophile sind (siehe Kapitel 3.8 und Kapitel 3.9). Mit 94 % Propylencarbonat als Produkt wurden die höchsten Ausbeuten mit dem Cokatalysator Bu_4NBr erzielt. Insgesamt ließ sich aber feststellen, dass die Aluminiumkomplexe weniger für die Synthese von Propylencarbonat geeignet sind als ihre Zink- und Eisen-Pendants. Erstens erschwert die Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit deren Handhabung und zweitens waren die Ausbeuten trotz der energieaufwändigeren Reaktionsbedingungen schlechter als bei den Eisen- und Zinkkatalysatoren. Eine Weiterführung der Arbeiten mit Aluminiumkatalysatoren für die Propylenoxid-Umsetzung erschien aus diesem Grund wenig erfolgversprechend.

Tabelle 3.24.: Ausbeuten der Versuche mit **40b** und Propylenoxid als Substrat


Katalysator	Cocatalysator	Ausbeute	TON
	Bu ₄ NI	91	455
	Bu ₄ NBr	94	468
	Bu ₄ NCl	85	425

Reaktionsbedingungen: $t=20$ h, $T=80$ °C, $p=50$ bar, $c(\text{Kat. } \mathbf{40b})=c(\text{Cokat}=\text{Bu}_4\text{NI})=0.2$ mol%, Ausbeute bestimmt gemäß Kapitel 3.7.2.1, TON = mol Produkt/mol Katalysator

3.10.2. Umsetzung von Cyclohexenoxid mit Al-Katalysatoren mit Phenylen-Rückgrat

Der Fokus bei den Versuchen mit Aluminiumkatalysatoren richtete sich auf die Umsetzung mit dem Testsubstrat Cyclohexenoxid. Dabei wurde festgestellt, dass sie je nach Auswahl der Variablen Ligand, Abgangsgruppe und Cocatalysator hochgradig aktive Katalysatoren für die Umsetzung zu Polycarbonaten waren. Alle entstandenen Copolymere wiesen dabei einen Carbonatanteil (% CO₃) von 100% auf. Es wurden bei Verwendung der N₂O₂-Aluminiumkatalysatoren also keine Etherverknüpfungen hergestellt und es entstanden rein alternierende Polycarbonate. Stichprobenartige Untersuchungen mittels ¹³C{¹H}-NMR-Spektroskopie zeigten auch, dass es sich um ataktische Polycarbonate handelte.

Zur Bestimmung der besten Reaktionsparameter erfolgte die Durchführung einer Reihe von Tests mit dem Katalysator **40b**.^[254] Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.25 zu sehen. Ein wesentliches Resultat ist, dass ohne die Zugabe eines Cocatalysators keine Umsetzung von Cyclohexenoxid zu den gewünschten Produkten stattfand. Der Vergleich der Katalysatoren zeigte, dass die ionischen (PPNCl, Bu₄NX) den neutralen (DMAP) überlegen waren. Die besten Ergebnisse wurden mit Bu₄NBr und PPNCl erzielt. Eine erhöhte Reaktionstemperatur (Test 6), eine verminderte Katalysatorkonzentration (Test 7) und Reaktionszeit (Test 8) führten zum Rückgang der Ausbeuten. Ebenso waren die Zugabe des Lösungsmittels Dichlormethan (Test 9) und das Arbeiten bei geringem CO₂-Druck

3.10. TESTUNG DER ALUMINIUMKATALYSATOREN

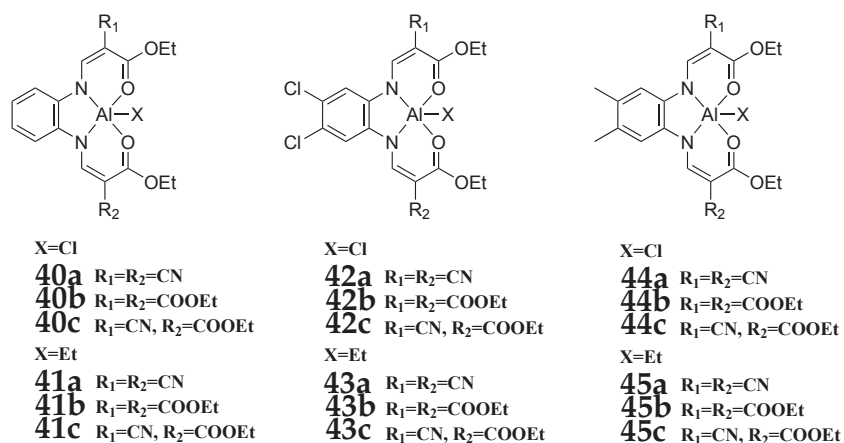
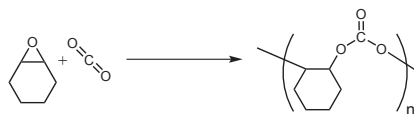


Abbildung 10.98.: Übersicht der Aluminiumkatalysatoren in Kapitel 3.10.2

nachteilig. Bemerkenswert ist aber, dass selbst bei nur 2 bar eine Ausbeute von 29 % erzielt werden konnte.

Als optimale Reaktionsbedingungen für die Copolymerisation mit den Aluminiumkatalysatoren wurde die Kombination $T=80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t=20\text{ h}$, $p=50\text{ bar}$, Cokatalysatoren Bu_4NBr und PPNCl und Katalysatorkonzentration 0.2 mol% bestimmt. Die gesamten Ergebnisse zu den Katalysatoren mit Phenylen-Rückgrat unter diesen Bedingungen sind in Tabelle 3.26 gezeigt. Zur Sicherung der Reproduzierbarkeit erfolgte die Durchführung der Experimente jeweils zweimal. Hauptkriterium war, dass dabei zweimal eine ähnliche Roh- und isolierte Ausbeute festgestellt werden konnte. Die Übereinstimmung in Kettenlänge, Polydispersität und Glasübergangstemperatur ergab sich als Folge davon in den meisten Fällen. In diesem Kapitel liegt der Schwerpunkt auf der Synthese mittels Katalysatoren, die über einen Phenylen-Linker verfügen (siehe Abbildung 10.98). Für eine systematische Wiedergabe der Ergebnisse wird zunächst die mittels $^1\text{H-NMR}$ abgeschätzte Rohausbeute verglichen.

Tabelle 3.25.: Ausbeuten der Versuche mit **40b** und Cyclohexenoxid als Substrat


Test	Co-katalysator	c(cat.) (mol%)	p (bar)	t (h)	Ausbeute	TON	M_n (g mol ⁻¹)	PDI	T_g (°C) ^a
1	Bu ₄ NI	0.2	50	20	91 %	455	13 600	1.49	114.5
2	Bu ₄ NBr	0.2	50	20	97 %	487	14 500	1.47	114.1
3	Bu ₄ NCl	0.2	50	20	93 %	466	14 400	1.48	111.4
4	PPNCl	0.2	50	20	96 %	480	12 800	1.63	100.0
5	DMAP	0.2	50	20	77 %	384	11 100	1.53	103.9
6	Bu ₄ NBr ^b	0.2	50	20	76 %	379	7 000	1.65	93.0
7	Bu ₄ NBr	0.1	50	20	66 %	660	15 000	1.28	106.3
8	Bu ₄ NBr	0.2	50	10	46 %	230	7 600	1.23	101.1
9	Bu ₄ NBr ^c	0.2	50	20	32 %	158	4 200	1.49	93.0
10	Bu ₄ NBr	1.0	2	48	29 %	29	3 100	1.37	93.8

Reaktionsbedingungen: 80 °C, c(Kat.)=c(Cokat.), % CO₃=100 %, Ausbeute gemäß Kapitel 3.7.2.1

^a Für einen Vergleich der T_g siehe Tabelle 2.2 in Kapitel 2.1.2.3

^b Reaktion wurde bei 100 °C ausgeführt

^c Die Reaktion wurde unter Zugabe des Lösungsmittels Dichlormethan durchgeführt (CHO:DCM=1:1)

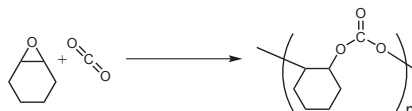
In Abbildung 10.99 sind die Polycarbonat-Rohausbeuten für die verschiedenen Katalysatoren aufgetragen. Dabei sind die Moleküle nach der Auswahl ihrer elektronenziehenden Substituenten in der Peripherie des Liganden (R_1 =CN-, COOEt- oder beide) sortiert.

Beim Blick auf die Ergebnisse zeigte sich, dass der Vergleich der beiden Cokatalysatoren wenig Unterschiede zu Tage brachte. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird in der Folge ausschließlich auf die Reaktionen mit PPNCl eingegangen.

Der Vergleich der Ethyl- und Chlorid-Abgangsgruppe zeigte einen klaren Trend. Im Falle von zwei Cyanidgruppen am Ligandengerüst lieferten jeweils die Verbindungen mit Ethylgruppe die höheren Ausbeuten. Gleiches gilt bei den gemischt substituierten Liganden mit freier Ester- und Cyanidgruppe. Sind allerdings nur freie Estergruppen am Ligand gebunden, so kehrt sich das Verhältnis um und die Chlorid-Abgangsgruppe ist besser für die Polycarbonatbildung geeignet.

3.10. TESTUNG DER ALUMINIUMKATALYSATOREN

Tabelle 3.26.: Ausbeuten der Versuche mit den Aluminiumkatalysatoren mit Phenylen-Diamin-Linker und Cyclohexenoxid als Substrat



Kat.	Cokat.	roh % CHC	roh % PCHC	isoliert % PCHC	M_n (g mol ⁻¹)	PDI	T_g (°C)
40a	Bu ₄ NBr	1	64	60	9400	1.34	97.3
40a	PPNCl	0	68	65	10900	1.31	98.3
41a	Bu ₄ NBr	1	69	63	9600	1.45	101.1
41a	PPNCl	0	71	63	9200	1.32	101.8
40b	Bu ₄ NBr	3	87	85	9600	1.66	98.3
40b	PPNCl	0	97	98	15100	1.45	105.2
41b	Bu ₄ NBr	6	70	65	9400	1.33	100.2
41b	PPNCl	8	86	83	6500	1.64	94.1
40c	Bu ₄ NBr	1	78	75	11500	1.22	95.3
40c	PPNCl	0	83	78	9600	1.45	103.4
41c	Bu ₄ NBr	2	82	80	10700	1.35	97.0
41c	PPNCl	0	91	88	11700	1.66	94.8
42a	Bu ₄ NBr	1	52	42	6500	1.27	106.2
42a	PPNCl	0	40	29	5700	1.28	108.2
43a	Bu ₄ NBr	0	78	72	11900	1.54	105.7
43a	PPNCl	0	75	73	12900	1.25	104.9
42b	Bu ₄ NBr	1	82	77	13300	1.16	100.1
42b	PPNCl	1	88	84	11600	1.39	100.6
43b	Bu ₄ NBr	3	66	63	8500	1.56	95.2
43b	PPNCl	3	54	71	6300	1.44	87.7
42c	Bu ₄ NBr	1	57	54	9100	1.35	100.6
42c	PPNCl	5	43	34	5300	1.41	100.1
43c	Bu ₄ NBr	2	62	56	9600	1.35	103.1
43c	PPNCl	1	58	50	7100	1.39	105.1
44a	Bu ₄ NBr	2	67	52	8300	1.49	101.4
44a	PPNCl	3	56	46	6200	1.46	91.0
45a	Bu ₄ NBr	2	60	54	9700	1.36	102.5
45a	PPNCl	3	68	60	6300	1.65	89.7
44b	Bu ₄ NBr	3	87	89	8700	1.54	89.5
44b	PPNCl	4	97	96	7600	1.6	88.0
45b	Bu ₄ NBr	7	77	64	7200	1.5	102.8
45b	PPNCl	2	84	79	11100	1.48	107.1
44c	Bu ₄ NBr	2	73	66	9200	1.29	99.5
44c	PPNCl	2	84	76	9900	1.49	104.0
45c	Bu ₄ NBr	2	97	91	13300	1.5	105.1
45c	PPNCl	2	91	88	11200	1.74	99.0

Reaktionsbedingungen: 80 °C, 50 bar, c(Kat.)=c(Cokat.)=0.2 mol%, 20 h, % CO₃=100 %, Ausbeute gemäß Kapitel 3.7.2.1

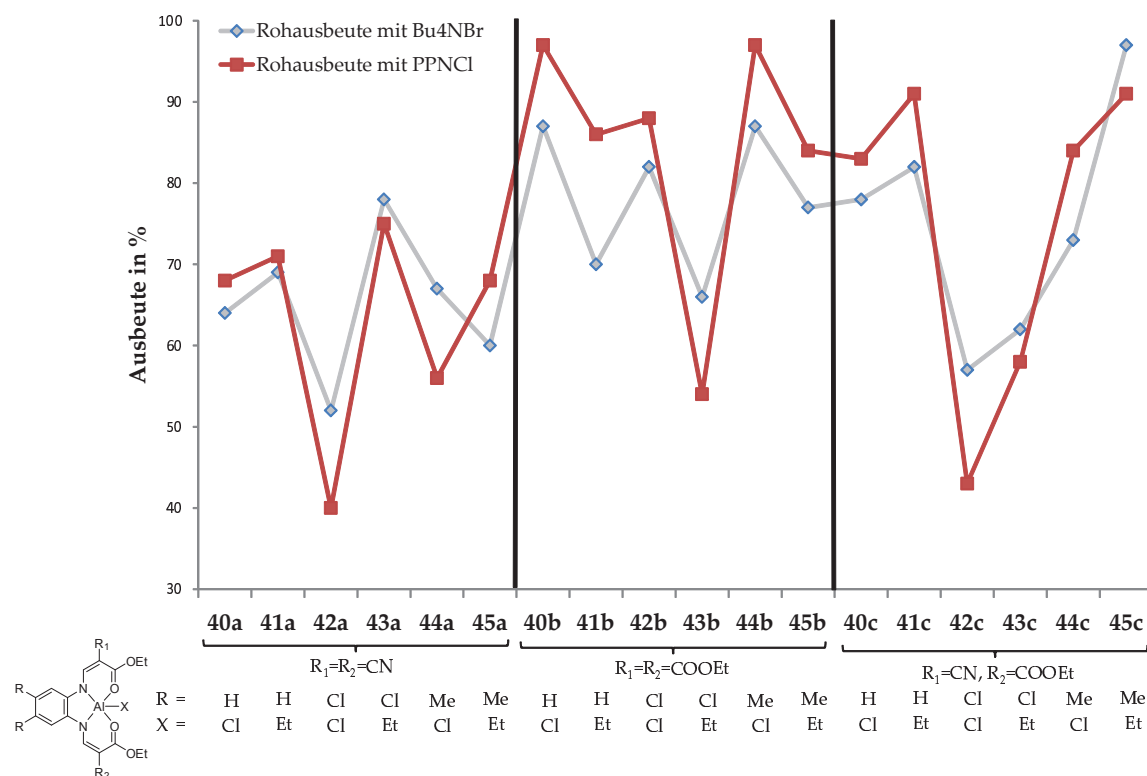


Abbildung 10.99.: Rohausbeuten an Polycyclohexencarbonat für die beiden Cokatalysatoren im Vergleich (für die Reaktionsbedingungen siehe Tabelle 3.26)

Der Vergleich der unterschiedlichen Diamin-Linker zeigte, dass die tendenziell schlechteren Ergebnisse mit dichlorosubstituierten Liganden erreicht wurden. Dies zeichnete sich im Fall der gemischt substituierten Liganden (-CN und -COOEt) und den doppelt ester-substituierten Liganden (zweimal -COOEt) klar ab. Bei den Komplexen mit zwei Cyanidgruppen lieferte die Dichlorokomponente mit Cl-Abgangsgruppe das schlechteste, die mit Et-Gruppe das beste Ergebnis.

Die höchsten Rohausbeuten an Polycarbonat ergab die Aluminiumverbindung **40b** mit zwei freien Estergruppen, Chlorid als Abgangsgruppe und *ortho*-Phenylendiamin-Linker. Auch die Verbindung mit der zweithöchsten Ausbeute besitzt zwei Estergruppen. Die Dimethylvariante des Katalysators **44b** liefert die zweithöchste Rohausbeute an Polycyclohexencarbonat.

Zusammenfassend ergaben sich, wenn man von einer ähnlichen Löslichkeit der Aluminiumverbindungen ausgeht, die vor- und nachteiligen Effekte der getesteten Varianten folgendermaßen: Elektronenziehende Gruppen am Liganden bewirkten, dass Elektronendichte vom Aluminiumzentrum abgezogen wurde, wodurch sich dessen Lewis-Acidität erhöht. Für die Bildung des angestrebten Produkts schien dieser Effekt nachteilig zu sein. Schließlich war zu beobachten, dass die elektronenziehenden Dichlor-Substituenten und Cyanidgruppen das Ergebnis der Tests eher verschlechtern. Die besten Ergebnisse wurden mit den schwächer elektronenziehenden COOEt-Gruppen am Liganden und ohne elektronegative Substituenten am Diamin-Linker erzielt. Die Unterschiede bei den Abgangsgruppen lassen sich ebenfalls mit der Elektronendichte am Aluminiumzentrum korrelieren. Bei niedrigerer Elektronendichte konnte mit der Ethylgruppe das bessere Ergebnis erzielt werden, bei höherer mit Chlorid.

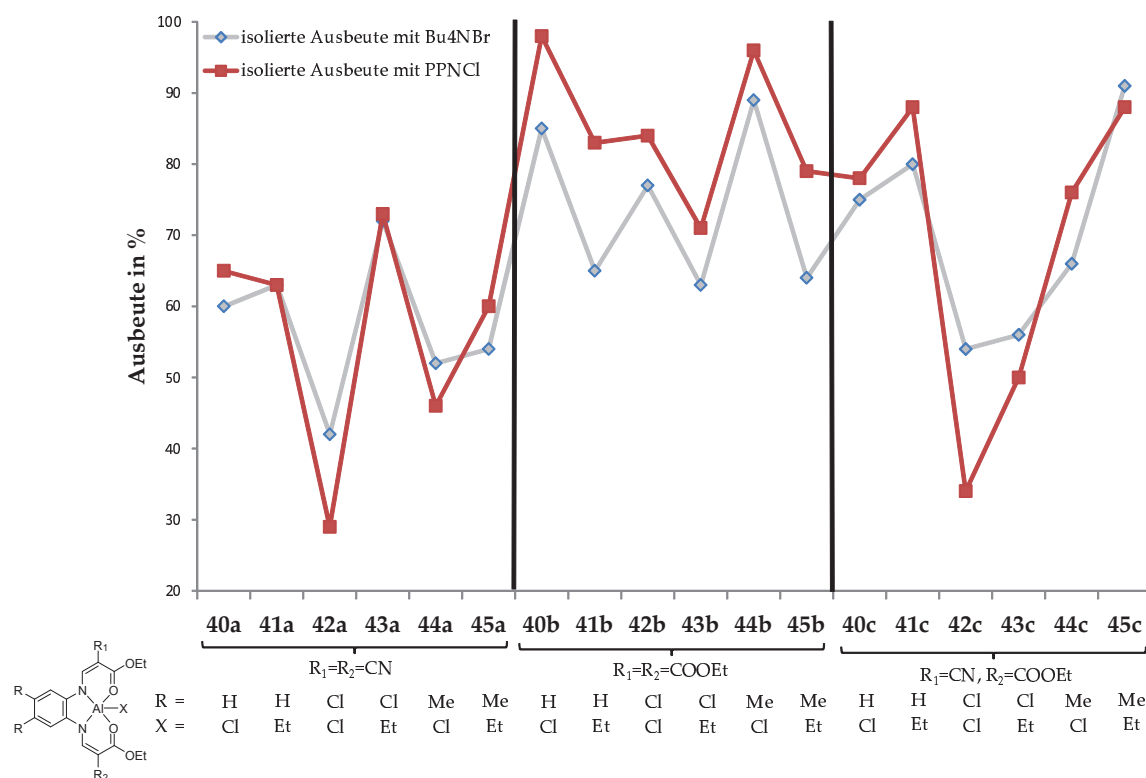


Abbildung 10.100.: Isolierte Ausbeuten an Polycyclohexencarbonat für die beiden Cokatalysatoren im Vergleich (für die Reaktionsbedingungen siehe Tabelle 3.26)

Bei den isolierten Polymeren waren Trends einhergehend mit den Rohpolymerausbeuten zu beobachten (siehe Abbildung 10.100). In Abbildung 10.101 sind die M_n und die

PDI-Werte für die diversen isolierten Polymere vergleichend aufgetragen. Es zeigt sich, dass mit dem Cokatalysator Bu_4NBr tendenziell etwas höhere Kettenlängen erreicht werden konnten. Das ist verwunderlich, wenn man bedenkt, dass es sich bei Bu_4NBr um die hygroskopischere Substanz im Vergleich zu PPNCl handelt, und dass das Einschleppen von Wasserspuren für gewöhnlich zu Kettentransfer-Reaktionen und der Verkürzung der Kettenlänge führt, wobei der Effekt weit weniger drastisch ist im Vergleich zu Bu_4NCl . Die Polydispersitäten schwanken alle um den Wert 1.5. Es zeigten sich hier keine klaren Vor- oder Nachteile des einen oder des anderen Cokatalysators.

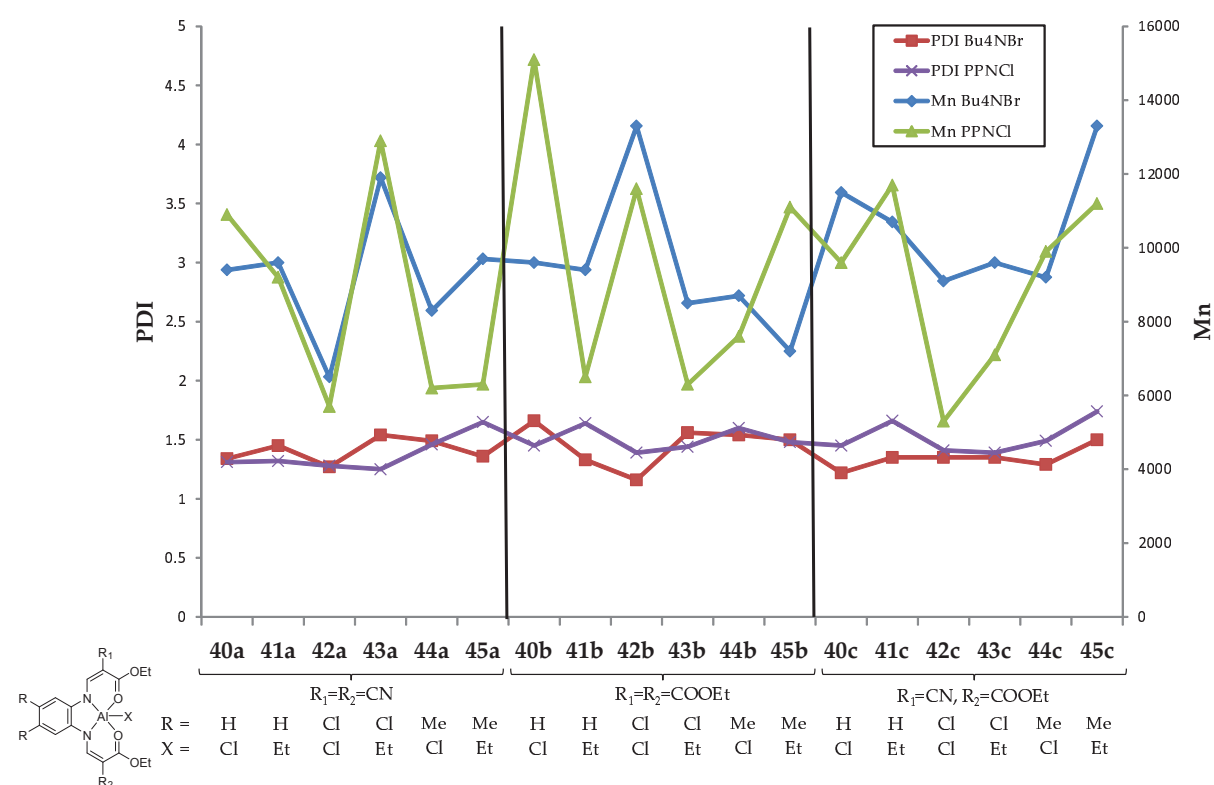


Abbildung 10.101.: Vergleich der M_n und PDIs für die Polycarbonate aus Reaktionen unter Einwirkung der Katalysatoren mit Phenylen-Diamin-Linker

Die Glasübergangstemperaturen T_g der hergestellten Polycarbonate lagen zwischen 70 und 110 °C. Dabei lässt sich in Abbildung 10.102 der Trend erkennen, dass auch wesentliche Unterschiede zwischen den Cokatalysatoren auszumachen waren. Die Reproduzierbarkeit betreffend ist festzuhalten, dass diese auch in engem Zusammenhang mit der Güte des Katalysators stand. Es gelang aber stets, die Ausbeuten zu wiederholen. Da das Fällen der Polymere eine weitere Variable ins Spiel brachte, war die Reproduktion der M_n -, PDI- und T_g -Werte wesentlich schwerer zu erreichen.

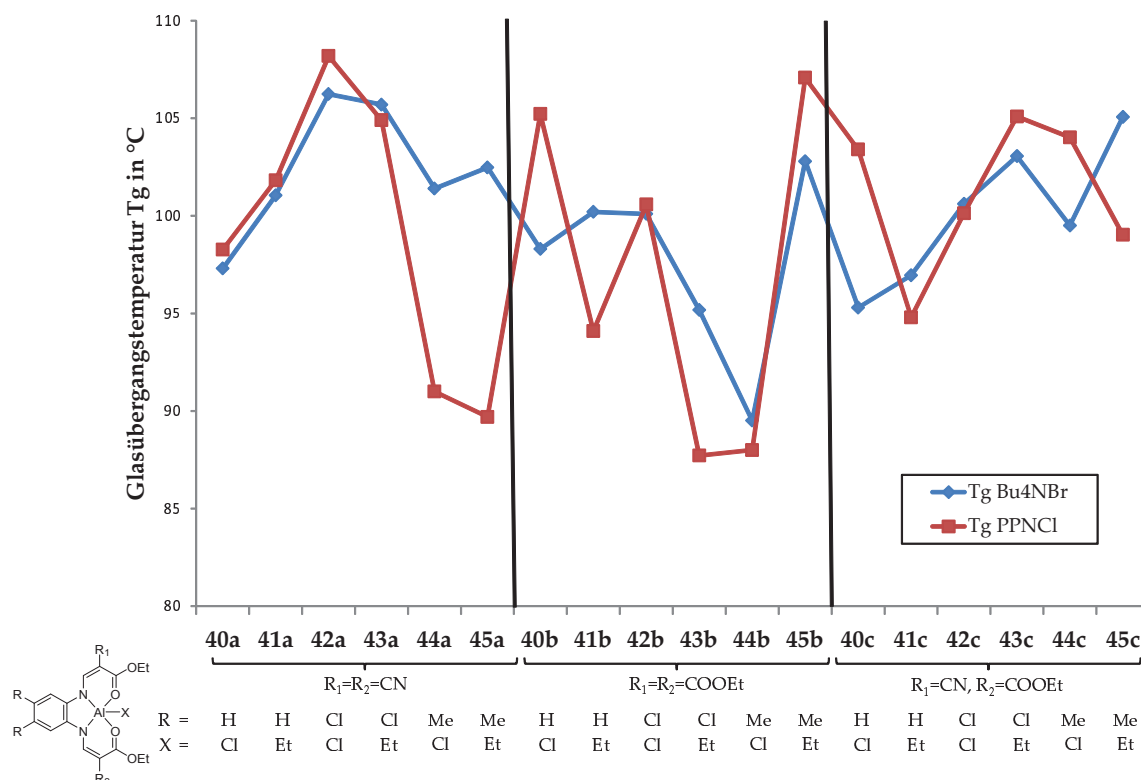


Abbildung 10.102.: Vergleich der T_g für die Polycarbonate aus Reaktionen unter Einwirkung der Katalysatoren mit Phenylen-Diamin-Linker

3.10.3. Umsetzung von Cyclohexenoxid mit den anderen Al-Katalysatoren

Auch die anderen drei erfolgreich eingesetzten Aluminium-Ligand-Kombinationen wurden Katalysatortests unter den gewählten Standardreaktionsbedingungen unterzogen (siehe Abbildung 10.103). Ihre Ergebnisse blieben deutlich hinter denen der Aluminiumverbindungen mit Phenyldiamin-Linker zurück (Tabelle 3.27). Nur aus den Reaktionsmischungen der Katalysatoren mit Cyclohexan-Rückgrat konnten Polycarbonate isoliert werden. Die anderen lieferten, wenn überhaupt, Gemische von Polycarbonaten und cyclischen Carbonaten, wobei letzterer Anteil meist der größere war.

Mit den Ethylendiamin-Liganden vermochten die Aluminiumkomplexe nur Spuren der Polycarbonate und cyclischen Carbonate in Ausbeuten unter 50 % herzustellen. Das System 47a mit freien Estergruppen lieferte mit PPnCl als Cokatalysator immerhin eine Rohausbeute von 22 % nicht isolierbarem Polycyclohexencarbonat und 44 %

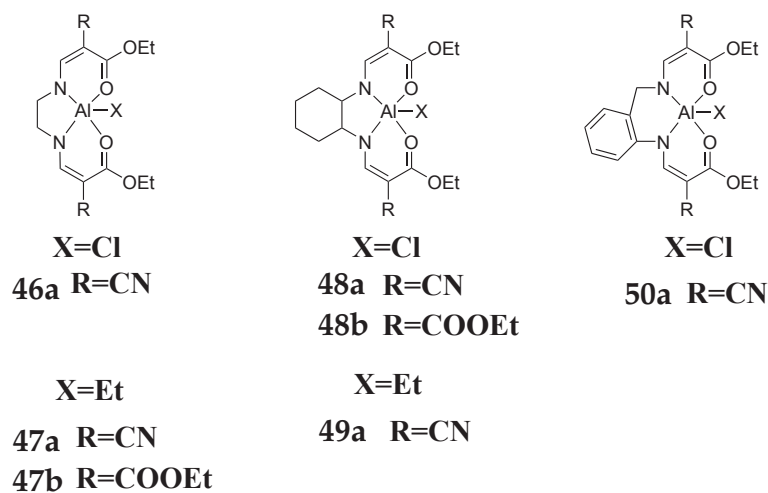
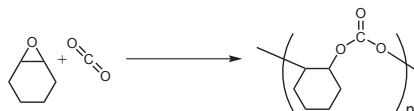


Abbildung 10.103.: Übersicht der Aluminiumkatalysatoren in Kapitel 3.10.3

Cyclohexencarbonat. Ebenso erbrachte der Einsatz des Aluminiumkomplexes **50a** mit Benzyl-diamin-Linker nur 12 % cyclisches Carbonat und 17 % Polycyclohexencarbonat. Bei der einzigen Komplexstruktur, die überhaupt isolierbare Polycarbonate herzustellen vermochte, mit Cyclohexandiamin-Linker, wurden die jeweils besseren Ergebnisse mit zwei freien Estergruppen am Liganden (**48b**) erzielt. Es konnten langkettige Copolymere mit einer Ausbeute von bis zu 46 % gewonnen werden.

Tabelle 3.27.: Ausbeuten der Versuche mit den Aluminiumverbindungen und Cyclohexenoxid als Substrat



Kat.	Cokat.	roh % CHC	% PCHC	isoliert % PCHC	M_n (g mol ⁻¹)	PDI	T_g (°C)
46a	Bu ₄ NBr	11	2				
46a	PPNCl	18	3				
47a	Bu ₄ NBr	12	1				
47a	PPNCl	22	1				
47b	Bu ₄ NBr	42					
47b	PPNCl	44	22				
48a	Bu ₄ NBr	14	6				
48a	PPNCl	14	6				
49a	Bu ₄ NBr	6	38	28	6300	1.32	102.4
49a	PPNCl	32	10				
48b	Bu ₄ NBr	18	58	45	6104	1.39	95.5
48b	PPNCl	24	62	46	4500	1.36	82.2
50a	Bu ₄ NBr	12	17				
50a	PPNCl	21	1				

Reaktionsbedingungen: 80 °C, 50 bar, c(Kat.)=c(Cokat.)=0.2 mol%, 20 h, % CO₃=100 %, Ausbeute gemäß Kapitel 3.7.2.1

3.10.4. Postulate zum Mechanismus

Da das Entstehen von Polycarbonaten das Aufnehmen einer Messreihe im *in situ* Autoklav erheblich verkomplizierte, wurden für die Aluminiumverbindungen keine kinetischen Messungen durchgeführt. Trotzdem soll auf mögliche mechanistische Effekte eingegangen werden, die auf den Beobachtungen bei den Katalyseversuchen und Erkenntnissen aus der Literatur fußen. Wichtig erscheinen die DFT-Untersuchungen der Gruppe um Rieger.^[75] Sie stellten für Aluminium(salen)-Verbindungen fest, dass mit Propylenoxid nur cyclische Carbonate gebildet werden konnten. Dies setzten sie in Beziehung mit der Koordinationsgeometrie am Aluminiumzentrum. Von einem 6-fach koordinierten Zentrum geht die gebildete Carbonatspezies laut DFT-Rechnungen leichter ab. Also ist die Bildung eines cyclischen Carbonats bevorzugt. Diesen Ergebnissen entsprechend könnte im Fall der hier untersuchten und als aktiv gefundenen Aluminiumkatalysatoren ebenso eine 6-fache Koordination vorliegt, da sich beim Einsatz von Propylenoxid nur cyclische Carbonate bildeten. Beim Einsatz von Cyclohexenoxid spielen

aber andere Effekte eine Rolle, da dort die Bildung polymerer Produkte bevorzugt ist (siehe Kapitel 2.1.3).

Aus den Katalyseexperimenten zur Polycarbonatherstellung ergab sich die Feststellung, dass im Fall eines elektronenärmeren Aluminiumzentrums die Verbindungen mit Ethylgruppe die besseren Ergebnisse lieferten und im Fall eines elektronenreicheren Aluminiumzentrums die Verbindungen mit Cl-Rest. Die Fähigkeit, als Abgangsgruppe für die Anlagerung eines Substratmoleküls die Koordinationstelle zu räumen, scheint also vom Ligandgerüst und dessen elektronischen Eigenschaften abzuhängen. Ebenso scheint den beiden Fällen ein unterschiedlicher Mechanismus zugrunde zu liegen.

Für den Mechanismus der Bildung von cyclischen Carbonaten und aliphatischen Polycarbonaten mit Aluminiumkatalysatoren gibt es verschiedene Postulate (siehe auch Kapitel 2.1.3). Dabei wurde beispielsweise für bimetallische Komplexe ein Mechanismus vorgeschlagen, bei dem am einen Zentrum das Epoxid und am anderen CO_2 aktiviert wird, welche dann über einen intramolekularen Übergang zusammengeführt werden. Für Verbindungen, bei denen als fünfter Ligand neben einem starren, planaren Chelatligand eine OR-Einheit Abgangsgruppe ist, wurde angenommen, dass CO_2 zuerst in die Al-OR-Bindung insertiert. Die OR-Gruppe simuliert also die Alkoxidspezies, die durch die Bindung eines Epoxids ans Metallzentrum entsteht. In der vorliegenden Arbeit kamen Aluminiumverbindungen zum Einsatz, auf die keine der eben genannten Fälle zutrifft. Daher ist von einem Katalysemechanismus auszugehen, der durch Wechselwirkung des Epoxids mit dem Metallzentrum, Bildung der Alkoxidspezies, CO_2 -Insertion und schließlich Bildung der Carbonatspezies abläuft. Durch konsekutive Anlagerung von weiteren Epoxid- und CO_2 -Molekülen wird dann eine alternierende Copolymerkette aufgebaut. Darensbourg und Billodeaux gaben für die verschiedenen Abgangsgruppen mögliche Initiationsschritte an (siehe Abbildung 10.104).^[145] Auch sie gingen, gestützt durch *in situ*-IR-Messungen, davon aus, dass zuerst der Ring des Epoxids geöffnet wird. Während die Koordination einer Lewis-Base in *trans*-Stellung zur Chlorid-Abgangsgruppe den intramolekularen Übergang zur Ringöffnung herbeiführt (Abbildung 10.104 links), greift im Fall einer Ethyl-Abgangsgruppe wahrscheinlich ein externes Nukleophil den Epoxidring an (Abbildung 10.104 rechts). Die Ethylgruppe bleibt also am Aluminium in *trans*-Stellung gebunden.

Daraus ergeben sich die in Schema 3.8 gezeigten Mechanismusvorschläge. Da die Ergebnisse zu den Aluminiumkatalysatoren mit Chlorid-Abgangsgruppe sich sehr von

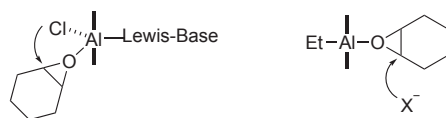
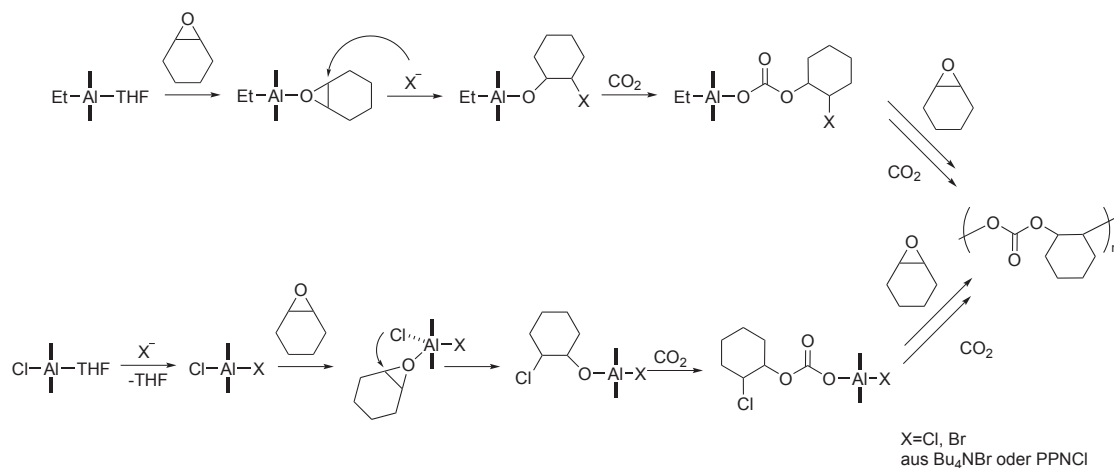


Abbildung 10.104.: Verschiedene Möglichkeiten für die Öffnung des Epoxidrings durch Nucleophile an Al-Et- und Al-Cl-Katalysatoren ^[145]

denen mit Ethyl-Gruppe unterscheiden, kann vermutet werden, dass verschiedene Mechanismen zugrunde liegen. Gemäß den Beobachtungen von Darensbourg *et al.* ist also denkbar, dass die Ethylgruppe, wie in Schema 3.8 gezeigt, am Aluminiumzentrum gebunden bleibt und ein externes, aus dem zugegebenen Cokatalysator stammendes Nucleophil (Br oder Cl) die Öffnung des Epoxidrings einleitet. Ist dagegen eine Chlorid-Abgangsgruppe am Katalysator zu finden, wird erst durch Anlagerung eines Nucleophils die Abgangsbereitschaft der Cl-Gruppe nochmals erhöht, ehe es an das koordinierte Cyclohexenoxid zu dessen Ringöffnung angreift. Vertiefende Einblicke dazu könnte die noch ausstehende Untersuchung der Endgruppen der Polymerketten beispielsweise mittels MALDI-TOF geben. Die weiteren Schritte folgen wie in Kapitel 2.1.3 bereits beschrieben.



Schema 3.8: Postulierte Mechanismen für die Aluminiumkatalysatoren mit Et- und Cl-Abgangsgruppe

3.11. *in situ* FT-IR-Untersuchungen

Da die Carbonylgruppen organischer Carbonate über charakteristische Valenzschwingungen in Infrarotspektren verfügen, ist diese Messtechnik zu deren Untersuchung das Mittel der Wahl. Mit der ATR-Technik ist es möglich, Apparaturen aufzubauen, die direkt in der Reaktionsmischung Spektren detektieren können (siehe Kapitel 5.1.3). Werden diese wiederholt in bestimmten Zeitintervallen aufgenommen, kann ein zeitaufgelöstes Spektrum die Abnahme der Edukte und die Zunahme der Produkte dokumentieren. Solche *in situ*-Messungen ließen im Rahmen dieser Arbeit Rückschlüsse auf die Vorgänge bei der Bildung des Produkts zu. Allerdings waren die Bedingungen bei den Messungen im *in situ* Autoklav von denen in den normalerweise für die Katalysatortests verwendeten abweichend, was die Ergebnisse der Untersuchungen beeinflusst. Für die *in situ*-Messungen darf die Reaktionslösung nicht zu konzentriert sein. Folglich musste ein Lösungsmittel zugegeben werden, was erheblichen Einfluss auf die Reaktionsabläufe haben kann. Weiterhin konnte zwar bei hohen Drücken im Versuchsautoklav gearbeitet werden, zur Schaffung wasser- und luftfreier Reaktionsbedingungen war jedoch lediglich das Spülen des Systems mit Argon möglich. Eine Beeinflussung der Resultate dadurch ist bei den *in situ*-Experimenten also nicht auszuschließen.

3.11.1. *In situ* FT-IR-Spektren

Abbildung 11.105 zeigt drei typische 3D-Spektren für die Umsetzung von Epoxiden mit CO₂. Es wurden aus jeder der drei Klassen von Katalysatoren einer herausgegriffen, der mittels *in situ*-FT-IR-Technik untersucht wurde. Die ersten beiden Spektren (a) und (b) zeigen die Umwandlung von Propylenoxid zu Propylencarbonat mit dem Eisen(III)-Katalysator **22** und dem Zinkkatalysator **59a**. Das rechte Spektrum (c) zeigt die Umsetzung von Cyclohexenoxid mit CO₂ zu Polycarbonat unter Einwirkung des Aluminiumkatalysators **40b** mit dem Cokatalysator Bu₄NBr.

Für die Bildung der cyclischen Carbonate (a), (b) lässt sich aus den Spektren schlussfolgern, dass keine Polycarbonate als Nebenprodukt oder Zwischenstufe gebildet wurden. Das heißt, die cyclischen Carbonate entstanden direkt aus Epoxid und CO₂. Das Spektrum für die Umsetzung zu Polycyclohexencarbonat mittels Aluminiumkatalysator (c) zeigt deutlich, dass neben dem Polycarbonat auch cyclisches Carbonat entstand. Ein Effekt, der in dieser Deutlichkeit bei den Standardkatalysatortests nicht beobachtet werden

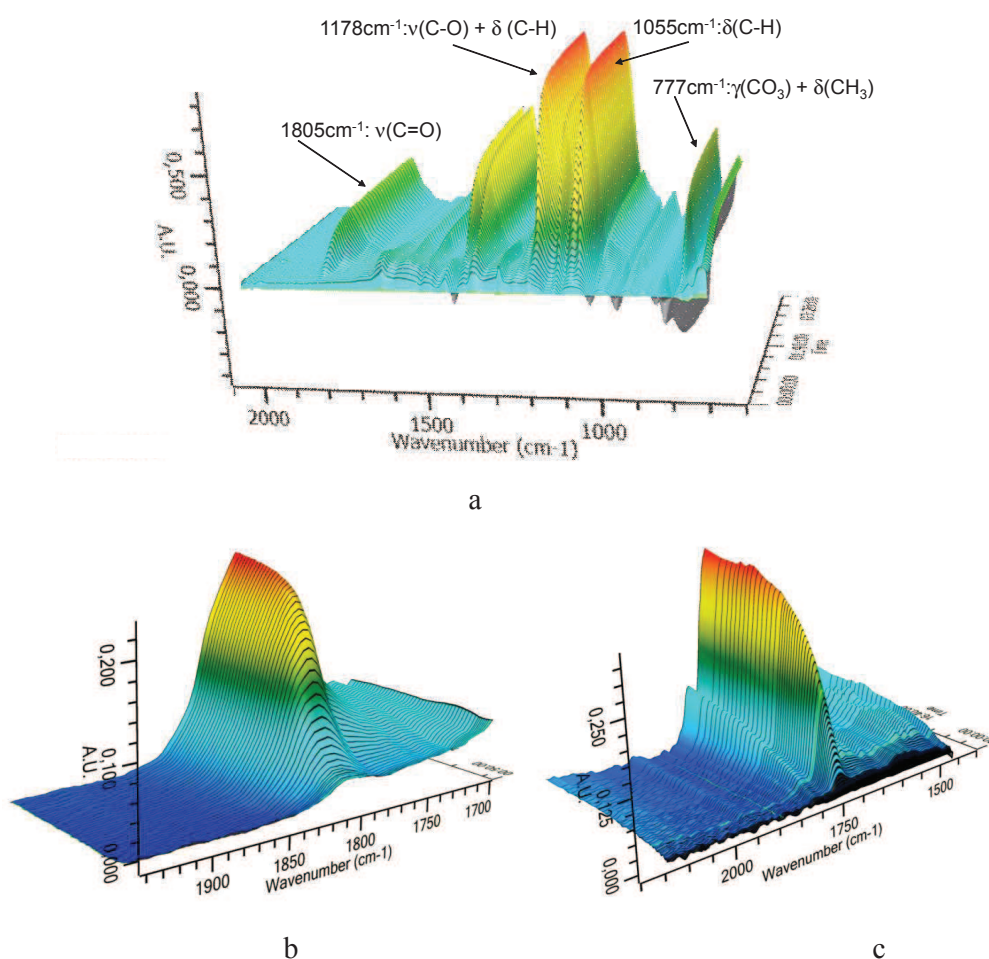


Abbildung 11.105.: Beispiele für die aufgenommenen Spektren der *in situ* IR-Messungen

konnte. Hier spielen möglicherweise die veränderten Reaktionsbedingungen bei den *in situ*-Experimenten eine Rolle.

In den drei gezeigten Beispielen ist zu erkennen, dass die Reaktion jeweils den gleichen Lauf nimmt. Nach dem Start der Reaktion, der je nachdem durch die Zugabe des Katalysators mit CO_2 oder nur der Zugabe von CO_2 markiert wurde, fand nach einer kürzer oder länger andauernden Induktionsphase die Umsetzung zum Produkt statt. Dies ist am linearen Anstieg der Intensitäten der charakteristischen Carbonat-Schwingungen

im Spektrum zu erkennen. Nach einiger Zeit konnte dann ein Abflachen der Intensitätskurve beobachtet werden, was andeutet, dass die Reaktion weitestgehend abgeschlossen und die Edukte entsprechend den Möglichkeiten von Katalysator und Reaktionsbedingungen umgesetzt worden waren (siehe hierzu auch Abbildung 11.106). Eine wesentlich längere Messung zeigte, dass die Intensität des Produktsignals konstant blieb. Es findet also keine weitere Umwandlung des angestrebten Produkts zu Nebenprodukten statt.

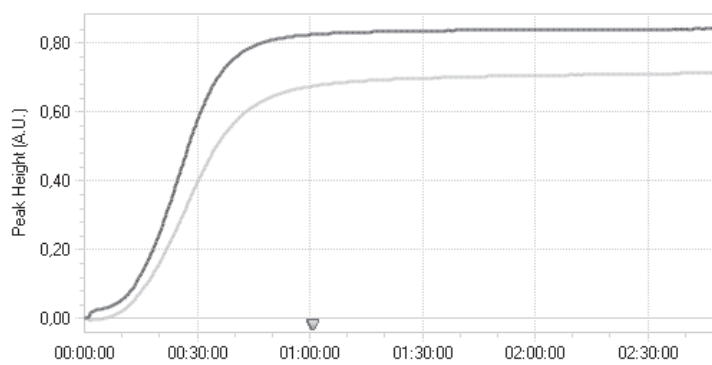


Abbildung 11.106.: Intensitätskurve der charakteristischen Signale für die Entstehung von Propylencarbonat bei 1800 cm^{-1} und 770 cm^{-1}

3.11.2. Kinetische Messungen für die Propylencarbonat-Bildung

Aus den zeitaufgelösten Spektren konnten Rückschlüsse auf kinetische Vorgänge und schließlich auch auf die bei der Reaktion ablaufenden Mechanismen gezogen werden. Zur Bildung von organischen Carbonaten wurde bereits eine ganze Reihe von Arbeiten veröffentlicht, bei denen durch *in situ*-Messungen (IR, NMR oder GC) auf mechanistische Vorgänge geschlossen und somit Postulate über den Mechanismus aufgestellt werden konnten.^{[67], [130], [77], [78], [56]}

Um Messungen bezüglich der Reaktionskinetik vornehmen zu können, gibt es eine Vielzahl von Möglichkeiten. Allen gemein ist, dass jeweils zu bestimmten Zeitpunkten die Zusammensetzung der Reaktionsmischung detektiert wurde. Im Fall von IR-Messungen wird vorausgesetzt, dass die Intensität der charakteristischen Schwingungen direkt proportional zur Menge des gebildeten Produkts, in diesem Falle Propylencarbonat, ist.

Des Weiteren wird bei den meisten Messungen gemäß der Isoliermethode vorgegangen. Dabei werden bis auf einen Reaktant die anderen in großem Überschuss zugegeben.

Durch Prüfen aller beteiligter Komponenten kann dann die jeweils einzeln festgestellte Reaktionsordnung zum Geschwindigkeitsgesetz zusammengefasst werden.^[2] Erweitert werden kann dies zum Verfahren der Anfangsgeschwindigkeit. Es wird die Geschwindigkeit zu Beginn der Reaktion für verschiedene Anfangskonzentrationen des Reaktanten bestimmt. Dabei ergibt sich die Anfangsgeschwindigkeit aus einer Proportionalität zur Konzentration entweder des schwindenden Edukts oder des entstehenden Produkts. Im hier bearbeiteten Beispiel also durch den Intensitätsanstieg für die charakteristische C=O-Schwingung im IR Spektrum mit der Zeit. Werden die Steigungen der beobachteten Anfangsgeschwindigkeitsgeraden logarithmisch aufgetragen, ergibt sich für eine Reaktion erster Ordnung eine Gerade mit der Steigung 1, entsprechend für eine Reaktion zweiter Ordnung die Steigung 2. Nicht ganzzahlige Werte lassen darauf schließen, dass die betrachteten Edukte und Produkte nicht direkt ineinander übergehen, sondern, dass beispielsweise bei der Reaktion Intermediate entstehen oder erst die aktive Spezies des Katalysators gebildet werden muss.

Ein weiterer wichtiger Bestandteil der kinetischen Messungen ist die Temperaturabhängigkeit der Reaktion. Von ihr kann durch Einsetzen in die Arrheniusgleichung auf die Aktivierungsenergie der Reaktion geschlossen werden.

Der bereits im vorangegangenen Kapitel gezeigte Zinkkatalysator **59a** und das Eisen(III)-System **22** wurden kinetischen Messungen unterzogen. Dafür wurde die von Rieger *et al.* gezeigte Methode verwendet, da auch hier die Bildung cyclischer Carbonate aus Propylenoxid (in diesem Fall mit einem Eisen(II)-Katalysator) im Lösungsmittel Dichlormethan untersucht wurde.^[67] Andere Studien beschäftigten sich mit der Umsetzung zu Polycarbonaten und verwendeten strukturell andere Katalysatoren. Der Fokus bei den Messungen wurde jeweils auf die Bande für die C=O-Valenzschwingung bei 1800 cm^{-1} gelegt. Zur Auswertung der Ergebnisse wurden die Intensitäten dieses Signal zugrunde gelegt.

Ausgegangen wurde von Formel 3.16 und Formel 3.17 für die Angabe der Reaktionsgeschwindigkeit (hier mit Rate bezeichnet). Dabei wird für den Zinkkatalysator noch der beigefügte Cokatalysator in der Gleichung berücksichtigt, während dies beim Eisensystem nicht nötig ist. Die Variablen a, b, c und d bezeichnen jeweils die experimentell bestimmten Reaktionsordnungen.

$$\text{Rate} = k [\text{PO}]^a [\text{CO}_2]^b [29a]^c [\text{Bu}_4\text{NI}]^d \quad (3.16)$$

$$\text{Rate} = k [\text{PO}]^a [\text{CO}_2]^b [\text{Z2}]^c \quad (3.17)$$

Zunächst wurde die **Reaktionsordnung bezüglich des Epoxids** festgestellt. Rieger *et al.* verwiesen auf die kinetischen Messungen von North *et al.* an deren μ -oxo-verbrückten Aluminium(salen)-System.^{[67], [78]} Es wurde dabei festgestellt, dass ohne zugegebenes Lösungsmittels eine Abhängigkeit pseudo-nullter Ordnung im Bezug auf das Epoxid besteht, während bei Zugabe eines Lösungsmittels eine Abhängigkeit erster Ordnung besteht. Da sowohl in Riegers Messungen wie auch als auch im Rahmen dieser Arbeit Dichlormethan als Lösungsmittel eingesetzt wurde, ist von einer Abhängigkeit erster Ordnung auszugehen. Zur Bestätigung dieser Annahme wurden Messungen bei unterschiedlichen Propylenoxid-Konzentrationen mit dem Zinkkatalysator durchgeführt. Dies erfolgte bei Konzentrationen von 20, 15, 10 und 5 ml Propylenoxid unter Konstanz der anderen Parameter. Da sich aus den Steigungen der Signalintensitäten beim Referenzpeak um 1800 cm^{-1} im logarithmischen Plot eine Gerade mit einer Steigung von ~ 1 ergab, bestätigte sich dadurch die Annahme einer Abhängigkeit pseudo-erster Ordnung in Lösungsmitteln (Abbildung 11.107).

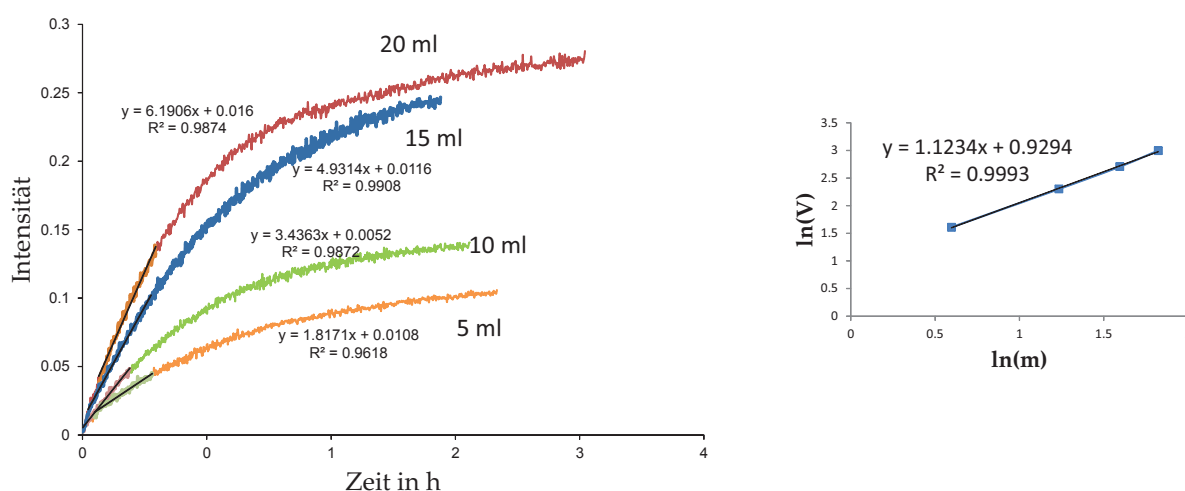


Abbildung 11.107.: Intensitätskurve der Versuche mit dem Zinkkatalysator **29a** und die logarithmische Auftragung der Steigungen

Die **Abhängigkeit vom CO_2 -Druck** war aufgrund der apparativen Bedingungen am *in situ*-IR-Autoklaven nur eingeschränkt messbar. Der auf den Autoklaven gegebene

Druck konnte nur sehr grob reguliert werden. Die Bestimmung der genauen CO_2 -Menge, wie bei den Standardkatalysetests durch Wiegen des Autoklaven, hatte aufgrund der komplizierten Spiegelkonstruktion für die Leitung des IR-Strahls keine Relevanz. Die Versuche mit dem Eisenkatalysator lieferten aber trotzdem für den Bereich zwischen 35 bar und 50 bar Ergebnisse aus denen geschlossen werden konnte, dass eine Abhängigkeit pseudo-nullter Ordnung besteht. Dies ist an den annähernd gleichen Steigungen der Intensitätskurven in Abbildung 11.108 abzulesen. Es ist also davon auszugehen, dass CO_2 in einem solchen Überschuss vorlag, dass seine Konzentration sich nicht auf den Verlauf der Reaktion auswirkte. Obwohl sich bei den Messungen für den Zinkkatalysator kein so eindeutiges Bild ergab, war auch hier festzustellen, dass sich die Intensitätskurven bei 1800 cm^{-1} für einen Druck von 40 bar und 45 bar nahezu glichen. Bei den Messungen mit dem Zinkkatalysator **29a** war die Menge des Lösungsmittels wesentlich höher, was den Einsatz geringerer Katalysator- und Epoxidmengen ermöglichte. Beim Arbeiten mit CO_2 ergeben sich allerdings erhebliche Lösungsmittelleffekte, weshalb die Erhöhung der Lösungsmittelmenge das Gefüge empfindlich beeinflussen kann.

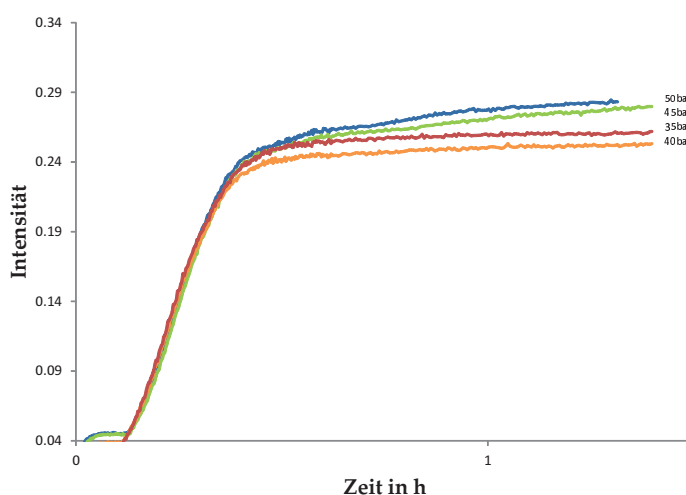


Abbildung 11.108.: Intensitätskurven der Versuche bei verschiedenen CO_2 -Drücken mit **22**

Für die Bestimmung der **Reaktionsordnung des Eisenkatalysators** wurden mehrere Messungen mit verschiedenen Katalysatorkonzentrationen durchgeführt. Vorteil des Systems war hierbei, dass durch das Iodid-Anion in der fernen Koordinationssphäre

des Eisenatoms kein Cokatalysator zugesetzt werden musste und folglich keine gesonderte Messreihe dafür nötig war. Als Konzentrationen wurden die Katalysator/Epoxid-Verhältnisse 1/333, 1/400, 1/500, und 1/1000 gewählt. Das Auftragen der Intensitätssteigerungen und die abgeleiteten logarithmischen Graphen ergaben eine Abhängigkeit 1.74-ter Ordnung (Abbildung 11.109). Dies deutet an, dass der eingesetzte Katalysator nicht der aktiven Spezies des Katalysators entspricht, sondern nur der Präkatalysator ist.

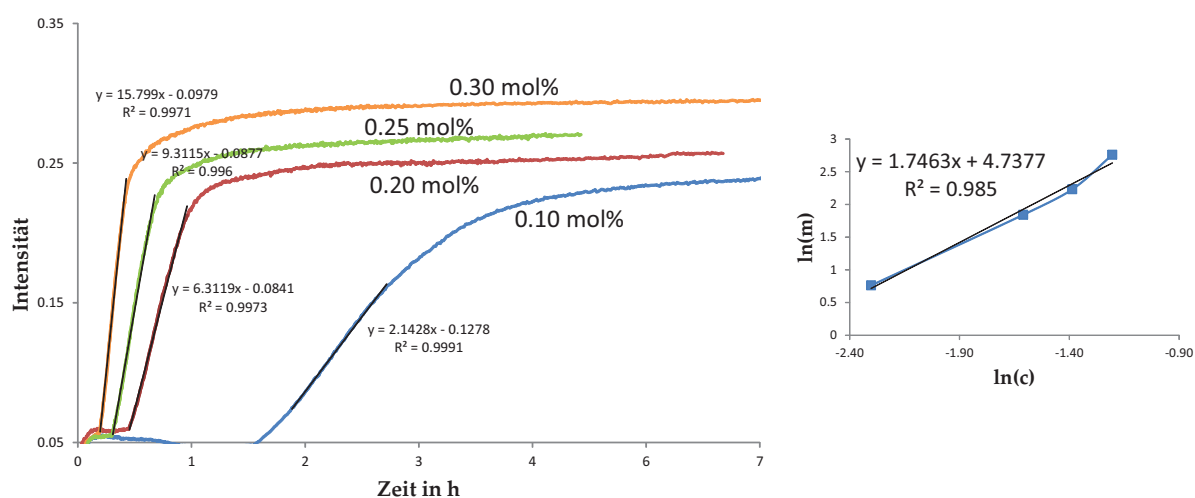


Abbildung 11.109.: Intensitätskurven zu den Versuchen bei unterschiedlichen Konzentrationen von **22** und die logarithmische Auftragung der Steigungen

Beim untersuchten Zink-System ist zu beachten, dass zwei Komponenten zum Katalysator gehören, also sowohl der Zinkkatalysator als auch der Cokatalysator bezüglich der Konzentrationsabhängigkeit untersucht werden mussten. Es wurden Messungen bei einer **Cokatalysator-Konzentration** von 0.05 mol%, 0.10 mol%, 0.15 mol%, 0.175 mol% und 0.20 mol% durchgeführt. Wie aus den Diagrammen für die Steigung und der logarithmischen Auftragung ersichtlich ist, ergab sich eine Steigung von etwa 1.88 (Abbildung 11.110). Es sind also auf jeden Fall mehrere Cokatalysatormoleküle am Mechanismus beteiligt. Dabei bildet sich wohl eine aktive Katalysatorspezies. Die Abhängigkeit von der **Katalysatorkonzentration des Zinkkomplexes** wurde ebenfalls bei verschiedenen Konzentrationen bestimmt (0.1, 0.125, 0.15, 0.175, 0.2 mol%). Wurden die Steigungen der betreffenden Intensitätsgeraden logarithmisch aufgetragen, ergibt sich eine Gerade mit der Steigung 1.43 (Abbildung 11.111). Ein weiteres Indiz für die Bildung einer aktiven Katalysatorspezies aus dem Katalysator, dem Cokatalysator und

möglicherweise einem der Edukte.

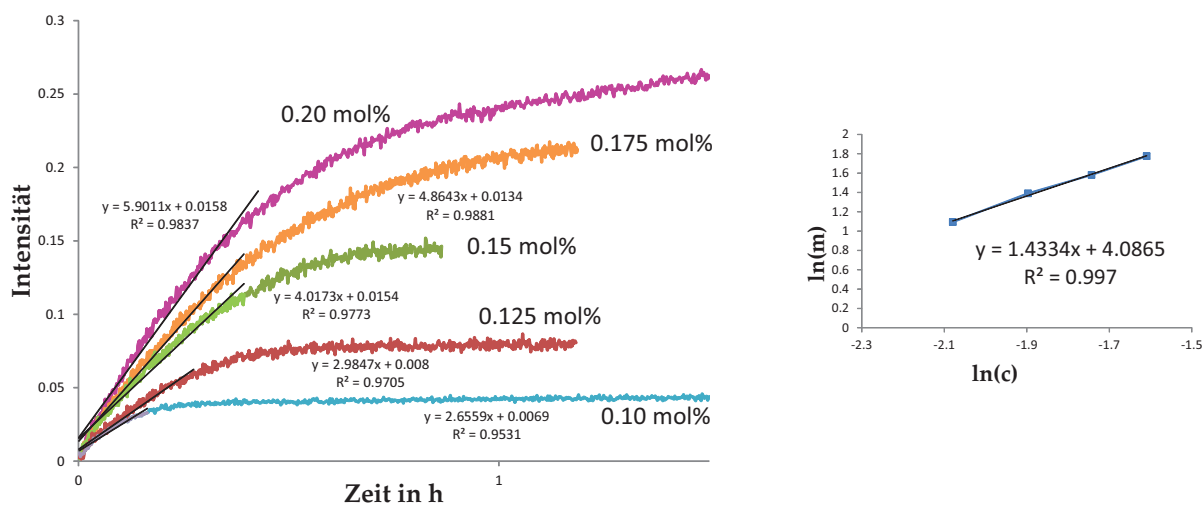


Abbildung 11.110.: Intensitätskurven der Versuche bei verschiedenen Konzentrationen des Zinkkatalysators **29a** und die logarithmische Auftragung der Steigungen

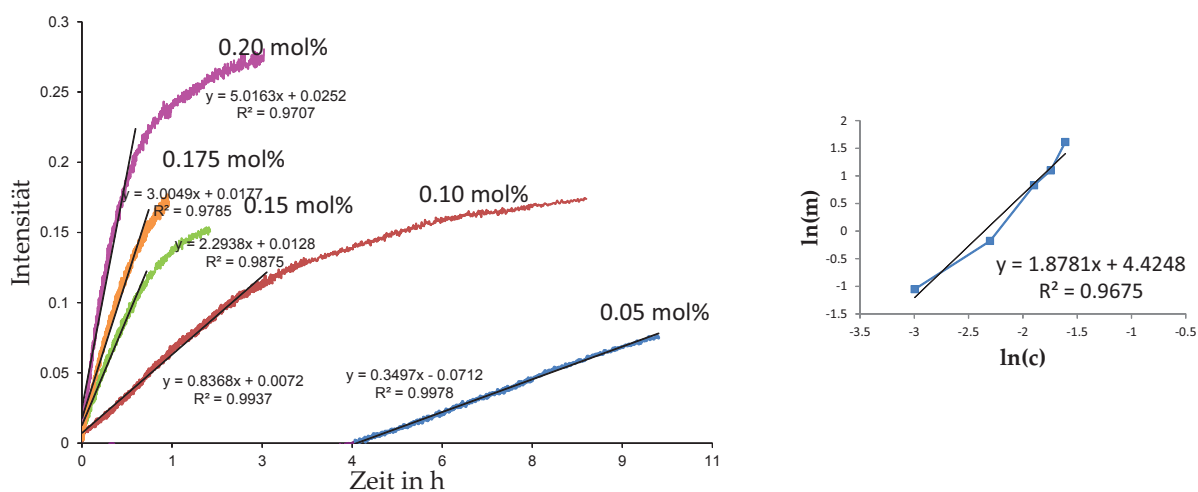


Abbildung 11.111.: Intensitätskurven der Versuche bei verschiedenen Konzentrationen des Cokatalysators Bu_4NI mit dem Zinkkatalysator **29a** und die logarithmische Auftragung der Steigungen

Zuletzt stand noch die Untersuchung der **Aktivierungsenergie** der Reaktionen im Fokus. Dazu wird die Arrheniusgleichung zugrunde gelegt.

$$k = A * e^{\frac{E_a}{RT}} \quad (3.18)$$

Dazu wurden die beiden Katalysatorsysteme jeweils bei gleichen Zusammensetzungen der Reaktionsmischungen aber unterschiedlichen Temperaturen vermessen. Die sich ergebenden Intensitätsverläufe des Signals bei etwa 1800 cm^{-1} ergeben dabei Steigungen, die proportional zur Anfangsgeschwindigkeit der Reaktionen sind. Eine logarithmische Auftragung gegen die reziproke Temperatur ergab eine Gerade aus deren Steigung die Aktivierungsenergie mittels Arrheniusplot direkt ermittelt werden konnte. Für die Reaktion mit dem Eisenkatalysator ergab sich ein Wert von 53.08 kJ mol^{-1} (Abbildung 11.112). Die ermittelte Aktivierungsenergie im Fall des Zinkkatalysators lag bei 47.8 kJ mol^{-1} (Abbildung 11.113), also einem ähnlichen Bereich. Besonders hervorzuheben ist, dass beide Werte nur ungefähr die Hälfte der in der Literatur genannten Aktivierungsenergien aufweisen. Beispielsweise ist von Darensbourg *et al.* für die Cobalt(salen)-Katalysatoren eine Aktivierungsenergie von 88.0 kJ mol^{-1} festgestellt worden und Rieger *et al.* fanden bei ihren Messungen für einen Tetraamin-Eisen(II)-Komplex einen Wert von 93.8 kJ mol^{-1} .^{[67], [95]}

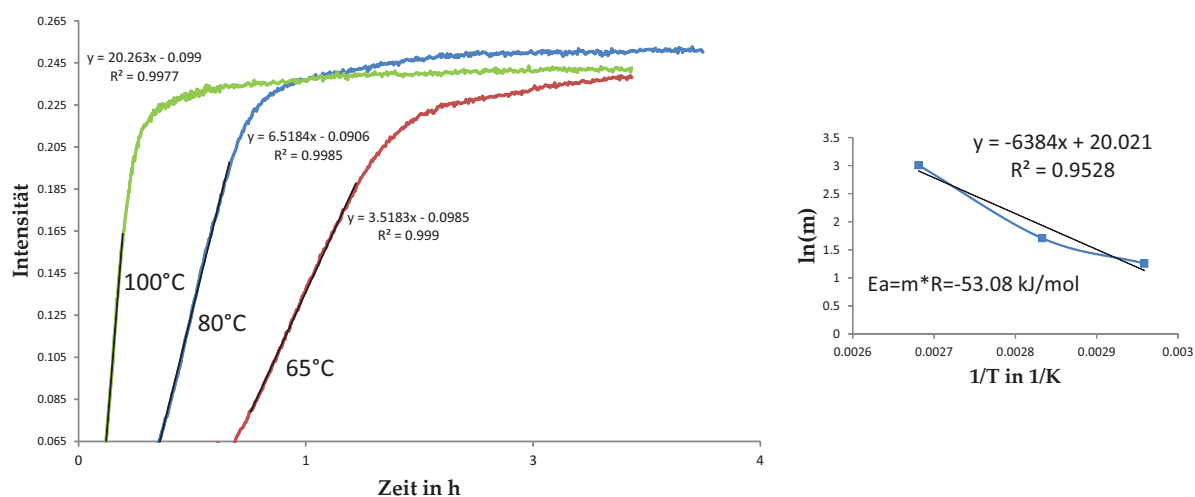


Abbildung 11.112.: Intensitätskurven der Versuche bei verschiedenen Temperaturen mit dem Eisenkatalysator 22 und der Arrheniusplot

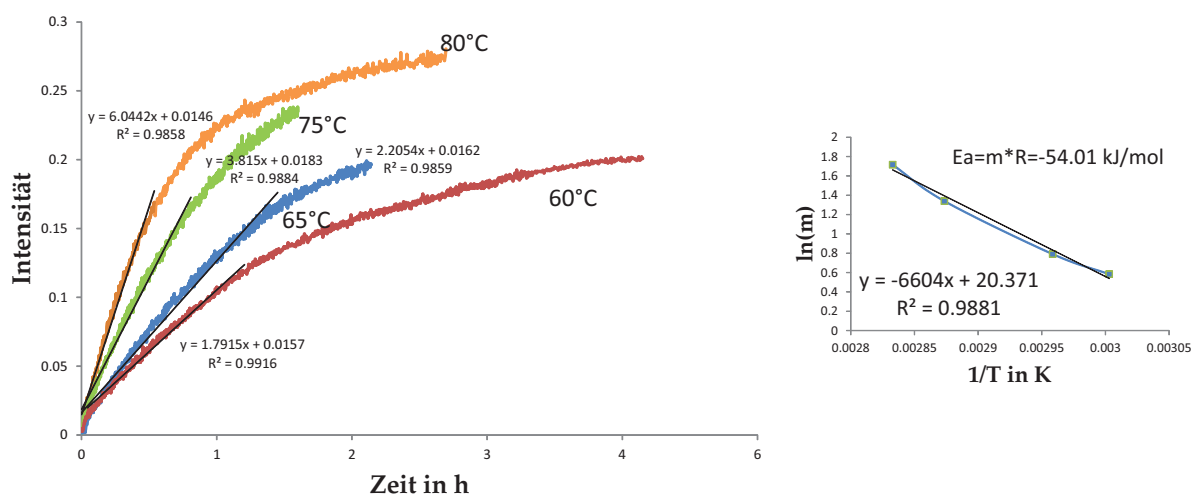


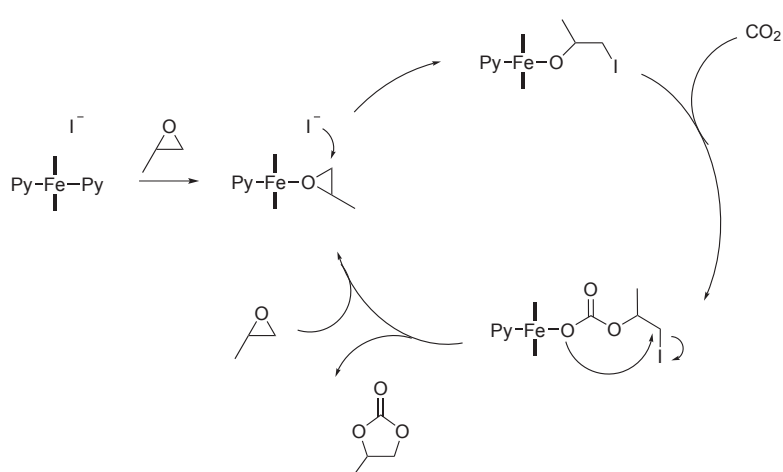
Abbildung 11.113.: Intensitätskurven der Versuche bei verschiedenen Temperaturen mit dem Zinkkatalysator **29a** und der Arrheniusplot

3.11.3. Mechanismusvorschläge für die untersuchten Eisen- und Zinkkatalysatoren

Da im Fall beider untersuchter Katalysatoren anzunehmen ist, dass die zur Reaktionsmischung gegebene Spezies nicht die katalytisch aktive ist, können keine direkten Rückschlüsse auf den Mechanismus gezogen werden. Trotzdem ergeben sich aus den gesammelten Erfahrungen mit den Katalysatoren in Kombination mit Informationen aus der Literatur Hinweise auf den möglichen Mechanismus.

Für den Eisen(III)katalysator werden neben dem starren, in der Ebene gelegenen N_2O_2 -Liganden noch zwei Pyridin-Moleküle und in der ferneren Koordinationssphäre ein Iodid-Ion angenommen. Das Iodid dient als „interner“ Cokatalysator, es muss also nicht extra ein Nukleophil zur Mischung zugegeben werden. Im Fall einer katalytischen Reaktion ist, da es sich nicht um ein monometallisches System handelt, davon auszugehen, dass zuerst das Epoxid ans Metallzentrum koordiniert, was wahrscheinlich zur Verdrängung eines des Pyridinmoleküle führt. Zur Ringöffnung gibt es nun mehrere Möglichkeiten. Sowohl die Pyridine als auch das Iodid könnten als Nukleophil zur Öffnung des Epoxids und zur Bildung einer Alkoxid-Spezies beitragen. Sind gute Abgangsgruppen an der Alkoxidkette gebunden, so ist die Bildung des cyclischen Carbonats erleichtert, da sie leichter durch den Ringschluss zum cyclischen Carbonat verdrängt werden.

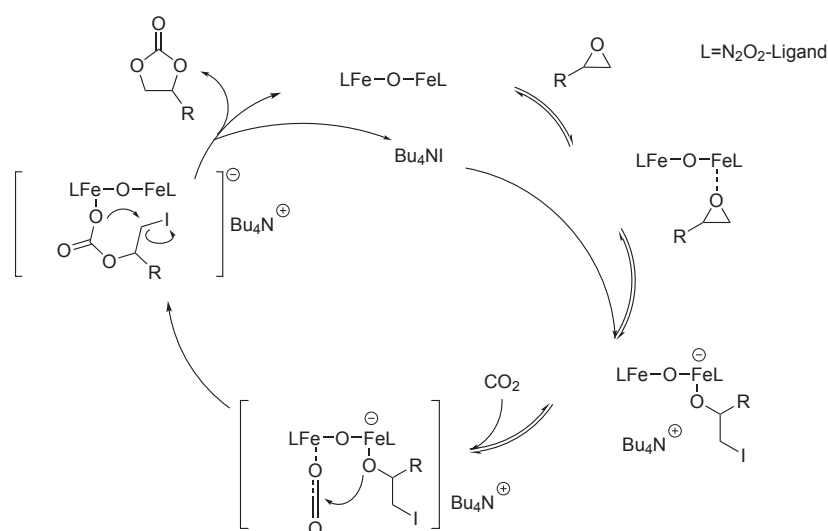
Bei der Umsetzung mit Eisen entstand selektiv das cyclische Carbonat. Es ist also davon auszugehen, dass die jeweils bessere Abgangsgruppe zur Ringöffnung des Epoxids beiträgt, im Fall von **22** also das Iodid. Nachdem die Alkoxidspezies gebildet ist, drängt sich CO₂ zur Bildung der Carbonatspezies in die Fe-O-Bindung und der Ringschluss zum cyclischen Carbonat kann stattfinden. Da es sich beim Eisenkatalysator nicht um die aktive Spezies, sondern lediglich um eine Vorstufe handelt, wie die kinetischen Messungen zeigten, ist es auch möglich, dass zwei Eisenkomplexe, oder vielleicht nur die Nukleophile aus zwei Eisenkomplexen stammend, noch zur Bildung der Katalysatorspezies umgeordnet werden. Es ergibt sich möglicherweise ein bimetallischer Mechanismus, wie er in Kapitel 2.1.3 erklärt wird. Dabei dient das Nukleophil am einen Metallzentrum dazu das Epoxid, das an einem anderen Metallzentrum koordiniert ist, zu öffnen.



Schema 3.9: Postulierter Mechanismus zur Bildung von Propylencarbonat mit **22**

Auch für die andern im Rahmen dieser Arbeit untersuchten μ -oxo-verbrückten Eisenkomplexe können aus Beobachtungen und dem Vorwissen aus der Literatur diverse Rückschlüsse auf mechanistische Vorgänge gezogen werden. Es handelt sich um Eisen(III)-Katalysatoren, denen für eine erfolgreiche Reaktion ein Cokatalysator zur Seite gestellt werden muss. Es ist also ausgeschlossen, dass eine abgespaltene O-Fe-Einheit im Stande ist, die Rolle des Cokatalysators zu übernehmen. Durch Zugabe von Bu₄NI wird Iodid als Nukleophil bereitgestellt. Ein ähnlicher Fall liegt bei den von North *et al.* untersuchten Aluminiumsystemen vor.^{[77], [78]} Auch hier sind zwei Metallzentren über eine μ -oxo-Brücke verbunden. Dies gibt die Möglichkeit eines bimetallischen Mechanismus, wie er in Kapitel 2.1.3 und Kapitel 2.2.4 gezeigt wurde. Dabei koordiniert

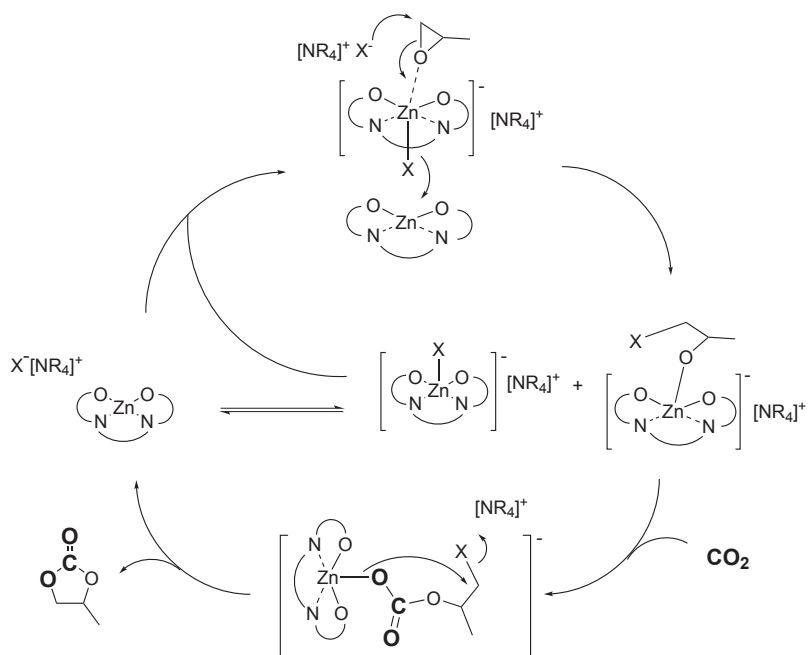
das Epoxid an das eine Metallzentrum, durch das Nukleophil des Cokatalysators wird die Alkoxidspezies gebildet, und das andere Metallzentrum bindet das CO_2 . Im Fall von North wurde festgestellt, dass nicht CO_2 direkt, sondern eine aktivierte Carbamat-Spezies aus CO_2 und einem aus dem Cokatalysator gebildeten Amin gebunden wird. Da auch im Fall der hier untersuchten Eisenkatalysatoren ein solches quartäres Ammoniumsalz als Cokatalysator dient, ist dieser Effekt nicht auszuschließen, auch wenn keine Indizien dafür gesammelt wurden. Als letzten Schritt findet ein intramolekularer Übergang zu einer an einem Metallzentrum gebundenen Carbonatspezies statt, die schließlich als cyclisches Carbonat abgeht. Einhergehend mit diesem Postulat werden mit den Eisenkatalysatoren hauptsächlich cyclische Carbonate als Produkte hergestellt.



Schema 3.10: Postulierter Mechanismus zur Bildung von Propylencarbonat mit den μ -oxo-verbrückten Eisenverbindungen

Bei dem kinetisch untersuchten Zinkkomplex ist die aktive Katalysatorspezies ebenfalls nicht direkt auszumachen. Für Cokatalysator und Katalysator können keine ganzzahligen Abhängigkeiten bei der Reaktionsordnung festgestellt werden. Da die ermittelten Reaktionsordnungen jeweils größer eins sind, ist anzunehmen, dass mehr als ein Nukleophil aus dem Cokatalysator und ein Zinkkomplex an der Reaktion beteiligt sind. Daraus lässt sich ableiten, dass mindestens ein Nukleophil zur Ringöffnung des Epoxids beiträgt während ein zweites Nukleophil durch seine Wechselwirkung mit dem Zinkzentralatom des Katalysatorkomplexes zu einer Bindungslabilisierung beiträgt. In die so entstandene Zink-Alkoxid-Spezies wird durch Insertion CO_2 eingebunden. Im letzten Schritt findet der intramolekulare Ringschluss zum cyclischen Carbonat

statt.



Schema 3.11: Postulierter Mechanismus zur Bildung von Propylencarbonat mit den Zinkverbindungen

4. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Ziel dieser Arbeit war die kontrollierte Synthese hochaktiver homogener Katalysatoren für die Umsetzung von Epoxiden mit CO_2 . Durch die Gewinnung kommerziell nutzbarer organischer Carbonate ergibt sich so eine umweltfreundliche Anwendung des „Abfallproduktes“ CO_2 . Als kommerziell verwendbare Produkte kommen sowohl cyclische Carbonate als auch aliphatische Polycarbonate in Betracht. Die Versuche erfolgten mit den als Standardtestsubstrate bekannten Epoxiden Propylenoxid und Cyclohexenoxid. Einige besonders aktive Katalysatoren dieser Arbeit wurden zusätzlich mit anderen kommerziell erhältlichen Epoxiden getestet.

Homogene metallorganische Katalysatoren setzen sich üblicherweise aus einem Liganden und einem Metallzentrum zusammen. Die Wahl fiel auf die Metalle Eisen, Zink und Aluminium. Bei den chelatisierenden Liganden gelang es, ein über ein N_2O_2 -Gerüst verfügendes System zu finden und so zu modifizieren, dass eine große Variabilität der sterischen und elektronischen Faktoren möglich wurde. Als Edukt fungierte eine Diaminverbindung, welche mittels nukleophiler Substitution im Verhältnis 1:2 mit Ethoxy-Cyanoacrylat- oder Ethoxy-Malonat-Derivaten unter Abspaltung von Ethanol leicht reagierte. Auf diese Weisen entstanden in der N_2O_2 -Ligandperipherie Cyanid-Substituenten oder alternativ Estergruppen.

Alternative Ligandentypen entstanden durch eine 1:1-Umsetzung des Diamins zu einer intermediären N_2O -Verbindung. Deren weitere Umsetzung mit einer definierten Cyanoacrylat- oder Malonat-Komponente führte zu einem unsymmetrischen N_2O_2 -System.

Die Integration unterschiedlicher Diamine ermöglichte die Herstellung zahlreicher Ligandentypen, da sich die Synthese als tolerant gegenüber vielen Verbindungstypen erwies. In der Summe konnten insgesamt 39 verschiedene Liganden hergestellt und vollständig charakterisiert werden.

Als Ausgangsstoffe für die Metallkomplexe standen unterschiedliche Metallquellen zur Verfügung. Für die Eisenverbindungen kam sowohl Eisen(II)acetat als auch Eisen(III)chlorid zum Einsatz. Aufgrund der offenbar hohen Ansprüche von Eisen an die sterischen Begebenheiten und die Elektronenverteilung des Liganden lieferten nur wenige Liganden mit Phenylen-Rückgrat befriedigende Resultate. Charakterisiert wurden Eisen(II)- und Eisen(III)-Komplexe mit Stickstoff-Addukten und dinukleare Eisen(III)-Komplexe mit μ -Oxo-Verbrückung zwischen den Metallzentren. Von den insgesamt 16 dargestellten Eisenkomplexen konnten vier mittels Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden, was Einblick in die besonderen Strukturbegebenheiten der Eisenverbindungen gab.

Das Zinkion aus dem Precursor Diethylzink war vergleichsweise leichter in die verschiedenen Ligandentypen einzubinden. Neben den Liganden mit Phenylendiamin-Rückgrat konnten auch Systeme mit anderen Diamin-Linkern erfolgreich eingesetzt werden. Als Besonderheit zeigte sich, dass neben den Komplexen mit N_2O_2 -Liganden auch die Herstellung solcher mit einfachem N_2O -Gerüst gelang. Dabei sind in verzerrt oktaedrischer Geometrie zwei Ligandmoleküle an ein Zinkatom koordiniert. Es entstanden insgesamt 25 potentielle Zinkkatalysatoren, deren exakte räumliche Beschaffenheit durch Untersuchung von acht verschiedenen Kristallen aufgeklärt werden konnte.

Als Aluminiumvorstufen standen sowohl Diethylaluminiumchlorid als auch Triethylaluminium zur Umsetzung mit den Liganden zur Verfügung. Neben den verschiedenen Ligandvarianten ergab sich zusätzlich eine Variation der potentiellen Abgangsgruppe am Aluminiumzentrum (Chlorid- oder Ethyl-). Neben den 18 Derivaten von Aluminiumkomplexen mit Phenylen-Rückgrat konnten noch sieben weitere mit Ethylendiamin-, Aminobenzylamin- und Cyclohexandiamin-Linkern, hergestellt werden.

Zur umfassenden Untersuchung der sterischen und elektronischen Faktoren, sowie der Definition der aktivsten Katalysatoren, wurden alle Verbindungen systematischen Katalysatortests unterzogen. Dabei zeigte sich, dass die Wahl des Cokatalysators, sofern ein solcher eingesetzt wurde, die Bildung der Produkte entscheidend beeinflussen kann.

Bu_4NI stellte sich aufgrund der hohen Nukleophilie des Iodidanions als besonders geeignet für die Synthese cyclischer Carbonate heraus. Die Cokatalysatoren Bu_4NBr und PPNCl eigneten sich vor allem für die Gewinnung größerer Anteile an Polycarbonaten. Insgesamt wurden im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich aliphatische Polycarbonate ohne Etherverknüpfungen hergestellt (Carbonatanteil im Copolymer 100 %).

In den Tests mit Eisenkatalysatoren ließ sich deren gute Eignung in der Synthese cyclischer Carbonate aus Propylenoxid mit quantitativen Ausbeuten feststellen. Besonders fielen die durch Oxidation mit Iod aus den Eisen(II)-Komplexen stammenden Eisen(III)-Komplexe mit Stickstoff-Addukten auf. Diese waren die einzigen Systeme im Rahmen dieser Arbeit, welche ohne Zugabe eines Cokatalysators aktiv waren. Zudem zeigten weitere Experimente die hohe Aktivität des Katalysators auch bei niedrigen CO_2 -Drücken, beim Einsatz anderer terminaler Epoxide oder bei mehrfacher Verwendung. Bei den dinuklearen Eisen(III)-Katalysatoren mit μ -Oxo-Brücke konnten sowohl Systeme mit Cyanid- als auch Ester-Substituenten im Ligand untersucht werden. Als wesentliche Erkenntnis ergab sich, dass die Katalysatorwirkung durch Elektronenarmut am Eisenzentrum maximiert wird. Die Kombination aus den stärker elektronenziehenden Cyanidgruppen und Chloratomen am Phenylen-Rückgrat des Liganden lieferte den besten Katalysator. Mit Einführung einer Estergruppe am Liganden verschlechterte sich die Aktivität, bis hin zu den inaktivsten Systemen, die sich mit zwei Ester-Substituenten und Methyl-Resten am Rückgrat ergaben.

Auch bei den Zinkverbindungen stand die Synthese cyclischer Carbonate aus Propylenoxid im Fokus. Zwar zeigte sich, dass auch die Umsetzung anderer Epoxide zu cyclischen Carbonaten und die Umsetzung von Cyclohexenoxid zu Polycarbonaten erreicht werden kann. Die herausragendsten Ergebnisse wurden aber bei der Umsetzung zu Propylencarbonat erzielt. Die aktivsten Verbindungen verfügten über einen N_2O_2 -Liganden mit starrem, planarem Phenylendiamin-Rückgrat. Als Substituenten in der Ligandperipherie erwiesen sich die freien Estergruppen als besonders geeignet, unabhängig davon, welche Reste am Phenylen-Rückgrat gebunden sind (-H, -Cl, oder -Me). Selbst bei einer vorgegebenen Temperatur von 40°C und einem CO_2 -Druck von nur 2 bar konnten nach 20 h Reaktionszeit über 90 % Ausbeute festgestellt werden. Die herausragende Stärke der Zinkverbindungen ist folglich ihre hohe Reaktivität unter sehr milden Bedingungen.

Die Besonderheit der Aluminiumkatalysatoren lag in ihrer Fähigkeit, Cyclohexenoxid in die entsprechenden aliphatischen Polycarbonate umzusetzen. Insgesamt zeigte sich,

dass ein Phenylendiamin-Linker im Ligand obligatorisch für Erfolg bei der Katalyse war. Außerdem wurde festgestellt, dass sich im Fall eines durch den Liganden geschaffenen elektronenärmeren Metallzentrums eine Ethylgruppe am Aluminium besser auswirkt, während bei einem elektronenreicheren Aluminiumzentrum das Chloridion als Abgangsgruppe vorteilhafter ist. Der aktivste Katalysator ergab sich aus der Kombination von einer Chlorid-Abgangsgruppe, den Ester-Substituenten mit etwas schwächerem Elektronenzug und einem unsubstituierten Phenylen-Rückgrat am Ligand. Der beste Katalysator setzte zusammen mit PPNCI Cyclohexenoxid zu 98 % in Polycyclohexencarbonat um. Das Produkt wies eine hohe mittlere molekulare Masse M_n von 15100 g mol^{-1} und dabei eine Polydispersität von 1.45 auf. Die Glasübergangstemperatur lag mit 105°C nah am optimalen Literaturwert.

Zuletzt konnten aus den Beobachtungen bei den Katalyseexperimenten und kinetischen Messungen mit *in situ* (ATR) FT-IR-Spektroskopie für die Eisen(III)- und Zinkkomplexe Modelle zu den jeweiligen Reaktionsmechanismen der verschiedenen Katalysatortypen erstellt werden.

Bei den Eisen(III)-Verbindungen liegt vermutlich ein monometallischer Mechanismus zugrunde liegen, bei dem die Anlagerung des Epoxids an den Katalysator durch Verdrängung eines Stickstoff-Addukts stattfindet. Das Iodidanion in der ferneren Koordinationssphäre des Komplexes dient dann als Nukleophil, um die Öffnung des Epoxidrings zu unterstützen.

Bei den μ -oxo-verbrückten Eisen(III)-Komplexen erscheint ein bimetallischer Mechanismus wahrscheinlich. An einem Eisenzentrum wird das Epoxid und am anderen das CO_2 aktiviert und durch einen intramolekularen Übergang die Carbonatspezies gebildet.

Für die Zinkkomplexe kommt ebenfalls ein bimetallischer Mechanismus unter Einsatz zweier Nukleophile und Zinkkomplexe in Frage. Eines der Nukleophile ist für die Labilisierung der Bindungen am Metall zuständig, während das andere zur Öffnung des Epoxidrings beiträgt.

Bei den Aluminiumkomplexen ergibt die Interpretation der unterschiedlichen erzielten Ergebnisse für Ethyl- oder Chlorid-Reste abhängig von der Abgangsgruppe eine unterschiedliche Hypothese für den zugrunde liegenden Mechanismus. Die Ethylgruppe bleibt über den Katalysezyklus hinweg am Aluminium gebunden und überlässt die Ringöffnung des Epoxids einem externen Nukleophil. Das Chlorid hingegen trägt zur

Öffnung der Epoxidkomponente bei, indem es nach seiner Verdrängung aus dem Metallkomplex durch ein anderes Nukleophil den Epoxidring angreift.

Insgesamt zeigte sich im Rahmen dieser Arbeit, dass durch die gezielte Wahl des Katalysatorsystems und der Substrate die gewünschte Produktpalette mit quantitativen Umsätzen erreichbar ist. Die Synthese von Propylencarbonat ist entweder mittels eines Eisen(III)-Katalysators ohne Zugabe eines Cokatalysators oder mit Hilfe eines Zinkkatalysators unter besonders milden Reaktionsbedingungen möglich. Der Einsatz eines Aluminiumkatalysators ist zu bevorzugen, wenn aliphatische Polycarbonate angestrebt werden.

Als nächster denkbarer Schritt erscheint die Übertragung der aktivsten Homogenkatalysatoren in heterogene Systeme, um einen industriellen Einsatz zu ermöglichen. Dazu ist eine Immobilisierung auf heterogene Trägermaterialien denkbar. Des Weiteren könnten durch vertiefte kinetische Studien und komplementäre DFT-Untersuchungen weitere Einblicke in die mechanistischen Vorgänge gewonnen werden, um die hier gemachten Postulate zu verfeinern und zu bestätigen. Eine weitere Alternative ist die Untersuchung anderer Metalle als Komplexzentrum, verbunden mit der Testung ihrer katalytischen Aktivität für die Umsetzung von (u.a. internen) Epoxiden mit CO₂.

5. EXPERIMENTELLER TEIL

5.1. Allgemeine Methoden

5.1.1. Synthesen und Substanzen

Durchführung der Synthesen Die Synthese aller Verbindungen erfolgte mit Ausnahme der Liganden unter Schutzgas-Atmosphäre mittels Standard-Schlenk-Technik. Als Schutzgas kam Argon zum Einsatz. Generell wurden alle Verbindungen, abgesehen von den Eisen(III)-Verbindungen und den Liganden unter Argon-Atmosphäre gelagert, um ihre Haltbarkeit zu verlängern.

Die Katalysetestes wurden wie in Kapitel 5.6 beschrieben in Autoklaven durchgeführt.

Lösungsmittel Es kamen sowohl getrocknete als auch unter atmosphärischen Bedingungen gelagerte Lösungsmittel zum Einsatz. Erstere wurden bis zu ihrer Verwendung über Molsieb in Schlenk-Vorratsgefäßen gelagert, in die sie mittels einer Kanüle unter Schutzgas eingefüllt wurden. Die Entnahme der benötigten Lösungsmittelmengen erfolgte im Argon-Gegenstrom. Die Bezugsquellen und Reinheitsgrade der verwendeten Lösungsmittel sind in Tabelle 5.1 aufgelistet.

Liganden-Edukte Die für die Synthese der Liganden eingesetzten Chemikalien sind in Tabelle 5.2 unter Angabe von Reinheit und Hersteller zusammengestellt.

Metallkomplexverbindungen Für die Synthese der Metallkomplexe mit Eisen, Aluminium und Zink wurden die jeweiligen Vorstufen mit den selbst hergestellten Liganden umgesetzt. Eine Auflistung der für die Synthesen verwendeten Edukte ist in Tabelle 5.3 gegeben.

Tabelle 5.1.: Verwendete Lösungsmittel

Lösungsmittel	Reinheit	Hersteller
Methanol	99 %	Roth
Dichlormethan	99.5 %	Roth
Chloroform	99 %	Merck
DMSO	99.9 %	Merck
THF (trocken)	99.9 %	Sigma Aldrich
Chloroform (trocken)	99 %	Sigma Aldrich
DMF (trocken)	99.8 %	Fluka
Pyridin (trocken)	99.8 %	AppliChem
Dichlormethan (trocken)	99.5 %	Sigma Aldrich
Salpetersäure (konz)	65 %	Fluka

Tabelle 5.2.: Edukte der Liganden

Substanz	Reinheit	Hersteller
Ethyl-2-cyano-3-ethoxyacrylat	98 %	Aldrich
Diethyl(ethoxymethylen)malonat	98+ %	Alfa Aesar
o-Phenylendiamin	98 %	Alfa Aesar
m-Phenylendiamin	99 %	Aldrich
Ethylendiamin	99 %	Sigma Aldrich
Diaminopropan	99 %	Aldrich
Diaminobutan	98 %	Merck
Diaminohexan	98 %	Aldrich
Diaminooctan	98 %	Fluka
Diaminocyclohexan	99 %	Aldrich
o-Xylylendiamin	99 %	Sigma Aldrich
2-Aminobenzylamin	98 %	Aldrich
2,6-Diamino-pyridin	98 %	Aldrich
4,4'-Ethylendianilin	95 %	Aldrich
4,5-Dichloro-o-phenylendiamin	97 %	Aldrich
4,5-Dimethyl-o-phenylendiamin	95 %	Abcr
Benzidin	98 %	Fluka

Epoxide, Cokatalysatoren Die Epoxide Propylenoxid und Cyclohexenoxid wurden vor ihrer Verwendung über CaH_2 getrocknet, durch Destillation gereinigt und unter Argon-Atmosphäre in Schlenk-Vorratsgefäßen gelagert. Ebenso wie bei den trockenen Lösungsmitteln erfolgte die Entnahme im Argon-Gegenstrom. Die anderen Epoxide

Tabelle 5.3.: Edukte für die Umsetzung zu Metallkomplexen

Substanz	Reinheit	Hersteller
Eisen(II)acetat	97 %	abcr
Eisen(III)chlorid	97 %	Sigma Aldrich
Magnesium(II)sulfat	99.0 %	Roth
Triethylamin	99 %	Merck
Iod	-	Merck
Diethylzink	1Molare Lösung in Hexan	Sigma Aldrich
Triethylaluminium	93 %	Sigma Aldrich
Diethylaluminiumchlorid	97 %	Sigma Aldrich

waren in so geringen Mengen vorrätig, dass sie direkt nach dem Öffnen der Gefäße vollständig verwendet wurden. Eine weitere Aufreinigung wurde aufgrund der geringen Mengen im Vorfeld nicht durchgeführt. Eine Auflistung von Epoxiden befindet sich, neben einer Auflistung der verwendeten Cokatalysatoren in Tabelle 5.4.

Tabelle 5.4.: Epoxide und Cokatalysatoren

Substanz	Reinheit	Hersteller
Propylenoxid	99 %	Aldrich
Cyclohexenoxid	98 %	Aldrich
Styrenoxid	97 %	Fluka
Epoxyhexan	97 %	Sigma Aldrich
Epichlorhydrin	99+ %	Sigma Aldrich
Allylglycidylether	99+ %	Sigma Aldrich
Epoxypropylphenylether	99 %	Sigma Aldrich
Epoxyethylpropan	97 %	abcr
PPNCl	97 %	Aldrich
Bu ₄ NI	99 %	Sigma Aldrich
Bu ₄ NBr	98+ %	Lancaster
Bu ₄ NCl	97 %	Sigma Aldrich
DMAP	99 %	Sigma Aldrich
MeIm	99 %	Sigma Aldrich

Säulenchromatographische Aufreinigung Bei einigen Liganden war eine säulenchromatographische Aufreinigung nötig. Diese wurde in einer Glassäule mit Fritte

durchgeführt. Als Trägermaterial wurde Silicagel (Sigma Aldrich, high-purity grade (Dacisil Grade 636), Porengröße 60 Å, Partikelgröße 35-60 mesh) suspendiert im ausgewählten Lösungsmittelgemisch eingefüllt. Dann wurde auf einer Schicht aus gereinigtem Sand die zu trennende Substanz aufgetragen und nochmals mit Sand überschichtet. Die einzelnen aus der Säulenchromatografie gewonnenen Fraktionen wurden durch Dünnschichtchromatographie mittels Silicagel-Platten (Merck, DC Kieselgel 60 F₂₅₄) unter der UV-Lampe untersucht.

5.1.2. Analysemethoden

Kernresonanzspektroskopie (NMR) Die ¹H- und ¹³C-Kernresonanzspektren wurden mit den Messfrequenzen 399.91 MHz und 100.56 MHz in einem Varian Inova Unity 400 Spektrometer (Software VNMRJ 3.2) ausgestattet mit einem Oxford Magnet (9.4 T) gemessen. Als interner Standard bei den Spektren dienten die ¹H- bzw. ¹³C-Signale der verwendeten deuterierten Lösungsmittel bezogen auf TMS ($\delta = 0$ ppm). Die Werte für die chemischen Verschiebungen sowie die Multiplizitäten in Klammer sind in folgender Tabelle aufgeführt:

Lösungsmittel	¹ H-NMR	¹³ C{ ¹ H}-NMR
CDCl ₃	7.26 (s)	77.00 (tr)
CD ₂ Cl ₂	5.32 (s)	53.84 (sp)
C ₆ D ₆	7.15 (s)	28.02 (tr)
CD ₃ CN	1.94 (p)	1.24 (sp)
dmsO-d ₆	2.5 (s)	39.43 (sp)

Die chemische Verschiebung δ der Signale wird in ppm (parts per million), die Kopplungskonstante J in Hz angegeben. Zur Beschreibung von Multiplizitäten werden folgende Abkürzungen benutzt: s = Singulett, d = Doublett, tr = Triplett, q = Quartett, p = Quintett, sp = Septett, m = Multipllett sowie deren Kombinationen.^{[275], [276]}

¹³C-NMR-Spektren wurden ¹H-breitbandentkoppelt aufgenommen. Die Zuordnung und Benennung der Signale erfolgte auf Grundlage von zweidimensionalen Spektren (H,H-COSY, gHSQC, gHMBC). Die Auswertung wurde mit der Software MestReC Version 4.5.6.0 durchgeführt. Für die zweidimensionalen Spektren wurden mit der Geräte-Software VNMRJ Version 3.2 gearbeitet.

Es wurden auch ^{27}Al -NMR-Spektren aufgezeichnet. Dabei wurde gegen die Referenz Aluminiumnitrat in D_2O gemessen. Die Messfrequenz betrug 104.26 MHz. Als Lösungsmittel dienten die jeweils bei den Messdaten angegebenen, vor allem aber $\text{dms}\text{-d}_6$ und die Auswertung der Spektren erfolgte mit der Software MestReC Version 4.5.6.0.

Massenspektroskopie (MS) Massenspektren wurden mit einem Agilent 1100 MSD aufgenommen. Das Gerät wurde mit der Software HP LC/MSD Chem Station (Rev A.05.04) betrieben. Aufgeführt sind Signale mit hoher Intensität relativ zum Basispeak sowie Molpeak und weitere charakteristische Fragmentpeaks. Zur Auswertung wurde die Software WSEARCH32 von WSEARCH SOFTWARE genutzt.^[277] Zur Bereitstellung der Proben wurden jeweils geringe Mengen der Substanz in Methanol mit beigefügtem Ammoniumchlorid gelöst. Als Spüllösung dient reines Methanol.

Hochauflösende Massenspektren wurden mit einem Bruker ApexQe hybrid 9.4 T FT-ICR mit der Methode ESI pos HPmix 200-1800 in der Massenanalytik-Abteilung des Instituts für Organische Chemie an der Universität Heidelberg aufgenommen. Als Software Paket wurde Bruker Compass DataAnalysis 4.0 genutzt.

Infrarotspektroskopie (IR) IR-Spektren wurden mit einem Varian 660-IR FT-IR mit der Software Resolution Pro FTIR Spectroscopy Software (Version 5.2.0 CD846) aufgenommen. Für Feststoffe wurde standardmäßig ein Pressling mit KBr als Matrix verwendet. Die Produkte aus den Polymerisationsversuchen wurden in Dichlormethan gelöst zwischen zwei KBr-Platten vermessen. Als Referenz diente stets die reine Matrix in Form eines Presslings bzw. der leeren KBr-Platten.

Angegeben werden die Wellenzahlen der intensivsten bzw. charakteristischen Banden in cm^{-1} wobei die relativen Intensitäten mit folgenden Abkürzungen aufgeführt werden:

s	strong
m	medium
w	weak
br	broad

Elementaranalyse Für die Elementaranalyse kam ein CHNS-Analysator des Typs Vario EL III der Firma Elementar Analysensysteme zum Einsatz. Das Gerät ist mit CO_2 -

H₂O-, N₂- und SO₂-Säulen ausgestattet, als Detektor dient ein WLD. Zur Aufnahme und Auswertung der Messungen wurde die Software VarioEL (V4.0327.Oct2003) mit dem Messmodus V5.13 eingesetzt. Zur Durchführung einer Messung wurde zunächst das Gerät mit dem Kalibrierstandard Sulfanilsäure (Merck p.A.) konditioniert und dann die Proben (jeweils 4-5 mg) in vorgefertigte Zinnschiffchen der Firma Elementar eingewogen. Diese wurden dann gefaltet und es folgten 3 bis 4 Probebestimmungen.

Atomemissionsspektrometrie (ICP-OES) („inductively coupled plasma optical emission spectrometry“, also optische Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppelten Plasmas).

Die elementspezifische Zusammensetzung wurde mittels eines 720/725-ES Emissionsspektrometers mit CCD Detektor der Firma Agilent Technologies bestimmt. Das Plasma wurde mit einem 40 MHz quartzgesteuerten Generator mit Argon als Trägergas erzeugt.

Zur Probenvorbereitung werden ca. 10 mg Probensubstanz in 10 ml konzentrierter Salpetersäure (65%ig) für mindestens 24 h gelöst. Kurz vor Messung der Proben wurde die Lösung dann nochmal in einem Verhältnis von 1:100 mit 0.1 molarer Salpetersäure verdünnt. Als Spüllösung diente 0.2 molare Salpetersäure.

Rasterelektronenmikroskopie-Energiedispersive Röntgenspektroskopie (REM-EDX) Zur Bestimmung der Metallgehalte der Verbindungen wurden auch REM-EDX Messungen durchgeführt. Dabei wurde ein FE-SEM DSM 982 Gemini Rasterelektronenmikroskop der Firma Zeiss AG verwendet, welches mit einem INCA PentaFET-x3 mit Si(Li)-Detektor (zugehörige Softwareversion V 4.08) der Firma Oxford Instruments PLC gekoppelt wurde. Für die REM-Aufnahmen wurde ein hochsensitiver „4-quadrant solid state backscattered electrons“ Detektor eingesetzt.

UV/Vis-Spektroskopie Die UV/Vis-Spektren wurden auf einem Specord S600 des Herstellers Analytik Jena (Software WinASPECT) in einem Bereich von 200-800 nm aufgenommen. Dazu wurden etwa 10 mg der Substanz eingewogen und jeweils in zwei Stufen auf eine Zielkonzentration von etwa $20 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$ verdünnt. Als Blindprobe wurde das reine Lösungsmittel vermessen. Zur Auswertung wurde die Software Spekwin32 genutzt.^[278]

Kristallstrukturanalyse Die Röntgenstrukturanalysen wurden von Dr. O. Walter auf einem Bruker Apex II Quazar Diffraktometer gemessen. Dabei wurden 2124 Frames aufgenommen mit einer Irradiation Time von 1 s pro Frame. Die Integration der Daten erfolgte mit SAINT und es wurde eine Lorentz- und Polarisierungskorrektur angewendet. Mit Hilfe von SADABS wurden numerische oder empirische Absorptionskorrekturen durchgeführt.^{[279], [280], [281]}

Für die Recherche nach ähnlichen Kristallstrukturen wurde die Cambridge Structural Database verwendet.^[282] Die hier gemessenen Strukturen wurden in der Cambridge Crystallographic Database Centre (CCDC) hinterlegt. Die CCDC-Nummern sind jeweils mit den anderen Daten im Anhang angegeben.

Abbildungen wurden mit der von CCDC bereitgestellten Software MERCURY 3.0 (Build RC5) für Windows erstellt.^[237]

Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) Die Glasübergangstemperaturen der Polymere und die Schmelzpunkte der Liganden wurden mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC, engl. Differential Scanning Calorimetry) nach DIN 53765 gemessen. Hierfür kam das Modell DSC822e der Firma Mettler Toledo zum Einsatz. Daran angegliedert waren ein Probenwechsler TSO801RO Sample Robot ebenfalls von Mettler Toledo und ein Thermostat FT400 der Firma Julabo.

Für die Probenbereitstellung wurden jeweils 5-10 mg der Probensubstanz in die Aluminiumblechtiegel eingewogen, so dass der Boden jeweils vollständig bedeckt war. Bei den Polymerproben setzt sich eine Messung aus drei Einzelmessungen zusammen, wobei der Mittelwert aus den beiden letzteren gebildet wurde. Geheizt wurde in einem Bereich von 0-260 °C mit einer Heizrate von 20 °C min⁻¹. Für die Ligandenproben wurde jeweils nur ein Messdurchlauf durchgeführt.

Schmelzpunkt Die angegebenen Schmelzpunkte wurden in einer offenen Kapillare mit der Schmelzpunktbestimmungsapparatur Büchi B-545 nach optischem Eindruck gemessen und nicht korrigiert.

Thermogravimetrische Analyse (TGA) Die thermogravimetrischen Messungen wurden mit einem TGA/SDTA851e des Herstellers Mettler Toledo ausgestattet mit der Software Stare 9.0 durchgeführt. Die Messungen wurden unter N₂-Atmosphäre bei

Temperaturen bis 900 °C durchgeführt, wobei die Heizrate 10 °C min⁻¹ betrug. Es handelte sich um eine thermische Waage mit kleinem Ofen, dessen T_{max} beträgt 11000 °C. Zur Vorbereitung werden etwa 3-7 mg der Probensubstanz in den Aluminiumoxid-Tiegel eingewogen.

Gelpermeations-Chromatographie (GPC) Die GPC-Messungen wurden an einer mit Polystyrolen der Firma Polymer Standard Service (PSS) kalibrierten PSS SDV 5 μ 1000 Å Trennsäule sowie an einer PSS SDV 5 μ 100 Å Trennsäule durchgeführt. Die davorgeschaltete Vorsäule ist eine PSS SDV 5μ. Beim Füllmaterial PSS-SDV handelt es sich um vernetzte makroporöse Styrol-Divinylbenzol oder Divinylbenzol-Perlen und die Kalibrierung erfolgt mit Polystyrolen der Fa. PSS, Mainz (MW: 54000–24000–18100–8390–4700–3420–1920–1100–376–162). Pumpe (Lichograph L–6200 Gradienten-Pumpe) und Säulenofen (Column-Thermostate T–6300) sind jeweils von der Firma Merck hergestellt. Die Moleküle werden mit einem RI-Detektor L–7490 der Firma Merck detektiert. Als Eluent dient trockenes THF mit Toluol als Referenzsubstanz. Die Probenkonzentration beträgt 1 g ml⁻¹. Die Säulen werden mit einem Fluss von 1 ml min⁻¹ bei einer Temperatur von 35 °C durchlaufen. Zur Probenvorbereitung werden 10 mg der Probe in 10 ml THF (mit einigen Tropfen Toluol) gelöst, durch einen Einmalspritzenfilter (0.2 μm TF der Fa. Whatman) filtriert und mittels einer 500 μl Glasspritze über ein Injektionsventil Rheodyne Typ 7725i (inkl. Standardmarkierungsschalter) mit einer 45 μl Probeschleife eingespritzt. Die Aufnahme und Auswertung der Messung erfolgte mit der Software PSS WINGPC 6 der Firma PSS.

5.1.3. *in situ* FT-IR-Messungen

Katalysetests, die mittels *in situ* FT-IR-Spektroskopie überwacht wurden, fanden in einem speziell dafür konzipierten Autoklaven (Rostfreier Stahl 316 Ti, mat. 1.4571, 150 ml, p_{max} = 300 bar, T_{max} = 200 °C, magnetische Rührung, Aluminiumheizblock mit Temperaturfühler) statt. Er ist ausgestattet mit einem seitlich angebrachten ATR-Diamant Sensor (DiComp™window) und über ein Sentinel™K4 Conduit (Spiegelkonstruktion mit vier Spiegeln zur Leitung des IR-Strahls) an ein ReactIR 45m des Herstellers Mettler-Toledo verbunden. Die dazugehörige Software iCIR (version 4.2) ermöglicht die Überwachung der Daten und die deren Bearbeitung.

Den Messungen liegt die ATR-Technik zugrunde (attenuated total Reflection, abgeschwächte Totalreflexion).^{[283], [284]} Dabei wird ein Infrarotstrahl in einem bestimmten Winkel auf einen optisch dichten Kristall gerichtet. Durch interne Reflexion wird eine abklingende Welle geschaffen, die sich über die Oberfläche des Kristalls hinaus ausbreitet und so in Kontakt mit der vermessenen Probe kommt. Dabei geht die Welle nur etwa $0.5\ \mu\text{m}$ – $5\ \mu\text{m}$ über die Kristalloberfläche hinaus. Das bedeutet, dass die Probe in direktem Kontakt zum Messkristall sein muss, was bei Flüssigkeiten einfach, bei Feststoffen nur durch festes Aufpressen erreicht werden kann.

Die Probe absorbiert Teile des einfallenden IR-Strahls oder schwächt diesen ab, ehe er zum Detektor des FT-IR-Geräts geleitet wird, um ein Spektrum zu generieren. Zeitaufgelöste Spektren entstehen indem in bestimmten, vorher festgelegten Zeitabständen Messungen vorgenommen und dreidimensional als Plot ausgegeben werden. Neben Transmission und Wellenzahl ist dann auch noch eine Zeitachse vorhanden. Dies ermöglicht kinetische Messungen vorzunehmen. Als Materialien für die optisch dichten Kristalle kommen unter anderem Silicon, Zinkselenid oder Germanium in Frage. Das optimale Material ist aber Diamant, da es eine besondere Robustheit und Inertheit aufweist.^[285]

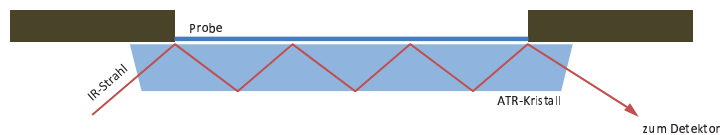


Abbildung 1.114.: Funktionsweise des ATR-FT-IR-Technik^[285]

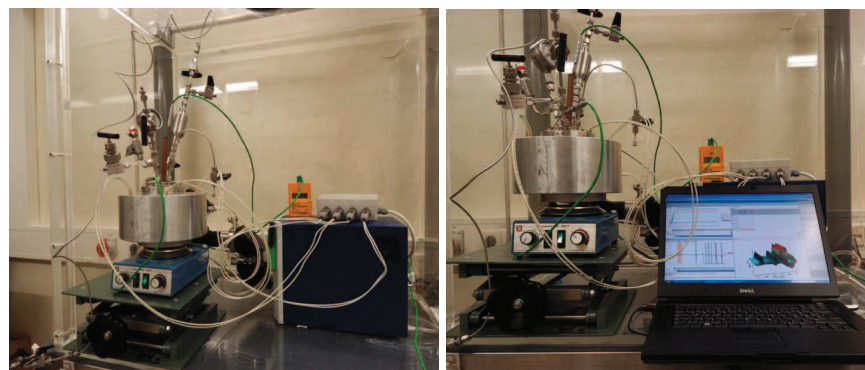
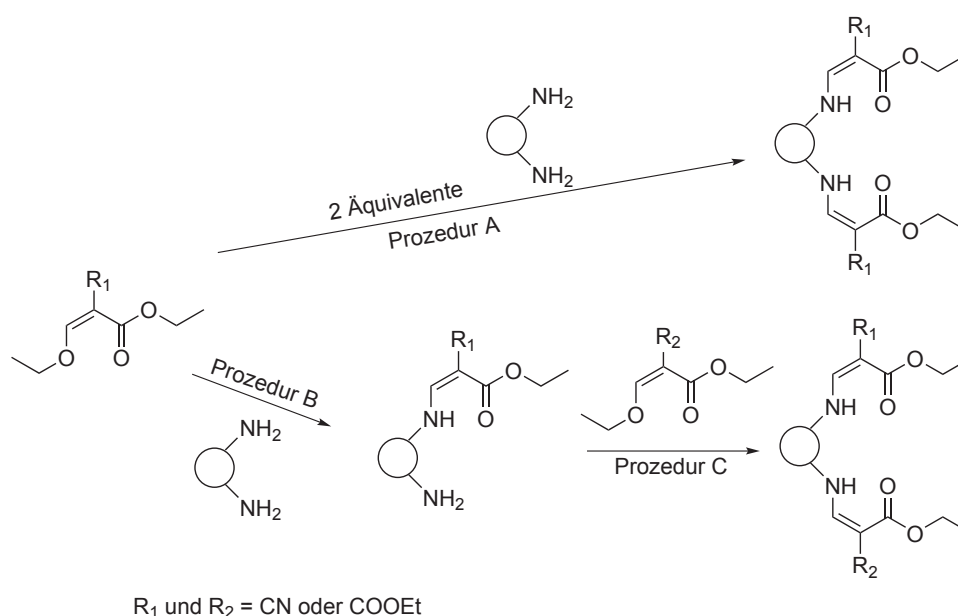


Abbildung 1.115.: Apparatur zur Aufnahme von *in situ* FT-IR-Spektren mit ReactIR 45m, Spiegelkonstruktion, Autoklav und PC zur Aufnahme der Daten

5.2. Synthese der Liganden

Die Synthesen der Liganden fand nach folgenden allgemeinen Vorschriften statt. Sie sind angelehnt an die Synthesevorschriften von Kirsten und Jäger.^{[210], [217]} Verwendete Prozedur, Eduktmenge, Ausbeute und Ergebnisse der Analytik werden jeweils in den entsprechenden Kapiteln angegeben.

5.2.1. Allgemeine Synthesevorschriften für die Liganden



Schema 5.1: Allgemeine Reaktionsgleichungen für die Synthese der Liganden

Prozedur A-a: Zwei Äquivalente Ethyl-2-cyano-3-ethoxyacrylat (Cyanoacrylat) oder Diethyl(ethoxymethylen)malonat (Malonat) werden in wenig heißem Methanol gelöst. Dann wird eine Lösung eines Äquivalents Diamin-Linker in wenig Methanol dazugegeben. Anschließend wird die Reaktionsmischung für 4 h unter Rückfluss erhitzt. Beim Abkühlen und einiger Zeit im Tiefkühlschrank fällt ein Feststoff aus, der abgesaugt, mit Methanol gewaschen und bis zur Massenkonstanz getrocknet wird.

Prozedur A-b: Es wird vorgegangen wie bei Prozedur A-a, mit der Ausnahme, dass die Reaktionsmischung über Nacht refluxiert wird.

Prozedur A-c: Es wird die gleiche Durchführung wie in Prozedur A-a gewählt. Im gewonnen Niederschlag ist neben dem gewünschten Produkt auch das Diamin zu finden. Da sich letzteres im Gegensatz zum Produkt nicht in Chloroform löst, konnte durch anschließendes Abfiltrieren eine Aufreinigung des Produkts erfolgen.

Prozedur A-d: Selbes Vorgehen wie bei Prozedur A-a, allerdings muss nach Abkühlen der Reaktionsmischung ein Kristallisationskeim zugegeben werden, um das vollständige Ausfällen des Liganden zu erleichtern.

Prozedur B-a: Ein Äquivalent des Diamins wird in einem Kolben vorgelegt und in Methanol heiß gelöst. Dann wird ein Äquivalent Ethyl-2-cyano-3-ethoxyacrylat oder Diethyl(ethoxymethylen)malonat (in Methanol gelöst) langsam zur Reaktionsmischung zugetropft. Sobald die Edukte vollständig kombiniert sind, wird für 4 h unter Rückfluss erhitzt. Das gewünschte Produkt kann dann nach dem Abkühlen auf -20°C im Tiefkühlschrank als Niederschlag gewonnen werden. Es wird filtriert, gewaschen mit Methanol und bis zur Massenkonstanz getrocknet.

Prozedur B-b: Die Reaktionsmischung wird statt 4 h über Nacht refluxiert. Da ein Produktgemisch ausgefällt wird, ist das reine Produkt nur durch Säulenchromatographie (Dichlormethan/Aceton=20:1, Kieselgel) zugänglich.

Prozedur C-a: Ein Äquivalent Ethyl-2-cyano-3-ethoxyacrylat oder Diethyl(ethoxymethylen)malonat wird in wenig heiß Methanol gelöst. Dann wird eine Lösung eines Äquivalents der entsprechenden N_2O -Verbindung in wenig Methanol dazugegeben. Anschließend wird die Reaktionsmischung für 4 h unter Rückfluss erhitzt. Nach einiger Zeit bei -20°C fällt ein Feststoff aus, der abgesaugt, mit Methanol gewaschen und bis zur Massenkonstanz getrocknet wird.

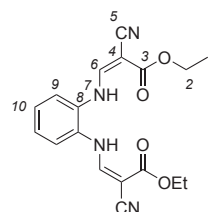
Prozedur C-b: Anders als bei Prozedur C-a wird hier ein großer Überschuss des entsprechenden Cyanoacrylats eingesetzt, da die Reaktion sonst keine vollständige Umsetzung aufwies. Ebenso werden die Reaktionsbedingungen intensiviert, indem über Nacht unter Rückfluss erhitzt wird.

Prozedur C-c: Statt wie in C-a nur 4 h zu erhitzen, wird die Reaktionsmischung über Nacht refluxiert.

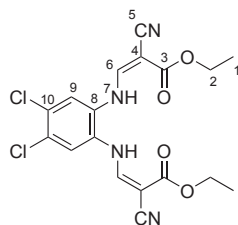
5.2.2. Die N₂O₂-Liganden mit zwei Cyanidresten

5.2.2.1. Ligand 1a (N,N'-o-Phenylene-bis(3-amino-2-cyan-acrylsäureethylester))

Ansatz (Prozedur A-a): Ethyl-2-cyano-3-ethoxyacrylat (21.99 g, 130 mmol), *ortho*-Phenylendiamin (7.03 g, 65 mmol) **Ausbeute**: 22.95 g (0.065 mmol), 92% der Theorie **Summenformel**: C₁₈H₁₈N₄O₄ (M = 354.36 g/mol) **Habitus**: weißer Feststoff **Schmelzpunkt**: T_S = 193 °C **DSC**: T_e = 201.7 °C **¹H-NMR** (400 MHz, Chloroform-d₁): δ = 1.36 (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 6 H, H-1), 4.31 (q, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 4 H, H-2), 7.22 (dd, ³J_{HH} = 3.6 Hz, ⁴J_{HH} = 5.7 Hz, 2 H, H-9/H-10), 7.32 (dd, ³J_{HH} = 3.5 Hz, ⁴J_{HH} = 5.8 Hz, 2 H, H-9/H-10), 7.75 (d, ³J_{HH} = 12.8 Hz, 2 H, H-6), 10.82 (d, ³J_{HH} = 12.6 Hz, 2 H, H-7) **¹³C{¹H}-NMR** (100 MHz, Chloroform-d₁): δ = 14.3 (C-1), 61.8 (C-2), 78.3 (C-4), 117.2 (C-5), 120.1 (C-10), 127.6 (C-9), 130.9 (C-8), 153.6 (C-6), 167.4 (C-3) **MS**: (ESI⁺) *m/z* (%): 355 (15) [M+H]⁺, 372 (100) [M+NH₄]⁺, 377 (16) [M+Na]⁺ **IR**: (KBr) $\tilde{\nu}$ /[cm⁻¹] = 3166 (m), 2997 (m), 2214 (s), 1696 (s), 1674 (s), 1639 (s), 1618 (s), 1597 (s), 1508 (w), 1475 (w), 1464 (m), 1416 (s), 1402 (s), 1380 (s), 1349 (s), 1327 (s), 1294 (s), 1262 (s), 1235 (s), 1172 (s), 1036 (m), 1018 (m), 969 (m), 913 (w), 857 (w), 779 (s), 754 (s), 603 (m), 529 (w), 477 (w), 385 (w) **Elementaranalyse**: gefunden: C, 60.94; H, 5.21; N, 15.90. Berechnet für C₁₈H₁₈N₄O₄: C, 61.01; H, 5.12; N, 15.81 **UV/VIS** (CH₂Cl₂): λ_{max} (ε) = 292 (31990), 332 (25750) nm (mol⁻¹ dm³ cm⁻¹)



5.2.2.2. Ligand 3a



Ansatz (Prozedur A-c): Ethyl-2-cyano-3-ethoxyacrylat (3.00 g, 16.9 mmol), 4,5-Dichlor-1,2-phenylendiamin (5.73 g, 33.9 mmol). **Ausbeute**: 2.19 g (5.18 mmol), 31% der Theorie **Summenformel**: C₁₈H₁₆Cl₂N₄O₄ (M = 423.25 g/mol) **Habitus**: grau-brauner Feststoff **DSC**: T_e = 204.7 °C **¹H-NMR** (400 MHz, Chloroform-d₁): δ = 1.37 (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 6 H, H-1), 4.32 (q, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 4 H, H-2), 7.32 (s, 2 H, H-9) 7.68 (d, ³J_{HH} = 12.5 Hz, 2 H, H-6) 10.83 (d, ³J_{HH} = 12.4 Hz, 2 H, H-7) **¹³C{¹H}-NMR** (100 MHz, Chloroform-d₁): δ = 14.1 (C-1), 62.0 (C-2), 79.7 (C-4), 116.4 (C-5), 121.2 (C-9), 129.9

(C-8), 131.0 (C-10), 152.6 (C-6), 167.0 (C-3) **MS:** (ESI⁺) *m/z* (%): 440 (100) [M+NH₄]⁺, 869 (11) [2M+Na]⁺ **IR:** (KBr) $\tilde{\nu}/[cm^{-1}]$ = 684 (w), 778 (m), 967 (w), 1021 (w), 1150 (m), 1175 (m), 1237 (s), 1260 (s), 1297 (m), 1324 (w), 1353 (m), 1380 (m), 1414 (m), 1479 (w), 1502 (w), 1595 (m), 1618 (s), 1645 (s), 1677 (s), 2216 (s), 2231 (s), 2990 (w), 3049 (w), 3434 (s) **Elementaranalyse:** gefunden: C, 50.99; H, 3.82; N,13.38. Berechnet für C₁₈H₁₆Cl₂N₄O₄: C, 51.08; H, 3.81; N,13.24 **UV/VIS** (CH₂Cl₂): λ_{max} (ϵ) = 293 (34710), 335 (27660) nm (mol⁻¹ dm³ cm⁻¹) **UV/VIS** (MeCN): λ_{max} (ϵ) = 291 (39910), 325 (30160) nm (mol⁻¹ dm³ cm⁻¹)

5.2.2.3. Ligand 5a

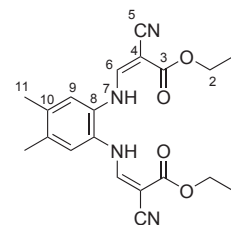
Ansatz (Prozedur A-a): Ethyl-2-cyano-3-ethoxyacrylat (7.08 g, 42 mmol), 4,5-Dimethyl-1,2-phenyldiamin (3.00 g, 21,mmol) **Ausbeute:** 6.78 g (17.73 mmol), 84% der Theorie **Summenformel:** C₂₂H₂₂N₄O₄ (M = 382.41 g/mol)

Habitus: weißer Feststoff **DSC:** T_e = 190.0 °C **¹H-NMR** (400 MHz, Chloroform-d₁): δ = 1.35 (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 6 H, H-1), 2.28 (s, 6 H, H-11), 4.29 (q, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 4 H,

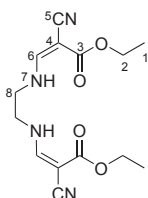
H-2), 6.97 (s, 2 H, H-9), 7.70 (d, ³J_{HH} = 12.9 Hz, 2 H, H-6), 10.70 (d, ³J_{HH} = 12.9 Hz, 2 H, H-7) **¹³C{¹H}-NMR** (100 MHz, Chloroform-d₁): δ = 14.2 (C-1), 19.5 (C-11), 61.5 (C-2), 77.3 (C-4), 117.4 (C-5), 121.1 (C-9), 128.2 (C-8), 136.6 (C-10), 153.7 (C-6), 167.4 (C-3)

MS: (ESI⁺) *m/z* (%): 400 (100) [M+NH₄]⁺, 787 (29) [2M+Na]⁺ **IR:** (KBr) $\tilde{\nu}/[cm^{-1}]$ = 530 (w), 726 (w), 780 (m), 985 (w), 1026 (m), 1111 (w), 1152 (m), 1170 (m), 1242 (s), 1298 (m), 1325 (m), 1349 (m), 1378 (m), 1415 (m), 1520 (w), 1604 (s), 1635 (s), 1671 (s), 1715 (w), 2215 (s), 2985 (w), 3200 (w), 3437 (m) **Elementaranalyse:** gefunden: C, 62.90; H, 6.052; N,14.90. Berechnet für C₂₂H₂₂N₄O₄: C, 62.82; H, 5.80; N,14.65 **UV/VIS** (CH₂Cl₂):

λ_{max} (ϵ) = 294 (31820), 335 (25880) nm (mol⁻¹ dm³ cm⁻¹)

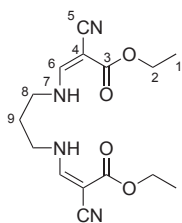


5.2.2.4. Ligand 7a



Ansatz (Prozedur A-a): Ethyl-2-cyano-3-ethoxyacrylat (14.00 g, 82.8 mmol), Ethylendiamin (2.8 ml, 41.4 mmol) **Ausbeute:** 10 g (32.7 mmol), 79% der Theorie **Summenformel:** $C_{14}H_{18}N_4O_4$ (M = 306.32 g/mol) **Habitus:** weißer Feststoff **DSC:** $T_e = 147.7^\circ C$ **1H -NMR** (400 MHz, Chloroform- d_1): $\delta = 1.36$ (t, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz, 6 H, H-1), 3.53 (m, 4 H, H-8), 4.27 (q, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz, 4 H, H-2), 7.29 (s, 2 H, H-6), 9.00 (d, $^3J_{HH} = 11.6$ Hz, 2 H, H-7) **$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** (100 MHz, Chloroform- d_1): $\delta = 14.25$ (C-1), 49.82 (C-8), 61.12 (C-2), 73.78 (C-4), 117.74 (C-5), 159.16 (C-6), 167.75 (C-3) **MS:** (ESI⁺) m/z (%): 307 (31) [M+H]⁺, 329 (100) [M+Na]⁺ **IR:** (KBr) $\tilde{\nu}/[cm^{-1}] = 3288$ (m), 2987 (w), 2204 (s), 1681 (s), 1612 (s), 1468 (m), 1427 (m), 1378(s), 1339(s), 1297(s), 1239(s), 1176(s), 1147(s), 1095 (m), 1023(m), 981 (m), 781(m), 737(m) **Elementaranalyse:** gefunden: C, 54.85; H, 6.00; N,18.56. Berechnet für $C_{14}H_{18}N_4O_4$: C, 54.89; H, 5.92; N,18.29 **UV/VIS** (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 277 (26730), 294 (26890) nm ($mol^{-1} dm^3 cm^{-1}$) **UV/VIS** (MeCN): λ_{max} (ϵ) = 201 (21320), 275 (29570), 292 (28690) nm ($mol^{-1} dm^3 cm^{-1}$)

5.2.2.5. Ligand 8a

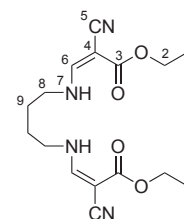


Ansatz (Prozedur A-a): Ethyl-2-cyano-3-ethoxyacrylat (21.14 g, 125 mmol), 1,3-Diaminopropan (5.2 ml, 62 mmol) **Ausbeute:** 15.58 g (48.62 mmol), 74% der Theorie **Summenformel:** $C_{15}H_{20}N_4O_4$ (M = 320.34 g/mol) **Habitus:** weißer Feststoff **Schmelzpunkt:** $T_S = 108.5^\circ C$ **DSC:** $T_e = 110.9^\circ C$ **1H -NMR** (400 MHz, Chloroform- d_1): $\delta = 1.30$ (m, 6 H, H-1), 1.94 (p, $^3J_{HH} = 6.6$ Hz, 2 H, H-9), 3.43 (m, 4 H, H-8), 4.20 (m, 2 H, H-2), 7.07 (m, 1 H, H-7a), 7.37 (m, 1 H, H-6b), 7.84 (m, 1 H, H-6a), 8.93 (m, 1 H, H-7b) **$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** (100 MHz, Chloroform- d_1): $\delta = 14.29, 14.40$ (C-1), 31.25 (C-9), 46.25, 46.47 (C-8), 60.71, 60.80 (C-2), 71.92, 72.25, 72.66, 72.72 (C-4), 116.72, 116.76, 118.38, 118.54 (C-5), 159.15, 159.31 (C-6), 165.02 (C-3a), 167.90 (C-3b) **MS:** (ESI⁺) m/z (%): 321 (36) [M+H]⁺, 343 (100) [M+Na]⁺ **IR:** (KBr) $\tilde{\nu}/[cm^{-1}] = 3280$ (m), 3022 (w), 2996 (w), 2935 (w), 2208 (s), 1689 (s), 1635 (s), 1474 (w), 1449 (m), 1423 (w), 1400 (m), 1380 (m), 1351 (m), 1327 (m), 1290 (s), 1237 (s), 1208 (s), 1167 (m), 1130 (s), 1072 (w), 1022 (m), 981 (w), 776 (m), 738 (w), 541 (w), 396 (w) **Elementaranalyse:** gefunden: C, 56.24; H, 6.29; N,17.49.

Berechnet für $C_{15}H_{20}N_4O_4$: C, 55.92; H, 6.38; N, 17.64 **UV/VIS** (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 288 (30760) nm ($mol^{-1} dm^3 cm^{-1}$)

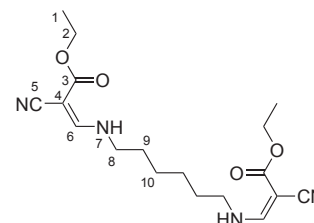
5.2.2.6. Ligand 9a

Ansatz (Prozedur A-a): Ethyl-2-cyano-3-ethoxyacrylat (8.12 g, 48 mmol), 1,4-Diaminobutan (2.4 ml, 24 mmol) **Ausbeute**: 6.05 g (18.09 mmol), 75% der Theorie **Summenformel**: $C_{16}H_{22}N_4O_4$ ($M = 334.37$ g/mol) **Habitus**: weißer Feststoff **DSC**: $T_e = 166.7$ °C **1H -NMR** (400 MHz, $dmsO-d_6$): $\delta = 1.15$ (m, 6 H, H-1), 1.43 (m, 4 H, H-9), 3.26 (m, 4 H, H-8), 4.06 (m, 4 H, H-2), 7.73 (d, $^3J_{HH} = 14.5$ Hz, 6 H, H-6), 7.91 (d, $^3J_{HH} = 15.0$ Hz, 6 H, H-6), 8.63 (d, $^3J_{HH} = 14.7$ Hz, 6 H, H-7), 9.07 (d, $^3J_{HH} = 14.3$ Hz, 6 H, H-7) **$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** (100 MHz, Chloroform- d_1): $\delta = 14.24, 14.34$ (C-1), 26.85 (C-9), 48.35 (C-8), 59.46 (C-2), 68.13, 68.86 (C-4), 116.82, 119.15 (C-5), 159.50, 159.96 (C-6), 165.09, 166.60 (C-3) **MS**: (ESI⁺) m/z (%): 335 (38) $[M+H]^+$, 357 (100) $[M+Na]^+$ **IR**: (KBr) $\tilde{\nu}/[cm^{-1}] = 3273$ (s), 3227 (s), 3017 (m), 2991 (m), 2944 (m), 2904 (m), 2860 (w), 2361 (w), 2340 (w), 2205 (s), 2058 (w), 1690 (s), 1623 (s), 1540 (m), 1506 (m), 1472 (m), 1445 (s), 1380 (s), 1342 (s), 1288 (s), 1241 (s), 1222 (m), 1194 (s), 1138 (s), 1035 (m), 984 (m), 920 (w), 873 (w), 837 (w), 773 (s), 734 (m), 566 (w), 547 (w), 482 (w), 419 (w), 397 (w), 365 (w), 353 (w), 328 (w), 303 (w), 279 (w) **Elementaranalyse**: gefunden: C, 57.32; H, 6.83; N, 16.94. Berechnet für $C_{16}H_{22}N_4O_4$: C, 57.47; H, 6.63; N, 16.76 **UV/VIS** (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 284 (32900) nm ($mol^{-1} dm^3 cm^{-1}$)



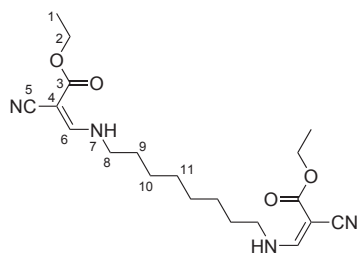
5.2.2.7. Ligand 10a

Ansatz (Prozedur A-a): Ethyl-2-cyano-3-ethoxyacrylat (14.56 g, 86 mmol), 1,6-Diaminohexan (5.00 ml, 43 mmol) **Ausbeute**: 14.42 g (39.79 mmol), 92% der Theorie **Summenformel**: $C_{18}H_{26}N_4O_4$ ($M = 362.42$ g/mol) **Habitus**: weißer Feststoff **DSC**: $T_e = 150.8$ °C **1H -NMR** (400 MHz, Chloroform- d_1): $\delta = 1.30$ (m, 6 H, H-1), 1.36 (m, 4 H, H-10), 1.62 (m, 4 H, H-9), 3.33 (m, 4 H, H-8), 4.21 (m, 4 H, H-2), 6.52 (dd, $^3J_{HH} = 15.3$ Hz, $^4J_{HH} = 43.9$ Hz, 1 H, H-7b), 7.29 (dd, $^3J_{HH} = 3.3$ Hz, $^4J_{HH} = 13.9$ Hz, 1 H, H-6a), 7.84 (d, $^3J_{HH} = 15.2$ Hz,



1 H, H-6b), 8.93 (m, 1 H, H-7a) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, Chloroform- d_1): $\delta = 14.15$ (C-1), 25.72 (C-10), 30.14 (C-9), 49.44 (C-8), 60.34 (C-2), 70.63 (C-4), 118.72 (C-5), 159.12 (C-6), 167.87 (C-3) **MS**: (HR-EI $^+$) m/z (%): gefunden: 362.1948 (100). Berechnet für (C $_{18}$ H $_{26}$ N $_4$ O $_4$): 362.1954. **IR**: (KBr) $\tilde{\nu}/[\text{cm}^{-1}] = 3312$ (m), 3283 (m), 3230 (m), 2983 (m), 2938 (m), 2866 (m), 2584 (w), 2362(w), 2207 (s), 2038 (w), 1696 (s), 1678 (s), 1630 (s), 1472 (m), 1446 (m), 1472 (m), 1446 (m), 1426 (m), 1378 (m), 1349 (m), 1298 (m), 1262 (m), 1244 (m), 1194 (m), 1169 (m), 1136 (m), 1111 (m), 1053 (m), 1028 (m), 906 (w), 880 (w), 838 (w), 768 (m), 731 (m), 566 (w), 537 (w), 338 (w), 358 (w) **Elementaranalyse**: gefunden: C, 59.37; H, 7.30; N,15.46. Berechnet für C $_{18}$ H $_{26}$ N $_4$ O $_4$: C, 59.65; H, 7.23; N,15.61

5.2.2.8. Ligand 11a



Ansatz (Prozedur A-a): Ethyl-2-cyano-3-ethoxyacrylat (14.56 g, 86 mmol), 1,8-Diaminooctan (5.00 ml, 43 mmol)

Ausbeute: 24.06 g (61.61 mmol), 91% der Theorie **Sum-**

menformel: C $_{20}$ H $_{30}$ N $_4$ O $_4$ (M = 390.48 g/mol) **Habitus**:

weißer Feststoff **DSC**: $T_e = 134.7^\circ\text{C}$ ^1H -NMR (400 MHz,

Chloroform- d_1): $\delta = 1.29$ (m, 14 H, H-1&H-10&H-11),

1.58 (s, 4 H, H-9), 3.31 (p, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 4 H, H-8), 4.19 (q,

$^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 4 H, H-2), 6.61 (m, 1 H, H-7a), 7.29 (d,

$^3J_{\text{HH}} = 14.0$ Hz, 1 H, H-6b), 7.84 (d, $^3J_{\text{HH}} = 15.3$ Hz, 1 H, H-6a), 8.92 (m, 1 H, H-7b)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, Chloroform- d_1): $\delta = 14.2$ (C-1), 26.1 (C-10), 28.8 (C-11),

30.3 (C-9), 49.6 (C-8), 60.4 (C-2), 70.7 (C-4b), 71.9 (C-4a), 116.6 (C-5a), 118.8 (C-5b),

159.1 (C-6), 165.3 (C-3a), 168.0 (C-3b) **MS**: (ESI $^+$) m/z (%): 391 (5) [M+H] $^+$, 408 (100)

[[M+NH $_4$] $^+$] $^+$, 413 (10) [M+Na] $^+$, 803 (29) [2M+Na] $^+$ **MS**: (HR-EI $^+$) m/z (%): gefun-

den: 390.2309 (100). Berechnet für (C $_{20}$ H $_{30}$ N $_4$ O $_4$): 390.2267. **IR**: (KBr) $\tilde{\nu}/[\text{cm}^{-1}] = 3747$

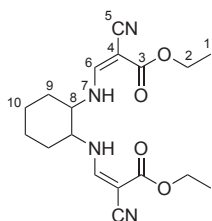
(w), 3434 (m), 3276 (m), 2927 (m), 2361 (m), 2211 (m), 1692 (s), 1646 (s), 1456 (m), 1378

(m), 1290 (m), 1246 (m), 1168 (m), 1134 (m), 1024 (m), 894 (w), 767 (m), 668 (w), 562 (w)

Elementaranalyse: gefunden: C, 61.47; H, 7.97; N,14.48. Berechnet für C $_{20}$ H $_{30}$ N $_4$ O $_4$: C,

61.52; H, 7.74; N,14.35

5.2.2.9. Ligand 12a

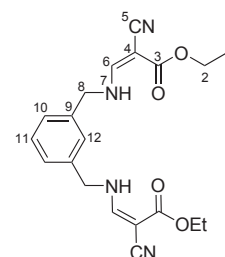


Ansatz (Prozedur A-a): Ethyl-2-cyano-3-ethoxyacrylat (4.06 g, 24 mmol), 1,2-Diaminocyclohexan (1.4 ml, 12 mmol) **Ausbeute:** 3.37 g (9.35 mmol), 78% der Theorie **Summenformel:** $C_{18}H_{24}N_4O_4$ (M = 360.41 g/mol) **Habitus:** weißer Feststoff **Schmelzpunkt:** $T_S = 167.8^\circ C$ **DSC:** $T_e = 171.9^\circ C$ 1H -**NMR** (400 MHz, Chloroform- d_1): $\delta = 1.27$ (t, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz, 6 H, H-1), 1.37 (m, 4 H, H-9&H-10), 1.81 (d, $^3J_{HH} = 7.9$ Hz, 2 H, H-10)

2.06 (d, $^3J_{HH} = 12.6$ Hz, 2 H, H-9) 3.00 (m, 2 H, H-8), 4.17 (q, $^3J_{HH} = 7.0$ Hz, 4 H, H-2), 7.20 (d, $^3J_{HH} = 13.6$ Hz, 2 H, H-6), 8.81 (dd, $^3J_{HH} = 6.5$ Hz, $^4J_{HH} = 11.8$ Hz, 2 H, H-7) $^{13}C\{^1H\}$ -**NMR** (100 MHz, Chloroform- d_1): $\delta = 14.5$ (C-1), 24.3 (C-7), 32.4 (C-6), 61.2 (C-2), 64.0 (C-5), 72.9 (C-4), 118.3 (C-5), 158.3 (C-6), 168.1 (C-3) **MS:** (ESI⁺) m/z (%): 361 (100) $[M+H]^+$, 383 (97) $[M+Na]^+$, 743 $[2M+H]^+$ **IR:** (KBr) $\tilde{\nu}/[cm^{-1}] = 3853$ (w), 3274 (m), 2979 (w), 2932 (m), 2865 (w), 2360 (m), 2340 (w), 2210 (s), 1683 (s), 1630 (s), 1559 (w), 1540 (w), 1478 (w), 1437 (m), 1418 (m), 1383 (m), 1353 (m), 1333 (m), 1318 (m), 1238 (s), 1174 (w), 1135 (m), 1101 (w), 1033 (w), 1000 (w), 988 (w), 846 (w), 783 (m), 668 (m), 537 (w), 375 (w), 352 (w), 328 (w), 303 (w) **Elementaranalyse:** gefunden: C, 60.38; H, 6.583; N, 15.53. Berechnet für $C_{18}H_{24}N_4O_4$: C, 59.99; H, 6.71; N, 15.55 **UV/VIS** (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 277 (30750) nm ($mol^{-1} dm^3 cm^{-1}$) **UV/VIS** (MeCN): λ_{max} (ϵ) = 203 (20740), 275 (38180) nm ($mol^{-1} dm^3 cm^{-1}$)

5.2.2.10. Ligand 13a

Ansatz (Prozedur A-b): Ethyl-2-cyano-3-ethoxyacrylat (20.30 g, 120 mmol), 1,2-Xylylendiamin (7.8 ml, 60 mmol) **Ausbeute:** 17.4 g (45.5 mmol), 76% der Theorie **Summenformel:** $C_{20}H_{22}N_4O_4$ (M = 382.41 g/mol) **Habitus:** weißer Feststoff **DSC:** $T_e = 166.14^\circ C$ 1H -**NMR** (400 MHz, Acetonitril- d_3): $\delta = 1.22$ (m, 6 H, H-1), 4.14 (m, 4 H, H-2), 4.49 (d, $^3J_{HH} = 5.9$ Hz, 4 H, H-8), 7.24 (m, 3 H, H-10&H-12), 7.37 (m, 2 H, H-11&H-7a), 7.60 (d, $^3J_{HH} = 14.1$ Hz, 1 H, H-6b), 7.99 (d, $^3J_{HH} = 15.0$ Hz, 1 H, H-6a), 9.14 (s, 1 H, H-7b)

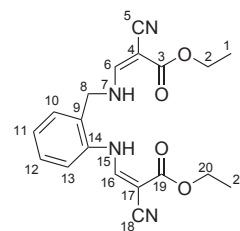


$^{13}C\{^1H\}$ -**NMR** (100 MHz, Acetonitril- d_3): $\delta = 14.56$, 14.62 (C-1), 52.68, 53.27 (C-8), 61.14 (C-2), 71.16 (C-4b), 72.59 (C-4a), 117.04 (C-5a), 119.68 (C-5b), 127.47, 127.56, 127.65, 127.94 (C-10), 128.03, 130.13, 130.17, 130.22 (C-11), 139.01,

139.07, 139.10 (C-9), 160.38 (C-6a), 161.06 (C-6b), 165.99 (C-3a), 168.34 (C-3b) **MS:** (HR-EI⁺) *m/z* (%): gefunden: 382.1681. Berechnet für (C₂₀H₂₂N₄O₄): 382.1641. **IR:** (KBr) $\tilde{\nu}/[cm^{-1}]$ = 3903 (w), 3853 (w), 3838 (w), 3821 (w), 3688 (w), 3675 (w), 3649 (w), 3629 (w), 3279 (s), 3226 (s), 3086 (m), 3025 (m), 2978 (s), 2932 (m), 2868 (w), 2772 (w), 2594 (w), 2492 (w), 2410 (w), 2360 (w), 2340 (w), 2208 (s), 2017 (w), 1967 (w), 1696 (s), 1641 (s), 1559 (m), 1540 (m), 1473 (s), 1433 (s), 1398 (s), 1381 (s), 1353 (s), 1328 (s), 1299 (s), 1243 (s), 1230 (s), 1171 (s), 1130 (s), 1121 (s), 1091 (s), 1063 (s), 1026 (s), 1009 (s), 972 (s), 915 (w), 897 (w), 880 (w), 840 (w), 772 (s), 690 (m), 597 (w), 563 (w), 536 (w), 487 (w), 443 (w), 427 (w), 397 (w), 364 (w), 324 (w), 303 (w), 279 (w) **Elementaranalyse:** gefunden: C, 62.97; H, 5.96; N, 14.81. Berechnet für C₂₀H₂₂N₄O₄: C, 62.82; H, 5.80; N, 14.65

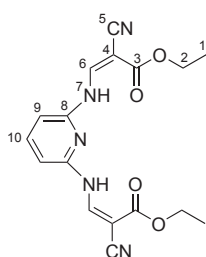
5.2.2.11. Ligand 14a

Ansatz (Prozedur A-b): Ethyl-2-cyano-3-ethoxyacrylat (27.70 g, 163.7 mmol), 2-Aminobenzylamin (10.00 g, 81.9 mmol) **Ausbeute:** 20.6 g (56.0 mmol), 68% der Theorie **Summenformel:** C₁₉H₂₀N₄O₄ (M = 368.38 g/mol) **Habitus:** weißer Feststoff **DSC:** T_e = 179.70 °C **¹H-NMR** (400 MHz, Chloroform-d₁): δ = 1.25 (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 3 H, H-1/H-21), 1.32 (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 3 H, H-1/H-21), 4.17 (q, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 2 H, H-2/H-20), 4.28 (q, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 2 H, H-2/H-20), 4.54 (d, ³J_{HH} = 5.3 Hz, 2 H, H-8), 6.29 (d, ³J_{HH} = 16.8 Hz, 1 H, H-7), 7.22 (m, 3 H, H-10&H-13), 7.29 (d, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 1 H, H-11), 7.44 (t, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 1 H, H-12), 7.85 (d, ³J_{HH} = 12.8 Hz, 1 H, H-16), 7.93 (d, ³J_{HH} = 14.9 Hz, 1 H, H-6), 11.12 (d, ³J_{HH} = 12.6 Hz, 1 H, H-15) **¹³C{¹H}-NMR** (100 MHz, Chloroform-d₁): δ = 14.20, 14.23 (C-1&C-21), 49.97 (C-8), 61.83, 60.90 (C-2&C-20), 77.14 (C-4), 73.24 (C-18), 116.89 (C-11/C-13), 117.99 (C-5), 117.16 (C-17), 124.87 (C-9), 126.16 (C-10/C-13), 130.71, 130.85 (C-11/C-12), 137.09 (C-14), 152.28 (C-16), 159.01 (C-6), 167.73 (C-3), 167.79 (C-19) **MS:** (HR-ESI⁺) *m/z* (%): gefunden: 368.1427. Berechnet für (C₁₉H₂₀N₄O₄): 368.1485. **IR:** (KBr) $\tilde{\nu}/[cm^{-1}]$ = 3903 (w), 3853 (w), 3838 (w), 3821 (w), 3688 (w), 3675 (w), 3649 (w), 3629 (w), 3279 (s), 3226 (s), 3086 (m), 3025 (m), 2978 (s), 2932 (m), 2868 (w), 2772 (w), 2594 (w), 2492 (w), 2410 (w), 2360 (w), 2340 (w), 2208 (s), 2017 (w), 1967 (w), 1696 (s), 1641 (s), 1559 (m), 1540 (m), 1473 (s), 1433 (s), 1398 (s), 1381 (s), 1353 (s), 1328 (s), 1299 (s), 1243 (s), 1230 (s), 1171 (s), 1130 (s), 1121 (s), 1091 (s), 1063 (s), 1026 (s), 1009 (s), 972 (s), 915 (w), 897 (w), 880 (w), 840 (w), 772 (s),



690 (m), 597 (w), 563 (w), 536 (w), 487 (w), 443 (w), 427 (w), 397 (w), 364 (w), 324 (w), 303 (w), 279 (w) **Elementaranalyse:** gefunden: C, 62.02; H, 5.56; N, 15.43. Berechnet für $C_{19}H_{20}N_4O_4$: C, 61.95; H, 5.47; N, 15.21 **UV/VIS** (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 285 (28440), 322 (21070) nm ($mol^{-1} dm^3 cm^{-1}$) **UV/VIS** (MeCN): λ_{max} (ϵ) = 200 (28530), 287 (32640) nm ($mol^{-1} dm^3 cm^{-1}$)

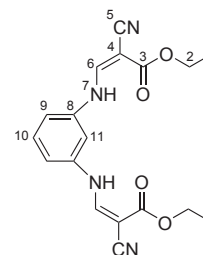
5.2.2.12. Ligand 15a



Ansatz (Prozedur A-a): Ethyl-2-cyano-3-ethoxyacrylat (5.08 g, 30 mmol), 2,6-Diaminopyridin (1.60 g, 15 mmol) **Ausbeute:** 3.11 g (8.75 mmol), 58% der Theorie **Summenformel:** $C_{17}H_{17}N_5O_4$ ($M = 355.35 g/mol$) **Habitus:** leicht bräunlicher Feststoff **DSC:** $T_e = 262.0^\circ C$ **1H -NMR** (400 MHz, Chloroform- d_1): $\delta = 1.21$ (t, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz, 6 H, H-1), 4.15 (q, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz, 4 H, H-2), 6.99 (d, $^3J_{HH} = 8.0$ Hz, 2 H, H-9), 7.76 (t, $^3J_{HH} = 7.9$ Hz, 1 H, H-10), 8.91 (d, $^3J_{HH} = 13.2$ Hz, 2 H, H-6), 11.28 (d, $^3J_{HH} = 13.3$ Hz, 2 H, H-7) **$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** (100 MHz, Chloroform- d_1): $\delta = 14.50$ (C-1), 61.19 (C-2), 77.42 (C-4), 108.65 (C-9), 115.73 (C-5), 142.29 (C-10), 149.61 (C-6), 149.88 (C-8), 164.48 (C-3) **MS:** (ESI $^+$) m/z (%): 356 (68) $[M+H]^+$, 378 (100) $[M+Na]^+$ **IR:** (KBr) $\tilde{\nu}/[cm^{-1}] = 3291$ (w), 3234 (w), 2987 (w), 2219 (m), 1688 (s), 1651 (s), 1627 (s), 1570 (s), 1497 (m), 1473 (m), 1428 (m), 1374 (m), 1345 (m), 1302 (s), 1271 (s), 1225 (s), 1177 (m), 1106 (m), 1037 (m), 797 (w), 764 (w), 613 (w) **Elementaranalyse:** gefunden: C, 57.35; H, 4.94; N, 20.03. Berechnet für $C_{17}H_{17}N_5O_4$: C, 57.46; H, 4.82; N, 19.71

5.2.2.13. Ligand 16a

Ansatz (Prozedur A-a): Ethyl-2-cyano-3-ethoxyacrylat (9.55 g, 56.44 mmol), 1,3-phenylendiamin (3.05 g, 28.22 mmol) **Ausbeute:** 8.7445 g (24.68 mmol), 87% der Theorie **Summenformel:** $C_{18}H_{18}N_4O_4$ ($M = 354.36 g/mol$) **Habitus:** weißer Feststoff **DSC:** $T_e = 189.2^\circ C$ **1H -NMR** (400 MHz, Chloroform- d_1): $\delta = 1.35$ (m, 6 H, H-1), 4.30 (q, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz, 4 H, H-2), 6.90 (m, 4 H, H-9&H-11), 6.98 (d, $^3J_{HH} = 8.4$ Hz, 1 H, H-9), 7.40 (t, $^3J_{HH} = 8.4$ Hz, 1 H,



H-10), 7.89 (d, $^3J_{HH} = 13.3$ Hz, 1 H, H-6), 8.37 (d, $^3J_{HH} = 14.5$ Hz, 1 H, H-6), 8.51 (d, $^3J_{HH} = 14.6$ Hz, 1 H, H-7), 10.80 (d, $^3J_{HH} = 13.2$ Hz, 1 H, H-7) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, Chloroform- d_1): $\delta = 14.23, 14.38$ (C-1), 61.50 (C-2), 78.39, 76.75 (C-4), 106.00 (C-11), 113.37, 113.87 (C-9), 117.38, 115.41 (C-5), 131.66 (C-10), 140.37, 139.85 (C-8), 151.31, 151.41 (C-6), 164.12, 167.25 (C-3) **MS**: (ESI $^+$) m/z (%): 372 (100) $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$, 377 (8) $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 731 (6) $[2\text{M}+\text{Na}]^+$ **IR**: (KBr) $\tilde{\nu}/[\text{cm}^{-1}] = 328$ (w), 387 (w), 453 (w), 479 (w), 509 (w), 531 (w), 582 (w), 610 (w), 675 (m), 761 (s), 781 (s), 859 (s), 887 (w), 947 (w), 980 (s), 1026 (s), 1103 (s), 1166 (s), 1243 (s), 1265 (s), 1297 (s), 1318 (s), 1337 (m), 1357 (m), 1380 (s), 1404 (m), 1448 (m), 1468 (m), 1506 (m), 1518 (s), 1592 (s), 1611 (s), 1622 (s), 1678 (s), 1720 (s), 2213 (s), 2983 (m), 3196 (m) **Elementaranalyse**: gefunden: C, 60.95; H, 5.26; N, 16.14. Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_4$: C, 61.01; H, 5.12; N, 15.81

5.2.2.14. Ligand 17a

Ansatz (Prozedur A-b): Ethyl-2-cyano-3-ethoxyacrylat (8.02 g, 46.5 mmol), Benzidin (4.37 g, 23.2 mmol) **Ausbeute**: 9.21 g (21.4 mmol), 92% der Theorie **Summenformel**:

$\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_4$ (M = 430.46 g/mol) **Habitus**: hellgelber Feststoff **DSC**: $T_e = 293$ °C ^1H -NMR (400 MHz, $\text{dms}\text{-}d_6$):

$\delta = 1.25$ (t, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz, 3 H, H-1), 1.28 (t, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz, 3 H, H-1), 4.19 (d, $^3J_{HH} = 7.0$ Hz, 2 H, H-2), 4.24 (d, $^3J_{HH} = 7.0$ Hz, 2 H, H-2), 7.47 (d, $^3J_{HH} = 8.3$ Hz, 2 H, H-9),

7.57 (d, $^3J_{HH} = 8.7$ Hz, 2 H, H-9), 7.70 (t, $^3J_{HH} = 8.1$ Hz, 4 H, H-10), 8.36 (d, $^3J_{HH} = 14.2$ Hz,

4 H, H-6), 8.53 (d, $^3J_{HH} = 13.8$ Hz, 4 H, H-6), 10.80 (d, $^3J_{HH} = 13.8$ Hz, 4 H, H-7), 10.88 (d,

$^3J_{HH} = 14.2$ Hz, 4 H, H-7) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, $\text{dms}\text{-}d_6$): $\delta = 14.19, 14.28$ (C-1),

60.34, 60.46 (C-2), 73.66, 74.71 (C-4), 115.82, 118.05 (C-5), 118.27 (C-10), 127.19, 127.26

(C-9), 135.39, 135.48 (C-11), 137.99, 138.91 (C-8), 152.03, 153.11 (C-6), 164.50, 166.21

(C-3) **MS**: (ESI $^+$) m/z (%): 431 (69) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 448 (67) $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$, 878 (47) $[2\text{M}+\text{NH}_4]^+$

MS: (HR-ESI $^+$) m/z (%): gefunden: 431.17068. Berechnet für ($\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{N}_4\text{O}_4$): 431.17138

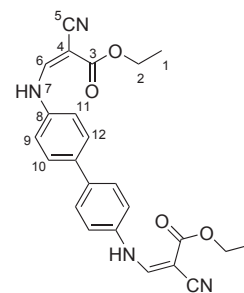
IR: (KBr) $\tilde{\nu}/[\text{cm}^{-1}] = 278$ (m), 289 (w), 302 (w), 324 (w), 328 (w), 351 (w), 375 (w), 398 (w),

419 (w), 509 (w), 668 (w), 764 (m), 783 (m), 817 (s), 986 (m), 1002 (m), 1028 (m), 1100 (s),

1168 (s), 1187 (m), 1246 (s), 1314 (s), 1355 (m), 1379 (s), 1404 (m), 1442 (m), 1476 (s), 1506 (s),

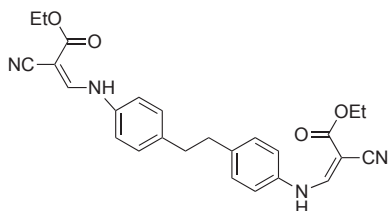
1540 (m), 1560 (m), 1574 (s), 1586 (s), 1610 (s), 1629 (s), 1671 (s), 1704 (s), 1733 (w), 1772 (w),

2212 (s), 2340 (m), 2361 (m), 2983 (m), 3214 (m), 3276 (m) **Elementaranalyse**: gefunden: C,



67.27; H, 5.367; N,13.22. Berechnet für $C_{24}H_{22}N_4O_4$: C, 66.97; H, 5.15; N,13.02

5.2.2.15. Ligand 18a



Ansatz (Prozedur A-a): Ethyl-2-cyano-3-ethoxyacrylat (5.08 g, 30 mmol), 4,4'-Ethyldianilin (3.20 g, 15 mmol) **Ausbeute:** 5.56 g (12.13 mmol), 58% der Theorie **Summenformel:** $C_{26}H_{26}N_4O_4$ (M = 458.51 g/mol) **Habitus:** gelber Feststoff **DSC:** $T_e = 292.5\text{ °C}$ **MS:** (ESI⁺) *m/z* (%): 359 (55) [M+H]⁺, 481 (56) [M+Na]⁺ **IR:** (KBr) $\tilde{\nu}/[cm^{-1}] = 3280$ (w), 3224

(w), 2989 (w), 2922 (w), 2856 (w), 2361 (w), 2337 (w), 2212 (s), 1892 (w), 1703 (s), 1669 (s), 1634 (s), 1585 (s), 1518 (m), 1476 (m), 1445 (w), 1409 (m), 1379 (m), 1321 (m), 1252 (m), 1217 (m), 1168 (m), 1097 (m), 1027 (m), 989 (m), 829 (m), 783 (m), 764 (m), 537 (m)

Elementaranalyse: gefunden: C, 68.16; H, 5.88; N,12.21. Berechnet für $C_{26}H_{26}N_4O_4$: C, 68.11; H, 5.72; N,12.22

5.2.3. Die N₂O₂-Liganden mit zwei Esterresten

5.2.3.1. Ligand 1b

Ansatz (Prozedur A-a): Diethyl(ethoxymethylen)malonat

(5.08 g, 30 mmol), *ortho*-Phenylendiamin (3.20 g, 15 mmol)

Ausbeute: 30.34 g (67.65 mmol), 68% der Theorie **Sum-**

menformel: C₂₂H₂₈N₂O₈ (M = 448.47 g/mol) **Habitus:** gel-

ber Feststoff **Schmelzpunkt:** T_S = 94.4 °C **DSC:** T_e = 78.2 °C

¹H-NMR (400 MHz, Chloroform-d₁): δ = 1.29 (m, 12 H,

H-1&H-7), 4.20 (q, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 4 H, H-6), 4.26 (q,

³J_{HH} = 7.1 Hz, 4 H, H-2), 7.21 (s, 4 H, H-11&H-12), 8.32 (d, ³J_{HH} = 13.0 Hz, 2 H, H-8),

10.94 (d, ³J_{HH} = 13.0 Hz, 2 H, H-9) ¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, Chloroform-d₁): δ = 14.4,

14.6 (C-1&C-7), 60.4 (C-6), 60.8 (C-2), 95.9 (C-4), 120.1 (C-11), 126.7 (C-12), 131.9

(C-10), 153.5 (C-8), 165.6 (C-5), 168.8 (C-3) **MS:** (ESI⁺) *m/z* (%): 449 (100) [M+H]⁺, 471

(19) [M+Na]⁺ **IR:** (KBr) $\tilde{\nu}$ / [cm⁻¹] = 3137 (w), 2973 (m), 2931 (w), 2901 (w), 1720 (m),

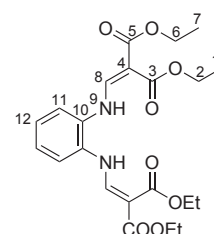
1696 (m), 1658 (m), 1618 (m), 1582 (m), 1504 (m), 1482 (m), 1462 (m), 1410 (m), 1384 (m),

1340 (m), 1305 (m), 1263 (m), 1220 (m), 1078 (m), 1041 (w), 1021 (m), 988 (w), 916 (w), 837

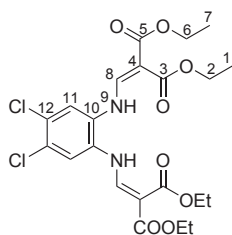
(w), 796 (s), 758 (s), 736 (m), 593 (m), 565 (m), 469 (m), 399 (w), 339 (w) **Elementarana-**

lyse: gefunden: C, 59.05; H, 6.533; N, 6.301. Berechnet für C₂₂H₂₈N₂O₈: C, 58.92; H, 6.29;

N, 6.25 **UV/VIS** (CH₂Cl₂): λ_{max} (ε) = 289 (30500), 331 (26000) nm (mol⁻¹ dm³ cm⁻¹)



5.2.3.2. Ligand 3b



Ansatz (Prozedur A-b): Diethyl(ethoxymethylen)malonat

(2.3 ml, 11.30 mmol), 4,5-Dichlor-1,2-phenyldiamin

(500 mg, 2.82 mmol) **Ausbeute:** 1.15 g (2.22 mmol),

78% der Theorie **Summenformel:** C₂₂H₂₆Cl₂N₂O₈

(M = 517.36 g/mol) **Habitus:** graue Nadeln **DSC:**

T_e = 137.0 °C ¹H-NMR (400 MHz, Chloroform-d₁):

δ = 1.34 (m, 12 H, H-1&H-7), 4.26 (q, ³J_{HH} = 7.0 Hz,

4 H, H-2/H-6), 4.30 (q, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 4 H, H-2/H-6), 7.33 (s, 2 H, H-11), 8.25 (d,

³J_{HH} = 12.7 Hz, 2 H, H-8), 11.01 (d, ³J_{HH} = 12.6 Hz, 2 H, H-9) ¹³C{¹H}-NMR (100 MHz,

Chloroform-d₁): δ = 14.17, 14.35 (C-1&C-7), 60.45, 60.84 (C-2&C-6), 97.18 (C-4), 120.93

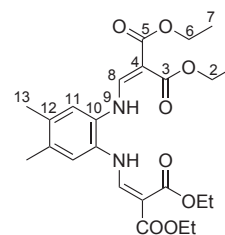
(C-11), 129.73 (C-12), 130.97 (C-10), 152.20 (C-8), 165.04, 168.48 (C-3&C-5) **MS:** (ESI⁺)

m/z (%): 516 (100) $[M+H]^+$, 539 (53) $[M+Na]^+$, 1054 (71) $[2M+Na]^+$ **MS**: (HR-ESI⁺) m/z (%): gefunden: 517.11761. Berechnet für $(C_{22}H_{27}Cl_2N_2O_8)$: 517.11390 **IR**: (KBr) $\tilde{\nu}/[cm^{-1}] = 453$ (w), 632 (w), 681 (w), 710 (w), 795 (m), 835 (w), 867 (w), 924 (w), 969 (w), 1026 (m), 1094 (m), 1137 (w), 1227 (s), 1264 (s), 1337 (m), 1418 (m), 1445 (w), 1477 (w), 1504 (w), 1583 (m), 1630 (s), 1648 (s), 1688 (m), 1703 (s), 2903 (w), 2933 (w), 2987 (w), 3169 (w), 3435 (w) **Elementaranalyse**: gefunden: C, 50.87; H, 5.02; N, 5.31. Berechnet für $C_{22}H_{26}Cl_2N_2O_8$: C, 51.07; H, 5.07; N, 5.41 **UV/VIS** (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 291 (40330), 335 (32400) nm ($mol^{-1} dm^3 cm^{-1}$) **UV/VIS** (THF): λ_{max} (ϵ) = 245 (6661), 292 (40780), 335 (32360) nm ($mol^{-1} dm^3 cm^{-1}$)

5.2.3.3. Ligand 5b

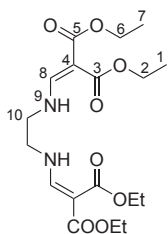
Ansatz (Prozedur A-b): Diethyl(ethoxymethylen)malonat (15.04 g, 14.06 ml, 69.6 mmol), 4,5-Dimethyl-1,2-phenyldiamin (4.74 g, 34.8 mmol) **Ausbeute**: 10.47 g (22.0 mmol), 63% der Theorie **Summenformel**:

$C_{24}H_{32}N_2O_8$ (M = 476.52 g/mol) **Habitus**: weißer Feststoff **DSC**: $T_e = 107.5^\circ C$ **¹H-NMR** (400 MHz, Chloroform- d_1): $\delta = 1.31$ (t, $^3J_{HH} = 7.2$ Hz, 6 H, H-1/H-7), 1.35 (t,



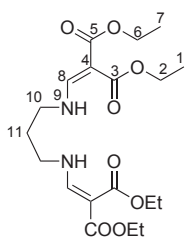
$^3J_{HH} = 7.1$ Hz, 6 H, H-1/H-7), 2.27 (s, 6 H, H-13), 4.27 (m, 8 H, H-2&H-6), 7.01 (s, 2 H, H-11), 8.33 (d, $^3J_{HH} = 13.2$ Hz, 2 H, H-8), 10.88 (d, $^3J_{HH} = 13.2$ Hz, 2 H, H-9) **¹³C{¹H}-NMR** (100 MHz, Chloroform- d_1): $\delta = 14.23, 14.36$ (C-1&C-7), 19.8 (C-13), 60.08, 60.41 (C-2&C-6), 94.94 (C-4), 121.03 (C-11), 129.21 (C-10), 135.34 (C-12), 153.68 (C-8), 165.65, 168.57 (C-3&C-5) **MS**: (ESI⁺) m/z (%): 477 (100) $[M+H]^+$, 499 (9) $[M+Na]^+$, 515 (3) $[M+K]^+$, 975 (14) $[2M+Na]^+$ **IR**: (KBr) $\tilde{\nu}/[cm^{-1}] = 303$ (w), 510 (w), 546 (w), 694 (w), 745 (w), 801 (m), 1016 (m), 1030 (m), 1070 (m), 1079 (m), 1100 (m), 1214 (s), 1239 (s), 1256 (s), 1277 (s), 1299 (s), 1346 (m), 1362 (w), 1375 (m), 1409 (m), 1435 (m), 1521 (w), 1585 (s), 1625 (s), 1646 (s), 1671 (s), 1681 (s), 1711 (s), 2980 (m) **Elementaranalyse**: gefunden: C, 60.70; H, 6.99; N, 5.913. Berechnet für $C_{24}H_{32}N_2O_8$: C, 60.49; H, 6.77; N, 5.88 **UV/VIS** (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 293 (31290), 335 (25770) nm ($mol^{-1} dm^3 cm^{-1}$) **UV/VIS** (THF): λ_{max} (ϵ) = 292 (32350), 332 (26680) nm ($mol^{-1} dm^3 cm^{-1}$)

5.2.3.4. Ligand 7b



Ansatz (Prozedur A-a): Diethyl(ethoxymethylen)malonat (12.45 g, 57.6 mmol), Ethylendiamin (1.72 g, 28.8 mmol) **Ausbeute:** 10.09 g (28.8 mmol), 99% der Theorie **Summenformel:** $C_{14}H_{26}N_2O_8$ ($M = 350.37$ g/mol) **Habitus:** weißer Feststoff **DSC:** $T_e = 122.5$ °C **1H -NMR** (400 MHz, Dichlormethan- d_2): $\delta = 1.20$ (t, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz, 6 H, H-1/H-7), 1.25 (t, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz, 6 H, H-1/H-7), 3.48 (m, 4 H, H-10), 4.07 (q, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz, 4 H, H-2/H-6), 4.15 (q, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz, 4 H, H-2/H-6), 7.89 (d, $^3J_{HH} = 13.9$ Hz, 2 H, H-8), 9.14 (d, $^3J_{HH} = 13.3$ Hz, 2 H, H-9) **$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** (100 MHz, Chloroform- d_1): $\delta = 14.43$, 14.48 (C-1&C-7), 50.06 (C-10), 59.83, 60.11 (C-2&C-6), 91.29 (C-4), 160.07 (C-8), 165.72, 169.20 (C-3&C-5) **MS:** (ESI⁺) m/z (%): 401 (100) $[M+H]^+$, 423 (11) $[M+Na]^+$, 824 (13) $[2M+Na]^+$ **IR:** (KBr) $\tilde{\nu}/[cm^{-1}] = 3266(m)$, 3080(w), 2977(m), 2951(m), 2066(w), 1920(w), 1698(s), 1659(s), 1602(s), 1446(m), 1419(s), 1376(s), 1356(s), 1334(m), 1301(s), 1262(s), 1233(s), 1199(s), 1076(s), 1027(m), 1006(m), 890(w), 816(m), 746(w), 658(w), 476(w), 425(w) **Elementaranalyse:** gefunden: C, 53.82; H, 7.27; N, 6.98. Berechnet für $C_{14}H_{26}N_2O_8$: C, 53.99; H, 7.05; N, 7.00 **UV/VIS** (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 274 (25040), 293 (27220) nm ($mol^{-1} dm^3 cm^{-1}$)

5.2.3.5. Ligand 8b



Ansatz (Prozedur A-a): Diethyl(ethoxymethylen)malonat (10.43 g, 48.2 mmol), 1,3-Diaminopropan (1.79 g, 24.1 mmol) **Ausbeute:** 6.38 g (15.4 mmol), 64% der Theorie **Summenformel:** $C_{19}H_{30}N_2O_8$ ($M = 414.45$ g/mol) **Habitus:** weißer Feststoff **DSC:** $T_e = 97.0$ °C **1H -NMR** (400 MHz, Chloroform- d_1): $\delta = 1.24$ (t, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz, 6 H, H-1/H-7), 1.30 (t, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz, 6 H, H-1/H-7), 1.90 (q, $^3J_{HH} = 6.9$ Hz, 2 H, H-11), 3.39 (q, $^3J_{HH} = 6.7$ Hz, 4 H, H-10), 4.14 (q, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz, 4 H, H-2/H-6), 4.19 (q, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz, 4 H, H-2/H-6), 7.93 (d, $^3J_{HH} = 13.9$ Hz, 2 H, H-8), 9.19 (m, 2 H, H-9) **$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** (100 MHz, Chloroform- d_1): $\delta = 14.21$, 14.30 (C-1&C-7), 31.54 (C-10), 46.34 (C-11), 59.59, 59.86 (C-2&C-6), 90.26 (C-4), 159.66 (C-8), 165.63, 169.29 (C-3&C-5) **MS:** (ESI⁺) m/z (%): 415 (100) $[M+H]^+$, 437 (17) $[M+Na]^+$, 851 (13) $[2M+Na]^+$ **IR:** (KBr) $\tilde{\nu}/[cm^{-1}] = 3266(m)$, 2976(m), 2935(m), 1697(s), 1663(s), 1605(s), 1466(m), 1443(m)

1417(s), 1378(s), 1358(m), 1323(m), 1305(m), 1264(s), 1235(s), 1197(s), 1073(s), 1007(m), 821(m), 757(w), 659(w), 555(w), 461(w), 415(w). **Elementaranalyse:** gefunden: C, 55.12; H, 7.42; N, 6.90. Berechnet für $C_{19}H_{30}N_2O_8$: C, 55.06; H, 7.30; N, 6.76 **UV/VIS** (CH_2Cl_2): $\lambda_{max} (\epsilon) = 288 (31510) \text{ nm } (\text{mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1})$

5.2.3.6. Ligand 9b

Ansatz (Prozedur A-a): Diethyl(ethoxymethylen)malonat (22.37 g, 20.9 ml, 103.5 mmol), 1,4-Diaminobutan (4.56 g, 51.7 mmol) **Ausbeute:** 18.89 g (44.09 mmol), 85% der Theorie

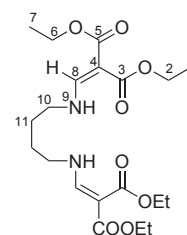
Summenformel: $C_{20}H_{32}N_2O_8$ (M = 428.48 g/mol) **Habitus:** weißer Feststoff

DSC: $T_e = 136.3 \text{ }^\circ\text{C}$ **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, Chloroform- d_1): $\delta = 1.23$ (t, $^3J_{HH} = 7.1 \text{ Hz}$, 6 H, H-1/H-7), 1.28 (t, $^3J_{HH} = 7.1 \text{ Hz}$, 6 H, H-1/H-7), 1.62 (s, 4 H, H-11), 3.32 (d,

$^3J_{HH} = 5.4 \text{ Hz}$, 4 H, H-10), 4.12 (dd, $^3J_{HH} = 7.2 \text{ Hz}$, $^4J_{HH} = 14.3 \text{ Hz}$, 4 H, H-2/H-6), 4.18 (dd, $^3J_{HH} = 7.2 \text{ Hz}$, $^4J_{HH} = 14.3 \text{ Hz}$, 4 H, H-2/H-6), 7.92 (d, $^3J_{HH} = 14.0 \text{ Hz}$, 2 H, H-8) 9.18 (m, 2 H, H-9) **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (100 MHz, Chloroform- d_1): $\delta = 14.19, 14.29$

(C-1&C-7), 27.69 (C-11), 49.10 (C-10), 59.49, 59.73 (C-2&C-6), 89.67 (C-4), 159.74 (C-8), 165.81, 169.28 (C-3&C-5) **MS:** (ESI⁺) m/z (%): 429 (100) $[M+H]^+$, 451 (42) $[M+Na]^+$

IR: (KBr) $\tilde{\nu} / [cm^{-1}] = 286$ (w), 293 (w), 309 (w), 319 (w), 346 (w), 362 (w), 390 (w), 404 (w), 498 (m), 654 (m), 759 (w), 805 (s), 905 (w), 931 (w), 984 (w), 1034 (s), 1097 (s), 1143 (w), 1200 (s), 1216 (s), 1234 (s), 1285 (s), 1302 (s), 1345 (s), 1364 (m), 1378 (s), 1430 (s), 1453 (w), 1479 (w), 1502 (w), 1514 (w), 1530 (w), 1536 (w), 1552 (w), 1597 (m), 1629 (s), 1678 (s), 2870 (w), 2900 (w), 2928 (w), 2980 (m), 3303 (m), 3425 (m) **Elementaranalyse:** gefunden: C, 55.99; H, 7.50; N, 6.60. Berechnet für $C_{20}H_{32}N_2O_8$: C, 56.06; H, 7.53; N, 6.54 **UV/VIS** (CH_2Cl_2): $\lambda_{max} (\epsilon) = 284 (35560) \text{ nm } (\text{mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1})$



5.2.3.7. Ligand 10b

Ansatz (Prozedur A-a): Diethyl(ethoxymethylen)malonat (7.52 g, 7.0 ml, 34.8 mmol), 1,6-Diaminohexan (2.02 g, 17.4 mmol)

Ausbeute: 6.92 g (15.15 mmol), 87% der Theorie **Summenformel:** C₂₂H₃₈N₂O₈ (M = 456.53 g/mol) **Habitus:** weißer Feststoff **DSC:** T_e = 97.0 °C **¹H-NMR** (400 MHz, Chloroform-d₁):

δ = 1.25 (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 6 H, H-1/H-7), 1.30 (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 6 H, H-1/H-7), 1.34 (s, 4 H, H-12), 1.58 (m, 4 H, H-11),

3.29 (q, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 4 H, H-10), 4.14 (dd, ³J_{HH} = 7.1 Hz, ⁴J_{HH} = 14.2 Hz, 4 H, H-2/H-6), 4.19 (dd, ³J_{HH} = 7.1 Hz,

⁴J_{HH} = 14.2 Hz, 4 H, H-2/H-6), 7.95 (d, ³J_{HH} = 14.2 Hz, 2 H, H-8), 9.19 (m, 2 H, H-9)

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, Chloroform-d₁): δ = 14.25, 14.36 (C-1&C-7), 26.01 (C-12),

30.46 (C-11), 49.52 (C-10), 59.48, 59.70 (C-2&C-6), 89.27 (C-4), 159.87 (C-8), 166.01,

169.36 (C-3&C-5) **MS:** (ESI⁺) m/z (%): 457 (100) [M+H]⁺, 479 (46) [M+Na]⁺ **IR:** (KBr)

$\tilde{\nu}/[cm^{-1}] = 286$ (w), 300 (w), 306 (m), 331 (w), 370 (m), 400 (m), 440 (w), 518 (m), 653

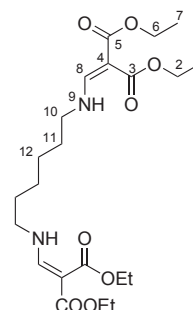
(m), 733 (m), 758 (m), 791 (m), 810 (m), 823 (m), 871 (w), 903 (m), 983 (m), 1035 (s),

1100 (s), 1122 (m), 1171 (s), 1222 (s), 1257 (s), 1305 (s), 1318 (s), 1336 (s), 1364 (m), 1384

(s), 1425 (s), 1474 (s), 1598 (s), 1629 (s), 1672 (s), 2861 (m), 2906 (m), 2928 (m), 2980 (s),

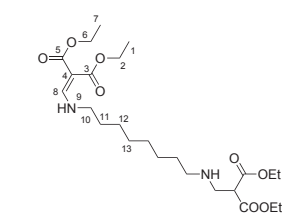
3176 (m), 3238 (m) **Elementaranalyse:** gefunden: C, 57.72; H, 8.12; N, 6.13. Berechnet für

C₂₂H₃₈N₂O₈: C, 57.88; H, 7.95; N, 6.14



5.2.3.8. Ligand 11b

Ansatz (Prozedur A-d): Diethyl(ethoxymethylen)malonat (18.92 g, 17.7 ml, 87.52 mmol), 1,8-Diaminooctan (5 g, 43.76 mmol). **Ausbeute:** 8.27 g (17.07 mmol), 39% der Theorie **Summenformel:** C₂₄H₄₀N₂O₈ (M = 484.58 g/mol) **Habitus:** weißer Feststoff **DSC:** T_e = 59.0 °C **¹H-NMR** (400 MHz, Chloroform-d₁):



δ = 1.30 (m, 20 H, H-1&H-7&H-12&H-13), 1.59 (m, 4 H, H-11), 3.31 (q, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 4 H, H-10), 4.20 (m,

8 H, H-2&H-6), 7.99 (d, ³J_{HH} = 14.2 Hz, 2 H, H-8), 9.22 (m, 2 H, H-9) **¹³C{¹H}-**

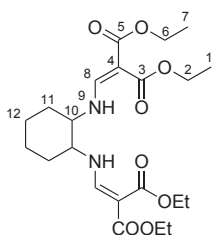
NMR (100 MHz, Chloroform-d₁): δ = 14.58, 14.68 (C-1&C-7), 26.58 (C-12), 29.20 (C-13),

30.86 (C-11), 50.02 (C-10), 59.81, 60.02 (C-2&C-6), 89.41 (C-4), 160.25 (C-8), 166.43,

169.72 (C-3&C-5) **MS:** (ESI⁺) m/z (%): 485 (92) [M+H]⁺ 507 (100) [M+Na]⁺ **IR:** (KBr)

$\tilde{\nu}/[cm^{-1}] = 387$ (w), 484 (w), 515 (w), 659 (w), 724 (w), 757 (w), 804 (m), 917 (w), 1035 (m), 1103 (m), 1156 (m), 1168 (s), 1212 (s), 1230 (s), 1247 (s), 1269 (s), 1281 (s), 1325 (s), 1343 (s), 1363 (m), 1373 (s), 1429 (s), 1468 (w), 1478 (w), 1605 (s), 1635 (s), 1684 (s), 2861 (m), 2931 (m), 2978 (m), 3285 (m) **Elementaranalyse:** gefunden: C, 59.43; H, 8.42; N, 5.62. Berechnet für $C_{24}H_{40}N_2O_8$: C, 59.49; H, 8.32; N, 5.78

5.2.3.9. Ligand 12b



Ansatz (Prozedur A-d): Diethyl(ethoxymethylen)malonat (9.56 g, 44.2 mmol), 1,2-Diaminocyclohexan (2.52 g, 22.1 mmol)

Ausbeute: 7.75 g (17.13 mmol), 78% der Theorie **Summen-**

formel: $C_{22}H_{34}N_2O_8$ (M = 454.51 g/mol) **Habitus:** orange-

weißer Feststoff **DSC:** $T_e = 109.6^\circ C$ **1H -NMR** (400 MHz,

Chloroform- d_1): $\delta = 1.17$ (t, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz, 6 H, H-1/H-7),

1.25 (t, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz, 6 H, H-1/H-7), 1.29 (d, $^3J_{HH} = 10.6$ Hz,

2 H, H-12), 1.38 (m, 2 H, H-11), 1.78 (d, $^3J_{HH} = 8.3$ Hz, 2 H, H-12), 2.06 (d, $^3J_{HH} = 13.1$ Hz,

2 H, H-11), 2.97 (m, 2 H, H-10), 4.05 (q, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz, 4 H, H-2/H-6), 4.14 (q,

$^3J_{HH} = 7.1$ Hz, 4 H, H-2/H-6), 7.82 (t, $^3J_{HH} = 13.8$ Hz, 2 H, H-8), 9.14 (m, 2 H, H-9)

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100 MHz, Chloroform- d_1): $\delta = 14.18, 14.21$ (C-1&C-7), 24.12 (C-12),

32.19 (C-11), 59.43, 59.78 (C-2&C-6), 63.51 (C-10), 90.36 (C-4), 158.70 (C-8), 165.31,

169.31 (C-3&C-5) **MS:** (ESI⁺) m/z (%): 455 (100) $[M+H]^+$, 932 (15) $[2M+H]^+$ **IR:** (KBr)

$\tilde{\nu}/[cm^{-1}] = 3437$ (s), 3258(m), 2985(m), 2933(m), 2903(w), 2862(w), 1717(s), 1681(s),

1640(s), 1613(s), 1431(m), 1399(m), 1382(m), 1326(m), 1274(m), 1230(s), 1145(m), 1070(m),

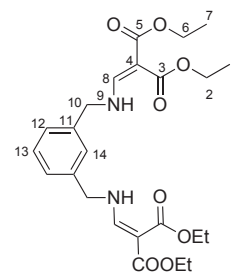
1030(m), 1004(w), 801(m), 757(w), 580(w), 555(w), 453(w). **Elementaranalyse:** gefun-

den: C, 58.12; H, 7.55; N, 6.15. Berechnet für $C_{22}H_{34}N_2O_8$: C, 58.14; H, 7.54; N, 6.16

UV/VIS (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 274 (31120), 290 (19760) nm ($mol^{-1} dm^3 cm^{-1}$)

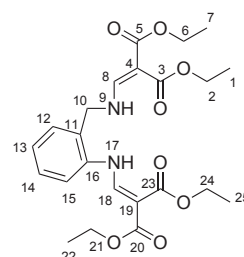
5.2.3.10. Ligand 13b

Ansatz (Prozedur A-a): Diethyl(ethoxymethylen)malonat (15.88 g, 14.8 ml, 73.42 mmol), 1,2-Xylylendiamin (5.00 g, 4.8 ml, 36.71 mmol) (MF232) **Ausbeute:** 15.45 g (32.43 mmol), 88% der Theorie **Summenformel:** C₂₄H₃₂O₂N₈ (M = 476.52 g/mol) **Habitus:** weißer Feststoff **DSC:** T_e = 90.3 °C **¹H-NMR** (400 MHz, Chloroform-d₁): δ = 1.26 (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 6 H, H-1/H-7), 1.31 (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 6 H, H-1/H-7), 4.19 (m, 8 H, H-2&H-6) 4.49 (d, ³J_{HH} = 6.0 Hz, 4 H, H-10) 7.10 (s, 1 H, H-14), 7.19 (d, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2 H, H-12), 7.36 (t, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 1 H, H-13), 8.06 (d, ³J_{HH} = 13.9 Hz, 2 H, H-8), 9.43 (m, 2 H, H-9) **¹³C{¹H}-NMR** (100 MHz, Chloroform-d₁): δ = 14.24, 14.35 (C-1&C-7), 53.07 (C-10), 59.65, 59.86 (C-2&C-6), 90.43 (C-4), 126.07 (C-14), 126.92 (C-12), 129.63 (C-13), 137.52 (C-11), 159.80 (C-8), 165.89, 169.22 (C-3&C-5) **MS:** (ESI⁺) m/z (%): 477 (100) [M+H]⁺, 499 (41) [M+Na]⁺ **IR:** (KBr) $\tilde{\nu}/[cm^{-1}]$ = 286 (w), 294 (w), 311 (w), 319 (w), 332 (w), 346 (w), 389 (w), 402 (w), 446 (m), 494 (w), 522 (w), 616 (w), 649 (w), 704 (m), 737 (m), 796 (s), 912 (m), 978 (w), 1021 (m), 1037 (m), 1066 (m), 1103 (s), 1117 (m), 1207 (s), 1237 (s), 1279 (m), 1292 (m), 1317 (m), 1343 (m), 1365 (m), 1373 (m), 1431 (m), 1478 (w), 1502 (w), 1513 (w), 1536 (w), 1552 (w), 1596 (m), 1638 (s), 1688 (s), 2869 (w), 2906 (w), 2933 (m), 2978 (m), 3257 (m), 3322 (m) **Elementaranalyse:** gefunden: C, 60.34; H, 6.70; N, 5.95. Berechnet für C₂₄H₃₂O₂N₈: C, 60.49; H, 6.77; N, 5.88



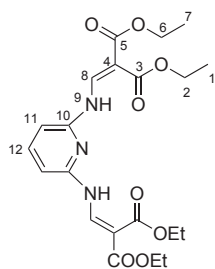
5.2.3.11. Ligand 14b

Ansatz (Prozedur A-a): Diethyl(ethoxymethylen)malonat (27.70 g, 16.5 ml, 81.85 mmol), 2-Aminobenzylamin (5.00 g, 40.93 mmol) **Ausbeute:** 15.94 g (34.46 mmol), 84% der Theorie **Summenformel:** C₂₃H₃₀N₂O₈ (M = 462.49 g/mol) **Habitus:** gelblicher Feststoff **DSC:** T_e = 113.0 °C **¹H-NMR** (400 MHz, Chloroform-d₁): δ = 1.30 (m, 12 H, H-1&H-7&H-22&H-25), 4.22 (m, 8 H, H-2&H-6&H-21&H-24), 4.57 (d, ³J_{HH} = 5.6 Hz, 2 H, H-10), 7.18 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 1 H, H-13), 7.27 (d, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 2 H, H-12&H-15), 7.39 (t, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 1 H, H-14), 8.10 (d, ³J_{HH} = 13.9 Hz, 1 H, H-8), 8.47 (d, ³J_{HH} = 13.0 Hz, 1 H, H-18), 9.36 (dd, ³J_{HH} = 6.6 Hz, ⁴J_{HH} = 7.0 Hz, 1 H, H-9), 11.31 (d, ³J_{HH} = 13.0 Hz, 1 H, H-17) **¹³C{¹H}-NMR** (100 MHz,



Chloroform-d₁): δ = 14.19-14.33 (C-1&C-7&C-22&C-25), 49.32 (C-10), 59.61-60.55 (C-2&C-6&C-21&C-24), 91.12 (C-4), 94.65 (C-19), 116.97 (C-15), 125.33 (C-13), 126.12 (C-11), 129.26 (C-12), 129.84 (C-14), 137.52 (C-16), 152.50 (C-18), 159.84 (C-8), 165.30-169.24 (C-3&C-5&C-20&C-23) **MS:** (ESI⁺) m/z (%): 463 (100) [M+H]⁺, 485 (29) [M+Na]⁺, 948 (17) [2M+Na]⁺ **IR:** (KBr) $\tilde{\nu}/[cm^{-1}]$ = 528 (w), 603 (w), 664 (w), 757 (m), 803 (m), 987 (w), 1028 (m), 1060 (m), 1085 (m), 1109 (w), 1211 (s), 1245 (s), 1260 (s), 1304 (w), 1325 (w), 1343 (m), 1349 (w), 1376 (m), 1401 (w), 1426 (m), 1442 (m), 1462 (w), 1476 (w), 1500 (w), 1514 (w), 1530 (w), 1536 (w), 1552 (w), 1589 (s), 1615 (m), 1641 (s), 1665 (s), 1693 (s), 1707 (w), 2903 (m), 2988 (m), 3281 (m) **Elementaranalyse:** gefunden: C, 59.63; H, 6.75; N, 6.16. Berechnet für C₂₃H₃₀N₂O₈: C, 59.73; H, 6.54; N, 6.06 **UV/VIS** (CH₂Cl₂): λ_{max} (ϵ) = 287 (24570), 320 (19420) nm (mol⁻¹ dm³ cm⁻¹)

5.2.3.12. Ligand 15b



Ansatz (Prozedur A-a): Diethyl(ethoxymethylen)malonat (9.91 g, 45.82 mmol), 2,6-Diaminopyridin (2.5 g, 22.91 mmol)

Ausbeute: 5.22 g (11.61 mmol), 51% der Theorie **Summen-**

formel: C₂₁H₂₇N₃O₈ (M = 449.45 g/mol) **Habitus:** leicht

bräunlicher Feststoff **DSC:** T_e = 135.7 °C **¹H-NMR** (400 MHz,

Chloroform-d₁): δ = 1.33 (m, 12 H, H-1&H-7), 4.26 (m,

8 H, H-2&H-6), 6.55 (d, ³J_{HH} = 7.9 Hz, 2 H, H-11), 7.59 (t,

³J_{HH} = 7.9 Hz, 2 H, H-12), 9.04 (d, ³J_{HH} = 12.8 Hz, 2 H, H-8),

11.05 (d, ³J_{HH} = 12.8 Hz, 2 H, H-9) **¹³C{¹H}-NMR** (100 MHz, Chloroform-d₁): δ = 14.14,

14.21 (C-1&C-7), 60.23, 60.55 (C-2&C-6), 96.18 (C-4), 106.74 (C-11), 140.97 (C-12),

149.09 (C-8), 149.91 (C-10), 165.15, 168.57 (C-3&C-5) **MS:** (ESI⁺) m/z (%): 450 (100)

[M+H]⁺, 916 (40) [2M+NH₄]⁺ **IR:** (KBr) $\tilde{\nu}/[cm^{-1}]$ = 470 (w), 526 (w), 581 (s), 749 (w),

808 (s), 868 (w), 912 (w), 1005 (m), 1029 (m), 1090 (m), 1100 (m), 1157 (m), 1181 (w), 1233

(s), 1273 (s), 1340 (m), 1360 (w), 1372 (w), 1386 (w), 1409 (s), 1460 (m), 1475 (m), 1549

(s), 1613 (s), 1643 (s), 1691 (s), 2900 (m), 2941 (w), 2983 (m), 3090 (w), 3137 (w), 3460 (w)

Elementaranalyse: gefunden: C, 56.31; H, 6.25; N, 9.42. Berechnet für C₂₁H₂₇N₃O₈: C, 56.12; H, 6.05; N, 9.35

5.2.3.13. Ligand 16b

Ansatz (Prozedur A-b): Diethyl(ethoxymethylen)malonat (9.6 g, 9.0 ml, 44.4 mmol), 1,3-Phenylendiamin (2.4 g, 22.2 mmol)

Ausbeute: 7.96 g (17.75 mmol), 80% der Theorie

Summenformel: C₂₂H₁₈N₂O₈ (M = 448.47 g/mol)

Habitus: weißer Feststoff **DSC:** T_e = 99.9 °C

¹H-NMR (400 MHz, Chloroform-d₁): δ = 1.28 (t, ³J_{HH} = 7.4 Hz,

6 H, H-1/H-7), 1.32 (t, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 6 H, H-1/H-7),

4.20 (dd, ³J_{HH} = 5.5 Hz, ⁴J_{HH} = 12.7 Hz, 4 H, H-2/H-6),

4.25 (dd, ³J_{HH} = 5.5 Hz, ⁴J_{HH} = 12.7 Hz, 4 H, H-2/H-6), 6.78 (s, 1 H, H-13), 6.84 (dd,

³J_{HH} = 1.5 Hz, ⁴J_{HH} = 8.1 Hz, 2 H, H-11), 7.29 (t, ³J_{HH} = 8.1 Hz, 1 H, H-12), 8.41 (d,

³J_{HH} = 13.5 Hz, 2 H, H-8), 10.98 (d, ³J_{HH} = 13.5 Hz, 2 H, H-9)

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, Chloroform-d₁): δ = 14.07, 14.25 (C-1&C-7), 60.02, 60.35 (C-2&C-6), 94.27 (C-4),

105.57 (C-13), 112.78 (C-11), 131.07 (C-12), 140.54 (C-10), 150.98 (C-8), 165.17, 168.67

(C-3&C-5) **MS:** (ESI⁺) m/z (%): 449 (100) [M+H]⁺, 471 (7) [M+Na]⁺, 920 (13) [2M+Na]⁺

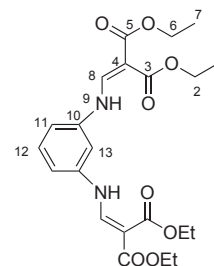
IR: (KBr) $\tilde{\nu}$ /[cm⁻¹] = 302 (w), 352 (w), 395 (w), 562 (m), 678 (w), 747 (w), 802 (m), 823

(m), 915 (w), 982 (m), 1019 (m), 1032 (m), 1090 (m), 1100 (m), 1156 (m), 1237 (s), 1275 (s),

1321 (w), 1344 (m), 1357 (w), 1375 (m), 1420 (s), 1466 (m), 1476 (w), 1580 (s), 1606 (s),

1642 (s), 1694 (s), 2903 (w), 2942 (w), 2984 (m), 3159 (w) **Elementaranalyse:** gefunden:

C, 58.94; H, 6.44; N, 6.35. Berechnet für C₂₂H₁₈N₂O₈: C, 58.92; H, 6.29; N, 6.25



5.2.3.14. Ligand 17b

Ansatz (Prozedur A-a): Diethyl(ethoxymethylen)malonat (8.24 g, 7.7 ml, 38.1 mmol), Benzidin (3.58 g, 19.1 mmol)

Ausbeute: 8.67 g (16.5 mmol), 87% der Theorie

Summenformel: C₂₈H₃₂N₂O₈ (M = 524.56 g/mol)

Habitus: gelber Feststoff **DSC:** T_e = 168.2 °C

¹H-NMR (400 MHz, Chloroform-d₁): δ = 1.34 (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 6 H, H-1/H-7),

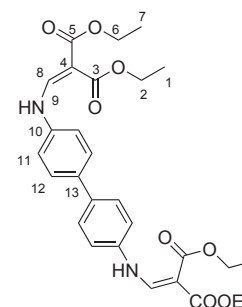
1.39 (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 6 H, H-1/H-7), 4.26 (q, ³J_{HH} = 7.1 Hz,

4 H, H-2/H-6), 4.32 (q, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 4 H, H-2/H-6),

7.21 (d, ³J_{HH} = 8.5 Hz, 4 H, H-11), 7.58 (d, ³J_{HH} = 13.7 Hz,

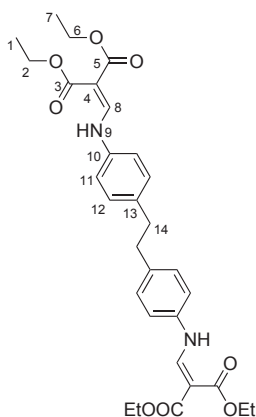
4 H, H-12), 8.56 (d, ³J_{HH} = 13.7 Hz, 2 H, H-8), 11.09 (d, ³J_{HH} = 13.6 Hz, 2 H, H-9)

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, Chloroform-d₁): δ = 14.29, 14.42 (C-1&C-7), 60.17, 60.47



(C-2&C-6), 93.77 (C-4), 117.47 (C-11), 128.02 (C-12), 136.50 (C-13), 138.45 (C-10), 151.48 (C-8), 165.68, 169.04 (C-3&C-5) **MS:** (ESI⁺) *m/z* (%): 525 (100) [M+H]⁺, 547 (12) [M+Na]⁺, 1071 (7) [2 M+Na]⁺ **IR:** (KBr) $\tilde{\nu}/[cm^{-1}] = 304$ (m), 358 (m), 395 (m), 510 (m), 565 (m), 750 (m), 796 (s), 809 (m), 922 (m), 984 (m), 1002 (m), 1030 (m), 1098 (m), 1120 (m), 1140 (m), 1184 (m), 1244 (s), 1315 (m), 1346 (m), 1364 (m), 1378 (m), 1388 (m), 1406 (m), 1418 (m), 1435 (s), 1450 (m), 1477 (m), 1509 (m), 1568 (s), 1582 (m), 1601 (s), 1643 (s), 1685 (s), 2903 (m), 2982 (m), 3259 (m) **Elementaranalyse:** gefunden: C, 64.05; H, 6.17; N, 5.41. Berechnet für C₂₈H₃₂N₂O₈: C, 64.11; H, 6.15; N, 5.34

5.2.3.15. Ligand 18b



Ansatz (Prozedur A-a): Diethyl(ethoxymethylen)malonat (2.04 g, 1.9 ml, 9.42 mmol), 4,4'-Ethyldianilin (1.0 g, 4.71 mmol) **Ausbeute:** 2.29 g (4.14 mmol), 88% der Theorie **Summenformel:** C₃₀H₃₆N₂O₈ (M = 552.62 g/mol) **Habitus:** gelber Feststoff **DSC:** T_e = 139.8 °C **¹H-NMR** (400 MHz, Chloroform-d₁): $\delta = 1.35$ (m, 12 H, H-1&H-7), 2.88 (s, 4 H, H-14), 4.27 (m, 8 H, H-2/H-6), 7.08 (m, 8 H, H-11, 12), 8.50 (m, 2 H, H-8), 10.99 (m, 2 H, H-9) **¹³C{¹H}-NMR** (100 MHz, Chloroform-d₁): $\delta = 14.26, 14.39$ (C-1&C-7), 37.00 (C-14), 60.00, 60.30 (C-2&C-6),

93.00 (C-4), 117.11 (C-11), 129.79 (C-12), 137.26 (C-10), 138.03 (C-13), 151.93 (C-8), 165.72, 169.05 (C-3&C-5) **MS:** (ESI⁺) *m/z* (%): 553 (100) [M+H]⁺, 575 (45) [M+Na]⁺, 1127 (4) [2 M+Na]⁺ **IR:** (KBr) $\tilde{\nu}/[cm^{-1}] = 521$ (w), 533 (w), 751 (w), 805 (m), 827 (m), 991 (w), 1036 (m), 1093 (m), 1251 (s), 1315 (m), 1347 (w), 1415 (m), 1442 (m), 1478 (w), 1502 (w), 1518 (w), 1536 (w), 1551 (w), 1580 (m), 1608 (s), 1641 (s), 1688 (s), 1721 (w), 2918 (w), 2978 (m) **Elementaranalyse:** gefunden: C, 65.01; H, 6.58; N, 5.05. Berechnet für C₃₀H₃₆N₂O₈: C, 65.20; H, 6.57; N, 5.07

5.2.4. Die N₂O-Liganden

5.2.4.1. Ligand 2a

Ansatz (Prozedur B-a): Ethyl-2-cyano-3-ethoxyacrylat (15.6 g,

94.0 mmol), *ortho*-Phenylendiamin (10.0 g, 92.5 mmol) in Ethanol

Ausbeute: 15.57 g (66.73 mmol), 72% der Theorie **Summen-**

formel: C₁₂H₁₃N₃O₂ (M = 231.25 g/mol) **Habitus:** weißer Fest-

stoff DSC: T_e = 145.2 °C **¹H-NMR** (400 MHz, Chloroform-d₁):

δ = 1.23 (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 3 H, H-1), 3.56 (s, 2 H, H-14), 4.16 (q,

³J_{HH} = 7.1 Hz, 6 H, H-2), 6.73 (m, 2 H, H-9&H-10), 6.93 (m, 2 H, H-11&H-12), 7.62 (d,

³J_{HH} = 13.4 Hz, 1 H, H-6), 10.47 (d, ³J_{HH} = 12.6 Hz, 1 H, H-7) **¹³C{¹H}-NMR** (100 MHz,

Chloroform-d₁): δ = 14.24 (C-1), 61.09 (C-2), 75.12 (C-4), 117.93 (C-5), 117.99 (C-9),

119.14 (C-12), 120.36 (C-10), 127.15 (C-11), 126.91 (C-8), 137.81 (C-13), 154.02 (C-6),

167.70 (C-3) **MS:** (ESI⁺) *m/z* (%): 232 (100) [M+H]⁺, 249 (42) [M+NH₄]⁺, 254 (32)

[M+Na]⁺, 485 (48) [2M+Na]⁺ **IR:** (KBr) $\tilde{\nu}$ / [cm⁻¹] = 384 (w), 456 (w), 533 (w), 604 (w),

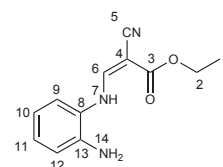
668 (w), 751 (m), 776 (w), 804 (w), 912 (w), 929 (w), 1003 (m), 1025 (m), 1157 (m), 1175

(m), 1250 (s), 1280 (m), 1312 (m), 1334 (m), 1352 (m), 1379 (m), 1417 (m), 1472 (w), 1503

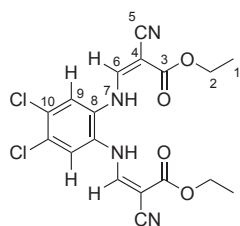
(w), 1584 (m), 1618 (s), 1645 (m), 1666 (s), 2214 (s), 3261 (w), 3343 (m), 3400 (m) **Elementar-**

analyse: gefunden: C, 62.27; H, 5.83; N, 18.20. Berechnet für C₁₂H₁₃N₃O₂: C, 62.33; H,

5.67; N, 18.17 **UV/VIS** (CH₂Cl₂): λ_{max} (ε) = 295 (9684), 335 (13650) nm (mol⁻¹ dm³ cm⁻¹)



5.2.4.2. Ligand 4a



Ansatz (Prozedur B-b): Ethyl-2-cyano-3-

ethoxyacrylat (3.14 g, 18.59 mmol), 4,5-Dichlor-1,2-

phenylendiamin (3.29 g, 18.59 mmol). **Ausbeute:**

0.76 g (0.53 mmol), 14% der Theorie **Summen-**

formel: C₁₂H₁₁Cl₂N₃O₂ (M = 300.14 g/mol) **Ha-**

bitus: schwarze Kristalle **DSC:** T_e = 163.2 °C **¹H-**

NMR (400 MHz, Chloroform-d₁): δ = 1.36 (t,

³J_{HH} = 7.0 Hz, 3 H, H-1), 3.71 (s, 2 H, H-14), 4.30 (q, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 2 H, H-2), 6.92 (s,

1 H, H-9), 7.12 (s, 1 H, H-12), 7.67 (d, ³J_{HH} = 13.1 Hz, 1 H, H-6), 10.51 (d, ³J_{HH} = 12.5 Hz,

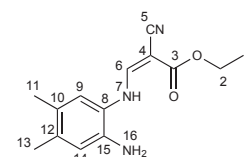
1 H, H-7) **¹³C{¹H}-NMR** (100 MHz, Chloroform-d₁): δ = 14.24 (C-1), 61.53 (C-2),

77.20 (C-5), 117.14 (C-4), 118.79 (C-12), 120.74 (C-9), 123.08 (C-10/C-11), 126.29 (C-8),

130.40 (C-10/C-11), 137.40 (C-13), 153.54 (C-6), 167.60 (C-3) **MS:** (ESI⁺) *m/z* (%): 300 (100) [M+H]⁺, 317 (89) [M+NH₄]⁺, 322 (71) [M+Na]⁺, 623 (42) [2M+Na]⁺ **IR:** (KBr) $\tilde{\nu}/[cm^{-1}] = 363$ (w), 390 (w), 441 (w), 453 (w), 502 (w), 532 (w), 618 (w), 643 (w), 682 (w), 736 (w), 781 (m), 856 (w), 870 (w), 916 (w), 964 (w), 981 (w), 1003 (w), 1021 (m), 1139 (s), 1176 (s), 1245 (s), 1264 (s), 1297 (m), 1329 (m), 1355 (s), 1383 (s), 1428 (s), 1479 (m), 1496 (s), 1571 (w), 1630 (s), 1678 (s), 2213 (s), 2990 (m), 3068 (w), 3269 (w), 3389 (s) **Elementaranalyse:** gefunden: C, 47.99; H, 3.60; N, 14.07. Berechnet für C₁₂H₁₁Cl₂N₃O₂: C, 48.02; H, 3.69; N, 14.00 **UV/VIS** (CH₂Cl₂): λ_{max} (ϵ) = 251 (11730), 300 (12020), 343 (14770) nm (mol⁻¹ dm³ cm⁻¹)

5.2.4.3. Ligand 6a

Ansatz (Prozedur B-a): Ethyl-2-cyano-3-ethoxyacrylat (3.33 g, 19.3 mmol), 4,5-Dimethyl-1,2-phenylendiamin (2.76 g, 19.3 mmol) **Ausbeute:** 3.56 g (13.7 mmol), 71% der Theorie **Summenformel:** C₁₄H₁₇N₃O₂ (M = 259.30 g/mol) **Habitus:** weißer Feststoff **DSC:** T_e = 154.4 °C **¹H-**

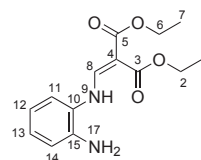


NMR (400 MHz, Chloroform-d₁): $\delta = 1.35$ (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 3H, H-1), 2.18 (s, 6H, H-11&H-13), 3.44 (s, 2H, H-16), 4.28 (q, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 2H, H-2), 6.62 (s, 1H, H-9), 6.79 (s, 1H, H-14), 7.71 (d, ³J_{HH} = 13.5 Hz, 1H, H-6), 10.54 (d, ³J_{HH} = 13.0 Hz, 1H, H-7) **¹³C{¹H}-NMR** (100 MHz, Chloroform-d₁): $\delta = 14.30$ (C-1), 18.93 (C-13), 19.31 (C-11), 61.00 (C-2), 74.45 (C-4), 118.19 (C-5), 119.68 (C-9), 120.08 (C-14), 124.88 (C-8), 128.84 (C-10), 135.13 (C-15), 135.70 (C-12), 153.92 (C-6), 167.83 (C-3) **MS:** (ESI⁺) *m/z* (%): 260 (43) [M+H]⁺, 277 (100) [M+NH₄]⁺, 282 (6) [M+Na]⁺, 519 (42) [2M+H]⁺, 541 (19) [2M+Na]⁺ **IR:** (KBr) $\tilde{\nu}/[cm^{-1}] = 358$ (w), 368 (w), 445 (w), 469 (w), 533 (w), 555 (w), 618 (w), 700 (m), 774 (s), 839 (m), 850 (w), 865 (m), 912 (m), 1000 (m), 1026 (s), 1092 (m), 1113 (m), 1169 (s), 1210 (m), 1242 (s), 1273 (m), 1315 (s), 1326 (s), 1345 (s), 1376 (s), 1419 (s), 1447 (m), 1463 (m), 1475 (m), 1514 (s), 1624 (s), 1673 (s), 2211 (s), 2896 (m), 2983 (m), 3139 (m), 3293 (m), 3353 (s) **Elementaranalyse:** gefunden: C, 64.61; H, 6.59; N, 16.44. Berechnet für C₁₄H₁₇N₃O₂: C, 64.85; H, 6.61; N, 16.20 **UV/VIS** (CH₂Cl₂): λ_{max} (ϵ) = 264 (6402), 300 (8999), 345 (14240) nm (mol⁻¹ dm³ cm⁻¹)

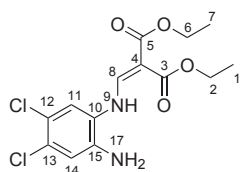
5.2.4.4. Ligand 2b

Ansatz (Prozedur B-a): Diethyl(ethoxymethylen)malonat (10.00 g, 50.0 mmol), *ortho*-Phenylendiamin (5.40 g, 50.0 mmol) in Ethanol **Ausbeute**: 9.79 g (35.1 mmol), 70% der Theorie **Summenformel**: C₁₄H₁₈N₂O₄ (M = 278.30 g/mol) **Habitus**: weißer Feststoff **DSC**: T_e = 89.2 °C **¹H-NMR** (400 MHz, Chloroform-d₁):

δ = 1.29 (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 3 H, H-1/H-7), 1.35 (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 3 H, H-1/H-7), 3.73 (s, 2 H, H-16), 4.20 (q, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 2 H, H-2/H-6), 4.28 (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 2 H, H-2/H-6), 6.81 (m, 4 H, H-11&H-12), 7.01 (t, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 1 H, H-13), 7.08 (t, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 1 H, H-14), 8.39 (d, ³J_{HH} = 13.6 Hz, 1 H, H-8), 10.81 (d, ³J_{HH} = 13.5 Hz, 1 H, H-9) **¹³C{¹H}-NMR** (100 MHz, Chloroform-d₁): δ = 14.21, 14.30 (C-1/C-7), 59.83, 60.21 (C-2/C-6), 93.15 (C-4), 117.46 (C-11), 118.99 (C-14), 119.93 (C-12), 126.32 (C-13), 127.63 (C-10), 137.85 (C-15), 154.03 (C-8), 165.55, 169.08 (C-3/C-5) **MS**: (ESI⁺) *m/z* (%): 279 (100) [M+H]⁺, 579 (56) [2M+Na]⁺ **IR**: (KBr) $\tilde{\nu}$ /[cm⁻¹] = 449 (w), 497 (w), 545 (w), 594 (m), 654 (w), 739 (m), 801 (m), 866 (w), 907 (w), 920 (w), 1000 (m), 1029 (m), 1070 (s), 1153 (w), 1223 (s), 1248 (m), 1291 (m), 1311 (s), 1327 (w), 1347 (m), 1364 (w), 1376 (w), 1388 (w), 1415 (m), 1471 (w), 1502 (w), 1593 (s), 1609 (m), 1658 (s), 1697 (s), 2986 (m), 3248 (w), 3284 (w), 3352 (m), 3409 (m) **Elementaranalyse**: gefunden: C, 60.16; H, 6.61; N, 10.12. Berechnet für C₁₄H₁₈N₂O₄: C, 60.42; H, 6.52; N, 10.07 **UV/VIS** (CH₂Cl₂): λ_{max} (ε) = 293 (9873), 332 (15510) nm (mol⁻¹ dm³ cm⁻¹)



5.2.4.5. Ligand 4b



Ansatz (Prozedur B-a): Diethyl(ethoxymethylen)malonat (3.11 g, 14.4 mmol), 4,5-Dichlor-1,2-phenylendiamin (97%) (2.63 g, 14.4 mmol) **Ausbeute**: 3.52 g (10.14 mmol), 70% der Theorie **Summenformel**: C₁₄H₁₆Cl₂N₂O₄ (M = 347.19 g/mol) **Habitus**: rötlich-schwarze Kristalle **DSC**: T_e = 163.1 °C **¹H-NMR** (400 MHz, Chloroform-d₁):

δ = 1.32 (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 3 H, H-1/H-7), 1.37 (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 3 H, H-1/H-7), 3.74 (s, 2 H, H-16), 4.24 (q, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 2 H, H-2/H-6), 4.30 (q, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 2 H, H-2/H-6), 6.89 (s, 1 H, H-14), 7.16 (s, 1 H, H-11), 8.28 (d, ³J_{HH} = 13.2 Hz, 1 H, H-8), 10.74 (d, ³J_{HH} = 13.0 Hz, 1 H, H-9) **¹³C{¹H}-NMR** (100 MHz, Chloroform-d₁): δ = 14.25, 14.39 (C-1&C-7), 60.23, 60.59 (C-2&C-6), 94.93 (C-4),

118.30 (C-14), 120.39 (C-11), 122.63, 127.25, 129.31, 137.40 (C-10&C-12&C-13&C-15), 153.26 (C-8), 165.28 (C-5), 169.09 (C-3) **MS**: (ESI⁺) *m/z* (%): 347 (100) [M+H], 717 (52) [2M+Na]⁺ **IR**: (KBr) $\tilde{\nu}/[cm^{-1}]$ = 450 (w), 468 (w), 480 (w), 616 (w), 628 (w), 657 (w), 683 (w), 799 (m), 874 (m), 916 (w), 963 (w), 1001 (w), 1032 (w), 1089 (s), 1132 (m), 1246 (s), 1225 (s), 1311 (m), 1351 (m), 1363 (w), 1378 (w), 1388 (w), 1402 (w), 1422 (m), 1448 (w), 1476 (w), 1491 (m), 1589 (s), 1609 (s), 1666 (s), 1700 (s), 2872 (w), 2903 (w), 2940 (w), 2983 (m), 3247 (w), 3344 (m), 3396 (s) **Elementaranalyse**: gefunden: C, 48.49; H, 4.77; N, 8.13. Berechnet für C₁₄H₁₆Cl₂N₂O₄: C, 48.43; H, 4.64; N, 8.07 **UV/VIS** (CH₂Cl₂): λ_{max} (ϵ) = 250 (12040), 299 (11500), 341 (14370) nm (mol⁻¹ dm³ cm⁻¹)

5.2.4.6. Ligand 6b

Ansatz (Prozedur B-a): Diethyl(ethoxymethylen)malonat

(3.53 g, 16.3 mmol), 4,5-Dimethyl-1,2-phenylendiamin

(3.53 g, 16.3 mmol) **Ausbeute**: 3.69 g (12.04 mmol), 74% der

Theorie **Summenformel**: C₁₆H₂₂N₂O₄ (M = 306.36 g/mol)

Habitus: orangene Kristalle **DSC**: T_e = 135.5 °C **¹H-**

NMR (400 MHz, Chloroform-d₁): δ = 1.30 (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz,

6H, H-1/H-7), 1.36 (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 6H, H-1/H-7), 2.16 (s, 3H, H-13/H-15),

2.17 (s, 3H, H-13/H-15), 3.49 (s, 2H, H-18), 4.22 (q, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 4H, H-2/H-6),

4.29 (q, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 4H, H-2/H-6), 6.59 (s, 1H, H-11), 6.86 (s, 1H, H-16), 8.37 (d,

³J_{HH} = 13.7 Hz, 1H, H-8), 10.75 (d, ³J_{HH} = 13.6 Hz, 1H, H-9) **¹³C{¹H}-NMR** (100 MHz,

Chloroform-d₁): δ = 14.28, 14.38 (C-1&C-7), 18.85, 19.22 (C-13&C-15), 59.82, 60.13

(C-2&C-6), 92.68 (C-4), 119.16 (C-16), 120.26 (C-11), 125.57 (C-17), 128.29 (C-10),

134.82 (C-12), 135.32 (C-14), 154.26 (C-8), 165.87, 169.16 (C-15) **MS**: (ESI⁺) *m/z* (%): 307

(100) [M+H]⁺, 329 (5) [M+Na]⁺, 635 (53) [2M+Na]⁺ **IR**: (KBr) $\tilde{\nu}/[cm^{-1}]$ = 356 (w), 381

(w), 400 (w), 447 (w), 481 (w), 541 (w), 617 (w), 675 (w), 717 (w), 746 (w), 803 (m), 854

(w), 869 (m), 913 (w), 995 (m), 1029 (m), 1076 (s), 1088 (s), 1225 (s), 1248 (s), 1270 (s),

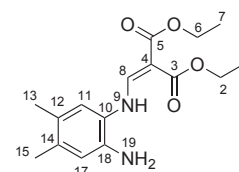
1308 (s), 1326 (s), 1346 (m), 1363 (w), 1377 (m), 1416 (s), 1458 (w), 1472 (m), 1514 (m),

1600 (s), 1619 (s), 1657 (s), 1703 (s), 2910 (m), 2984 (m), 3019 (m), 3263 (m), 3352 (m),

3399 (s), 3447 (m) **Elementaranalyse**: gefunden: C, 62.49; H, 7.28; N, 9.15. Berechnet für

C₁₆H₂₂N₂O₄: C, 62.73; H, 7.24; N, 9.14 **UV/VIS** (CH₂Cl₂): λ_{max} (ϵ) = 297 (9945), 340

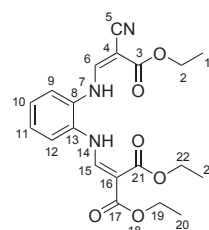
(14480) nm (mol⁻¹ dm³ cm⁻¹)



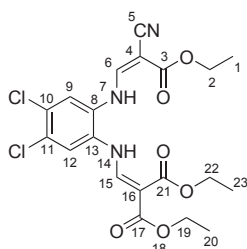
5.2.5. Die N₂O₂-Liganden mit CN- und COOEt-Resten

5.2.5.1. Ligand 1c

Ansatz (Prozedur C-a): Ethyl-2-cyano-3-ethoxyacrylat (12.41 g, 71.9 mmol), Ligand **2b** (20.00 g, 71.9 mmol) **Ausbeute**: 27.97 g (69.7 mmol), 97% der Theorie **Summenformel**: C₂₀H₂₃N₃O₆ (M = 401.41 g/mol) **Habitus**: weißer Feststoff **DSC**: T_e = 138.7 °C **¹H-NMR** (400 MHz, Chloroform-d₁): δ = 1.29 (m, 9 H, H-1&H-19&H-22), 4.23 (m, 6 H, H-2&H-18&H-21), 7.20 (m, 4 H, H-9&H-10&H-11&H-12), 7.73 (d, ³J_{HH} = 12.9 Hz, 4 H, H-6), 8.30 (d, ³J_{HH} = 12.9 Hz, 4 H, H-15), 10.77 (d, ³J_{HH} = 12.8 Hz, 4 H, H-7) 10.98 (d, ³J_{HH} = 12.9 Hz, 4 H, H-15) **¹³C{¹H}-NMR** (100 MHz, Chloroform-d₁): δ = 14.13, 14.30 (C-1&C-19&C-22), 60.19, 60.62, 61.39 (C-2&C-18&C-21), 77.51 (C-4), 95.96 (C-16), 117.27 (C-5), 119.56, 120.09 (C-10&C-11), 126.55, 127.21 (C-9&C-12), 130.56 (C-8), 131.63 (C-13), 153.28 (C-15), 153.45 (C-6), 165.19, 168.64 (C-17&C-20), 167.09 (C-3) **MS**: (ESI⁺) m/z (%): 402 (100) [M+H]⁺, 424 (18) [M+Na]⁺, 825 (31) [2M+Na]⁺ **IR**: (KBr) $\tilde{\nu}/[cm^{-1}]$ = 375 (w), 465 (w), 540 (w), 581 (w), 601 (w), 708 (w), 764 (m), 796 (m), 950 (w), 983 (w), 1020 (m), 1047 (w), 1076 (s), 1096 (m), 1151 (m), 1177 (m), 1228 (s), 1250 (s), 1297 (s), 1310 (s), 1346 (m), 1360 (m), 1376 (m), 1408 (m), 1443 (w), 1463 (w), 1506 (m), 1589 (s), 1630 (s), 1649 (s), 1684 (s), 1716 (s), 2217 (s), 2901 (w), 2936 (w), 2971 (w), 2987 (w), 3200 (m), 3446 (m) **Elementaranalyse**: gefunden: C, 59.87; H, 5.92; N, 10.68. Berechnet für C₂₀H₂₃N₃O₆: C, 59.84; H, 5.78; N, 10.47 **UV/VIS** (CH₂Cl₂): λ_{max} (ε) = 291 (30470), 332 (25410) nm (mol⁻¹ dm³ cm⁻¹) **UV/VIS** (THF): λ_{max} (ε) = 291 (31930), 328 (26340) nm (mol⁻¹ dm³ cm⁻¹)



5.2.5.2. Ligand 3c



Ansatz (Prozedur C-b): Ethyl-2-cyano-3-ethoxyacrylat (2,92 g, 17,28 mmol), Ligand **4b** (2.00 g, 5.76 mmol). **Ausbeute**: 2.54 g (5.39 mmol), 94% der Theorie **Summenformel**: C₂₀H₂₁Cl₂N₃O₆ (M = 470.30 g/mol) **Habitus**: graue Nadeln **DSC**: T_e = 146.0 °C **¹H-NMR** (400 MHz, Chloroform-d₁): δ = 1.34 (m, 9 H, H-1&H-19&H-22), 4.28 (m, 6 H,

H-2&H-18&H-21), 7.29 (s, 1 H, H-9/H-12), 7.36 (s, 1 H, H-9/H-12), 7.68 (d, $^3J_{HH} = 12.6$ Hz, 1 H, H-6), 8.24 (d, $^3J_{HH} = 12.6$ Hz, 1 H, H-15), 10.80 (d, $^3J_{HH} = 12.5$ Hz, 1 H, H-7), 11.04 (d, $^3J_{HH} = 12.3$ Hz, 1 H, H-14) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, Chloroform- d_1): $\delta = 14.08, 14.27$ (C-1, C-19, C-22), 60.50, 60.92, 61.74 (C-2, C-18, C-21), 79.20 (C-4), 97.60 (C-16), 116.53 (C-15), 121.00, 121.12 (C-9, C-12), 129.73 (C-8), 129.84, 130.80 (C-10, C-11), 131.09 (C-13), 152.02 (C-15), 152.65 (C-6), 164.89, 168.56 (C-17, C-20), 166.92 (C-3) **MS**: (ESI $^+$) m/z (%): 470 (100) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 492 (23) $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 963 (20) $[2\text{M}+\text{Na}]^+$ **IR**: (KBr) $\tilde{\nu}/[\text{cm}^{-1}] = 386$ (w), 447 (w), 509 (w), 636 (w), 683 (w), 723 (w), 760 (w), 793 (m), 889 (w), 983 (m), 1017 (m), 1092 (m), 1145 (m), 1179 (m), 1233 (s), 1266 (s), 1314 (m), 1339 (m), 1357 (m), 1379 (m), 1418 (m), 1466 (w), 1504 (w), 1586 (s), 1611 (s), 1636 (s), 1691 (s), 2219 (m), 2934 (w), 2981 (m), 3056 (w), 3173 (w) **Elementaranalyse**: gefunden: C, 50.97; H, 4.55; N, 8.89. Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_6$: C, 51.08; H, 4.50; N, 8.93 **UV/VIS** (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 292 (37530), 336 (30080) nm ($\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{cm}^{-1}$) **UV/VIS** (MeCN): λ_{max} (ϵ) = 204 (26180), 290 (40360), 331 (30280) nm ($\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{cm}^{-1}$)

5.2.5.3. Ligand 5c

Ansatz (Prozedur C-c): Diethyl(ethoxymethylen)malonat

(0.24 g, 1.20 mmol), Ligand **6a** (310 mg, 1.20 mmol) **Aus-**

beute: 0.36 g (0.84 mmol), 70% der Theorie **Summen-**

formel: $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_6$ (M = 429.47 g/mol) **Habitus**: wei-

ßer Feststoff **DSC**: $T_e = 114.5^\circ\text{C}$ ^1H -NMR (400 MHz,

Chloroform- d_1): $\delta = 1.32$ (m, 9 H, H-1&H-19&H-24),

2.27 (s, 3 H, H-13), 2.29 (s, 3 H, H-11), 4.26 (m, 5 H,

H-2&H-20&H-23), 6.97 (s, 1 H, H-14), 7.03 (s, 1 H, H-9), 7.77 (d, $^3J_{HH} = 14.3$ Hz, 1 H,

H-7), 8.17 (d, $^3J_{HH} = 14.2$ Hz, 1 H, H-6), 8.32 (d, $^3J_{HH} = 13.1$ Hz, 1 H, H-17), 10.94 (d,

$^3J_{HH} = 12.7$ Hz, 1 H, H-16) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, Chloroform- d_1): $\delta = 14.13, 14.28$

(C-1&C-21&C-24), 19.25 (C-13), 19.45 (C-11), 60.19, 60.63, 61.17 (C-2&C-20&C-23),

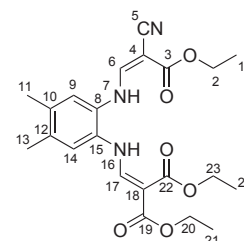
78.85 (C-4), 95.36 (C-18), 115.09 (C-5), 120.72 (C-9), 122.90 (C-14), 127.86 (C-8), 129.87

(C-15), 135.36 (C-10), 136.80 (C-12), 153.26 (C-17), 154.23 (C-6), 164.18 (C-3), 165.53,

168.82 (C-19&C-22) **MS**: (ESI $^+$) m/z (%): 430 (100) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 859 (32) $[2\text{M}+\text{H}]^+$ **MS**:

(HR-ESI $^+$) m/z (%): gefunden: 430.19781. Berechnet für ($\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{N}_3\text{O}_6$): 430.19726. Ge-

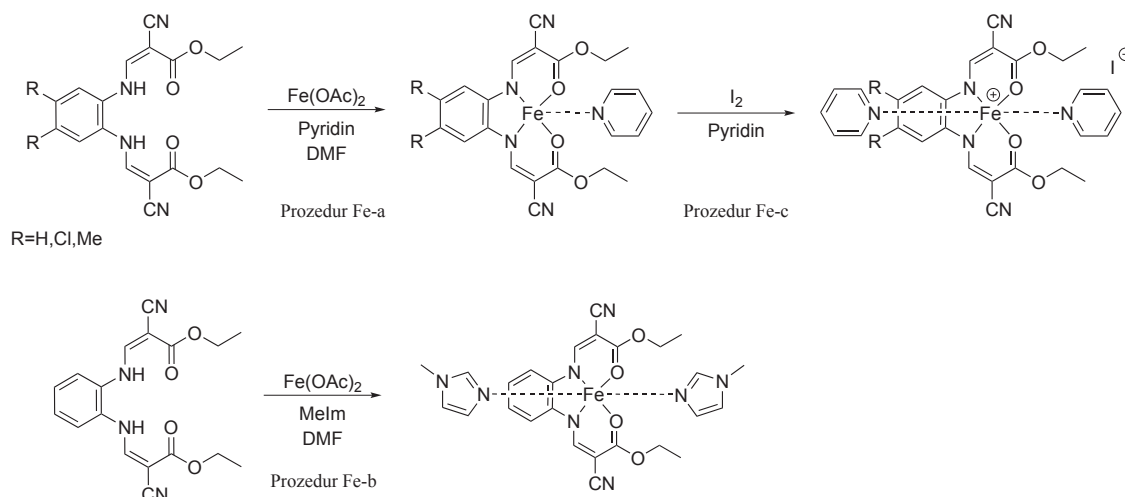
funden: 859.39065. Berechnet für ($\text{C}_{44}\text{H}_{55}\text{N}_6\text{O}_{12}$): 859.38725 **IR**: (KBr) $\tilde{\nu}/[\text{cm}^{-1}] = 515$



(w), 547 (w), 685 (w), 760 (w), 797 (w), 871 (w), 984 (w), 1023 (w), 1072 (m), 1109 (m), 1173 (w), 1260 (s), 1349 (m), 1375 (m), 1425 (m), 1447 (m), 1519 (w), 1595 (s), 1631 (s), 1698 (s), 2212 (w), 2936 (w), 2980 (m), 3198 (w), 3431 (w) **Elementaranalyse:** gefunden: C, 61.31; H, 6.48; N,9.76. Berechnet für $C_{22}H_{27}N_3O_6$: C, 61.53; H, 6.34; N,9.78 **UV/VIS** (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 294 (30040), 335 (23730) nm ($mol^{-1} dm^3 cm^{-1}$) **UV/VIS** (MeCN): λ_{max} (ϵ) = 291 (27210), 330 (22090) nm ($mol^{-1} dm^3 cm^{-1}$)

5.3. Synthese der Eisen-Komplexe

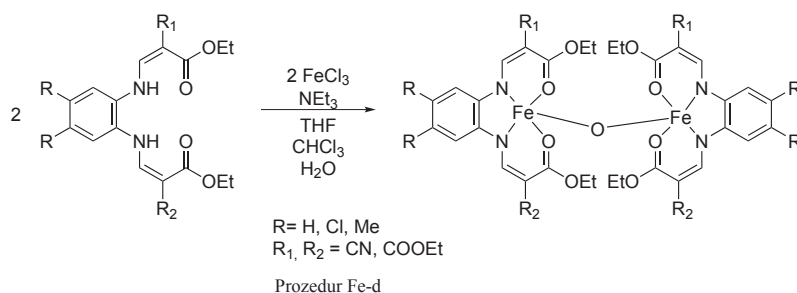
5.3.1. Allgemeine Synthesevorschriften für die Eisenkomplexe



Prozedur Fe-a: Unter Argon-Atmosphäre wird der Ligand und Eisen(II)acetat in DMF gelöst. Dazu wird etwa für 30 min auf $\sim 70^\circ\text{C}$ erwärmt. Dabei beginnt das Lösungsmittel gerade nicht zu sieden. Nach der Zugabe von Pyridin wird weitere 30 min unter mildem Erwärmen gerührt. Dann wird die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt. Unter heftigem Rühren wird Wasser zugegeben, wobei das Produkt als roter Niederschlag ausfällt, der durch Filtration gesammelt und mit Methanol von Resten des Liganden befreit wird. Anschließend wird im Vakuum getrocknet.

Prozedur Fe-b: Ebenso wie für die Pyridin-Variante in Prozedur Fe-a wird zunächst der Ligand zusammen mit Eisen(II)acetat in DMF unter Erwärmen auf $\sim 70^\circ\text{C}$ für 30 min gerührt. Dann wird *N*-Methylimidazol zur Reaktionsmischung gegeben und weiterhin unter mildem Erwärmen für 1 h gerührt. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur fallen tiefrote, fast schwarze Kristalle aus. Zur Maximierung der Ausbeute wird die Reaktionsmischung noch einige Zeit auf -20°C abgekühlt, ehe das Produkt durch Filtration, waschen mit Methanol und anschließendes Trocknen im Vakuum gewonnen wird.

Prozedur Fe-c: Der Eisen(II)-Komplex wird unter Schutzgas in Pyridin gelöst. Unter heftigem Rühren wird elementares Iod zur Reaktionsmischung gegeben und für mindestens 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird durch Vakuumdestillation überschüssiges Pyridin entfernt (50°C , Vakuum). Es bleibt das Produkt zurück, dass im Vakuum weiter getrocknet wird.



Prozedur Fe-d: Der Ligand wird unter Argon-Atmosphäre in THF suspendiert. Nach der Zugabe der Base Triethylamin verfärbt sich die Lösung gelblich bis gelb. Nach 1 h Rühren wird Eisen(III)chlorid zur Reaktionsmischung gegeben. Dabei tritt sofort eine Verfärbung nach schwarz ein. Nachdem eine Nacht bei Raumtemperatur gerührt wurde, werden Ligandüberreste und andere Feststoffe abfiltriert und das Filtrat am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird in Chloroform aufgenommen und dreimal mit Wasser gewaschen. Die vereinten organischen Phasen werden mit Magnesiumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Zur vollständigen Trocknung wird das Produkt eine Nacht bei 75 °C im Vakuum getrocknet.

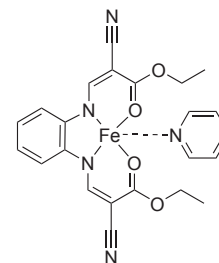
5.3.2. Die Eisenkomplexe mit Stickstoff-Addukten

5.3.2.1. Eisenkomplex 19

Ansatz (Prozedur Fe-a): Ligand **1a** (4.08 g, 11.53 mmol), Eisen(II)acetat (97%) (2.01 g, 11.53 mmol), DMF (84 ml), Pyridin (2.9 ml, 34.60 mmol) **Ausbeute:** 4.00 g (8.22 mmol), 71% der Theorie **Summenformel:** C₂₃H₂₁FeN₅O₄ (M = 487.29 g/mol) **Habitus:** ziegelroter Feststoff

DSC: T_e = 177.5 °C **MS:** (ESI⁺) m/z (%): 263 (9) [Lig-2 OMe]⁺, 309 (13) [Lig-OMe]⁺, 355 (6) [Lig+H]⁺, 377 (42) [Lig+Na]⁺, 409 (100) [M+H]⁺, 817 (20) [2 M+H]⁺

HR-MS: (ESI⁺) m/z berechnet für C₁₈H₁₆FeN₄O₄: 408.05210, gefunden: 408.05213, berechnet für C₁₈H₁₇FeN₄O₄: 409.05937, gefunden: 409.05991,



berechnet für $C_{18}H_{16}FeN_4O_4Na$: 431.04132, gefunden: 431.04190, berechnet für $C_{23}H_{21}FeN_5O_4$: 487.09430, gefunden: 487.09452, berechnet für $C_{36}H_{34}FeN_8O_8$: 762.18490, gefunden: 762.18548, berechnet für $C_{36}H_{34}FeN_8O_8Na$: 785.17412, gefunden: 785.17539, berechnet für $C_{36}H_{32}Fe_2N_8O_8$: 816.10419, gefunden: 816.10512, berechnet für $C_{36}H_{33}Fe_2N_8O_8$: 817.11147, gefunden: 817.11349 **IR**: (KBr) $\tilde{\nu}/[cm^{-1}] = 352$ (w), 562 (w), 702 (w), 753 (m), 779 (w), 912 (w), 924 (w), 967 (w), 1021 (m), 1092 (w), 1108 (w), 1182 (m), 1212 (m), 1219 (m), 1234 (m), 1260 (s), 1294 (m), 1349 (s), 1374 (s), 1408 (s), 1443 (m), 1465 (m), 1507 (w), 1537 (s), 1559 (s), 1576 (s), 1597 (s), 1616 (s), 1635 (s), 1673 (s), 1691 (m), 1717 (w), 2195 (s), 2213 (s), 2935 (w), 2984 (w), 3447 (w), 3744 (w), 3853 (br) **Elementaranalyse**: gefunden: C, 56.06; H, 4.46; N, 14.41. Berechnet für $C_{23}H_{21}FeN_5O_4$: C, 56.69; H, 4.34; N, 14.37 **ICP**: gefunden: Fe, 10.35. Berechnet für $C_{23}H_{21}FeN_5O_4$: Fe, 11.46 **UV/VIS** (CH_2Cl_2): $\lambda_{max}(\epsilon) = 235$ (16809), 292 (25160), 315 (24380) nm ($mol^{-1} dm^3 cm^{-1}$)

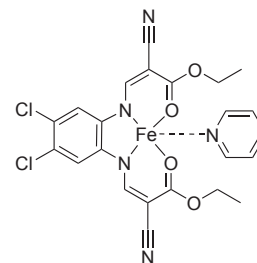
5.3.2.2. Eisenkomplex 20

Ansatz (Prozedur Fe-a): Ligand **3a** (3.00 g, 7.09 mmol), Eisen(II)acetat (97%) (1.27 g, 7.09 mmol), DMF (74 ml), Pyridin (1.7 ml, 21.26 mmol) **Ausbeute**: 3.48 g

(6.27 mmol), 88% der Theorie **Summenformel**: $C_{23}H_{19}Cl_2FeN_5O_4$ (M = 556.18 g/mol) **Habitus**: rotbrauner Feststoff **MS**: (ESI⁺) *m/z* (%): 477 (68) [M-Py+H]⁺, 507 (38) [M-Py+MeOH]⁺, 954 (100)

[2(M-Py)]⁺, 955 (59) [2(M-Py)+H]⁺, 976 (75) [2(M-Py)+Na]⁺, 1430 (44) [3(M-Py)]⁺, 1431 (37) [3(M-Py)+H]⁺, 1452 (39) [3(M-Py)+Na]⁺

HR-MS: (ESI⁺) *m/z* berechnet für $C_{18}H_{14}Cl_2FeN_4O_4$: 475.97415, gefunden: 475.97413, berechnet für $C_{18}H_{15}Cl_2FeN_4O_4$: 476.98143, gefunden: 476.98197, berechnet für $C_{23}H_{19}Cl_2FeN_5O_4$: 555.01635, gefunden: 555.01649, berechnet für $C_{36}H_{29}Cl_4Fe_2N_8O_8$: 952.95558, gefunden: 952.95802, berechnet für $C_{36}H_{28}Cl_4Fe_2N_8O_8Na$: 974.93753, gefunden: 974.93954 **IR**: (KBr) $\tilde{\nu}/[cm^{-1}] = 367$ (w), 402 (w), 455 (w), 547 (w), 596 (w), 623 (w), 682 (w), 703 (w), 762 (w), 778 (m), 885 (w), 928 (w), 963 (w), 1023 (m), 1093 (m), 1143 (s), 1183 (s), 1237 (s), 1269 (s), 1298 (s), 1332 (s), 1351 (s), 1377 (s), 1412 (s), 1444 (m), 1465 (m), 1533 (s), 1555 (m), 1616 (s), 1678 (s), 2201 (s), 2214 (s), 2933 (w), 2984 (m), 3049 (m), 3447 (br) **Elementaranalyse**: gefunden:



C, 48.10; H, 3.61; N,12.70. Berechnet für $C_{23}H_{19}Cl_2FeN_5O_4$: C, 49.67; H, 3.44; N,12.59
ICP: gefunden: Fe, 10.90. Berechnet für $C_{23}H_{19}Cl_2FeN_5O_4$: Fe, 10.04 **UV/VIS** (CH_2Cl_2):
 λ_{max} (ϵ) = 292 (12190), 315 (10570), 354 (6885) nm ($mol^{-1} dm^3 cm^{-1}$)

5.3.2.3. Eisenkomplex 21

Ansatz (Prozedur Fe-a): Ligand **5a** (3.00 g, 7.85 mmol), Eisen(II)acetat (97%) (1.41 g, 7.85 mmol), DMF (70 ml), Pyridin (1.9 ml, 23.54 mmol) **Ausbeute:**

3.13 g (6.08 mmol), 78% der Theorie **Summenformel:** $C_{25}H_{25}FeN_5O_4$ (M = 515.34 g/mol) **Habi-**

tus: rot-rosa Feststoff **MS:** (ESI⁺) *m/z* (%): 437 (52) [M-Py+H]⁺, 468 (77) [M-Py+MeOH]⁺, 872 (100) [2(M-Py)]⁺, 873 (45) [2(M-Py)+H]⁺, 894 (71)

[2(M-Py)+Na]⁺, 1308 (35) [3(M-Py)]⁺, 1309 (28) [3(M-Py)+H]⁺, 1331 (16)

[3(M-Py)+Na]⁺ **HR-MS:** (ESI⁺) *m/z* berechnet für $C_{20}H_{20}FeN_4O_4$: 436.08340, gefunden: 436.08342, berechnet für $C_{20}H_{21}FeN_4O_4$: 437.09067, gefunden: 437.09127,

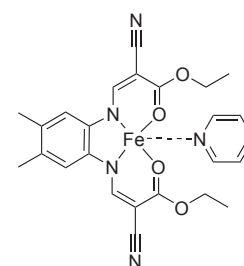
berechnet für $C_{20}H_{20}FeN_4O_4Na$: 459.07262, gefunden: 459.07324, berechnet für $C_{25}H_{25}FeN_5O_5$: 515.12560, gefunden: 515.12588, berech-

net für $C_{40}H_{40}Fe_2N_8O_8$: 872.16679, gefunden: 872.16772, berechnet für $C_{40}H_{41}Fe_2N_8O_8$: 873.17407, gefunden: 873.17557 **IR:** (KBr) $\tilde{\nu}/[cm^{-1}]$ = 403 (w), 481 (w),

535 (w), 599 (w), 704 (w), 760 (m), 780 (w), 867 (w), 885 (w), 928 (w), 1006 (w), 1027 (m),

1070 (w), 1092 (w), 1158 (m), 1177 (m), 1231 (s), 1289 (s), 1348 (s), 1375 (s), 1412 (s), 1445 (m), 1534 (s), 1614 (s), 1671 (s), 2195 (s), 2213 (s), 2862 (s), 2933 (s), 2981 (s), 3447 (br) **Ele-**

mentaranalyse: gefunden: C, 57.66; H, 5.08; N,13.83. Berechnet für $C_{25}H_{25}FeN_5O_4$: C, 58.27; H, 4.89; N,13.59 **ICP:** gefunden: Fe, 11.89. Berechnet für $C_{25}H_{25}FeN_5O_4$: Fe, 10.84 **UV/VIS** (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 351 (15200), 242 (14280), 317 (15070) nm ($mol^{-1} dm^3 cm^{-1}$)

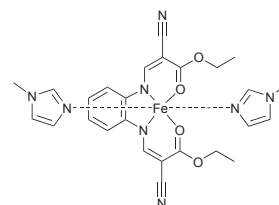


5.3.2.4. Eisenkomplex 25

Ansatz (Prozedur Fe-b): Ligand **60a** (3.12 g, 8.81 mmol), DMF (35 ml), Eisen(II)acetat (1.53 g, 8.81 mmol), *N*-Methylimidazol (1.45 g, 17.62 mmol), **Ausbeute**: 4.09 g (6.33 mmol), 72% der Theorie **Summenformel**: C₂₆H₂₈FeN₈O₄ (M = 572.41 g/mol) **Habitus**: tiefrote Kristalle **MS**: (ESI⁺) *m/z* (%): 408

(10) [M-2MeIm]⁺, 490 (8) [M-MeIm]⁺ **HR-MS**:

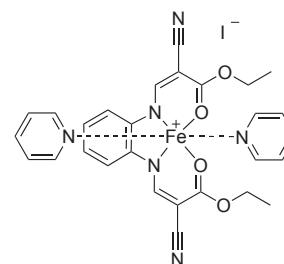
(ESI⁺) *m/z* berechnet für C₁₈H₁₆FeN₄O₄⁺: 408.0516, gefunden: 408.0518, berechnet für C₁₈H₁₆FeN₄O₄Na⁺: 431.0413, gefunden: 431.0417, berechnet für C₁₉H₁₉FeN₄O₅Na: 462.0597, gefunden: 462.0601, berechnet für C₂₂H₂₂FeN₆O₄: 490.1046, gefunden: 490.1049, berechnet für C₃₆H₃₂Fe₂N₈O₈: 816.1036, gefunden: 816.1044 **IR**: (KBr) $\tilde{\nu}/[cm^{-1}]$ = 349 (w), 420 (w), 562 (w), 618 (w), 662 (w), 747 (m), 762 (w), 838 (w), 922 (w), 934 (w), 1026 (m), 1092 (s), 1108 (m), 1159 (m), 1175 (s), 1213 (m), 1231 (m), 1259 (s), 1283 (m), 1340 (s), 1352 (s), 1363 (s), 1376 (s), 1407 (s), 1538 (s), 1617 (s), 1658 (m), 1673 (s), 1683 (m), 2187 (s), 2196 (s), 2866 (w), 2930 (w), 2960 (w), 2982 (w), 3127 (w), 3446 (br) **Elementaranalyse**: gefunden: C, 53.81; H, 5.61; N, 19.37. Berechnet für C₂₉H₃₅FeN₉O₅: C, 53.96; H, 5.47; N, 19.53 **ICP**: gefunden: Fe, 9.94. Berechnet für C₂₆H₂₈FeN₈O₄: Fe, 9.76 **UV/VIS** (CH₂Cl₂): λ_{max} (ϵ) = 313 (18300), 345 (13280) nm (mol⁻¹ dm³ cm⁻¹) **Röntgenstruktur**: siehe Kapitel ?? und Anhang



5.3.2.5. Eisenkomplex 22

Ansatz (Prozedur Fe-c): Eisen(II)komplex **19** (3.00 g, 6.16 mmol), Pyridin (30 ml), Iod (780 mg, 3.07 mmol) **Ausbeute**: 4.24 g (6.12 mmol), 99% der Theorie **Summenformel**: C₂₈H₂₆FeIN₆O₄ (M = 693.29 g/mol) **Habitus**: dunkelbrauner Feststoff **MS**: (ESI⁺) *m/z* (%): 408 (58) [M-2Py-I]⁺, 487 (100) [M-Py-I]⁺, 816 (31) [2(M-2Py-I)]⁺, 847 (63) [2(M-2Py-I)+OMe]⁺ **HR-MS**: (ESI⁺) *m/z* berechnet für C₁₈H₁₆FeN₄O₄⁺: 408.0516, gefunden: 408.0516,

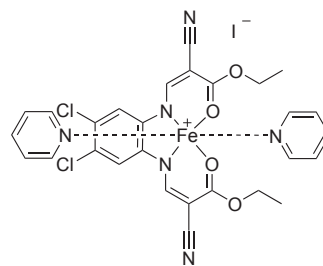
berechnet für C₁₉H₁₉FeN₄O₅Na⁺: 462.0597, gefunden: 462.0599, berechnet für C₂₃H₂₁FeN₅O₄⁺: 487.0938, gefunden: 487.0939, berechnet für C₃₆H₃₂Fe₂N₈O₈: 816.1038, gefunden: 816.1041, berechnet für C₃₇H₃₅Fe₂N₈O₉: 847.1222, gefunden: 847.1221 **IR**:



(KBr) $\tilde{\nu}/[cm^{-1}] = 528$ (w), 567 (w), 700 (w), 754 (m), 779 (w), 820 (w), 912 (w), 968 (w), 1017 (m), 1093 (w), 1153 (m), 1171 (m), 1232 (s), 1258 (s), 1293 (s), 1347 (s), 1374 (s), 1419 (s), 1443 (m), 1464 (m), 1507 (m), 1539 (m), 1616 (s), 1636 (s), 1652 (s), 1672 (s), 1694 (m), 2213 (s), 2904 (w), 2935 (w), 2982 (m), 3446 (br) **Elementaranalyse:** gefunden: C, 49.11; H, 3.95; N, 12.61. Berechnet für $C_{28}H_{26}FeIN_6O_4$: C, 48.51; H, 3.78; N, 12.12 **REM-EDX** gefunden: Fe, 9.04. Berechnet für $C_{28}H_{26}FeIN_6O_4$: Fe, 8.06 **REM-EDX** gefunden: I, 19.71. Berechnet für $C_{28}H_{26}FeIN_6O_4$: I, 18.30 **UV/VIS** (Acetonitril- d_3): λ_{max} (ϵ) = 300 (32740), 353 (22270) nm ($mol^{-1} dm^3 cm^{-1}$) **UV/VIS** (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 294 (28010), 317 (24970) nm ($mol^{-1} dm^3 cm^{-1}$)

5.3.2.6. Eisenkomplex 23

Ansatz (Prozedur Fe-c): Eisen(II)komplex **20** (2.16 g, 3.89 mmol), Pyridin (20 ml), Iod (494 mg, 1.95 mmol) **Ausbeute:** 3.20 g (3.80 mmol), 98% der Theorie **Summenformel:** $C_{28}H_{24}Cl_2FeIN_6O_4$ (M = 762.18 g/mol) **Habitus:** dunkelbrauner Feststoff **MS:** (ESI⁺) m/z (%): 475 (22) [M-2Py-I]⁺, 555 (100) [M-Py-I]⁺, 66 (32) [M-I+MeOH]⁺ **HR-MS:** (ESI⁺) m/z berechnet für $C_{18}H_{14}Cl_2FeN_4O_4$: 475.97360, gefunden: 475.97450, berechnet für $C_{23}H_{19}Cl_2FeN_5O_4$: 555.01580, gefunden: 555.01667



IR: (KBr) $\tilde{\nu}/[cm^{-1}] = 458$ (w), 530 (w), 594 (w), 683 (w), 701 (m), 757 (w), 867 (w), 927 (w), 1020 (m), 1095 (m), 1142 (m), 1190 (m), 1234 (s), 1268 (m), 1346 (s), 1374 (s), 1413 (s), 1443 (s), 1464 (m), 1521 (m), 1533 (m), 1615 (s), 1676 (s), 2211 (s), 2934 (w), 2980 (m), 3446 (br) **Elementaranalyse:** gefunden: C, 43.80; H, 3.41; N, 11.19. Berechnet für $C_{28}H_{24}Cl_2FeIN_6O_4$: C, 44.12; H, 3.17; N, 11.03 **REM-EDX** gefunden: Fe, 6.20. Berechnet für $C_{28}H_{24}Cl_2FeIN_6O_4$: Fe, 7.33 **REM-EDX** gefunden: I, 16.80. Berechnet für $C_{28}H_{24}Cl_2FeIN_6O_4$: I, 16.65 **UV/VIS** (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 252 (16230), 295 (25560), 321 (22120) nm ($mol^{-1} dm^3 cm^{-1}$)

5.3.2.7. Eisenkomplex 24

Ansatz (Prozedur Fe-c): Eisen(II)komplex **21** (2.03 g, 3.95 mmol), Pyridin (20 ml), Iod (501 mg, 1.97 mmol)

Ausbeute: 2.79 g (3.87 mmol), 93% der Theorie **Sum-**

menformel: $C_{30}H_{30}FeIN_6O_4$ (M = 721.35 g/mol) **Habi-**

tus: dunkelbrauner Feststoff **MS:** (ESI⁺) *m/z* (%): 436 (36) [M-2Py-I]⁺, 515 (55) [M-Py-I]⁺, 818 (100)

[M-2Py-I+Lig]⁺, 872 (27) [2(M-2Py-I)]⁺ **HR-MS:** (ESI⁺) *m/z* berechnet für $C_{20}H_{20}FeN_4O_4$: 436.08285,

gefunden: 436.08375, berechnet für $C_{25}H_{25}FeN_5O_4$: 515.12505, gefunden: 515.12618,

berechnet für $C_{40}H_{42}FeN_8O_8$: 818.24695, gefunden: 818.24835, berechnet für

$C_{40}H_{40}Fe_2N_8O_8$: 872.16570, gefunden: 872.16839 **IR:** (KBr) $\tilde{\nu}/[cm^{-1}]$ = 405 (w), 488 (w),

532 (w), 600 (w), 702 (w), 762 (w), 779 (w), 848 (w), 936 (w), 1021 (m), 1094 (w), 1182 (m),

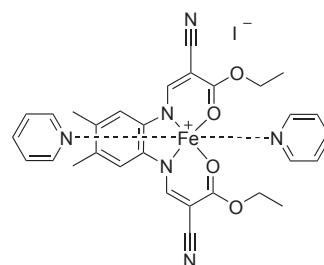
1210 (w), 1242 (s), 1296 (s), 1347 (s), 1374 (s), 1420 (s), 1465 (m), 1520 (w), 1613 (s), 1672

(s), 2211 (s), 2934 (w), 2981 (m), 3447 (br) **Elementaranalyse:** gefunden: C, 48.46; H, 4.36;

N, 11.46. Berechnet für $C_{30}H_{30}FeIN_6O_4$: C, 49.95; H, 4.19; N, 11.65 **REM-EDX** gefunden:

Fe, 7.74. Berechnet für $C_{30}H_{30}FeIN_6O_4$: Fe, 7.74 **UV/VIS** (CH₂Cl₂): λ_{max} (ϵ) = 297

(27620), 320 (25510) nm (mol⁻¹ dm³ cm⁻¹)

5.3.3. Die μ -oxo-verbrückten Eisen(III)komplexe

5.3.3.1. Eisenkomplex 26a

Ansatz (Prozedur Fe-d): Ligand **1a** (1.00 g, 2.82 mmol),

THF (25 ml), Triethylamin (3.9 ml, 28.86 mmol), Ei-

sen(III)chlorid (0.46 g, 2.82 mmol) **Ausbeute:** 0.96 g

(1.14 mmol), 81% der Theorie **Summenformel:**

$C_{36}H_{32}Fe_2N_8O_9$ (M = 832.38 g/mol) **Habitus:** dun-

kelbrauner Feststoff **MS:** (ESI⁺) *m/z* (%): 408 (34)

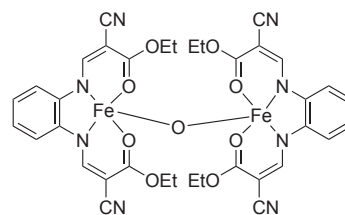
$[\frac{1}{2}(M-O)]^+$, 441 (100) $[\frac{1}{2}(M-O)+OMe]^+$, 833 (11)

$[M+H]^+$ 847 (41) $[M-O+OMe]^+$ 1239 (12) $[M+\frac{1}{2}(M-O)]^+$ **HR-MS:** (ESI⁺) *m/z*

berechnet für $C_{18}H_{16}FeN_4O_4$: 408.05155, gefunden: 408.05189, berechnet für

$C_{37}H_{35}Fe_2N_8O_9$: 847.12258, gefunden: 847.12282 **IR:** (KBr) $\tilde{\nu}/[cm^{-1}]$ = 527 (w), 568 (w),

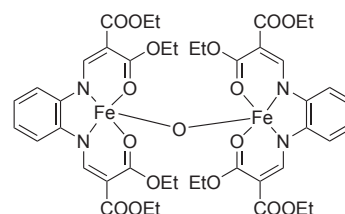
668 (w), 747 (w), 843 (w), 931 (w), 1015 (m), 1092 (w), 1188 (s), 1230 (m), 1277 (s), 1347



(s), 1372 (s), 1420 (s), 1457 (m), 1506 (m), 1559 (m), 1606 (s), 2210 (s), 2934 (w), 2980 (w), 3447 (m), 3750 (w), 3853 (w) **Elementaranalyse:** gefunden: C, 51.59; H, 4.47; N,13.20. Berechnet für $C_{36}H_{32}Fe_2N_8O_9$: C, 51.95; H, 3.87; N,13.46 **ICP:** gefunden: Fe, 13.12. Berechnet für $C_{36}H_{32}Fe_2N_8O_9$: Fe, 13.42 **REM-EDX** gefunden: Fe, 13.99. Berechnet für $C_{36}H_{32}Fe_2N_8O_9$: Fe, 13.42 **UV/VIS** (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 237 (18470), 312 (21450), 352 (14440) nm ($mol^{-1} dm^3 cm^{-1}$)

5.3.3.2. Eisenkomplex 26b

Ansatz (Prozedur Fe-d): Ligand **1b** (1.00 g, 2.23 mmol), THF (25 ml), Triethylamin (3.1 ml, 22.30 mmol), Eisen(III)chlorid (0.36 g, 2.23 mmol) **Ausbeute:** 0.77 g (0.75 mmol), 67% der Theorie **Summenformel:**

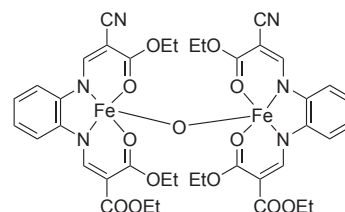


Summenformel: $C_{44}H_{52}Fe_2N_4O_{17}$ ($M = 1020.59$ g/mol) **Habitus:** dunkelbrauner Feststoff **MS:** (ESI⁺) m/z (%): 471 (16) [Lig+Na]⁺, 502 (75) [$\frac{1}{2}$ (M-O)]⁺, 533 (84) [$\frac{1}{2}$ (M-O)+OMe]⁺, 918 (10)

[2 Lig+Na]⁺, 950 (52) [$\frac{1}{2}$ (M-O)+Lig]⁺, 1020 (14) [M]⁺, 1035 (100) [$\frac{1}{2}$ (M-O)+OMe]⁺ **HR-MS:** (ESI⁺) m/z berechnet für $C_{22}H_{26}FeN_2O_8$: 502.10331, gefunden: 502.10378, berechnet für $C_{44}H_{53}Fe_2N_4O_{17}$: 1021.21046, gefunden: 1021.21179, berechnet für $C_{45}H_{55}Fe_2N_4O_{17}$: 1035.22611, gefunden: 1035.22645 **IR:** (KBr) $\tilde{\nu}/[cm^{-1}] = 351$ (w), 370 (w), 467 (w), 564 (w), 668 (w), 749 (w), 788 (w), 828 (w), 935 (w), 1023 (m), 1078 (m), 1111 (w), 1190 (w), 1254 (s), 1296 (m), 1341 (m), 1374 (m), 1431 (s), 1579 (s), 1595 (s), 1684 (m), 1708 (m), 2872 (w), 2904 (w), 2935 (w), 2982 (w), 3446 (w) **Elementaranalyse:** gefunden: C, 52.89; H, 5.30; N,5.86. Berechnet für $C_{44}H_{52}Fe_2N_4O_{17}$: C, 51.78; H, 5.14; N,5.49 **ICP:** gefunden: Fe, 10.40. Berechnet für $C_{44}H_{52}Fe_2N_4O_{17}$: Fe, 10.94 **REM-EDX** gefunden: Fe, 11.11. Berechnet für $C_{44}H_{52}Fe_2N_4O_{17}$: Fe, 10.94 **UV/VIS** (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 248 (20080), 306 (22430), 343 (16930) nm ($mol^{-1} dm^3 cm^{-1}$) **Röntgenstruktur:** siehe Kapitel 3.3.2 und Anhang

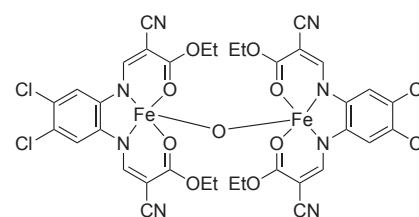
5.3.3.3. Eisenkomplex 26c

Ansatz (Prozedur Fe-d): Ligand **1c** (1.00 g, 2.49 mmol), THF (25 ml), Triethylamin (3.5 ml, 24.91 mmol), Eisen(III)chlorid (417 mg, 2.49 mmol) **Ausbeute:** 1.04 g (1.12 mmol), 90% der Theorie **Summenformel:** $C_{40}H_{42}Fe_2N_6O_{13}$ (M = 926.48 g/mol) **Habitus:** dunkelbrauner Feststoff **MS:** (ESI⁺) *m/z* (%): 455 (7) [$\frac{1}{2}$ (M-O)]⁺, 927 (8) [M+H]⁺, 941 (100) [M-O+MeOH]⁺, 1381 (14) [$M+\frac{1}{2}$ (M-O)]⁺ **HR-MS:** (ESI⁺) *m/z* berechnet für $C_{20}H_{21}FeN_3O_6$: 455.07743, gefunden: 455.07803, berechnet für $C_{40}H_{43}Fe_2N_6O_{13}$: 927.15869, gefunden: 927.16019, berechnet für $C_{41}H_{45}Fe_2N_6O_{13}$: 941.17434, gefunden: 941.17467 **IR:** (KBr) $\tilde{\nu}/[cm^{-1}]$ = 570 (w), 668 (w), 746 (w), 790 (w), 844 (w), 932 (w), 1019 (m), 1091 (m), 1177 (m), 1221 (m), 1253 (s), 1277 (s), 1297 (m), 1345 (s), 1373 (m), 1427 (s), 1465 (m), 1585 (s), 1597 (s), 1684 (s), 1714 (m), 2211 (m), 2872 (w), 2935 (w), 2980 (w), 3447 (w), 3744 (w), 3853 (w) **Elementaranalyse:** gefunden: C, 52.48; H, 4.84; N, 9.24. Berechnet für $C_{40}H_{42}Fe_2N_6O_{13}$: C, 51.85; H, 4.57; N, 9.07 **ICP:** gefunden: Fe, 12.71. Berechnet für $C_{40}H_{42}Fe_2N_6O_{13}$: Fe, 12.06 **REMEDX** gefunden: Fe, 12.81. Berechnet für $C_{40}H_{42}Fe_2N_6O_{13}$: Fe, 12.06 **UV/VIS** (CH₂Cl₂): λ_{max} (ϵ) = 245 (19450), 309 (21880), 344 (15580) nm (mol⁻¹ dm³ cm⁻¹)



5.3.3.4. Eisenkomplex 27a

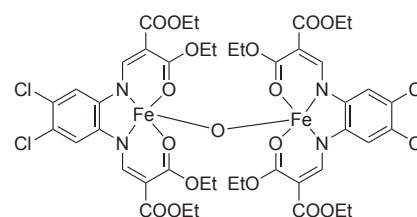
Ansatz (Prozedur Fe-d): Ligand **3a** (1.00 g, 2.36 mmol), THF (25 ml), Triethylamin (3.3 ml, 23.63 mmol), Eisen(III)chlorid (383 mg, 2.36 mmol) **Ausbeute:** 0.63 g (1.12 mmol), 55% der Theorie **Summenformel:** $C_{36}H_{28}Cl_4Fe_2N_8O_9$ (M = 970.16 g/mol) **Habitus:** dunkelbrauner Feststoff **MS:** (ESI⁺) *m/z* (%): 476 (20) [$\frac{1}{2}$ (M-O)]⁺, 507 (100) [$\frac{1}{2}$ (M-O)+OMe]⁺, 899 (20) [$\frac{1}{2}$ (M-O)+Lig]⁺, 984 (42) [M-O+OMe]⁺ **HR-MS:** (ESI⁺) *m/z* berechnet für $C_{18}H_{14}FeN_4O_4^{35}Cl_2$: 475.97360, gefunden: 475.97404, berechnet für $C_{37}H_{31}Fe_2N_8O_9^{37}Cl_4$: 984.96374, gefunden: 984.96404 **IR:** (KBr) $\tilde{\nu}/[cm^{-1}]$ = 461 (w), 597 (w), 668 (w), 765 (w), 849 (w), 934 (w), 1017 (w), 1093 (m), 1137 (m), 1192 (m), 1236 (m), 1270 (m), 1293 (m), 1334 (s), 1348 (s), 1372 (m), 1420 (s), 1457 (m), 1616 (s), 2212 (m), 2874 (w), 2935 (w), 2981 (w), 3447 (s), 3744 (m), 3853 (m) **Elementaranalyse:** gefunden: C,



46.95; H, 3.56; N,11.70. Berechnet für $C_{36}H_{28}Cl_4Fe_2N_8O_9$: C, 44.57; H, 2.91; N,11.55 **ICP**: gefunden: Fe, 10.09. Berechnet für $C_{36}H_{28}Cl_4Fe_2N_8O_9$: Fe, 10.90 **REM-EDX** gefunden: Fe, 11.54. Berechnet für $C_{36}H_{28}Cl_4Fe_2N_8O_9$: Fe, 11.51 **UV/VIS** (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 236 (19588), 314 (22830), 361 (18410) nm ($mol^{-1} dm^3 cm^{-1}$)

5.3.3.5. Eisenkomplex 27b

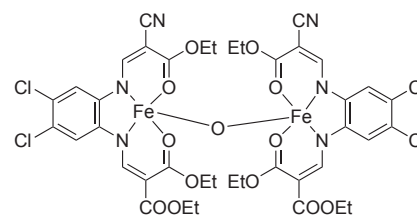
Ansatz (Prozedur Fe-d): Ligand **3b** (1.00 g, 1.93 mmol), THF (25 ml), Triethylamin (2.7 ml, 19.33 mmol), Eisen(III)chlorid (314 mg, 1.93 mmol) **Ausbeute**: 0.86 g (0.75 mmol), 77% der Theorie **Summenformel**: $C_{44}H_{48}Cl_4Fe_2N_4O_{17}$ (M = 1158.37 g/mol) **Habitus**: dunkelbrauner Feststoff **MS**: (ESI⁺) m/z (%): 539 (23) [Lig+Na]⁺, 570 (100) [$\frac{1}{2}$ (M-O)]⁺, 1171 (6) [M-O+OMe]⁺ **HR-MS**:



(ESI⁺) m/z berechnet für $C_{22}H_{24}FeN_2O_8^{35}Cl_2$: 570.02536, gefunden: 570.02592, berechnet für $C_{45}H_{514}Fe_2N_4O_{17}^{35}Cl_4$: 1171.07022, gefunden: 1171.07190 **IR**: (KBr) $\tilde{\nu}/[cm^{-1}]$ = 328 (w), 407 (w), 477 (w), 535 (w), 593 (w), 681 (w), 787 (m), 836 (w), 938 (w), 1024 (m), 1089 (m), 1135 (w), 1155 (w), 1258 (s), 1345 (m), 1385 (m), 1428 (s), 1465 (m), 1593 (s), 1685 (m), 1715 (m), 2868 (w), 2903 (w), 2934 (w), 2981 (m), 3437 (w) **Elementaranalyse**: gefunden: C, 46.35; H, 4.32; N,4.98. Berechnet für $C_{44}H_{48}Cl_4Fe_2N_4O_{17}$: C, 45.62; H, 4.18; N,4.84 **ICP**: gefunden: Fe, 9.78. Berechnet für $C_{44}H_{48}Cl_4Fe_2N_4O_{17}$: Fe, 9.64 **REM-EDX** gefunden: Fe, 10.48. Berechnet für $C_{44}H_{48}Cl_4Fe_2N_4O_{17}$: Fe, 9.21 **UV/VIS** (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 247 (22590), 310 (26520), 356 (20570) nm ($mol^{-1} dm^3 cm^{-1}$) **Röntgenstruktur**: siehe Kapitel 3.3.2 und Anhang

5.3.3.6. Eisenkomplex 27c

Ansatz (Prozedur Fe-d): Ligand **3c** (0.50 g, 1.06 mmol), THF (13 ml), Triethylamin (1.5 ml, 10.63 mmol), Eisen(III)chlorid (172 mg, 1.63 mmol) **Ausbeute**: 0.47 g (0.44 mmol), 84% der Theorie **Summenformel**: $C_{40}H_{38}Cl_4Fe_2N_6O_{13}$ (M = 1064.26 g/mol) **Habitus**: dunkelbrauner Feststoff **MS**: (ESI⁺) m/z (%): 470 (22) [Lig+H]⁺, 492 (60) [Lig+Na]⁺, 523 (100) [$\frac{1}{2}$ (M-O)]⁺, 541



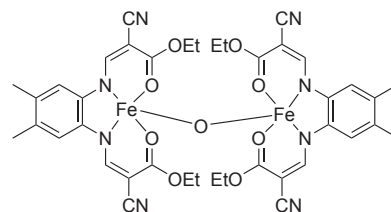
(17) $[\frac{1}{2}(\text{M-O})+\text{H}_2\text{O}]^+$, 1062 (2) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 1077 (2) $[\text{M-O}+\text{OMe}]^+$ **HR-MS:** (ESI⁺) m/z berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{FeN}_3\text{O}_6^{35}\text{Cl}_2$: 522.99948, gefunden: 523.00005, berechnet für $\text{C}_{41}\text{H}_{41}\text{Fe}_2\text{N}_6\text{O}_{13}^{35}\text{Cl}_4$: 1077.01846, gefunden: 1077.01897 **IR:** (KBr) $\tilde{\nu}/[\text{cm}^{-1}] = 406$ (w), 463 (w), 503 (w), 596 (w), 683 (w), 765 (w), 790 (w), 844 (w), 934 (w), 1020 (m), 1093 (m), 1137 (m), 1231 (s), 1262 (s), 1347 (s), 1373 (s), 1425 (s), 1465 (m), 1500 (m), 1595 (s), 1684 (m), 2214 (m), 2871 (w), 2905 (w), 2936 (w), 2981 (m), 3446 (w), 3744 (w), 3853 (w) **ICP:** gefunden: Fe, 9.96. Berechnet für $\text{C}_{40}\text{H}_{38}\text{Cl}_4\text{Fe}_2\text{N}_6\text{O}_{13}$: Fe, 9.98 **REM-EDX** gefunden: Fe, 9.60. Berechnet für $\text{C}_{40}\text{H}_{38}\text{Cl}_4\text{Fe}_2\text{N}_6\text{O}_{13}$: Fe, 9.98 **UV/VIS** (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 240 (17270), 294 (22620), 314 (22490), 347 (18890) nm ($\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{cm}^{-1}$)

5.3.3.7. Eisenkomplex 28a

Ansatz (Prozedur Fe-d): Ligand **61** (1.00 g, 2.62 mmol), THF (25 ml), Triethylamin (3.6 ml, 26.15 mmol), Eisen(III)chlorid (424 mg, 2.62 mmol) **Ausbeute:** 1.12 g (1.26 mmol), 97% der Theorie **Summenformel:** $\text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{Fe}_2\text{N}_8\text{O}_9$ (M = 888.48 g/mol) **Habitus:** dunkelbrauner Feststoff **MS:** (ESI⁺) m/z (%):

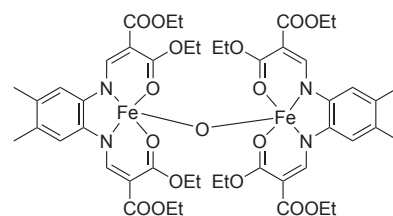
436 (100) $[\frac{1}{2}(\text{M-O})]^+$, 467 (27) $[\frac{1}{2}(\text{M-O})+\text{MeOH}]^+$, 817 (12) $[\frac{1}{2}(\text{M-O})+\text{Lig}]^+$, 888 (4) $[\text{M}]^+$, 903 (64) $[\text{M-O}+\text{OMe}]^+$ **HR-MS:**

(ESI⁺) m/z berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{FeN}_4\text{O}_4$: 436.08285, gefunden: 436.08333, berechnet für $\text{C}_{40}\text{H}_{41}\text{Fe}_2\text{N}_8\text{O}_9$: 889.16953, gefunden: 889.17041, berechnet für $\text{C}_{41}\text{H}_{43}\text{Fe}_2\text{N}_8\text{O}_9$: 903.18518, gefunden: 903.18530 **IR:** (KBr) $\tilde{\nu}/[\text{cm}^{-1}] = 403$ (w), 492 (w), 531 (w), 599 (w), 763 (w), 847 (w), 934 (w), 1018 (w), 1093 (w), 1183 (w), 1209 (w), 1248 (m), 1298 (m), 1347 (s), 1373 (s), 1424 (s), 1466 (m), 1507 (w), 1599 (s), 1610 (s), 1675 (w), 2210 (s), 2872 (w), 2921 (w), 2979 (w), 3466 (m) **Elementaranalyse:** gefunden: C, 54.97; H, 5.05; N, 12.11. Berechnet für $\text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{Fe}_2\text{N}_8\text{O}_9$: C, 54.07; H, 4.54; N, 12.61 **ICP:** gefunden: Fe, 10.37. Berechnet für $\text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{Fe}_2\text{N}_8\text{O}_9$: Fe, 11.84 **REM-EDX** gefunden: Fe, 12.34. Berechnet für $\text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{Fe}_2\text{N}_8\text{O}_9$: Fe, 11.84 **UV/VIS** (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 240 (21760), 316 (24380), 352 (17620) nm ($\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{cm}^{-1}$)



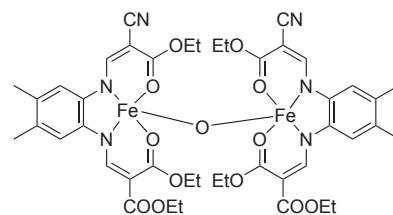
5.3.3.8. Eisenkomplex 28b

Ansatz (Prozedur Fe-d): Ligand **5c** (1.00 g, 2.10 mmol), THF (25 ml), Triethylamin (2.9 ml, 20.99 mmol), Eisen(III)chlorid (340 mg, 2.10 mmol) **Ausbeute:** 0.86 g (0.80 mmol), 76% der Theorie **Summenformel:** $C_{48}H_{60}Fe_2N_4O_{17}$ (M = 1076.70 g/mol) **Habitus:** dunkelbrauner Feststoff **MS:** (ESI⁺) *m/z* (%): 385 (5) [Lig-2 OMe]⁺, 431 (10) [Lig-OMe]⁺, 499 (10) [Lig+Na]⁺, 530 (100) [$\frac{1}{2}$ (M-O)]⁺, 1007 (4) [$\frac{1}{2}$ (M-O)+Lig]⁺, 1091 (10) [M-O+OMe]⁺ **HR-MS:** (ESI⁺) *m/z* berechnet für $C_{24}H_{30}FeN_2O_8$: 530.13461, gefunden: 530.13550, berechnet für $C_{48}H_{61}Fe_2N_4O_{17}$: 1077.27306, gefunden: 1077.27436, berechnet für $C_{49}H_{63}Fe_2N_4O_{17}$: 1091.28871, gefunden: 1091.28990 **IR:** (KBr) $\tilde{\nu}/[cm^{-1}]$ = 328 (w), 402 (w), 471 (w), 514 (w), 536 (w), 556 (w), 598 (m), 668 (w), 789 (m), 860 (m), 937 (w), 1025 (s), 1062 (s), 1080 (m), 1106 (m), 1168 (m), 1246 (s), 1265 (s), 1291 (s), 1346 (s), 1373 (s), 1426 (s), 1465 (s), 1506 (w), 1584 (s), 1675 (m), 1709 (s), 2870 (w), 2935 (w), 2982 (m), 3447 (w), 3744 (w), 3853 (w) **Elementaranalyse:** gefunden: C, 54.52; H, 5.95; N, 5.53. Berechnet für $C_{48}H_{60}Fe_2N_4O_{17}$: C, 53.54; H, 5.62; N, 5.20 **ICP:** gefunden: Fe, 10.83. Berechnet für $C_{48}H_{60}Fe_2N_4O_{17}$: Fe, 10.37 **UV/VIS** (CH₂Cl₂): λ_{max} (ϵ) = 254 (24710), 308 (25650), 351 (18600) nm (mol⁻¹ dm³ cm⁻¹) **Röntgenstruktur:** siehe Kapitel 3.3.2 und Anhang



5.3.3.9. Eisenkomplex 28c

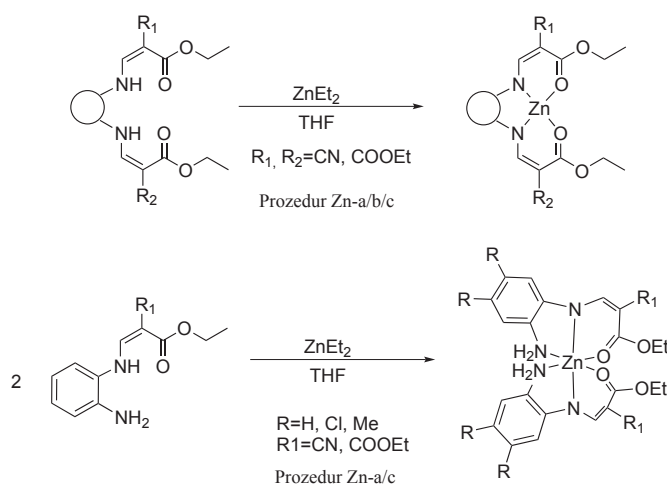
Ansatz (Prozedur Fe-d): Ligand **5c** (1.00 g, 2.33 mmol), THF (25 ml), Triethylamin (3.2 ml, 23.29 mmol), Eisen(III)chlorid (378 mg, 2.33 mmol) **Ausbeute:** 1.01 g (1.03 mmol), 89% der Theorie **Summenformel:** $C_{44}H_{50}Fe_2N_6O_{13}$ (M = 982.59 g/mol) **Habitus:** dunkelbrauner Feststoff **MS:** (ESI⁺) *m/z* (%): 430 (19) [Lig+H]⁺, 483 (100) [$\frac{1}{2}$ (M-O)]⁺, 515 (35) [$\frac{1}{2}$ (M-O)+Ome]⁺, 912 (11) [$\frac{1}{2}$ (M-O)+Lig]⁺, 997 (23) [M-O+OMe]⁺, 1025 (31) [M+MeCN]⁺ **HR-MS:** (ESI⁺) *m/z* berechnet für $C_{22}H_{25}FeN_3O_6$: 483.10873, gefunden: 483.10927, berechnet für $C_{45}H_{53}Fe_2N_6O_{13}$: 997.23695, gefunden: 997.23723 **IR:** (KBr) $\tilde{\nu}/[cm^{-1}]$ = 404 (w), 514 (w), 599 (w), 764 (w), 789 (w), 852 (w), 936 (w), 1020 (m), 1068 (w), 1091 (m), 1180



(m), 1203 (m), 1246 (s), 1267 (s), 1293 (s), 1347 (s), 1374 (s), 1429 (s), 1465 (s), 1506 (w), 1590 (s), 1611 (s), 1675 (m), 1716 (m), 2211 (m), 2868 (w), 2935 (w), 2980 (m), 3446 (m), 3746 (w), 3853 (w) **Elementaranalyse:** gefunden: C, 53.94; H, 5.52; N, 8.56. Berechnet für $C_{44}H_{50}Fe_2N_6O_{13}$: C, 53.78; H, 5.13; N, 8.55 **ICP:** gefunden: Fe, 11.55. Berechnet für $C_{44}H_{50}Fe_2N_6O_{13}$: Fe, 11.37 **UV/VIS** (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 247 (21480), 312 (23300), 355 (16700) nm ($mol^{-1} dm^3 cm^{-1}$)

5.4. Synthese der Zink-Komplexe

5.4.1. Allgemeine Synthesevorschriften für die Zinkverbindungen



Schema 5.2: Allgemeine Syntheseroute für die Zinkverbindungen

Prozedur Zn-a: Der Ligand wird unter Argon-Atmosphäre in THF suspendiert bzw. nach Möglichkeit gelöst. Dann wird eine 1 M Lösung von Diethylzink in Hexan zugegeben. Nach Abklingen der Reaktion wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand eine weitere Nacht bei 75 °C unter Vakuum getrocknet. Die Verbindungen sind zwar luftstabil, werden aber für eine längere Haltbarkeit unter Argon-Atmosphäre gelagert.

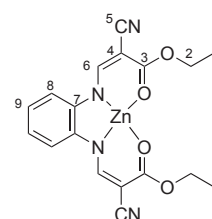
Prozedur Zn-b: Es wird vorgegangen wie bei Prozedur Zn-a. Da das Produkt in der Reaktionsmischung unlöslich ist, kann es abgetrennt werden. Es wird eine Filtration unter Schutzgas durchgeführt. Der Rückstand wird wie in Zn-a angegeben getrocknet. Das Filtrat wird verworfen.

Prozedur Zn-c: Wie in Zn-a wird der Ligand mit Diethylzink umgesetzt und über Nacht gerührt. Die Suspension wird unter Schutzgas filtriert und der erhaltene Feststoff verworfen. Das Filtrat wird im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und bei 75 °C über Nacht getrocknet.

5.4.2. Experimentelle Daten der Zinkverbindungen

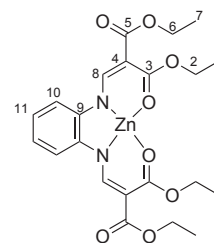
5.4.2.1. Zinkkomplex 29a

Ansatz (Prozedur Zn-a): Ligand **1a** (5.00 g, 14.11 mmol), THF (75 ml), Diethylzink in Hexan (1 M) (14.1 ml, 14.11 mmol) **Ausbeute**: 5.88 g (14.08 mmol), 99% der Theorie **Summenformel**: $C_{18}H_{16}N_4O_4Zn$ ($M = 417.72$ g/mol) **Habitus**: intensiv gelber Feststoff 1H -NMR (400 MHz, dms o - d_6): $\delta = 1.29$ (tr, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz, 6 H, H-1), 4.25 (q, $^3J_{HH} = 7.0$ Hz, 4 H, H-2), 7.05 (dd, $^3J_{HH} = 3.4$ Hz, $^4J_{HH} = 6.1$ Hz, 2 H, H-9), 7.56 (dd, $^3J_{HH} = 3.5$ Hz, $^4J_{HH} = 6.1$ Hz, 2 H, H-8), 8.35 (s, 2 H, H-6) $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100 MHz, dms o - d_6): $\delta = 14.1$ (C-1), 60.2 (C-2), 68.1 (C-4), 114.9 (C-8), 121.2 (C-5), 124.4 (C-9), 138.0 (C-7), 156.3 (C-6), 170.8 (C-3) **MS**: (ESI $^+$) m/z (%): 355 (17) [Lig+H] $^+$, 377 (40) [Lig+Na] $^+$, 417 (100) [M+H] $^+$, 833 (13) [2M+H] $^+$ **MS**: (ESI $^-$) m/z (%): 353 (13) [Lig-H] $^-$, 475 (100) [M+CH $_3$ COO] $^-$, 893 (28) [2M+CH $_3$ COO] $^-$ **HR-MS**: (ESI $^+$) m/z berechnet für $C_{18}H_{16}N_4O_4Zn$: 416.04575, gefunden: 416.04612; berechnet für $C_{18}H_{16}N_4NaO_4Zn$: 439.03552, gefunden: 439.03590; berechnet für $C_{18}H_{16}N_4O_4Zn$: 417.05468, gefunden: 417.05474 **IR**: (KBr) $\tilde{\nu}/[cm^{-1}] = 350$ (w), 562 (w), 748 (m), 768 (m), 927 (w), 1023 (m), 1093 (w), 1188 (m), 1221 (m), 1266 (s), 1298 (w), 1345 (s), 1374 (s), 1412 (s), 1464 (m), 1549 (m), 1592 (m), 1625 (s), 2203 (s), 2980 (w), 3435 (m) **Elementaranalyse**: gefunden: C, 51.60; H, 4.05; N, 13.47. Berechnet für $C_{18}H_{16}N_4O_4Zn$: C, 51.75; H, 3.86; N, 13.41 **ICP**: gefunden: Zn, 15.62. Berechnet für $C_{18}H_{16}N_4O_4Zn$: Zn, 15.65 **UV/VIS** (CH $_2$ Cl $_2$): λ_{max} (ϵ) = 241 (16522), 307 (27550), 360 (23931) nm (mol $^{-1}$ dm 3 cm $^{-1}$) **Röntgenstruktur**: siehe Kapitel 3.4.2 und Anhang



5.4.2.2. Zinkkomplex 29b

Ansatz (Prozedur Zn-a): Ligand **1b** (2.00 g, 4.46 mmol), THF (40 ml), Diethylzink in Hexan (1 M) (4.5 ml, 4.46 mmol) **Ausbeute**: 2.28 g (4.45 mmol), 99% der Theorie **Summenformel**: $C_{22}H_{26}N_2O_8Zn$ ($M = 511.83$ g/mol) **Habitus**: dunkelgrüner Feststoff 1H -NMR (400 MHz, dms o - d_6): $\delta = 1.23$ (t, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz, 6 H, H-1/H-7), 1.29 (t, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz, 6 H, H-1/H-7), 4.09 (q, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz, 4 H,

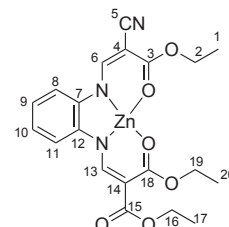


H-2/H-6), 4.25 (q, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz, 4 H, H-2/H-6), 7.09 (dd, $^3J_{HH} = 3.4$ Hz, $^4J_{HH} = 6.0$ Hz, 2 H, H-11), 7.36 (dd, $^3J_{HH} = 3.4$ Hz, $^4J_{HH} = 6.0$ Hz, 2 H, H-10), 8.91 (s, 2 H, H-8) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, dms $\text{O}-d_6$): $\delta = 14.27, 14.42$ (C-1 & C-7), 58.58, 59.98 (C-2 & C-6), 87.79 (C-4), 114.39 (C-10), 124.34 (C-11), 139.42 (C-9), 158.46 (C-8), 166.76, 171.33 (C-3 & C-5) **MS**: (ESI $^+$) m/z (%): 449 (99) [Lig+H] $^+$, 471 (100) [Lig+Na] $^+$, 511 (10) [M+H] $^+$. **MS**: (ESI $^-$) m/z (%): 447 (32) [Lig-H] $^-$, 569 (100) [M+CH $_3$ COO] $^-$, 1079 (8) [2M+CH $_3$ COO] $^-$ (MF367) **HR-MS**: (ESI $^+$) m/z berechnet für C $_{22}$ H $_{26}$ N $_2$ O $_8$ Zn: 511.10534, gefunden: 511.10607 **IR**: (KBr) $\tilde{\nu}/[cm^{-1}] = 350$ (w), 554 (m), 595 (w), 667 (w), 744 (m), 791 (m), 884 (w), 927 (w), 1029 (m), 1083 (s), 1110 (m), 1184 (m), 1241 (s), 1270 (s), 1300 (s), 1345 (s), 1378 (s), 1421 (s), 1475 (m), 1525 (s), 1584 (s), 1606 (s), 1673 (m), 2904 (w), 2933 (w), 2979 (m), 3385 (m) **Elementaranalyse**: gefunden: C, 50.27; H, 5.38; N, 5.40. Berechnet für C $_{22}$ H $_{26}$ N $_2$ O $_8$ ZnOH: C, 49.97; H, 5.15; N, 5.30 **ICP**: gefunden: Zn, 13.04. Berechnet für C $_{22}$ H $_{26}$ N $_2$ O $_8$ Zn: Zn, 12.77 **REM-EDX** gefunden: Zn, 12.21. Berechnet für C $_{22}$ H $_{26}$ N $_2$ O $_8$ Zn: Zn, 12.77 **UV/VIS** (CH $_2$ Cl $_2$): λ_{max} (ϵ) = 258 (12210), 313 (24720), 346 (20620 nm (mol $^{-1}$ dm 3 cm $^{-1}$)) **Röntgenstruktur**: siehe Kapitel 3.4.2 und Anhang

5.4.2.3. Zinkkomplex 29c

Ansatz (Prozedur Zn-a): Ligand 1c (750 mg, 1.87 mmol), THF (15 ml), Diethylzink in Hexan (1 M) (1.9 ml, 1.87 mmol) **Ausbeute**: 0.86 g (1.84 mmol), 99% der Theorie **Summenformel**: C $_{20}$ H $_{21}$ N $_3$ O $_6$ Zn (M = 464.78 g/mol)

Habitus: gelber Feststoff ^1H -NMR (400 MHz, dms $\text{O}-d_6$): $\delta = 1.23$ (t, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz, 3 H, H-1/H-17/H-20), 1.29 (t, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz, 3 H, H-1/H-17/H-20), 1.30 (t, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz, 3 H, H-1/H-17/H-20), 4.09 (q, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz, 2 H, H-16/H-19), 4.25 (sh, 4 H, H-2/H-16/H-19), 7.04 (dt, $^3J_{HH} = 0.9$ Hz, $^4J_{HH} = 7.7$ Hz, 1 H, H-9), 7.10 (dt, $^3J_{HH} = 1.2$ Hz, $^4J_{HH} = 6.9$ Hz, 2 H, H-10), 7.34 (d, $^3J_{HH} = 7.3$ Hz, 1 H, H-8), 7.58 (d, $^3J_{HH} = 6.9$ Hz, 1 H, H-11), 8.39 (s, 1 H, H-6), 8.89 (s, 1 H, H-13) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, dms $\text{O}-d_6$): $\delta = 14.27, 14.35, 14.42$ (C-1/C-17/C-20), 58.58, 59.94, 60.57 (C-2/C-16/C-19), 68.24 (C-4), 87.92 (C-14), 114.40 (C-8), 115.16 (C-11), 121.30 (C-5), 124.06 (C-10), 124.92 (C-9), 138.27 (C-7), 139.45 (C-12), 156.74 (C-6), 158.36 (C-13), 166.85, 171.20, 171.25 (C-3/C-15/C-18) **MS**: (ESI $^+$) m/z (%): 402 (13) [Lig+H] $^+$, 424 (100) [Lig+Na] $^+$, 464 (10) [M+H] $^+$ **MS**: (ESI $^-$) m/z (%): 400 (41) [Lig-H] $^-$,



522 (100) $[M+CH_3COO]^-$, 863 (6) $[M+Lig-H]^-$, 985 (13) $[2M+CH_3COO]^-$ (MF370)
HR-MS: (ESI⁺) m/z berechnet für $C_{20}H_{22}N_3O_6Zn$: 464.08056, gefunden: 464.08086;
 berechnet für $C_{20}H_{21}N_3NaO_6Zn$: 486.06140, gefunden: 486.06198; berechnet für
 $C_{21}H_{24}N_3O_7Zn$: 494.09112, gefunden: 494.09100 **IR:** (KBr) $\tilde{\nu}/[cm^{-1}] = 350$ (w), 564 (w),
 746 (m), 767 (w), 793 (w), 928 (w), 1026 (m), 1092 (m), 1179 (m), 1241 (s), 1267 (s), 1299
 (m), 1344 (s), 1376 (s), 1414 (s), 1464 (m), 1546 (m), 1589 (s), 1613 (s), 1671 (m), 2205 (m),
 2865 (w), 2904 (w), 2934 (w), 2980 (w), 3422 (w) **Elementaranalyse:** gefunden: C, 51.25;
 H, 4.74; N, 9.03. Berechnet für $C_{20}H_{21}N_3O_6Zn$: C, 51.68; H, 4.55; N, 9.04 **ICP:** gefunden:
 Zn, 14.23. Berechnet für $C_{20}H_{21}N_3O_6Zn$: Zn, 14.07 **UV/VIS** (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 251
 (13364), 311 (25696), 359 (22715) nm ($mol^{-1} dm^3 cm^{-1}$)

5.4.2.4. Zinkkomplex 30a

Ansatz (Prozedur Zn-b): Ligand **3a** (750 mg, 1.77 mmol), THF (15 ml), Diethylzink in Hexan (1 M) (1.8 ml, 1.80 mmol). **Ausbeute:** 0.60 g (1.23 mmol), 69% der Theorie

Summenformel: $C_{18}H_{14}Cl_2N_4O_4Zn$ (M = 486.61 g/mol)

Habitus: beige Feststoff **¹H-NMR** (400 MHz, $dmsO-d_6$):

$\delta = 1.29$ (t, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz, 6 H, H-1), 4.25 (q, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz, 6 H, H-2), 7.89 (s, 2 H, H-8), 8.43 (s, 2 H, H-6) **¹³C{¹H}-**

NMR (100 MHz, $dmsO-d_6$): $\delta = 14.31$ (C-1), 60.61 (C-2), 69.46 (C-4), 116.94 (C-8), 121.03

(C-5), 126.11 (C-9), 138.48 (C-7), 157.67 (C-6), 170.70 (C-3) **MS:** (ESI⁻) m/z (%): 421

(12) $[Lig-H]^-$, 523 (7) $[M+Cl]^-$, 545 (100) $[M+CH_3COO]^-$, 1029 (14) $[2M+CH_3COO]^-$

IR: (KBr) $\tilde{\nu}/[cm^{-1}] = 302$ (w), 457 (w), 594 (w), 683 (w), 770 (w), 867 (w), 929 (w), 1021

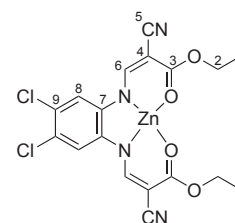
(w), 1145 (w), 1190 (m), 1228 (w), 1265 (m), 1336 (s), 1348 (s), 1377 (s), 1412 (s), 1464

(w), 1539 (m), 1558 (m), 1624 (s), 2208 (m), 2223 (m), 2935 (w), 2985 (w), 3038 (w), 3447

(m) (MF374S) **Elementaranalyse:** gefunden: C, 43.04; H, 3.13; N, 11.14. Berechnet für

$C_{18}H_{14}Cl_2N_4O_4Zn \cdot H_2O$: C, 42.84; H, 3.20; N, 11.10 **ICP:** gefunden: Zn, 14.77. Berechnet

für $C_{18}H_{14}Cl_2N_4O_4Zn$: Zn, 13.44 **UV/VIS** (MeCN): λ_{max} (ϵ) = 219 (21180), 234 (Schulter;
 16080), 317 (44040), 376 (35990) nm ($mol^{-1} dm^3 cm^{-1}$) **Röntgenstruktur:** siehe Kapi-
 tel 3.4.2 und Anhang



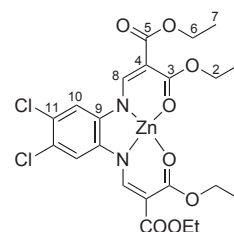
5.4.2.5. Zinkkomplex 30b

Ansatz (Prozedur Zn-a): Ligand **3b** (750 mg, 1.45 mmol), THF (15 ml), Diethylzink in Hexan (1 M) (1.5 ml, 1.50 mmol) **Ausbeute**: 0.81 g (1.40 mmol), 96% der Theorie

Summenformel: $C_{22}H_{24}Cl_2N_2O_8Zn$ (M = 580.72 g/mol)

Habitus: dunkelgrüner Feststoff 1H -NMR (400 MHz, $dms\text{-}d_6$): $\delta = 1.23$ (t, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz, 6 H, H-1/H-7), 1.29 (t, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz, 6 H, H-1/H-7), 4.10 (q, $^3J_{HH} = 7.0$ Hz, 4 H, H-2/H-6), 4.24 (q, $^3J_{HH} = 7.0$ Hz, 4 H, H-2/H-6), 7.54 (s, 2 H, H-10), 8.80 (s, 2 H, H-8)

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100 MHz, $dms\text{-}d_6$): $\delta = 14.21, 14.41$ (C-1 & C-7), 58.79, 60.17 (C-2 & C-6), 89.23 (C-4), 115.95 (C-10), 125.53 (C-11), 139.73 (C-9), 158.86 (C-8), 166.77, 171.18 (C-3 & C-5) **MS**: (ESI⁺) m/z (%): 425 (52) [M-2 OEt]⁺, 471 (72) [Lig-OEt]⁺, 517 (29) [Lig+H]⁺, 539 (99) [Lig+Na]⁺, 581 (100) [M+H]⁺, 1161 (22) [2M+H]⁺ **MS**: (ESI⁻) m/z (%): 515 (6) [Lig-H]⁻, 639 (100) [M+CH₃COO]⁻, 1219 (21) [2M+CH₃COO]⁻ **IR**: (KBr) $\tilde{\nu}/[cm^{-1}] = 466$ (w), 490 (w), 591 (w), 681 (w), 790 (w), 859 (w), 931 (w), 977 (w), 1028 (m), 1094 (m), 1135 (w), 1157 (m), 1226 (s), 1269 (s), 1347 (s), 1378 (s), 1419 (s), 1476 (m), 1527 (s), 1576 (s), 1603 (s), 1677 (m), 2872 (w), 2907 (w), 2933 (w), 2979 (m), 3420 (m) **Elementaranalyse**: gefunden: C, 45.23; H, 4.34; N, 4.71. Berechnet für $C_{22}H_{24}Cl_2N_2O_8Zn$: C, 45.50; H, 4.17; N, 4.82 **ICP**: gefunden: Zn, 11.17. Berechnet für $C_{22}H_{24}Cl_2N_2O_8Zn$: Zn, 11.26 **UV/VIS** (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 253 (Schulter, 13390), 294 (21190), 313 (25490), 371 (22930) nm ($mol^{-1} dm^3 cm^{-1}$) **Röntgenstruktur**: siehe Kapitel 3.4.2 und Anhang

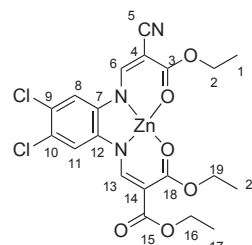


5.4.2.6. Zinkkomplex 30c

Ansatz (Prozedur Zn-a): Ligand **3c** (500 mg, 1.06 mmol), THF (10 ml), Diethylzink in Hexan (1 M) (1.1 ml, 1.06 mmol) **Ausbeute**: 0.58 g (0.88 mmol), 83% der Theorie

Summenformel: $C_{20}H_{19}Cl_2N_3O_6Zn$ (M = 533.67 g/mol)

Habitus: gelber Feststoff 1H -NMR (400 MHz, $dms\text{-}d_6$): $\delta = 1.23$ (t, $^3J_{HH} = 6.7$ Hz, 3 H, H-1/H-17/H-20), 1.28 (t, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz, 6 H, H-1/H-17/H-20), 4.10 (q, $^3J_{HH} = 6.0$ Hz, 2 H, H-2/H-16/H-19), 4.24 (m, 4 H, H-2/H-16/H-19), 7.51 (s, 1 H, H-11), 7.90 (s, 1 H, H-8), 8.46 (s, 1 H, H-6), 8.77 (s, 1 H,

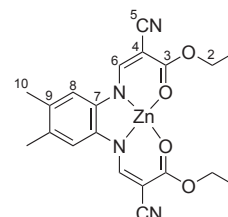


H-13) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, dms O-d_6): $\delta = 14.22, 14.30, 14.41$ (C-1 & C-17 & C-20), 58.79, 60.10, 60.70 (C-2 & C-16 & C-19), 69.45 (C-4), 89.30 (C-14), 115.91 (C-11), 117.00 (C-8), 120.92 (C-5), 125.46 (C-9), 126.12 (C-10), 138.51 (C-7), 139.79 (C-12), 157.90 (C-6), 158.69 (C-13), 166.89, 170.88, 171.00 (C-3 & C-15 & C-18) **MS**: (ESI $^-$) m/z (%): 592 (100) $[\text{M}+\text{CH}_3\text{COO}]^-$, 1127 (32) $[2\text{M}+\text{CH}_3\text{COO}]^-$. **IR**: (KBr) $\tilde{\nu}/[\text{cm}^{-1}] = 395$ (w), 458 (w), 595 (w), 681 (w), 767 (w), 790 (w), 862 (w), 932 (w), 1029 (m), 1096 (m), 1137 (m), 1157 (m), 1197 (m), 1229 (s), 1263 (s), 1335 (s), 1376 (s), 1419 (s), 1558 (s), 1602 (s), 1635 (s), 2233 (s), 2872 (w), 2904 (w), 2933 (w), 2982 (m), 3430 (w). **Elementaranalyse**: gefunden: C, 43.08; H, 3.94; N, 7.24. Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_6\text{Zn} \cdot \frac{3}{2} \text{H}_2\text{O}$: C, 42.84; H, 3.95; N, 7.49 **UV/VIS** (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 315 (9645), 375 (8324) nm ($\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{cm}^{-1}$)

5.4.2.7. Zinkkomplex 31a

Ansatz (Prozedur Zn-b): Ligand **5a** (750 mg, 1.96 mmol), THF (15 ml), Diethylzink in Hexan (1 M) (1.9 ml, 1.90 mmol). **Ausbeute**: 0.61 g (1.38 mmol), 70% der Theorie **Summenformel**: $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_4\text{Zn}$ ($M = 445.78 \text{ g/mol}$)

Habitus: gelber Feststoff ^1H -NMR (400 MHz, dms O-d_6): $\delta = 1.28$ (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.1 \text{ Hz}$, 6 H, H-1), 2.18 (s, 6 H, H-10), 4.23 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.1 \text{ Hz}$, 4 H, H-2), 7.39 (s, 2 H, H-8), 8.32 (s,

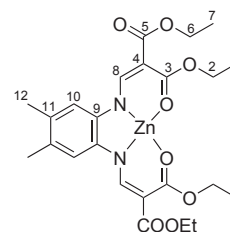


2 H, H-6) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, dms O-d_6): $\delta = 14.36$ (C-1), 19.09 (C-10), 60.33 (C-2), 67.67 (C-4), 115.84 (C-8), 121.61 (C-5), 132.82 (C-9), 135.75 (C-7), 155.55 (C-6), 170.96 (C-3) **MS**: (ESI $^+$) m/z (%): 337 (89) $[\text{Lig-OEt}]^+$, 383 (58) $[\text{Lig}+\text{H}]^+$, 400 (33) $[\text{Lig}+\text{NH}_4]^+$, 405 (93) $[\text{Lig-H}]^+$, 445 (100) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 467 (5) $[\text{M}+\text{MeOH}]^+$, 787 (42) $[2\text{Lig}+\text{Na}]^+$, 889 (7) $[2\text{M}+\text{H}]^+$ **MS**: (ESI $^-$) m/z (%): 381 (14) $[\text{Lig-H}]^-$, 503 (100) $[\text{M}+\text{CH}_3\text{COO}]^-$, 947 (29) $[2\text{M}+\text{CH}_3\text{COO}]^-$ **IR**: (KBr) $\tilde{\nu}/[\text{cm}^{-1}] = 398$ (w), 536 (w), 596 (w), 684 (w), 768 (w), 869 (w), 929 (w), 1022 (m), 1094 (w), 1180 (m), 1208 (m), 1238 (m), 1289 (m), 1340 (s), 1375 (s), 1414 (s), 1464 (m), 1551 (s), 1624 (s), 2202 (s), 2220 (s), 2865 (w), 2928 (w), 2977 (w), 3441 (m) **Elementaranalyse**: gefunden: C, 53.63; H, 4.70; N, 12.64. Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_4\text{Zn}$: C, 53.89; H, 4.52; N, 12.57 **ICP**: gefunden: Zn, 14.56. Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_4\text{Zn}$: Zn, 14.67 **UV/VIS** (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 241 (15820), 310 (25630), 365 (21270) nm ($\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{cm}^{-1}$) **Röntgenstruktur**: siehe Kapitel 3.4.2 und Anhang

5.4.2.8. Zinkkomplex 31b

Ansatz (Prozedur Zn-a): Ligand **5b** (750 mg, 1.55 mmol), THF (15 ml), Diethylzink in Hexan (1 M) (1.6 ml, 1.60 mmol) **Ausbeute**: 0.81 g (1.49 mmol), 96% der Theorie **Summenformel**: $C_{24}H_{30}N_2O_8Zn$ (M = 539.88 g/mol)

Habitus: brauner Feststoff 1H -NMR (400 MHz, $dms\text{-}d_6$): $\delta = 1.23$ (t, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz, 6 H, H-1/H-7), 1.29 (t, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz, 6 H, H-1/H-7), 2.22 (s, 4 H, H-12), 4.09 (q,

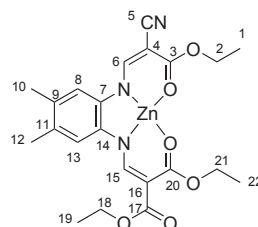


$^3J_{HH} = 7.1$ Hz, 4 H, H-2/H-6), 4.23 (q, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz, 4 H, H-2/H-6), (t, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz, 6 H, H-1), 7.14 (s, 2 H, H-10), 8.88 (s, 2 H, H-8) $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100 MHz, $dms\text{-}d_6$): $\delta = 14.25, 14.41$ (C-1 & C-7), 19.22 (C-12), 58.51, 59.85 (C-2 & C-6), 87.32 (C-4), 115.25 (C-10), 132.34 (C-11), 136.96 (C-9), 157.79 (C-8), 166.99, 171.27 (C-3 & C-5) **MS**: (ESI⁺) m/z (%): 431 (100) [Lig-OEt]⁺, 477 (35) [Lig+H]⁺, 499 (34) [Lig+Na]⁺, 539 (8) [M+H]⁺, 975 (20) [2 Lig+Na]⁺ **MS**: (ESI⁻) m/z (%): 475 (38) [Lig-H]⁻, 597 (100) [M+CH₃COO]⁻, 1139 (10) [2 M+CH₃COO]⁻ **IR**: (KBr) $\tilde{\nu}/[cm^{-1}] = 398$ (w), 473 (w), 509 (w), 554 (w), 594 (w), 668 (w), 789 (m), 859 (w), 930 (w), 1029 (m), 1067 (m), 1093 (s), 1168 (m), 1181 (m), 1223 (s), 1263 (s), 1344 (s), 1376 (s), 1420 (s), 1526 (s), 1593 (s), 1615 (s), 1674 (s), 2869 (w), 2903 (w), 2932 (w), 2977 (m), 3299 (w), 3744 (w), 3853 (w). **Elementaranalyse**: gefunden: C, 53.27; H, 5.95; N, 5.12. Berechnet für $C_{24}H_{30}N_2O_8Zn$: C, 53.39; H, 5.60; N, 5.19 **ICP**: gefunden: Zn, 12.84. Berechnet für $C_{24}H_{30}N_2O_8Zn$: Zn, 12.11 **UV/VIS** (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 292 (27320), 335 (22970) nm ($mol^{-1} dm^3 cm^{-1}$) **Röntgenstruktur**: siehe Kapitel 3.4.2 und Anhang

5.4.2.9. Zinkkomplex 31c

Ansatz (Prozedur Zn-a): Ligand **5c** (0.54 g, 1.35 mmol), THF (10 ml), Diethylzink in Hexan (1 M) (1.4 ml, 1.35 mmol) **Ausbeute**: 0.63 g (1.28 mmol), 95% der Theorie **Summenformel**: $C_{22}H_{25}N_3O_6Zn$ (M = 492.83 g/mol)

Habitus: orangener Feststoff 1H -NMR (400 MHz, $dms\text{-}d_6$): $\delta = 1.23$ (t, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz, 3 H, H-1/H-19/H-22), 1.29 (t, $^3J_{HH} = 6.3$ Hz, 6 H, H-1/H-19/H-22), 2.19 (s, 3 H,

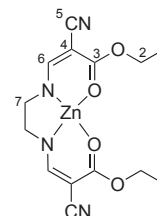


H-10), 2.21 (s, 3 H, H-12), 4.09 (q, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, 2 H, H-2/H-18/H-21), 4.24 (m, 4 H, H-2/H-18/H-21), 7.12 (s, 1 H, H-13), 7.42 (s, 1 H, H-8), 8.36 (s, 1 H, H-6), 8.86 (s,

1 H, H-15) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, dms o -d $_6$): δ = 14.27, 14.35, 14.45 (C-1 & C-19 & C-22), 19.10 (C-10), 19.27 (C-12), 58.54, 59.84, 60.45 (C-2 & C-18 & C-21), 67.68 (C-4), 87.40 (C-16), 115.13 (C-13), 116.00 (C-8), 121.41 (C-5), 132.24 (C-9), 132.96 (C-11), 135.80 (C-7), 136.91 (C-14), 155.84 (C-6), 157.71 (C-15), 167.09 (C-20/C-17), 171.19 (C-3 & C-20/C-17) **MS**: (ESI $^+$) m/z (%): 430 (100) [Lig+H] $^+$, 452 (22) [Lig+Na] $^+$, 492 (18) [M+H] $^+$, 882 (13) [2 Lig+Na] $^+$ **MS**: (ESI $^-$) m/z (%): 428 (21) [Lig-H] $^-$, 550 (100) [M+CH $_3$ OO] $^-$, 1041 (21) [2 M+CH $_3$ COO] $^-$ **IR**: (KBr) $\tilde{\nu}/[\text{cm}^{-1}]$ = 398 (w), 479 (w), 510 (w), 594 (w), 668 (w), 766 (m), 789 (m), 858 (m), 929 (m), 1023 (s), 1067 (m), 1091 (s), 1179 (s), 1199 (s), 1226 (s), 1264 (s), 1342 (s), 1375 (s), 1414 (s), 1464 (m), 1547 (s), 1600 (s), 2202 (s), 2869 (w), 2932 (m), 2978 (m), 3377 (w) **Elementaranalyse**: gefunden: C, 50.40; H, 5.17; N, 8.11. Berechnet für C $_{22}$ H $_{25}$ N $_3$ O $_6$ Zn · 2 OH: C, 50.15; H, 5.17; N, 7.98 **UV/VIS** (CH $_2$ Cl $_2$): λ_{max} (ϵ) = 245 (9521), 310 (20970), 367 (18680) nm (mol $^{-1}$ dm 3 cm $^{-1}$) **Röntgenstruktur**: siehe Kapitel 3.4.2 und Anhang

5.4.2.10. Zinkkomplex 32a

Ansatz (Prozedur Zn-b): Ligand **7a** (750 mg, 2.45 mmol), THF (15 ml), Diethylzink in Hexan (1 M) (2.5 ml, 2.45 mmol). **Ausbeute**: 0.76 g (2.04 mmol), 83% der Theorie **Summenformel**: C $_{14}$ H $_{16}$ N $_4$ O $_4$ Zn (M = 369.68 g/mol) **Habitus**: weißer Feststoff ^1H -NMR (400 MHz, dms o -d $_6$): δ = 1.23 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.1 Hz, 6 H, H-1), 3.42 (s, 4 H, H-7), 4.15 (q, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.1 Hz, 4 H, H-2), 7.82 (s, 2 H, H-6).



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, dms o -d $_6$): δ = 14.40 (C-1), 54.05 (C-2), 59.58, 59.84 (C-7), 64.18 (C-4), 121.85 (C-5), 162.66 (C-6), 171.77 (C-3) **MS**: (ESI $^+$) m/z (%): 307 (64) [Lig+H] $^+$, 324 (39) [Lig+H $_2$ O] $^+$, 329 (80) [Lig+Na] $^+$, 345 (36) [Lig+K] $^+$, 369 (4) [M+H] $^+$, 635 (100) [2 Lig+Na] $^+$ (MF242) **MS**: (ESI $^-$) m/z (%): 305 (100) [Lig-H] $^-$, 368 (5) [M-H] $^-$, 673 (9) [M+Lig] $^-$ **HR-MS**: (ESI $^+$) m/z berechnet für C $_{14}$ H $_{17}$ N $_4$ O $_4$ Zn: 369.05358, gefunden: 369.05401 **IR**: (KBr) $\tilde{\nu}/[\text{cm}^{-1}]$ = 541 (w), 611 (w), 671 (w), 765 (m), 880 (w), 934 (w), 992 (w), 1019 (m), 1037 (m), 1089 (m), 1158 (m), 1179 (s), 1237 (m), 1254 (m), 1331 (s), 1347 (m), 1378 (s), 1397 (m), 1419 (s), 1442 (m), 1465 (m), 1482 (m), 1528 (m), 1562 (s), 1649 (s), 2206 (s), 2851 (w), 2913 (w), 2952 (w), 2984 (w), 3303 (w), 3440 (w) **Elementaranalyse**: gefunden: C, 45.04; H, 4.57; N, 15.07. Berechnet für C $_{14}$ H $_{16}$ N $_4$ O $_4$ Zn: C, 45.49; H, 4.36; N, 15.16 **ICP**: gefunden: Zn, 17.09. Berechnet für C $_{14}$ H $_{16}$ N $_4$ O $_4$ Zn: Zn, 17.69

UV/VIS (CH₃CN): λ_{max} (ϵ) = 204 (18410), 275 (28960), 293 (27760) nm (mol⁻¹ dm³ cm⁻¹) (MF388)

5.4.2.11. Zinkkomplex 32b

Ansatz (Prozedur Zn-a): Ligand **7b** (1.00 g, 2.50 mmol),

THF (20 ml), Diethylzink in Hexan (1 M) (2.5 ml, 2.50 mmol) **Ausbeute**: 0.8038 g (1.73 mmol), 69% der Theorie

Summenformel: C₁₈H₂₆N₂O₈Zn (M = 463.79 g/mol)

Habitus: weißer Feststoff ¹H-NMR (400 MHz, dms_o-d₆): δ = 1.17 (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 6 H, H-1/H-7), 1.23 (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 6 H, H-1/H-7), 3.45 (s, 4 H, H-9), 3.99 (d,

³J_{HH} = 7.1 Hz, 4 H, H-2/H-6), 4.13 (d, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 4 H, H-2/H-6), 8.42 (s, 2 H, H-8)

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, dms_o-d₆): δ = 14.70, 14.84 (C-1 & C-7), 55.53 (C-9), 58.35,

59.70 (C-2 & C-6), 84.50 (C-4), 165.60 (C-8), 168.04, 173.93 (C-3 & C-5) **MS**: (ESI⁻)

m/z (%): 399 (100) [Lig-H]⁻, 521 (16) [M+CH₃COO]⁻, 861 (4) [M+Lig-H]⁻ **IR**: (KBr)

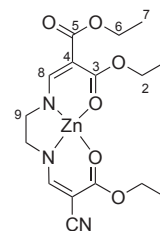
$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 284 (m), 407 (w), 475 (w), 663 (w), 805 (m), 919 (w), 1032 (m), 1103 (m), 1207 (s), 1236 (s), 1293 (s), 1303 (s), 1345 (s), 1363 (m), 1378 (s), 1431 (s), 1462 (m), 1479 (w),

1596 (s), 1634 (s), 1678 (s), 2903 (w), 2928 (w), 2983 (w), 3294 (m), 3449 (m) **Elementa-**

analyse: gefunden: C, 44.65; H, 5.98; N, 5.83. Berechnet für C₁₈H₂₆N₂O₈Zn · H₂O: C,

44.87; H, 5.86; N, 5.81 **ICP**: gefunden: Zn, 14.58. Berechnet für C₁₈H₂₆N₂O₈Zn: Zn, 14.10

UV/VIS (CH₂Cl₂): λ_{max} (ϵ) = 274 (22180), 292 (23840) nm (mol⁻¹ dm³ cm⁻¹) (SS1-64B)



5.4.2.12. Zinkkomplex 33a

Ansatz (Prozedur Zn-b): Ligand **8a** (750 mg, 2.34 mmol),

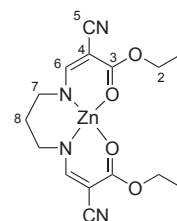
THF (15 ml), Diethylzink in Hexan (1 M) (2.3 ml, 2.30 mmol). **Ausbeute**: 0.64 g (1.66 mmol), 71% der Theorie

Summenformel: C₁₅H₁₈N₄O₄Zn (M = 383.71 g/mol)

Habitus: weißer Feststoff ¹H-NMR (400 MHz, dms_o-d₆): δ = 1.23 (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 6 H, H-1), 1.70 (m, 2 H, H-8), 3.53 (m, 4 H, H-7), 4.15 (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 4 H, H-2), 7.63 (s,

2 H, H-6) ¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, dms_o-d₆): δ = 14.53 (C-1), 31.05 (C-8), 59.79 (C-2),

60.60 (C-7), 63.25 (C-4), 121.78 (C-5), 163.96 (C-6), 171.21 (C-3) **MS**: (ESI⁻) *m/z* (%): 319

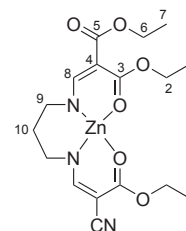


(100) [Lig-H]⁻, 355 (2) [Lig+Cl]⁻, 382 (5) [M-H]⁻ **IR:** (KBr) $\tilde{\nu}/[cm^{-1}] = 325$ (w), 441 (w), 542 (w), 573 (w), 680 (w), 766 (m), 912 (w), 1025 (m), 1075 (m), 1092 (m), 1114 (w), 1182 (s), 1199 (m), 1249 (s), 1298 (w), 1345 (s), 1380 (s), 1403 (s), 1425 (s), 1464 (m), 1530 (m), 1562 (s), 1637 (s), 1683 (s), 2194 (s), 2211 (s), 2869 (w), 2940 (m), 2982 (w), 3287 (w), 3436 (w) **Elementaranalyse:** gefunden: C, 44.64; H, 5.02; N, 14.08. Berechnet für C₁₅H₁₈N₄O₄Zn · H₂O: C, 44.85; H, 5.02; N, 13.95 **ICP:** gefunden: Zn, 17.26. Berechnet für C₁₅H₁₈N₄O₄Zn: Zn, 17.04 **UV/VIS** (CH₂Cl₂): λ_{max} (ϵ) = 289 (25660) nm (mol⁻¹ dm³ cm⁻¹)

5.4.2.13. Zinkkomplex 33b

Ansatz (Prozedur Zn-a): Ligand **8b** (750 mg, 1.81 mmol), THF (15 ml), Diethylzink in Hexan (1 M) (1.8 ml, 1.80 mmol) **Ausbeute:** 0.80 g (1.68 mmol), 93% der Theorie **Summenformel:** C₁₉H₂₈N₂O₈Zn (M = 477.81 g/mol)

Habitus: weißer Feststoff **¹H-NMR** (400 MHz, dmsd₆): $\delta = 1.16$ (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 6 H, H-1/H-7), 1.23 (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 6 H, H-1/H-7), 1.74 (m, 2 H, H-10), 3.54 (m, 4 H, H-9), 3.99 (q, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 6 H, H-2/H-6), 4.14 (q, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 6 H, H-2/H-6), 8.25 (s, 2 H, H-8) **¹³C{¹H}-NMR** (100 MHz, dmsd₆): $\delta = 14.51$ (C-1 & C-7), 31.74 (C-10), 57.90, 59.05 (C-2 & C-6), 61.35 (C-9), 82.93 (C-4), 166.41 (C-7), 166.57, 171.02 (C-3 & C-5) **MS:** (ESI⁻) *m/z* (%): 367 (9) [Lig-OEt]⁻, 413 (100) [Lig-H]⁻, 511 (4) [M+Cl]⁻ **IR:** (KBr) $\tilde{\nu}/[cm^{-1}] = 398$ (w), 480 (w), 751 (w), 811 (m), 923 (w), 1031 (m), 1066 (s), 1095 (m), 1180 (s), 1218 (s), 1241 (s), 1262 (s), 1321 (m), 1352 (m), 1377 (m), 1395 (m), 1418 (m), 1456 (w), 1603 (s), 1659 (s), 1696 (s), 2873 (w), 2933 (w), 2978 (w), 3264 (m), 3419 (w) **Elementaranalyse:** gefunden: C, 44.03; H, 6.37; N, 5.38. Berechnet für C₁₉H₂₈N₂O₈Zn · 2 H₂O: C, 44.41; H, 6.28; N, 5.45 **ICP:** gefunden: Zn, 14.58. Berechnet für C₁₉H₂₈N₂O₈Zn: Zn, 13.68 **UV/VIS** (CH₂Cl₂): λ_{max} (ϵ) = 288 (26140) nm (mol⁻¹ dm³ cm⁻¹)



5.4.2.14. Zinkkomplex 34a

Ansatz (Prozedur Zn-b): Ligand **9a** (750 mg, 2.24 mmol), THF (15 ml), Diethylzink in Hexan (1 M) (2.2 ml, 2.20 mmol). **Ausbeute**: 0.56 g (1.40 mmol), 62% der Theorie

Summenformel: $C_{16}H_{20}N_4O_4Zn$ (M = 397.73 g/mol)

Habitus: weißer Feststoff **¹H-NMR** (400 MHz, dms_o-d₆):

δ = 1.22 (t, $^3J_{HH}$ = 7.1 Hz, 6 H, H-1), 1.68 (s, 4 H, H-8), 3.35 (m, 4 H, H-7), 4.14 (q, $^3J_{HH}$ = 7.0 Hz, 4 H, H-2), 7.72 (s,

2 H, H-6) **¹³C{¹H}-NMR** (100 MHz, dms_o-d₆): δ = 14.856 (C-1), 27.677 (C-8), 48.833

(C-7), 59.97 (C-2), 69.257 (C-4), 117.364 (C-5), 165.068 (C-6), 171.644 (C-3) **MS**: (ESI⁺)

m/z (%): 243 (64) [Lig-2 OEt]⁺, 289 (100) [Lig-OEt]⁺, 307 (70) [Lig-OEt+NH₄]⁺, 335

(44) [Lig+H]⁺, 357 (100) [Lig+Na]⁺, 397 (8) [M+H]⁺, 691 (15) [2 Lig+Na]⁺ **MS**: (ESI⁻)

m/z (%): 333 (100) [Lig-H]⁻, 351 (3) [M-OEt]⁻, 396 (6) [M-H]⁻, 455 (4) [M+CH₃COO]⁻,

729 (4) [M+Lig-H]⁻ **IR**: (KBr) $\tilde{\nu}$ / [cm⁻¹] = 368 (w), 474 (w), 739 (w), 767 (m), 782 (m), 839

(w), 874 (w), 895 (w), 922 (w), 1029 (m), 1137 (s), 1170 (s), 1184 (m), 1192 (m), 1206 (m),

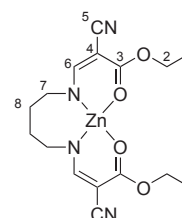
1236 (s), 1247 (s), 1289 (s), 1337 (s), 1351 (s), 1378 (s), 1397 (m), 1426 (m), 1442 (m), 1463

(m), 1623 (s), 1678 (s), 2210 (s), 2860 (w), 2940 (m), 2983 (w), 3278 (m) **Elementaranalyse**:

gefunden: C, 44.81; H, 5.50; N, 13.29. Berechnet für $C_{16}H_{20}N_4O_4Zn \cdot 2 OH$: C, 44.51;

H, 5.14; N, 12.98 **ICP**: gefunden: Zn, 16.43. Berechnet für $C_{16}H_{20}N_4O_4Zn$: Zn, 16.44

UV/VIS (CH₂Cl₂): λ_{max} (ϵ) = 287 (28250) nm (mol⁻¹ dm³ cm⁻¹) (MF399S)



5.4.2.15. Zinkkomplex 34b

Ansatz (Prozedur Zn-a): Ligand **9b** (750 mg, 1.75 mmol), THF (15 ml), Diethylzink in Hexan (1 M) (1.8 ml,

1.80 mmol) **Ausbeute**: 0.85 g (1.64 mmol), 94% der Theorie

Summenformel: $C_{20}H_{30}N_2O_8Zn$ (M = 491.84 g/mol)

Habitus: weißer Feststoff **¹H-NMR** (400 MHz, dms_o-d₆):

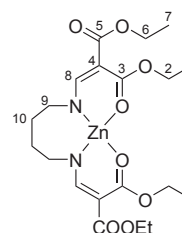
δ = 1.19 (m, 12 H, H-1 & H-7), 1.71 (s, 4 H, H-10), 3.35 (s, 4 H, H-9), 4.05 (m, 8 H, H-2 & H-6), 8.33 (s, 2 H, H-8)

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, dms_o-d₆): δ = 14.22, 14.28 (C-1 & C-7), 27.245 (C-10), 48.447

(C-9), 58.63, 59.12 (C-2 & C-6), 87.854 (C-4), 159.381 (C-8), 166.67, 167.70 (C-3 & C-5)

MS: (ESI⁺) *m/z* (%): 337 (84) [Lig-2 OEt]⁺, 355 (5) [Lig-2 OEt+NH₄]⁺, 369 (16) [Lig-

2 OEt+MeOH]⁺, 383 (100) [Lig-OEt]⁺, 429 (5) [Lig+H]⁺, 451 (59) [Lig+Na]⁺, 491 (3)

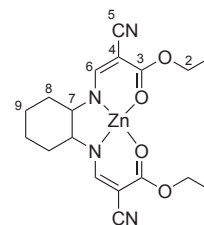


[M+H]⁺ **IR:** (KBr) $\tilde{\nu}/[cm^{-1}] = 348$ (w), 404 (w), 497 (w), 654 (w), 756 (w), 804 (s), 905 (w), 930 (w), 984 (w), 1034 (m), 1097 (s), 1143 (w), 1200 (s), 1217 (s), 1235 (s), 1285 (s), 1302 (s), 1346 (s), 1364 (s), 1378 (s), 1396 (m), 1431 (s), 1453 (m), 1479 (w), 1629 (s), 1679 (s), 2870 (w), 2901 (w), 2929 (w), 2980 (m), 3303 (m), 3390 (w) **Elementaranalyse:** gefunden: C, 47.07; H, 6.85; N, 5.47. Berechnet für C₂₀H₃₀N₂O₈Zn · H₃O: C, 47.02; H, 6.51; N, 5.48 **ICP:** gefunden: Zn, 14.24. Berechnet für C₂₀H₃₀N₂O₈Zn: Zn, 13.29 **UV/VIS** (CH₂Cl₂): λ_{max} (ϵ) = 284 (29690) nm (mol⁻¹ dm³ cm⁻¹) (MF466)

5.4.2.16. Zinkkomplex 35a

Ansatz (Prozedur Zn-b): Ligand **12a** (750 mg, 2.08 mmol), THF (15 ml), Diethylzink in Hexan (1 M) (2.1 ml, 2.10 mmol). **Ausbeute:** 0.78 g (1.85 mmol), 89% der Theorie **Summenformel:** C₁₈H₂₂N₄O₄Zn (M = 423.77 g/mol)

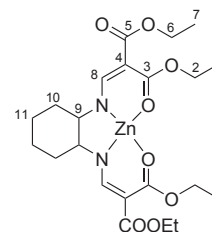
Habitus: weißer Feststoff ¹H-NMR (400 MHz, dms_o-d₆): $\delta = 1.24$ (m, 10 H, H-1 & H-9), 1.80 (d, ³J_{HH} = 8.3 Hz, 2 H, H-8), 2.25 (d, ³J_{HH} = 11.8 Hz, 2 H, H-8), 2.83 (d,



³J_{HH} = 8.7 Hz, 2 H, H-7), 4.16 (q, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 4 H, H-2), 7.69 (s, 2 H, H-6) ¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, dms_o-d₆): $\delta = 14.395$ (C-1), 23.903 (C-9), 27.482 (C-8), 59.916 (C-2), 64.123 (C-7), 121.996 (C-4), 158.983 (C-6), 171.716 (C-3) **MS:** (ESI⁺) *m/z* (%): 269 (45) [Lig-2 OEt]⁺, 289 (40) [Lig-2 OEt+NH₄]⁺, 315 (100) [Lig-OEt]⁺, 333 (45) [Lig-OEt+NH₄]⁺, 361 (81) [Lig+H]⁺, 378 (52) [Lig+NH₄]⁺, 383 (44) [Lig+Na]⁺, 423 (5) [M+H]⁺, 743 (20) [2 Lig+Na]⁺ **IR:** (KBr) $\tilde{\nu}/[cm^{-1}] = 491$ (w), 525 (w), 553 (w), 708 (w), 767 (w), 915 (w), 1030 (m), 1094 (w), 1129 (w), 1189 (s), 1213 (m), 1242 (s), 1336 (s), 1379 (s), 1415 (s), 1447 (m), 1466 (m), 1513 (m), 1563 (s), 1639 (s), 1680 (s), 2201 (s), 2213 (s), 2861 (w), 2936 (m), 2982 (w), 3284 (w), 3442 (w) **Elementaranalyse:** gefunden: C, 50.20; H, 5.40; N, 13.09. Berechnet für C₁₈H₂₂N₄O₄Zn · $\frac{1}{2}$ OH: C, 50.01; H, 5.25; N, 12.96 **ICP:** gefunden: Zn, 15.15. Berechnet für C₁₈H₂₂N₄O₄Zn: Zn, 15.43 **UV/VIS** (CH₂Cl₂): λ_{max} (ϵ) = 277 (29490), 292 (Schulter, 20190) nm (mol⁻¹ dm³ cm⁻¹)

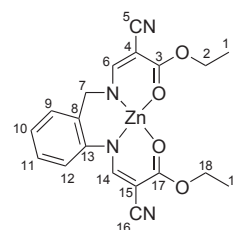
5.4.2.17. Zinkkomplex 35b

Ansatz (Prozedur Zn-a): Ligand **12b** (5.00 g, 1.10 mmol), THF (10 ml), Diethylzink in Hexan (1 M) (1.1 ml, 1.10 mmol). **Ausbeute**: 0.57 g (1.11 mmol), >99% der Theorie **Summenformel**: $C_{22}H_{32}N_2O_8Zn$ (M = 517.88 g/mol) **Habitus**: gelblicher Feststoff 1H -NMR (400 MHz, dmsd₆): δ = 1.20 (m, 14H, H-1/H-7/H-11), 1.33 (m, 2H, H-11), 1.84 (d, $^3J_{HH}$ = 5.7 Hz, 2H, H-10), 2.17 (d, $^3J_{HH}$ = 10.8 Hz, 2H, H-10), 2.85 (d, $^3J_{HH}$ = 6.5 Hz, 2H, H-9), 4.00 (q, $^3J_{HH}$ = 7.1 Hz, 4H, H-2/H-6), 4.14 (m, 4H, H-2/H-6), 8.39 (s, 2H, H-8) $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100 MHz, dmsd₆): δ = 14.16 (C-1 & C-7), 23.94 (C-11), 31.48 (C-10), 58.48, 58.65 (C-2 & C-6), 62.60 (C-9), 88.20 (C-4), 158.82 (C-8), 164.83, 167.69 (C-3 & C-5) **MS**: (ESI⁺) *m/z* (%): 455 (27) [Lig+H]⁺, 477 (88) [Lig+Na]⁺, 517 (7) [M+H]⁺, 539 (17) [M+Na]⁺, 930 (100) [2Lig+Na]⁺ **MS**: (ESI⁻) *m/z* (%): **IR**: (KBr) $\tilde{\nu}/[cm^{-1}]$ = 352 (w), 536 (w), 684 (w), 790 (m), 1027 (s), 1072 (s), 1141 (s), 1168 (m), 1234 (s), 1278 (s), 1345 (s), 1366 (s), 1380 (s), 1403 (s), 1430 (s), 1474 (s), 1494 (m), 1592 (s), 1654 (s), 1676 (s), 1713 (s), 2861 (w), 2934 (m), 2981 (m), 3480 (w) **Elementaranalyse**: gefunden: C, 48.07; H, 6.56; N, 5.05. Berechnet für $C_{22}H_{32}N_2O_8Zn \cdot H_2O \cdot OH$: C, 47.79; H, 6.38; N, 5.07 **ICP**: gefunden: Zn, 12.66. Berechnet für $C_{22}H_{32}N_2O_8Zn$: Zn, 12.62 **UV/VIS** (CH₂Cl₂): λ_{max} (ϵ) = 274 (29660), 290 (Schulter, 19473) nm (mol⁻¹ dm³ cm⁻¹)



5.4.2.18. Zinkkomplex 36a

Ansatz (Prozedur Zn-a): Ligand **14a** (750 mg, 2.04 mmol), THF (15 ml), Diethylzink in Hexan (1 M) (2.0 ml, 2.00 mmol) **Ausbeute**: 0.26 g (0.60 mmol), 29% der Theorie **Summenformel**: $C_{19}H_{18}N_4O_4Zn$ (M = 431.75 g/mol) **Habitus**: weißer Feststoff 1H -NMR (400 MHz, dmsd₆): δ = 1.24 (t, $^3J_{HH}$ = 7.1 Hz, 3H, H-1), 1.28 (t, $^3J_{HH}$ = 7.1 Hz, 3H, H-19), 4.16 (q, $^3J_{HH}$ = 7.0 Hz, 2H, H-2), 4.24 (q, $^3J_{HH}$ = 7.1 Hz, 2H, H-18), 4.46 (s, 2H, H-7), 7.11 (m, 2H, H-11, H-12), 7.24 (dd, $^3J_{HH}$ = 1.3 Hz, $^4J_{HH}$ = 7.6 Hz, 1H, H-9), 7.32 (dt, $^3J_{HH}$ = 1.5 Hz, $^4J_{HH}$ = 7.7 Hz, 1H, H-10), 7.87 (s, 1H, H-14), 7.91 (s, 1H, H-6) $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100 MHz, dmsd₆): δ = 14.35, 14.42 (C-1, C-19), 59.97 (C-2), 60.68 (C-17), 61.47 (C-7), 63.88 (C-4),



68.37 (C-15), 120.52 (C-11), 120.97 (C-16), 121.60 (C-5), 124.61 (C-12), 129.03, 129.13 (C-9, C-10), 131.10 (C-13), 149.00 (C-9), 161.56 (C-14), 164.04 (C-6), 171.18 (C-3), 171.72 (C-17) **MS:** (ESI⁺) *m/z* (%): 369 (100) [Lig+H]⁺, 386 (62) [Lig+NH₄]⁺, 391 (98) [Lig+Na]⁺, 431 (10) [M+H]⁺, 453 (3) [M+Na]⁺ **MS:** (ESI⁻) *m/z* (%): 367 (100) [Lig-H]⁻, 489 (34) [M+CH₃COO]⁻, 797 (9) [M+Lig-H]⁻ **HR-MS:** (ESI⁺) *m/z* berechnet für C₁₉H₁₉N₄O₄Zn: 431.06923, gefunden: 431.06960 **IR:** (KBr) $\tilde{\nu}/[cm^{-1}] = 482$ (w), 767 (m), 873 (w), 912 (w), 1036 (m), 1093 (w), 1193 (s), 1263 (m), 1300 (w), 1345 (s), 1377 (s), 1417 (s), 1452 (m), 1466 (m), 1511 (w), 1553 (m), 1628 (s), 2202 (s), 2928 (w), 2981 (w), 3447 (w) **Elementaranalyse:** gefunden: C, 52.17; H, 4.33; N, 12.83. Berechnet für C₁₉H₁₈N₄O₄Zn: C, 52.86; H, 4.20; N, 12.98 **ICP:** gefunden: Zn, 15.61. Berechnet für C₁₉H₁₈N₄O₄Zn: Zn, 15.14 **UV/VIS** (CH₃CN): λ_{max} (ϵ) = 220 (30290), 297 (35960), 327 (21240) nm (mol⁻¹ dm³ cm⁻¹)

5.4.2.19. Zinkkomplex 36b

Ansatz (Prozedur Zn-a): Ligand **14b** (1.00 g, 2.16 mmol), THF (15 ml), Diethylzink in Hexan (1 M) (2.2 ml, 2.20 mmol) **Ausbeute:** 1.08 g (2.05 mmol), 95% der Theorie **Summenformel:** C₂₃H₂₈N₂O₈Zn (M = 525.86 g/mol)

Habitus: beige Feststoff ¹H-NMR (400 MHz, dms_o-d₆):

$\delta = 1.19, 1.20, 1.24, 1.28$ (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 12 H, H-1 & H-7 & H-20 & H-23), 4.02, 4.06, 4.14, 4.22 (q, ³J_{HH} = 7.1 Hz,

8 H, H-2 & H-6 & H-19 & H-22), 4.47 (s, 2 H, H-9), 7.00 (d, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 1 H, H-11),

7.09 (dt, ³J_{HH} = 1.0 Hz, ⁴J_{HH} = 7.4 Hz, 1 H, H-13) 7.33 (m, 2 H, H-12 & H-14), 8.49 (s,

2 H, H-8 & H-16) ¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, dms_o-d₆): $\delta = 14.34, 14.35, 14.41, 14.54$

(C-1 & C-7 & C-20 & C-23), 58.05, 58.44, 59.31, 59.93 (C-2 & C-6 & C-19 & C-22), 62.70

(C-9), 83.68, 87.54 (C-4 & C-17), 120.15 (C-11), 124.15 (C-13), 129.09, 129.14 (C-12 &

C-14), 131.63 (C-10), 150.12 (C-15), 163.59 (C-16), 166.29 (C-8), 166.53, 171.12 (C-3 &

C-5 & C-18 & C-21) **MS:** (ESI⁺) *m/z* (%): 415 (7) [Lig-OEt-H]⁻, 461 (100) [Lig-H]⁻,

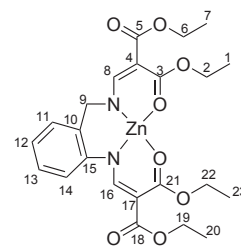
507 (5) [Lig+HCOO]⁻, 583 (9) [M+CH₃COO]⁻ **IR:** (KBr) $\tilde{\nu}/[cm^{-1}] = 354$ (w), 393 (w),

527 (w), 603 (w), 756 (m), 802 (m), 986 (w), 1028 (m), 1059 (m), 1084 (m), 1211 (s), 1245

(s), 1260 (s), 1324 (m), 1343 (m), 1363 (m), 1376 (m), 1399 (m), 1425 (s), 1462 (m), 1475

(w), 1496 (w), 1589 (s), 1616 (s), 1641 (s), 1664 (s), 1694 (s), 1706 (s), 2869 (w), 2903 (w),

2932 (w), 2987 (m), 3279 (m) **Elementaranalyse:** gefunden: C, 50.99; H, 5.60; N, 5.23.

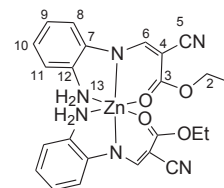


Berechnet für $C_{23}H_{28}N_2O_8Zn \cdot H_2O$: C, 50.79; H, 5.56; N, 5.15 **ICP**: gefunden: Zn, 12.31.
 Berechnet für $C_{23}H_{28}N_2O_8Zn$: Zn, 12.43

5.4.2.20. Zinkkomplex 37a

Ansatz (Prozedur Zn-c): Ligand **2a** (1.00 g, 4.32 mmol), THF (15 ml), Diethylzink in Hexan (1 M) (2.2 ml, 2.16 mmol) **Ausbeute**: 0.99 g (1.89 mmol), 87% der Theorie **Summenformel**: $C_{24}H_{24}N_6O_4Zn$ (M = 525.87 g/mol)

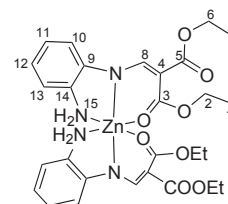
Habitus: beiger Feststoff 1H -NMR (400 MHz, $dms\text{-}d_6$): $\delta = 0.97$ (t, $^3J_{HH} = 7.0$ Hz, 6 H, H-1), 3.79 (q, $^3J_{HH} = 7.0$ Hz, 4 H, H-2), 4.92 (s, 4 H, H-13), 6.99 (t, $^3J_{HH} = 7.3$ Hz, 2 H, H-10), 7.16 (m, 4 H, H-9 & H-11), 7.35 (d, $^3J_{HH} = 7.8$ Hz, 2 H, H-8), 8.19 (s, 2 H, H-6) $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100 MHz, $dms\text{-}d_6$): $\delta = 14.09$ (C-1), 59.30 (C-2), 68.41 (C-4), 116.35 (C-8), 122.03 (C-5), 123.31 (C-10), 126.02, 126.14 (C-9 & C-11), 133.51 (C-12), 144.26 (C-7), 158.45 (C-6), 181.22 (C-3) **MS**: (ESI⁺) m/z (%): 232 (43) [Lig+H]⁺, 525 (100) [M+H]⁺, 755 (46) [M+Lig] **MS**: (ESI⁻) m/z (%): 230 (100) [Lig-H]⁻, 479 (12) [M-OEt]⁻, 523 (7) [M-H]⁻ **IR**: (KBr) $\tilde{\nu}/[cm^{-1}] = 446$ (w), 511 (w), 584 (w), 754 (m), 759 (m), 922 (w), 970 (w), 1029 (m), 1094 (w), 1107 (w), 1158 (m), 1178 (s), 1237 (w), 1266 (s), 1297 (w), 1346 (s), 1369 (s), 1412 (s), 1465 (m), 1494 (m), 1529 (s), 1633 (s), 2203 (s), 2868 (w), 2932 (w), 2978 (w), 3205 (m), 3235 (m), 3306 (m), 3435 (w) **Elementaranalyse**: gefunden: C, 55.09; H, 4.90; N, 15.80. Berechnet für $C_{24}H_{24}N_6O_4Zn$: C, 54.82; H, 4.60; N, 15.90 **ICP**: gefunden: Zn, 12.10. Berechnet für $C_{24}H_{24}N_6O_4Zn$: Zn, 12.43



5.4.2.21. Zinkkomplex 37b

Ansatz (Prozedur Zn-a): Ligand **2b** (500 mg, 1.80 mmol), THF (10 ml), Diethylzink in Hexan (1 M) (0.9 ml, 0.90 mmol) **Ausbeute**: 0.54 g (0.870 mmol), 97% der Theorie **Summenformel**: $C_{28}H_{34}N_4O_8Zn$ (M = 619.97 g/mol) **Habitus**: weißer Feststoff 1H -

NMR (400 MHz, $dms\text{-}d_6$): $\delta = 0.93$ (t, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz, 6 H, H-1/H-7), 1.19 (t, $^3J_{HH} = 7.0$ Hz, 6 H, H-1/H-7), 3.66 (q, $^3J_{HH} = 7.0$ Hz, 4 H, H-2/H-6), 4.04 (q, $^3J_{HH} = 7.0$ Hz, 4 H, H-2/6), 4.78 (s, 4 H, H-15),



6.96 (dt, $^3J_{HH} = 1.0$ Hz, $^4J_{HH} = 7.3$ Hz, 2 H, H-12) 7.14 (m, 6 H, H-10 & H-11 & H-13), 8.78 (s, 2 H, H-8) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, dms o - d_6): $\delta = 14.04, 14.51$ (C-1 & C-7), 58.04, 58.47 (C-2 & C-6), 88.03 (C-4), 122.69 (C-12), 116.20, 125.65, 125.79 (C-10 & C-11 & C-13), 133.99 (C-14), 145.53 (C-9), 160.52 (C-8), 166.97, 170.03 (C-3 & C-5) **MS**: (ESI $^-$) m/z (%): 277 (100) [Lig-H] $^-$, 617 (3) [M-H] $^-$, 653 (2) [M+Cl] $^-$ **IR**: (KBr) $\tilde{\nu}/[cm^{-1}] = 522$ (w), 575 (w), 595 (w), 674 (w), 750 (m), 792 (m), 921 (w), 985 (w), 994 (w), 1032 (m), 1066 (s), 1095 (m), 1167 (w), 1228 (s), 1276 (s), 1293 (m), 1347 (s), 1375 (s), 1412 (s), 1456 (w), 1479 (w), 1511 (s), 1572 (w), 1605 (s), 1620 (s), 1641 (s), 1690 (s), 2866 (w), 2903 (w), 2931 (w), 2976 (m), 3270 (w), 3347 (w), 3422 (w) **Elementaranalyse**: gefunden: C, 51.75; H, 5.74; N, 8.27. Berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_8\text{Zn} \cdot 2 \text{OH}$: C, 51.42; H, 5.55; N, 8.57 **ICP**: gefunden: Zn, 10.54. Berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_8\text{Zn}$: Zn, 10.55

5.4.2.22. Zinkkomplex 38a

Ansatz (Prozedur Zn-a): Ligand **4a** (0.4 g, 1.33 mmol), THF

(10 ml), Diethylzink in Hexan (1 M) (1.3 ml, 1.33 mmol)

Ausbeute: 0.30 g (0.45 mmol), 67% der Theorie **Sum-**

menformel: $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{Cl}_4\text{N}_6\text{O}_4\text{Zn}$ (M = 663.65 g/mol) **Ha-**

bitus: grüner Feststoff ^1H -NMR (400 MHz, dms o - d_6):

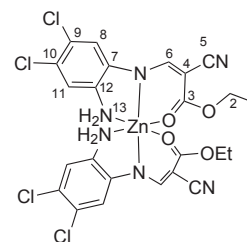
$\delta = 1.05$ (m, 6 H, H-1), 3.89 (m, 2 H, H-2), 5.13 (s, 4 H, H-13), 7.31 (s, 2 H, H-8/H-11), 7.70 (s, 2 H, H-8/H-11),

8.28 (s, 2 H, H-6) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, dms o - d_6): $\delta = 14.61$ (C-1), 60.28 (C-2), 70.19 (C-4), 119.03, 121.68 (C-8 & C-11), 124.68 (C-5), 126.97, 128.09 (C-9 & C-10), 134.87,

144.63 (C-7 & C-12), 160.42 (C-6), 170.19 (C-3) **MS**: (ESI $^-$) m/z (%): 298 (100) [Lig-H] $^-$, 661 (8) [M-H] $^-$ **IR**: (KBr) $\tilde{\nu}/[cm^{-1}] = 448$ (w), 676 (w), 770 (w), 873 (w), 906 (w), 957

(w), 1022 (m), 1092 (w), 1129 (m), 1188 (m), 1267 (s), 1344 (s), 1368 (s), 1412 (s), 1464 (m), 1487 (m), 1526 (s), 1635 (s), 1652 (s), 2201 (s), 2932 (w), 2983 (w), 3245 (w), 3443 (w),

3744 (w), 3853 (w) **Elementaranalyse**: gefunden: C, 43.58; H, 3.43; N, 11.75. Berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{Cl}_4\text{N}_6\text{O}_4\text{Zn}$: C, 43.44; H, 3.04; N, 12.66 **ICP**: gefunden: Zn, 10.36. Berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{Cl}_4\text{N}_6\text{O}_4\text{Zn}$: Zn, 9.85



5.4.2.23. Zinkkomplex 38b

Ansatz (Prozedur Zn-a): Ligand **4b** (750 mg, 2.16 mmol), THF (15 ml), Diethylzink in Hexan (1 M) (1.1 ml, 1.10 mmol) **Ausbeute**: 0.81 g (1.07 mmol), 99% der Theorie

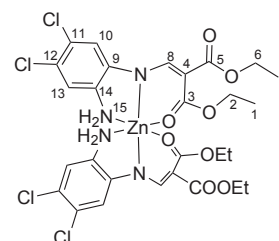
Summenformel: $C_{28}H_{30}Cl_4N_4O_8Zn$ ($M = 757.75$ g/mol)

Habitus: grau-brauner Feststoff 1H -NMR (400 MHz, $dms\text{-}d_6$): $\delta = 1.01$ (s, 3 H, H-1/H-7), 1.19 (t, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, 3 H, H-1/H-7), 3.76 (m, 2 H, H-2/H-6), 4.06 (t,

$^3J_{HH} = 6.6$ Hz, 2 H, H-2/H-6), 5.02 (s, 2 H, H-15), 7.25 (s, 1 H, H-10/H-13), 7.27 (s, 1 H, H-10/H-13), 8.59 (s, 1 H, H-8) $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100 MHz, $dms\text{-}d_6$): $\delta = 14.02, 14.44$

(C-1 & C-7), 58.37, 58.93 (C-2 & C-6), 89.22 (C-4), 118.38, 125.04 (C-10 & C-13), 123.79, 126.21 (C-11 & C-12), 135.64 (C-14), 145.02 (C-9), 161.59 (C-8), 166.77, 170.18 (C-3 & C-5) **MS**: (ESI⁻) m/z (%): 301 (6) [Lig-OEt]⁻, 345 (100) [Lig-H]⁻, 755 (15) [M+H]⁻ **IR**:

(KBr) $\tilde{\nu}/[cm^{-1}] = 472$ (w), 685 (w), 794 (w), 875 (w), 919 (w), 958 (w), 990 (w), 1027 (m), 1076 (s), 1129 (m), 1171 (m), 1224 (s), 1274 (s), 1348 (s), 1373 (s), 1417 (s), 1486 (s), 1507 (s), 1603 (s), 1636 (s), 1695 (s), 2869 (w), 2897 (w), 2929 (w), 2978 (m), 3261 (m), 3444 (m) **Elementaranalyse**: gefunden: C, 43.75; H, 4.07; N, 7.23. Berechnet für $C_{28}H_{30}Cl_4N_4O_8Zn$: C, 44.38; H, 3.99; N, 7.39 **ICP**: gefunden: Zn, 9.01. Berechnet für $C_{28}H_{30}Cl_4N_4O_8Zn$: Zn, 8.63



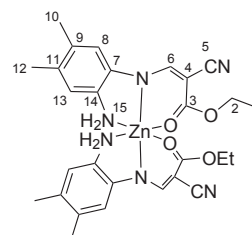
5.4.2.24. Zinkkomplex 39a

Ansatz (Prozedur Zn-a): Ligand **2a** (0.50 g, 1.88 mmol), THF (10 ml), Diethylzink in Hexan (1 M) (0.9 ml, 0.94 mmol) **Ausbeute**: 0.54 g (0.94 mmol), 99% der Theorie

Summenformel: $C_{28}H_{32}N_6O_4Zn$ ($M = 581.97$ g/mol)

Habitus: hellbrauner Feststoff 1H -NMR (400 MHz, $dms\text{-}d_6$): $\delta = 1.01$ (t, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz, 6 H, H-1), 2.13 (s, 6 H, H-12), 2.19 (s, 6 H, H-10), 3.84 (q, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, 4 H, H-2), 4.70 (s, 4 H, H-15), 6.91 (s, 2 H, H-13), 7.17 (s, 2 H, H-8), 8.15 (s, 2 H, H-2) $^{13}C\{^1H\}$ -

NMR (100 MHz, $dms\text{-}d_6$): $\delta = 14.13$ (C-1), 18.66 (C-12), 19.02 (C-10), 59.16 (C-2), 67.67 (C-4), 117.14 (C-8), 122.28 (C-5), 127.24 (C-13), 130.58 (C-14), 131.10 (C-11), 133.89 (C-9), 141.82 (C-7), 157.58 (C-6), 169.48 (C-3) **MS**: (ESI⁺) m/z (%): 260 (100) [Lig+H]⁺, 282 (37) [Lig+Na]⁺, 541 (2) [2 Lig+H]⁺, 581 (8) [M+H]⁺, 603 (2) [M+Na]⁺ **MS**: (ESI⁻)

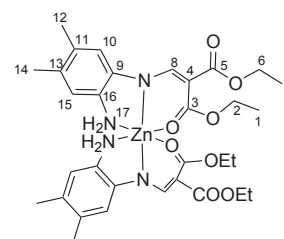


m/z (%): 258 (100) [Lig-H]⁻, 579 (14) [M-H]⁻ IR: (KBr) $\tilde{\nu}/[cm^{-1}] = 450$ (w), 511 (w), 538 (w), 569 (w), 588 (w), 686 (w), 727 (w), 768 (m), 867 (m), 908 (m), 923 (m), 970 (m), 1023 (m), 1080 (m), 1179 (s), 1243 (s), 1287 (m), 1342 (s), 1372 (s), 1412 (s), 1464 (m), 1527 (s), 1635 (s), 1652 (s), 2194 (s), 2866 (w), 2920 (m), 2973 (m), 3250 (m), 3436 (w) **Elementaranalyse**: gefunden: C, 56.57; H, 5.77; N, 13.74. Berechnet für C₂₈H₃₂N₆O₄Zn · $\frac{3}{2}$ H₂O: C, 56.62; H, 5.66; N, 14.15 **ICP**: gefunden: Zn, 11.90. Berechnet für C₂₈H₃₂N₆O₄Zn: Zn, 11.23 **Röntgenstruktur**: siehe Kapitel 3.4.2 und Anhang

5.4.2.25. Zinkkomplex 39b

Ansatz (Prozedur Zn-a): Ligand **6b** (750 mg, 2.45 mmol), THF (15 ml), Diethylzink in Hexan (1 M) (1.2 ml, 1.20 mmol) **Ausbeute**: 0.78 g (1.56 mmol), 94% der Theorie **Summenformel**: C₃₂H₄₂N₄O₈Zn (M = 676,08 g/mol)

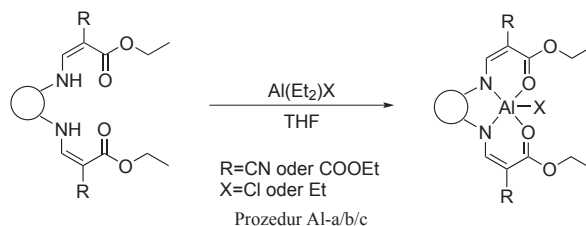
Habitus: beiger Feststoff ¹H-NMR (400 MHz, dmsd₆): $\delta = 0.96$ (t, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 3 H, H-1/H-7), 1.19 (t, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 3 H, H-12), 2.21 (s,



3 H, H-14), 3.71 (q, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 2 H, H-2/H-6), 4.04 (q, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 2 H, H-2/H-6), 4.57 (s, 2 H, H-17), 6.90 (s, 1 H, H-15), 6.92 (s, 1 H, H-10), 8.73 (s, 1 H, H-8) ¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, dmsd₆): $\delta = 14.06$, 14.55 (C-1 & C-7), 18.71 (C-12), 19.20 (C-14), 57.97, 58.40 (C-2 & C-6), 87.51 (C-4), 117.14 (C-15), 126.84 (C-10), 130.36 (C-14), 131.11 (C-16), 133.43 (C-11), 143.16 (C-9), 159.96 (C-8), 167.25, 169.96 (C-3 & C-5) **MS**: (ESI⁺) m/z (%): 307 (3) [Lig+H]⁺, 329 (10) [Lig+Na]⁺, 635 (100) [2 Lig+Na]⁺, 675 (5) [M+H]⁺ **HR-MS**: (ESI⁺) m/z berechnet für C₃₂H₄₃N₄O₈Zn: 675.23669, gefunden: 675.23742 IR: (KBr) $\tilde{\nu}/[cm^{-1}] = 451$ (w), 540 (w), 586 (w), 678 (w), 790 (m), 867 (w), 924 (w), 985 (m), 1030 (m), 1070 (s), 1090 (s), 1223 (s), 1261 (s), 1276 (s), 1344 (s), 1375 (s), 1418 (s), 1463 (m), 1513 (s), 1604 (s), 1653 (s), 2866 (w), 2902 (w), 2931 (w), 2976 (m), 3256 (w), 3330 (w), 3398 (w) **Elementaranalyse**: gefunden: C, 54.94; H, 6.24; N, 7.91. Berechnet für C₃₂H₄₂N₄O₈Zn · $\frac{1}{2}$ H₂O: C, 56.10; H, 6.33; N, 8.18 **ICP**: gefunden: Zn, 10.04. Berechnet für C₃₂H₄₂N₄O₈Zn: Zn, 9.67

5.5. Synthese der Aluminium-Komplexe

5.5.1. Allgemeine Synthesevorschriften für die Aluminiumverbindungen



Prozedur Al-a: Der Ligand wird unter Argon-Atmosphäre im gewählten Lösungsmittel (THF oder CHCl_3) falls möglich gelöst oder suspendiert. Dann wird der Aluminiumprecursor (AlEt_2Cl oder AlEt_3) ebenfalls im Lösungsmittel gelöst und langsam zur Reaktionsmischung getropft. Nach Abklingen der Reaktion wird über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt und das Lösungsmittel entfernt. Für die Trocknung des Rückstands wird im Vakuum eine weitere Nacht auf 75°C erhitzt. Da die Verbindungen instabil gegen den Einfluss von Luft und Feuchtigkeit sind, müssen sie unter Argon-Atmosphäre gelagert werden.

Prozedur Al-b: Es wird vorgegangen wie bei Prozedur Al-a. Da das Produkt in der Reaktionsmischung unlöslich ist, kann es abgetrennt werden. Es wird eine Filtration unter Schutzgas durchgeführt. Der Rückstand wird wie in Al-a angegeben getrocknet. Das Filtrat wird verworfen.

Prozedur Al-c: Wie in Al-a wird zur Ligandlösung bzw. -suspension eine Lösung des Aluminiumprecursors zugegeben und über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Die Suspension wird unter Schutzgas filtriert und der erhaltene Feststoff verworfen. Das Filtrat wird im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und bei 75°C über Nacht getrocknet.

5.5.2. Experimentelle Daten der Aluminiumkomplexe

5.5.2.1. Aluminiumkomplex 40a

Ansatz (Prozedur Al-b): Ligand **1a** (1.00 g, 2.82 mmol), THF (20 ml), Diethylaluminiumchlorid (0.36 ml, 2.82 mmol) **Ausbeute:** 1.13 g (2.32 mmol), 92% der Theorie

Summenformel: C₂₂H₂₄AlClN₄O₅ (M = 486.88 g/mol)

Habitus: gelber Feststoff **¹H-NMR** (400 MHz, dmsd-d₆):

δ = 1.38 (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 6 H, H-1), 4.47 (q, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 4 H, H-2), 7.22 (dd, ³J_{HH} = 3.4 Hz, ⁴J_{HH} = 6.2 Hz, 2 H,

H-9), 7.85 (dd, ³J_{HH} = 3.5 Hz, ⁴J_{HH} = 6.3 Hz, 2 H, H-8), 8.78 (s, 2 H, H-6) **¹³C{¹H}**-

NMR (100 MHz, dmsd-d₆): δ = 14.15 (C-1), 63.96 (C-2), 69.87 (C-4), 115.54 (C-8), 117.98

(C-5), 126.30 (C-9), 135.63 (C-7), 156.97 (C-6), 172.16 (C-3) **²⁷Al-NMR** (100 MHz, dmsd-

d₆): δ = 59.0 und 10.7 **MS:** (ESI⁺) *m/z* (%): 379 (27) [M-Cl]⁺, 397 (100) [M-Cl+NH₄]⁺,

411 (29) [M-Cl+MeOH]⁺ **HR-MS:** (ESI⁺) *m/z* berechnet für C₁₈H₁₈AlN₄O₅: 379.10926,

gefunden: 397.10937, berechnet für C₁₉H₂₀AlN₄O₅: 411.12436, gefunden: 411.12494 **IR:**

(KBr) $\tilde{\nu}/[cm^{-1}]$ = 360 (w), 421 (w), 491 (w), 600 (w), 755 (w), 866 (w), 1010 (w), 1093

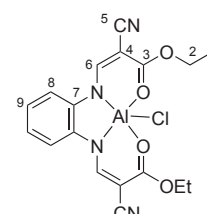
(w), 1201 (m), 1245 (w), 1295 (m), 1345 (s), 1379 (s), 1435 (s), 1472 (s), 1546 (m), 1594

(m), 1620 (s), 2206 (m), 2249 (m), 2983 (w), 3419 (w) **Elementaranalyse:** gefunden: C,

47.66; H, 4.51; N, 12.36. Berechnet für C₁₈H₁₆AlClN₄O₄ · 2 H₂O: C, 47.96; H, 4.47; N, 12.43

ICP: gefunden: Al, 6.57. Berechnet für C₁₈H₁₆AlClN₄O₄: Al, 6.51 **UV/VIS** (CH₂Cl₂):

λ_{max} (ϵ) = 233 (14290), 263 (S)(2930), 315 (21310), 368 (20440) nm (mol⁻¹ dm³ cm⁻¹)



5.5.2.2. Aluminiumkomplex 41a

Ansatz (Prozedur Al-a): Ligand **1a** (1.00 g, 2.82 mmol),

THF (20 ml), Triethylaluminium (0.49 ml, 2.82 mmol)

Ausbeute: 1.32 g (2.74 mmol), 97% der Theorie **Sum-**

menformel: C₂₄H₂₉AlN₄O₅ (M = 480.50 g/mol) **Ha-**

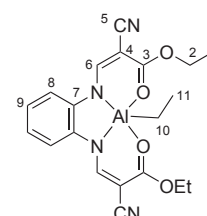
bitus: gelber Feststoff **¹H-NMR** (400 MHz, dmsd-

d₆): δ = -0.75 (q, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 2 H, H-10), 0.56 (t,

³J_{HH} = 8.0 Hz, 3 H, H-11), 1.33 (t, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 6 H,

H-1), 4.34 (d, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 4 H, H-2), 7.12 (dd, ³J_{HH} = 3.2 Hz, ⁴J_{HH} = 5.8 Hz,

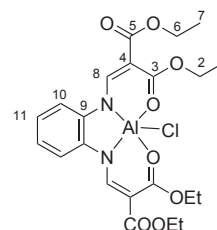
2 H, H-8), 7.72 (dd, ³J_{HH} = 3.4 Hz, ⁴J_{HH} = 5.8 Hz, 2 H, H-9), 8.49 (s, 2 H, H-6)



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, $\text{dms}\text{-d}_6$): $\delta = 7.23$ (C-10), 11.75 (C-11), 14.27 (C-1), 62.50 (C-2), 68.45 (C-4), 115.35 (C-9), 119.34 (C-5), 125.73 (C-8), 137.00 (C-7), 155.05 (C-6), 171.51 (C-3) ^{27}Al -NMR (100 MHz, $\text{dms}\text{-d}_6$): $\delta = 63.8$ und 16.2 **MS**: (ESI^+) m/z (%): 410 (100) $[\text{M-Et+MeOH}]^+$, 411 (19) $[\text{M-Et+H}]^+$, 440 (36) $[\text{M+MeOH}]^+$, 733 (88) $[\text{M-Et+Lig}]^+$, 787 (55) $[\text{M-Et+M}]^+$ **MS**: (ESI^-) m/z (%): 353 (100) $[\text{Lig-H}]^-$, 379 (20) $[\text{M-Et}]^-$, 407 (4) $[\text{M-H}]^-$, 439 (34) $[\text{M+OMe}]^-$, 453 (8) $[\text{M+HCOO}]^-$, 467 (34) $[\text{M+CH}_3\text{COO}]^-$ **HR-MS**: (ESI^+) m/z berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{AlN}_4\text{O}_4$: 379.09924, gefunden: 379.09908, berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{AlN}_4\text{O}_4$: 407.13054, gefunden: 407.13050, berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{AlN}_4\text{O}_5$: 439.15676, gefunden: 439.15659, berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{AlN}_4\text{O}_6$: 453.13062, gefunden: 453.13598 **IR**: (KBr) $\tilde{\nu}/[\text{cm}^{-1}] = 419$ (w), 485 (w), 586 (w), 611 (m), 753 (m), 767 (w), 868 (w), 942 (w), 1016 (m), 1093 (w), 1198 (m), 1243 (w), 1295 (s), 1336 (s), 1378 (s), 1437 (s), 1477 (s), 1527 (m), 1592 (s), 1615 (s), 1673 (w), 2214 (s), 2857 (w), 2936 (w), 2986 (w), 3445 (w) **ICP**: gefunden: Al, 6.55. Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{AlN}_4\text{O}_4$: Al, 6.61 **UV/VIS** (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 236 (12090), 314 (15850), 371 (14770) nm ($\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{cm}^{-1}$)

5.5.2.3. Aluminiumkomplex 40b

Ansatz (Prozedur Al-a): Ligand **1b** (3.00 g, 6.69 mmol), THF (65 ml), Diethylaluminiumchlorid (0.84 ml, 6.69 mmol) **Ausbeute**: 3.54 g (6.08 mmol), 91% der Theorie **Summenformel**: $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{AlClN}_2\text{O}_9$ ($M = 580.99 \text{ g/mol}$) **Habitus**: gelber Feststoff ^1H -NMR (400 MHz, $\text{dms}\text{-d}_6$): $\delta = 1.28$ (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.0 \text{ Hz}$, 6 H, H-1/H-7), 1.38 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.0 \text{ Hz}$, 6 H, H-1/H-7), 4.16 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.4 \text{ Hz}$, 4 H, H-2/H-6), 4.44 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9 \text{ Hz}$, 4 H, H-2/H-6), 7.24 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 3.3 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 5.8 \text{ Hz}$, 2 H, H-11), 7.63 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 3.6 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 5.7 \text{ Hz}$, 2 H, H-10), 8.99 (s, 2 H, H-8) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, $\text{dms}\text{-d}_6$): $\delta = 14.13$, 14.24 (C-1 & C-7), 59.44, 62.93 (C-2 & C-6), 88.56 (C-4), 114.50 (C-10), 125.96 (C-11), 136.39 (C-9), 157.08 (C-8), 164.98, 171.26 (C-3 & C-5) ^{27}Al -NMR (100 MHz, $\text{dms}\text{-d}_6$): $\delta = 53.1$ und 4.9 **MS**: (ESI^+) m/z (%): 473 (43) $[\text{M-Cl}]^+$, 491 (100) $[\text{M-Cl+NH}_4]^+$, 505 (39) $[\text{M-Cl+MeOH}]^+$, 1005 (64) $[\text{2(M-Cl+H}_2\text{O)+Na}]^+$ **HR-MS**: (ESI^+) m/z berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{AlN}_2\text{O}_9$: 491.16102, gefunden: 491.16111, berechnet für $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{AlN}_2\text{O}_9$: 505.17612, gefunden: 505.17648 **IR**: (KBr) $\tilde{\nu}/[\text{cm}^{-1}] = 417$ (w), 581 (w), 616 (w), 748 (w), 792 (w), 888 (w), 1016 (w), 1092



(m), 1113 (w), 1188 (w), 1262 (s), 1307 (m), 1347 (m), 1382 (m), 1437 (s), 1473 (m), 1522 (w), 1586 (s), 1608 (s), 1652 (m), 2935 (w), 2982 (w), 3420 (s) **ICP**: gefunden: Al, 5.29. Berechnet für $C_{22}H_{26}AlClN_2O_8$: Al, 5.30 **UV/VIS** (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 248 (11510), 308 (14500), 361 (13980) nm ($mol^{-1} dm^3 cm^{-1}$)

5.5.2.4. Aluminiumkomplex 41b

Ansatz (Prozedur Al-a): Ligand **1b** (1.00 g, 2.23 mmol), THF (30 ml), Triethylaluminium (0.39 ml, 2.23 mmol) **Aus-**

beute: 1.26 g (2.20 mmol), 99% der Theorie **Summen-**

formel: $C_{28}H_{39}AlN_2O_9$ (M = 574.61 g/mol) **Habitus**: rot-

orangener Feststoff **1H -NMR** (400 MHz, CH_2Cl_2): δ = -

0.48 (q, $^3J_{HH} = 8.2$ Hz, 3 H, H-13), 0.67 (t, $^3J_{HH} = 8.2$ Hz,

2 H, H-14), 1.32 (t, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz, 6 H, H-1/H-7), 1.44 (t,

$^3J_{HH} = 7.1$ Hz, 6 H, H-1/H-7), 4.22 (q, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz, 4 H, H-2/H-6), 4.45 (q,

$^3J_{HH} = 7.1$ Hz, 4 H, H-2/H-6), 7.19 (dd, $^3J_{HH} = 3.3$ Hz, $^4J_{HH} = 6.1$ Hz, 2 H, H-11),

7.46 (dd, $^3J_{HH} = 3.4$ Hz, $^4J_{HH} = 6.1$ Hz, 2 H, H-10), 9.07 (s, 2 H, H-8) **$^{13}C\{^1H\}$ -**

NMR (100 MHz, CH_2Cl_2): δ = 1.15 (C-12), 9.56 (C-13), 14.57, 14.66 (C-1 & C-7),

60.15, 63.40 (C-2 & C-6), 89.71 (C-4), 114.88 (C-10), 125.98 (C-11), 138.48 (C-9), 160.32

(C-8), 165.75, 172.27 (C-3 & C-5) **^{27}Al -NMR** (100 MHz, dms o - d_6): δ = 54.8 und

18.6 **MS**: (ESI $^+$) m/z (%): 505 (100) [M-Et+MeOH] $^+$, 963 (27) [2(M-Et)+NH $_4$] $^+$, 977

(11) [2(M-Et)+MeOH] $^+$ **HR-MS**: (ESI $^+$) m/z berechnet für $C_{23}H_{30}AlN_2O_9$: 505.17667,

gefunden: 505.17890, berechnet für $C_{44}H_{45}Al_2N_4O_{17}$: 964.31147, gefunden: 964.31113,

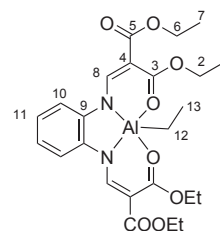
berechnet für $C_{45}H_{56}Al_2N_4O_{17}$: 978.32712, gefunden: 978.32832 **IR**: (KBr) $\tilde{\nu}$ / [cm^{-1}] = 577

(w), 612 (m), 747 (w), 792 (w), 882 (w), 1024 (m), 1091 (s), 1187 (w), 1258 (s), 1302 (s), 1345

(s), 1379 (m), 1437 (s), 1473 (s), 1515 (w), 1587 (s), 1607 (s), 1684 (m), 1715 (m), 2904 (w),

2933 (w), 2979 (w), 3444 (m) **UV/VIS** (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 230 (35810), 308 (11820), 348

(10470) nm ($mol^{-1} dm^3 cm^{-1}$)



5.5.2.5. Aluminiumkomplex 40c

Ansatz (Prozedur Al-a): Ligand **1c** (1.00 g, 2.49 mmol), THF (20 ml), Diethylaluminiumchlorid (0.32 ml, 2.49 mmol)

Ausbeute: 1.29 g (2.42 mmol), 97% der Theorie **Sum-**

menformel: C₂₄H₂₉AlClN₃O₇ (M = 533.94 g/mol) **Ha-**

bitus: gelber Feststoff ¹H-NMR (400 MHz, dms_o-d₆):

δ = 1.28 (t, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 3 H, H-1 & H-17 & H-20),

1.38 (t, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 6 H, H-1 & H-17 & H-20), 4.16 (q,

³J_{HH} = 6.6 Hz, 2 H, H-2 & H-16 & H-19), 4.46 (m, 4 H, H-2 & H-16 & H-19), 7.23 (m, 2 H,

H-9 & H-10), 7.63 (d, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 1 H, H-11), 7.86 (d, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 1 H, H-8), 8.77 (s,

1 H, H-6), 9.00 (s, 1 H, H-13) ¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, dms_o-d₆): δ = 14.13, 14.17, 14.25

(C-1 & C-17 & C-20), 59.50, 63.07, 63.82 (C-2 & C-16 & C-19), 69.70 (C-4), 88.69 (C-14),

114.50 (C-11), 115.58 (C-8), 118.12 (C-5), 125.78 (C-9), 126.49 (C-10), 135.76 (C-7), 136.27

(C-12), 156.68 (C-6), 157.29 (C-13), 164.91, 171.32 (C-15 & C-18), 172.11 (C-3) ²⁷Al-

NMR (100 MHz, dms_o-d₆): δ = 59.6 und 4.7 **MS:** (ESI⁺) m/z (%): 458 (100) [M-

Cl+OMe]⁺, 868 (9) [2(M-Cl)+H₂O]⁺, 914 (12) [2(M-Cl)+2 OMe]⁺ **HR-MS:** (ESI⁻) m/z be-

rechnet für C₂₀H₂₁AlCl₂N₃O₆: 496,06283, gefunden: 496.06266 **IR:** (KBr) $\tilde{\nu}$ /[cm⁻¹] = 413

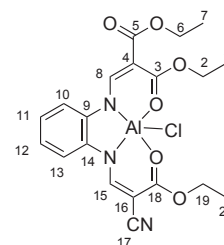
(w), 548 (w), 610 (m), 624 (m), 701 (w), 755 (w), 812 (w), 871 (w), 1013 (w), 1094 (w), 1134

(w), 1183 (w), 1209 (w), 1237 (w), 1305 (s), 1341 (s), 1380 (s), 1436 (s), 1473 (m), 1529 (m),

1570 (s), 1589 (s), 1611 (s), 1629 (s), 2213 (s), 2934 (m), 2986 (m), 3412 (s) **ICP:** gefunden:

Al, 6.16. Berechnet für C₂₀H₂₁AlCl₂N₃O₆: Al, 5.84 **UV/VIS** (THF): λ_{max} (ε) = 235 (18780),

308 (22180), 316 (24220), 372 (23580) nm (mol⁻¹ dm³ cm⁻¹)



5.5.2.6. Aluminiumkomplex 41c

Ansatz (Prozedur Al-a): Ligand **1c** (0.50 g, 1.25 mmol),

THF (10 ml), Triethylaluminium (0.22 ml, 1.25 mmol) **Aus-**

beute: 0.63 g (1.19 mmol), 96% der Theorie **Summenfor-**

mel: C₂₆H₃₄AlN₃O₇ (M = 527.55 g/mol) **Habitus:** dunkel-

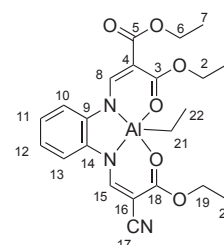
roter Feststoff ¹H-NMR (400 MHz, dms_o-d₆): δ = -0.71 (q,

³J_{HH} = 8.1 Hz, 2 H, H-22), 0.57 (t, ³J_{HH} = 8.1 Hz, 3 H, H-21),

1.25 (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 3 H, H-17), 1.34 (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz,

6 H, H-1 & H-20), 4.12 (q, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 2 H, H-16), 4.36 (q, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 4 H,

H-2 & H-19), 7.13 (t, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 1 H, H-9), 7.17 (t, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 1 H, H-10),



7.49 (d, $^3J_{HH} = 8.1$ Hz, 1 H, H-11), 7.73 (d, $^3J_{HH} = 8.1$ Hz, 1 H, H-8), 8.54 (s, 1 H, H-6), 8.86 (s, 1 H, H-13) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, dms o-d_6): $\delta = 2.18$ (C-21), 11.76 (C-22), 14.67, 14.70, 14.78 (C-1 & C-17 & C-20), 59.50 (C-16), 62.44, 63.13 (C-2 & C-19), 69.10 (C-4), 88.37 (C-14), 114.83 (C-11), 115.87 (C-8), 119.54 (C-5), 125.76 (C-9), 126.47 (C-10), 137.49 (C-7), 138.11 (C-12), 156.21 (C-6), 157.33 (C-13), 165.70 (C-15), 171.37, 172.04 (C-3 & C-18) ^{27}Al -NMR (100 MHz, dms o-d_6): $\delta = 55.9$ und 15.9 **MS**: (ESI $^+$) m/z (%): 457 (100) [M-Et+OMe] $^+$, 458 (19) [M-Et+MeOH] $^+$, 869 (12) [2(M-Et)+OH] $^+$, 870 (5) [2(M-Et)+MeOH] $^+$, 881 (23) [M+(M-Et)] $^+$, 883 (8) [2(M-Et)+OMe] $^+$, 884 (3) [2(M-Et)+MeOH] $^+$ **HR-MS**: (ESI $^+$) m/z berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{AlN}_3\text{O}_6$: 456.17098, gefunden: 456.17262, berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{AlN}_3\text{O}_7$: 458.15024, gefunden: 458.15167, berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{AlN}_3\text{O}_6\text{Na}$: 478.15292, gefunden: 478.15472, berechnet für $\text{C}_{40}\text{H}_{43}\text{Al}_2\text{N}_6\text{O}_{13}$: 869.25134, gefunden: 869.25395, berechnet für $\text{C}_{42}\text{H}_{47}\text{Al}_2\text{N}_6\text{O}_{12}$: 881.28827, gefunden: 881.28963, berechnet für $\text{C}_{44}\text{H}_{52}\text{Al}_2\text{N}_6\text{O}_{12}\text{Na}$: 933.31662, gefunden: 933.31913, berechnet für $\text{C}_{44}\text{H}_{52}\text{Al}_2\text{N}_6\text{O}_{12}\text{K}$: 948.29056, gefunden: 949.29538 **IR**: (KBr) $\tilde{\nu}/[\text{cm}^{-1}] = 409$ (w), 468 (w), 611 (m), 747 (w), 792 (w), 865 (w), 941 (w), 1018 (m), 1092 (m), 1181 (m), 1264 (s), 1346 (s), 1378 (s), 1438 (s), 1475 (s), 1522 (m), 1589 (s), 1608 (s), 1631 (s), 1682 (m), 2214 (s), 2857 (w), 2933 (w), 2980 (w), 3455 (w) **UV/VIS** (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 242 (13750), 311 (16530), 367 (16140) nm ($\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{cm}^{-1}$)

5.5.2.7. Aluminiumkomplex 42a

Ansatz (Prozedur Al-c): Ligand **3a** (1.00 g, 2.36 mmol), THF

(20 ml), Diethylaluminiumchlorid (0.31 ml, 2.36 mmol)

Ausbeute: 0.58 g (1.05 mmol), 44% der Theorie **Sum-**

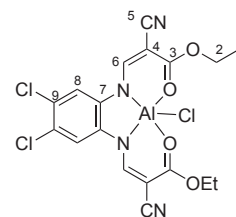
menformel: $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{AlCl}_3\text{N}_4\text{O}_5$ ($M = 555.77$ g/mol) **Habi-**

tus: gelb-orangener Feststoff ^1H -NMR (400 MHz, dms o-d_6): $\delta = 1.38$ (t, $^3J_{HH} = 6$ Hz, 7.1 H, H-1), 4.48 (q,

$^3J_{HH} = 4$ Hz, 7.1 H, H-2), 8.20 (s, 2 H, H-8), 8.85 (s, 2 H, H-6) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, dms o-d_6): $\delta = 14.11$ (C-1), 64.27 (C-2), 70.88 (C-4), 117.58 (C-8 & C-5), 128.06 (C-9), 135.59 (C-7), 158.42 (C-6), 172.12 (C-3)

^{27}Al -NMR (100 MHz, dms o-d_6): $\delta = 64.6$ und 11.1 **MS**: (ESI $^+$) m/z (%): 479 (100) [M-Cl+MeOH] $^+$, 481 (15) [M] $^+$, 510 (36) [M-Cl+2 MeOH] $^+$ **HR-MS**: (ESI $^-$)

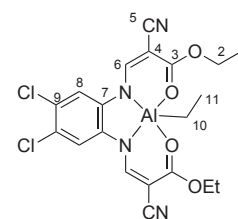
m/z berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{Al}^{35}\text{Cl}_4\text{N}_4\text{O}_4$: 516.95900, gefunden: 516.95891, berechnet für



$C_{18}H_{14}Al^{35}Cl_3^{37}ClN_4O_4$: 518.95605, gefunden: 518.95588 **IR**: (KBr) $\tilde{\nu}/[cm^{-1}] = 386$ (m), 430 (m), 494 (m), 531 (w), 622 (m), 768 (m), 861 (w), 940 (w), 973 (w), 1002 (m), 1094 (w), 1144 (m), 1203 (m), 1274 (m), 1295 (s), 1339 (s), 1371 (s), 1383 (s), 1429 (s), 1467 (s), 1546 (m), 1622 (s), 2211 (s), 2247 (s), 2936 (w), 2979 (w), 3045 (w), 3071 (w), 3103 (w), 3414 (w) **UV/VIS** (CH_2Cl_2): $\lambda_{max}(\epsilon) = 318$ (4324), 379 (3911) nm ($mol^{-1} dm^3 cm^{-1}$)

5.5.2.8. Aluminiumkomplex 43a

Ansatz (Prozedur Al-a): Ligand **3a** (1.00 g, 2.36 mmol), THF (30 ml), Triethylaluminium (0.39 ml, 2.36 mmol) **Ausbeute**: 1.27 g (2.32 mmol), 98% der Theorie **Summenformel**: $C_{24}H_{27}AlCl_2N_4O_5$ (M = 549.38 g/mol) **Habitus**: ockerfarbener Feststoff **1H -NMR** (400 MHz, $dmsO-d_6$): $\delta = -0.76$ (q, $^3J_{HH} = 8.1$ Hz, 2 H, H-11), 0.55 (t, $^3J_{HH} = 8.1$ Hz, 3 H, H-12), 1.33 (t, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz, 6 H, H-1), 4.35 (q, $^3J_{HH} = 7.0$ Hz, 4 H, H-2), 8.06 (s, 2 H, H-8), 8.57 (s, 2 H, H-6) **$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** (100 MHz, $dmsO-d_6$): $\delta = 11.78$ (C-10), 14.19 (C-1), 18.50 (C-11), 62.73 (C-2), 69.51 (C-4), 117.25 (C-8), 118.88 (C-5), 127.38 (C-9), 137.08 (C-7), 156.44 (C-6), 171.37 (C-3) **^{27}Al -NMR** (100 MHz, $dmsO-d_6$): $\delta = 55.2$ und 5.0. **MS**: (ESI⁺) m/z (%): 478 (97) $[M+H]^+$, 480 (70) $[M-Et+MeOH]^+$, 508 (76) $[M+MeOH]^+$ **MS**: (ESI⁻) m/z (%): 421 (100) $[Lig-H]^-$, 475 (3) $[M-H]^-$, 507 (17) $[M+OMe]^-$ **HR-MS**: (ESI⁻) m/z berechnet für $C_{20}H_{18}Al^{35}Cl_2N_4O_4$: 475.05260, gefunden: 475.05254 **IR**: (KBr) $\tilde{\nu}/[cm^{-1}] = 420$ (w), 479 (w), 510 (w), 614 (w), 680 (w), 769 (w), 867 (w), 943 (w), 1015 (w), 1094 (w), 1139 (w), 1202 (w), 1274 (m), 1304 (m), 1336 (s), 1378 (s), 1434 (s), 1474 (m), 1541 (m), 1617 (s), 2216 (s), 2860 (w), 2900 (w), 2936 (w), 2982 (w), 3445 (m) **UV/VIS** (CH_2Cl_2): $\lambda_{max}(\epsilon) = 239$ (7654), 273 (6099), 317 (15970), 380 (14120) nm ($mol^{-1} dm^3 cm^{-1}$)



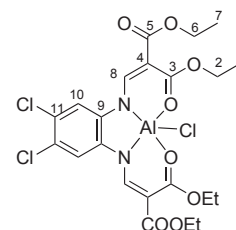
5.5.2.9. Aluminiumkomplex 42b

Ansatz (Prozedur Al-a): Ligand **3b** (1.00 g, 1.93 mmol), THF (25 ml), Diethylaluminiumchlorid (0.24 ml, 1.93 mmol) **Ausbeute:** 1.19 g (1.83 mmol), 95% der Theorie

Summenformel: C₂₆H₃₂AlCl₃N₂O₉ (M = 649.88 g/mol)

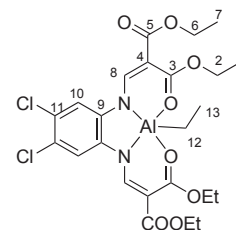
Habitus: dunkelgrüner Feststoff ¹H-NMR (400 MHz, dmsd-d₆): δ = 1.34 (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 6 H, H-1/H-7), 1.47 (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 6 H, H-1/H-7), 4.27 (q, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 4 H, H-2/H-6), 4.53 (m, 4 H, H-2/H-6), 7.60 (s, 2 H, H-10), 9.06 (s, 2 H, H-6)

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, dmsd-d₆): δ = 14.44, 14.61 (C-1 & C-7), 60.79, 64.78 (C-2 & C-6), 92.124 (C-4), 116.429 (C-10), 129.384 (C-11), 136.661 (C-9), 160.434 (C-6), 164.94, 172.71 (C-3 & C-5) ²⁷Al-NMR (100 MHz, dmsd-d₆): δ = 58.8 und 0.4 **MS:** (ESI⁺) m/z (%): 573 (100) [M-Cl+MeOH]⁺, 576 (10) [M]⁺ **MS:** (ESI⁻) m/z (%): 547 (55) [Lig+OMe]⁻, 613 (100) [M+Cl]⁻ **HR-MS:** (ESI⁻) m/z berechnet für C₂₂H₂₄Al³⁵Cl₄N₂O₈: 611.01076, gefunden: 611.01027, berechnet für C₂₂H₂₄Al³⁵Cl₃³⁷ClN₂O₈: 611.00781, gefunden: 613.00735 **IR:** (KBr) $\tilde{\nu}$ /[cm⁻¹] = 420 (w), 523 (w), 622 (m), 792 (m), 860 (w), 944 (w), 1015 (m), 1093 (m), 1135 (m), 1160 (m), 1271 (s), 1350 (m), 1381 (m), 1436 (s), 1473 (m), 1522 (m), 1577 (s), 1606 (s), 1652 (s), 1684 (s), 2870 (w), 2929 (w), 2979 (w), 3444 (s), 3748 (w) **ICP:** gefunden: Al, 5.75. Berechnet für C₂₂H₂₄AlCl₃N₂O₈: Al, 4.67 **UV/VIS** (THF): λ_{max} (ε) = 248 (13730), 315 (28780), 380 (26330) nm (mol⁻¹ dm³ cm⁻¹)



5.5.2.10. Aluminiumkomplex 43b

Ansatz (Prozedur Al-a): Ligand **3b** (1.00 g, 1.93 mmol), THF (20 ml), Triethylaluminium (0.34 ml, 1.93 mmol) **Ausbeute:** 1.18 g (1.83 mmol), 95% der Theorie **Summenformel:** C₂₈H₃₇AlCl₂N₂O₉ (M = 643.49 g/mol) **Habitus:** tiefbrauner Feststoff ¹H-NMR (400 MHz, dmsd-d₆): δ = -0.68 (q, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 2 H, H-12), 0.58 (t, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 3 H, H-13), 1.26 (t, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 6 H, H-1/H-7), 1.34 (t, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 6 H, H-1/H-7), 4.15 (m, 4 H, H-2/H-6), 4.37 (m, 4 H, H-2/H-6), 7.82 (s, 2 H, H-10), 8.82 (s, 2 H, H-8) ¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, dmsd-d₆): δ = 11.20 (C-13), 14.59, 14.77 (C-1 & C-7), 18.97 (C-12), 59.76, 62.98



(C-2 & C-6), 89.88 (C-4), 116.89 (C-10), 127.59 (C-11), 138.28 (C-9), 159.11 (C-8), 165.39, 171.48 (C-3 & C-5) $^{27}\text{Al-NMR}$ (100 MHz, CH_2Cl_2): $\delta = 69.1$ und 1.3 **MS**: (ESI⁺) m/z (%): 572 (100) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 575 (13) $[\text{M-Et}+\text{MeOH}]^+$, 1112 (16) $[\text{M}+\text{M-Et}]^+$ **MS**: (ESI⁻) m/z (%): 345 (18) $[\text{N}_2\text{O-Lig-H}]^-$, 373 (100) $[\text{N}_2\text{O-Lig}+\text{Al}]^-$, 375 (61) $[\text{N}_2\text{O-Lig}+\text{Et}]^-$, 515 (71) $[\text{Lig-H}]^-$, 541 (84) $[\text{M-Et}]^-$, 601 (39) $[\text{M}+\text{OMe}]^-$, 615 (13) $[\text{M}+\text{HCOO}]^-$, 626 (47) $[\text{M}+\text{CH}_3\text{COO}]^-$, 659 (13) $[\text{M}+\text{COOCOO}]^-$ **HR-MS**: (ESI⁻) m/z berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{Al}^{35}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_8$: 541.07251, gefunden: 541.07359, berechnet für $\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{Al}^{35}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_9$: 601.13057, gefunden: 601.13198, berechnet für $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{Al}^{35}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_{10}$: 615.10984, gefunden: 615.11166 **IR**: (KBr) $\tilde{\nu}/[\text{cm}^{-1}] = 325$ (w), 419 (w), 510 (w), 611 (m), 684 (w), 792 (m), 865 (w), 945 (w), 1019 (m), 1084 (s), 1133 (m), 1162 (m), 1265 (s), 1349 (m), 1378 (m), 1435 (s), 1475 (s), 1518 (m), 1604 (s), 1686 (m), 1718 (m), 2867 (w), 2903 (w), 2935 (w), 2980 (w), 3444 (w) **UV/VIS** (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 251 (14400), 312 (20030), 378 (17810) nm ($\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{cm}^{-1}$)

5.5.2.11. Aluminiumkomplex 42c

Ansatz (Prozedur Al-a): Ligand **3c** (0.70 g, 1.49 mmol), THF

(20 ml), Diethylaluminiumchlorid (0.19 ml, 1.49 mmol)

Ausbeute: 0.89 g (1.48 mmol), 99% der Theorie **Sum-**

menformel: $\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{AlCl}_3\text{N}_3\text{O}_7$ ($M = 602.83$ g/mol) **Ha-**

bitus: ockerfarbener Feststoff $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, dmsO-

d_6): $\delta = 1.28$ (m, 3 H, H-1/H-17/H-20), 1.37 (m,

6 H, H-1/H-17/H-20), 4.17 (m, 2 H, H-2/H-16/H-19),

4.46 (m, 4 H, H-2/H-16/H-19), 7.93 (s, 1 H, H-11), 8.20 (s,

1 H, H-8), 8.84 (s, 1 H, H-6), 8.93 (s, 1 H, H-13) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -**NMR** (100 MHz, dmsO-

d_6): $\delta = 14.08$, 14.12, 14.27 (C-1, C-17, C-20), 59.68, 63.36, 64.13 (C-2, C-16, C-19),

70.72 (C-4), 89.85 (C-14), 116.64 (C-11), 117.53 (C-8), 117.70 (C-5), 127.50, 128.01 (C-9,

C-10), 135.73 (C-7), 136.37 (C-12), 158.13 (C-6), 158.47 (C-13), 164.83, 171.36 (C-15,

C-18), 172.05 (C-3) $^{27}\text{Al-NMR}$ (100 MHz, dmsO-d_6): $\delta = 66.4$ und 12.5 **MS**: (ESI⁺)

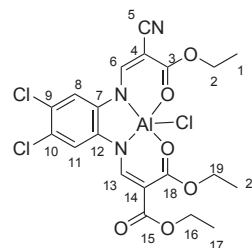
m/z (%): 512 (11) $[\text{M-Et}+\text{H}_2\text{O}]^+$, 526 (100) $[\text{M-Et}+\text{MeOH}]^+$ **HR-MS**: (ESI⁺) m/z berech-

net für $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{AlCl}_2\text{N}_3\text{O}_7$: 526.07284, gefunden: 526.07313 **IR**: (KBr) $\tilde{\nu}/[\text{cm}^{-1}] = 351$ (w),

364 (w), 388 (w), 431 (m), 475 (w), 497 (w), 507 (w), 534 (w), 627 (m), 768 (m), 795 (m),

868 (m), 949 (w), 1018 (m), 1087 (s), 1138 (m), 1154 (m), 1238 (m), 1277 (s), 1343 (s), 1380

(s), 1435 (s), 1473 (s), 1532 (s), 1607 (s), 1625 (s), 1699 (s), 2216 (w), 2246 (s), 2868 (w), 2938



(w), 2983 (m), 3402 (w) **ICP**: gefunden: Al, 4.97. Berechnet für $C_{20}H_{19}AlCl_3N_3O_6$: Al, 5.08 **UV/VIS** (MeCN): λ_{max} (ϵ) = 199 (25780), 245 (13930), 310 (30360), 369 (21860) nm ($mol^{-1} dm^3 cm^{-1}$)

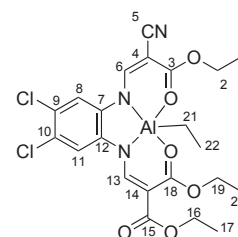
5.5.2.12. Aluminiumkomplex 43c

Ansatz (Prozedur Al-a): Ligand **3c** (0.47 g, 1.00 mmol), THF (10 ml), Triethylaluminium (0.18 ml, 1.00 mmol) **Ausbeute**: 0.61 g (1.03 mmol), >99% der Theorie **Summenformel**: $C_{26}H_{32}AlCl_2N_3O_7$ (M = 596.44 g/mol) **Habitus**:

dunkelbrauner Feststoff 1H -NMR (400 MHz, $dmsO-d_6$): δ = -0.74 (m, 2 H, H-21), 0.56 (m, 3 H, H-22), 1.29 (m, 9 H, H-1&H-17&H-20), 4.24 (m, 6 H, H-2&H-16&H-19),

7.75 (s, 1 H, H-11), 8.06 (s, 1 H, H-8), 8.59 (s, 1 H, H-6), 8.76 (s, 1 H, H-13) $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100 MHz, $dmsO-d_6$): δ = 6.35 (C-21), 11.58 (C-22), 14.158, 14.19, 14.32 (C-1&C-17&C-20), 59.19, 62.11, 62.80 (C-2&C-16 &C-19), 69.60 (C-4), 89.01 (C-14), 116.24 (C-8), 117.27 (C-11), 118.79 (C-5), 126.88 (C-9), 127.41 (C-10) 137.22 (C-7) 137.95 (C-12) 156.75 (C-6), 157.53 (C-13), 165.28, 170.91 (C-18&C-15), 171.41 (C-3) ^{27}Al -NMR (100 MHz, $dmsO-d_6$): δ = 60.4 und 7.5 **MS**: (ESI⁺) m/z (%): 512 (23) [M-Et+H₂O]⁺, 526 (100) [M-Et+MeOH]⁺, 1007 (11) [2M-Et+H₂O]⁺, 1021 (10) [2M-Et+MeOH]⁺ **HR-MS**: (ESI⁺) m/z berechnet für $C_{21}H_{23}AlCl_2N_3O_7$: 526.07284, gefunden: 526.07353 **IR**:

(KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 327 (m), 419 (w), 613 (w), 668 (w), 769 (w), 792 (w), 864 (w), 1018 (m), 1093 (m), 1274 (s), 1340 (s), 1377 (s), 1436 (s), 1456 (s), 1521 (m), 1539 (m), 1559 (m), 1576 (m), 1608 (s), 1616 (s), 1635 (s), 1652 (s), 2215 (m), 2854 (m), 2924 (m), 2955 (m), 3446 (m), 3648 (w), 3744 (w), 3853 (w) **UV/VIS** (CH₂Cl₂): λ_{max} (ϵ) = 242 (9271), 314 (14680), 379 (13130) nm ($mol^{-1} dm^3 cm^{-1}$)



5.5.2.13. Aluminiumkomplex 44a

Ansatz (Prozedur Al-a): Ligand **5a** (1.00 g, 2.61 mmol), THF (20 ml), Diethylaluminiumchlorid (0.34 ml, 2.61 mmol) **Ausbeute**: 1.25 g (2.43 mmol), 93% der Theorie

Summenformel: $C_{24}H_{28}AlClN_4O_5$ (M = 514.94 g/mol)

Habitus: gelber Feststoff 1H -NMR (400 MHz, $dmsO-d_6$): δ = 1.37 (t, $^3J_{HH}$ = 7.0 Hz, 6 H, H-1), 2.22 (s, 6 H, H-10), 4.45 (q, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, 4 H, H-2), 7.70 (s, 2 H, H-8),

8.73 (s, 2 H, H-6) $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100 MHz, $dmsO-d_6$): δ = 14.17 (C-1), 19.25 (C-10),

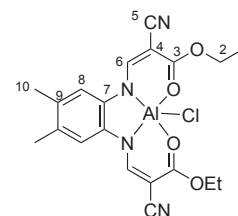
63.76 (C-2), 69.27 (C-4), 116.11 (C-8), 118.12 (C-5), 133.24 (C-7), 135.03 (C-9), 155.86 (C-6), 172.01 (C-3) ^{27}Al -NMR (100 MHz, $dmsO-d_6$): δ = 58.0 und 11.2 **MS**: (ESI⁺)

m/z (%): 407 (34) [M-Cl]⁺, 425 (100) [M-Cl+H₂O]⁺, 439 (58) [M-Cl+MeOH]⁺, 834

(16) [2(M-Cl)+H₂O]⁺ **HR-MS**: (ESI⁺) m/z berechnet für $C_{20}H_{22}AlN_4O_5$: 425.14056, gefunden: 425.14084, berechnet für $C_{21}H_{24}AlN_4O_5$: 439.15566, gefunden: 439.15626 **IR**:

(KBr) $\tilde{\nu}/[cm^{-1}]$ = 382 (m), 429 (m), 496 (w), 538 (m), 624 (m), 766 (m), 862 (w), 941 (m), 1006 (m), 1092 (w), 1194 (m), 1215 (w), 1256 (m), 1304 (m), 1342 (s), 1382 (s), 1435 (s), 1469 (s), 1479 (s), 1549 (s), 1622 (s), 2207 (s), 2241 (s), 2865 (w), 2937 (w), 2976 (m), 3421

(m) **ICP**: gefunden: Al, 5.70. Berechnet für $C_{20}H_{20}AlClN_4O_4$: Al, 6.09 **UV/VIS** (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 238 (9563), 316 (13430), 376 (12790) nm ($mol^{-1} dm^3 cm^{-1}$)



5.5.2.14. Aluminiumkomplex 45a

Ansatz (Prozedur Al-a): Ligand **5a** (1.00 g, 2.62 mmol),

THF (20 ml), Triethylaluminium (0.46 ml, 2.62 mmol) **Aus-**

beute: 1.26 g (2.47 mmol), 95% der Theorie **Summenfor-**

mel: $C_{26}H_{33}AlN_4O_5$ (M = 508.55 g/mol) **Habitus**: orange-

ner Feststoff 1H -NMR (400 MHz, $dmsO-d_6$): δ = -0.78 (d,

$^3J_{HH}$ = 7.3 Hz, 2 H, H-11), 0.54 (t, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz, 3 H, H-12),

1.32 (s, 6 H, H-1), 2.19 (s, 6 H, H-10), 4.32 (d, $^3J_{HH}$ = 3.8 Hz,

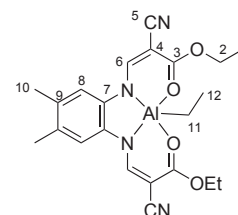
4 H, H-2), 7.55 (s, 2 H, H-8), 8.43 (s, 2 H, H-6) $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100 MHz, $dmsO-d_6$):

δ = 2.33 (C-11), 11.51 (C-12), 14.08 (C-1), 18.98 (C-10), 62.09 (C-2), 67.57 (C-4),

115.77 (C-8), 119.31 (C-5), 134.05, 134.32 (C-7 & C-9), 153.71 (C-6), 171.16 (C-3) ^{27}Al -

NMR (100 MHz, $dmsO-d_6$): δ = 60.6 und 9.7 **MS**: (ESI⁺) m/z (%): 439 (100) [M-

Et+MeOH]⁺, 468 (38) [M+MeOH]⁺, 843 (39) [M+M-Et]⁺ **MS**: (ESI⁻) m/z (%): 381 (100)

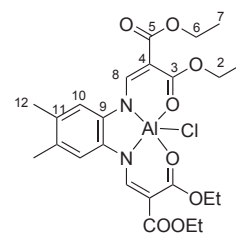


[Lig-H]⁻, 467 (21) [M+OMe]⁻, 481 (14) [M+HCOO]⁻, 495 (7) [M+CH₃COO]⁻ **HR-MS**: (ESI⁻) *m/z* berechnet für C₂₃H₂₈AlN₄O₅: 467.18806, gefunden: 467.18782 **IR**: (KBr) $\tilde{\nu}/[cm^{-1}] = 420$ (w), 512 (w), 533 (w), 615 (m), 695 (w), 768 (w), 872 (w), 946 (w), 1017 (m), 1093 (w), 1190 (m), 1217 (m), 1261 (m), 1304 (s), 1347 (s), 1379 (s), 1437 (s), 1478 (s), 1529 (m), 1616 (s), 2212 (s), 2858 (w), 2897 (w), 2936 (m), 2981 (w), 3444 (m) **UV/VIS** (CH₂Cl₂): λ_{max} (ϵ) = 240 (11610), 315 (14830), 375 (14060) nm (mol⁻¹ dm³ cm⁻¹)

5.5.2.15. Aluminiumkomplex 44b

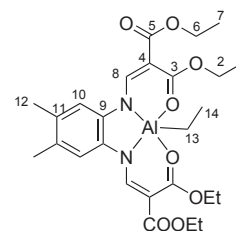
Ansatz (Prozedur Al-a): Ligand **5b** (0.75 g, 1.57 mmol), THF (25 ml), Diethylaluminiumchlorid (0.20 ml, 1.57 mmol) **Ausbeute**: 0.98 g (1.60 mmol), >99% der Theorie **Summenformel**: C₂₈H₃₈AlClN₂O₉ (M = 609.05 g/mol)

Habitus: gelber Feststoff **¹H-NMR** (400 MHz, dmsd₆): $\delta = 1.28$ (t, ³*J*_{HH} = 7.1 Hz, 6 H, H-1/H-7), 1.37 (t, ³*J*_{HH} = 7.1 Hz, 6 H, H-1/H-7), 2.26 (s, 6 H, H-12), 4.17 (q, ³*J*_{HH} = 7.1 Hz, 4 H, H-2/H-6), 4.42 (q, ³*J*_{HH} = 7.0 Hz, 4 H, H-2/H-6), 7.42 (s, 2 H, H-10), 8.94 (s, 2 H, H-8) **¹³C{¹H}-NMR** (100 MHz, dmsd₆): $\delta = 14.16, 14.30$ (C-1 & C-7), 19.29 (C-12), 59.39, 62.75 (C-2 & C-6), 88.09 (C-4), 115.13 (C-10), 134.05 (C-9), 134.56 (C-11), 156.30 (C-8), 165.26, 171.10 (C-3 & C-5) **²⁷Al-NMR** (100 MHz, DMSO): $\delta = 61.5$ und 3.0 **MS**: (ESI⁺) *m/z* (%): 533 (100) [M-Cl+OMe]⁺ **HR-MS**: (ESI⁺) *m/z* berechnet für C₂₄H₃₀AlCl₂N₂O₈: 571.12001, gefunden: 571.11966 **IR**: (KBr) $\tilde{\nu}/[cm^{-1}] = 328$ (w), 421 (w), 542 (m), 627 (m), 791 (w), 878 (w), 1017 (m), 1073 (w), 1102 (m), 1187 (w), 1279 (s), 1347 (m), 1381 (m), 1439 (s), 1474 (s), 1523 (m), 1593 (s), 1617 (s), 1652 (s), 2869 (w), 2939 (m), 2981 (m), 3410 (s) **UV/VIS** (THF): λ_{max} (ϵ) = 253 (14230), 308 (21230), 314 (21740), 372 (22340) nm (mol⁻¹ dm³ cm⁻¹)



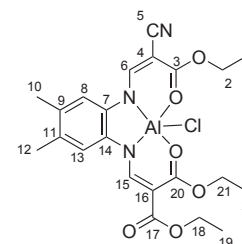
5.5.2.16. Aluminiumkomplex 45b

Ansatz (Prozedur Al-a): Ligand **5b** (1.00 g, 2.10 mmol), THF (20 ml), Triethylaluminium (0.37 ml, 2.10 mmol) **Ausbeute**: 1.24 g (2.06 mmol), 98% der Theorie **Summenformel**: $C_{30}H_{43}AlN_2O_9$ (M = 602.66 g/mol) **Habitus**: orangebrauner Feststoff 1H -NMR (400 MHz, $dms\text{-}d_6$): $\delta = -0.67$ (q, $^3J_{HH} = 8.3$ Hz, 2 H, H-13), 0.58 (t, $^3J_{HH} = 7.8$ Hz, 3 H, H-14), 1.26 (t, $^3J_{HH} = 7.3$ Hz, 6 H, H-1/H-7), 1.35 (t, $^3J_{HH} = 6.7$ Hz, 6 H, H-1/H-7), 2.24 (s, 6 H, H-12), 4.15 (m, 4 H, H-2/H-6), 4.38 (m, 4 H, H-2/H-6), 7.31 (s, 2 H, H-10), 8.88 (s, 2 H, H-8) $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100 MHz, $dms\text{-}d_6$): $\delta = 1.55$ (C-13), 10.11 (C-14), 14.15, 14.29 (C-1 & C-7), 19.27 (C-12), 59.15, 62.39 (C-2 & C-6), 87.95 (C-4), 115.13 (C-10), 134.25 (C-11), 134.96 (C-9), 157.61 (C-8), 165.00, 170.95 (C-3 & C-5) ^{27}Al -NMR (100 MHz, $dms\text{-}d_6$): $\delta = 61.4$ und 16.5 **MS**: (ESI⁺) m/z (%): 533 (100) [M-Et+MeOH]⁺, 977 (16) [M-Et+Lig]⁺ **HR-MS**: (ESI⁺) m/z berechnet für $C_{25}H_{34}AlN_2O_9$: 533.20797, gefunden: 533.20944, berechnet für $C_{50}H_{65}Al_2N_4O_{16}$: 1031.40209, gefunden: 1031.40508 **IR**: (KBr) $\tilde{\nu}/[cm^{-1}] = 528$ (w), 609 (m), 791 (w), 861 (w), 1020 (m), 1069 (m), 1095 (m), 1169 (w), 1188 (w), 1273 (s), 1345 (s), 1379 (m), 1438 (s), 1473 (s), 1507 (m), 1593 (s), 1616 (s), 1652 (m), 1684 (m), 1698 (m), 1716 (m), 2857 (w), 2897 (w), 2933 (w), 2979 (m), 3446 (m), 3748 (w) **UV/VIS** (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 254 (15740), 309 (18450), 367 (17410) nm ($mol^{-1} dm^3 cm^{-1}$)



5.5.2.17. Aluminiumkomplex 44c

Ansatz (Prozedur Al-a): Ligand **5c** (0.75 g, 1.75 mmol), THF (20 ml), Diethylaluminiumchlorid (0.23 ml, 1.75 mmol) **Ausbeute**: 1.01 g (1.79 mmol), >99% der Theorie **Summenformel**: $C_{26}H_{33}AlClN_3O_7$ (M = 562.00 g/mol) **Habitus**: orange-gelber Feststoff 1H -NMR (400 MHz, $dms\text{-}d_6$): $\delta = 1.27$ (m, 3 H, H-1/H-19/H-22), 1.37 (m, 6 H, H-1/H-19/H-22), 2.23 (s, 3 H, H-10/H-12), 2.26 (s, 3 H, H-10/H-12), 4.17 (m, 2 H, H-2/H-18/H-21), 4.42 (m, 4 H, H-2/H-18/H-21), 7.42 (s, 1 H, H-8), 7.70 (s, 1 H, H-13), 8.71 (s, 1 H, H-6), 8.95 (s, 1 H, H-15) $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100 MHz, $dms\text{-}d_6$): $\delta = 14.15$, 14.20, 14.30 (C-1 & C-19 & C-22), 19.27, 19.31 (C-10C & C-12), 59.47, 62.90, 63.63 (C-2 & C-18 & C-21), 69.12 (C-4), 88.20 (C-16), 115.02 (C-8), 116.27 (C-13), 118.28 (C-5), 133.42 (C-7), 133.90 (C-14), 134.50 (C-9), 135.14



(C-11), 155.61 (C-6), 156.54 (C-15), 165.21, 171.14 (C-17 & C-15), 171.97 (C-3) ^{27}Al -NMR (100 MHz, dms o -d $_6$): δ = 63.8 und 6.2 **MS**: (ESI $^+$) m/z (%): 454 (24) [M-Cl] $^+$, 468 (47) [Lig+K] $^+$, 472 (100) [M-Cl+H $_2$ O] $^+$, 486 (18) [M-Cl+MeOH] $^+$, 490 (7) [M+H] $^+$ **HR-MS**: (ESI $^+$) m/z berechnet für C $_{22}$ H $_{27}$ AlN $_3$ O $_7$: 472.16559, gefunden: 472.16671, berechnet für C $_{23}$ H $_{29}$ AlN $_3$ O $_7$: 486.18154, gefunden: 486.18244 **IR**: (KBr) $\tilde{\nu}/[cm^{-1}]$ = 302 (w), 420 (m), 537 (m), 623 (m), 668 (w), 766 (w), 792 (w), 867 (w), 945 (w), 1014 (m), 1099 (m), 1184 (m), 1215 (w), 1258 (m), 1300 (s), 1341 (s), 1379 (s), 1436 (s), 1456 (s), 1473 (s), 1539 (m), 1598 (s), 1616 (s), 2211 (m), 2876 (m), 2935 (m), 2979 (m), 3398 (s) **UV/VIS** (MeCN): λ_{max} (ϵ) = 199 (16410), 248 (10480), 310 (17210), 367 (15250) nm (mol $^{-1}$ dm 3 cm $^{-1}$)

5.5.2.18. Aluminiumkomplex 45c

Ansatz (Prozedur Al-a): Ligand **5c** (0.75 g, 1.75 mmol),

THF (20 ml), Triethylaluminium (3.31 ml, 1.75 mmol) **Aus-**

beute: 0.92 g (1.66 mmol), 95% der Theorie **Summen-**

formel: C $_{28}$ H $_{38}$ AlN $_3$ O $_7$ (M = 555.61 g/mol) **Habitus**:

orangener Feststoff ^1H -NMR (400 MHz, CH $_2$ Cl $_2$): δ = -

0.50 (q, $^3J_{HH}$ = 7.8 Hz, 2 H, H-23), 0.64 (t, $^3J_{HH}$ = 8.1 Hz,

3 H, H-24), 1.31 (t, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, 3 H, H-1 & H-19 &

H-22), 1.42 (sh, $^3J_{HH}$ = 6 Hz, H-1 & H-19 & H-22 H, ,) 2.27 (s, 3 H, H-10/H-12),

2.28 (s, 3 H, H-10/H-12), 4.21 (q, $^3J_{HH}$ = 6.9 Hz, 2 H, H-2/H-18/H-21), 4.43 (m, 4 H,

H-2/H-18/H-21), 5.30 (s, 1 H, H-8), 7.22 (s, 1 H, H-13), 8.31 (s, 1 H, H-6), 9.00 (s, 1 H,

H-15) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, CH $_2$ Cl $_2$): δ = 0.95 (C-23), 9.24 (C-24), 14.35, 14.48 (C-1

& C-19 & C-22), 19.85 (C-10 & C-12), 60.01, 63.28, 64.00 (C-2 & C-18 & C-21), 70.48

(C-4), 89.32 (C-16), 115.38 (C-8), 115.81 (C-13), 118.14 (C-5), 134.71 (C-7), 135.03, 135.76,

135.79 (C-9 & C-11 C-14), 157.26 (C-6), 159.75 (C-15), 165.67, 171.98 (C-17 & C-20),

172.83 (C-3) ^{27}Al -NMR (100 MHz, CH $_2$ Cl $_2$): δ = 68.9 und 1.1 **MS**: (ESI $^+$) m/z (%): 338

(15) [Lig-2 OEt] $^+$, 384 (86) [Lig-OEt] $^+$, 430 (26) [Lig+H] $^+$, 452 (100) [Lig+Na] $^+$,

454 (13) [M-Et] $^+$, 468 (10) [Lig+K] $^+$, 472 (34) [M-Et+H $_2$ O] $^+$, 486 (8) [M-Et+Cl] $^+$,

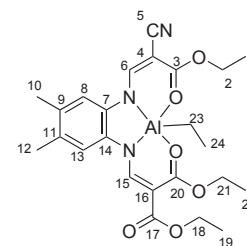
882 (20) [M-Et+Lig] $^+$ **HR-MS**: (ESI $^+$) m/z berechnet für C $_{23}$ H $_{29}$ AlN $_3$ O $_7$: 486.18154,

gefunden: 486.18333, berechnet für C $_{44}$ H $_{51}$ Al $_2$ N $_6$ O $_{12}$: 909.31793, gefunden: 909.31684,

berechnet für C $_{44}$ H $_{51}$ Al $_2$ N $_6$ O $_{13}$: 925.31394, gefunden: 925.31822, berech-

net für C $_{46}$ H $_{55}$ Al $_2$ N $_6$ O $_{12}$: 937.35032, gefunden: 937.35498, berechnet für

C $_{45}$ H $_{53}$ Al $_2$ N $_6$ O $_{13}$: 939.32904, gefunden: 939.32381 **IR**: (KBr) $\tilde{\nu}/[cm^{-1}]$ = 419 (w), 526



(w), 616 (m), 668 (w), 765 (w), 791 (w), 862 (w), 1019 (m), 1094 (m), 1183 (w), 1258 (s), 1273 (s), 1344 (s), 1378 (s), 1436 (s), 1473 (s), 1540 (m), 1600 (s), 1616 (s), 1684 (m), 2210 (m), 2862 (w), 2933 (w), 2978 (w), 3436 (m) **UV/VIS** (CH₂Cl₂): λ_{max} (ϵ) = 313 (11890), 352 (9562) nm (mol⁻¹ dm³ cm⁻¹)

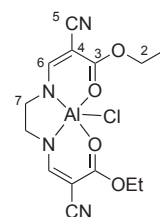
5.5.2.19. Aluminiumkomplex 46a

Ansatz (Prozedur Al-b): Ligand **7a** (1.00 g, 3.26 mmol), Chloroform (75 ml), Diethylaluminiumchlorid (0.42 ml, 3.26 mmol) **Ausbeute**: 0.82 g (2.23 mmol), 68% der Theorie **Summenformel**: C₁₄H₁₆AlClN₄O₄ (M = 366.74 g/mol)

Habitus: weißer Feststoff ¹H-NMR (400 MHz, dms_o-d₆): δ = 1.33 (t, ³J_{HH} = 6 Hz, 7.0 H, H-1), 3.56 (s, 4 H, H-7), 4.34 (q, ³J_{HH} = 4 Hz, 7.0 H, H-2), 8.02 (s, 2 H, H-6)

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, dms_o-d₆): δ = 14.26 (C-1), 51.46 (C-7), 62.88 (C-2), 66.10 (C-4), 118.71 (C-5), 163.27 (C-6), 172.49 (C-3) ²⁷Al-NMR (100 MHz, dms_o-d₆): δ = 58.8 und 4.7 **MS**: (ESI⁺) *m/z* (%): 331 (76) [M-Cl]⁺, 349 (100) [M-Cl+NH₄]⁺, 367 (11) [MH]⁺

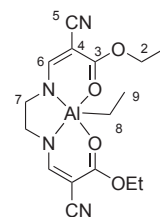
HR-MS: (ESI⁺) *m/z* berechnet für C₁₄H₁₆AlN₄O₄: 331.09869, gefunden: 331.09852, berechnet für C₁₅H₂₀AlN₄O₅: 363.12436, gefunden: 363.12477 **IR**: (KBr) $\tilde{\nu}$ /[cm⁻¹] = 294 (w), 341 (w), 376 (w), 402 (w), 489 (m), 541 (m), 627 (m), 687 (w), 765 (m), 830 (w), 851 (w), 893 (w), 959 (w), 1018 (s), 1056 (w), 1090 (m), 1169 (w), 1218 (s), 1272 (m), 1293 (m), 1325 (s), 1340 (s), 1386 (s), 1414 (s), 1441 (s), 1481 (s), 1508 (m), 1541 (m), 1635 (s), 2219 (s), 2349 (w), 3073 (m), 3329 (m) **ICP**: gefunden: Al, 8.22. Berechnet für C₁₄H₁₆AlClN₄O₄: Al, 7.36



5.5.2.20. Aluminiumkomplex 47a

Ansatz (Prozedur Al-c): Ligand **7a** (1.00 g, 3.26 mmol), Chloroform (20 ml), Triethylaluminium (0.57 ml, 3.26 mmol) **Ausbeute**: 1.16 g (3.22 mmol), 99% der Theorie **Summenformel**: C₁₆H₂₁AlN₄O₄ (M = 360.34 g/mol)

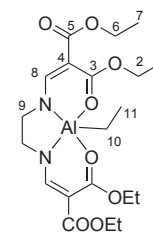
Habitus: weißer Feststoff ¹H-NMR (400 MHz, dms_o-d₆): δ = -0.64 (q, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 2 H, H-8), 0.69 (t, ³J_{HH} = 8.1 Hz, 3 H, H-9), 1.28 (t, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 6 H, H-1), 3.49 (sh, 8 H,



H-7), 4.26 (q, $^3J_{HH} = 6.9$ Hz, 4 H, H-2), 7.89 (s, 2 H, H-6) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, dms o -d $_6$): $\delta = 5.77$ (C-8), 11.30 (C-9), 14.75 (C-1), 52.41 (C-7), 62.43 (C-2), 65.67 (C-4), 119.94 (C-5), 162.89 (C-6), 172.60 (C-3) ^{27}Al -NMR (100 MHz, dms o -d $_6$): $\delta = 57.9$ und 9.4 **MS**: (ESI $^+$) m/z (%): 363 (100) [M-Et+MeOH] $^+$, 637 (60) [M-Et+Lig] $^+$, 691 (10) [M-Et+M] $^+$, 943 (46) [M-Et+2Lig] $^+$ **IR**: (KBr) $\tilde{\nu}/[\text{cm}^{-1}] = 403$ (w), 493 (w), 516 (w), 608 (w), 633 (w), 689 (w), 766 (w), 866 (w), 891 (w), 1019 (m), 1054 (w), 1096 (w), 1211 (m), 1242 (w), 1272 (m), 1304 (w), 1325 (m), 1350 (s), 1382 (s), 1411 (m), 1441 (s), 1473 (s), 1539 (m), 1629 (s), 1682 (m), 2207 (s), 2858 (w), 2935 (w), 2979 (w), 3449 (w) **ICP**: gefunden: Al, 7.99. Berechnet für C $_{16}$ H $_{21}$ AlN $_4$ O $_4$: Al, 7.49

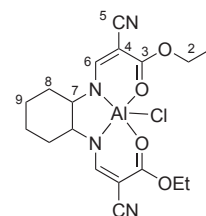
5.5.2.21. Aluminiumkomplex 47b

Ansatz (Prozedur Al-a): Ligand **7b** (1.00 g, 2,50 mmol), THF (30 ml), Triethylaluminium (0.34 ml, 2.50 mmol) **Ausbeute**: 1.25 g (2.38 mmol), 95% der Theorie **Summenformel**: C $_{24}$ H $_{39}$ AlN $_2$ O $_9$ (M = 526.56 g/mol) **Habitus**: weißer Feststoff ^1H -NMR (400 MHz, CH $_2$ Cl $_2$): $\delta = -0.39$ (q, $^3J_{HH} = 8.1$ Hz, 2 H, H-10), 0.81 (t, $^3J_{HH} = 8.1$ Hz, 3 H, H-11), 1.26 (t, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz, 6 H, H-1/H-7), 1.37 (t, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz, 6 H, H-1/H-7), 3.45 (dd, $^3J_{HH} = 6.6$ Hz, $^4J_{HH} = 12.4$ Hz, 2 H, H-9) 3.71 (dd, $^3J_{HH} = 6.3$ Hz, $^4J_{HH} = 12.2$ Hz, 2 H, H-9) 4.13 (q, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz, 4 H, H-2/H-6), 4.34 (m, 4 H, H-2/H-6), 8.51 (s, 2 H, H-8) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, CH $_2$ Cl $_2$): $\delta = 1.15$ (C-12), 9.71 (C-11), 14.62, 14.68 (C-1 & C-7), 53.34 (C-9), 59.65, 62.70 (C-2, C-6), 86.89 (C-4), 166.00, 172.44 (C-3 & C-5), 167.47 (C-8) ^{27}Al -NMR (100 MHz, dms o -d $_6$): $\delta = 60.0$ und 3.7 **MS**: (ESI $^+$) m/z (%): 401 (100) [Lig+H] $^+$, 423 (38) [Lig+Na] $^+$, 455 (24) [M+H] $^+$, 457 (12) [M-Et+MeOH] $^+$, 486 (6) [M+MeOH] $^+$, 825 (12) [M-Et+Lig] $^+$ **IR**: (KBr) $\tilde{\nu}/[\text{cm}^{-1}] = 361$ (w), 532 (w), 611 (w), 683 (w), 787 (w), 878 (w), 908 (w), 1026 (m), 1077 (m), 1093 (m), 1130 (s), 1232 (m), 1259 (s), 1283 (s), 1343 (s), 1383 (m), 1444 (s), 1458 (s), 1487 (s), 1611 (s), 1681 (s), 2857 (w), 2904 (w), 2934 (w), 2983 (w), 3446 (m)



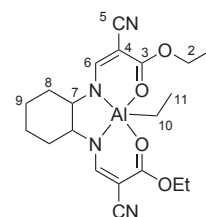
5.5.2.22. Aluminiumkomplex 48a

Ansatz (Prozedur Al-b): Ligand **12a** (1.00 g, 2,78 mmol), Chloroform (30 ml), Diethylaluminiumchlorid (0.35 ml, 2.78 mmol) **Ausbeute**: 0.70 g (1.41 mmol), 60% der Theorie **Summenformel**: $C_{18}H_{22}AlClN_4O_4$ ($M = 420.83$ g/mol) **Habitus**: gelblicher Feststoff **1H -NMR** (400 MHz, $dms\text{-}d_6$): $\delta = 1.15$ (m, 2 H, H-9), 1.31 (sh, 8 H, H-1 & H-9), 1.82 (d, $^3J_{HH} = 5.6$ Hz, 2 H, H-8), 2.40 (d, $^3J_{HH} = 10.9$ Hz, 2 H, H-8), 2.99 (d, $^3J_{HH} = 5.5$ Hz, 2 H, H-7), 4.36 (q, $^3J_{HH} = 6.7$ Hz, 4 H, H-2), 7.79 (s, 2 H, H-6) **$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** (100 MHz, $dms\text{-}d_6$): $\delta = 14.294$ (C-1), 23.386 (C-9), 26.413 (C-8), 62.747 (C-7), 62.874 (C-2), 66.282 (C-4), 118.968 (C-5), 159.071 (C-6), 172.433 (C-3) **^{27}Al -NMR** (100 MHz, $dms\text{-}d_6$): $\delta = 56.5$ und 4.8 **MS**: (ESI^-) m/z (%): 359 (50) [Lig-H] $^-$, 391 (61) [Lig+OMe] $^-$, 455 (100) [M+Cl] $^-$, 473 (23) [M+Cl+H $_2$ O] $^-$ **MS**: (ESI^+) m/z (%): 417 (100) [M-Cl+MeOH] $^+$, 745 (9) [M-Cl+Lig] $^+$ **HR-MS**: (ESI^+) m/z berechnet für $C_{18}H_{22}AlN_4O_4^{35}Cl_2$: 455.08390, gefunden: 455.08358 **IR**: (KBr) $\tilde{\nu}/[cm^{-1}] = 315$ (w), 398 (w), 419 (w), 450 (w), 498 (w), 602 (s), 726 (w), 766 (m), 836 (w), 862 (w), 921 (w), 1012 (s), 1040 (m), 1099 (w), 1134 (w), 1210 (m), 1229 (s), 1269 (m), 1291 (m), 1336 (s), 1379 (m), 1405 (m), 1441 (s), 1476 (s), 1507 (w), 1544 (m), 1631 (s), 2214 (s), 2450 (w), 3396 (m) **ICP**: gefunden: Al, 7.13. Berechnet für $C_{18}H_{22}AlClN_4O_4$: Al, 6.41



5.5.2.23. Aluminiumkomplex 49a

Ansatz (Prozedur Al-a): Ligand **12a** (1.00 g, 2.78 mmol), THF (20 ml), Triethylaluminium (0.49 ml, 2.78 mmol) **Ausbeute**: 1.32 g (2.71 mmol), 98% der Theorie **Summenformel**: $C_{24}H_{35}AlN_4O_5$ ($M = 486.55$ g/mol) **Habitus**: gelber Feststoff **1H -NMR** (400 MHz, $dms\text{-}d_6$): $\delta = -0.63$ (q, $^3J_{HH} = 8.0$ Hz, 2 H, H-10), 0.69 (t, $^3J_{HH} = 8.1$ Hz, 3 H, H-11), 1.24 (sh, 10 H, H-1 & H-9), 1.81 (m, 2 H, H-8), 2.27 (d, $^3J_{HH} = 9.8$ Hz, 1 H, H-8), 2.41 (d, $^3J_{HH} = 9.8$ Hz, 1 H, H-8), 2.85 (t, $^3J_{HH} = 9.3$ Hz, 1 H, H-7), 3.02 (t, $^3J_{HH} = 9.8$ Hz, 1 H, H-7), 4.28 (m, 4 H, H-2), 7.63 (s, 1 H, H-6), 7.78 (s, 1 H, H-6) **$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** (100 MHz, $dms\text{-}d_6$): $\delta = 5.70$ (C-10), 11.41 (C-11), 14.78 (C-1), 24.01, 24.15 (C-9), 26.69, 27.90 (C-8), 62.45, 62.50 (C-2), 62.73, 63.86 (C-7),



65.65, 66.33 (C-4), 120.04, 120.25 (C-5), 157.59, 160.22 (C-6), 172.50, 172.60 (C-3) ²⁷Al-NMR (100 MHz, dms_o-d₆): δ = 55.1 und 10.9 **MS**: (ESI⁻) *m/z* (%): 359 (93) [Lig-H]⁻, 415 (5) [M+H]⁻, 503 (100) [M+HCOOCOO]⁻ **IR**: (KBr) $\tilde{\nu}$ /[cm⁻¹] = 384 (w), 421 (w), 493 (w), 574 (m), 615 (m), 768 (m), 866 (w), 920 (w), 1017 (m), 1096 (w), 1133 (w), 1209 (m), 1224 (m), 1241 (m), 1281 (m), 1341 (s), 1382 (s), 1442 (s), 1482 (s), 1533 (m), 1624 (s), 1683 (m), 2210 (s), 2859 (w), 2936 (m), 2985 (w), 3460 (w) **ICP**: gefunden: Al, 7.63. Berechnet für C₂₀H₂₇AlN₄O: Al, 6.51

5.5.2.24. Aluminiumkomplex 48b

Ansatz (Prozedur Al-a): Ligand **12b** (0.50 g, 1.10 mmol), THF (10 ml), Diethylaluminiumchlorid (0.14 ml, 1.10 mmol) **Ausbeute**: 0.61 g (1.03 mmol), 94% der Theorie **Summenformel**: C₂₆H₄₀AlClN₂O₉ (M = 587.04 g/mol)

Habitus: gelber Feststoff ¹H-NMR (400 MHz, dms_o-d₆):

δ = 1.27 (sh, 16 H, H-1 & H-7 & H-11), 1.87 (s, 2 H, H-10), 2.33 (d, ³J_{HH} = 9.7 Hz, 2 H, H-10), 3.03 (s, 2 H,

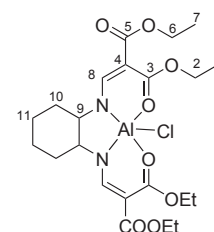
H-9), 4.19 (sh, 8 H, H-2 & H-6), 8.29 (s, 2 H, H-8) ¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, dms_o-

d₆): δ = 14.75, 14.78 (C-1 & C-7), 23.923 (C-11), 27.028 (C-10), 59.21, 62.31 (C-2 & C-6), 62.999 (C-9), 85.511 (C-4), 160.646 (C-8), 165.95, 171.65 (C-3 & C-5) ²⁷Al-

NMR (100 MHz, dms_o-d₆): δ = 58.2 und 0.8 **MS**: (ESI⁺) *m/z* (%): 511 (100) [M-Cl+MeOH]⁺, 933 (9) [M-Cl+Lig]⁺, 975 (4) [2(M-Cl)+H₂O]⁺ **IR**: (KBr) $\tilde{\nu}$ /[cm⁻¹] = 325

(w), 398 (w), 448 (w), 600 (m), 759 (w), 792 (w), 811 (w), 881 (w), 1022 (m), 1095 (s), 1128 (m), 1170 (m), 1279 (s), 1341 (s), 1382 (m), 1436 (s), 1578 (s), 1617 (s), 2862 (w), 2934 (w),

2980 (w), 3446 (m)

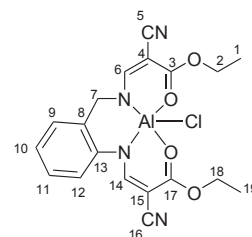


5.5.2.25. Aluminiumkomplex 50a

Ansatz (Prozedur Al-a): Ligand **14a** (1.00 g, 2.72 mmol), THF (30 ml), Diethylaluminiumchlorid (0.34 ml, 2.72 mmol) **Ausbeute**: 1.31 g (2.61 mmol), 96% der Theorie **Summenformel**: C₂₃H₂₆AlClN₄O₅ (M = 500.92 g/mol) **Ha-**

bitus: gelblicher Feststoff ¹H-NMR (400 MHz, dms_o-d₆):

δ = 1.33 (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 6 H, H-1), 1.38 (t, ³J_{HH} = 7.0 Hz,



6 H, H-19), 4.35 (q, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, 4 H, H-2), 4.44 (q, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, 4 H, H-18), 4.57 (s, 2 H, H-7), 7.18 (d, $^3J_{HH} = 7.7$ Hz, 1 H, H-12), 7.26 (t, $^3J_{HH} = 7.2$ Hz, 1 H, H-10), 7.31 (d, $^3J_{HH} = 6.4$ Hz, 1 H, H-9), 7.41 (t, $^3J_{HH} = 7.0$ Hz, 1 H, H-11), 8.13 (s, 1 H, H-6), 8.15 (s, 1 H, H-14) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, dms O-d_6): $\delta = 14.25$ (C-19), 14.32 (C-1), 59.04 (C-7), 63.15 (C-2), 63.94 (C-18), 65.83 (C-4), 71.72 (C-15), 117.90 (C-16), 118.50 (C-5), 1 (2)2.84C-12, 126.24 (C-10), 128.36 (C-9), 129.47 (C-11), 130.43 (C-8), 146.32 (C-13), 164.70 (C-14), 164.43 (C-6), 173.28 (C-3), 172.70 (C-17) ^{27}Al -NMR (100 MHz, dms O-d_6): $\delta = 64.9$ und 5.6 **MS:** (ESI $^+$) m/z (%): 425 (100) [M-Cl+MeOH] $^+$, 761 (10) [M-Cl+Lig] $^+$ **IR:** (KBr) $\tilde{\nu}/[\text{cm}^{-1}] = 326$ (w), 377 (w), 418 (w), 527 (m), 558 (w), 598 (w), 637 (w), 694 (w), 768 (m), 868 (w), 925 (w), 982 (w), 1013 (w), 1041 (w), 1063 (w), 1094 (w), 1183 (w), 1211 (m), 1283 (m), 1348 (s), 1383 (m), 1442 (s), 1478 (s), 1541 (m), 1617 (s), 2213 (s), 2489 (m), 2986 (m), 3400 (s) **ICP:** gefunden: Al, 7.46. Berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{AlClN}_4\text{O}_4$: Al, 6.29

5.6. Durchführung der Autoklavenversuche

Bei den Autoklavenversuchen wurden je nach eingesetztem Katalysator unterschiedliche Methodiken angewandt, die im Folgenden dargelegt werden.

Ausheizen Vor allen Versuchen werden die Autoklaven jeweils mit einer Teflonhülse zur Verkleinerung des Innenvolumens ausgestattet, um die einzusetzende Menge des wertvollen Katalysators zu reduzieren. Zusätzlich werden die nicht temperaturempfindlichen Substanzen (z.B. (Co-)Katalysator) bereits in den Autoklav eingefüllt und der Aufbau über einen Zeitraum von etwa einer Stunde unter Vakuum auf 100 °C erhitzt. Anschließend wird die Temperaturzufuhr gestoppt und Argon in die Autoklaven eingeleitet. Nach dem Abkühlen können weitere Substanzen zugegeben und die Reaktion gestartet werden.

Blindversuche Vor den jeweiligen Experimenten unter Einsatz von einer Katalysator/Cokatalysator-Kombination, wird jeweils geprüft, welche Produkte die Epoxide (Cyclohexenoxid oder Propylenoxid) allein und in Kombination mit dem Cokatalysatoren liefern (Tabelle 5.5). Dazu werden die Epoxide bzw. die Epoxid/Cokatalysator-Mischungen in einen ausgeheizten Autoklav eingefüllt und es wird unter Eiskühlung mit CO₂ beladen. Dann wird unter PC-gestützter Überwachung von Druck und Temperatur bis zur Zieltemperatur erhitzt. 20 h nach Erreichen dieser wird der Autoklav aus dem Heizring genommen und auf Raumtemperatur abgekühlt. Zur Entleerung wird zunächst der Druck abgelassen und anschließend der Autoklav geöffnet. Die Reaktionsmischung wird mit einer Pipette entnommen und Reste mittels DCM aufgenommen und ebenfalls gesammelt. Zur Entfernung von Eduktresten und Dichlormethan wird im Vakuum getrocknet ehe die Rohausbeute festgestellt wird.

Durchführung der Versuche mit Eisenkatalysatoren mit Stickstoff-Addukten Im Fall der Verbindungen mit Stickstoffaddukten werden die Autoklaven mit den Cokatalysatoren ausgeheizt (100 °C, 1h, Vakuum) und anschließend abgekühlt. Dann werden die Autoklaven wieder geöffnet, der Katalysator eingefüllt und eine weitere Stunde bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet. Dann wird das Epoxid eingefüllt, mit CO₂ beladen und auf die Zieltemperatur erhitzt. 20 h nachdem die Zieltemperatur im Innern des Autoklaven erreicht wurde, wird der Autoklav durch Entnehmen aus dem

Tabelle 5.5.: Ergebnisse der Blindversuche mit den wichtigsten Cokatalysatoren

Cokat	% Ausbeute	
	Propylenoxid	Cyclohexenoxid
-	-	-
Bu ₄ NI	11	-
Bu ₄ NBr	5	-
Bu ₄ NCl	6	-

Reaktionsbed: 80 °C, 50 bar, 0.2 mol%, 20 h; Rohausbeute gemäß Kapitel 3.7.2.1

Heizring auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach Ablassen des Überdrucks und Öffnen werden die Produkte eingesammelt (falls nötig mit DCM) und getrocknet, damit das ausgewogene Rohprodukt keine Epoxid- oder Dichlormethan-Reste mehr enthält.

Durchführung der Versuche mit μ -oxo-verbrückten Eisen- und Zinkkatalysatoren

Bei den Eisenkatalysatoren mit μ -Oxo-Brücke und den Zinkverbindungen wird der Cokatalysator und der Katalysator eingewogen und in einen Autoklav mit Teflonhülse eingefüllt. Dann wird der Autoklav bei 100 °C für 1 h ausgeheizt. Nach dem Abkühlen werden Epoxid und CO₂ eingefüllt und die Reaktion durch Erhitzen auf die Zieltemperatur in Gang gebracht. Nach Ablauf der Reaktionszeit wird die Reaktion durch Abkühlen des Autoklav auf Raumtemperatur beendet. Der Überdruck wird abgelassen und die Produkte aus dem Autoklave entnommen, falls nötig unter Zuhilfenahme des Lösungsmittels Dichlormethan.

Durchführung der Versuche mit Aluminiumkatalysatoren

Zunächst wird der Cokatalysator in den Autoklav eingefüllt und dieser gemäß Vorschrift ausgeheizt. Dann wird eine Lösung beziehungsweise Suspension der Aluminiumverbindung, die unter Argon-Atmosphäre in 2 ml Dichlormethan hergestellt wurde, und das Epoxid in den Autoklav injiziert. Nach der Beladung des Autoklaven mit CO₂ wird die Reaktion durch Erhitzen auf die Zieltemperatur gestartet. Nach Ablauf der Reaktionszeit wird der Überdruck abgelassen und nach Öffnen des Autoklavs das Produktgemisch in Dichlormethan gelöst und sorgfältig in einen Kolben überführt.

Durchführung der Versuche bei niedrigem CO₂-Druck Das Ausheizen und Befüllen des Autoklaven läuft wie für die einzelnen Katalysatoren bereits beschrieben ab. Lediglich das Vorgehen beim Beladen mit CO₂ wird abgeändert. So wird nach Einfüllen aller Edukte und Katalysatorkomponenten eine Rohrleitung an den Autoklav angeschlossen, die über ein Rückschlagventil mit einem CO₂-Vorratsgefäß verbunden ist. Es wird CO₂ des passenden Drucks eingeleitet und durch Erhitzen die Reaktion gestartet.

Aufarbeitung der Reaktionsgemische Die aus den Autoklaven gesammelten Produktgemische in Dichlormethanlösung werden zunächst im Vakuum vom Lösungsmittel und eventuellen Epoxid-Rückständen befreit. Es ergibt sich das Rohprodukt. Falls bei der IR- und NMR-Untersuchung darin Polymere festgestellt werden, wird nach sorgfältiger Analyse das Gemisch in Dichlormethan gelöst und 130 ml Methanol zur Fällung der langkettigen Polymerketten unter heftigem Rühren zugegeben. Dabei ist meist eine Trübung zu beobachten. Nach Absetzen des Niederschlags wird die überstehende Lösung abgenommen und vom Lösungsmittel befreit. Es ergibt sich die sogenannte „kurzkettige“ Fraktion. Der Rückstand wird ebenfalls getrocknet und repräsentiert das isolierte Polymer.

Durchführung der *in situ* FT-IR-Experimente Bei den Experimenten im speziell für die *in situ* Untersuchungen konzipierten Autoklav mittels ATR-Technik, wird bei den Eisenkatalysatoren so vorgegangen, dass der Autoklav verschlossen und der ganze Aufbau inklusive der Zuleitungen mit Argon für einige Minuten gespült wird. Anschließend wird das Lösungsmittel Dichlormethan (10 ml) und das Propylenoxid (40 ml) im Argon-Gegenstrom eingefüllt. Der verschlossene Autoklav wird auf die Zieltemperatur erhitzt und eine verschließbare Metallkartusche angebracht, die ebenfalls mit Argon gespült wird. Eine Lösung des Eisenkatalysators in 10 ml Dichlormethan wird in die Kartusche eingefüllt. Durch anbringen einer CO₂-Zuleitung ist es möglich den Inhalt der Kartusche mit den gewünschten CO₂-Druck direkt in die Reaktionslösung zu pressen. Ehe dies geschieht wird der Background der FT-IR-Messung für die erhitzte Mischung von Epoxid und Lösungsmittel detektiert. Die zeitaufgelösten Messungen werden gestartet sobald die Katalysatorlösung in die Reaktionsmischung gelangt. Dabei wird die ersten zwei Stunden alle 30 Sekunden ein Spektrum aufgenommen. Später wird im Minutentakt gemessen. Sobald keine Veränderung der Spektren mehr im zeitlichen Verlauf zu erkennen ist, wird die Messung abgebrochen und der

Autoklav nach dem Abkühlen entleert und gereinigt.

Bei den Zinkverbindungen wird ähnlich vorgegangen. Allerdings werden der Cokatalysator Bu_4NI und der Katalysator bereits vor dem Verschließen des Autoklaven eingefüllt, da in ihrem Fall die Reaktion erst mit der Zugabe von CO_2 anläuft und deshalb keine Nachteile durch das frühe Einfüllen entstehen. Nach Spülen des Versuchsaufbaus mit Argon und dem Einfüllen von Dichlormethan (40 ml) und Epoxid (20 ml), wird der Autoklav auf die Zieltemperatur erhitzt. Sobald diese erreicht ist, wird der Background für die FT-IR-Messungen aufgenommen. Dann erfolgt der Start der *in situ* Messungen. Die ersten zwei Stunden wird alle 15 Sekunden ein Spektrum aufgenommen. Dann wird das Messintervall auf 30 Sekunden verlängert. Da die Reaktion sehr schnell abläuft und sofort bei Zugabe von CO_2 beginnt, muss bereits vor dessen Aufpressen mit den Messungen begonnen werden. Sobald sich die detektierten Spektren im zeitlichen Verlauf nicht mehr verändern wird das Experiment abgebrochen, der Autoklav abgekühlt und entleert.

Literaturverzeichnis

- [1] Topham, S. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000.
- [2] Atkins, P. W. *Physikalische Chemie*, 3rd ed.; VCH: Weinheim, 2001.
- [3] Atkins, P. W.; De Paula, J. *Kurzlehrbuch physikalische Chemie*, 4th ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2008.
- [4] Mikkelsen, M.; Jorgensen, M.; Krebs, F. C. *Energy and Environmental Science* **2010**, *3*, 43–81.
- [5] Pachauri, R., Reisinger, A., Eds. *IPCC 2007: Climate Change 2007: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*; IPCC, 2007.
- [6] Boden, T.; Marland, G.; Andres, R. *Global, Regional, and National Fossil-Fuel CO₂ Emissions*; Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy, Oak Ridge, Tenn., U.S.A.
- [7] Tans, P.; Keeling, R. Trends in Atmospheric Carbon Dioxide. www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/; scrippsco2.ucsd.edu/.
- [8] Sumida, K.; Rogow, D. L.; Mason, J. A.; McDonald, T. M.; Bloch, E. D.; Herm, Z. R.; Bae, T.-H.; Long, J. R. *Chemical Reviews* **2012**, *112*, 724–781.
- [9] Sakakura, T.; Choi, J.-C.; Yasuda, H. *Chemical Reviews* **2007**, *107*, 2365–2387.
- [10] Kai Man Kerry Yu, J. G., Igor Curcic; Tsang, S. C. E. *ChemSusChem* **2008**, *1*, 893–899.
- [11] Peters, M.; Köhler, B.; Kuckshinrichs, W.; Leitner, W.; Markewitz, P.; Müller, T. E. *ChemSusChem* **2011**, *4*, 1216–1240.
- [12] Bert Metz, H. d. C. M. L., Ogunlade Davidson; (Eds.), L. M. *Carbon Dioxide Capture and Storage*; 2005.

- [13] Hölscher, M.; Gürtler, C.; Keim, W.; Müller, T. E.; Peters, M.; Leitner, W. *Zeitschrift für Naturforschung, B: A Journal of Chemical Sciences* **2012**, *67*, 961–975.
- [14] Clements, J. H. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **2003**, *42*, 663–674.
- [15] Bär, H.; Bergamo, M.; Forlin, A.; Pottenger, L. H.; Lindner, J. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000.
- [16] *Organische Chemie*, 4th ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2005.
- [17] Sienel, G.; Rieth, R.; Rowbottom, K. T. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000.
- [18] Park, S.-J.; Jin, F.-L.; Lee, J.-R. *Materials Science and Engineering: A* **2004**, *374*, 109–114.
- [19] John, K. *US3351635A*; 1967.
- [20] Katsuki, T.; Sharpless, K. B. *Journal of the American Chemical Society* **1980**, *102*, 5974–5976.
- [21] Hill, J. G.; Sharpless, K. B.; Exon, C. M.; Regenye, R. *Organic Syntheses* **1985**, *63*, 66–78.
- [22] Propylen oxide –The Evonik-Uhde HPPO-Technology. 2011; <http://www.thyssenkrupp-industrial-solutions.com>.
- [23] Coates, G. W.; Moore, D. R. *Angewandte Chemie* **2004**, *43*, 6618–6639.
- [24] Steimmig, G.; Wittwer, M. *US1907891*; I. G. Farbenindustrie AG., 1933.
- [25] Morgan, M.; Cretcher, L. *Journal of the American Chemical Society* **1946**, *68*, 781–784.
- [26] Nemirowsky, J. *Journal für Praktische Chemie* **1883**, *28*, 439–340.
- [27] Vierling, K. *DE740366*; I. G. Farbenindustrie AG., 1943.
- [28] Peppel, W. J. *Industrial and Engineering Chemistry* **1958**, *50*, 767–770.
- [29] Lichtenwalter, M.; Cooper, J. F. *US2773070*; Jefferson Chemical Co., Inc., 1956.
- [30] Beyer, J., Karl H.; Bergfeld, W. F.; Berndt, W. O.; Carlton, W. W.; Hoffmann, D. K.; Schroeter, A. L.; Shank, R. C. *Journal of the American College of Toxicology* **1987**, *6*, 23–51.
- [31] Stone, K. R. *Environmental profile for propylene carbonate*; U.S. Environmental Protection Agency, 1998.

- [32] Schäffner, B.; Verevkin, S. P.; Börner, A. *Chemie in unserer Zeit* **2009**, *43*, 12–21.
- [33] Lucas, J. A.; Halar, Z. E. *US5449474*; Inland Technology, Inc., USA, 1995.
- [34] Machac, J., James R.; Marquis, E. T. *WO2000050524A1*; Huntsman Petrochemical Corporation, USA, 2000.
- [35] Machac, J. R.; Marquis, E. T.; Woodrum, S. A. *WO2000063304A1*; Huntsman Petrochemical Corporation, USA, 2000.
- [36] Hill, R.; George, R.; New, A.; Todd, S. M. *GB638331*; 1948.
- [37] Aurbach, D.; Markovsky, B.; Salitra, G.; Markevich, E.; Talyossef, Y.; Koltypin, M.; Nazar, L.; Ellis, B.; Kovacheva, D. *Journal of Power Sources* **2007**, *165*, 491–499.
- [38] Goodenough, J. B.; Park, K.-S. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 1167–1176.
- [39] Serini, V. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000.
- [40] Coates, G. W.; Jeske, R. C. *Handbook of Green Chemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010.
- [41] Zevenhoven, R.; Eloneva, S.; Teir, S. *Catalysis Today* **2006**, *115*, 73–79.
- [42] H. Schnell, G. F., L. Bottenbruch *CA576639*; 1959.
- [43] Vandenberg, L. N.; Hauser, R.; Marcus, M.; Olea, N.; Welshons, W. V. *Reproductive Toxicology* **2007**, *24*, 139–177.
- [44] Luinstra, G.; Borchardt, E. In *Advances in Polymer Science*; Rieger, B., Känkel, A., Coates, G. W., Reichardt, R., Dinjus, E., Zevaco, T. A., Eds.; Springer Berlin Heidelberg, 2012; Vol. 245; pp 29–48.
- [45] Artham, T.; Doble, M. *Macromolecular Bioscience* **2008**, *8*, 14–24.
- [46] Thorat, S. D.; Phillips, P. J.; Semenov, V.; Gakh, A. *Journal of Applied Polymer Science* **2003**, *89*, 1163–1176.
- [47] Wu, G.-P.; Ren, W.-M.; Luo, Y.; Li, B.; Zhang, W.-Z.; Lu, X.-B. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 5682–5688.
- [48] Koning, C.; Wildeson, J.; Parton, R.; Plum, B.; Steeman, P.; Darensbourg, D. *Polymer* **2001**, *42*, 3995–4004.

- [49] Wu, G.-P.; Wei, S.-H.; Lu, X.-B.; Ren, W.-M.; Darensbourg, D. J. *Macromolecules* **2010**, *43*, 9202–9204.
- [50] Koning, C.; Sablong, R.; Nejad, E. H.; Duchateau, R.; Buijssen, P. *Progress in Organic Coatings* **2013**, *76*, 1704–1711.
- [51] Langanke, J.; Wolf, A.; Hofmann, J.; Bohm, K.; Subhani, M. A.; Müller, T. E.; Leitner, W.; Gürtler, C. *Green Chemistry* **2014**, Advance Article.
- [52] Gürtler, C.; Müller, T. E.; Kermagoret, A.; Dienes, Y.; Barruet, J.; Wolf, A.; Grasser, S. WO2013087582A2; Bayer Intellectual Property GmbH, Germany ., 2013.
- [53] Allen, S. D.; Willkomm, W. R. WO2013016331; Novomer, Inc., USA ., 2013.
- [54] Coates, G. W.; Qin, Z.; Cohen, C. T. US200600892521; Cornell Research Foundation, Inc., USA ., 2006.
- [55] Bennett, C. K. G. E. J. Y., Steven L. EP0837084; 1998.
- [56] Darensbourg, D. J.; Yarbrough, J. C.; Ortiz, C.; Fang, C. C. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 7586–7591.
- [57] Pescarmona, P. P.; Taherimehr, M. *Catalysis Science and Technology* **2012**, *2*, 2169–2187.
- [58] Lu, X.-B.; Darensbourg, D. J. *Chemical Society Reviews* **2012**, *41*, 1462–1484.
- [59] Darensbourg, D. J. *Chemical Reviews* **2007**, *107*, 2388–2410.
- [60] Shen, Y.-M.; Duan, W.-L.; Shi, M. *The Journal of Organic Chemistry* **2003**, *68*, 1559–1562.
- [61] Whiteoak, C. J.; Gjoka, B.; Martin, E.; Belmonte, M. M.; Escudero-Adan, E. C.; Zonta, C.; Licini, G.; Kleij, A. W. *Inorganic Chemistry* **2012**, *51*, 10639–10649.
- [62] Decortes, A.; Martinez, M., Belmonte; Benet-Buchholz, J.; Kleij, A. W. *Chemical Communications* **2010**, *46*, 4580–4582.
- [63] Rao, D.-Y.; Li, B.; Zhang, R.; Wang, H.; Lu, X.-B. *Inorganic Chemistry* **2009**, *48*, 2830–2836.
- [64] Chisholm, M. H.; Zhou, Z. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 11030–11039.
- [65] Darensbourg, D. J. *Inorganic Chemistry* **2010**, *49*, 10765–10780.
- [66] Darensbourg, D. J.; Fitch, S. B. *Inorganic Chemistry* **2008**, *47*, 11868–11878.

- [67] Dengler, J. E.; Lehenmeier, M. W.; Klaus, S.; Anderson, C. E.; Herdtweck, E.; Rieger, B. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2011**, 2011, 336–343.
- [68] Darensbourg, D. J.; Yarbrough, J. C. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, 124, 6335–6342.
- [69] Paddock, R. L.; Nguyen, S. T. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, 123, 11498–11499.
- [70] Srivastava, R.; Bennur, T.; Srinivas, D. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2005**, 226, 199–205.
- [71] Darensbourg, D. J.; Mackiewicz, R. M.; Rodgers, J. L.; Phelps, A. L. *Inorganic Chemistry* **2004**, 43, 1831–1833.
- [72] Darensbourg, D. J.; Mackiewicz, R. M. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127, 14026–14038.
- [73] Melendez, J.; North, M.; Pasquale, R. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2007**, 3323–3326.
- [74] Page, M. I.; Jencks, W. P. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **1971**, 68, 1678–1683.
- [75] Luinstra, G. A.; Haas, G. R.; Molnar, F.; Bernhart, V.; Eberhardt, R.; Rieger, B. *Chemistry - A European Journal* **2005**, 11, 6298–6314.
- [76] Klaus, S.; Lehenmeier, M. W.; Anderson, C. E.; Rieger, B. *Coordination Chemistry Reviews* **2011**, 255, 1460–1479.
- [77] North, M.; Pasquale, R. *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, 48, 2946–2948.
- [78] Clegg, W.; Harrington, R.; North, M.; Pasquale, R. *Chemistry - A European Journal* **2010**, 16, 6828–6843.
- [79] Darensbourg, D. J.; Frantz, E. B. *Inorganic Chemistry* **2007**, 46, 5967–5978.
- [80] Curreli, S.; Escudero-Adan, E. C.; Benet-Buchholz, J.; Kleij, A. W. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2008**, 2008, 2863–2873.
- [81] Escudero-Adan, E. C.; Belmonte, M. M.; Martin, E.; Salassa, G.; Benet-Buchholz, J.; Kleij, A. W. *The Journal of Organic Chemistry* **2011**, 76, 5404–5412.

- [82] Belmonte, M. M.; Wezenberg, S. J.; Haak, R. M.; Anselmo, D.; Escudero-Adan, E. C.; Benet-Buchholz, J.; Kleij, A. W. *Dalton Transactions* **2010**, 39, 4541–4550.
- [83] Ren, W.-M.; Liu, Z.-W.; Wen, Y.-Q.; Zhang, R.; Lu, X.-B. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, 131, 11509–11518.
- [84] Ren, W.-M.; Zhang, X.; Liu, Y.; Li, J.-F.; Wang, H.; Lu, X.-B. *Macromolecules* **2010**, 43, 1396–1402.
- [85] Tian, D.; Liu, B.; Zhang, L.; Wang, X.; Zhang, W.; Han, L.; Park, D.-W. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2012**, 18, 1332–1338.
- [86] Tian, D.; Liu, B.; Gan, Q.; Li, H.; Darensbourg, D. J. *ACS Catalysis* **2012**, 2, 2029–2035.
- [87] Decortes, A.; Castilla, A. M.; Kleij, A. W. *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, 49, 9822–9837.
- [88] Lu, X.-B.; Ren, W.-M.; Wu, G.-P. *Accounts of Chemical Research* **2012**, 45, 1721–1735.
- [89] Lu, X.-B.; Wang, Y. *Angewandte Chemie, International Edition* **2004**, 43, 3574–3577.
- [90] Cohen, C. T.; Chu, T.; Coates, G. W. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127, 10869–10878.
- [91] Lu, X.-B.; Shi, L.; Wang, Y.-M.; Zhang, R.; Zhang, Y.-J.; Peng, X.-J.; Zhang, Z.-C.; Li, B. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128, 1664–1674.
- [92] Jessop, P. G.; Subramaniam, B. *Chemical Reviews* **2007**, 107, 2666–2694.
- [93] Jutz, F.; Buchard, A.; Kember, M. R.; Fredriksen, S. B.; Williams, C. K. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, 133, 17395–17405.
- [94] Darensbourg, D. J.; Mackiewicz, R. M.; Billodeaux, D. R. *Organometallics* **2005**, 24, 144–148.
- [95] Wu, G.-P.; Wei, S.-H.; Ren, W.-M.; Lu, X.-B.; Xu, T.-Q.; Darensbourg, D. J. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, 133, 15191–15199.
- [96] Allen, S. D.; Moore, D. R.; Lobkovsky, E. B.; Coates, G. W. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, 124, 14284–14285.
- [97] Inoue, S.; Koinuma, H.; Tsuruta, T. *Journal of Polymer Science, Polymer Letters Edition* **1969**, 7, 287–92.

- [98] Inoue, S.; Koinuma, H.; Tsuruta, T. *Makromolekulare Chemie* **1969**, *130*, 210–20.
- [99] Kobayashi, M.; Inoue, S.; Tsuruta, T. *Macromolecules* **1971**, *4*, 658–659.
- [100] Kobayashi, M.; Tang, Y.-L.; Tsuruta, T.; Inoue, S. *Makromolekulare Chemie* **1973**, *169*, 69–81.
- [101] Kobayashi, M.; Inoue, S.; Tsuruta, T. *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition* **1973**, *11*, 2383–2385.
- [102] Inoue, S.; Kobayashi, M.; Koinuma, H.; Tsuruta, T. *Makromolekulare Chemie* **1972**, *155*, 61–73.
- [103] Kuran, W.; Pasykiewicz, S.; Skupinska, J.; Rokicki, A. *Makromolekulare Chemie* **1976**, *177*, 11–20.
- [104] Gorecki, P.; Kuran, W. *Journal of Polymer Science, Polymer Letters Edition* **1985**, *23*, 299–304.
- [105] Soga, K.; Imai, E.; Hattori, I. *Polymer Journal* **1981**, *13*, 407–410.
- [106] Takeda, N.; Inoue, S. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1978**, *51*, 3564–3567.
- [107] Takeda, N.; Inoue, S. *Makromolekulare Chemie* **1978**, *179*, 1377–1381.
- [108] Aida, T.; Ishikawa, M.; Inoue, S. *Macromolecules* **1986**, *19*, 8–13.
- [109] Kruper, W. J.; Dellar, D. D. *Journal of Organic Chemistry* **1995**, *60*, 725–727.
- [110] Darensbourg, D. J.; Holtcamp, M. W. *Macromolecules* **1995**, *28*, 7577–7579.
- [111] Darensbourg, D. J.; Holtcamp, M. W.; Struck, G. E.; Zimmer, M. S.; Niezgodna, S. A.; Rainey, P.; Robertson, J. B.; Draper, J. D.; Reibenspies, J. H. *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121*, 107–116.
- [112] Cheng, M.; Lobkovsky, E. B.; Coates, G. W. *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120*, 11018–11019.
- [113] Moore, D. R.; Cheng, M.; Lobkovsky, E. B.; Coates, G. W. *Angewandte Chemie, International Edition* **2002**, *41*, 2599–2602.
- [114] Dai, W.-L.; Luo, S.-L.; Yin, S.-F.; Au, C.-T. *Applied Catalysis A: General* **2009**, *366*, 2–12.
- [115] Yu, K.; Jones, C. W. *Organometallics* **2003**, *22*, 2571–2580.
- [116] Kim, J.-S.; Kim, H.; Ree, M. *Chemistry of Materials* **2004**, *16*, 2981–2983.

- [117] Klaus, S.; Lehenmeier, M. W.; Herdtweck, E.; Deglmann, P.; Ott, A. K.; Rieger, B. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 13151–13161.
- [118] J., W. K.; Swart, D. J. *US4500704A*; 1985.
- [119] Chen, S.; Hua, Z.; Fang, Z.; Qi, G. *Polymer* **2004**, *45*, 6519 – 6524.
- [120] Lee, I. K.; Ha, J. Y.; Cao, C.; Park, D.-W.; Ha, C.-S.; Kim, I. *Catalysis Today* **2009**, *148*, 389 – 397.
- [121] Kember, M. R.; White, A. J. P.; Williams, C. K. *Macromolecules* **2010**, *43*, 2291–2298.
- [122] Darensbourg, D. J.; Wildeson, J. R.; Yarbrough, J. C.; Reibenspies, J. H. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 12487–12496.
- [123] Darensbourg, D. J.; Zimmer, M. S.; Rainey, P.; Larkins, D. L. *Inorganic Chemistry* **2000**, *39*, 1578–1585.
- [124] Darensbourg, D. J.; Wildeson, J. R.; Yarbrough, J. C. *Inorganic Chemistry* **2002**, *41*, 973–980.
- [125] Darensbourg, D. J.; Rainey, P.; Yarbrough, J. *Inorganic Chemistry* **2001**, *40*, 986–993.
- [126] Darensbourg, D. J.; Lewis, S. J.; Rodgers, J. L.; Yarbrough, J. C. *Inorganic Chemistry* **2003**, *42*, 581–589.
- [127] Kim, I.; Kim, S. M.; Ha, C.-S.; Park, D.-W. *Macromolecular Rapid Communications* **2004**, *25*, 888–893.
- [128] Chisholm, M. H.; Huffman, J. C.; Phomphrai, K. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*: **2001**, 222–224.
- [129] Chisholm, M. H.; Gallucci, J.; Phomphrai, K. *Inorganic Chemistry* **2002**, *41*, 2785–2794.
- [130] Moore, D. R.; Cheng, M.; Lobkovsky, E. B.; Coates, G. W. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 11911–11924.
- [131] Nozaki, K.; Nakano, K.; Hiyama, T. *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121*, 11008–11009.
- [132] Nakano, K.; Nozaki, K.; Hiyama, T. *Macromolecules* **2001**, *34*, 6325–6332.
- [133] Nakano, K.; Nozaki, K.; Hiyama, T. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 5501–5510.

- [134] Cheng, M.; Darling, N. A.; Lobkovsky, E. B.; Coates, G. W. *Chemical Communications* **2000**, 2007–2008.
- [135] Xiao, Y.; Wang, Z.; Ding, K. *Chemistry - A European Journal* **2005**, *11*, 3668–3678.
- [136] Kember, M. R.; Knight, P. D.; Reung, P. T. R.; Williams, C. K. *Angewandte Chemie, International Edition* **2009**, *48*, 931–933.
- [137] Decortes, A.; Kleij, A. W. *ChemCatChem* **2011**, *3*, 831–834.
- [138] Whiteoak, C. J.; Kielland, N.; Laserna, V.; Escudero-Adan, E. C.; Martin, E.; Kleij, A. W. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 1228–1231.
- [139] Dagorne, S.; Atwood, D. A. *Chemical Reviews* **2008**, *108*, 4037–4071.
- [140] Ikpo, N.; Flogeras, J. C.; Kerton, F. M. *Dalton Transactions* **2013**, *42*, 8998–9006.
- [141] Aida, T.; Inoue, S. *Macromolecules* **1982**, *15*, 682–684.
- [142] Jung, J. H.; Ree, M.; Chang, T. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **1999**, *37*, 3329–3336.
- [143] Qin, Y.-S.; Wang, X.-H.; Zhao, X.-J.; Wang, F.-S. *Chinese Journal of Polymer Science* **2008**, *26*, 241–247.
- [144] Chatterjee, C.; Chisholm, M. H. *Inorganic Chemistry* **2011**, *50*, 4481–4492.
- [145] Darensbourg, D. J.; Billodeaux, D. R. *Inorganic Chemistry* **2005**, *44*, 1433–1442.
- [146] Sugimoto, H.; Ohtsuka, H.; Inoue, S. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2005**, *43*, 4172–4186.
- [147] Nishioka, K.; Goto, H.; Sugimoto, H. *Macromolecules* **2012**, *45*, 8172–8192.
- [148] Sarbu, T.; Beckman, E. J. *Macromolecules* **1999**, *32*, 6904–6912.
- [149] Zevaco, T. A.; Janssen, A.; Sypien, J.; Dinjus, E. *Green Chemistry* **2005**, *7*, 659–666.
- [150] Zevaco, T. A.; Sypien, J.; Janssen, A.; Walter, O.; Dinjus, E. *Catalysis Today* **2006**, *115*, 151–161.
- [151] Zevaco, T. A.; Sypien, J. K.; Janssen, A.; Walter, O.; Dinjus, E. *Journal of Organometallic Chemistry* **2007**, *692*, 1963–1973.
- [152] Sypien, J. K.; Zevaco, T. A.; Flicker, A.; Walter, O.; Dinjus, E. *Inorganic Chemistry Communications* **2013**, *30*, 69–73.

- [153] Darensbourg, D. J.; Maynard, E. L.; Holtcamp, M. W.; Klausmeyer, K. K.; Reibenspies, J. H. *Inorganic Chemistry* **1996**, *35*, 2682–2684.
- [154] Bok, T.; Noh, E. K.; Lee, B. Y. *Bulletin of the Korean Chemical Society* **2006**, *27*, 1171–1174.
- [155] Lu, X. B.; Pan, Y. Z.; Ji, D. F.; He, R. *Chinese Chemical Letters* **2000**, *11*, 589–592.
- [156] Lu, X.-B.; Wang, H.; He, R. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2002**, *186*, 33–42.
- [157] Lu, X.-B.; Zhang, Y.-J.; Liang, B.; Li, X.; Wang, H. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2004**, *210*, 31–34.
- [158] Alvaro, M.; Baleizao, C.; Carbonell, E.; El, M., Ghoul; Garcia, H.; Gigante, B. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 12131–12139.
- [159] North, M.; Young, C. *Catalysis Science and Technology* **2011**, *1*, 93–99.
- [160] Melendez, J.; North, M.; Villuendas, P. *Chemical Communications* **2009**, 2577–2579.
- [161] North, M.; Wang, B.; Young, C. *Energy Environmental Science* **2011**, *4*, 4163–4170.
- [162] North, M.; Villuendas, P.; Young, C. *Tetrahedron Letters* **2012**, *53*, 2736–2740.
- [163] North, M. WO2010106324A1; University of Newcastle upon Tyne, UK ., 2010.
- [164] Castro-Osma, J. A.; Lara-Sanchez, A.; North, M.; Otero, A.; Villuendas, P. *Catalysis Science and Technology* **2012**, *2*, 1021–1026.
- [165] Darensbourg, D. J.; Poland, R. R.; Strickland, A. L. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2012**, *50*, 127–133.
- [166] Kruper, J., William J.; Swart, D. J. US4500704A; Dow Chemical Co., USA ., 1985.
- [167] Yang, S.-Y.; Fang, X.-G.; Chen, L.-B. *Polymers for Advanced Technologies* **1996**, *7*, 605–608.
- [168] Darensbourg, D. J.; Adams, M. J.; Yarbrough, J. C. *Inorganic Chemistry* **2001**, *40*, 6543–6544.
- [169] Darensbourg, D. J.; Adams, M. J.; Yarbrough, J. C.; Phelps, A. L. *Inorganic Chemistry* **2003**, *42*, 7809–7818.
- [170] Nikitinskii, A. V.; Bochkarev, L. N.; Khorshev, S. Y.; Bochkarev, M. N. *Russian Journal of General Chemistry* **2004**, *74*, 1197–1200.

- [171] Wang, Y.; Sun, J.; Xiang, D.; Wang, L.; Sun, J.; Xiao, F.-S. *Catalysis Letters* **2009**, *129*, 437–443.
- [172] Bai, D.; Wang, X.; Song, Y.; Li, B.; Zhang, L.; Yan, P.; Jing, H. *Chinese Journal of Catalysis* **2010**, *31*, 176–180.
- [173] Buchard, A.; Kember, M. R.; Sandeman, K. G.; Williams, C. K. *Chemical Communications* **2011**, *47*, 212–214.
- [174] Williams, C. K.; Kember, M.; Knight, P. WO2009130470A1; Imperial Innovations Limited, UK ., 2009.
- [175] Whiteoak, C. J.; Martin, E.; Belmonte, M. M.; Benet-Buchholz, J.; Kleij, A. W. *Advanced Synthesis & Catalysis* **2012**, *354*, 469–476.
- [176] Whiteoak, C. J.; Martin, E.; Escudero-Adan, E.; Kleij, A. W. *Advanced Synthesis & Catalysis* **2013**, *355*, 2233–2239.
- [177] Taherimehr, M.; Al-Amsyar, S. M.; Whiteoak, C. J.; Kleij, A. W.; Pescarmona, P. P. *Green Chemistry* **2013**, *15*, 3083–3090.
- [178] Nakano, K.; Nozaki, K.; Nishioka, K.; Fujimoto, N. JP2013091764A; Tokyo University, Japan; Sumitomo Seika Chemicals Co., Ltd. ., 2013.
- [179] Nakano, K.; Kobayashi, K.; Ohkawara, T.; Imoto, H.; Nozaki, K. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 8456–8459.
- [180] Mang, S.; Cooper, A. I.; Colclough, M. E.; Chauhan, N.; Holmes, A. B. *Macromolecules* **2000**, *33*, 303–308.
- [181] Holmes, A. B.; Mang, S. A. GB2352449A; Secretary of State for Defence, UK; QinetiQ Ltd. ., 2001.
- [182] Stamp, L. M.; Mang, S. A.; Holmes, A. B.; Knights, K. A.; de Y. R., Miguel; McConvey, I. F. *Chemical Communications* **2001**, 2502–2503.
- [183] Jacobsen, E. N.; Tokunaga, M.; Larrow, J. F. US6262278B1; President and Fellows of Harvard College, USA ., 2001.
- [184] Eberhardt, R.; Allmendinger, M.; Rieger, B. *Macromolecular Rapid Communications* **2003**, *24*, 194–196.
- [185] Zhang, X.; Jia, Y.-B.; Lu, X.-B.; Li, B.; Wang, H.; Sun, L.-C. *Tetrahedron Letters* **2008**, *49*, 6589–6592.

- [186] Perez, E. R.; da Silva, M. O.; Costa, V. C.; Rodrigues-Filho, U. P.; Franco, D. W. *Tetrahedron Letters* **2002**, *43*, 4091–4093.
- [187] Perez, E. R.; Santos, R. H. A.; Gambardella, M. T. P.; de Macedo, L. G. M.; Rodrigues-Filho, U. P.; Launay, J.-C.; Franco, D. W. *The Journal of Organic Chemistry* **2004**, *69*, 8005–8011.
- [188] Barbarini, A.; Maggi, R.; Mazzacani, A.; Mori, G.; Sartori, G.; Sartorio, R. *Tetrahedron Letters* **2003**, *44*, 2931–2934.
- [189] Lu, X.-B.; Feng, X.-J.; He, R. *Applied Catalysis, A: General* **2002**, *234*, 25–33.
- [190] Lu, X.-B.; Liang, B.; Zhang, Y.-J.; Tian, Y.-Z.; Wang, Y.-M.; Bai, C.-X.; Wang, H.; Zhang, R. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 3732–3733.
- [191] Paddock, R. L.; Nguyen, S. T. *Chemical Communications* **2004**, 1622–1623.
- [192] Berkessel, A.; Brandenburg, M. *Organic Letters* **2006**, *8*, 4401–4404.
- [193] Chang, T.; Jin, L.; Jing, H. *ChemCatChem* **2009**, *1*, 379–383.
- [194] Jin, L.; Huang, Y.; Jing, H.; Chang, T.; Yan, P. *Tetrahedron: Asymmetry* **2008**, *19*, 1947–1953.
- [195] Yan, P.; Jing, H. *Advanced Synthesis & Catalysis* **2009**, *351*, 1325–1332.
- [196] Sibaouih, A.; Ryan, P.; Leskelä, M.; Rieger, B.; Repo, T. *Applied Catalysis A: General* **2009**, *365*, 194–198.
- [197] Jin, L.; Jing, H.; Chang, T.; Bu, X.; Wang, L.; Liu, Z. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2007**, *261*, 262–266.
- [198] Ghosh, A.; Ramidi, P.; Pulla, S.; Sullivan, S.; Collom, S.; Gartia, Y.; Munshi, P.; Biris, A.; Noll, B.; Berry, B. *Catalysis Letters* **2010**, *137*, 1–7.
- [199] Sibaouih, A.; Ryan, P.; Axenov, K. V.; Sundberg, M. R.; Leskelä, M.; Repo, T. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2009**, *312*, 87–91.
- [200] Soga, K.; Uenishi, K.; Ikeda, S. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* **1979**, *17*, 415–423.
- [201] Qin, Z.; Thomas, C. M.; Lee, S.; Coates, G. W. *Angewandte Chemie, International Edition* **2003**, *42*, 5484–5487.
- [202] Noh, E. K.; Na, S. J.; S, S.; Kim, S.-W.; Lee, B. Y. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 8082–8083.

- [203] Min, S. S. J. K.; Seong, J. E.; Na, S. J.; Lee, B. Y. *Angewandte Chemie, International Edition* **2008**, *47*, 7306–7309.
- [204] Na, S. J.; Sujith, S.; Cyriac, A.; Kim, B. E.; Yoo, J.; Kang, Y. K.; Han, S. J.; Lee, C.; Lee, B. Y. *Inorganic Chemistry* **2009**, *48*, 10455–10465.
- [205] Qin, Y.; Wang, X.; Zhang, S.; Zhao, X.; Wang, F. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2008**, *46*, 5959–5967.
- [206] Sugimoto, H.; Kuroda, K. *Macromolecules* **2008**, *41*, 312–317.
- [207] Snyder, R.; Freier, H. E. *Journal of the American Chemical Society* **1946**, *68*, 1320–1322.
- [208] Dobson, J.; Hutchison, W. C.; Kermack, W. O. *Journal of the Chemical Society* **1948**, 123–126.
- [209] Surrey, A. R.; Cutler, R. A. *Journal of the American Chemical Society* **1954**, *76*, 1109–1113.
- [210] Kristen, H.; Hamann, O. *Pharmazie* **1976**, *31*, 222–224.
- [211] Sardesal, K. S.; Sunthankar, S. V. *Current Science* **1957**, *26*, 250–252.
- [212] Okamoto, Y.; Takagi, K.; Takada, A.; Ueda, T. *The Journal of Organic Chemistry* **1984**, *49*, 908–912.
- [213] Wolf, L.; Jäger, E. G. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **1966**, *346*, 76–91.
- [214] Jäger, E.-G. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1967**, *349*, 139–150.
- [215] Jäger, E.-G.; Renner, P. *Zeitschrift für Chemie* **1977**, *17*, 236–237.
- [216] Jäger, E.-G.; Renner, P.; Schmidt, R. *Zeitschrift für Chemie* **1977**, *17*, 189–190.
- [217] Jäger, E. G.; Schlenvoigt, G.; Kirchhof, B.; Rudolph, M.; Mueller, R. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **1982**, *485*, 173–189.
- [218] Jäger, E. G.; Kirchhof, B.; Schmidt, E.; Remde, B.; Kipke, A.; Mueller, R. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **1982**, *485*, 141–172.
- [219] Jäger, E. G.; Häussler, E.; Rudolph, M.; Schneider, A. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **1985**, *525*, 67–85.
- [220] Jäger, E. G.; Müller, K. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **1985**, *526*, 29–35.

- [221] Weber, B.; Kaps, E. *Heteroatom Chemistry* **2005**, *16*, 391–397.
- [222] Seidel, D.; Jäger, E. G.; Schade, W. *Zeitschrift für Chemie* **1984**, *24*, 334–335.
- [223] Saalfrank, R. W.; Struck, O.; Danion, D.; Hassa, J.; Toupet, L. *Chemistry of Materials* **1994**, *6*, 1432–1436.
- [224] Saalfrank, R. W.; Danion, D.; Hampel, F.; Hassa, J.; Struck, O.; Toupet, L. *Chemische Berichte* **1994**, *127*, 1283–1286.
- [225] Kurtz, D. M. *Chemical Reviews* **1990**, *90*, 585–606.
- [226] Mukherjee, R. N.; Stack, T. D. P.; Holm, R. H. *Journal of the American Chemical Society* **1988**, *110*, 1850–1861.
- [227] Oyaizu, K.; Dewi, E. L.; Tsuchida, E. *Inorganica Chimica Acta* **2001**, *321*, 205–208.
- [228] Biswas, R.; Drew, M. G. B.; Estarellas, C.; Frontera, A.; Ghosh, A. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2011**, *2011*, 2558–2566.
- [229] Earnshaw, A.; Lewis, J. *Journal of the Chemical Society* **1961**, 396–404.
- [230] Vernik, I.; Stynes, D. V. *Inorganic Chemistry* **1996**, *35*, 2006–2010.
- [231] Strautmann, J. B. H.; Freiherr von Richthofen, C.-G.; Heinze-Brückner, G.; DeBeer, S.; Bothe, E.; Bill, E.; Weyhermüller, T.; Stammler, A.; Bögge, H.; Glaser, T. *Inorganic Chemistry* **2011**, *50*, 155–171.
- [232] Reem, R. C.; McCormick, J. M.; Richardson, D. E.; Devlin, F. J.; Stephens, P. J.; Musselman, R. L.; Solomon, E. I. *Journal of the American Chemical Society* **1989**, *111*, 4688–4704.
- [233] Wang, J.; Jian, F.; Zhuang, R.; Qiao, Y. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry* **2012**, *42*, 711–715.
- [234] Becker, H. G. O., Ed. *Organikum : organisch-chemisches Grundpraktikum*, 21st ed.; Wiley-VCH: Weinheim [u.a.], 2001.
- [235] Kröger, M.; Döring, M. *Catalysis Today* **2006**, *115*, 146–150.
- [236] Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B. *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 7th ed.; Thieme: Stuttgart [u.a.], 2005.
- [237] MERCURY 3.0 (Build RC5). <http://www.ccdc.cam.ac.uk/Mercury>.
- [238] Fuchs, M. A.; Zevaco, T. A.; Ember, E.; Walter, O.; Held, I.; Dinjus, E.; Döring, M. *Dalton Transactions* **2013**, *42*, 5322–5329.

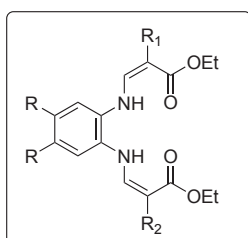
- [239] Görls, H.; Jäger, E.-G. *Crystal Research and Technology* **1991**, *26*, 349–355.
- [240] Higgins, T. B.; Safo, M. K.; Scheidt, W. *Inorganica Chimica Acta* **1990**, *178*, 261–267.
- [241] Kröger, M.; Folli, C.; Walter, O.; Döring, M. *Advanced Synthesis & Catalysis* **2006**, *348*, 1908–1918.
- [242] Sima, J.; Horvathova, L.; Izakovic, M. *Monatshefte für Chemie* **2004**, *135*, 5–12.
- [243] Abou-Hussein, A. A. A.; Linert, W. *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2012**, *95*, 596–609.
- [244] Das, P.; Sarmah, P. P.; Borah, M.; Phukan, A. K. *Inorganica Chimica Acta* **2009**, *362*, 5001–5011.
- [245] Jes-Fa Series software package (Version 2.2.0).
- [246] Lippard, S. J.; Schugar, H. J.; Walling, C. *Inorganic Chemistry* **1967**, *6*, 1825–31.
- [247] Gerloch, M.; McKenzie, E. D.; Towl, A. D. C. *Nature* **1968**, *220*, 906–7.
- [248] Corazza, F.; Floriani, C.; Zehnder, M. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1987**, 709–714.
- [249] Liu, T.; Liu, Q.-X.; Ruan, W.-J.; Zhu, Z.-A.; Chen, Y.-T.; Chan, A. S. C. *Chinese Journal of Chemistry* **2001**, *19*, 352–355.
- [250] Ilyashenko, G.; Motevalli, M.; Watkinson, M. *Tetrahedron: Asymmetry* **2006**, *17*, 1625–1628.
- [251] Jäger, E. G.; Knaudt, J.; Imhof, W. *Acta Crystallographica, Section E: Structure Reports Online* **2006**, *62*, m492–m495.
- [252] Brown, S. B.; Jones, P.; Lantzke, I. R. *Nature* **1969**, *223*, 960–961.
- [253] Fuchs, M. A.; Staudt, S.; Altesleben, C.; Walter, O.; Zevaco, T. A.; Dinjus, E. *Dalton Transactions* **2014**, *43*, 2344–2347.
- [254] Fuchs, M. A.; Altesleben, C.; Zevaco, T. A.; Dinjus, E. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2013**, *2013*, 4541–4545.
- [255] Davidson, N.; Brown, H. C. *Journal of the American Chemical Society* **1942**, *64*, 316–324.
- [256] Burawoy, A. *Nature* **1945**, *155*, 269.
- [257] Yu, W. H. S.; Wijnen, M. H. J. *The Journal of Chemical Physics* **1970**, *52*, 2736–2739.

- [258] Yang, X.; Felder, P.; Huber, J. R. *Chemical Physics* **1994**, *189*, 127–36.
- [259] Benn, R.; Rufinska, A.; Lehmkuhl, H.; Janssen, E.; Krüger, C. *Angewandte Chemie* **1983**, *95*, 808–809.
- [260] Benn, R.; Rufinska, A. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1986**, *25*, 861–881.
- [261] Benn, R.; Janssen, E.; Lehmkuhl, H.; Rufinska, A. *Journal of Organometallic Chemistry* **1987**, *333*, 155–168.
- [262] Atwood, D. A.; Harvey, M. J. *Chemical Reviews* **2001**, *101*, 37–52.
- [263] Munoz-Hernandez, M.-A.; Keizer, T. S.; Wei, P.; Parkin, S.; Atwood, D. A. *Inorganic Chemistry* **2001**, *40*, 6782–6787.
- [264] Du, H. Single-Site Salen and Salan Aluminum Complexes for the Stereoselective Polymerization of Lactides. Ph.D. thesis, Universiteit Twente, 2009.
- [265] Dhammani, A.; Bohra, R.; Mehrotra, R. C. *Polyhedron* **1997**, *17*, 163–171.
- [266] Hwang, K. Y.; Kim, H.; Lee, Y. S.; Lee, M.; Do, Y. *Chemistry - A European Journal* **2009**, *15*, 6478–6487.
- [267] Cozzi, P. G.; Dolci, L. S.; Garelli, A.; Montalti, M.; Prodi, L.; Zaccheroni, N. *New Journal of Chemistry* **2003**, *27*, 692–697.
- [268] Wezenberg, S. J.; Anselmo, D.; Escudero-Adan, E. C.; Benet-Buchholz, J.; Kleij, A. W. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2010**, *2010*, 4611–4616.
- [269] Super, M.; Berluce, E.; Costello, C.; Beckman, E. *Macromolecules* **1997**, *30*, 368–372.
- [270] Li, Z.; Qin, Y.; Zhao, X.; Wang, F.; Zhang, S.; Wang, X. *European Polymer Journal* **2011**, *47*, 2152 – 2157.
- [271] Darensbourg, D. J.; Ulusoy, M.; Karroonnirum, O.; Poland, R. R.; Reibenspies, J. H.; Cietinkaya, B. *Macromolecules* **2009**, *42*, 6992–6998.
- [272] Eberhardt, R.; Allmendinger, M.; Zintl, M.; Troll, C.; Luinstra, G. A.; Rieger, B. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2004**, *205*, 42–47.
- [273] Klaus, S.; Vagin, S. I.; Lehenmeier, M. W.; Deglmann, P.; Brym, A. K.; Rieger, B. *Macromolecules* **2011**, *44*, 9508–9516.
- [274] Castro-Gomez, F.; Salassa, G.; Kleij, A. W.; Bo, C. *Chemistry - A European Journal* **2013**, *19*, 6289–6298.

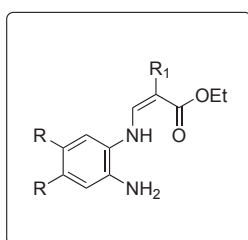
- [275] Gottlieb, V. N. A., H. E.; Kotlyar *Journal of Organic Chemistry* **1997**, *62*, 7512.
- [276] Fulmer, G. R.; Miller, A. J. M.; Sherden, N. H.; Gottlieb, H. E.; Nudelman, A.; Stoltz, B. M.; Bercaw, J. E.; Goldberg, K. I. *Organometallics* **2010**, *29*, 2176–2179.
- [277] SOFTWARE, W. WSEARCH 32, Version 1.6.2005. <http://www.wsearch.com.au>.
- [278] Menges, F. Spekwin32 - Software für optische Spektroskopie, Version 1.71.6.1. <http://www.effemm2.de/spekwin/>, 2012.
- [279] Bruker, B. A. I. Madison, Wisconsin, USA, 2007.
- [280] Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. A: Fundam. Crystallogr. A* **2008**, *64*, 112.
- [281] Zsolnai, L. XPMA. Ph.D. thesis, University of Heidelberg, 1996.
- [282] Groom, C. R.; Allen, F. H. *Wiley Interdiscip. Rev.: Computational Molecular Science* **2011**, *1*, 368.
- [283] Harrick, N. J. *The Journal of Physical Chemistry* **1960**, *64*, 1110–1114.
- [284] Fahrenfort, J. *Spectrochimica Acta* **1961**, *17*, 698–709.
- [285] PerkinElmer Life and Analytical Sciences FT-IR Spectroscopy – Attenuated Total Reflectance (ATR). 2005.

Anhang

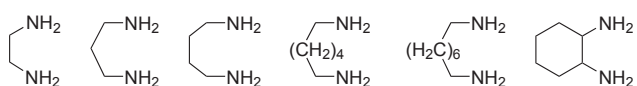
A. Strukturformelverzeichnis



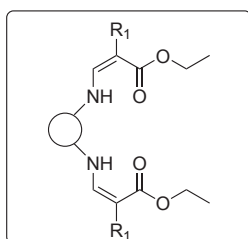
- 1a** R=H, R₁=R₂=CN
1b R₁=R₂=COOEt
1c R₁=CN, R₂=COOEt
3a R=Cl, R₁=R₂=CN
3b R₁=R₂=COOEt
3c R₁=CN, R₂=COOEt
5a R=Me, R₁=R₂=CN
5b R₁=R₂=COOEt
5c R₁=CN, R₂=COOEt



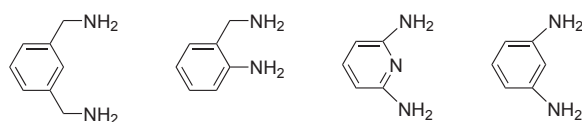
- 2a** R=H, R₁=CN
2b R₁=COOEt
4a R=Cl, R₁=CN
4b R₁=COOEt
6a R=Me, R₁=CN
6b R₁=COOEt



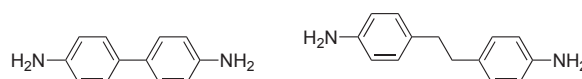
- R₁=CN
 R₁=COOEt
- 7a** **7b** **8a** **8b** **9a** **9b** **10a** **10b** **11a** **11b** **12a** **12b**



- R₁=CN
 R₁=COOEt

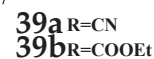
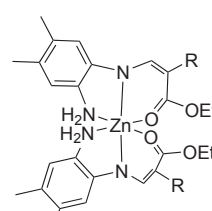
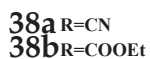
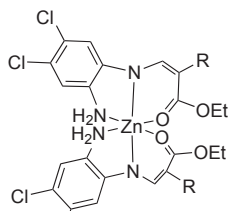
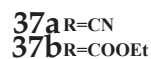
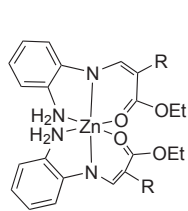
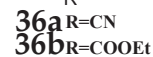
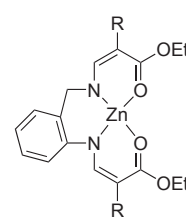
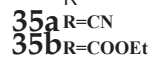
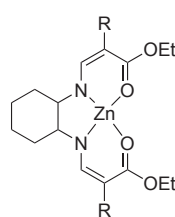
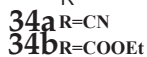
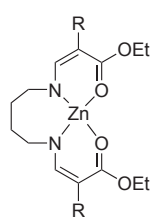
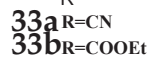
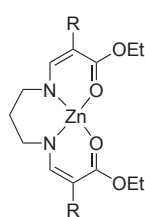
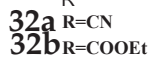
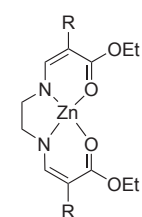
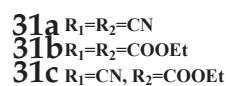
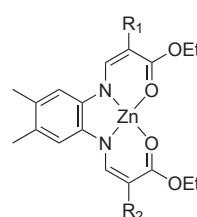
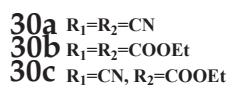
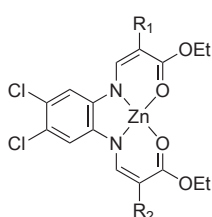
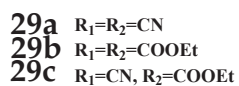
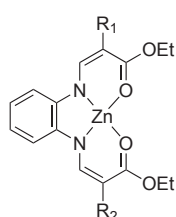
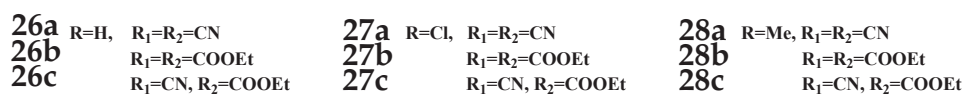
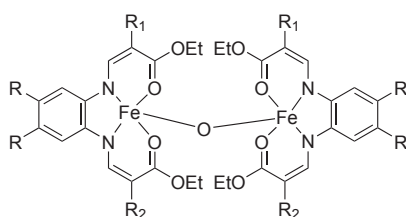
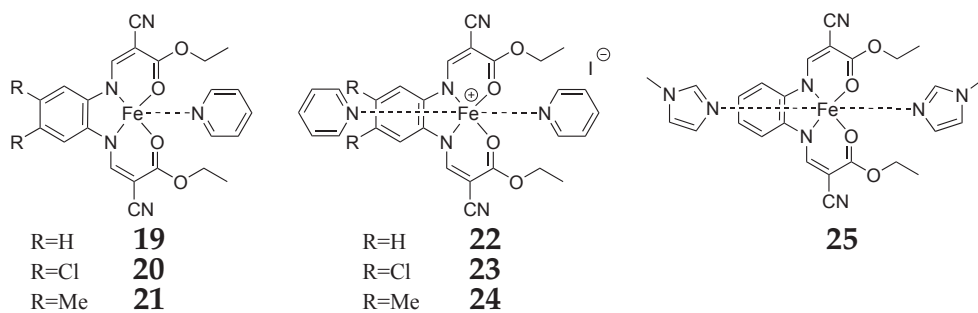


- 13a** **13b** **14a** **14b** **15a** **15b** **16a** **16b**

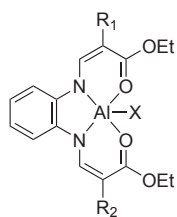


- R₁=CN
 R₁=COOEt

- 17a** **17b** **18a** **18b**



A. STRUKTURFORMELVERZEICHNIS



X=Cl

40a R₁=R₂=CN

40b R₁=R₂=COOEt

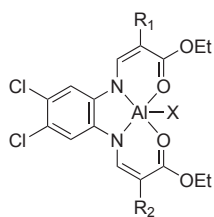
40c R₁=CN, R₂=COOEt

X=Et

41a R₁=R₂=CN

41b R₁=R₂=COOEt

41c R₁=CN, R₂=COOEt



X=Cl

42a R₁=R₂=CN

42b R₁=R₂=COOEt

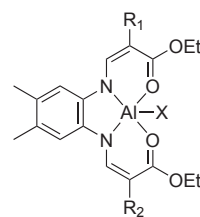
42c R₁=CN, R₂=COOEt

X=Et

43a R₁=R₂=CN

43b R₁=R₂=COOEt

43c R₁=CN, R₂=COOEt



X=Cl

44a R₁=R₂=CN

44b R₁=R₂=COOEt

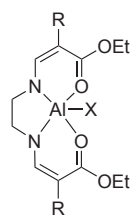
44c R₁=CN, R₂=COOEt

X=Et

45a R₁=R₂=CN

45b R₁=R₂=COOEt

45c R₁=CN, R₂=COOEt



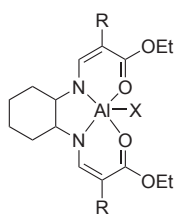
X=Cl

46a R=CN

X=Et

47a R=CN

47b R=COOEt



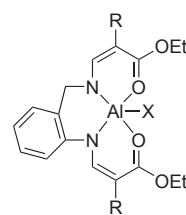
X=Cl

48a R=CN

48b R=COOEt

X=Et

49a R=CN



X=Cl

50a R=CN

B. Kristallographische Daten

Ligand 2b

Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung für **2b**

Verbindung	2b
Summenformel	$C_{28}H_{36}N_4O_8$
Molmasse	$556.61 \text{ g mol}^{-1}$
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1
Gitterkonstanten	$a = 7.5916(5) \text{ Å}; \alpha = 110.8310(10)^\circ$ $b = 9.1081(7) \text{ Å}; \beta = 101.6400(10)^\circ$ $c = 11.0306(7) \text{ Å}; \gamma = 98.2730(10)^\circ$
Zellvolumen	$678.55(8) \text{ Å}^3$
Z	1
Dichte(berechnet)	1.362 Mg m^{-3}
Absorptionskoeffizient	0.101 mm^{-1}
F(000)	296
Kristallgröße	$0.147 \times 0.120 \times 0.097 \text{ mm}^3$
gemessener θ -Bereich	2.054 bis 28.514° .
Indexgrenzen	$-10 \leq h \leq 9, -12 \leq k \leq 1, -14 \leq l \leq 14$
Gemessene Reflexe	12543
Unabhängige Reflexe	3129 [R(int) = 0.0191]
Vollständigkeit zu $\theta = 25.000^\circ$	99.6 %
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten/Restraints/Parameter	3129 / 0 / 199
Goodness-of-fit an F^2	1.052
Finale R Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0360, wR2 = 0.0922
R Werte (alle Daten)	R1 = 0.0415, wR2 = 0.0963
Extinktionskoeffizient	n/a
Max/min Restelektronendichte	0.323 und -0.235 e.Å^{-3}

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für **2b**. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)
O(1)	7243(1)	10002(1)	8981(1)	20(1)
O(2)	6694(1)	7945(1)	9623(1)	18(1)
O(3)	3195(1)	6289(1)	8920(1)	21(1)
O(4)	1103(1)	6960(1)	7579(1)	21(1)
N(1)	5802(1)	13865(1)	8341(1)	21(1)
N(2)	4582(1)	10515(1)	7395(1)	17(1)
C(1)	4656(2)	12993(1)	7043(1)	17(1)
C(2)	4191(2)	13760(2)	6166(1)	21(1)
C(3)	3074(2)	12891(2)	4865(1)	24(1)
C(4)	2372(2)	11237(2)	4392(1)	25(1)
C(5)	2860(2)	10446(2)	5234(1)	23(1)
C(6)	4000(2)	11307(1)	6537(1)	17(1)
C(7)	3569(2)	9235(1)	7446(1)	16(1)
C(8)	4193(2)	8384(1)	8208(1)	16(1)
C(9)	6143(2)	8854(1)	8955(1)	16(1)
C(10)	2853(2)	7114(1)	8292(1)	15(1)
C(11)	8644(2)	8478(1)	10383(1)	17(1)
C(12)	9013(2)	7363(2)	11092(1)	22(1)
C(13)	-335(2)	5739(1)	7604(1)	19(1)
C(14)	-725(2)	4175(2)	6394(1)	24(1)

Ligand 4b

Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung für 4b

Verbindung	4b
Summenformel	$C_{14}H_{16}Cl_2N_2O_4$
Molmasse	$347.19 \text{ g mol}^{-1}$
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1 (no. 2)
Gitterkonstanten	$a = 7.5800(5) \text{ Å}; \alpha = 82.9340(10)^\circ$ $b = 8.9971(6) \text{ Å}; \beta = 77.6090(10)^\circ$ $c = 12.6068(8) \text{ Å}; \gamma = 70.7180(10)^\circ$
Zellvolumen	$791.36(9) \text{ Å}^3$
Z	2
Dichte(berechnet)	1.457 Mg m^{-3}
Absorptionskoeffizient	0.429 mm^{-1}
F(000)	360
Kristallgröße	$0.12 \times 0.10 \times 0.02 \text{ mm}^3$
gemessener θ -Bereich	1.66 bis 28.46°
Indexgrenzen	$-10 \leq h \leq 10, -12 \leq k \leq 12, -16 \leq l \leq 16$
Gemessene Reflexe	14540
Unabhängige Reflexe	3651 [R(int) = 0.0181]
Vollständigkeit zu $\theta = 25.000^\circ$	99.5 %
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten/Restraints/Parameter	3651 / 0 / 217
Goodness-of-fit an F^2	1.052
Finale R Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0275, wR2 = 0.0706$
R Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0329, wR2 = 0.0738$
Extinktionskoeffizient	n/a
Max/min Restelektronendichte	0.336 und -0.215 e. Å^{-3}

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für **4b**. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Cl(1)	2426(1)	1550(1)	4090(1)	25(1)
Cl(2)	2350(1)	4691(1)	5061(1)	24(1)
O(1)	3915(1)	8871(1)	-563(1)	22(1)
O(2)	2374(1)	11461(1)	-758(1)	18(1)
O(3)	-875(1)	11131(1)	2333(1)	20(1)
O(4)	-497(1)	12764(1)	867(1)	20(1)
N(1)	2869(2)	4391(1)	322(1)	18(1)
N(2)	2739(2)	7187(1)	1174(1)	15(1)
N(2)	2739(2)	7187(1)	1174(1)	15(1)
C(1)	2757(2)	4450(1)	1428(1)	15(1)
C(2)	2708(2)	3137(1)	2144(1)	16(1)
C(3)	2556(2)	3208(1)	3252(1)	17(1)
C(4)	2500(2)	4575(2)	3684(1)	17(1)
C(5)	2608(2)	5874(1)	2983(1)	17(1)
C(6)	2718(2)	5821(1)	1873(1)	15(1)
C(7)	1553(2)	8609(1)	1437(1)	15(1)
C(8)	1420(2)	10035(1)	850(1)	15(1)
C(9)	2673(2)	10053(1)	-199(1)	16(1)
C(10)	-54(2)	11451(1)	1310(1)	15(1)
C(11)	3566(2)	11446(2)	-1826(1)	20(1)
C(12)	2970(2)	13107(2)	-2327(1)	26(1)
C(13)	-2289(2)	12442(2)	2905(1)	22(1)
C(14)	-2831(2)	11788(2)	4043(1)	25(1)

Ligand 6b

Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung für 6b

Verbindung	6b
Summenformel	$C_{16}H_{22}N_2O_4$
Molmasse	$306.35 \text{ g mol}^{-1}$
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1
Gitterkonstanten	$a = 8.1076(9) \text{ Å}; \alpha = 73.2670(10)^\circ$ $b = 9.1019(10) \text{ Å}; \beta = 80.048(2)^\circ$ $c = 11.3767(13) \text{ Å}; \gamma = 83.1270(10)^\circ$
Zellvolumen	$789.71(15) \text{ Å}^3$
Z	2
Dichte(berechnet)	1.288 Mg m^{-3}
Absorptionskoeffizient	0.093 mm^{-1}
F(000)	328
Kristallgröße	$0.198 \times 0.194 \times 0.118 \text{ mm}^3$
gemessener θ -Bereich	1.889 bis 28.374°
Indexgrenzen	$-10 \leq h \leq 10, -12 \leq k \leq 12, -15 \leq l \leq 14$
Gemessene Reflexe	14116
Unabhängige Reflexe	3617 [R(int) = 0.0241]
Vollständigkeit zu $\theta = 25.000^\circ$	99.5 %
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten/Restraints/Parameter	3617 / 0 / 222
Goodness-of-fit an F^2	1.068
Finale R Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0377, wR2 = 0.0960
R Werte (alle Daten)	R1 = 0.0478, wR2 = 0.1023
Extinktionskoeffizient	n/a
Max/min Restelektronendichte	0.319 und -0.210 e. Å^{-3}

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für **6b**. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)
O(1)	-2420(1)	5887(1)	3996(1)	21(1)
O(2)	-1882(1)	3322(1)	4611(1)	20(1)
O(3)	1312(1)	2209(1)	4202(1)	21(1)
O(4)	2996(1)	3837(1)	2774(1)	21(1)
N(1)	-1093(1)	10273(1)	3433(1)	20(1)
N(2)	10(1)	7626(1)	2661(1)	17(1)
C(1)	14(2)	10371(1)	2333(1)	17(1)
C(2)	528(2)	11787(1)	1567(1)	19(1)
C(3)	1643(2)	11920(1)	476(1)	20(1)
C(4)	2259(2)	10595(1)	99(1)	19(1)
C(5)	1692(2)	9188(1)	821(1)	18(1)
C(6)	596(1)	9063(1)	1924(1)	16(1)
C(7)	2180(2)	13484(2)	-283(1)	28(1)
C(8)	3482(2)	10680(2)	-1078(1)	26(1)
C(9)	885(2)	6277(1)	2774(1)	16(1)
C(10)	322(2)	4849(1)	3432(1)	17(1)
C(11)	-1422(2)	4752(1)	4031(1)	17(1)
C(12)	1532(2)	3496(1)	3537(1)	16(1)
C(13)	-3607(2)	3223(1)	5239(1)	20(1)
C(14)	-3852(2)	1543(1)	5847(1)	23(1)
C(15)	4248(2)	2549(1)	2795(1)	22(1)
C(16)	5823(2)	3198(2)	2007(1)	27(1)

Eisenverbindung 25

Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung für 25

Verbindung	25
Summenformel	$C_{29}H_{35}FeN_9O_5$
Molmasse	$645.51 \text{ g mol}^{-1}$
Temperatur	173(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1 (no. 2)
Gitterkonstanten	$a = 9.6875(7) \text{ Å}; \alpha = 100.4530(10)^\circ$ $b = 10.7398(8) \text{ Å}; \beta = 97.6860(10)^\circ$ $c = 15.2491(11) \text{ Å}; \gamma = 91.2450(10)^\circ$
Zellvolumen	$1544.5(2) \text{ Å}^3$
Z	2
Dichte(berechnet)	1.388 Mg m^{-3}
Absorptionskoeffizient	0.542 mm^{-1}
F(000)	676
Kristallgröße	$0.32 \times 0.14 \times 0.07 \text{ mm}^3$
gemessener θ -Bereich	1.37 bis 28.58°
Indexgrenzen	$-12 \leq h \leq 12, -14 \leq k \leq 14, -19 \leq l \leq 19$
Gemessene Reflexe	23122
Unabhängige Reflexe	7165 [R(int) = 0.0294]
Max/min Transmission	0.9656 und 0.8453
Vollständigkeit zu $\theta = 28.58^\circ$	90.8 %
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten/Restraints/Parameter	7165 / 0 / 413
Goodness-of-fit an F^2	0.991
Finale R Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0406, wR2 = 0.1094$
R Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0501, wR2 = 0.1159$
Extinktionskoeffizient	n/a
Max/min Restelektronendichte	0.798 und -0.580 e. Å^{-3}

B. KRISTALLOGRAPHISCHE DATEN

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für 25. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
Fe(1)	623(1)	2852(1)	3158(1)	19(1)	C(8)	4230(2)	970(2)	2202(1)	30(1)
O(1)	310(1)	2267(1)	4337(1)	24(1)	C(9)	4738(2)	909(2)	1391(2)	34(1)
O(2)	765(2)	1547(1)	5632(1)	25(1)	C(10)	4138(2)	1579(2)	757(1)	30(1)
O(3)	-967(2)	4052(1)	2865(1)	25(1)	C(11)	3045(2)	2347(2)	945(1)	25(1)
O(4)	-2160(2)	5490(1)	2212(1)	31(1)	C(12)	2546(2)	2461(2)	1770(1)	20(1)
O(5)	6347(2)	3155(2)	-2069(1)	64(1)	C(13)	-1067(2)	4750(2)	2298(1)	23(1)
N(1)	2460(2)	1800(1)	3189(1)	21(1)	C(14)	-109(2)	4874(2)	1684(1)	22(1)
N(2)	1426(2)	3222(1)	2008(1)	20(1)	C(15)	1054(2)	4118(2)	1562(1)	21(1)
N(3)	3737(2)	41(2)	5800(1)	34(1)	C(16)	-379(2)	5778(2)	1114(1)	25(1)
N(4)	-605(2)	6500(2)	648(1)	35(1)	C(17)	-3215(2)	5415(2)	2794(2)	33(1)
N(5)	-667(2)	1227(2)	2384(1)	25(1)	C(18)	-4160(3)	4262(3)	2467(2)	51(1)
N(6)	-2007(2)	-525(2)	2011(1)	27(1)	C(19)	-1615(2)	526(2)	2636(1)	26(1)
N(7)	1789(2)	4544(2)	4014(1)	26(1)	C(20)	-1260(2)	-501(2)	1316(2)	34(1)
N(8)	3339(2)	6166(2)	4430(1)	30(1)	C(21)	-440(2)	579(2)	1551(2)	33(1)
N(9)	6964(2)	2783(2)	-652(2)	43(1)	C(22)	-2985(2)	-1543(2)	2083(2)	38(1)
C(1)	1102(2)	1711(2)	4832(1)	21(1)	C(23)	2679(2)	5278(2)	3763(2)	30(1)
C(2)	2399(2)	1200(2)	4640(1)	21(1)	C(24)	2809(4)	6020(3)	5196(2)	58(1)
C(3)	2989(2)	1255(2)	3850(1)	21(1)	C(25)	1797(3)	4991(3)	4894(2)	54(1)
C(4)	3132(2)	565(2)	5286(1)	25(1)	C(26)	4392(3)	7086(2)	4334(2)	50(1)
C(5)	-540(2)	2071(2)	5860(1)	28(1)	C(27)	6921(3)	2533(3)	-1537(2)	51(1)
C(6)	-736(2)	1808(2)	6770(1)	32(1)	C(28)	6336(4)	3906(3)	-230(2)	63(1)
C(7)	3116(2)	1730(2)	2405(1)	22(1)	C(29)	7761(3)	2045(3)	-62(2)	64(1)

Eisenverbindung 26b

Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung für 26b

Verbindung	26b
Summenformel	$C_{44}H_{52}Fe_2N_4O_{17}$
Molmasse	$1020.59 \text{ g mol}^{-1}$
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1
Gitterkonstanten	$a = 13.3353(14) \text{ Å}; \alpha = 80.3360(10)^\circ$ $b = 14.0110(15) \text{ Å}; \beta = 64.9390(10)^\circ$ $c = 15.3140(16) \text{ Å}; \gamma = 61.6520(10)^\circ$
Zellvolumen	$2279.1(4) \text{ Å}^3$
Z	2
Dichte(berechnet)	1.487 Mg m^{-3}
Absorptionskoeffizient	0.715 mm^{-1}
F(000)	1064
Kristallgröße	$0.120 \times 0.067 \times 0.055 \text{ mm}^3$
gemessener θ -Bereich	1.469 bis 28.331°
Indexgrenzen	$-17 \leq h \leq 17, -18 \leq k \leq 18, -20 \leq l \leq 20$
Gemessene Reflexe	39090
Unabhängige Reflexe	10305 [R(int) = 0.0386]
Vollständigkeit zu $\theta = 25.000^\circ$	99.5 %
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten/Restraints/Parameter	10305 / 0 / 634
Goodness-of-fit an F^2	0.991
Finale R Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0452, wR2 = 0.1096$
R Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0744, wR2 = 0.1276$
Extinktionskoeffizient	n/a
Max/min Restelektronendichte	1.818 und -0.636 e. Å^{-3}

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für **26b**. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
Fe(1)	1564(1)	1799(1)	2383(1)	19(1)	C(12)	68(3)	6173(2)	3819(3)	36(1)
Fe(2)	92(1)	2270(1)	944(1)	20(1)	C(13)	4592(3)	4919(3)	1861(3)	35(1)
O(1)	1180(2)	2220(1)	1356(1)	22(1)	C(14)	4828(7)	5281(6)	815(6)	53(2)
O(2)	1389(2)	3086(1)	2907(1)	23(1)	C(14X)	3807(6)	6062(5)	1909(7)	45(2)
O(3)	1683(2)	4449(2)	3117(2)	26(1)	C(15)	1492(2)	-341(2)	2941(2)	24(1)
O(4)	5440(2)	2802(2)	1660(2)	40(1)	C(16)	263(2)	127(2)	3611(2)	23(1)
O(5)	3778(2)	4420(2)	2118(2)	32(1)	C(17)	-387(2)	1250(2)	3886(2)	22(1)
O(6)	54(2)	1917(1)	3510(2)	24(1)	C(18)	-271(3)	-644(2)	3962(2)	28(1)
O(7)	-1498(2)	1613(2)	4605(2)	25(1)	C(19)	-2112(2)	2752(2)	4915(2)	26(1)
O(8)	342(2)	-1622(2)	3861(2)	30(1)	C(20)	-3388(3)	2982(3)	5652(3)	39(1)
O(9)	-1529(2)	-140(2)	4298(2)	40(1)	C(21)	-2128(3)	-854(3)	4493(3)	38(1)
O(10)	-1509(2)	3368(2)	1837(2)	26(1)	C(22)	-2200(4)	-1351(3)	5436(3)	46(1)
O(11)	-3289(2)	4244(2)	3065(2)	27(1)	C(23)	256(2)	116(2)	1188(2)	22(1)
O(12)	-3882(2)	1513(2)	3649(2)	38(1)	C(24)	241(2)	-833(2)	1634(2)	24(1)
O(13)	-4771(2)	3325(2)	3781(2)	27(1)	C(25)	1121(3)	-1835(2)	1163(2)	27(1)
O(14)	-1(2)	3280(2)	-116(2)	25(1)	C(26)	2017(3)	-1900(2)	253(2)	27(1)
O(15)	378(2)	4039(2)	-1540(2)	29(1)	C(27)	2051(2)	-962(2)	-200(2)	24(1)
O(16)	2351(2)	2831(2)	-3071(2)	32(1)	C(28)	1177(2)	47(2)	261(2)	21(1)
O(17)	3285(2)	1053(2)	-2812(2)	32(1)	C(29)	-1700(2)	1397(2)	2265(2)	22(1)
N(1)	3447(2)	1230(2)	1939(2)	21(1)	C(30)	-2639(2)	2400(2)	2740(2)	24(1)
N(2)	2157(2)	168(2)	2426(2)	22(1)	C(31)	-2448(2)	3342(2)	2519(2)	22(1)
N(3)	-584(2)	1185(2)	1598(2)	21(1)	C(32)	-3799(3)	2351(2)	3425(2)	28(1)
N(4)	1101(2)	1069(2)	-115(2)	20(1)	C(33)	-2998(3)	5166(2)	2873(2)	29(1)
C(1)	4123(2)	153(2)	1546(2)	22(1)	C(34)	-3254(3)	5794(2)	2044(3)	36(1)
C(2)	5384(2)	-358(2)	938(2)	26(1)	C(35)	-5920(3)	3282(2)	4428(2)	32(1)
C(3)	5909(3)	-1396(2)	557(2)	29(1)	C(36)	-6921(3)	4434(2)	4684(2)	35(1)
C(4)	5184(3)	-1921(2)	751(2)	32(1)	C(37)	1688(2)	1167(2)	-1030(2)	22(1)
C(5)	3935(3)	-1429(2)	1355(2)	31(1)	C(38)	1568(2)	2150(2)	-1509(2)	22(1)
C(6)	3407(2)	-409(2)	1783(2)	24(1)	C(39)	625(2)	3166(2)	-1016(2)	23(1)
C(7)	4002(2)	1808(2)	1902(2)	22(1)	C(40)	2390(3)	2090(2)	-2530(2)	25(1)
C(8)	3445(2)	2888(2)	2233(2)	23(1)	C(41)	-638(3)	5062(2)	-1037(3)	37(1)
C(9)	2138(2)	3466(2)	2751(2)	21(1)	C(42)	-1887(3)	5106(3)	-775(3)	44(1)
C(10)	4323(3)	3343(2)	1980(2)	26(1)	C(43)	4293(3)	906(2)	-3748(2)	34(1)
C(11)	338(2)	5050(2)	3611(2)	27(1)	C(44)	5171(3)	1259(3)	-3690(3)	38(1)

Eisenverbindung 27b

Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung für 27b

Verbindung	27b
Summenformel	$C_{44}H_{48}Cl_4Fe_2N_4O_{17}$
Molmasse	$1158.36 \text{ g mol}^{-1}$
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1
Gitterkonstanten	$a = 14.0511(13) \text{ Å}; \alpha = 60.3480(10)^\circ$ $b = 15.0879(14) \text{ Å}; \beta = 65.3520(10)^\circ$ $c = 15.1476(14) \text{ Å}; \gamma = 82.7080(10)^\circ$
Zellvolumen	$2523.7(4) \text{ Å}^3$
Z	2
Dichte(berechnet)	1.524 Mg m^{-3}
Absorptionskoeffizient	0.861 mm^{-1}
F(000)	1192
Kristallgröße	$0.109 \times 0.092 \times 0.078 \text{ mm}^3$
gemessener θ -Bereich	$1.561 \text{ to } 28.527^\circ$
Indexgrenzen	$-18 \leq h \leq 18, -20 \leq k \leq 20, -20 \leq l \leq 20$
Gemessene Reflexe	46195
Unabhängige Reflexe	11637 [R(int) = 0.0351]
Vollständigkeit zu $\theta = 25.000^\circ$	99.60 %
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten/Restraints/Parameter	11637 / 0 / 660
Goodness-of-fit an F^2	1.02
Finale R Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0361, wR2 = 0.0875$
R Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0530, wR2 = 0.0954$
Extinktionskoeffizient	n/a
Max/min Restelektronendichte	0.584 und -0.448 e. Å^{-3}

B. KRISTALLOGRAPHISCHE DATEN

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für **27b**. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
Fe(1)	8346(1)	7334(1)	-296(1)	22(1)	C(10)	9488(2)	7010(2)	-3662(2)	32(1)
Fe(2)	5680(1)	6771(1)	734(1)	20(1)	C(11)	8706(3)	9855(2)	-3737(2)	54(1)
Cl(1)	8256(1)	2218(1)	1521(1)	59(1)	C(12)	7650(4)	9967(3)	-3719(5)	102(2)
Cl(2)	8180(1)	2379(1)	3559(1)	41(1)	C(13)	9990(2)	5849(2)	-4384(2)	36(1)
Cl(3)	7534(1)	3872(1)	-1850(1)	41(1)	C(14)	11122(2)	6162(3)	-5111(3)	63(1)
Cl(4)	7292(1)	6005(1)	-3745(1)	32(1)	C(15)	8952(2)	6516(2)	1644(2)	25(1)
N(1)	8775(1)	6179(1)	-676(1)	24(1)	C(16)	8970(2)	7472(2)	1580(2)	26(1)
N(2)	8768(1)	6314(1)	973(1)	23(1)	C(17)	8856(2)	8378(2)	680(2)	24(1)
N(3)	5841(1)	5369(1)	823(1)	21(1)	C(18)	9095(2)	7440(2)	2520(2)	33(1)
N(4)	5584(1)	7090(1)	-704(1)	21(1)	C(19)	8606(2)	10140(2)	-186(2)	37(1)
O(1)	6959(1)	7247(1)	339(1)	28(1)	C(20)	8413(2)	10968(2)	126(2)	40(1)
O(2)	8743(1)	8241(1)	-1906(1)	34(1)	C(21)	9148(2)	8341(2)	3411(2)	45(1)
O(3)	9023(2)	8872(1)	-3673(2)	51(1)	C(22)	8984(3)	9404(2)	3258(2)	56(1)
O(4)	9612(2)	7685(1)	-4571(2)	57(1)	C(23)	6187(2)	5434(2)	-228(2)	21(1)
O(5)	9665(1)	6040(1)	-3448(1)	36(1)	C(24)	6625(2)	4671(2)	-489(2)	24(1)
O(6)	8834(1)	8401(1)	-156(1)	28(1)	C(25)	6970(2)	4842(2)	-1566(2)	25(1)
O(7)	8785(1)	9245(1)	709(1)	30(1)	C(26)	6866(2)	5777(2)	-2395(2)	24(1)
O(8)	9209(2)	6661(1)	3262(2)	58(1)	C(27)	6417(2)	6538(2)	-2145(2)	24(1)
O(9)	9054(2)	8337(1)	2495(1)	40(1)	C(28)	6058(2)	6374(2)	-1062(2)	21(1)
O(10)	4960(1)	6018(1)	2372(1)	25(1)	C(29)	5783(2)	4493(2)	1715(2)	23(1)
O(11)	4492(1)	4820(1)	4146(1)	26(1)	C(30)	5432(2)	4327(2)	2799(2)	23(1)
O(12)	5321(2)	3051(1)	4607(1)	40(1)	C(31)	4971(2)	5105(2)	3077(2)	22(1)
O(13)	5475(2)	2589(1)	3364(1)	48(1)	C(32)	5399(2)	3281(2)	3698(2)	30(1)
O(14)	4772(1)	7882(1)	720(1)	26(1)	C(33)	3960(2)	5574(2)	4464(2)	29(1)
O(15)	3909(1)	9259(1)	234(1)	29(1)	C(34)	3281(2)	4984(2)	5691(2)	37(1)
O(16)	4465(2)	9474(2)	-2715(2)	72(1)	C(35)	5314(3)	1526(2)	4226(2)	54(1)
O(17)	4230(1)	10341(1)	-1826(1)	32(1)	C(36)	4170(3)	1183(2)	4819(3)	66(1)
C(1)	8688(2)	5231(2)	275(2)	24(1)	C(37)	5204(2)	7895(2)	-1305(2)	24(1)
C(2)	8574(2)	4267(2)	400(2)	29(1)	C(38)	4718(2)	8661(2)	-1051(2)	25(1)
C(3)	8431(2)	3392(2)	1396(2)	32(1)	C(39)	4488(2)	8577(2)	-3(2)	23(1)
C(4)	8404(2)	3462(2)	2288(2)	29(1)	C(40)	4452(2)	9513(2)	-1939(2)	34(1)
C(5)	8549(2)	4414(2)	2164(2)	26(1)	C(41)	3693(2)	9188(2)	1300(2)	33(1)
C(6)	8681(2)	5302(2)	1174(2)	23(1)	C(42)	2818(2)	8374(2)	2242(2)	50(1)
C(7)	9040(2)	6235(2)	-1652(2)	25(1)	C(43)	3963(2)	11202(2)	-2676(2)	38(1)
C(8)	9136(2)	7109(2)	-2647(2)	27(1)	C(44)	3889(2)	12077(2)	-2457(2)	41(1)
C(9)	8955(2)	8087(2)	-2709(2)	32(1)					

Eisenverbindung 28b

Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung für 6b

Verbindung	28b
Summenformel	$C_{48}H_{60}Fe_2N_4O_{17}$
Molmasse	$1076.7 \text{ g mol}^{-1}$
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1
Gitterkonstanten	$a = 14.1397(15) \text{ Å}; \alpha = 119.5450(10)^\circ$ $b = 14.9806(16) \text{ Å}; \beta = 107.0670(10)^\circ$ $c = 15.0447(16) \text{ Å}; \gamma = 96.8930(10)^\circ$
Zellvolumen	$2512.4(5) \text{ Å}^3$
Z	2
Dichte(berechnet)	1.423 Mg m^{-3}
Absorptionskoeffizient	0.653 mm^{-1}
F(000)	1128
Kristallgröße	$0.205 \times 0.161 \times 0.147 \text{ mm}^3$
gemessener θ -Bereich	1.579 bis 28.433°
Indexgrenzen	$-18 \leq h \leq 18, -19 \leq k \leq 19, -19 \leq l \leq 19$
Gemessene Reflexe	44527
Unabhängige Reflexe	11476 [R(int) = 0.0329]
Vollständigkeit zu $\theta = 25.000^\circ$	99.60 %
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten/Restraints/Parameter	11476 / 0 / 666
Goodness-of-fit an F^2	1.042
Finale R Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0394, wR2 = 0.0962$
R Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0531, wR2 = 0.1036$
Extinktionskoeffizient	n/a
Max/min Restelektronendichte	$1.493 \text{ und } -0.490 \text{ e. Å}^{-3}$

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für **28b**. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
Fe(1)	1658(1)	1978(1)	4711(1)	18(1)	C(14)	1564(2)	6010(2)	5066(2)	33(1)
Fe(2)	4308(1)	2490(1)	5773(1)	17(1)	C(15)	747(2)	6654(2)	8362(2)	35(1)
O(1)	3029(1)	2557(1)	5354(1)	22(1)	C(16)	905(2)	7580(2)	8221(2)	40(1)
O(2)	1134(1)	3170(1)	4825(1)	22(1)	C(17)	912(2)	-475(2)	3343(2)	22(1)
O(3)	1205(1)	4891(1)	5694(1)	24(1)	C(18)	796(2)	-592(2)	2329(2)	25(1)
O(4)	697(2)	4824(2)	8222(2)	44(1)	C(19)	1001(2)	323(2)	2272(2)	27(1)
O(5)	876(1)	5750(1)	7457(1)	31(1)	C(20)	427(2)	-1697(2)	1312(2)	29(1)
O(6)	1254(1)	1288(1)	3088(1)	29(1)	C(21)	1289(2)	1071(2)	1243(2)	42(1)
O(7)	910(2)	151(1)	1289(1)	40(1)	C(22)	2395(3)	1200(4)	1358(5)	82(1)
O(8)	296(2)	-1931(2)	384(2)	52(1)	C(23)	-106(2)	-3589(2)	569(2)	39(1)
O(9)	247(2)	-2469(1)	1524(1)	36(1)	C(24)	-1227(2)	-3963(3)	-123(3)	69(1)
O(10)	5224(1)	3596(1)	5773(1)	22(1)	C(25)	3937(2)	312(2)	3979(2)	18(1)
O(11)	6087(1)	4499(1)	5294(1)	25(1)	C(26)	3565(2)	-602(2)	2890(2)	21(1)
O(12)	5726(2)	1791(1)	2427(2)	43(1)	C(27)	3111(2)	-1622(2)	2619(2)	21(1)
O(13)	5815(1)	3527(1)	3238(1)	26(1)	C(28)	3028(2)	-1745(2)	3463(2)	21(1)
O(14)	5022(1)	3380(1)	7424(1)	22(1)	C(29)	3383(2)	-833(2)	4545(2)	20(1)
O(15)	5528(1)	3948(1)	9212(1)	23(1)	C(30)	3822(2)	195(2)	4814(2)	18(1)
O(16)	4712(2)	2622(1)	9684(1)	32(1)	C(31)	2707(2)	-2583(2)	1424(2)	28(1)
O(17)	4714(2)	955(1)	8493(1)	36(1)	C(32)	2544(2)	-2841(2)	3216(2)	29(1)
N(1)	1243(1)	2228(1)	5992(1)	18(1)	C(33)	4840(2)	1586(2)	3758(2)	21(1)
N(2)	1217(1)	441(1)	4324(1)	20(1)	C(34)	5332(2)	2613(2)	4022(2)	21(1)
N(3)	4420(1)	1383(1)	4335(1)	19(1)	C(35)	5522(2)	3574(2)	5055(2)	19(1)
N(4)	4168(1)	1178(1)	5878(1)	18(1)	C(36)	5647(2)	2593(2)	3160(2)	24(1)
C(1)	1337(2)	1406(2)	6194(2)	19(1)	C(37)	6247(2)	5492(2)	6330(2)	27(1)
C(2)	1497(2)	1502(2)	7200(2)	22(1)	C(38)	7118(3)	5668(3)	7302(3)	57(1)
C(3)	1644(2)	671(2)	7335(2)	24(1)	C(39)	6123(2)	3552(2)	2408(2)	28(1)
C(4)	1604(2)	-301(2)	6425(2)	28(1)	C(40)	6167(2)	4644(2)	2606(2)	34(1)
C(5)	1436(2)	-401(2)	5421(2)	24(1)	C(41)	4257(2)	1185(2)	6777(2)	20(1)
C(6)	1317(2)	438(2)	5290(2)	20(1)	C(42)	4613(2)	2108(2)	7870(2)	21(1)
C(7)	1863(2)	826(2)	8456(2)	34(1)	C(43)	5033(2)	3158(2)	8136(2)	20(1)
C(8)	1759(2)	-1232(2)	6527(3)	42(1)	C(44)	4680(2)	1957(2)	8783(2)	25(1)
C(9)	1029(2)	3081(2)	6646(2)	20(1)	C(45)	4976(3)	788(2)	9397(2)	42(1)
C(10)	996(2)	3978(2)	6569(2)	21(1)	C(46)	6143(3)	1177(3)	10028(2)	50(1)
C(11)	1116(2)	3985(2)	5665(2)	20(1)	C(47)	6007(2)	5028(2)	9512(2)	25(1)
C(12)	840(2)	4870(2)	7489(2)	26(1)	C(48)	6690(2)	5681(2)	10745(2)	31(1)
C(13)	1396(2)	4880(2)	4790(2)	32(1)					

Zinkkomplex 29a H₂O

Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung für 29a

Verbindung	25 H ₂ O
Summenformel	C ₃₆ H ₃₆ N ₈ O ₁₀ Zn ₂
Molmasse	871.47 g mol ⁻¹
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pbca (no.61)
Gitterkonstanten	a = 13.9312(11) Å; α = 90° b = 9.2315(7) Å; β = 90° c = 27.423(2) Å; γ = 90°
Zellvolumen	3526.7(5) Å ³
Z	4
Dichte(berechnet)	1.641 Mg m ⁻³
Absorptionskoeffizient	1.433 mm ⁻¹
F(000)	1792
Kristallgröße	0.10 x 0.09 x 0.07 mm ³
gemessener θ-Bereich	1.49 to 28.59°
Indexgrenzen	-18 ≤ h ≤ 18, -11 ≤ k ≤ 12, -36 ≤ l ≤ 36
Gemessene Reflexe	60234
Unabhängige Reflexe	4294 [R(int) = 0.0250]
Max/min Transmission	0.9101 and 0.8652
Vollständigkeit zu θ = 28.59°	95.0 %
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Daten/Restraints/Parameter	4294 / 0 / 268
Goodness-of-fit an F ²	1.039
Finale R Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0231, wR2 = 0.0613
R Werte (alle Daten)	R1 = 0.0280, wR2 = 0.0641
Extinktionskoeffizient	n/a
Max/min Restelektronendichte	0.420 und -0.440 e. Å ⁻³

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für **29a**. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Zn(1)	5023(1)	1983(1)	3706(1)	10(1)
O(1)	3697(1)	-1220(1)	2809(1)	16(1)
O(2)	4176(1)	316(1)	3402(1)	13(1)
O(3)	3456(1)	5041(1)	4526(1)	18(1)
O(4)	4047(1)	3126(1)	4119(1)	14(1)
O(5)	5173(1)	681(1)	4367(1)	20(1)
N(1)	6110(1)	3362(1)	3935(1)	11(1)
N(2)	6129(1)	1289(1)	3264(1)	11(1)
N(3)	5360(1)	-1553(1)	1911(1)	15(1)
N(4)	5055(1)	7639(1)	4729(1)	17(1)
C(1)	7023(1)	2979(1)	3749(1)	10(1)
C(2)	7902(1)	3564(1)	3898(1)	13(1)
C(3)	8754(1)	3127(1)	3682(1)	13(1)
C(4)	8756(1)	2054(1)	3323(1)	13(1)
C(5)	7899(1)	1421(1)	3184(1)	13(1)
C(6)	7028(1)	1889(1)	3386(1)	11(1)
C(7)	6015(1)	613(1)	2854(1)	11(1)
C(8)	5172(1)	-122(2)	2708(1)	12(1)
C(9)	4334(1)	-289(1)	3004(1)	12(1)
C(10)	5245(1)	-922(2)	2268(1)	12(1)
C(11)	2904(1)	-1703(2)	3114(1)	17(1)
C(12)	3232(1)	-2875(2)	3461(1)	22(1)
C(13)	5971(1)	4605(1)	4152(1)	11(1)
C(14)	5076(1)	5103(2)	4338(1)	12(1)
C(16)	5061(1)	6496(2)	4557(1)	13(1)
C(15)	4185(1)	4329(1)	4313(1)	13(1)
C(17)	2517(1)	4345(2)	4518(1)	22(1)
C(18)	2410(1)	3297(2)	4936(1)	27(1)

Zinkverbindung 29a DMSO

Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung für 29a

Verbindung	25 DMSO
Summenformel	$C_{20}H_{22}N_4O_5SZn$
Molmasse	$495.85 \text{ g mol}^{-1}$
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2(1)/c (no. 14)
Gitterkonstanten	$a = 10.5413(6) \text{ Å}; \alpha = 90^\circ$ $b = 19.7935(10) \text{ Å}; \beta = 116.6470(10)^\circ$ $c = 11.4038(6) \text{ Å}; \gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$2126.7(2) \text{ Å}^3$
Z	4
Dichte(berechnet)	1.549 Mg m^{-3}
Absorptionskoeffizient	1.293 mm^{-1}
F(000)	1024
Kristallgröße	$0.13 \times 0.11 \times 0.05 \text{ mm}^3$
gemessener θ -Bereich	2.06 to 28.57°
Indexgrenzen	$-13 \leq h \leq 13, -26 \leq k \leq 26, -14 \leq l \leq 14$
Gemessene Reflexe	38754
Unabhängige Reflexe	5093 [R(int) = 0.0293]
Max/min Transmission	0.9323 and 0.8488
Vollständigkeit zu $\theta = 25.00^\circ$	99.9 %
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten/Restraints/Parameter	5093 / 0 / 289
Goodness-of-fit an F^2	1.043
Finale R Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0234, wR2 = 0.0593
R Werte (alle Daten)	R1 = 0.0275, wR2 = 0.0612
Extinktionskoeffizient	n/a
Max/min Restelektronendichte	0.364 und -0.244 e.Å^{-3}

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für **29a**. $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Zn(1)	4558(1)	3748(1)	9027(1)	13(1)
S(1)	3164(1)	2324(1)	8140(1)	15(1)
O(1)	5828(1)	3562(1)	8134(1)	17(1)
O(2)	7838(1)	3286(1)	8027(1)	19(1)
O(3)	2788(1)	3857(1)	7251(1)	16(1)
O(4)	565(1)	4162(1)	5835(1)	18(1)
N(1)	6296(1)	3986(1)	10722(1)	15(1)
N(2)	3591(1)	4316(1)	9882(1)	14(1)
N(3)	10776(2)	3587(1)	10858(1)	27(1)
N(4)	-1276(1)	4818(1)	7327(1)	24(1)
C(1)	5942(2)	4280(1)	11666(1)	15(1)
C(2)	6887(2)	4381(1)	12987(1)	18(1)
C(3)	6455(2)	4704(1)	13829(1)	20(1)
C(4)	5073(2)	4933(1)	13354(1)	19(1)
C(5)	4098(2)	4815(1)	12060(1)	17(1)
C(6)	4507(2)	4477(1)	11207(1)	14(1)
C(7)	7617(2)	3929(1)	10928(1)	15(1)
C(8)	8072(2)	3689(1)	10015(1)	16(1)
C(9)	7146(2)	3515(1)	8685(1)	15(1)
C(10)	9567(2)	3632(1)	10461(1)	19(1)
C(11)	6989(2)	3169(1)	6630(2)	28(1)
C(12)	7988(2)	3021(1)	6058(2)	25(1)
C(13)	2245(2)	4475(1)	9361(1)	15(1)
C(14)	1268(2)	4382(1)	8032(1)	15(1)
C(15)	1629(1)	4113(1)	7057(1)	15(1)
C(16)	-149(2)	4618(1)	7634(1)	17(1)
C(17)	843(2)	3933(1)	4762(1)	22(1)
C(18)	370(2)	3214(1)	4400(2)	27(1)
O(5)	4280(1)	2752(1)	9243(1)	18(1)
C(19)	3788(2)	2240(1)	6925(1)	20(1)
C(20)	3557(2)	1492(1)	8805(1)	21(1)

Zinkverbindung 29b

Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung für 29b

Verbindung	29b
Summenformel	$C_{44}H_{56}N_4O_{18}Zn_2$
Molmasse	$1059.66 \text{ g mol}^{-1}$
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P21/n
Gitterkonstanten	$a = 15.8662(12) \text{ Å}; \alpha = 90^\circ$ $b = 13.3414(11) \text{ Å}; \beta = 96.3740(10)^\circ$ $c = 23.2173(18) \text{ Å}; \gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$4884.2(7) \text{ Å}^3$
Z	
Dichte(berechnet)	1.441 Mg m^{-3}
Absorptionskoeffizient	1.058 mm^{-1}
F(000)	2208
Kristallgröße	$0.075 \times 0.057 \times 0.028 \text{ mm}^3$
gemessener θ -Bereich	1.481 to 28.621°
Indexgrenzen	$-20 \leq h \leq 20$ $-17 \leq k \leq 17$, $-29 \leq l \leq 30$
Gemessene Reflexe	48026
Unabhängige Reflexe	10975 [R(int) = 0.0655]
Vollständigkeit zu $\theta = 25.000^\circ$	97.30 %
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten/Restraints/Parameter	10975 / 0 / 649
Goodness-of-fit an F^2	1.005
Finale R Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0432$, $wR2 = 0.0876$
R Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0892$, $wR2 = 0.1034$
Extinktionskoeffizient	n/a
Max/min Restelektronendichte	1.143 und -0.695 e. Å^{-3}

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für **29b**. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
Zn(1)	-949(1)	1696(1)	2301(1)	18(1)	C(11)	74(3)	5598(3)	4210(2)	49(1)
Zn(2)	2626(1)	3242(1)	4398(1)	16(1)	C(12)	37(4)	6560(4)	3977(2)	91(2)
O(1)	123(1)	3692(2)	4429(1)	35(1)	C(13)	426(2)	819(3)	4060(1)	31(1)
O(2)	-206(2)	4876(2)	3760(1)	36(1)	C(14)	872(2)	677(3)	4666(2)	39(1)
O(3)	-371(1)	1529(2)	3116(1)	25(1)	C(15)	-2345(2)	1215(2)	1368(1)	17(1)
O(4)	241(1)	1883(2)	4001(1)	27(1)	C(16)	-2225(2)	170(2)	1411(1)	16(1)
O(5)	-3107(1)	10(2)	522(1)	24(1)	C(17)	-1677(2)	-263(2)	1884(1)	18(1)
O(6)	-2637(1)	-1389(1)	967(1)	20(1)	C(18)	-2694(2)	-388(2)	935(1)	18(1)
O(7)	-1208(1)	217(2)	2249(1)	22(1)	C(19)	-3040(2)	-1918(2)	462(1)	22(1)
O(8)	-1703(1)	-1263(2)	1934(1)	21(1)	C(20)	-2985(2)	-3017(2)	599(2)	30(1)
O(9)	7(1)	1810(2)	1795(1)	19(1)	C(21)	-1195(2)	-1688(2)	2433(1)	21(1)
O(10)	1601(1)	1382(2)	2225(1)	25(1)	C(22)	-1352(2)	-2803(2)	2406(1)	27(1)
O(11)	1816(1)	140(2)	2873(1)	24(1)	C(23)	3303(2)	1283(2)	4651(1)	16(1)
O(12)	2030(1)	3441(1)	3590(1)	22(1)	C(24)	3372(2)	251(2)	4702(1)	22(1)
O(13)	1406(1)	3139(2)	2700(1)	22(1)	C(25)	3851(2)	-180(2)	5171(1)	26(1)
O(14)	5004(1)	4781(1)	6106(1)	20(1)	C(26)	4251(2)	420(2)	5605(1)	22(1)
O(15)	4545(1)	6199(1)	5665(1)	17(1)	C(27)	4182(2)	1448(2)	5568(1)	19(1)
O(16)	3056(1)	4650(1)	4391(1)	20(1)	C(28)	3721(2)	1894(2)	5093(1)	15(1)
O(17)	3628(1)	6098(1)	4691(1)	17(1)	C(29)	2545(2)	1348(2)	3706(1)	18(1)
O(18)	1678(1)	3312(2)	4910(1)	20(1)	C(30)	2072(2)	1776(2)	3215(1)	18(1)
N(1)	-1244(2)	3114(2)	2512(1)	19(1)	C(31)	1851(2)	2823(2)	3193(1)	20(1)
N(2)	-1953(1)	1912(2)	1693(1)	16(1)	C(32)	1812(2)	1123(2)	2723(1)	20(1)
N(3)	2816(1)	1792(2)	4193(1)	16(1)	C(33)	1461(2)	-535(2)	2418(2)	29(1)
N(4)	3606(1)	2939(2)	5012(1)	15(1)	C(34)	1493(2)	-1574(2)	2674(2)	35(1)
C(1)	-1797(2)	3576(2)	2073(1)	20(1)	C(35)	1194(2)	4201(2)	2669(1)	22(1)
C(2)	-1991(2)	4595(2)	2047(1)	26(1)	C(36)	740(2)	4384(2)	2076(1)	31(1)
C(3)	-2536(2)	4982(2)	1598(1)	29(1)	C(37)	4077(2)	3602(2)	5311(1)	16(1)
C(4)	-2887(2)	4357(2)	1158(1)	27(1)	C(38)	4034(2)	4657(2)	5250(1)	15(1)
C(5)	-2707(2)	3345(2)	1171(1)	22(1)	C(39)	3541(2)	5106(2)	4763(1)	15(1)
C(6)	-2170(2)	2935(2)	1629(1)	18(1)	C(40)	4561(2)	5196(2)	5702(1)	17(1)
C(7)	-956(2)	3599(2)	2986(1)	20(1)	C(41)	5064(2)	6714(2)	6127(1)	18(1)
C(8)	-420(2)	3215(2)	3461(1)	22(1)	C(42)	4898(2)	7815(2)	6043(1)	24(1)
C(9)	-194(2)	2173(2)	3502(1)	23(1)	C(43)	3195(2)	6498(2)	4157(1)	20(1)
C(10)	-141(2)	3910(3)	3934(2)	28(1)	C(44)	3347(2)	7609(2)	4170(1)	27(1)

Zinkverbindung 30a

Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung für 30a

Verbindung	30a
Summenformel	$C_{20}H_{20}Cl_2N_4O_5SZn$
Molmasse	$564.73 \text{ g mol}^{-1}$
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P21/c
Gitterkonstanten	$a = 10.9276(6) \text{ Å}; \alpha = 90^\circ$ $b = 11.7495(6) \text{ Å}; \beta = 97.7840(10)^\circ$ $c = 18.1519(10) \text{ Å}; \gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$2.3091(2) \text{ Å}^3$
Z	4
Dichte(berechnet)	1.624 Mg m^{-3}
Absorptionskoeffizient	1.426 mm^{-1}
F(000)	1152
Kristallgröße	$0.122 \times 0.052 \times 0.029 \text{ mm}^3$
gemessener θ -Bereich	1.881 to 28.515°
Indexgrenzen	$-14 \leq h \leq 14, -15 \leq k \leq 15, -23 \leq l \leq 23$
Gemessene Reflexe	37598
Unabhängige Reflexe	5495 [R(int) = 0.0910]
Vollständigkeit zu $\theta = 25.000^\circ$	99.90 %
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten/Restraints/Parameter	5495 / 0 / 310
Goodness-of-fit an F^2	1.051
Finale R Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0331, wR2 = 0.0827
R Werte (alle Daten)	R1 = 0.0457, wR2 = 0.0863
Extinktionskoeffizient	n/a
Max/min Restelektronendichte	0.504 und -0.835 e. Å ⁻³

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für **30a**. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Zn(1)	8517(1)	8527(1)	1116(1)	10(1)
Cl(1)	3879(1)	9502(1)	3302(1)	23(1)
Cl(2)	2783(1)	7565(1)	2217(1)	19(1)
O(1)	10083(1)	9539(1)	1327(1)	12(1)
O(2)	11380(1)	10836(1)	1917(1)	14(1)
O(3)	8861(1)	7702(1)	146(1)	13(1)
O(4)	8617(1)	6348(1)	-741(1)	15(1)
N(1)	7849(2)	9270(1)	2032(1)	11(1)
N(2)	6886(2)	7653(1)	1088(1)	10(1)
N(3)	10390(2)	12146(1)	3283(1)	14(1)
N(4)	6397(2)	4487(2)	-532(1)	19(1)
C(1)	6649(2)	8890(2)	2118(1)	11(1)
C(2)	6140(2)	8028(2)	1618(1)	10(1)
C(3)	4953(2)	7631(2)	1664(1)	12(1)
C(4)	4273(2)	8066(2)	2188(1)	13(1)
C(5)	4756(2)	8923(2)	2669(1)	14(1)
C(6)	5935(2)	9332(2)	2632(1)	15(1)
C(7)	8428(2)	10019(2)	2485(1)	11(1)
C(8)	9581(2)	10510(2)	2407(1)	11(1)
C(9)	10328(2)	10239(2)	1843(1)	12(1)
C(10)	10030(2)	11400(2)	2904(1)	12(1)
C(11)	12222(2)	10616(2)	1376(1)	15(1)
C(12)	13266(2)	11453(2)	1533(2)	20(1)
C(13)	6557(2)	6782(2)	658(1)	12(1)
C(14)	7204(2)	6361(2)	97(1)	12(1)
C(15)	8282(2)	6869(2)	-139(1)	12(1)
C(16)	6753(2)	5334(2)	-262(1)	13(1)
C(17)	9724(2)	6737(2)	-1029(1)	15(1)
C(18)	10757(2)	5905(2)	-796(2)	23(1)
S(1)	7720(1)	11078(1)	589(1)	15(1)
O(5)	7650(1)	9829(1)	377(1)	15(1)
C(19)	6192(3)	11447(2)	744(2)	31(1)
C(20)	7737(2)	11810(2)	-266(1)	21(1)

Zinkverbindung 30b

Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung für 30b

Verbindung	30b
Summenformel	$C_{24}H_{30}Cl_2N_2O_9SZn$
Molmasse	$658.83 \text{ g mol}^{-1}$
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P21/n
Gitterkonstanten	$a = 13.3344(8) \text{ Å}; \alpha = 90^\circ$ $b = 9.1475(6) \text{ Å}; \beta = 103.9830(10)^\circ$ $c = 24.1887(15) \text{ Å}; \gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$2863.0(3) \text{ Å}^3$
Z	4
Dichte(berechnet)	1.528 Mg m^{-3}
Absorptionskoeffizient	1.170 mm^{-1}
F(000)	1360
Kristallgröße	$0.297 \times 0.247 \times 0.207 \text{ mm}^3$
gemessener θ -Bereich	1.603 to 28.548°
Indexgrenzen	$-17 \leq h \leq 17, -11 \leq k \leq 11, -31 \leq l \leq 31$
Gemessene Reflexe	50778
Unabhängige Reflexe	6850 [R(int) = 0.0208]
Vollständigkeit zu $\theta = 25.242^\circ$	100.00 %
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten/Restraints/Parameter	6850 / 20 / 388
Goodness-of-fit an F^2	1.026
Finale R Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0275, wR2 = 0.0650
R Werte (alle Daten)	R1 = 0.0302, wR2 = 0.0665
Extinktionskoeffizient	n/a
Max/min Restelektronendichte	1.162 und -0.839 e. Å ⁻³

Atomkoordinaten[Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für **30b**] ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für **30b**. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
Zn(1)	2326(1)	1378(1)	419(1)	14(1)	C(7)	3756(1)	923(2)	-363(1)	15(1)
S(1)	1294(1)	4518(1)	-67(1)	15(1)	C(8)	4515(1)	1916(2)	-76(1)	15(1)
Cl(1)	1595(1)	-2407(1)	-2088(1)	27(1)	C(9)	4443(1)	2599(2)	447(1)	15(1)
Cl(2)	-175(1)	-3620(1)	-1537(1)	22(1)	C(10)	5392(1)	2198(2)	-332(1)	16(1)
O(1)	3698(1)	2465(1)	676(1)	18(1)	C(11)	6038(1)	1712(2)	-1153(1)	20(1)
O(2)	5243(1)	3431(1)	704(1)	19(1)	C(12)	5700(1)	847(2)	-1697(1)	26(1)
O(3)	6131(1)	2975(2)	-158(1)	27(1)	C(13)	5146(1)	4171(2)	1218(1)	27(1)
O(4)	5268(1)	1463(1)	-835(1)	21(1)	C(14)	6081(1)	5127(2)	1413(1)	26(1)
O(5)	2172(1)	1179(1)	1230(1)	18(1)	C(15)	910(1)	-1104(2)	552(1)	13(1)
O(6)	1747(1)	298(1)	2000(1)	19(1)	C(16)	951(1)	-781(2)	1125(1)	15(1)
O(7)	-161(1)	-2799(2)	1137(1)	32(1)	C(17)	1644(1)	301(2)	1435(1)	14(1)
O(8)	112(2)	-1240(2)	1865(1)	82(1)	C(18)	262(1)	-1708(2)	1367(1)	26(1)
O(9)	1268(1)	2939(1)	136(1)	17(1)	C(19)	-270(2)	-2515(4)	2185(1)	28(1)
N(1)	2880(1)	599(1)	-239(1)	15(1)	C(20)	-1394(3)	-2165(4)	2056(2)	40(1)
N(2)	1436(1)	-450(1)	228(1)	14(1)	C(19X)	-893(3)	-1655(4)	2006(2)	15(1)
C(1)	2200(1)	-426(2)	-569(1)	15(1)	C(20X)	-518(4)	-2976(5)	2375(2)	23(1)
C(2)	2241(1)	-896(2)	-1112(1)	18(1)	C(21)	2408(1)	1408(2)	2330(1)	22(1)
C(3)	1521(1)	-1877(2)	-1410(1)	18(1)	C(22)	2398(2)	1115(2)	2939(1)	30(1)
C(4)	740(1)	-2399(2)	-1171(1)	15(1)	C(23)	2234(1)	4585(2)	-481(1)	18(1)
C(5)	684(1)	-1946(2)	-632(1)	14(1)	C(24)	1974(1)	5482(2)	551(1)	20(1)
C(6)	1413(1)	-968(2)	-323(1)	13(1)					

Zinkverbindung 31a

Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung für 31a

Verbindung	31a
Summenformel	$C_{22}H_{26}N_4O_5SZn$
Molmasse	$523.90 \text{ g mol}^{-1}$
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P21/c
Gitterkonstanten	$a = 10.7526(5) \text{ Å}; \alpha = 90^\circ$ $b = 11.5952(5) \text{ Å}; \beta = 100.7200(10)^\circ$ $c = 19.6353(9) \text{ Å}; \gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$2405.38(19) \text{ Å}^3$
Z	4
Dichte(berechnet)	1.447 Mg m^{-3}
Absorptionskoeffizient	1.148 mm^{-1}
F(000)	1088
Kristallgröße	$0.144 \times 0.092 \times 0.064 \text{ mm}^3$
gemessener θ -Bereich	$1.928 \text{ to } 28.486^\circ$
Indexgrenzen	$-14 \leq h \leq 13, -15 \leq k \leq 15, -25 \leq l \leq 25$
Gemessene Reflexe	43271
Unabhängige Reflexe	5774 [R(int) = 0.0203]
Vollständigkeit zu $\theta = 25.242^\circ$	100.00 %
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten/Restraints/Parameter	5774 / 0 / 310
Goodness-of-fit an F^2	1.024
Finale R Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0218, wR2 = 0.0563$
R Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0245, wR2 = 0.0578$
Extinktionskoeffizient	n/a
Max/min Restelektronendichte	0.433 und -0.271 e. Å^{-3}

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für **31a**. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
Zn(1)	1451(1)	1389(1)	8862(1)	10(1)	C(9)	3417(1)	3225(1)	9273(1)	13(1)
O(1)	963(1)	2396(1)	9634(1)	14(1)	C(10)	2708(1)	3712(1)	9743(1)	14(1)
O(2)	1105(1)	3883(1)	10377(1)	17(1)	C(11)	1550(1)	3261(1)	9893(1)	13(1)
O(3)	-98(1)	237(1)	8723(1)	14(1)	C(12)	3187(1)	4746(1)	10088(1)	19(1)
O(4)	-1337(1)	-1216(1)	8227(1)	16(1)	C(13)	-101(1)	3522(1)	10539(1)	20(1)
N(1)	3095(1)	2316(1)	8891(1)	12(1)	C(14)	-247(2)	4119(2)	11200(1)	29(1)
N(2)	3573(1)	5590(1)	10356(1)	29(1)	C(15)	1566(1)	-256(1)	7685(1)	12(1)
N(3)	2167(1)	518(1)	8099(1)	12(1)	C(16)	414(1)	-792(1)	7755(1)	12(1)
N(4)	-348(1)	-2418(1)	6888(1)	16(1)	C(17)	-321(1)	-526(1)	8274(1)	12(1)
C(1)	3862(1)	1878(1)	8438(1)	12(1)	C(18)	-29(1)	-1687(1)	7278(1)	13(1)
C(2)	5067(1)	2289(1)	8390(1)	13(1)	C(19)	-2186(1)	-1017(1)	8711(1)	17(1)
C(3)	5772(1)	1817(1)	7934(1)	14(1)	C(20)	-3179(1)	-1952(1)	8575(1)	23(1)
C(4)	5270(1)	899(1)	7502(1)	16(1)	S(1)	2401(1)	-1029(1)	9544(1)	16(1)
C(5)	4082(1)	471(1)	7555(1)	16(1)	O(5)	2424(1)	261(1)	9671(1)	18(1)
C(6)	3364(1)	942(1)	8011(1)	12(1)	C(21)	2306(1)	-1650(1)	10360(1)	20(1)
C(7)	7073(1)	2279(1)	7908(1)	18(1)	C(22)	3996(2)	-1421(2)	9516(1)	36(1)
C(8)	5994(1)	378(1)	6988(1)	24(1)					

Zinkverbindung 31b

Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung für 31b

Verbindung	31b
Summenformel	$C_{28}H_{42}N_2O_{10}S_2Zn$
Molmasse	$696.12 \text{ g mol}^{-1}$
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P21/c
Gitterkonstanten	$a = 7.8991(5) \text{ Å}; \alpha = 90^\circ$ $b = 26.6878(18) \text{ Å}; \beta = 97.0720(10)^\circ$ $c = 15.6509(11) \text{ Å}; \gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$3274.3(4) \text{ Å}^3$
Z	4
Dichte(berechnet)	1.412 Mg m^{-3}
Absorptionskoeffizient	0.933 mm^{-1}
F(000)	1464
Kristallgröße	$0.131 \times 0.056 \times 0.053 \text{ mm}^3$
gemessener θ -Bereich	$1.517 \text{ to } 28.487^\circ$
Indexgrenzen	$-10 \leq h \leq 10, -33 \leq k \leq 33, -20 \leq l \leq 20$
Gemessene Reflexe	15385
Unabhängige Reflexe	7901 [R(int) = 0.0238]
Vollständigkeit zu $\theta = 25.000^\circ$	100.00 %
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten/Restraints/Parameter	7901 / 18 / 409
Goodness-of-fit an F^2	1.104
Finale R Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0637, wR2 = 0.1765$
R Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0829, wR2 = 0.1826$
Extinktionskoeffizient	n/a
Max/min Restelektronendichte	$1.523 \text{ und } -1.650 \text{ e. Å}^{-3}$

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für **31b**. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
Zn(1)	5977(1)	4101(1)	-2471(1)	19(1)	C(12)	7790(6)	3801(2)	-5276(3)	24(1)
O(1)	6337(4)	4548(1)	-1388(2)	23(1)	C(13)	7189(7)	5286(2)	-4450(3)	25(1)
O(2)	7128(5)	4795(1)	-43(2)	26(1)	C(14)	7839(8)	5621(2)	-5126(4)	38(1)
O(3)	7633(5)	4128(1)	1206(2)	34(1)	C(15)	9163(9)	3150(2)	-5995(4)	42(2)
O(4)	8160(5)	3360(1)	746(2)	30(1)	C(16)	10233(10)	2701(3)	-5700(5)	54(2)
O(5)	6416(4)	4550(1)	-3505(2)	24(1)	C(17)	6451(6)	3506(2)	-815(3)	19(1)
O(6)	7327(5)	4779(1)	-4737(2)	27(1)	C(18)	6936(6)	3925(2)	-293(3)	20(1)
O(7)	8017(6)	4072(1)	-5870(2)	42(1)	C(19)	6766(6)	4433(2)	-628(3)	19(1)
O(8)	8364(6)	3317(1)	-5257(3)	39(1)	C(20)	7582(6)	3837(2)	614(3)	23(1)
N(1)	5755(5)	3512(1)	-3326(2)	20(1)	C(21)	6964(7)	5316(2)	-349(4)	31(1)
N(2)	5802(5)	3507(1)	-1625(2)	18(1)	C(22)	8479(8)	5474(2)	-746(5)	49(2)
C(1)	5274(5)	3061(2)	-2957(3)	18(1)	C(23)	8690(7)	3239(2)	1641(3)	32(1)
C(2)	4723(6)	2627(2)	-3426(3)	24(1)	C(24)	9378(8)	2711(2)	1660(4)	40(1)
C(3)	4316(6)	2190(2)	-3030(3)	27(1)	O(9)	3482(4)	4408(1)	-2634(2)	22(1)
C(4)	4378(6)	2177(2)	-2126(3)	27(1)	S(1)	3026(2)	4893(1)	-2196(1)	21(1)
C(5)	4857(6)	2613(2)	-1660(3)	24(1)	S(1X)	2980(10)	4886(3)	-3092(7)	14(4)
C(6)	5317(6)	3053(2)	-2052(3)	20(1)	C(25)	4279(6)	5372(2)	-2614(3)	26(1)
C(7)	3778(8)	1734(2)	-3565(4)	36(1)	C(26)	1007(6)	5066(2)	-2766(3)	28(1)
C(8)	3957(8)	1705(2)	-1663(4)	40(1)	S(2)	9685(2)	3535(1)	-2182(1)	27(1)
C(9)	6424(6)	3504(2)	-4050(3)	21(1)	O(10)	8836(4)	4044(1)	-2283(2)	27(1)
C(10)	6995(6)	3916(2)	-4504(3)	23(1)	C(27)	10948(7)	3483(2)	-3043(4)	38(1)
C(11)	6879(6)	4424(2)	-4207(3)	22(1)	C(28)	11365(7)	3609(2)	-1321(3)	38(1)

Zinkverbindung 39a

Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung für 39a

Verbindung	39a
Summenformel	$C_{16}H_{22} \cdot 30 N_3O_3 \cdot 30 SZn_0 \cdot 50$
Molmasse	$374.21 \text{ g mol}^{-1}$
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P-1
Gitterkonstanten	$a = 11.7852(6) \text{ Å}; \alpha = 93.6420(10)^\circ$ $b = 11.9449(6) \text{ Å}; \beta = 105.0060(10)^\circ$ $c = 14.3771(7) \text{ Å}; \gamma = 108.9360(10)^\circ$
Zellvolumen	$1824.82(16) \text{ Å}^3$
Z	4
Dichte(berechnet)	1.362 Mg m^{-3}
Absorptionskoeffizient	0.839 mm^{-1}
F(000)	787
Kristallgröße	$0.207 \times 0.107 \times 0.093 \text{ mm}^3$
gemessener θ -Bereich	$1.486 \text{ to } 28.523^\circ$
Indexgrenzen	$-15 \leq h \leq 15, -15 \leq k \leq 15, -19 \leq l \leq 19$
Gemessene Reflexe	33807
Unabhängige Reflexe	8450 [R(int) = 0.0185]
Vollständigkeit zu $\theta = 25.242^\circ$	99.60 %
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten/Restraints/Parameter	8450 / 0 / 457
Goodness-of-fit an F^2	1.037
Finale R Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0506, wR2 = 0.1257$
R Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0570, wR2 = 0.1307$
Extinktionskoeffizient	n/a
Max/min Restelektronendichte	1.875 und -1.871 e. Å^{-3}

B. KRISTALLOGRAPHISCHE DATEN

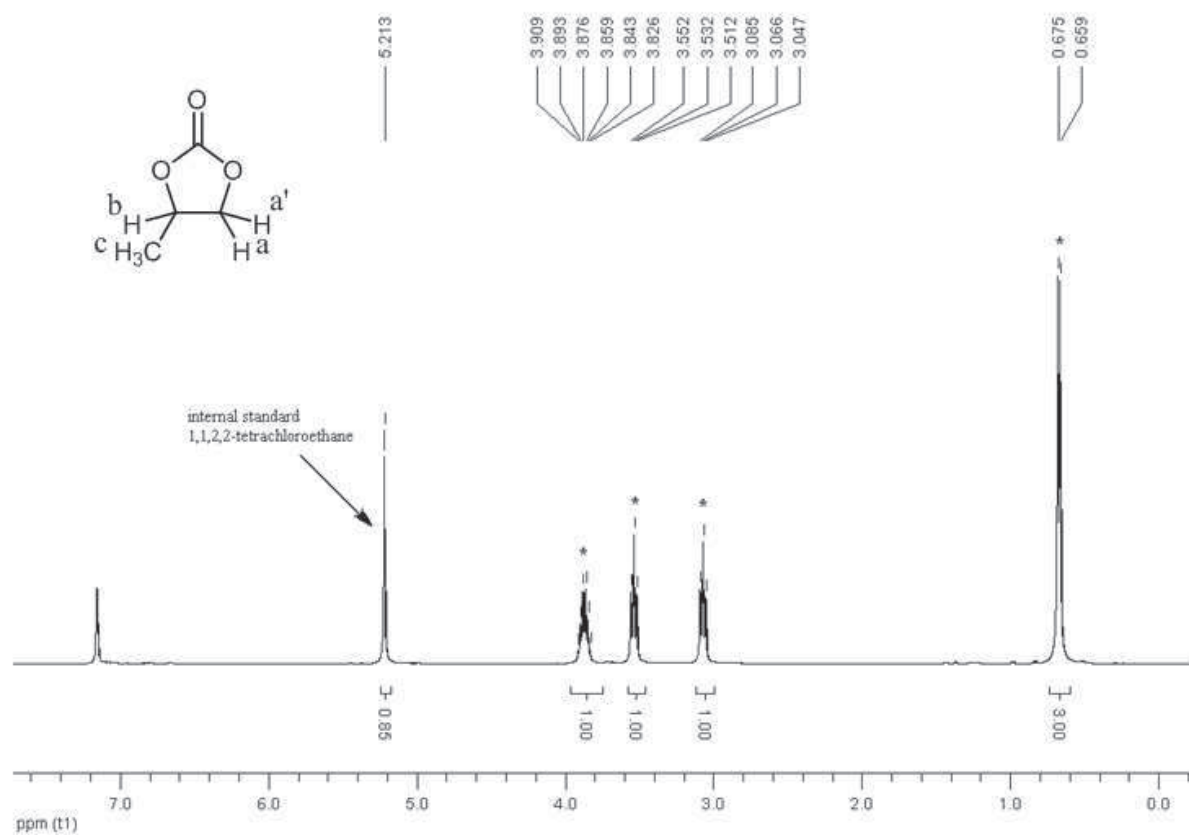
Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für 39a. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
Zn(1)	7159(1)	9674(1)	2552(1)	23(1)	C(10)	9746(2)	8856(2)	2758(2)	24(1)
S(1)	3409(1)	1703(1)	860(1)	30(1)	C(11)	9205(2)	8683(2)	3550(2)	25(1)
S(2)	9520(1)	4767(1)	3192(1)	38(1)	C(12)	10649(2)	8325(2)	2710(2)	24(1)
O(1)	8419(2)	9092(2)	3697(2)	30(1)	C(13)	9054(3)	7648(3)	4906(2)	31(1)
O(2)	9659(2)	8005(2)	4152(2)	31(1)	C(14)	7833(3)	6609(3)	4491(2)	33(1)
O(3)	6502(2)	7869(2)	1839(2)	31(1)	C(15)	6470(2)	11201(2)	3806(2)	21(1)
O(4)	5673(3)	5880(2)	1649(2)	49(1)	C(16)	6331(2)	12237(2)	4171(2)	26(1)
O(5)	4470(2)	1489(2)	574(1)	28(1)	C(17)	5218(3)	12218(2)	4344(2)	26(1)
O(6)	9195(4)	3595(4)	3496(3)	167(3)	C(18)	4226(2)	11115(2)	4161(2)	24(1)
N(1)	6363(2)	10289(2)	1237(2)	23(1)	C(19)	4362(2)	10082(2)	3777(2)	22(1)
N(2)	8635(2)	10078(2)	1947(2)	23(1)	C(20)	5468(2)	10107(2)	3578(2)	20(1)
N(3)	11394(2)	7910(2)	2675(2)	29(1)	C(21)	5074(3)	13377(3)	4686(2)	35(1)
N(4)	7623(2)	11213(2)	3620(2)	23(1)	C(22)	3001(3)	11043(3)	4339(2)	31(1)
N(5)	5637(2)	9120(2)	3107(2)	20(1)	C(23)	4882(2)	8029(2)	3056(2)	22(1)
N(6)	3279(3)	4998(2)	2713(2)	40(1)	C(24)	4899(2)	6972(2)	2564(2)	24(1)
C(1)	7391(2)	11016(2)	917(2)	22(1)	C(25)	5742(3)	6977(2)	2002(2)	28(1)
C(2)	7269(2)	11843(2)	299(2)	22(1)	C(26)	4015(3)	5868(2)	2639(2)	28(1)
C(3)	8265(2)	12496(2)	-31(2)	22(1)	C(27)	6683(6)	5875(4)	1202(4)	87(2)
C(4)	9411(2)	12303(2)	271(2)	22(1)	C(28)	6680(5)	4654(4)	1036(5)	86(2)
C(5)	9537(2)	11499(2)	912(2)	23(1)	C(29)	4121(4)	2844(3)	1904(3)	58(1)
C(6)	8540(2)	10849(2)	1246(2)	22(1)	C(30)	2793(3)	504(3)	1475(2)	34(1)
C(7)	8094(3)	13390(3)	-696(2)	29(1)	C(31)	10021(4)	4643(4)	2173(3)	75(2)
C(8)	10528(3)	12993(2)	-51(2)	28(1)	C(32)	10980(3)	5677(3)	4039(2)	40(1)
C(9)	9458(2)	9549(2)	2034(2)	23(1)	O(100)	1622(5)	2728(4)	2970(4)	59(1)

C. Abschätzung der Rohausbeute der cyclischen Carbonate mit $^1\text{H-NMR}$

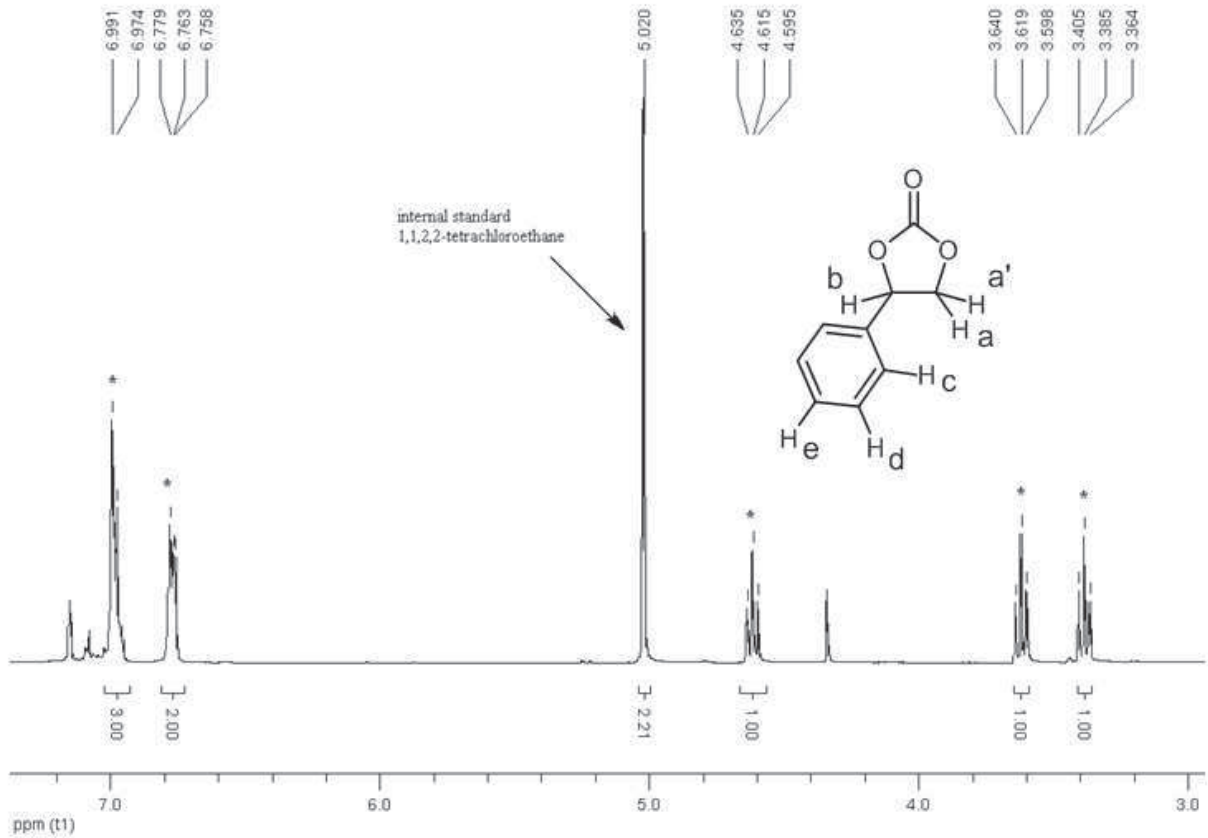
Alle Messungen wurden in C_6D_6 aufgenommen. Die mit * gekennzeichneten Signale sind dem entsprechenden cyclischen Carbonat zuzuordnen.

Abschätzung von Propylencarbonat (4-Methyl-1,3-dioxolan-2-on):



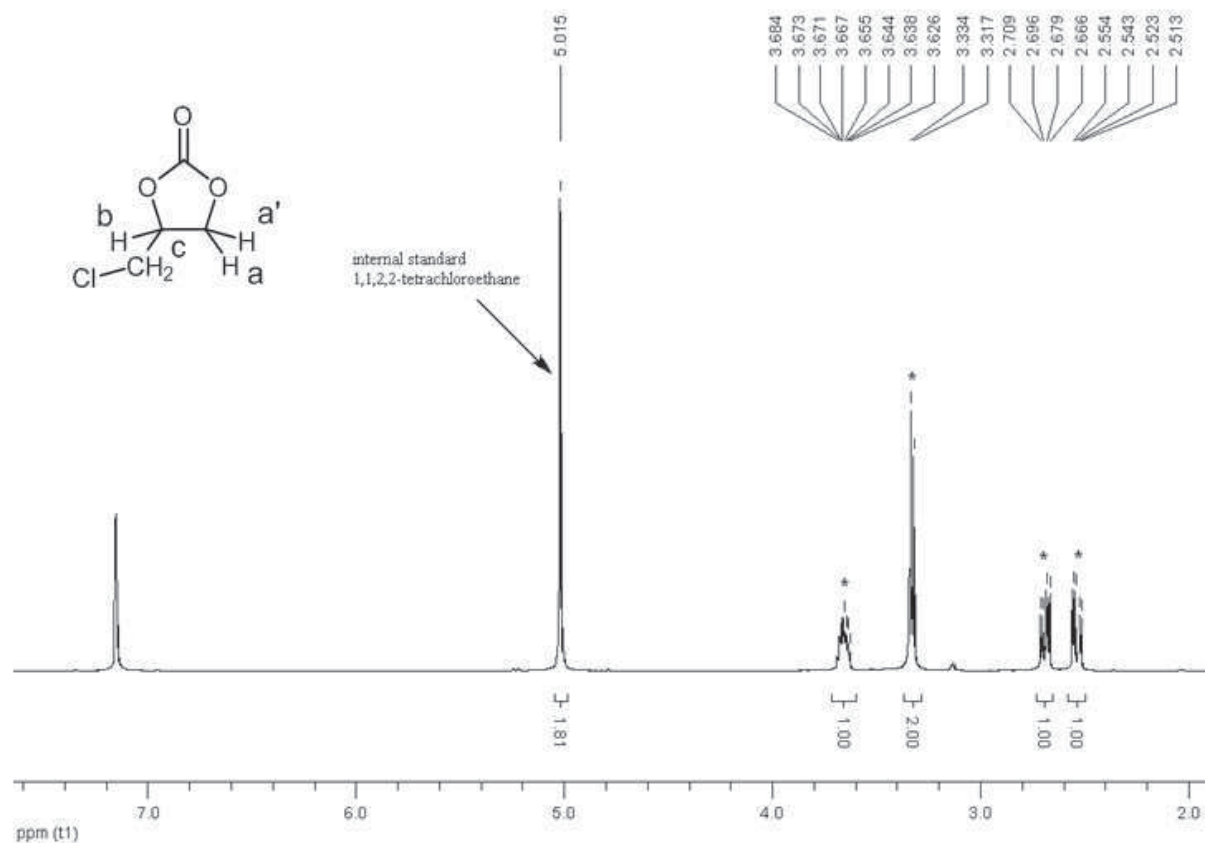
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.67$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 3$ Hz, 6.2 H, H^c), 3.07 (t, $^3J_{\text{HH}} = 1$ Hz, 7.7 H, H^a), 3.53 (t, $^3J_{\text{HH}} = 1$ Hz, 8.0 H, $\text{H}^{a'}$), 3.87 (m, 1 H, H^b).

Abschätzung von Styrencarbonat (4-Phenyl-1,3-dioxolan-2-on):



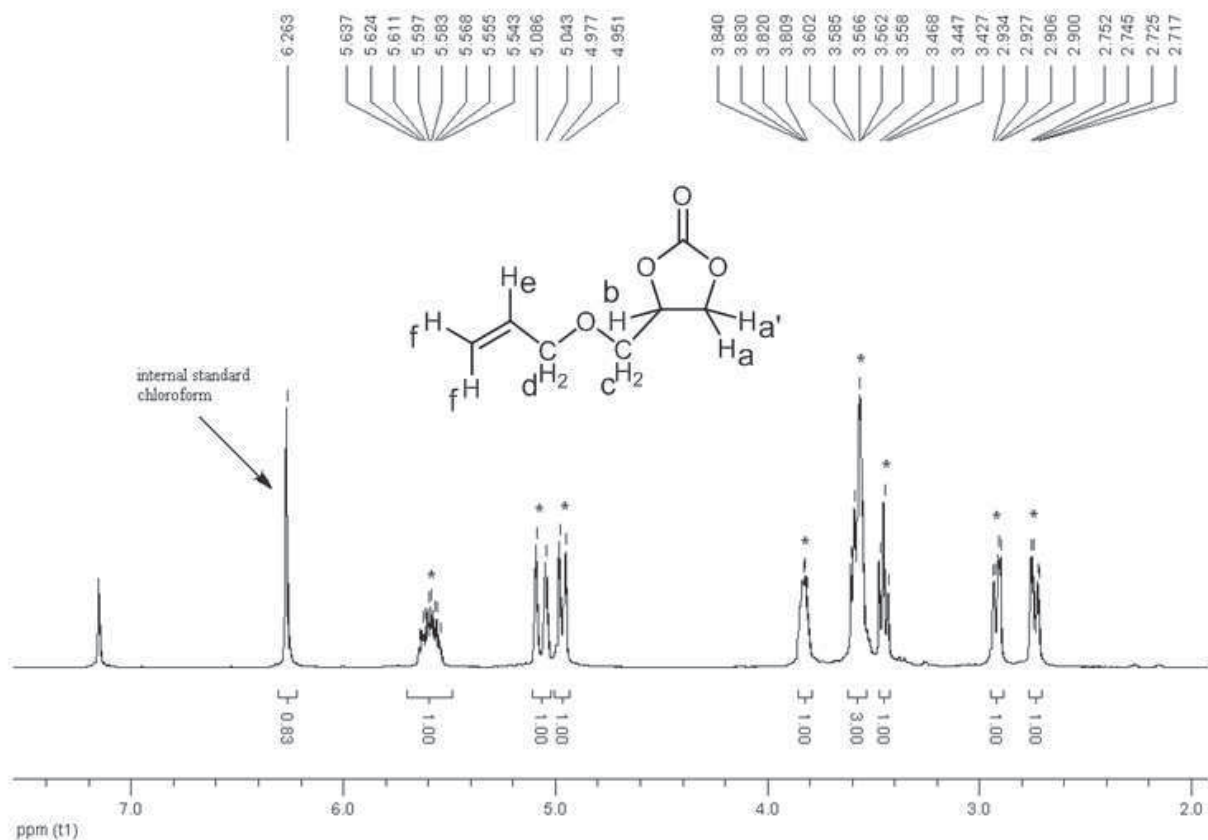
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 3.38$ (t, $^3J_{\text{HH}} = 1$ Hz, 8.2 H, H_a), 3.62 (t, $^3J_{\text{HH}} = 1$ Hz, 8.3 H, $\text{H}_{a'}$), 4.61 (m, 1 H, H_b), 6.77 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2$ Hz, 6.3 H, H_c), 6.99 (m, 3 H, H_e , H_e).

Abschätzung von 4-Chloromethyl-1,3-dioxolan-2-on:



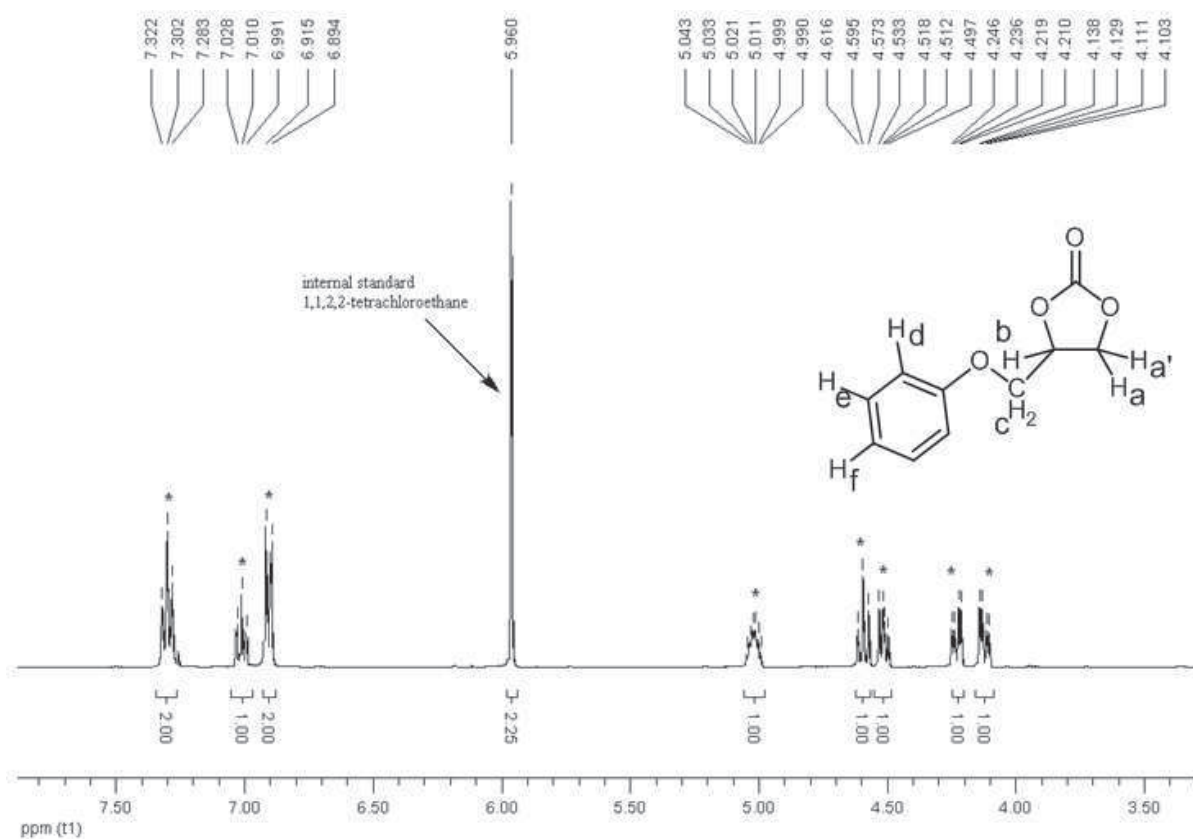
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 2.53$ (dd, $^3J_{\text{HH}} = 1$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 4.1$ Hz, 12.1 H, Ha),
 2.69 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 1$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 5.1$ Hz, 12.1 H, Ha'), 3.33 (m, 2 H, Hc), 3.65 (m, 1 H, Hb).

Abschätzung von 4-Allyloxymethyl-1,3-dioxolan-2-on:



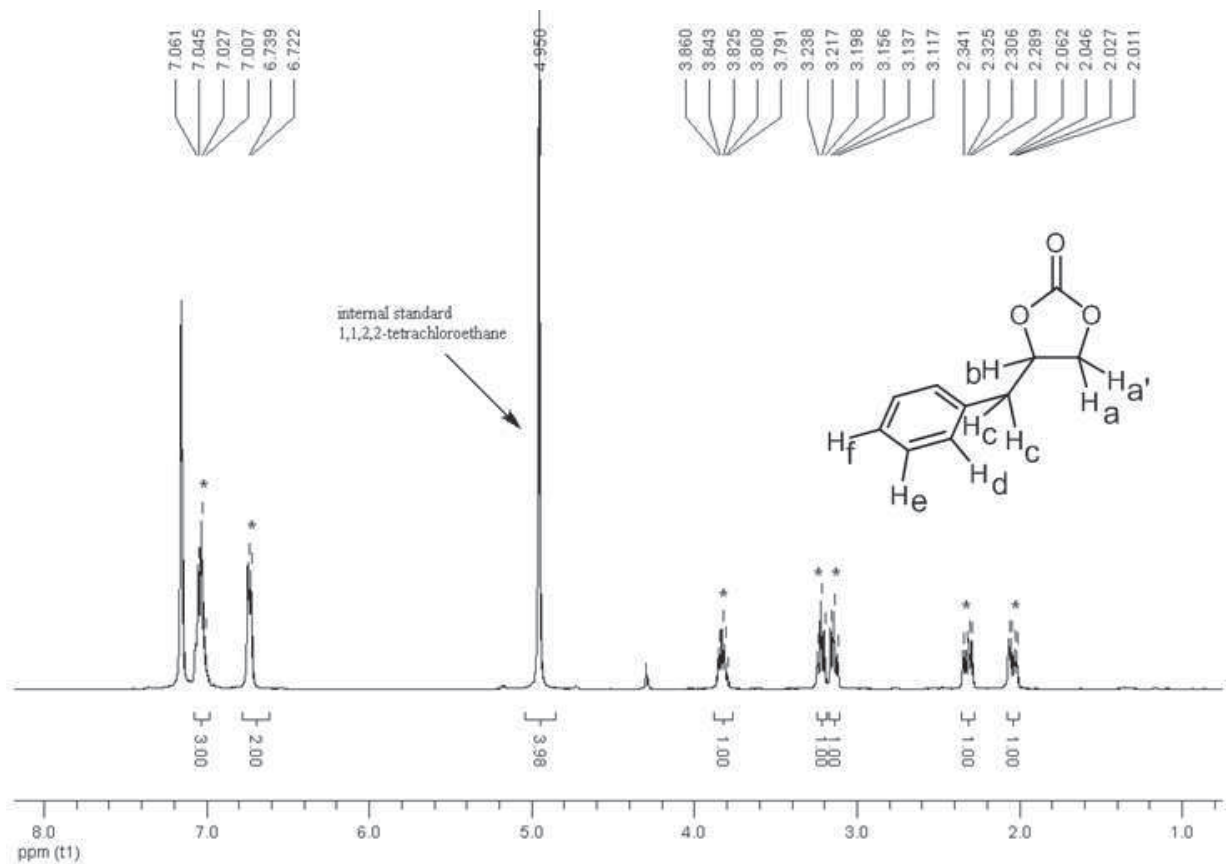
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 2.73$ (dd, $^3J_{\text{HH}} = 1$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 3.1$ Hz, 10.9 H, Ha), 2.92 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 1$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.7$ Hz, 10.9 H, Ha'), 3.45 (t, $^3J_{\text{HH}} = 1$ Hz, 8.3 H, Hc), 3.57 (m, 3 H, Hc, Hd), 3.83 (m, 1 H, Hb), 4.96 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1$ Hz, 10.4 H, Hf), 5.06 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1$ Hz, 17.3 H, Hf), 5.60 (dq, $^3J_{\text{HH}} = 1$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 5.2$ Hz, 10.4 H, He).

Abschätzung von 4-Phenyloxymethyl-1,3-dioxolan-2-on:



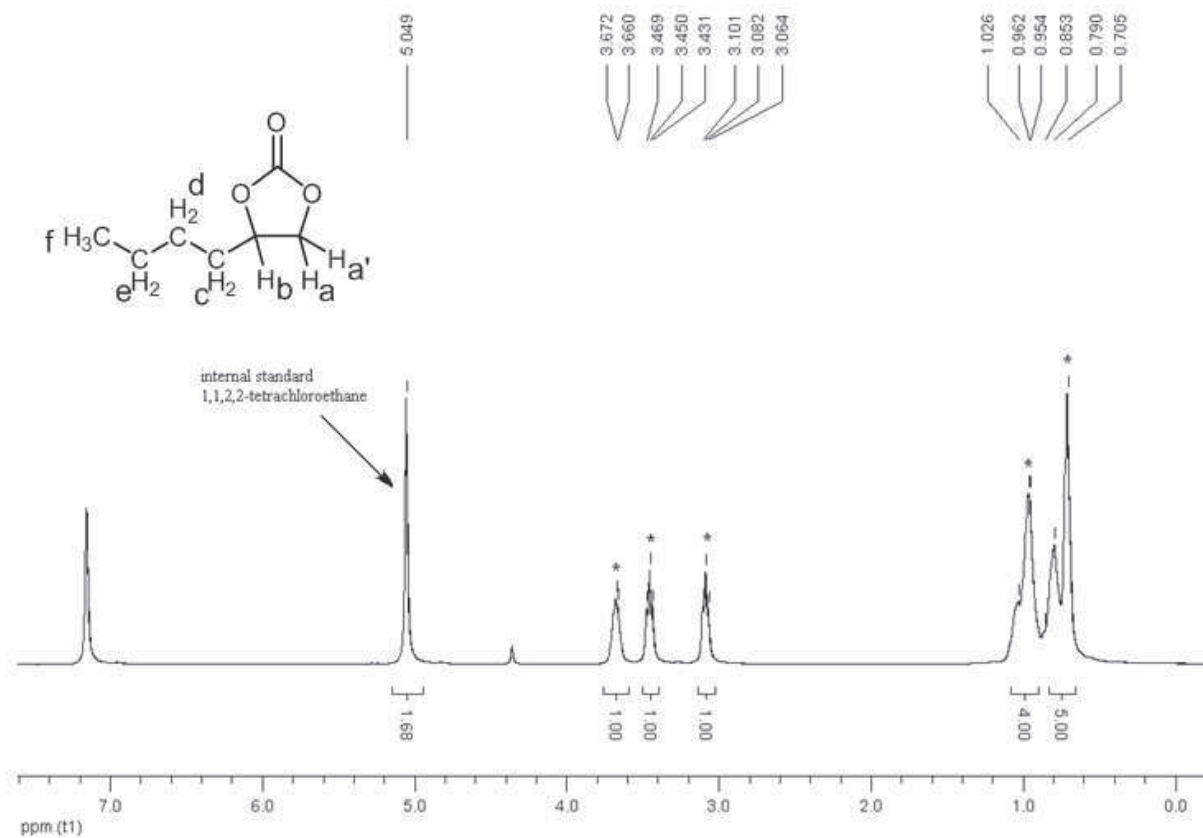
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 4.12$ (dd, $^3J_{\text{HH}} = 1$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 3.5$ Hz, 10.7 H, Ha), 4.23 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 1$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 3.9$ Hz, 10.7 H, Ha'), 4.51 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 1$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 6.0$ Hz, 8.4 H, Hc), 4.59 (t, $^3J_{\text{HH}} = 1$ Hz, 8.5 H, Hc), 5.02 (m, 1 H, Hb), 6.90 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1$ Hz, 8.3 H, Hd), 7.01 (t, $^3J_{\text{HH}} = 1$ Hz, 7.4 H, Hf), 7.30 (t, $^3J_{\text{HH}} = 2$ Hz, 7.6 H, He).

Abschätzung von 4-Benzyl-dioxolan-2-on:



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 2.04$ (dd, $^3J_{\text{HH}} = 1$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz, 14.1 H, Ha), 2.32 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 1$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 14.1 H, Ha'), 3.14 (t, $^3J_{\text{HH}} = 1$ Hz, 7.7 H, Hc), 3.22 (t, $^3J_{\text{HH}} = 1$ Hz, 8.1 H, Hc), 3.83 (p, $^3J_{\text{HH}} = 1$ Hz, 6.8 H, Hb), 6.73 (d, $^3J_{\text{HH}} = 3$ Hz, 6.8 H, Hd), 7.04 (m, 3 H, He, Hf).

Abschätzung von 4-Butyl-dioxolan-2-on:



¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): $\delta = 0.69-1.03$ (m, 9 H, H_c, H_d, H_e, H_f), 3.09 (t, ³J_{HH} = 1 Hz, 7.5 H, H_a), 3.46 (t, ³J_{HH} = 1 Hz, 7.8 H, H_a'), 3.68 (m, 1 H, H_b).

Abbildungsverzeichnis

1.1.	Phasendiagramm von CO ₂	5
1.2.	CO ₂ -Ausstoß weltweit im Vergleich mit der CO ₂ -Konzentration auf Hawaii	6
1.3.	Übersicht mit einigen Beispielen für Reaktionen, in denen CO ₂ umgesetzt werden kann	8
1.4.	Beispiele für einige wichtige Epoxide	10
1.5.	Vergleich der Energiediagramme der Umsetzung von CO ₂ mit Propylenoxid und Cyclohexenoxid	16
1.6.	Aktivierung von CO ₂ durch eine Alkoxid-Spezies	17
1.7.	Beispiele für die wichtigsten Cokatalysatoren	24
2.8.	Zwei Beispiele für bekannte DMC-Katalysatoren	29
2.9.	Die von Darensbourg <i>et al.</i> hergestellten Zink-Phenoxide	30
2.10.	Beispiele für Benzoat-, Salen- und Chinoxalin-Zink-Katalysatoren	31
2.11.	Katalysatoren von Darensbourg und Kim	32
2.12.	Verschiedene Zink- β -Diiminate	33
2.13.	<i>In situ</i> synthetisierter Komplex von Ding <i>et al.</i> und deren Mechanismusvorschlag	35
2.14.	Chirale Zinkkatalysatoren von Nozaki und Coates; Zinkkatalysatoren von Williams und Kleij	36
2.15.	Beispiele für Al-TPP-Systeme aus der Literatur	37
2.16.	Beispiele für Aluminium-Schiffsche Base-Katalysatoren	40
2.17.	Aluminium-Tris(isopropoxide) und -Bis(phenoxide) von Zevaco <i>et al.</i>	42
2.18.	Aluminium(salen) und -porphyrin-Komplexe	43
2.19.	Wichtige Aluminiumkatalysatoren von North <i>et al.</i>	44
2.20.	Bifunktionale Aluminium(salen)-Katalysatoren	47
2.21.	Aluminium-Aminotriphenolat-Komplex von Kleij <i>et al.</i>	48

2.22.	Beispiele für einige wichtige Eisenkatalysatoren mit verschiedenen Ligandensystemen	50
2.23.	Dimere und monomere Variante des von Kleij <i>et al.</i> untersuchten Eisen-Amintriphenoxid-Katalysators	51
2.24.	Eisencorrol-Systeme von Nozaki <i>et al.</i>	52
2.25.	Wichtige Beispiele für Chrom(porpyhrin)-Katalysatoren	53
2.26.	Einige Beispiele für Chrom(salen)-Katalysatoren	54
2.27.	Pyrrolidin-Chrom(III)(salen)-Komplex von Sun <i>et al.</i>	54
2.28.	Diverse Beispiele für Cobalt(salen)-Katalysatoren	56
2.29.	Cobalt(salene) von Jing <i>et al.</i>	56
2.30.	Cobalt-Katalysator mit Bis(phenoxyiminato)-Ligand von Repo <i>et al.</i>	57
2.31.	Cobalt(salen)-Katalysatoren von Coates und Lu	58
2.32.	bifunktionale Cobalt-Katalysatoren	60
2.33.	Cobalt-Katalysatoren mit von den (salen)-Liganden abweichenden Systemen	60
3.34.	Allgemeine Strukturen der N ₂ O ₂ - und N ₂ O-Liganden und deren Metallkomplexe	61
3.35.	Auswahl an Cu-, Ni-, Co-, Fe- und Al-Komplexen der Gruppe um Jäger	62
3.36.	Beispiele für Kupfer-N ₂ O ₂ -Komplexe und deren selbstorganisierte Strukturen	65
4.37.	Mechanismusvorschläge für die Bildung der μ -oxo-verbrückten Eisenkomplexe	66
4.38.	Energieorbital-Diagramme vom Reem <i>et al.</i> für oxo-verbrückte Eisensysteme mit senkrechter, gebogener und 90° gewinkelter Fe-O-Fe-Bindung	68
2.39.	Übersicht der synthetisierten Liganden	73
2.40.	Vergleich der IR-Spektren der fünf <i>ortho</i> -Phenylendiamin-Liganden 1a , 1b , 2a , 2b und 1c	75
2.41.	Vergleich der Kristallstrukturen der drei N ₂ O-Liganden 2b , 4b , 6b	76
3.42.	Kristallstruktur von 25 ; schematische Andeutung der Bindungslängen und -winkel	80
3.43.	Vergleich der Region für die C \equiv N-Valenzschwingung in den IR-Spektren des freien Liganden 1a , des MeIm-Komplex 25 und des Pyridin-Komplex 19	81

3.44.	ESR-Spektrum von 22 im festen Zustand und in Lösung	83
3.45.	ESR-Spektrum von 22 im Vergleich zum simulierten Spektrum	83
3.46.	Übersicht mit allen synthetisierten bimetallichen Eisenkomplexen mit μ -Oxo-Brücke	86
3.47.	Übersicht zu den Bindungslängen und -winkeln um die μ -Oxo-Brücke	89
3.48.	Die Kristallstrukturen der Eisenverbindungen 26b , 27b und 28b	89
3.49.	Übersicht zu den Bindungslängen und -winkeln um Fe(1)	91
3.50.	Vergleich der Anordnung der freien Estergruppen an den beiden Eisenzentren des Moleküls 26b	91
3.51.	Vergleich der IR-Spektren von freiem Ligand und den daraus synthetisierten μ -oxo-Eisenkomplexen	93
3.52.	Typisches UV/Vis der μ -oxo-Eisenverbindung 27b	94
4.53.	Übersicht mit allen synthetisierten Zinkverbindungen	98
4.54.	Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des Liganden 1a und dessen korrespondierendem Zinkkomplex 29a in Dichlormethan- d_2	100
4.55.	Vergleich der IR-Spektren von freiem Ligand und den daraus synthetisierten Zinkkomplexen	101
4.56.	Kristallstruktur der Verbindung 29a $\cdot\text{H}_2\text{O}$ mit schematischer Darstellung der geometrischen Verhältnisse am Zinkzentrum	104
4.57.	Kristallstruktur der Verbindung 29a $\cdot\text{DMSO}$ mit schematischer Darstellung der geometrischen Verhältnisse am Zinkzentrum	105
4.58.	Kristallstruktur der Verbindung 29b $\cdot\text{H}_2\text{O}$ mit schematischer Darstellung der geometrischen Verhältnisse am Zinkzentrum	106
4.59.	Kristallstruktur der Verbindung 30a $\cdot\text{DMSO}$ mit schematischer Darstellung der geometrischen Verhältnisse am Zinkzentrum	108
4.60.	Kristallstruktur der Verbindung 30b $\cdot\text{DMSO}$ mit schematischer Darstellung der geometrischen Verhältnisse am Zinkzentrum	109
4.61.	Kristallstruktur der Verbindung 31a $\cdot\text{DMSO}$ mit schematischer Darstellung der geometrischen Verhältnisse am Zinkzentrum	112
4.62.	Kristallstruktur der Verbindung 31b $\cdot 2\text{DMSO}$ mit schematischer Darstellung der geometrischen Verhältnisse am Zinkzentrum	112
4.63.	Übersicht der supramolekularen Anordnungen der Zink- N_2O_2 -Komplexe mit Cyanid-Substituenten	114

4.64.	Übersicht der supramolekularen Anordnungen der Zink-N ₂ O ₂ -Komplexe mit Ester-Substituenten	115
4.65.	Kristallstruktur der Verbindung 39a ·2DMSO mit schematischer Darstellung der geometrischen Verhältnisse am Zinkzentrum	117
5.66.	Übersicht mit allen 25 synthetisierten Aluminiumverbindungen	120
5.67.	Vergleich der ¹ H-NMR-Spektren des freien Liganden 1b und der dazugehörigen Aluminiumverbindung 40b	121
5.68.	Vergleich einiger beispielhafter ²⁷ Al-NMR-Spektren in dmsO-d ₆	125
5.69.	Vergleich der FT-IR-Spektren eines Liganden und der dazugehörigen Aluminiumverbindung	128
5.70.	Vergleich der UV/VIS-Spektren eines Liganden und der dazugehörigen Aluminiumverbindungen	129
6.71.	Vergleich der mesomeren Grenzstrukturen von 29 mit einem Zink(salphen)	130
6.72.	Vergleich der Strukturdaten von 29a ·DMSO und einem Zink(salphen) von Kleij <i>et al.</i>	131
7.73.	Die beiden verwendeten Hochdruckteststände mit jeweils vier Autoklaven	132
7.74.	Außen- und Innenansicht des 200 ml-Autoklaven mit KPG-Rühreinheit; Apparatur zur <i>in situ</i> FT-IR-Messung ReactIR 45m von Mettler Toledo	133
7.75.	Fotoserie zur Fällung eines Polycarbonats. Das erste Bild zeigt das Rohpolymer, bevor es in Dichlormethan gelöst wurde	134
7.76.	FT-IR-Spektrum eines Rohprodukts, das sowohl cyclische wie auch Polycarbonate enthält	139
7.77.	¹ H-NMR-Spektrum eines Rohprodukts mit Zuordnung der charakteristischen Signale und eines isolierten, langkettigen Polycarbonats	140
7.78.	¹³ C{ ¹ H}-NMR, GPC- und DSC-Aufnahmen einer Polycarbonatprobe	142
8.79.	Übersicht mit den eingesetzten Eisen(II)komplexen	144
8.80.	Ausbeuten der Autoklaventests der Eisen(II)-Katalysatoren mit Bu ₄ Ni	146
8.81.	Übersicht mit den Eisen(III)komplexen aus der Oxidation mit Iod	147
8.82.	Vergleich der Druckkurven während der Katalysatortests mit 19 und 22	147
8.83.	Aufbau zur Durchführung von Experimenten bei niedrigen CO ₂ -Drücken	148

8.84.	Propylencarbonat-Ausbeuten bei den Recycling-Experimenten mit 22	149
8.85.	Auswahl an Fe(III)komplexen aus Eisenchlorid	152
8.86.	Vergleich der Ergebnisse für die μ -oxo-verbrückten Eisenverbindungen	154
8.87.	Vergleich der Ausbeuten für die Katalysatoren 26a , 27a und 28a bei einer Reaktionstemperatur von 40 °C und einem Druck von 2 bar CO ₂	155
9.88.	Die Zinkkatalysatoren mit Phenylendiamin-Linkern	157
9.89.	Vergleich der Ausbeuten mit den verschiedenen substituierten Zinkkatalysatoren	162
9.90.	Ausbeuten der Niederdruckexperimente bei 2 bar CO ₂ bei 40 °C	162
9.91.	Zinkkatalysatoren mit vom Phenylen-Diamin abweichenden Linkern	163
9.92.	Vergleich der Ausbeuten mit Zinkkatalysatoren mit von Phenylendiamin abweichenden Linkern	165
9.95.	Vergleich der Ausbeuten mit N ₂ O ₂ - und N ₂ O-Zink-Katalysatoren	167
9.96.	Auswahl an getesteten N ₂ O-Zink-Katalysatoren	167
9.97.	Vergleich der Ausbeuten mit Katalysator 29a und verschiedenen Epoxiden	169
10.98.	Übersicht der Aluminiumkatalysatoren in Kapitel 3.10.2	173
10.99.	Rohausbeuten an Polycyclohexencarbonat für die beiden Cokatalysatoren im Vergleich	176
10.100.	Isolierte Ausbeuten an Polycyclohexencarbonat für die beiden Cokatalysatoren im Vergleich	177
10.101.	Vergleich der M _n und PDIs für die Polycarbonate aus Reaktionen unter Einwirkung der Katalysatoren mit Phenylen-Diamin-Linker	178
10.102.	Vergleich der T _g für die Polycarbonate aus Reaktionen unter Einwirkung der Katalysatoren mit Phenylen-Diamin-Linker	179
10.103.	Übersicht der Aluminiumkatalysatoren in Kapitel 3.10.3	180
10.104.	Verschiedene Möglichkeiten für die Öffnung des Epoxidrings durch Nukleophile an Al-Et- und Al-Cl-Katalysatoren	183
11.105.	Beispiele für die aufgenommenen Spektren der <i>in situ</i> IR-Messungen	185
11.106.	Intensitätskurve der charakteristischen Signale für die Entstehung von Propylencarbonat bei 1800 cm ⁻¹ und 770 cm ⁻¹	186
11.107.	Intensitätskurve der Versuche mit dem Zinkkatalysator 29a und die logarithmische Auftragung der Steigungen	188

11.108. Intensitätskurven der Versuche bei verschiedenen CO ₂ -Drücken mit 22	189
11.109. Intensitätskurven zu den Versuchen bei unterschiedlichen Konzentrationen von 22 und die logarithmische Auftragung der Steigungen . . .	190
11.110. Intensitätskurven der Versuche bei verschiedenen Konzentrationen des Zinkkatalysators 29a und die logarithmische Auftragung der Steigungen	191
11.111. Intensitätskurven der Versuche bei verschiedenen Konzentrationen des Cokatalysators Bu ₄ NI mit dem Zinkkatalysator 29a und die logarithmische Auftragung der Steigungen	191
11.112. Intensitätskurven der Versuche bei verschiedenen Temperaturen mit dem Eisenkatalysator 22 und der Arrheniusplot	192
11.113. Intensitätskurven der Versuche bei verschiedenen Temperaturen mit dem Zinkkatalysator 29a und der Arrheniusplot	193
1.114. Funktionsweise des ATR-FT-IR-Technik	211
1.115. Apparatur zur Aufnahme von <i>in situ</i> FT-IR-Spektren mit ReactIR 45m, Spiegelkonstruktion, Autoklav und PC zur Aufnahme der Daten	211

Verzeichnis der Schemata

1.1.	Umsetzung von CO ₂ mit Epoxiden	2
2.1.	Umsetzung von CO ₂ mit Epoxiden	9
2.2.	Mechanismusvorschläge für die thermische Zersetzung	13
2.3.	Mögliche Intermediate bei der Bildung organischer Carbonate	18
2.4.	Monometallischer Mechanismus mit einem Nukleophil	19
2.5.	Monometallischer Mechanismus unter Einwirkung von zwei Nukleophilen	19
2.6.	Bimetallischer Mechanismus mit zwei Metallkomplexen	20
2.7.	Bimetallischer Mechanismus bei Komplexen mit zwei Metallzentren mit gleichzeitiger Aktivierung von Epoxid und CO ₂	21
2.8.	Bimetallischer Mechanismus für Komplexe mit zwei Metallzentren und einer OR-Abgangsgruppe	22
2.9.	Von Shi <i>et al.</i> vorgeschlagener Mechanismus	31
2.10.	Mechanismusvorschläge für die Zink-β-Diiminate	34
2.11.	Postulat für den bifacialen Mechanismus für die Copolymerisation nach Inoue	38
2.12.	Postulierter Mechanismus für die μ-oxo-verbrückten Aluminium(salene)	45
2.13.	Von Darensbourg <i>et al.</i> vorgeschlagener Mechanismus für die bifunktionalen Aluminium(salen)-Katalysatoren	47
2.14.	Mechanismusvorschlag für den Eisenkatalysator von Rieger <i>et al.</i>	50
3.1.	Allgemeine Syntheseroute für die N ₂ O ₂ -Liganden	72
3.2.	Synthese der Eisen(II)- und Eisen(III)-Komplexe aus Eisenacetat	78
3.3.	Synthese des Eisen(II)-Komplexes mit N-Methylimidazol 25	78
3.4.	Synthese der Eisen(III)-Komplexe aus Eisenchlorid	85
3.5.	Allgemeine Reaktionsgleichung für die Synthese der Zinkkomplexe	95

3.6.	Synthese der N ₂ O-Zink-Komplexe	97
3.7.	Allgemeine Reaktionsgleichung für die Aluminiumverbindungen	119
3.8.	Postulierte Mechanismen für die Aluminiumkatalysatoren mit Et- und Cl-Abgangsgruppe	183
3.9.	Postulierter Mechanismus zur Bildung von Propylencarbonat mit 22 . . .	194
3.10.	Postulierter Mechanismus zur Bildung von Propylencarbonat mit den μ- oxo-verbrückten Eisenverbindungen	195
3.11.	Postulierter Mechanismus zur Bildung von Propylencarbonat mit den Zinkverbindungen	196
5.1.	Allgemeine Reaktionsgleichungen für die Synthese der Liganden	212
5.2.	Allgemeine Syntheseroute für die Zinkverbindungen	254

Tabellenverzeichnis

2.1.	Jährliche industrielle Nutzung von CO ₂ und die Schätzungen zu den Zukunftsaussichten	9
2.2.	Wichtige Kenngrößen für Beispiele der aliphatischen Polycarbonate . . .	14
3.1.	Wichtige Bindungslängen und -winkel des Komplexes 25	81
3.2.	Ausgewählte Distanzen und Winkel der μ -oxo-verbrückten Eisenverbindungen im Vergleich	88
3.3.	Ausgewählte Analytikergebnisse für die Verbindungen 26 , 27 und 28 . .	94
3.4.	Übersicht zu den Beobachtungen bei der Synthese der Zinkkomplexe . .	96
3.5.	Wichtige Bindungslängen und -winkel der Komplexe 29a ·H ₂ O und 29a ·DMSO	102
3.6.	Wichtige Bindungslängen und -winkel des Komplexes 29b ·H ₂ O	105
3.7.	Wichtige Bindungslängen und -winkel der Komplexe 30a ·DMSO und 30b ·DMSO	107
3.8.	Wichtige Bindungslängen und -winkel der Komplexe 31a ·DMSO und 31b ·2DMSO	110
3.9.	Wichtige Bindungslängen und -winkel für Moleküle 39a ·2DMSO	115
3.10.	Reaktionsbedingungen, Habitus und Ausbeute der synthetisierten Aluminiumverbindungen	123
3.11.	²⁷ Al-NMR- und FT-IR-Daten der Aluminiumverbindungen	126
3.12.	Ergebnisse der Autoklaventests mit den Eisen(II)katalysatoren 19 , 20 , 21 und 25	145
3.13.	Ergebnisse der Autoklaventests der Eisen(III)verbindungen 22 , 23 und 24	148
3.14.	Ergebnisse der Umsetzung von CO ₂ mit Propylenoxid mit 22	150
3.16.	Ergebnisse der Autoklaventests der μ -oxo-verbrückten Eisen(III)verbindungen	153

3.17. Vergleich der Eisenkatalysatoren mit verschiedenen Substitutionsmustern am Liganden (L=Ligand, Py=Pyridin)	156
3.18. Versuche zur Findung der optimalen Reaktionsbedingungen für 29a . . .	158
3.19. Versuche mit verschiedenen Reaktionszeiten für 29a unter Angabe der TOFs	159
3.20. Zusammenstellung der Ausbeuten an Propylencarbonat der Katalysatortests der Zinkverbindungen mit Phenylen-Linkern im Liganden (a : $R_{1,2}=\text{CN}$, b : $R_{1,2}=\text{COOEt}$, c : $R_1=\text{CN}$, $R_2=\text{COOEt}$)	161
3.21. Ausbeuten der Versuche mit den Zinkverbindungen mit von Phenylen-Diamin abweichenden Linkern	164
3.22. Ausbeuten der Versuche der Zinkverbindungen mit N_2O -Liganden . . .	166
3.23. Vergleich der isolierten und Rohausbeuten bei den Copolymerisationsversuchen mit 29a	170
3.24. Ausbeuten der Versuche mit 40b und Propylenoxid als Substrat	172
3.25. Ausbeuten der Versuche mit 40b und Cyclohexenoxid als Substrat	174
3.26. Ausbeuten der Versuche mit den Aluminiumkatalysatoren mit Phenylen-Diamin-Linker und Cyclohexenoxid als Substrat	175
3.27. Ausbeuten der Versuche mit den Aluminiumverbindungen und Cyclohexenoxid als Substrat	181
5.1. Verwendete Lösungsmittel	204
5.2. Edukte der Liganden	204
5.3. Edukte für die Umsetzung zu Metallkomplexen	205
5.4. Epoxide und Cokatalysatoren	205
5.5. Ergebnisse der Blindversuche mit den wichtigsten Cokatalysatoren	292
B6. Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung für 2b	316
B7. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für 2b	317
B8. Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung für 4b	318
B9. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für 4b	319
B10. Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung für 6b	320
B11. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für 6b	321

B12.	Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung für 25	322
B13.	Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für 25	323
B14.	Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung für 26b	324
B15.	Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für 26b	325
B16.	Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung für 27b	326
B17.	Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für 27b	327
B18.	Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung für 6b	328
B19.	Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für 28b	329
B20.	Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung für 29a	330
B21.	Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für 29a	331
B22.	Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung für 29a	332
B23.	Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für 29a	333
B24.	Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung für 29b	334
B25.	Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für 29b	335
B26.	Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung für 30a	336
B27.	Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für 30a	337
B28.	Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung für 30b	338
B29.	Atomkoordinaten[Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für 30b] ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für 30b . $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij} Tensors.	339
B30.	Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung für 31a	340
B31.	Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für 31a	341
B32.	Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung für 31b	342

B33. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für 31b	343
B34. Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung für 39a	344
B35. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für 39a	345

**Eidesstattliche Versicherung gemäß § 8 der Promotionsordnung
der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät
der Universität Heidelberg**

1. Bei der eingereichten Dissertation zu dem Thema

Anwendung von Komplexen mit N₂O₂-Chelaten auf Cyanoacrylat- und Malonat-Basis

in der katalytischen Synthese organischer Carbonate aus Epoxiden und CO₂

handelt es sich um meine eigenständig erbrachte Leistung.

2. Ich habe nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und mich keiner unzulässigen Hilfe Dritter bedient. Insbesondere habe ich wörtlich oder sinngemäß aus anderen Werken übernommene Inhalte als solche kenntlich gemacht.

3. Die Arbeit oder Teile davon habe ich wie folgt/bislang nicht¹⁾ an einer Hochschule des In- oder Auslands als Bestandteil einer Prüfungs- oder Qualifikationsleistung vorgelegt.

Titel der Arbeit: _____

Hochschule und Jahr: _____

Art der Prüfungs- oder Qualifikationsleistung: _____

4. Die Richtigkeit der vorstehenden Erklärungen bestätige ich.

5. Die Bedeutung der eidesstattlichen Versicherung und die strafrechtlichen Folgen einer unrichtigen oder unvollständigen eidesstattlichen Versicherung sind mir bekannt.

Ich versichere an Eides statt, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit erklärt und nichts verschwiegen habe.

Ort und Datum

Unterschrift

¹⁾ Nicht Zutreffendes streichen. Bei Bejahung sind anzugeben: der Titel der andernorts vorgelegten Arbeit, die Hochschule, das Jahr der Vorlage und die Art der Prüfungs- oder Qualifikationsleistung.