

# Inaugural - Dissertation

zur  
Erlangung der Doktorwürde  
der  
Naturwissenschaftlich-Mathematischen  
Gesamtfakultät  
der  
Ruprecht-Karls-Universität  
Heidelberg

Vorgelegt von  
Diplom-Chemiker Michael Adolph  
aus Hesselhurst

Tag der mündlichen Prüfung:  
07.11.2014



**Metallcarboxylate und auf N<sub>4</sub>-Liganden  
basierende Komplexe als Katalysatoren für die  
Kupplung von Epoxiden mit Kohlenstoffdioxid**

Gutachter:

Prof. Dr. Eckhard Dinjus

Prof. Dr. Peter Comba



Für Hermann, Gudrun und Katja



## **I. Danksagung**

An erster Stelle möchte ich mich bei meinem Doktorvater Prof. Dr. Eckhard Dinjus für seine Betreuung, seine stetige Unterstützung und für das mir entgegengebrachte Vertrauen bedanken.

Herrn Prof. Dr. Peter Comba danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Großer Dank gilt auch Herrn Dr. Thomas Zevaco für die hervorragende, wissenschaftliche Betreuung und für die Unterstützung beim Verfassen von Konferenzbeiträgen beziehungsweise wissenschaftlichen Publikationen.

Weiterhin danke ich der Helmholtz Gemeinschaft für die finanzielle Unterstützung im Rahmen der Helmholtz Research School „Energy-Related Catalysis“.

Einen besonderen Dank gebührt Christiane Altesleben und Simone Staudt für ihre Hilfe im Labor. Des Weiteren möchte ich mich bei ihnen, Herrn Herrmann Köhler, Dr. Olaf Walter und Frau Marion Lenzner für die Durchführung und Unterstützung im Rahmen der Analytik bedanken.

Einen besonders herzlichen Dank gilt meiner Arbeitsgruppe für die angenehme Arbeitsatmosphäre, den gemeinsamen Unternehmungen und die schöne Zeit. Für die tolle Büroatmosphäre danke ich Dorian Oestreich und Ludger Lautenschütz. Des Weiteren möchte ich mich bei meinen Mitstreitern Ruaa Ahmad, Ludger Lautenschütz, Dorian Oestreich und Melanie Hellinger für ihre Unterstützung, hilfreiche Diskussionen und aufheiternde Worte bedanken.

Ein großer Dank gebührt meinen Korrekturlesern Dr. Thomas Zevaco, Ludger Lautenschütz und Dorian Oestreich.

Zu guter Letzt möchte ich mich bei meiner Freundin, bei meiner Familie und meinen Freunden für ihre Unterstützung bedanken.





## II. Kurzzusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden zwei unterschiedliche Ligandensysteme und deren Metallkomplexe als potentielle, homogene Katalysatoren für die Kupplung von Epoxiden mit Kohlenstoffdioxid (CO<sub>2</sub>) zu den entsprechenden organischen Carbonaten getestet. Dabei stand die selektive Umsetzung zu cyclischen Carbonaten oder zu aliphatischen Polycarbonaten im Fokus. Das große Interesse für diese Kupplungsreaktion beruht auf der Möglichkeit CO<sub>2</sub> als Synthesebaustein zu benutzen und eine zukünftige kommerzielle Nutzung dieser Kupplungsprodukte voranzutreiben.

Als Ausgangspunkt der Synthese des ersten Komplexsystems fungierten Variationen des N,N-Bis(2-pyridincarboxamid)-1,2-benzen-Liganden (N<sub>4</sub>-bpb-Ligand). Durch Umsetzung dieser N<sub>4</sub>-Liganden mit einerseits Übergangsmetallacetat- bzw. Übergangsmetallhalogenid-Precursoren und den entsprechenden Tetraalkylammonium-Salzen und andererseits mit Diethylaluminiumchlorid, sowie Diethylzink, gelang es 21 ionische, oktaedrische Cobalt-, Eisen-, Chrom(bpb)-Komplexe und acht neutrale Aluminium- bzw. Zink(bpb)-Komplexe zu synthetisieren und teilweise ihre Struktur mittels Röntgenstrukturanalyse genau zu beschreiben. Das zweite Komplexsystem besteht aus der basischen Variante der Metallacetate von Chrom, Eisen und Mangan, welche eine außergewöhnliche, dreikernige,  $\mu^3$ -oxo-verbrückte, ionische Struktur besitzt, sowie dem zweikernigen Dichrom-tetraacetat-dihydrat-Komplex. Diese Verbindungen konnten erfolgreich durch Umsetzung geeigneter Metallprecursoren mit Eisessig bzw. Natriumacetat synthetisiert werden.

Zur Überprüfung ihres Katalysatorpotentials für die Kupplungsreaktion erfolgten systematische Katalysatortests beider Komplexsysteme mit den Standardtestsubstraten Propylen- und Cyclohexenoxid. Des Weiteren wurde für einige aktive Katalysatoren ein breiteres Screening mit anderen, kommerziell erhältlichen Epoxiden durchgeführt.

Ihre Testung zeigte, dass sich durch die Wahl des Katalysators selektiv aliphatische Polycarbonate oder cyclische Carbonate darstellen lassen. Die Cobalt(bpb)bromid- und Eisen(bpb)chlorid-Komplexe eignen sich ohne Zusatz eines Cokatalysators zur quantitativen Synthese von Propylencarbonat. Im Gegensatz dazu benötigen die Zink- bzw. Aluminium(bpb)-Komplexe den Zusatz eines ionischen Cokatalysators wie Tetrabutylammoniumiodid um eine quantitative Umsetzung zu erreichen. Hervorzuheben sind die Zink(bpb)-Komplexe, die auch unter milden Reaktionsbedingungen (60°C, 2 bar CO<sub>2</sub>-

Druck) Propylencarbonat bilden. Zur Gewinnung von reinem Polycyclohexencarbonat sind die Cobalt(bpb)acetat- und Cobalt(bpb)chlorid-Komplexe zu bevorzugen. Aliphatische Polyether-carbonate aus Propylenoxid konnten stattdessen nur mit den basischen Metallacetaten hergestellt werden.

Eine weitere wichtige Erkenntnis ist, dass zum Beispiel im Falle der Cobalt(bpb)chlorid-Komplexe eine Modifikation des N<sub>4</sub>-Liganden-Gerüsts mit einem elektronenziehenden Substituenten am *ortho*-Phenylen-Linker (Einbau einer Nitro-gruppe) zu einer deutlichen Steigerung der Ausbeute an Propylencarbonat von 42 auf 86 % führt.

Weiterhin gelang es aus den Erkenntnissen der Katalysator-Testung, teilweise unterstützt durch kinetische Messungen mittels *in situ* FT-IR-Spektroskopie, für die verschiedenen neuen Katalysator-Typen in dieser Arbeit jeweils Postulate über den Reaktionsmechanismus aufzustellen.

## III. Abstract

Within this work two different ligand systems and the related metal complexes have been investigated as potential, homogenous catalysts for the coupling of epoxides with CO<sub>2</sub> towards the corresponding organic carbonates. The focus was set on the selective conversion into cyclic carbonates or aliphatic polycarbonates. The great interest for this coupling reaction is based on the possibility to use CO<sub>2</sub> as C<sub>1</sub>-building block and to push forward the commercial implementation of both products.

Variations of the N,N-Bis(2-pyridinecarboxamide)-1,2-benzene-ligand (N<sub>4</sub>-bpb-Ligand) served as starting point for the syntheses of the first class of complexes. Reacting these N<sub>4</sub>-ligands on the one side with transition metal acetate-, respectively transition metal halogenide-precursors and tetraalkylammonium-salts and, on the other side, with diethylaluminum chloride as well as diethylzinc, lead to the formation of 21 ionic, octahedral cobalt-, iron-, chromium(bpb)-complexes and eight neutral aluminum- respectively zinc(bpb)-complexes. Some of their molecular structures could be additionally investigated via x-ray diffraction on single crystals. The second system of complexes consists of the basic variants of chromium, iron and manganese acetate, which display unusual, trinuclear,  $\mu^3$ -oxo-bridged, ionic structures as well as the dinuclear bichromium-tetraacetate-dihydrate-complex. These compounds were effectively synthesized by reaction of suitable metal-precursors with glacial acetic acid respectively sodium acetate.

In order to survey their catalyst potential for the coupling reaction, systematic catalysis tests with the standard test substrates propylene oxide and cyclohexene oxide were carried out with both complex systems. Additionally broader screenings with other, commercially available epoxides were performed for some active catalyst.

One result of their testing is that aliphatic polycarbonates or cyclic carbonates can be formed selectively through the choice of the catalyst. The cobalt(bpb)bromide- and iron(bpb)chloride-complexes without addition of a cocatalyst are suitable for the quantitative synthesis of propylene carbonate. In contrast the zinc- respectively aluminum(bpb)-complexes need the addition of an ionic cocatalyst like tetra-n-butylammonium iodide to achieve a quantitative conversion. Of particular note are the zinc(bpb)-complexes, which catalyse the formation of propylene carbonate under mild reaction conditions (60 °C, 2 bar CO<sub>2</sub>-pressure). The cobalt(bpb)acetate- and the cobalt(bpb)chloride complexes are preferred to obtain pure

polycyclohexene carbonate. Aliphatic poly-ether-carbonates from propylene oxide could only be produced with the basic metal carboxylates.

Another important finding is, that the modification of the N<sub>4</sub>-ligand-framework, for instance with electron-withdrawing groups at the *ortho*-phenylene-linker (integration of a nitro-group), leads in case of the cobalt(bpb)chloride-complexes to a distinct increase of the yield of propylene carbonate from 42 to 86 per cent.

Furthermore, by taking into account the findings of the catalytic screening, partly supported by kinetic measurements via *in situ* FT-IR-spectroscopy, it was possible to postulate reaction mechanisms for the different types of new catalysts in this work.

## IV. Wissenschaftliche Beiträge

Folgende wissenschaftliche Beiträge sind im Rahmen der vorliegenden Dissertation entstanden:

### Konferenzbeiträge (Poster):

- “*On the Search for Effective  $N_4$ -Ligand Systems in the Catalytic Formation of Aliphatic Polycarbonates from Epoxides and  $CO_2$* ” M. Adolph, T. Zevaco O. Walter, M. Döring, E. Dinjus, *45. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker*, 14-16. März **2012**, Weimar.
- “*The formation of poly(ether-carbonates) from  $CO_2$  and epoxides - an old catalyst class revisited: the transition metal carboxylates*” M. Adolph, T. Zevaco, M. Weinert, I. Held, M. Döring, E. Dinjus, *15th International Congress on Catalysis*, 1-6. Juli **2012**, München.
- “*New aluminum catalysts based on easy-to-handle  $N_4$ -chelating ligands in the formation of aliphatic polycarbonates from epoxides and  $CO_2$* ” M. Adolph, T. Zevaco, C. Altesleben, E. Dinjus, *46. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker*, 13-15. März **2013**, Weimar.
- “*New aluminium catalysts for the formation of aliphatic polycarbonate from cyclohexene oxide and  $CO_2$* ”, M. Adolph, T. Zevaco, C. Altesleben, E. Dinjus, *528. WE-Heraeus-Seminar*, 24.-27. März **2013**, Bad Honnef.
- “*New Co, Cr and Fe catalysts based on substituted  $N,N$ -bis(2-pyridinecarboxamide)-1,2-benzene ligands for epoxide/ $CO_2$  coupling reactions*” M. Adolph, T. Zevaco, C. Altesleben, O. Walter, E. Dinjus, *47. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker*, 12-14. März **2014**, Weimar.

### **Konferenzbeiträge (Vortrag):**

- “*The formation of poly(ether-carbonates) from CO<sub>2</sub> and epoxides - an old catalyst class revisited: the transition metal carboxylates*” M. Adolph, T. Zevaco, M. Weinert, I. Held, M. Döring, E. Dinjus, *15th International Congress on Catalysis*, 1-6. Juli **2012**, München.
- “*New cobalt, iron and chromium catalysts based on easy-to-handle N<sub>4</sub>-chelating ligands in the formation of aliphatic polycarbonates from epoxides and CO<sub>2</sub>*” M. Adolph, T.A. Zevaco, C. Altesleben, O. Walter, E. Dinjus, *ICCDU(International Conference on Carbon Dioxide Utilization) XII*, 23-27. Juni **2013**, Alexandria (Washington D.C.).

### **Publikationen:**

- “*Easy-to-handle ionic transition metal complexes in the formation of carbonate from epoxides and CO<sub>2</sub>: a N<sub>4</sub>-Ligand system based on N,N-Bis(2-pyridinecarboxamide)-1,2-benzene*“ M. Adolph, T. A. Zevaco, C. Altesleben, O. Walter, E. Dinjus, M. Döring, *Polyhedron*, **2012**, 48, 92.
- “*New cobalt, iron and chromium catalysts based on easy-to-handle N<sub>4</sub>-chelating ligands for the coupling reaction of epoxides with CO<sub>2</sub>*“ M. Adolph, T. A. Zevaco, O. Walter, E. Dinjus, *Dalton Transactions*, **2014**, 43, 3285.

## V. Inhaltsverzeichnis

I.	Danksagung.....	I
II.	Kurzzusammenfassung .....	III
III.	Abstract .....	V
IV.	Wissenschaftliche Beiträge .....	VII
V.	Inhaltsverzeichnis.....	IX
VI.	Abkürzungsverzeichnis .....	XI
1.	Einleitung .....	1
2.	Kenntnisstand.....	5
2.1	Die Kupplung von Epoxiden mit Kohlenstoffdioxid.....	5
2.2	Postulate zum Reaktionsmechanismus .....	7
2.2.1	Der monometallische Reaktionsweg.....	7
2.2.2	Der bimetallische Reaktionsweg.....	9
2.2.3	Einflussfaktoren auf die katalytische Aktivität eines Katalysators und Selektivität der Kupplungsreaktion.....	10
2.3	Katalysatoren für die Kupplung von Epoxiden mit CO <sub>2</sub> .....	14
2.3.1	Heterogenen Katalysatoren .....	14
2.3.2	Homogene Katalysatoren .....	16
3.	Ergebnisse und Diskussion .....	35
3.1	Aufgabenstellung .....	35
3.2	Synthese der N <sub>4</sub> -bpb-Liganden.....	36
3.3	Synthese der ionischen Cobalt-, Chrom- und Eisen(bpb)-komplexe .....	40
3.4	Charakterisierung der ionischen Cobalt-, Chrom- und Eisen(bpb)-Komplexe .....	44
3.5	Aluminium- und Zinkkomplexe der N <sub>4</sub> -bpb-Liganden .....	56
3.6	Die basischen Metallacetate von Chrom, Eisen und Mangan .....	65
3.7	Durchführung und Produktanalyse der Katalysatortestung .....	70
3.8	Katalysatortestung der ionischen Cobalt-, Chrom- und Eisen(bpb)-komplexe.....	83
3.8.1	Testung mit Cyclohexenoxid als Substrat.....	83
3.8.2	Versuche mit Propylenoxid als Substrat .....	97
3.8.3	Einsatz weiterer Epoxide als Substrat.....	111
3.8.4	Untersuchung des Katalysemechanismus mittels <i>in situ</i> FT-IR- Spektroskopie.....	112
3.9	Katalysatortestung der Zink(bpb)-komplexe .....	120

3.9.1	Versuche mit Propylenoxid als Substrat .....	120
3.9.2	Testung mit Cyclohexenoxid als Substrat.....	125
3.9.3	Einsatz weiterer Epoxide als Substrat.....	127
3.9.4	Postulat des Reaktionsmechanismus der Zink(bpb)-komplexe .....	128
3.10	Katalysatortestung der Aluminium(bpb)-komplexe .....	131
3.10.1	Versuche mit Propylenoxid als Substrat .....	131
3.10.2	Testung mit Cyclohexenoxid als Substrat.....	133
3.10.3	Postulat des Reaktionsmechanismus der Aluminium(bpb)-komplexe .....	136
3.11	Katalysatortestung der basischen Metallacetat-Komplexe .....	138
3.11.1	Testung mit Propylenoxid als Substrat .....	138
3.11.2	Versuche mit Cyclohexenoxid als Substrat .....	143
3.11.3	Postulat des Reaktionsmechanismus der basischen Metallacetate .....	144
4.	Zusammenfassung und Ausblick .....	147
5.	Experimentalteil .....	155
5.1	Allgemeine Vorbemerkungen.....	155
5.2	Verwendete analytische Methoden.....	158
5.3	<i>In situ</i> ATR-IR-Experimente .....	161
5.4	Synthese der N <sub>4</sub> -bpb-Liganden.....	163
5.5	Synthese der ionischen Cobalt-, Chrom- und Eisen(bpb)-komplexe .....	173
5.6	Synthese der Zink und Aluminium(bpb)-Komplexe .....	193
5.7	Synthese der basischen Metallacetat-Komplexe .....	200
5.8	Durchführung der Autoklavenversuche.....	203
6.	Literaturverzeichnis.....	205
7.	Anhang .....	217
7.1	Strukturformelverzeichnis .....	217
7.2	Kristallographische Daten .....	220
8.	Abbildungsverzeichnis .....	231
9.	Schemaverzeichnis .....	235
10.	Tabellenverzeichnis.....	237



## VI. Abkürzungsverzeichnis

CO <sub>2</sub>	Kohlenstoffdioxid
bpb	N,N-Bis(2-pyridincarboxamid)-1,2-benzen
$\Delta G_f^\circ$	Freie Standardbildungsenthalpie
ppm	Parts per million
T	Temperatur
p	Druck
PC	Propylencarbonat
PPC	Polypropylencarbonat
CHC	Cyclohexencarbonat
PCHC	Polycyclohexenoxid
T <sub>g</sub>	Glasübergangstemperatur
°C	Grad Celsius
Salen	1,2-Bis(salicylidenamino)ethan (2-)
PO	Propylenoxid
CHO	Cyclohexenoxid
J	Joule
FT	Fourier-Transformiert
IR	Infrarotspektroskopie
Salphen	1,2-Bis(salicylidenamino)benzol (2-)
MeIm	N-Methylimidazol
PPNX	Bis(triphenylphosphoranyliden)ammoniumhalogenid
DMAP	4-(Dimethylamino)-pyridin
MTBD	7-Methyl-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en
E <sub>a</sub>	Aktivierungsenergie
DFT	Dichtefunktionaltheorie
tmtaa	Tetramethyltetraazaannulen
DMC	Doppelmetallcyanide
M <sub>n</sub>	Zahlenmittel der Molmasse
PDI	Polydispersitätsindex
TOF	Turnover Frequency
TON	Turnover Number
NMR	Kernresonanzspektroskopie

## VI. Abkürzungsverzeichnis

---

Bu <sub>4</sub> NX	Tetrabutylammoniumhalogenid
TBD	1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en
scCO <sub>2</sub>	Überkritisches CO <sub>2</sub>
TPP	Tetraphenylporphyrin
TBAB	Tetrabutylammoniumbromid
PPNCl	Bis(triphenylphosphin)iminiumchlorid
TEA	Triethylamin
DCM	Dichlormethan
<i>i</i> PrOH	<i>iso</i> -Propanol
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
cm <sup>-1</sup>	Reziproke Zentimeter
CCDC	Cambridge Crystallographic Database
Å	Angström
THF	Tetrahydrofuran
ICP-OES	Atomemissionsspektroskopie
ESI	Elektrospray-Ionisation
MS	Massenspektroskopie
DSC	Dynamischer Differenzkalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry)
GPC	Gelpermeations-Chromatographie
CO <sub>3</sub> -Anteil	Carbonatanteil im Polymer
TBAI	Tetrabutylammoniumiodid
h	Stunde
%	Prozent
mol%	Molprozent
TBAC	Tetrabutylammoniumchlorid
HSAB-Konzept	Pearson-Konzept (Hard and Soft Acids and Bases)
K	Kelvin
PS	Polystyrol
TGA	Thermogravimetrische Analyse

## 1. Einleitung

„Unser Wirtschaftsmodell basiert auf einem Denken, das noch aus den Zeiten der industriellen Revolution stammt. Damals ging man davon aus, dass die Ressourcen der Natur unerschöpflich sind beziehungsweise sich unsere Natur selbst von den Schäden, die ihr zugefügt werden, erholen kann. Diese Art und Weise des Wirtschaftens müssen wir ändern, sodass wir in Zukunft mit der Natur arbeiten - und nicht gegen sie.“

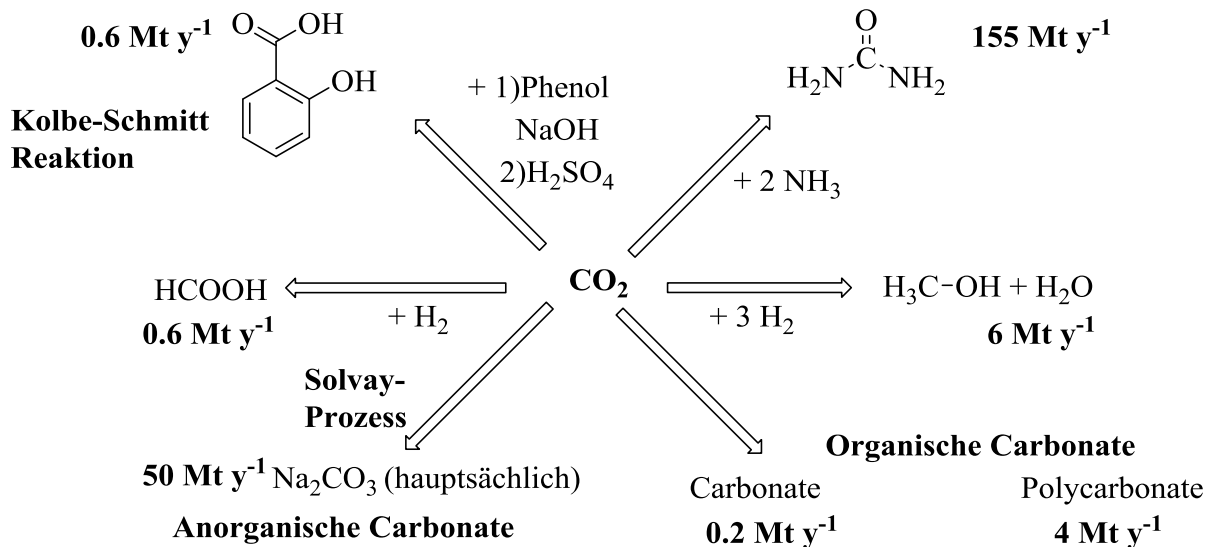
Zitat von Jochen Seitz 2011 (Vorsitzender des Verwaltungsrates von Puma)<sup>[1]</sup>.

In diesem Zitat werden zwei der größten Herausforderungen unserer Zeit beschrieben. Erstens den Raubbau an unserem Planeten, was sich unter anderem durch den weltweiten Klimawandel ausdrückt. Hierbei sind die Erwärmung der Meere, der Rückgang der Gletscher und das Abschmelzen der Polkappen nur einige Auswirkungen dieses Klimawandels. 2013 bestätigte erneut der fünfte Sachstandsbericht der IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change, Weltklimarat), dass mit einer sehr hohen Wahrscheinlichkeit der menschliche Einfluss durch das Freisetzen von Treibhausgasen und die damit stetig steigender Konzentration dieser Gase der Hauptgrund für die zu beobachtende globalen Erwärmung ist<sup>[2]</sup>. Eines der bekanntesten und wichtigsten Treibhausgase ist Kohlenstoffdioxid (CO<sub>2</sub>), welches anthropogen hauptsächlich mittels der Verbrennung fossiler Energieträger, wie Erdöl und Kohle, freigesetzt wird (2012: 31.4 Gigatonnen CO<sub>2</sub>-Ausstoß<sup>[3]</sup>) und das Endprodukt der Zellatmung darstellt. Dabei steigt die Konzentration immer schneller an und erreichte im Jahr 2013 eine Konzentration in der Luft von 400 ppm<sup>[3]</sup>. Daher bildet einerseits die Reduzierung des CO<sub>2</sub>-Ausstoßes und andererseits die Speicherung bzw. die Nutzung von CO<sub>2</sub> eine der Kernfrage unserer Gesellschaft. Die gegenwärtigen Anstrengungen diesbezüglich werden unter dem Begriff der CCS-(Carbon Capture and Sequestration) bzw. CCU-Technologien (Carbon Capture and Utilization) zusammengefasst<sup>[4]</sup>.

Zweitens die unvermeidliche Verknappung der Rohstoffe, wie Erdöl und Kohle, aufgrund des stetig steigendem Bedarf und der damit verbunden Suche nach alternativen Rohstoffquellen. Auch hier steht CO<sub>2</sub> als möglicher erneuerbarer C1-Rohstoff im Fokus der Forschung und Industrie, da Kohlenstoffdioxid relativ ungiftig, billig und im Überfluss vorhanden ist<sup>[5]</sup>. Kohlenstoffdioxid wird beispielsweise bei der Produktion von Zement generiert, fällt aber auch in erheblichen Mengen bei der Ammoniak- und der Wasserstoff-Synthese (Wassergas-Shift-Reaktion) an<sup>[6]</sup>.

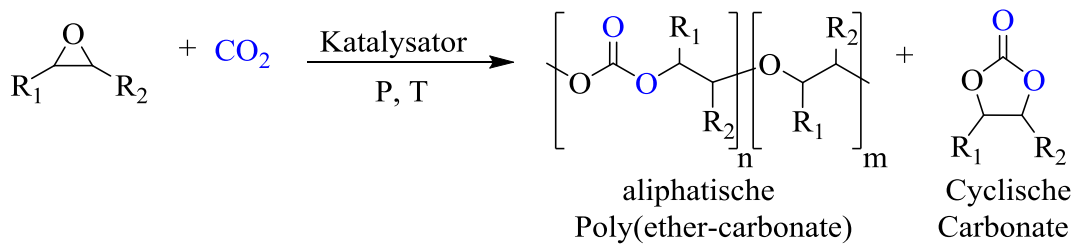
## 1. Einleitung

Zur Lösung der beiden genannten Probleme ist die Eingliederung von Kohlenstoffdioxid als Rohstoff in chemischen Prozessen ein notwendiger Schritt und spiegelt dadurch eine positive Entwicklung im Sinne von Nachhaltigkeit und ökologischen Bewusstsein wider. Das größte Hindernis für die CO<sub>2</sub>-Nutzung begründet sich auf der thermodynamischen Stabilität ( $\Delta G_f^\circ = -394.2 \text{ kJ/mol}$ ) und geringen Reaktivität <sup>[6]</sup>. Diese Stabilität zeigt sich zum Beispiel auch in der Nutzung von CO<sub>2</sub> als Löschmittel <sup>[6]</sup>. Daher sind bis jetzt nur wenige kommerziell erfolgreiche industrielle Prozesse etabliert, die CO<sub>2</sub> als Reaktant verwenden (**Abbildung 1-1**), wobei hier die Umsetzung zu Harnstoff mit 155 Mio. t/Jahr den größten Anteil besitzt <sup>[7]</sup>. Weitere Anwendungsgebiete sind der Einsatz als Kühlmittel (vor allem als Trockeneis) und die Nahrungsmittelindustrie (Entkoffeinieren von Kaffee (scCO<sub>2</sub>) und Herstellung von kohlenensäurehaltigen Getränken) <sup>[6]</sup>.



**Abbildung 1-1:** industrielle Nutzung von CO<sub>2</sub> als Reaktant <sup>[7]</sup>.

Hierbei stellt der Bereich der organischen Carbonate, welche in cyclische (Ethylencarbonat (EC), Propylencarbonat (PC)), acyclische (Dimethylcarbonat (DMC), Diphenylcarbonat (DPC)) und aromatische (basierend auf Bisphenol A) beziehungsweise aliphatische (Polypropylencarbonat (PPC), Polycyclohexencarbonat (PCHC)) Polycarbonate unterteilt werden, einen wachsenden Markt mit großem Potential dar <sup>[8], [9]</sup>. Einen Zugang zu den cyclischen Carbonaten und den aliphatischen Polycarbonaten bietet die (homogen oder heterogen) katalysierte, atomeffiziente Kupplung von Epoxiden mit CO<sub>2</sub> (**Schema 1-1**). Das große Interesse an dieser Synthese beruht dabei neben der Einbindung von CO<sub>2</sub> als Synthesebaustein auf den kommerziellen Anwendungsmöglichkeiten beider Produkte.



**Schema 1-1:** Kupplung von Epoxiden mit CO<sub>2</sub>.

Die cyclischen Carbonate werden als polare, hochsiedende Lösungsmittel (Siedepunkt von PC liegt bei 242 °C) mit geringer Toxizität geschätzt und finden zum Beispiel als Reinigungsmittel, in Beizmitteln und zur Herstellung von Polymerlösungen Verwendung<sup>[10]</sup>,<sup>[11]</sup>,<sup>[12]</sup>,<sup>[13]</sup>. Weiterhin finden Ethylen- und Propylencarbonat Einsatz als Elektrolyt in Lithium-Ionen-Akkus<sup>[14]</sup>. Außerdem stellen cyclische Carbonate Reaktionsedukte für die Umsetzungen unter anderem mit Aminen oder Alkoholen dar<sup>[15]</sup>,<sup>[16]</sup>. Beispielsweise sind durch Umsetzung von Ethylenoxid mit Methanol Dimethylcarbonat und durch nachfolgende Umesterung mit Phenol Diphenylcarbonat zugänglich<sup>[17]</sup>. Diphenylcarbonat kann mit Bisphenol A zu den aromatische Polycarbonaten umgesetzt werden und bietet dadurch eine umweltfreundlichere Alternative zu dem standardmäßigen eingesetzten, hochgiftigen Phosgen<sup>[17]</sup>,<sup>[18]</sup>.

Aliphatische Polycarbonate gelten besonders wegen ihrer Bioabbaubarkeit als vielversprechende Erweiterung der bereits vielfältig eingesetzten, aromatischen Polycarbonate (Elektroindustrie, CDs und Verpackungsmaterial)<sup>[19]</sup>. Aromatische Polycarbonate zeichnen sich durch niedrige Herstellungskosten, hohe Festigkeit, optische Transparenz und Beständigkeit gegenüber Hitze und Witterung aus<sup>[19]</sup>. Gleichzeitig resultiert jedoch aus der räumlichen Unzugänglichkeit der Carbonatbindung in der Molekülstruktur eine Persistenz der aromatischen Polycarbonate<sup>[20]</sup>. Im Gegensatz dazu können die aliphatischen Polycarbonate, insbesondere Polypropylencarbonat, unter relativ milden Bedingungen biologisch abgebaut werden<sup>[21]</sup>. Jedoch limitieren neben deutlich höheren Herstellungskosten (100 Dollar pro Pfund<sup>[22]</sup>) insbesondere ihre niedrigeren Glasübergangstemperaturen (PPC: T<sub>g</sub> = 25 – 45 °C, abhängig vom Molekulargewicht, dem Carbonatanteil und der Stereoregularität) ihre möglichen Anwendungsgebiete<sup>[21]</sup>. Polycyclohexencarbonat besitzt zwar wegen seiner starren Struktur durch den Cyclohexanring eine deutlich höhere Glasübergangstemperatur (T<sub>g</sub> = 115 °C), aber selbst dieser Wert liegt noch 35 °C unter dem Wert für aromatische Polycarbonate (T<sub>g</sub> = 150 °C)<sup>[23]</sup>. Daher ist ein Schwerpunkt der aktuellen Forschung die Verbesserung dieser thermischen Eigenschaften zum Beispiel durch Terpolymerisation mit

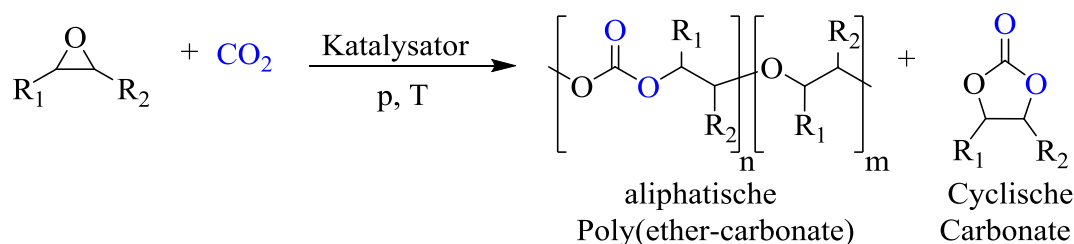
verschiedenen Epoxiden, Synthese langkettiger, stereoregulärer Polymere oder durch Mischung mit Polylactiden <sup>[24], [25]</sup>. Trotz dieser Problematik produzieren Großunternehmen, wie die BAYER AG oder die SK Group als auch kleinere Unternehmen wie Empower Materials und Novomer bereits aliphatische Polycarbonate auf diesem Wege. Zum Beispiel vermarktet Empower Materials sie als Binde- und Klebemittel, die sich durch thermische Zersetzung bei niedrigen Temperaturen (220 °C – 350 °C) rückstandslos entfernen lassen <sup>[26]</sup>. Des Weiteren können OH-terminierte Polycarbonate als Monomere in der Polyurethanherstellung eingesetzt werden <sup>[27], [28], [29]</sup>. Aufgrund ihrer Biokompatibilität stellen medizinische Anwendungen ebenfalls ein mögliches Einsatzgebiet von großem Interesse dar <sup>[30]</sup>.

Innerhalb dieser nun schon annähernd fünfzig Jahre Forschung wurden viele verschiedene Katalysatoren entwickelt, wobei zuallererst ein heterogenes System basierend auf einer Mischung von  $\text{ZnEt}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  von Inoue *et al.* [31] 1969 veröffentlicht wurde. Heterogene Systeme zeichnen sich durch eine einfache Abtrennung aus, besitzen jedoch meist kein eindeutig bestimmtes aktives Zentrum. Um mehr mechanistische Informationen über diese Kupplungsreaktion zu gewinnen, wurden im Laufe der Jahre verschiedene homogene Systeme bestehend aus einer Vielzahl von monometallischen beziehungsweise bimetallicchen Übergangsmetallkomplexen basierend vor allem auf Cobalt, Eisen, Chrom, Zink und Aluminium mit verschiedenen Chelatliganden entwickelt <sup>[24], [32], [33]</sup>. Hierfür sind die Aluminium(Porphyrin)-Komplexe von Inoue *et al.* [34], die Zink( $\beta$ -diiminat)-Komplexe von Coates *et al.* [35] und die sehr effektiven, bifunktionalen Cobalt(salen)-Komplexe von Lu *et al.* [36] Beispiele. Des Weiteren zeichnen sich homogene Systeme im Allgemeinen durch eine höhere Aktivität und eine bessere Beschreibung von Struktur-Reaktivitätsbeziehungen aus. Trotz der Vielzahl an bekannten Systemen ist das Interesse an billigen, effektiven Katalysatoren, die die Produktionskosten senken, die Materialeigenschaften verbessern und dadurch das Anwendungsspektrum vergrößern ungebrochen. Daher wurde auch im Rahmen dieser Arbeit versucht, neuartige, günstige und gleichzeitig effektive, homogene Katalysatoren für die Kupplung von Epoxiden mit Kohlenstoffdioxid zu finden. Als potentielle Katalysatoren standen hierbei basische Metallcarboxylate und metallorganische Komplexe auf Basis von  $\text{N}_4$ -Liganden im Fokus.

## 2. Kenntnisstand

### 2.1 Die Kupplung von Epoxiden mit Kohlenstoffdioxid

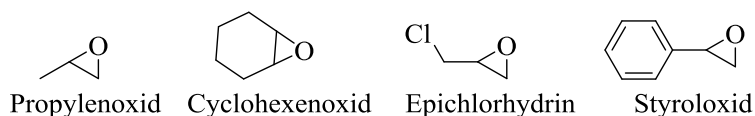
Zur Darstellung organischer Carbonate werden, (homogen oder heterogen) katalysiert, Epoxide mit Kohlenstoffdioxid (**Schema 2-1**) umgesetzt.



**Schema 2-1:** Kupplung von Epoxiden mit CO<sub>2</sub>.

Im Gegensatz zu CO<sub>2</sub> stellen Epoxide (auch Oxirane oder Oxacyclopropane genannt), begünstigt durch ihre Polarität und Ringspannung, reaktive Verbindungen dar (PO:  $\Delta G_f^0 = -26.7 \text{ kJ/mol}$ , CO<sub>2</sub>:  $\Delta G_f^0 = -394.2 \text{ kJ/mol}$ )<sup>[37]</sup>. Sie werden industriell durch direkte Oxidation mit Luftsauerstoff (Darstellung von Ethylenoxid an einem Silberkatalysator), mittels indirekter Oxidation mit Persäuren (*m*-Chlorperbenzoesäure), Hydroperoxiden (*tert*-Butylhydroperoxid (Halcon-verfahren)), sowie Wasserstoffperoxid (Propylenoxid: HPPO-Verfahren) und dem Chlorhydrin-Verfahren hergestellt<sup>[37], [38]</sup>. Zur asymmetrischen Synthese von Epoxiden wird die enantioselektive Sharpless-Epoxidierung angewandt<sup>[39]</sup>. Die Hauptanwendungsgebiete der Epoxide sind ihr Einsatz als Monomere in Epoxidharzen (beispielsweise der Diglycidylether von Bisphenol A) und die Synthese von Poly(ether-polyolen) zur Herstellung von Polyurethanen<sup>[37], [38]</sup>.

Für die Umsetzung mit CO<sub>2</sub> haben sich Propylenoxid (PO) und Cyclohexenoxid (CHO) als Standardtestsubstrate etabliert<sup>[24] [33]</sup>. Weitere verwendete Substrate sind Epichlorhydrin und Styroloxid (**Abbildung 2-1**)<sup>[40], [41]</sup>. Da PO nach Ethylenoxid das industriell, zweitgrößte Produktionsvolumen aufweist, ist insbesondere die Umsetzung mit PO von wirtschaftlichem Interesse<sup>[42]</sup>.

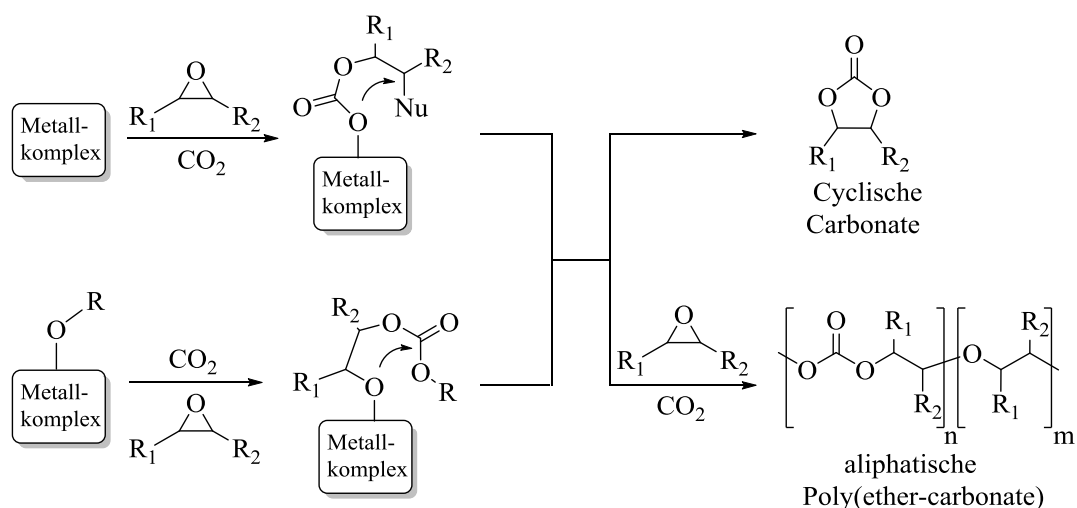


**Abbildung 2-1:** Bekannte Epoxide für die Kupplung mit Kohlenstoffdioxid.

Damit die Kupplungsreaktion abläuft ist eine Aktivierung der Reaktionspartner durch den eingesetzten Katalysator notwendig <sup>[32], [33]</sup>. Hierbei können im ersten Schritt der Kupplung das Epoxid oder CO<sub>2</sub> oder beide gleichzeitig aktiviert werden. Im Falle des Epoxids erfolgt die Aktivierung typischerweise durch Koordination einer Lewis-Säure am Sauerstoffatom mit nachfolgendem Angriff eines Nucleophils, wodurch die notwendige Ringöffnung des Epoxids realisiert wird. Für CO<sub>2</sub> stehen aufgrund seiner polaren Bindungen unterschiedliche Koordinationsmöglichkeiten offen. Dabei können einerseits das positiv polarisierte Kohlenstoffatom und andererseits die negativ polarisierten Sauerstoffatome durch nucleophile bzw. elektrophile Gruppen angegriffen werden. Aus diesen grundlegenden Überlegungen resultiert die Erkenntnis, dass ein geeigneter Katalysator zwei essentielle Komponenten besitzen sollte. Auf der einen Seite eine Lewis-Säure, die in Wechselwirkung mit dem Sauerstoff des Epoxids und/oder des Kohlenstoffdioxids treten kann und auf der anderen Seite einer Lewis-Base, die als Nucleophil agieren kann. Werden, wie in dieser Arbeit, homogene, metallorganische Katalysatoren eingesetzt, füllt ein Metallzentrum die Rolle der Lewis-Säure aus. Die Lewis-Base ist ein Anion, das entweder bereits am Zentralatom als Ligand gebunden ist oder als Cokatalysator zur Reaktionsmischung hinzugefügt wird.

Die intensive Erforschung der Kupplungsreaktion mit spektroskopischen und analytischen Methoden, wie beispielsweise kinetische Studien mittels *in situ* FT-IR-Spektroskopie, führte zur Aufstellung verschiedener Postulate über den Ablauf der Kupplung <sup>[32], [43]</sup>. Alle Vorschläge haben gemein, dass zur Ringöffnung des aktivierten Epoxids ein Nucleophil benötigt wird. Weiterhin muss sich immer eine Carbonatspezies als Intermediat bilden. Dieses Intermediat kann anschließend auf der einen Seite durch konsequente Anlagerung weiterer Substratmoleküle das Polycarbonat generieren. Dabei ist es auch möglich ist, dass sich zwei Epoxid-Moleküle nacheinander anlagern, wodurch Etherverknüpfungen im Copolymer entstehen. Weiterhin stellt das Nucleophil, welches zur Ringöffnung benötigt wird, eine Endgruppe in der Copolymerkette dar. Auf der anderen Seite kann sich aus der Carbonatspezies durch intramolekularen Ringschluss, dem sogenannten Backbiting, das cyclische Carbonat formen (**Schema 2.2**).





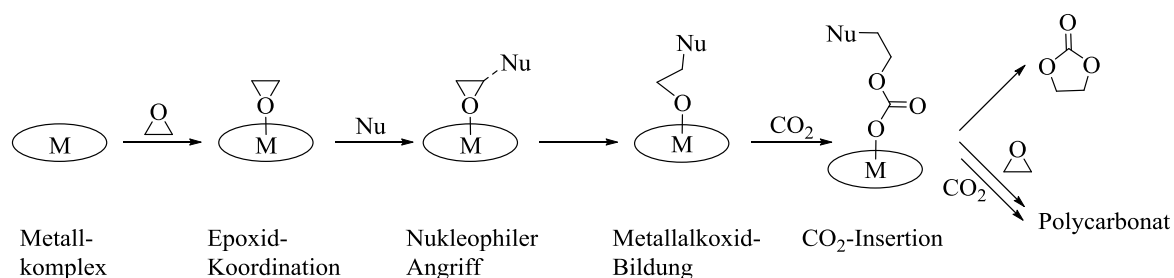
**Schema 2-2:** Mögliche Intermediate in der Kupplung von Epoxiden mit CO<sub>2</sub> [32].

Die aus der Literatur bekannten, verschiedenen Mechanismusvorschläge lassen sich gemäß Pescarmona *et al.* [32] nach der Anzahl an Metallatome im Katalysezyklus in drei Kategorien einteilen, nämlich den monometallischen, den bimetalischen und den metallfreien Reaktionsweg. Da im Rahmen dieser Arbeit der Schwerpunkt auf metallische Katalysatoren lag, soll in dem folgenden Kapitel nur auf die metallischen Reaktionswege eingegangen werden. Des Weiteren werden Faktoren, die die katalytische Aktivität eines Katalysators oder die Selektivität der Kupplung beeinflussen, näher beleuchtet.

## 2.2 Postulate zum Reaktionsmechanismus

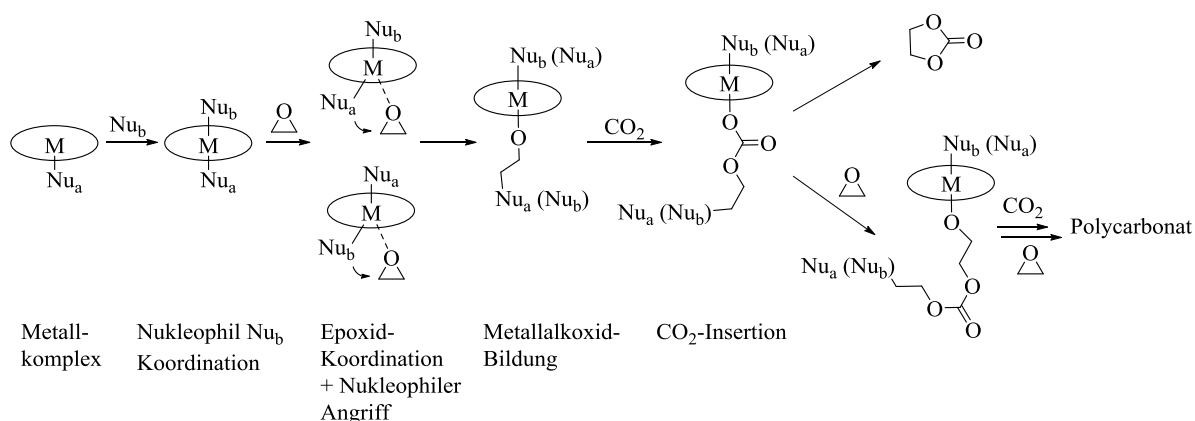
### 2.2.1 Der monometallische Reaktionsweg

Für den monometallischen Reaktionsweg sind zwei Varianten bekannt, je nachdem ob ein oder zwei Nukleophile am Katalysezyklus beteiligt sind. Bei der Variante mit einem Nukleophil (**Schema 2.3**), das entweder bereits am Zentralatom als Ligand gebunden ist oder als Cokatalysator zur Reaktionsmischung hinzugefügt wird, stellt der erste Schritt die Aktivierung des Epoxids durch Koordination am Lewis-Sauren Metallzentrum dar. Danach erfolgt die Ringöffnung des aktivierten Epoxids durch Angriff des Nukleophils unter Bildung eines Metallalkoxids. Durch Insertion von CO<sub>2</sub> in die Sauerstoffbindung des Metallalkoxids entsteht schließlich das Carbonat-Intermediat. Dieses Intermediat kann dann entweder das cyclische Carbonat oder durch weitere Anlagerung der Substrate das Polycarbonat bilden. Dieser Mechanismusvorschlag findet sich beispielsweise bei Shi *et al.* [44] oder Kleij *et al.* [45].



**Schema 2-3:** Monometallischer Reaktionsweg mit einem Nukleophil <sup>[32]</sup>.

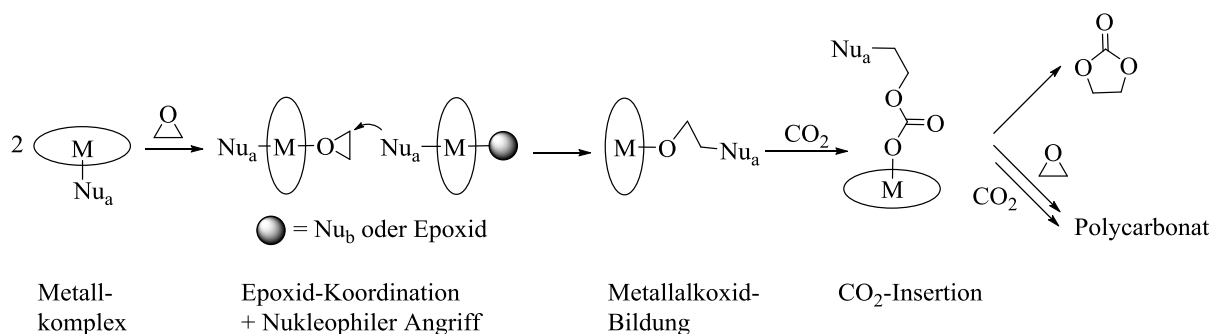
Ein monometallischer Mechanismus mit Beteiligung von zwei Nukleophilen wurde für Metall(salen)-Komplexe vorgeschlagen (**Schema 2-4**) <sup>[46], [47], [48]</sup>. Aus dem quadratisch-pyramidalen Komplex (vierzähliger Salen-Ligand in planarer Ebene um das Zentralatom und Nukleophil in axialer Lage) bildet sich im ersten Schritt durch Koordination eines, als Cokatalysator hinzugefügten, Nukleophil ein oktaedrischer Komplex. Hierbei kann es sich um neutrale oder ionische Intermediate handeln, wobei sich die ionischen Intermediate in kinetischen Studien als wesentlich effektiver erwiesen haben <sup>[46]</sup>. Aus dieser Koordination resultiert eine Labilisierung der Bindung (*trans*-Einfluss) zwischen Zentralatom und dem anderen, axial gebundenem Nukleophil. Diese Labilisierung erleichtert die Koordination des Epoxid-Moleküls und den nachfolgenden nukleophilen Angriff, wodurch sich ein Metallalkoxid formt. Durch CO<sub>2</sub>-Insertion bildet sich anschließend das Carbonat-Intermediat und weiterführend die organischen Carbonate. Da das zweite, noch am Metallzentrum verbleibende Nukleophil die Koordination und Öffnung eines weiteren Epoxids begünstigt, stellt das Polycarbonat das bevorzugte Produkt für diesen Mechanismus dar <sup>[48]</sup>.



**Schema 2-4:** Monometallischer Reaktionsweg mit zwei Nukleophilen <sup>[32]</sup>.

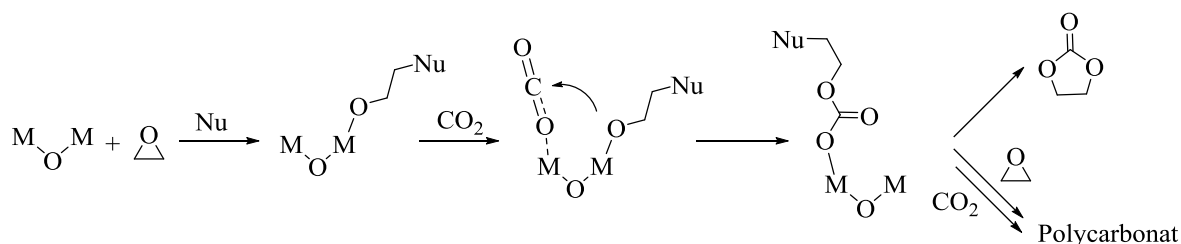
### 2.2.2 Der bimetallische Reaktionsweg

Basierend auf einem Mechanismusvorschlag für die asymmetrische Ringöffnung von Epoxiden von Jacobsen *et al.* [49], wurde für Metall(salen)-Systeme ebenfalls ein bimetallischer Reaktionsweg mit Beteiligung zweier Komplexmolekülen postuliert (**Schema 2-5**)<sup>[50]</sup>. Hierbei wird angenommen, dass zuerst das Epoxidmolekül durch Koordination am Zentralatom für die Ringöffnung aktiviert wird. Danach erfolgt die Ringöffnung des Epoxids durch Angriff des Nucleophils eines zweiten Komplexes unter Bildung eines Metallalkoxids. In dessen Metall-Sauerstoffbindung findet dann analog zu dem monometallischen Mechanismus die Insertion von CO<sub>2</sub> statt und das so gebildete Carbonat-Intermediat setzt sich anschließend zu den organischen Carbonaten um. In kinetischen Studien wird beim bimetallischen Mechanismus mit zwei Komplexmolekülen eine Abhängigkeit zweiter Ordnung von der Katalysatorkonzentration beobachtet<sup>[51]</sup>. Weiterhin zeigen Untersuchungen, dass dieser Reaktionsweg bevorzugt abläuft, wenn das Epoxid/Katalysator-Verhältnis niedrig ist oder wenn schwache Lewis-Basen als Cokatalysator zum Einsatz kommen<sup>[33], [52]</sup>.



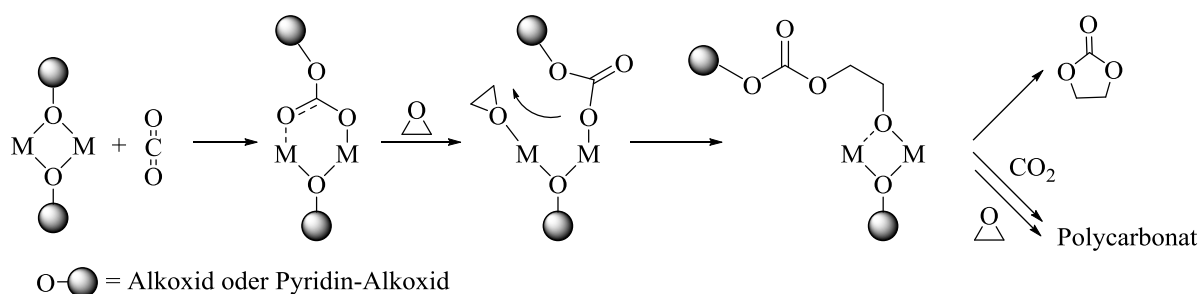
**Schema 2-5:** Bimetallischer Reaktionsweg mit zwei Komplexmolekülen<sup>[32]</sup>.

Ein bimetallischer Reaktionsweg mit gleichzeitiger Aktivierung des Epoxids und von CO<sub>2</sub> (**Schema 2-6**) wurde für Katalysatoren vorgeschlagen, die zwei benachbarte Metallzentren in ihrer Molekülstruktur aufweisen, wie zum Beispiel die besonders aktiven, oxo-verbrückten, bimetallischen Aluminium(salen)-Komplexen von North *et al.* [53], [54]. Die simultane Aktivierung erleichtert den intramolekularen, nucleophilen Angriff des Metallalkoxids auf das Kohlenstoffatom des aktivierten Kohlenstoffdioxid-Moleküls unter Bildung eines Carbonat-Intermediates. Abschließend bildet sich aus dem Carbonat-Intermediat die organischen Carbonate. Aus der Fähigkeit beide Substrate simultan zu aktivieren, lässt sich die außergewöhnlich, hohe Aktivität der bimetallischen Aluminium(salen)-Komplexe im Vergleich zu den entsprechenden monometallischen Aluminium(salen)-Komplexen begründen<sup>[54]</sup>.



**Schema 2-6:** Bimetallischer Reaktionsweg für Komplexe mit zwei Metallzentren bei simultaner Aktivierung beider Substrate <sup>[32]</sup>.

Für zweikernige Metallkomplexe, die bereits eine verbrückende Metallalkoxid-Spezies aufweisen, kann statt der Aktivierung des Epoxids die Insertion von CO<sub>2</sub> der erste Schritt im Mechanismus darstellen. Dabei entsteht eine zweizählige Carbonat-Spezies (**Schema 2-7**). Anschließend koordiniert ein Epoxidmolekül an eines der beiden Metallzentren. Durch einen nachfolgenden nukleophilen Angriff der Carbonat-Spezies auf das koordinierte Epoxid, wird das Epoxid geöffnet und insertiert in die Metall-Sauerstoffbindung der Carbonat-Spezies. Es bildet sich erneut ein Metallalkoxid, das weiter zum cyclischen Carbonat oder Polycarbonat umgesetzt wird. Dieser Mechanismus wurde für bimetallische Zink( $\beta$ -diiminat)-Komplexe vorgeschlagen und mittels kinetischen Studien verifiziert <sup>[35], [55]</sup>.



**Schema 2-7:** Bimetallischer Reaktionsweg für Komplexe mit zwei Metallzentren und verbrückenden OR-Gruppen <sup>[32]</sup>.

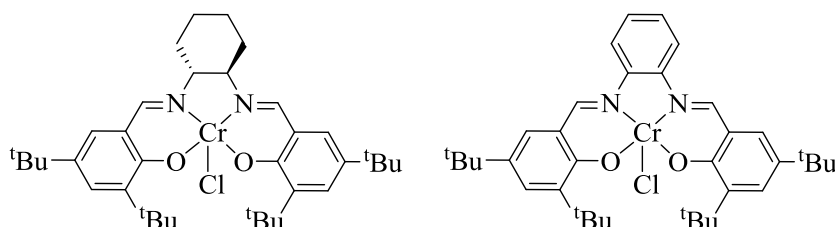
### 2.2.3 Einflussfaktoren auf die katalytische Aktivität eines Katalysators und Selektivität der Kupplungsreaktion.

Wichtige Einflussfaktoren auf die katalytische Aktivität eines Katalysators und die Selektivität der Kupplungsreaktion stellen die Natur des Metallzentrums, der Liganden und des Cokatalysators (falls eingesetzt), die Substrate und die Reaktionsbedingungen dar <sup>[32]</sup>.

Die vorgestellten Postulate zum Reaktionsmechanismus sind durch Metallalkoxid- und Metallcarbonat-Spezies als Intermediate gekennzeichnet, sodass sich die Stärke der Metall-Sauerstoff-Bindungen maßgeblich auf die Aktivität und Selektivität eines Katalysators auswirkt. Einerseits darf die Metall-Sauerstoff-Bindung nicht zu stark sein, da sonst das

Intermediat nicht zu den organischen Carbonaten weiterreagiert. Andererseits darf die Metallalkoxid-Bindung auch nicht zu schwach sein, da sonst ein schneller Austausch mit Eduktmolekülen oder Nukleophile stattfinden kann, was zu einer Erniedrigung der Aktivität führt, jedoch die Bildung von cyclischen Carbonaten begünstigt. Somit tritt ein Optimum der Reaktivität für eine mittlere Stärke der Metallalkoxid-Bindung auf <sup>[56]</sup>.

Neben der Lewis-Acidität des Zentralatoms beeinflusst der Ligand die Stärke der Metall-Sauerstoff-Bindungen. So können elektronenziehende Substituenten am Ligand die Elektronendichte am Metallzentrum verringern und dessen Lewis-Acidität steigern <sup>[57]</sup>. Demgegenüber führen elektronenschiebende Substituenten am Ligand zu einer Erhöhung der Elektronendichte am Metallzentrum, wodurch die Bildung von cyclischen Carbonaten begünstigt wird <sup>[32]</sup>. Ebenso beeinflusst die Ligandenstruktur das Zentralatom. So zeigte sich beispielsweise in der Studie von Rieger *et al.* [58] mit Chromchlorid-Komplexen (**Abbildung 2-2**), dass sich mittels Austausch des Cyclohexan-Rückgrat (Salen-Ligand) durch ein Phenylen-Rückgrat (Salphen-Ligand) die Selektivität der Umsetzung mit Propylenoxid steuern lässt. Da mit dem nukleophileren Salen-Liganden die Chrom-Sauerstoff-Bindungen stärker geschwächt werden, bildet sich mit diesem Ligand nur das cyclische Carbonat, wohingegen sich mit dem Salphen-Liganden Polypropylencarbonat als Hauptprodukt formt.



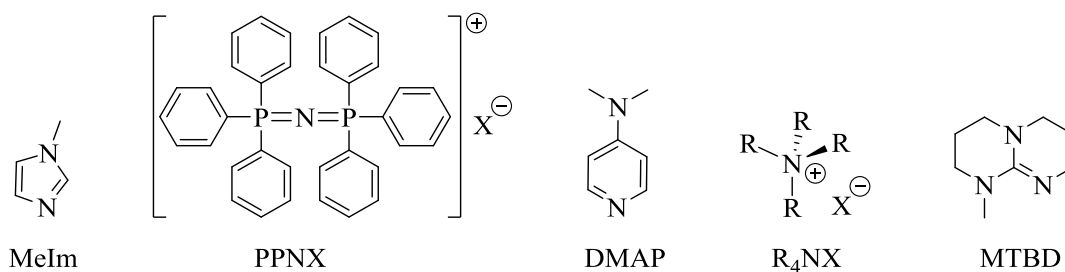
**Abbildung 2-2:** Chrom(salen)- und Chrom(salphen)-Komplex von Rieger *et al.* <sup>[58]</sup>.

Im Allgemeinen besitzen Metallkomplexe, die als Katalysator für die Kupplungsreaktion eingesetzt werden, ein Ligandenumfeld, bestehend aus Chelat-Liganden und meist axial, eher schwächer gebundenen Liganden, die anionischer oder neutraler Natur sein können. Diese schwächer gebundenen Liganden können vom Zentralatom dissoziieren und als Nukleophil in der Ringöffnung des Epoxids direkt beteiligt sein. Falls die Dissoziation leicht abläuft, sollte sich dieser Ligand ebenso leicht aus dem Metall-Carbonat-Intermediat mittels intramolekularen Ringschluss verdrängen lassen und somit die Bildung des cyclischen Carbonats fördern. Im Umkehrschluss unterstützen schlechte Abgangsgruppen die Bildung von Polycarbonaten. Im Falle einer starken Koordination zum Metall können sie die Bindung

## 2. Kenntnisstand

vom Metallzentrum zu einem *trans*-ständigen Nucleophil labilisieren, was die Koordination eines Epoxids und seine Ringöffnung erleichtert (siehe **Schema 2-4**)<sup>[32], [59], [60]</sup>.

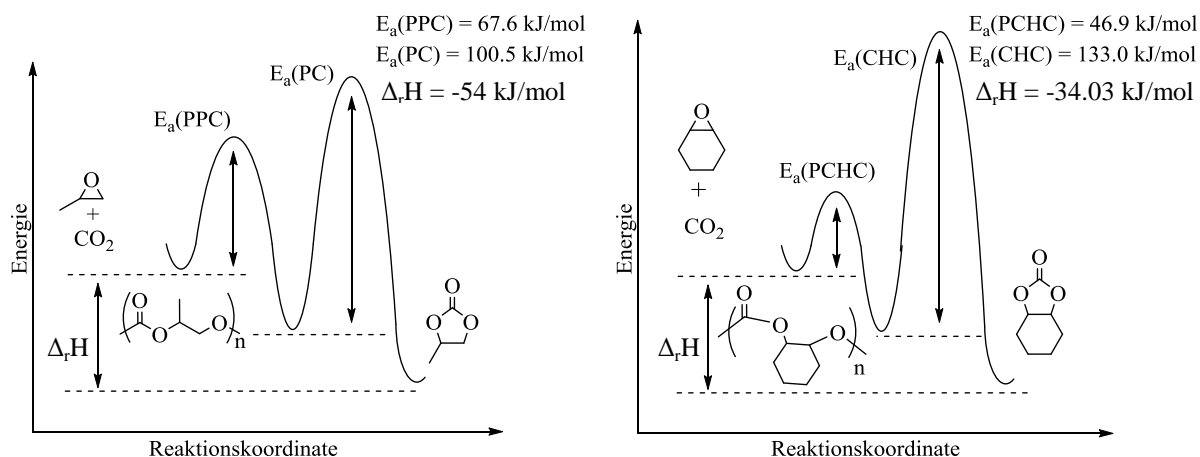
Einen entscheidend Einfluss übt auch der Cokatalysator aus. Entsprechend den schwach gebundenen Liganden, kann er entweder selbst zur Ringöffnung beitragen oder durch Koordination am Metallzentrum (*trans*-Einfluss) die Anlagerung der Substrate erleichtern. Weiterhin wirkt sich seine Fähigkeit als Abgangsgruppe auf die Selektivität der Kupplung aus<sup>[61], [62]</sup>. Als Cokatalysator werden ionische oder neutrale Verbindungen (Lewis-Basen) eingesetzt (**Abbildung 2-3**)<sup>[32]</sup>. Im Falle der ionischen Cokatalysatoren wirkt sich die Größe des Kations auf die Nucleophilie des Anions aus. Je sperriger das Kation ist, desto mehr erhöht sich die Nucleophilie des Anions<sup>[62]</sup>. Des Weiteren ist das Verhältnis von Katalysator und Cokatalysator entscheidend. In vielen Katalysatorsystemen zeigt sich, dass die Zugabe eines Cokatalysators die Aktivität des Katalysators deutlich erhöht, ein Überschuss des Cokatalysators jedoch zur Bildung des cyclischen Carbonats führt<sup>[63], [64]</sup>. Falls ein Katalysator keine Gruppe besitzt, die als Lewis-Base fungieren kann, ist die Zugabe eines Cokatalysators essentiell um eine katalytische Aktivität für die Kupplung von Epoxiden mit CO<sub>2</sub> zu erhalten<sup>[45]</sup>.



**Abbildung 2-3:** Bekannte Cokatalysatoren für die Kupplung von Epoxiden mit CO<sub>2</sub><sup>[32]</sup>.

Das Epoxid übt ebenfalls einen Einfluss auf die Kupplungsreaktion aus. Es zeigte sich, dass sterisch gehinderte Epoxide langsamer reagieren, da der nukleophile Angriff auf den Epoxidring, verglichen mit sterisch anspruchsloseren Epoxiden, erschwert ist<sup>[65]</sup>. Weiterhin weisen die beiden Standardepoxide Propylenoxid und Cyclohexenoxid oftmals ein abweichendes Produktspektrum voneinander auf. Während sich Cyclohexenoxid in der Regel selektiv zum Copolymer umsetzt, wird bei Propylenoxid oftmals die Bildung des cyclischen Carbonats als Nebenprodukts beobachtet<sup>[46]</sup>. Das unterschiedliche Produktspektrum für die zwei Epoxide lässt sich durch einen Vergleich der jeweiligen Aktivierungsenergien (**Abbildung 2-4**) für die Monomer- bzw. Polymerbildung, u.a. bestimmt von Darenbourg *et al.* [66] für einen Chrom(salen)-Komplex via *in situ* IR-Spektroskopie, erläutern.

## 2. Kenntnisstand



**Abbildung 2-4:** Vergleich der Energiediagramme für die Kupplung von CO<sub>2</sub> mit Propylenoxid bzw. Cyclohexenoxid<sup>[66]</sup>.

Die Messungen zeigen, dass für Propylenoxid ein weit geringerer Unterschied zwischen den Aktivierungsenergien der Monomer bzw. Polymerbildung von 32.9 kJ/mol im Vergleich zu Cyclohexenoxid mit 86.1 kJ/mol vorliegt, und somit das unterschiedliche Produktspektrum aus den beiden Epoxiden begründet werden kann<sup>[66]</sup>. Der große Unterschied beruht auf der Tatsache, dass für Cyclohexenoxid die Monomerbildung eine hohe Aktivierungsenergie besitzt. DFT-Rechnungen von Rieger *et al.* [67] belegen die sterisch ungünstige Anordnung der Substituenten am Cyclohexylring für die Bildung des hierfür notwendigen Übergangszustandes.

Als letzten wichtigen Einflussfaktor sind die Reaktionsbedingungen zu nennen. Für niedrige CO<sub>2</sub>-Drücke ist die CO<sub>2</sub>-Insertion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Umsetzung, somit beschleunigt eine Erhöhung des CO<sub>2</sub>-Druckes die Reaktion<sup>[68]</sup>. Diese Annahme konnte durch DFT-Rechnungen von Luinstra und Rieger bestätigt werden<sup>[69]</sup>. Des Weiteren wird bei einem großen CO<sub>2</sub>-Überschuss die Bildung des cyclischen Carbonates durch Backbiting des Copolymers unterdrückt (beispielsweise beobachtet von Darensbourg *et al.* [70] für ihren Chrom(tmtaa)chlorid-Komplex). Ein zu großer CO<sub>2</sub>-Druck verursacht jedoch eine Verdünnung der Epoxidphase und führt damit zu niedrigeren Ausbeuten<sup>[68]</sup>. Zusätzlich kann aus der Zugabe von Kohlenstoffdioxid ein teilweises Ausfallen des Katalysators resultieren<sup>[71]</sup>. Zu Letzt ist die gewählte Reaktionstemperatur entscheidend. Da cyclische Carbonate das thermodynamische Produkt der Kupplungsreaktion darstellen (siehe **Abbildung 2-4**) ergibt eine Temperaturerhöhung oftmals die bevorzugte Bildung des cyclischen Produkts. Andersherum fördert eine Erniedrigung der Temperatur die Bildung an Polycarbonaten<sup>[41]</sup>.

## 2.3 Katalysatoren für die Kupplung von Epoxiden mit CO<sub>2</sub>

### 2.3.1 Heterogenen Katalysatoren

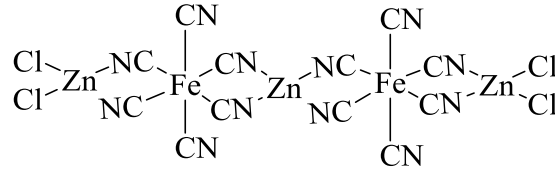
Das erste Patent für die Darstellung von cyclischen Carbonaten aus der Kupplung von Epoxiden mit CO<sub>2</sub> wurde 1943 ausgestellt, wobei als Katalysator Natriumhydroxid auf Aktivkohle eingesetzt wurde <sup>[72]</sup>. Dieser simple Katalysator war nicht besonders effektiv, selektiv und wies eine kurze Lebenszeit auf. Eine deutliche Verbesserung resultierte aus dem Einsatz von quartären Ammoniumsalzen als Katalysator, wodurch eine quantitative Bildung von cyclischen Carbonaten möglich war. Jedoch wurden hierfür hohe Temperaturen (150 - 175 °C) und hohe CO<sub>2</sub>-Drücke (70 – 100 bar) benötigt <sup>[73]</sup>. Weitere bekannte, heterogene Katalysatoren für die Synthese cyclischer Carbonate stellen Metalloxide, Zeolithe, ionische Flüssigkeiten und immobilisierte organische Basen, sowie metallorganische Komplexe dar <sup>[74]</sup>.

Die Erforschung der katalysierten Copolymerisation von Epoxiden mit CO<sub>2</sub> begann 1969, als Inoue *et al.* [31], [75] entdeckten, dass eine 1:1 Mischung aus ZnEt<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O eine katalytische Aktivität für die Bildung von Polypropylencarbonat aufweist. Interessanterweise zeigte eine 1:1 Mischung von ZnEt<sub>2</sub> und Methanol keine katalytische Aktivität. Inspiriert von diesen Erkenntnissen untersuchten Inoue *et al.* [76], [77], [78] weitere Gemische beruhend auf ZnEt<sub>2</sub> und anderen Protonenquellen wie primäre Amine, Resorcinol, und Dicarbonsäuren. Hattori *et al.* [79] bzw. Ree *et al.* [80] entwickelten diese Systeme weiter indem sie zu Zink(glutarat), das sie aus einem 1:1 Gemisch von Zn(OH)<sub>2</sub> bzw. ZnO und Glutarsäure bildeten, als Katalysator übergingen. Mit Zink(glutarat) auf ZnO-Basis ist es möglich unter identischen Reaktionsbedingungen (1 g Kat. auf 100 g PO, 60 °C, 51.5 atm. CO<sub>2</sub>-Druck, 40 h) eine dreißigmal höhere Ausbeute an Polypropylencarbonat (64.0 g Copolymer/g Katalysator) mit hohem Molekulargewicht ( $M_n = 143\ 000$ ,  $M_w/M_n = 2.4$ ) als für das entsprechende Diethylzink-Glutarsäure-System (2.5 g Copolymer/g Katalysator) zu erreichen <sup>[81]</sup>. Ihre katalytische Aktivität ist im Vergleich zu homogenen Katalysatorsystemen trotz dieser Verbesserung nur gering. Da jedoch ihre Ausgangsstoffe kostengünstig erhältlich sind und die Synthese des Katalysators einfach ist, bilden diese Systeme die Grundlage für die kommerzielle Produktion von PPC mit hohem Molekulargewicht <sup>[22], [26]</sup>.

Ein weiteres, wichtiges, heterogene Katalysatorsystem sind die sogenannten Double Metal Cyanide (DMC) (**Abbildung 2-5**), die von Kruper und Smart entdeckt und patentiert wurden



<sup>[82]</sup>. Die DMC haben die allgemeine Formel  $M^1_a[M^2(CN)_x(X)_c]_b$  ( $a, b = 1$  bis  $3$ ;  $c = 0$  bis  $2$ ;  $x = 4$  bis  $6$ ), wobei  $M^1, M^2$  unterschiedliche Metalle, wie Zink und Eisen, und X unterschiedliche Liganden, wie Halogene oder Alkoxygruppen, darstellen <sup>[22]</sup>.



**Abbildung 2-5:** DMC von Kruper *et al.* [82], synthetisiert aus  $K_3[Fe(CN)_6]$  und  $ZnCl_2$ .

Diese DMC setzten verschiedene Epoxide, wie PO und Ethylenoxid, zu Polycarbonaten mit einer durchschnittlichen TOF von  $4 \text{ h}^{-1}$  um, wobei PDI-Werte von 2 bis 6 erhalten wurden. Da ihre Herstellung einfach ist und sie aus kostengünstigen Ausgangsstoffen bestehen, sind sie ein attraktives Forschungsgebiet. Zum Beispiel setzen Sun *et al.* [83] DMC-Katalysatoren für die Terpolymerisation von  $CO_2$ , CHO und Maleinsäureanhydrid ein. Des Weiteren konnte diese Arbeitsgruppe Siliciumdioxid/DCM-Katalysatoren mit definierter Nanostruktur und erhöhter Oberfläche herstellen, wodurch eine maximale TOF von  $3815 \text{ h}^{-1}$  für die Bildung von Polycyclohexencarbonat (Mn-Wert:  $7600 \text{ g/mol}$ , PDI-Wert: 1.95, Carbonatanteil: 47 %) erreicht wurde <sup>[84]</sup>. Auch beim Unternehmen BAYER AG kommt für die Synthese OH-terminierter Polycarbonate, die als Grundbaustein in der Polyurethan-Synthese eingesetzt werden, ein DMC-Katalysator der Zusammensetzung  $(Zn_3[Co(CN)_6]_2 ZnCl_2 H_2O ROH)$  zum Einsatz <sup>[29], [27]</sup>.

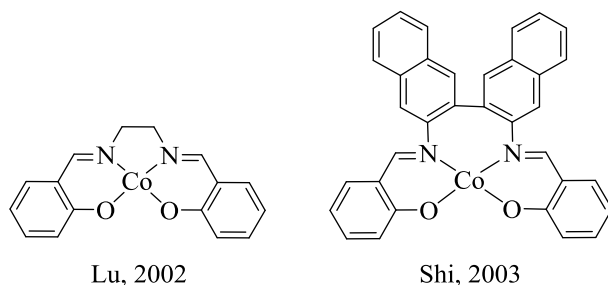
Heterogene Katalysatorsysteme besitzen gegenüber homogenen Systemen bestimmte Vorteile, wie z.B. eine einfachere Prozessführung, da ein heterogener Katalysator leicht vom Produkt abzutrennen ist. Demgegenüber weisen heterogene Katalysatoren meist komplexe Strukturen, oftmals mit mehreren aktiven Zentren, auf und produzieren daher Polymere mit hohen PDI-Werten. Das heißt, es entstehen keine Polymere mit einheitlichem Molekulargewicht, sondern mit einer breiten Verteilungskurve des Molekulargewichtes. Hinzu kommt, dass meist nur ein geringer Teil der Zentren aktiv ist und dass nur an der Grenzfläche zwischen Katalysator und Edukten eine Reaktion möglich ist. Des Weiteren ist aufgrund der Komplexität der katalytischen Systeme eine genaue Bestimmung der aktiven Spezies und des exakten Mechanismus schwierig <sup>[22]</sup>. Daher wurden erhebliche Forschungsanstrengungen in die Entwicklung von homogenen Katalysatoren, die über wohldefinierte, aktive Zentren verfügen, gesteckt. Diese wohldefinierten, aktiven Zentren ermöglichen es, gezielte Modifikation zur Verbesserung der Aktivität und mechanistische

Studien zur Erforschung des Reaktionsmechanismus wesentlich leichter durchzuführen. Seit der Veröffentlichung des ersten homogenen, wohldefinierten Single-site Katalysators (Aluminium(porphyrin)chlorid-Komplex, siehe **Kapitel 2.3.2.5**) von Inoue *et al.* [34] 1978, wurden eine Vielzahl von homogenen Katalysatoren bestehend aus monometallischen bzw. bimetallichen Übergangsmetallkomplexe, insbesondere von Cobalt, Eisen, Chrom, Zink und Aluminium, mit verschiedenen Chelatliganden entwickelt [24], [32], [33]. Ihre wichtigsten Vertreter werden im folgenden Kapitel vorgestellt.

### 2.3.2 Homogene Katalysatoren

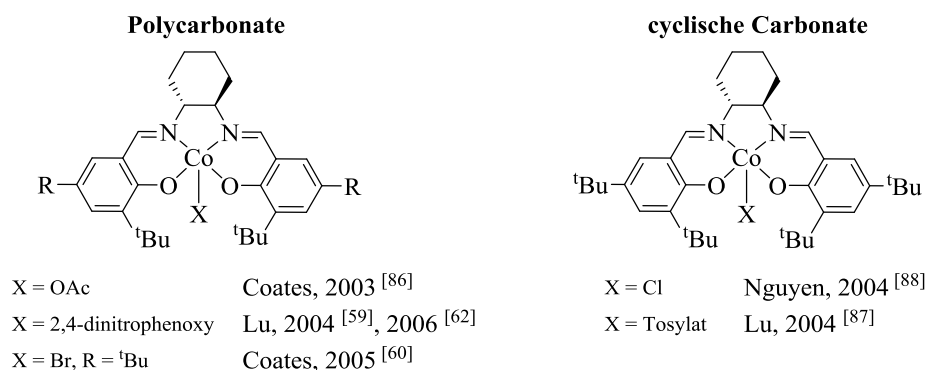
#### 2.3.2.1 Cobaltkatalysatoren

2002 entdeckten He *et al.* [85] bei der Testung verschiedener Metall(salen)-Verbindungen, dass ein Cobalt(II)(salen)-Komplex in Kombination mit  $\text{Bu}_4\text{NBr}$  ein aktiver Katalysator (TOF von  $1320 \text{ h}^{-1}$  bei  $110^\circ\text{C}$ , 15 MPa) zur Synthese von cyclischem Ethylencarbonat darstellt. Kurze Zeit später veröffentlichte Shi *et al.* [44] einen ähnlichen Cobalt(II)(salen)-Komplex, allerdings mit einem Binaphthyldiamino- anstatt einem Ethylendiamin-linker, als Katalysator für die Synthese cyclischer Carbonate. Auch hier war ein Zusatz eines Cokatalysatoren, wie DMAP oder Triethylamin, nötig.



**Abbildung 2-6:** Cobalt(II)(salen)-Komplexe von He *et al.* [85] und Shi *et al.* [44].

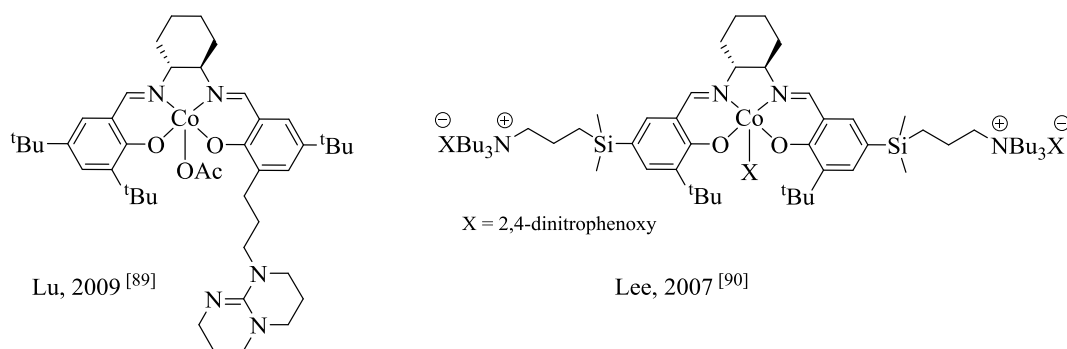
Durch Einbau eines axialen Acetat-Liganden gelang es Coates *et al.* [86] Cobalt(III)(salen)Acetat-Komplexe zu synthetisieren. Diese Komplexe setzten bei Raumtemperatur ohne Zusatz eines Cokatalysators Propylenoxid selektiv zu Polypropylencarbonat (TOF von maximal  $81 \text{ h}^{-1}$ ) um. Durch Variation des axialen Liganden, des Substitutionsmuster am Liganden und dem Zusatz unterschiedlicher Cokatalysatoren gelang es verschiedenen Arbeitsgruppen dieses System zu verbessern und selektiv entweder cyclische Carbonate oder Polycarbonat darzustellen [60], [87], [59], [88], [62].



**Abbildung 2-7:** Beispiele für Cobalt(III)(salen)X-Komplexe.

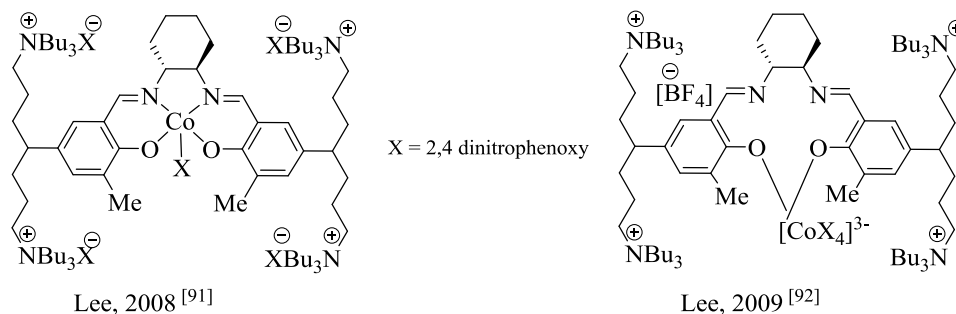
Diesen Studien ergaben, dass sich die Selektivität der Umsetzung durch den axialen Liganden bzw. dem hinzugefügten Nucleophil als Cokatalysator steuern lässt. Falls der axiale Ligand oder das hinzugefügte Nucleophil gute Abgangsgruppen darstellen, bildet sich bevorzugt das cyclische Carbonat. Andersherum unterstützt eine schlechte Abgangsgruppe die Bildung der Polycarbonate. Des Weiteren erhöht für ionische Cokatalysatoren ein sperriges Kation die Nucleophilie des Anions und somit die Reaktionsgeschwindigkeit.

Neben binären Systemen wurden von Lu *et al.* [89] auch Katalysatoren entwickelt, die eine Cokatalysatoreinheit in ihrem Ligandengerüst aufweisen (**Abbildung 2-8**, links). Diese bifunktionalen Katalysatoren zeichnen sich durch eine hohe katalytische Aktivität für die selektive Bildung von Polycarbonaten mit hohen Molgewichten bei geringer Katalysatorkonzentration aus. Lu *et al.* [89] integrierten beispielsweise eine sperrige, organische Base (TBD) in die *ortho*-Position des Phenols. Aufgrund der räumlichen Nähe können intramolekulare Reaktionen ablaufen, woraus eine sechsmal höhere Aktivität als für das entsprechende binäre Kobalt(salen)-System resultiert. Gleichzeitig wird die thermische Stabilität des Katalysators erhöht, da Carbonat-Intermediate, die an der organischen Base koordiniert sind, helfen, das aktive Co(III)Zentralatom gegenüber der Zersetzung in eine inaktive Cobalt(II)Spezies zu stabilisieren.



**Abbildung 2-8:** Bifunktionale Cobalt(salen)X-Komplexe.

Lee et al. [90] veröffentlichten 2007 eine bifunktionale Variante mit zwei Ammonium-Gruppen im Ligandengerüst. Dieser Katalysator erreichte bei einer Katalysatorkonzentration von 0.004 Molprozent eine TOF von  $3500 \text{ h}^{-1}$  für die Bildung von hochmolekularen Copolymeren. Durch Integration von zwei weiteren, quartären Ammoniumgruppen und Substitution der *tert*-Butylgruppe mit einer Methylgruppe, konnten Sie dieses System sogar noch weiter optimieren (**Abbildung 2-9**). Dadurch erhielten sie einen Katalysator, der innerhalb einer Stunde bei Katalysatorkonzentrationen von nur 0.001mol%, Copolymere mit Molgewichten von bis zu  $285000 \text{ g/mol}$  generierte. Ein weiterer Vorteil ist, dass aufgrund der ionischen Gruppen eine Aufreinigung des Copolymers mittels Filtration durch Siliciumoxid möglich war und quasi metallfreie Polycarbonate hergestellt werden konnten <sup>[91]</sup>. In NMR- und DFT-Studien zeigte sich, dass eine außergewöhnliche Komplexstruktur vorliegt, bei der die Imino-Gruppen des Liganden nicht mehr in der Koordination des Cobaltions eingebunden sind. Es bildet sich stattdessen durch Koordination der Anionen der Ammoniumgruppen ein Cobaltat-Komplex mit formal negativer Ladung (**Abbildung 2-9**, rechts). Falls jedoch anstatt der Methylgruppen *tert*-Butylgruppe in *ortho*-Position eingeführt wurden, kam es zur üblichen vierzähligen Koordination des Salen-Liganden, wodurch sich die Aktivität des Katalysators deutlich verminderte <sup>[92]</sup>.

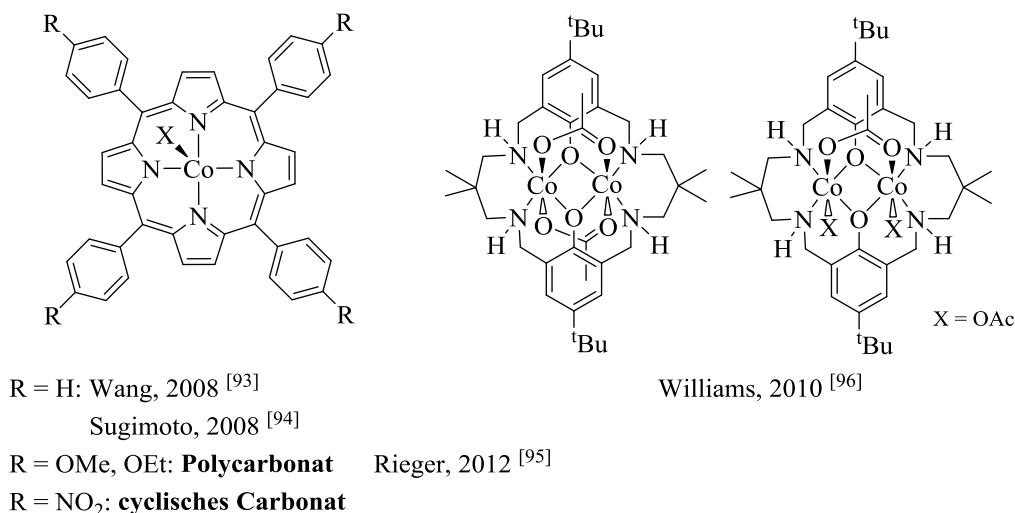


**Abbildung 2-9:** Bifunktionaler Cobalt(salen)X-Komplex von Lee *et al.* <sup>[91]</sup>.

Neben den Cobalt(salen)-Verbindungen sind als wichtige Cobaltkatalysatoren noch die Cobalt(TPP ( $\cong$  Tetraphenylporphyrin))-Komplexe zu nennen (**Abbildung 2-10**), die mit Zusatz von Ammoniumsalzen, Copolymere mit Carbonatanteilen von über 99 % und hohen Molmassen effektiv bilden <sup>[93], [94]</sup>. Rieger *et al.* [95] gelang es durch Einbau von elektronenschiebenden Alkoxygruppen an den Phenylringen die Aktivität des Katalysators noch zu steigern. Interessanterweise, führte ein Einbau von elektronenziehenden Nitrogruppen zur selektiven Bildung von cyclischem Carbonat.

## 2. Kenntnisstand

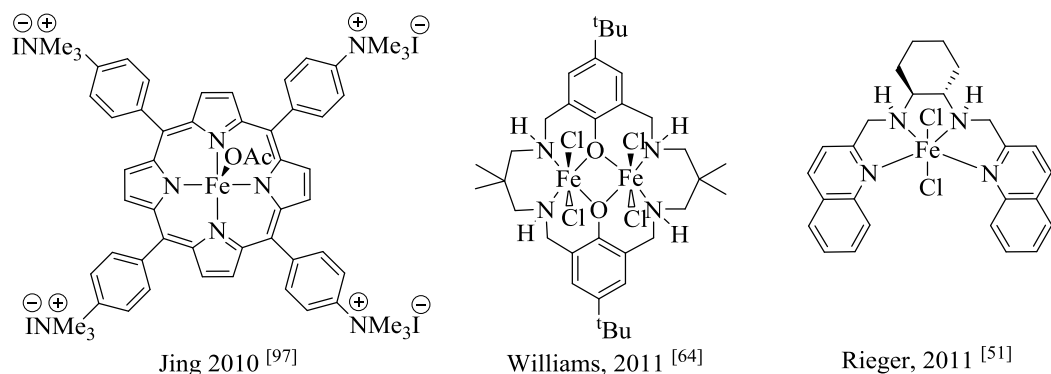
Durch die Arbeiten von Williams *et al.* [96] sind auch zweikernige Cobaltacetat-Katalysatoren mit makrocyclischen Liganden bekannt (**Abbildung 2-10**). Bei diesen Katalysatoren reicht ein CO<sub>2</sub>-Druck von einer Atmosphäre aus, um alternierende Polycyclohexencarbonate zu erhalten. Als Begründung für die hohe Aktivität wurde eine Schwächung der Bindung von Carbonatspezies angegeben, die aus der Flexibilität des Ligandensystems resultiert, wodurch sich die Aktivierungsenergie für die Einbindung von weiteren Substraten erniedrigt.



**Abbildung 2-10:** Die Cobalt(TPP)-Komplexe und die zweikernigen Cobaltacetat-Komplexe.

### 2.3.2.2 Eisenkatalysatoren

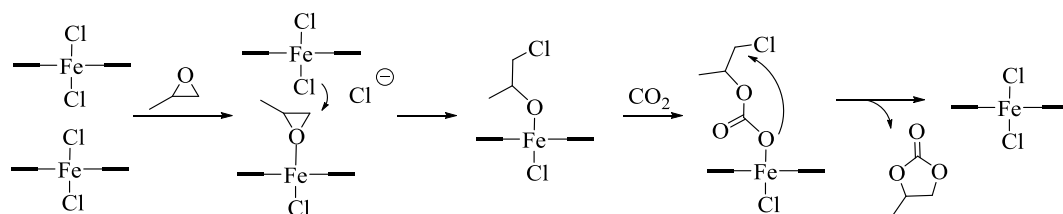
Die erste Veröffentlichung zur Verwendung von homogenen, metallorganischen Eisenkatalysatoren stellt die Publikation von Jing *et al.* [97] im Jahre 2010 dar. Sie testeten verschiedene bifunktionale Metall(Tetraphenylporphyrin)-Komplexe und konnten feststellen, dass sich unter anderem auch der Eisen(TTMAPP)-Komplex als Katalysator für die selektive Synthese von Propylencarbonat eignet (**Abbildung 2-11**).



**Abbildung 2-11:** Beispiele für verschiedene, bekannte Eisenkatalysatoren

Im darauffolgenden Jahr wurde von Williams *et al.* [64] ein zweikerniger Eisen(III)-Katalysator auf Basis ihres makrocyclischen Liganden veröffentlicht (**Abbildung 2-11**). In Analogie zu den Varianten mit Kobalt konnte dieser Katalysator ebenfalls bei einem CO<sub>2</sub>-Druck von einer Atmosphäre mit Cyclohexenoxid selektiv das entsprechende Polycarbonat synthetisieren. Zusätzlich ließen sich unter diesen milden Reaktionsbedingungen mittels Zusatz von PPNCl verschiedene Epoxide selektiv in das cyclische Carbonat umwandeln.

Ein weiteres, interessantes System sind die Eisen(II)chlorid-Komplexe von Rieger *et al.* [51], die auch ohne Zusatz eines Cokatalysators effektive Katalysatoren für die Synthese von Propylencarbonat mit Ausbeuten bis zu 80% darstellen (**Abbildung 2-11**, effektivste Variante abgebildet). Mittels Zusatz eines Cokatalysators war sogar eine quantitative Umsetzung möglich. In kinetischen Studien zeigte sich eine Abhängigkeit zweiter Ordnung von der Katalysatorkonzentration, sodass ein bimettallischer Reaktionsmechanismus postuliert wurde (**Schema 2-8**). Die Verdrängung eines Chlorid-Atoms durch ein Epoxidmolekül stellt den ersten Schritt des vorgeschlagenen Mechanismus dar. Damit kann durch Koordination am Eisenatom das Epoxidmolekül für die Ringöffnung aktiviert werden. Danach erfolgt die Ringöffnung des Epoxids durch Angriff des Chlorids eines weiteren Katalysatormoleküls unter Bildung des Eisenalkoxids. In dessen Eisen-Sauerstoffbindung findet dann die Insertion von CO<sub>2</sub> statt und anschließend führt ein intramolekularer Ringschluss zum cyclischen Carbonat, wobei gleichzeitig das Katalysatormolekül rückgebildet wird.

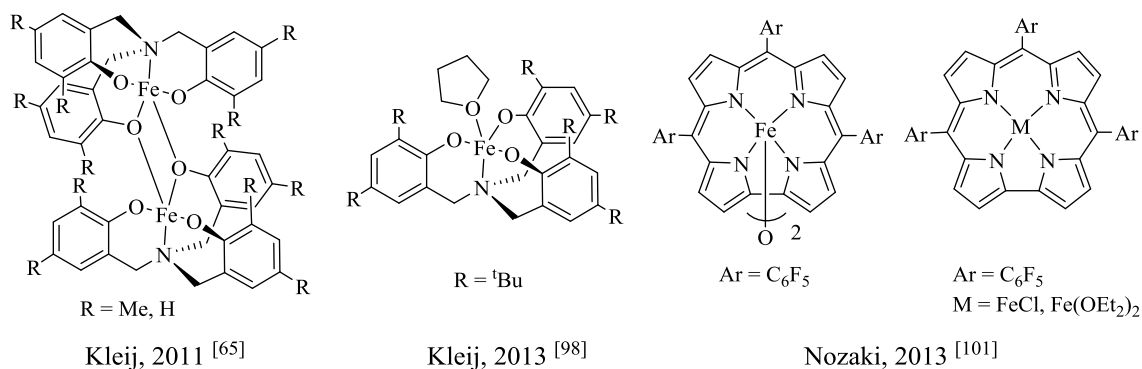


**Schema 2-8:** Bimetallischer Reaktionsweg, postuliert von Rieger *et al.* [51].

Eine außergewöhnliche Struktur mit einem Aminotriphenolat-Liganden (NO<sub>3</sub>-Chelatligand) weisen die Eisenkatalysatoren von Kleij *et al.* [65], [98] auf (**Abbildung 2-12**). Je nach Sperrigkeit der Substituenten an den aromatischen Ringen, liegt eine dimere Variante mit zwei oxo-Brücken oder eine monomere Variante mit zusätzlicher Koordination eines Lösungsmittelmoleküls vor. Untersuchungen zeigten, dass die monomere Variante, aufgrund der einfachen Koordination eines Epoxidmoleküls durch Verdrängung des Lösungsmittelmoleküls, die katalytisch aktivere Spezies darstellt. Durch Zusatz von Methylethylketon (MEK) konnte jedoch auch die dimere Variante in die monomere Variante

## 2. Kenntnisstand

umgewandelt und somit vergleichbare Aktivität erzielt werden <sup>[99]</sup>. Diese Katalysatoren eignen sich mittels Zusatz von ionischen Cokatalysatoren zur stereoselektiven, quantitativen Herstellung cyclischer Carbonate bzw. im Falle von Cyclohexenoxid, abhängig vom Nukleophil des Cokatalysator ( $\text{Bu}_4\text{NX}$ ,  $\text{PPNX}$ ), auch zur Synthese des Polycarbonats <sup>[100]</sup>. Dabei begünstigen ein Überschuss an Cokatalysator und der Einsatz von Bromide und Iodide als Nukleophil (gute Abgangsgruppen im Carbonat-Intermediat) die Bildung des cyclischen Carbonats, wohingegen beim Einsatz eines Chlorids als Nukleophil (schlechte Abgangsgruppe) selektiv das Polycarbonat entsteht.

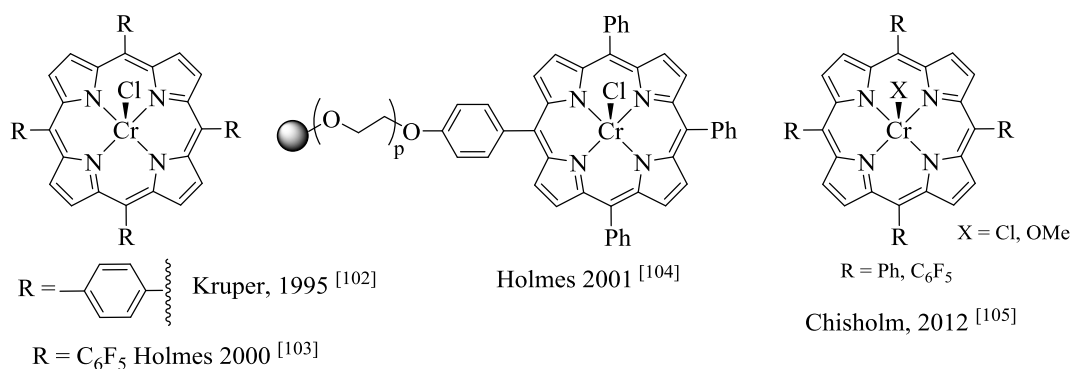


**Abbildung 2-12:** Dimere und Monomere Variante der Eisenkatalysatoren von Kleij *et al.* <sup>[65]</sup>, <sup>[98]</sup> bzw. Nozaki *et al.* <sup>[101]</sup>.

Als letztes markantes System sind die Eisencorrole von Nozaki *et al.* <sup>[101]</sup> zu nennen, die eine selektive Umsetzung von Propylenoxid in das Copolymer ermöglichten. Dabei lag jedoch nur ein geringer Carbonatanteil (~ 20 %) in den isolierten Copolymeren vor. Als Katalysatoren wurden eine dimere, oxo-verbrückte und zwei monomere Varianten getestet (**Abbildung 2-12**, rechts).

### 2.3.2.3 Chromkatalysatoren

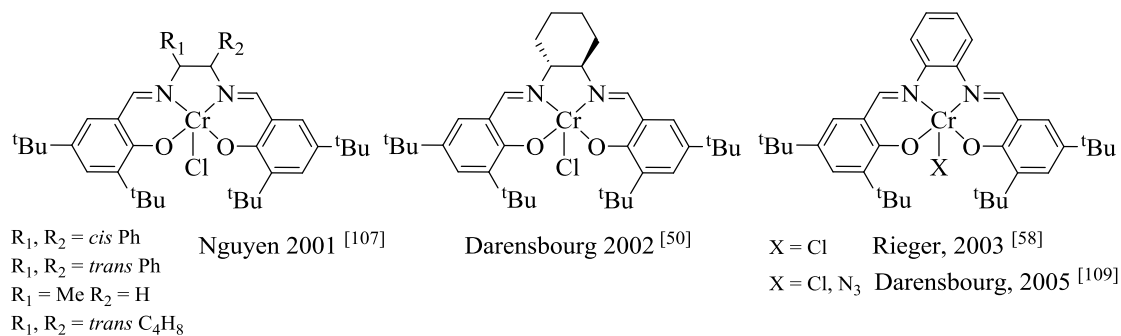
Der erste homogene Chromkatalysator, ein Chrom(TPP)chlorid-Komplex (**Abbildung 2-13**), wurde 1995 von Kruper *et al.* [102] veröffentlicht. Mit Zusatz von einem Überschuss (4-10 Äquivalente) eines neutralen Cokatalysators (DMAP, MeIm) gelang es verschiedene Epoxide zu cyclischen Carbonaten sowie Cyclohexenoxid zum Copolymer umzusetzen. Durch den Einbau von Fluorsubstituenten an den Phenylringen konnten Holmes *et al.* [103] die Löslichkeit des Komplexes im Reaktionsmedium (scCO<sub>2</sub>) erhöhen und somit die Aktivität des Chrom(TPP)-Katalysators für die Synthese von Polycyclohexencarbonat weiter steigern. Auch gelang es dieser Arbeitsgruppe den Chrom(porphyrin)chlorid-Komplex zu immobilisieren <sup>[104]</sup>. Chisholm *et al.* [105] konnten mittels Zusatz äquivalenter Mengen PPNCI aus Propylenoxid mit dem Chrom(TPP)chlorid-Komplex selektiv das Copolymer (M<sub>n</sub>-Wert: 13000 g/mol, PDI: 1.3) herstellen. Dabei wurde bei 25 °C und einem CO<sub>2</sub>-Druck von 50 bar eine TOF von 150 h<sup>-1</sup> realisiert.



**Abbildung 2-13:** Beispiele für Chrom(TPP)-Katalysatoren.

Auf Grundlage der Arbeiten von Jacobsen *et al.* [49], [106] über den Einsatz von Chrom(salen)-Komplexe als effektive Katalysatoren für die asymmetrische Ringöffnung von Epoxiden, setzten 2001 Nguyen *et al.* [107] verschiedene Chrom(salen)chlorid-Komplexe mit Zusatz von DMAP als Katalysatoren für die quantitative Darstellung cyclischer Carbonate ein (**Abbildung 2-14**). Der Salen-Ligand zeichnet sich hierbei im Vergleich zum Porphyrin-Liganden durch eine effektivere Synthese aus und lässt sich zusätzlich durch Variation der Diamin- oder Salicycl-Komponenten leicht modifizieren. Nguyen *et al.* testeten verschiedene Substituenten am Diamin-Linker und es zeigte sich, dass ein Chrom(salen)-Komplex mit zwei *cis*-ständige Phenylgruppen die höchste Aktivität aufweist.





**Abbildung 2-14:** Beispiele für bekannte Chrom(salen)-Katalysatoren.

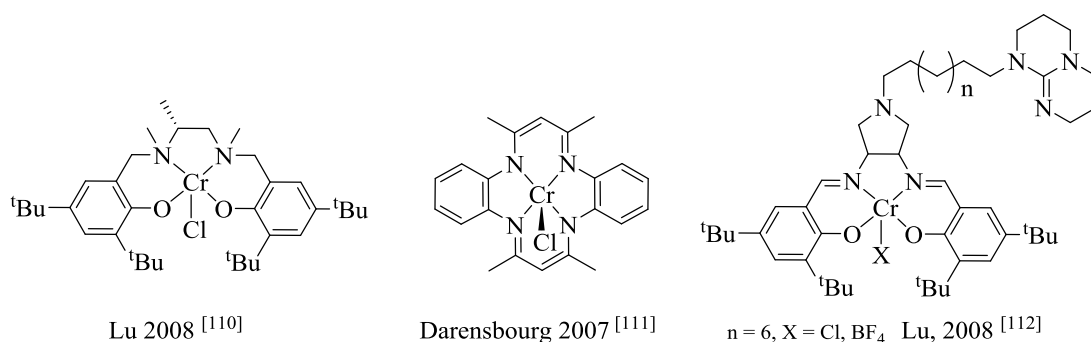
Auch die Gruppe um Darensbourg führten intensive Studien mit einer Vielzahl an verschiedenen Chrom(salen)-Komplexen durch (**Abbildung 2-14**). Mit dem relativ luftstabilen Cr(salen)-Komplex mit Cyclohexan-Rückgrat am Diamin-Linker konnten sie beispielsweise aus Cyclohexenoxid Copolymere mit 100 % Carbonatanteil darstellen [50]. Dabei ließ sich mittels Zusatz von *N*-Methylimidazol oder Substitution der *tert*-Butyl- durch Methoxygruppen in *para*-Position an den Phenolat-Ringen die Aktivität steigern [108]. Des Weiteren ergaben die Arbeiten von Darensbourg *et al.* [109] bzw. Rieger *et al.* [58], dass zur Darstellung des Copolymers aus Propylenoxid die optimale Kombination des Salen-Gerüsts aus einem Phenylendiamin-Rückgrat und *tert*-Butylgruppen an den Phenolat-Ringen besteht. In ihren Studien setzten Darensbourg *et al.* PPNX-Salze und Rieger *et al.* DMAP als Cokatalysatoren ein und untersuchten darüber hinaus der Einfluss der Cokatalysatorkonzentration auf das Produktspektrum. Ohne Cokatalysator konnten sie keine Umsetzung beobachten. Bei einer Cokatalysatorkonzentration von 0.5 - 1.0 mol% entstanden größtenteils Polycarbonate, wohingegen bei einem Überschuss an Cokatalysator vor allem cyclische Carbonate gebildet wurden. Weiterhin führten Darensbourg *et al.* [52] mechanistische Studien mit einer Vielzahl an Cokatalysatoren durch und leiteten aus ihren Resultaten ab, dass für starke Lewis-Basen (PPNX, NBU<sub>4</sub>X) ein monometallischer Reaktionsweg mit zwei Nukleophilen (siehe **Kapitel 2.2.1, Schema 2-4**) dominiert, wohingegen für schwache Lewis-Basen (MeIm) ein bimetallischer Reaktionsweg (siehe **Kapitel 2.2.2, Schema 2-5**) überwiegt.

Eine gesättigte Variante (Salan-Ligand) des Salen-Liganden konnten Lu *et al.* [110] durch Reduktion der Imin-Bindungen darstellen. Verglichen mit dem Chrom(salen)-Komplex (TOF von 7 h<sup>-1</sup>, PPC-Selektivität 88 %) wurde für den entsprechenden Chrom(salan)-Komplex (**Abbildung 2-15**) bei Untersuchungen mit PO bei 25 °C neben einer höheren Aktivität (TOF von 45 h<sup>-1</sup>) die selektive Bildung von Polypropylencarbonat beobachtet. Lu *et al.* verknüpfen

diese Steigerung mit der geringeren Lewis-Acidität des Chrom-Zentralatoms, die aus der höheren Nucleophilie an den Stickstoffatomen des Salan-Liganden resultiert.

Als weiteres, bekanntes Liganden-System ist der Tetramethyltetraazaannulen(tmtaa)-Ligand zu nennen. Mit dem Chrom(tmtaa)chlorid-Komplex (**Abbildung 2.15**) und zwei Äquivalenten Bis(triphenylphosphin)iminiumazid erzielten Darensbourg *et al.* [111] bei 80 °C und 35 bar CO<sub>2</sub> für die Darstellung von Polycyclohexencarbonat ( $M_n$ -Wert: 24000 g/mol, PDI: 1.08) eine TOF von 1300 h<sup>-1</sup>.

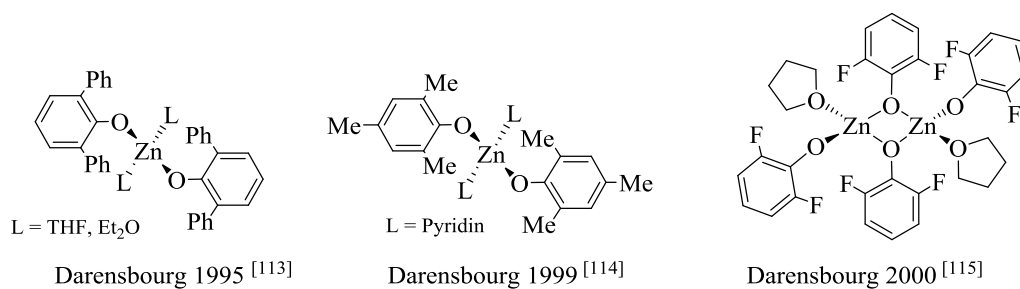
Neben den Chrom(salan)-Komplexen gelang es Lu *et al.* [112] auch bifunktionale Chrom(salen)-Komplexe mit integrierten, organischen Basen zu synthetisieren. Mit TBD (**Abbildung 2.15**) als effektivste Base wurde bei 25 °C und einer Katalysatorkonzentration von nur 0.002 mol% eine maximale TOF von 49 h<sup>-1</sup> für die selektive Bildung von Propylencarbonat erreicht.



**Abbildung 2-15:** Die Chrom(salan)- bzw. bifunktionalen Chrom(salen)-Katalysatoren von Lu *et al.* [110], [112] und der Chrom(tmtaa)chlorid-Komplex von Darensbourg *et al.* [111].

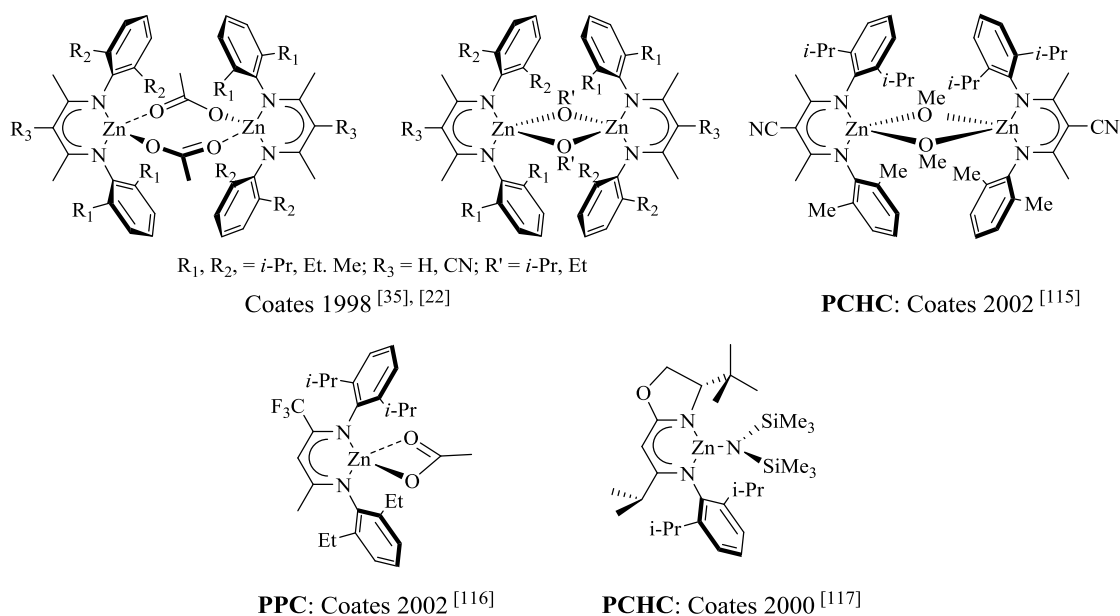
### 2.3.2.4 Zinkkatalysatoren

Die 1995 von Darensbourg *et al.* [113] publizierten, monomeren Zink-Phenoxid-Komplexe sind die ersten homogenen Zinkkatalysatoren (**Abbildung 2-16**). Sie eignen sich zur Darstellung von PCHC und für die Terpolymerisationen von CHO, PO und CO<sub>2</sub>. Beim Vergleich verschiedener Substituenten in 2,6 bzw. 2,4,6-Position der Phenolat-Ringe zeigte sich, dass Methylgruppen aufgrund der geringsten sterischen Hinderung das beste Ergebnis ergaben <sup>[114]</sup>. Außerdem erhöhten ebenfalls kleine, elektronenziehende Substituenten wie Halogenide die Aktivität (F > Br > Cl) der Zink-Phenoxid-Komplexe, führten jedoch gleichzeitig auch zur ihrer Dimerisierung <sup>[57]</sup>.



**Abbildung 2-16:** Beispiele für Zink-Phenoxid-Komplexe.

Eines der bis heute aktivsten Zinksysteme bilden die Zink( $\beta$ -diiminat)-Komplexe von Coates *et al.* [35], [22]. In den Kristallstrukturen fanden sich dimere Komplexe, jedoch ergaben NMR-Untersuchungen, dass in Lösung, abhängig vom sterischem Anspruch der Substituenten, eine monomere oder dimere Struktur oder ein Gleichgewicht beider Strukturen vorliegt. Der aktivste Zinkkatalysator für Cyclohexenoxid resultierte aus der Kombination eines unsymmetrischen Ligandengerüsts (*iso*-Propyl- und Methyl-Substituenten in ortho-Position der N-Aryl-Ringe) mit elektronenziehenden CN-Gruppen (**Abbildung 2-17**). Mit diesem Katalysator gelang es Cyclohexenoxid bei 50 °C und 7 bar in nur zehn Minuten zu hochmolekularen Copolymeren ( $M_n$ -Wert  $\sim 22000 \text{ g/mol}^{-1}$ , PDI: 1.11) bei einer TOF von  $2290 \text{ h}^{-1}$  umzusetzen [115]. Durch Modifikation der Ligandenstruktur (Einbau einer elektronenziehenden CF<sub>3</sub>-Gruppe) konnte aus Propylenoxid bei 25 °C und einem CO<sub>2</sub>-Druck von 7 bar ebenfalls das Copolymer ( $M_n$ -Wert:  $36700 \text{ g/mol}^{-1}$ , PDI: 1.13) mit 75 prozentiger Selektivität und einer TOF von  $235 \text{ h}^{-1}$  gewonnen werden (**Abbildung 2-17**) [116].

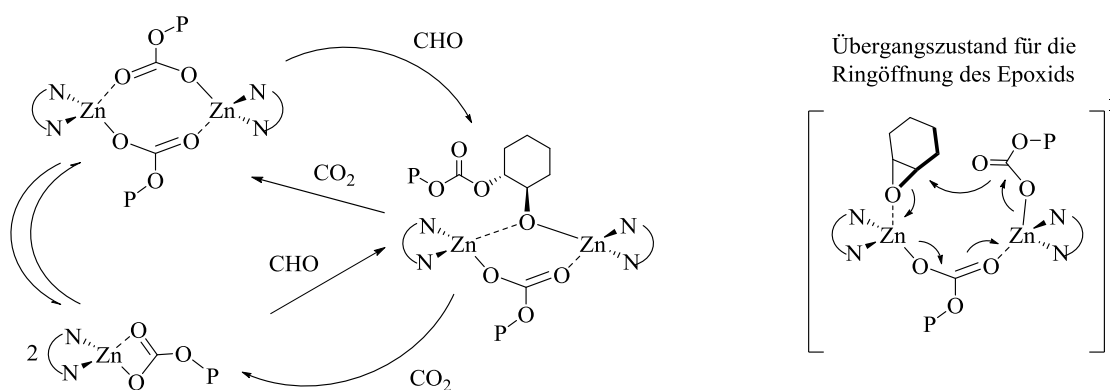


**Abbildung 2-17:** Zink( $\beta$ -diiminat)-Komplexe von Coates *et al.* [35], [22].

## 2. Kenntnisstand

Zusätzlich entwickelten Coates *et al.* [117] einen stereoselektiven Zinkkatalysator für die asymmetrische Copolymerisation von *meso*-Cyclohexenoxid, bestehend aus einem Imin-Oxazolin-Ligandengerüst und einem Bis(trimethylsilyl)Amido-Liganden (**Abbildung 2-17**). Ein von sich aus achirales Epoxid wird bei seiner Ringöffnung durch Inversion der Konfiguration an einem der zwei chiralen Kohlenstoffatome in ein Copolymer mit isotaktischer oder syndiotaktischer Verknüpfung überführt. Diese iso- oder syndiotaktischen Verknüpfungen können mittels  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie unterschieden werden. Auf diesem Wege konnten Coates *et al.* für diesen Katalysator eine Enantioselektivität von 73% *ee* ermitteln.

Auf Grundlage von kinetischen Studien, unterstützt durch isolierte Reaktionsintermediate, stellten Coates *et al.* [55] einen bimetallic Reaktionsmechanismus auf (siehe **Kapitel 2.2.2** und **Schema 2-9**). Es zeigte sich, dass Zink-Alkoxid-Komplexe bei Raumtemperatur schnell  $\text{CO}_2$  einbauen, wohingegen die Zinkacetat-Komplexe mit CHO langsamer reagieren. Da zusätzlich in kinetischen Messungen eine Abhängigkeit nullter Ordnung von der  $\text{CO}_2$ -Konzentration bzw. erster Ordnung von der CHO-Konzentration festgestellt wurde, konnte die Umsetzung mit Cyclohexenoxid als geschwindigkeitsbestimmender Schritt identifiziert werden.

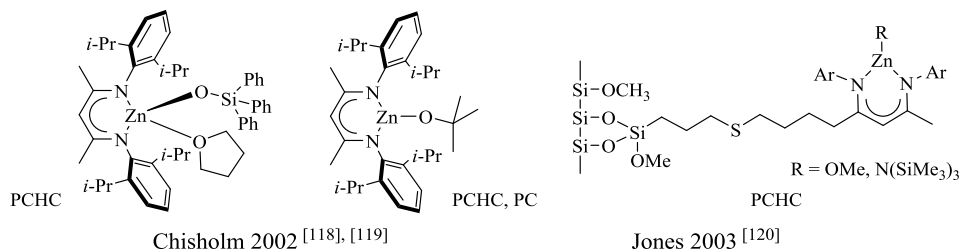


**Schema 2-9:** Bimetallicer Reaktionsweg für die Zink( $\beta$ -diiminat)-Komplexe <sup>[55]</sup>.

Durch den Einsatz von sperrigen Liganden wie *t*BuOH oder  $\text{PH}_3\text{SiOH}$  konnten Chisholm *et al.* [118], [119] die Dimerisierung unterdrücken und somit monomere  $\beta$ -Diiminat-Zink-Katalysatoren darstellen, die ebenfalls aktiv für die Copolymerisation von CHO waren. Darüber hinaus eignet sich der Katalysator mit *tert*-Butanolat-Liganden ebenfalls zur Darstellung von Propylencarbonat (**Abbildung 2-18**).

## 2. Kenntnisstand

Die Immobilisierung monomerer  $\beta$ -Diiminat-Zink-Katalysatoren an Siliciumdioxid-Träger gelang Jones *et al.* [120], jedoch verminderten sich die Aktivität für Cyclohexenoxid sowie der Carbonatanteil in den Copolymeren drastisch (**Abbildung 2-18**).

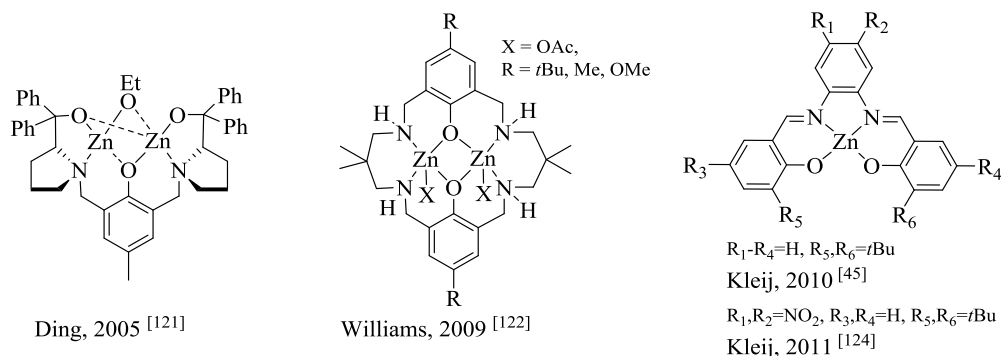


**Abbildung 2-18:** Monomere Zink( $\beta$ -diiminat)-Komplexe von Chisholm *et al.* [118], [119] bzw. immobilisierte Varianten von Jones *et al.* [120].

2005 veröffentlichten Ding *et al.* [121] zweikernige Zinkkatalysatoren, die *in situ* aus einem mehrzähligen Semi-Aza-Kronenether-Liganden, Diethylzink und verschiedenen Alkoholen hergestellt wurden. Mit der effektivsten Variante (Ethanol als Alkohol) konnte Cyclohexenoxid mit einer TOF von  $142 \text{ h}^{-1}$  bei 20 bar  $\text{CO}_2$ -Druck und  $80^\circ\text{C}$  zum Copolymer umgesetzt werden (**Abbildung 2-19**). Auf Grundlage kinetischer Studien wurde ein bimetallischer Mechanismus postuliert, bei dem im ersten Schritt die Insertion von  $\text{CO}_2$  erfolgt und eine zweizählige Carbonat-Spezies entsteht (siehe **Kapitel 2.2.2: Schema 2-7**).

Als weitere, markante, zweikernige Zinkkatalysatoren sind die Zinkkomplexe von Williams *et al.* [122] auf Basis ihres makrocyclischen Liganden zu nennen, die bei einem  $\text{CO}_2$ -Druck von einer Atmosphäre aus Cyclohexenoxid mit Selektivitäten über 90 Prozent das entsprechende Polycarbonat bildeten (**Abbildung 2-19**). Hierbei wurden bei einer Katalysatorkonzentration von 0.1 mol% TONs von knapp über 500 erreicht [123].

Die Gruppe um Kleij publizierte ab 2010 ihre Arbeiten zu Zink(salphen)-Komplexen (**Abbildung 2-19**: jeweils die aktivste Variante gezeigt) als effektive Katalysatoren für die Synthese von cyclischen Carbonaten aus einer Vielzahl an Epoxiden [45], [40]. Da diese Zink(salphen)komplexe keine nukleophile Gruppe aufweisen, war die Zugabe eines Cokatalysators (TBAI) essentiell, um die katalytische Aktivität zu erhalten. In der Testung verschiedener Diamin-Linker zeigte sich, dass der *ortho*-Phenylendiamin-Linker aufgrund des größten Elektronenzugs den bei weitem aktivsten Katalysator lieferte (Erhöhung der Lewis-Acidität des Zentralatoms). Des Weiteren konnte durch den Einbau von elektronenziehenden Gruppen ( $\text{NO}_2$ -Gruppe) am Diamin-Linker die Reaktivität noch weiter gesteigert werden [124].



**Abbildung 2-19:** Die zweikernigen Zinkkatalysatoren von Ding *et al.* [121] bzw. Williams *et al.* [122] und die Zink(salphen)-Komplexe von Kleij *et al.* [45], [124].

### 2.3.2.5 Aluminiumkatalysatoren

Die ersten homogenen Aluminiumkatalysatoren, Aluminium(TPP)-Komplexe (**Abbildung 2-20**), wurden 1978 von Inoue *et al.* [34] publiziert. Der Al(TPP)OMe-Komplex setzte hierbei Propylenoxid bei 20 °C und 8 bar CO<sub>2</sub>-Druck in 19 Tagen zu PPC (M<sub>n</sub>-Wert 3900 g/mol, PDI: 1.15, Carbonatanteil 40 %) um. In weiteren Untersuchungen wurde die „lebende“ Natur der Copolymerisationsreaktion verdeutlicht, indem nacheinander ablaufende Block-Copolymerisationen durchgeführt wurden <sup>[125]</sup>. Zuerst erfolgte die Copolymerisation von Phthalsäureanhydrid mit Propylenoxid und anschließend in der gleichen Reaktionsmischung die Copolymerisation eines Epoxids mit CO<sub>2</sub>. Hierbei erlaubte die Anpassung der Katalysatorkonzentration die entstehenden Kettenlängen der synthetisierten Copolymere zu steuern. Weiterhin führte der Zusatz eines Cokatalysators (Et<sub>4</sub>NBr, EtPh<sub>3</sub>PBr) zum vollständigen Umsatz des Epoxids.

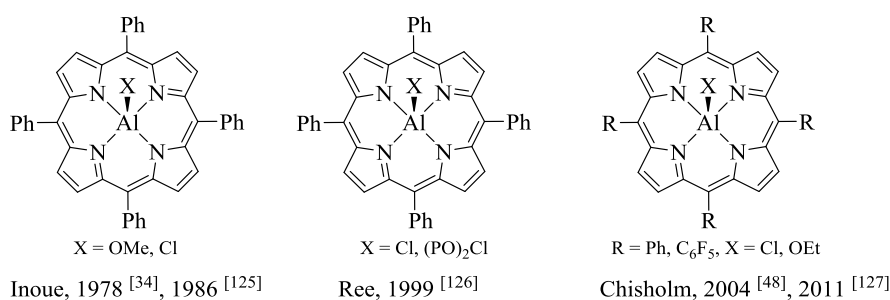
Auch Ree *et al.* [126] befassten sich mit dem Al(TPP)-System (**Abbildung 2-20**). Als Katalysator setzten sie den Al(TPP)Cl- bzw. den Al(TPP)(PO)<sub>2</sub>Cl-Komplex ein. Ohne Cokatalysator bildete sich beispielsweise mit dem Al(TPP)Cl-Komplex aus Propylenoxid bei 25 °C nach 7 Tagen bei einem CO<sub>2</sub>-Druck von 51 bar ein Copolymer (Umsatz: 65 %, Selektivität: 92 %) mit einem geringen Carbonatanteil von 22 %. Durch Zusatz von Et<sub>4</sub>NBr erhöhte sich neben dem Carbonatanteil (75 %) auch der Umsatz (93 %), jedoch entstand gleichzeitig auch vermehrt das cyclische Carbonat (22 %).

Chisholm *et al.* [48] verwendeten ebenfalls den Al(TPP)Cl-Komplex mit und ohne Zusatz von DMAP als Katalysator für die Kupplung von Propylenoxid mit CO<sub>2</sub> (**Abbildung 2-20**). Auch in dieser Studie zeigte sich, dass ohne Cokatalysator hauptsächlich die Homopolymerisation von PO abläuft, sich aber bei Zusatz von DMAP ein Copolymer bildet.

## 2. Kenntnisstand

Kinetische Studien ergaben eine Abhängigkeit erster Ordnung von der Katalysatorkonzentration, sodass sie einen monometallischen Reaktionsmechanismus mit Beteiligung zweier Nucleophile postulierten (siehe **Kapitel 2.2.1: Schema 2-4**). Durch Koordination von DMAP wird die Aluminium-Chlorid-Bindung soweit geschwächt, dass sich durch eine konzertierte Koordination und Ringöffnung des Epoxids die Alkoxidspezies im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt bilden kann.

Des Weiteren konnten Sie mittels Einbau von Fluor-Substituenten an den Phenylringen die Aktivität durch eine Steigerung der Lewis-Acidität des Metallzentrums erhöhen (**Abbildung 2-20**) [127]. Darüber hinaus ermöglichten MALDI-TOF-Untersuchungen der Endgruppen der Polymerketten die Annahme eines bifacialen Kettenwachstums, wie von Inoue *et al.* [125] postuliert, zu widerlegen, da keine Kettenenden mit dem vom Cokatalysator beigesteuerten Nucleophil (mit PPNCI untersucht) gefunden werden konnten.



**Abbildung 2-20:** Beispiele für Aluminium(TPP)-Katalysatoren.

In Jahre 2004 veröffentlichten Lu *et al.* [128] ihre Ergebnisse zur Nutzung von Aluminium(salen)-Komplexen mit Zusatz von Bu<sub>4</sub>NX-Salzen als aktive Katalysatoren für die selektive Umsetzung terminaler Epoxide in das entsprechende cyclische Carbonat (**Abbildung 2-21**). Es zeigte sich, dass mit Bromid bzw. Iodid als Anion im Cokatalysator, aufgrund ihrer hohen Nucleophilie und guten Abgangsfähigkeit beim intramolekularen Ringschluss, die höchsten Ausbeuten erzielt wurden.

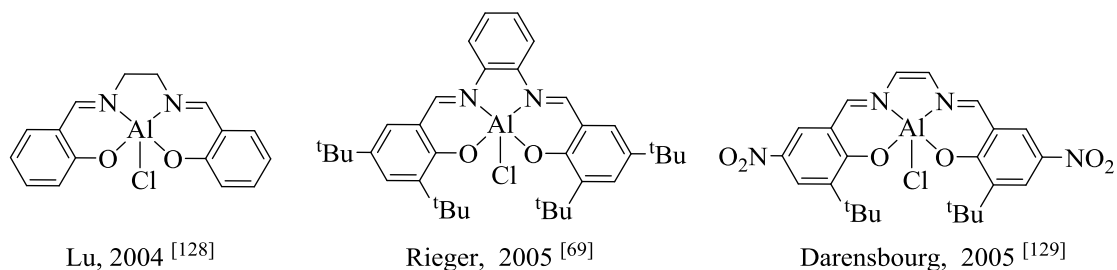
Aus Propylenoxid bildete sich in der Testung eines Aluminium(salen)chlorid-Komplexes mit verschiedenen ionischen Cokatalysatoren, durchgeführt von der Gruppe um Rieger, selektiv das cyclische Carbonat (**Abbildung 2-21**) [69]. Mittels DFT-Rechnungen konnten Sie zeigen, dass sich die bevorzugte Bildung des cyclischen Carbonats in der Kupplung von Propylenoxid mit der Koordinationsgeometrie am Aluminium in Beziehung setzen lässt. Laut ihren Rechnungen spaltet sich aus einem sechsfach koordinierten Aluminiumzentrum im Vergleich

## 2. Kenntnisstand

---

zur analogen Chromverbindung die gebildete Carbonatspezies leichter ab, wodurch das nachfolgende Backbiting zum cyclischen Carbonat gefördert wird.

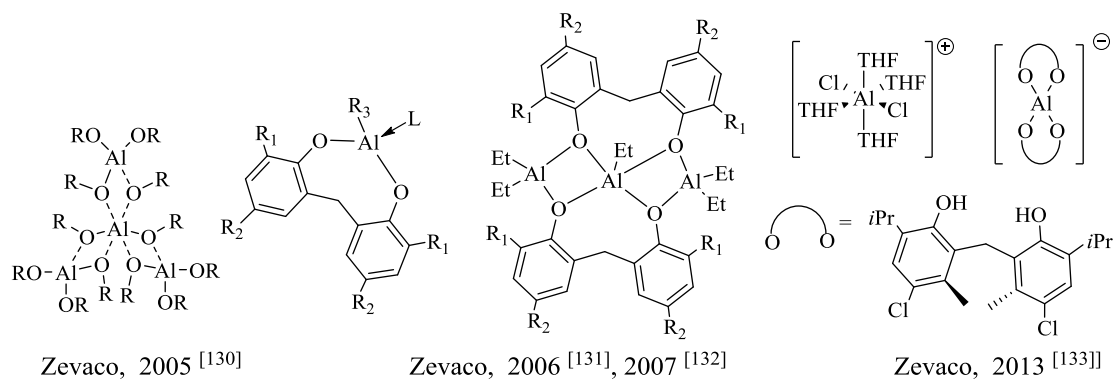
Die Gruppe um Darensbourg untersuchte die Eignung verschiedener Aluminium(salen)-Komplexe als Katalysatoren für die Kupplung von Cyclohexenoxid mit CO<sub>2</sub> (**Abbildung 2-21**)<sup>[129]</sup>. Durch geeignete Wahl des Cokatalysators gelang es Cyclohexenoxid selektiv in das Copolymer umzusetzen. Dabei ergab ihre Studie in Analogie zu den Erkenntnissen über Aluminium(TPP)-Komplexe von Chisholm *et al.* [127] dass, ein Ligandengerüst mit elektronenziehenden Gruppen (Einbau von NO<sub>2</sub>-Gruppen) den aktivsten Katalysator lieferte. Ebenso führte der Einsatz stärker koordinierender Cokatalysatoren (Erhöhung des *trans*-Einflusses) zu einer Steigerung der Ausbeute. Weiterhin unterdrückt der Cokatalysator den Backbiting-Mechanismus zur Bildung des cyclischen Carbonates.



**Abbildung 2-21:** Aktive Aluminium(salen)-Katalysatoren.

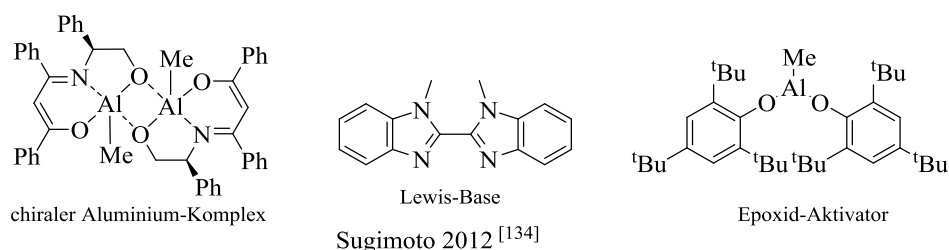
Des Weiteren befassten sich Zevaco *et al.* [130], [131], [132], [133] mit der Eignung von kommerziell erhältlichen Aluminium-Tris(isopropoxiden) bzw. von modifizierten Aluminium-Bis(phenoxiden) (**Abbildung 2-22**) als Katalysatoren für die Copolymerisation von Cyclohexenoxid. In beiden Fällen konnte ohne Zusatz eines Cokatalysators Cyclohexenoxid selektiv zum Copolymer umgesetzt werden. Hierbei enthielten die isolierten Polymere jedoch geringe Carbonatanteile (~ 20 %). Intensive <sup>27</sup>Al-NMR Studien mit verschiedenen Aluminium-Tris(isopropoxid)-Komplexen zeigten, dass eine vierkernige, oxo-verbrückte Struktur vorliegt, die sich allerdings im Verlauf der Copolymerisationsreaktion in einkernige Aluminiumspezies umwandeln. Auch die unterschiedlichen Aluminium-Bisphenoxide weisen, abhängig von den Substituenten und dem Lösungsmittel, mono- bis trinukleare Molekülstrukturen auf.





**Abbildung 2-22:** Beispiele für Aluminium-Tris(isopropoxide) bzw. modifizierte Aluminium-Bis(phenoxide).

Sugimoto *et al.* [134] gelang es mit einem zweikernigen, chiralen Aluminium( $\beta$ -Ketoiminat)-Komplex die Copolymerisation von *meso*-Cyclohexenoxid stereoselektiv durchzuführen (**Abbildung 2-23**). Dabei wurde neben dem chiralen Aluminiumkomplex eine Lewis-Base mit zwei nukleophilen Gruppen (z.B. verbrückte Bisimidazole) hinzugegeben, die gleichzeitig mit beiden Aluminiumzentren wechselwirken kann. Darüber hinaus wurde als zusätzliche Lewis-Säure MAD (Methylaluminium-bis(2,6-di-*tert*-butyl-4-methylphenoxid)) hinzugefügt, wodurch sich die Geschwindigkeit und die Enantioselektivität der Reaktion erhöhten. Insgesamt konnte mit diesem Katalysatorsystem für die Polycyclohexencarbonat-Bildung eine Enantioselektivität von bis zu 82% *ee* erreicht werden.

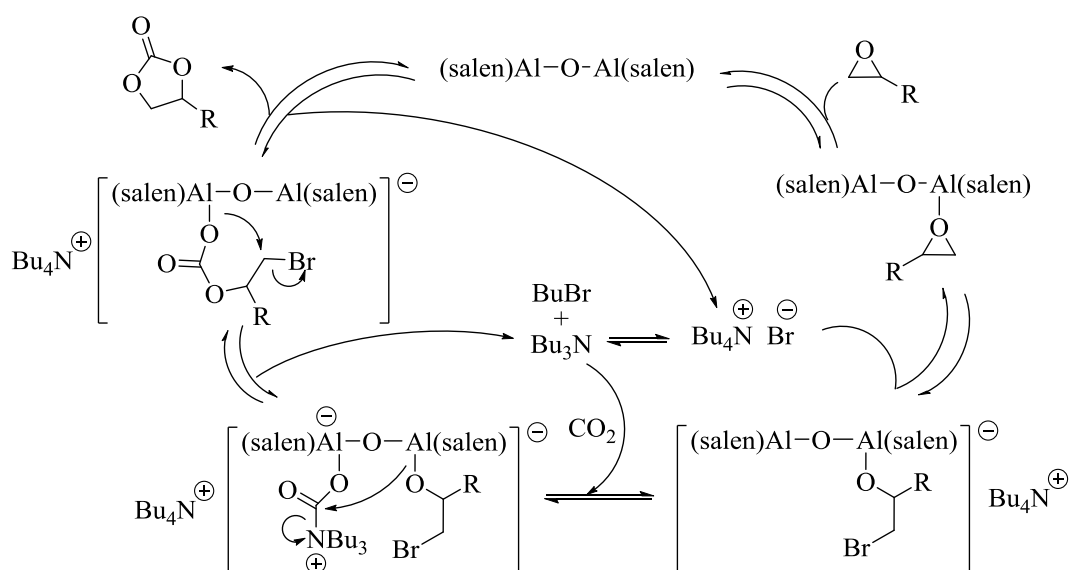


**Abbildung 2-23:** Das Dreikomponenten-Aluminium-System von Sugimoto *et al.* [134].

Herausragend sind die im Jahre 2007 veröffentlichten, oxo-verbrückten, bimetallichen Aluminium(salen)-Komplexen von North *et al.* [53], die sich mit Zusatz von TBAB zur effektiven Synthese cyclischer Carbonate aus terminalen Epoxiden unter besonders milden Reaktionsbedingungen (Raumtemperatur, 1 atm. CO<sub>2</sub>-Druck) eignen (siehe **Abbildung 2-24**). Der Vergleich verschiedener Substitutionsmuster am Ligandengerüst ergab, dass die Aktivitätsunterschiede der Aluminiumkomplexe wahrscheinlich nicht auf elektronischen oder sterischen Faktoren beruhen, sondern auf die Löslichkeit im Epoxid zurückzuführen sind. Mit dem aktivsten Katalysator konnte für eine Katalysator/Cokatalysatorkonzentration von 2.5 mol% selbst bei 0 °C noch eine Ausbeute von 77 % an Propylencarbonat erzielt werden.

## 2. Kenntnisstand

Basierend auf GC- und FT-IR-gestützten, kinetischen Studien in denen eine Abhängigkeit zweiter Ordnung für die Cokatalysatorkonzentration und für alle anderen Komponenten eine Abhängigkeit erster Ordnung von der Konzentration ermittelt wurde, schlagen North *et al.* [54] einen bimetallicen Reaktionsmechanismus vor (**Schema 2-10**). Hervorzuheben ist der Nachweis von Tributylamin im Reaktionsmedium, das sich *in situ* durch Spaltung von  $\text{Bu}_4\text{NBr}$  bildet und am Mechanismus entscheidend beteiligt ist. North *et al.* nehmen an, dass sich neben der Alkoxidspezies am Aluminiumkatalysator auch eine Carbamatspezies aus Tributylamin und  $\text{CO}_2$  formt, die an das zweite, freie Aluminiumzentrum koordiniert. Nach intramolekularer Insertion der Alkoxidgruppe in die gebundene Carbamatspezies (wahrscheinlich der geschwindigkeitsbestimmende Schritt) bildet sich schließlich durch Ringschluss das cyclische Carbonat. Innerhalb dieser mechanistischen Studie wurde ebenfalls Recyclingexperimente durchgeführt, die belegen, dass selbst nach 60 Durchläufen keine Aktivitätseinbußen am Katalysator festzustellen sind, wenn regelmäßig neuer Cokatalysator hinzugefügt wird.



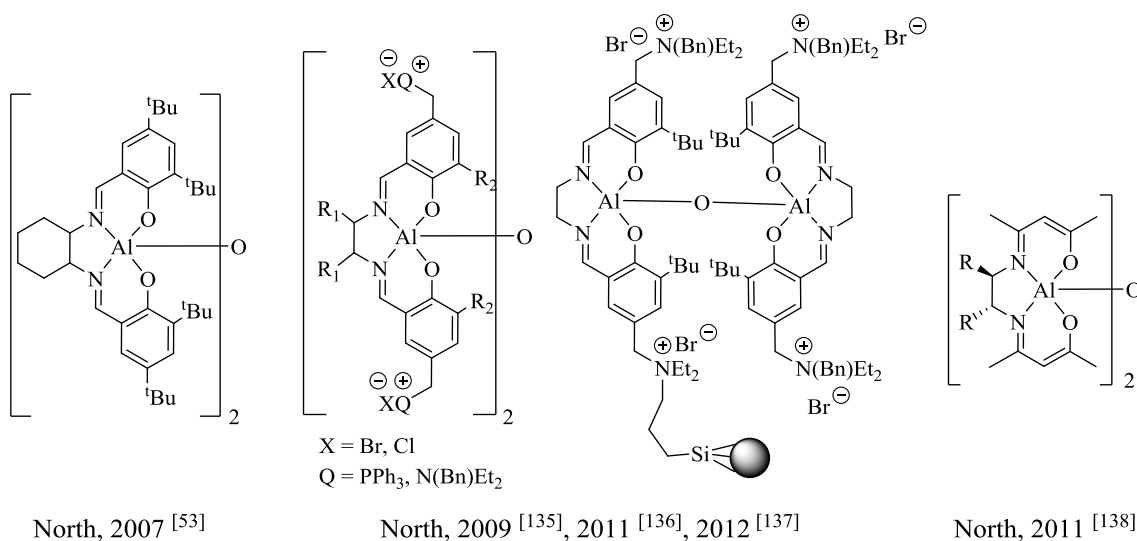
**Schema 2-10:** Postulierter Mechanismus zur Bildung von cyclischen Carbonaten mit den oxo-verbrückten Aluminium(salen)-Komplexen von North *et al.* [54].

Eine weitere Verbesserung ihres Systems gelang der Gruppe um North mittels Einbau quartärer Ammonium- und Phosphoniumsalze in das Ligandengerüst und der Immobilisierung bifunktionaler Katalysatoren (**Abbildung 2-24**) [135], [136], [137]. Diese bifunktionalen Varianten zeichnen sich durch höhere Aktivitäten bei niedrigerer Katalysatorkonzentration aus. Hervorzuheben ist die immobilisierte Variante mit der Styrenoxid auch mit verunreinigtem  $\text{CO}_2$ , welches aus den Abgasen verschiedener Kohle- und Gasverbrennungsanlagen stammte, effektiv zum cyclischen Carbonat umgesetzt werden

## 2. Kenntnisstand

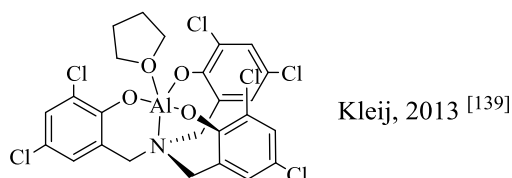
konnte. Neben den Verunreinigungen stellte hierbei der niedrige CO<sub>2</sub>-Gehalt von nur 6 - 13 % eine besondere Herausforderung dar <sup>[136]</sup>.

Zur Senkung der Katalysatorkosten ersetzen North *et al.* [138] in ihrem bimetallicen Aluminiumkatalysatoren das Salen-Ligandengerüst durch das günstiger herzustellende Acen-Ligandengerüst (**Abbildung 2-24**). Die Katalysortestung der oxo-verbrückten Aluminium(acen)-Komplexe ergab, dass auch diese Katalysatoren in einigen Beispielen zur quantitativen Umsetzung terminaler Epoxide in das entsprechende cyclische Carbonat unter analogen Reaktionsbedingungen geeignet sind.



**Abbildung 2-24:** Bimetallische Aluminium(salen)- bzw. Aluminium(acen)-Katalysatoren.

2013 publizierten Kleij *et al* [139] einen Aluminium-Komplex mit Aminotriphenolat-Liganden (NO<sub>3</sub>-Chelatligand) (**Abbildung 2-25**). Mit diesem besonders, aktiven Komplex konnte unter Zusatz von TBAI eine Vielzahl an Epoxide selektiv in das cyclische Carbonat umgesetzt werden. Dabei wurde bei der Umsetzung von Epoxyhexan für eine Katalysatorkonzentration von 0.0005 mol% nach zwei Stunden eine Ausbeute von 36 % erhalten, was einer TOF von 36 000 h<sup>-1</sup> und einer TON über 100 000 entspricht.



**Abbildung 2-25:** Aluminium(Aminotriphenolat)-Komplex von Kleij *et al.* [139].



## 3. Ergebnisse und Diskussion

### 3.1 Aufgabenstellung

Das Ziel dieser Doktorarbeit ist die Synthese neuartiger, preisgünstiger und gleichzeitig effektiver, homogener Katalysatoren für die in der Einleitung vorgestellte Kupplung von Epoxiden mit Kohlenstoffdioxid. Diese Katalysatoren sollen selektiv entweder die Umsetzung zum cyclischen Monomer oder zu den aliphatischen Copolymeren ermöglichen. Dazu wurden in dieser Arbeit zwei verschiedene Komplexsysteme untersucht.

Für das erste Komplexsystem fungierten ionische Cobalt-, Eisen- und Chromkomplexe des  $N_4$ -bpb-Liganden (bpb = N,N-Bis(2-pyridincarboxamid)-1,2-benzen), die eine oktaedrische Koordinationsgeometrie aufweisen, aufgrund zweier Aspekte als Ausgangspunkt. Erstens zeichnet sich dieser  $N_4$ -Ligand durch eine einfache und günstige Synthese aus, die eine leichte Modifizierbarkeit bzw. Optimierung der Ligandenstruktur erlaubt. Weiterhin zeigten Cobalt-, Eisen und Chromkomplexe dieses  $N_4$ -Liganden mit dem Chlorid- oder Acetat-Ion als axialen Liganden innerhalb einer vorherigen Studie eine katalytische Aktivität für die Kupplungsreaktion, sodass aufbauend auf diesen positiven Ergebnissen dieses System intensiver studiert werden sollte <sup>[140]</sup>. Hierbei standen die folgenden Punkte für eine Optimierung des Systems im Vordergrund. Erstens galt es das  $N_4$ -Ligandengerüst durch Variation der Ausgangsstoffe zu modifizieren um mögliche Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen in der Katalyse zu erforschen. Zweitens wurden neben Cobalt-, Chrom- und Eisenkomplexe noch Zink- und Aluminiumkomplexe der verschiedenen  $N_4$ -Liganden synthetisiert und ihre katalytische Aktivität untersucht. Der Grund dafür ist, dass sich verschiedene Zink- und Aluminiumkomplexe bereits als effektive Katalysatoren für die Kupplungsreaktion bewährt haben. Zusätzlich zeichnen sich beide Metalle durch eine geringe Toxizität und meist nur leichte oder keine Färbung der Produkte vor allem des Copolymers aus, wodurch ein möglicher Einsatz als technischen Katalysator begünstigt ist. Als letzter Punkt erfolgte die Synthese von Komplexen, die anstatt Chlorid- oder Acetat-Ionen, Bromid-Ionen als axialen Liganden besitzen, um so den Einfluss der axialen Liganden in der Katalyse genauer studieren zu können. Insgesamt wurden durch diese drei Punkte eine Vielzahl an potentiellen Katalysatoren generiert, die vermutlich nicht nur das System verbessern können, sondern auch dazu beitragen für die Wechselwirkungen zwischen den drei Komponenten Metall, Chelat- und axialen Ligand ein besseres Verständnis aufzubauen.

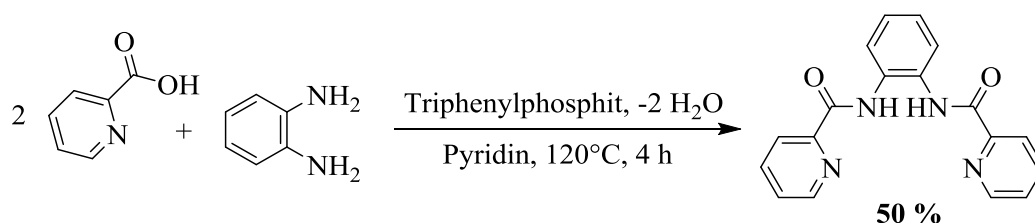
Das zweite Komplexsystem besteht aus der basischen Variante der Metallcarboxylate von Chrom, Eisen und Mangan, welche eine außergewöhnliche, dreikernige, oxo-zentrierte, ionische Struktur besitzen, die vielversprechend für die Eignung als Katalysator erscheint. Hier standen die Testung und der Vergleich mit dem kommerziell erhältlichen, basischen Chromacetat im Fokus.

Bei beiden Systemen galt es weiterhin für die Kupplungsreaktion eine Optimierung der Reaktionsparameter, wie Temperatur, Druck oder Katalysatorkonzentration, durchzuführen und die Auswirkungen auf das Produktspektrum zu analysieren.

Zusätzlich erfolgte um die gewonnen Erkenntnisse zu festigen und genauere Aussagen über den Mechanismus treffen zu können, eine nähere mechanistische Betrachtung für besonders effektive Katalysatoren mittels *in situ* IR-Spektroskopie.

## 3.2 Synthese der N<sub>4</sub>-bpb-Liganden

Das hier untersuchte N<sub>4</sub>-Ligandensystem zeichnet sich durch eine einfache Synthese aus günstigen Edukten und eine leichte Modifizierbarkeit der Grundstruktur aus. Dabei stellt dieser letztgenannte Punkt ein geeignetes Mittel dar, die Katalysatoraktivität zu verbessern, indem die Nukleophilie des Liganden am Stickstoffatom (Lewis-Base) durch Veränderung des Ligandengerüsts beeinflusst wird und somit das Zusammenspiel zwischen ihr und der Elektrophilie des Zentralatoms (Lewis-Säure) auf die Bedürfnisse der Katalyse angepasst werden kann. Das Grundgerüst bildet hierbei der N,N-Bis(2-pyridincarboxamid)-1,2-benzen-Ligand (bpb), welcher erfolgreich nach der Methode von Vagg *et al.* [141] durch Kondensation von 1,2-Phenyldiamin mit zwei Äquivalenten 2-Picolinsäure, welche mittels Triphenylphosphit aktiviert wird (Bildung eines quartären Phosphoniumsalzes<sup>[142]</sup>), mit 50% Ausbeute synthetisiert wurde (**Schema 3-1**).

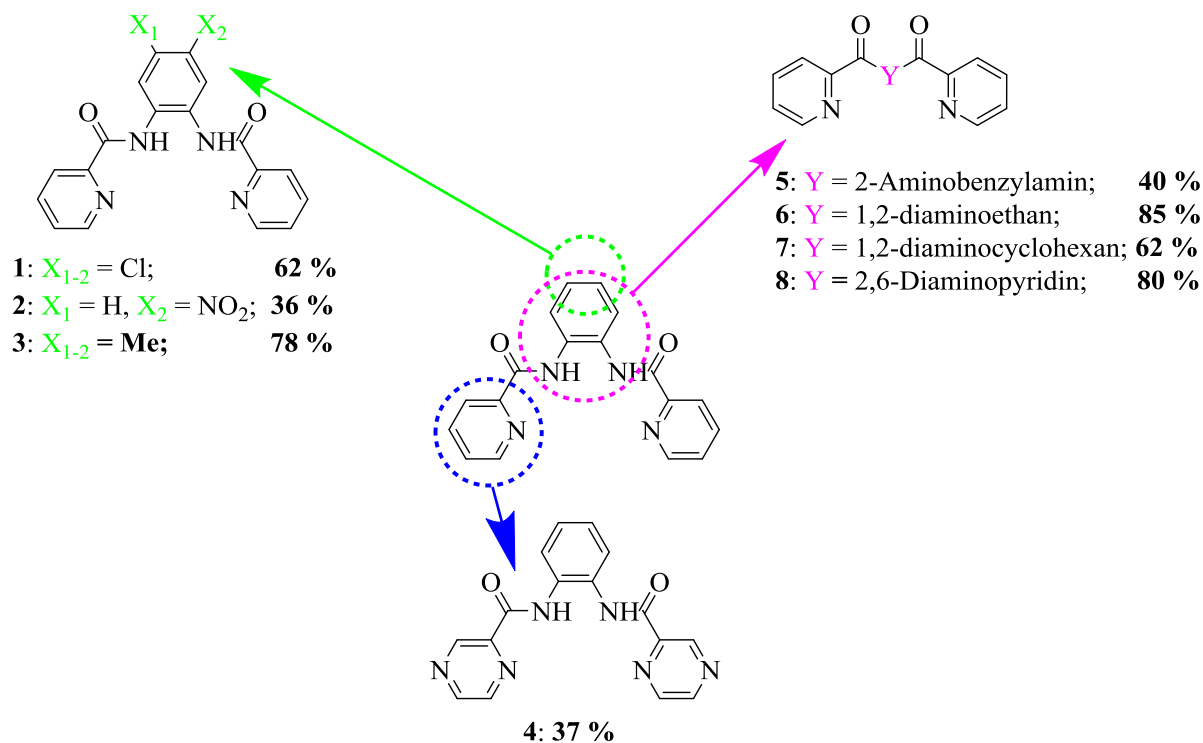


**Schema 3-1:** Synthese der (bpb)-Grundstruktur.

Weiterführend konnte durch Variation der Ausgangsstoffe sechs bereits publizierte (**1**: Che *et al.* [143]; **2**: Lee *et al.* [144]; **3**: Amirnasr *et al.* [145]; **6**, **7**: Vagg *et al.* [141] und **8**:

### 3. Ergebnisse und Diskussion

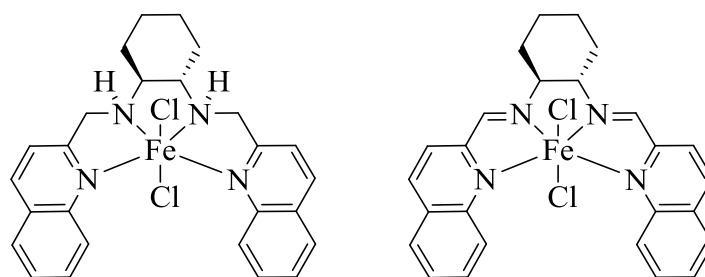
Bhattacharyya *et al.* [146]) und zwei neue (**4** und **5**), modifizierte Verbindungen des Liganden mit moderaten bis guten Ausbeuten von 37 bis 85 % synthetisiert werden (**Schema 3-2**).



**Schema 3-2:** Überblick über die synthetisierten  $N_4$ -Liganden.

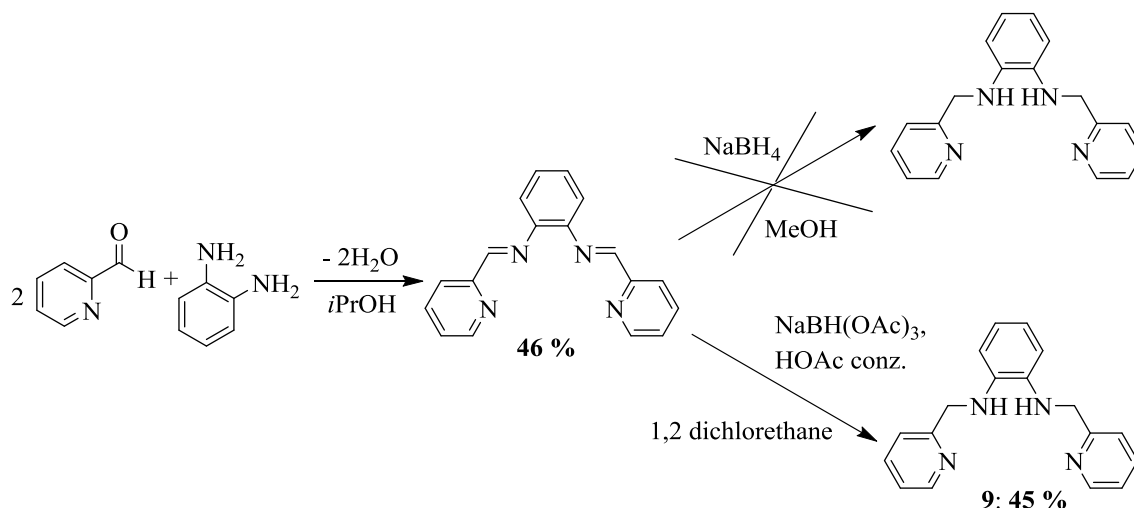
Die naheliegende Idee ebenfalls einen  $N_3$ -Chelatliganden durch die Kondensation von 1,2-Phenylendiamin mit nur einem Äquivalent 2-Picolinsäure zu synthetisieren wurde verworfen, da Untersuchungen von Tsangaris *et al.* [147] zeigten, dass sich dieser  $N_3$ -Chelatligand bei einer Deprotonierung der Aminogruppe zum 2-(2-pyridyl)benzimidazol umlagert. 2-(2-pyridyl)benzimidazol weist jedoch einen zu großen, strukturellen Unterschied gegenüber den anderen Liganden auf, sodass sich diese Verbindung nicht für diese Arbeit eignet.

Um stattdessen zusätzliche Variationen des Grundgerüsts zu erhalten, erfolgte die Herstellung vier weiterer, literaturbekannter  $N_4$ -Liganden, die jedoch von dieser allgemeinen Syntheseroute abweichen. Erstens, inspiriert durch die Arbeit von Rieger *et al.* [51] mit den in **Abbildung 3-1** dargestellten Eisenchloridkomplexen, die sich als effektive Katalysatoren für die Synthese von cyclischen Carbonaten aus Propylencarbonat erwiesen, wurde Ligand **9** (**Schema 3-3**) synthetisiert.



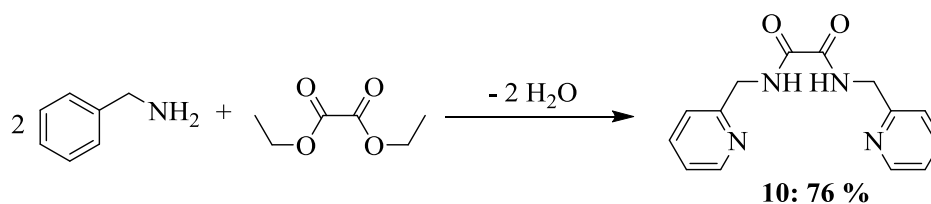
**Abbildung 3-1:** Eisenkomplexe von Rieger *et al.* [51].

Dafür wurde zuerst die Iminverbindung mittels der Kondensation von zwei Äquivalenten 2-Pyridincarboxaldehyd mit ortho-Phenylendiamin hergestellt. Anschließend erfolgte die Reduktion dieser Iminverbindung, wodurch Ligand **9** mit einer Ausbeute von 45 % erhalten wird. Dabei führte der von Lee *et al.* [148] vorgestellte Ansatz mit Natriumborohydrid als Reduktionsmittel nicht zum Erfolg, sondern erst die Methode von Abdel-Maghid *et al.* [149], die auf den Einsatz des milderen Reduktionsmittel Natriumtriacetoxyborohydrid unter Zusatz von konzentrierter Essigsäure beruht<sup>[150]</sup>.



**Schema 3-3:** Syntheseweg von Ligand **9**.

Zweitens ergab die einfache, lösungsmittelfreie Kondensation von Diethyloxalat mit zwei Äquivalenten 2-Aminomethylpyridin in Analogie zu Schauer *et al.* [151] Ligand **10** mit einer Ausbeute von 76 % (**Schema 3-4**).

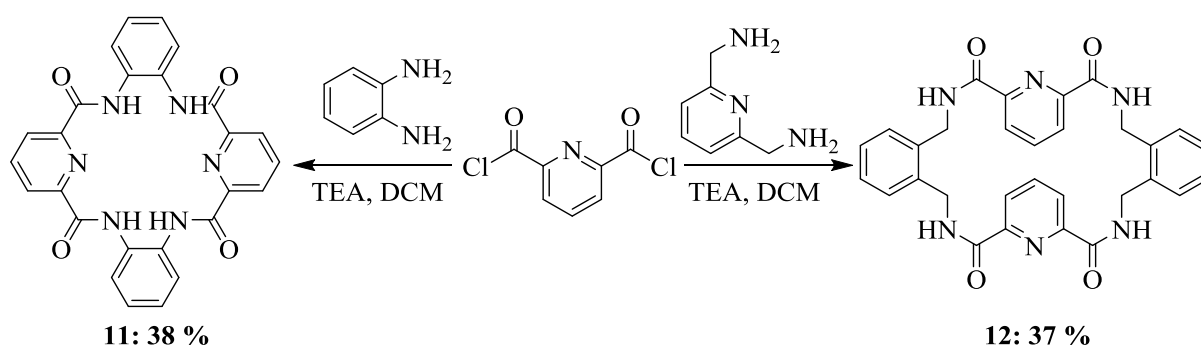


**Schema 3-4:** Synthese von Ligand **10**.



### 3. Ergebnisse und Diskussion

Zuletzt erfolgte, animiert durch die Vielzahl an literaturbekannten, cyclischen N<sub>4</sub>-Ligand-Systemen, wie zum Beispiel dem Tetraphenylporphyrin (TPP) oder tetramethyltetraazaannulen-Ligand (tmtaa) und den Einsatz ihrer Metallkomplexe, als Katalysator für die Kupplung von Epoxiden mit CO<sub>2</sub>, die Synthese zweier ebenfalls, cyclischer Varianten des Grundgerüsts mit einer Ausbeute von 38 % für **11** und 37 % für **12** (**Schema 3-5**)<sup>[34],[111]</sup>. Hierbei wurde das allgemein bekannte Verdünnungsprinzip für Makrocyclen angewandt und *ortho*-Phenylendiamin bzw. *meta*-Xylylendiamin mit 2,6-Pyridindicarbonylchlorid synchron unter basischen Bedingungen (~ 3.2 fache Menge an TEA) in Dichlormethan nach der Synthesevorschrift von Rajakumar *et al.* [152] umgesetzt.

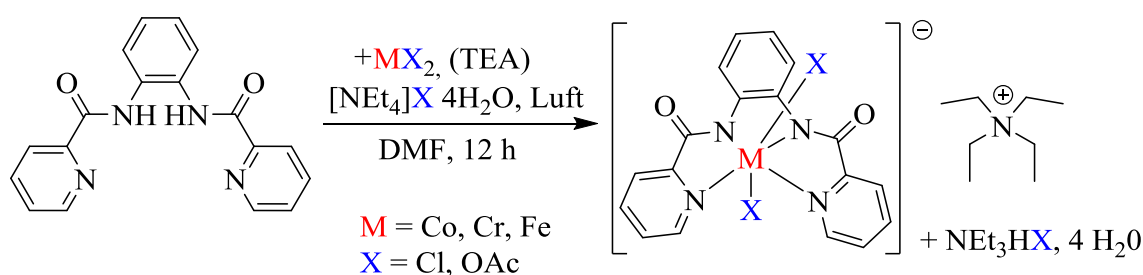


**Schema 3-5:** Synthese der cyclischen N<sub>4</sub>-Liganden

Alle hergestellten Liganden wurden mittels NMR, IR, MS-ESI und Elementaranalyse charakterisiert und ihre Strukturen erfolgreich bestätigt.

### 3.3 Synthese der ionischen Cobalt-, Chrom- und Eisen(bpb)-komplexe

Als Grundlage für die Darstellung der ionischen Cobalt(III), Chrom(III) und Eisen(III)komplexe der verschiedenen  $N_4$ -Liganden dienten hierbei die Arbeiten von Mukherjee *et al.* [153], [154] und Mascharak *et al.* [155] zur Synthese von ionischer, oktaedrischer Metallkomplexe durch Umsetzung des bpb-Grundgerüsts mit den in **Schema 3-6** gezeigten Metallen und entsprechenden Tetraethylammoniumsalzen sowie anschließender Oxidation mit Luftsauerstoff.



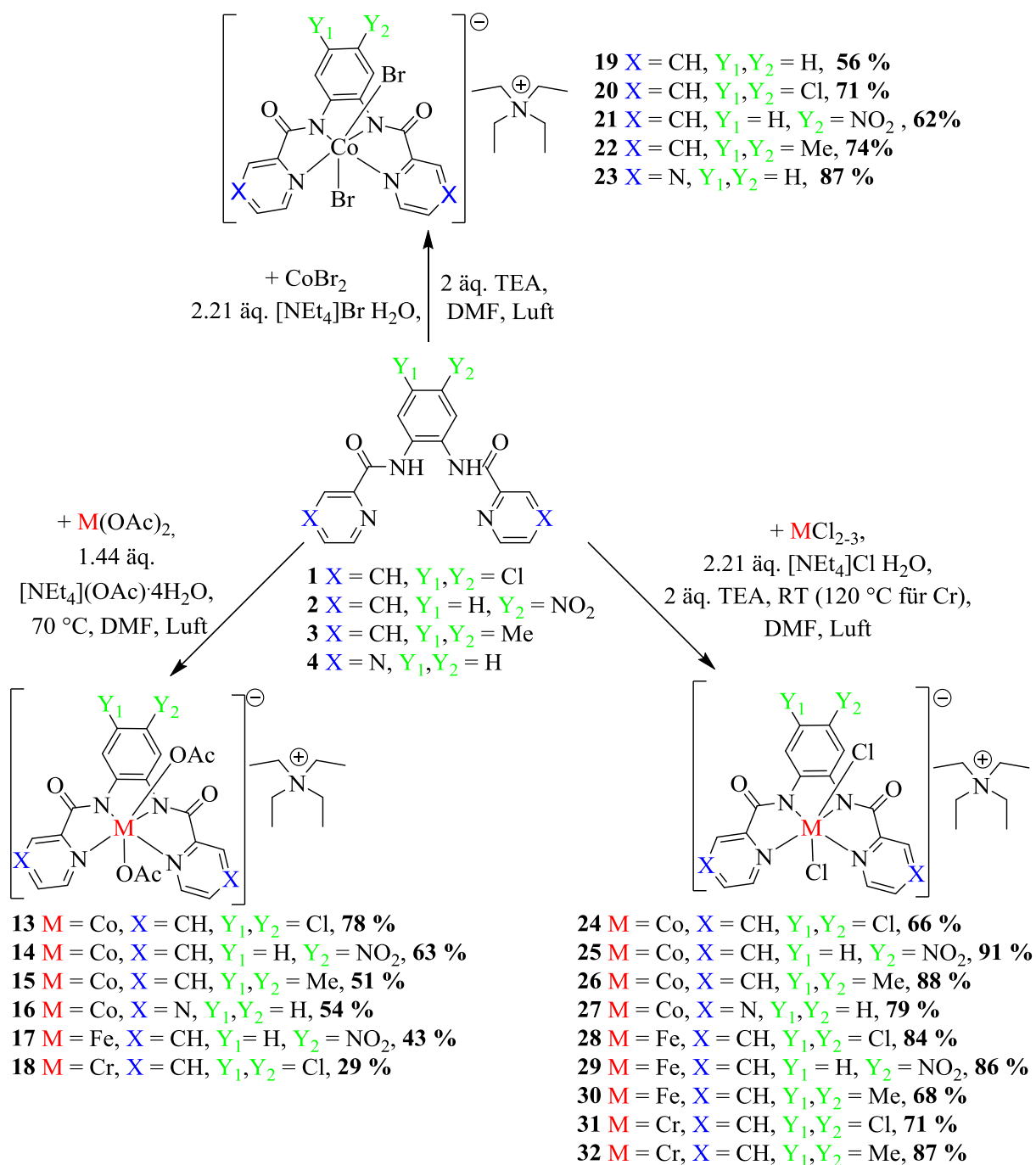
**Schema 3-6:** Allgemeine Syntheseroute der ionischen Komplexe.

Dabei werden Cobalt, Eisen und Chrom für die Komplexsynthese ausgewählt, da sie sich als effektives Metall in einer Vielzahl von Katalysatoruntersuchungen für die Kupplung von Epoxiden mit  $\text{CO}_2$  erwiesen haben <sup>[46], [32]</sup>, wie die Arbeiten von Coates *et al.* [60] mit Cobalt(salen)-Komplexen oder von Chisholm *et al.* [105] mit Chrom(TPP)-Komplexen demonstrieren. Außerdem handelt es sich um relativ kostengünstige Edukte. Weiterhin zeigen diese Untersuchungen, dass neben dem Zentralatom und dem Chelatliganden die axialen Liganden ebenfalls eine wichtige Komponente für die Katalysatoreffizienz darstellen <sup>[32]</sup>. Beispielsweise konnten Coates *et al.* [60] bei ihren Cobalt(salen)-komplexen durch Austausch des axialen Chloratoms mit einem Bromatom eine Ausbeutesteigerung von 38 % erreichen. Daher erfolgte zusätzlich der Einsatz von Kobalt(II)bromid in der Synthese um das Spektrum axialer Liganden zu erweitern und damit einen Vergleich ihres Einfluss auf die Katalyse zu ermöglichen.

Für die Deprotonierung des Liganden wurde bei den Metallhalogeniden Triethylamin (TEA) als Base benötigt, falls jedoch die Acetatsalze eingesetzt wurden, übernahmen die Acetatanionen selbst die Rolle der Base, sodass hier kein Zusatz an Triethylamin vonnöten war <sup>[153]</sup>. Für die Synthese der Eisen und Chromchlorid-Komplexe kam nicht das Metall(II)chlorid wie bei Cobalt, sondern das Metall(III)chlorid zum Einsatz, da sich damit

### 3. Ergebnisse und Diskussion

eine bessere Umsetzung und Reinheit ergab. Anschließend konnten die Komplexe im Allgemeinen einfach nach Abtrennung des Lösungsmittels durch waschen oder umkristallieren mit einem 1:1 Acetonitril/Diethylether Gemisch aufgereinigt werden. Damit gelang es neben drei bereits publizierten (**24**, **28**: Mukherjee *et al.* [153]; und **31**: Kim *et al.* [156]) sechzehn neue, ionische, oktaedrische Komplexe mit Ausbeuten von 29 bis 91 % zu synthetisieren (**Schema 3-7**).



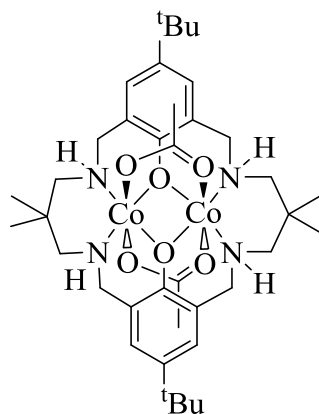
**Schema 3-7:** Die synthetisierten, ionischen Co-, Fe- und Cr-Komplexe **13** - **32**.

Auffallend bei der Betrachtung des **Schemas 3-7** ist, dass nur mit den Liganden **1 – 4**, welche ein aromatisches Diamin als Linker und zusätzlich die Amidstruktur besitzen, eine erfolgreiche Synthese der Komplexe möglich war. Diese Ergebnisse erwecken den Eindruck, dass für eine erfolgreiche Synthese diese Strukturelemente erforderlich sind. Diese Vermutung wird dadurch gestärkt, dass trotz Variation der Reaktionsbedingungen wie Erhöhung der Temperatur und Einsatz einer stärkeren Base, wie Lithiumdiisopropylamid (LDA) für die N<sub>4</sub>-Liganden **5 – 12** keine Komplexierung mit den verschiedenen Cobaltsalzen, erreicht werden konnte. Die Fokussierung auf die Cobaltsalze, als Edukte für das Screening der Synthesen mit den Liganden **5 – 12**, resultierte aus der Erkenntnis, dass Cobalt die größte Neigung zeigte mit den Liganden **1 - 4** Komplexe zu bilden. Dies wird vor allem bei der Acetatreihe deutlich, da hier nur **17** als Eisen- und **18** als Chromvariante mit geringer Ausbeute von 43 bzw. 29 % synthetisiert werden konnte.

Für die Liganden, welche weder einen aromatischen Linker (**6, 7** und **10**) noch die Amidstruktur (**9**) besitzen, ist daher ihr Fehlen eine mögliche Erklärung für die nicht erfolgreiche Umsetzung zum gewünschten Komplex.

Bei Ligand **5** (zusätzliche CH<sub>2</sub>-Einheit) und Ligand **8** (2,6-Diaminopyridin als Diamin-Linker) liegt im Vergleich zu Ligand **1 - 4** ein größerer Abstand der beiden N-Atome am Diamin-Linker vor. Dadurch resultiert ein größerer „Bisswinkel“ des Chelatliganden, welcher anscheinend ungeeignet für die gewünschten Metalle ist.

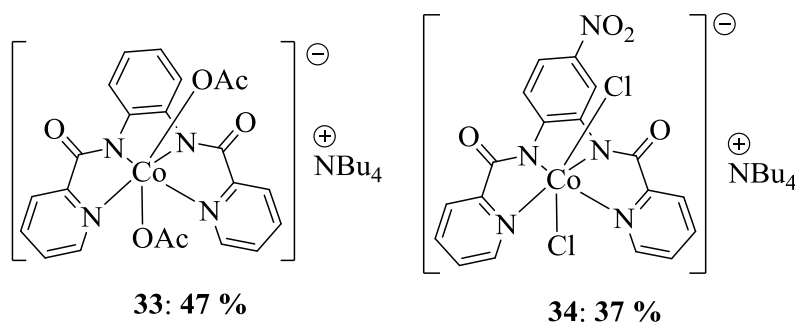
Für die beiden hergestellten Makrocyclen **11** und **12** ist möglicherweise ihr räumlicher Aufbau für die Komplexierung dieser Metalle ungeeignet. Angespornt durch die Arbeit von Williams *et al.* [96] mit dem in **Abbildung 3-2** dargestellten, zweikernigen Kobaltkomplex, der einen effektiven Katalysator für die selektive Bildung von Polycyclohexencarbonat darstellt, wurde trotzdem versucht mit diesen Makrocyclen **11** und **12** ebenfalls zweikernige Komplexe herzustellen. Leider konnte auch für diese Versuche trotz Variation der Reaktionsbedingungen wie Erhöhung der Temperatur, Überschuss der Cobaltsubstrate oder Einsatz stärkerer Basen keine Komplexierung nachgewiesen werden



**Abbildung 3-2:** Zweikerniger Cobaltkomplex von Williams *et al.* [96].

Untersuchungen von Lu *et al.* [62] oder Park *et al.* [157] zeigen, dass sich längere Alkylketten positiv auf die Aktivität von Ammoniumsalzen als Cokatalysatoren auswirken. Dieser Effekt wird durch Park *et al.* [157] mit einer größeren sterischen Abstoßung des Anions begründet. Daraus resultiert eine Reduktion der elektrostatischen Anziehung zwischen den Ionen und damit eine Erhöhung der Nukleophilie des Anions, was den Angriff auf das Epoxid während seiner Ringöffnung bei der Bildung des Metallalkoxid-Intermediat im Katalysezyklus erleichtert.

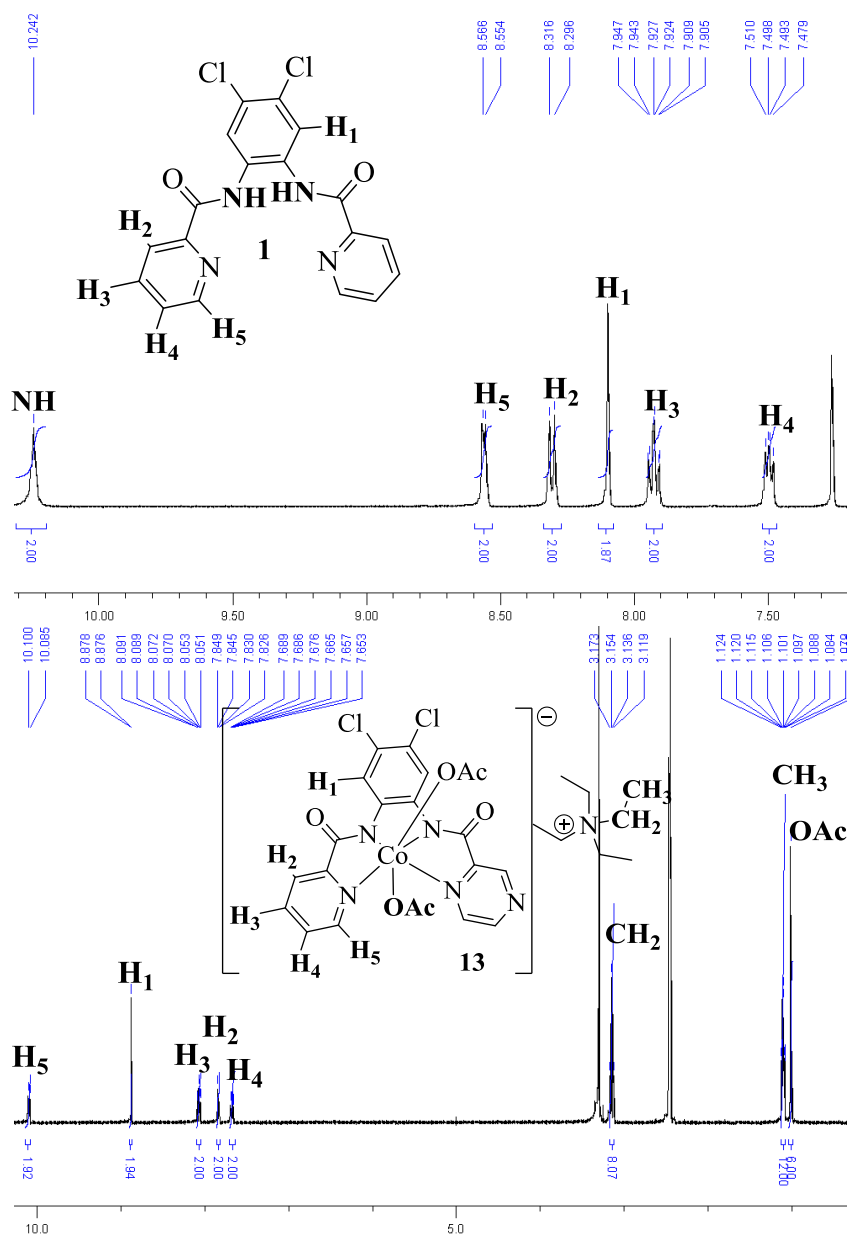
Daher bietet das Tetraethylammoniumkation eine weitere Möglichkeit das System zu erweitern und zu verbessern. Um diesen Parameter für die Katalyse untersuchen zu können erfolgte daher die Synthese der Komplexe **33** und **34** (**Abbildung 3-3**) mit einer moderaten Ausbeute von 47 bzw. 37 %, die ein Tetrabutylammoniumkation als Gegenion enthalten, indem statt des Tetraethyl- das entsprechende Tetrabutylammoniumsalz für ihre Synthese genutzt wurde.



**Abbildung 3-3:** Komplex **33** und **34**.

### 3.4 Charakterisierung der ionischen Cobalt-, Chrom- und Eisen(bpb)-Komplexe

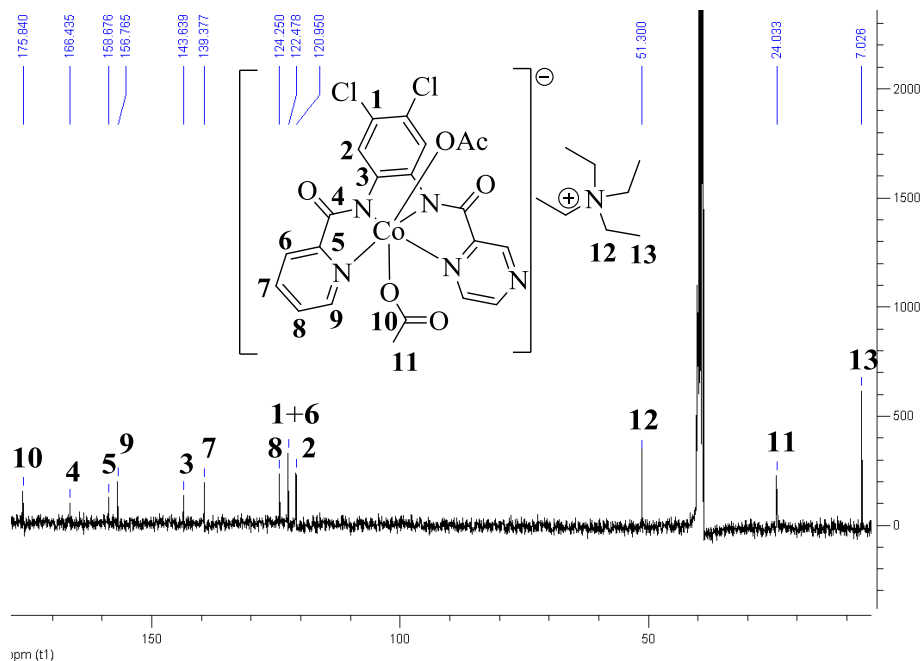
Alle hergestellten Komplexe wurden mittels NMR, IR, MS-ESI, Elementaranalyse und, falls geeignete Kristalle isoliert werden konnten, mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Eine erfolgreiche Umsetzung konnte dabei für die Kobaltkomplexe am einfachsten durch den Vergleich der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des Komplexes mit dem entsprechenden Liganden nachgewiesen werden. Als Beispiel (**Abbildung 3-4**) ist der Vergleich des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (in  $\text{CDCl}_3$ ) von **1** mit dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (in  $\text{DMSO-d}_6$ ) von Verbindung **13** dargestellt.



**Abbildung 3-4:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Ligand **3** und Komplex **13**.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Charakteristisch für die erfolgreiche Umsetzung ist hierbei das Verschwinden des Protonensignals des Amines durch die Deprotonierung während der Reaktion, die Hochfeldverschiebung der aromatischen Protonen und das Auftreten der Protonensignale der Tetraethyl- bzw. der Acetatgruppe, sowie das Erscheinen der dazugehörigen Kohlenstoffsignale in dem entsprechenden  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (**Abbildung 3-5**).

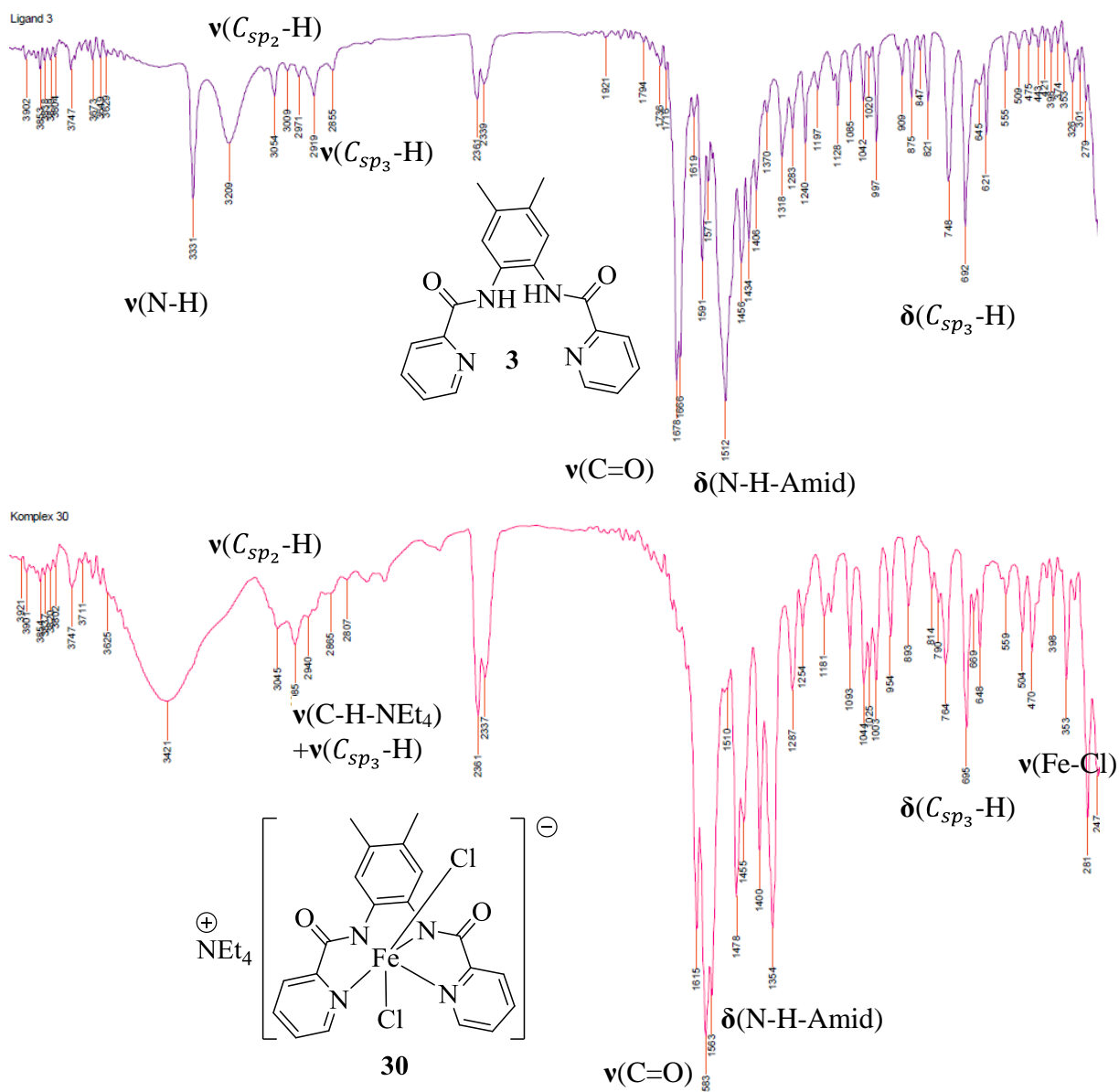


**Abbildung 3-5:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Komplex **13** in DMSO- $d_6$ .

Für die Cobalthalogenid-Komplexe treten die selben Charakteristika in ihren  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren auf. Im Verhältnis dazu enthalten die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von Komplex **33** und **34** aufgrund des Tetrabutylammoniumkations zwei weitere Signale im Bereich zwischen 1 und 2 ppm für die zusätzlichen  $\text{CH}_2$ -Gruppen.

Eine weitere Möglichkeit eine erfolgreiche Umsetzung nachzuweisen bietet der Vergleich der IR-Spektren von Ligand und entsprechendem Komplex, wie anhand Ligand **3** und dem Eisenchlorid-Komplex **30** gezeigt wird (**Abbildung 3-6**).

### 3. Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 3-6:** IR-Spektrum von Ligand **3** und Komplex **30** (KBr-Presslinge).

Hierbei sind das Verschwinden der Bande der N-H-Valenzschwingung bei  $\sim 3300 \text{ cm}^{-1}$ , die Erhöhung der Bandenstärke der C-H-Valenzschwingung bei  $\sim 2950 \text{ cm}^{-1}$  durch das Tetraethylammoniumkation, die Verschiebung einerseits der C=O-Valenzschwingung und andererseits der N-H-Beugeschwingung der Amidgruppe zu niedriger Wellenzahl durch Koordination am Metall charakteristisch für die Umsetzung<sup>[158], [159]</sup>. Darüber hinaus kann die Fe-Cl-Valenzschwingung durch den Vergleich mit IR-Spektren verschiedener Eisen(porphyrin)chlorid-Komplexen dem Signal bei  $\sim 350 \text{ cm}^{-1}$  zugeordnet werden<sup>[160]</sup>. Zusätzlich wird bei den Acetatkomplexen die symmetrische C=O-Valenzschwingung der Acetatgruppe bei  $\sim 1310 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet, die antisymmetrische Valenzschwingung bei  $\sim 1610 - 1550 \text{ cm}^{-1}$  ist jedoch durch die C=O-Valenzschwingung der Amidgruppe überlagert.



### 3. Ergebnisse und Diskussion

Des Weiteren tritt bei den Komplexen mit Ligand **2** aufgrund der Nitrogruppe eine zusätzliche Verbreiterung der Banden bei  $\sim 1500$  und  $1320\text{ cm}^{-1}$  durch Überlagerung mit der asymmetrischen und symmetrischen Valenzschwingung der NO-Bindung auf. Exemplarisch am Beispiel des Eisenacetat-Komplexes **17** (Abbildung 3-7) gezeigt.

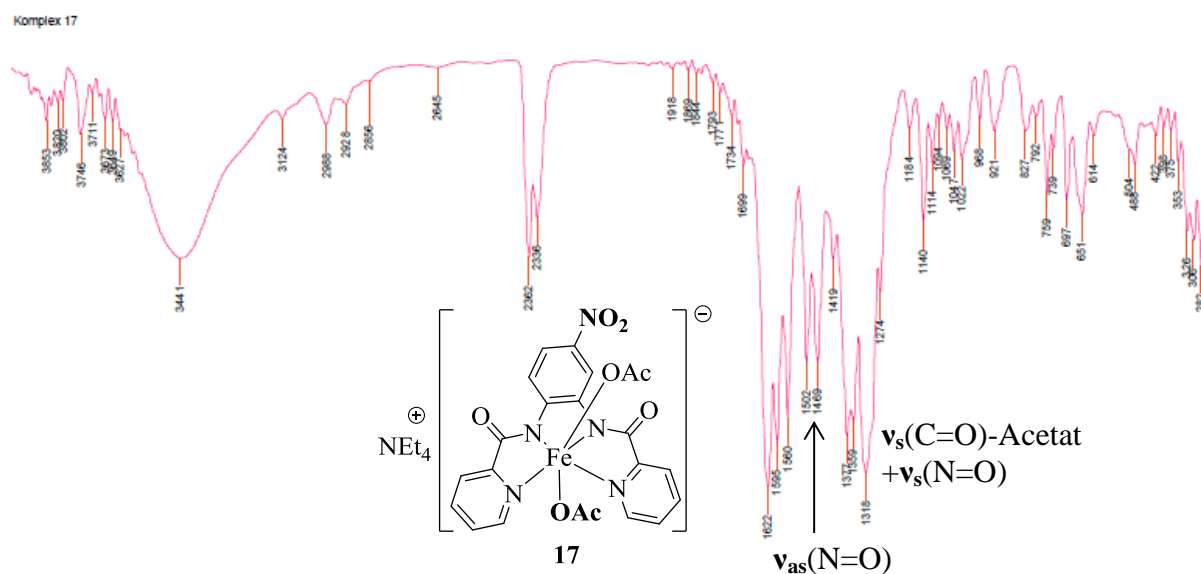
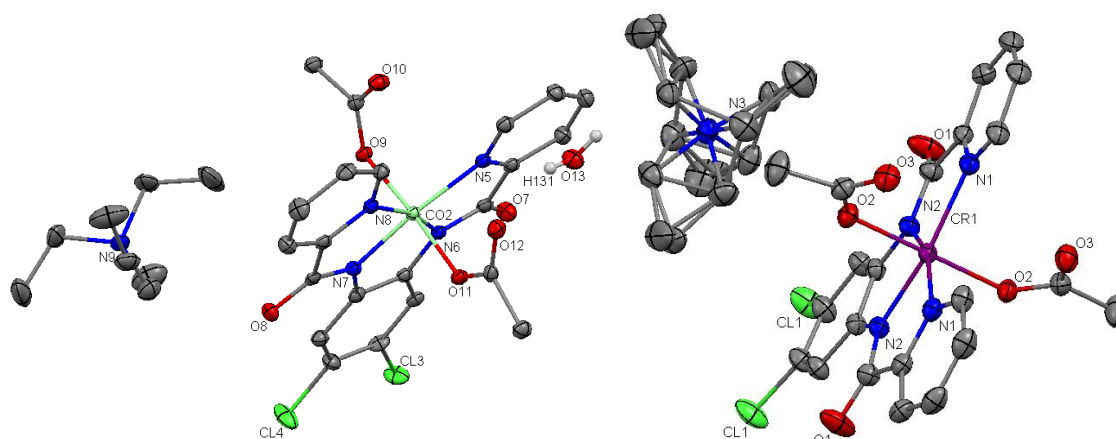


Abbildung 3-7: IR-Spektrum von Komplex **17** (KBr-Pressling).

Da es gelang geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse von **13**, **18**, **20** - **23**, **25**, und **27** durch Kühlen auf  $0^\circ\text{C}$  einer gesättigten 1:1 Acetonitril/Diethylether-Lösung der entsprechenden Verbindung zu isolieren, konnte der oktaedrische, ionische Aufbau durch diese Röntgenstrukturen bestätigt werden. Darüber hinaus ist ein Vergleich mit bereits publizierten Röntgenstrukturen, wie zum Beispiel für **24**, **28** und **31** von Kim *et al.* [161], [162] und [156], möglich. Dabei besitzen alle gemessene Komplexe eine vergleichbare Struktur bestehend aus einerseits einem negativ geladenen Metallzentrum mit zwei einzähligen, axialen Liganden (Acetat oder Halogenid-Ion) und einem vierzähligen N<sub>4</sub>-Liganden, welcher die äquatoriale Ebene besetzt und andererseits dem Tetraalkylammoniumkation als Gegenion. Hierbei wurde in keiner Röntgenstruktur eine „starke Wechselwirkung“ zwischen den beiden Ionen vorgefunden. Zusätzlich treten noch weitere, charakteristische Strukturmerkmale auf, die jedoch abhängig, vom untersuchten Metall und axialen Liganden, sich geringfügig in ihren Werten für die Bindungslängen und -winkel unterscheiden. Um die molekularen Strukturen vergleichen zu können, sind die Kristallstrukturen (Darstellung als thermische Ellipsoide (50 % Wahrscheinlichkeit), Bilder erstellt mit Mercury 3.0, Freeware von CCDC (Cambridge Crystallographic Data Centre)) und die wichtigsten Bindungslängen und Winkel der Acetatkomplexe **13** und **18** in

**Abbildung 3-8** und **Tabelle 3-1**, der Cobaltbromid-Komplexe **20** – **23** in **Abbildung 3-9**, **3-10**, sowie **3-12** und **Tabelle 3-2** bis **3-4** der Cobaltchlorid-Komplexe **25** und **27** in **Abbildung 3-13** und **Tabelle 3-5** dargestellt. Zur Vereinfachung der Darstellung wurden in allen Abbildungen die Wasserstoffatome, welche nicht in ein Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk involviert sind, und, falls vorhanden, die Lösungsmittelmoleküle (**18**, **25**) ausgeblendet.



**Abbildung 3-8:** Kristallstruktur von **13** (aufgrund Übersichtlichkeit nur ein Komplex gezeigt) und **18** (Fehlordnung beim Tetraethylammonium-Kation).

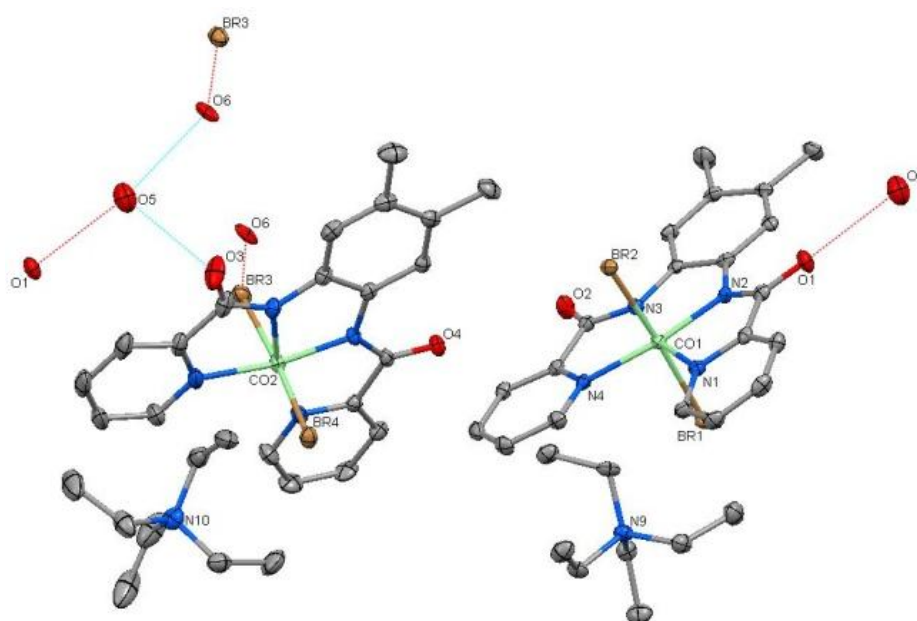
**Tabelle 3-1:** Wichtigste Bindungslängen und -winkel von **13** und **18**.

Komplex <b>13</b> Bindungslängen/Winkel	Å/°	Komplex <b>18</b> Bindungslängen/Winkel	Å/°
Co(2)-N(6)	1.884(2)	Cr(1)-N(2)	1.9875(15)
Co(2)-N(7)	1.8886(19)	Cr(1)-N(2)	1.9876(15)
Co(2)-N(8)	1.990(2)	Cr(1)-N(1)	2.0990(16)
Co(2)-N(5)	2.001(2)	Cr(1)-N(1)	2.0991(16)
Co(2)-O(11)	1.9249(18)	Cr(1)-O(2)	1.9830(14)
Co(2)-O(9)	1.9250(18)	Cr(1)-O(2)	1.9830(14)
Co(2)...O(12)	3.133	Cr(1)...O(3)	3.148
O(7)...O(13)	2.807	Cr(1)...O(3)	3.148
O(13)...O(10)	2.822	N(1)-Cr(1)-O(2)	90.22(6)
N(8)-Co(2)-O(9)	90.56(8)	N(2)-Cr(1)-O(2)	88.62(6)
N(6)-Co(2)-O(9)	88.16(8)	N(1)-Cr(1)-O(2)	90.22(6)
N(7)-Co(2)-O(11)	88.18(8)	N(2)-Cr(1)-O(2)	88.62(6)
N(5)-Co(2)-O(11)	91.22(8)	O(2)-Cr(1)-O(2)	179.84(8)
O(11)-Co(2)-O(9)	175.28(7)	N(1)-Cr(1)-N(2)	79.56(6)
N(7)-Co(2)-N(8)	82.38(9)	N(2)-Cr(1)-N(2)	80.71(9)
N(6)-Co(2)-N(7)	83.96(9)	N(1)-Cr(1)-N(2)	79.56(6)
N(6)-Co(2)-N(5)	81.91(8)	N(1)-Cr(1)-N(1)	120.22(9)
N(8)-Co(2)-N(5)	111.75(8)		

Dabei wird für **18**, **20**, **21**, **23**, **25** und **27** ein diskreter Komplex in der Elementarzelle gefunden, wobei für **18** und **25** das Tetraethylammoniumkation fehlgeordnet ist.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Für **23** und **27** befindet sich in der Elementarzelle ein zusätzliches Wassermolekül, sodass ein Netzwerk von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen der Carbonyleinheit der Amidgruppe und dem Wassermolekül mit Abständen von 1.770 (**23**) bzw. 1.831 Å (**27**) beobachtet wird. Solch ein Netzwerk wurde auch für **13** und **22** vorgefunden, jedoch besteht hier die Elementarzelle für **13** aus zwei diskreten Komplexen mit einem Wassermolekül, das die Carbonyleinheit der Amidgruppe (O(7)-(O13):2.807 Å) und der Acetatgruppe (O(13)-O(10):2.822 Å) (**Abbildung 3-8**) miteinander vernetzt. Für **22** liegt stattdessen ein Netzwerk von zwei diskreten Komplexen mit zwei Wassermolekülen vor, bestehend aus einerseits einer Bromidgruppe und den Carbonyleinheiten zweier unterschiedlicher Amidgruppen und andererseits den zwei Wassermolekülen mit Abständen von O(6)-O(5): 2.739 Å; O(3)-O(5): 2.757 Å und O(1)-O(5):2.816 Å zwischen den beteiligten Sauerstoffatomen (**Abbildung 3-9**).



**Abbildung 3-9:** Kristallstruktur von **22** (erstellt mit Mercury 3.0).

**Tabelle 3-2:** Wichtigste Bindungslängen und -winkel von **22**.

Komplex <b>22</b> Bindungslängen	Å	Komplex <b>22</b> Winkel	°
Co(2)-N(5)	1.975(2)	N(5)-Co(2)-Br(3)	87.87(7)
Co(2)-N(6)	1.878(2)	N(7)-Co(2)-Br(3)	91.91(8)
Co(2)-N(7)	1.882(2)	N(6)-Co(2)-Br(4)	91.23(7)
Co(2)-N(8)	1.990(2)	N(8)-Co(2)-Br(4)	89.33(7)
Co(2)-Br(3)	2.4136(5)	Br(3)-Co(2)-Br(4)	175.17(2)
Co(2)-Br(4)	2.4008(5)	N(5)-Co(2)-N(6)	83.15(10)
O(6)-O(5)	2.739	N(6)-Co(2)-N(7)	84.33(10)
O(3)-O(5)	2.757	N(7)-Co(2)-N(8)	82.63(11)
O(1)-O(5)	2.816	N(8)-Co(2)-N(5)	109.89(10)
Br(3)-O(6)	3.301		

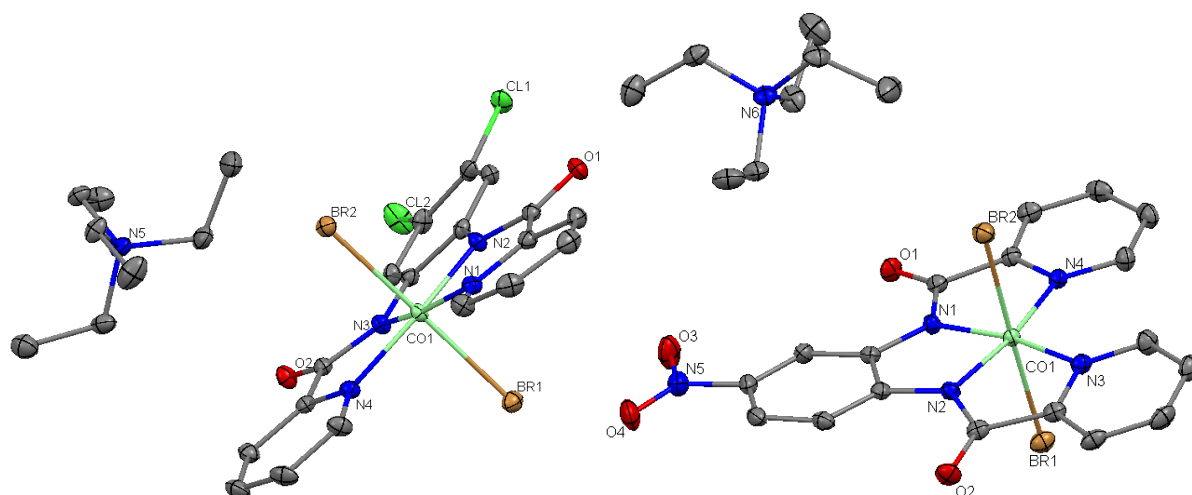


Abbildung 3-10: Kristallstruktur von **20** und **21** (erstellt mit Mercury 3.0).

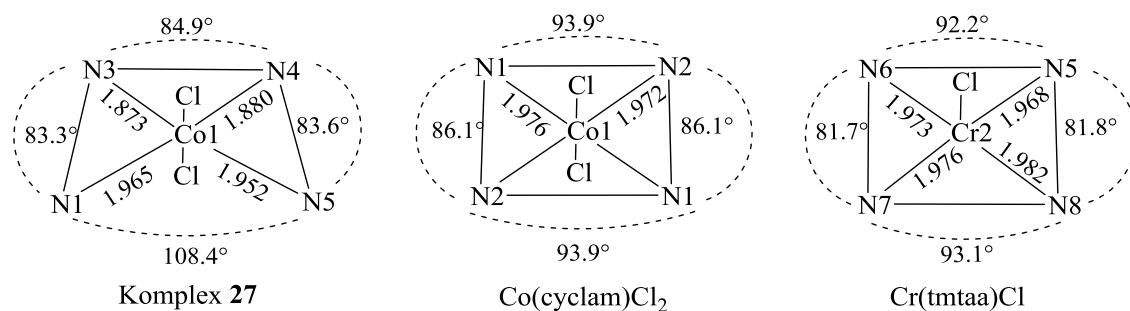
Tabelle 3-3: Wichtigste Bindungslängen und -winkel von **20** und **21**.

Komplex <b>20</b> Bindungslängen/Winkel	Å/°	Komplex <b>21</b> Bindungslängen/Winkel	Å/°
Co(1)-N(1)	1.9631(12)	Co(1)-N(1)	1.8763(17)
Co(1)-N(2)	1.8779(12)	Co(1)-N(2)	1.8766(17)
Co(1)-N(3)	1.8770(12)	Co(1)-N(3)	1.9772(17)
Co(1)-N(4)	1.9732(12)	Co(1)-N(4)	1.9840(17)
Co(1)-Br(1)	2.4189(3)	Co(1)-Br(1)	2.4143(4)
Co(1)-Br(2)	2.4020(3)	Co(1)-Br(2)	2.4029(4)
N(1)-Co(1)-Br(1)	88.70(4)	N(2)-Co(1)-Br(2)	90.81(6)
N(3)-Co(1)-Br(1)	91.65(4)	N(4)-Co(1)-Br(2)	89.82(5)
N(4)-Co(1)-Br(2)	89.44(4)	N(3)-Co(1)-Br(1)	89.61(5)
N(2)-Co(1)-Br(2)	90.52(4)	N(1)-Co(1)-Br(1)	90.41(6)
Br(1)-Co(1)-Br(2)	177.652(10)	Br(1)-Co(1)-Br(2)	178.727(15)
N(1)-Co(1)-N(2)	83.20(5)	N(2)-Co(1)-N(1)	84.50(8)
N(2)-Co(1)-N(3)	84.73(5)	N(2)-Co(1)-N(3)	82.81(8)
N(3)-Co(1)-N(4)	83.02(5)	N(3)-Co(1)-N(4)	109.74(7)
N(1)-Co(1)-N(4)	109.06(5)	N(1)-Co(1)-N(4)	82.95(7)

Im Hinblick auf die Zentralatom-Stickstoff-Bindungen werden in allen Kristallstrukturen kürzere Bindungen zwischen dem Zentralatom und den N-Atomen der Amidgruppe im Vergleich zu den N-Atomen der Pyridingruppe beobachtet. Beispielsweise werden für die Cobaltkomplexe Werte im Bereich von 1.8731(14) (**27**) bis 1.8886(19) Å für die Co-N-Bindungen der Amidgruppe und Werte im Bereich von 1.8731(14) (**27**) bis 1.8886(19) Å (**13**) für die Co-N-Bindungen der Pyridingruppe gemessen. Aufgrund der unterschiedlichen Bindungslängen und der offenen Struktur des Liganden zeigt sich in Bezug auf die Stickstoff-Zentralatom-Stickstoff-Winkel, dass sich in allen Kristallstrukturen zwischen den beiden Pyridin-N-Atomen der größte Winkel befindet. Die Winkel zwischen den restlichen Zentralatom-N-Bindungen weisen hingegen kleinere, fast identische Werte auf.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Daher werden, im Gegensatz zu Cobalt- oder Chromkomplexen mit „geschlossenen“, cyclischen N<sub>4</sub>-Liganden, wie der Cr(tmtaa)Cl-Komplex von Darensbourg *et al.* [111] oder dem Co(cyclam)Cl<sub>2</sub>-Komplex von Ali *et al.* [163] für die Stickstoff-Zentralatom-Stickstoff-Winkel, stattdessen für die Kobaltkomplexe ein größerer Winkel zwischen den beiden Pyridin-N-Atomen mit Werten von 108.4 (**27**) bis 111.8° (**13**) und drei kleinere Winkel mit Werten von 81.9 (**13**) bis 84.9° (**23**) für die restlichen Co-N-Bindungen beobachtet (**Abbildung 3-11**).



**Abbildung 3-11:** Vergleich der Stickstoff-Metall-Abstände und Winkel.

Für den Chromkomplex **18** werden im Vergleich zum analogen Kobaltkomplex **13** geringfügig, längere Bindungen zwischen den Stickstoffatomen und dem Chromatom mit Werten von 1.9876(15) und 2.0991(16) Å beobachtet und daher auch stärker voneinander abweichende N-Cr-N-Winkel mit 120.2° zu 79.6 bzw. 80.71° gemessen. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit den Messungen von Kim *et al.* [156] für den Chromchlorid-Komplex **31** von 1.973(3) bzw. 2.093(3) Å für die Bindungslängen und 119.6 zu 79.4 bzw. 81.5° für die Winkel der Stickstoffatome mit dem Chromatom.

Für den Eisenchlorid-Komplex **28** (Kim *et al.* [162]) werden für die Fe-N-Abstände vergleichsweise noch längere Bindungen mit 2.042(5) bzw. 2.202(6) Å und daher nochmals stärker voneinander abweichende N-Fe-N-Winkel mit 132.0° zu 74.9 bzw. 77.6 (2)° beobachtet.

Hinsichtlich der Stellung des axialen Liganden zum Zentralatom besitzen alle Komplexverbindungen eine fast symmetrische Anordnung mit Winkeln von 175.2 (**22**) bis 179.8° (**18**) zwischen dem Zentralatom und den zwei axialen Liganden. Für die Acetatkomplexe wurde dabei die kürzesten Zentralatom-Ligand-Bindungen mit 1.9250(18) Å für **13** und eine etwas längere Bindung für **18** mit 1.9830(14) Å gemessen. Weiterhin liegt in den Acetatkomplexen eine terminale Koordination der Acetat-anionen vor, die durch

### 3. Ergebnisse und Diskussion

IR-spektroskopische Daten ( $\Delta(v_{as}-v_s(C=O)\text{-Acetat}) \sim 250 \text{ cm}^{-1}$ , bei  $\Delta > 200 \text{ cm}^{-1}$ : Nachweis für terminale Koordination der Carboxylat-Liganden <sup>[164]</sup>) bestätigt wird.

Danach folgen die Cobaltchlorid-Komplexe mit Abständen für die Kobalt-Chlorid-Bindung von 2.2458(17) (**25**) bis 2.2614(5) Å (**27**), welche mit den Werten für **24** (Kim *et al.* [161]) von 2.2540(9) bzw. 2.2558(10) Å übereinstimmen. Im Vergleich mit Messungen von Kim *et al.* [35] von 2.2631(17) bzw. 2.2586(17) Å für den Cobaltchlorid-Komplex mit dem Grundgerüst, lässt sich eine leichte Verkürzung der Kobaltchlorid-Bindung feststellen, was aus dem erhöhten Elektronenzug durch die Liganden-Modifikation resultiert.

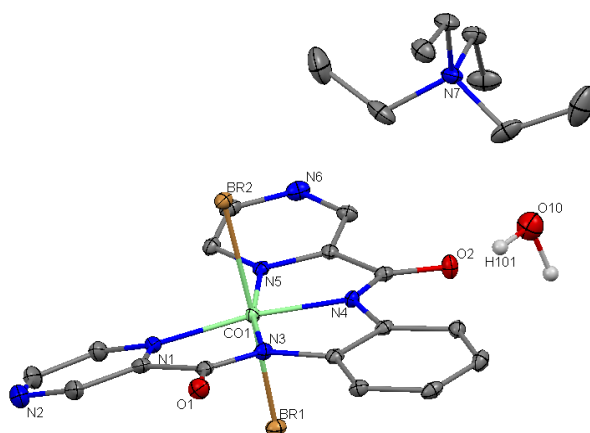


Abbildung 3-12: Kristallstruktur von **23** (erstellt mit Mercury 3.0).

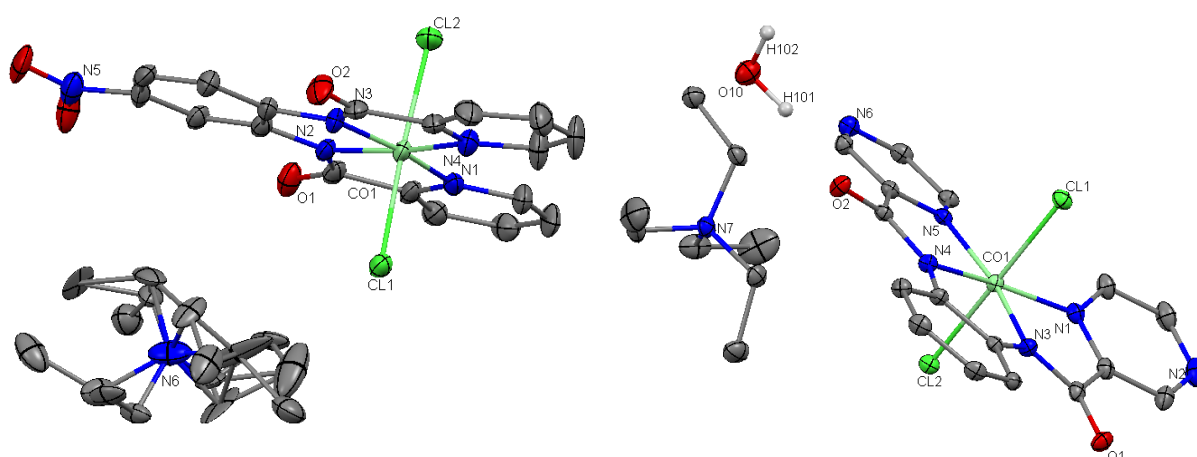
Tabelle 3-4: Wichtigste Bindungslängen und -winkel von **23**.

Komplex <b>23</b> Winkel	Å/°	Komplex <b>23</b> Winkel	°
Co(1)-N(3)	1.8764(16)	N(5)-Co(1)-Br(1)	92.18(5)
Co(1)-N(4)	1.8822(17)	N(3)-Co(1)-Br(1)	90.95(5)
Co(1)-N(5)	1.9527(17)	N(5)-Co(1)-Br(2)	85.60(5)
Co(1)-N(1)	1.9640(17)	N(3)-Co(1)-Br(2)	91.77(5)
Co(1)-Br(1)	2.3970(3)	Br(1)-Co(1)-Br(2)	176.534(14)
Co(1)-Br(2)	2.4070(3)	N(1)-Co(1)-N(3)	83.29(7)
O(2)-H(101)	1.770	N(3)-Co(1)-N(4)	84.88(7)
		N(4)-Co(1)-N(5)	83.49(7)
		N(5)-Co(1)-N(1)	108.50(7)

Für den Chromkomplex (**31**) bzw. Eisenkomplex (**28**) wurde von Kim *et al.* [156], [162] eine geringfügig längere Bindung zwischen dem Zentralatom und den axialen Liganden mit Werten von 2.3318 (18) bzw. 2.3372 (17) Å für **31** und 2.324 (3) bzw. 2.334 (3) Å für **28** beobachtet. Weiterhin verkleinert sich der Winkel zwischen dem Zentralatom und den axialen Liganden mit 169.2° für **31** und 144.2° für **28**, sodass für **28** eine starke Verzerrung der oktaedrischen Anordnung der axialen Liganden resultiert.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Die längsten Bindungslängen wurden für die Cobalt-Bromid-Bindungen mit Werten von 2.3970(3) (**23**) bis 2.4189(3) Å (**20**), aufgrund der steigenden Atomgröße des Bromid Ions im Vergleich zum Chlorid, beobachtet. Hierbei wurde jedoch überraschender Weise ein gegenläufiger Trend der Bindungslänge in Abhängigkeit der Liganden-Substitution am *o*-Phenyldiamin-linker festgestellt. So wird für **22** trotz zweier elektronenschiebenden Methylsubstituenten eine kürzere Cobalt-Bromid-Bindung gefunden, als für **20** und **21** mit elektronenziehenden Substituenten.



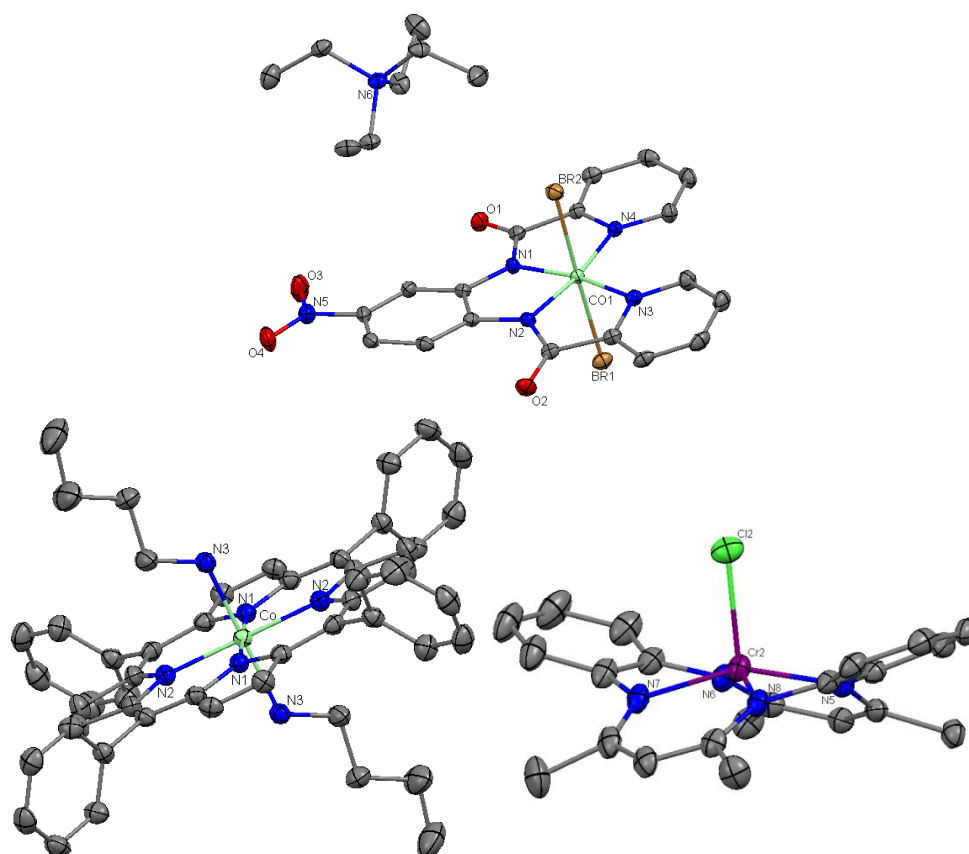
**Abbildung 3-13:** Kristallstruktur von **25** und **27** (erstellt mit Mercury 3.0).

**Tabelle 3-5:** Wichtigste Bindungslängen und -winkel von **25** und **27**.

Komplex <b>25</b> Bindungslängen/Winkel	Å/°	Komplex <b>27</b> Bindungslängen/Winkel	Å/°
Co(1)-N(1)	1.980(6)	Co(1)-N(1)	1.9649(14)
Co(1)-N(2)	1.870(5)	Co(1)-N(5)	1.9523(14)
Co(1)-N(3)	1.885(5)	Co(1)-N(3)	1.8731(14)
Co(1)-N(4)	1.996(6)	Co(1)-N(4)	1.8804(14)
Co(1)-Cl(1)	2.2584(17)	Co(1)-Cl(1)	2.2525(5)
Co(1)-Cl(2)	2.2458(17)	Co(1)-Cl(2)	2.2614(5)
N(2)-Co(1)-Cl(2)	90.59(16)	O(2)-H(101)	1.831
N(4)-Co(1)-Cl(2)	88.43(17)	N(3)-Co(1)-Cl(2)	91.49(4)
N(3)-Co(1)-Cl(1)	91.00(16)	N(5)-Co(1)-Cl(2)	85.65(4)
N(1)-Co(1)-Cl(1)	88.46(15)	N(3)-Co(1)-Cl(1)	91.23(4)
Cl(1)-Co(1)-Cl(2)	176.93(7)	N(5)-Co(1)-Cl(1)	92.12(4)
N(2)-Co(1)-N(1)	82.6(2)	Cl(1)-Co(1)-Cl(2)	176.504(18)
N(2)-Co(1)-N(3)	84.5(2)	N(1)-Co(1)-N(3)	83.34(6)
N(3)-Co(1)-N(4)	82.9(2)	N(3)-Co(1)-N(4)	84.85(6)
N(1)-Co(1)-N(4)	110.1(2)	N(4)-Co(1)-N(5)	83.58(6)
		N(1)-Co(1)-N(5)	108.41(6)

In Bezug auf die Lage des Zentralatoms relativ zur N<sub>4</sub>-Ebene zeigen alle Komplexverbindungen eine koplanare (**18**) oder fast koplanare Anordnung des Zentralatoms

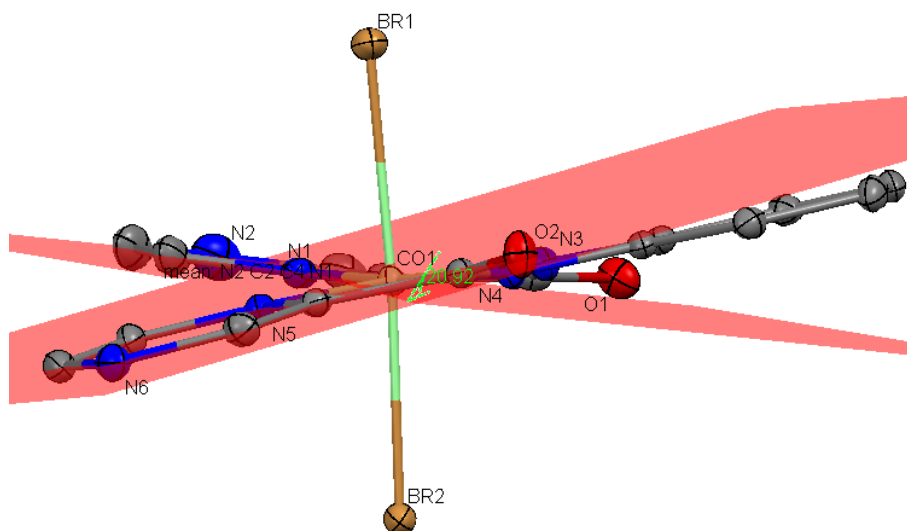
und der N<sub>4</sub>-Ebene mit einer geringen Abweichung des Zentralatoms von der Ebene von 0.001 (**20**) bis 0.007 Å (**22**). Eine Ausnahme bildet Komplex **13** in der die Elementarzelle aus zwei diskreten Molekülen besteht. Dabei zeigte ein Komplex eine vergleichbare Abweichung mit 0.004 Å, der zweite jedoch ein größere Abweichung mit 0.042 Å für den Abstand des Zentralatoms von der Ebene. Solch eine fast perfekte Koplanarität wurde auch in Kobalt(porphyrin)-Komplexen von Munro *et al.* [166] beobachtet. Im Gegensatz dazu findet man im Cr(tmtaa)Cl-Komplex eine „gesattelte“ Struktur für die N<sub>4</sub>-Ebene und dem Chromatom mit einer Abweichung von 0.437 Å voneinander<sup>[111]</sup>. Für eine bessere Übersicht sind Komplex **21**, der Cobalt(porphyrin)-Komplex von Munro *et al.* [166] und der Cr(tmtaa)Cl-Komplex von Darensbourg *et al.* [111] in **Abbildung 3-14** dargestellt.



**Abbildung 3-14:** Kristallstruktur von **21**, dem Cobalt(porphyrin)-Komplex<sup>[166]</sup> und dem Cr(tmtaa)Cl-Komplex<sup>[111]</sup> (erstellt mit Mercury 3.0).

Als weiteres Strukturmerkmal ist festzustellen, dass sich bei **23** und **27** die beiden Pyrazinringe nicht in einer Ebene befinden, sondern eine gewinkelte Struktur von 20.9° bzw. 21.4° zueinander besitzen. Um dies zu verdeutlichen sind daher in der Kristallstruktur von Komplex **27** die beiden Ebenen der Pyrazinringe eingezeichnet und in **Abbildung 3-15** dargestellt.





**Abbildung 3-15:** Kristallstruktur von **27** mit den Pyrazinring-Ebenen (erstellt mit Mercury 3.0).

Neben Chrom-, Eisen- und Cobaltkomplexen haben sich vor allem Aluminium- und Zink-Komplexe in vielen Katalysatorsystemen bewährt [54], [139], [45], [127]. Sie stellen effektive Katalysatoren dar und werden aufgrund ihrer geringeren Toxizität im Vergleich zu Cobalt oder Chrom geschätzt. Bis jetzt ist nur der Zinkkomplex mit dem Bpb-Grundgerüst als Liganden durch Vagg *et al.* [159] publiziert und daher die Erforschung dieser Komplexe wünschenswert. Deshalb wurde im Laufe der Doktorarbeit auch die Umsetzung der N<sub>4</sub>-Liganden mit diesen Metallen untersucht, welche nun im folgenden Kapitel vorgestellt wird.

## 3.5 Aluminium- und Zinkkomplexe der N<sub>4</sub>-bpb-Liganden

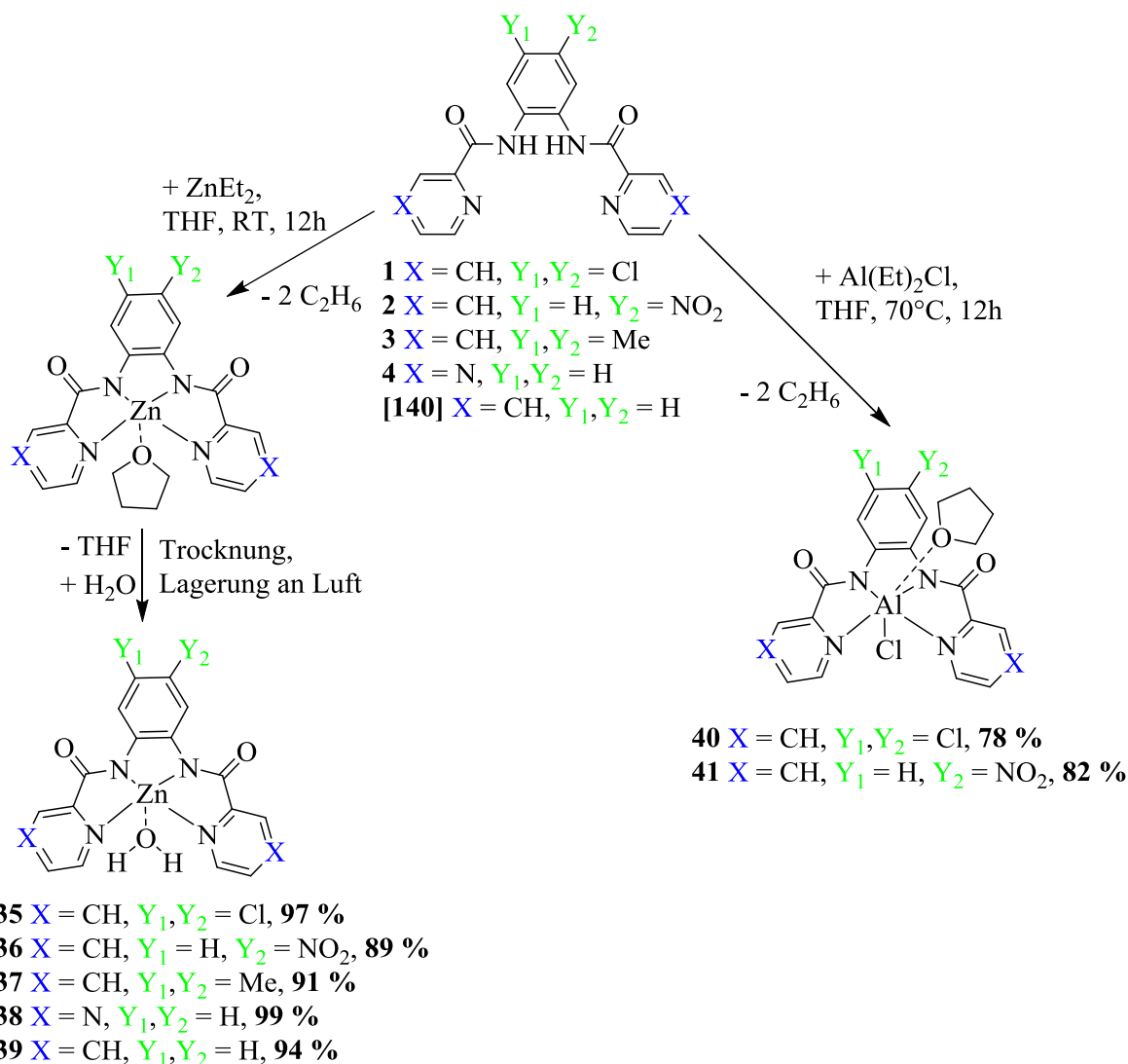
Die Darstellung (**Schema 3-8** und **Schema 3-9**) der Aluminium- und Zinkkomplexe **35** – **42** gelang durch Umsetzung des entsprechenden N<sub>4</sub>-Liganden mit Diethylaluminiumchlorid bzw. Diethylzink. Die Metallorganyle wurden aufgrund zweier Aspekte als Metallquelle ausgewählt: Erstens können sie bei der Umsetzung mit den N<sub>4</sub>-Liganden selbst als Base reagieren. Zweitens ziehen sie das Gleichgewicht auf die Produktseite, da, das bei der Deprotonierung entstehende Nebenprodukt (Ethan), als Gas entweichen kann.

Die Umsetzung erfolgte, indem der N<sub>4</sub>-Ligand unter Argon in trockenem Tetrahydrofuran (THF) vorgelegt und anschließend das entsprechende Metallorganyl, ebenfalls in trockenem THF, langsam unter Eiskühlung hinzuge tropft wurde. Eine Komplexbildung, die sich in einer starken Gasentwicklung und Bildung eines farbigen Feststoffes an der Eintropfstelle äußerte, konnte sofort festgestellt werden. Anschließend wurde für eine vollständige Umsetzung das Gemisch für weitere 12 h bei 70°C für Aluminium oder Raumtemperatur bei Zink gerührt, wobei eine Suspension entstand. Für die Versuche mit Zink war aufgrund der Luftstabilität der Komplexe kein weiteres Arbeiten unter Schutzgas vonnöten und das reine Produkt konnte durch Dekantieren und Filtration des Lösungsmittels an der Luft isoliert werden. Für Aluminium hingegen mussten diese Arbeitsschritte unter Schutzgas erfolgen. Nach der Entfernung des Lösungsmittels bei beiden Metallen wurde der isolierte Feststoff bei 70°C unter Vakuum getrocknet und es ergaben sich meist intensiv gelbe oder orange Feststoffe als Produkt. Dabei wurden für Zink die gewünschten Komplexe mit einer hohen Ausbeute von 89 % (**36**) bis 99 % (**38**) isoliert, da sie eine sehr geringe Löslichkeit in THF aufweisen. Mit Ausnahme von Komplex **39** sind alle weiteren Zink-Komplexe in der Literatur noch nicht beschrieben <sup>[159]</sup>.

Für Aluminium hingegen traten in der Synthese zwei Schwierigkeiten auf. Erstens fiel trotz intensiver Kühlung oder Einengen der Lösung in manchen Versuchen der gewünschte Komplex nicht aus. Somit war keine saubere Abtrennung möglich und Produktgemische lagen vor. Der Einsatz anderer Lösungsmittel wie trockenem Toluol oder Chloroform, sowie Versuche der Abtrennung oder des Waschen mit Hexan bzw. THF führten zu keiner Verbesserung. Zweitens werden für die isolierten Feststoffe in ihren <sup>1</sup>H-NMR-Spektren teilweise am Aluminium koordinierte Ethylgruppen nachgewiesen, sodass zu vermuten ist, dass in diesen Fällen auch das Chloridion als Abgangsgruppe fungierte. Aufgrund dieser

### 3. Ergebnisse und Diskussion

synthetischen Probleme konnte für Aluminium nur zwei Komplexe mit Ausbeuten von 78 % (**40**) bis 82 % (**41**) hergestellt werden, die beide neue Verbindungen darstellen.



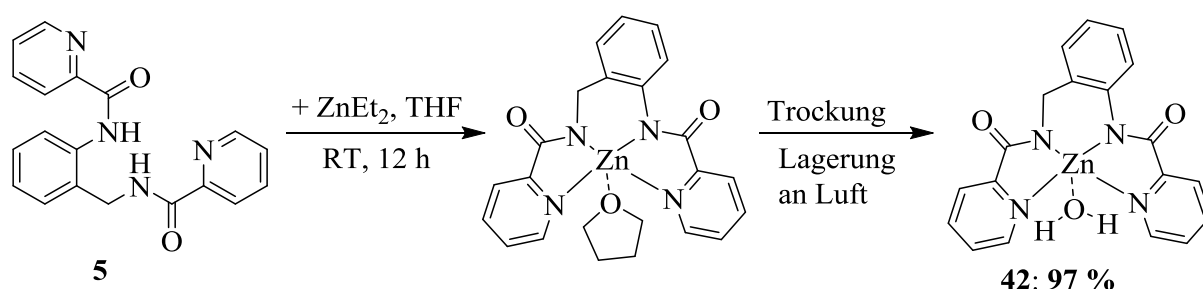
**Schema 3-8:** Syntheseweg für die Aluminium- und Zink(bpb)-komplexe.

Die Versuche weitere Aluminiumkomplexe durch Umsetzung der N<sub>4</sub>-Liganden mit Triethylaluminium als Metallorganyl herzustellen waren nicht von Erfolg gekrönt, da stets ein Produktgemisch in der Lösung oder dem isolierten Feststoff erhalten wurde. Die entsprechenden <sup>1</sup>H-NMR-Spektren weisen mehrere unterschiedlich koordinierte Ethylgruppen auf, sodass wahrscheinlich von einem Gemisch aus monomeren Komplexen, verbrückten dimeren Strukturen oder Oligomeren auszugehen ist. Der Einsatz anderer Lösungsmittel wie trockenem Toluol oder Chloroform, sowie Versuche der Abtrennung mit Hexan bzw. THF führten auch hier zu keiner Verbesserung.

Bei der Betrachtung des **Schemas 3-8** zeigt sich, dass, wie für die anderen untersuchten Metalle, auch für Aluminium und Zink die Synthese ihrer Komplexe nur mit den Liganden

### 3. Ergebnisse und Diskussion

**1 - 4** und dem nach Vagg *et al.* [141] hergestellten unsubstituierten bpb-Ligand, welche alle einen aromatischen Diaminlinker und eine Amidstruktur besitzen, erfolgreich war. Die nicht erfolgreiche Komplexbildung für die weiteren Liganden kann mit dem Fehlen dieses Strukturmerkmals erklärt werden. Zusätzlich stellt für Ligand **8** (2,6-Diaminopyridin als Diaminlinker) sein größerer „Bisswinkel“ am Diamin-Linker eine mögliche Erklärung dar. Für die Makrocyclen **11** und **12** ist entsprechend der Versuche mit den Kobaltsubstraten möglicherweise ihr räumlicher Aufbau für die Komplexbildung dieser Metalle ebenso ungeeignet. Eine Ausnahme bildet die Umsetzung von Ligand **5** mit Diethylzink, hier konnte der gewünschte, neue Komplex mit 97 % Ausbeute isoliert werden (**Schema 3-9**).

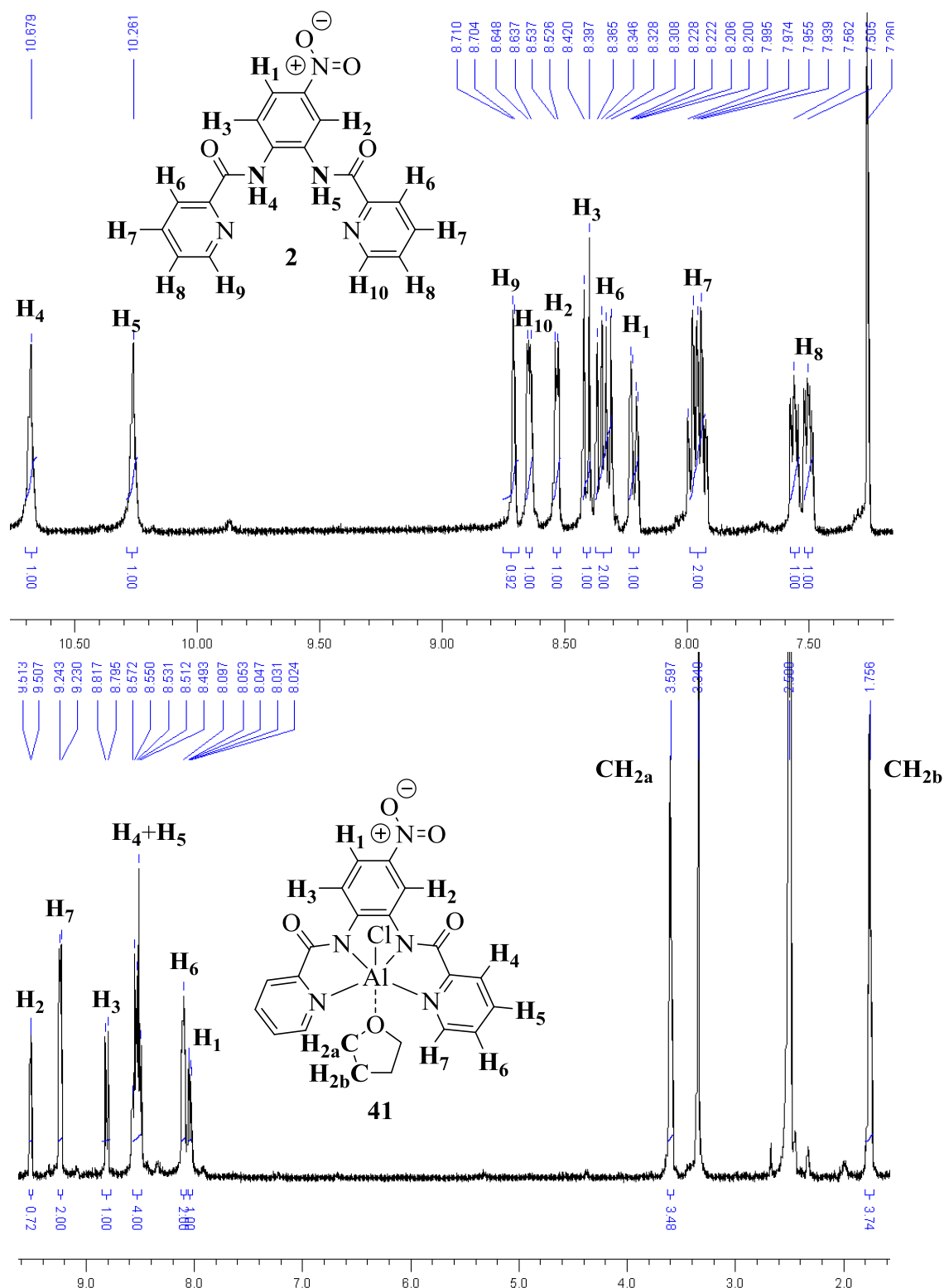


**Schema 3-9:** Synthese von Komplex **42**.

Alle hergestellten Komplexe wurden mittels NMR, IR, MS-ESI und Elementaranalyse charakterisiert. Zusätzlich erfolgte für Aluminium eine Analyse mittels Atomemissionsspektrometrie (ICP-OES) um die elementare Zusammensetzung der Komplexe zu untersuchen, da aufgrund der Luftinstabilität, die Elementaranalyse schwankende Ergebnisse lieferte und daher sich als nicht geeignete Methode für die Aluminiumkomplexe erwies.

Eine erfolgreiche Umsetzung konnte für die Aluminium- und Zinkkomplexen dabei in Analogie zu den Kobaltkomplexen am einfachsten mittels NMR-Untersuchung nachgewiesen werden. Exemplarisch gezeigt durch den Vergleich des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (in  $\text{CDCl}_3$ ) von Ligand **2** mit dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (in normalen  $\text{DMSO-d}_6$  möglich, da für kurze Zeit luftstabil) von dem Aluminiumkomplex **41** in **Abbildung 3-16** und dem Zinkkomplex **36** in **Abbildung 3-19**.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

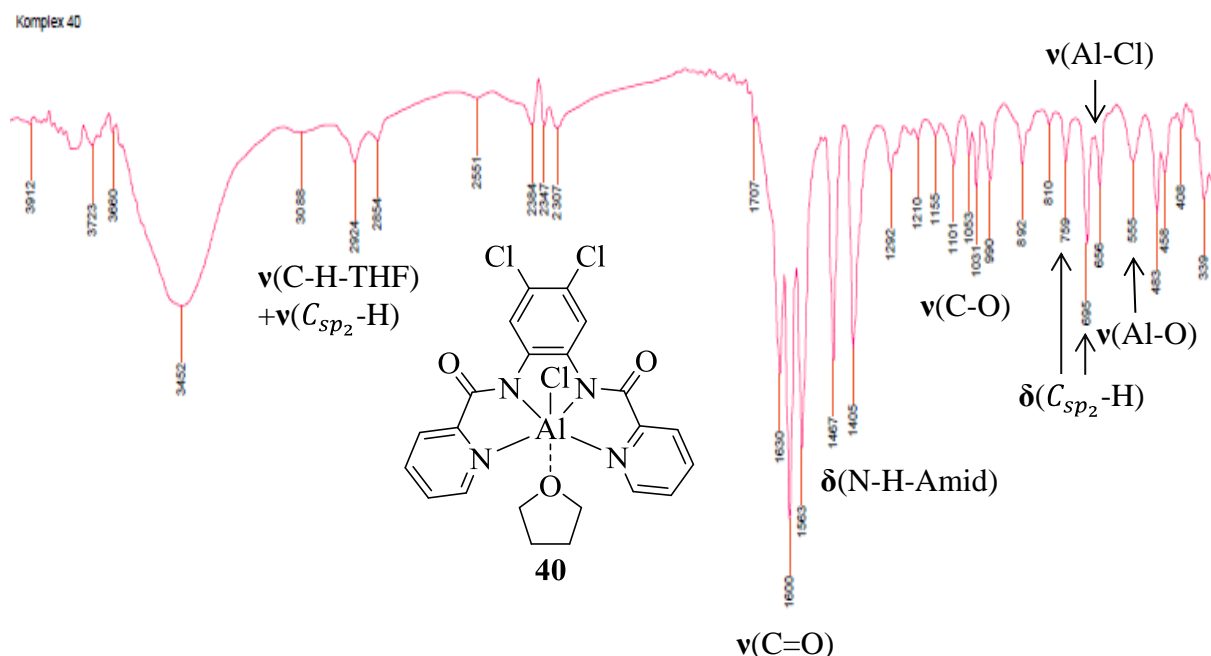


**Abbildung 3-16:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Ligand **2** und Aluminiumkomplex **41**.

Die Komplexierung des Aluminiums wird durch das Verschwinden des Signals der Amidprotonen und die Hochfeldverschiebung der aromatischen Protonensignale nachgewiesen, wobei für die Pyridinprotonen keine Aufspaltung in einzelne Signale, wie bei Ligand **2**, auftrat. Da trotz Trocknung über 12 Stunden im Vakuum bei 70°C Protonensignale

### 3. Ergebnisse und Diskussion

von Tetrahydrofuran im Spektrum beobachtet werden und das hohe Koordinationsvermögen des Sauerstoffatoms von THF allgemein bekannt ist, tritt die Frage auf, ob auch hier eine Koordination des Tetrahydrofuranmoleküls in axialer Position vorliegt. Für eine Koordination am Aluminium sprechen, neben den trotz intensiver Trocknung vorhandenen Tetrahydrofuranprotonensignale, die durchgeführten Atomemissionsspektrometrie (ICP-OES)-Messungen, wobei zum Beispiel für Komplex **40** ein Aluminiumgehalt von 5.40 % gemessen wurde. Dieser Wert entspricht einem oktaedrischen Komplex mit einem Verhältnis von koordinierten Tetrahydrofuran zu Aluminium von 0.75. Darüber hinaus unterstützen die IR-Spektren, wobei als Beispiel das IR-Spektrum von Komplex **40** in **Abbildung 3-17** gezeigt ist, die Annahme einer Koordination des THF-Moleküls durch Auftreten einer Bande bei  $\sim 2920\text{ cm}^{-1}$ , die typisch für aliphatische C-H-Valenzschwingung ist, die Bande bei  $\sim 550\text{ cm}^{-1}$ , die nach Pasykiewicz *et al.* [167] der Al-O-Valenzschwingung von koordinierten Tetrahydrofuran entspricht und die Bande bei etwa  $1030\text{ cm}^{-1}$ , welche nach Derouault *et al.* [168] die C-O-Valenzschwingung von THF darstellt. Zusätzlich bestätigen das Verschwinden der N-H-Valenzschwingung bei  $\sim 3330\text{ cm}^{-1}$ , die Verschiebung der C=O-Valenzschwingung und der N-H-Beugeschwingung der Amidgruppe zu niedriger Wellenzahl und das Erscheinen der Bande bei etwa  $655\text{ cm}^{-1}$ , was laut Lesickie *et al.* [169] der Al-Cl-Valenzschwingung entspricht, die erfolgreiche Bildung des Aluminiumkomplexes.

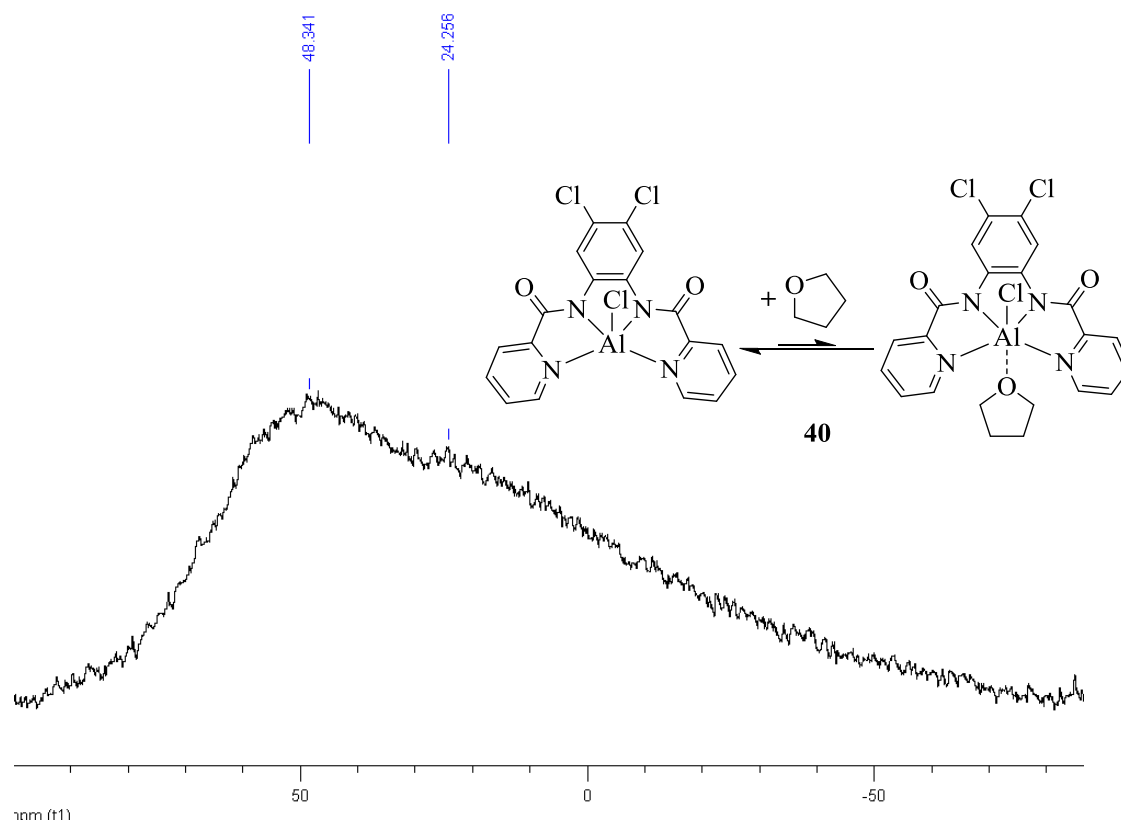


**Abbildung 3-17:** IR-Spektrum vom Aluminiumkomplex **40** (KBr-Pressling).

Gegen eine Koordination des Tetrahydrofuranmoleküls spricht jedoch erstens die nicht vorhandene Verschiebung der Protonensignale im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, welche zum Beispiel

### 3. Ergebnisse und Diskussion

von Atwood *et al.* [170] bei Aluminiumsalenkationen für das koordinierte THF beobachtet wurde. Eine mögliche Erklärung für die nicht vorhandene Verschiebung könnte jedoch auch ein schneller Ligandenaustausch mit dem deuterierten DMSO darstellen. Zweitens konnte mittels ESI-Messungen nur die Chlorid-Koordination nachgewiesen werden. Um die Koordinationsfrage zu klären wurde daher für beide Aluminiumkomplexe ihr  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektren in DMSO- $d_6$  aufgenommen, wobei für Komplex **40** das entsprechende Spektrum in **Abbildung 3-18** dargestellt ist.



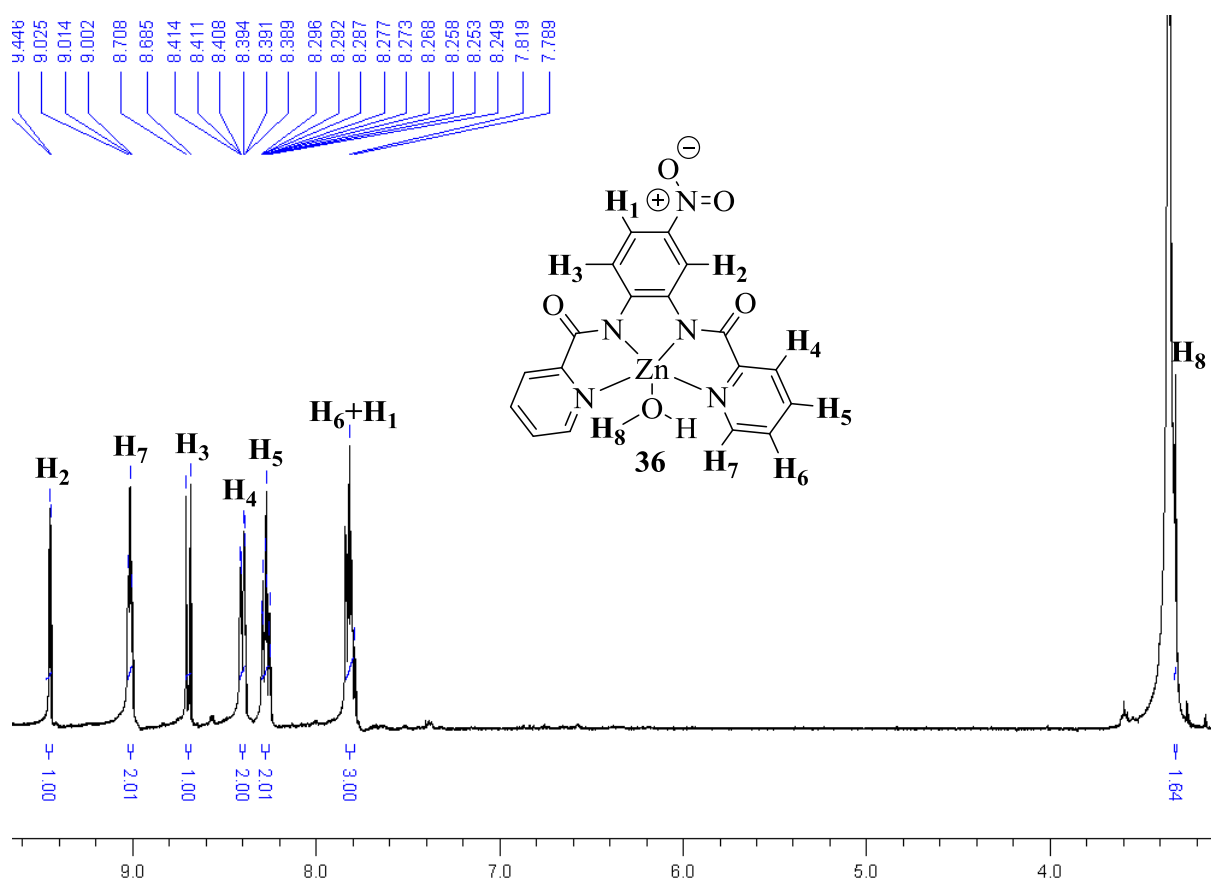
**Abbildung 3-18:**  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektrum vom Komplex **40**.

Der  $^{27}\text{Al}$  Aluminium-Kern besitzt einen Kernspin von  $5/2$  und ist daher ein Quadrupolkern [171]. Folglich zeichnen sich  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektren durch breite Signale aus, wobei je nach Koordination und Symmetrie am Aluminium unterschiedliche Signalbreiten und Verschiebungen beobachtet werden. Zum Beispiel konnte Fujiwara *et al.* [172] oder Rufinska *et al.* [173] zeigen, dass einerseits die Linienbreite umso kleiner wird, je höher die Koordination und Symmetrie am Aluminium ist und andererseits eine Hochfeldverschiebung bei Erhöhung der Koordinationszahl auftritt. Zusätzlich konnten Darensbourg *et al.* [174] für Aluminium(salen)chlorid-Komplexe in ihren  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektren, wie bei dem dargestellten Spektrum von Komplex **40**, zwei Signale, bestehend aus einem dominanten, breiten Signal bei etwa 70 ppm und einem schwachen, schmalen Signal bei etwa 7 ppm beobachten.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Darensbourg *et al.* begründen die Beobachtung dieser zwei Signale durch das Vorhandensein eines Gleichgewichtes, aus einerseits einem pentakoordinierten, für das breite Signal und andererseits einem oktaedrischen Komplex für das schmale Signal. In Analogie zu Darensbourg *et al.* [174] zeigen die gemessenen  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektren, dass für Komplex **40** und **41** ein Gleichgewicht zwischen einer Penta- oder Hexakoordination am Aluminium vorliegt, wobei der pentakoordinierte Komplex stark dominiert und das Signal für den hexakoordinierten Komplex nur schwach zu erkennen ist.

Die Charakterisierung der synthetisierten Zinkkomplexe erfolgte mittels NMR-Spektroskopie, und ist am Beispiel des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Komplex **36** mit Zuordnung der Protonensignale in **Abbildung 3-19** gezeigt.



**Abbildung 3-19:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum vom Komplex **36**.

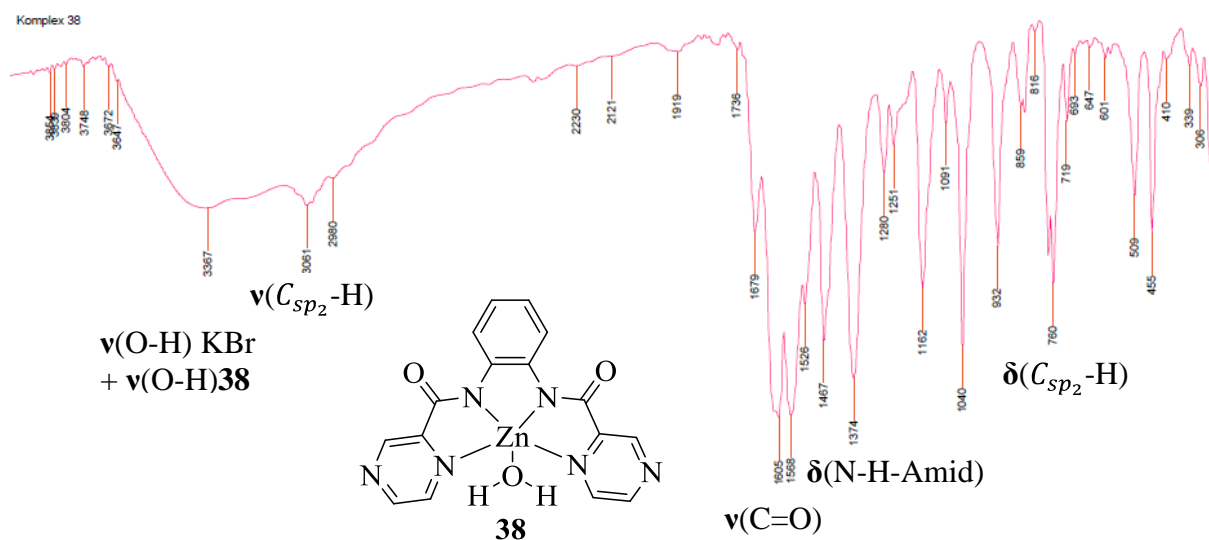
Eine erfolgreiche Komplexbildung zeichnet sich hierbei durch das Verschwinden des Signals der Amidprotonen des Liganden (zum Vergleich siehe Ligand **2** in **Abbildung 3-16**) und der Hochfeldverschiebung der aromatischen Protonensignale aus, die allerdings im Vergleich zum Aluminium schwächer ausfällt. Außerdem wird für die Pyridinprotonen keine Aufspaltung in einzelne Signale wie bei Ligand **2** beobachtet. Zusätzlich tritt die



### 3. Ergebnisse und Diskussion

Koordination eines Wassermoleküls auf, dessen  $^1\text{H}$ -Signal jedoch durch nicht koordinierte Wasserreste im deuterierten Lösungsmittel leicht überlagert wird. Die Anlagerung des Wassermoleküls während der atmosphärischen Lagerung konnte durch die Elementaranalyseergebnisse für alle Zinkkomplexe bestätigt werden, da erst durch Einrechnung eines Wassermoleküls eine Übereinstimmung der gemessenen mit den theoretischen Werten erfolgte. Daher wurde für das Molekulargewicht der Zinkkomplexe ein pentakoordinierter Komplex mit Wasser-Koordination in den Katalysatortests angenommen.

Die Charakterisierung mittels IR-Spektroskopie lieferte für die Zinkkomplexe, wie für die anderen Metallkomplexe, folgende Beobachtungen: Erstens verschwindet im Vergleich zu den IR-Spektren der entsprechenden Liganden die Bande der N-H-Valenzschwingung. Zweitens verschieben sich durch Koordination am Zink die Schwingungen der Amidgruppe zu niedriger Wellenzahl hin und drittens treten die charakteristischen Banden der aromatischen Struktur des Liganden auf. Als Beispiel dafür ist das IR-Spektrum von Komplex **38** in **Abbildung 3-20** dargestellt. Das Signal für die O-H-Valenzschwingung des koordinierten Wassermoleküls wird durch Wasserreste des Kaliumbromids überlagert und ist daher nicht eindeutig bestimmbar.



**Abbildung 3-20:** IR-Spektrum vom Komplex **38** (KBr-Pressling).

Die Koordination von THF bei Aluminium und Wasser bei Zink lässt auf eine ebenso einfache Koordination des Epoxides in den Katalysatortests hoffen. Da nach allgemeinem Wissensstand die Ringöffnung des Epoxids im Katalysemechanismus durch Koordination an das Zentralatom eines Komplexes erleichtert wird, stellt ein gutes Koordinationsvermögen für das Epoxid ein Anzeichen für eine mögliche Aktivität in der Katalyse dar <sup>[32], [8]</sup>.

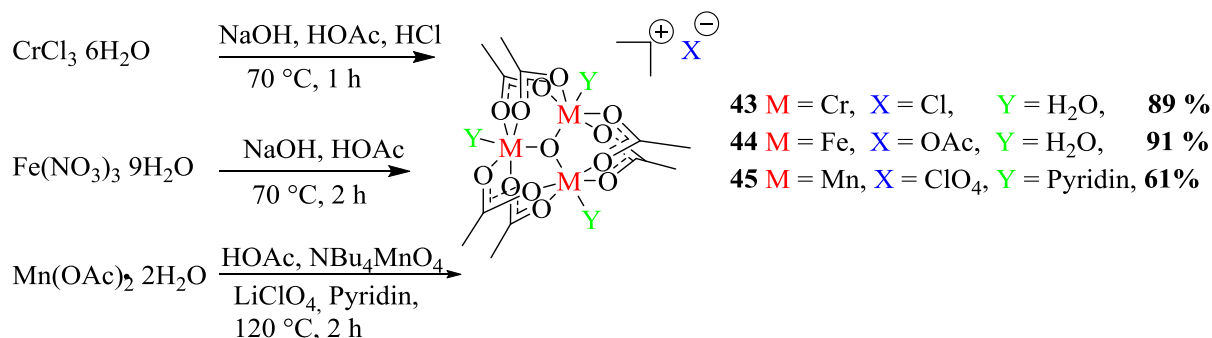
Insgesamt konnten 21 ionische (Cobalt-, Eisen- und Chromkomplexe der N<sub>4</sub>-Liganden) und acht neutrale Komplexe (Aluminium- und Zinkkomplexe der N<sub>4</sub>-Liganden) synthetisiert werden. Diese Komplexe stellen eine breite Vielfalt an potentiellen Katalysatoren dar, die die Möglichkeit bieten die bereits beobachtete, katalytischen Aktivität der ionischen Komplexe von Cobalt, Chrom und Eisen mit dem unsubstituierten bpb-Liganden zu verbessern. Weiterhin helfen sie durch ihre Variationsvielfalt ein besseres Verständnis der Wechselwirkung zwischen den drei Komponenten Metall, Chelat- und axialen Ligand in der Katalyse zu entwickeln.

Das zweite, untersuchte Komplexsystem stellen die basischen Metallacetate von Chrom, Eisen und Mangan dar, wobei dieses Komplexe aus vier Gründen ausgewählt wurden. Erstens zeichnen sie sich gegenüber den nicht basischen Metallcarboxylaten durch eine außergewöhnliche, trimetallische, oxo-zentrierte, ionische Struktur mit einerseits verbrückenden, reaktiven Carboxylatgruppen und nukleophilen Gegenionen aus, die beide die Fähigkeit besitzen das Epoxid im Katalysezyklus zu aktivieren und andererseits labil gebundene, terminale Liganden, die eine mögliche Koordinationsstelle für das Epoxid eröffnen<sup>[32], [175] [176]</sup>. Da Untersuchungen von Wilkinson *et al.* [177] zeigen, dass im Falle des basischen Cobaltcarboxylats eine komplexe, nicht eindeutig bestimmbare Struktur mit verbrückenden und chelatbildenden, zweizähligen Carboxylatgruppen vorliegt, wurde die Cobaltvariante nicht in Betracht gezogen. Zweitens belegen Studien von Soga *et al.* [178], [179] über verschiedenen, getrockneten Metallacetatsalzen, wie zum Beispiel Zink(II)Acetat oder Chrom(III)Acetat (Cr(OAc)<sub>3</sub> 4H<sub>2</sub>O Edukt vor dem Trocknen, höchstwahrscheinlich die nicht basische Variante), dass sich diese Salze, als Katalysatoren für die Copolymerisation von Propylenoxid mit CO<sub>2</sub> eignen. Des Weiteren zeigt die Studie von Mashima *et al.* [180], dass vierkernige, oxozentrierte Zinkcarboxylat-komplexe mit Zusatz eines ionischen Cokatalysators die Bildung von Propylencarbonat katalysieren. Folglich ist auch eine katalytische Aktivität der basischen Acetate wahrscheinlich. Drittens ist im Falle des Chroms das basische Chrom(III)acetat kommerziell günstig erhältlich (zum Beispiel von Alfa Aesar: Cr<sub>3</sub>(OAc)<sub>7</sub>(OH)<sub>2</sub>: 500 G für 28.60 €) und deshalb stellt dies eine wünschenswerte Katalysatorquelle dar. Viertens ist die geringe Toxizität von Chrom(III)-Verbindungen festzuhalten, was sich in dem Einsatz von Chrom(III)picolinat als Nahrungsergänzungsmittel äußert<sup>[181]</sup>. Aus diesen Gründen wurden im Laufe der Doktorarbeit auch diese basischen Metallacetate synthetisiert, was im folgenden **Kapitel 3.6** erläutert werden soll, und ihre Katalysatoreignung (**Kapitel 3.11**) untersucht.

## 3.6 Die basischen Metallacetate von Chrom, Eisen und Mangan

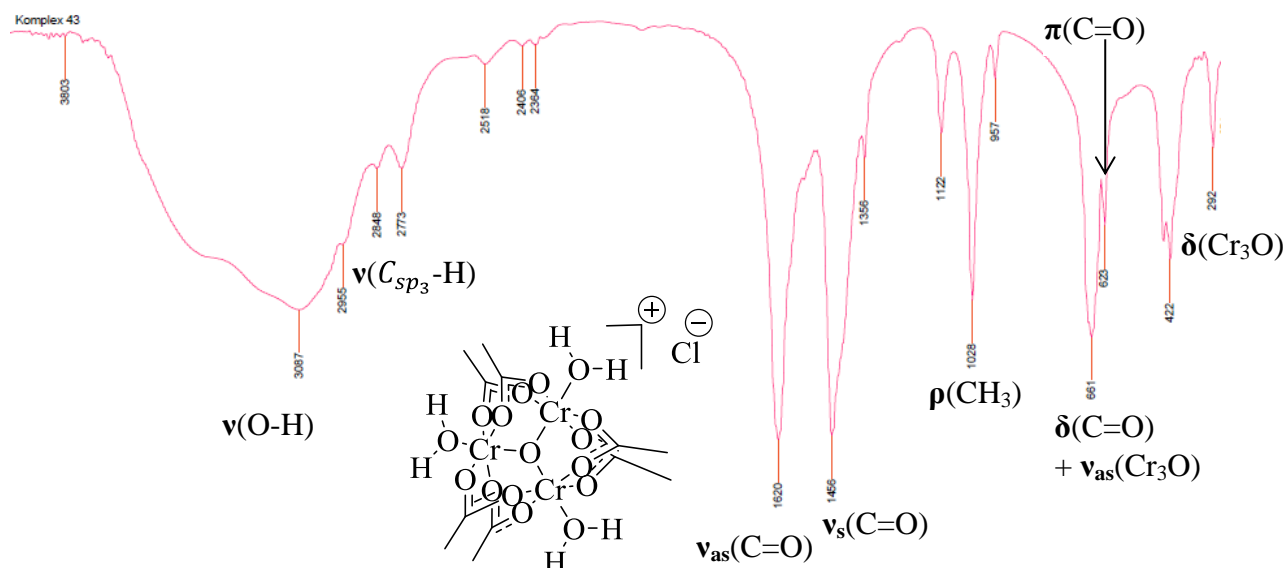
Um einen Vergleich einerseits mit den früheren Arbeiten von Soga *et al.* [178], [179] in den siebziger Jahren und andererseits dem kommerziell erwerblichen, basischen Chromacetat von Alfa Aesar zu ermöglichen, wurde nach der Methode von Jayasooriya *et al.* [182] das basische Chromacetatkation mit einem Chlorid-Anion als Gegenion hergestellt (**Schema-3-10**). Dafür wurde zuerst aus dem Chromsalz mit Hilfe 110 ml 1 M Natriumhydroxid-Lösung frisches Chrom(III)hydroxid gebildet und anschließend mit der dreifachen, molaren Menge an Eisessig erhitzt, wobei das basische Chromacetatkation entsteht. Durch die anschließende Behandlung mit verdünnter Salzsäure wird das Chlorid-Anion als Gegenion eingeführt. Neben Chrom wurde auch für Eisen und Mangan die basische Acetatvariante von Weinland *et al.* [176], [183] bereits 1909 bzw. 1921 beschrieben und beide Metalle eignen sich als Katalysatormetall für die Kupplung von Epoxiden mit CO<sub>2</sub>, wie zum Beispiel Studien von Rieger *et al.* [51] mit Eisenchlorid-Komplexen bzw. Inoue *et al.* [184] mit Mangan(porphyrin)acetat zeigen. Daher sollte auch für diese beiden Metalle die entsprechenden, basischen Metallacetate synthetisiert und in der Katalyse getestet werden. Für Eisen wurde dafür in Analogie zum Chrom dasselbe Vorgehen gewählt, jedoch wurde einerseits Eisen(III)nitrat als Edukt genutzt und andererseits ein größerer Überschuss an Eisessig verwendet, wodurch ein Acetat-Anion die Rolle des Gegenions übernimmt und keine Aufarbeitung mit verdünnter Salzsäure mehr vonnöten ist. Bei Mangan dient nach Vincent *et al.* [185] Mangan(II)Acetat als Edukt, welches gleichzeitig mit Pyridin und Eisessig in trockenem Ethanol umgesetzt wird. Durch die anschließende Zugabe von frisch hergestellten Tetrabutylammoniumpermanganat, was als Oxidationsmittel für das zweiwertige Mangan dient, bildet sich das basische Manganacetatkation, welches durch nachfolgenden Zusatz von Lithiumperchlorat, als Perchloratsalz ausfällt. Dadurch konnten die drei gewünschten, literaturbekannten Komplexe mit hohen Ausbeuten von 61 (**45**) bis 91 % (**44**) hergestellt werden (**Schema 3-10**). Für die drei hergestellten Komplexe erfolgte eine Charakterisierung mittels IR, MS-ESI und Elementaranalyse und ihre Analyseergebnisse entsprechen den erwarteten, theoretischen Werten.

### 3. Ergebnisse und Diskussion



**Schema 3-10:** Synthese der basischen Metallacetate.

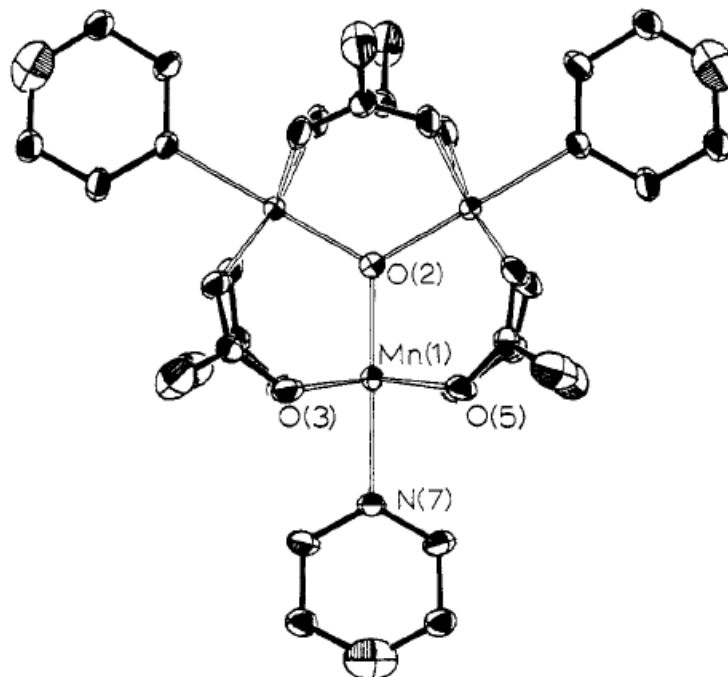
Eine Möglichkeit die erfolgreiche Umsetzung nachzuweisen bietet die Betrachtung der IR-Spektren der Komplexe, wie in **Abbildung 3-21** an dem IR-Spektrum von Komplex **43** gezeigt.



**Abbildung 3-21:** IR-Spektrum von Komplex **43** (KBr-Pressling).

Die Bildung des oxo-zentrierten, trimetallischen Kerns wird durch das Auftreten der asymmetrischen Cr-O-Valenzschwingung bei  $\sim 660\text{ cm}^{-1}$  und der Cr-O-Beugeschwingung bei  $\sim 292\text{ cm}^{-1}$  bestätigt <sup>[186]</sup>. Die verbrückenden Acetatgruppen können einerseits durch ihre C=O-Valenzschwingungen ( $v_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$ :  $\sim 1620\text{ cm}^{-1}$ ,  $v_{\text{s}}(\text{C}=\text{O})$ :  $\sim 1460\text{ cm}^{-1}$ ), der C=O-Beugeschwingung bei  $\sim 660\text{ cm}^{-1}$  und der C=O-Deformationsschwingung bei  $\sim 620\text{ cm}^{-1}$  und andererseits durch die C-H-Valenzschwingung bei  $\sim 2848\text{ cm}^{-1}$  und der C-H-Deformationsschwingung bei  $\sim 1030\text{ cm}^{-1}$  ihrer Methylgruppe nachgewiesen werden. Die sehr breite Bande bei  $\sim 3200\text{ cm}^{-1}$ , dies stellt die O-H-Valenzschwingung dar, ist das Charakteristikum für die koordinierten Wassermoleküle <sup>[182], [186]</sup>.

Die Struktur der Komplexe bestehend aus einem trimetallischen, oxo-zentrierten Kation mit verbrückenden Carboxylatgruppen und einem anionischen Gegenion, konnte durch die Kristallstruktur von **43** und von **45**, welche als Beispiel in **Abbildung 3-22** dargestellt ist, bestätigt werden <sup>[175], [185]</sup>. Dabei nimmt für **45** im Gegensatz zu **43** Pyridin statt Wasser die Position des terminalen Liganden ein



**Abbildung 3-22:** ORTEP Zeichnung des Kations von **45** (Vincent *et al.* [185]).

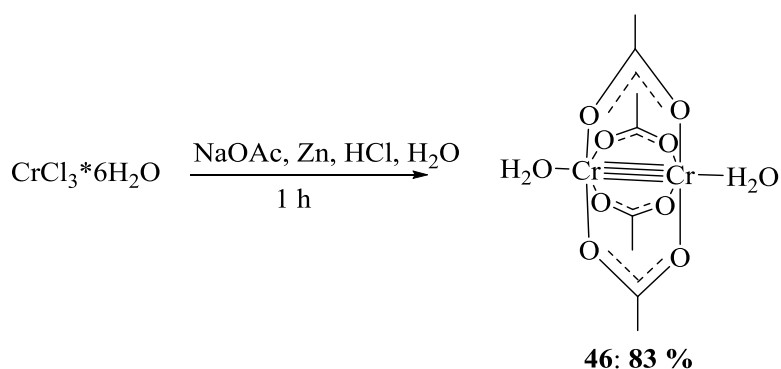
Ein besonderes Strukturmerkmal ist dabei der oktaedrischen Aufbau an den Metallatomen mit den Sauerstoffatomen der verbrückenden Acetatgruppen in äquatorialer Position und zwei axialen Liganden, bestehend aus, einerseits dem Sauerstoffatom des Oxokerns und andererseits einem Wassermolekül für **43** und **44** oder einem Pyridinmolekül für **45**. Diese terminale, axiale Liganden zeichnen sich nach Werner *et al.* [187] oder Johnson *et al.* [186] durch nur eine schwache Koordination aus. Mittels ESI-Untersuchungen verschiedener basischer Carboxylatkationen, wie die Kationen von **43** und **44**, konnten Colton *et al.* [188] diese schwache Koordination ebenfalls bestätigen, da sie für diese Kationen einen Austausch der axialen Liganden mit, als Lösungsmittel eingesetztem, Methanol oder Pyridin beobachteten. Dieses Merkmal wurde auch in den selbst gemessenen ESI-Spektren der Komplexe **43** - **45** gefunden, wobei als Beispiel die beobachteten, molekularen Peaks und ihre Zuordnung für das Kation von **43** in **Tabelle 3-6** dargestellt ist.

**Tabelle 3-6:** Molekulare Peaks und Zuordnung von Komplex **43**.

Peak [m/z]	Zuordnung
622	$[M - 3 H_2O + 3 MeOH]^+$
608	$[M - 2 H_2O + 2 MeOH]^+$
590	$[M - 3 H_2O + 2 MeOH]^+$
576	$[M - 2 H_2O + MeOH]^+$

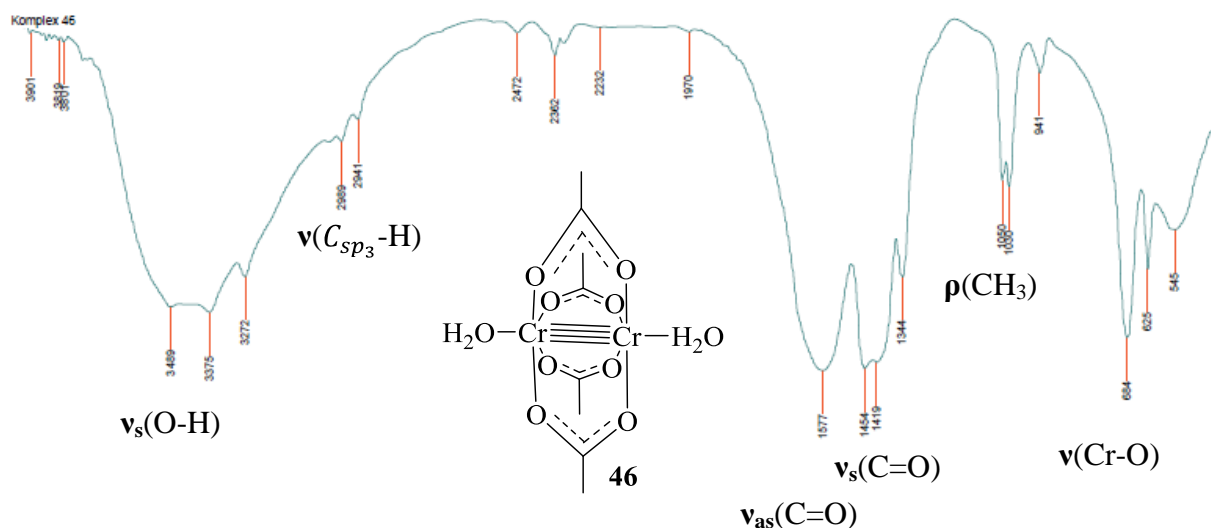
Die Labilität der axialen Liganden lässt einen schnellen Austausch mit einem Epoxidmolekül und eine potenzielle Rolle als Katalysator in der CO<sub>2</sub>-Epoxid-Kupplung erwarten. Zusätzlich konnten Glazunova et al. [189] den Komplex Cr<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-O)(CF<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COOH)<sub>2</sub>(THF) mit zwei unterschiedlicher Oxidationsstufen (III/II) an den Chromatomen herstellen. In diesem Komplex übernimmt Trifluoressigsäure die Rolle der verbrückende Liganden und zwei Essigsäure-Moleküle füllen zwei Koordinationsstellen der terminalen Liganden aus. Die letzte freie Koordinationsstelle am Chrom(II)atom wird von einem THF-Molekül besetzt, sodass dies, in Analogie zu den Zink und Aluminiumkomplexen **35** - **42** auf eine ebenso einfache Koordination eines Epoxidmoleküls in der Katalyse hoffen lässt.

Solch eine Labilität der axial, koordinierten Wassermolekülen wird auch bei dem Dichrom(II)tetraacetatdihydrat-Komplex (Cr<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub> 2H<sub>2</sub>O) beobachtet. Im Gegensatz zum basischen Chromacetat besitzt dieser Komplex jedoch eine dimere, sogenannte „paddle wheel“ Struktur mit verbrückenden Acetatgruppen und oktaedrischer Koordination am Chromatom mit äquatorialer Position der Acetat-Sauerstoffatome und einem Wassermolekül als axialen Liganden. Durch die Überlappung vierer d-Orbitale bildet sich zwischen den beiden Chromatomen eine Vierfachbindung aus, welche die letzte axiale Position besetzt [190]. Dieser rot-braune Komplex wurde mit einer Ausbeute von 83 % bezogen auf eingesetztem Chromchlorid nach Ocone *et al.* [191] durch Reduktion unter Schutzgas des Chrom(III)chlorid mit Zink in saurer Lösung und anschließender Zugabe von trockenem Natriumacetat synthetisiert (**Abbildung 3-23**).



**Abbildung 3-23:** Synthese von Komplex **46**.

Die Produktbildung von Komplex **46** konnte mittels IR-Spektroskopie (**Abbildung 3-24**) bestätigt werden, da auf der einen Seite die verbrückenden Acetatgruppen durch ihre C=O-Valenzschwingungen ( $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$ :  $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{O})$ :  $\sim 1460 \text{ cm}^{-1}$ , bei  $\Delta < 150 \text{ cm}^{-1}$ : Nachweis für verbrückende Koordination der Carboxylat-Liganden <sup>[164]</sup>, die C-H-Valenzschwingung bei  $\sim 2848 \text{ cm}^{-1}$  und der C-H-Deformationsschwingungen bei  $\sim 1040 \text{ cm}^{-1}$  und auf der anderen Seite die Chrom-Sauerstoff-Bindung durch ihre Cr-O-Valenzschwingung bei  $\sim 680 \text{ cm}^{-1}$  nachgewiesen werden konnte. Das Auftreten der sehr breiten Bande bei  $\sim 3200 \text{ cm}^{-1}$  ist, wie bei dem basischen Chromacetat **43**, charakteristisch für die koordinierten Wassermoleküle <sup>[65]</sup>.



**Abbildung 3-24:** IR-Spektrum von Komplex **46**.

## 3.7 Durchführung und Produktanalyse der Katalysortestung

Die Kupplungsreaktion der verschiedenen Epoxiden mit  $\text{CO}_2$ , wobei CHO und PO als Standardsubstrat zum Einsatz kamen, wurde in einem „Hochdruck-Teststand“ (**Abbildung 3-25**) bestehend aus bis zu acht Edelstahlautoklaven (Material 1.4571- SS 316Ti; Innenvolumen 70 ml; T. max.  $250^\circ\text{C}$ ; p. max. 200 bar; mit elektronischer Druck- und Temperaturerfassung via Agilent Multimeter und PC) durchgeführt.



**Abbildung 3-25:** Eingesetzte Edelstahlautoklaven.

Dabei dienten 10 ml des entsprechenden Epoxides als Reaktionsmedium. Bei dieser Ansatzgröße ist es jedoch notwendig das Innenvolumen durch Teflonhülsen zu verkleinern, damit eine Erfassung der Temperatur in der Reaktionslösung mittels Fühler möglich ist. Standardmäßig gestaltete sich die Durchführung der Autoklavenversuche folgendermaßen: Zuerst wurde der eingesetzte Katalysator mit, falls untersucht, zusätzlichem Cokatalysator, zum Beispiel Tetrabutylammoniumbromid (TBAB), in einem für zwei Stunden im Vakuum bei  $105^\circ\text{C}$  ausgeheizten Autoklaven vorgelegt und anschließend der Autoklav mit Katalysator bei  $60^\circ\text{C}$  im Vakuum für mindestens zwei Stunden erneut ausgeheizt um Spuren von Wasser zu beseitigen, da Wasser zu einem verminderten Molgewicht des möglichen Polymers durch Kettenttransferreaktionen führen würde <sup>[94], [193]</sup>. Nach dem erneuten Abkühlen wird 10 ml des entsprechenden Epoxides durch ein Ventil in den mit Argon befüllten Autoklav injiziert, danach der gewünschte  $\text{CO}_2$ -Druck mittels Druckminderer an der Gasdruckflasche eingestellt und der Autoklav für 6 Minuten mit  $\text{CO}_2$  aufgefüllt um eine ausreichende Sättigung der Epoxidphase zu erreichen. Das Wiegen des Autoklavs vor und



### 3. Ergebnisse und Diskussion

---

nach dem Beladen mit CO<sub>2</sub> ermöglichte zusätzlich eine genaue Bestimmung der eingesetzten Kohlenstoffdioxidmenge.

Für die Aluminiumkatalysatoren musste die Reihenfolge dieser Schritte aufgrund ihrer Luftempfindlichkeit leicht variiert werden. Zuerst fand die Trocknung des eingesetzten Cokatalysators bei 60°C für zwei Stunden im ausgeheizten Autoklav statt, danach wurde der Aluminiumkomplex selbst in 3 ml trockenem Dichlormethan aufgenommen und als Suspension in den mit Argon befüllten Autoklav unter Gegenstrom hinzugefügt und anschließend das Epoxid injiziert. Erst danach folgte die Beladung mit CO<sub>2</sub>. Da für die Aluminiumkomplexe auch die Möglichkeit der schnell ablaufenden ROP/Homopolymerisation des Epoxids als Konkurrenzreaktion in Betracht gezogen werden muss, erfolgte zusätzlich eine Testreihe in der eine Epoxid/CO<sub>2</sub>-Mischung (mit 20 bar CO<sub>2</sub>-Druck beladen) im ausgeheizten Autoklaven vorliegt und der Katalysator anschließend in 3 ml DCM mittels Kartusche und 50 bar CO<sub>2</sub>-Druck hinzugegeben wird <sup>[127], [194]</sup>. Schließlich wird in allen drei Fällen der Autoklav geschlossen und die gewünschte Temperatur eingestellt.

Eine Ausnahme bildeten die Untersuchungen der katalytischen Aktivität bei einem CO<sub>2</sub>-Druck von zwei bar. Hierfür erfolgte zuerst, wie oben beschrieben, die Beladung des ausgeheizten Autoklaven mit dem Katalysator und dem Epoxid. Danach wurde eine CO<sub>2</sub>-Druckgasflasche über ein 1/16 Zoll Edelstahlkapillar mit zusätzlichem Rückschlagventil angeschlossen. Das Rückschlagventil sorgt dafür, dass der Druck bei zwei bar konstant bleibt und verhindert teilweise das Ausströmen des Epoxides. Dies ist notwendig damit genügend CO<sub>2</sub> für die Kupplung vorhanden ist. Schließlich wird auch hier die gewünschte Temperatur eingestellt und die Datenerfassung gestartet.

Die Druck- und Temperaturveränderung wird im 30-Sekunden-Takt für die Dauer der Messung via PC protokolliert, wobei im Allgemeinen die Messzeit 20 Stunden betrug.

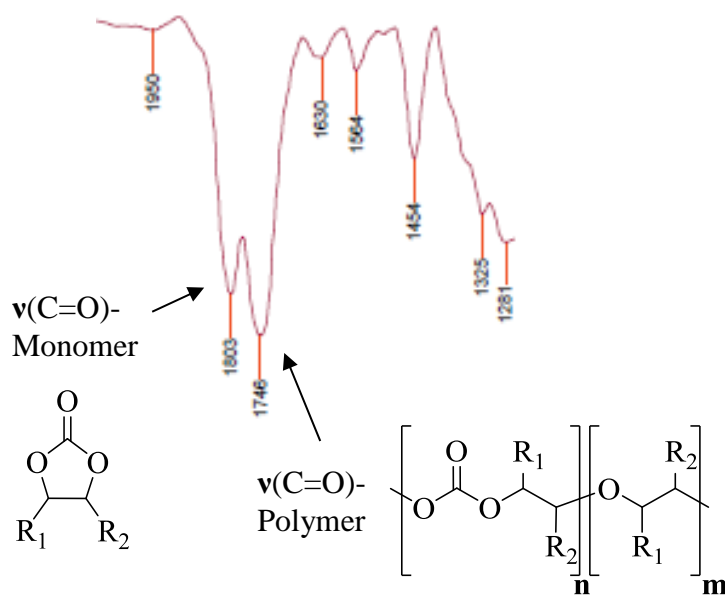
Zusätzlich wurde für ein „scale-up“-Versuch, durchgeführt mit dem basischen Chromacetat, ein Autoklav mit einem größerem Innenvolumen von 200 ml und mechanischer Rührereinheit verwendet (Material: 1.4571-SS 316 Ti; T. max. = 250 °C, p. max. = 300 bar, Rührer Premex Minipower 20 N/cm<sup>o</sup>; 100 ml PO eingesetzt). Als äußere Temperaturregelung der Autoklaven dienten jeweils an den Autoklav angepassten Aluminiumheizblocks, die entweder von einer standardmäßigen Laborheizplatte mit Temperaturfühler oder mittels Heizkartuschen mit

### 3. Ergebnisse und Diskussion

elektronischer Temperaturregelung erhitzt wurden. Die Durchmischung der Reaktionsmischung erfolgte, außer im Falle des 200 ml „Premex-Autoklaven, mittels eingesetztem Rührfisch und der Rühr- und Heizplatte unter dem Autoklaven.

Um die Reproduzierbarkeit der Autoklavenversuche zu überprüfen, wurden alle Versuche mindestens zweimal wiederholt. Dabei wurde meist eine sehr gute Reproduzierbarkeit beobachtet. In den wenigen Ausnahmefällen erfolgten weitere Versuche, wobei der gemittelte Wert für die Ausbeute angegeben wird.

Nach Beendigung der Versuche folgte das Ablassen des Restdruckes, die Überführung der Reaktionslösung mittels Dichlormethan in einen tarierten Kolben und die Trocknung im Vakuum um einerseits Lösungsmittel- bzw. Eduktreste zu entfernen und andererseits die Bestimmung der Masse des Rohproduktes zu ermöglichen. Durch anschließende Untersuchung des Rohproduktes mittels FT-IR-Spektroskopie konnte, aufgrund ihrer charakteristischen C=O-Valenzschwingung bei  $\sim 1810\text{ cm}^{-1}$  für die cyclischen Carbonate und bei  $\sim 1750\text{ cm}^{-1}$  (**Abbildung 3-26**) für das Copolymer, festgestellt werden, ob cyclische Monomere oder Polymere entstanden sind <sup>[46]</sup>.

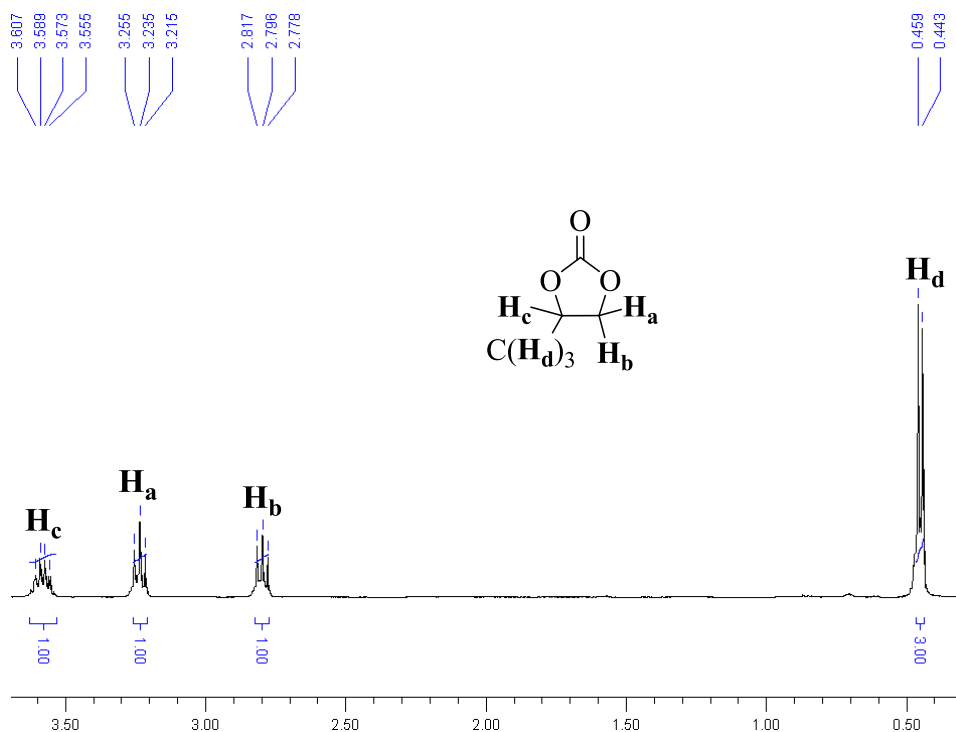


**Abbildung 3-26:** Der relevante Bereich des IR-Spektrum eines Produktgemisches.

Gelang durch die IR-Messung nur die Identifikation des cyclischen Carbonats folgte keine weitere Aufarbeitung und das Rohprodukt wurde mittels NMR-Spektroskopie auf seine Reinheit untersucht. Im Falle, dass das  $^1\text{H}$ -Spektrum nur Signale für das reine, cyclische Carbonat und keine Eduktreste aufweist, stellt die Masse der getrockneten Rohausbeute die

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Produktmasse dar. Aufgrund seines niedrigen Siedepunktes konnte dies vor allem für Propylenoxid (PO) beobachtet werden, wodurch in dem entsprechenden  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (in  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) nur die Signale für reines Propylencarbonat (PC) auftraten (**Abbildung 3-27**).



**Abbildung 3-27:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von PC hergestellt mit Komplex **15**.

Daher kann nach Gewichtsabzug des eingesetzten Katalysators die Ausbeute an cyclischem Monomer über Formel 3.1 und 3.2 bestimmt werden:

$$m_{CC} = m_{Roh} - m_{Kat} \quad (3.1)$$

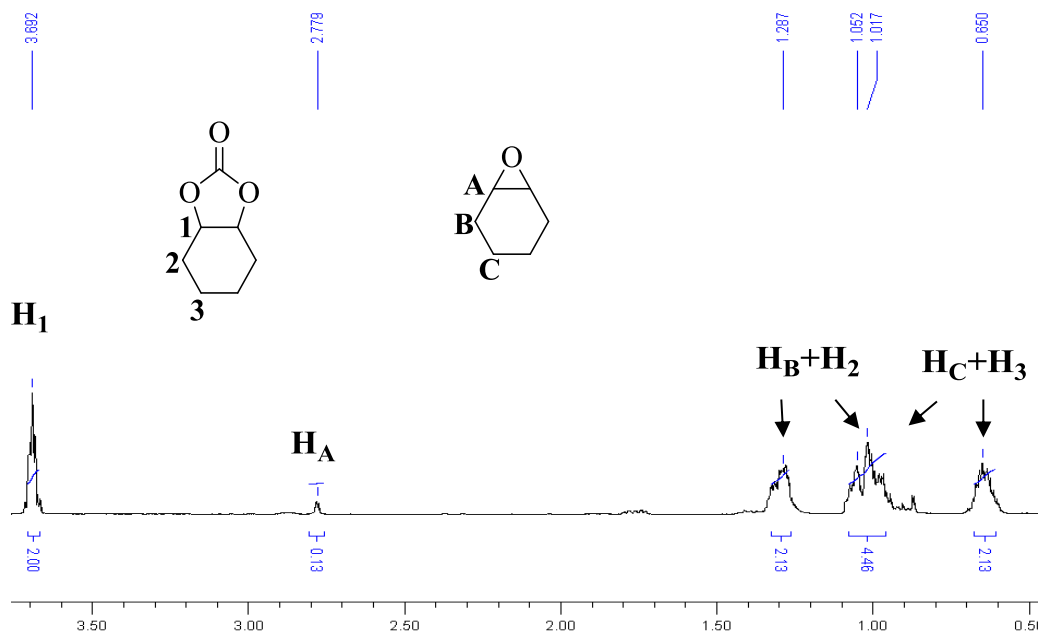
$$\text{Ausbeute an cyclischen Carbonat (in \%)} = \frac{n_{CC}}{n_E} * 100 = \frac{m_{CC}}{M_{CC}} * \frac{1}{n_E} * 100 \quad (3.2)$$

$m_{CC}$  = Masse an cyclischem Carbonat  
 $m_{Roh}$  = Masse an getrocknetem Rohprodukt  
 $m_{Kat}$  = Masse an eingesetztem Katalysator  
 $n_E$  = Stoffmenge des eingesetztem Epoxides  
 $n_{CC}$  = Stoffmenge des cyclischen Carbonat  
 $M_{CC}$  = Molare Masse des cyclischen Carbonat

Im Gegensatz zu PO gestaltete sich die vollständige Entfernung der Edukte für die anderen, untersuchten Epoxide, vor allem bei Styrenoxid und Cyclohexenoxid aufgrund ihrer höheren Siedepunkte, teilweise schwieriger, sodass trotz Trocknung im Vakuum die Beobachtung der

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Signale des Eduktes im entsprechenden  $^1\text{H}$ -Spektrum (in  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der cyclischen Produkte auftrat (**Abbildung 3-28**).



**Abbildung 3-28:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Cyclohexencarbonat hergestellt durch Komplex **37** mit TBAB als Cokatalysator.

In diesem Fall musste für die Bestimmung der Masse an cyclischem Carbonat (Formel 3.3) daher zusätzlich die Masse des Eduktrückstandes ( $m_E$ ) bestimmt und subtrahiert werden.

$$m_{CC} = m_{Roh} - m_{Kat} - m_E \quad (3.3)$$

$$m_E = \text{Masse an Eduktrückstand}$$

Dazu erfolgte zuerst die Bestimmung des Massenanteiles der Eduktrückreste ( $\omega(\text{Edukt})$ ) in der NMR-Probe der Rohmasse mittels Formel 3.4, wobei die ausgewählten Integrale gemäß ihrer Protonenzahl gewichtet wurden, und anschließend die Berechnung der Masse des Eduktrückstandes nach Formel 3.5:

$$\omega(\text{Edukt}) = \frac{\frac{I_E \cdot M_E}{N_E}}{\left(\frac{I_{CC} \cdot M_{CC}}{N_{CC}} + \frac{I_E \cdot M_E}{N_E}\right)} \quad (3.4)$$

$$m_E = \omega(\text{Edukt}) (m_{Roh} - m_{Kat}) \quad (3.5)$$

$I_x$  = Integral des charakteristischen Protonensignals des Eduktes  $I_E$  / Produktes  $I_{CC}$

$M_E$  = Molare Masse des Epoxides

$N_x$  = Anzahl der Protonenatome des Eduktes  $N_E$  / Produktes  $N_{CC}$

Die zusätzliche Subtraktion der Eduktrestmasse von der Rohmasse nach Formel 3.3 ergab die Masse des cyclischen Carbonats und damit war die Berechnung der Ausbeute nach Formel 3.2 möglich.

Konnte jedoch ein intensives Polymersignal im IR-Spektrum beobachtet werden, erfolgte für die Bestimmung der Polymerausbeute eine Abtrennung des langkettigen Polymers von, falls ebenso entstandenen, cyclischen Carbonat und oligomere kurzkettigen Polymere. Dies geschieht durch Fällung aus einer konzentrierten Dichlormethanolösung der Rohmasse mit einem Überschuss an Methanol bzw. seltener Methanol angesäuert mit wenigen Milliliter einer 1M HCl-Lösung <sup>[195], [70], [196]</sup>. Durch dieses Vorgehen erhält man das langkettige, methanol-unlösliche Polymer als farblosen, ausgefallenen Feststoff und eine Methanol/Dichlormethanol-Lösung, die das, falls vorhanden, cyclische Carbonat und oligomere, kurzkettige Polymere beinhaltet. Beide Fraktionen werden im Vakuum bei Raumtemperatur über Nacht getrocknet und ihre Ausbeuten werden durch Wiegen und Analyse mittels NMR-Spektroskopie bestimmt. Zusätzlich ergaben ICP-OES-Untersuchungen, dass sich Katalysatorreste in beiden Fraktionen befinden, jedoch hauptsächlich in dem methanol-löslichen Rückstand.

Für die isolierten, aus Cyclohexenoxid synthetisierten Polymere kann in ihren <sup>1</sup>H-NMR-Spektren zwischen dem Signal von dem Methinproton des Carbonatfragments, bei ~ 4.9 ppm, und dem Signal des entsprechenden Methinprotons des Etherfragments, bei ~ 3.5 ppm, unterschieden (**Abbildung 3-29**) und demzufolge durch Integration der Signalfäche den Anteil an Carbonatverknüpfungen (CO<sub>3</sub>-Anteil) nach Formel 3.6 bestimmt werden <sup>[195], [197], [198]</sup>.

$$\text{CO}_3\text{-Anteil (in \%)} = \frac{I_{\text{carb}}}{I_{\text{carb}} + I_{\text{ether}}} * 100 \quad (3.6)$$

$I_x$  = Integral des Protonensignals der Ether-  $I_{\text{ether}}$  und Carbonatverknüpfungen  $I_{\text{carb}}$

Solche aliphatische Poly(ethercarbonate) konnten für Cyclohexenoxid bei den basischen Metallacetaten **43 – 45** und den Aluminium(bpb)-komplexen **40 – 41** isoliert werden.

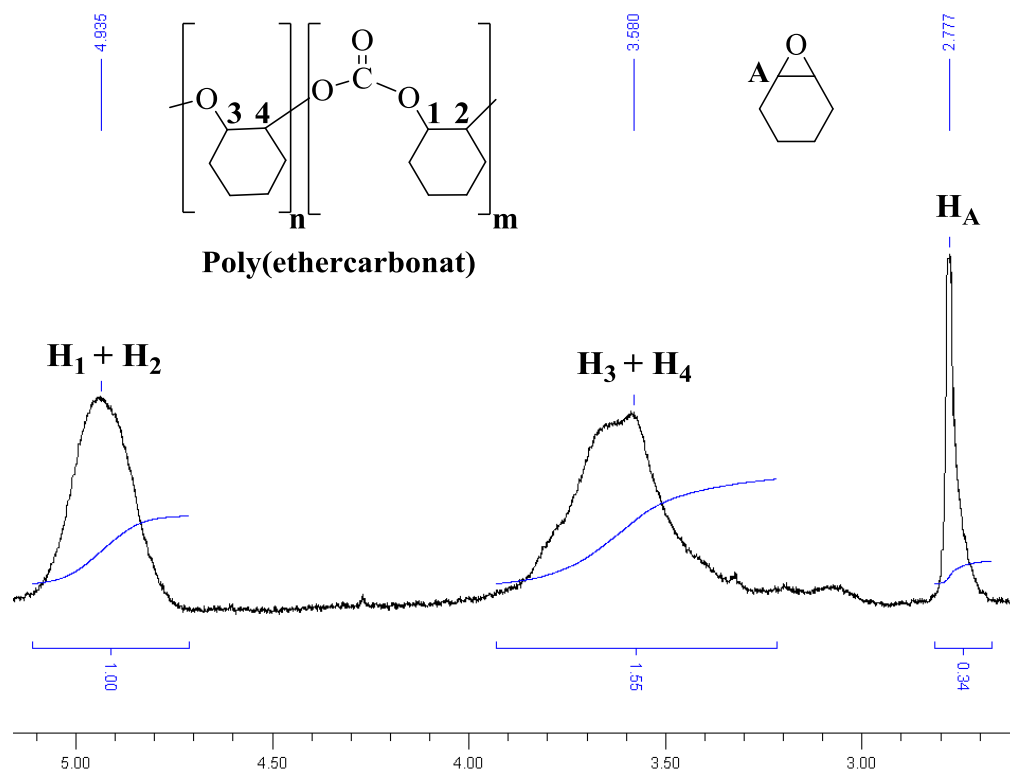


Abbildung 3-29:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum eines Poly(ethercarbonats) erhalten mit Komplex 43.

Die ionisch, oktaedrischen Komplexe ergaben hingegen bei ihrer Testung mit Cyclohexenoxid meist reine, alternierende Polycarbonate mit 100 % Carbonatanteil (Abbildung 3-30).

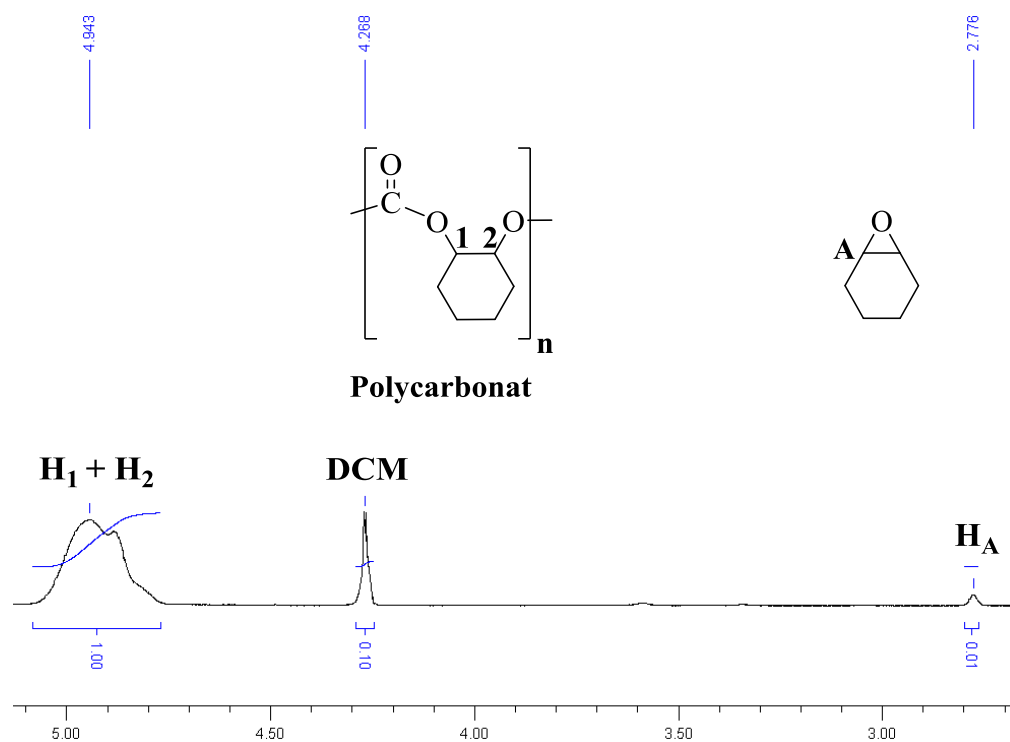


Abbildung 3-30:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum eines reinen Polycarbonats erhalten mit Komplex 24.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

In beiden Fällen ermöglicht der nun bestimmte Carbonatanteil die Berechnung der Polymermasse einer theoretischen vollständigen Umsetzung ( $m_{theo}$ ) zum im selben Verhältnis von Carbonat zu Etherverknüpfungen vorliegenden Polymer nach Formel 3.7:

$$m_{theo} = \frac{I_{carb}}{I_{carb}+I_{ether}} * M_{Carb} + \frac{I_{ether}}{I_{carb}+I_{ether}} * M_{Ether} * n_{epox} \quad (3.7)$$

$M_{Carb}$ ,  $M_{Ether}$  = Molare Masse des Carbonat- bzw. Etherfragments

Da trotz sorgfältiger Trocknung im Vakuum für die isolierten, langkettigen Polymeren teilweise noch Edukt- und/oder Dichlormethan (DCM)-Spuren im entsprechenden  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (**Abbildung 3-29** und **3-30**) vorlagen, musste für die Bestimmung der Polymermasse ( $m_{poly}$ ) zuerst der Massenanteil des Edukt- (Formel 3.8) und DCM-Rückstandes (Formel 3.9) in der NMR-Probe in Analogie zu den cyclischen Carbonaten ermittelt, zweitens dadurch ihre Massen (Formel 3.10) berechnet und drittens durch anschließende Subtraktion von der Auswaage an langkettigem Polymer die genaue Polymermasse ( $m_{poly}$ ) nach Formel 3.11 bestimmt werden:

$$\omega(\text{Edukt}) = \frac{\frac{I_E}{N_E} * M_E}{\frac{I_{carb}}{N_{carb}} * M_{Carb} + \frac{I_{Ether}}{N_{Ether}} * M_{Ether} + \frac{I_E}{N_E} * M_E + \frac{I_{DCM}}{N_{DCM}} * M_{DCM}} \quad (3.8)$$

$$\omega(\text{DCM}) = \frac{\frac{I_{DCM}}{N_{DCM}} * M_{DCM}}{\frac{I_{carb}}{N_{carb}} * M_{Carb} + \frac{I_{Ether}}{N_{Ether}} * M_{Ether} + \frac{I_E}{N_E} * M_E + \frac{I_{DCM}}{N_{DCM}} * M_{DCM}} \quad (3.9)$$

$$m_E = \omega(\text{Edukt}) (m_{Aus}) \quad \text{bzw.} \quad m_{DCM} = \omega(\text{DCM}) (m_{Aus}) \quad (3.10)$$

$$m_{poly} = m_{Aus} - m_E - m_{DCM} \quad (3.11)$$

$I_x$  = Integral des charakteristischen Protonensignals des Eduktes  $I_E$  /DCM  $I_{DCM}$

$M_E$  = Molare Masse des Epoxides/ von DCM

$N_x$  = Anzahl der Protonenatome des Eduktes  $N_E$  /DCM  $N_{DCM}$

$m_{Aus}$  = Masse der Auswaage an isolierten Polymer

Danach erfolgte schließlich die Berechnung der Ausbeute nach Formel 3.12 durch Vergleich der Masse des langkettigen Polymers ( $m_{poly}$ ) mit der Masse einer theoretischen vollständigen Umsetzung ( $m_{theo}$ ):

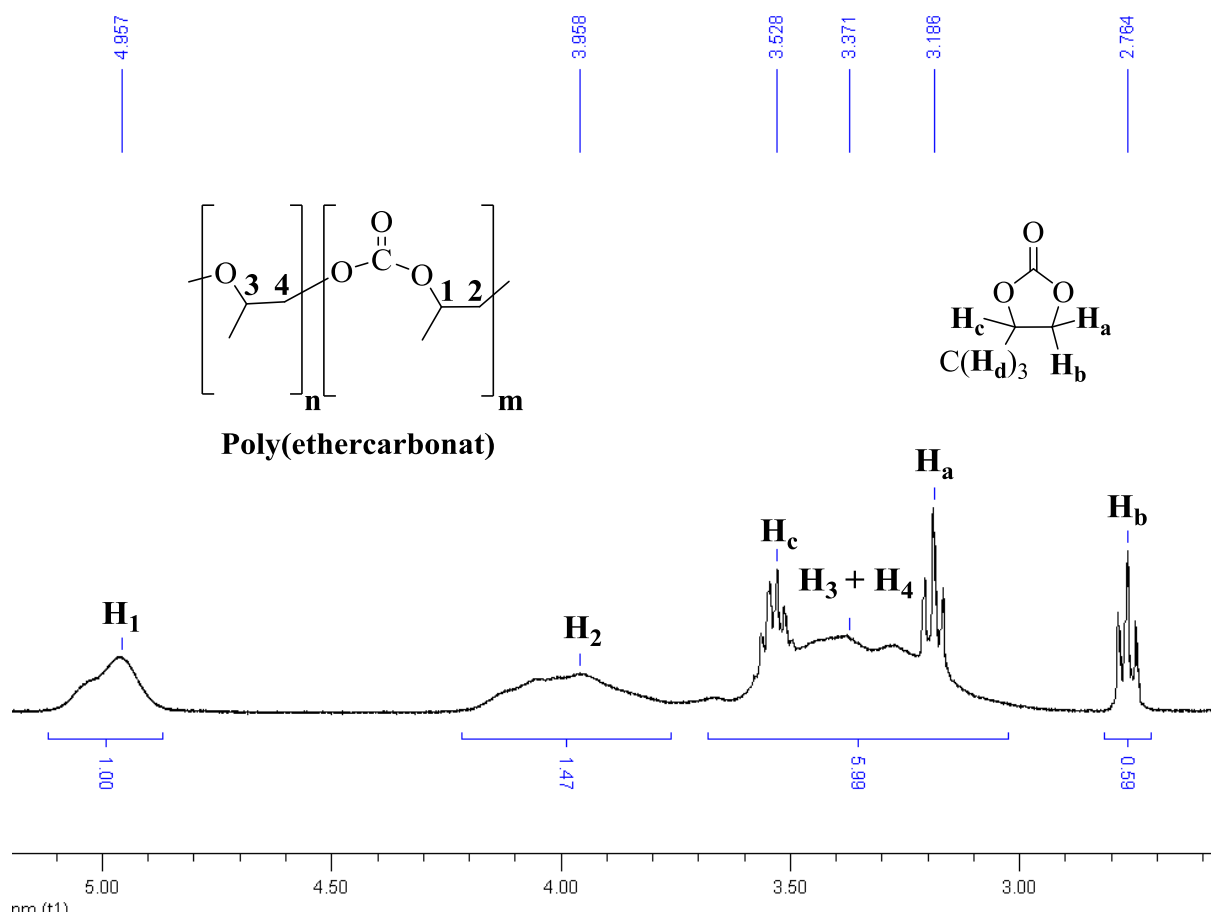
$$\text{Ausbeute an Polymer (in \%)} = \frac{m_{poly}}{m_{theo}} * 100 \% \quad (3.12)$$

Die Analyse des methanol-löslichen Rückstandes diente zur Überprüfung der Güte der Fällung, wobei stets eine sehr gute Abtrennung beobachtet und daher nur ein geringfügiger, vernachlässigbarer Polymerrest im Rückstand neben Katalysatorrückstand und falls vorhanden, cyclischen Carbonat identifiziert werden konnte. Die Bestimmung der Ausbeute an cyclischem Carbonat im Rückstand erfolgte mit Formel 3.2 bis 3.5.

Im Gegensatz zu CHO wurde für Propylenoxid nur bei dem Einsatz des basischen Chromacetats **43** eine Polymerbildung beobachtet. Aufgrund der niedrigen Kettenlänge ( $\sim 3000$  g/mol) und des geringen Carbonatanteils ( $\sim 40$  %) dieser Polymere, erwies sich jedoch ihre Abtrennung vom ebenfalls entstandenen Propylencarbonat mittels Fällung mit Methanol als nicht effizient, sodass die Bestimmung der Ausbeute an Polymer und cyclischen Carbonat direkt aus der im Vakuum getrockneten Rohmasse erfolgte. Dazu erfolgte zuerst die Ermittlung des Carbonatanteils im Polymer mittels ihrer  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (**Abbildung 3-31**) durch Integration der Signalfäche zwischen den charakteristischen Signalen des Carbonatfragments bei  $\sim 4.9$  bzw.  $\sim 4.0$  ppm, und dem Signal des Etherfragments bei  $\sim 3.4$  ppm<sup>[80], [126], [199]</sup>.



### 3. Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 3-31:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum eines Gemisches an Poly(ethercarbonats) und cyclischen Carbonat erhalten mit Komplex **43**.

Da jedoch auch Propylencarbonat in der Rohmasse vorliegt, galt es zusätzlich das charakteristische Integral des cyclischen Carbonates ( $I_{Hb}$ ) für die Bestimmung des Carbonatanteils ( $\text{CO}_3$ -Anteil) nach Formel 3.13 einzubeziehen:

$$\text{CO}_3\text{-Anteil (in \%)} = \frac{I_{H1} + I_{H2}}{I_{H1} + I_{H2} + I_{H3+H4} - (2 * I_{Hb})} * 100 \quad (3.13)$$

$I_x$  = Integral des Protonensignals der Ether-  $I_{H3+H4}$  -, Carbonatverknüpfungen ( $I_{H1} + I_{H2}$ ) und des cyclischen Carbonats  $I_{Hb}$

Dadurch gelang nach Formel 3.7 die Ermittlung der Polymermasse einer theoretischen vollständigen Umsetzung ( $m_{theo}$ ).

### 3. Ergebnisse und Diskussion

---

Für die Bestimmung der Ausbeute an cyclischem Carbonat nach Formel 3.2 galt es zuerst den Massenanteil  $\omega(\text{CC})$  in der NMR-Probe zu ermitteln (Formel 3.14) und anschließend damit die Masse ( $m_{\text{CC}}$ ) nach Formel 3.15 zu berechnen:

$$\omega(\text{CC}) = \quad (3.14)$$

$$\frac{I_{\text{Hb}} \cdot M_{\text{CC}}}{\frac{I_{\text{H1}}+I_{\text{H2}}}{I_{\text{H1}}+I_{\text{H2}}+I_{\text{H3}}+I_{\text{H4}}-(2 \cdot I_{\text{Hb}})} \cdot \frac{1}{3} \cdot M_{\text{Carb}} + \frac{I_{\text{H3}}+I_{\text{H4}}}{I_{\text{H1}}+I_{\text{H2}}+I_{\text{H3}}+I_{\text{H4}}-(2 \cdot I_{\text{Hb}})} \cdot \frac{1}{3} \cdot M_{\text{Ether}} + I_{\text{Hb}} \cdot M_{\text{CC}}}$$

$$m_{\text{CC}} = \omega(\text{CC}) (m_{\text{Aus}} - m_{\text{Kat}}) \quad (3.15)$$

Durch die nun bekannte Masse an cyclischem Carbonat kann die Polymermasse nach Formel 3.16 berechnet und so schließlich die Ausbeute an Polymer nach Formel 3.12 ermittelt werden:

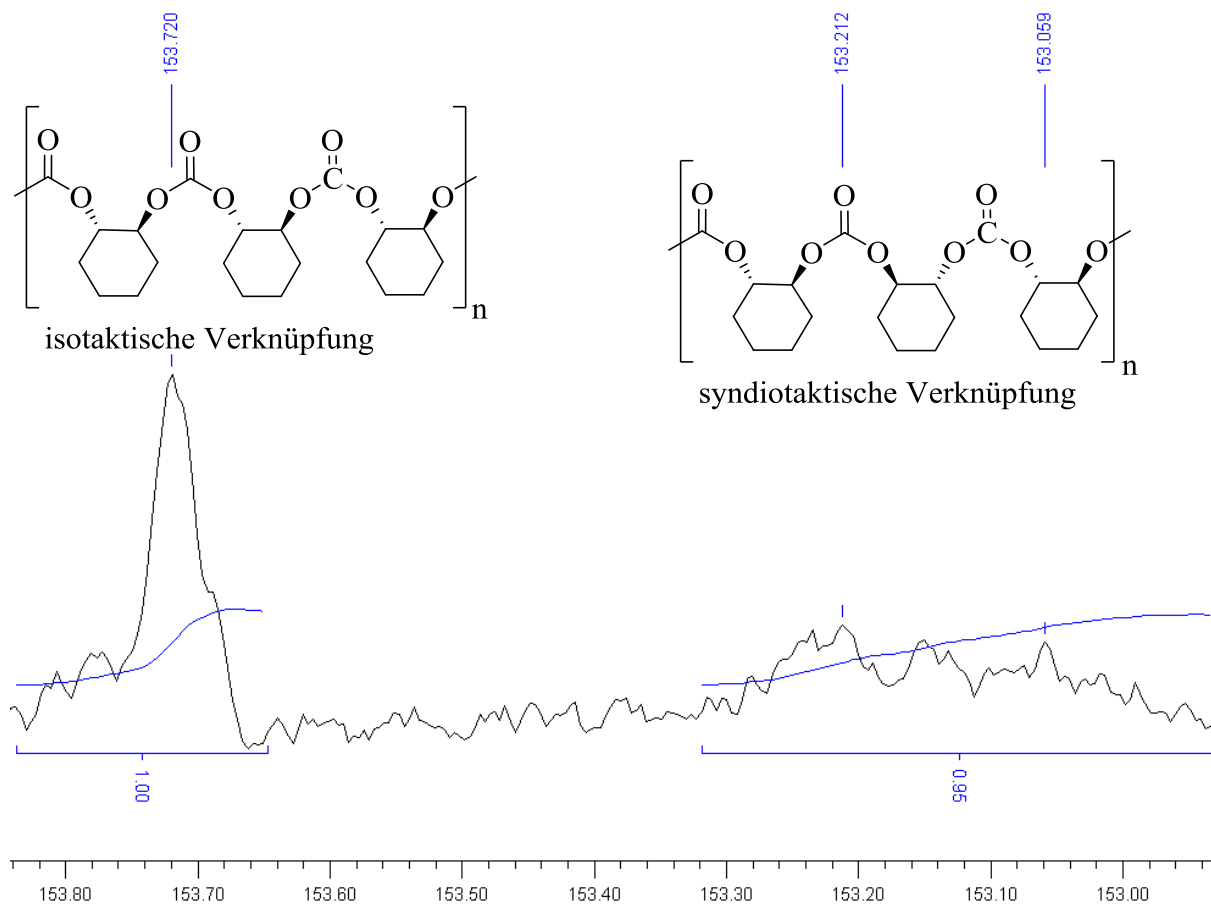
$$m_{\text{Poly}} = m_{\text{Aus}} - m_{\text{CC}} - m_{\text{Kat}} \quad (3.16)$$

Für eine bessere Beschreibung der Effektivität eines Katalysators erfolgte zusätzlich die Angabe der dimensionslosen Turnover Number (TON), welche sich durch Division der Anzahl an umgesetzten Eduktmolekülen durch die Anzahl der eingesetzten Katalysatormoleküle ergibt. Durch Teilung des TON-Wertes durch die Reaktionszeit ist es zusätzlich möglich den Wert der Turnover Frequency (TOF), welche eine kinetische Größe darstellt, anzugeben. Im Falle der Standardreaktionszeit von 20 h ist die Angabe der gesamten TOF jedoch nicht sinnvoll, da die Produktbildung nicht konstant abläuft, sondern anfangs schneller und gegen Ende abklingt.

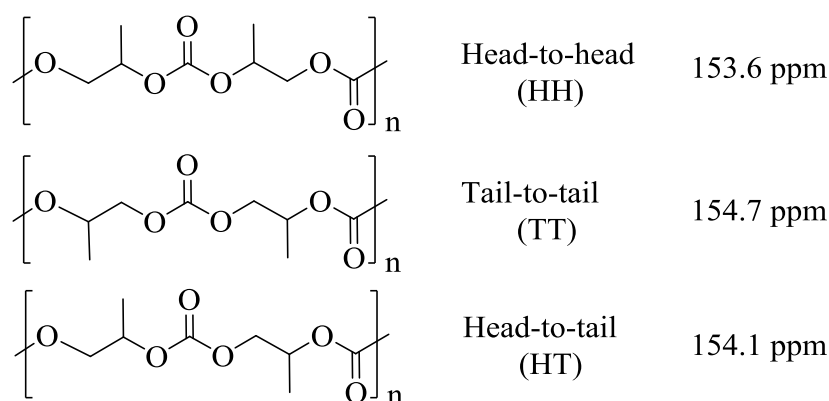
Neben der Ausbeutebestimmung erfolgte die Untersuchung des Polymers mittels  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie, wodurch es möglich war eine Aussage über die vorliegende Taktizität zu treffen. Für die Polymere auf Cyclohexenoxid-Basis kann zwischen einer isotaktischen Verknüpfung mit einem Signal bei 153.8 ppm und einer syndiotaktischen Verknüpfung mit mehreren Signalen bei  $\sim 153.2$  ppm unterschieden werden <sup>[200], [50]</sup>. In den entsprechenden  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Polymere lag stets ein Gemisch von beiden Signalen vor (**Abbildung 3-32**), sodass von einer ataktischen Anordnung der Carbonatmonomere auszugehen ist. Dagegen wird für die Polymere auf Propylenoxid-Basis aufgrund der asymmetrischen Struktur von PO zwischen drei Arten von Carbonatverknüpfungen unterschieden (HH = Head-to-head bei  $\sim 153.6$  ppm; TT = Tail-to-tail bei  $\sim 154.7$  ppm und HT = Head-to-tail bei  $\sim$

### 3. Ergebnisse und Diskussion

154.1 ppm) (**Abbildung 3-33**), wobei in den hergestelltem Polymer immer ein Gemisch aller drei möglichen Verknüpfungsarten vorlag <sup>[201], [202], [60]</sup>.



**Abbildung 3-32:** <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von Polycyclohexencarbonat erhalten mit Komplex **13**.



**Abbildung 3-33:** Die möglichen Carbonatverknüpfungen in Polypropylencarbonat [201].

Des Weiteren wurde die Molekulargewichtsverteilung des Polymers mittels Gelpermeationschromatographie untersucht. Dadurch erhält man einerseits das Zahlenmittel

### 3. Ergebnisse und Diskussion

---

der Molmasse  $M_n$  (Formel 3.17), das angibt welche Kettenlängen, gewichtet nach ihrer Häufigkeit im Polymer vorliegen. Andererseits gibt das Massenmittel der Molmasse ( $M_w$ , Formel 3.18) eine Information über den Massenanteil der Ketten einer bestimmten Länge an der Gesamtmasse des Polymers. Die Breite der Molmassenverteilung wird durch den Polydispersität Index (PDI) (Formel 3.19) charakterisiert, der den Quotient aus  $M_w$  mit  $M_n$  darstellt.

$$M_n = \sum_{i=1}^{\infty} x_i * M_i \quad (3.17)$$

$$M_w = \sum_{i=1}^{\infty} w_i * M_i \quad (3.18)$$

$$PDI = \frac{M_w}{M_n} \quad (3.19)$$

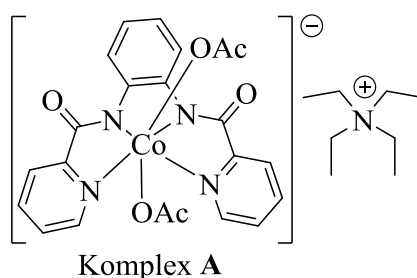
Zusätzlich erfolgte als letzte Charakterisierung des Polymers die Bestimmung der Glasübergangstemperatur  $T_g$  mittels Dynamischer Differenzkalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry, DSC).

## 3.8 Katalysatorrestung der ionischen Cobalt-, Chrom- und Eisen(bpb)-komplexe

Zur Bestimmung ihres katalytischen Potentials in der Bildung organischer Carbonate erfolgte für die Komplexe **13** – **34** eine Testung mit Cyclohexen- oder Propylenoxid. Innerhalb dieser Testung fand zusätzlich eine Optimierung der Reaktionsbedingungen statt. Die Ergebnisse sind für Cyclohexenoxid in **Kapitel 3.8.1** und für Propylenoxid in **Kapitel 3.8.2** aufgeführt. Im Allgemeinen kam es dabei für Propylenoxid stets zur fast quantitativen Bildung von Propylencarbonat ohne Spuren von Copolymeren, wobei hingegen für Cyclohexenoxid größtenteils Polycyclohexencarbonate mit 100 % Carbonatverknüpfung in hohen Ausbeuten (bis zu 85 %) hergestellt werden konnte. Des Weiteren wurden weitere kommerziell erwerbliche Epoxide, wie u.a. Styrenoxid, als Edukt eingesetzt und mit Komplex **13** getestet, um den Anwendungsbereich dieses Systems zu erweitern (**Kapitel 3.8.3**). Im letzten Kapitel (**Kapitel 3.8.4**) wurde mittels *in situ* IR-Spektroskopie eine kinetische Untersuchung der Kupplungsreaktion von Propylenoxid mit Kohlenstoffdioxid, katalysiert mit Komplex **24**, durchgeführt, um Aussagen über den vorliegenden Reaktionsmechanismus treffen zu können.

### 3.8.1 Testung mit Cyclohexenoxid als Substrat

Zur Bestimmung der optimalen Druck und Temperaturbedingungen für die anschließende Katalysatorrestung von Komplex **13** – **34** erfolgte zuerst ein Screening dieser Reaktionsparameter (**Tabelle 3-7**) mit dem Cobaltacetat-Komplex des bpb-Grundkörpers (Komplex **A**), hergestellt nach Mukherjee *et al.* [153], (**Abbildung 3-34**)<sup>[203]</sup>.



**Abbildung 3-34:** Cobaltacetat-Komplex des bpb-Grundkörpers (Komplex **A**)<sup>[153]</sup>.

Die Variation der Temperatur (**Tabelle 3-7**, Versuch 1 - 4) ergab dabei folgende Erkenntnisse: Erstens muss die Reaktion mindestens bei 80°C durchgeführt werden, um eine vernünftige Umsetzung zu erreichen. Zweitens führt die Steigerung der Temperatur prinzipiell zu höheren Ausbeuten, jedoch mit einer schlechteren Selektivität der Kupplung (Entstehung

### 3. Ergebnisse und Diskussion

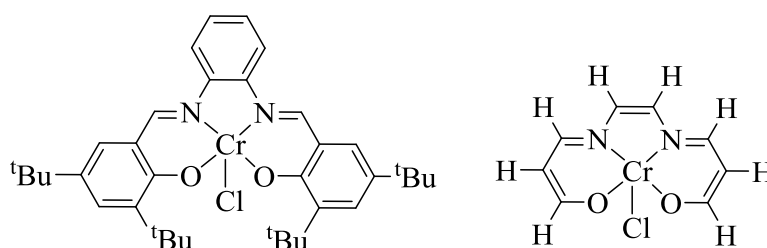
cyclischer Carbonate). Dies steht im Einklang mit der literaturbekannten Tatsache, dass das cyclische Carbonat das thermodynamische Produkt darstellt [32], [22], [41].

**Tabelle 3-7:** Screening des Cobaltacetat-Komplexes A mit CHO [203].

Versuch	p / bar	T / °C	Ausbeute / %	Verhältnis CHC/PCHC	M <sub>n</sub> (g/mol)/ PDI	TON
1 <sup>a</sup>	35	60	<2	100 / 0	-	-
2 <sup>a</sup>	35	80	43	98 / 2	3000 / 1.21	86
3	35	100	65	76 / 24	3100 / 1.34	130
4	35	120	71	37 / 63	2000 <sup>c</sup> / 1.27	142
5	50	80	64	100 / 0	9600 / 1.15	128
6	50 <sup>b</sup>	80	43	100 / 0	2800 / 1.36	86

Reaktionsbedingungen: 0.5 mol% Katalysatorladung, 10 ml CHO, 20 h Reaktionszeit, CO<sub>3</sub>-Anteil = 100%,  
- nicht messbar, <sup>a</sup> Ergebnis aus der Diplomarbeit [140], <sup>b</sup> mit Eiskühlung, <sup>c</sup> CO<sub>3</sub>-Anteil = 99%.

In Bezug auf die eingesetzte Kohlenstoffdioxidmenge (Versuch 2: 35 bar, 4 g CO<sub>2</sub>; Versuch 5: 50 bar, 7 g CO<sub>2</sub> und Versuch 7: 50 bar mit zusätzlicher Kühlung des Autoklaven, 12 g CO<sub>2</sub>) wird ein Optimum der Ausbeute bei einem Epoxid zu CO<sub>2</sub>-Verhältnis von eins zu zwei beobachtet. Dieses Verhalten beruht auf zwei gegenläufige Effekten. Einerseits stellt für niedrige Drücke die CO<sub>2</sub>-Insertion den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Umsetzung dar und somit beschleunigt eine Erhöhung des CO<sub>2</sub>-Druckes die Reaktion [68], [95], [32]. Diese Annahme konnte durch DFT-Rechnungen an einem Chrom(salen)chlorid-Komplex und seiner vereinfachten Darstellung (**Abbildung 3-35**) von Luinstra und Rieger bekräftigt werden [69].



**Abbildung 3-35:** DFT-Rechnungen von Luinstra und Rieger [69].

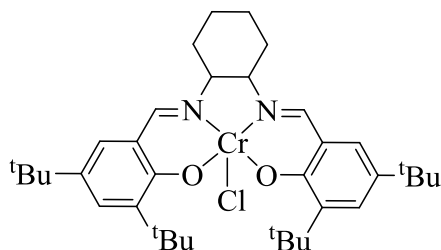
Andererseits verursacht ein zu großer CO<sub>2</sub>-Druck eine Verdünnung der Epoxidphase und führt damit zu niedrigeren Ausbeuten [68]. Ein weiterer positiver Aspekt der Druckerhöhung ist, dass nun mit 100 % Selektivität das Polymer gebildet wird. Dieser Effekt wurde zum Beispiel auch von Darensbourg *et al.* [70] für den Chrom(tmtaa)chlorid-Komplex beobachtet, wobei sie als Erklärung die Unterdrückung der Bildung des cyclischen Carbonates durch Backbiting des Copolymers im Katalysemechanismus benennen. Zusätzlich konnte in Versuch fünf der höchste M<sub>n</sub>-Wert der isolierten Polymere festgestellt werden. Als Resultat des Screenings erfolgte für Cyclohexenoxid daher eine Festlegung der Standardbedingung auf

### 3. Ergebnisse und Diskussion

---

80°C und 50 bar CO<sub>2</sub>-Druck (**Tabelle 3-7**, Versuch 5) für die anschließende Katalysatorrestung der Komplexe **13 - 34**.

Ihre Testung ergab, dass mit den ionischen Komplexen **13 - 34** in Abhängigkeit der Metall/axialer Ligand /N<sub>4</sub>-Ligand-Kombination selektiv Polycyclohexencarbonat mit 100 % Carbonatanteil in hohem Maße hergestellt werden konnte. Im Gegensatz dazu kam es für die Versuche mit Propylenoxid (**Kapitel 3.8.2**) stets zur fast quantitativen Bildung von Propylencarbonat, dem thermodynamischen Produkt, ohne Spuren an Polymer. Das unterschiedliche Produktspektrum für die zwei Epoxide lässt sich durch einen Vergleich der jeweiligen Aktivierungsenergien für die Monomer- bzw. Polymerbildung, u.a. bestimmt von Darensbourg *et al.* [66] für einen Chrom(salen)-Komplex (**Abbildung 3-36**) via *in situ* IR-Spektroskopie, begründen.

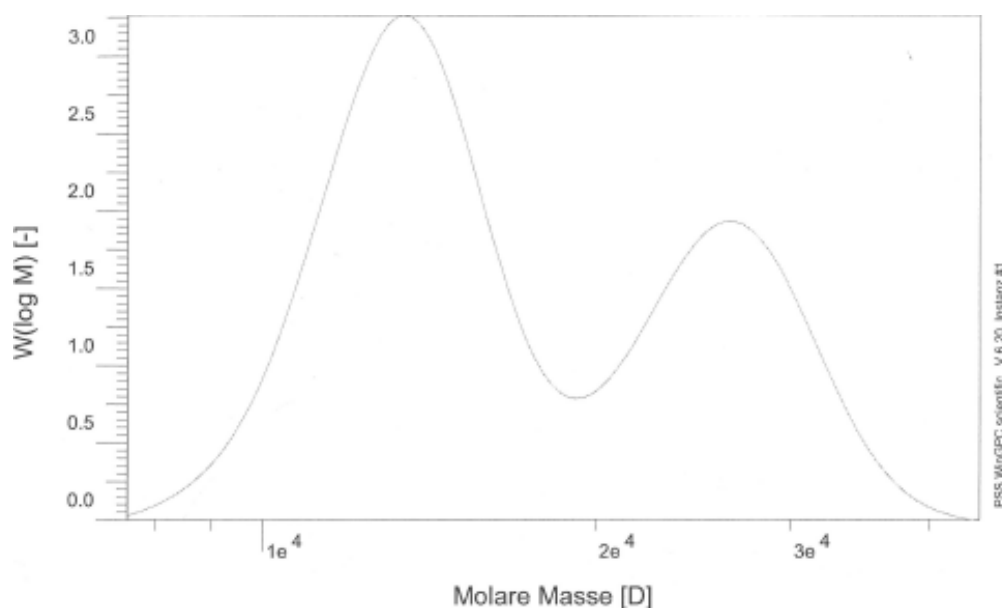


**Abbildung 3-36:** Berechnung der Aktivierungsenergien von Darensbourg *et al.* [66].

Ihre Messungen zeigen, dass für Propylenoxid einen weit geringerer Unterschied zwischen den Aktivierungsenergien der Monomer bzw. Polymerbildung von 32.9 kJ/mol im Vergleich zu Cyclohexenoxid mit 86.1 kJ/mol vorliegt, und somit das beobachtete Produktspektrum der beiden Epoxide begründet werden kann [66]. Der große Unterschied beruht auf der Tatsache, dass für Cyclohexenoxid die Monomerbildung eine hohe Aktivierungsenergie besitzt. DFT-Rechnungen von Rieger *et al.* [67] zeigen eindeutig die sterisch ungünstige Anordnung der Substituenten am Cyclohexylring in der Bildung des dafür, notwendigen Übergangszustandes.

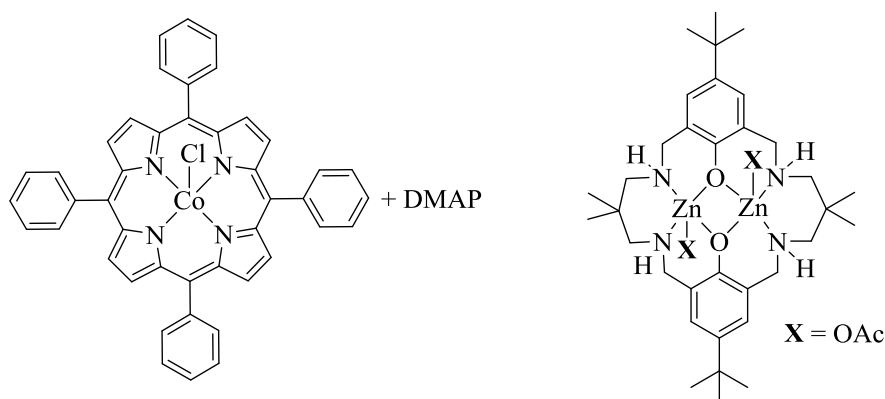
Im Hinblick auf die Taktizität der isolierten Polymere ergab ihre Analyse mittels <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie stets eine statistische, ataktische Verknüpfung der Carbonatmonomere (**Kapitel 3.7, Abbildung 3-32**).

Des Weiteren wies die Polymeranalyse mittels Gelpermeationschromatographie immer eine bimodale Verteilung des Molekulargewichtes (**Abbildung 3-37**) auf.



**Abbildung 3-37:** GPC-Spektrum des Polymers von Komplex **15** (Tabelle 3-8, Versuch 9).

Dieses bimodale Verteilungsmuster wurde in vielen Polycyclohexencarbonat-Copolymeren, die mit anderen Katalysatorensystemen hergestellt wurden, wie z.B. mit dem Cobalt(TPP)chlorid-Komplex mit zusätzlichen Cokatalysator (Dimethylaminopyridin = DMAP) von Sugimoto *et al.* [94] oder dem bimetallicen Zinkacetat-Komplex von Williams *et al.* [123] (Abbildung 3-38), ebenfalls beobachtet.



**Abbildung 3-38:** Der Cobalt(TPP)chlorid-Komplex von Sugimoto *et al.* [94] und den bimetallicen Zinkacetat-Komplex von Williams *et al.* [123].

Durch Bestimmung der Endgruppen mittels MALDI-TOF (matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight) Massenspektrometrie von Polycyclohexencarbonat, konnte Williams *et al.* [123] zeigen, dass höchstwahrscheinlich schnelle und reversible Kettentransferreaktionen zwischen unterschiedlichen katalytisch aktiven Spezies, verursacht durch Initiatoren, wie Wasser und/oder Cyclohexan-1,2-diol, diese bimodale Verteilung verursachen. Aufgrund der Kettentransferreaktion entstehen Polymerketten, die vorwiegend

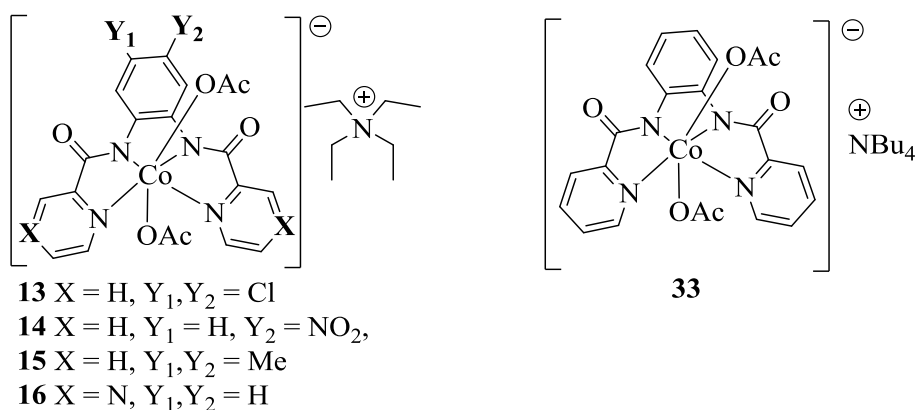


an beiden Enden weiterpropagieren können, und schließlich zu der beobachteten, bimodalen Verteilung der Molmassen führen. Da für die ionischen Komplexe **13** – **34** teilweise eine Wasseranlagerung via ihrer Röntgenstrukturen und Ergebnisse der Elementaranalysen nachgewiesen wurde, können Wasserspuren trotz Trocknung unter Vakuum bei 60 °C während der Katalyseversuche nicht ausgeschlossen werden. Daher stellen diese Wasserspuren in Analogie zu Williams *et al.* [123] die wahrscheinlichste Erklärung für die beobachtete bimodale Verteilung in den GPC-Spektren dar.

Ein Vorteil gegenüber anderen, homogenen Katalysatorsystemen, wie dem Cobalt(TPP)chlorid-Komplex von Sugimoto *et al.* [94] oder den Chrom(tmtaa)chlorid-Komplex von Darensbourg *et al.* [70], stellt die Tatsache dar, dass kein Zusatz eines Cokatalysators benötigt wird, da in diesen ionischen Komplexen bereits das Tetraalkylammoniumkation als Gegenion integriert ist. Zusammen mit dem axialen Liganden kann sich während der Kupplungsreaktion das Tetraalkylammoniumacetat bzw. –halogenid bilden, die literaturbekannte Cokatalysatoren darstellen<sup>[46], [32]</sup>.

#### 3.8.1.1 Resultat der Testung von CHO mit den Cobaltacetat-Komplexen

In Bezug auf die verschiedenen, untersuchten Metall/ axialer Ligand- Kombinationen weisen die eingesetzten Cobaltacetat-Komplexe **13** – **16** und **33** (**Abbildung 3-39**) die größte Effektivität für die Bildung an Polycyclohexencarbonat mit Ausbeuten von bis zu 85 % (**Tabelle 3-8**: Versuch 10; Komplex **15**) auf. Ihre Katalyseergebnisse und die des Cobalt(bpb)acetat-Komplexes (Komplex **A** in **Abbildung 3-34**) sind in **Tabelle 3-8** aufgelistet, wobei zum besseren Vergleich des Einflusses der Ligandenmodifikation zusätzlich ihre Ausbeuten bei einer Katalysatorkonzentration von 0.2 mol% in **Abbildung 3-41** dargestellt sind.



**Abbildung 3-39:** Die Cobaltacetat-Komplexe **13** – **16** und **33**.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

**Tabelle 3-8:** Screening der Cobaltacetat-Komplexe **13** - **16** und **33** für CHO.

Versuch	Kat.	Kat.-Konz. / mol%	Ausbeute / %	Verhältnis PCHC/CHC	M <sub>n</sub> (g/mol)/ PDI	TON
1 <sup>a,b</sup>	A	0.5	43	98 / 2	3000 / 1.21	86
2	A	0.5	64	100 / 0	9600 / 1.15	128
3	A	0.2	79	100 / 0	16100 / 1.37	395
4	13	0.5	70	99 / 1	7600 / 1.28	140
5	13	0.2	76	99 / 1	19000 / 1.17	380
6	14	0.5	35	100 / 0	10100 / 1.27	70
7	14	0.2	36	100 / 0	8200 / 1.18	180
8	15	0.5	83	100 / 0	8600 / 1.27	170
9 <sup>c</sup>	15	0.5	80	100 / 0	6900 / 1.23	160
<b>10</b>	<b>15</b>	<b>0.2</b>	<b>85</b>	<b>100 / 0</b>	<b>16000 / 1.15</b>	<b>425</b>
11	15	0.1	79	100 / 0	20000 / 1.31	790
12	16	0.2	16	99 / 1	5200 <sup>c</sup> / 1.09	80
13	33	0.2	81	99 / 1	16100 / 1.26	405

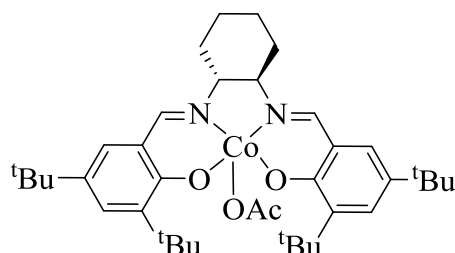
Reaktionsbedingungen: 50 bar CO<sub>2</sub>-Druck, 10 ml CHO, 80°C, 20 h Reaktionszeit, CO<sub>3</sub>-Anteil = 100%

<sup>a</sup> Ergebnis aus der Diplomarbeit [140], <sup>b</sup> mit 35 bar CO<sub>2</sub>-Druck, <sup>c</sup> 7 h, <sup>d</sup> CO<sub>3</sub>-Anteil = 99%.

Ihre Ergebnisse (**Tabelle 3-8**) bei verschiedenen Katalysatorkonzentrationen (0.5 mol% bis 0.1 mol%) zeigen, dass sie sich größtenteils als Katalysator für die selektive und effiziente Bildung von Polycyclohexencarbonat mit 100 % Carbonatanteil eignen. Dies bestätigt sich vor allem mit Komplex **15**, bei dem bei einer Reaktionszeit von sieben anstatt den standardmäßigen 20 Stunden bzw. bei einer Katalysatorkonzentration von 0.1 mol% eine Ausbeute von 80 (Versuch 9) bzw. 79 % (Versuch 10) an PCHC erhalten wird. Zusätzlich konnte durch Reduktion der Katalysatorkonzentration eine deutliche Erhöhung der M<sub>n</sub>-Werte von zum Beispiel 7600 auf 19000 g/mol für Komplex **13** (Versuch 4: 0.5 mol% und Versuch 5: 0.2 mol%) erreicht werden. Die erhaltenen Polymere zeigen erstens eine enge, bimodale Molgewichtsverteilung mit PDI-Werten von 1.09 (Versuch 11) bis 1.37 (Versuch 3). Zweitens weisen Messungen der Glasübergangstemperatur Werte von 91 (Versuch 7) bis 114 °C (Versuch 13) auf, die im Einklang mit den Wert von 118 °C, gemessen von Lu *et al.* [36] für Polycyclohexencarbonat mit einem Molekulargewicht von ~ 63000 g/mol und 100 % Carbonatanteil, stehen.

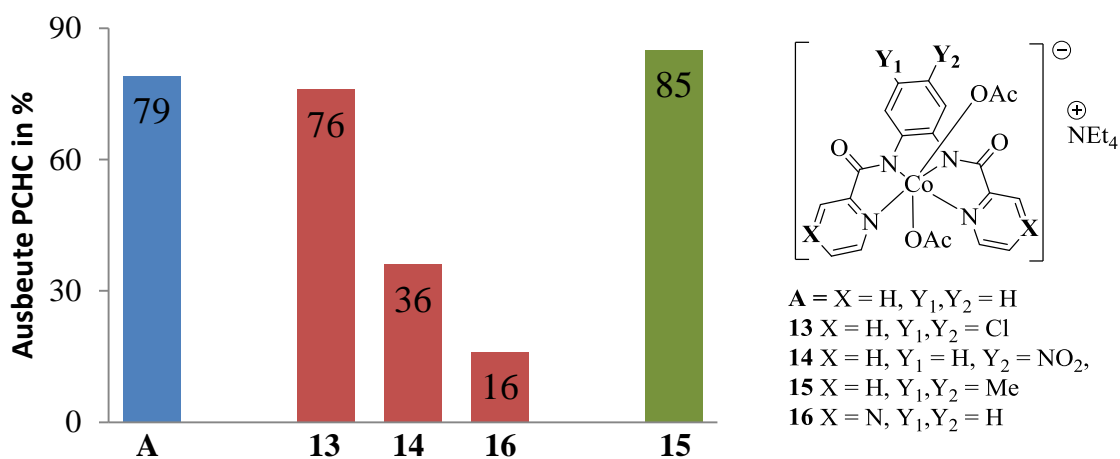
Der erhoffte positive Effekt durch Austausch des Tetraethylammoniumkations (Versuch 3) durch ein Tetrabutylammoniumkation (Komplex **33**, Versuch 13) fiel sehr gering aus und ergab nur eine Ausbeutensteigerung um zwei Prozent.

Im Vergleich zu diesen Cobalt(bpb)acetat-Komplexen, weist der Cobalt(salen)acetat-Komplex (**Abbildung 3-40**) von Coates *et al.* [196] bei ähnlichen Bedingungen (54 bar CO<sub>2</sub>-Druck, 20 h Reaktionszeit, 0.2 mol% Katalysatorkonzentration, über 96 % Carbonatverknüpfung, vergleichbare PDI-Werte) nur eine Ausbeute von 27 % an Polycyclohexencarbonat mit einem M<sub>n</sub>-Wert von 9800 g/mol auf, jedoch erfolgt in diesem System die Katalyse bei Raumtemperatur.



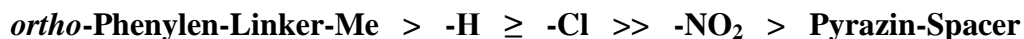
**Abbildung 3-40:** Der Cobalt(salen)acetat-Komplex von Coates *et al.* [196].

Die Modifikation des Ligandengerüsts (**Abbildung 3-41**) führte einerseits bei Erhöhung der Nukleophilie des Liganden durch elektronenschiebende Substituenten, wie die Methylgruppen bei Komplex **15**, zu einer Steigerung der Ausbeute von 79 auf 85 % und andererseits bei Erniedrigung durch elektronenziehende Substituenten, wie die zwei Chloratome bei Komplex **13**, die Nitrogruppe bei Komplex **14** oder die Einführung eines weiteren Stickstoffatoms in die Pyridinringe (Pyrazin- anstatt Pyridinringe) bei Komplex **16**, zu einer Verminderung der Ausbeute von 79 auf 76, 36 bzw. 16 %. Der weit geringere, negative Effekt bei der Substitution mit Chlor im Vergleich zur Nitrogruppe beruht auf der allgemein bekannten Tatsache, dass neben dem negativen induktiven Effekt (-I-Effekt) die Chloratome einen positiven, mesomeren Effekt besitzen, der den -I-Effekt teilweise kompensiert.



**Abbildung 3-41:** Vergleich der Ausbeuten von Komplex **13** - **16** und **A**.

Zusammenfassend ergab sich daher für die Cobaltacetat-Komplexe die Erkenntnis, dass sich eine Erniedrigung der Lewis Acidität des Cobaltatoms durch Erhöhung der Nukleophilie des Liganden positiv auf die Effektivität als Katalysator auswirkt. Dementsprechend wird folgende Abstufung der Reaktivität bezüglich der Variation des Ligandengerüsts beobachtet:



### 3.8.1.2 Ergebnis der Testung von CHO mit den Eisenacetat-Komplexen

Im Verhältnis zu den Cobaltacetat-Komplexen weist der Eisenacetat-komplex **17** (Abbildung 3-42: rechts) und der Eisenacetat-Komplex des bpb-Grundkörpers (Komplex **B**, Abbildung 3-42: links, hergestellt nach Mukherjee *et al.* [154]) eine weit geringere Aktivität (Tabelle 3-9) mit einer maximalen Ausbeute von 20 % eines 97-zu-drei Gemisches von Polycyclohexencarbonat zu Cyclohexencarbonat (Versuch 2) auf. Zusätzlich besitzen die isolierten Polymere mit  $M_n$ -Werten von 800 (Versuch 3) bis 2100 g/mol (Versuch 2) eine geringere Kettenlänge. In Analogie zu den Kobaltacetat-Komplexen wirkt sich erstens eine Erniedrigung der Nukleophilie des Liganden durch Einführung der Nitrogruppe am Phenylring (Komplex **17**, Versuch 3) negativ auf die Effektivität aus. Zweitens führt eine Erhöhung des Kohlenstoffdioxiddruckes auf 50 bar zu einer deutlichen Steigerung der Selektivität bezüglich des Polymers (Versuch 2).

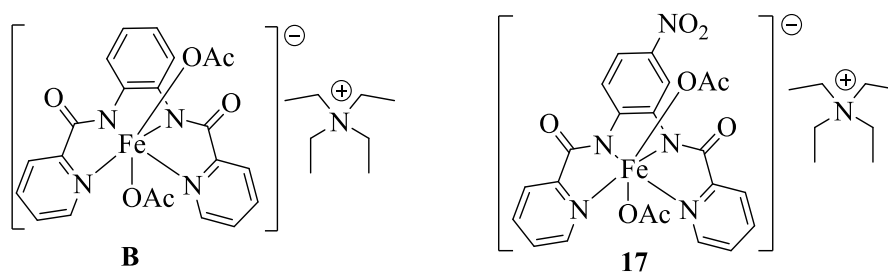


Abbildung 3-42: Eisenacetat-Komplex des bpb-Grundkörpers (**B**) und Komplex **17**.

Tabelle 3-9: Screening der Eisenacetat-Komplexe **33** und **B** für CHO.

Versuch	Kat.	Ausbeute / %	Verhältnis PCHC/CHC	CO <sub>3</sub> -Anteil / %	M <sub>n</sub> (g/mol)/ PDI	TON
1 <sup>a,b</sup>	<b>B</b>	18	33 / 67	83	1300 / 1.10	36
<b>2</b>	<b>B</b>	<b>20</b>	<b>97 / 3</b>	<b>99</b>	<b>2100 / 1.20</b>	<b>40</b>
3	17	6	86 / 14	97	800 / 1.14	12

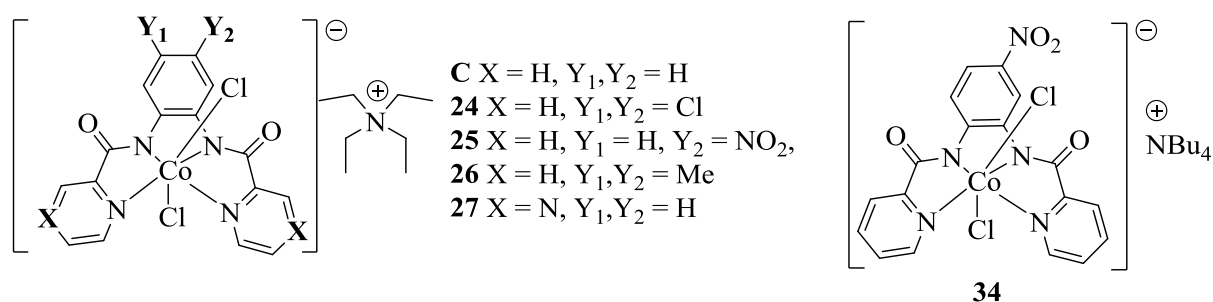
Reaktionsbedingungen: 50 bar CO<sub>2</sub>-Druck, 10 ml CHO, 80°C, 20 h Reaktionszeit, Kat.-Konz. 0.5 mol%

<sup>a</sup> Ergebnis aus der Diplomarbeit [140], <sup>b</sup> mit 35 bar CO<sub>2</sub>-Druck.

Für die Variante mit Chrom als Zentralatom (Komplex **18**) konnte bedauerlicherweise, aufgrund der geringen Ausbeute seiner Synthese (29%), keine Katalysatorrestung durchgeführt werden. Experimentelle Untersuchungen und DFT-Rechnungen von Rieger *et al.* [69] an einem Chrom(salen)acetat-Komplex (**Abbildung 3-35**) zeigen jedoch, dass diese Zentralatom/ axialer Ligand-Kombination ein hohe, katalytische Aktivität für die Kupplungsreaktion von Propylenoxid mit CO<sub>2</sub> besitzt. Folglich ist die Testung anderer Chromacetat-Komplexe interessant. Aufgrund seiner einfachen Synthese bzw. kommerziellen Verfügbarkeit bietet sich dafür das basische Chromacetat an. Dieser Zusammenhang lieferte einen zusätzlichen Antrieb die basischen Metallacetate in der Kupplungsreaktion zu testen (**Kapitel 3.11**).

#### 3.8.1.3 Resultat der Testung von CHO mit den Cobaltchlorid-Komplexen

Die zweit effektivste Metall/ axialer Ligand-Kombination bilden nach den Cobaltacetat-Komplexen die Cobaltchlorid-Komplexe **24 – 27** und **34** (**Abbildung 3-43**) mit einer leicht, geringeren Ausbeuten von maximal 83 % (**Tabelle 3-10**: Versuch 7; Komplex **25**) an reinem Polycyclohexencarbonat. Ihre Katalyseergebnisse und die des Cobaltchlorid-Komplexes des Bpb-Grundkörpers (Komplex **C** in **Abbildung 3-43**, hergestellt nach Mukherjee *et al.* [153]) sind in **Tabelle 3-10** aufgelistet, wobei auch hier zum besseren Vergleich des Einflusses der Ligandenmodifikation zusätzlich ihre Ausbeuten bei einer Katalysatorkonzentration von 0.2 mol% in **Abbildung 3-43** dargestellt sind.



**Abbildung 3-43:** Die getesteten Cobaltchlorid-Komplexe **C**, **24 – 27** und **34**.

Ihre Ergebnisse bestätigen, dass sie sich ebenfalls größtenteils als effektive Katalysatoren für die selektive Bildung von reinem Polycyclohexencarbonat eignen. Zusätzlich konnte auch hier durch Reduktion der Katalysatorkonzentration die Kettenlänge des isolierten Polymers erhöht werden, was zum Beispiel die Steigerung des  $M_n$ -Wertes von 9600 auf 15800 g/mol für Komplex **24** (Versuch 4: 0.5 mol% und Versuch 5: 0.2 mol%) verdeutlicht. Dabei weisen die erhaltenen Polymere ebenfalls eine enge, bimodale Molgewichtsverteilung mit

### 3. Ergebnisse und Diskussion

PDI-Werten von 1.11 (Versuch 5) bis 1.63 (Versuch 1) auf und ihre Glasübergangstemperaturen variieren von 98 °C (Versuch 1) bis 109 °C (Versuch 8).

**Tabelle 3-10:** Screening der Cobaltacetat-Komplexe **24** - **27** und **34** für CHO.

Versuch	Kat.	Kat.-Konz. / mol%	Ausbeute / %	Verhältnis PCHC/CHC	M <sub>n</sub> (g/mol)/ PDI	TON
1 <sup>a,b</sup>	C	0.5	24	99 / 2	4800 / 1.63	48
2	C	0.5	67	100 / 0	6500 / 1.32	134
3	C	0.2	35	100 / 0	8000 / 1.33	175
4	24	0.5	76	100 / 0	9600 / 1.17	152
5	24	0.2	76	100 / 0	15800 / 1.11	380
6	24	0.1	59	100 / 0	15100 / 1.23	590
<b>7</b>	<b>25</b>	<b>0.5</b>	<b>83</b>	<b>100 / 0</b>	<b>7900 / 1.33</b>	<b>166</b>
8	25	0.2	66	100 / 0	14900 / 1.21	330
9	26	0.5	2	Gemisch	-	4
10 <sup>c</sup>	26	0.5	7	100 / 0	1600 <sup>d</sup> / 1.04	
11	27	0.2	18	98 / 2	3900 / 1.24	90
12	34	0.2	68	99 / 1	12100 / 1.20	340

Reaktionsbedingungen: 50 bar CO<sub>2</sub>-Druck, 10 ml CHO, 80°C, 20 h Reaktionszeit, CO<sub>3</sub>-Anteil = 100%  
- nicht messbar, <sup>a</sup> Ergebnis aus der Diplomarbeit [140], <sup>b</sup> mit 35 bar CO<sub>2</sub>-Druck, <sup>c</sup> 100°C, <sup>d</sup> CO<sub>3</sub>-Anteil = 34%.

Im Vergleich zu diesen Cobalt(bpb)chlorid-Komplexen, wurde für den Cobalt(porphyrin)chlorid-Komplex (**Abbildung 3-38**: links) von Sugimoto *et al.* [94] bei ähnlichen Bedingungen (50 bar CO<sub>2</sub>-Druck, 24 h Reaktionszeit, 0.5 mol% Katalysatorkonzentration, über 99 % Carbonatverknüpfung, vergleichbare PDI-Werte) eine quantitative Bildung an Polycyclohexencarbonat mit einem M<sub>n</sub>-Wert von 14500 g/mol beobachtet, jedoch war ein Zusatz von 0.5 Äquivalente DMAP vonnöten und die Katalyse erfolgte mit Dichlormethan als zusätzlichem Lösungsmittel.

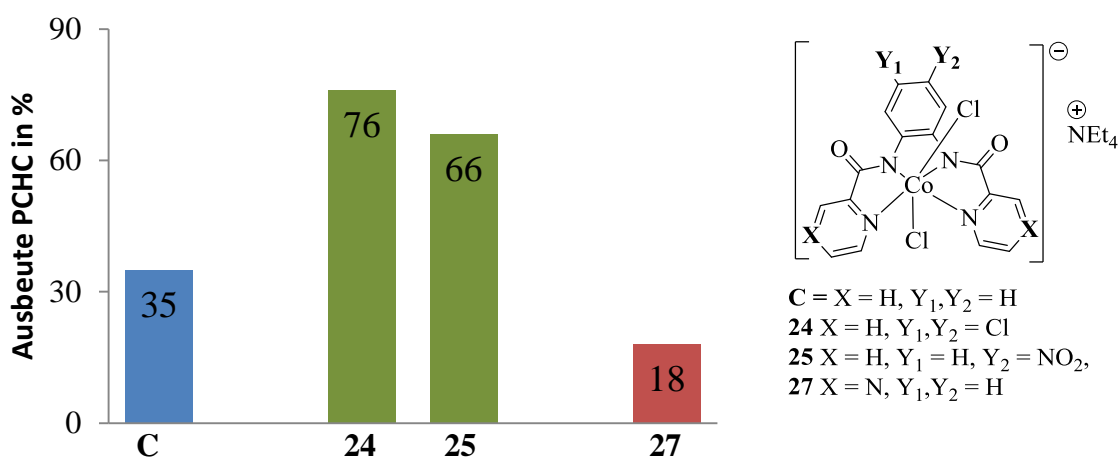
Des Weiteren zeigte sich entsprechend der Testung mit den Cobaltacetat-Komplexen, dass auch hier ein Austausch des Tetraethylammoniumkations (Versuch 3) durch ein Tetrabutylammoniumkation (Komplex **34**, Versuch 11) nur einen sehr geringen positiven Effekt mit einer Ausbeutensteigerung von einem Prozent zur Folge hat.

Im Verhältnis zu den Cobaltacetat-Komplexen besitzen die Cobaltchlorid-Komplexe generell erstens eine geringere Effektivität, was vor allem bei Versuch 6 deutlich wird, bei dem mit dem effektivsten Kobaltchlorid-Komplex, Komplex **24**, bei einer Katalysatorkonzentration von 0.1 mol% nur eine TON von 590 im Vergleich zu 790 (**Tabelle 3-8**, Versuch 10, Komplex **15**) erhalten wird.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Zweitens besitzen die erhaltenen Polymere leicht geringere  $M_n$ -Werte mit einem maximalen Molekulargewicht von 15800 g/mol (Versuch 5, Komplex **24**) im Vergleich zu 20000 g/mol für Komplex **15** (Tabelle 3-8, Versuch 10).

Drittens dreht sich der Trend für den Einfluss der Ligandenmodifikation um und nun führt eine Erniedrigung der Nukleophilie des Liganden (Abbildung 3-44) durch elektronenziehenden Substituenten am Phenylring, wie die zwei Chloratome bei Komplex **24** oder die Nitrogruppe bei Komplex **25** zu einer deutlichen Steigerung der Ausbeute von 35 auf 76 bzw. 66 %.



**Abbildung 3-44:** Vergleich der Ausbeuten von Komplex **24** - **27** und **C**.

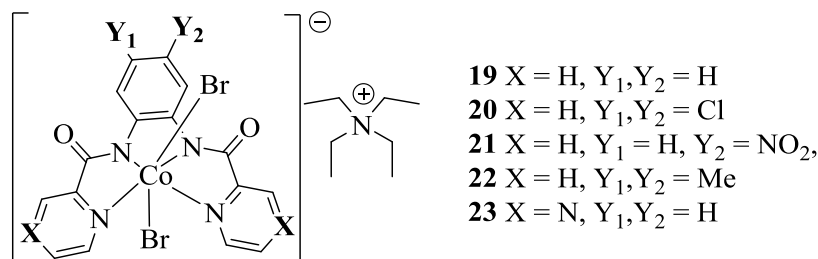
Demgegenüber wirkt sich jedoch die Einführung eines weiteren Stickstoffatoms in die Pyridinringe (Pyrazin- anstatt Pyridinringe) bei Komplex **27** in Analogie zu dem Ergebnis des Kobaltacetat-Komplexes **16** ebenfalls negativ aus und eine Verminderung der Ausbeute von 35 auf 18% wird beobachtet.

Komplex **26** (Abbildung 3-43) eignet sich nicht als Katalysator, da seine Löslichkeit in Cyclohexenoxid zu niedrig ist. Auch führte eine Erhöhung der Reaktionstemperatur von 80 auf 100 °C (Versuch 11) nur zu einer leichten Aktivitätssteigerung mit einer Ausbeute von 7 Prozent an Polycyclohexencarbonat mit 34 Prozent Carbonatverknüpfung und einem geringen Molekulargewicht von 1600 g/mol.

Insgesamt resultiert für die Kobaltchlorid-Komplexe folgende Abstufung der Reaktivität bezüglich der Substitution:



Im Gegensatz zu den aktiven Cobaltacetat- und Cobaltchlorid-Komplexen ergab die Testung der Cobaltbromid-Komplexe **19** – **23** (**Abbildung 3-45**) in allen Versuchen nur Spuren eines Produktgemisches aus Copolymeren und cyclischem Carbonat.

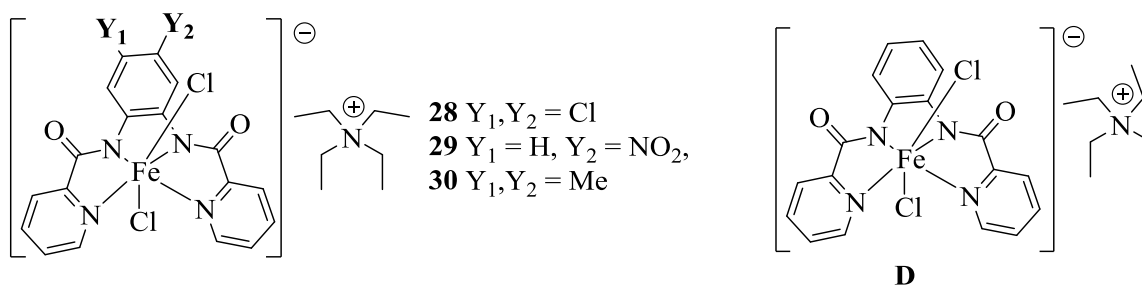


**Abbildung 3-45:** Die getesteten Cobaltbromid-Komplexe **19** – **23**.

Die Ursache für diese geringe Reaktivität ist, in Analogie zum Komplex **26**, in ihrer geringe Löslichkeit in Cyclohexenoxid zu finden. Diese konnte zum Beispiel am Ende der Katalysetests leicht festgestellt werden, da fast keine Färbung der Reaktionslösung beobachtet wurde.

#### 3.8.1.4 Ergebnis der Testung von CHO mit den Eisenchlorid-Komplexen

Die Katalyseergebnisse (**Tabelle 3-11**) der Eisenchlorid-Komplexe **28** – **30** (**Abbildung 3-46**), sowie des Eisenchlorid-Komplexes des bpb-Grundkörpers (Komplex **D** in **Abbildung 3-46**, hergestellt nach Zhou *et al.* [204]) zeigen, dass in Analogie zu den Metallacetat-Komplexen der Wechsel des Zentralatoms von Kobalt zu Eisen, ebenso zu einer erheblichen Erniedrigung der Reaktivität mit einer maximalen Ausbeute von 33 % an reinem Polycyclohexencarbonat (**Tabelle 3-11**, Versuch 5) führt. Dabei weisen die erhaltenen Copolymere kürzere Kettenlängen mit M<sub>n</sub>-Werten von 800 (Versuch 3) bis 2100 g/mol (Versuch 2) und PDI-Werten von 1.06 (Versuch 3) bis 1.26 (Versuch 1) auf. Zusätzlich entsteht teilweise das cyclische Carbonat (Versuch 2: 5 % und 3: 12 %), wobei auch hier eine Erhöhung des Kohlenstoffdioxiddruckes auf 50 bar (Versuch 2) sich positiv auf die Polymer-Selektivität auswirkt.



**Abbildung 3-46:** Die getesteten Eisenchlorid-Komplexe **28** – **30** und **D**.



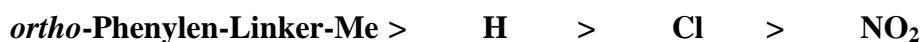
**Tabelle 3-11:** Screening der Eisenchlorid-Komplexe **28 - 30** und **D** für CHO.

Versuch	Kat.	Kat.-Konz. / mol%	Ausbeute / %	Verhältnis PCHC/CHC	M <sub>n</sub> (g/mol)/ PDI	TON
1 <sup>a,b</sup>	D	0.5	54	14 / 86	760 <sup>c</sup> / 1.26	108
2	D	0.5	31	95 / 5	2600 / 1.14	62
3	28	0.5	24	88 / 12	2000 / 1.06	48
4	29	0.5	27	100 / 0	2700 / 1.15	54
<b>5</b>	<b>30</b>	<b>0.5</b>	<b>33</b>	<b>100 / 0</b>	<b>1900 / 1.18</b>	<b>66</b>

Reaktionsbedingungen: 50 bar CO<sub>2</sub>-Druck, 10 ml CHO, 80°C, 20 h Reaktionszeit, CO<sub>3</sub>-Anteil = 100%

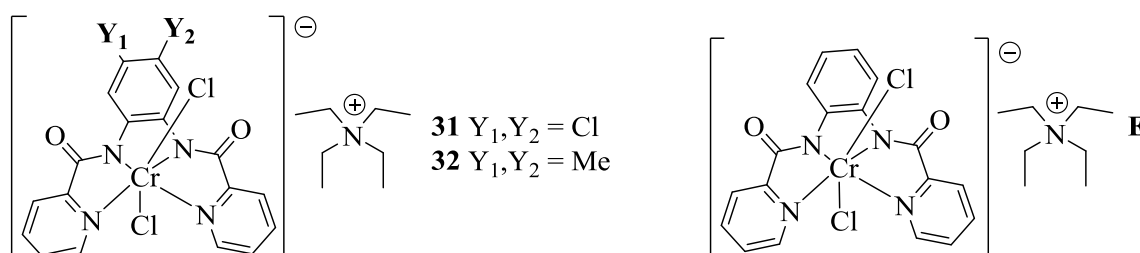
<sup>a</sup> Ergebnis aus der Diplomarbeit [140], <sup>b</sup> mit 35 bar CO<sub>2</sub>-Druck, <sup>c</sup> CO<sub>3</sub>-Anteil = 76 %.

In Bezug auf die Modifikation des Ligandengerüsts ergaben sich nur kleine Unterschiede in der Reaktivität, wobei auf der einen Seite bei Erhöhung der Nukleophilie des Liganden durch die Methylgruppen bei Komplex **30** einer Steigerung der Ausbeute von 31 auf 33 % (Versuch 5) und auf der anderen Seite bei Erniedrigung durch die zwei Chloratome bei Komplex **28** oder die Nitrogruppe bei Komplex **29** eine Verminderung der Ausbeute von 31 auf 24 (Versuch 3) bzw. 27 % (Versuch 4) beobachtet wurde. Alles in allem resultiert für die Eisenchlorid-Komplexe ein, den Ergebnissen der Kobaltacetat-Komplexen entsprechender, Trend der Reaktivität bezüglich der Modifikation des Liganden am *ortho*-Phenylen-Linker:



### 3.8.1.5 Resultat der Testung von CHO mit den Chromchlorid-Komplexen

Die geringste Aktivität aller Metallchlorid-Komplexe mit einer maximalen TON von 14 (**Tabelle 3-12**, Versuch 2) wurde mit den Chromchlorid-Komplexen **31 - 32**, sowie dem Chromchlorid-Komplex des bpb-Liganden (**Abbildung 3-47** Komplex **E**, hergestellt nach Dinjus *et al.* [205]) beobachtet. Ferner sank die Selektivität bezüglich der Polymerbildung und das cyclische Carbonat trat vermehrt als Nebenprodukt auf. Zum Beispiel bildet bei Versuch zwei das cyclische Carbonat das Hauptprodukt.

**Abbildung 3-47:** Die getesteten Chromchlorid-Komplexe **31 - 32** und **E**.

**Tabelle 3-12:** Screening der Chromchlorid-Komplexe **31**, **32** und **E** für CHO.

Versuch	Kat.	Ausbeute / %	Verhältnis PCHC/CHC	$M_n$ (g/mol)/ PDI	CO <sub>3</sub> -Anteil / %	TON
1	E	7	72 / 28	340 / 1.37	56	14
<b>2</b>	<b>31</b>	<b>7</b>	<b>26 / 74</b>	<b>550 / 1.19</b>	<b>75</b>	<b>14</b>
3	32	2	Gemisch	-	-	4

Reaktionsbedingungen: 50 bar CO<sub>2</sub>-Druck, 10 ml CHO, 80°C, 20 h Reaktionszeit, 0.5 mol% Kat.-Konz.  
- nicht messbar.

Zusammenfassend ergeben sich für die Katalysatorrestung der ionisch, oktaedrischen Komplexe **13 - 34** mit Cyclohexenoxid folgende Erkenntnisse:

Vor allem die Cobaltacetat- und Cobaltchlorid-Komplexe zeichnen sich als effektive Katalysatoren für die selektive Bildung an Polycyclohexencarbonat mit 100 % Carbonatanteil aus. Im Gegensatz dazu eignen sich, aufgrund ihrer schlechten Löslichkeit in Cyclohexenoxid, die Cobaltbromid-Komplexe **19 – 23** und der Cobaltchlorid-Komplex **26** nicht als Katalysator für diese Kupplungsreaktion.

In Bezug auf die Wahl des Zentralatoms konnte folgende, deutliche Abstufung der Reaktivität beobachtet werden:

**Cobalt >> Eisen > Chrom**

Im Hinblick auf die axialen Liganden ergibt sich für die Kobaltkomplexe dieser Reaktivitätstrend:

**Acetat > Chlorid >> Bromid**

Wohingegen für die Eisenkomplexe der gegenläufige Reaktivitätstrend bezüglich der axialen Liganden festgestellt wird:

**Chlorid > Acetat**

Der Versuch durch den Austausch des Tetraethylammoniumkations mit einem Tetrabutylammoniumkation eine Verbesserung zu erreichen führte nur zu einer leichten Steigerung der Ausbeute von maximal zwei Prozent.

Stattdessen konnte durch Modifikation der Ligandenstruktur am Phenylring die Ausbeute deutlich gesteigert werden. Dabei wirkt sich für die Cobaltacetat- und Eisenchlorid-Komplexe eine Erhöhung der Nukleophilie des Liganden und für die Cobaltchlorid-Komplexe eine

Erniedrigung der Nukleophilie des Liganden positiv aus. Eine Ausnahme stellt der Cobaltchlorid-Komplex **27** dar, bei dem, trotz Erniedrigung der Nukleophilie des Liganden durch Einführung eines weiteren Stickstoffatoms in die Pyridinringe, eine Verschlechterung der Reaktivität auftritt.

#### 3.8.2 Versuche mit Propylenoxid als Substrat

Gemäß dem Vorgehen für Cyclohexenoxid stand auch für Propylenoxid zuerst die Bestimmung der optimalen Druck- und Temperaturbedingungen für die anschließende Katalysortestung von Komplex **13** – **34** im Vordergrund. Dafür erfolgte ein Screening dieser Reaktionsparameter (**Tabelle 3-13**) mit dem Cobaltchlorid-Komplex **24** (**Abbildung 3-44**)<sup>[205]</sup>.

**Tabelle 3-13:** Screening des Cobaltchlorid-Komplex **24** mit PO<sup>[205]</sup>.

Versuch	p / bar	T / °C	Ausbeute PC / %	TON
1	35	60	1	5
2	35	80	78	390
3	35	100	94	470
4	50	80	3	15
5 <sup>a</sup>	2	80	3	30

Reaktionsbedingungen: 0.2 mol% Kat.-Konz., 10 ml PO, 20 h Reaktionszeit, <sup>a</sup> 0.1 mol% Kat.-Konz..

Entsprechend dem Screening für CHO ergab sich eine identische Beobachtung hinsichtlich der Temperaturvariation. Auch hier ist eine Temperatur von 80°C vonnöten und mit steigender Temperatur erhöht sich die Ausbeute an cyclischem Carbonat, dem einzigen Produkt. Für die eingesetzten Kohlenstoffdioxidmenge (Versuch 2: 35 bar, 7 g CO<sub>2</sub>; Versuch 4: 50 bar, 11 g CO<sub>2</sub>, Versuch 5: 2bar) zeigte sich, dass hier bereits bei einer CO<sub>2</sub>-Beladung von 50 bar, das einem Epoxid zu CO<sub>2</sub>-Verhältnis von eins zu zwei entspricht, ein drastischer Abfall in der Ausbeute zu beobachten ist. Dies kann einerseits in Analogie zu CHO durch den Verdünnungseffekt oder andererseits durch eine schlechte Löslichkeit des Katalysators in der Epoxidphase begründet werden<sup>[71], [32]</sup>. Gleichzeitig ergab der Versuch mit zwei bar CO<sub>2</sub>-Druck (Versuch 5) nur drei Prozent Propylencarbonat. Daher wurde als Standardbedingung für die Testung der Komplexe **13** - **34** mit Propylenoxid 80°C und 35 bar CO<sub>2</sub>-Druck (Versuch 2) ausgewählt.

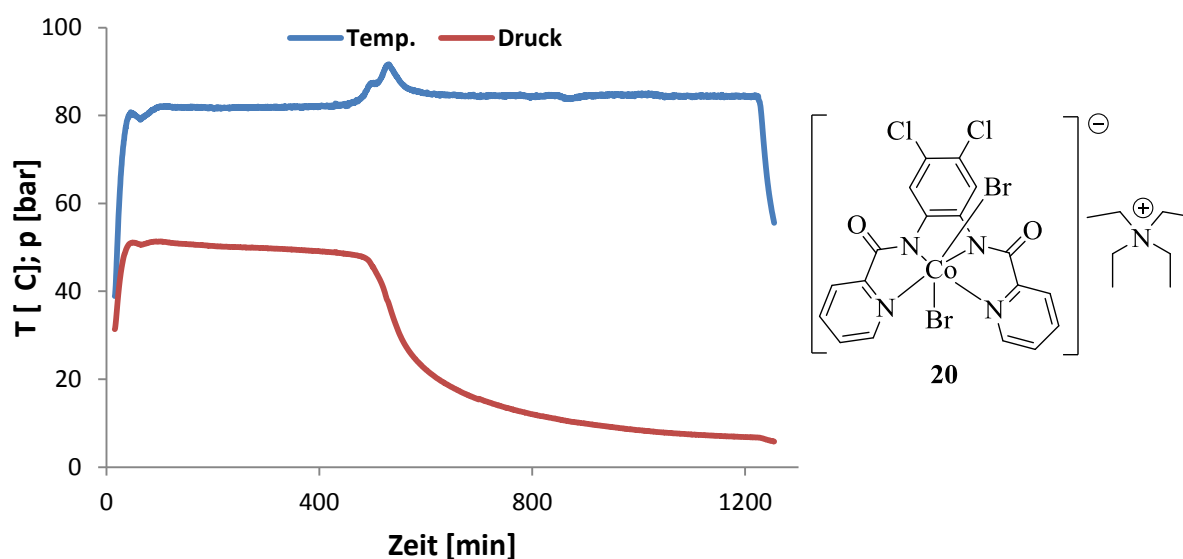
Außer für die Cobaltacetat-Komplexe, die die höchste Aktivität für die Polycyclohexencarbonat-Bildung aufweisen, konnte bei der Testung mit Propylenoxid

### 3. Ergebnisse und Diskussion

generell höhere Ausbeuten im Vergleich zu der Testung mit Cyclohexenoxid erreicht werden. Zusätzlich weisen auch die Cobaltbromid- oder die Chromchlorid-Komplexe eine hohe Aktivität auf. Dabei wurde stets selektiv Propylencarbonat in teilweise quantitativen Ausbeuten gebildet.

Die höhere Reaktivität für Propylenoxid beruht auf zwei Tatsachen. Auf der einen Seite besitzt es für seine Ringöffnung im Katalysemechanismus während der Koordination am Metall eine geringere sterische Hinderung als Cyclohexenoxid <sup>[65]</sup>. Auf der anderen Seite kommt es durch das gebildete Propylencarbonat, das ein polares, aprotisches Lösungsmittel darstellt, zu einer besseren Löslichkeit des Katalysators in der Reaktionsphase <sup>[206]</sup>.

Der Letzt genannte Effekt lässt sich durch Betrachtung der Druck- und Temperaturkurven veranschaulichen. Als Beispiel dafür sind die Druck- und Temperaturverläufe für Komplex **20** (Tabelle 3-14, Versuch 7) mit einer Ausbeute von 91 % an Propylencarbonat in **Abbildung 3-48** dargestellt.



**Abbildung 3-48:** Testung von Komplex **20** mit PO.

Nach Erreichen der Reaktionstemperatur fällt der Druck anfangs langsam ab, da Kohlenstoffdioxid mit Propylenoxid zu Propylencarbonat umgesetzt wird. Nach einer gewissen Zeit sind ein Temperaturanstieg und ein deutlich schnellerer Druckabfall zu beobachten. Diese Beobachtung lässt sich am besten durch eine höhere Katalysatormenge in der Reaktionsphase begründen, wodurch die exotherme Bildung von Propylencarbonat schneller abläuft. Daraus resultiert die Annahme, dass am Anfang nur ein Teil des

Katalysators gelöst ist und erst wenn genug Propylencarbonat gebildet wurde, kommt es zu einer vollständigen Lösung des Katalysators.

#### 3.8.2.1 Resultat der Testung von PO mit den Cobaltbromid-Komplexen

Im Falle der verschiedenen, untersuchten Cobalt/ axialer Ligand- Kombinationen weisen die eingesetzten Kobaltbromidkomplexe **19 – 23** (**Abbildung 3-49**) diesmal die größte Effektivität für die selektive Bildung an Propylencarbonat mit Ausbeuten von bis zu 81 % bei einer niedrigen Katalysatorkonzentration von 0.05 Molprozent (**Tabelle 3-14**: Versuch 11; Komplex **20**) auf. Die Ergebnisse des katalytischen Screenings bei verschiedenen Katalysatorkonzentrationen (0.5 mol% bis 0.05 mol%) sind in **Tabelle 3-14** aufgelistet, wobei zum besseren Vergleich des Einflusses der Ligandenmodifikation zusätzlich ihre Ergebnisse bei einer Katalysatorkonzentration von 0.05 Molprozent in **Abbildung 3-49** dargestellt sind.

**Tabelle 3-14:** Screening der Cobaltbromid-Komplexe **19 - 23** für PO.

Versuch	Kat.	Kat.-Konz. / mol%	Ausbeute PC / %	TON
1	19	0.5	93	186
2	19	0.2	93	465
3	19	0.1	93	930
4	19	0.05	72	1440
5	20	0.5	91	182
6	20	0.2	90	450
7	20	0.1	91	910
8 <sup>a</sup>	20	0.1	1	10
9 <sup>b</sup>	20	0.1	2	20
10 <sup>c</sup>	20	0.1	36	360
<b>11</b>	<b>20</b>	<b>0.05</b>	<b>81</b>	<b>1620</b>
12	21	0.5	93	186
13	21	0.2	93	465
14	21	0.1	91	910
15	21	0.05	75	1500
16	22	0.5	93	186
17	22	0.2	89	445
18	22	0.1	75	750
19	22	0.05	64	1280
20	23	0.2	93	465
21	23	0.1	83	830
22	23	0.05	40	800

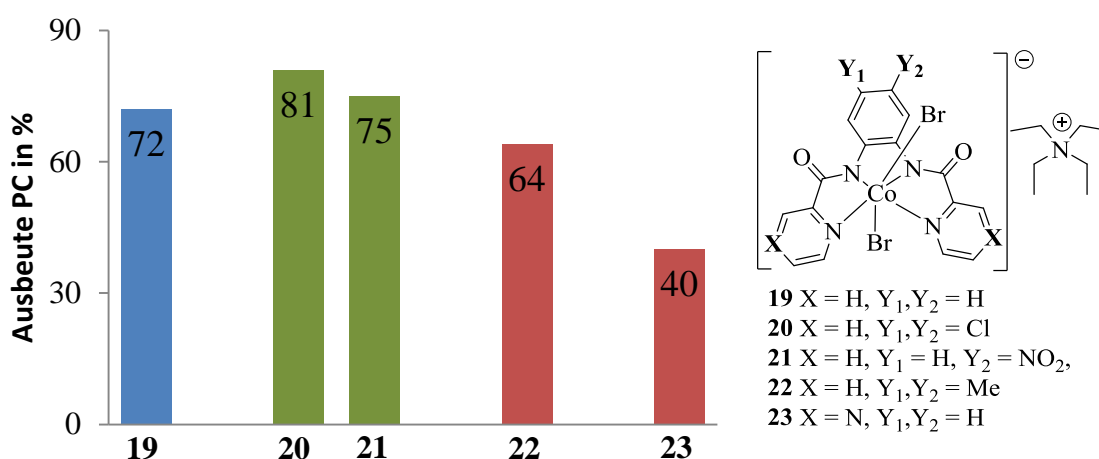
Reaktionsbedingungen: 35 bar CO<sub>2</sub>-Druck, 10 ml PO, 80°C, 20 h Reaktionszeit,

<sup>a</sup> 60°C, <sup>b</sup> 2 bar CO<sub>2</sub>-Druck, <sup>c</sup> 8 h Reaktionszeit.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

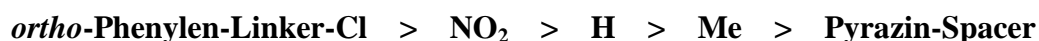
Bemerkenswert ist, dass alle Cobaltbromid-Komplexe eine hohe Aktivität mit Ausbeuten über 90 % aufweisen und erst ab einer Katalysatorkonzentration von 0.1 Mol% ein größerer Unterschied in ihrer Reaktivität festgestellt werden kann. Bedauerlicherweise ergab eine Reduzierung der Temperatur auf 60 °C (Versuch 8) oder des CO<sub>2</sub>-Druckes auf zwei bar (Versuch 9) für die Testung mit Komplex **20**, dem effektivsten Katalysator, nur Spuren an Propylencarbonat (eins bzw. zwei Prozent). Auch eine Erniedrigung der Reaktionszeit auf acht Stunden (Versuch 10) führte zu einer Verschlechterung der Ausbeute auf 36 %.

In Hinblick auf die Modifikation des Ligandengerüsts (**Abbildung 3-49**) hatte eine Erhöhung des sauren Charakters des Cobaltatoms durch elektronenziehende Substituenten am Phenylring eine Steigerung der Ausbeute von 72 auf 81 (Komplex **20**) bzw. 75 % (Komplex **21**) zur Folge. Dagegen resultiert aus der Erhöhung der Nukleophilie durch elektronenschiebende Substituenten eine Verminderung der Ausbeute von 72 auf 64 % (Komplex **22**). Entgegen diesem Trend kommt es für Komplex **23** (Pyrazin- anstatt Pyridinringe) zu einer Minderung der Ausbeute von 72 auf 40 %.



**Abbildung 3-49:** Vergleich der Ausbeuten von Komplex **19** - **23**.

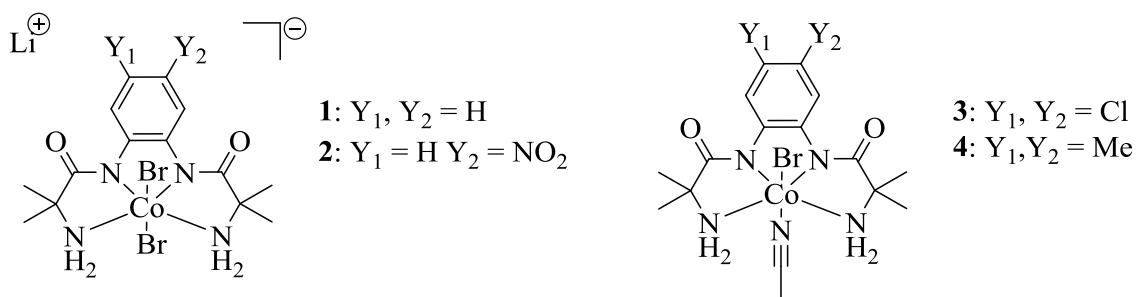
Zusammenfassend ergibt sich folgende Abstufung der Reaktivität bezüglich der Substitution am Liganden:



Dieser Trend für die Substitution am Phenylring wurde von Ghosh *et al.* [207] für vergleichbare Cobaltbromid-Komplexe (**Abbildung 3-50**) bei der Testung von Propylenoxid ebenfalls beobachtet. Sie begründen dabei diesen Trend durch eine leichtere Koordination des Epoxides im Katalysemechanismus, welche aus der Erhöhung des sauren Charakters des Cobaltatoms resultiert. Mit ihrem effektivsten Katalysator (Verbindung **3**), erhalten sie nach

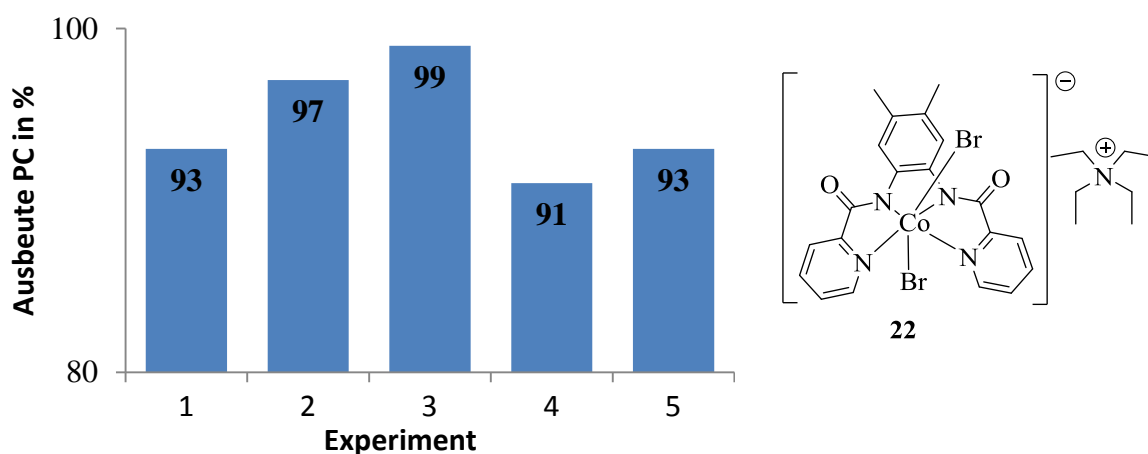
### 3. Ergebnisse und Diskussion

drei Stunden bei 130 °C Propylencarbonat mit einer Ausbeute von 10 % (Reaktionsbedingungen: 0,05 mol % Kat.-Konz. und ~ 20 bar CO<sub>2</sub>-Druck). Durch Zusatz von zwei Äquivalente DMAP kommt es bei gleichen Bedingungen zu einer quantitativen Bildung an Propylencarbonat.



**Abbildung 3-50:** Cobaltbromid-Komplexe von Ghosh *et al.* [207].

Auf der Suche nach einem effektiven, homogenen Katalysator, stellt neben einer hohen Aktivität die Frage, ob ein Katalysator-Recycling möglich ist, ein weiterer, wichtiger Gesichtspunkt dar. Um diese Frage zu beantworten wurde mit Komplex **22** bei einer Katalysatorkonzentration von 0.5 mol % ein Recycling-Experiment (**Abbildung 3-51**) mit fünf Durchläufen bei Standardbedingungen (80°C, 20 h, 35 bar CO<sub>2</sub>-Druck) durchgeführt. Dabei wurde das gebildete Propylencarbonat mittels Vakuumdestillation entfernt und der Katalysatorrückstand direkt für den nächsten Durchlauf benutzt. Der minimale Verlust an Katalysator, der während der Tests auftrat, konnte durch Anpassung der Edukt-Menge kompensiert und dadurch eine gleichbleibende Katalysatorkonzentration gewährleistet werden.



**Abbildung 3-51:** Recycling-Experiment mit Komplex **22**.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

In jedem Durchlauf wurde eine Ausbeute um ca. 95 Prozent erreicht und nur geringe Schwankungen der Aktivität traten auf. Zusätzlich zeigte die Untersuchung des Katalysatorrückstandes via  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie (**Abbildung 3-52**), dass der Katalysator während der Recyclingversuche nicht zersetzt wird. Für eine technische Nutzung müsste natürlich eine höhere Anzahl an Durchläufen getestet werden, jedoch deuten diese vielversprechenden Ergebnisse an, dass eine Wiederverwendung des Katalysators prinzipiell möglich ist.

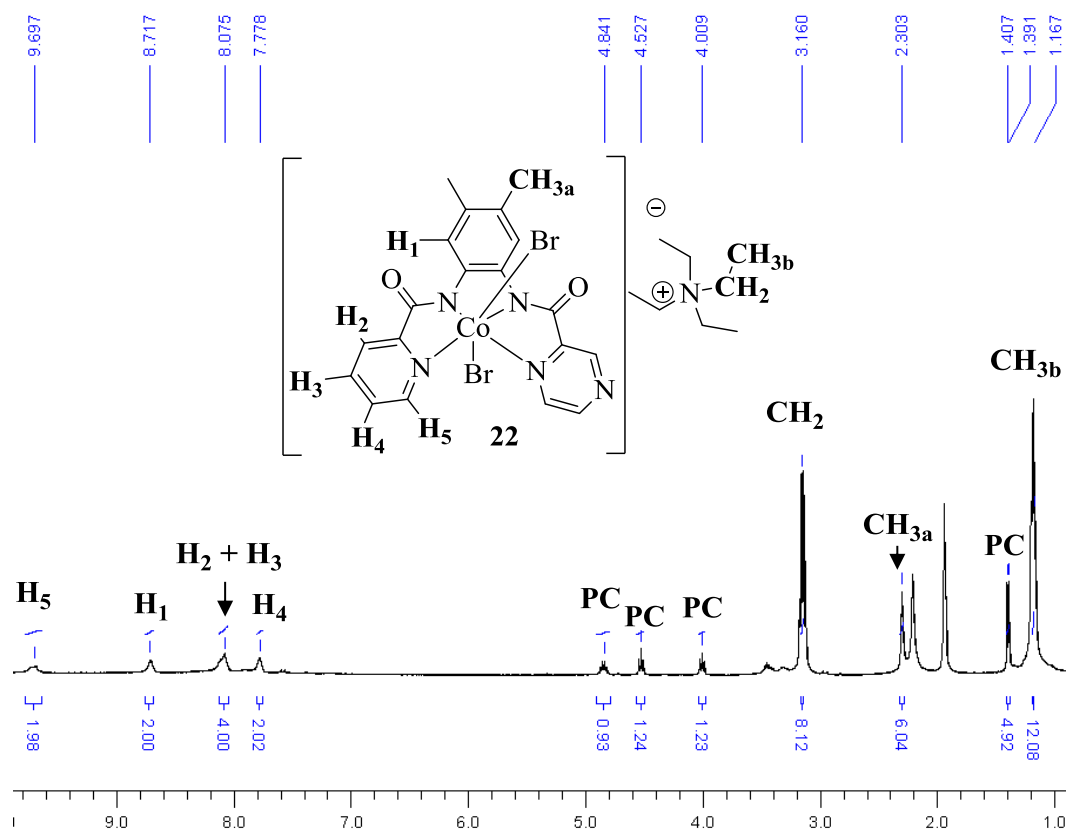


Abbildung 3-52:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (in  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) des recycelten Katalysators.

#### 3.8.2.2 Ergebnis der Testung von PO mit den Cobaltchlorid-Komplexen

Im Verhältnis zu den Cobaltbromid-Komplexen weisen die Cobaltchlorid-Komplexe **C**, **24** – **27** und **34** (**Abbildung 3-53**) eine etwas, geringere Aktivität auf. Dabei zeigen Ihre Ergebnisse (**Tabelle 3-15**) zwar, dass bei einer Katalysatorkonzentration von 0.5 Molprozent mit Komplex **24** (Versuch 3) oder **25** (Versuch 7) der Erhalt einer hohe Ausbeute von 86 bzw. 92 Prozent möglich ist. Jedoch tritt bereits bei einer Erniedrigung der Katalysatorkonzentration auf 0.2 Molprozent teilweise eine deutliche Ausbeutenminderung (zum Beispiel bei Komplex **C**, hergestellt nach Mukherjee et al. [153]: Versuch 1: 76 % und Versuch 2: 42 %) auf. Demungeachtet konnte mit Komplex **24** auf der einen Seite bei einer



### 3. Ergebnisse und Diskussion

Katalysatorkonzentration von 0.1 Molprozent (Versuch 6) und auf der anderen Seite bei einer Reduktion der Reaktionszeit auf sieben Stunden (Versuch 4) eine Ausbeute von 71 bzw. 59 Prozent erreicht werden.

**Tabelle 3-15:** Screening der Cobaltchlorid-Komplexe **C**, **24** - **27** und **33** mit PO.

Versuch	Kat.	Kat.-Konz. / mol%	Ausbeute PC / %	TON
1 <sup>a</sup>	C	0.5	76	152
2	C	0.2	42	210
3	24	0.5	86	172
4 <sup>b</sup>	24	0.5	59	118
5	24	0.2	78	390
6	24	0.1	71	710
7	25	0.5	92	184
<b>8<sup>c</sup></b>	<b>25</b>	<b>0.2</b>	<b>86</b>	<b>430</b>
9	26	0.5	1<	2<
10	27	0.2	3	15
11 <sup>c</sup>	34	0.2	87	435

Reaktionsbedingungen: 35 bar CO<sub>2</sub>-Druck, 10 ml PO, 80°C, 20 h Reaktionszeit,

<sup>a</sup> Ergebnis aus der Diplomarbeit [140], <sup>b</sup> 7 h, <sup>c</sup> 23 h Reaktionszeit.

Entsprechend ihrer Ergebnisse in der Testung mit Cyclohexenoxid, hat der Austausch des Tetraethylammoniumkations (Versuch 8) durch ein Tetrabutylammoniumkation (Komplex **34**, Versuch 11) nur einen sehr geringen positiven Effekt mit einer Ausbeutensteigerung von einem Prozent zur Folge. In Ergänzung zeigte sich, dass sich Komplex **26** auch für Propylenoxid nicht als Katalysator eignet, da für dieses Epoxid ebenfalls eine sehr schlechte Löslichkeit beobachtet wird

In Bezug auf die Modifikation des Ligandengerüsts (**Abbildung 3-53**) führt im Einklang mit den Ergebnissen mit CHO elektronenziehende Substituenten am *ortho*-Phenylen-Linker zu einer deutlichen Steigerung der Ausbeute von 42 auf 86 (Komplex **25**) bzw. 78 % (Komplex **24**). Auch wirkt sich die Einführung eines weiteren Stickstoffatoms in die Pyridinringe (Pyrazin- anstatt Pyridinringe) bei Komplex **27** negativ aus und eine deutliche Minderung der Ausbeute von 42 auf 3 Prozent wird beobachtet.

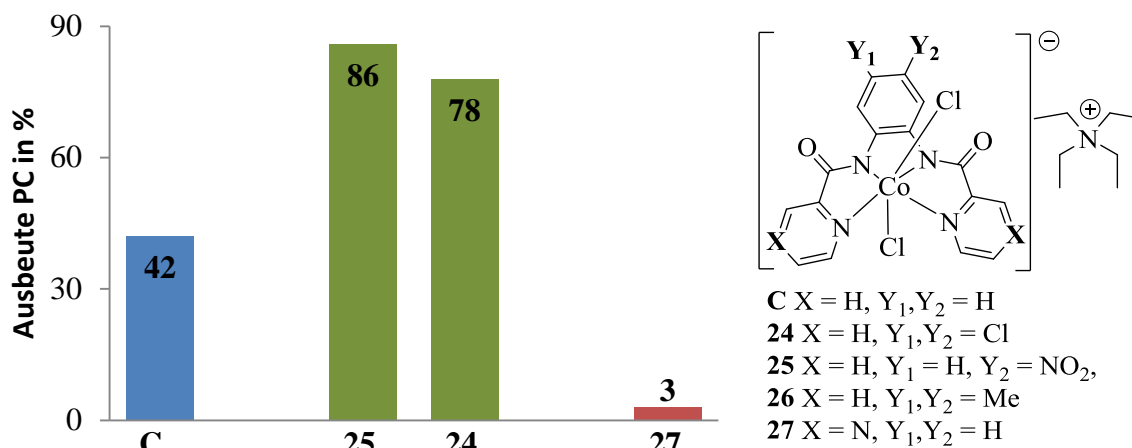


Abbildung 3-53: Vergleich der Ausbeuten von Komplex C, 24 - 27.

Folglich resultiert für die Cobaltchlorid-Komplexe aus der Testung mit Propylenoxid ein sehr ähnlicher Trend der Reaktivität mit folgender Abstufung bezüglich der Modifikation des Ligandengerüsts:



Im Vergleich zur Testung der Cobalt(bpb)chlorid-Komplexe mit Propylenoxid, konnten Coates *et al.* [60] bei einer Katalysatorkonzentration von 0.5 mol% mit dem Cobalt(salen)chlorid-Komplex (Abbildung 3-40) Polypropylencarbonat ( $M_n$ -Wert von 13400 g/mol) mit einer Ausbeute von 26 % herstellen. Hervorzuheben ist, dass für ihr System bereits eine Temperatur von 22 °C ausreicht, um nach zwei Stunden diesen Wert zu erreichen.

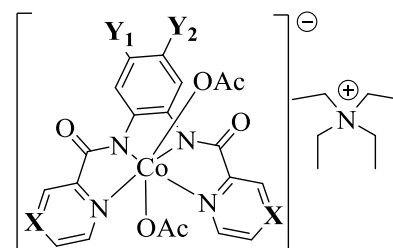
Ebenso gelang es Nguyen *et al.* [88] mit demselben Komplex durch Zusatz von zwei Äquivalenten DMAP nach eineinhalb Stunden eine quantitative Bildung von Propylencarbonat zu erreichen, jedoch werden eine Reaktionstemperatur von 100 °C und eine Katalysatorkonzentration von einem Molprozent benötigt (Reaktionsbedingungen: ~ 20 bar CO<sub>2</sub>-Druck, 1 ml PO, 0.5 ml Dichlormethan).

### 3.8.2.3 Resultat der Testung von PO mit den Kobaltacetat-Komplexen

Hinsichtlich der verschiedenen, untersuchten Kobalt/ axialer Ligand-Kombinationen besitzen die Cobaltacetat-Komplexe **A**, **13** - **16** und **33** die niedrigste Effektivität für die selektive Bildung an Propylencarbonat mit Ausbeuten von bis zu 75 % (**Tabelle 3-16**, Versuch 8, Komplex **15**).

**Tabelle 3-16:** Screening der Cobaltacetat-Komplexe **A**, **13** - **16** und **33** mit PO.

Versuch	Kat.	Kat.-Konz. / mol%	Ausbeute PC / %	TON
1 <sup>a</sup>	A	0.5	62	124
2	A	0.2	53	265
3	13	0.5	50	100
4	13	0.2	45	210
5	14	0.5	32	64
6	14	0.2	15	75
7	15	0.5	70	140
<b>8</b>	<b>15</b>	<b>0.2</b>	<b>75</b>	<b>375</b>
9	16	0.5	1<	2<
10 <sup>c</sup>	33	0.2	44	220



**A** X = H, Y<sub>1</sub>, Y<sub>2</sub> = H  
**13** X = H, Y<sub>1</sub>, Y<sub>2</sub> = Cl  
**14** X = H, Y<sub>1</sub> = H, Y<sub>2</sub> = NO<sub>2</sub>,  
**15** X = H, Y<sub>1</sub>, Y<sub>2</sub> = Me  
**16** X = N, Y<sub>1</sub>, Y<sub>2</sub> = H

Reaktionsbedingungen: 35 bar CO<sub>2</sub>-Druck, 10 ml PO, 80°C, 20 h,

<sup>a</sup> Ergebnis aus der Diplomarbeit [140].

Ihre Testung (**Tabelle 3-16**) zeigt, dass im Verhältnis zu ihren Ergebnissen für Cyclohexenoxid generell eine geringere Aktivität beobachtet wird und es kommt zum Beispiel für Komplex **15** bei gleichen Bedingungen zu einer Erniedrigung der TON von 425 auf 375 (Versuch 8). Dabei wirkt sich analog ihrer Resultate für CHO eine Erhöhung der Nukleophilie des Liganden positiv auf die Effektivität des Katalysators aus. Infolgedessen wird dieselbe Abstufung der Reaktivität in Bezug auf die Modifikation des Ligandengerüsts beobachtet:

**ortho-Phenylen-Linker-Me > H > Cl > NO<sub>2</sub> >> Pyrazin-Spacer**

Ein Unterschied zur Testung mit Cyclohexenoxid bildet das Ergebnis von Komplex **33** (Versuch 10, NBu<sub>4</sub><sup>+</sup> als Gegenion anstatt NEt<sub>4</sub><sup>+</sup>), bei dem anstatt einer geringen Steigerung eine Minderung der Ausbeute von 53 auf 44 % auftritt.

### 3.8.2.4 Ergebnis der Testung von PO mit den Eisenchlorid-Komplexen

Neben den Cobaltbromid-Komplexen weisen die Eisenchlorid-Komplexe **28** – **30** und **C** (**Abbildung 3-55**) für Propylenoxid die höchste Aktivität auf und zum Beispiel konnte mit Komplex **30** bei einer Katalysatorkonzentration von 0.1 Mol% eine Ausbeute von 92 Prozent Propylencarbonat erreicht werden (**Tabelle 3-17**, Versuch 8). Ihre Katalyseergebnisse sind in **Tabelle 3-17** aufgelistet, wobei zum besseren Vergleich des Einflusses der Ligandenmodifikation zusätzlich ihre Ergebnisse bei einer Katalysatorkonzentration von 0.1 Molprozent in **Abbildung 3-55** dargestellt sind.

**Tabelle 3-17:** Screening der Eisenchlorid-Komplexe **C** und **28** - **30** mit PO.

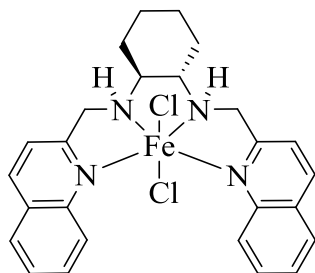
Versuch	Kat.	Kat.-Konz. / mol%	Ausbeute PC / %	TON
1 <sup>a</sup>	C	0.5	78	156
2	C	0.1	78	780
3	28	0.5	83	166
4 <sup>b</sup>	28	0.1	63	630
5	29	0.5	92	184
6 <sup>b</sup>	29	0.1	64	640
7	30	0.5	91	182
<b>8</b>	<b>30</b>	<b>0.1</b>	<b>92</b>	<b>920</b>
9 <sup>c</sup>	30	0.1	1<	10<

Reaktionsbedingungen: 35 bar CO<sub>2</sub>-Druck, 10 ml PO, 80°C, 20 h Reaktionszeit,

<sup>a</sup> Ergebnis aus der Diplomarbeit [140], <sup>b</sup> 23 h Reaktionszeit, <sup>c</sup> 60 h.

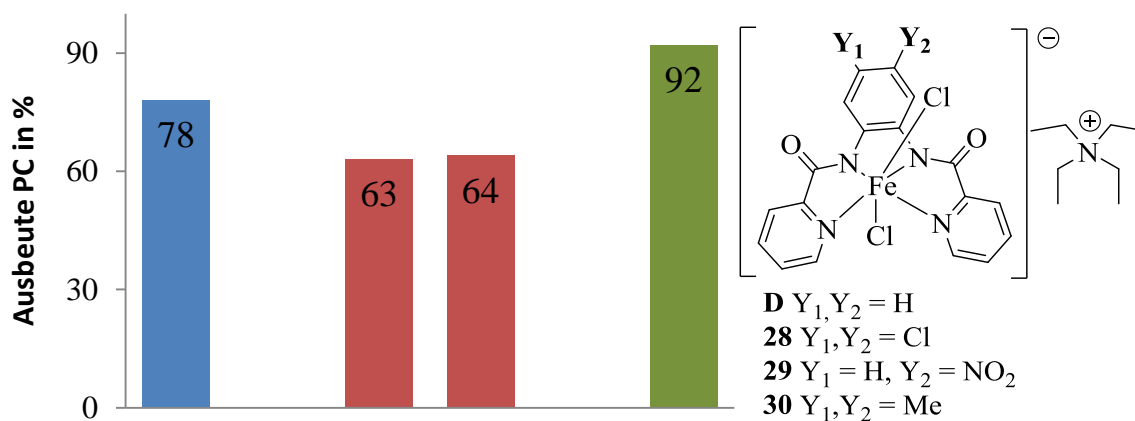
Auffallend ist, dass für Komplex **30** und **C** trotz Reduktion der Katalysatorkonzentration von 0.5 auf 0.1 Molprozent die Ausbeute gleich bleibt, wohingegen für **28** und **29** eine deutliche Minderung auftritt. Die Überlegenheit von Komplex **30** und **C** zeigt sich zusätzlich dadurch, dass für **28** und **29** bei diesen Versuchen ein längere Reaktionsdauer von 23 Stunden nötig ist. Leider konnte mit Komplex **30** bei 60 °C (Versuch 9) in Analogie zu dem Cobaltbromid-Komplex **20** nur Spuren an Propylencarbonat gebildet werden.

Im Vergleich zu diesen Eisenchlorid-Komplexen, wurde für den Eisenchlorid-Komplex von Rieger *et al.* [51] (**Abbildung 3-54**) bei einem CO<sub>2</sub>-Druck von 15 bar und einer Reaktionszeit von zwei Stunden eine quantitative Bildung an Propylencarbonat beobachtet, jedoch war einerseits ein Zusatz von einem Äquivalente DMAP vonnöten und andererseits erfolgte die Katalyse bei 100°C mit einer Katalysatorkonzentration von einem Molprozent.



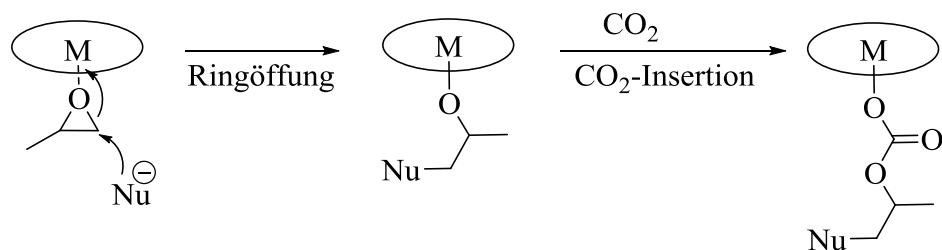
**Abbildung 3-54:** Eisenchlorid-Komplex von Rieger *et al.* [51].

Hinsichtlich der Modifikation des Ligandengerüsts (**Abbildung 3-55**) führte, gemäß der Testung mit Cyclohexenoxid, eine Erhöhung der Nukleophilie des Phenylringes durch elektronenschiebende Substituenten zu einer deutlichen Steigerung der Ausbeute von 78 auf 92 % (Komplex **30**). Im Gegensatz dazu resultiert aus der Erniedrigung der Nukleophilie eine Minderung der Ausbeute von 78 auf 63 (Komplex **28**) bzw. 64 % (Komplex **29**).



**Abbildung 3-55:** Vergleich der Ausbeuten von Komplex **28** – **30** und **D**.

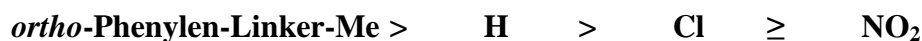
Das bedeutet für Eisen wirkt sich, im Gegensatz zu den Cobalthalogenid-Komplexen, eine Erniedrigung des sauren Charakters positiv auf die Effektivität als Katalysators aus. Ihre Einteilung nach dem HSAB-Prinzip stellt einen potentiellen Erklärungsansatz für diese Beobachtung dar. Im allgemeinen Katalysemechanismus (**Schema 3-11**) erfolgt zuerst die Ringöffnung des am Metall koordinierten Epoxides, wobei sich ein Metallalkoxid-Intermediat bildet. Danach findet die Insertion von Kohlenstoffdioxid in diese Metallalkoxid-Bindung statt <sup>[32]</sup>.



**Schema 3-11:** Allgemeiner Mechanismus der Ringöffnung und der nachfolgenden CO<sub>2</sub>-Insertion mit PO als Epoxid.

Daher ist im ersten Schritt eine hohe Elektrophilie des Metalls von Vorteil, da dadurch die Koordination und Ringöffnung des Epoxids erleichtert werden. Gleichzeitig darf einerseits nicht eine zu hohe Elektrophilie des Metalls vorliegen, da sonst die Metallalkoxid-Bindung zu stark ist und die Kohlenstoffdioxid-Insertion erschwert wird<sup>[32], [56]</sup>. Andererseits darf aber die Metallalkoxid-Bindung auch nicht zu schwach sein, da sonst ein schneller Austausch mit einem Edukt- oder Halogenidmolekül stattfinden kann<sup>[56]</sup>. Somit tritt ein Optimum der Reaktivität für eine mittlere Stärke der Metallalkoxid-Bindung auf. Da nach dem HSAB-Prinzip Eisen(III) härter als Cobalt(III) ist, liegt im Falle des Eisens eine hohe Elektrophilie vor und auf der einen Seite würde eine weitere Erhöhung das Metallalkoxid-Intermediat zu sehr stabilisieren<sup>[208]</sup>. Auf der anderen Seite führt höchstwahrscheinlich die Destabilisierung der Eisenalkoxid-Bindung zu der beobachteten Erhöhung der Aktivität. Dagegen ist für Cobalt die Elektrophilie geringer, sodass der positive Effekt der schnelleren Ringöffnung dominiert.

Insgesamt ergibt sich daher für die Eisenchlorid-Komplexe folgender, den Ergebnissen mit Cyclohexenoxid entsprechender, Trend der Reaktivität bezüglich der Modifikation der Liganden am Phenylring:



### 3.8.2.5 Resultat der Testung von PO mit den Chromchlorid-Komplexen

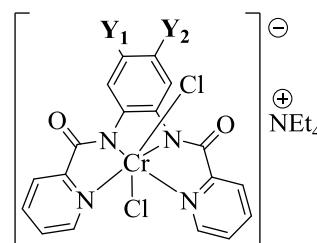
Im Gegensatz zu Ihren schlechten Ergebnissen in der Testung mit Cyclohexenoxid konnte für die Chromchlorid-Komplexen **31** - **32** und **E** mit Propylenoxid (**Tabelle 3-18**) bei einer Katalysatorkonzentration von 0.5 mol% größtenteils eine fast quantitative Bildung an Propylencarbonat beobachtet werden. Dabei erwies sich Komplex **32**, als effektivste Variante, mit einer Ausbeute von 96 Prozent (Versuch 3). Verglichen mit dem entsprechenden Eisenchlorid-Komplex **30** wurde eine geringere Aktivität festgestellt, da bei einer Katalysatorkonzentration von 0.1 Molprozent nur eine TON von 610 (Versuch 4) im Vergleich zu einer TON von 920 (**Tabelle 3-17**, Versuch 8) gemessen wurde.

**Tabelle 3-18:** Screening der Chromchlorid-Komplexe **31** - **32** und **E** mit PO.

Versuch	Kat.	Kat.-Konz. / Mol%	Ausbeute PC / %	TON
1 <sup>a</sup>	E	0.5	90	180
2	31	0.5	69	138
3	32	0.5	96	192
4	<b>32</b>	<b>0.1</b>	<b>61</b>	<b>610</b>

Reaktionsbedingungen: 35 bar CO<sub>2</sub>-Druck, 10 ml PO, 80°C, 20 h,

<sup>a</sup> Ergebnis aus der Diplomarbeit [140].



**E** Y<sub>1</sub>, Y<sub>2</sub> = H  
**31** Y<sub>1</sub>, Y<sub>2</sub> = Cl  
**32** Y<sub>1</sub>, Y<sub>2</sub> = Me

In Bezug auf die Ligandenmodifikation trat auf der einen Seite bei einer Erhöhung der Nukleophilie des Phenylringes durch elektronenschiebende Substituenten einer Steigerung der Ausbeute von 90 auf 96 Prozent (Versuch 3) und auf der anderen Seite bei einer Erniedrigung der Nukleophilie eine Verminderung der Ausbeute von 90 auf 69 Prozent (Versuch 2) auf. Infolgedessen ergibt sich für die Chromchlorid-Komplexe folgender, den Ergebnissen der Eisenchlorid-Komplexe entsprechender, Trend der Reaktivität:



Auch hier führt höchstwahrscheinlich die Destabilisierung der Chromalkoxid-Bindung zu der beobachteten Erhöhung der Aktivität.

Im Wesentlichen ergeben sich aus der Testung der ionisch, oktaedrische Komplexe **13** - **34** mit Propylenoxid folgende Erkenntnisse:

Es können generell höhere Ausbeuten im Vergleich zu der Testung mit Cyclohexenoxid erreicht werden. Dabei wurde stets selektiv Propylencarbonat in teilweise quantitativen Ausbeuten gebildet. Die effektivsten Katalysatoren stellen hierbei die Cobaltbromid- **19** – **23**

und die Eisenchlorid-Komplexe **C**, **28** – **30** dar. Im Gegensatz dazu eignet sich der Cobaltacetat-Komplex **26**, aufgrund seiner schlechten Löslichkeit in Propylenoxid, nicht als Katalysator für die Kupplung des Epoxids mit Kohlenstoffdioxid.

In Bezug auf die Variation des Zentralatoms für die Metallchlorid-Komplexe ergab sich folgende, im Verhältnis zu den Ergebnissen für Cyclohexenoxid, geringe Abstufung der Reaktivität:



Im Hinblick auf den Einfluss des axialen Liganden auf die Aktivität konnte für die Kobaltkomplexe folgender, den Ergebnissen für Cyclohexenoxid gegenläufiger, Trend festgestellt werden:



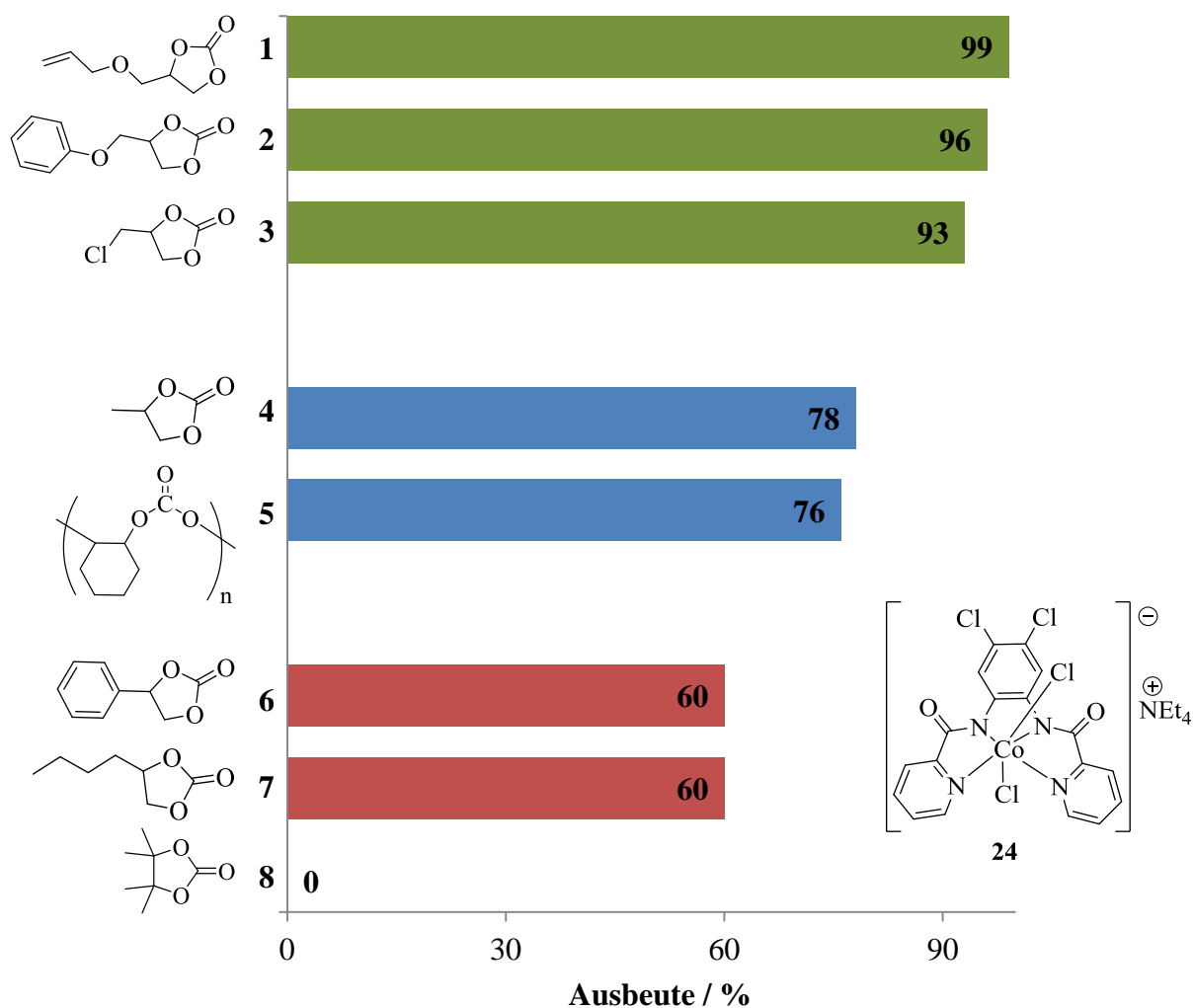
Der Versuch durch den Austausch des Tetraethylammoniumkations mit einem Tetrabutylammoniumkation eine Steigerung der Katalysatoraktivität zu erreichen führte einerseits nur zu einer sehr geringen Verbesserung der Ausbeute von einem Prozent für den Cobaltchlorid-Komplex **34** und andererseits sogar zu einer leichten Minderung der Ausbeute für den Cobaltacetat-Komplex **33**.

Im Vergleich dazu hatte die Modifikation der Ligandenstruktur am Phenylring einen deutlicheren Einfluss auf die Ausbeute. Dabei wirkt sich für die Cobaltacetat-, die Chromchlorid- sowie die Eisenchlorid-Komplexe eine Erhöhung der Nukleophilie des Liganden und für die Cobaltchlorid- bzw. die Cobaltbromid-Komplexe eine Erniedrigung der Nukleophilie des Liganden positiv aus. Ausnahmen hierbei bilden der Cobaltbromid- **23** sowie der Cobaltchlorid-Komplex **27**, bei denen, trotz Erniedrigung der Nukleophilie des Liganden durch Einführung eines weiteren Stickstoffatoms in die Pyridinringe, eine Verschlechterung der Reaktivität auftritt.



### 3.8.3 Einsatz weiterer Epoxide als Substrat

Um das Anwendungsgebiet zu vergrößern, erfolgte mit Komplex **24** ein Screening verschiedener, kommerziell erwerblicher Epoxide (**Abbildung 3-56**). Das katalytische Screening wurde bei einer Katalysatorkonzentration von 0.2 Molprozent, 80°C, 50 bar CO<sub>2</sub>-Druck (bei Propylenoxid: 35 bar) und einer Reaktionszeit von zwanzig Stunden durchgeführt.



**Abbildung 3-56:** Produkte der Testung verschiedener Epoxide mit Komplex **24**.

Es zeigte sich, dass Komplex **24** für alle getesteten Epoxide, außer dem sterisch, besonders anspruchsvollen 2,3-Dimethyl-2,3-epoxybutan (Versuch 8), eine katalytische Aktivität besitzt und teilweise eine quantitative Umsetzung (Versuch 1) ermöglicht. Mit Ausnahme von Cyclohexenoxid (Versuch 5), bei dem selektiv Polycyclohexencarbonat mit 100 Prozent Carbonatverknüpfung gebildet wird, stellt das cyclische Carbonat das einzige Produkt dar. Dabei konnte mit monosubstituierten Epoxide, welche eine elektronenziehende Gruppe beinhalten, wie zum Beispiel Epichlorhydrin (Versuch 3), die höchsten Ausbeuten beobachtet

und eine fast quantitative Umsetzung zum entsprechenden cyclischen Carbonat erreicht werden. Die bevorzugte Bildung des cyclischen Carbonats beruht auf der Fähigkeit dieser elektronenziehenden Gruppen einerseits die Intermediate zu stabilisieren (siehe **Schema 3-11**) und andererseits die intramolekulare Cyclisierung zu erleichtern <sup>[41]</sup>. Eine Ausnahme dieser Beobachtung stellt die Testung mit Styrenoxid (Versuch 6) dar. Hier wird trotz des elektronenziehenden Phenylrings nur eine Ausbeute von sechzig Prozent erhalten. Die geringere Reaktivität von Styrenoxid ist literaturbekannt und resultiert wahrscheinlich aus einer höheren sterischen Hinderung bei der Ringöffnung <sup>[209], [210]</sup>.

#### **3.8.4 Untersuchung des Katalysemechanismus mittels *in situ* FT-IR-Spektroskopie**

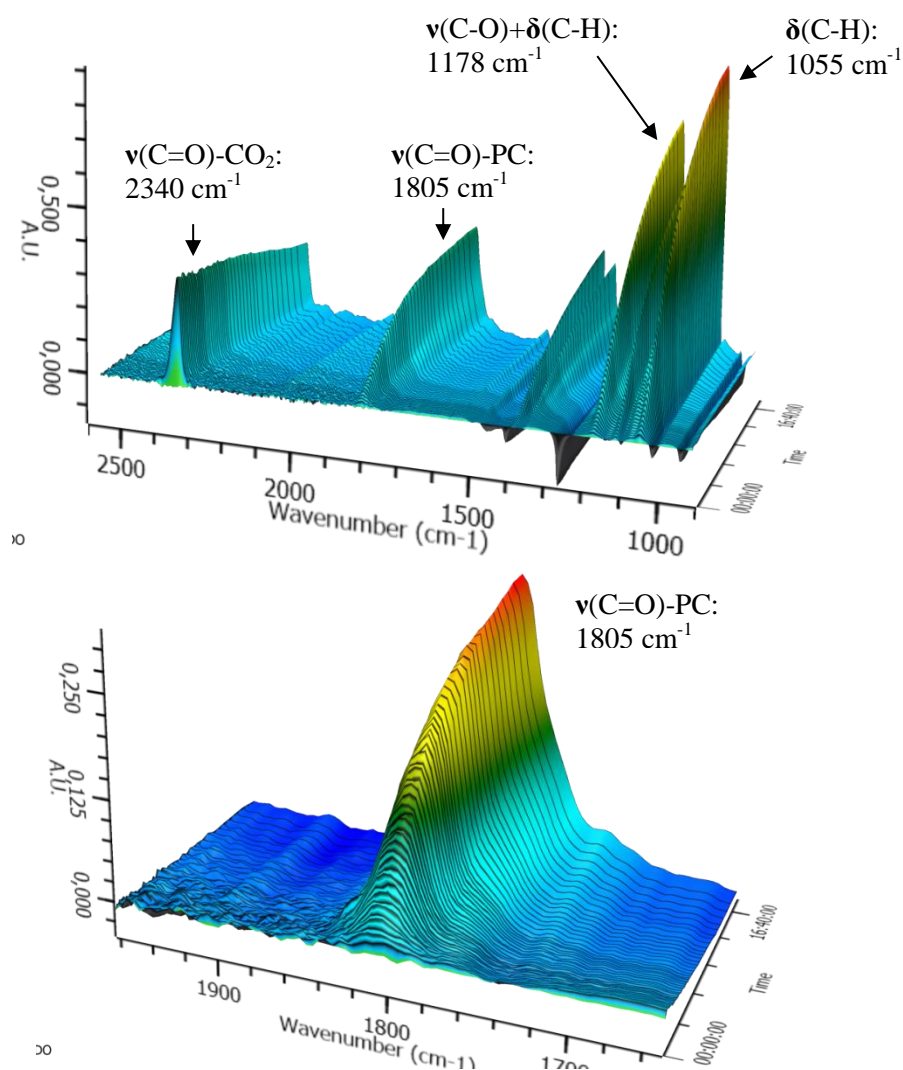
Aufgrund ihrer starken, charakteristischen C=O-Valenzschwingungen, ist es möglich die Bildung organischer Carbonate mittels *in situ* FT-IR-Spektroskopie direkt in der Reaktionslösung zu verfolgen und aus einem zeitaufgelösten IR-Spektrum die Reaktionsgeschwindigkeit einer Epoxid-CO<sub>2</sub>-Kupplung zu ermitteln. Somit ermöglicht es diese *in situ* Methode kinetische Studien leicht durchzuführen und mit Hilfe dieser *in situ* Methode wurde die Bildung der organischen Carbonate bereits für verschiedene Katalysatorsysteme untersucht <sup>[51], [54], [123], [55], [211], [212]</sup>. In all diesen Studien stand die Aufstellung des Geschwindigkeitsgesetzes und die Bestimmung der Aktivierungsenergie im Fokus, um Aussagen über den vorliegenden Mechanismus treffen zu können.

Das Geschwindigkeitsgesetz wird dabei über das Verfahren der Anfangsgeschwindigkeit bestimmt. Bei diesem Verfahren wird bei Konstanz der restlichen Einflussfaktoren jeweils die Anfangskonzentration eines Reaktanten variiert. Die entsprechenden Anfangsgeschwindigkeiten können dann aus der Steigung der charakteristischen Absorptionsbanden des gebildeten, organischen Carbonats bestimmt werden. Durch logarithmisches Auftragen dieser Anfangsgeschwindigkeiten ist es möglich für jeden Reaktanten seine Reaktionsordnung zu ermitteln. Mit den einzelnen Reaktionsordnungen kann schließlich das Geschwindigkeitsgesetz aufgestellt werden.

Im Rahmen dieser Studie, erfolgte eine Untersuchung mittels *in situ* ATR IR-Spektroskopie für verschiedene Anfangskonzentrationen der drei Reaktanten (Propylenoxid, CO<sub>2</sub> und Katalysator) mit Komplex **24**, als Repräsentant der ionisch, oktaedrischen Komplexe (Für den Aufbau des *in situ* Autoklaven und die Durchführung der Messungen siehe **Kapitel 5.3**).

Im Vergleich zur Katalysatorrestung in den Standard-Autoklaven, weicht bei den *in situ* Messungen die Durchführung in zwei Punkten ab, die ihre Resultate beeinflussen können. Erstens ist das Sekurieren des Autoklaven nur durch Argon Spülung möglich. Zweitens mussten die *in situ* Messungen statt in reinem PO mit einem zusätzlichen Lösungsmittel, wie Dichlormethan, durchgeführt werden, da die Reaktionslösung in diesen *in situ* IR-Experimenten nicht zu konzentriert sein darf. In Analogie zum Vorgehen von Rieger *et al.* [51], die ebenfalls die Propylencarbonatbildung kinetisch untersuchten, wurde deshalb die Reaktionslösung mit Dichlormethan verdünnt und als Standardbedingung ein Verhältnis von 40 ml Dichlormethan zu 20 ml PO ausgewählt.

Die in den *in situ* Messungen erhaltenen zeitaufgelösten Spektren weisen alle einen typischen Verlauf auf, wobei als Beispiel der wichtigste Bereich des IR-Spektrums einer PO-CO<sub>2</sub>-Kupplung bei 80°C, einem CO<sub>2</sub>-Druck von 40 bar, einer PO-Menge von 20 ml (40 ml DCM) und einer Katalysatorkonzentration von 0.2 mol% in **Abbildung 3-57** dargestellt ist. Zusätzlich ist für eine bessere Veranschaulichung der Propylencarbonatbildung nochmals das Signal bei ~ 1800 cm<sup>-1</sup> vergrößert in **Abbildung 3-57** aufgeführt.



**Abbildung 3-57:** *in situ* IR-Spektrum der PC-Bildung mit Komplex **24**.

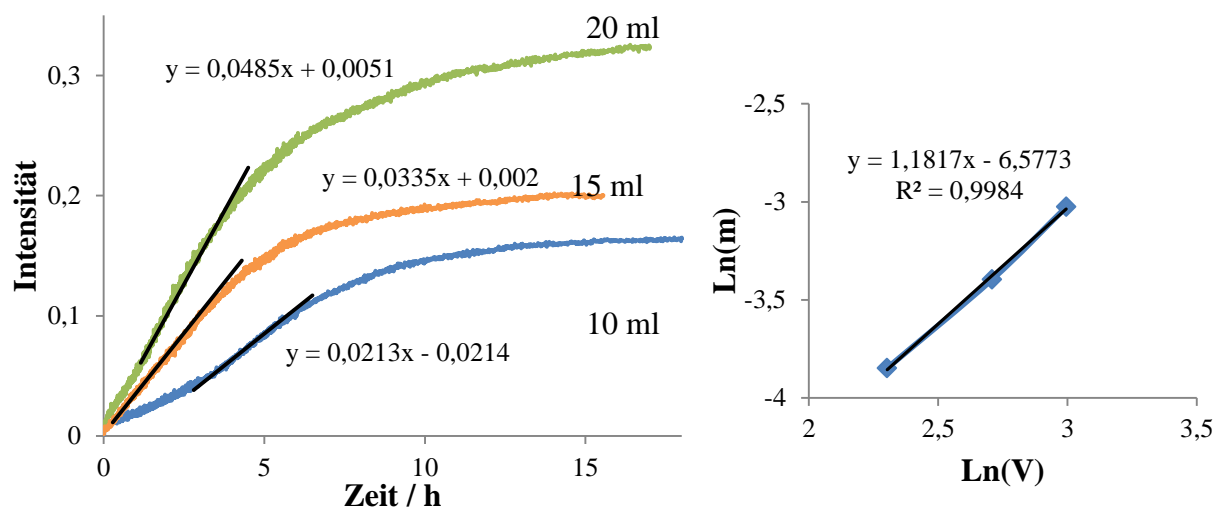
Nach der Zugabe von  $\text{CO}_2$ , das den Startpunkt der Reaktion darstellt, folgt nach einer Induktionsphase die Propylencarbonat-Bildung. Die Entstehung des Carbonats äußert sich durch den Intensitätsanstieg des Signals der charakteristischen Carbonylschwingung bei  $1805\text{ cm}^{-1}$ . Nach einer gewissen Zeit flacht der Anstieg des Signals ab, da die Umsetzung größtenteils abgeschlossen ist. Dabei lässt sich nach Rieger *et al.* [51] die Anfangsgeschwindigkeit aus der Steigung am Wendepunkt dieses Intensitätsanstiegs bestimmen. Gleichzeitig ist der Einbau des Kohlenstoffdioxids durch die Abnahme des Signals bei  $\sim 2340\text{ cm}^{-1}$  qualitativ zu beobachten. Eine wichtige Erkenntnis über den Reaktionsmechanismus liefert die Beobachtung, dass in diesem *in situ* IR-Spektrum kein Signal eines  $\text{CO}_2$ -Epoxid-Copolymers gefunden wird. Deshalb ist es sehr wahrscheinlich, dass das Propylencarbonat nicht durch Backbiting des entsprechenden Copolymers entstanden ist, sondern sich direkt aus Propylenoxid und  $\text{CO}_2$  gebildet hat. Diese direkte Propylencarbonatbildung wurde in allen *in situ* Experimenten von Komplex **24** beobachtet.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Zur Aufstellung des Geschwindigkeitsgesetzes (hier abgekürzt mit  $v$ ) für die Propylencarbonatbildung wird von Formel 3.20 ausgegangen. Die Variablen  $a$ ,  $b$ , und  $c$  bezeichnen dabei jeweils die experimentell zu bestimmenden Reaktionsordnungen.

$$v = k [\text{PO}]^a [\text{CO}_2]^b [\mathbf{24}]^c \quad (3.20)$$

Zuerst erfolgte die Bestimmung der Reaktionsordnung bezüglich der Epoxid-Konzentration. Dazu wurden unter Konstanz der anderen Parameter (Reaktionsbedingung: 80°C, 40 bar CO<sub>2</sub>-Druck, 0.2 mol% Katalysatorkonzentration) drei Messungen für unterschiedliche Propylenoxid-Konzentration (10 ml PO + 50 ml DCM; 15 ml PO + 45 ml DCM und 20 ml PO + 40 ml DCM) durchgeführt (**Abbildung 3-58**).

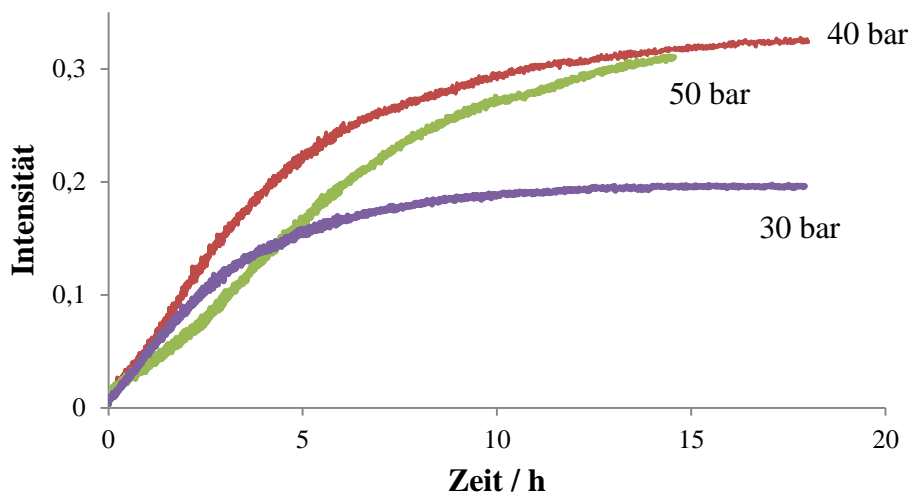


**Abbildung 3-58:** Intensitätskurven der Versuche mit unterschiedlicher PO-Konzentration und die logarithmische Auftragung der Steigungen.

Die aus dem Intensitätsanstieg des Referenzpeaks bei 1805  $\text{cm}^{-1}$  ermittelten Steigungen ergeben im logarithmischen Plot eine Gerade mit einer Steigung von ungefähr eins, sodass auf eine Abhängigkeit erster Ordnung bezüglich der Propylenoxid-Konzentration geschlossen werden kann. Eine Abhängigkeit erster Ordnung bezüglich des Epoxids findet sich unter anderem auch bei kinetischen Studien von North *et al.* [54] für ihr  $\mu$ -oxo-verbrücktes Aluminium(salen)-System oder von Williams *et al.* [123] für ihren bimetallicen Zinkacetat-Komplex. Die Studie von North *et al.* [54] zeigt darüber hinaus, dass ohne zugegebenem Lösungsmittel eine Abhängigkeit pseudo-nullter Ordnung in Bezug auf das Epoxid besteht.

Zur Bestimmung der Reaktionsordnung bezüglich der Kohlenstoffdioxid-Konzentration erfolgten unter Konstanz der anderen Parameter (Reaktionsbedingung: 80°C, 20 ml PO, 40 ml DCM, 0.2 mol% Katalysatorkonzentration) drei Messungen (**Abbildung 3-59**) mit unterschiedlichen CO<sub>2</sub>-Drücken (30, 40 und 50 bar). Dabei konnte die CO<sub>2</sub>-Menge nur grob

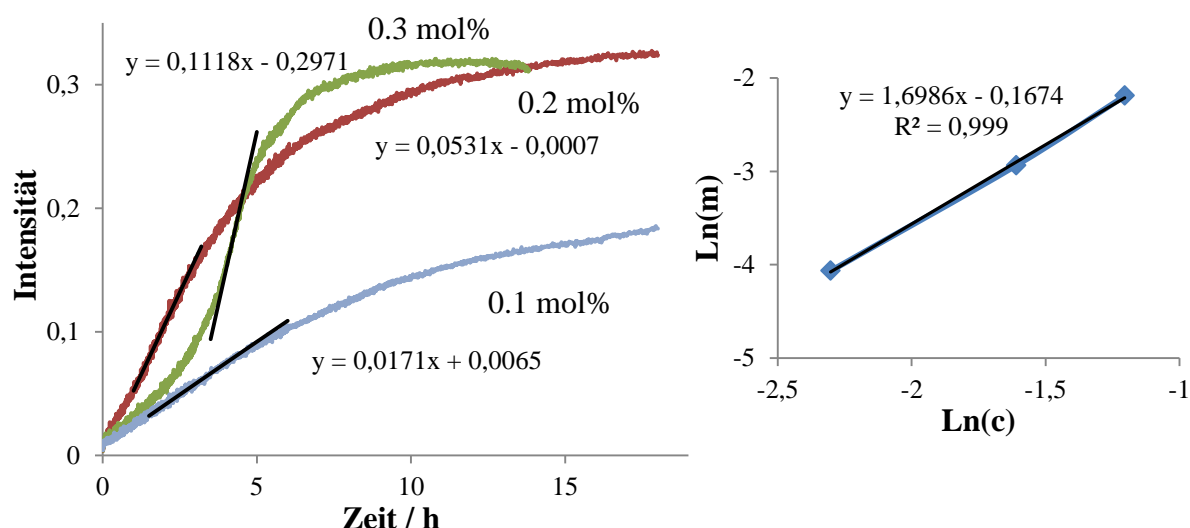
eingestellt werden. Weiterhin war eine Bestimmung der genauen CO<sub>2</sub>-Menge durch Wiegen des Autoklaven aufgrund des Designs des React-IR 45m Spektrometers nicht möglich (ATR-Messmethode und starre Spiegelkonstruktion für die Leitung des IR-Signals)



**Abbildung 3-59:** Intensitätskurven der Versuche mit unterschiedlichem CO<sub>2</sub>-Druck.

Trotzdem werden fast identische Verläufe der Intensitätskurven beobachtet, sodass eine Abhängigkeit pseudo-nullter Ordnung bezüglich der CO<sub>2</sub>-Konzentration vorliegt. Daher ist anzunehmen, dass CO<sub>2</sub> selbst bei einem Druck von 30 bar in solch einem Überschuss vorlag, dass seine Konzentration sich nicht auf den Reaktionsverlauf auswirkt.

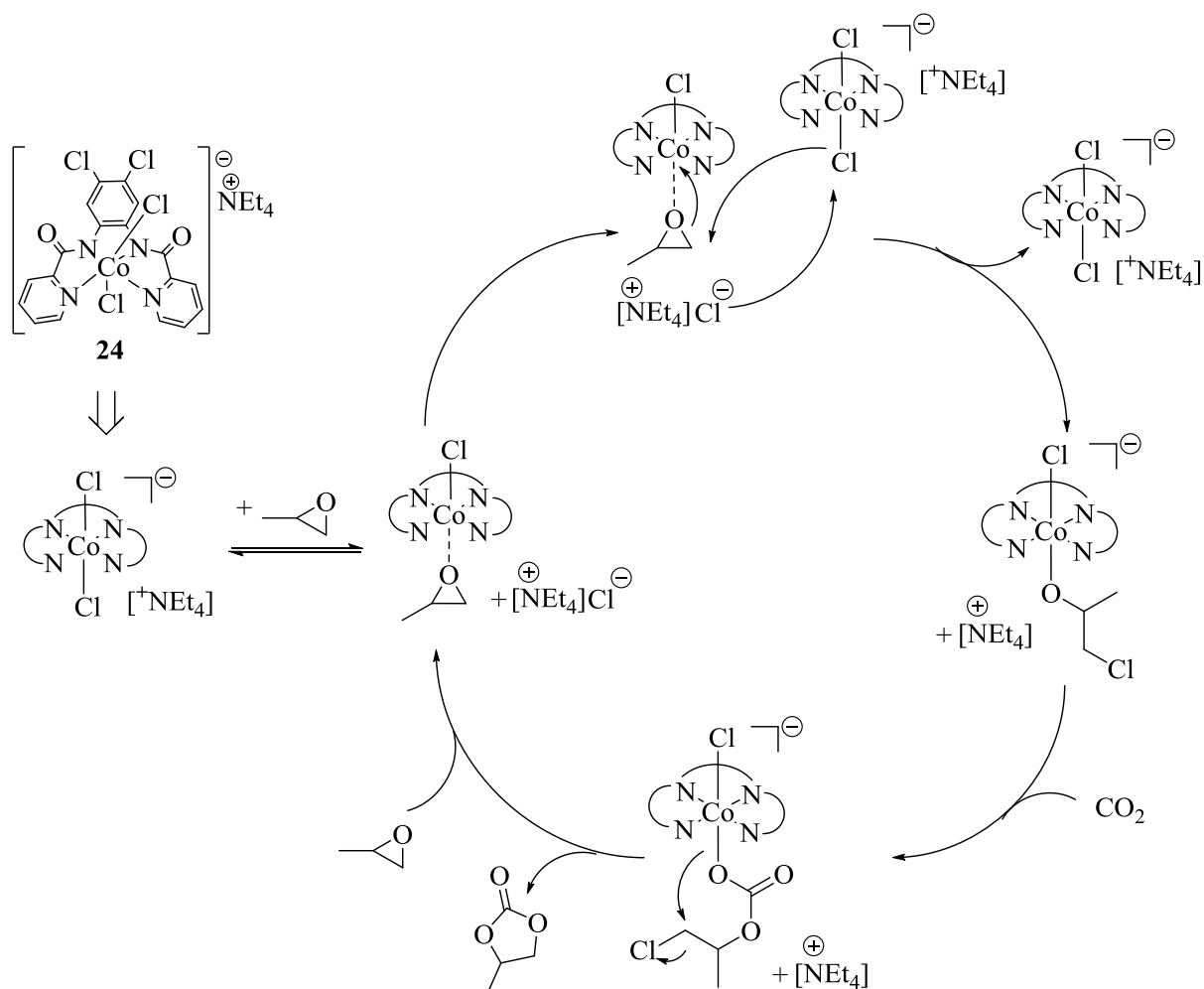
Als letzte Abhängigkeit galt es die Reaktionsordnung bezüglich Komplex **24** zu ermitteln. Dazu wurden drei Messungen (Reaktionsbedingungen: 80°C, 20 ml PO, 40 ml DCM, 40 bar CO<sub>2</sub>-Druck) mit unterschiedlicher Katalysatorkonzentrationen (0.1, 0.2 und 0.3 mol%) durchgeführt (**Abbildung 3-60**).



**Abbildung 3-60:** Intensitätskurven der Versuche mit unterschiedlicher Katalysator-Konzentration und die logarithmische Auftragung der Steigungen.

Die ermittelten Steigungen ergeben im logarithmischen Plot eine Gerade mit einer Steigung von  $\sim 1.7$ , sodass eine nicht ganzzahlige Ordnung bezüglich der Katalysator-Konzentration vorliegt. Dieses Ergebnis deutet an, dass ein mono- und ein bimetallicher Reaktionsweg nebeneinander vorliegen, wobei der bimetalliche Reaktionsweg zu dominieren scheint<sup>[55]</sup>.<sup>[212]</sup> Eine weiterer, möglicher Erklärungsansatz für die nicht ganzzahlige Ordnung liefert die Studie von Lu *et al.* [211], die für die Kombination Cobalt(salen)-Komplex/ ionischer Cokatalysator in kinetische Messungen eine Reaktionsordnung bezüglich des Katalysators von 1.6 bestimmten. Sie nehmen einen bimetallichen Reaktionsmechanismus an und begründen die Erniedrigung der Reaktionsordnung mit einer Desaktivierung des Katalysators durch Reduktion des Kobaltkomplexes während der Reaktion. Eine dritte Möglichkeit ist, dass Komplex **24** nicht die aktive Spezies darstellt, sondern nur den Präkatalysator widerspiegelt.

Alles in allem ist von einem komplexen Reaktionsmechanismus auszugehen, wobei jedoch ein bimetallicher Mechanismus zu überwiegen scheint. Gestützt auf Literaturwissen ist es möglich folgenden, bimetallichen Reaktionsmechanismus (**Schema 3-10**) für die Propylencarbonatbildung mit Komplex **24** zu postulieren<sup>[51], [33]</sup>.



**Schema 3-12:** Postulierter Mechanismus zur Bildung von Propylencarbonat mit Komplex **24**.

Die Verdrängung eines Chlorid-Atoms durch ein Epoxidmolekül ist als erster Schritt des Mechanismus denkbar. Damit kann durch Koordination am Cobaltatom das Epoxidmolekül für die Ringöffnung aktiviert werden. Danach erfolgt die Ringöffnung des Epoxids durch Angriff des Chlorids eines weiteren Katalysatormoleküls unter Bildung des Kobaltalkoxids. In dessen Kobalt-Sauerstoffbindung findet dann die Insertion von CO<sub>2</sub> statt und anschließend bildet sich das cyclische Carbonat durch einen intramolekularen Ringschluss.

Im Falle von Cyclohexenoxid bildete sich nicht das cyclische Carbonat sondern ausschließlich das Copolymer. Das bedeutet, dass bei Cyclohexenoxid kein intramolekularer Ringschluss im Mechanismus stattfindet, sondern dass das nächste Epoxidmolekül in die Cobalt-Sauerstoff-Bindung eines Kobalt-Alkylcarbonats eingefügt wird. Dadurch kann der Kreislauf von vorne beginnen und die Copolymerkette weiter wachsen.

Als letzter, wichtiger Punkt, galt es die Aktivierungsenergie der Propylencarbonatbildung, katalysiert mit Komplex **24**, zu bestimmen. Da die Reaktionsgeschwindigkeit

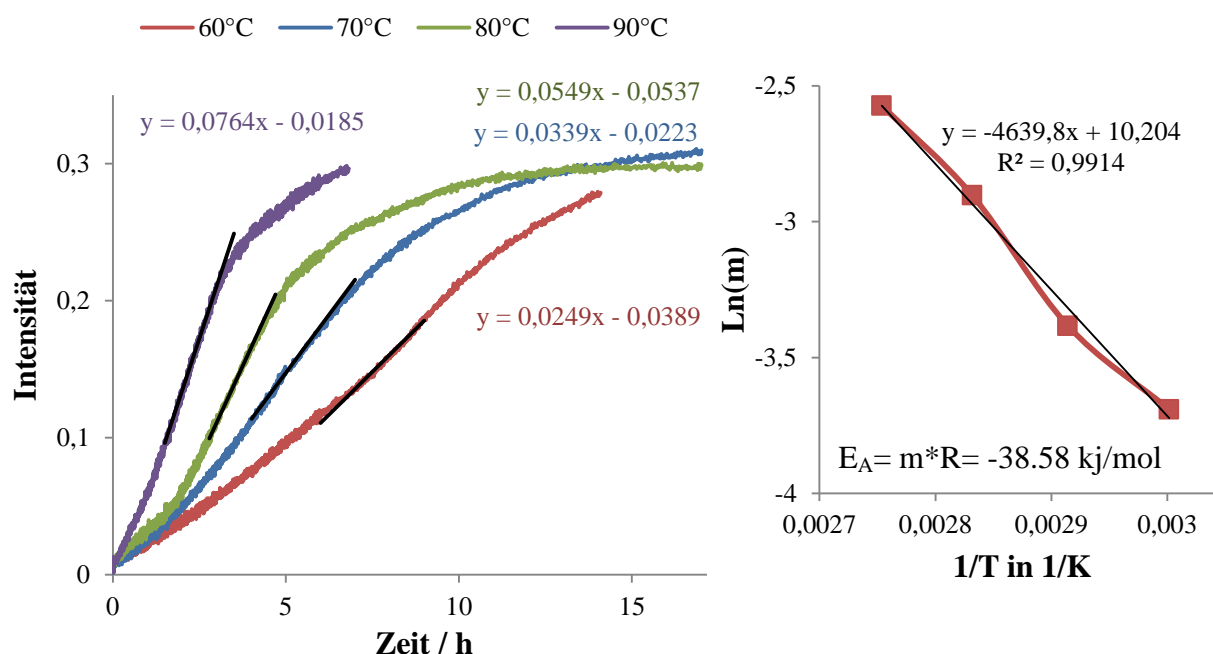


### 3. Ergebnisse und Diskussion

temperaturabhängig ist, kann mit Hilfe der Arrheniusgleichung (Formel 3.21) auf die Aktivierungsenergie geschlossen werden.

$$k = A * e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (3.21)$$

Dazu ist es notwendig Reaktionsgeschwindigkeiten, bei unterschiedlichen Temperaturen experimentell zu ermitteln und ihre Werte logarithmisch gegen die reziproke Temperatur aufzutragen. Aus der Steigung der erhaltenen Kurve kann nun die Aktivierungsenergie direkt bestimmt werden. Daher wurden vier Messungen (Reaktionsbedingungen: 0.2 mol% Katalysatorkonzentration, 20 ml PO, 40 ml DCM, 40 bar CO<sub>2</sub>-Druck) mit unterschiedlicher Temperatur (60, 70, 80 und 90°C) durchgeführt (**Abbildung 3-61**).



**Abbildung 3-61:** Intensitätskurven der Versuche mit unterschiedlicher Temperatur und die logarithmische Auftragung der Steigungen gegen die reziproke Temperatur.

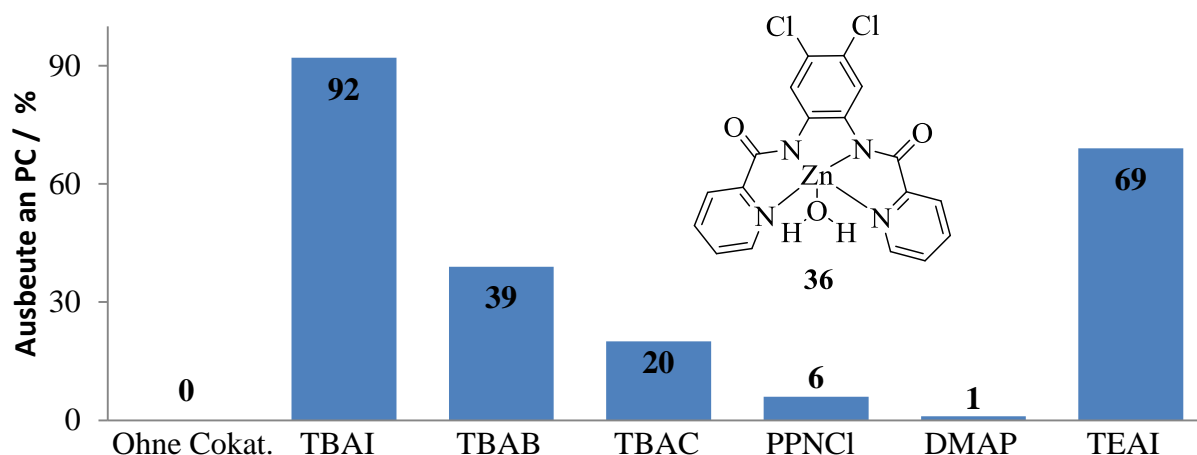
Aus dem Arrhenius-Plot ergibt sich für die Propylencarbonatbildung, katalysiert mit Komplex **24**, eine Aktivierungsenergie von 38,58 kJ/mol. Dieser Wert ist vergleichbar mit dem Resultat von Lu *et al.* [211], die für die Propylencarbonatbildung mit der Kombination Cobalt(salen)-Komplex/ ionischer Cokatalysator eine Aktivierungsenergie von 50,1 kJ/mol ermittelten. Im Gegensatz dazu wurde jedoch von Rieger *et al.* [51] für die Propylencarbonatbildung, katalysiert mit einem Eisenchlorid-Komplex (**Kapitel 3.8.2.4, Abbildung 3-54**) ein mehr, als doppelter Wert von 93,8 kJ/mol, festgestellt.

## 3.9 Katalysatorrestung der Zink(bpb)-komplexe

Um zu überprüfen, ob sie sich als Katalysator für die Bildung organischer Carbonate eignen, erfolgte für die hergestellten Zinkkomplexe **35** – **39** und **42** ebenfalls eine Testung mit Cyclohexen- oder Propylenoxid. Die Ergebnisse sind für Propylenoxid in **Kapitel 3.9.1** und für Cyclohexenoxid in **Kapitel 3.9.2** aufgeführt. Es zeigte sich, dass mit beiden Epoxiden stets selektiv das cyclische Carbonat gebildet wird und vor allem für Propylenoxid hohe Ausbeuten bei geringer Katalysatorbelastung (0.05 mol%) erreicht werden können. Jedoch ist für eine katalytische Umsetzung diesmal die Zugabe äquivalenter Mengen eines Cokatalysators (z.B. Tetrabutylammoniumiodid, TBAI), vonnöten, da im Gegensatz zu den ionischen, oktaedrischen Komplexen keine axiale Abgangsgruppe vorhanden ist. Des Weiteren wurden weitere kommerziell erwerbliche Epoxide, wie u.a. Epichlorhydrin, als Substrat eingesetzt und mit Komplex **36** unter Zusatz von TBAB getestet, um so die Grenzen dieses Systems abschätzen zu können (**Kapitel 3.9.3**). Zum Abschluss (**Kapitel 3.9.4**) wird aus den Beobachtungen dieser Katalysatorversuche und den Erkenntnissen aus der Literatur ein Reaktionsmechanismus postuliert.

### 3.9.1 Versuche mit Propylenoxid als Substrat

Mit Komplex **36** allein konnte keine Umsetzung von Propylenoxid zu Propylencarbonat (**Abbildung 3-62**, links) festgestellt werden, erst der Zusatz eines Cokatalysators führte zu Bildung von Propylencarbonat. Daher galt es einen effektiven Cokatalysator für die weitere Testung der Zinkkomplexe mit Propylenoxid zu finden. Dazu erfolgte ein Screening (**Abbildung 3-62**) verschiedener, literaturbekannter Cokatalysatoren mit Komplex **36** bei einer Katalysator- / Cokatalysator-Konzentration von 0.1 mol% unter den für die ionischen, oktaedrischen Komplexe ermittelten Standardbedingungen (80°C, 35 bar CO<sub>2</sub>-Druck, 20 Stunden Reaktionszeit). Es zeigt sich, dass nur mit den ionischen Cokatalysatoren, wie zum Beispiel Tetraethylammoniumiodid (TEAI), eine Umsetzung von Propylenoxid zum Propylencarbonat erfolgen kann<sup>[32]</sup>. Dimethylaminopyridin (DMAP) hingegen erwies sich als ungeeignet (nur Spuren an Propylencarbonat), da sich möglicherweise ein stabiler (bpb)Zn-DMAP-Komplex bildet, der eine Koordination des Epoxids verhindert, wie es bereits für ähnliche Systeme von Rieger et al. [212] oder Lu *et al.* [47] vermutet wurde.

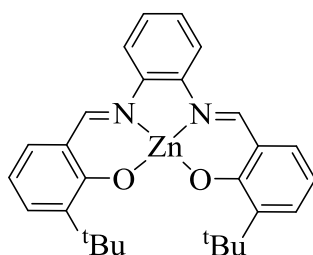


**Abbildung 3-62:** Screening des Cokatalysators mit Komplex **36**.

Im Vergleich zu den verschiedenen Tetrabutylammoniumhalogenid-salzen erwies sich TBAI mit einer Ausbeute von 92 % Propylencarbonat als am effektivsten und in Abhängigkeit des Halogenid-Ions wurde folgende Abstufung beobachtet:



Der Grund für diesen Trend ist vermutlich die größere Nukleophilie des Iod-Anions und der damit verbundenen, leichteren Ringöffnung des Epoxids. Diese Annahme wird durch DFT-Rechnungen durchgeführt von Kleij *et al.* [213] an einem Zink(salphen) / Tetrabutylammonium-Halogenid-System (**Abbildung 3-63**) gestützt. Diese Studie zeigt, dass bei der Bildung von Propylencarbonat die Benutzung von Tetrabutylammoniumbromid als Co-Katalysator im Vergleich zu Tetrabutylammoniumiodid zu einer höheren Energie des Übergangszustands führt.



**Abbildung 3-63:** Der Zink(salphen)-Komplex von Kleij *et al.* [213].

Da das Chlorid-Ion die geringste Nukleophilie der in dieser Arbeit untersuchten Halogenid-Ionen besitzt, erklärt dies die geringe Propylencarbonat-Ausbeute beobachtet mit TBAC (20 %) bzw. PPNCI (6 %).



**Tabelle 3-19:** Screening der Zink-Komplexe **35** – **39** und **42** mit TBAI in PO.

Versuch	Kat. / Cokat.	Kat./Cokat.-Konz. / mol%	Ausbeute PC / %	TON
1	35 / TBAI	0.1	89	890
2	35 / TBAI	0.05	72	1440
3	36 / TBAI	0.1	92	920
<b>4</b>	<b>36 / TABI</b>	<b>0.05</b>	<b>88</b>	<b>1760</b>
5	37 / TBAI	0.1	85	850
6	37 / TBAI	0.05	44	880
7	38 / TBAI	0.1	29	290
8	38 / TABI	0.05	9	180
9	39 / TBAI	0.1	86	860
10	39 / TABI	0.05	48	960
11	42 / TBAI	0.1	86	860
12	42 / TBAI	0.05	63	1260

Reaktionsbedingungen: 35 bar CO<sub>2</sub>-Druck, 10 ml PO, 80°C, 20 h Reaktionszeit.

Dabei erwies sich die Kombination Komplex **36** / TBAI bei einer Katalysatorkonzentration von 0.05 mol% (Versuch 4) mit einer TON von 1760 nicht nur als effektivster Zinkkatalysator für die Bildung von Propylencarbonat, sondern auch als aktivstes System aller in dieser Arbeit getesteten Komplexen. Dies untermauert der Vergleich mit den Cobalt(bpb)bromid-Komplexen, für sie kann mit ihrem effektivsten Komplex, Komplex **20**, bei gleichen Bedingungen nur eine TON von 1620 erreicht werden.

In Bezug auf die Variation der Ligandenstruktur (**Abbildung 3-65**) ergibt sich kein eindeutiges Bild. Zwar zeigt sich, dass eine Erniedrigung des sauren Charakters des Zinkatoms (Komplex **38**) eine deutliche Minderung der Ausbeute von 72 auf neun Prozent zur Folge hat (bei Komplex **38** lag zusätzlich eine geringe Löslichkeit vor). Jedoch führt gleichzeitig eine Erhöhung des sauren Charakters des Zinkatoms einerseits für Komplex **36** zu einer Steigerung der Ausbeute von 72 auf 88 % und andererseits für Komplex **37** bzw. Komplex **38** oder Komplex **39** zu einer merklichen Ausbeutenminderung.

Aus dem Einschub einer Methylengruppe in den o-Phenylendiamin-linker (Komplex **42**) resultiert eine geringe Erniedrigung der Ausbeute von 72 auf 63 %.

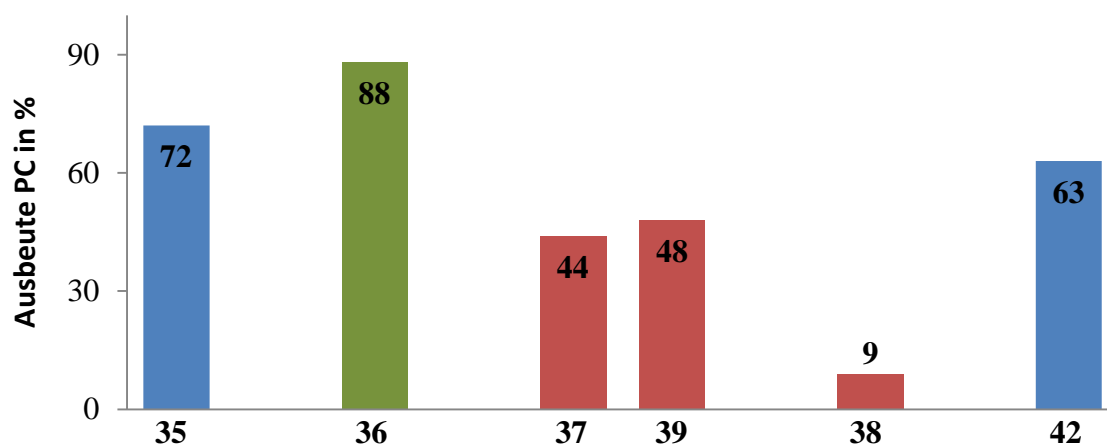


Abbildung 3-65: Vergleich der Ausbeuten von Komplex 35 – 39 und 42.

Insgesamt resultiert für die Zinkkomplexe folgender Reaktivitätstrend bezüglich der Modifikation der Ligandenstruktur:

***ortho*-Phenylen-Linker-Cl > -H > Benzyl-linker > Pyrazin-Spacer > -NO<sub>2</sub> >> -Me**

Die höhere Aktivität der Zinkkomplexe im Vergleich zu den ionisch, oktaedrischen Komplexen illustrieren die Ergebnisse verschiedener Autoklavenversuche mit Komplex 36 und TBAI unter milderen Reaktionsbedingungen, wie zum Beispiel einer Temperatur von 40 °C oder einem CO<sub>2</sub>-Druck von zwei bar, bei einer Katalysatorkonzentration von 0.1 mol% (Tabelle 3-20).

Tabelle 3-20: Screening der Reaktionsbedingungen mit der Kombination 36 / TBAI in PO.

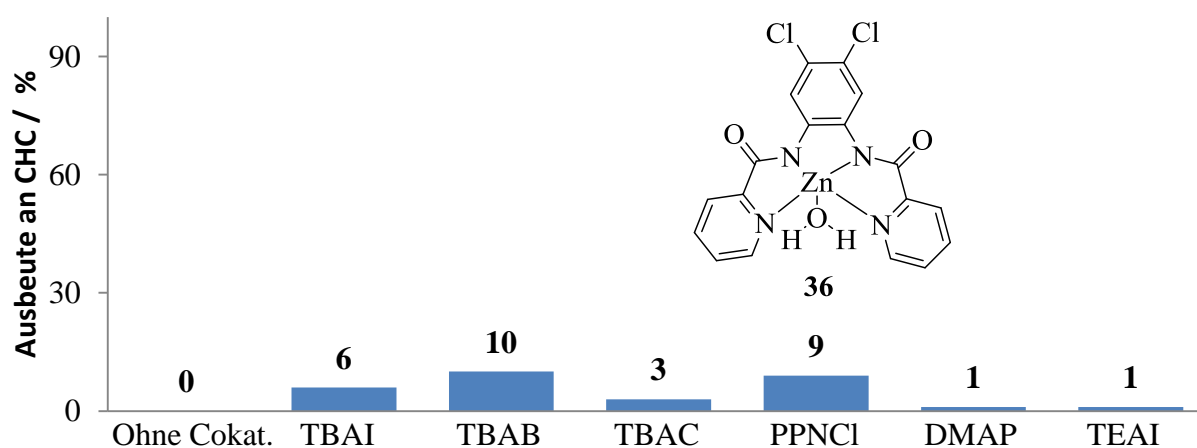
Versuch	p / bar	T / (°C)	Zeit / h	Ausbeute PC / %	TON
1	35	40	20	3	30
2	35	60	20	46	460
3	2	60	20	32	320
4	35	80	20	92	920
5	35	80	5	75	750

Reaktionsbedingungen: 0.1 mol% Kat.-/Cokat.-Konzentration, 10 ml PO.

Im Gegensatz zu den ionisch, oktaedrischen Komplexen reicht bereits eine Temperatur von 60 °C aus, um eine akzeptable Ausbeute von 46 Prozent (Versuch 2) zu erreichen und erst bei einer Temperatur von 40 °C fällt die Ausbeute auf drei Prozent zurück. Bemerkenswert ist, dass auch bei einem niedrigen CO<sub>2</sub>-Druck von zwei bar und einer Temperatur von 60 °C noch eine Ausbeute von 32 Prozent (Versuch 3) möglich ist. Versuch fünf zeigt, dass bereits eine Reaktionszeit von fünf Stunden ausreicht um eine Ausbeute von 75 % an Propylencarbonat zu erhalten.

### 3.9.2 Testung mit Cyclohexenoxid als Substrat

Im Vergleich zur Ausbeute von 88 % Propylencarbonat bei einer Katalysatorkonzentration von 0.05 mol% ergab die Testung der Katalysatorkombination Komplex **36** / TBAI mit Cyclohexenoxid (**Abbildung 3-66**, zweiter Balken) unter Standardbedingungen (0.2 mol% Kat.-Konz., 80°C, 50 bar CO<sub>2</sub>-Druck, 20 Stunden Reaktionszeit) nur eine Ausbeute von sechs Prozent Cyclohexencarbonat (CHC). Um zu prüfen, ob durch den Einsatz eines anderen Cokatalysator die Ausbeute gesteigert werden kann, erfolgte daher bei gleichen Bedingungen ein Screening verschiedener Cokatalysatoren (**Abbildung 3-66**) mit Komplex **36**.



**Abbildung 3-66:** Screening des Cokatalysators mit Komplex **36** für CHO.

Es stellte sich heraus, dass nur mit TBAB oder PPNCI eine leichte Ausbeutensteigerung möglich ist. Zusätzlich zeigte sich im Einklang mit der Beobachtung für Propylenoxid erstens, dass Komplex **36** allein (**Abbildung 3-65**: links) keine katalytische Aktivität besitzt und erst mit dem Zusatz eines Cokatalysatoren eine Umsetzung von Cyclohexenoxid zum Cyclohexencarbonat erfolgt. Zweitens weisen die ionischen Cokatalysatoren, aufgrund des enthaltenen, anionischen Nukleophil, größtenteils eine höhere Aktivität als DMAP auf.

Bezüglich der verschiedenen Tetrabutylammoniumhalogenid-salze stellt diesmal TBAB den effektivsten Cokatalysator dar. Der Grund dafür ist, dass bei sterisch anspruchsvolleren Epoxiden eine hohe Nukleophilie und eine kleine Größe des Anions für eine effektive Ringöffnung des Epoxids von Vorteil sind <sup>[65]</sup>. Da im Falle der Halogenid-Ionen die Nukleophilie und die Größe vom Chlorid zum Iodid ansteigen, stellt das Bromid-Ion die wirkungsvollste Kombination beider, gegenläufiger Effekte dar. Im Allgemeinen ergibt sich aus diesem Screening die Wahl von TBAB als Cokatalysator für die nachfolgende Testung (**Tabelle 3-21**) der Zinkkomplexe.

**Tabelle 3-21:** Screening der Zink-Komplexe **35** – **39** und **42** mit TBAB in CHO.

Versuch	Kat. / Cokat.	Kat.-/Cokat.-Konz. / mol%	Ausbeute CHC / %	TON
1	35 / TBAB	0.2	14	70
2	36 / TBAB	0.2	10	50
3	37 / TBAB	0.2	12	60
<b>4</b>	<b>38 / TBAB</b>	<b>0.2</b>	<b>34</b>	<b>170</b>
5	39 / TBAB	0.2	11	55
6	42 / TBAB	0.2	21	105

Reaktionsbedingungen: 50 bar CO<sub>2</sub>-Druck, 10 ml CHO, 80°C, 20 h Reaktionszeit.

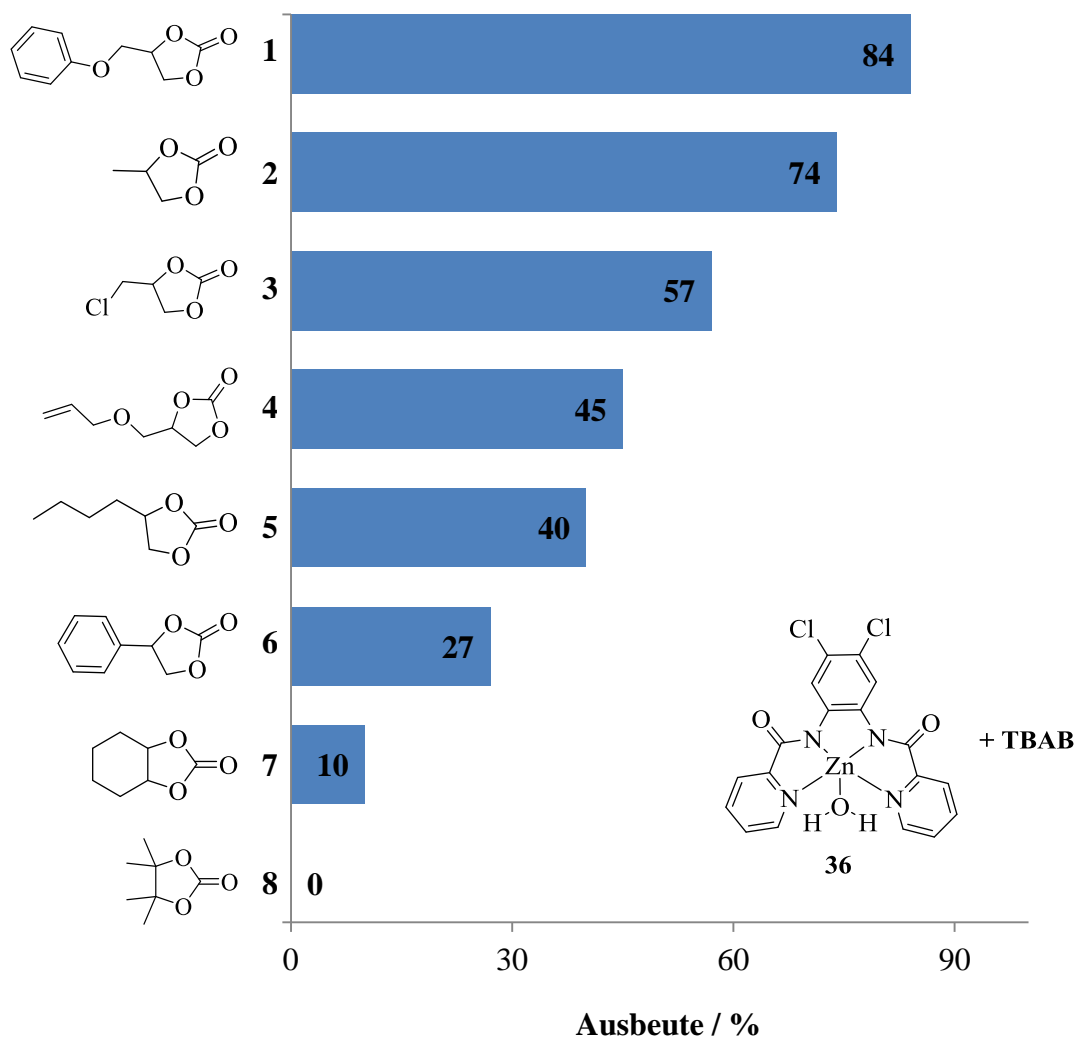
Das Screening zeigt, dass alle Zinkkomplexe eine weit geringere Aktivität für Cyclohexenoxid im Vergleich zu Propylenoxid aufweisen. Erstaunlicherweise stellt trotz elektronenschiebenden Methylgruppen, die die Elektrophilie am Zinkatom erniedrigen, die Kombination Komplex **38** / TBAB mit einer Ausbeute von 34 % Cyclohexencarbonat (Versuch 4) die effektivste Variante dar. Danach folgt Komplex **42** (Versuch 6) mit einer Ausbeute von 21 % und schließlich die restlichen Zinkkomplexe mit fast identischen Ausbeuten von etwa zwölf Prozent. Das überraschende Ergebnis mit Komplex **38** und die allgemein, geringe Reaktivität lässt, außer für Komplex **38**, auf eine schlechte Löslichkeit dieser Komplexe in Cyclohexenoxid schließen. Dies stellt wahrscheinlich den dominierenden Faktor dar und führt zu den beobachteten Aktivitätsunterschieden der getesteten Zinkkomplexe.

Die geringe Reaktivität für Cyclohexenoxid wird ebenfalls von Kleij *et al.* [40] bei der Testung ihres Zink(salphen)-Komplex (**Abbildung 3-63**) mit TBAI als Cokatalysator beobachtet und zum Teil zu der geringen Löslichkeit des Katalysators in Cyclohexenoxid zurückgeführt. Diese niedrige katalytische Aktivität wird aber auch, durch eine ungünstige Geometrie am Metallzentrum begründet, wobei die sterische Hinderung des Cyclohexylrests und der Tert-Butyl Gruppen des Salphen-Liganden die Koordination des Epoxids deutlich erschweren.



### 3.9.3 Einsatz weiterer Epoxide als Substrat

Um das Anwendungsgebiet der Zinkkomplexe abschätzen zu können, erfolgte mit der Kombination Komplex **36** / TBAB ein Screening verschiedener, kommerziell, erwerblicher Epoxide (**Abbildung 3-67**). Das Screening wurde bei einer Katalysatorkonzentration von 0.2 Molprozent, 80°C, 50 bar CO<sub>2</sub>-Druck (bei Propylenoxid: 35 bar) und einer Reaktionszeit von zwanzig Stunden durchgeführt.



**Abbildung 3-67:** Produkte der Testung verschiedener Epoxide mit **36** / TBAB.

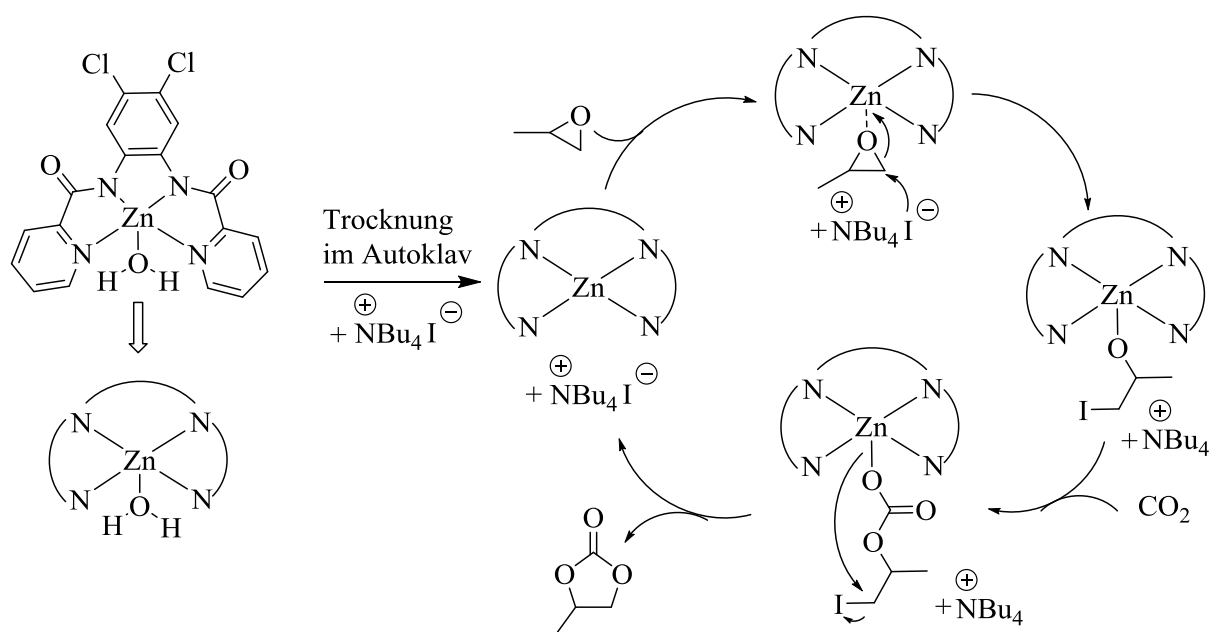
Das Screening veranschaulicht die breite Anwendungsmöglichkeit der Zinkkomplexe, da die Kombination Komplex **36** / TBAB mit allen getesteten Epoxiden, außer dem sterisch, besonders anspruchsvollen 2,3-Dimethyl-2,3-epoxybutan (Versuch 8), eine katalytische Aktivität für die selektive Bildung des cyclischen Carbonats aufweist. Dabei stellt Epoxypropylphenylether (Versuch 1) mit einer Ausbeute von 84 % das reaktivste Substrat dar. Für die weiteren monosubstituierten Epoxide, welche eine elektronenziehende Gruppe

mit geringem, sterischem Anspruch beinhalten, wie zum Beispiel Epichlorhydrin (Versuch 3), wird stattdessen eine geringere Ausbeute (57 %) im Vergleich zum Propylenoxid (74 %) festgestellt. Erhöht sich der sterische Anspruch, wie zum Beispiel bei Styrenoxid (Versuch 6), sinkt ebenfalls die Aktivität weiter (27 % Ausbeute).

Im Verhältnis zum entsprechenden Screening des Cobaltchlorid-Komplexes **24** bei gleichen Reaktionsbedingungen und Katalysatorkonzentration (**Kapitel 3.7.3**) weist die Kombination Komplex **36** / TBAB eine geringere Effizienz auf, was zum Beispiel die Ausbeute von 27 % für Styrenoxid (Versuch 6) gegenüber 60 % bei Komplex **24** verdeutlicht.

#### **3.9.4 Postulat des Reaktionsmechanismus der Zink(bpb)-komplexe**

In Bezug auf literaturbekannte, homogene Zinkkatalysatoren (**Kapitel 2.3.2.4**) lassen sich für dieses System vor allem Parallelen zum Zink(salphen) / TBAI System von Kleij *et al.* [45] (**Kapitel 3.9.1, Abbildung 3-63**) ziehen, da neben einer strukturellen Ähnlichkeit ( $N_2O_2$  und  $N_4$ -bpb sind planare, tetradentate Chelatliganden) auch identische Beobachtungen in der Katalysatorrestung auftraten. Die Katalysatorversuche der Zinkkomplexe **35** – **39** und **42** zeigen im Einklang mit den Ergebnissen von Kleij *et al.* [45], [40], dass stets das cyclische Carbonat gebildet wird. Dabei besitzen beide Systemen ohne den Zusatz eines Cokatalysator keine katalytische Aktivität, da der Cokatalysator benötigt wird, um den Epoxidring durch einen nukleophilen Angriff zu öffnen. Darüber hinaus tritt in beiden Systemen ein synergetischer Effekt auf, wobei mit der Aktivierung des Epoxides durch Koordination am Zinkatom die Rolle der Zinkkomplexe eindeutig ist. Inspiriert durch die erhaltenen experimentellen Daten und zusätzlichen DFT-Rechnungen schlägt die Arbeitsgruppe um Kleij einen monometallischen Mechanismus vor <sup>[45], [213]</sup>. Aufgrund der beobachteten Gemeinsamkeiten ist für die Kombinationen Zinkkomplex **35** – **39** und **42** / Cokatalysator ein Reaktionsmechanismus gemäß dem Postulat von Kleij denkbar. Als Beispiel für den postulierten Mechanismus ist die Bildung von Propylencarbonat mit der Kombination Komplex **36** / TBAI in **Schema 3-13** dargestellt.



**Schema 3-13:** Postulierter Mechanismus zur Bildung von Propylencarbonat mit der Kombination Zinkkomplex **36** / TBAI.

Da die Zinkkomplexe bei ihrer Katalysatorrestestung für zwei Stunden unter Vakuum bei 60°C getrocknet werden, sollte das Wassermolekül in axialer Position entfernt sein. Ein quadratisch-planarer Zinkkomplex mit zusätzlichem Cokatalysator liegt dementsprechend als Ausgangspunkt des Reaktionsmechanismus vor. Der Mechanismus startet mit der Aktivierung des Epoxids durch Koordination am Zinkatom. Danach erfolgt die Ringöffnung des Epoxids durch Angriff des Iodid-Anions unter Bildung eines Zinkalkoxids. Die Zink-Sauerstoffbindung ist, wie bei einigen Metallalkoxiden schon ausführlich beschrieben, sehr reaktiv gegenüber eine CO<sub>2</sub>-Insertion und führt zu der Bildung einer Hemi-Alkylcarbonat-Spezies<sup>[215], [55]</sup>. Aus dieser Zink-alkylcarbonat-Spezies entsteht durch intramolekulare Cyclisierung das cyclische Carbonat, wobei gleichzeitig das Tetrabutylammoniumiodid rückgebildet wird.

Eine direkte Überprüfung des vorgeschlagenen Mechanismus mittels *in situ* IR-Spektroskopie war leider nicht möglich. In den kinetischen Untersuchungen darf das Reaktionsmedium nicht zu konzentriert sein, daher wird bei den Versuchen im *in situ* Autoklaven eine Propylenoxidlösung, verdünnt mit Dichlormethan eingesetzt (Standardmäßig: 20 ml PO, 40 ml DCM). Für diese Reaktionslösung konnte mit der Kombination Komplex **36** / TBAI für eine Katalysatorkonzentration von 0.2 mol% bei 80°C und 40 bar CO<sub>2</sub>-Druck nur eine sehr langsame Propylencarbonatbildung beobachtet werden. Ein Kontrollversuch mit derselben Reaktionslösung (3ml PO, 6 ml DCM) in den normalen Autoklaven ergab bei

### 3. Ergebnisse und Diskussion

---

Standardbedingungen (0.1 mol%, 80°C, 35 bar CO<sub>2</sub>-Druck und zwanzig Stunden Reaktionszeit) nur eine Ausbeute von vier Prozent im Vergleich zu einer Ausbeute von 92 % Propylencarbonat für den gleichen Versuch in reinem PO. Ein Ausfallen des Katalysators oder eine zu starke Verdünnung des Reaktionsmediums stellen mögliche Gründe für diese Beobachtung dar <sup>[32]</sup> <sup>[40]</sup>.

## 3.10 Katalysatorrestung der Aluminium(bpb)-komplexe

Das katalytische Potential der Aluminiumkomplexe **40** und **42** für die Bildung organischer Carbonate wurde durch eine Testung mit Propylen- bzw. Cyclohexenoxid überprüft. Für Propylenoxid (**Kapitel 3.10.1**) zeigte sich, dass die Aluminiumkomplexe allein nur eine sehr geringe katalytische Aktivität besitzen (nur Spuren an organischen Carbonaten). Auch findet keine ROP/Homopolymerisation von Propylenoxid statt. Durch Zusatz äquivalenter Mengen eines Cokatalysators, wie zum Beispiel Tetrabutylammoniumchlorid, konnte jedoch selektiv Propylencarbonat in hohem Maße hergestellt werden. Im Gegensatz dazu wird für Cyclohexenoxid (**Kapitel 3.10.2**) mit den Aluminiumkomplexen allein die ROP/Homopolymerisation von Cyclohexenoxid beobachtet und es bildeten sich Poly-ethercarbonate mit einem geringen Carbonatanteil. Der Zusatz eines Cokatalysators führte dazu, dass die ROP/Homopolymerisation-Reaktion unterdrückt wird und ebenfalls größtenteils das cyclische Carbonat entsteht. Zu guter Letzt (**Kapitel 3.10.3**) werden die Ergebnisse dieser Katalysatorversuche zusammengefasst und gekoppelt mit dem Wissen aus der Literatur ein Reaktionsmechanismus aufgestellt.

### 3.10.1 Versuche mit Propylenoxid als Substrat

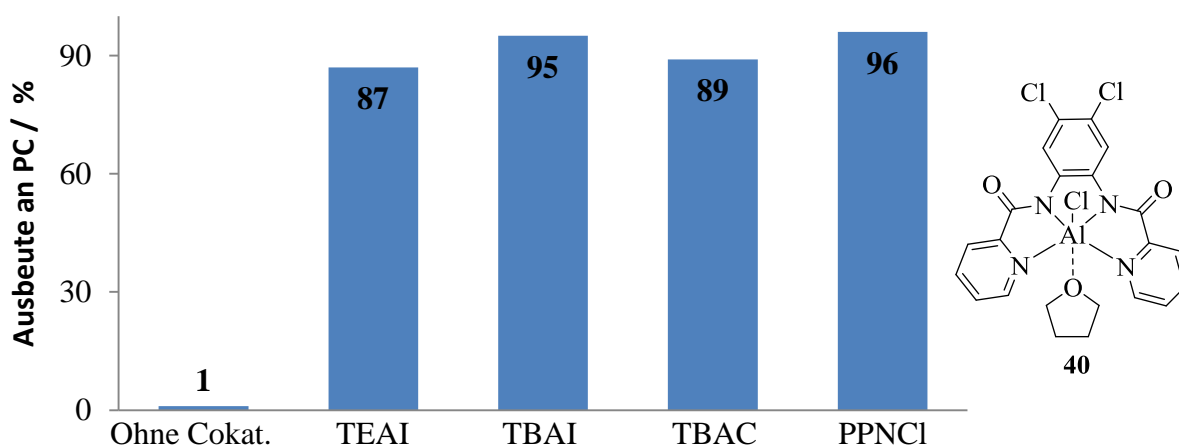
Mit dem Aluminiumkomplex **40** allein konnte in der Testung mit Propylenoxid nur Spuren an organischen Carbonaten (**Abbildung 3-68**, links) festgestellt werden und in Analogie zu den Zinkkomplexen führte erst der Zusatz eines Cokatalysators zur selektiven Bildung von Propylencarbonat in hohem Maße. Daher stand auch hier die Suche nach einem geeigneten Cokatalysator im Vordergrund. Dazu erfolgte ein Screening (**Abbildung 3-68**) verschiedener Cokatalysatoren, wie zum Beispiel TBAC (Tetrabutylammoniumchlorid), mit Komplex **40** bei einer Katalysator-/Cokatalysator-Konzentration von 0.1 mol% unter Standardbedingungen (80°C, 35 bar CO<sub>2</sub>-Druck, 20 Stunden Reaktionszeit, 10 ml PO + 3 ml DCM). Das Screening zeigt, dass mit allen vier untersuchten Cokatalysatoren eine hohe Ausbeute an Propylencarbonat (87 bis 95 %) erhalten wird und PPNCI den effektivsten Cokatalysator mit einer Ausbeute von 96 % darstellt.

Im Hinblick auf die untersuchten Halogenid-Anionen (Iodid vs. Chlorid) der Cokatalysatoren tritt im Gegensatz zur Testung mit dem Zinkkomplex **36** nur ein minimaler Aktivitätsunterschied auf (TBAI: 95 %, TBAC: 89 %). Verglichen mit dem Zink(II)-Kation besitzt das Aluminium(III)-Kation eine höhere Lewis-Acidität<sup>[208]</sup> und deswegen sollte ein Epoxid bei Koordination am Aluminiumatom stärker gegenüber einer Ringöffnung aktiviert

### 3. Ergebnisse und Diskussion

sein, als bei Zink. In diesem Fall wirkt sich der Nukleophilie-Unterschied der Halogenid-Anionen nur noch geringfügig auf die Effektivität der Ringöffnung aus und es resultieren minimale Aktivitätsunterschiede, die im Einklang mit den beobachteten, fast identischen Ausbeuten stehen.

In Bezug auf die Kettenlänge der Alkylgruppen des Tetraalkylammoniumkations zeigt der Vergleich mit der Testung von TEAI, dass eine längere Kettenlänge von Vorteil ist. Aus der längeren Kettenlänge ergibt sich eine größere, sterische Abstoßung des Kations und somit resultiert eine Erhöhung der Nukleophilie des Anions, was zu der beobachteten Steigerung der Ausbeute führt <sup>[157]</sup>.



**Abbildung 3-68:** Screening des Cokatalysators mit Komplex **40**.

Die Katalysergebnisse der Aluminiumkomplexe (**Abbildung 3-69**) bei einer Katalysator- / Cokatalysator-Konzentration von 0.1 mol% unter Standardbedingungen (80°C, 35 bar CO<sub>2</sub>-Druck, 20 Stunden Reaktionszeit, 10 ml PO + 3 ml DCM) belegen, dass sie mit Zusatz von äquivalenten Mengen TBAC bzw. PPNCl für die selektive Bildung an Propylencarbonat eine hohe Aktivität aufweisen. Weiterhin zeigt sich, dass mit PPNCl als Cokatalysator eine quantitative Umsetzung zum Propylencarbonat beobachtet wird und Komplex **40** eine geringfügige höhere Aktivität als Komplex **41** besitzt. Somit sind die Aluminiumkomplexe mit Zusatz von PPNCl bzw. TBAI im Verhältnis zu den anderen in dieser Arbeit untersuchten Metall-bpb-Komplexen eines der effektivsten Katalysatorsysteme für die Bildung von Propylencarbonat.

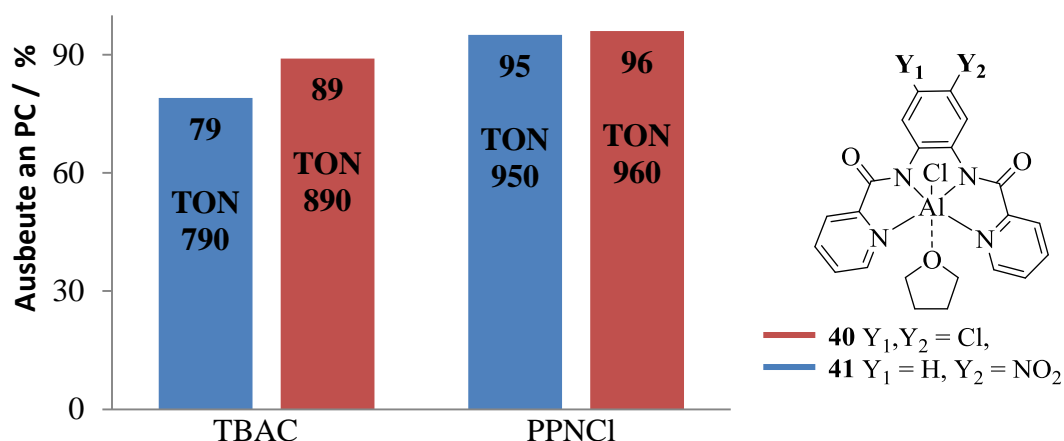


Abbildung 3-69: Screening der Aluminium(bpb)-Komplexe **40** – **41** mit PO.

Im Vergleich zu diesen Aluminium(bpb)chlorid-Komplexen, erhalten Lu *et al.* [128] mit der Kombination Aluminium(salen)chlorid-Komplex / TBAI (Abbildung 3-70: links) bei einer Katalysatorkonzentration von 0.125 mol% nach acht Stunden eine Ausbeute von 62 % Propylencarbonat (TON 492). Hervorzuheben ist, dass ihr System nur eine Reaktionstemperatur von 25°C und ein CO<sub>2</sub>-Druck von sechs bar benötigt. Der Zugang zu Polypropylencarbonat ermöglicht stattdessen die Kombination eines Aluminium(TPP)chlorid-Komplexes mit TBAB (Abbildung 3-70: rechts). Ree *et al.* [126] konnten mit dieser Katalysatorkombination bei Raumtemperatur einen Umsatz von 93 % eines 78 zu 22 Gemisches an Polypropylencarbonat (Carbonatanteil: 75 %, Mn-Wert: 2100 g/mol, PDI: 1.10) und Propylencarbonat erreichen, jedoch war eine Reaktionszeit von sieben Tagen und eine Katalysatorkonzentration von 0.5 Molprozent nötig.

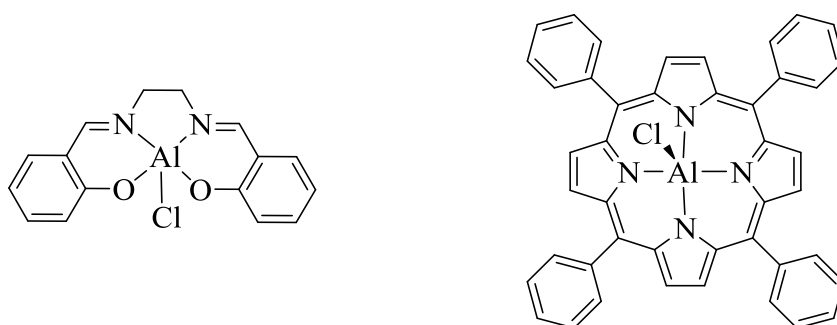


Abbildung 3-70: Aluminium(salen)chlorid-Komplex von Lu *et al.* [128] und Aluminium(TPP)chlorid-Komplex von Ree *et al.* [126].

### 3.10.2 Testung mit Cyclohexenoxid als Substrat

In der Testung mit Cyclohexenoxid tritt mit dem Aluminiumkomplex **40** allein (Tabelle 3-22) bei einer Katalysatorkonzentration von 0.1 mol% unter Standardbedingungen (50 bar CO<sub>2</sub>-Druck, 10 ml CHO + 3 ml DCM, 80°C, 20 h Reaktionszeit) im Gegensatz zur Testung mit

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Propylenoxid die ROP/Homopolymerisation von Cyclohexenoxid als dominierende Reaktionsweg auf. Es bildet sich selektiv mit einer Ausbeute von 27 % ein Poly-ether-carbonat mit einem Carbonatanteil von nur neun Prozent.

**Tabelle 3-22:** Screening des Aluminiumchlorid-Komplexes **40** allein mit CHO.

Versuch	Kat.-Konz. / mol%	Ausbeute PCHC / %	CO <sub>3</sub> -Anteil / %	M <sub>n</sub> (g/mol)/ PDI	TON
1	0.1	27	9	4400 / 2.67	270
2 <sup>a</sup>	0.1	31	18	6600 / 1.48	310

Reaktionsbedingungen: 50 bar CO<sub>2</sub>-Druck, 10 ml CHO + 3 ml DCM, 80°C, 20 h Reaktionszeit

<sup>a</sup> Zugabe des Katalysators mittels Kartusche direkt in Reaktionslösung von CHO und CO<sub>2</sub>.

Weiterhin weist das erhaltene Poly-ether-carbonat eine kurze Kettenlänge (M<sub>n</sub>-Wert 4400 g/mol) und eine breite Molekulargewichtsverteilung mit einem PDI-Wert von 2.67 auf, sodass von schnellen und reversible Kettenttransferreaktionen zwischen unterschiedlichen katalytisch aktiven Spezies auszugehen ist.

Bei der standardmäßigen Durchführung der Autoklavenversuche wird zuerst das Epoxid zu dem vorgelegten Katalysator injiziert und erst danach CO<sub>2</sub> hinzugefügt. Es stellt sich also die Frage, ob die ROP/Homopolymerisation von Cyclohexenoxid mit dem Aluminiumkomplex **40** so schnell abläuft, dass sich bereits vor der Zugabe von CO<sub>2</sub> ein Großteil des Poly-ether-carbonats gebildet hat und deswegen so ein geringer Kohlenstoffdioxid-Einbau beobachtet wird. Um dies zu klären wurde ein Versuch durchgeführt, bei dem die Zugabe von Komplex **40** mittels einer Kartusche direkt in die Reaktionslösung von CHO und CO<sub>2</sub> erfolgt (Versuch 2). Es zeigte sich, dass sich durch dieses Vorgehen der Carbonatanteil im erhaltenen Poly-ether-carbonat verdoppeln (18 %) lässt. Des Weiteren wird für das Poly-ether-carbonat eine Erhöhung des durchschnittlichen Molekulargewichtes (M<sub>n</sub>-Wert 6600 g/mol) und eine Verkleinerung der Molekulargewichtsverteilung (PDI-Wert von 1.48) festgestellt. Trotz dieser Verbesserungen stellt dennoch auch für diesen Versuch die ROP/Homopolymerisation von Cyclohexenoxid den dominierenden Reaktionsweg dar.

In der Testung von Cyclohexenoxid ergibt sich hingegen ein anderes Bild, wenn ein Cokatalysator, wie TBAB, in äquivalenten Mengen zu den Aluminiumkomplexen hinzugefügt wird. Jetzt stellt Cyclohexencarbonat das Hauptprodukt dar. Um wie für Propylenoxid den optimalen Cokatalysator zu finden, erfolgte ein Screening (**Tabelle 3-23**) verschiedener Cokatalysatoren mit den beiden Aluminiumkomplexen bei einer



### 3. Ergebnisse und Diskussion

Katalysator- / Cokatalysator-Konzentration von 0.1 mol% unter Standardbedingungen (80°C, 50 bar CO<sub>2</sub>-Druck, 20 Stunden Reaktionszeit, 10 ml CHO + 3 ml DCM).

**Tabelle 3-23:** Screening der Aluminiumkomplexe **40** und **41** mit verschiedenen Cokatalysatoren in Cyclohexenoxid.

Versuch	Kat. / Cokat.	Kat.- / Cokat.- Konz. / mol%	Ausbeute / %	Selektivität CHC / PCHC / %	TON
1	40 / TBAI	0.1	13	99 / 1	130
2	40 / TBAB	0.1	17	99 / 1	170
<b>3</b>	<b>40 / TBAC</b>	<b>0.1</b>	<b>49</b>	<b>91 / 9</b>	<b>490</b>
4	40 / PPNCI	0.1	32	93 / 7	320
5	40 / DMAP	0.1	1<	Gemisch	1<
6	41 / TBAB	0.1	13	99 / 1	130
7	41 / TBAC	0.1	11	99 / 1	110

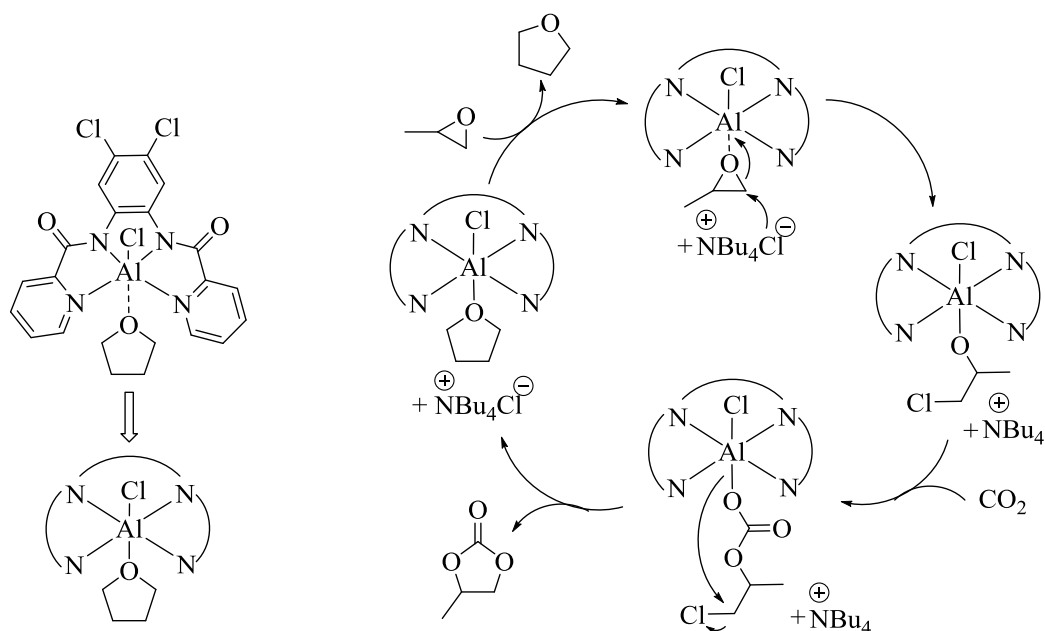
Reaktionsbedingungen: 50 bar CO<sub>2</sub>-Druck, 10 ml CHO + 3ml DCM, 80°C, 20 h Reaktionszeit.

Es zeigte sich, dass die Aluminiumkomplexe generell eine geringere katalytische Aktivität für Cyclohexenoxid im Verhältnis zu Propylenoxid aufweisen. So erreicht die Kombination Komplex **40** / TBAI beispielsweise für Cyclohexenoxid eine TON von 130 und für Propylenoxid stattdessen eine TON von 950. Des Weiteren läuft die Umsetzung nicht mit hundertprozentiger Selektivität ab, sodass sich neben dem cyclischen Carbonat auch immer geringe Spuren an Poly-ether-carbonaten bildeten. Die effektivste Variante ist die Kombination Komplex **40** / TBAC mit einer Ausbeute von 49 % eines 91 zu 9 Gemisches an Cyclohexencarbonat und Polycyclohexencarbonat. Aufgrund der geringen Menge war jedoch eine Abtrennung des Copolymers durch Fällern nicht möglich, sodass keine Aussagen über die vorliegende Molekulargewichtsverteilung möglich sind. Der Vergleich von Versuch 3 (**40** / TBAC: 49 %) mit Versuch 7 (**41** / TBAC: 13) zeigt deutlich, dass auch für Cyclohexenoxid Komplex **40** eine höhere Aktivität als Komplex **41** besitzt.

In Bezug auf die verschiedenen Tetrabutylammoniumhalogenid-salze stellt für Cyclohexenoxid TBAC den effektivsten Cokatalysator dar. Der Grund dafür ist, dass bei sterisch anspruchsvolleren Epoxiden neben einer hohen Nukleophilie auch eine kleine Größe des Anions für eine effektive Ringöffnung des Epoxids von Vorteil sind<sup>[65]</sup>. Aufgrund der hohen Lewis-Acidität von Aluminium wirkt sich der Nukleophilie-Unterschied der Halogenid-Anionen nur geringfügig auf die Effektivität der Ringöffnung aus und stattdessen stellt die Größe des Anions das entscheidende Reaktivitäts-Kriterium dar.

### 3.10.3 Postulat des Reaktionsmechanismus der Aluminium(bpb)-komplexe

Mit den Aluminiumkomplexen **40** und **41** unter Zusatz eines ionischen Cokatalysators bildet sich für Propylenoxid selektiv und für Cyclohexenoxid größtenteils das cyclische Carbonat. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit der Arbeit von Lu *et al.* [128], die für verschiedene Epoxide mit den Kombinationen Aluminium(salen)chlorid-Komplex / Tetrabutylammoniumhalogenid (**Kapitel 3.10.2, Abbildung 3-70**) ebenfalls nur das entsprechende cyclische Carbonat erhalten. Mittels DFT-Rechnungen an Aluminium(salen)-Verbindungen konnte die Gruppe um Rieger zeigen, dass für Propylenoxid sich die bevorzugte Bildung des cyclischen Carbonats mit der Koordinationsgeometrie am Aluminium in Beziehung setzen lässt<sup>[69]</sup>. Aus einer sechs-fach koordiniertem Aluminiumzentrum spaltet sich laut ihren Rechnungen die gebildete Carbonatspezies leichter ab und, unterstützt durch experimentelle Daten, wird ein monometallischer Mechanismus für die Propylencarbonatbildung vorgeschlagen. Ein vergleichbarer Reaktionsmechanismus ist auch für die hier untersuchten, oktaedrisch koordinierten Aluminium(bpb)-Komplexe denkbar, da für sie ebenso das cyclische Carbonat das Hauptprodukt darstellt. Als Beispiel für den angenommenen Mechanismus ist die Bildung von Propylencarbonat mit der Kombination Komplex **40** / TBAC in **Schema 3-14** gezeigt.



**Schema 3-14:** Postulierter Mechanismus zur Bildung von Propylencarbonat mit der Kombination Aluminiumkomplex **40** / TBAI.

Die Verdrängung des THF-Moleküls durch ein Epoxidmolekül ist als erster Schritt des Mechanismus denkbar. Damit kann durch Koordination am Aluminiumatom das

### 3. Ergebnisse und Diskussion

---

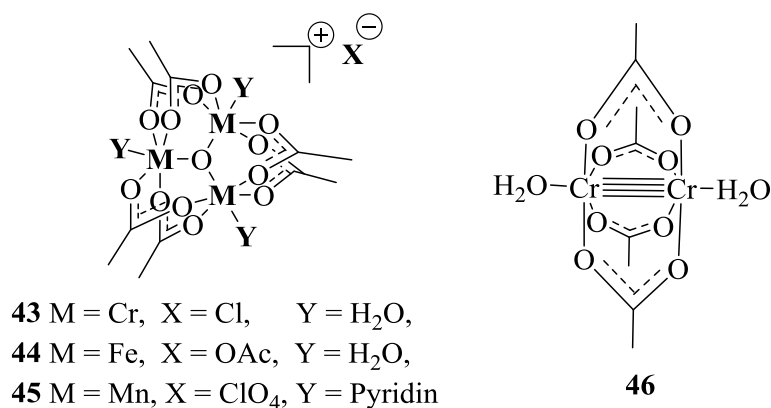
Epoxidmolekül für die Ringöffnung aktiviert werden. Die nachfolgende Ringöffnung des Epoxids erfolgt durch einen Angriff des Chlorid-Anions unter Bildung eines Aluminiumalkoxids. In dessen Aluminium-Sauerstoffbindung findet dann die Insertion von  $\text{CO}_2$  statt und anschließend entsteht das cyclische Carbonat durch einen intramolekularen Ringschluss, wobei gleichzeitig das Tetrabutylammoniumchlorid rückgebildet wird.

### 3.11 Katalysatorrestestung der basischen Metallacetat-Komplexe

Zur Prüfung, ob die basischen Metallacetate **43** – **45** bzw. Komplex **46** (Dichrom(II)tetraacetatdihydrat) eine katalytische Aktivität für die Bildung organischer Carbonate aufweisen, erfolgte eine Testung mit Cyclohexen- bzw. Propylenoxid. Aus der Testung mit Propylenoxid (**Kapitel 3.11.1**) resultiert die Erkenntnis, dass die basischen Metallacetate aber nicht Komplex **46** eine katalytische Aktivität besitzen. Hervorzuheben ist hierbei das Produktspektrum, welches erstmals größtenteils aus Poly-ether-carbonaten mit einem Carbonatanteil von ~ 40 % besteht. Im Gegensatz dazu wurde in der Testung der Metall(bpb)-Komplexe mit Propylenoxid stets die selektive Bildung von Propylencarbonat beobachtet. In den Versuchen mit Cyclohexenoxid (**Kapitel 3.11.2**) entstanden selektiv, ebenfalls Poly-ether-carbonate mit einem maximalen Carbonatanteil von 42 %. Abschließend (**Kapitel 3.11.3**) wird, aufbauend auf den Resultaten dieser Katalysatorversuche, verknüpft mit dem Wissen aus der Literatur, ein Reaktionsmechanismus postuliert.

#### 3.11.1 Testung mit Propylenoxid als Substrat

Das Screening der basischen Metallacetate **43** – **45**, sowie von Komplex **46** (**Abbildung 3-71**) mit Propylenoxid (**Tabelle 3-24**) zeigt, dass nur die Chrom-Variante (Komplex **43**, Versuch 1) mit einer Ausbeute von 75 % eines 98 zu zwei Gemisches an Poly-ether-carbonat ( $M_n$ -Wert: 3200 g/mol, 45 % Carbonatanteil) und Propylencarbonat eine hohe katalytische Aktivität aufweist. Im Vergleich dazu werden für die Mangan- (Komplex **45**, Versuch 3) oder Eisenvariante (Komplex **44**, Versuch 2) nur Spuren eines Produktgemisches nachgewiesen. Demgegenüber bilden sich mit Komplex **46** (Versuch 4), der nicht eine trimetallische, oxo-zentrierte, ionische Struktur besitzt, keine organische Carbonate.



**Abbildung 3-71:** Die basischen Metallacetate **43** – **45**, sowie Komplex **46**.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

**Tabelle 3-24:** Screening der basischen Metallacetate **43** – **45**, sowie Komplex **46** und dem basischen Chrom(III)acetat (Alfa Aesar) mit PO.

Versuch	Kat.	Ausbeute / %	Verhältnis PPC/PC	CO <sub>3</sub> - Anteil / %	M <sub>n</sub> (g/mol)/ PDI	TON
<b>1</b>	<b>43</b>	<b>75</b>	<b>98 / 2</b>	<b>45</b>	<b>3200 / 1.48</b>	<b>150</b>
2	44	<1	Gemisch	-	-	<2
3	45	<1	Gemisch	-	-	<2
4	46	0	-	-	-	0
5	Cr <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> CCH <sub>3</sub> ) <sub>7</sub>	81	81 / 19	44	2400 / 1.99	162

Reaktionsbedingungen: 50 bar CO<sub>2</sub>-Druck = ~ 10 g CO<sub>2</sub>, 10 ml PO, Kat.-Konz. 0.5 mol%, 60°C, 20 h  
Reaktionszeit, - nicht messbar.

Im Vergleich zum basischen Chrom(III)Acetat (Komplex **43**, Versuch 1, 75 % Ausbeute), erhalten Soga *et al.* [178] in der Testung des Chrom(III)triacetat-tetrahydrat-Komplexes nach einer längeren Reaktionszeit von 111 Stunden bei sonst vergleichbaren Reaktionsbedingungen (60°C, 5 ml PO, 100 mg Cr(OAc)<sub>3</sub> 4H<sub>2</sub>O ≙ Kat.-konz. von ~ 0.465 mol%, 3 l CO<sub>2</sub> ≙ ~ 5.94 g) eine geringere Ausbeute von 2.183 g (≙ ~ 40 %) eines Poly-ether-carbonats mit übereinstimmenden Charakteristika (M<sub>w</sub> = 3000 g/mol, Carbonatanteil von 42 %).

Da im Falle des Chroms, das basische Chrom(III)acetat mit der Summenformel Cr<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>7</sub> kommerziell, günstig erhältlich ist (zum Beispiel von Alfa Aesar: 500 G für 28.60 €), erfolgte auch für diese Verbindung eine Testung mit Propylenoxid (Versuch 5). Verglichen mit dem selbst hergestellten Chrom(III)acetat (Komplex **43**) wird zwar eine geringfügig höhere Ausbeute mit 81 % erreicht, jedoch sinkt die Selektivität bezüglich der Polymerbildung und Cyclohexencarbonat tritt vermehrt als Nebenprodukt auf. Weiterhin weist das erhaltene Poly-ether-carbonat bei analoger CO<sub>2</sub>-Insertion (Carbonatanteil im Copolymer) einen kleineren M<sub>n</sub>-Wert von 2400 g/mol und einem größeren PDI-Wert von 1.99 auf. Gemäß Untersuchungen von Bino *et al.* [216] mittels Ionenaustauschchromatographie liegen im kommerziell erwerblichen, basischen Chrom(III)acetat neben dem trimetallischen, oxo-zentrierten [Cr<sub>3</sub>O(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>-Kation noch weitere mehrkernige Verbindungen, wie zum Beispiel [Cr<sub>8</sub>(OH)<sub>8</sub>(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>16</sub>], vor. Weiterhin bildet bei Cr<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>7</sub> (Alfa Aesar) ein Acetat-Anion das Gegenion zum [Cr<sub>3</sub>O(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>-Kation, sodass diese beiden Unterschiede von Cr<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>7</sub> (Alfa Aesar) gegenüber Komplex **43** mögliche Erklärungen für die abweichenden Katalyseergebnisse darstellen.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Des Weiteren erfolgte zur Optimierung der Reaktionsbedingungen ( $\text{CO}_2$ -Druck, Temperatur und Katalysatorkonzentration) ein Screening dieser Reaktionsparameter (**Tabelle 3-25**) mit  $\text{Cr}_3(\text{OH})_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_7$  (Alfa Aesar).

**Tabelle 3-25:** Screening der Reaktionsbedingungen des basischen Chromacetat (Alfa Aesar) mit PO.

Versuch	Kat.- Konz. / mol%	p / bar	T / °C	Ausbeute / %	Verhältnis PPC/PC	$\text{CO}_3$ - Anteil / %	$M_n$ (g/mol)/ PDI	TON
1	0.33	50	50	<1	Gemisch	-	-	<3
2	0.33	50	60	58	88 / 12	37	3000 / 1.19	174
3	0.33	50	70	65	76 / 24	31	2500 / 1.17	195
4	0.33	50	80	94	80 / 20	34	2000 / 1.41	282
5	0.5	50	60	81	81 / 19	44	2400 / 1.99	162
6	0.2	50	60	49	84 / 16	31	2000 / 1.09	245
7	0.33	40	60	54	87 / 13	42	3000 / 1.50	162
8	0.33	30	60	49	93 / 7	39	3600 / 1.31	147

Reaktionsbedingungen: 10 ml PO, 20 h Reaktionszeit, - nicht messbar.

Aus der Variation der Temperatur (Versuch 1 – 4, 50 bis 80 °C) ergibt sich, dass mindestens eine Reaktionstemperatur von 60 °C vorliegen muss, um eine vernünftige Umsetzung zu erreichen. Ferner führt die Steigerung der Temperatur prinzipiell zu höheren Ausbeuten (60°C: 58 %, 80°C: 94 %), jedoch mit einer schlechteren Selektivität der Kupplung (Entstehung cyclischer Carbonate: wahrscheinlich durch Backbiting des Copolymers). Dies steht im Einklang mit der literaturbekannten Tatsache, dass das cyclische Carbonat das thermodynamische Produkt darstellt<sup>[32], [22], [41]</sup>. Aufgrund der Backbiting-Reaktion, tritt zugleich einer Verringerung des Molekulargewichtes der erhaltenen Poly-ether-carbonaten (60°C: 3000 g/mol, 80°C: 2000 g/mol) und eine Erhöhung des PDI-Wertes auf<sup>[93]</sup>. Im Vergleich dazu, zeigt das Screening der Reaktionsbedingungen mit dem Kobaltchlorid-Komplex **24**, dass für die ionischen Komplexe eine Reaktionstemperatur von 80°C nötig ist. Bezüglich der eingesetzten Katalysatormenge führt eine Reduzierung der Katalysatormenge zu einer Verringerung der Ausbeute, wobei bei einer Katalysatorkonzentration von 0.2 mol% (Versuch 6) noch eine Ausbeute von 49 % eines 84 zu 16 Gemisches an Poly-ether-carbonat ( $M_n$ -Wert: 2000 g/mol, 31 % Carbonatanteil) und Propylencarbonat beobachtet wird. Ein positiver Nebeneffekt ist die gleichzeitige Verbesserung des PDI-Wertes (0.5 mol%: 1.99, 0.2 mol% 1.09).

### 3. Ergebnisse und Diskussion

---

Im Hinblick auf die eingesetzte Kohlenstoffdioxidmenge (Versuch 2, 7 und 8: 50 – 30 bar) sinkt für eine Minderung des CO<sub>2</sub>-Druckes die Ausbeute geringfügig (50 bar CO<sub>2</sub>: 58 %, 30 bar CO<sub>2</sub>: 49 %), bei sonst gleichbleibender Selektivität der Umsetzung und Charakteristika der erhaltenen Poly-ether-carbonate.

Alles in allem resultiert die Erkenntnis, dass sich das basische Chrom(III)acetat, als billiger, aktiver Katalysator für die Bildung von Poly-ether-carbonat mit einem M<sub>n</sub>-Wert von ~ 3000 g/mol und einem Carbonatanteil von ~ 40 % eignet. Bedauerlicherweise lösen sich die erhaltenen Poly-ether-carbonate wegen ihrem geringem Molekulargewichtes in Methanol, sodass sich die standardmäßige Katalysatorabtrennung, bestehend aus der Fällung des Copolymers mit einem Überschuss an Methanol angesäuert mit wenigen Millilitern einer 1M HCl-Lösung, als nicht effizient erweist<sup>[195], [70], [196]</sup>. Stattdessen wurde zur Entfernung des Katalysatorrückstandes zwei Gramm des Rohprodukts in 40 ml DCM gelöst, 40 ml einer 1M Salpetersäure hinzugefügt und das Gemisch für mehrere Stunden gerührt. Anschließend erfolgte eine Abtrennung der organischen Phase mit einem Scheidetrichter. Nach Entfernen von Dichlormethan im Vakuum wird das Poly-ether-carbonat erhalten. Die ICP-OES-Untersuchung des gereinigten Poly-ether-carbonats belegt allerdings, dass sich trotz dieser Aufreinigung noch ein Großteil des Katalysatorrückstandes im Poly-ether-carbonat befindet (Cr-Aufschluss: 0.53 % bezogen auf die Masse der Polymerprobe (~ 25 mg), beim Rohpolymer: 1.05 %). Aus diesem Grund wurden zwei weitere, literaturbekannte Methoden zur Abtrennung von Chrom(III)-Verbindungen getestet. Erstens bietet die Komplexierung mit Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) eine Möglichkeit Chrom(III)-Verbindungen zu entfernen<sup>[217]</sup>. Zur Überprüfung dieser Methode wurden zwei Gramm des Rohproduktes in 40 ml DCM gelöst, 20 ml dest. H<sub>2</sub>O, 20 ml 1M Salpetersäure und 20 ml einer Titriplex (III)-Lösung (c(Na<sub>2</sub>-EDTA 2 H<sub>2</sub>O) = 0.1 mol/l) hinzugegeben und das Gemisch für mehrere Stunden gerührt. Nach Abtrennung der organischen Phase und Entfernen von Dichlormethan wird das Poly-ether-carbonat erhalten. Das Ergebnis der ICP-OES-Untersuchung zeigt jedoch, dass diese Methode nur eine geringe Verbesserung liefert (Cr-Aufschluss: 0.43 %). Im Gegensatz dazu resultierte aus dem Einsatz von Aktivkohle, die durch ihre poröse Struktur den Katalysatorrückstand adsorbieren kann<sup>[218], [219]</sup>, eine deutlich bessere, aber immer noch nicht vollständige Katalysatorabtrennung (ICP-OES: Cr-Aufschluss: 0.17 %). Hierzu wurden 2 g des Rohpolymers in 40 ml DCM gelöst, 2 g Aktivkohle (Merck, Produktnummer: 1.02186, Schüttdichte ca. 150 - 440 kg/m<sup>3</sup>) hinzugefügt und das Gemisch für mehrere Stunden gerührt. Danach erfolgte die Abtrennung der Aktivkohle durch Filtration und das Entfernen

### 3. Ergebnisse und Diskussion

von Dichlormethan im Vakuum, wodurch schließlich das Poly-ether-carbonat erhalten wird. Aufgrund der intensiven, grünen Farbe des Katalysatorrückstandes liegt allerdings selbst bei der Abtrennung mit Aktivkohle noch eine Grünfärbung des gereinigten Poly-ether-carbonats vor.

Da möglicherweise der vorliegende Anteil an polaren Carbonatfragmenten in dem Gerüst des Poly-ether-carbonats zu einer Komplexierung bzw. Teildeaktivierung des Katalysator führt und somit seiner Abtrennung behindert, erfolgte eine Testung mit Zusatz eines Kettentransfers-Initiators, wie 1,8-Octandiol, um die vorhandenen Charakteristika zu variieren <sup>[220]</sup>. Zusätzlich bieten solche Polyol-Kettentransfer-Initiatoren Zugang zu Poly-ether-carbonat-Polyole, die in der Polyurethanherstellung als Monomere eingesetzt werden können <sup>[27], [28], [29]</sup>.

Daher erfolgte für das basische Chrom(III)acetat (Alfa Aesar) eine Testung (**Tabelle 3-26**) mit Propylenoxid unter Zusatz von 5 mol% 1,8-Octandiol. Innerhalb dieser Testung wurden zusätzlich die Reaktionsparameter (CO<sub>2</sub>-Druck, Temperatur und Katalysatorkonzentration) variiert um die Reaktionsbedingungen zu optimieren.

**Tabelle 3-26:** Screening der Reaktionsbedingungen des basischen Chromacetat (Alfa Aesar) mit PO unter Zusatz von 5 mol% Octandiol.

Versuch	Kat.-Konz. / mol%	p / bar	T / °C	Ausbeute / %	Verhältnis PPC/PC	CO <sub>3</sub> -Anteil / %	M <sub>n</sub> (g/mol)/ PDI	TON
1	0.333	50	50	69	94 / 6	48	1100 / 1.08	207
2	0.333	50	60	86	83 / 17	45	1100 / 1.13	258
3	0.333	50	70	88	81 / 19	33	1100 / 1.12	264
4	0.333	50	80	94	72 / 28	34	1000 / 1.14	282
5	0.5	50	60	91	89 / 11	37	1100 / 1.21	182
6	0.2	50	60	48	85 / 15	49	900 / 1.19	480
7	0.1	50	60	35	88 / 12	54	600 / 1.17	350
8	0.5	40	60	96	87 / 13	32	1200 / 1.08	192
9	0.5	30	60	94	93 / 7	29	1100 / 1.08	188

Reaktionsbedingungen: 10 ml PO, 20 h Reaktionszeit.

Wie erwartet, führt der Zusatz von 1,8-Octandiol, aufgrund vermehrt, ablaufenden Kettentransferreaktionen, zu einer Reduktion des Molekulargewichts. Dabei verringert sich jedoch nicht der Carbonatanteil und es werden geringfügig, höhere Ausbeuten beobachtet. Im Allgemeinen weisen die Poly-ether-carbonate einen M<sub>n</sub>-Wert von ~ 1100 g/mol mit einem Carbonatanteil von ~45 % auf. Hervorzuheben ist die Tatsache, dass im Falle dieser Poly-



ether-carbonate durch Anwendung der Reinigungsmethode mit Aktivkohle eine vollständige Katalysatorabtrennung erreicht werden konnte.

In Bezug auf die Reaktionstemperatur (Versuch 1 – 4, 50 bis 80 °C) zeigte sich, dass jetzt bereits bei einer Reaktionstemperatur von 50°C eine Ausbeute von 69 % eines 94 zu 6 Gemisches an Poly-ether-carbonat ( $M_n$ -Wert: 1100 g/mol, 48 % Carbonatanteil) und Propylencarbonat erhalten wird. Eine Steigerung der Temperatur führt zu höheren Ausbeuten (50°C: 69 %, 80°C: 94 %), gekoppelt mit einer schlechteren Selektivität der Kupplung<sup>[32], [22]</sup>. Im Hinblick auf die eingesetzte Katalysatormenge (Versuch 2, 5 – 7) resultiert aus einer Reduzierung der Katalysatormenge eine Verringerung der Ausbeute (0.1 mol%: 35 % Ausbeute) bei gleichbleibender Selektivität der Kupplung. Erstaunlicherweise führt eine geringere Katalysatormenge zu einer Abnahme des Molekulargewichtes (0.1 mol%:  $M_n$ -Wert von 600 g/mol).

Im Falle der eingesetzte Kohlenstoffdioxidmenge (Versuch 5, 8 und 9: 50 – 30 bar) beeinflusst eine Senkung des CO<sub>2</sub>-Druckes grundsätzlich nur den Carbonatanteil (50 bar CO<sub>2</sub>: 37 %, 30 bar CO<sub>2</sub>: 29 %), bei sonst einheitlicher Selektivität der Umsetzung und Charakteristika der erhaltenen Poly-ether-carbonate.

Angespornt durch diese vielversprechenden Ergebnissen und der erfolgreichen Katalysatorabtrennung, erfolgte ein „scale-up“-Versuch (Reaktionsbedingungen: 0.2 mol% Kat.-Konz. von Cr<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>7</sub> (Alfa Aesar), 60 °C, 40 bar CO<sub>2</sub>-Druck = 47 g, 20 h) mit 100 ml PO unter Zusatz von 5 mol% Octandiol (10.4481 g) in einem Autoklaven mit einem größerem Innenvolumen von 200 ml und mechanischer Rührereinheit. Verglichen mit dem analogen Versuch im Standard-Autoklaven (**Tabelle 3-26**, Versuch 5) konnte eine gleichwertige Ausbeute von 92 % eines 89 zu 11 Gemisches an Poly-ether-carbonat ( $M_n$ -Wert: 1100 g/mol, PDI-Wert 1.17, 37 % Carbonatanteil) und Propylencarbonat erreicht werden.

#### 3.11.2 Versuche mit Cyclohexenoxid als Substrat

Die Testung mit Cyclohexenoxid (**Tabelle 3-27**, Reaktionsbedingungen: 50 bar CO<sub>2</sub>-Druck, 10 ml CHO, 0.5 mol% Kat.-Konz., 60°C, 20 h Reaktionszeit) zeigt, dass die basischen Metallacetate mit Cyclohexenoxid selektiv Poly-ether-carbonate bilden. Im Vergleich dazu, entsteht mit dem Kobaltacetat-Komplexe **15** als effektivster, ionischer Metall(bpb)-Komplex

bei einer Katalysatorkonzentration von 0.2 mol% ein reines Polycyclohexencarbonat ( $M_n$ -Wert 16000 g/mol, PDI: 1.15) mit 85 prozentiger Ausbeute.

**Tabelle 3-27:** Screening der basischen Metallacetate **43** - **45** mit CHO.

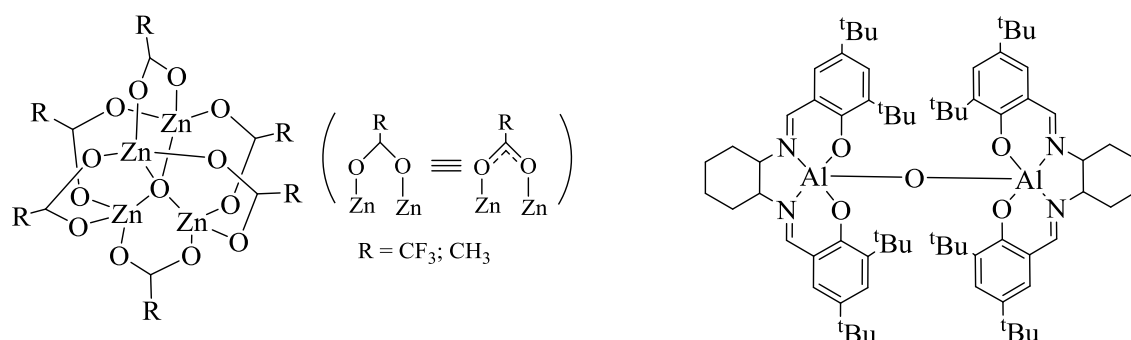
Versuch	Kat.	Ausbeute PCHC/ %	CO <sub>3</sub> <sup>-</sup> Anteil / %	$M_n$ (g/mol)/ PDI	TON
<b>1</b>	<b>43</b>	<b>71</b>	<b>39</b>	<b>1700 / 3.28</b>	<b>142</b>
2	44	43	14	4600 / 1.42	86
3	45	9	9	3400 / 1.15	18
4	Cr <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> CCH <sub>3</sub> ) <sub>7</sub>	54	42	2100 / 3.58	108

Reaktionsbedingungen: 50 bar CO<sub>2</sub>-Druck, 10 ml CHO, Kat.-Konz. 0.5 mol%, 60°C, 20 h Reaktionszeit.

Hierbei weist im Einklang mit den Ergebnissen für Propylenoxid die Chrom-Variante (Komplex **43**, Versuch 1) mit einer Ausbeute von 71 % ( $M_n$ -Wert: 1700 g/mol, 39 % Carbonatanteil) die höchste, katalytische Aktivität auf. Der hohe PDI-Wert von 3.28 für das erhaltene Poly-ether-carbonat deutet allerdings auf das Vorliegen mehrerer, katalytisch aktiver Zentren hin, sodass möglicherweise die oxo-zentrierte Struktur des basischen Chrom(III)acetats in Cyclohexenoxid nicht beständig ist<sup>[22]</sup>. Verglichen damit wird für die Eisen- (Komplex **44**, Versuch 2) bzw. die Manganvariante (Komplex **45**, Versuch 3) eine deutlich, geringere Ausbeute von 43 bzw. 9 Prozent erhalten. Zusätzlich sinkt ebenso der Carbonatanteil auf 14 bzw. 9 Prozent. Das basische Chromacetat (Versuch 4) von Alfa Aesar weist mit einer Ausbeute von 54 % ( $M_n$ -Wert: 2100 g/mol, 42 % Carbonatanteil, PDI-Wert 3.58) ebenfalls eine geringe Aktivität auf.

#### 3.11.3 Postulat des Reaktionsmechanismus der basischen Metallacetate

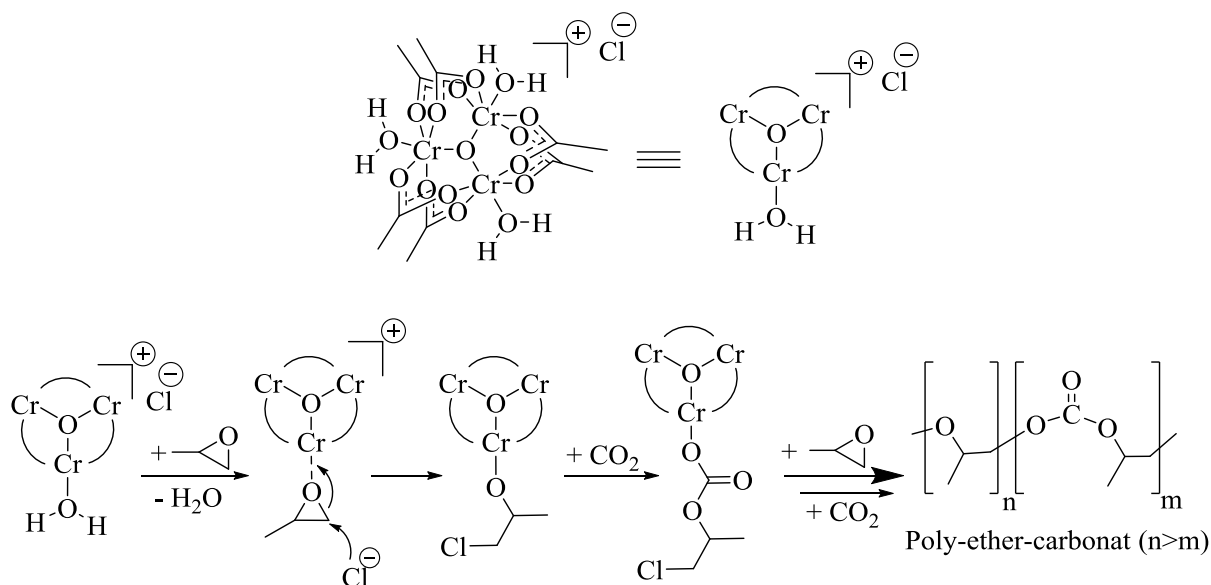
Im Hinblick auf bekannte, oxo-zentrierte Katalysatorsysteme ist die Studie von Mashima *et al.* [180] über vierkernige, oxozentrierte Zinkcarboxylat-Komplexe (**Abbildung 3.72**, links) bzw. die Studie von Kuran *et al.* [221] über das Diethylzink/Pyrogallol-Mischsystem zu nennen. Ebenfalls relevant sind die Untersuchungen von North *et al.* [53], [54] an oxo-verbrückende, bimetallische Aluminium(salen)-Komplexe (**Abbildung 3.72**, rechts).



**Abbildung 3-72:** Das Katalysatorsystem von Mashima *et al.* [180] bzw. North *et al.* [53].

Beide abgebildete Komplexsysteme können mit Zusatz eines Cokatalysator, wie TBAI, terminale Epoxide quantitativ unter anspruchsvollen Reaktionsbedingungen (25 °C, 1 atm. CO<sub>2</sub>-Druck) in cyclische Carbonate umwandeln. Als Grund für die hohe katalytische Aktivität nehmen North *et al.* [53], [54] bzw. Mashima *et al.* [180] an, dass diese mehrkernigen Komplexe die Fähigkeit besitzen, das Epoxid und CO<sub>2</sub> gleichzeitig an den oxo-verbrückenden Zentralatomen zu aktivieren (bimetallischer Reaktionsmechanismus, siehe **Kapitel 2.2.2**). In DFT-Rechnungen an dem bimetallicen Aluminium(salen)-System von Deng *et al.* [222] konnte für solch einen kooperativen Mechanismus jedoch kein geeigneter Übergangszustand berechnet werden. Stattdessen schlagen Deng *et al.* [222] aufgrund ihrer Rechnungen einen monometallischen Reaktionsmechanismus vor. Ihr Mechanismuvorschlag beinhaltet im ersten Schritt die Bildung der Alkoxidspezies, durch Angriff eines externen Nukleophils (vom Cokatalysator) auf das am Zentralatom koordinierte Epoxid. Danach erfolgen die CO<sub>2</sub>-Insertion und schließlich die Bildung der Carbonatspezies.

Das basischen Chromacetat bildet im Gegensatz zu den bimetallicen Aluminium(salen)-Komplexe von North *et al.* [53], [54] größtenteils Poly-ether-carbonate mit einem Carbonatanteil von ~ 40 %. Aufgrund des abweichendem Produktspektrums und des geringe Carbonatanteils ist ein kooperativer, bimetallicher Mechanismus eher unwahrscheinlich und stattdessen erscheint ein monometallischer Mechanismus (**Schema 3.15**, dargestellt mit PO und Komplex **43**) gemäß Deng *et al.* [222] plausibler. Da in der Testung mit PO niedrige PDI-Werte (~ 1.3) beobachtet werden, ist davon auszugehen, dass einheitlich, aktive Zentren vorliegen. Daher scheint es wahrscheinlich, dass der trimetalliche, oxo-zentrierte Kern der basischen Metallacetate, einmal in Propylenoxid gelöst, erhalten bleibt und sich nicht in kleinere Carboxylat-komplexe umwandelt. Als erster Schritt im postulierten Mechanismus für Propylenoxid ist die Verdrängung des labil, gebundenen Wassermoleküls durch ein Epoxidmolekül denkbar.



**Schema 3-15:** Postulierter Mechanismus zur Bildung von Poly-ether-carbonat aus PO mit dem basischen Chromacetat **43**.

Damit kann das Epoxidmolekül durch Koordination am Chromatom für die Ringöffnung aktiviert werden. Danach erfolgt die Ringöffnung des Epoxids durch Angriff des Chlorid-Anions unter Bildung eines Chromalkoxids. In dessen Chrom-Sauerstoffbindung findet dann die Insertion von CO<sub>2</sub> statt und es entsteht die Carbonatspezies. Durch Anlagerung weiterer Epoxid- bzw. im geringeren Maße Kohlenstoffdioxidmoleküle bildet sich schließlich das Poly-ether-carbonat.

Im Gegensatz dazu, werden bei Cyclohexenoxid, Poly-ether-carbonate mit hohen PDI-Werten ( $\sim 3.4$ ) erhalten. In diesem Fall ist anzunehmen, dass sich die oxo-zentrierte Struktur in verschiedene Carboxylat-komplexe umwandelt, sodass sich mehrere, katalytisch aktive Zentren bilden und somit ein weitaus komplexerer Mechanismus vorliegt<sup>[22]</sup>.

## 4. Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel dieser Doktorarbeit war die Synthese neuartiger, preisgünstiger und gleichzeitig effektiver, homogener Komplexe und deren Testung als Katalysatoren für die Synthese organischer Carbonate aus der Kupplung von Epoxiden mit CO<sub>2</sub>. Dabei sollten diese Katalysatoren selektiv entweder die Umsetzung zum cyclischen Monomer oder zu den aliphatischen Copolymeren ermöglichen. Das große Interesse für diese Kupplungsreaktion beruht auf der Möglichkeit CO<sub>2</sub> zu verwerten und eine kommerzielle Nutzung dieser Kupplungsprodukte voranzutreiben. Als potentielle Katalysatoren wurden in dieser Arbeit zwei verschiedene Komplexsysteme mit den als Standardtestsubstrate bekannten Epoxiden, Propylenoxid und Cyclohexenoxid, getestet. Weiterführend erfolgte für besonders aktive Katalysatoren zusätzlich ein breiteres Screening mit anderen, kommerziell erhältlichen Epoxiden, wie zum Beispiel Epichlorhydrin und Styroloxid.

Das erste Komplexsystem besteht aus ionischen Cobalt-, Eisen-, Chromkomplexen sowie neutralen Zink- bzw. Aluminiumkomplexen mit verschiedenen N<sub>4</sub>-Liganden. Die Basis der N<sub>4</sub>-Liganden bildete hierbei N,N-Bis(2-pyridincarboxamid)-1,2-benzen (N<sub>4</sub>-bpb-Ligand), welches durch Kondensation von 1,2-Phenylendiamin mit zwei Äquivalenten 2-Picolinsäure, in Anwesenheit von Triphenylphosphit, erhalten wurde. Diesem Syntheseweg folgend gelang es durch Variation der Ausgangsstoffe acht modifizierte N<sub>4</sub>-Liganden zu synthetisieren. Darüber hinaus bot die Kondensation einerseits von zwei Äquivalenten 2-Pyridincarboxaldehyd mit *ortho*-Phenylendiamin und anschließender Reduktion mittels Natriumtriacetoxyborohydrid und andererseits von Diethyloxalat mit zwei Äquivalenten 2-Aminomethylpyridin Zugang zu zwei weiteren N<sub>4</sub>-Liganden. Weiterhin konnten unter Anwendung des Verdünnungsprinzips durch Umsetzung von *ortho*-Phenylendiamin bzw. *meta*-Xylylendiamin mit 2,6-Pyridindicarbonylchlorid zwei Makrocyclen synthetisiert werden. Alles in allem gelang es zwölf N<sub>4</sub>-Liganden herzustellen und vollständig zu charakterisieren.

Die Synthese der ionischen, oktaedrischen Cobalt-, Eisen- und Chrom(bpb)-komplexe erfolgte durch Umsetzung der N<sub>4</sub>-Liganden mit dem entsprechenden Metall(II)acetat bzw. Metall(II)chlorid (Bei Eisen und Chrom: Metall(III)chlorid) als Metallprecursor und den dazugehörigen Tetraethylammoniumsalzen (Im Falle zweier Kobaltkomplexe: Tetrabutylammoniumsalze). Zusätzlich kam noch das Cobalt(II)-bromid als Metallprecursor

zum Einsatz. Dabei zeigte sich insbesondere bei der Umsetzung mit den Metall(II)acetat-precursoren, dass Cobalt die größte Neigung aufweist mit diesen  $N_4$ -Liganden Komplexe zu bilden. Im Hinblick auf die verschiedenen Liganden war eine Synthese der Komplexe nur mit den nicht cyclischen  $N_4$ -Liganden, welche *ortho*-Phenylendiamin als Diamin-Linker und zusätzlich die Amidstruktur besitzen (Ligand **1** – **4**), möglich. In Summa gelang es 21 ionische, oktaedrische Komplexe zu synthetisieren, vollständig zu charakterisieren und bei acht Verbindungen mittels Röntgenstrukturanalyse geeigneter Kristalle den oktaedrischen, ionische Aufbau zu bestätigen.

Zur Darstellung der neutralen Aluminium- und Zink(bpb)-komplexe erfolgte eine Umsetzung der  $N_4$ -Liganden mit Diethylaluminiumchlorid, Triethylaluminium bzw. Diethylzink als Metallprecursor in trockenem THF. Problematisch gestaltete sich hierbei die Darstellung der Aluminium(bpb)-komplexe, da sich bei der Umsetzung mit Triethylaluminium sowie mit Diethylaluminiumchlorid in den meisten Fällen ein komplexes Produktgemisch bildete. Trotzdem konnten zwei Aluminium(bpb)chlorid-komplexe erfolgreich synthetisiert werden. Im Gegensatz dazu erwies sich die Umsetzung mit Diethylzink als selektiv und effizient, wodurch es gelang sechs Zink(bpb)-komplexe mit fast quantitativen Ausbeuten herzustellen. In Bezug auf die verschiedenen  $N_4$ -Liganden, zeigte sich, dass sich auch für diese Metalle nur mit den nicht cyclischen  $N_4$ -Liganden, welche *ortho*-Phenylendiamin als Diamin-Linker und zusätzlich die Amidstruktur besitzen (Ligand **1** – **4** und bpb-Grundgerüst), die erhofften Komplexe bildeten. Eine Ausnahme stellte die Umsetzung von Ligand **5** (2-Aminobenzylamin als Diaminlinker) mit Diethylzink dar, hier konnte ebenfalls der Zink(bpb)-Komplex isoliert werden

Das zweite Komplexsystem besteht aus der basischen Variante der Metallcarboxylate von Chrom, Eisen und Mangan, sowie dem Dichrom-tetraacetat-dihydrat-Komplex. Diese vier, literaturbekannten Verbindungen konnten erfolgreich durch Umsetzung der entsprechenden Metallprecursoren mit Eisessig bzw. Natriumacetat synthetisiert werden.

Zur Überprüfung des Katalysatorpotentials für die Kupplungsreaktion erfolgten systematische Katalysetests aller Verbindungen. Die Testung der ionisch, oktaedrischen Cobalt-, Eisen- und Chrom(bpb)-komplexe mit Cyclohexenoxid ergab, dass vor allem die Cobalt(bpb)acetat- und Cobalt(bpb)chlorid-Komplexe effektive Katalysatoren für die selektive Bildung von reinem, alternierenden Polycyclohexencarbonat mit 100 Prozent Carbonatanteil darstellen. Hierbei wies der Cobalt(bpb)acetat-Komplex mit zwei Methylgruppen am Phenylen-Rückgrat mit

einer Ausbeute von 79 Prozent an reinem Polycyclohexencarbonat (Kat.-Konz.: 0.1 mol%,  $M_n$ -Wert: 20000 g/mol, PDI: 1.35) die höchste Aktivität auf. Verglichen damit wurde für die Eisenchlorid-Komplexe mit einer maximalen Ausbeute von 33 Prozent an reinem Polycyclohexencarbonat (Kat.-Konz.: 0.5 mol%,  $M_n$ -Wert: 1900 g/mol, PDI: 1.18) eine deutlich geringere Aktivität festgestellt. Im Falle der Eisen(bpb)acetat- bzw. Chrom(bpb)chlorid-Komplexe lag nicht nur eine nochmals geringere Aktivität vor, sondern es bildete sich auch vermehrt Cyclohexencarbonat als Nebenprodukt. Aufgrund ihrer schlechten Löslichkeit in Cyclohexenoxid, wurden für die Cobalt(bpb)bromid-Komplexe und den Cobalt(bpb)chlorid-Komplex mit zwei Methylgruppen am Phenylen-Rückgrat nur Spuren an organischen Carbonaten nachgewiesen.

Demgegenüber bildete sich in der Testung mit Propylenoxid stets selektiv Propylencarbonat mit teilweise quantitativen Umsätzen. Hierbei wiesen die Cobalt(bpb)bromid- und die Eisen(bpb)chlorid-Komplexe die höchste Aktivität auf. So wurde mit dem Cobalt(bpb)bromid-Komplex mit zwei Chlor-Substituenten am Phenylen-Rückgrat selbst für eine niedrige Katalysatorkonzentration von 0.05 mol% noch eine Ausbeute von 81 Prozent an Propylencarbonat erhalten. Darüber hinaus belegt ein Recycling-Test mit fünf Durchläufen, dass eine mehrfache Nutzung des Katalysators bei gleichbleibender Aktivität prinzipiell möglich ist. Für die Metallchlorid-Komplexe zeigte sich, dass die Eisen- gegenüber den Cobalt- bzw. Chrom(bpb)-komplexe eine geringfügig höhere Aktivität aufweisen. Bezüglich des Einflusses der axialen Liganden konnte für die Cobaltkomplexe eine, den Ergebnissen für Cyclohexenoxid gegenläufige, Abstufung der Reaktivität vom Bromid- über den Chlorid- zum Acetat-Liganden festgestellt werden.

Im Hinblick auf die Variation des Tetraalkylammonium-Kations stellte sich tendenziell heraus, dass der Austausch des Tetraethylammoniumkations durch ein Tetrabutylammoniumkation nur zu einer leichten Steigerung der Ausbeute führt. Verglichen damit resultiert aus der Modifikation der Ligandenstruktur eine deutlichere Verbesserung der Aktivität. Grundsätzlich wirkte sich dabei für die Cobalt(bpb)acetat-, die Chrom(bpb)chlorid- sowie die Eisen(bpb)chlorid-Komplexe eine Erhöhung der Nukleophilie des Liganden und für die Cobalt(bpb)chlorid- bzw. die Cobalt(bpb)bromid-Komplexe eine Erniedrigung der Nukleophilie des Liganden positiv aus. Das Screening zur Bestimmung der optimalen Druck- und Temperaturbedingungen ergab, dass für beide Epoxide eine Reaktionstemperatur von 80°C vonnöten ist. Bezüglich des CO<sub>2</sub>-Druckes erwies sich für Propylenoxid ein CO<sub>2</sub>-Druck

von 35 bar und für Cyclohexenoxid ein CO<sub>2</sub>-Druck von 50 bar als optimal. Weiterhin demonstrierte die Testung anderer Epoxide das breite Anwendungsspektrum. Es zeigte sich, dass der Cobalt(bpb)chlorid-Komplex mit zwei Chlor-Substituenten am Phenylen-Rückgrat für alle getesteten Epoxide, außer dem sterisch, besonders anspruchsvollen 2,3-Dimethyl-2,3-epoxybutan eine katalytische Aktivität besitzt und selektiv das cyclische Carbonat bildet. Dabei konnte mit monosubstituierten Epoxiden, welche eine elektronenziehende Gruppe beinhalten, fast quantitative Umsätze erreicht werden.

Die Testung der Zink(bpb)-komplexe zeigte, dass diese Verbindungen stets das cyclische Carbonat selektiv bilden und, dass insbesondere für Propylenoxid hohe Umsätze bei geringer Katalysatorbeladung (0.05 mol%: 88 % PC) möglich sind. Jedoch war für eine katalytische Umsetzung die Zugabe äquivalenter Mengen eines Cokatalysators vonnöten, da im Gegensatz zu den ionischen, oktaedrischen Komplexen keine axiale Abgangsgruppe vorhanden ist. Dabei stellte sich NBu<sub>4</sub>I, aufgrund der hohen Nukleophilie des Iodid-Anions, als besonders geeignet für die Synthese cyclischer Carbonate aus sterisch anspruchslosen Epoxiden, wie Propylenoxid, heraus. Im Gegensatz dazu eignet sich für sterisch anspruchsvolle Epoxide, wie Cyclohexenoxid, NBu<sub>4</sub>Br besser als Cokatalysator, da für eine effektive Ringöffnung dieser Epoxide neben einer hohen Nukleophilie auch eine kleine Größe des Anions von Vorteil ist. Hervorzuheben ist, dass verglichen mit den ionisch, oktaedrischen Komplexen bereits eine Temperatur von 60 °C ausreichte um eine akzeptable Ausbeute an Propylencarbonat (46 %) zu erreichen. Darüber hinaus wurde selbst bei einem niedrigen CO<sub>2</sub>-Druck von nur zwei bar und einer Temperatur von 60 °C noch eine Ausbeute von 32 Prozent an PC erhalten. In Bezug auf die Variation der Ligandenstruktur ergab sich kein eindeutiges Bild. Zwar zeigte sich, dass die Einführung von zwei Methylgruppen am Phenylen-Rückgrat eine deutliche Minderung der Ausbeute zur Folge hat. Jedoch führte gleichzeitig die Einführung elektronenziehender Gruppen am Phenylen-Rückgrat einerseits zu einer Steigerung der Ausbeute (Chlorid-Atome) und andererseits zu einer merklichen Ausbeutenminderung (Nitro-Gruppe). Aus dem Einschub einer Methylengruppe in den *ortho*-Phenylendiamin-Linker resultierte eine geringfügige Verminderung der katalytischen Aktivität.

Die Testung der Aluminium(bpb)chlorid-Komplexe ergab, dass die Aluminiumkomplexe allein nur eine sehr geringe katalytische Aktivität für Propylenoxid besitzen (nur Spuren an organischen Carbonaten). Interessanterweise fand keine ROP / Homopolymerisation des Epoxids statt. Durch Zusatz äquivalenter Mengen eines ionischen Cokatalysators konnte



jedoch bei einer niedrigen Kat./Cokat.-Konz. von 0.1 mol% Propylencarbonat mit quantitativen Ausbeuten hergestellt werden. Bezüglich der eingesetzten, ionischen Cokatalysatoren trat hierbei nur ein minimaler Aktivitätsunterschied auf (87 bis 96 % PC). Eine mögliche Erklärung hierfür stellt die hohe Lewis-Acidität des Aluminium(III)-Zentrums dar, wodurch das Epoxid bei Koordination am Aluminium besonders stark für die Ringöffnung aktiviert werden sollte, sodass der Nukleophilie-Unterschied der Halogenid-Anionen, sich im Einklang mit den Ergebnissen der Testung mit Propylenoxid, nur noch geringfügig auf die Effektivität der Ringöffnung auswirkt. Für Cyclohexenoxid ließ sich im Gegensatz zu Propylenoxid mit den Aluminium(bpb)chlorid-Komplexen vorwiegend die ROP / Homopolymerisation feststellen, die zur Bildung von Poly-ether-carbonaten (Kat.-Konz.: 0.1 mol%,  $M_n$ -Wert: 6600 g/mol, PDI: 1.47) mit einem geringen Carbonatanteil (18 %) führte. Bei Zusatz eines Cokatalysators wurde die ROP / Homopolymerisation-Reaktion unterdrückt und es bildete sich das cyclische Carbonat. Als effektivster Cokatalysator erwies sich PPnCl mit einer Ausbeute von 49 % eines 91 zu 9 Gemisches an CHO und PCHC. Aufgrund der hohen Lewis-Acidität von Aluminium spielt der Nukleophilie-Unterschied der Halogenid-Ionen eine untergeordnete Rolle und die Größe des Anions wird zum entscheidenden Kriterium für eine effektive Ringöffnung von Cyclohexenoxid.

Das herausragende Merkmal der Testung des zweiten Komplexsystems ist das Produktspektrum, welches erstmals auch für Propylenoxid aus Poly-ether-carbonaten mit einem Carbonatanteil von ~ 40 Prozent besteht. Ihre Testung ergab, dass die basischen, oxo-verbrückten Metallacetate aber nicht der Dichrom-tetraacetat-dihydrat-Komplex eine katalytische Aktivität besitzen. Im Hinblick auf die untersuchten basischen Metallacetate wies mit Abstand das basische Chromacetat die höchste Aktivität auf. So wurde für Propylenoxid bei einer Katalysatorkonzentration von 0.5 Molprozent und einer Temperatur von 60°C eine Ausbeute von 75 Prozent eines 98 zu 2 Gemisches an Poly-ether-carbonat ( $M_n$ -Wert: 3200 g/mol, 45 % Carbonatanteil) und Propylencarbonat erhalten. Da im Falle des Chroms, das basische Chromacetat mit der Summenformel  $Cr_3(OH)_2(O_2CCH_3)_7$  auch kommerziell erhältlich ist, wurde auch diese Verbindung getestet und, abgesehen von einer geringeren Selektivität bezüglich der Copolymerbildung (81 zu 19) bei Propylenoxid, vergleichbare Resultate erzielt. Problematisch gestaltete sich die Katalysatorabtrennung für die Poly-ether-carbonate aus Propylenoxid, welche trotz Anwendung verschiedener Reinigungsmethoden nicht vollständig möglich war. Durch Zusatz eines Kettentransfers-Initiators, wie

1,8-Octandiol, gelang es jedoch Poly-ether-carbonate mit geringerem Molekulargewicht ( $M_n$ -Wert: 1.100 g/mol) bei gleichbleibendem Carbonatanteil herzustellen, bei denen der Einsatz von Aktivkohle zu einer vollständige Katalysatorabtrennung führte.

Zum Abschluss der Untersuchung beider Komplexsysteme wurde aus den Beobachtungen in ihrer Katalysatorrestung und dem Vergleich mit relevanten, literaturbekannten Systemen jeweils ein möglicher Reaktionsmechanismus postuliert. Unterstützt durch kinetische Messungen mittels *in situ* (ATR) FT-IR-Spektroskopie ist anzunehmen, dass für die ionischen, oktaedrischen Cobalt-, Eisen- und Chrom(bpb)-komplexe ein bimetallischer Mechanismus vorliegt. Dabei wird das Epoxidmolekül durch Koordination am Zentralatom für die Ringöffnung aktiviert. Danach erfolgt die Ringöffnung des Epoxids durch Angriff des Chlorids eines zweiten Komplexes unter Bildung eines reaktiven Metallalkoxids. In dessen Metall-Sauerstoffbindung findet dann die Insertion von  $\text{CO}_2$  statt. Das so gebildete Metall-Alkylcarbonat führt schließlich durch einen intramolekularen Ringschluss zur Bildung des cyclischen Carbonats und Regenerierung des Katalysators.

Bei den Zink(bpb)- bzw. Aluminium(bpb)-Komplexen mit Zusatz eines ionischen Cokatalysators ist ein monometallischer Mechanismus denkbar. In beiden Fällen wird das Epoxidmolekül mittels Koordination am Zentralatom für die nachfolgende Ringöffnung aktiviert. Durch Angriff eines Halogenid-Anions, das aus dem zugefügten Cokatalysator stammt, entsteht das entsprechende Metallalkoxid. Nach der Insertion von  $\text{CO}_2$ , bildet sich schließlich, wie oben erwähnt, das cyclische Carbonat durch intramolekularen Ringschluss.

Auch für die basischen Metallacetate erscheint ein monometallischer Mechanismus plausibel. In diesem Fall übernimmt das Gegenion des oxo-verbrückten Metallacetat-Kations den nukleophilen Angriff zur Ringöffnung des Epoxids. In die gebildete Metall-alkoxid-spezies findet dann die Insertion von  $\text{CO}_2$  statt. Durch konsekutive Anlagerung weiterer Epoxid- bzw. im geringeren Maße Kohlenstoffdioxidmoleküle entsteht schließlich das Poly-ether-carbonat.

Es konnte gezeigt werden, dass sich durch die gezielte Wahl des Katalysatorsystems jeweils selektiv das Copolymer oder cyclische Carbonat darstellen lässt. Zur quantitativen Synthese von Propylencarbonat eignen sich die Cobalt(bpb)bromid-, die Eisen(bpb)chlorid-Komplexe und mit Zusatz eines ionischen Cokatalysators die Zink(bpb) bzw. Aluminium(bpb)-Komplexe. Hervorzuheben sind die Zink(bpb)-Komplexe, die auch unter milden Reaktionsbedingungen Propylencarbonat bilden. Zur Gewinnung von reinem

Polycyclohexencarbonat sind die Cobalt(bpb)acetat- und Cobalt(bpb)chlorid-Komplexe zu bevorzugen. Aliphatische Poly-ether-carbonate ausgehend von Propylenoxid können hingegen mit den basischen Metallacetaten hergestellt werden.

In zukünftigen Arbeiten sollten einerseits andere Metalle und axiale Liganden mit den  $N_4$ -Liganden umgesetzt und andererseits die Acetatgruppen bei den basischen Metallacetaten variiert werden. Damit ist es möglich weitere, potentielle Katalysatoren zu generieren und ein tieferes Verständnis für ihren Einfluss in der Katalyse aufzubauen. Des Weiteren sollten ausführliche, kinetische Studien sowie DFT-Untersuchungen durchgeführt werden, um tiefere Einblicke in die vorliegenden Reaktionsmechanismen zu gewähren. Somit könnten die Postulate über den Mechanismus und die Erklärungsansätze für die vorliegenden Reaktivitätsunterschiede verfeinert und bestätigt werden. Als weiterer Schritt ist auch die Immobilisierung der aktivsten Komplexsysteme auf anorganische Trägermaterialien denkbar, um eine Abtrennung des Katalysators zu erleichtern.



## 5. Experimentalteil

### 5.1 Allgemeine Vorbemerkungen

**Reaktionsapparaturen:** Die Herstellung der Aluminium und Zinkkomplexe wurde in ausgeheizten und mit Stickstoff gefluteten (Schlenk-)Apparaturen durchgeführt. Die  $N_4$ -Ligandensynthese, die Darstellung der ionisch oktaedrischen Metallkomplexe sowie der basischen Metallacetate erfolgte in offenen Apparaturen. Außer den Aluminiumverbindungen bzw. dem Chrom(II)acetat können alle hergestellten Verbindungen an der Luft gelagert werden.

**Chemikalien und absolute Lösungsmittel:** Für die hier beschriebenen Synthesen wurden, soweit nicht anders vermerkt, die Chemikalien direkt aus kommerziellen Quellen bezogen und ohne weitere Reinigung verwendet. 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. Hierbei sind die wichtigsten Chemikalien in **Tabelle 5.1**, **Tabelle 5.2** und die Lösungsmittel in **Tabelle 5.3** aufgelistet.

**Tabelle 5-1:** Verwendete Chemikalien zur  $N_4$ -Liganden-Synthese.

Substanz	Reinheit [%]	Hersteller
2-Picolinsäure	99	Sigma Aldrich
4,5-Dichloro-o-phenylendiamin	97	Aldrich
Triphenylphosphit	97	Aldrich
4-Nitro-o-phenylendiamin	97	Alfa Aesar
4,5-Dimethyl-o-phenylendiamin	95	abcr
Pyrazin-2-carbonsäure	99	Aldrich
o-Phenylendiamin	98	Alfa Aesar
2-Aminobenzylamin	98	Aldrich
1,2-Ethylendiamin	99	Sigma Aldrich
trans-1,2-diaminocyclohexan	99	Sigma
2,6-Diaminopyridin	98	Aldrich
Pyridin-2-carboxaldehyd	99	Alfa Aesar
Natriumtriacetoxyborohydrid	95	Aldrich
Diethyloxalat	99	Sigma Aldrich
2-Aminomethylpyridin	99	Alfa Aesar
2,6-Pyridindicarbonylchlorid	97	Sigma Aldrich
m-Xylendiamin	99	Sigma Aldrich
Triethylamin (TEA)	99	Merck

**Tabelle 5-2:** Verwendete Chemikalien zur Komplex-Synthese.

Substanz	Reinheit [%]	Hersteller
Cobalt(II)acetat-tetrahydrat	98	Sigma Aldrich
NEt <sub>4</sub> OAc 4H <sub>2</sub> O	99	Sigma Aldrich
Eisen(II)acetat	95	Sigma Aldrich
Cobalt(II)bromid-hydrat	100	Sigma Aldrich
NEt <sub>4</sub> Br	99	Merck
Cobalt(II)chlorid (trocken)	97	Alfa Aesar
NEt <sub>4</sub> Cl H <sub>2</sub> O	98	Sigma Aldrich
Eisen(III)chlorid	97	Sigma Aldrich
Chrom(III)chlorid-hexahydrat	98	Sigma Aldrich
NBu <sub>4</sub> OAc	97	Sigma Aldrich
NBu <sub>4</sub> Cl	97	Sigma Aldrich
Diethylzink	1Molare Lösung in Hexan	Sigma Aldrich
Triethylaluminium	93	Sigma Aldrich
Diethylaluminiumchlorid	97	Sigma Aldrich
Eisessig	100	Merck
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> *9H <sub>2</sub> O	99	Merck
Mn(OAc) <sub>2</sub> *4H <sub>2</sub> O	98+	Sigma Aldrich
Kaliumpermanganat	99	Merck
Natriumperchlorat	99+	Acros Organics
Natriumacetat (trocken)	99	Merck

**Tabelle 5-3:** Verwendete Lösungsmittel.

Substanz	Reinheit [%]	Hersteller
Ethanol	99.8	Roth
Pyridin	100	VWR
2-Propanol	99.8	Merck
1,2-Dichlorethan	99	Sigma Aldrich
DMF	99.8	Merck
Acetonitril	99.5	Merck
Diethylether	99.5	Roth
THF (trocken)	99.9	Sigma Aldrich
Dichlormethan	99.5	Roth
Methanol	99	Roth
Salpetersäure (konz.)	65	Fluka

**Epoxide, Cokatalysatoren:** Die Standardepoxide Propylenoxid und Cyclohexenoxid wurden vor ihrer Verwendung über Calciumhydrid getrocknet, durch Destillation gereinigt und unter Argon-Atmosphäre in Schlenk-Vorratsgefäßen gelagert. Die Entnahme erfolgte im Argon-Gegenstrom. Die restlichen, untersuchten Epoxide waren nur in geringen Mengen vorrätig, sodass sie direkt nach dem Öffnen der Gefäße vollständig verbraucht wurden und eine

## 5. Experimentalteil

---

Aufreinigung im Vorfeld nicht erfolgte. Alle benutzten Epoxide, sowie die eingesetzten Cokatalysatoren sind in **Tabelle 5.4** aufgelistet.

**Tabelle 5-4:** Verwendete 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
2,3-Dimethyl-2,3-epoxybutan	99	Sigma Aldrich
PPNCl	97	Aldrich
NBu <sub>4</sub> I	Sigma Aldrich	Sigma Aldrich
NBu <sub>4</sub> Br	98	Lancaster
DMAP	99%	Sigma Aldrich
NEt <sub>4</sub> I	98	Sigma Aldrich
1,8-Octandiol	98	Sigma Aldrich

## 5.2 Verwendete analytische Methoden

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

**Kernresonanzspektren:** Die Kernresonanzspektren wurden auf einem Varian Inova Unity 400 Spektrometer (Software VNMRJ 3.2) ausgestattet mit einem Oxford Magnet (9.4 T) gemessen. Zur Auswertung der Spektren diente die Software MestReC Version 4.8.6.0. Die Chemische Verschiebungen  $\delta$  wurden in ppm angegeben, die Kopplungskonstanten  $J$  in Hz. Zur Beschreibung von Multiplizitäten wurden folgende Abkürzungen verwendet:

s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, p = Quintett, sp = Septett, m = Multipllett, sowie deren Kombinationen. Als Referenz dienten bei den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektren die jeweiligen Lösungsmittelsignale (Signale des restlichen protonierten Lösungsmittels in  $^1\text{H}$  und die charakteristischen  $^{13}\text{C}$ -D Kopplungen in  $^{13}\text{C}$ ) bezogen auf TMS ( $\delta = 0$  ppm) mit folgenden chemischen Verschiebungen (Multiplizität des Signals in Klammern)<sup>[223]</sup>:

Lösungsmittel	$^1\text{H}$ -NMR	$^{13}\text{C}$ -NMR
$\text{CDCl}_3$	7.26 (s)	77.00 (t)
DMSO-d <sub>6</sub>	2.50 (s)	39.43 (sp)
$\text{C}_6\text{D}_6$	7.16 (s)	28.02 (t)
$\text{CD}_3\text{CN}$	1.94 (p)	1.24 (sp)

$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden  $^1\text{H}$ -breitbandenkoppelt aufgenommen. Informationen über die Multiplizität der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale wurden, sofern erforderlich, aus  $135^\circ$ -DEPT Spektren und für eine Zuordnung der Signale nötige Informationen aus 2D-Spektren gewonnen (H,H-COSY, gHMQC, gHMBC). Folgende Abkürzungen wurden verwendet: prim. = primäres C ( $\text{CH}_3$ ), sec. = sekundäres C ( $\text{CH}_2$ ), tert. = tertiäres C ( $\text{CH}$ ), quart. = quartäres C. Des Weiteren wurden auch  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektren aufgezeichnet, wobei gegen die Referenz Aluminiumnitrat in  $\text{D}_2\text{O}$  gemessen wurde. Dabei betrug die Messfrequenz 104.26 MHz.

**Infrarotspektren:** Infrarotspektren wurden auf einem Varian 660-IR FT-IR-Spektrometer mit der Software Resolution Pro FTIR Spectroscopy Software (Version 5.2.0 CD846) gemessen. Standardmäßig diente ein KBr-Pressling als Matrix. Es werden nur die



Wellenzahlen der intensivsten und/ oder charakteristischen Banden angegeben. Die relativen Intensitäten wurden mit folgenden Abkürzungen bezeichnet:

vs	very strong
s	strong
m	medium
w	weak
b	broad

**Massenspektren:** ESI-Massenspektren wurden auf einem Agilent 1100 MSD mit der Software HP LC/MSD Chem Station (Rev A.05.04) gemessen. Zur Bereitstellung der Proben wurden jeweils geringe Mengen der Substanz in Methanol mit beigefügtem Ammoniumchlorid gelöst. Als Spüllösung kam hierbei reines Methanol zum Einsatz. Zur Auswertung der Messergebnisse diente die Software G1701AA GC/MSD ChemStation von der Firma Agilent. Angegeben sind im allgemeinen Signale mit hoher Intensität relativ zum Basispeak, ferner der Molpeak und weitere charakteristische Fragmentpeaks.

**Elementaranalysen:** Die Elementaranalysen wurden in der hauseigenen Analytikarbeitsgruppe auf einem CHNS-Analysator des Typs Vario EL III der Firma Elementar durchgeführt. Das Gerät ist mit CO<sub>2</sub>-, H<sub>2</sub>O-, N<sub>2</sub>- und SO<sub>2</sub>-Säulen ausgestattet, wobei als Detektor ein WLD dient. Zur Aufnahme und Auswertung der Messungen kam die Software VarioEL (V4.0327.Oct2003) mit dem Messmodus V5.13 zum Einsatz. Als Kalibrierstandard diente Sulfanilsäure (Merck p.A.).

**Röntgenstrukturanalysen:** Die Röntgenstrukturanalysen wurden von Dr. O. Walter auf einem Bruker Apex II Quazar Diffraktometer gemessen. Eine Lorentz- und Polarisierungskorrektur wurde angewendet. Mit Hilfe von SADABS wurden numerische oder empirische Absorptionskorrekturen durchgeführt<sup>[224], [225], [226]</sup>. Zur Recherche nach ähnlichen Kristallstrukturen wurde die Cambridge Structural Database verwendet<sup>[227]</sup>. Die Auswertung und graphischen Darstellung der Strukturdaten wurde mit der Software Mercury 3.0. (Build RC5) von CCDC durchgeführt<sup>[228]</sup>.

**Atomemissionsspektrometrie (ICP-OES):** Die Bestimmung der elementspezifische Zusammensetzung wurde auf einem 720/725-ES Emissionsspektrometer mit CCD Detektor der Firma Agilent Technologies durchgeführt. Als Plasmaquelle kam ein 40MHz quarzgesteuerten Generator mit Argon als Trägergas zum Einsatz. Zur Probenvorbereitung werden zu ca. 25 mg Probensubstanz 10 ml konzentrierter Salpetersäure (65 %ig)

hinzugegeben und das Gemisch für mindestens 24 h gerührt bis sich die Probe vollständig löst. Kurz vor Messung der Proben wird die Lösung dann nochmals in einem Verhältnis von 1:100 mit 0.1 molarer Salpetersäure verdünnt. Die Spüllösung stellt 0.2 molare Salpetersäure dar.

**Gelpermeationschromatographie (GPC):**Die GPC-Messung wurde an einer PSS SDV 5  $\mu$  1000 Å Trennsäule und an einer PSS SDV 5  $\mu$  100 Å Trennsäule der Firma Polymer Standard Service (PSS) durchgeführt, die mit Polystyrolen der Firma PSS kalibriert wurde. Die Moleküle werden mit einem RI-Detektor L-7490 der Firma Merck detektiert. Als Eluent dient trockenes THF, wobei 10 mg der zu messenden Probe in 10 ml THF gelöst werden und bei 35 °C mit einem Fluss von 1 ml/min die Säulen durchlaufen werden. Als Referenzpeak wird Toluol eingesetzt. Die Aufnahme und Auswertung der Messung erfolgte mit der Software PSS WINGPC 6 der Firma PSS.

**Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC):** Die Glasübergangstemperaturen der Polymere wurden mittels dynamischer Differenzkalometrie nach DIN 53765 bestimmt. Hierfür wurde das Modell DSC822e der Firma Mettler Toledo und ein Thermostat FT400 der Firma Julabo verwendet. Der Messbereich liegt zwischen 0 und 260 °C, wobei einer Heizrate von 20 °C/min zum Einsatz kam. Die Messung setzt sich aus drei Einzelmessungen zusammen, wobei für den Wert der Glasübergangstemperatur der Mittelwert aus den beiden letzteren berechnet wird.

### 5.3 *In situ* ATR-IR-Experimente

#### 5.3.1 Aufbau der Apparatur

Die Katalysetests mit *in situ* FT-IR-Spektroskopie Überwachung wurden in einem speziell dafür konzipierten Autoklaven (**Abbildung 5.1**: Rostfreier Stahl 316 Ti, mat. 1.4571, 150ml,  $T_{\max} = 200^{\circ}\text{C}$ ,  $p_{\max} = 300$  bar, magnetische Rührung, Aluminiumheizblock mit Temperaturfühler) durchgeführt. Der Autoklav ist mit einem seitlich angebrachten ATR-Diamant Sensor (DiComp™window) ausgerüstet und über ein Sentinel™K4 Conduit (Spiegelkonstruktion mit vier Spiegeln zur Leitung des IR-Strahls) mit einem ReactIR 45m des Herstellers Mettler-Toledo verbunden. Die dazugehörige Software iCIR (Version 4.2) erlaubt eine Überwachung und Bearbeitung der experimentellen Daten. Als Messprinzip wird die ATR-Technik (attenuated total reflection, abgeschwächte Totalreflexion) angewendet <sup>[229]</sup>. <sup>[230]</sup>. Hierbei wird durch interne Reflexion eines Infrarotstrahles in einem optisch dichten Kristall eine abklingende Welle geschaffen, die sich über die Oberfläche des Kristalls mit maximal 5  $\mu\text{m}$  hinaus ausbreitet. Das heißt um einen Kontakt der abklingenden Welle mit der Reaktionslösung zu schaffen, muss die Reaktionslösung im direkten Kontakt zum Messkristall stehen. Die Reaktionslösung absorbiert Teile des einfallenden IR-Strahls oder schwächt diesen ab, ehe der IR-Strahl auf den Detektor des FT-IR-Geräts trifft, wodurch es möglich ist Rückschlüsse über die vorliegenden Moleküle zu ziehen. Erfolgen verschiedene Messungen in zeitlichen Abständen kann mit dieser Technik ein zeitaufgelöstes Spektrum generiert und somit kinetische Experimente durchgeführt werden.



**Abbildung 5-1:** Der *in situ* Autoklav mit ReactIR 45 m und angeschlossenem PC .

### 5.3.2 Durchführung der *in situ* ATR-IR-Experimente

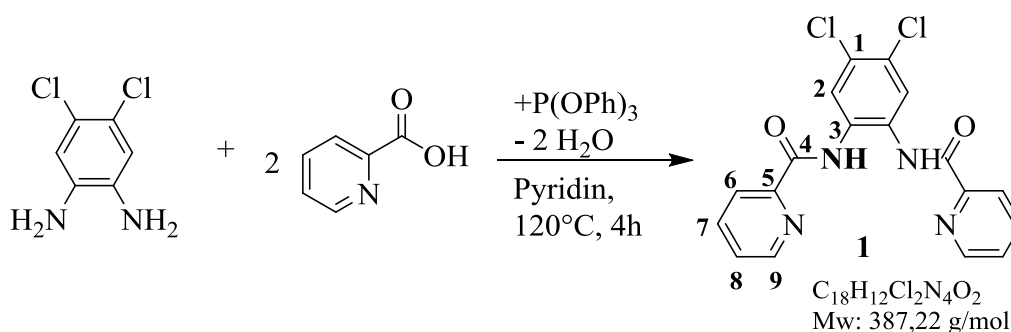
Zuerst wird der eingesetzte Katalysator mit, falls untersucht, zusätzlichem Cokatalysator, in den für die *in situ* Untersuchungen konzipierten Autoklav vorgelegt. Danach wird der Autoklav mit Argon für einige Minuten gespült und anschließend verschlossen. Dann erfolgt die Zugabe der entsprechenden Mengen DCM und Propylenoxid (standardmäßig 40 ml DCM zu 20 ml PO) im Argon-Gegenstrom und das Aufheizen des befüllten Autoklaven zur gewünschten Reaktionstemperatur. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur wird das Background-Spektrum aufgenommen und es erfolgt der Start der *in situ* Messungen, wobei folgende Zeitintervalle für die einzelnen Messungen ausgewählt wurden: Für die ersten drei Stunden alle 10 Sekunden, für die nächsten drei Stunden alle 15 Sekunden, für die nächsten vier Stunden alle 30 Sekunden, für die nächsten vier Stunden alle 45 Sekunden und für die letzten vier Stunden jede Minute eine Messung. Nach dem Start der *in situ* Messungen erfolgt die Zugabe von Kohlenstoffdioxid (standardmäßig 40 bar CO<sub>2</sub>-Druck) und die Reaktion beginnt. Das Experiment wurde früher abgebrochen, wenn sich die detektierten Spektren im zeitlichen Verlauf nicht mehr veränderten. Nach Beendigung des Versuches wird der Autoklav abgekühlt, entleert und gereinigt.

## 5.4 Synthese der N<sub>4</sub>-bpb-Liganden

### 5.4.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift A:

In einen 100 ml Kolben werden 60 mmol 2-Picolinsäure in 24 ml Pyridin vorgelegt und 30 mmol des 1,2-Diamines in 6 ml Pyridin hinzugegeben. Anschließend erfolgt die Zugabe von 15.7 ml (60 mmol) Triphenylphosphit und danach wird das Gemisch für vier Stunden unter Rückfluss auf 120°C erhitzt. Nach dem Abkühlen muss für eine vollständige Umsetzung noch weitere 12 h bei Raumtemperatur gerührt werden. Durch anschließende Zugabe von 50 ml Ethanol fällt das Rohprodukt aus. Nach Filtration mit nachfolgendem zweimaligem Waschen mit jeweils 100 ml Ethanol und anschließender Trocknung im Vakuum wird das reine Produkt erhalten.

### 5.4.2 Ligand 1: (4,5-dichloro-1,2-bis(pyridin-2-carboxamido)-benzen)

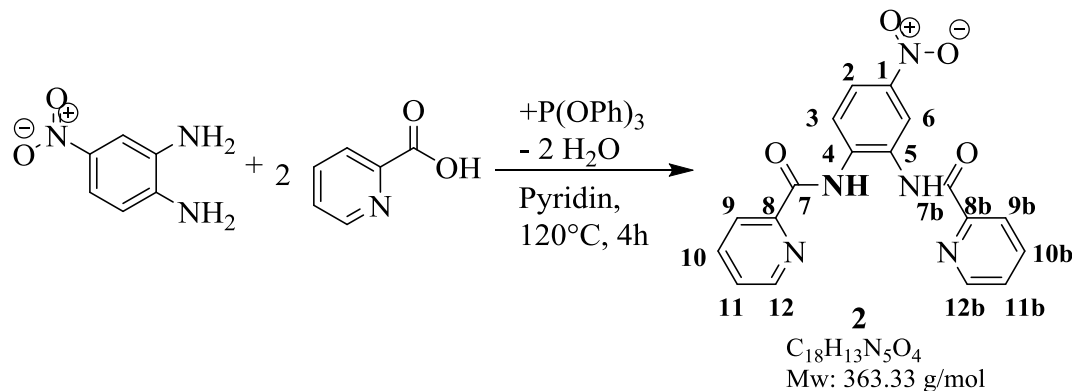


Gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift A werden 7.3866 g (60 mmol) 2-Picolinsäure und 5.3109 g (30 mmol) 4,5-Dichloro-*o*-phenyldiamin in 30 ml Pyridin vorgelegt. Danach erfolgt die Zugabe von 15.7 ml (60 mmol) Triphenylphosphit und die Reaktionslösung wird für vier Stunden unter Rückfluss auf 120 °C erhitzt. Nach der Aufarbeitung wird das Produkt als weiß-grauer Feststoff mit einer Ausbeute von 7.1847 g (62%; Lit. 80%) erhalten. Die Substanz ist literaturbekannt und charakterisiert <sup>[143]</sup>.

**Schmelzpunkt:**  $T_s = 277$  °C. **<sup>1</sup>H-NMR** (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 399.91 MHz):  $\delta$ (ppm) = 7.50 (dd,  $J = 6.9$  Hz,  $J = 5.3$  Hz, 2H, H8), 7.93 (dt,  $J = 7.8$  Hz,  $J = 1.5$  Hz, 2H, H7), 8.10 (s, 2H, H2), 8.31 (d,  $J = 7.9$  Hz, 2H, H6), 8.56 (d,  $J = 4.7$  Hz, 2H, H9), 10.24 (s, NH). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR / DEPT135** (CDCl<sub>3</sub>, 100.57 MHz):  $\delta$ (ppm) = 122.9 (tert., C6), 125.8 (tert., C2; quat., C1), 127.1 (tert., C8), 129.6 (quat., C3), 137.9 (tert., C7), 148.5 (tert., C9), 149.3 (quat., C5), 163.1 (quat., C4). **IR**(KBr):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3290 (m), 3053 (w), 1700 (s), 1582 (m), 1497 (vs), 1462 (m), 1429 (m), 1384 (m), 1278 (m), 1227 (m), 1127(w), 1040 (w), 998 (m), 879 (w), 815 (m), 743 (s), 691

(s), 569 (m). **MS** (ESI<sup>+</sup>):  $m/z = 387 [M+H]^+$ . **EA** (C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>): Ber. (%): C 55.83, H 3.12, N 14.47, Beob. (%): C 54.91, H 3.08, N 14.32.

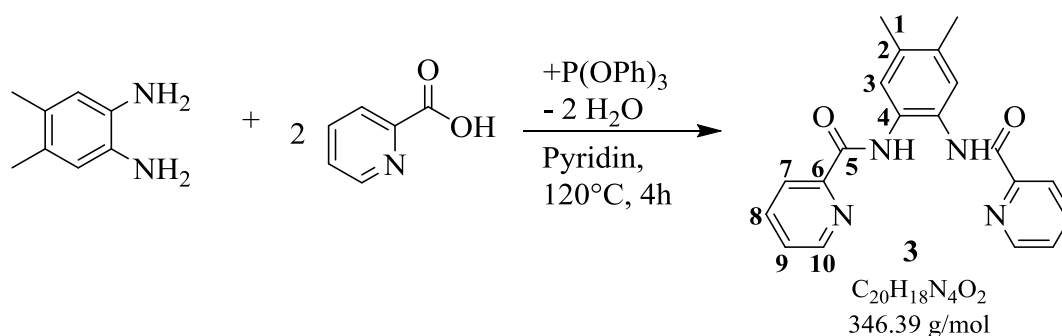
### 5.4.3 Ligand 2: (4-nitro-1,2-bis(pyridin-2-carboxamido)-benzen)



Gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift A werden 7.3866 g (60 mmol) 2-Picolinsäure und 4.5942 g (30 mmol) 4-Nitro-*o*-phenylendiamin in 30 ml Pyridin vorgelegt. Danach erfolgt die Zugabe von 15.7 ml (60 mmol) Triphenylphosphit und die Reaktionslösung wird für vier Stunden unter Rückfluss auf 120 °C erhitzt. Nach der Aufarbeitung wird das Produkt als leicht gelblicher Feststoff mit einer Ausbeute von 3.8958 g (36%; Lit. 60 %) erhalten. Die Substanz ist literaturbekannt und charakterisiert <sup>[144]</sup>.

**Schmelzpunkt:**  $T_s = 255$  °C. **<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 399.91 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.50 (dd,  $J = 7.5$  Hz,  $J = 4.8$  Hz, **H10b**), 7.60 (dd,  $J = 7.4$  Hz,  $J = 4.7$  Hz, **H10**), 7.91 – 8.00 (m, **H9+H9b**), 8.21 (dd,  $J = 9.0$  Hz,  $J = 2.3$  Hz, **H2**), 8.34 (dd,  $J = 15.2$  Hz,  $J = 8.0$  Hz, **H8+H8b**), 8.40 (d,  $J = 9.0$  Hz, **H3**), 8.53 (d,  $J = 4.6$  Hz, **H6**), 8.64 (d,  $J = 4.8$  Hz, **H11b**), 8.71 (d,  $J = 2.4$  Hz, **H11**), 10.26 (s, NH), 10.68 (s, NH). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR / DEPT135** (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 100.57 MHz):  $\delta$  (ppm) = 121.0 (tert., **C6**), 121.2 (tert., **C2**), 122.7 (tert., **C3**), 124.4 (tert., **C9b**), 127.5 (tert., **C9**), 127.6 (tert., **C11b**), 130.5 (tert., **C11**), 137.5 (quat., **C5**), 138.3 (tert., **C10b**), 138.5 (tert., **C10**), 143.7 (quat., **C1**), 148.7 (tert., **C12b**), 148.7 (tert., **C12**), 148.9 (quat., **C8b**), 149.6 (quat., **C8**), 150.3 (quat., **C4**), 162.8 (quat., **C7b**), 163.5 (quat., **C7**). **IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3336 (m), 3269 (m), 3126 (w), 3052(m), 3005 (w), 2925 (m), 1701 (s), 1667 (vs), 1611 (m), 1592 (s), 1536 (s), 1503 (vs), 1475 (s), 1432 (m), 1344 (s), 1284 (s), 1235 (m), 1136 (w), 1109 (m), 1042 (w), 998 (m), 883 (m), 828 (w), 750 (m), 694 (m), 621 (m). **MS** (ESI<sup>+</sup>):  $m/z = 364 [M+H]^+$ . **EA** (C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>N<sub>5</sub>O<sub>4</sub>): Ber. (%): C 59.50, H 3.61, N 19.28, Beob. (%): C 59.46, H 3.72, N 19.63.

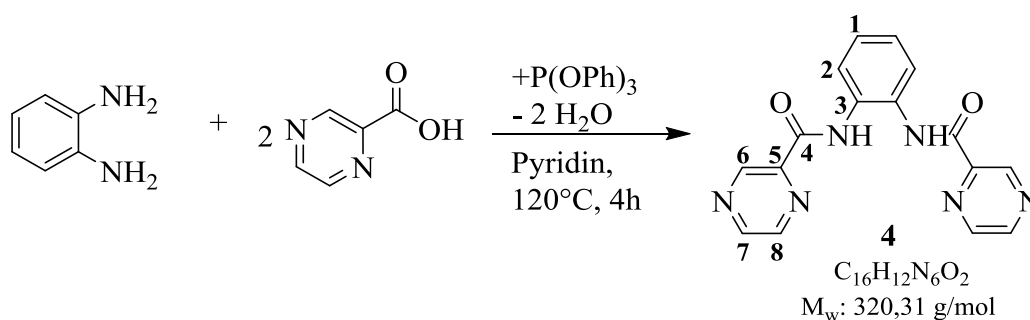
### 5.4.4 Ligand 3: (4,5-dimethyl-1,2-bis(pyridin-2-carboxamido)-benzen)



Gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift A werden 7.3866 g (60 mmol) 2-Picolinsäure und 4.0860 g (30 mmol) 4,5-Dimethyl-*o*-phenylendiamin in 30 ml Pyridin vorgelegt. Danach erfolgt die Zugabe von 15.7 ml (60 mmol) Triphenylphosphit und die Reaktionslösung wird für vier Stunden unter Rückfluss auf 120 °C erhitzt. Nach der Aufarbeitung wird das Produkt als weißer Feststoff mit einer Ausbeute von 8.0905 g (78%; Lit. 78 %) erhalten. Die Substanz ist literaturbekannt und charakterisiert <sup>[145]</sup>.

**Schmelzpunkt:**  $T_s = 218$  °C. **<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 399.91 MHz):  $\delta$  (ppm) = 2.30 (s, 6 H, H1), 7.44 (ddd,  $J = 7.6$  Hz,  $J = 4.8$  Hz,  $J = 1.2$  Hz, 2 H, H9), 7.62 (s, 2 H, H3), 7.89 (dt,  $J = 7.7$  Hz,  $J = 1.7$  Hz, 2 H, H8), 8.29 – 8.32 (m, 2 H, H7), 8.54 – 8.57 (m, 2 H, H10), 10.15 (s, 2 H, NH). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR / DEPT135** (CDCl<sub>3</sub>, 100.57 MHz):  $\delta$  (ppm) = 19.5 (prim., C1), 122.5 (tert., C7), 125.6 (tert., C3), 126.3 (tert., C9), 127.7 (quat., C4), 134.8 (quat., C2), 137.4 (tert., C8), 148.1 (tert., C10), 149.8 (quat., C6), 162.8 (quat., C5). **IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3055 (w), 2923 (m), 2856 (w), 1669 (vs), 1592 (m), 1512 (s), 1457 (m), 1433 (m), 1316 (m), 1282 (w), 1238 (m), 1126(m), 1041 (w), 997 (m), 875 (w), 820 (m), 748 (s), 690 (s), 553 (m). **MS** (ESI<sup>+</sup>):  $m/z = 347$  [M+H]<sup>+</sup>. **EA** (C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>): Ber. (%): C 69.35, H 5.24, N 16.17; Beob. (%): C 69.69, H 5.41, N 16.42.

### 5.4.5 Ligand 4: (1,2-bis(pyrazin-2-carboxamido)-benzen)

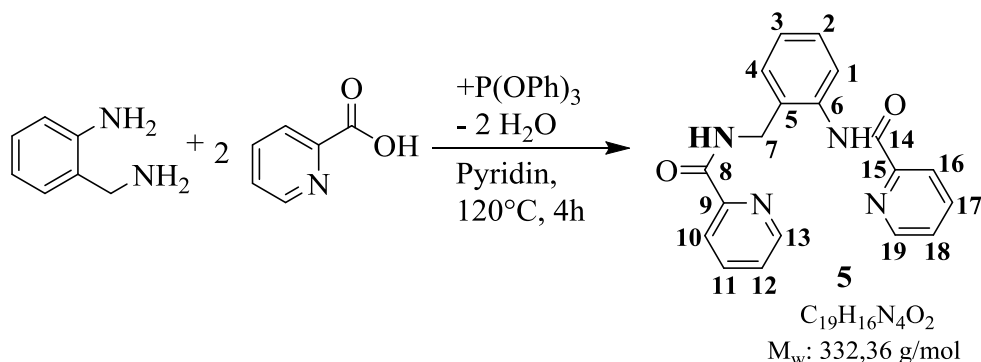


## 5. Experimentalteil

Gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift A werden 7.4460 g (60 mmol) Pyrazin-2-carbonsäure und 3.2443 g (30 mmol) *ortho*-Phenylendiamin in 30 ml Pyridin vorgelegt. Danach erfolgt die Zugabe von 15.7 ml (60 mmol) Triphenylphosphit und die Reaktionslösung wird für vier Stunden unter Rückfluss auf 120 °C erhitzt. Nach der Aufarbeitung wird das Produkt mit einer Ausbeute von 3.5814 g (37 %) als beiger Feststoff erhalten.

**Schmelzpunkt:**  $T_s = 196$  °C.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 399.91 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.35 (dd,  $J = 6.0$  Hz,  $J = 3.5$  Hz, 2 H, **H1**), 7.77 (dd,  $J = 5.8$  Hz,  $J = 3.6$  Hz, 2 H, **H2**), 8.57-8.59 (m, 2 H, **H7**), 8.79 (d,  $J = 2.3$  Hz, 2 H, **H8**), 9.52 (d,  $J = 2.0$  Hz, 2 H, **H6**), 10.03 (s, **NH**).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR / **DEPT135** ( $\text{CDCl}_3$ , 100.57 MHz):  $\delta$  (ppm) = 125.3 (tert., **C2**), 126.9 (tert., **C1**), 129.9 (quat., **C3**), 142.7 (tert., **C7**), 144.2 (quat., **C5**), 144.7 (tert., **C6**), 147.6 (tert., **C8**), 161.7 (quat., **C4**). **IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3065 (w), 2926 (w), 1689 (vs), 1595 (s), 1525 (vs), 1475 (s), 1400 (m), 1312 (m), 1273 (w), 1216 (w), 1172 (w), 1126 (w), 1047 (w), 1021 (s), 918 (w), 771 (m), 677 (w), 600 (w), 440 (w). **MS** ( $\text{ESI}^+$ ):  $m/z = 321$  [ $\text{M}+\text{H}$ ] $^+$ . **EA** ( $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_6\text{O}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ): Ber. (%): C 58.36, H 3.98, N 25.52; Beob. (%): C 58.57, H 3.82, N 25.40.

### 5.4.6 Ligand 5: (N-(2-(picolinamido)benzyl)picolinamid)



Gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift A werden 4.9244 g (40 mmol) 2-Picolinsäure und 2.4434 g (20 mmol) 2-Aminobenzylamin in 24 ml Pyridin vorgelegt. Danach erfolgt die Zugabe von 10.5 ml (40 mmol) Triphenylphosphit und die Reaktionslösung wird für vier Stunden unter Rückfluss auf 120 °C erhitzt. Nach der Aufarbeitung wird das Produkt als beiger Feststoff mit einer Ausbeute von 2.6681 g (40 %) erhalten.

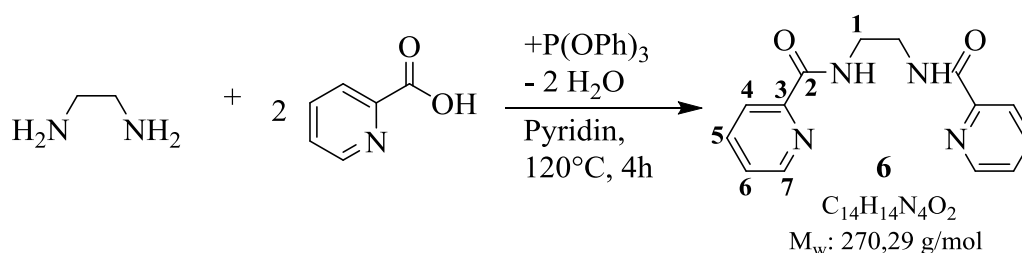
**Schmelzpunkt:**  $T_s = 125$  °C.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ , 399.91 MHz):  $\delta = 4.75$  (d,  $J = 6.0$  Hz, 2 H, **H7**), 7.20 (t,  $J = 7.5$  Hz, **H3+H4**), 7.35-7.45 (m, **H2+H12+H18**), 7.86 (q,  $J = 7.2$  Hz, **H17+H11**), 8.10 (d,  $J = 8.1$  Hz, **H1**), 8.26 (t,  $J = 7.4$  Hz, **H10+H16**), 8.47 – 8.55 (m, **NH+H13+H19**), 10.57 (s, **NH**).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR / **DEPT135** ( $\text{CDCl}_3$ , 100.57 MHz):  $\delta$  (ppm) =



## 5. Experimentalteil

40.4 (sec., C7), 122.2 (tert., C10), 122.4 (tert., C16), 123.5 (tert., C1), 125.3 (tert., C3+C4), 126.2 (tert., C12), 128.7 (tert., C2), 129.2 (quat., C5), 129.8 (tert., C18), 135.8 (quat., C6), 137.3 (tert., C11), 137.4 (tert., C17), 148.1 (tert., C13), 148.2 (tert., C19), 149.6 (quat., C9), 149.9 (quat., C15), 162.8 (quat., C8), 164.6 (quat., C14). **IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3066 (w), 1615 (s), 1586 (vs), 1560 (vs), 1484 (m), 1449 (m), 1383 (s), 1293 (m), 1268 (w), 1223 (w), 1153 (w), 1093 (m), 1048 (w), 1019 (m), 943 (m), 863 (w), 818 (w), 757 (s), 699 (m), 642 (w), 615 (w), 481 (w), 417 (w), 330 (w). **MS** (ESI<sup>+</sup>):  $m/z$  = 333 [M+H]<sup>+</sup>. **EA** (C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>): Ber. (%): C 68.66, H 4.85, N 16.86; Beob. (%): C 68.99, H 4.98, N 17.12.

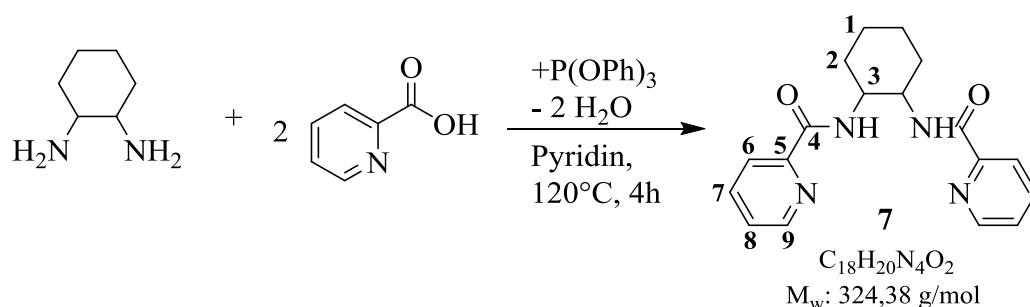
### 5.4.7 Ligand 6: (N,N'-bis(2-pyridincarboxamid)-1,2-ethan)



Gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift A werden 7.3866 g (60 mmol) 2-Picolinsäure und 2.01 ml (30 mmol) 1,2-Ethylendiamin in 30 ml Pyridin vorgelegt. Danach erfolgt die Zugabe von 15.7 ml (60 mmol) Triphenylphosphit und die Reaktionslösung wird für vier Stunden unter Rückfluss auf 120 °C erhitzt. Nach der Aufarbeitung wird das Produkt als weißer Feststoff mit einer Ausbeute von 6.924 g (85%; Lit. 50 %) erhalten. Die Substanz ist literaturbekannt und charakterisiert <sup>[141]</sup>.

**Schmelzpunkt:**  $T_s = 189 \text{ }^\circ\text{C}$ . **<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 399.91 MHz):  $\delta(\text{ppm}) = 3.73 - 3.77$  (m, 4 H, H1), 7.40 – 7.44 (m, 2 H, H6), 7.84 (t,  $J = 7.7 \text{ Hz}$ , 2 H, H5), 8.20 (d,  $J = 7.8 \text{ Hz}$ , 2 H, H4), 8.41 (s, NH) 8.55 (d,  $J = 4.7 \text{ Hz}$ , 2 H, H7). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR / DEPT135** (CDCl<sub>3</sub>, 100.57 MHz):  $\delta(\text{ppm}) = 39.7$  (sec., C1), 122.4 (tert., C4), 126.4 (tert., C6), 137.5 (tert., C5), 148.4 (tert., C7), 149.9 (quat., C3), 165.2 (quat., C2). **IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3328 (s), 3062 (w), 2944 (w), 1659 (vs), 1588 (w), 1529 (vs), 1473 (m), 1292 (m), 1255 (m), 1156 (w), 995 (w), 747 (w), 677(s). **MS** (ESI<sup>+</sup>):  $m/z$  = 271 [M+H]<sup>+</sup>. **EA** (C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>): Ber. (%): C 62.21, H 5.22, N 20.73; Beob. (%): C 62.45, H 5.32, N 21.27.

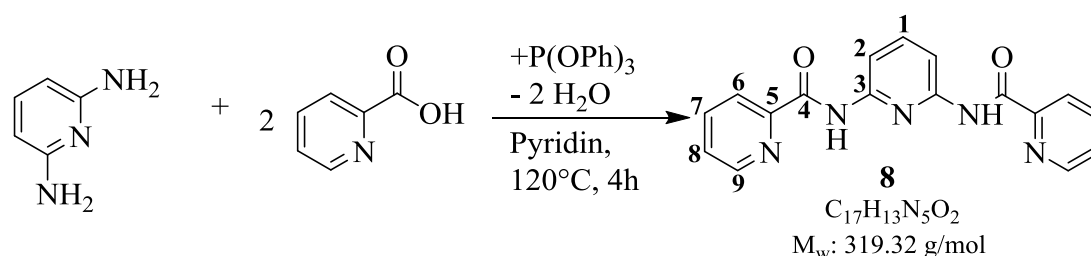
### 5.4.8 Ligand 7: (N,N'-bis(2-pyridincarboxamid)-1,2-cyclohexan)



Gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift A werden 7.3866 g (60 mmol) 2-Picolinsäure und 3,60 ml (30 mmol) *trans*-1,2-diaminocyclohexan in 30 ml Pyridin vorgelegt. Danach erfolgt die Zugabe von 15,7 ml (60 mmol) Triphenylphosphit und die Reaktionslösung wird für vier Stunden unter Rückfluss auf 120 °C erhitzt. Nach der Aufarbeitung wird das Produkt als weißer Feststoff mit einer Ausbeute von 6,054 g (62 %; Lit. 47 %) erhalten. Die Substanz ist literaturbekannt und charakterisiert <sup>[141]</sup>.

**Schmelzpunkt:**  $T_S = 206 \text{ °C}$ . **<sup>1</sup>H-NMR** (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 399,91 MHz):  $\delta$  (ppm) = 1.22 – 1.32 (m, 2 H, H1), 1.51 (q,  $J = 10.3 \text{ Hz}$ , 2 H, H2), 1.63 -1.69 (m, 2 H, H1), 1.85 – 1.93 (m, 2 H, H2), 3.86 – 3.99 (m, 2 H, H3), 7.45 – 7.50 (m, 2 H, H8), 7.83 – 7.91 (m, 4 H, H6+H7), 8.48- 8.54 (m, 4 H, H9+NH). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR / DEPT135** (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 100,57 MHz):  $\delta$  (ppm) = 25.1 (sec., C1), 32.3 (sec., C2), 52.9 (tert., C3), 122.4 (tert., C6), 127.1 (tert., C8), 138.4 (tert., C7), 149.0 (tert., C9), 150.3 (quat., C5), 164.3 (quat., C4). **IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3299 (s), 3060 (w), 2934 (m), 1652 (s), 1587 (w), 1535 (s), 1468 (m), 1339 (m), 1291 (m), 1252 (w), 1150 (w), 1094 (m), 1046 (w), 995 (m), 744 (m), 684 (s). **MS** (ESI<sup>+</sup>):  $m/z = 325$  [M+H]<sup>+</sup>. **EA** (C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>): Ber. (%): C 66.66, H 6.21, N 17.27; Beob. (%): C 66.79, H 6.43, N 17.48.

### 5.4.9 Ligand 8 (N,N'-bis(2-pyridincarboxamid)-1,3-pyridin)



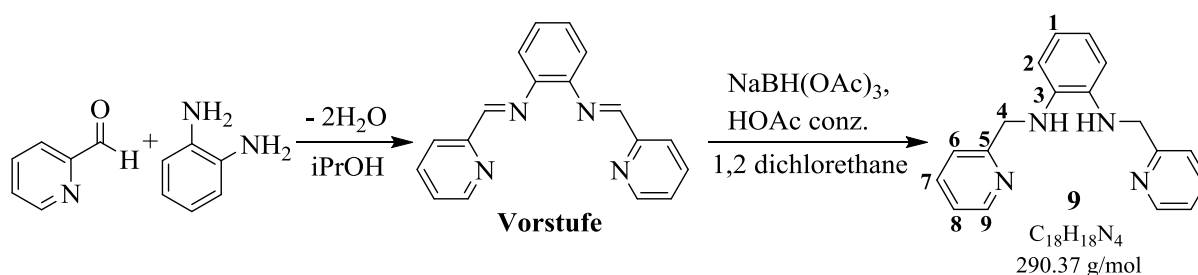
Gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift A werden 4,9244 g (40 mmol) 2-Picolinsäure und 2,1826 g (20 mmol) 2,6-Diaminopyridin in 24 ml Pyridin vorgelegt. Danach erfolgt die Zugabe von 10,5 ml (40 mmol) Triphenylphosphit und die Reaktionslösung wird für vier Stunden unter Rückfluss auf 120 °C erhitzt. Nach der Aufarbeitung wird das Produkt als

## 5. Experimentalteil

weißer Feststoff mit einer Ausbeute von 3.2251 g (80 %; Lit. 85 %) erhalten. Die Substanz ist literaturbekannt und charakterisiert <sup>[146]</sup>.

**Schmelzpunkt:**  $T_S = 316\text{ }^\circ\text{C}$ . **<sup>1</sup>H-NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 399.91 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.52 (dd,  $J = 7.4\text{ Hz}$ ,  $J = 4.9\text{ Hz}$ , 2 H, **H8**), 7.85 (t,  $J = 7.9\text{ Hz}$ , **H1**), 7.93 (t,  $J = 7.6\text{ Hz}$ , 2 H, **H7**), 8.19 (d,  $J = 8.0\text{ Hz}$ , 2 H, **H2**), 8.31 (d,  $J = 7.9\text{ Hz}$ , 2 H, **H6**), 8.66 (d,  $J = 4.6\text{ Hz}$ , 2 H, **H9**), 10.43 (s, **NH**). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR / DEPT135** ( $\text{CDCl}_3$ , 100.57 MHz):  $\delta$  (ppm) = 109.7 (tert., **C2**), 122.5 (tert., **C6**), 126.7 (tert., **C8**), 137.6 (tert., **C7**), 140.7 (tert., **C1**), 148.2 (tert., **C9**), 149.5 (quat., **C5**), 149.7 (quat., **C3**), 162.5 (quat., **C4**). **IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3338 (m), 3005 (w), 1701 (vs), 1590 (s), 1502 (vs), 1460 (s), 1398 (m), 1304 (s), 1227 (m), 1158 (m), 1124 (w), 1081 (w), 1042 (w), 999 (m), 799 (s), 750 (m), 714 (m), 681 (vs), 621 (m), 591 (m), 398 (w). **MS** (ESI<sup>+</sup>):  $m/z = 320$  [M+H]<sup>+</sup>. **EA** ( $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_2$ ): Ber. (%): C 63.94, H 4.10, N 21.93; Beob. (%): C 63.11, H 4.04, N 21.92.

### 5.4.10 Ligand 9: (N,N'-bis(2-pyridylmethyl)benzen-1,2-diamin)



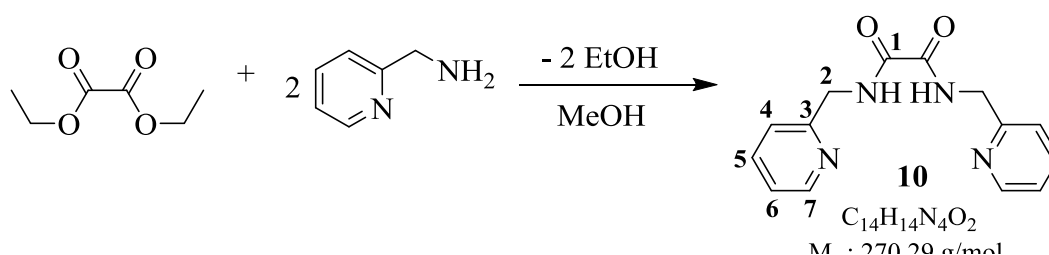
In einer Mischung von 2.16 g (20 mmol) *o*-Phenylendiamin mit 3.8 ml (40 mmol) 2-Pyridincarboxaldehyd in 40 ml *iso*-Propanol bildete sich nach einer Stunde rühren bei Raumtemperatur die gelbe Vorstufe. Nach Filtration, Waschen mit jeweils 40 ml *iso*-Propanol, 40 ml Ethanol, sowie 40 ml Diethylether und anschließender Trocknung im Vakuum wurde die Imin-Vorstufe mit einer Ausbeute von 2.6324 g (9.19 mmol) erhalten. Nach Lösen unter Stickstoff-Gegenstrom der Vorstufe in 40 ml 1,2-Dichlorethan, erfolgte die Reduktion der Iminbindung nach der Methode von Abdel-Magid et. al. [149] durch schrittweise Zugabe von 5.85 g (27.57 mmol) Natriumtriacetoxyborohydrid und 1.05 ml (18.38) konz. Essigsäure. Danach wurde die Lösung für weitere zwölf Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich das Rohprodukt bildete. Durch nachfolgendem Quenschen mit 50 ml dest. Wasser und 70 ml einer einmolaren NaOH-Lösung konnte der Überschuss an Natriumtriacetoxyborohydrid und die restliche Säure neutralisiert werden. Durch Abtrennung mit Dichlormethan im Scheidetrichter und anschließender Trocknung wurde schließlich das Rohprodukt erhalten. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung

## 5. Experimentalteil

(Hexan/ Ethylacetat 1:1, neutrales Aluminiumoxid,  $R_f$ -Wert 0.60) ist das Reinprodukt mit einer Ausbeute von 1.1887 g (45 %; Lit. 45 %), als braunes Öl, zugänglich. Die Substanz ist literaturbekannt und charakterisiert <sup>[148]</sup>.

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 399.91 MHz):  $\delta$  (ppm) = 4.28 (s, 4 H, **H4**), 4.58 (s, 2 H, **NH**), 6.58 (dd,  $J = 6.7$  Hz,  $J = 5.5$  Hz, 2 H, **H1**), 6.70 (dd,  $J = 5.6$  Hz,  $J = 3.6$  Hz, 2 H, **H2**), 6.82 – 6.89 (m, 4 H, **H6+H8**), 6.98 (dt,  $J = 7.6$  Hz,  $J = 1.4$  Hz, 2 H, **H7**), 8.43 (d,  $J = 4.2$  Hz, 2 H, **H9**)  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR / DEPT135** ( $\text{CDCl}_3$ , 100.57 MHz):  $\delta$  (ppm) = 49.9 (sec., **C4**), 112.2 (tert., **C2**), 119.3 (tert., **C1**), 121.7 (tert., **C8**), 122.0 (tert., **C6**), 136.6 (tert., **C7**), 137.0 (quat., **C3**), 149.2 (tert., **C9**), 158.8 (quat., **C5**). **IR** (KBr)  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3053 (w), 2924 (w), 1593 (s), 1513 (m), 1445 (s), 1391 (w), 1276 (m), 1184 (m), 1094 (w), 1048 (m), 995 (s), 745 (vs), 618 (w), 402 (m). **MS** ( $\text{ESI}^+$ ):  $m/z = 291$  [ $\text{M}+\text{H}$ ] $^+$ . **EA** ( $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_2$ ): Ber. (%): C 74.46, H 6.25, N 19.30; Beob. (%): C 74.41, H 6.06, N 18.67.

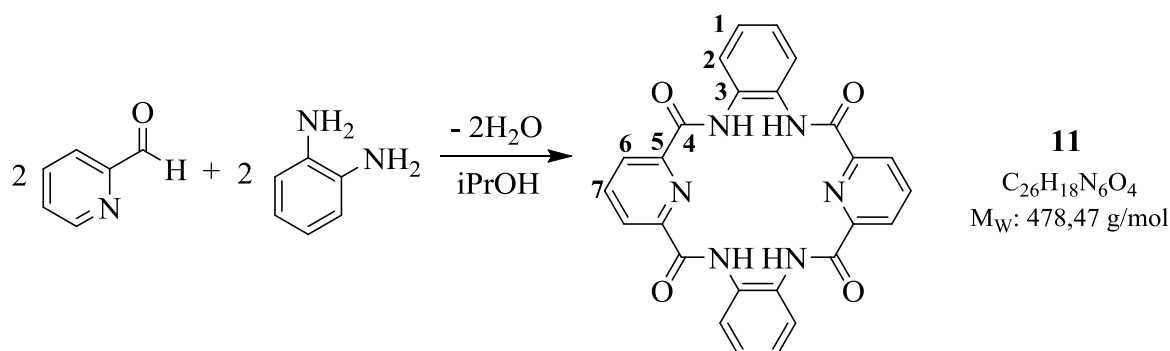
### 5.4.11 Ligand 10: N,N'-bis(2-Pyridylmethyl)oxalamid



In einen 50 ml Kolben werden 6.8 ml (50 mmol) Diethyloxalat vorgelegt, unter Rühren 10.3 ml (100 mmol) 2-Aminomethylpyridin hinzugegeben und für 30 min gerührt, wobei sich ein weißer Feststoff bildet. Der Feststoff wird gesammelt und in 50 ml heißem Methanol umkristallisiert. Danach wird das Produkt als weißer Feststoff mit einer Ausbeute von 10.569 g (76 %; Lit. 91 %) erhalten. Die Substanz ist literaturbekannt und charakterisiert <sup>[151]</sup>.

**Schmelzpunkt:**  $T_S = 159$  °C.  **$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{DMSO-d}_6$ , 399.91 MHz):  $\delta = 4.47$  (d,  $J = 6.0$  Hz, 4 H, **H2**), 7.25 – 7.30 (m, 4 H, **H3+H4**), 7.76 (t,  $J = 7.7$  Hz, 2 H, **H5**), 8.51 (d,  $J = 3.6$  Hz, 2 H, **H7**), 9.34 (t,  $J = 5.6$  Hz, 2 H, **NH**).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR / DEPT135** ( $\text{DMSO-d}_6$ , 100.57 MHz):  $\delta$  (ppm) = 44.2 (sec., **C2**), 121.0 (tert., **C6**), 122.2 (tert. **C4**), 136.8 (tert., **C5**), 148.8 (tert., **C7**), 157.3 (quat., **C3**), 160.1 (quat., **C1**). **IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3289 (s), 3050 (w), 2932 (w), 1653 (vs), 1591 (w), 1569 (w), 1528 (s), 1472 (m), 14732 (m), 1243 (m), 1220 (m), 758 (m). **MS** ( $\text{ESI}^+$ ):  $m/z = 271$  [ $\text{M}+\text{H}$ ] $^+$ . **EA**( $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2$ ): Ber. (%): C 62.21, H 5.22, N 20.73; Beob. (%): C 62.20, H 5.31, N 20.90.

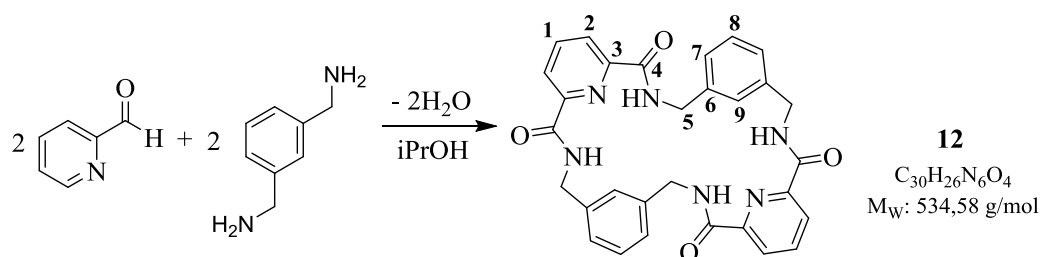
### 5.4.12 Ligand 11: 1,4,10,13-Tetraaza-cyclo-2,3,11,12-dibenzo-6,8,15,17-dipyridyl-octadecan-5,9,14,18-tetraon



Die Synthese des Makrocyclus erfolgte nach der Methode von Rajakumar *et al.* [152]. Dazu wurden bei starker Rührung über einen Zeitraum von sechs Stunden jeweils eine 400 ml DCM-Lösung von 1.5353 g (7.3 mmol) 2,6-Pyridindicarbonylchlorid bzw. von 793 mg (7.3 mmol) *ortho*-Phenylendiamin synchron in ein Gemisch, bestehend aus einem Liter DCM und 3.3 ml (23.7 mmol) TEA, hinzugegeben. Nach vollendeter Zugabe wurde die Lösung für weitere 48 Stunden gerührt, wobei das Rohprodukt als hellbrauner Feststoff ausfällt. Nach Entfernung des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer folgte eine Waschung mit 400 ml dest. Wasser. Anschließend wird das getrocknete Rohprodukt in einer Mischung aus 30 ml DCM und 15 ml Methanol gelöst und das Reinprodukt durch Zugabe von 100 ml Aceton ausgefällt. Nach Filtration und anschließender Trocknung im Vakuum wird das Produkt als weißer Feststoff mit einer Ausbeute von 2.6532 g (38 %; Lit. 8 %) erhalten. Die Substanz ist literaturbekannt und charakterisiert <sup>[231]</sup>.

**Schmelzpunkt:** T<sub>s</sub> = 338 °C. **<sup>1</sup>H-NMR** (DMSO-d<sub>6</sub>, 399.91 MHz): δ (ppm) = 7.40 (dd, J = 5.7 Hz, J = 3.3 Hz, 4 H, H1), 7.82 (dd, J = 5.6 Hz, J = 3.6 Hz, 4 H, H2), 8.28 – 8.34 (m, 4 H, H6), 8.41 (d, J = 7.7 Hz, 2 H, H7), 10.70 – 11.10 (m, 4 H, NH).  **$\tilde{\nu}$**  [cm<sup>-1</sup>] = 3073 (w), 2925 (w), 1684 (vs), 1600 (s), 1528 (vs), 1452 (s), 1313 (m), 1227 (m), 1136 (m), 1106 (w), 1073 (m), 1044 (w), 1001 (m), 953 (w), 909 (w), 843 (m), 752 (s), 681 (m), 651 (m), 585 (w), 473 (w), 398 (w). **MS** (ESI<sup>+</sup>): m/z = 479 [M+H]<sup>+</sup>.

### 5.4.13 Ligand 12: 1,7,13,19-Tetraaza-cyclo-3,5,15,17-dixylenyl-9,11,21,13-dipyridyl-tetrakosan-8,12,20,24-tetraon



Die Synthese des Makrocyclus erfolgte nach der Methode von Rajakumar *et al.* [152]. Dazu wurden bei starker Rührung über einen Zeitraum von sechs Stunden jeweils eine 400 ml DCM-Lösung von 1.5353 g (7.3 mmol) 2,6-Pyridindicarbonylchlorid bzw. von 70.97 ml (7.3 mmol) *meta*-Xylylendiamin synchron in ein Gemisch, bestehend aus einem Liter DCM und 3.3 ml (23.7 mmol) TEA, hinzugegeben. Danach wurde die Lösung für weitere 48 Stunden gerührt, wobei der Makrocyclus als hellbrauner Feststoff ausfällt. Nach entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer folgte eine Waschung, zuerst mit 400 ml dest. Wasser und anschließend mit 200 ml eines 95:5 Gemisches von Chloroform mit Methanol. Nach Trocknung im Vakuum wird das Produkt als weißer Feststoff mit einer Ausbeute von 1.4612 g (38 %; Lit. 80 %) erhalten. Die Substanz ist literaturbekannt und charakterisiert <sup>[152]</sup>.

**Schmelzpunkt:** T<sub>S</sub> = 264 °C. <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 399.91 MHz): δ (ppm) = 4.49 (s, 8 H, H5), 7.00 – 7.30 (m, 8 H, H7+H8+H9), 7.00 – 7.30 (m, 6 H, H1+H2), 9.74– 10.16 (m, 4 H, NH). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR / DEPT135 (DMSO-d<sub>6</sub>, 100.57 MHz): δ (ppm) = 42.0 (sec., C5), 124.2 (tert., C2), 125.3 (tert., C7), 125.4 (tert., C9), 128.3 (tert. C8), 139.2 (quat., C6), 139.4 (tert., C1), 148.4 (quat., C3), 163.2 (quat., C4). IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3064 (w), 2927 (w), 1654 (vs), 1539 (vs), 1447 (s), 1362 (m), 1313 (m), 1243 (m), 1177 (m), 1075 (m), 1001 (m), 845 (w), 748 (s), 686 (m), 647 (w). MS (ESI<sup>+</sup>): m/z = 557 [M+Na]<sup>+</sup>, 534 [M]<sup>+</sup>.

## **5.5 Synthese der ionischen Cobalt-, Chrom- und Eisen(bpb)-komplexe**

### **5.5.1.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift B:**

In einem 100 ml Kolben werden 2 mmol Cobalt(II)acetat-tetrahydrat, 2 mmol des entsprechenden Liganden und 2.88 mmol Tetraethylammoniumacetat-tetrahydrat in 15 ml DMF gelöst und die Reaktionslösung wird für 12 h unter Rückfluss auf 70 °C erhitzt und anschließend für weitere sechs Stunden bei Raumtemperatur an der Atmosphäre gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand in 15 ml Acetonitril erneut gelöst und 15 ml Diethylether hinzugegeben. Durch Stehen im Gefrierschrank über Nacht fällt das Produkt aus, welches zweimal mit 20 ml einer Acetonitril-Diethylether (1:1)-Lösung gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

### **5.5.1.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift C:**

In einem 100 ml Kolben werden 2 mmol Cobalt(II)bromid-hydrat, 2 mmol des entsprechenden Liganden, 4 mmol TEA und 4.42 mmol Tetraethylammoniumbromid in 15 ml DMF gelöst und die Reaktionslösung wird für 12 h bei Raumtemperatur an der Atmosphäre gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand in 50 ml Acetonitril (bei Komplex **19** und **20**: 20 ml) erneut gelöst. Durch Stehen im Gefrierschrank über Nacht fällt das Produkt aus, welches zweimal mit 20 ml einer Acetonitril-Diethylether (1:1)-Lösung gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

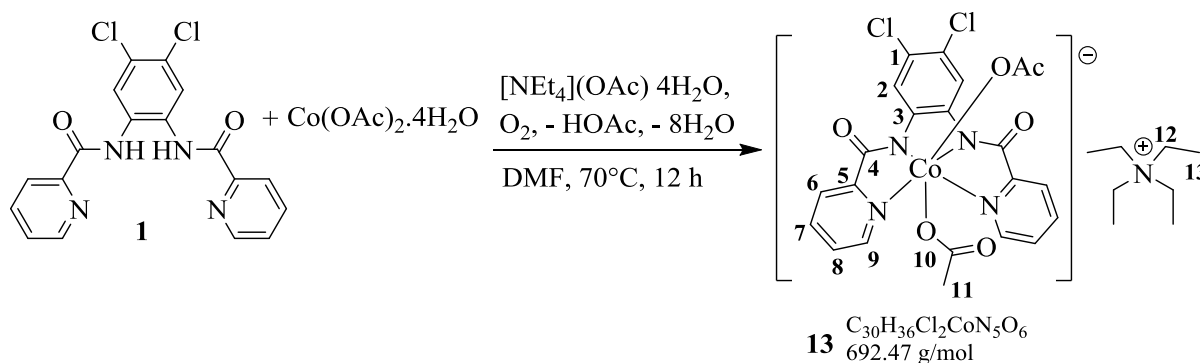
### **5.5.1.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift D:**

In einem 100 ml Kolben werden 2 mmol Cobalt(II)chlorid, 2 mmol des entsprechenden Liganden, 4 mmol TEA und 4.42 mmol Tetraethylammoniumchlorid-monohydrat in 15 ml DMF gelöst und die Reaktionslösung wird für 12 h bei Raumtemperatur an der Atmosphäre gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand in 50 ml Acetonitril erneut gelöst (bei Komplex **24** und **27**: 20 ml Acetonitril und anschließend 20 ml Diethylether). Durch Stehen im Gefrierschrank über Nacht fällt das Produkt aus, welches zweimal (Komplex **27**: dreimal) mit 20 ml einer Acetonitril-Diethylether (1:1)-Lösung gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

### 5.5.1.4 Allgemeine Arbeitsvorschrift E

In einem 100 ml Kolben werden 2 mmol Eisen(III)chlorid, 2 mmol des entsprechenden Liganden, 4 mmol TEA und 4.42 mmol Tetraethylammoniumchlorid-monohydrat in 15 ml DMF gelöst und die Reaktionslösung wird für 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand in 15 ml Acetonitril erneut gelöst und 15 ml Diethylether hinzugegeben (bei Komplex **29**: 50 ml Acetonitril, kein Diethylether). Durch Stehen im Gefrierschrank über Nacht fällt das Produkt aus, welches zweimal (Komplex **30**: dreimal) mit 20 ml einer Acetonitril-Diethylether (1:1)-Lösung gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

### 5.5.2 Komplex **13**: Tetraethylammonium-(bis(acetato-O))(4,5-dichloro-N,N'-1,2-phenylenbis(2-pyridincarboxamidato-κN1,κN2))-cobaltat



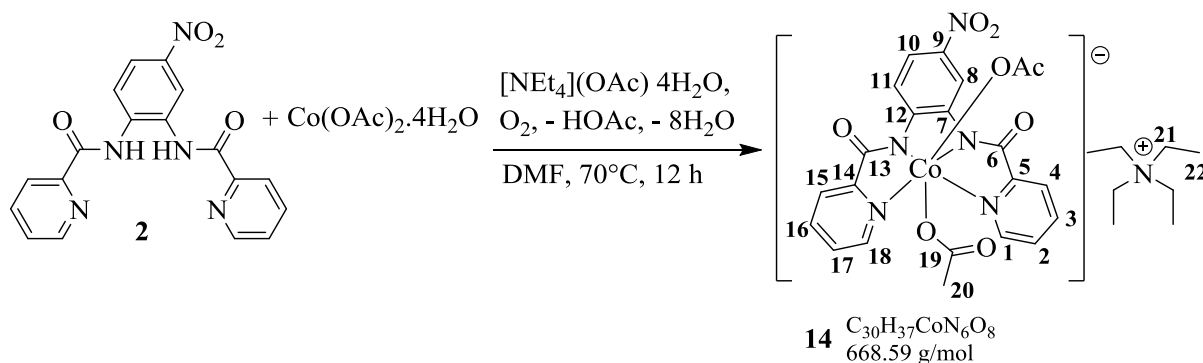
Gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift B werden 352 mg (2 mmol) Cobalt(II)acetat-tetrahydrat, 774 mg (2 mmol) Ligand **1** und 760 mg (2.88 mmol) Tetraethylammoniumacetat-tetrahydrat in 15 ml DMF gelöst und die Reaktionslösung wird für 12 h unter Rückfluss auf 70 °C erhitzt. Nach der Aufarbeitung wird das Produkt als grüner Feststoff mit einer Ausbeute von 1.077 g (78 %) erhalten. Zusätzlich gelang es für diese Verbindung grüne Kristalle zu isolieren. Dazu wurde in eine Acetonitril-Lösung von Komplex **13** ein leichter Überschuss an Diethylether hinzugefügt und anschließend das Gemisch auf 2°C hinunter gekühlt. Nach zwei Tagen formten sich die Kristalle.

**Schmelzpunkt:**  $T_S = 218 \text{ }^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 399.91 MHz):  $\delta = 1.01$  (s, 6 H, H11), 1.10 (t,  $J = 7.3$  Hz, 12 H, H12), 3.15 (q,  $J = 7.3$  Hz, 8 H, H13), 7.65 – 7.69 (m, 2H, H8), 7.84 (dd,  $J = 7.6$  Hz,  $J = 1.5$  Hz, 2 H, H6), 8.07 (t,  $J = 7.3$  Hz, 2 H, H7), 8.88 (s, 2 H, H2), 10.09 (d,  $J = 5.8$  Hz, 2 H, H9).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  / DEPT135 (DMSO- $d_6$ , 100.57 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.1 (prim., C13), 24.1 (prim, C11), 51.4 (sec., C12), 121.0 (tert., C2), 122.5 (tert., C6; quat., C1), 124.3 (tert., C8), 139.5 (tert., C7), 143.7 (quat., C3), 156.8 (tert., C9), 158.8



(quat., C5), 166.5 (quat., C4), 175.9 (quat., C10). IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2985 (w), 2924 (w), 2853 (w), 1625 (s), 1598 (s), 1557 (m), 1470 (s), 1400 (m), 1314 (m), 1229 (w), 1102 (w), 1002 (w), 977 (w), 926 (w), 764 (w), 683 (m), 670 (m), 548 (w). MS (ESI):  $m/z$  = 561 [M-NEt<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, 502 [M-OAc-NEt<sub>4</sub>]<sup>-</sup>. EA (C<sub>30</sub>H<sub>36</sub>Cl<sub>2</sub>CoN<sub>5</sub>O<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>O): Ber. (%): C 50.71, H 5.39, N 9.86; Beob. (%): C 50.65, H 5.45, N 9.96. Röntgenstruktur: siehe Kapitel 3.4 und Anhang

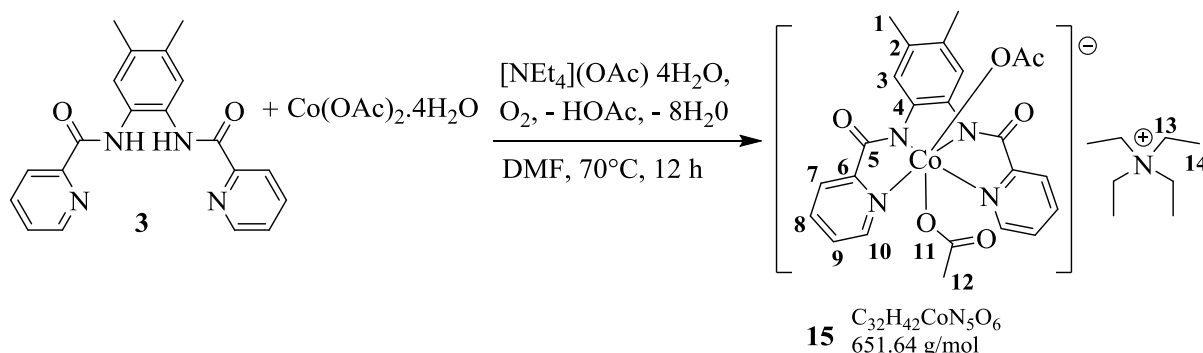
### 5.5.3 Komplex 14: Tetraethylammonium-(bis(acetato-O)(4-nitro-N,N'-1,2-phenylenbis(2-pyridincarboxamidato-κN1,κN2))-cobaltat



Gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift B werden 352 mg (2 mmol) Cobalt(II)acetat-tetrahydrat, 727 mg (2 mmol) Ligand **2** und 760 mg (2.88 mmol) Tetraethylammoniumacetat-tetrahydrat in 15 ml DMF gelöst und die Reaktionslösung wird für 12 h unter Rückfluss auf 70 °C erhitzt. Nach der Aufarbeitung wird das Produkt als brauner Feststoff mit einer Ausbeute von 839 mg (63 %) erhalten.

**Schmelzpunkt:** T<sub>s</sub> = 228 °C. <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN, 399.91 MHz): δ = 1.01 (s, 6 H, H20), 1.09 (tt, *J* = 7.3 Hz, *J* = 1.7 Hz, 12 H, H22), 3.13 (q, *J* = 7.2 Hz, 8 H, H21), 7.65 – 7.73 (m, H2+H17), 7.88 (dt, *J* = 8.6 Hz, *J* = 1.6 Hz, H4+H10+H15), 8.06 – 8.12 (m, H3+H16), 8.82 (d, *J* = 9.0 Hz, H11), 9.54 (d, *J* = 2.6 Hz, H8), 10.10 (dd, *J* = 12.2 Hz, *J* = 5.3 Hz, H1+H18). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR / DEPT135 (CD<sub>3</sub>CN, 100.57 MHz): δ (ppm) = 7.5 (prim., C22), 24.5 (prim., C20), 51.8 (sec., C21), 116.0 (tert., C8), 119.5 (tert., C10), 120.1 (tert., C11), 123.0 (tert., C4), 123.3 (tert., C15), 124.8 (tert., C2), 125.1 (tert., C17), 140.0 (tert., C3+C16), 141.8 (quat., C7), 144.2 (quat., C12), 151.3 (quat., C9), 157.1 (tert., C1), 157.2 (tert., C18), 158.7 (quat., C5), 159.2 (quat., C14), 167.2 (quat., C6), 167.7 (quat., C13), 176.4 (quat., C19). IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3081 (w), 2985 (w), 2926 (w), 1629 (vs), 1601 (s), 1557 (m), 1482 (s), 1427 (m), 1386 (s), 1315 (vs), 1297 (s), 1146 (m), 1062 (w), 1002 (w), 957 (w), 898 (w), 756 (w), 683 (m), 616 (m), 505 (w), 464 (w). MS (ESI):  $m/z$  = 538 [M-NEt<sub>4</sub>]<sup>-</sup>. EA (C<sub>30</sub>H<sub>37</sub>CoN<sub>6</sub>O<sub>8</sub>·H<sub>2</sub>O): Ber. (%): C 52.48, H 5.73, N 12.57; Beob. (%): C 51.95, H 5.72, N 12.49.

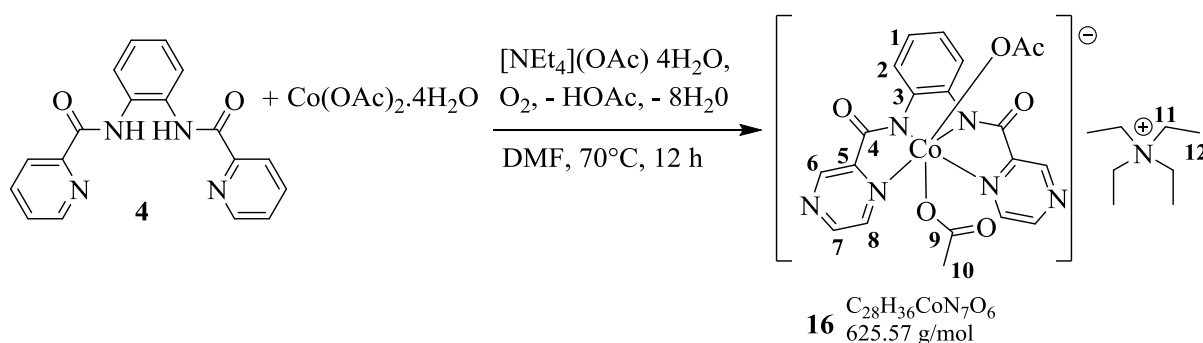
### 5.5.4 Komplex 15: Tetraethylammonium-(bis(acetato-O)(4,5-dimethyl-N,N'-1,2-phenylenbis(2-pyridincarboxamidato-κN1,κN2))-cobaltat



Gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift B werden 352 mg (2 mmol) Cobalt(II)acetat-tetrahydrat, 693 mg (2 mmol) Ligand **3** und 760 mg (2.88 mmol) Tetraethylammoniumacetat-tetrahydrat in 15 ml DMF gelöst und die Reaktionslösung wird für 12 h unter Rückfluss auf 70 °C erhitzt. Nach der Aufarbeitung wird das Produkt, als grüner Feststoff, mit einer Ausbeute von 660 mg (51 %) erhalten.

**Schmelzpunkt:**  $T_s = 214$  °C.  **$^1\text{H-NMR}$**  (DMSO- $d_6$ , 399.91 MHz):  $\delta = 1.02$  (s, 6 H, **H12**), 1.15 (t,  $J = 7.3$  Hz, 12 H, **H14**), 2.24 (s, 6 H, **H1**), 3.20 (q,  $J = 7.2$  Hz, 8 H, **H13**), 7.64 (ddd,  $J = 7.4$  Hz,  $J = 5.6$  Hz,  $J = 1.6$  Hz, 2 H, **H9**), 7.83 (dd,  $J = 7.7$  Hz,  $J = 1.2$  Hz, 2 H, **H7**), 8.07 (dt,  $J = 7.6$  Hz,  $J = 1.3$  Hz, 2 H, **H8**), 8.62 (s, 2 H, **H3**), 10.16 (d,  $J = 5.5$  Hz, 2 H, **H10**).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR / DEPT135** ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 100.57 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.1 (prim., **C14**), 19.8 (prim., **C1**), 24.2 (prim., **C12**), 51.4 (sec., **C13**), 122.1 (tert., **C9**), 122.4 (tert., **C3**), 123.5 (tert., **C7**), 129.5 (quat., **C4**), 139.1 (quat., **C2**), 141.7 (tert., **C8**), 156.8 (quat., **C6**), 160.2 (tert., **C10**), 165.3 (quat., **C5**), 175.8 (quat., **C11**). **IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3087 (w), 2978 (w), 2921 (w), 2857 (w), 1621 (s), 1596 (vs), 1485 (s), 1456 (m), 1405 (s), 1371 (s), 1316 (m), 1172 (w), 1095 (w), 1001 (m), 886 (w), 759 (m), 681 (m), 619 (w), 509 (w). **MS** (ESI):  $m/z = 521$  [ $\text{M-NEt}_4$ ]<sup>-</sup>. **EA** ( $\text{C}_{32}\text{H}_{42}\text{CoN}_5\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ): Ber. (%): C 57.39, H 6.62, N 10.46; Beob. (%): C 56.22, H 6.89, N 10.34.

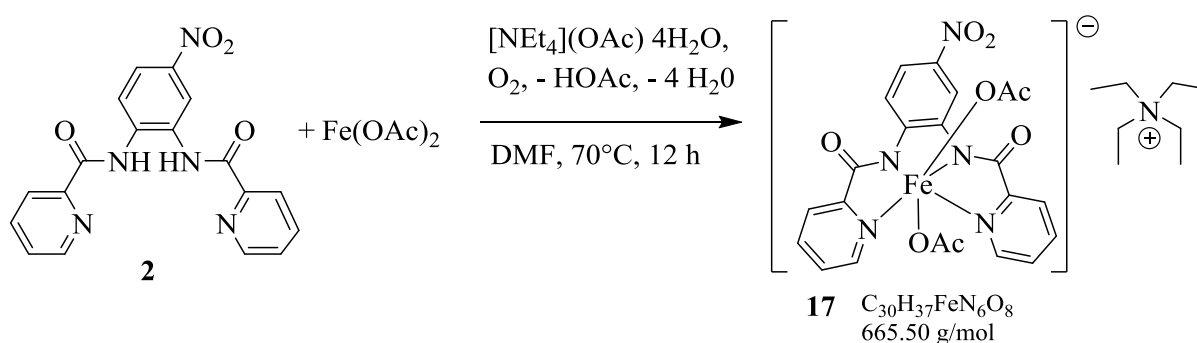
### 5.5.5 Komplex 16: Tetraethylammonium-(bis(acetato-O)(N,N'-1,2-phenylenbis(2-pyrazincarboxamidato-κN1,κN2))-cobaltat



Gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift B werden 352 mg (2 mmol) Cobalt(II)acetat-tetrahydrat, 640 mg (2 mmol) Ligand **4** und 760 mg (2.88 mmol) Tetraethylammoniumacetat-tetrahydrat in 15 ml DMF gelöst und die Reaktionslösung wird für 12 h unter Rückfluss auf 70 °C erhitzt. Nach der Aufarbeitung wird das Produkt als brauner Feststoff mit einer Ausbeute von 678 mg (54 %) erhalten.

**Schmelzpunkt:**  $T_s = 216$  °C.  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 399.91 MHz):  $\delta = 1.15 - 1.21$  (m, 18 H, **H12**+**H10**), 3.14 (q,  $J = 7.3$  Hz, 8 H, **H11**), 7.00 (dd,  $J = 6.0$  Hz,  $J = 3.4$  Hz, 2H, **H1**), 8.79 (d,  $J = 3.2$  Hz, 2 H, **H2**), 8.82 (dd,  $J = 6.0$  Hz,  $J = 3.5$  Hz, 2 H, **H8**), 9.05 (d,  $J = 1.2$  Hz, 2 H, **H6**), 10.17 (dd,  $J = 3.2$  Hz,  $J = 1.8$  Hz, 2 H, **H7**).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR / DEPT135 (CD $_3$ CN, 100.57 MHz):  $\delta$  (ppm) = 8.2 (prim., **C12**), 24,5 (prim., **C10**), 53.6 (sec., **C11**), 123.3 (tert., **C2**), 125.0 (tert., **C1**), 144.8 (quat., **C3**), 145.8 (tert., **C8**), 146.1 (tert., **C6**), 152.9 (tert., **C7**), 155.8 (quat., **C5**), 166.6 (quat., **C4**), 179.0 (quat., **C9**). **IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3133(w), 3059 (w), 2987 (w), 2927 (w), 1626 (vs), 1570 (s), 1478 (s), 1453 (m), 1388 (vs), 1311 (s), 1165 (s), 1049 (m), 1032 (m), 1002 (w), 953 (w), 849 (w), 784 (m), 764 (s), 682 (m), 609 (w), 526 (m), 473 (m), 413 (w). **MS** (ESI $^+$ ):  $m/z = 377$  [M-NEt $_4$ -2 OAc] $^+$ . **EA**(C $_{28}$ H $_{36}$ CoN $_7$ O $_6$ ): Ber. (%): C 53.76, H 5.80, N 15.67; Beob. (%): C 53.65, H 5.84, N 15.63.

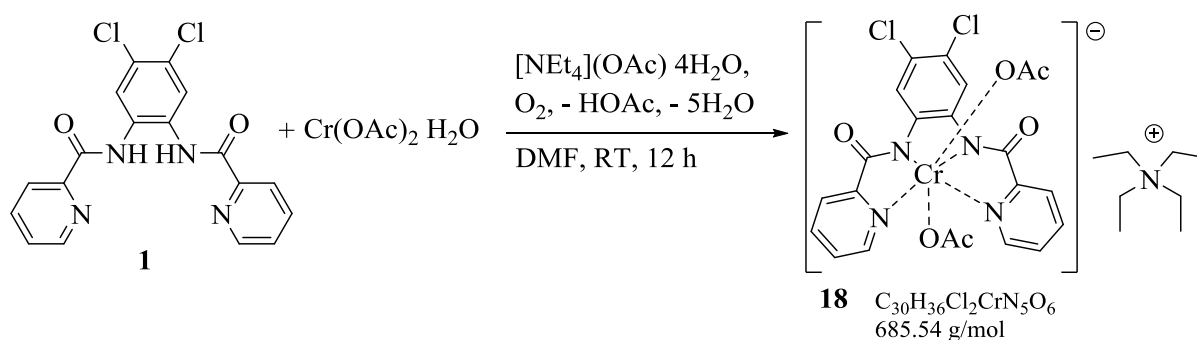
### 5.5.6 Komplex 17: Tetraethylammonium-(bis(acetato-O)(4-nitro-N,N'-1,2-phenylenbis(2-pyridincarboxamidato-κN1,κN2))-ferrat



In einem 100 ml Kolben werden 348 mg (2 mmol) Eisen(II)acetat, 727 mg (2 mmol) Ligand **2** und 760 mg (2.88 mmol) Tetraethylammoniumacetat-tetrahydrat in 15 ml DMF gelöst und die Reaktionslösung wird für 12 h unter Rückfluss auf 70 °C erhitzt und anschließend für weitere sechs Stunden bei Raumtemperatur an der Atmosphäre gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand in 10 ml Acetonitril erneut gelöst und 10 ml Diethylether hinzugegeben. Durch Stehen im Gefrierschrank über Nacht fällt das Produkt aus, welches zweimal mit 10 ml einer Acetonitril-Diethylether (1:1)-Lösung gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Nach der Aufarbeitung wird das Produkt als dunkelbrauner Feststoff mit einer Ausbeute von 578 mg (43 %) erhalten.

**Schmelzpunkt:**  $T_S = 148$  °C. **IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ] = 3124 (w), 2988 (w), 2928 (w), 1622 (vs), 1595 (s), 1560 (s), 1502 (m), 1469(m), 1419 (w), 1377 (s), 1318 (vs), 1184 (w), 1140 (m), 1114 (w), 1047 (w), 1022 (w), 968 (w), 921 (w), 759 (m), 697 (m), 651 (m), 488 (w). **MS** (ESI):  $m/z = 535$   $[M-NEt_4]^+$ . **EA** ( $C_{30}H_{37}FeN_6O_8 \cdot H_2O$ ): Ber. (%): C 52.72, H 5.75, N 12.30; Beob. (%): C 53.04, H 5.61, N 12.60.

### 5.5.7 Komplex 18: Tetraethylammonium-(bis(acetato-O)(4,5-dichloro-1,2-phenylenbis(2-pyridincarboxamidato-κN1,κN2))-chromat



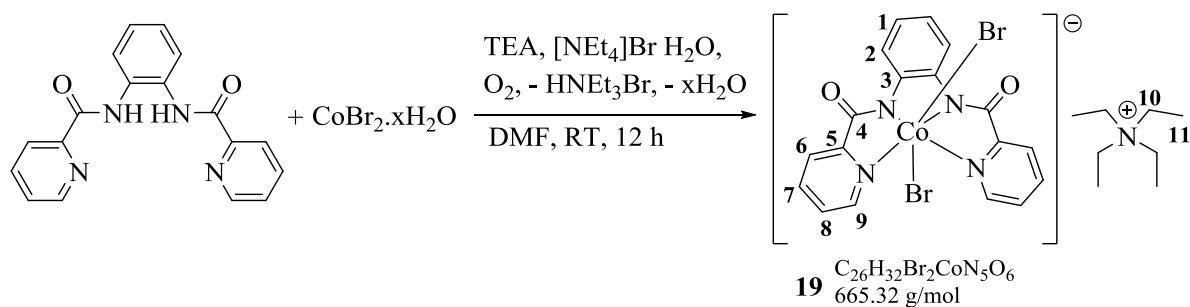
## 5. Experimentalteil

In einen ausgeheizten 100 ml Schlenk Kolben werden unter Argon 774 mg (2 mmol) Ligand **1**, 189 mg (1 mmol) Chrom(II)acetat (frisch hergestellt, Dimere-Struktur, siehe 5.7.4) und 0.56 ml (4 mmol) TEA in 10 ml trockenem DMF gelöst und die Reaktionslösung wird für sechs Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend erfolgt die Zugabe von 581 mg (2.2 mmol) Tetraethylammoniumacetat-tetrahydrat und die Reaktionslösung wird für weitere 12 h an der Atmosphäre gerührt. Durch Zugabe von 60 ml einer Acetonitril-Diethylether (1:2)-Lösung und nachfolgendem Stehen im Gefrierschrank über Nacht fällt das Rohprodukt aus. Nach Filtration, Waschen mit 20 ml einer Acetonitril-Diethylether (1:1)-Lösung und Trocknung im Vakuum wird das Produkt als rot-braunen Feststoff mit einer Ausbeute von 399 mg (29 %) erhalten. Zusätzlich gelang es für diese Verbindung rote Kristalle zu bilden. Dazu wurde in eine Acetonitril-Lösung von Komplex **18** ein leichter Überschuss an Diethylether hinzugefügt und anschließend das Gemisch auf 2°C hinunter gekühlt. Nach zwei Tagen formten sich die Kristalle.

**Schmelzpunkt:**  $T_s = 241$  °C. **IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2987 (w), 2927 (w), 2855 (w), 1619 (s), 1595 (vs), 1558 (m), 1462 (s), 1388 (s), 1332 (m), 1289 (w), 1173 (w), 1098 (w), 1049 (w), 972 (m), 927 (w), 894 (w), 758 (w), 671 (m), 540 (w). **MS** (ESI):  $m/z = 554$  [M-NEt<sub>4</sub>].

**Röntgenstruktur:** siehe Kapitel 3.4 und Anhang

### 5.5.8 Komplex 19: Tetraethylammonium-(dibromo)(N,N'-1,2-phenylenbis(2-pyridincarboxamidato- $\kappa$ N1, $\kappa$ N2))-cobaltat

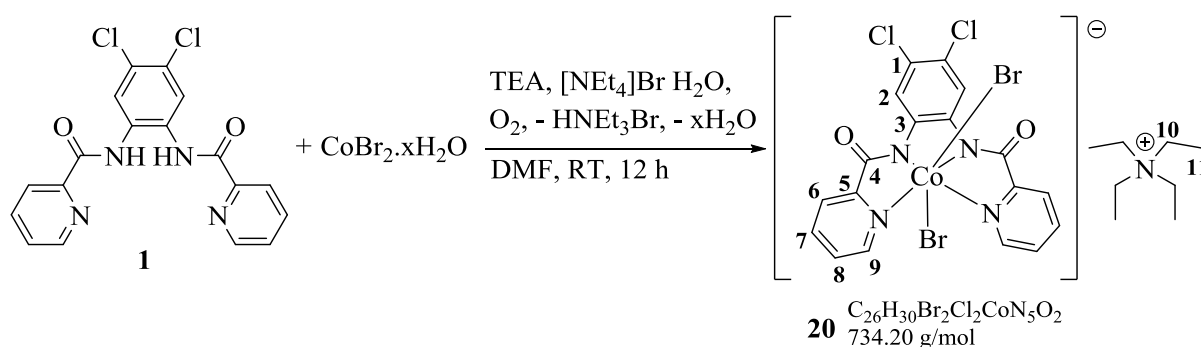


Gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift C werden 438 mg (2 mmol) Cobalt(II)bromid-hydrat, 636 mg (2 mmol) Bpb-Ligand, hergestellt nach Vagg *et al.* [141], 0.56 ml (4 mmol) TEA und 928 mg (4.42 mmol) Tetraethylammoniumbromid in 15 ml DMF gelöst und die Reaktionslösung wird für 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Aufarbeitung wird das Produkt als brauner Feststoff mit einer Ausbeute von 742 mg (56 %) erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (DMSO-d<sub>6</sub>, 399.91 MHz):  $\delta = 1.16$  (t,  $J = 5.5$  Hz, 12 H, H11), 3.20 (q,  $J = 7.0$  Hz, 8 H, H10), 7.00-7.07 (m, 2 H, H1), 7.94-8.04 (m, 2 H, H8), 8.16 (d,  $J = 7.7$  Hz, 2 H, H6),

8.34 (tr,  $J = 7.4$  Hz, 2 H, H7), 8.85-8.95 (m, 2 H, H2), 9.85-9.95 (m, 2 H, H9).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR / DEPT135 (DMSO- $d_6$ , 100.57 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.8 (prim., C11), 52.0 (sec., C10), 122.7 (tert., C2), 124.2 (tert., C1), 124.8 (tert., C6), 128.9 (tert., C8), 141.2 (tert., C7), 143.0 (quat., C3), 152.8 (tert., C9), 160.6 (quat., C5), 167.5 (quat., C4). IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3058 (w), 2984 (w), 2924 (m), 2853(w), 1620 (s), 1595 (vs), 1564 (s), 1475 (s), 1393 (s), 1291 (m), 1183 (w), 1092 (w), 1031 (m), 950 (w), 760 (s), 678 (m), 516 (m). MS (ESI):  $m/z = 375$  [M-2Br-NEt $_4$ ] $^-$ . EA(C $_{26}$ H $_{32}$ Br $_2$ CoN $_5$ O $_2$ ·H $_2$ O): Ber. (%): C 45.70, H 5.02, N 10.25; Beob. (%): C 45.47, H 4.93, N 9.97.

### 5.5.9 Komplex 20: Tetraethylammonium-(dibromo)(4,5-dichloro-*N,N'*-1,2-phenylenbis(2-pyridincarboxamidato- $\kappa\text{N}1,\kappa\text{N}2$ ))-cobaltat

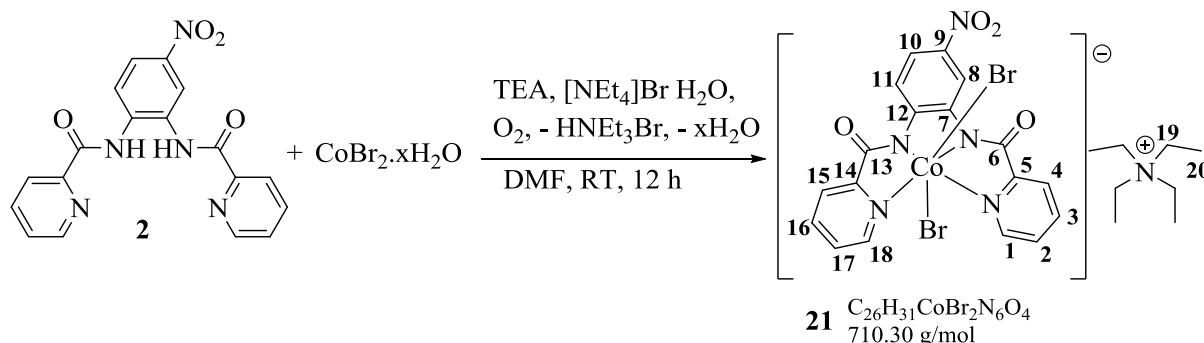


Gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift C werden 438 mg (2 mmol) Cobalt(II)bromid-hydrat, 774 mg (2 mmol) Ligand **1**, 0.56 ml (4 mmol) TEA und 928 mg (4.42 mmol) Tetraethylammoniumbromid in 15 ml DMF gelöst und die Reaktionslösung wird für 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Aufarbeitung wird das Produkt als brauner Feststoff mit einer Ausbeute von 1.0382 g (71 %) erhalten. Zusätzlich gelang es für diese Verbindung braune Kristalle zu isolieren. Dazu wurde in eine Acetonitril-Lösung von Komplex **20** ein leichter Überschuss an Diethylether hinzugefügt und anschließend das Gemisch auf 2°C hinunter gekühlt. Nach zwei Tagen formten sich die Kristalle.

**Schmelzpunkt:**  $T_s = 252$  °C.  $^1\text{H}$ -NMR (CD $_3$ CN, 399.91 MHz):  $\delta = 1.18$  (t,  $J = 7.2$  Hz, 12 H, H11), 3.13 (q,  $J = 7.2$  Hz, 8 H, H10), 7.83 (t,  $J = 6.3$  Hz, 2 H, H8), 8.07-8.17 (m, 4 H, H6+H7), 9.00 (s, 2 H, H2), 9.70 (d,  $J = 5.3$  Hz, 2 H, H9).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR / DEPT135 (CD $_3$ CN, 100.57 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.6 (prim., C11), 52.9 (sec., C10), 123.3 (tert., C2), 124.9 (tert., C6), 125.1 (quat., C1), 128.4 (tert., C8), 140.3 (tert., C7), 144.1 (quat., C3), 153.0 (tert., C9), 161.6 (quat., C5), 167.9 (quat., C4). IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3086 (w), 3051 (w), 2982 (w), 2945 (w), 1626 (vs), 1598 (s), 1558 (s), 1468 (s), 1395 (s), 1285 (m), 1200 (w), 1097 (m), 1049 (w), 975 (m), 925 (w), 887 (w), 760 (m), 680 (m), 546 (m), 447 (w). MS (ESI):  $m/z =$

602  $[M\text{-NEt}_4]^+$ . EA(C<sub>26</sub>H<sub>32</sub>Br<sub>2</sub>CoN<sub>5</sub>O<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O): Ber. (%): C 45.70, H 5.02, N 10.25; Beob. (%): C 45.47, H 4.93, N 9.97. **Röntgenstruktur:** siehe **Kapitel 3.4** und Anhang

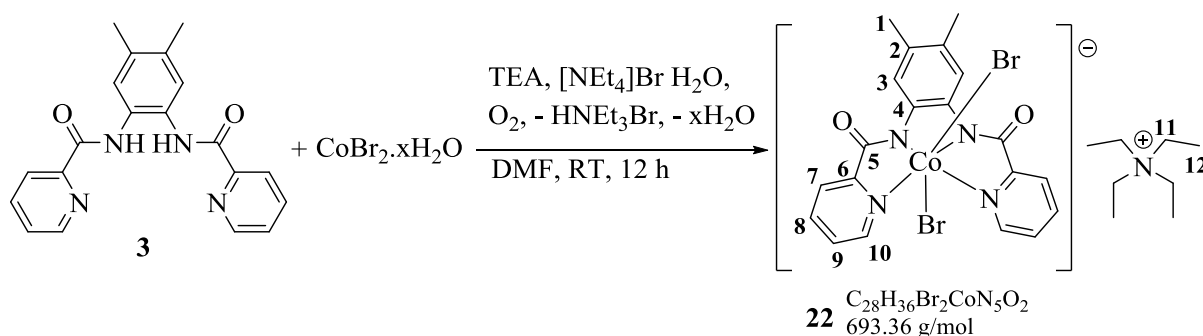
### 5.5.10 Komplex 21: Tetraethylammonium-(dibromo)(4-nitro-N,N'-1,2-phenylenbis(2-pyridincarboxamidato-κN1,κN2))-cobaltat



Gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift C werden 352 mg (2 mmol) Cobalt(II)acetat-tetrahydrat, 727 mg (2 mmol) Ligand **2**, 0.56 ml (4 mmol) und 928 mg (4.42 mmol) Tetraethylammoniumbromid in 15 ml DMF gelöst und die Reaktionslösung wird für 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Aufarbeitung wird das Produkt als rot-brauner Feststoff mit einer Ausbeute von 1.0382 g (71 %) erhalten. Zusätzlich gelang es für diese Verbindung rot-braune Kristalle zu bilden. Dazu wurde in eine Acetonitril-Lösung von Komplex **21** ein leichter Überschuss an Diethylether hinzugefügt und anschließend das Gemisch auf 2°C hinunter gekühlt. Nach zwei Tagen formten sich die Kristalle.

**Schmelzpunkt:** T<sub>S</sub> = 264 °C. <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN, 399.91 MHz): δ = 1.15 – 1.21 (m, 12 H, H<sub>20</sub>), 3.14 (q, J = 7.2 Hz, 8 H, H<sub>19</sub>), 7.83 – 7.90 (m, 2H, H<sub>2</sub>+H<sub>17</sub>), 7.95 (dd, J = 8.9 Hz, J = 2.5 Hz, H<sub>10</sub>), 8.14 – 8.20 (m, H<sub>3</sub>+H<sub>4</sub>+H<sub>15</sub>+H<sub>16</sub>), 8.96 (d, J = 9.0 Hz, H<sub>11</sub>), 9.65 – 9.74 (m, H<sub>1</sub>+H<sub>8</sub>+H<sub>18</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR / DEPT135 (CD<sub>3</sub>CN, 100.57 MHz): δ (ppm) = 7.6 (prim., C<sub>20</sub>), 52.9 (sec., C<sub>19</sub>), 117.9 (tert., C<sub>8</sub>), 120.5 (tert., C<sub>10</sub>), 121.8 (tert., C<sub>11</sub>), 125.0 (tert., C<sub>4</sub>), 125.3 (tert., C<sub>15</sub>), 128.5 (tert., C<sub>2</sub>), 128.8 (tert., C<sub>17</sub>), 140.4 (tert., C<sub>3</sub>), 140.5 (tert., C<sub>16</sub>), 143.6 (quat., C<sub>7</sub>), 143.7 (quat., C<sub>12</sub>), 151.1 (quat., C<sub>9</sub>), 153.0 (tert., C<sub>1</sub>), 153.1 (tert., C<sub>18</sub>), 161.2 (quat., C<sub>5</sub>), 161.7 (quat., C<sub>14</sub>), 167.5 (quat., C<sub>6</sub>), 167.7 (quat., C<sub>13</sub>). IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3124 (w), 3054 (w), 2987 (w), 2925 (w), 1631 (vs), 1598 (s), 1558 (vs), 1493 (s), 1478 (s), 1422 (m), 1389 (s), 1318 (s), 1293 (s), 1140 (m), 1094 (w), 1058 (m), 998 (w), 985 (w), 897 (w), 759 (m), 682 (m), 616 (w), 506 (w), 459 (w). MS (ESI): m/z = 580 [M-NEt<sub>4</sub>]<sup>+</sup>. EA (C<sub>26</sub>H<sub>31</sub>CoBr<sub>2</sub>N<sub>6</sub>O<sub>8</sub>·H<sub>2</sub>O): Ber. (%): C 43.96, H 11.83, N 4.40; Beob. (%): C 43.68, H 12.25, N 4.41. **Röntgenstruktur:** siehe **Kapitel 3.4** und Anhang

### 5.5.11 Komplex 22: Tetraethylammonium-(dibromo)(4,5-dimethyl-N,N'-1,2-phenylenbis(2-pyridincarboxamidato-κN1,κN2))-cobaltat

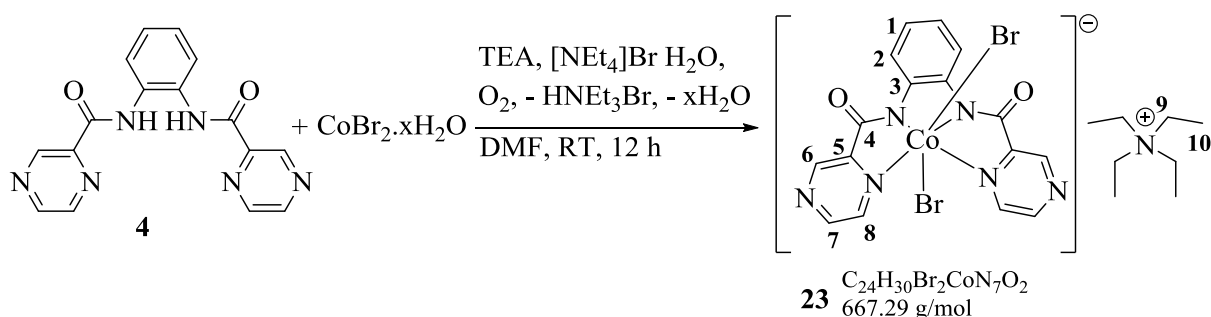


Gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift C werden 438 mg (2 mmol) Cobalt(II)bromid-hydrat, 693 mg (2 mmol) Ligand **3**, 0.56 ml (4 mmol) TEA und 928 mg (4.42 mmol) Tetraethylammoniumbromid in 15 ml DMF gelöst und die Reaktionslösung wird für 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Aufarbeitung wird das Produkt als brauner Feststoff mit einer Ausbeute von 1.0249 g (74 %) erhalten. Zusätzlich gelang es für diese Verbindung braune Kristalle zu isolieren. Dazu wurde in eine Acetonitril-Lösung von Komplex **22** ein leichter Überschuss an Diethylether hinzugefügt und anschließend das Gemisch auf 2°C hinunter gekühlt. Nach zwei Tagen formten sich die Kristalle.

**Schmelzpunkt:**  $T_s = 245$  °C.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 399.91 MHz):  $\delta = 1.15 - 1.20$  (m, 12 H, **H12**), 2.29 (s, 6 H, **H1**), 3.13 (q,  $J = 7.3$  Hz, 8 H, **H11**), 7.72 – 7.90 (m, 2 H, **H9**), 8.02 – 8.28 (m, 4 H, **H7+H8**), 8.68 (s, 2 H, **H3**), 9.56 – 9.70 (m, 2 H, **H10**).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  / **DEPT135** ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 100.57 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.6 (prim., **C12**), 20.0 (prim., **C1**), 53.0 (sec., **C11**), 124.3 (tert., **C9**), 124.4 (tert., **C3**), 127.7 (tert., **C7**), 127.7 (quat., **C4**), 132.2 (quat., **C2**), 140.0 (tert., **C8**), 142.0 (quat., **C6**), 152.7 (tert., **C10**), 163.1 (quat., **C5**). **IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3077 (w), 2984 (w), 2858 (w), 1625 (s), 1594 (vs), 1485 (s), 1456 (m), 1404 (s), 1290 (w), 1251 (w), 1178 (w), 1093 (w), 1003 (m), 889 (w), 764 (m), 680 (m), 588 (w), 509 (w), 406 (w). **MS** (ESI):  $m/z = 563$  [ $\text{M-NEt}_4$ ] $^-$ . **EA** ( $\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{Br}_2\text{CoN}_5\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ): Ber. (%): C 47.27, H 5.38, N 9.84; Beob. (%): C 46.28, H 5.34, N 9.71. **Röntgenstruktur:** siehe **Kapitel 3.4** und Anhang.



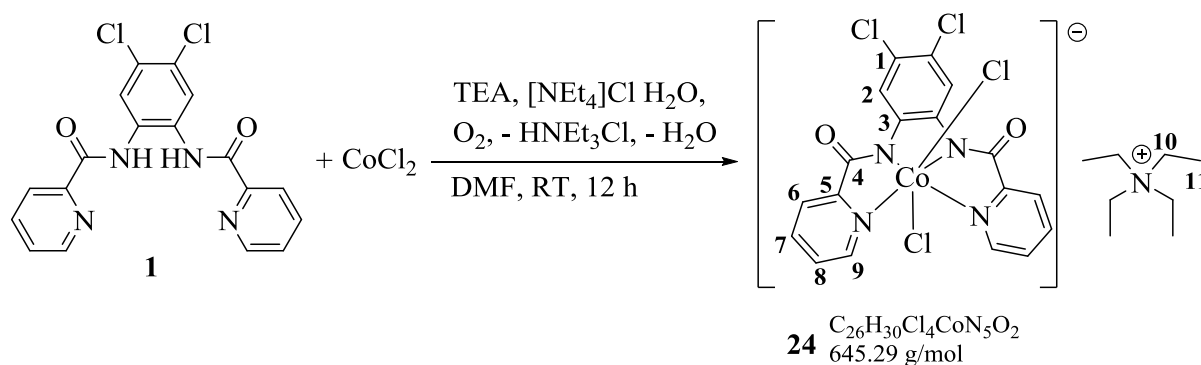
### 5.5.12 Komplex **23**: Tetraethylammonium-(dibromo)(N,N'-1,2-phenylenbis(2-pyrazincarboxamidato-κN1,κN2))-cobaltat



Gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift C werden 438 mg (2 mmol) Cobalt(II)bromid-hydrat, 641 mg (2 mmol) Ligand **4**, 0.56 ml (4 mmol) TEA und 928 mg (4.42 mmol) Tetraethylammoniumbromid in 15 ml DMF gelöst und die Reaktionslösung wird für 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Aufarbeitung wird das Produkt als rot-brauner Feststoff mit einer Ausbeute von 1.1592 g (87 %) erhalten. Zusätzlich war es möglich für diese Verbindung rot-braune Kristalle zu isolieren. Dazu wurde in eine Acetonitril-Lösung von Komplex **23** ein leichter Überschuss an Diethylether hinzugefügt und anschließend das Gemisch auf 2°C hinunter gekühlt. Nach zwei Tagen formten sich die Kristalle.

**Schmelzpunkt:**  $T_S = 245$  °C. **<sup>1</sup>H-NMR** ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 399.91 MHz):  $\delta = 1.19$  (t,  $J = 7.3$  Hz, 12 H, **H10**), 3.15 (q,  $J = 7.3$  Hz, 8 H, **H9**), 7.05 (dd,  $J = 6.0$  Hz,  $J = 3.4$  Hz, 2 H, **H1**), 8.85 (dd,  $J = 6.0$  Hz,  $J = 3.5$  Hz, 2 H, **H2**), 8.96 (d,  $J = 3.1$  Hz, 2 H, **H8**), 9.15-9.17 (m, 2 H, **H6**), 9.62 (dd,  $J = 6.0$  Hz,  $J = 3.4$  Hz, 2 H, **H7**). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR / DEPT135** ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 100.57 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.6 (prim., **C10**), 52.9 (sec., **C9**), 123.5 (tert., **C2**), 124.8 (tert., **C1**), 143.5 (quat., **C3**), 145.5 (tert., **C8**), 147.4 (tert., **C6**), 148.7 (tert., **C7**), 156.2 (quat., **C5**), 165.9 (quat., **C4**). **IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3054 (w), 2975 (w), 1626 (vs), 1584 (m), 1568 (s), 1473 (vs), 1452 (s), 1386 (s), 1297 (w), 1166 (s), 1048 (m), 1028 (w), 997 (m), 951(m), 847 (w), 780 (s), 726 (w), 611(w), 588 (w), 517 (m), 476 (m), 399 (w). **MS** (ESI):  $m/z = 537$  [**M-NEt<sub>4</sub>**]<sup>-</sup>. **EA** ( $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{Br}_2\text{CoN}_7\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ): Ber. (%): C 42.06, H 4.71, N 14.31; Beob. (%): C 42.23, H 4.69, N 14.45. **Röntgenstruktur:** siehe **Kapitel 3.4** und Anhang.

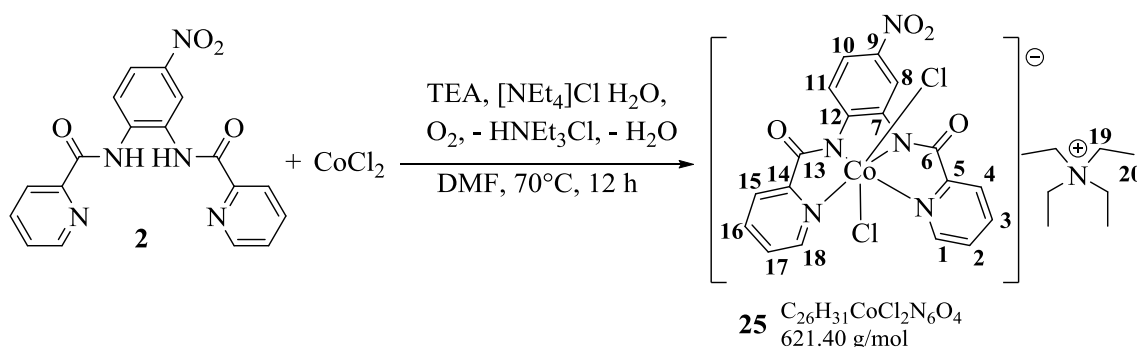
### 5.5.13 Komplex 24: Tetraethylammonium-(dichloro)(4,5-dichloro-N,N'-1,2-phenylenbis(2-pyridincarboxamidato-κN1,κN2))-cobaltat



Gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift D werden 260 mg (2 mmol) Cobalt(II)chlorid, 774 mg (2 mmol) Ligand **1**, 0.56 ml (4 mmol) TEA und 812 mg (4.42 mmol) Tetraethylammoniumchlorid-monohydrat in 15 ml DMF gelöst und die Reaktionslösung wird für 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Aufarbeitung wird das Produkt als rot-brauner Feststoff mit einer Ausbeute von 857 mg (66 %, Lit. 57 %) erhalten. Die Substanz ist literaturbekannt und charakterisiert <sup>[153]</sup>.

**Schmelzpunkt:**  $T_s = 248\text{ }^\circ\text{C}$ . **<sup>1</sup>H-NMR** ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 399.91 MHz):  $\delta = 1.17$  (t,  $J = 7.1$  Hz, 12 H, H11), 3.12 (q,  $J = 7.2$  Hz, 8 H, H10), 7.81 (t,  $J = 5.6$  Hz, 2 H, H8), 8.05-8.20 (m, 4 H, H6+H7), 8.96 (s, 2 H, H2), 9.61 (d,  $J = 5.1$  Hz, 2 H, H9). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR / DEPT135** ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 100.57 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.6 (prim., C11), 53.0 (sec., C10), 122.9 (tert., C2), 124.9 (tert., C6; quat., C1), 128.2 (tert., C6), 140.4 (tert., C7), 144.1 (quat., C3), 152.0 (tert., C9), 161.0 (quat., C5), 167.6 (quat., C4). **IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3070 (w), 2980 (w), 2948 (w), 1631 (s), 1598 (s), 1553 (m), 1471 (vs), 1388 (vs), 1286 (m), 1174 (w), 1095 (m), 997 (w), 976 (w), 880 (w), 760 (m), 683 (m), 544 (w), 479 (w). **MS** (ESI<sup>+</sup>):  $m/z = 533$  [M-NEt<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>, 433 [M-2 Cl-NEt<sub>4</sub>]<sup>+</sup>. **EA** ( $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{Cl}_4\text{CoN}_5\text{O}_2$ ): Ber. (%): C 48.39, H 4.69, N 10.88; Beob. (%): C 48.11, H 4.76, N 10.88.

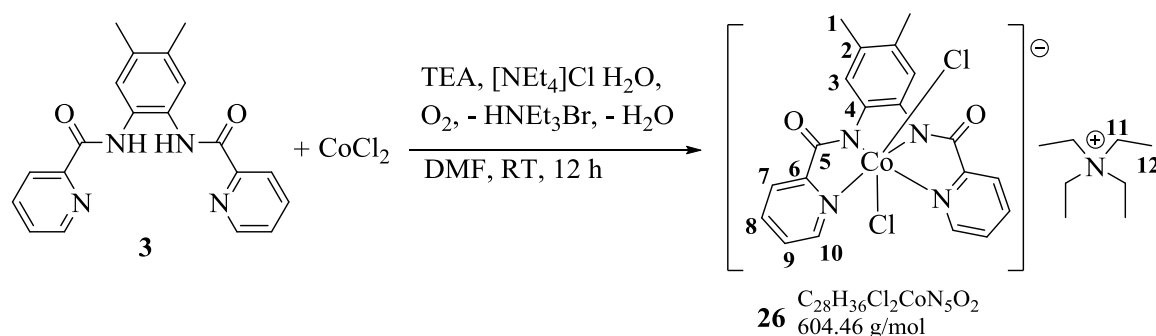
### 5.5.14 Komplex **25**: Tetraethylammonium-(dichloro)(4-nitro-*N,N'*-1,2-phenylenbis(2-pyridincarboxamidato- $\kappa$ N1, $\kappa$ N2))-cobaltat



Gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift D werden 260 mg (2 mmol) Cobalt(II)chlorid, 727 mg (2 mmol) Ligand **2**, 0.56 ml (4 mmol) TEA und 812 mg (4.42 mmol) Tetraethylammoniumchlorid-monohydrat in 15 ml DMF gelöst und die Reaktionslösung wird für 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Aufarbeitung wird das Produkt als rot-brauner Feststoff mit einer Ausbeute von 1.1344 g (91 %) erhalten. Zusätzlich gelang es für diese Verbindung rot-braune Kristalle zu isolieren. Dazu wurde in eine Acetonitril-Lösung von Komplex **25** ein leichter Überschuss an Diethylether hinzugefügt und anschließend das Gemisch auf 2°C hinunter gekühlt. Nach zwei Tagen formten sich die Kristalle.

**Schmelzpunkt:**  $T_s = 254$  °C.  **$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 399.91 MHz):  $\delta = 1.12 - 1.19$  (m, 12 H, **H20**), 3.11 (q,  $J = 7.3$  Hz, 8 H, **H19**), 7.80 – 7.86 (m, **H2+H17**), 7.94 (dd,  $J = 9.0$  Hz,  $J = 2.6$  Hz, **H10**), 8.10 – 8.21 (m, **H3+H4+H15+H16**), 8.93 (d,  $J = 8.8$  Hz, **H11**), 9.60 – 9.67 (m, **H1+H8+H18**).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  / **DEPT135** ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 100.57 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.5 (prim., **C20**), 52.9 (sec., **C19**), 117.5 (tert., **C8**), 120.4 (tert., **C10**), 121.4 (tert., **C11**), 125.0 (tert., **C4**), 125.3 (tert., **C15**), 128.4 (tert., **C2**), 128.7 (tert., **C17**), 140.5 (tert., **C3+C16**), 143.5 (quat., **C7**), 144.3 (quat., **C12**), 151.0 (quat., **C9**), 152.0 (tert., **C1**), 152.1 (tert., **C18**), 160.5 (quat., **C5**), 161.0 (quat., **C14**), 168.0 (quat., **C6**), 168.4 (quat., **C13**). **IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3070 (w), 2986 (w), 2949 (w), 1632 (vs), 1600 (s), 1558 (s), 1481 (vs), 1426 (m), 1390 (s), 1319 (vs), 1296 (s), 1142 (m), 1062 (m), 999 (w), 958 (w), 895 (w), 758 (m), 684 (m), 615 (w), 508 (w), 465 (w), 352 (w). **MS** (ESI):  $m/z = 490$  [**M-NEt<sub>4</sub>**]<sup>-</sup>. **EA** ( $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{CoN}_5\text{O}_2$ ): Ber. (%): C 50.25, H 5.03, N 13.52; Beob. (%): C 50.05, H 4.96, N 13.67. **Röntgenstruktur:** siehe **Kapitel 3.4** und Anhang.

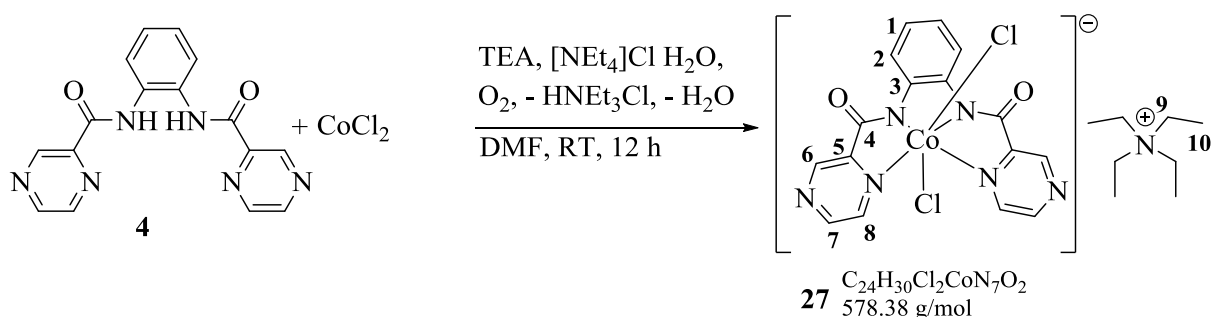
### 5.5.15 Komplex **26**: Tetraethylammonium-(dichloro)(4,5-dimethyl-N,N'-1,2-phenylenbis(2-pyridincarboxamidato-κN1,κN2))-cobaltat



Gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift D werden 260 mg (2 mmol) Cobalt(II)chlorid, 693 mg (2 mmol) Ligand **3**, 0.56 ml (4 mmol) TEA und 812 mg (4.42 mmol) Tetraethylammoniumchlorid-monohydrat in 15 ml DMF gelöst und die Reaktionslösung wird für 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Aufarbeitung wird das Produkt als rot-brauner Feststoff mit einer Ausbeute von 1.0598 g (88 %) erhalten.

**Schmelzpunkt:**  $T_s = 252 \text{ }^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 399.91 MHz):  $\delta = 1.16$  (t,  $J = 7.3$  Hz, 12 H, H12), 2.29 (s, 6 H, H1), 3.10 (q,  $J = 7.3$  Hz, 8 H, H11), 7.76 (t,  $J = 6.4$  Hz, 2 H, H9), 8.05-8.16 (m, 4 H, H7+H8), 8.68 (s, 2 H, H3), 9.64 (d,  $J = 5.5$  Hz, 2 H, H10).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR / DEPT135 ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 100.57 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.6 (prim., C12), 20.0 (prim., C1), 52.9 (sec., C11), 123.9 (tert., C9), 124.4 (tert., C3), 127.5 (tert., C7, quat. C4), 131.9 (quat., C2), 140.0 (tert., C8), 142.1 (quat., C6), 151.7 (tert., C10), 162.4 (quat., C5). IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3077 (w), 2984 (w), 2924 (w), 2856 (w), 1625 (vs), 1595 (s), 1577 (s), 1486 (m), 1456 (m), 1404 (s), 1290 (m), 1251 (m), 1178 (m), 1092 (w), 1003 (w), 943 (w), 889 (w), 765 (m), 681 (m), 651 (w), 509 (w), 406 (w). MS (ESI):  $m/z = 473$  [M-NEt<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, 438 [M-Cl-NEt<sub>4</sub>]<sup>-</sup>. EA ( $\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{CoN}_5\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ): Ber. (%): C 54.03, H 6.15, N 11.25; Beob. (%): C 54.26, H 6.39, N 11.38.

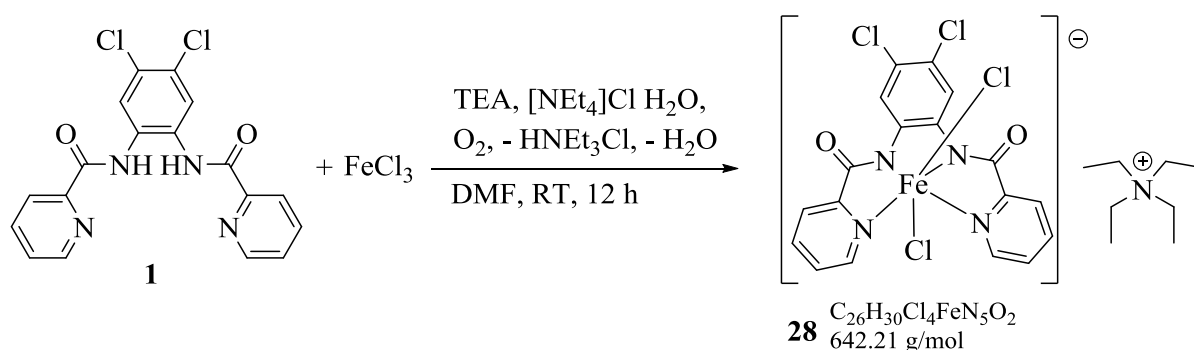
### 5.5.16 Komplex **27**: Tetraethylammonium-(dichloro)(N,N'-1,2-phenylenbis(2-pyrazincarboxamidato-κN1,κN2))-cobaltat



Gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift D werden 260 mg (2 mmol) Cobalt(II)chlorid, 641 mg (2 mmol) Ligand **4**, 0.56 ml (4 mmol) TEA und 812 mg (4.42 mmol) Tetraethylammoniumchlorid-monohydrat in 15 ml DMF gelöst und die Reaktionslösung wird für 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Aufarbeitung wird das Produkt als roter Feststoff mit einer Ausbeute von 914 mg (79 %) erhalten. Zusätzlich war es möglich für diese Verbindung rote Kristalle zu isolieren. Dazu wurde in eine Acetonitril-Lösung von Komplex **23** ein leichter Überschuss an Diethylether hinzugefügt und anschließend das Gemisch auf 2°C hinunter gekühlt. Nach zwei Tagen formten sich die Kristalle.

**Schmelzpunkt:**  $T_S = 255$  °C.  **$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 399.91 MHz):  $\delta = 1.18$  (t,  $J = 7.0$  Hz, 12 H, **H10**), 3.14 (q,  $J = 7.3$  Hz, 8 H, **H9**), 7.03 (dd,  $J = 6.0$  Hz,  $J = 3.4$  Hz, 2 H, **H1**), 8.84 (dd,  $J = 6.0$  Hz,  $J = 3.5$  Hz, 2 H, **H2**), 8.97 (d,  $J = 3.0$  Hz, 2 H, **H8**), 9.16 (s, 2 H, **H6**), 9.56 (d,  $J = 6.9$  Hz, 2 H, **H7**).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR / DEPT135** ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 100.57 MHz):  $\delta$  (ppm) = 8.3 (prim., **C10**), 53.6 (sec., **C9**), 123.8 (tert., **C2**), 125.3 (tert., **C1**), 144.3 (quat., **C3**), 146.4 (tert., **C8**), 147.1 (tert., **C6**), 149.5 (tert., **C7**), 156.2 (quat., **C5**), 166.3 (quat., **C4**). **IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3057 (w), 2974 (w), 1627 (vs), 1568 (vs), 1473 (vs), 1451 (s), 1388 (s), 1298 (m), 1272 (m), 1167 (s), 1049 (m), 998 (m), 951 (m), 851 (w), 781 (s), 611 (w), 519 (m), 478 (m). **MS** (ESI):  $m/z = 447$  [**M-NEt<sub>4</sub>**]. **EA** ( $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{CoN}_7\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ): Ber. (%): C 48.33, H 5.41, N 16.44; Beob. (%): C 48.79, H 5.44, N 16.53. **Röntgenstruktur:** siehe **Kapitel 3.4** und Anhang

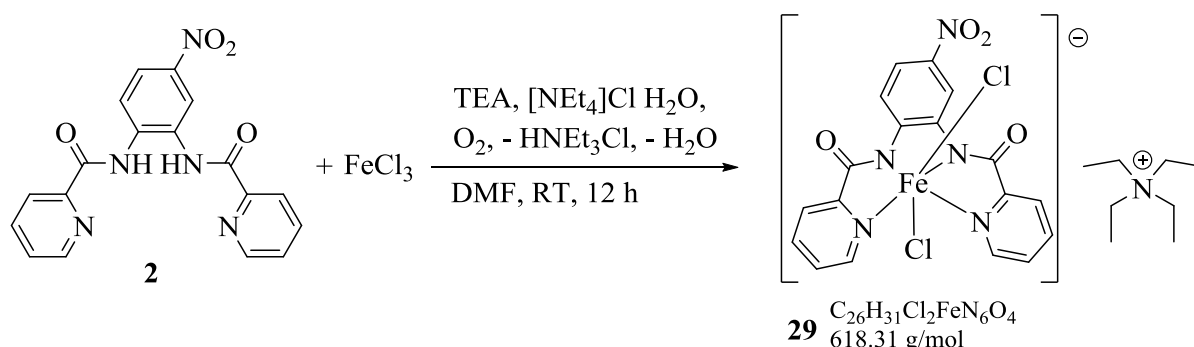
### 5.5.17 Komplex 28: Tetraethylammonium-(dichloro)(4,5-dichloro-N,N'-1,2-phenylenbis(2-pyridincarboxamidato-κN1,κN2))-ferrat



Gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift E werden 324 mg (2 mmol) Eisen(III)chlorid, 774 mg (2 mmol) Ligand **1**, 0.56 ml (4 mmol) TEA und 812 mg (4.42 mmol) Tetraethylammoniumchlorid-monohydrat in 15 ml DMF gelöst und die Reaktionslösung wird für 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Aufarbeitung wird das Produkt als grüner Feststoff mit einer Ausbeute von 1.0748 g (84 %, Lit. 43 %) erhalten. Die Substanz ist literaturbekannt und charakterisiert <sup>[154]</sup>.

**Schmelzpunkt:**  $T_s = 252 \text{ }^\circ\text{C}$ . **IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3110 (w), 3054 (w), 2983 (m), 2947 (w), 1619 (s), 1593 (vs), 1559 (s), 1457 (s), 1373 (vs), 1343 (s), 1283 (m), 1235 (w), 1173 (w), 1109 (m), 1044 (w), 1021 (w), 951 (m), 886 (w), 762 (m), 697 (m), 642 (w), 542 (w), 442 (w). **MS** (ESI<sup>+</sup>):  $m/z = 512$  [M-NEt<sub>4</sub>]<sup>+</sup>. **EA** (C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>Cl<sub>4</sub>FeN<sub>5</sub>O<sub>2</sub>): Ber. (%): C 48.63, H 4.71, N 10.91; Beob. (%): C 48.51, H 4.53, N 10.89.

### 5.5.18 Komplex 29: Tetraethylammonium-(dichloro)(4-nitro-N,N'-1,2-phenylenbis(2-pyridincarboxamidato-κN1,κN2))-ferrat



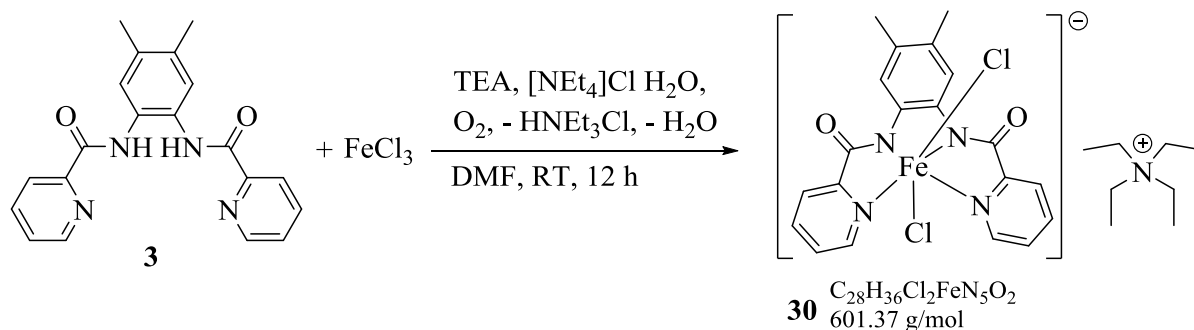
Gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift E werden 324 mg (2 mmol) Eisen(III)chlorid, 727 mg (2 mmol) Ligand **2**, 0.56 ml (4 mmol) TEA und 812 mg (4.42 mmol) Tetraethylammoniumchlorid-monohydrat in 15 ml DMF gelöst und die Reaktionslösung wird

## 5. Experimentalteil

für 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Aufarbeitung wird das Produkt als grüner Feststoff mit einer Ausbeute von 992 mg (80 %) erhalten.

**Schmelzpunkt:**  $T_s = 288\text{ °C}$ . **IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3122 (w), 3068 (w), 2983 (w), 2925 (w), 1625 (vs), 1594 (s), 1559 (s), 1506 (m), 1471 (m), 1421 (w), 1346 (s), 1323 (vs), 1296 (s), 1136 (m), 1113 (m), 1045 (w), 1000 (w), 969 (w), 924 (w), 827 (w), 760 (m), 696 (m), 647 (w), 488 (m). **MS** (ESI<sup>+</sup>):  $m/z = 487$  [M-NEt<sub>4</sub>]<sup>+</sup>. **EA** (C<sub>26</sub>H<sub>31</sub>Cl<sub>2</sub>FeN<sub>6</sub>O<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O): Ber. (%): C 49.08, H 5.23, N 13.21; Beob. (%): C 49.18, H 4.95, N 13.40.

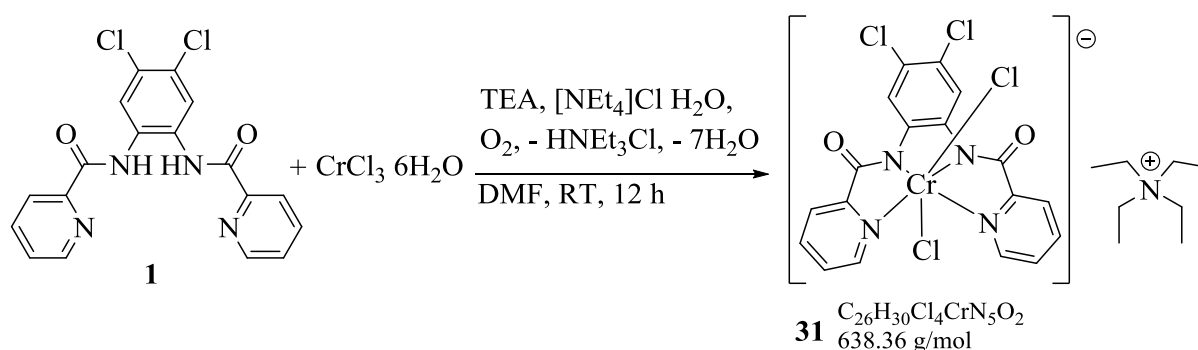
### 5.5.19 Komplex 30: Tetraethylammonium-(dichloro)(4,5-dimethyl-N,N'-1,2-phenylenbis(2-pyridincarboxamidato-κN1,κN2))-ferrat



Gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift E werden 324 mg (2 mmol) Eisen(III)chlorid, 693 mg (2 mmol) Ligand **3**, 0.56 ml (4 mmol) TEA und 552 mg (3.00 mmol) Tetraethylammoniumchlorid-monohydrat in 15 ml DMF gelöst und die Reaktionslösung wird für 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Aufarbeitung wird das Produkt als grüner Feststoff mit einer Ausbeute von 818 mg (68 %) erhalten.

**Schmelzpunkt:**  $T_s = 228\text{ °C}$ . **IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3045 (w), 2985 (w), 2915 (w), 2865 (w), 1615 (s), 1582 (vs), 1563 (s), 1478 (s), 1455 (m), 1401 (m), 1354 (s), 1287 (m), 1254 (w), 1182 (w), 1093 (w), 1044 (m), 1002 (w), 954 (w), 893 (w), 764 (m), 695 (m), 648 (w), 504 (w), 470 (w). **MS** (ESI<sup>+</sup>):  $m/z = 470$  [M-NEt<sub>4</sub>]<sup>+</sup>. **EA** (C<sub>28</sub>H<sub>36</sub>Cl<sub>2</sub>FeN<sub>5</sub>O<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O): Ber. (%): C 52.76, H 6.33, N 10.99; Beob. (%): C 53.03, H 6.62, N 11.19.

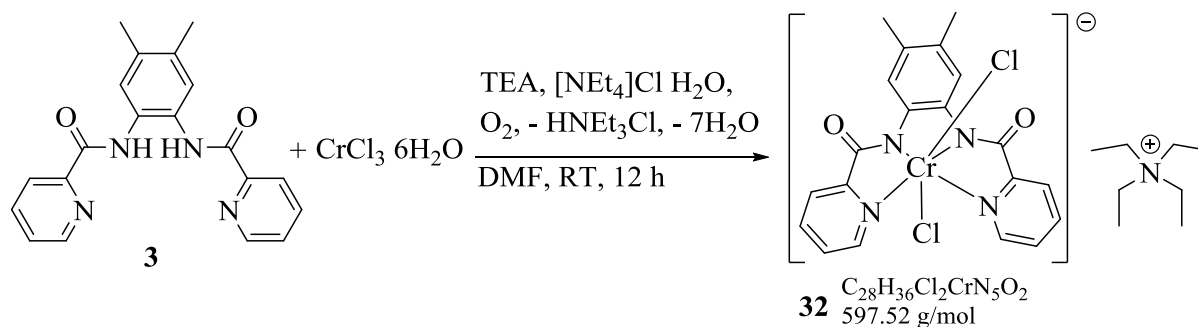
### 5.5.20 Komplex 31: Tetraethylammonium-(dichloro)(4,5-dichloro-N,N'-1,2-phenylenbis(2-pyridincarboxamidato-κN1,κN2))-chromat



In einen 100 ml Kolben werden 533 mg (2 mmol) Chrom(III)chlorid-hexahydrat, 774 mg (2 mmol) Ligand **1**, 0.56 ml (4 mmol) TEA und 812 mg (4.42 mmol) Tetraethylammoniumchlorid-monohydrat in 15 ml DMF gelöst. Danach wird die Reaktionslösung zuerst für 12 h unter Rückfluss auf 120 °C erhitzt und anschließend weitere sechs Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erfolgt ein erneutes Lösen des Rückstandes in 50 ml Acetonitril. Durch Stehen im Gefrierschrank über Nacht fällt das Produkt aus. Nach Filtration, Waschen mit 20 ml einer Acetonitril-Diethylether (1:1)-Lösung und Trocknung im Vakuum wird das Produkt als rotbrauner Feststoff mit einer Ausbeute von 906 mg (71 %) erhalten. Die Substanz ist literaturbekannt und charakterisiert <sup>[156]</sup>.

**Schmelzpunkt:**  $T_S = 287$  °C. **IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3062 (w), 2982 (m), 2947 (w), 1630 (vs), 1595 (vs), 1557 (s), 1466 (s), 1376 (s), 1285 (m), 1199 (w), 1094 (m), 1048 (w), 974 (m), 885 (w), 761 (m), 691 (m), 652 (w), 540 (w), 448 (m). **MS** (ESI<sup>+</sup>):  $m/z = 466$  [M-NEt<sub>4</sub>]. **EA** (C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>Cl<sub>4</sub>CrN<sub>5</sub>O<sub>2</sub>): Ber. (%): C 48.92, H 4.74, N 10.97; Beob. (%): C 48.54, H 4.73, N 11.10.

### 5.5.21 Komplex 32: Tetraethylammonium-(dichloro)(4,5-dimethyl-N,N'-1,2-phenylenbis(2-pyridincarboxamidato-κN1,κN2))-chromat



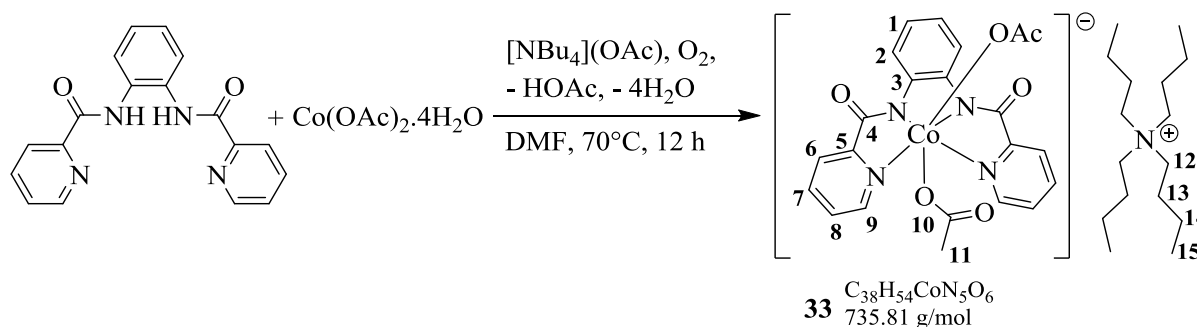


## 5. Experimentalteil

In einen 100 ml Kolben werden 533 mg (2 mmol) Chrom(III)chlorid-hexahydrat, 693 mg (2 mmol) Ligand **3**, 0.56 ml (4 mmol) TEA und 552 mg (3.00 mmol) Tetraethylammoniumchlorid-monohydrat in 15 ml DMF gelöst. Danach wird die Reaktionslösung zuerst für 12 h unter Rückfluss auf 120 °C erhitzt und anschließend weitere sechs Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erfolgt ein erneutes Lösen des Rückstandes in 20 ml Acetonitril. Durch Zugabe von 20 ml Diethylether und Stehen im Gefrierschrank über Nacht fällt das Produkt aus. Nach Filtration, zweimaligen Waschen mit 20 ml einer Acetonitril-Diethylether (1:1)-Lösung und Trocknung im Vakuum wird das Produkt als rot-brauner Feststoff mit einer Ausbeute von 1.0350 g (87 %) erhalten.

**Schmelzpunkt:**  $T_s = 241$  °C. **IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3067 (w), 2981 (w), 2924 (w), 1629 (s), 1562 (vs), 1514 (m), 1482 (s), 1366 (s), 1291 (m), 1238 (w), 1178 (m), 1095 (w), 1048 (w), 1003 (w), 892 (w), 764 (w), 695 (m), 663 (w), 510 (w), 422 (w). **MS** ( $\text{ESI}^+$ ):  $m/z = 466$  [ $\text{M-NEt}_4$ ] $^+$ . **EA** ( $\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{CrN}_5\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ): Ber. (%): C 53.08, H 6.33, N 11.42; Beob. (%): C 52.76, H 6.36, N 11.05.

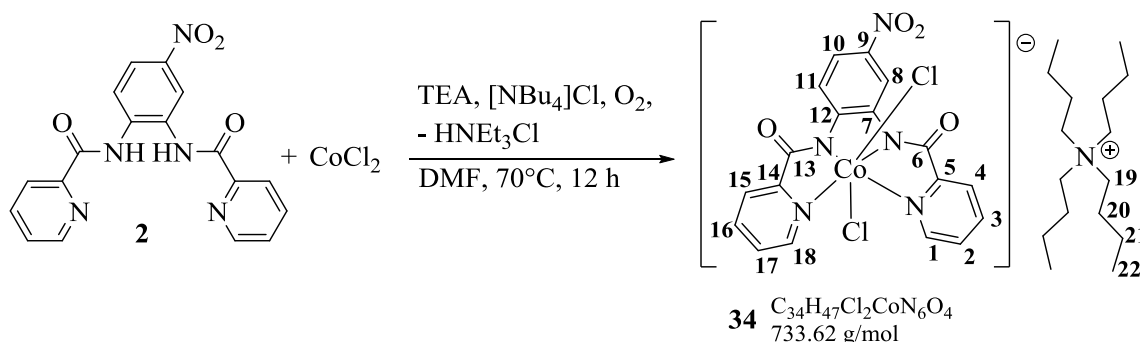
### 5.5.22 Komplex **33**: Tetrabutylammonium-(bis(acetato-O)(N,N'-1,2-phenylenbis(2-pyridincarboxamidato- $\kappa\text{N1},\kappa\text{N2}$ ))-cobaltat



In einen 100 ml Kolben werden 352 mg (2 mmol) Cobalt(II)acetat-tetrahydrat, 636 mg (2 mmol) Bpb-Ligand, hergestellt nach Vagg *et al.* [141], und 868 mg (2.88 mmol) Tetrabutylammoniumacetat in 15 ml DMF gelöst. Danach wird die Reaktionslösung zuerst für 12 h unter Rückfluss auf 70 °C erhitzt und anschließend weitere sechs Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erfolgt ein erneutes Lösen des Rückstandes in 20 ml Acetonitril. Durch Zugabe von 20 ml Diethylether und Stehen im Gefrierschrank über Nacht fällt das Produkt aus. Nach Filtration, Waschen mit 20 ml einer Acetonitril-Diethylether (1:1)-Lösung und Trocknung im Vakuum wird das Produkt als grüner Feststoff mit einer Ausbeute von 688 mg (47 %) erhalten.

**Schmelzpunkt:**  $T_S = 191\text{ }^\circ\text{C}$ .  **$^1\text{H-NMR}$**  (DMSO- $d_6$ , 399.91 MHz):  $\delta = 0.93$  (t,  $J = 7.3$  Hz, 12 H, H15), 1.03 (s, 6 H, H11), 1.30 (sp,  $J = 7.4$  Hz, 8 H, H14), 1.51 – 1.60 (m, 8 H, H13), 1.51 – 1.60 (m, 8 H, H12), 6.92 (dd,  $J = 6.0$  Hz,  $J = 3.4$  Hz, 2 H, H1), 7.70 (ddd,  $J = 7.4$  Hz,  $J = 5.6$  Hz,  $J = 1.7$  Hz, 2 H, H8), 7.87 (dd,  $J = 7.7$  Hz,  $J = 1.3$  Hz, 2 H, H6), 8.09 (dt,  $J = 7.6$  Hz,  $J = 1.3$  Hz, 2 H, H7), 8.83 (dd,  $J = 6.0$  Hz,  $J = 3.5$  Hz, 2 H, H2), 10.18 (d,  $J = 5.3$  Hz, 2 H, H9).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR / DEPT135** (DMSO- $d_6$ , 100.57 MHz):  $\delta$  (ppm) = 13.5 (prim., C15), 19.2 (sec., C14) 23.1 (prim, C11), 24.1 (sec., C13), 51.4 (sec., C12), 121.4 (tert., C2), 122.1 (tert., C1), 122.3 (tert. C6), 123.6 (tert., C8), 139.1 (tert., C7), 143.8 (quat., C3), 156.8 (tert., C9), 159.8 (quat., C5), 165.8 (quat., C4), 175.9 (quat., C10). **IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2961 (m), 2933 (w), 2874 (w), 1636 (m), 1617 (s), 1595 (vs), 1559 (vs), 1480 (m), 1405 (m), 1356 (w), 1310 (m), 1032 (w), 891 (w), 748 (m), 682 (m), 520 (w). **MS** (ESI):  $m/z = 593$  [ $\text{M-NEt}_4$ ] $^-$ , 534 [ $\text{M-OAc-NEt}_4$ ] $^-$ . **EA** ( $\text{C}_{38}\text{H}_{54}\text{CoN}_5\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ): Ber. (%): C 60.55, H 7.49, N 9.29; Beob. (%): C 60.85, H 7.55, N 9.48.

### 5.5.23 Komplex 34: Tetrabutylammonium-(dichloro)(4-nitro- $N,N'$ -1,2-phenylenbis(2-pyridincarboxamidato- $\kappa\text{N}1,\kappa\text{N}2$ ))-cobaltat



In einen 100 ml Kolben werden 352 mg (2 mmol) Cobalt(II)acetat-tetrahydrat, 727 mg (2 mmol) Ligand **2**, 0.56 ml (4 mmol) TEA und 834 mg (3 mmol) Tetrabutylammoniumchlorid in 15 ml DMF gelöst. Danach wird die Reaktionslösung zuerst für 12 h unter Rückfluss auf  $70\text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt und anschließend weitere sechs Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erfolgt ein erneutes Lösen des Rückstandes in 8 ml Acetonitril. Durch Zugabe von 8 ml Diethylether und Stehen im Gefrierschrank über Nacht fällt das Produkt aus. Nach Filtration, Waschen mit 25 ml einer Acetonitril-Diethylether (1:1.5)-Lösung und Trocknung im Vakuum wird das Produkt als rot-brauner Feststoff mit einer Ausbeute von 541 mg (37 %) erhalten.

**Schmelzpunkt:**  $T_S = 252\text{ }^\circ\text{C}$ .  **$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 399.91 MHz):  $\delta = 0.96$  (t,  $J = 7.3$  Hz, 12 H, H22), 1.34 (sp,  $J = 7.5$  Hz, 8 H, H21), 1.54 – 1.64 (m, 8 H, H20), 3.03 – 3.08 (m, 8 H, H19),

7.81 – 7.88 (m, H2+H17), 7.93 (dd,  $J = 9.0$  Hz,  $J = 2.7$  Hz, H10), 8.11 – 8.22 (m, H3+H4+H15+H16), 8.93 (d,  $J = 9.0$  Hz, H11), 9.61 – 9.66 (m, H1+H8+H18).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR / DEPT135 ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 100.57 MHz):  $\delta$  (ppm) = 13.7 (prim., C22), 20.2 (sec., C21), 24.2 (sec., C20), 59.2 (sec., C19), 117.5 (tert., C8), 120.4 (tert., C10), 121.4 (tert., C11), 125.0 (tert., C4), 125.3 (tert., C15), 128.4 (tert., C2), 128.6 (tert., C17), 140.5 (tert., C3+C16), 143.6 (quat., C7), 144.3 (quat., C12), 151.0 (quat., C9), 152.0 (tert., C1), 152.1 (tert., C18), 160.5 (quat., C5), 161.1 (quat., C14), 168.0 (quat., C6), 168.4 (quat., C13). IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2960 (m), 2872 (w), 1632 (vs), 1601 (s), 1557 (s), 1483 (vs), 1420 (m), 1385 (s), 1294 (vs), 1140 (s), 1059 (m), 958 (w), 897 (w), 757 (m), 682 (m), 505 (w), 352 (w). MS (ESI):  $m/z = 490$  [M-NEt<sub>4</sub>]<sup>-</sup>. EA (C<sub>34</sub>H<sub>47</sub>Cl<sub>2</sub>CoN<sub>6</sub>O<sub>4</sub>): Ber. (%): C 55.67, H 6.46, N 11.46; Beob. (%): C 55.44, H 6.50, N 12.38.

## 5.6 Synthese der Zink und Aluminium(bpb)-Komplexe

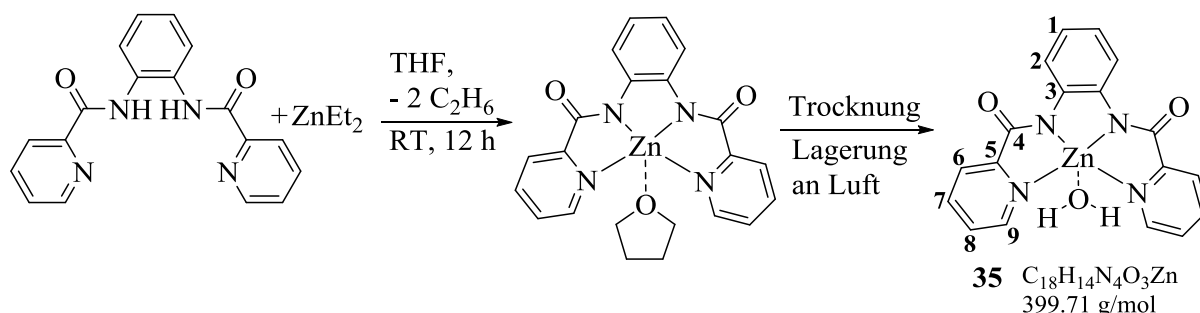
### 5.6.1.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift F:

In einen ausgeheizten Schlenkkolben werden unter Argon-Atmosphäre 2 mmol des entsprechenden Liganden in 6 ml trockenem THF vorgelegt. Danach erfolgt die schrittweise Zugabe von 2 mmol Diethylzink (2 ml einer einmolaren Diethylzink-Lösung in Hexan), gelöst in 9 ml trockenem THF. Anschließend wird die Reaktionslösung für 12 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei das Produkt aufgrund seiner geringen Löslichkeit ausfällt. Durch Filtration wird das Produkt abgetrennt und anschließend bei 70 °C unter Vakuum getrocknet. Die erhaltenen Zink-Verbindungen sind luftstabil und werden normal gelagert.

### 5.6.1.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift G:

In einen ausgeheizten Schlenkkolben wird unter Argon-Atmosphäre 1 mmol des entsprechenden Liganden in 4 ml trockenem THF vorgelegt. Danach erfolgt unter Kühlung auf 0°C die schrittweise Zugabe von 0.13 ml (1 mmol) Diethylaluminiumchlorid, gelöst in 7 ml trockenem THF. Anschließend wird die Reaktionslösung für 12 h unter Rückfluss bei 70°C gerührt, wobei das Produkt aufgrund seiner geringen Löslichkeit ausfällt. Durch Filtration unter Schutzgas wird das Produkt abgetrennt und anschließend bei 70 °C unter Vakuum getrocknet. Die erhaltenen Aluminium-Verbindungen sind instabil gegenüber den Einfluss von Feuchtigkeit und Luft und müssen daher unter Argon-Atmosphäre gelagert werden.

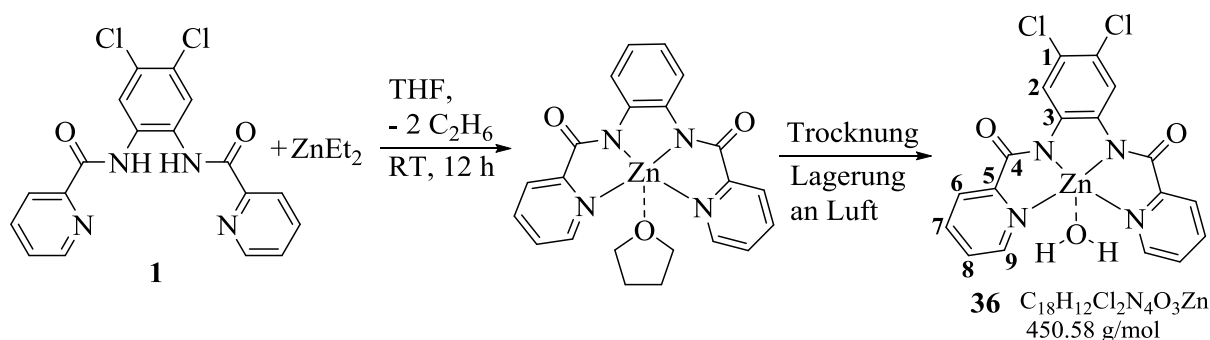
### 5.6.2 Komplex 35: Aqua-(N,N'-1,2-phenylenbis(2-pyridincarboxamidato- $\kappa$ N1, $\kappa$ N2))-zink



Gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift F werden 636 mg (2 mmol) Bpb-Ligand, hergestellt nach Vagg *et al.* [141] in 6 ml trockenem THF vorgelegt, 2 ml (2 mmol)  $ZnEt_2$  (einer 1 M  $ZnEt_2$ -Lösung in Hexan) in 9 ml trockenem THF hinzugegeben und anschließend die Reaktionslösung für 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Aufarbeitung wird das Produkt als gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 748 mg (94 %) erhalten. Die Substanz ist literaturbekannt und charakterisiert <sup>[159]</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 399.91 MHz):  $\delta$  = 3.32 (s,  $H_2O$ ), 6.83 (dd,  $J$  = 6.4 Hz,  $J$  = 3.7 Hz, 2 H, H1), 7.78 (dd,  $J$  = 7.1 Hz,  $J$  = 5.4 Hz, 2 H, H8), 8.25 (t,  $J$  = 7.7 Hz, 2 H, H7), 8.38 (d,  $J$  = 7.6 Hz, 2 H, H6), 8.48 (dd,  $J$  = 5.6 Hz,  $J$  = 3.7 Hz, 2 H, H2), 9.00 (d,  $J$  = 5.0 Hz, 2 H, H9). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR / DEPT135 (DMSO-d<sub>6</sub>, 100.57 MHz):  $\delta$  (ppm) = 120.2 (tert., C2), 120.8 (tert., C1), 122.8 (tert., C6), 125.9 (tert., C8), 138.8 (quat., C3), 140.8 (tert., C7), 147.8 (tert., C9), 154.5 (quat., C5), 159.9 (quat., C4). IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ] = 3018 (w), 3070 (w), 2988 (w), 1616 (s), 1593 (s), 1557 (vs), 1469 (s), 1382 (s), 1287 (m), 1151 (w), 1086 (w), 1017 (m), 935 (m), 816 (w), 755(s), 695 (m), 641 (w), 504 (w). MS (ESI<sup>+</sup>):  $m/z$  = 381 [ $M-H_2O+H$ ]<sup>+</sup>. EA ( $C_{18}H_{14}N_4O_3Zn$ ): Ber. (%): C 54.09, H 3.53, N 14.02; Beob. (%): C 55.14, H 3.43, N 13.87.

### 5.6.3 Komplex 36: Aqua-(4,5-dichloro-N,N'-1,2-phenylenbis(2-pyridincarboxamidato- $\kappa$ N1, $\kappa$ N2))-zink

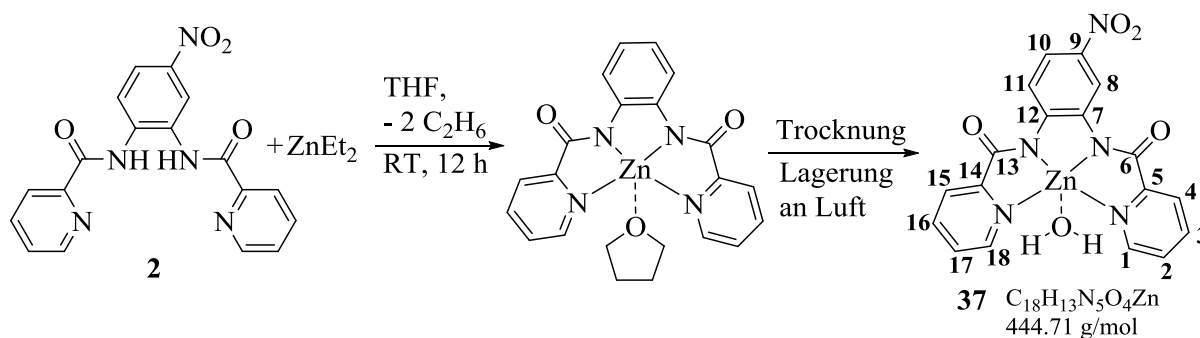


## 5. Experimentalteil

Gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift F werden 774 mg (2 mmol) Ligand **1** in 6 ml trockenem THF vorgelegt, 2 ml (2 mmol) ZnEt<sub>2</sub> (einer 1 M ZnEt<sub>2</sub>-Lösung in Hexan) in 9 ml trockenem THF hinzugegeben und anschließend die Reaktionslösung für 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Aufarbeitung wird das Produkt als gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 909 mg (97 %) erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 399.91 MHz): δ = 3.32 (s, H<sub>2</sub>O), 7.76 – 7.80 (m, 2 H, H<sub>8</sub>), 8.25 (dt, *J* = 7.8 Hz, *J* = 1.4 Hz, 2 H, H<sub>7</sub>), 8.36 (d, *J* = 7.8 Hz, 2 H, H<sub>6</sub>), 8.74 (s, 2 H, H<sub>2</sub>), 8.98 (d, *J* = 5.0 Hz, 2 H, H<sub>9</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR / DEPT135 (DMSO-d<sub>6</sub>, 100.57 MHz): δ (ppm) = 120.4 (tert., C<sub>2</sub>), 121.4 (quat., C<sub>1</sub>), 122.8 (tert., C<sub>6</sub>), 126.2 (tert., C<sub>8</sub>), 139.2 (quat., C<sub>3</sub>), 140.7 (tert., C<sub>7</sub>), 147.8 (tert., C<sub>9</sub>), 153.3 (quat., C<sub>5</sub>), 160.8 (quat., C<sub>4</sub>). IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3071 (w), 2927 (m), 1618 (s), 1591 (vs), 1556 (vs), 1460 (s), 1392 (s), 1265 (m), 1221 (w), 1154 (w), 1093 (m), 1050 (w), 1018 (m), 944 (m), 884 (w), 814 (w), 756 (m), 698 (m), 642 (w), 549 (w), 441 (m). MS (ESI<sup>+</sup>): *m/z* = 449 [M-H<sub>2</sub>O+H]<sup>+</sup>, 471 [M-H<sub>2</sub>O+Na]<sup>+</sup>. EA (C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>Zn): Ber. (%): C 46.14, H 2.58, N 11.96; Beob. (%): C 45.90, H 2.74, N 11.61.

### 5.6.4 Komplex **37**: Aqua-(4-nitro-N,N'-1,2-phenylenbis(2-pyridincarboxamidato-κN1,κN2))-zink

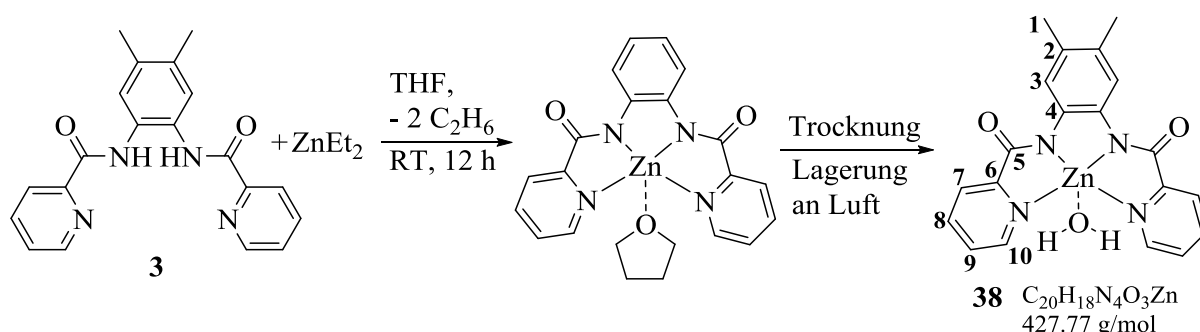


Gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift F werden 364 mg (1 mmol) Ligand **2** in 4 ml trockenem THF vorgelegt, 1 ml (1 mmol) ZnEt<sub>2</sub> (einer 1 M ZnEt<sub>2</sub>-Lösung in Hexan) in 6 ml trockenem THF hinzugegeben und anschließend die Reaktionslösung für 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Aufarbeitung wird das Produkt als oranger Feststoff mit einer Ausbeute von 394 mg (89 %) erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 399.91 MHz): δ = 3.32 (s, H<sub>2</sub>O), 7.78 – 7.84 (m, H<sub>2</sub>+H<sub>10</sub>+H<sub>17</sub>), 8.27 (tt, *J* = 7.8 Hz, *J* = 1.7 Hz, H<sub>3</sub>+H<sub>16</sub>), 8.40 (d, *J* = 7.9 Hz, H<sub>4</sub>+H<sub>15</sub>), 8.70 (d, *J* = 9.0 Hz, H<sub>11</sub>), 9.01 (t, *J* = 4.5 Hz, H<sub>1</sub>+H<sub>18</sub>), 9.45 (d, *J* = 2.9 Hz, H<sub>8</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR / DEPT135 (DMSO-d<sub>6</sub>, 100.57 MHz): δ (ppm) = 114.0 (tert., C<sub>8</sub>), 117.5 (tert., C<sub>10</sub>), 118.6 (tert., C<sub>11</sub>), 122.9

(tert., **C4**), 123.2 (tert., **C15**), 126.3 (tert., **C2**), 126.5 (tert., **C17**), 138.9 (quat., **C7**), 140.1 (quat., **C12**), 140.7 (tert., **C3**), 140.8 (tert., **C16**), 146.3 (quat., **C9**), 147.8 (tert., **C1**), 147.9 (tert., **C18**), 153.0 (quat., **C5**), 153.3 (quat., **C14**), 161.2 (quat., **C6**) 162.0 (quat., **C13**). **IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3073 (w), 2925 (w), 1634 (s), 1557 (vs), 1470 (s), 1434 (m), 1382 (s), 1315 (s), 1294 (vs), 1141 (m), 1070 (m), 1017 (m), 962 (w), 923 (m), 821 (w), 759 (m), 696 (m), 642 (w), 491 (w). **MS** (ESI<sup>+</sup>):  $m/z$  = 426 [M-H<sub>2</sub>O+H]<sup>+</sup>, 461 [M+NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>. **EA** (C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>N<sub>5</sub>O<sub>4</sub>Zn): Ber. (%): C 48.62, H 2.95, N 15.75; Beob. (%): C 48.77, H 2.83, N 15.81.

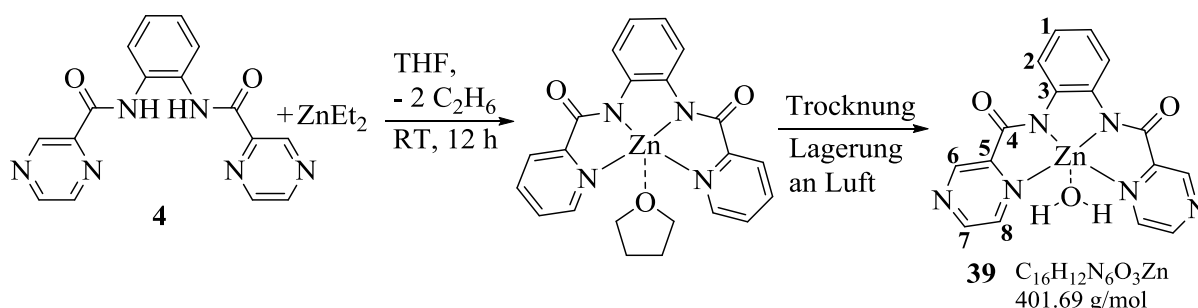
### 5.6.5 Komplex 38: Aqua-(4,5-dimethyl-N,N'-1,2-phenylenbis(2-pyridincarboxamidato-κN1,κN2))-zink



Gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift F werden 693 mg (2 mmol) Ligand **3** in 6 ml trockenem THF vorgelegt, 2 ml (2 mmol) ZnEt<sub>2</sub> (einer 1 M ZnEt<sub>2</sub>-Lösung in Hexan) in 9 ml trockenem THF hinzugegeben und anschließend die Reaktionslösung für 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Aufarbeitung wird das Produkt als gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 780 mg (91 %) erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (DMSO-d<sub>6</sub>, 399.91 MHz):  $\delta$  = 2.17 (s, **H1**), 3.32 (s, **H<sub>2</sub>O**), 7.73 (dd,  $J = 7.2$  Hz,  $J = 4.9$  Hz, 2 H, **H9**), 8.19-8.26 (m, 4 H, **H7+H8**), 8.33 (d,  $J = 7.7$  Hz, 2 H, **H3**), 8.96 (d,  $J = 4.8$  Hz, 2 H, **H10**). **IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3076 (w), 2920 (m), 2855 (w), 1626 (s), 1581 (vs), 1559 (vs), 1478 (s), 1380 (s), 1158 (w), 1097 (m), 1058 (w), 1016 (m), 944 (m), 884 (w), 816 (w), 759 (m), 700 (m), 642 (w), 563 (w). **MS** (ESI<sup>+</sup>):  $m/z$  = 409 [M-H<sub>2</sub>O+H]<sup>+</sup>, 431 [M-H<sub>2</sub>O+Na]<sup>+</sup>. **EA** (C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>Zn): Ber. (%): C 56.16, H 4.24, N 13.10; Beob. (%): C 56.13, H 4.06, N 13.02.

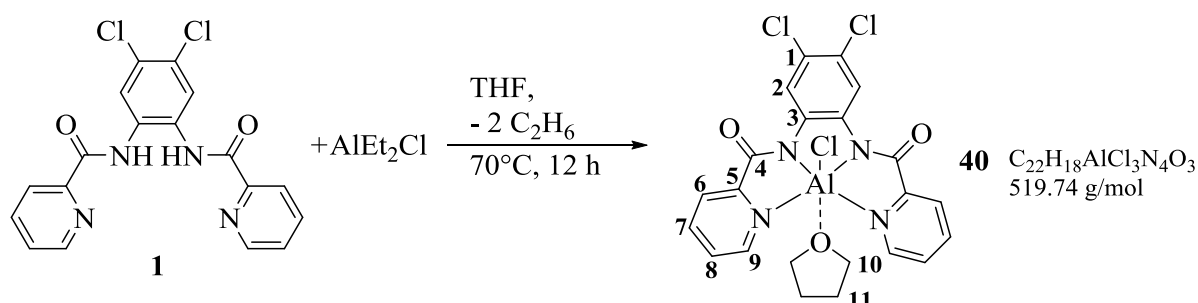
### 5.6.6 Komplex 39: Aqua-(N,N'-1,2-phenylenbis(2-pyrazincarboxamidato- $\kappa$ N1, $\kappa$ N2))-zink



Gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift F werden 641 mg (2 mmol) Ligand **4** in 6 ml trockenem THF vorgelegt, 2 ml (2 mmol)  $\text{ZnEt}_2$  (einer 1 M  $\text{ZnEt}_2$ -Lösung in Hexan) in 9 ml trockenem THF hinzugegeben und anschließend die Reaktionslösung für 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Aufarbeitung wird das Produkt als rot-oranger Feststoff mit einer Ausbeute von 800 mg (99 %) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 399.91 MHz):  $\delta$  = 3.32 (s,  $\text{H}_2\text{O}$ ), 6.86 (dd,  $J$  = 6.0 Hz,  $J$  = 3.6 Hz, 2 H,  $\text{H1}$ ), 8.67 (dd,  $J$  = 6.0 Hz,  $J$  = 3.6 Hz, 2 H,  $\text{H2}$ ), 9.05 – 9.08 (m, 4 H,  $\text{H7+H8}$ ), 9.54 (s, 2 H,  $\text{H6}$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR / DEPT135 (DMSO- $d_6$ , 100.57 MHz):  $\delta$  (ppm) = 120.4 (tert.,  $\text{C2}$ ), 121.3 (tert.,  $\text{C1}$ ), 138.7 (quat.,  $\text{C3}$ ), 141.1 (tert.,  $\text{C8}$ ), 145.1 (tert.,  $\text{C6}$ ), 146.8 (quat.,  $\text{C5}$ ), 147.1 (tert.,  $\text{C7}$ ), 158.9 (quat.,  $\text{C4}$ ). IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3063 (w), 2980 (w), 1680 (m), 1624 (vs), 1570 (vs), 1469 (s), 1374 (s), 1277 (w), 1162 (m), 1090 (w), 1041 (s), 932 (m), 847 (w), 776 (s), 762 (s), 720 (w), 510 (w), 456 (m). MS (ESI $^+$ ):  $m/z$  = 383 [ $\text{M-H}_2\text{O+H}$ ] $^+$ . EA ( $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_6\text{O}_3\text{Zn}$ ): Ber. (%): C 47.84, H 3.01, N 20.92; Beob. (%): C 48.36, H 2.93, N 19.97.

### 5.6.7 Komplex 40: Chloro-(4,5-dichloro-N,N'-1,2-phenylenbis(2-pyridincarboxamidato- $\kappa$ N1, $\kappa$ N2))-tetrahydrofuran-aluminium



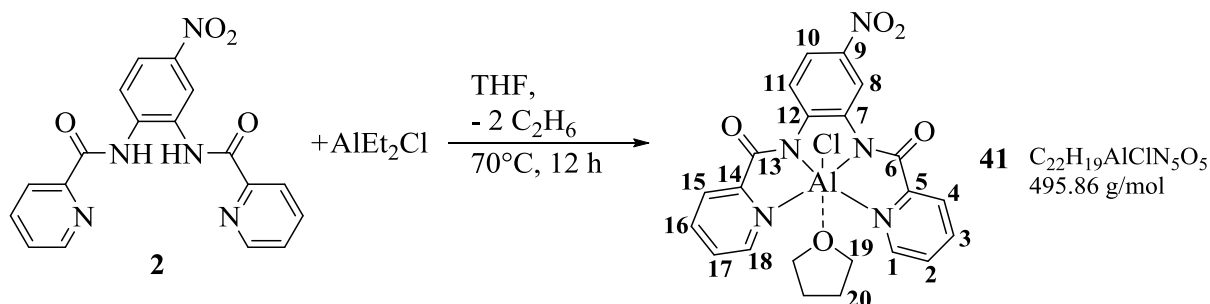
Gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift G werden 387 mg (1 mmol) Ligand **1** in 4 ml trockenem THF vorgelegt, 0.13 ml (1 mmol) Diethylaluminiumchlorid in 6 ml trockenem THF hinzugegeben und anschließend die Reaktionslösung für 12 h auf 70°C erhitzt. Nach der

## 5. Experimentalteil

Aufarbeitung wird das Produkt als gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 405 mg (78 %) erhalten. Komplex **40** ist instabil gegenüber den Einfluss von Feuchtigkeit und Luft und muss daher unter Argon-Atmosphäre gelagert werden.

**<sup>1</sup>H-NMR** (DMSO-d<sub>6</sub>, 399.91 MHz): δ = 1.76 (t, *J* = 6.3 Hz, 4 H, H11), 3.60 (t, *J* = 6.2 Hz, 4 H, H10), 8.05 - 8.10 (m, 2 H, H8), 8.46 (d, *J* = 7.7 Hz, 2 H, H6), 8.53 (t, *J* = 7.7 Hz, 2 H, H7), 8.82 (s, 2 H, H2), 9.21 (d, *J* = 5.2 Hz, 2 H, H9). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR / DEPT135** (DMSO-d<sub>6</sub>, 100.57 MHz): δ (ppm) = 25.1 (sec., C11), 66.9 (sec., C10), 119.3 (tert., C2), 123.5 (tert., C6), 123.7 (quat., C1), 128.3 (tert., C8), 136.1 (quat., C3), 143.0 (tert., C7), 145.5 (tert., C9), 149.6 (quat., C5), 160.4 (quat., C4). **IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2924 (w), 2853 (w), 1629 (s), 1600 (vs), 1564 (vs), 1467 (s), 1406 (s), 1291 (m), 1155 (w), 1101 (m), 1053 (w), 1031 (m), 990 (m), 892 (w), 759 (w), 695 (m), 655 (w), 554 (w), 483 (m), 456 (w). **MS** (ESI): *m/z* = 505 [M-THF+OAc]<sup>-</sup>. **ICP**: Ber. für C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>AlCl<sub>3</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>: Al = 5.19; Beob.: Al = 5.40.

### 5.6.8 Komplex **41**: Chloro-(4-nitro-*N,N'*-1,2-phenylenbis(2-pyridincarboxamidato-κN1,κN2))-tetrahydrofuran-aluminium



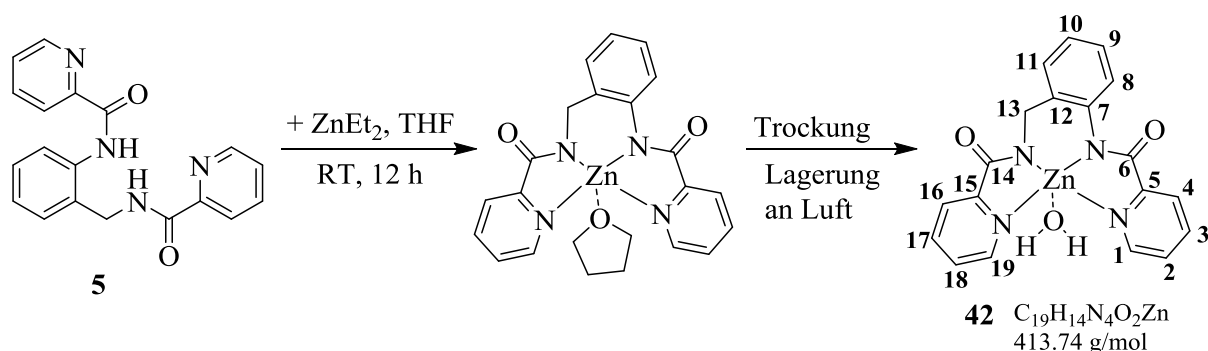
Gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift G werden 364 mg (1 mmol) Ligand **2** in 4 ml trockenem THF vorgelegt, 0.13 ml (1 mmol) Diethylaluminiumchlorid in 6 ml trockenem THF hinzugegeben und anschließend die Reaktionslösung für 12 h auf 70°C erhitzt. Nach der Aufarbeitung wird das Produkt als brauner Feststoff mit einer Ausbeute von 408 mg (82 %) erhalten. Komplex **40** ist instabil gegenüber den Einfluss von Feuchtigkeit und Luft und muss daher unter Argon-Atmosphäre gelagert werden.

**<sup>1</sup>H-NMR** (DMSO-d<sub>6</sub>, 399.91 MHz): δ = 1.76 (t, *J* = 6.4 Hz, 4 H, H20), 3.60 (t, *J* = 6.4 Hz, 4 H, H19), 8.04 (dd, *J* = 9.1 Hz, *J* = 2.6 Hz, H10), 8.07 - 8.12 (m, H2+H17), 8.47 - 8.58 (m, H3+H4+H15+H16), 8.81 (d, *J* = 9.0 Hz, H11), 9.24 (d, *J* = 5.3 Hz, H1+H18), 9.51 (d, *J* = 2.5 Hz, H8). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR / DEPT135** (DMSO-d<sub>6</sub>, 100.57 MHz): δ (ppm) = 25.1 (sec., C20), 66.9 (sec., C19), 113.0 (tert., C8), 117.8 (tert., C10), 119.4 (tert., C11), 123.6 (tert., C4), 123.9 (tert., C15), 128.4 (tert., C2), 128.5 (tert., C17), 136.2 (quat., C7), 141.7 (quat., C12),



143.2 (quat., C10), 145.6 (tert., C3+C16), 149.3 (tert., C1), 149.5 (tert., C18), 153.5 (quat., C5), 153.6 (quat., C14), 163.6 (quat., C6), 163.7 (quat., C13). IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2925 (m), 2853 (w), 1636 (s), 1606 (vs), 1564 (vs), 1507 (s), 1474 (s), 1396 (s), 1336 (s), 1302 (s), 1147 (m), 1100 (w), 1052 (w), 1031 (m), 998 (w), 899 (w), 763 (w), 698 (m), 662 (w), 511 (w), 457 (w). MS (ESI):  $m/z$  = 482 [M-THF+OAc]<sup>-</sup>. ICP: Ber. für C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>AlClN<sub>5</sub>O<sub>5</sub>: Al = 5.44; Beob.: Al = 5.96.

### 5.6.9 Komplex 42: Aqua-(N-(2-(picolinamido)benzyl)picolinamid-κN1,κN2))-zink

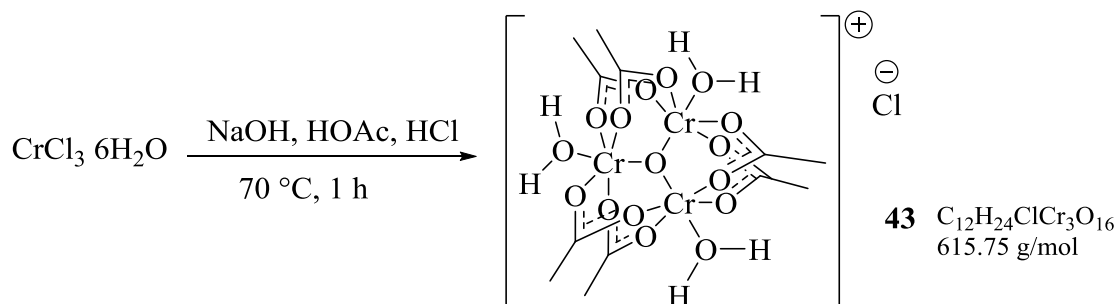


Gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift F werden 332 mg (1 mmol) Ligand **5** in 4 ml trockenem THF vorgelegt, 1 ml (1 mmol) ZnEt<sub>2</sub> (einer 1 M ZnEt<sub>2</sub>-Lösung in Hexan) in 6 ml trockenem THF hinzugegeben und anschließend die Reaktionslösung für 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Aufarbeitung wird das Produkt als hellgelber Feststoff mit einer Ausbeute von 401 mg (97 %) erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 399.91 MHz):  $\delta$  = 3.34 (s, H<sub>2</sub>O), 4.45, (s, H13), 6.88 (t,  $J$  = 7.3 Hz, H9), 7.15 – 7.20 (m, 2 H, H11+H10), 7.74 (q,  $J$  = 6.1 Hz, H2+H18), 7.84 (d,  $J$  = 8.3 Hz, H8), 8.14 – 8.30 (m, H3+H16+H17), 8.40 (d,  $J$  = 7.8 Hz, H4), 8.56 (d,  $J$  = 5.0 Hz, H19), 8.77 (d,  $J$  = 4.6 Hz, H1). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR / DEPT135 (DMSO-d<sub>6</sub>, 100.57 MHz):  $\delta$  (ppm) = 49.2 (sec. C13), 121.4 (tert., C9), 122.0 (tert., C16), 123.2 (tert., C4), 124.6 (tert., C18), 125.9 (tert., C2), 126.3 (tert., C10), 126.4 (tert., C11), 129.3 (quat., C12), 133.1 (quat., C7), 140.2 (tert., C17), 141.2 (tert., C3), 147.0 (tert., C19), 147.2 (tert., C1), 153.7 (quat., C15), 154.2 (quat., C5), 160.2 (quat., C14), 163.2 (quat., C6). IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3067 (w), 2923 (w), 1614 (s), 1585 (vs), 1560 (vs), 1485 (m), 1449 (m), 1384 (s), 1293 (m), 1268 (m), 1223 (w), 1152 (w), 1093 (m), 1047 (m), 1019 (m), 945 (w), 818 (w), 756 (s), 697 (m), 641 (w), 419 (w), 349 (w). MS (ESI<sup>+</sup>):  $m/z$  = 393 [M-H<sub>2</sub>O+H]<sup>+</sup>. EA (C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Zn): Ber. (%): C 52.86, H 4.20, N 12.98; Beob. (%): C 53.11, H 4.04, N 12.76.

## 5.7 Synthese der basischen Metallacetat-Komplexe

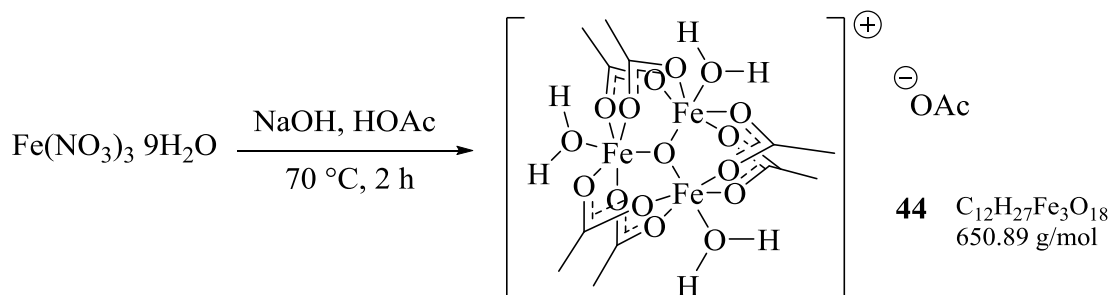
### 5.7.1 Komplex 43: Hexakis( $\mu$ -acetato- $\kappa$ O: $\kappa$ O')-tri-aqua- $\kappa$ O- $\mu_3$ -oxo-trichromium(III)-chlorid



Nach der Methode von Jayasooriya *et al.* [182] werden in einem 250 ml Kolben 8.9 g (33 mmol)  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in 100 ml dest. Wasser vorgelegt, unter Rühren 1 M Natriumhydroxidlösung (11 ml, 110 mmol) langsam hinzugegeben und die Reaktionslösung für 30 min gerührt, wobei  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  ausfällt. Der Niederschlag wird durch Filtration gesammelt und Trocken gezogen. Anschließend werden zum Niederschlag 6.6 g (0.11 mol) Eisessig hinzugegeben und soweit erhitzt bis sich der Feststoff erneut löst. Durch Einengen der Reaktionslösung fällt ein grüner Feststoff aus, der mit 9.5 ml (4.75 mmol) einer 0.5 M Salzsäure umkristallisiert wird. Das Produkt wird als dunkelgrüner Feststoff mit einer Ausbeute von 6.41 g (89%) erhalten. Die Substanz ist literaturbekannt und charakterisiert [182].

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3087 (br), 2848 (m), 2773 (m), 2040 (w), 1620 (vs), 1456 (vs), 1122(m), 1028 (s), 661 (s), 623 (w), 442 (m), 422 (m), 292 (m). **MS** (ESI<sup>+</sup>):  $m/z$  = 622 [ $\text{M}-\text{Cl}-3\text{H}_2\text{O}+3\text{MeOH}$ ]<sup>+</sup>, 608 [ $\text{M}-\text{Cl}-2\text{H}_2\text{O}+2\text{MeOH}$ ]<sup>+</sup>, 590 [ $\text{M}-\text{Cl}-3\text{H}_2\text{O}+2\text{MeOH}$ ]<sup>+</sup>, 576 [ $\text{M}-\text{Cl}-2\text{H}_2\text{O}+\text{MeOH}$ ]<sup>+</sup>. **EA** ( $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{ClCr}_3\text{O}_{16} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ): Ber. (%): C 22.11, H 4.33; Beob. (%): C 22.18, H 4.56.

### 5.7.2 Komplex 44: Hexakis( $\mu$ -acetato- $\kappa$ O: $\kappa$ O')-tri-aqua- $\kappa$ O- $\mu_3$ -oxo-tri Eisen(III)-acetat

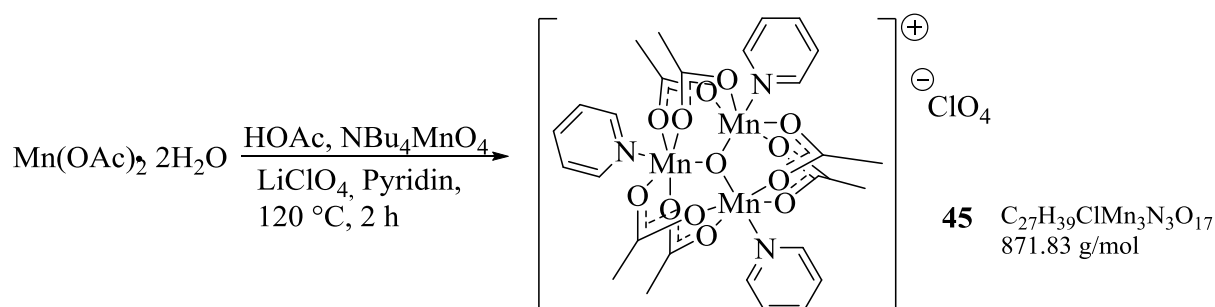


## 5. Experimentalteil

Nach der Methode von Jayasooriya *et al.* [182] werden in einem 100 ml Kolben 20.20 g (50 mmol)  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  vorgelegt, 6.00 g (0.15 mol) Natriumhydroxid, gelöst in 50 ml dest. Wasser, langsam hinzugegeben und die Reaktionslösung für 30 min gerührt, wobei  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  ausfällt. Der Niederschlag wird durch Filtration gesammelt, mit 20 ml dest. Wasser gewaschen und Trocken gezogen. Anschließend werden zum Niederschlag 35 ml (0.61 mol) Eisessig hinzugegeben und die Reaktionslösung für zwei Stunden auf 120 °C unter Rückfluss erhitzt. Durch Einengen der Reaktionslösung fällt ein rot-brauner Feststoff aus, der abfiltriert und im Vakuum getrocknet wird. Das Produkt wird als rot-brauner Feststoff mit einer Ausbeute von 9.14 g (91%) erhalten. Die Substanz ist literaturbekannt und charakterisiert [176].

**Schmelzpunkt:**  $T_s = 268$  °C. **IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2930 (w), 1599 (s), 1521 (vs), 1446 (vs), 1385 (s), 1028 (m), 666 (m), 599 (s), 523 (w), 475 (w), 353 (m). **MS** ( $\text{ESI}^+$ ):  $m/z = 634$  [ $\text{M}-\text{Cl}-3\text{H}_2\text{O}+3\text{MeOH}$ ] $^+$ , 620 [ $\text{M}-\text{Cl}-2 \text{H}_2\text{O}+2 \text{MeOH}$ ] $^+$ . **EA** ( $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{Fe}_3\text{O}_{18} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ): Ber. (%): C 24.48, H 4.55; Beob. (%): C 24.24, H 4.09.

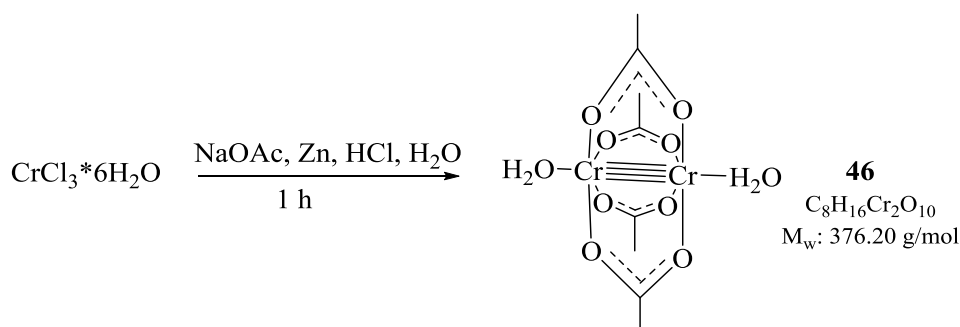
### 5.7.3 Komplex 45: Hexakis( $\mu$ -acetato- $\kappa\text{O}:\kappa\text{O}'$ )-tri-pyridin- $\kappa\text{N}$ - $\mu_3$ -oxo-trimangan(III)-perchlorat



Nach der Methode von Vincent *et al.* [185] werden in einem 100 ml Kolben 2.00 g (8.15 mmol)  $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  in 20 ml absolutem Ethanol, 3 ml Pyridin und 12 ml Eisessig gelöst. Danach erfolgt die Zugabe von 1.14 g (3.15 mmol) frischem Tetrabutylammoniumpermanganat (synthetisiert aus einer Lösung von 1.00 g  $\text{KMnO}_4$  und 2.40 g  $\text{NBu}_4\text{Br}$  in 40 ml dest. Wasser. Tetrabutylammoniumpermanganat fällt nach kurzem Rühren aus, wird abfiltriert und anschließend mit 50 ml dest. Wasser bzw. 20 ml Ether gewaschen) und 0.69 g (5.65 mmol) Natriumperchlorat, wobei das Produkt nach wenigen Minuten Rühren ausfällt. Das Produkt wird abfiltriert, mit 20 ml Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt wird als brauner Feststoff mit einer Ausbeute von 2.01 g (61%) erhalten. Die Substanz ist literaturbekannt und charakterisiert [185].

**Schmelzpunkt:**  $T_S = 271 \text{ }^\circ\text{C}$ . **IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2929 (w), 2854 (w), 1611 (vs), 1399 (s), 1343 (s), 1220 (m), 1097 (vs), 766 (m), 695 (s), 665 (s), 621 (s), 394 (m). **MS** (ESI<sup>+</sup>):  $m/z = 772$  [ $\text{M}-\text{ClO}_4$ ]<sup>+</sup>. **EA** ( $\text{C}_{27}\text{H}_{39}\text{ClMn}_3\text{N}_3\text{O}_{17}$ ): Ber. (%): C 37.20, H 3.82, N 4.82; Beob. (%): C 36.24, H 4.64, N 3.87.

### 5.7.4 Komplex 46: Dichrom-tetraacetat-dihydrat



Nach der Methode von Ocone *et al.* [191] werden in einem 250 ml Schlenkkolben unter Schutzgas 6.00 g (91 mmol) Zinkpulver und 7.50 g (28 mmol)  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in 25 ml dest. Wasser (entgast) vorgelegt. Danach erfolgt die Zugabe von 20 ml konz. HCl und es bildet sich eine blaue, klare Lösung. Die Reaktionslösung wird zu einer Lösung von 45 g Natriumacetat (trocken) in 40 ml dest. Wasser (entgast) hinzugegeben und sofort fällt das Produkt als roter Niederschlag aus. Nach Filtration unter Schutzgas, dreimaligen Waschen mit 15 ml dest. Wasser (entgast) und zweimaligen Waschen mit 10 ml Ethanol (entgast) erfolgt eine Trocknung im Vakuum. Das Produkt wird als roter Feststoff mit einer Ausbeute von 4.35 g (83 %) erhalten. Komplex **46** ist instabil gegenüber dem Einfluss von Sauerstoff und muss daher unter Argon-Atmosphäre gelagert werden. Aufgrund der Sauerstoffempfindlichkeit war nur eine Charakterisierung mittels IR-Spektroskopie möglich. Die Substanz ist literaturbekannt und charakterisiert <sup>[191]</sup>.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3375 (br), 2959 (w), 2941 (w), 1577 (vs), 1454 (s), 1419 (s), 1344 (m), 1050(m), 1030 (m), 941 (w), 654 (s), 625 (m), 545 (w).

## **5.8 Durchführung der Autoklavenversuche**

### **5.8.1 Durchführung der Versuche mit den ionischen Komplexe, den Zinkkomplexen der N<sub>4</sub>-Liganden bzw. den basischen Metallacetate**

Der eingesetzte Katalysator wird mit, falls untersucht, zusätzlichem Cokatalysator (bei den Zinkkomplexen) in einem für zwei Stunden im Vakuum bei 105 °C ausgeheizten Autoklaven mit Teflonhülse vorgelegt und anschließend der Autoklav mit Katalysator bei 60 °C im Vakuum für mindestens zwei Stunden erneut ausgeheizt. Nach dem erneuten Abkühlen wird 10 ml des entsprechenden Epoxides durch ein Ventil in den mit Argon befüllten Autoklav injiziert, danach der gewünschte CO<sub>2</sub>-Druck mittels Druckminderer an der Gasdruckflasche eingestellt und der Autoklav für 6 Minuten mit CO<sub>2</sub> geflutet um eine ausreichende Sättigung zu erreichen. Das Wiegen des Autoklavs vor und nach dem Beladen mit Kohlenstoffdioxid ermöglichte zusätzlich eine genaue Bestimmung der Menge an injiziertem Kohlenstoffdioxid. Danach wird der Autoklav geschlossen und auf die gewünschte Temperatur erhitzt. Nach Beendigung des Versuches, wird der Autoklav abgekühlt, der Restdruck abgelassen, die Reaktionslösung entnommen und der Autoklav gereinigt.

### **5.8.2 Durchführung der Versuche mit den Aluminiumkomplexen**

Zuerst findet die Trocknung des eingesetzten Cokatalysators bei 60°C für zwei Stunden im ausgeheizten Autoklav statt, danach wird der Aluminiumkomplex selbst in 3 ml trockenem Dichlormethan aufgenommen und als Suspension in den mit Argon befüllten Autoklav unter Gegenstrom hinzugefügt und anschließend 10 ml des entsprechenden Epoxids injiziert. Danach folgt die Beladung mit CO<sub>2</sub>.

Da für die Aluminiumkomplexe auch die Möglichkeit der schnell ablaufenden ROP/Homopolymerisation des Epoxids als Konkurrenzreaktion in Betracht gezogen werden muss, erfolgte zusätzlich eine Testreihe in der eine Epoxid/CO<sub>2</sub>-Mischung (mit 20 bar CO<sub>2</sub>-Druck beladen) im ausgeheizten Autoklaven bereits vorliegt und der Katalysator anschließend in 3 ml DCM mittels Kartusche und 50 bar CO<sub>2</sub>-Druck hinzugegeben wird <sup>[127], [194]</sup>. Schließlich wird in beiden Fällen der Autoklav geschlossen und die gewünschte Temperatur eingestellt. Nach Beendigung des Versuches, wird der Autoklav abgekühlt, der Restdruck abgelassen, die Reaktionslösung entnommen und der Autoklav gereinigt.

### **5.8.3 Durchführung der Versuche bei niedrigem CO<sub>2</sub>-Druck**

Als erstes erfolgte, wie in **Kapitel 5.8.1** beschrieben, die Beladung des ausgeheiztem Autoklaven mit dem Katalysator und dem Epoxid. Danach wurde eine CO<sub>2</sub>-Druckgasflasche über ein 1/16 Zoll Edelstahlkapillar mit zusätzlichem Rückschlagventil angeschlossen. Das Rückschlagventil sorgt dafür, dass der Druck bei zwei bar konstant bleibt und verhindert teilweise das Ausströmen des Epoxides, da während der kompletten Messung dem Autoklaven CO<sub>2</sub> mit einem Druck von zwei bar zugefügt wird. Dies ist notwendig damit genügend Kohlenstoffdioxid für die Kupplung vorhanden ist. Schließlich wird auch hier die gewünschte Temperatur eingestellt und die Datenerfassung gestartet.

## 6. Literaturverzeichnis

1. Interview von Jochen Seitz. *Utopia.de*. **2011**.
2. <http://www.climatechange2013.org/>. [Zitat vom: 21. März 2014.]
3. N. Abas, N. Khan. *J. CO2 Util.* **2014**, in press.
4. P. Markewitz, W. Kuckshinrichs, W. Leitner, J. Linssen, P. Zapp, R. Bongartz, A. Schreiber, T.E. Müller. *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5, S. 7281-7305.
5. W. Leitner, *Appl. Organomet. Chem.* **2000**, 14, S. 809-814.
6. S. Topham, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. s.l. : Wiley-VCH GmbH & Co. KGaA., **2000**.
7. M. Aresta, A. Dibenedetto, A. Angelini. *J. CO2 Util.* 3, **2013**, S. 65-73.
8. M. North, R. Pasquale, C. Young. *Green Chem.* **2010**, 12, S. 1514-1539.
9. M. Aresta, A. Dibenedetto, A. Angelini. *Chem. Rev.* **2014**, 114, S. 1709–1742.
10. J.H. Clements, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, 42, S. 663-674.
11. C. Ursin, C Hansen, J. Van Dyk, P. Jensen, I. Christensen, J. Ebbelhoej. *Am. Ind. Hyg. Assoc.* **1995**, 56, S. 651-660.
12. J. Machac, T. Marquis. *U.S. Patent 6.187.108* 2001.
13. H. Klein, T. Marquis. *Coat. World.* **1997**, 2, S. 38-41.
14. M. Balaish, A. Kraysberg, Y. Ein-Eli. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014, 16, S. 2801-2822.
15. T. Sakakura, K. Kohno. *Chem. Commun.* **2009**, S. 1312-1330.
16. G. Rokicki, *Prog. Polym. Sci.* **2000**, 25, S. 259–342.
17. S. Fukuoka, M. Kawamura, K. Komiya, M. Tojo, H. Hachiya, K. Hasegawa. *Green Chemistry.* **2003**, 5, S. 497-507.
18. Kasei, Asahi. *JP Pat. 3.109.358* 1991.
19. Serini, V. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. s.l. : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2012**.
20. T. Artham, M. Doble. *Macromol. Biosci.* **2008**, 8, S. 14-24.
21. G.A. Luinstra, E. Borchardt. *Adv. Polym. Sci.* **2012**, 245, S. 29–48.
22. G.W. Coates, D.R. Moore. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, S. 6618 – 6639.
23. C. Koning, J. Wildeson, R. Parton, B. Plum, P. Steeman, D.J. Darensbourg. *Polymer.* **2001**, 42, S. 3995-4004.
24. D.J. Darensbourg, S.J. Wilson. *Green Chem.* **2012**, 14, S. 2665–2671.
25. G.A. Luinstra, *Polym. Rev.* **2008**, 48, S. 192–219.
26. <http://www.empowermaterials.com>. [Online]

27. C. Gürtler, T.E. Müller, A. Kermagoret, Y. Dienes, J. Barruet, A. Wolf, S. Grasser. *WO2013087582A2, Bayer Intellectual Property GmbH, Germany* . **2013**.
28. S.H. Lee, A. Cyriac, J.Y. Jeon, B.Y. Lee. *Polym. Chem.* **2012**, 3, S. 1215–1220.
29. J. Langanke, A. Wolf, J. Hofmann, K. Böhm, M.A. Subhani, T.E. Müller, W. Leitner, C. Gürtler. *Green. Chem.* **2014**, 16, S. 1865-1871.
30. S.D. Thorat, P.J. Phillips, V. Semenov, A. Gakh. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, 89, S. 1163-1176.
31. S. Inoue, H. Koinuma, T. Tsuruta. *Die Makromolekulare Chemie.* **1969**, 130, S. 210-220.
32. P.P. Pescarmona, M.Taherimehr. *Catal. Sci. Technol.* **2012**, 2, S. 2169–2187.
33. S. Klaus, M.W. Lehenmeier, C.E. Anderson, B. Rieger. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255, S. 1460–1479.
34. S. Inoue, N. Takeda. *Makromol. Chem.* **1978**, 179, S. 1377-1381.
35. M. Cheng, E.B. Lobkovsky, G.W. Coates. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, S. 11018-11019.
36. W.-M. Ren, X. Zhang, Y. Liu, J.-F. Li, H. Wang, X.-B. Lu. *Macromolecules.* **2010**, 43, S. 1396–1402.
37. D. Kahlich, U. Wiechern, J. Lindner. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2011**.
38. G. Sienel, R. Rieth, K.T. Rowbottom. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2000**.
39. T. Katsuki, K. B. Sharpless. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, S. 5974–5976.
40. M.Taherimehr, A. Decortes, S.M. Al-Amsyar, W. Lueangchaichaweng, C.J. Whiteoak, E.C. Escudero-Ada, A.W. Kleij, P.P. Pescarmona. *Catal. Sci. Technol.* **2012**, 2, S. 2231-2237.
41. G.-P. Wu, S.-H. Wei, W.-M. Ren, X.-B. Lu, T.-Q. Xu, D.J. Darensbourg. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, S. 15191–15199.
42. S. Rebsdatt, D. Mayer. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2001**.
43. X.-B. Lu, D.J. Darensbourg. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, S. 1462–1484.
44. Y.-M. Shen, W.-L. Duan, M. Shi. *J. Org. Chem.* **2003**, 68, S. 1559-1562.
45. A. Decortes, M.M. Belmonte, J. Benet-Buchholz, A.W. Kleij. *Chem. Commun.* **2010**, 46, S. 4580–4582.
46. D.J. Darensbourg, *Chem. Rev.* **2007**, 107, S. 2388-2410.
47. D.-Y. Rao, B. Li, R. Zhang, H. Wang, X.-B. Lu. *Inorg. Chem.* **2009**, 48, S. 2830-2836.
48. M.H. Chisholm, Z. Zhou. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, S. 11030-11039.



49. K.B. Hansen, J.L. Leighton, E.N. Jacobsen. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, S. 10924-10925.
50. D.J. Darensbourg, J.C. Yarbrough. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, S. 6335-6342.
51. J.E. Dengler, M.W. Lehenmeier, S. Klaus, C.E. Anderson, E. Herdtweck, B. Rieger. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, S. 336-343.
52. D.J. Darensbourg, R.M. Mackiewicz, J.L. Rodgers, A.L. Phelps. *Inorg. Chem.* **2004**, 43, S. 1831-1833.
53. J. Meléndez, M. North, R. Pasquale. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, S. 3323–3326.
54. W. Clegg, R.W. Harrington, M. North, R. Pasquale. *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, S. 6828 – 6843.
55. D.R. Moore, M. Cheng, E.B. Lobkovsky, G.W. Coates. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, S. 11911-11924.
56. R. Srivastava, T.H. Bennur, D. Srinivas. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, 226, S. 199–205.
57. D.J. Darensbourg, J.R. Wildeson, J.C. Yarbrough, J.H. Reibenspies. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, S. 12487-12496.
58. R. Eberhardt, M. Allmendinger, B. Rieger. *Macromol. Rapid Commun.* **2003**, 24, S. 194–196.
59. X.-B. Lu, Y. Wang. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, S. 3574 –3577.
60. C.T. Cohen, T. Chu, G.W. Coates. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, S. 10869-10878.
61. D.J. Darensbourg, R.M. Mackiewicz. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, S. 14026-14038.
62. X.-B. Lu, L. Shi, Y.-M. Wang, R. Zhang, Y.-J. Zhang, X.-J. Peng, Z.-C. Zhang, B. Li. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, S. 1664-1674.
63. M.R. Kember, A. Buchard, C.K. Williams. *Chem. Commun.* **2011**, 47, S. 141-163.
64. A. Buchard, M.R. Kember, K.G. Sandeman, C.K. Williams. *Chem. Commun.* **2011**, 47, S. 212-214.
65. C.J. Whiteoak, E. Martin, M. Martinez Belmonte, J. Benet-Buchholz, A.W. Kleij. *Adv. Synth. Catal.* **2012**, 354, S. 469-476.
66. D.J. Darensbourg, J.C. Yarbrough, C. Ortiz, C.C. Fang. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, S. 7586-7591.
67. M.W. Lehenmeier, C. Bruckmeier, S. Klaus, J.E. Dengler, P. Deglmann, A.-K. Ott, B. Rieger. *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, S. 8858 – 8869.
68. D.J. Darensbourg, R.M. Mackiewicz, D.R. Billodeaux. *Organometallics.* **2005**, 24, S. 144-148.

69. G.A. Luinstra, G.R. Haas, F. Molnar, V. Bernhart, R. Eberhardt, B. Rieger. *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, S. 6298 – 6314.
70. D.J. Darensbourg, S.B. Fitch. *Inorg. Chem.* **2008**, 47, S. 11868-11878.
71. P.G. Jessop, B. Subramaniam. *Chem. Rev.* **2007**, 107, S. 2666-2694.
72. Vierling, K. *DE740366* Deutschland, 1943.
73. W.J. Peppel, *Ind. Eng. Chem.* **1958**, 50, S. 767–770.
74. W.-L. Dai, S.-L. Luo, S.-F. Yin, C.-T. Au. *Appl. Catal. A: Gen.* **2009**, 366, S. 2–12.
75. S. Inoue, H. Koinuma, T. Tsuruta. *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* **1969**, 7, S. 287-292.
76. S. Inoue, M. Kobayashi, H. Koinuma, T. Tsuruta. *Makromolekulare Chemie.* **1972**, 155, S. 61-73.
77. M. Kobayashi, Y.-L. Tang, T. Tsuruta, S. Inoue. *Makromolekulare Chemie.* **1973**, 169, S. 69-81.
78. M. Kobayashi, S. Inoue, T. Tsuruta. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1973**, 11, S. 2383-2385.
79. K. Soga, E. Imai, I. Hattori. *Polym. J.* **1981**, 13, S. 407-410.
80. M. Ree, J.Y. Bae, J.H. Jung, T.J. Shin. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1999**, 37, S. 1863–1876.
81. H. Sugimoto, S. Inoue. *Pure Appl. Chem.* **2006**, 78, S. 1823–1834.
82. W.J. Kruper, D.J. Smart, The Dow Chemical Co. *US Patent 4500704* **1983**.
83. X.K. Sun, X.H. Zhang, S. Chen, B.-Y. Du, Q. Wang, Z.-Q. Fan, G.-R. Qi. *Polymer.* **2010**, 51, S. 5719-5725.
84. X.-K. Sun, X.-H. Zhang, F. Liu, S. Chen, B.-Y. Du, Q. Wang, Z.-Q. Fan, G.-R. Qi. *J. Polym. Sci.: A: Polym. Chem.* **2008**, 46, S. 3128-3139.
85. X.-B. Lu, X.-J. Feng, R. He. *Appl. Catal. A: Gen.* **2002**, 234, S. 25–33.
86. Z. Qin, C.M. Thomas, S. Lee, G.W. Coates. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, S. 5484 – 5487.
87. X.-B. Lu, B. Liang, Y.-J. Zhang, Y.-Z. Tian, Y.-M. Wang, C.-X. Bai, H. Wang, R. Zhang. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, S. 3732-3733.
88. R.L. Paddock, S.T. Nguyen. *Chem. Commun.* **2004**, S. 1622–1623.
89. W.-M. Ren, Z.-W. Liu, Y.-Q. Wen, R. Zhang, X.-B. Lu. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, S. 11509–11518.
90. E.K. Noh, S.J. Na, S. Sujith, S.-W. Kim, B.Y. Lee. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, S. 8082-8083.

91. S. Sujith, J.K. Min, J.E. Seong, S.J. Na, B.Y. Lee. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, S. 7306–7309.
92. S.J. Na, S. Sujith, A. Cyriac, B.E. Kim, J. Yoo, Y.K. Kang, S.J. Han, C. Lee, B.Y. Lee. *Inorg. Chem.* **2009**, 48, S. 10455–10465.
93. Y. Qin, X. Wang, S. Zhang, X. Zhao, F. Wang. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **2008**, 46, S. 5959–5967.
94. H. Sugimoto, K. Kuroda. *Macromolecules.* **2008**, 41, S. 312-317.
95. C.E. Anderson, S.I. Vagin, W. Xia, H. Jin, B. Rieger. *Macromolecules.* **2012**, 45, S. 6840–6849.
96. M.R. Kember, A.J.P. White, C.K. Williams. *Macromolecules.* **2010**, 43, S. 2291–2298.
97. D. Bai, X. Wang, Y. Song, B. Li, L. Zhang, P. Yan, H. Jing. *Chin. J. Catal.* **2010**, 31, S. 176-180.
98. C.J. Whiteoak, E. Martin, E. Escudero-Adan, A.W. Kleij. *Adv. Synth. Catal.* **2013**, 355, S. 2233-2239.
99. C.J. Whiteoak, B. Gjoka, E. Martin, M.M. Belmonte, E.C. Escudero-Adán, C. Zonta, G. Licini, A.W. Kleij. *Inorg. Chem.* **2012**, 51, S. 10639–10649.
100. M. Taherimehr, S.M. Al-Amsyar, C.J. Whiteoak, A.W. Kleij, P.P. Pescarmona. *Green Chem.* **2013**, 15, S. 3083–3090.
101. K. Nakano, K. Kobayashi, T. Ohkawara, H. Imoto, K. Nozaki. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, S. 8456–8459.
102. W.J. Kruper, D.V. Dellar. *J. Org. Chem.* **1995**, 60, S. 725-727.
103. S. Mang, A.I. Cooper, M.E. Colclough, N. Chauhan, A.B. Holmes. *Macromolecules.* **2000**, 33, S. 303-308.
104. L.M. Stamp, S.A. Mang, A.B. Holmes, K.A. Knights, Y.R. de Miquel, I.F. McConvey. *Chem. Commun.* **2001**, S. 2502-2503.
105. C. Chatterjee, M.H. Chisholm. *Inorg. Chem.* **2012**, 51, S. 12041–12052.
106. Jacobsen, E.N. *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, S. 421-431.
107. R.L. Paddock, S.T. Nguyen. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, S. 11498-11499.
108. D.J. Darensbourg, R.M. Mackiewicz, J.L. Rodgers, C.C. Fang, D.R. Billodeaux, J.H. Reibenspies. *Inorg. Chem.* **2004**, 43, S. 6024-6034.
109. D.J. Darensbourg, A.L. Phelps. *Inorg. Chem.* **2005**, 44, S. 4622-4629.
110. B. Li, G.-P. Wu, W.-M. Ren, Y.-M. Wang, D.-Y. Rao, X.-B. Lu. *J. Polym. Sci.: A: Polym. Chem.* **2008**, 46, S. 6102–6113 .
111. D.J. Darensbourg, S.B. Fitch. *Inorg. Chem.* **2007**, 46, S. 5474-5476.

112. X. Zhang, Y.-B. Ji, X.-B. Lu, B. Li, H. Wang, L.-C. Sun. *Tetrahedron Lett.* **2008**, 49, S. 6589-6592.
113. D.J. Darensbourg, M.W. Holtcamp. *Macromolecules.* **1995**, 28, S. 7577-7579.
114. D.J. Darensbourg, M.W. Holtcamp, G.E. Struck, M.S. Zimmer, S.A. Niezgoda, P. Rainey, J.B. Robertson, J.D. Draper, J.H. Reibenspies. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, S. 107-116.
115. D. R. Moore, M. Cheng, E. B. Lobkovsky, G.W. Coates. *Angew. Chem.* **2002**, 114, S. 2711-2714.
116. S-D. Allen, D.R. Moore, E.B. Lobkovsky, G.W. Coates. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, S. 14284-14285.
117. M. Cheng, N.A. Darling, E.B. Lobkovsky, G.W. Coates. *Chem. Commun.* **2000**, S. 2007-2008.
118. M.H. Chisholm, J.C. Huffman, K. Phomphrai. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, S. 222-224.
119. M.H. Chisholm, J. Gallucci, K. Phomphrai. *Inorg. Chem.* **2002**, 41, S. 2785-2794.
120. K. Yu, C.W. Jones. *Organometallics.* **2003**, 22, S. 2571-2580.
121. Y.L. Xiao, Z. Wang, K.L. Ding. *Chem.-Eur. J.* **2005**, 11, S. 3668-3678.
122. M.R. Kember, A.J.P. White, C.K. Williams. *Inorg. Chem.* **2009**, 48, S. 9535-9542.
123. F. Jutz, A. Buchard, M.R. Kember, S.B. Fredriksen, C.K. Williams. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, S. 17395-17405.
124. A. Decortes, A.W. Kleij. *ChemCatChem.* **2011**, 3, S. 831 - 834.
125. T. Aida, M. Ishikawa, S. Inoue. *Macromolecules.* **1986**, 19, S. 8-13.
126. J.H. Jung, M. Ree, T. Chang. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1999**, 37, S. 3329-3336.
127. C. Chatterjee, M.H. Chisholm. *Inorg. Chem.* **2011**, 50, S. 4481-4492.
128. X.-B. Lu, Y.-J. Zhang, B. Liang, X. Li, H. Wang. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, 210, S. 31-34.
129. D.J. Darensbourg, D.R. Billodeaux. *Inorg. Chem.* **2005**, 44, S. 1433-1442.
130. T.A. Zevaco, A. Janssen, J. Sypien, E. Dinjus. *Green Chem.* **2005**, 7, S. 659-666.
131. T.A. Zevaco, J. Sypien, A. Janssen, O. Walter, E. Dinjus. *Cat. Today.* **2006**, 115, S. 151-161.
132. T.A. Zevaco, J.K. Sypien, A. Janssen, O. Walter, E. Dinjus. *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, S. 1963-1973.

133. J.K. Sypień, T.A. Zevaco, A. Flicker, O. Walter, E. Dinjus. *Inorg. Chem. Commun.* **2013**, 30, S. 69–73.
134. K. Nishioka, H. Goto, H. Sugimoto. *Macromolecules* . 2012, 45, S. 8172–8192.
135. J. Melendez, M. North, P. Villuendas. *Chem. Commun.* **2009**, S. 2577-2579.
136. M. North, B. Wang, C. Young. *Energy Environ. Sci.* **2011**, 4, S. 4163.
137. M. North, P. Villuendas, C. Young. *Tetrahedron Lett.* **2012**, 53, S. 2736–2740.
138. M. North, C. Young. *Catal. Sci. Technol.* **2011**, 1, S. 93–99.
139. C.J. Whiteoak, N. Kielland, V. Laserna, E.C. Escudero-Adán, E. Martin, A.W. Kleij. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, S. 1228–1231.
140. M. Adolph, Diplomarbeit. *N4-Chelatkomplexverbindungen als Katalysatoren der Copolymerisation von Oxiranen mit CO<sub>2</sub>*. Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, Deutschland, **2010**.
141. D.J. Barnes, R.L. Chapman, R.S. Vagg, E.C. Watton. *J. Chem. Eng. Data.* 1978, 23, S. 349.
142. N. Yamazaki, F. Higashi. *Tetrahedron.* **1974**, 30, S. 1373-1380.
143. W.-H. Lung, J.-X. Ma, V. Yam, C.-M. Che, C.-K. Poon. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, S. 1071-1076.
144. D.H. Lee, J.Y. Lee, J.Y. Ryu, Y. Kim, C. Kim, I.-M. Lee. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2006**, 27, S. 1031-1037.
145. S. Meghdadi, K. Mereiter, A. Amiri, N. S. Mohammadi, F. Zamani, M. Amirnasr. *Polyhedron.* **2010**, 29, S. 2225–2231.
146. S.L. Jain, P. Bhattacharyya, H.L. Milton, A.M.Z. Slawin, J.A. Crayston, J.D. Woollins. *Dalton Trans.* **2004**, S. 862-871.
147. T.A. Kabanos, A.D. Keramidas, D. Mentzafos, U. Russo, A. Terzis, J.M. Tsangaris. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, S. 2729-2733.
148. C. Basheer, M. Vetrichelvan, V. Suresha, H.K. Lee. *Tetrahedron Letters.* **2006**, 47, S. 957–961.
149. A.F. Abdel-Magid, K.G. Carson, B.D. Harris, C.A. Maryanoff, R.D. Shah. *J. Org. Chem.* **1996**, 61, S. 3849-3862.
150. S.D. Burke, R.L. Danheiser. *Oxidizing and Reducing Agents*. s.l. : John Wiley & Sons, **1999**. S. 396.
151. C.L. Schauer, E. Matwey, F.W. Fowler, J.W. Lauher. *Cryst. Eng.* **1998**, 1, S. 213–223.
152. P. Rajakuma, R. Padmanabhan. *Tetrahedron Letters.* **2010**, 51, S. 1059–1063.
153. M. Ray, R.N. Mukherjee. *Polyhedron.* **1992**, 22, S. 2929-2937.

154. M. Ray, R. Mukherjee, J.F. Richardson, R.M. Buchanan. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, S. 2451-2457.
155. R.K. Afshar, A.A. Eroy-Reveles, M.M. Olmstead, P.K. Mascharak. *Inorg. Chem.* **2006**, 45, S. 10347-10354.
156. Y.W. Choi, S.H. Kim, D.N. Lee, C. Kim, Y. Kim. *Acta. Cryst.* **2006**, E62, S. m2715-m2716.
157. H.-Y. Ju, M.-D. Manju, K.-H. Kim, S.-W. Park, D.-W. Park. *J. Ind. Eng. Chem.* **2008**, 14, S. 157–160.
158. M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh. *Spektroskopische Methoden in der anorganischen Chemie*. 4. Auflage. Stuttgart : Georg Thieme Verlag, **1991**.
159. R.L. Chapman, R.S. Vagg. *Inorg. Chim. Acta.* **1979**, 33, S. 227-234.
160. Z.-C. Sun, Y.-B. She, Y. Zhou, X.-F. Song, K. Li. *Molecules.* **2011**, 16, S. 2960-2970.
161. Y.J. Song, M.Y. Hyun, J.H. Lee, Y. Kim, S.-J. Kim, S.J. Lee, C. Kim. *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, S. 6094 – 6101.
162. S.J. Lee, J.Y. Lee, H.W. Yang, C. Kim, W. Nam, Y. Kim. *Acta Cryst.* **2002**, Bd. E58, S. m313-m315.
163. A. Jana, A.D. Jana, I. Bhowmick, T. Mistri, M. Dolai, K.K. Das, A. Panja, M. Ali. *Inorg. Chem. Comm.* **2012**, 24, S. 157–161.
164. G.B. Deacon, R.J. Phillips. *Coord.Chem. Rev.* **1980**, 33, S. 227-250.
165. J.S. Seo, J.Y. Ryu, J.Y. Lee, J.S. Lee, H.G. Jang, C. Kim, Y. Kim. *Anal. Sci.* **2004**, 20, S. x123.
166. O.Q. Munro, S.C. Shabalala, N.J. Brown. *Inorg. Chem.* **2001**, 40, S. 3303-3317.
167. J. Lewicki, S. Pasynekiewicz. *Inorg. Chim. Acta.* **1989**, 165, S. 249-253.
168. J. Derouault, M.T. Forel. *Inorg. Chem.* **1977**, 12, S. 3207-3213.
169. M.L. Lesickie, J.S. Shrik. *J. Chem. Phys.* **1972**, 56, S. 4171-4177.
170. M.-A. Munoz-Hernandez, M.L. McKee, T.S. Keizer, B.C. Yearwood, D.A. Atwood. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, S. 410–414.
171. M. Llinas, A. DeMarco. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, S. 2226-2230.
172. H. Haraguchi, S. Fujiwara. *J. Phys. Chem.* 78, **1969**, 10, S. 3467-3473.
173. R. Benn, E. Janssen, H. Lehmkuhl, A. Rufinska. *J. Organomet. Chem.* **1987**, 333, S. 155-168.
174. D. Tian, B. Liu, Q. Gan, H. Li, D.J. Darensbourg. *ACS Catal.* **2012**, 2, S. 2029–2035.
175. B.N. Figgis, G.B. Robertson. *Nature.* **1965**, 205, S. 694-695.
176. R.F. Weinland, *Ber. D. Chem. Ges.* **1909**, 42, S. 3881-3894.

177. S. Uemura, A. Spencer, G. Wilkinson. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, S. 2565-2571.
178. K. Soga, K. Uenishi, S. Hosoda, S. Ikeda. *Makromol. Chem.* **1977**, 178, S. 893-897.
179. K. Soga, K. Uenishi, S. Ikeda. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1979**, 17, S. 415-423.
180. Y. Yang, Y. Hayashi, Y. Fujii, T. Nagano, Y. Kita, T. Ohshima, J. Okudac, K. Mashima. *Catal. Sci. Technol.* **2012**, 2, S. 509–513.
181. H.G. Preuss, B. Echard, N.V. Perricone, D. Bagchi, T. Yasmin, S.J. Stohs. *J. Inorg. Biochem.* **2008**, 102, S. 1986-1990.
182. R.P. White, N.C. Sa-Ard, S.K. Bollen, R.D. Cannon, U.A. Jayasooriya. *Spectrochim. Acta.* 46A, **1990**, 6, S. 903-910.
183. R.F. Weinland, G. Fischer. *Z. anorg. u. allg. Chem.* **1921**, 120, S. 161-180.
184. H. Sugimoto, H. Ohshima, S. Inoue. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2003**, 41, S. 3549–3555.
185. J.B. Vincent, H.-R. Chang, K. Folting, J.C. Huffman, G. Christou, D.N. Hendrickson. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, S. 5703-5711.
186. M.K. Johnson, D.B. Powell, R D. Cannon. *Spectrochim. Acta.* 37A, **1981**, 2, S. 995-1006.
187. A. Werner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 41, **1908**, 3, S. 3447-3465.
188. A. Bergen, R. Colton, M. Percy, B.O. West. *Inorg. Chem.* **1993**, 32, S. 3408-3411.
189. T.Y. Glazunova, A.I. Boltalin, S.I. Troyanov. *Rus. J. Coord. Chem.* **2005**, Bd. 4, 31, S. 247-252.
190. F.A. Cotton, B.G. DeBoer, M.D. LaPrade, J.R. Pipal, D.A. Ucko. *Acta Cryst.* **1971**, B27, S. 1664-1671.
191. L.R. Ocone, P.B. Block. *Inorg. Synth.* **1966**, 8, S. 125-131.
192. G.S. Girolami, *Inorganic Syntheses*. s.l. : John Wiley & Sons, **2014**. S. 208. Bd. 36.
193. H. Sugimoto, H. Ohtsuka, S. Inoue. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2005**, 43, S. 4172–4186.
194. B. Antelmann, M.H. Chisholm, S.S. Iyer, J.C. Huffman, D. Navarro-Llobet, M. Pagel. *Macromolecules.* **2001**, 34, S. 3159-3175.
195. M. Super, E. Berluche, C. Costello, E. Beckman. *Macromolecules.* 1997, 30, S. 368-372.
196. C.T. Cohen, C.M. Thomas, K.L. Peretti, E.B. Lobkovsky, G.W. Coates. *Dalton Trans.* **2006**, S. 237–249.
197. B.Y. Liu, C. Tian, L. Zhang, W. Yan, W. Zhang. *J. Pol. Sci. A Pol. Chem.* **2006**, 44, S. 6243–6251.

198. C. Koning, J. Wildeson, R. Parton, B. Plum, P. Steeman, D.J. Darensbourg. *Polymer*. **2001**, 42, S. 3995-4004.
199. K. Soga, K. Uenishi, S. Hosoda, S. Ikeda. *Makromol. Chem.* **1977**, 178, S. 893-897.
200. K. Nakano, K. Nozaki, T. Hiyama. *Macromolecules*. **2001**, 34, S. 6325-6332.
201. M.H. Chisholm, D. Navarro-Llobet, Z. Zhou. *Macromolecules*. **2002**, 35, S. 6494-6504.
202. M.J. Byrnes, M.H. Chisholm, C.M. Hadad, Z. Zhou. *Macromolecules*. **2004**, 37, S. 4139-4145.
203. M. Adolph, T.A. Zevaco, O. Walter, E. Dinjus, M. Döring. *Polyhedron*. **2012**, 48, S. 92–98.
204. L. Yang, R.-N. Wei, R. Li, X.-G. Zhou, J.-L. Zuo. *J. Mol. Cat. A: Chem.* **2007**, 266, S. 284–289.
205. M. Adolph, T.A. Zevaco, C. Altesleben, O. Walter, E. Dinjus. *Dalton Trans.* **2014**, 43, S. 3285–3296.
206. B. Schöffner, F. Schöffner, S.P. Verevkin, A. Börner. *Chem. Rev.* **2010**, 110, S. 4554–4581.
207. P. Ramidi, N. Gerasimchuk, Y. Gartia, C.M. Felton, A. Ghosh. *Dalton Trans.* **2013**, 42, S. 13151–13160.
208. R.G. Pearson, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, S. 734-740.
209. G.-P. Wu, S.-H. Wei, W.-M. Ren, X.-B. Lu, B. Li, Y.-P. Zu, D.J. Darensbourg. *Energy Environ. Sci.* **2011**, 4, S. 5084–5092.
210. N.D. Harrold, Y. Li, M.H. Chisholm. *Macromolecules*. **2013**, 46, S. 692–698.
211. J. Liu, W.-M. Ren, Y. Liu, X.-B. Lu. *Macromolecules*. **2013**, 46, S. 1343–1349.
212. S. Klaus, S.I. Vagin, M.W. Lehenmeier, P. Deglmann, A.K. Brym, B. Rieger. *Macromolecules*. **2011**, 44, S. 9508–9516.
213. F. Castro-Gomez, G. Salassa, A.W. Kleij, C. Bo. *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, S. 6289 – 6298.
214. J.-Q. Wang, K. Dong, W.-G. Cheng, J. Sun, S.-J. Zhang. *Catal. Sci. Technol.* **2012**, 2, S. 1480–1484.
215. D.J. Darensbourg, K.M. Sanchez, J.H. Reibenspies, A.L. Rheingold. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, S. 7094–7103.
216. M. Eshel, A. Bino. *Inorg. Chim. Acta.* **2001**, 320, S. 127–132.
217. F. Balaska, M. Bencheikh-Lehocine, M. Chikhia, A.-H. Meniai, A. Bouledjoudja. *Energy Procedia*. **2012**, 19, S. 249–258.

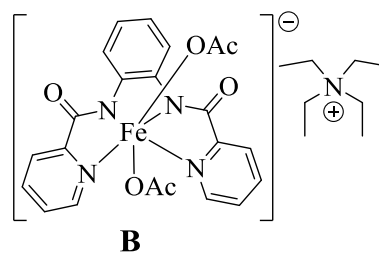
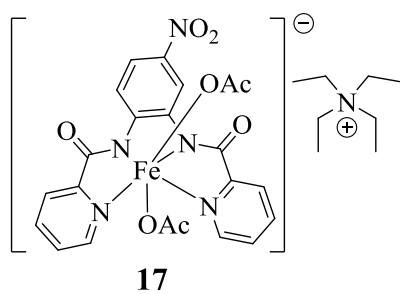
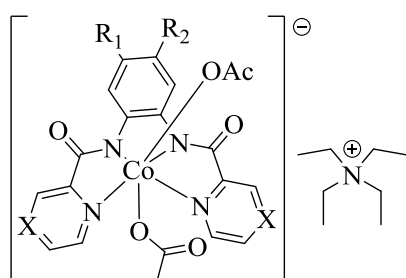
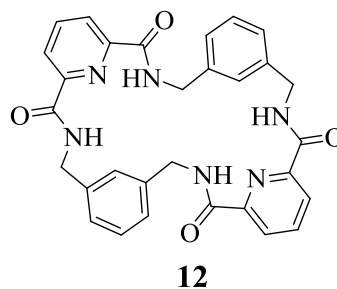
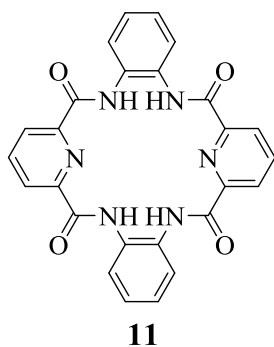
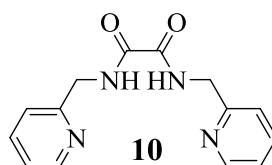
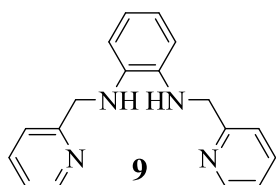
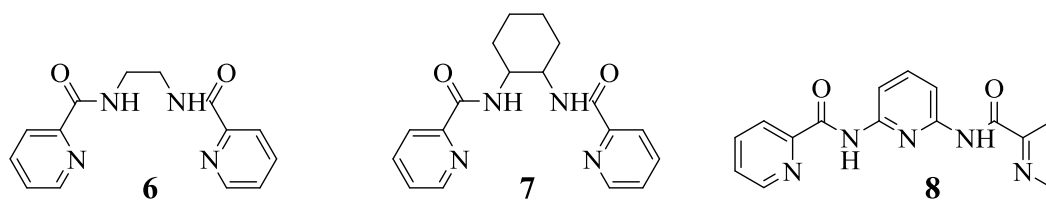
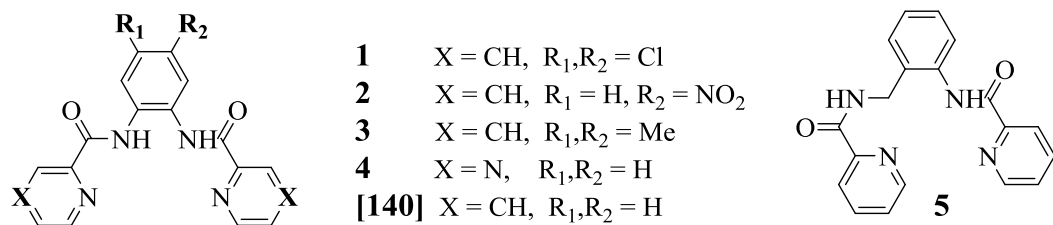


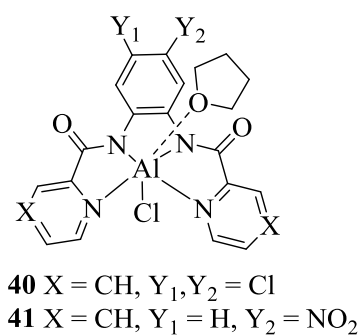
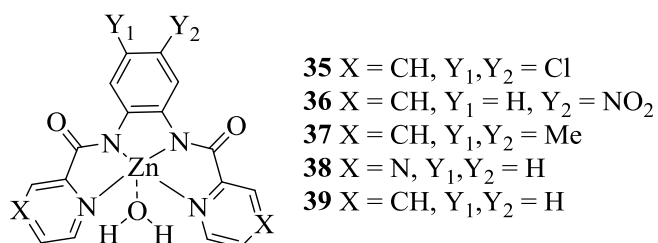
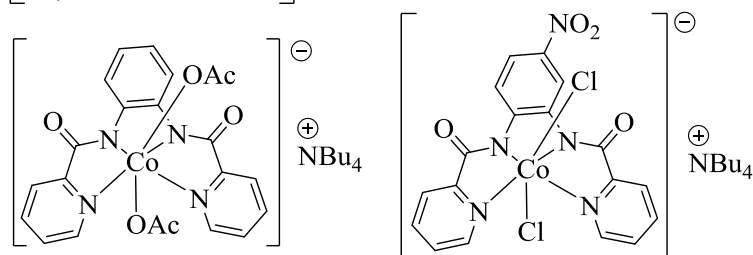
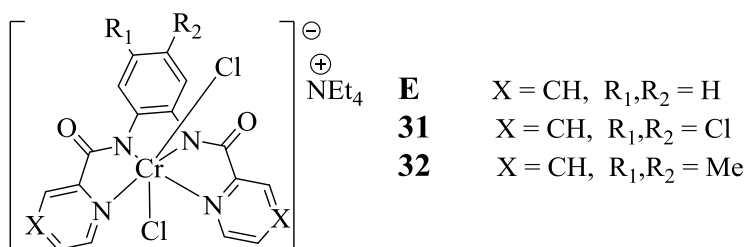
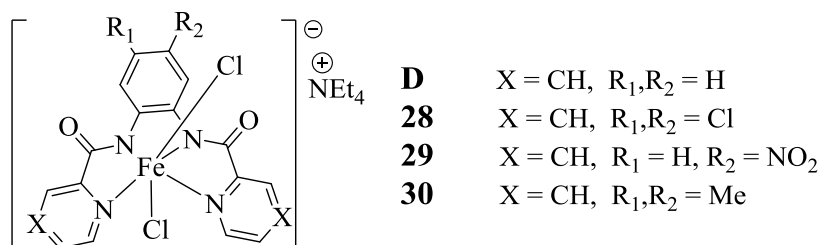
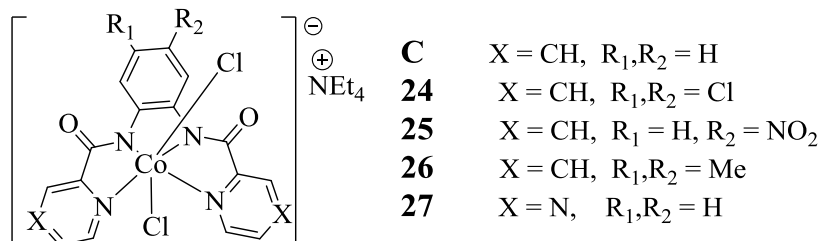
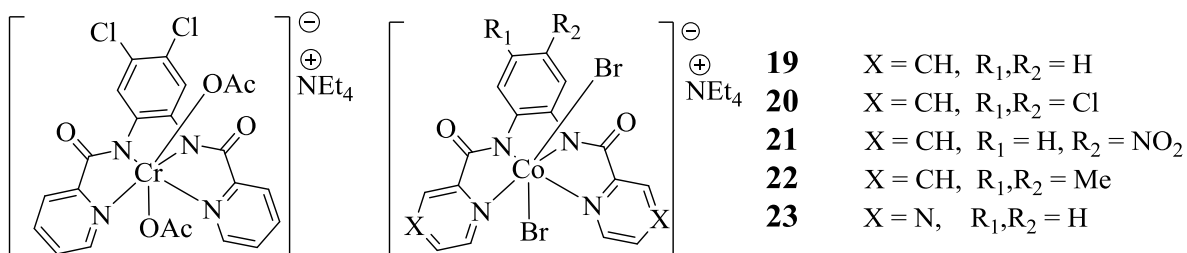
218. M. Perez-Candela, J.M. Martin-Martinez, R. Torregrosa-Macia. *Wat. Res.* **1995**, 29, S. 2174-2180.
219. F. Di Natale, A. Lancia, A. Molino, D. Musmarra. *J. Hazardous Materials.* **2007**, 145, S. 381–390.
220. A. Cyriac, S.H. Lee, J.K. Varghese, E.S. Park, J.H. Park, B.Y. Lee. *Macromolecules.* **2010**, 43, S. 7398–7401.
221. W. Kuran, S. Pasykiewicz, J. Skupiliska, A. Rokicki. *Makromolekulare Chemie.* **1976**, 177, S. 11-20.
222. T.-T. Wang, Y. Xie, W.-Q. Deng. *J. Phys. Chem A.* **2014**, advanced.
223. G.R. Fulmer, A.J.M. Miller, N.H. Sherden, H.E. Gottlieb, A. Nudelman, B.M. Stoltz, J.E. Bercaw, K.I. Goldberg. *Organometallics.* **2010**, 29, S. 2176–2179.
224. Bruker, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, **2007**.
225. Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. A: Fundam. Crystallogr. A.* **2008**, 64, S. 112.
226. Zsolnai, L. XPM. Ph.D. Thesis, Universität Heidelberg, **1996**.
227. C. R. Groom, F. H. Allen. *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **2011**, 1, S. 368.
228. RC5), MERCURY 3.0 (Build und <http://www.ccdc.cam.ac.uk/mercury>).
229. N.J. Harrick, *J. Phys. Chem.* **1960**, 64, S. 1110–1114.
230. J. Fahrenfort, *Spectrochimica Acta.* **1961**, 17, S. 698–709.
231. Z. Mo, W. Yang, J. Gao, H. Chen, J. Kang. *Synth. Commun.* **1999**, 29, S. 2147-2153.
232. *SOFTWARE, W.WSEARCH 32, Version 1.6.2005.* <http://www.wsearch.com.au>.

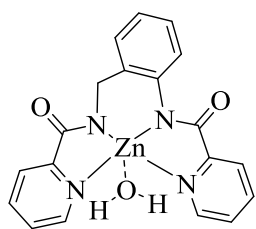


## 7. Anhang

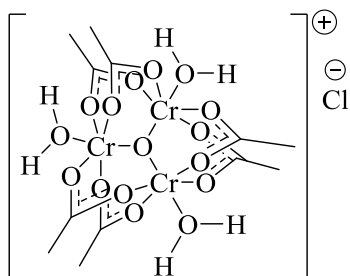
## 7.1 Strukturformelverzeichnis



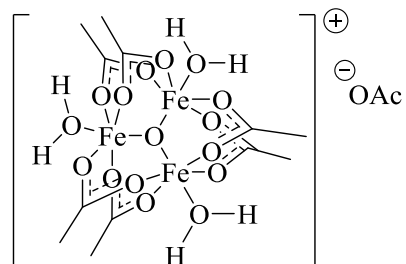




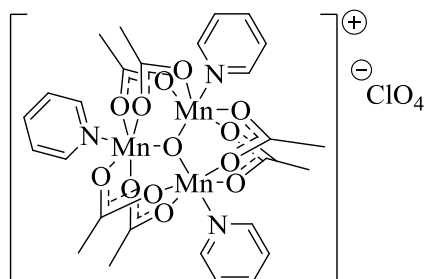
42



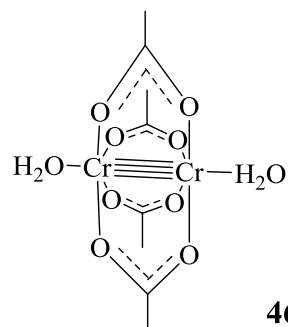
43



44



45



46

## 7.2 Kristallographische Daten

### Komplex 13:

**Tabelle 7-1:** Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung für **13**.

Verbindung	<b>13</b>
Empirical formula	$C_{30}H_{37}Cl_2CoN_5O_{6.50}$
Molecular mass	701.48 g/mol
Crystal color	green
Crystal size (mm <sup>3</sup> )	0.07 x 0.05 x 0.04
Crystal system / Space group	monoclinic, P2(1)/c (no. 14)
Unit cell dimensions	a = 21.8010(15) Å, $\alpha = 90^\circ$ b = 15.0617(10) Å, $\beta = 119.0960(10)^\circ$ c = 21.8954(15) Å, $\beta = 90^\circ$
V (Å <sup>3</sup> )	6282.3(7)
Z, D calc. (mg m <sup>-3</sup> )	8, 1.483
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.770
F (0 0 0)	2920
Wavelength (Å)	0.71073
T (K)	100(2)
$\Theta$ -range (°)	1.72 to 28.49
Index ranges	-28<=h<=28, -20<=k<=19, -28<=l<=28
Solution and refinement	
Number of reflections measured	110733
Number of independent reflections	14943
GOF	1.013
R [I. 2 $\Theta$ (I)]	0.0432
wR2[I.2 $\Theta$ (I)]	0.0916
Largest e-max, e-min (eÅ <sup>-3</sup> )	0.942 and -0.682

**Tabelle 7-2:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für **13**.  $U(\text{eq})$  wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U^{ij}$  Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$		x	y	z	$U(\text{eq})$
Co(1)	2451(1)	3804(1)	2235(1)	13(1)	C(22)	2261(2)	1058(2)	2469(2)	29(1)
Co(2)	2010(1)	-1183(1)	881(1)	12(1)	C(23)	666(1)	-1157(2)	-526(1)	17(1)
Cl(1)	3144(1)	3797(1)	-454(1)	28(1)	C(24)	-58(1)	-1153(2)	-934(1)	19(1)
Cl(2)	4637(1)	3447(1)	872(1)	27(1)	C(25)	-473(1)	-1132(2)	-618(1)	20(1)
Cl(3)	2423(1)	-1353(1)	4145(1)	24(1)	C(26)	-146(1)	-1108(2)	104(1)	19(1)
Cl(4)	3988(1)	-1371(1)	2235(1)	13(1)	C(27)	579(1)	-1103(2)	481(1)	14(1)
O(1)	1194(1)	3675(2)	172(1)	27(1)	C(28)	963(1)	-1069(2)	1266(1)	16(1)
O(2)	4502(1)	3278(1)	3148(1)	25(1)	C(29)	2162(1)	-1168(2)	2219(1)	14(1)
O(3)	2601(1)	5057(1)	2247(1)	17(1)	C(30)	2039(1)	-1191(2)	2782(1)	15(1)
O(4)	2077(1)	5456(1)	2871(1)	22(1)	C(31)	2603(1)	-1261(2)	3454(1)	17(1)
O(5)	2402(1)	2532(1)	2199(1)	17(1)	C(32)	3282(1)	-1286(2)	3563(1)	19(1)
O(6)	1816(1)	2306(1)	2792(1)	33(1)	C(33)	3419(1)	-1267(2)	3005(1)	17(1)
O(7)	640(1)	-1008(1)	1603(1)	20(1)	C(34)	2854(1)	-1212(2)	2325(1)	15(1)
O(8)	4092(1)	-1271(1)	2135(1)	18(1)	C(35)	3474(1)	-1255(2)	1655(1)	14(1)
O(9)	2078(1)	92(1)	932(1)	15(1)	C(36)	3304(1)	-1263(2)	905(1)	15(1)
O(10)	1700(1)	376(1)	-203(1)	21(1)	C(37)	3824(1)	-1295(2)	719(1)	19(1)
O(11)	1984(1)	-2459(1)	912(1)	15(1)	C(38)	3631(1)	-1280(2)	14(1)	23(1)
O(12)	1544(1)	-2693(1)	-241(1)	20(1)	C(39)	2928(1)	-1225(2)	-476(1)	20(1)
N(1)	1424(1)	3887(1)	1887(1)	14(1)	C(40)	2436(1)	-1205(2)	-249(1)	16(1)
N(2)	2163(1)	3806(1)	1275(1)	14(1)	C(41)	1927(1)	608(2)	411(1)	16(1)
N(3)	3357(1)	3652(1)	2343(1)	16(1)	C(42)	2048(1)	1586(2)	597(1)	20(1)
N(4)	2961(1)	3745(1)	3271(1)	17(1)	C(43)	1769(1)	-2955(2)	363(1)	16(1)
N(5)	988(1)	-1136(1)	176(1)	13(1)	C(44)	1820(1)	-3946(2)	510(1)	20(1)
N(6)	1651(1)	-1136(1)	1508(1)	13(1)	N(9)	5106(1)	999(2)	2671(1)	26(1)
N(7)	2889(1)	-1223(1)	1704(1)	13(1)	C(45)	5680(2)	1686(2)	3047(2)	36(1)
N(8)	2609(1)	-1225(1)	426(1)	14(1)	C(46)	6363(2)	1319(2)	3621(2)	54(1)
C(1)	1057(1)	3947(2)	2227(1)	18(1)	C(47)	5314(2)	339(2)	2279(2)	31(1)
C(2)	337(1)	3821(2)	1904(1)	19(1)	C(48)	5370(2)	715(3)	1665(2)	54(1)
C(3)	-27(1)	3612(2)	1201(1)	20(1)	C(49)	4463(2)	1523(2)	2177(2)	36(1)
C(4)	342(1)	3592(2)	837(1)	21(1)	C(50)	3818(2)	964(2)	1735(2)	60(1)
C(5)	1058(1)	3736(2)	1188(1)	17(1)	C(51)	4974(2)	467(2)	3183(2)	32(1)
C(6)	1482(1)	3740(2)	819(1)	17(1)	C(52)	4724(2)	997(3)	3607(2)	52(1)
C(7)	2710(1)	3762(2)	1118(1)	16(1)	N(10)	161(1)	3418(2)	-1767(1)	17(1)
C(8)	2645(1)	3813(2)	455(1)	17(1)	C(53)	-150(2)	3137(2)	-1303(2)	15(1)
C(9)	3236(1)	3724(2)	376(1)	19(1)	C(53X)	-276(10)	3821(13)	-1572(10)	47(5)
C(10)	3893(1)	3578(2)	961(2)	20(1)	C(54)	-631(2)	3783(3)	-1231(2)	46(1)
C(11)	3969(1)	3553(2)	1630(1)	17(1)	C(55)	-420(2)	3662(2)	-2494(2)	17(1)
C(12)	3378(1)	3649(2)	1712(1)	15(1)	C(55X)	-270(9)	2703(13)	-2420(9)	42(4)
C(13)	3882(1)	3464(2)	2979(1)	18(1)	C(56)	-941(2)	2940(2)	-2879(2)	35(1)
C(14)	3643(1)	3525(2)	3510(1)	19(1)	C(57)	594(2)	2668(2)	-1802(2)	15(1)
C(15)	4102(2)	3381(2)	4216(2)	27(1)	C(57X)	677(10)	2749(14)	-1206(11)	53(5)
C(16)	3855(2)	3484(2)	4684(2)	29(1)	C(58)	1277(2)	2488(2)	-1151(2)	30(1)
C(17)	3166(2)	3733(2)	4446(2)	26(1)	C(59)	612(2)	4243(2)	-1440(2)	15(1)
C(18)	2736(1)	3853(2)	3734(1)	21(1)	C(59X)	551(10)	3988(13)	-2021(10)	49(5)
C(19)	2413(1)	5622(2)	2570(1)	17(1)	C(60)	1005(2)	4575(2)	-1792(2)	40(1)
C(20)	2643(2)	6563(2)	2540(2)	26(1)	O(13)	-586(1)	-411(1)	1592(1)	23(1)
C(21)	2133(1)	2041(2)	2493(1)	21(1)					

**Komplex 18:****Tabelle 7-3:** Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung für **18**.

Verbindung	<b>18</b>
Empirical formula	$C_{16}H_{19.50}ClCr_{0.50}N_3O_3$
Molecular mass	363.30 g/mol
Crystal color	red
Crystal size (mm <sup>3</sup> )	0.26 x 0.07 x 0.04
Crystal system / Space group	Orthorhombic, Pcca (no. 54)
Unit cell dimensions	a = 16.3207(9) Å, $\alpha = 90^\circ$ b = 8.4712(5) Å, $\beta = 90^\circ$ c = 24.6398(13) Å, $\beta = 90^\circ$
V (Å <sup>3</sup> )	3406.6(3)
Z, D calc. (mg m <sup>-3</sup> )	8, 1.417
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.545
F (0 0 0)	1516
Wavelength (Å)	0.71073
T (K)	173(2)
$\Theta$ -range (°)	1.65 to 28.55
Index ranges	-21 ≤ h ≤ 21, -10 ≤ k ≤ 10, -31 ≤ l ≤ 31
Solution and refinement	
Number of reflections measured	28612
Number of independent reflections	4018
GOF	1.073
R [I. 2 $\Theta$ (I)]	0.0384
wR2[I.2 $\Theta$ (I)]	0.1072
Largest e-max, e-min (eÅ <sup>-3</sup> )	0.593 and -0.489

**Tabelle 7-4:** Atomkoordinaten (x 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (pm<sup>2</sup>x 10<sup>-1</sup>) für **18**. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U<sup>ij</sup> Tensors.

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
Cr(1)	2500	5000	3838(1)	18(1)	C(9)	2163(1)	5497(3)	1729(1)	28(1)
Cl(1)	1761(1)	6174(1)	1120(1)	42(1)	C(10)	3242(1)	7835(3)	4277(1)	26(1)
O(1)	653(1)	7197(2)	3003(1)	45(1)	C(11)	3614(2)	9445(3)	4187(1)	42(1)
O(2)	3081(1)	7056(2)	3837(1)	25(1)	N(3)	5000	8121(3)	2500	28(1)
O(3)	3125(1)	7341(2)	4741(1)	33(1)	C(12)	5241(3)	8080(6)	1924(2)	37(1)
N(1)	1519(1)	6020(2)	4263(1)	23(1)	C(13)	4805(12)	6820(30)	1557(9)	64(6)
N(2)	1821(1)	5773(2)	3224(1)	21(1)	C(14)	5414(3)	9538(5)	2784(2)	34(1)
C(1)	1376(1)	6059(3)	4800(1)	28(1)	C(15)	6300(13)	9750(30)	2725(10)	63(5)
C(2)	661(1)	6682(3)	5011(1)	33(1)	C(16)	5289(3)	6593(6)	2775(2)	35(1)
C(3)	76(1)	7300(3)	4668(1)	32(1)	C(17)	5199(9)	6560(20)	3368(8)	37(2)
C(4)	228(1)	7301(3)	4115(1)	28(1)	C(18)	4082(3)	8240(6)	2592(2)	38(1)
C(5)	951(1)	6643(2)	3927(1)	23(1)	C(19)	3650(12)	9410(30)	2276(8)	47(3)
C(6)	1130(1)	6577(3)	3326(1)	25(1)	N(4)	2500	10000	610(2)	95(2)
C(7)	2135(1)	5465(2)	2706(1)	21(1)	C(100)	3166(4)	9868(6)	775(2)	46(1)
C(8)	1803(1)	5963(3)	2215(1)	25(1)	C(101)	3911(4)	9594(6)	892(2)	48(1)



**Komplex 20:****Tabelle 7-5:** Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung für **20**.

Verbindung	<b>20</b>
Empirical formula	$C_{26}H_{30}Br_2Cl_2CoN_5O_2$
Molecular mass	734.20 g/mol
Crystal color	brown
Crystal size (mm <sup>3</sup> )	0.10 x 0.08 x 0.08
Crystal system / Space group	monoclinic, P2(1)/n (no. 14)
Unit cell dimensions	a = 10.5400(5) Å, $\alpha = 90^\circ$ b = 11.9893(6) Å, $\beta = 102.7150(10)^\circ$ c = 23.1394(11) Å, $\beta = 90^\circ$
V (Å <sup>3</sup> )	2852.4(2)
Z, D calc. (mg m <sup>-3</sup> )	4, 1.710
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	3.625
F (0 0 0)	1472
Wavelength (Å)	0.71073
T (K)	100(2)
$\Theta$ -range (°)	1.80 to 28.60
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 14, -16 ≤ k ≤ 15, -30 ≤ l ≤ 30
Solution and refinement	
Number of reflections measured	51509
Number of independent reflections	6855
GOF	1.027
R [I, 2 $\Theta$ (I)]	0.0192
wR2[I, 2 $\Theta$ (I)]	0.0453
Largest e-max, e-min (eÅ <sup>-3</sup> )	0.431 and -0.255

**Tabelle 7-6:** Atomkoordinaten (x 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (pm<sup>2</sup>x 10<sup>-1</sup>) für **20**. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U<sup>ij</sup> Tensors.

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
Co(1)	3877(1)	1866(1)	813(1)	11(1)	C(9)	3276(1)	6047(1)	1094(1)	15(1)
Br(1)	2553(1)	1283(1)	1489(1)	17(1)	C(10)	4300(1)	5874(1)	1578(1)	15(1)
Br(2)	5198(1)	2367(1)	129(1)	15(1)	C(11)	4846(1)	4823(1)	1700(1)	14(1)
Cl(1)	2670(1)	7384(1)	922(1)	19(1)	C(12)	4346(1)	3934(1)	1337(1)	12(1)
Cl(2)	4954(1)	6974(1)	2035(1)	26(1)	C(13)	5981(1)	2512(1)	1701(1)	12(1)
N(1)	2646(1)	1114(1)	171(1)	13(1)	C(14)	6190(1)	1302(1)	1586(1)	12(1)
N(2)	2796(1)	3103(1)	572(1)	13(1)	C(15)	7291(2)	742(1)	1880(1)	16(1)
N(3)	4831(1)	2848(1)	1376(1)	12(1)	C(16)	7407(2)	-389(1)	1778(1)	19(1)
N(4)	5224(1)	791(1)	1191(1)	13(1)	C(17)	6409(2)	-920(1)	1389(1)	20(1)
O(1)	802(1)	3631(1)	-13(1)	16(1)	C(18)	5331(2)	-307(1)	1109(1)	17(1)
O(2)	6793(1)	3054(1)	2062(1)	17(1)	N(5)	9531(1)	5100(1)	1601(1)	16(1)
C(1)	2673(2)	87(1)	-55(1)	17(1)	C(19)	9705(2)	4348(1)	1095(1)	19(1)
C(2)	1647(2)	-348(1)	-476(1)	20(1)	C(20)	9021(2)	3231(2)	1060(1)	30(1)
C(3)	554(2)	299(1)	-679(1)	21(1)	C(21)	10087(2)	4560(1)	2199(1)	20(1)
C(4)	541(2)	1383(1)	-466(1)	17(1)	C(22)	11486(2)	4168(2)	2292(1)	25(1)
C(5)	1599(1)	1767(1)	-48(1)	14(1)	C(23)	8102(2)	5319(1)	1576(1)	20(1)
C(6)	1676(1)	2947(1)	176(1)	13(1)	C(24)	7364(2)	5855(2)	1006(1)	27(1)
C(7)	3233(1)	4091(1)	870(1)	12(1)	C(25)	10247(2)	6172(1)	1529(1)	17(1)
C(8)	2721(1)	5157(1)	743(1)	14(1)	C(26)	10141(2)	7098(1)	1965(1)	24(1)

**Komplex 21:****Tabelle 7-7:** Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung für **21**.

Verbindung	<b>21</b>
Empirical formula	C <sub>26</sub> H <sub>31</sub> Br <sub>2</sub> CoN <sub>6</sub> O <sub>4</sub>
Molecular mass	710.32 g/mol
Crystal color	red-brown
Crystal size (mm <sup>3</sup> )	0.147 x 0.114 x 0.023
Crystal system / Space group	Monoclinic, P 21/c
Unit cell dimensions	a = 1027.30(5) Å, α = 90° b = 1199.09(6) Å, β = 101.6220(10)° c = 2331.74(12) Å, β = 90°
V (Å <sup>3</sup> )	2.8134(2)
Z, D calc. (mg m <sup>-3</sup> )	4, 1.677
μ (mm <sup>-1</sup> )	3.494
F (0 0 0)	1432
Wavelength (Å)	71.073
T (K)	100(2)
Θ-range (°)	1.783 to 28.562
Index ranges	-13<=h<=13, -15<=k<=15, -30<=l<=31
Solution and refinement	
Number of reflections measured	50757
Number of independent reflections	6730
GOF	1.038
R [I. 2Θ(I)]	0.0273
wR2[I.2Θ(I)]	0.0690
Largest e-max, e-min (eÅ <sup>-3</sup> )	0.846 and -0.518

**Tabelle 7-8:** Atomkoordinaten (x 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (pm<sup>2</sup>x 10<sup>-1</sup>) für **21**. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U<sup>ij</sup> Tensors.

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
Co(1)	1933(1)	1976(1)	745(1)	12(1)	C(8)	383(2)	1707(2)	1585(1)	14(1)
Br(1)	3923(1)	1521(1)	1450(1)	20(1)	C(9)	-433(2)	1281(2)	1935(1)	18(1)
Br(2)	-58(1)	2385(1)	39(1)	19(1)	C(10)	-733(2)	147(2)	1905(1)	21(1)
O(1)	443(2)	3549(1)	1977(1)	19(1)	C(11)	-192(2)	-510(2)	1525(1)	22(1)
O(2)	4446(2)	3352(1)	-144(1)	21(1)	C(12)	606(2)	-22(2)	1181(1)	19(1)
O(3)	1677(2)	7201(2)	1883(1)	32(1)	C(13)	3649(2)	2778(2)	59(1)	15(1)
O(4)	2817(2)	8022(1)	1317(1)	31(1)	C(14)	3424(2)	1572(2)	-105(1)	15(1)
N(1)	1549(2)	3126(1)	1230(1)	14(1)	C(15)	4016(2)	1070(2)	-522(1)	19(1)
N(2)	2862(2)	3085(2)	425(1)	14(1)	C(16)	3708(2)	-24(2)	-679(1)	23(1)
N(3)	2553(2)	1025(2)	161(1)	15(1)	C(17)	2799(2)	-578(2)	-419(1)	23(1)
N(4)	880(2)	1069(2)	1199(1)	14(1)	C(18)	2246(2)	-27(2)	-2(1)	21(1)
N(5)	2296(2)	7182(2)	1480(1)	23(1)	C(19)	-1606(2)	5597(2)	1650(1)	21(1)
N(6)	-3018(2)	5319(2)	1703(1)	18(1)	C(20)	-1481(2)	6143(2)	1079(1)	27(1)
C(1)	2045(2)	4170(2)	1112(1)	14(1)	C(21)	-2933(2)	4783(2)	2302(1)	23(1)
C(2)	1909(2)	5166(2)	1396(1)	17(1)	C(22)	-4220(3)	4302(2)	2414(1)	32(1)
C(3)	2421(2)	6131(2)	1187(1)	18(1)	C(23)	-3671(2)	4534(2)	1219(1)	22(1)
C(4)	3058(2)	6131(2)	716(1)	18(1)	C(24)	-2937(3)	3452(2)	1176(1)	34(1)
C(5)	3240(2)	5134(2)	451(1)	17(1)	C(25)	-3877(2)	6361(2)	1641(1)	21(1)
C(6)	2753(2)	4146(2)	648(1)	14(1)	C(26)	-3314(3)	7340(2)	2024(1)	29(1)
C(7)	789(2)	2908(2)	1619(1)	15(1)					

**Komplex 22:****Tabelle 7-9:** Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung für **22**.

Verbindung	<b>22</b>
Empirical formula	$C_{28}H_{36}Br_2CoN_5O_2$
Molecular mass	693.36 g/mol
Crystal color	brown
Crystal size (mm <sup>3</sup> )	0.059 x 0.049 x 0.033
Crystal system / Space group	Monoclinic, P 21/c
Unit cell dimensions	a = 1782.40(15) Å, $\alpha = 90^\circ$ b = 1666.69(14) Å, $\beta = 101.5020(10)^\circ$ c = 2037.35(17) Å, $\beta = 90^\circ$
V (Å <sup>3</sup> )	5.9308(9)
Z, D calc. (mg m <sup>-3</sup> )	4, 1.578
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	3.310
F (0 0 0)	2866
Wavelength (Å)	71.073
T (K)	100(2)
$\Theta$ -range (°)	1.592 to 28.546
Index ranges	-23 ≤ h ≤ 23, -21 ≤ k ≤ 22, -27 ≤ l ≤ 27
Solution and refinement	
Number of reflections measured	106542
Number of independent reflections	14101
GOF	1.016
R [I. 2 $\Theta$ (I)]	0.0390
wR2[I.2 $\Theta$ (I)]	0.0620
Largest e-max, e-min (eÅ <sup>-3</sup> )	0.651 and -0.506

**Tabelle 7-10:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für **22**.  $U(\text{eq})$  wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U^{ij}$  Tensors.

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
Co(1)	4017(1)	3474(1)	5399(1)	12(1)	C(20)	2465(2)	1696(2)	7679(1)	24(1)
Co(2)	8871(1)	1554(1)	5280(1)	16(1)	C(21)	8734(2)	180(2)	4291(1)	26(1)
Br(1)	3223(1)	2721(1)	4522(1)	18(1)	C(22)	8369(2)	-494(2)	3987(2)	31(1)
Br(2)	4855(1)	4262(1)	6230(1)	16(1)	C(23)	7679(2)	-726(2)	4130(2)	28(1)
Br(3)	9490(1)	616(1)	6118(1)	24(1)	C(24)	7364(2)	-265(2)	4572(1)	22(1)
Br(4)	8292(1)	2419(1)	4378(1)	22(1)	C(25)	7758(2)	396(2)	4862(1)	16(1)
O(1)	2324(1)	4199(1)	6284(1)	22(1)	C(26)	7460(2)	899(2)	5362(1)	16(1)
O(2)	5277(1)	1512(1)	5903(1)	23(1)	C(27)	7871(2)	2063(2)	6079(1)	15(1)
O(3)	9933(1)	3452(1)	6246(1)	37(1)	C(28)	7245(2)	2157(2)	6393(1)	16(1)
O(4)	6833(1)	745(1)	5509(1)	20(1)	C(29)	7263(2)	2749(2)	6884(1)	20(1)
N(1)	3465(1)	4460(1)	5047(1)	14(1)	C(30)	7898(2)	3245(2)	7058(1)	23(1)
N(2)	3269(1)	3443(1)	5937(1)	12(1)	C(31)	8515(2)	3161(2)	6737(1)	22(1)
N(3)	4383(1)	2527(1)	5851(1)	13(1)	C(32)	8503(2)	2573(2)	6245(1)	17(1)
N(4)	4885(1)	3298(1)	4948(1)	14(1)	C(33)	9720(2)	2835(2)	5911(2)	26(1)
N(5)	8445(1)	624(2)	4729(1)	18(1)	C(34)	10202(2)	2472(2)	5466(2)	24(1)
N(6)	7948(1)	1487(1)	5589(1)	15(1)	C(35)	10920(2)	2771(2)	5441(2)	32(1)
N(7)	9081(1)	2421(2)	5881(1)	19(1)	C(36)	11347(2)	2404(2)	5029(2)	39(1)
N(8)	9896(1)	1832(2)	5098(1)	24(1)	C(37)	11037(2)	1758(3)	4654(2)	40(1)
N(9)	3949(1)	683(2)	3316(1)	18(1)	C(38)	10318(2)	1486(2)	4700(2)	34(1)
N(10)	9864(2)	3972(2)	3376(1)	26(1)	C(39)	7937(2)	3885(2)	7594(2)	35(1)
C(1)	3542(2)	4944(2)	4538(1)	19(1)	C(40)	6580(2)	2829(2)	7218(2)	29(1)
C(2)	3127(2)	5635(2)	4382(1)	22(1)	C(41)	4454(2)	1056(2)	2877(1)	22(1)
C(3)	2604(2)	5857(2)	4765(1)	22(1)	C(42)	4708(2)	1904(2)	3051(2)	29(1)
C(4)	2504(2)	5356(2)	5284(1)	20(1)	C(43)	4304(2)	768(2)	4056(1)	21(1)
C(5)	2928(2)	4663(2)	5405(1)	15(1)	C(44)	5127(2)	479(2)	4252(1)	24(1)
C(6)	2810(2)	4069(2)	5928(1)	16(1)	C(45)	3852(2)	-204(2)	3154(1)	21(1)
C(7)	3335(2)	2773(2)	6367(1)	14(1)	C(46)	3528(2)	-403(2)	2430(1)	28(1)
C(8)	2857(2)	2573(2)	6804(1)	15(1)	C(47)	3179(2)	1112(2)	3168(1)	23(1)
C(9)	3008(2)	1903(2)	7220(1)	16(1)	C(48)	2575(2)	798(2)	3526(2)	29(1)
C(10)	3646(2)	1427(2)	7200(1)	17(1)	C(49)	10491(2)	4557(2)	3292(2)	36(1)
C(11)	4114(2)	1611(2)	6748(1)	17(1)	C(50)	11254(2)	4426(3)	3754(2)	56(1)
C(12)	3960(2)	2275(2)	6326(1)	13(1)	C(51)	10102(2)	3116(2)	3284(2)	48(1)
C(13)	4972(2)	2145(2)	5680(1)	16(1)	C(52)	10281(2)	2919(3)	2616(2)	66(2)
C(14)	5260(2)	2613(2)	5149(1)	15(1)	C(53)	9696(2)	4025(2)	4077(2)	33(1)
C(15)	5884(2)	2349(2)	4897(1)	16(1)	C(54)	9388(2)	4834(2)	4249(2)	42(1)
C(16)	6135(2)	2807(2)	4415(1)	21(1)	C(55)	9166(2)	4197(2)	2851(2)	30(1)
C(17)	5751(2)	3510(2)	4208(1)	21(1)	C(56)	8459(2)	3711(2)	2868(2)	41(1)
C(18)	5138(2)	3741(2)	4486(1)	19(1)	O(5)	11293(2)	3790(2)	7112(1)	38(1)
C(19)	3840(2)	711(2)	7654(2)	30(1)	O(6)	10443(5)	3880(5)	8092(4)	21(2)

**Komplex 23:****Tabelle 7-11:** Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung für **23**.

Verbindung	<b>23</b>
Empirical formula	C <sub>24</sub> H <sub>32</sub> Br <sub>2</sub> CoN <sub>7</sub> O <sub>3</sub>
Molecular mass	685.31 g/mol
Crystal color	Red-brown
Crystal size (mm <sup>3</sup> )	0.244 x 0.160 x 0.044
Crystal system / Space group	Triclinic, P -1
Unit cell dimensions	a = 801.25(4) Å, α = 73.0570(10)° b = 1130.00(6) Å, β = 88.9330(10)° c = 1562.92(8) Å, γ = 81.3510(10)°
V (Å <sup>3</sup> )	1.33780(12)
Z, D calc. (mg m <sup>-3</sup> )	2, 1.701
μ (mm <sup>-1</sup> )	3.669
F (0 0 0)	692
Wavelength (Å)	71.073
T (K)	100(2)
Θ-range (°)	1.362 to 28.529
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -14 ≤ k ≤ 15, -19 ≤ l ≤ 20
Solution and refinement	
Number of reflections measured	24585
Number of independent reflections	6296
GOF	1.025
R [I. 2Θ(I)]	0.0255
wR2[I.2Θ(I)]	0.0579
Largest e-max, e-min (eÅ <sup>-3</sup> )	0.382 and -0.545

**Tabelle 7-12:** Atomkoordinaten (x 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (pm<sup>2</sup> x 10<sup>-1</sup>) für **23**. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U<sup>ij</sup> Tensors.

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
Co(1)	2988(1)	3776(1)	1893(1)	9(1)	C(10)	15(2)	4457(2)	3932(1)	12(1)
Br(1)	4295(1)	1944(1)	3011(1)	14(1)	C(11)	771(2)	4150(2)	3198(1)	11(1)
Br(2)	1830(1)	5611(1)	719(1)	12(1)	C(12)	3359(2)	5090(2)	3100(1)	11(1)
O(1)	-924(2)	2238(1)	1404(1)	16(1)	C(13)	4848(2)	5230(2)	2508(1)	11(1)
O(2)	3229(2)	5513(1)	3760(1)	15(1)	C(14)	6046(3)	5972(2)	2568(1)	14(1)
N(1)	3331(2)	2805(2)	1030(1)	12(1)	N(6)	7330(2)	6146(2)	2004(1)	16(1)
N(3)	902(2)	3187(2)	2044(1)	11(1)	C(15)	7404(3)	5536(2)	1385(1)	14(1)
N(4)	2286(2)	4501(2)	2806(1)	10(1)	C(16)	6227(2)	4784(2)	1314(1)	12(1)
N(5)	4942(2)	4627(2)	1876(1)	10(1)	C(17)	12174(3)	10251(2)	-2584(2)	18(1)
N(7)	10706(2)	11146(2)	-3132(1)	16(1)	C(18)	13607(3)	10864(2)	-2376(2)	22(1)
C(1)	4714(3)	2445(2)	613(1)	17(1)	C(19)	9406(3)	10349(2)	-3240(2)	18(1)
C(2)	4632(3)	1695(2)	59(2)	21(1)	C(20)	7842(3)	11068(2)	-3796(2)	26(1)
N(2)	3215(3)	1301(2)	-105(1)	24(1)	C(21)	11296(3)	11865(2)	-4036(2)	26(1)
C(3)	1850(3)	1655(2)	319(1)	19(1)	C(22)	12068(4)	11087(3)	-4619(2)	45(1)
C(4)	1892(3)	2382(2)	895(1)	14(1)	C(23)	9966(3)	12108(2)	-2674(2)	25(1)
C(5)	430(3)	2619(2)	1469(1)	12(1)	C(24)	9258(4)	11577(3)	-1760(2)	42(1)
C(6)	1(2)	3425(2)	2770(1)	11(1)	O(10)	5487(2)	6595(2)	4595(1)	28(1)
C(7)	-1495(2)	2980(2)	3096(1)	12(1)					
C(8)	-2218(2)	3279(2)	3839(1)	14(1)					
C(9)	-1472(3)	4013(2)	4248(1)	14(1)					

**Komplex 25:****Tabelle 7-13:** Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung für **25**.

Verbindung	<b>25</b>
Empirical formula	$C_{30}H_{35.50}Cl_2CoN_8O_4$
Molecular mass	701.99 g/mol
Crystal color	Red/brown
Crystal size (mm <sup>3</sup> )	0.07 x 0.06 x 0.05
Crystal system / Space group	Triclinic, P-1 (no. 2)
Unit cell dimensions	$a = 10.5188(18) \text{ \AA}$ , $\alpha = 76.957(2)^\circ$ $b = 11.833(2) \text{ \AA}$ , $\beta = 74.937(2)^\circ$ $c = 14.006(2) \text{ \AA}$ , $\gamma = 83.990(2)^\circ$
$V (\text{\AA}^3)$	1638.0(5)
Z, D calc. (mg m <sup>-3</sup> )	2, 1.423
$\mu (\text{mm}^{-1})$	0.735
F (0 0 0)	729
Wavelength (Å)	0.71073
T (K)	103(2)
$\Theta$ -range (°)	1.54 to 28.29
Index ranges	$-13 \leq h \leq 13$ , $-15 \leq k \leq 15$ , $-18 \leq l \leq 18$
Solution and refinement	
Number of reflections measured	11409
Number of independent reflections	5236
GOF	1.145
R [I. 2 $\Theta$ (I)]	0.0837
wR2[I.2 $\Theta$ (I)]	0.1808
Largest e-max, e-min (eÅ <sup>-3</sup> )	1.145 and -0.845

**Tabelle 7-14:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für **25**.  $U(\text{eq})$  wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U^{ij}$  Tensors.

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
Co(1)	1396(1)	-743(1)	1858(1)	22(1)	C(17)	-1143(9)	-2924(8)	1156(6)	47(2)
Cl(1)	-71(2)	792(1)	1785(1)	26(1)	C(18)	-181(8)	-2148(7)	1030(6)	41(2)
Cl(2)	2856(2)	-2270(1)	1845(1)	34(1)	N(6)	1915(6)	4240(5)	2526(4)	44(2)
O(1)	4152(5)	1461(4)	1597(4)	34(1)	C(20)	3355(9)	3919(8)	2570(9)	35(3)
O(2)	-883(6)	-2299(4)	4492(3)	38(1)	C(21)	4347(12)	4859(9)	2152(10)	39(3)
O(3)	4367(6)	1479(6)	4755(4)	48(2)	C(22)	1538(13)	5154(8)	3190(8)	35(3)
O(4)	3353(5)	534(5)	6215(4)	42(1)	C(23)	1732(15)	4894(10)	4253(8)	46(4)
N(1)	2369(6)	-44(4)	472(4)	24(1)	C(24)	1207(11)	3144(8)	3008(9)	39(3)
N(2)	2542(5)	102(4)	2217(4)	22(1)	C(25)	-246(11)	3383(10)	3038(10)	48(4)
N(3)	711(6)	-1200(4)	3264(4)	23(1)	C(26)	1860(20)	4874(13)	1486(8)	66(6)
N(4)	48(6)	-1780(5)	1805(4)	28(1)	C(27)	2200(20)	4029(14)	784(11)	86(7)
N(5)	3565(6)	776(6)	5288(5)	34(2)	C(20X)	2650(20)	3303(11)	3102(14)	46(6)
C(1)	2272(8)	-185(6)	-430(5)	31(2)	C(21X)	3271(19)	4045(15)	3590(15)	40(5)
C(2)	3070(8)	362(6)	-1340(5)	37(2)	C(22X)	786(14)	5027(11)	2935(11)	24(4)
C(3)	3998(8)	1089(6)	-1323(5)	35(2)	C(23X)	-172(15)	4468(14)	3889(11)	34(4)
C(4)	4097(7)	1255(6)	-405(5)	29(2)	C(24X)	1080(17)	3556(15)	2135(15)	126(19)
C(5)	3276(7)	691(6)	470(5)	25(2)	C(25X)	68(18)	3867(15)	1498(15)	43(5)
C(6)	3384(7)	788(6)	1500(5)	26(2)	C(26X)	2600(20)	4787(15)	1458(9)	48(8)
C(7)	2393(7)	-43(5)	3268(5)	23(1)	C(27X)	3443(19)	4105(15)	705(12)	38(5)
C(8)	3142(7)	447(6)	3737(5)	25(2)	N(7)	-3643(8)	-5646(7)	4049(5)	57(2)
C(9)	2816(7)	205(6)	4792(5)	27(2)	C(30)	-3902(8)	-6232(6)	4813(5)	37(2)
C(10)	1847(7)	-519(6)	5372(5)	28(2)	C(31)	-4261(8)	-6988(6)	5846(5)	39(2)
C(11)	1109(7)	-1016(6)	4910(5)	28(2)	C(40)	6685(10)	2325(7)	2326(7)	57(3)
C(12)	1381(7)	-780(5)	3843(5)	24(2)	C(41)	7549(13)	3194(12)	1515(9)	46(4)
C(13)	-309(7)	-1913(5)	3605(5)	25(2)	N(8)	8215(15)	3868(16)	914(10)	68(5)
C(14)	-686(7)	-2227(5)	2742(5)	26(2)	C(41X)	6390(20)	3574(12)	1867(17)	69(7)
C(15)	-1665(8)	-2995(5)	2903(6)	35(2)	N(8X)	6300(30)	4560(20)	1493(18)	104(8)
C(16)	-1887(9)	-3359(6)	2093(6)	40(2)					

**Komplex 27:****Tabelle 7-15:** Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung für **27**.

Verbindung	<b>27</b>
Empirical formula	C <sub>24</sub> H <sub>32</sub> Cl <sub>2</sub> CoN <sub>7</sub> O <sub>3</sub>
Molecular mass	596.39 g/mol
Crystal color	Red-brown
Crystal size (mm <sup>3</sup> )	0.137 x 0.044 x 0.028
Crystal system / Space group	Triclinic, P -1
Unit cell dimensions	a = 788.71(11) Å, α = 72.418(2)° b = 1128.70(16) Å, β = 88.268(2)° c = 1556.5(2) Å, γ = 80.936(2)°
V (Å <sup>3</sup> )	1.3042(3)
Z, D calc. (mg m <sup>-3</sup> )	2, 1.519
μ (mm <sup>-1</sup> )	3.669
F (0 0 0)	692
Wavelength (Å)	71.073
T (K)	100(2)
Θ-range (°)	1.373 to 28.445
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -15 ≤ k ≤ 15, -20 ≤ l ≤ 20
Solution and refinement	
Number of reflections measured	22796
Number of independent reflections	6070
GOF	1.031
R [I, 2Θ(I)]	0.0293
wR2[I, 2Θ(I)]	0.0645
Largest e-max, e-min (eÅ <sup>-3</sup> )	0.361 and -0.501

**Tabelle 7-16:** Atomkoordinaten (x 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (pm<sup>2</sup> x 10<sup>-1</sup>) für **25**. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U<sup>ij</sup> Tensors.

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
Co(1)	3038(1)	3756(1)	1875(1)	11(1)	C(10)	20(2)	4397(2)	3953(1)	14(1)
Cl(1)	4316(1)	2018(1)	2925(1)	16(1)	C(11)	787(2)	4107(2)	3209(1)	12(1)
Cl(2)	1902(1)	5497(1)	772(1)	14(1)	C(12)	3407(2)	5059(2)	3085(1)	12(1)
O(1)	-943(2)	2261(1)	1384(1)	17(1)	C(13)	4917(2)	5213(2)	2478(1)	12(1)
O(2)	3272(2)	5477(1)	3750(1)	16(1)	C(14)	6130(2)	5951(2)	2532(1)	15(1)
N(1)	3394(2)	2795(1)	1004(1)	14(1)	N(6)	7439(2)	6124(1)	1960(1)	17(1)
N(3)	927(2)	3161(1)	2041(1)	13(1)	C(15)	7519(2)	5527(2)	1336(1)	16(1)
N(4)	2321(2)	4466(1)	2799(1)	12(1)	C(16)	6315(2)	4782(2)	1265(1)	14(1)
N(5)	5012(2)	4617(1)	1841(1)	12(1)	C(17)	12252(2)	10232(2)	-2548(1)	19(1)
N(7)	10774(2)	11112(1)	-3124(1)	16(1)	C(18)	13707(2)	10863(2)	-2374(1)	22(1)
C(1)	4805(2)	2437(2)	585(1)	18(1)	C(19)	9434(2)	10304(2)	-3175(1)	19(1)
C(2)	4730(2)	1687(2)	29(1)	23(1)	C(20)	7851(2)	10995(2)	-3743(1)	26(1)
N(2)	3294(2)	1296(2)	-130(1)	24(1)	C(21)	11380(3)	11767(2)	-4058(1)	28(1)
C(3)	1901(2)	1655(2)	297(1)	20(1)	C(22)	12186(3)	10912(3)	-4589(2)	46(1)
C(4)	1937(2)	2380(2)	874(1)	15(1)	C(23)	10026(2)	12146(2)	-2720(1)	25(1)
C(5)	439(2)	2621(2)	1454(1)	14(1)	C(24)	9288(3)	11702(2)	-1790(2)	41(1)
C(6)	5(2)	3383(2)	2779(1)	12(1)	O(10)	5496(2)	6596(1)	4568(1)	26(1)
C(7)	-1518(2)	2946(2)	3111(1)	14(1)					
C(8)	-2251(2)	3228(2)	3864(1)	15(1)					
C(9)	-1493(2)	3952(2)	4279(1)	16(1)					



## 8. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1: industrielle Nutzung von CO <sub>2</sub> als Reaktant <sup>[7]</sup> .....	2
Abbildung 2-1: Bekannte Epoxide für die Kupplung mit Kohlenstoffdioxid.....	5
Abbildung 2-2: Chrom(salen)- und Chrom(salphen)-Komplex von Rieger <i>et al.</i> <sup>[58]</sup> .....	11
Abbildung 2-3: Bekannte Cokatalysatoren für die Kupplung von Epoxiden mit CO <sub>2</sub> <sup>[32]</sup> .....	12
Abbildung 2-4: Vergleich der Energiediagramme für die Kupplung von CO <sub>2</sub> mit Propylenoxid bzw. Cyclohexenoxid <sup>[66]</sup> .....	13
Abbildung 2-5: DMC von Kruper <i>et al.</i> [82], synthetisiert aus K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] und ZnCl <sub>2</sub> . ....	15
Abbildung 2-6: Cobalt(II)(salen)-Komplexe von He <i>et al.</i> [85] und Shi <i>et al.</i> [44]. ....	16
Abbildung 2-7: Beispiele für Cobalt(III)(salen)X-Komplexe.....	17
Abbildung 2-8: Bifunktionale Cobalt(salen)X-Komplexe.....	17
Abbildung 2-9: Bifunktionaler Cobalt(salen)X-Komplex von Lee <i>et al.</i> <sup>[91]</sup> .....	18
Abbildung 2-10: Die Cobalt(TPP)-Komplexe und die zweikernigen Cobaltacetat-Komplexe.....	19
Abbildung 2-11: Beispiele für verschiedene, bekannte Eisenkatalysatoren .....	19
Abbildung 2-12: Dimere und Monomere Variante der Eisenkatalysatoren von Kleij <i>et al.</i> <sup>[65]</sup> , <sup>[98]</sup> bzw. Nozaki <i>et al.</i> <sup>[101]</sup> .....	21
Abbildung 2-13: Beispiele für Chrom(TPP)-Katalysatoren.....	22
Abbildung 2-14: Beispiele für bekannte Chrom(salen)-Katalysatoren.....	23
Abbildung 2-15: Die Chrom(salan)- bzw. bifunktionalen Chrom(salen)-Katalysatoren von Lu <i>et al.</i> [110], [112] und der Chrom(tmtaa)chlorid-Komplex von Darensbourg <i>et al.</i> [111]. ....	24
Abbildung 2-16: Beispiele für Zink-Phenoxid-Komplexe.....	25
Abbildung 2-17: Zink(β-diiminat)-Komplexe von Coates <i>et al.</i> [35], [22]. ....	25
Abbildung 2-18: Monomere Zink(β-diiminat)-Komplexe von Chisholm <i>et al.</i> [118], [119] bzw. immobilisierte Varianten von Jones <i>et al.</i> [120]. ....	27
Abbildung 2-19: Die zweikernigen Zinkkatalysatoren von Ding <i>et al.</i> [121] bzw. Williams <i>et al.</i> [122] und die Zink(salphen)-Komplexe von Kleij <i>et al.</i> [45], [124]. ....	28
Abbildung 2-20: Beispiele für Aluminium(TPP)-Katalysatoren. ....	29
Abbildung 2-21: Aktive Aluminium(salen)-Katalysatoren.....	30
Abbildung 2-22: Beispiele für Aluminium-Tris(isopropoxide) bzw. modifizierte Aluminium-Bis(phenoxide). ....	31
Abbildung 2-23: Das Dreikomponenten-Aluminium-System von Sugimoto <i>et al.</i> [134]. ....	31
Abbildung 2-24: Bimetallische Aluminium(salen)- bzw. Aluminium(acen)-Katalysatoren. ...	33
Abbildung 2-25: Aluminium(Aminotriphenolat)-Komplex von Kleij <i>et al.</i> [139]. ....	33
Abbildung 3-1: Eisenkomplexe von Rieger <i>et al.</i> [51]. ....	38
Abbildung 3-2: Zweikerniger Cobaltkomplex von Williams <i>et al.</i> [96]. ....	43
Abbildung 3-3: Komplex <b>33</b> und <b>34</b> . ....	43
Abbildung 3-4: <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum von Ligand <b>3</b> und Komplex <b>13</b> .....	44
Abbildung 3-5: <sup>13</sup> C-NMR-Spektrum von Komplex <b>13</b> in DMSO-d <sub>6</sub> .....	45
Abbildung 3-6: IR-Spektrum von Ligand <b>3</b> und Komplex <b>30</b> (KBr-Presslinge). ....	46
Abbildung 3-7: IR-Spektrum von Komplex <b>17</b> (KBr-Pressling). ....	47
Abbildung 3-8: Kristallstruktur von <b>13</b> (aufgrund Übersichtlichkeit nur ein Komplex gezeigt) und <b>18</b> (Fehlordnung beim Tetraethylammonium-Kation).....	48
Abbildung 3-9: Kristallstruktur von <b>22</b> (erstellt mit Mercury 3.0). ....	49
Abbildung 3-10: Kristallstruktur von <b>20</b> und <b>21</b> (erstellt mit Mercury 3.0). ....	50
Abbildung 3-11: Vergleich der Stickstoff-Metall-Abstände und Winkel.....	51

Abbildung 3-12: Kristallstruktur von <b>23</b> (erstellt mit Mercury 3.0).	52
Abbildung 3-13: Kristallstruktur von <b>25</b> und <b>27</b> (erstellt mit Mercury 3.0).	53
Abbildung 3-14: Kristallstruktur von <b>21</b> , dem Cobalt(porphyrin)-Komplex <sup>[166]</sup> und dem Cr(tmtaa)Cl-Komplex <sup>[111]</sup> (erstellt mit Mercury 3.0).	54
Abbildung 3-15: Kristallstruktur von <b>27</b> mit den Pyrazinring-Ebenen (erstellt mit Mercury 3.0).	55
Abbildung 3-16: <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum von Ligand <b>2</b> und Aluminiumkomplex <b>41</b> .	59
Abbildung 3-17: IR-Spektrum vom Aluminiumkomplex <b>40</b> (KBr-Pressling).	60
Abbildung 3-18: <sup>27</sup> Al-NMR-Spektrum vom Komplex <b>40</b> .	61
Abbildung 3-19: <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum vom Komplex <b>36</b> .	62
Abbildung 3-20: IR-Spektrum vom Komplex <b>38</b> (KBr-Pressling).	63
Abbildung 3-21: IR-Spektrum von Komplex <b>43</b> (KBr-Pressling).	66
Abbildung 3-22: ORTEP Zeichnung des Kations von <b>45</b> (Vincent <i>et al.</i> [185]).	67
Abbildung 3-23: Synthese von Komplex <b>46</b> .	69
Abbildung 3-24: IR-Spektrum von Komplex <b>46</b> .	69
Abbildung 3-25: Eingesetzte Edelstahlautoklaven.	70
Abbildung 3-26: Der relevante Bereich des IR-Spektrum eines Produktgemisches.	72
Abbildung 3-27: <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum von PC hergestellt mit Komplex <b>15</b> .	73
Abbildung 3-28: <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum von Cyclohexencarbonat hergestellt durch Komplex <b>37</b> mit TBAB als Cokatalysator.	74
Abbildung 3-29: <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum eines Poly(ethercarbonats) erhalten mit Komplex <b>43</b> .	76
Abbildung 3-30: <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum eines reinen Polycarbonats erhalten mit Komplex <b>24</b> .	76
Abbildung 3-31: <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum eines Gemisches an Poly(ethercarbonats) und cyclischen Carbonat erhalten mit Komplex <b>43</b> .	79
Abbildung 3-32: <sup>13</sup> C-NMR-Spektrum von Polycyclohexencarbonat erhalten mit Komplex <b>13</b> .	81
Abbildung 3-33: Die möglichen Carbonatverknüpfungen in Polypropylencarbonat [201].	81
Abbildung 3-34: Cobaltacetat-Komplex des bpb-Grundkörpers (Komplex <b>A</b> ) [153].	83
Abbildung 3-35: DFT-Rechnungen von Luinstra und Rieger [69].	84
Abbildung 3-36: Berechnung der Aktivierungsenergien von Darensbourg <i>et al.</i> [66].	85
Abbildung 3-37: GPC-Spektrum des Polymers von Komplex <b>15</b> ( <b>Tabelle 3-8</b> , Versuch 9).	86
Abbildung 3-38: Der Cobalt(TPP)chlorid-Komplex von Sugimoto <i>et al.</i> [94] und den bimetalischen Zinkacetat-Komplex von Williams <i>et al.</i> [123].	86
Abbildung 3-39: Die Cobaltacetat-Komplexe <b>13</b> – <b>16</b> und <b>33</b> .	87
Abbildung 3-40: Der Cobalt(salen)acetat-Komplex von Coates <i>et al.</i> [196].	89
Abbildung 3-41: Vergleich der Ausbeuten von Komplex <b>13</b> - <b>16</b> und <b>A</b> .	89
Abbildung 3-42: Eisenacetat-Komplex des bpb-Grundkörpers ( <b>B</b> ) und Komplex <b>17</b> .	90
Abbildung 3-43: Die getesteten Cobaltchlorid-Komplexe <b>C</b> , <b>24</b> – <b>27</b> und <b>34</b> .	91
Abbildung 3-44: Vergleich der Ausbeuten von Komplex <b>24</b> - <b>27</b> und <b>C</b> .	93
Abbildung 3-45: Die getesteten Cobaltbromid-Komplexe <b>19</b> – <b>23</b> .	94
Abbildung 3-46: Die getesteten Eisenchlorid-Komplexe <b>28</b> – <b>30</b> und <b>D</b> .	94
Abbildung 3-47: Die getesteten Chromchlorid-Komplexe <b>31</b> – <b>32</b> und <b>E</b> .	95
Abbildung 3-48: Testung von Komplex <b>20</b> mit PO.	98
Abbildung 3-49: Vergleich der Ausbeuten von Komplex <b>19</b> - <b>23</b> .	100
Abbildung 3-50: Cobaltbromid-Komplexe von Ghosh <i>et al.</i> [207].	101
Abbildung 3-51: Recycling-Experiment mit Komplex <b>22</b> .	101
Abbildung 3-52: <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum (in CD <sub>3</sub> CN) des recycelten Katalysators.	102
Abbildung 3-53: Vergleich der Ausbeuten von Komplex <b>C</b> , <b>24</b> - <b>27</b> .	104
Abbildung 3-54: Eisenchlorid-Komplex von Rieger <i>et al.</i> [51].	107
Abbildung 3-55: Vergleich der Ausbeuten von Komplex <b>28</b> – <b>30</b> und <b>D</b> .	107

Abbildung 3-56: Produkte der Testung verschiedener Epoxide mit Komplex <b>24</b> .....	111
Abbildung 3-57: <i>in situ</i> IR-Spektrum der PC-Bildung mit Komplex <b>24</b> .....	114
Abbildung 3-58: Intensitätskurven der Versuche mit unterschiedlicher PO-Konzentration und die logarithmische Auftragung der Steigungen. ....	115
Abbildung 3-59: Intensitätskurven der Versuche mit unterschiedlichem CO <sub>2</sub> -Druck.....	116
Abbildung 3-60: Intensitätskurven der Versuche mit unterschiedlicher Katalysator-Konzentration und die logarithmische Auftragung der Steigungen. ....	117
Abbildung 3-61: Intensitätskurven der Versuche mit unterschiedlicher Temperatur und die logarithmische Auftragung der Steigungen gegen die reziproke Temperatur. ....	119
Abbildung 3-62: Screening des Cokatalysators mit Komplex <b>36</b> .....	121
Abbildung 3-63: Der Zink(salphen)-Komplex von Kleij <i>et al.</i> [213].....	121
Abbildung 3-64: Die Zink-Komplex <b>35 – 39</b> und <b>42</b> .....	122
Abbildung 3-65: Vergleich der Ausbeuten von Komplex <b>35 – 39</b> und <b>42</b> . ....	124
Abbildung 3-66: Screening des Cokatalysators mit Komplex <b>36</b> für CHO.....	125
Abbildung 3-67: Produkte der Testung verschiedener Epoxide mit <b>36</b> / TBAB. ....	127
Abbildung 3-68: Screening des Cokatalysators mit Komplex <b>40</b> .....	132
Abbildung 3-69: Screening der Aluminium(bpb)-Komplexe <b>40 – 41</b> mit PO.....	133
Abbildung 3-70: Aluminium(salen)chlorid-Komplex von Lu <i>et al.</i> [128] und Aluminium(TPP)chlorid-Komplex von Ree <i>et al.</i> [126]. ....	133
Abbildung 3-71: Die basischen Metallacetate <b>43 – 45</b> , sowie Komplex <b>46</b> . ....	138
Abbildung 3-72: Das Katalysatorsystem von Mashima <i>et al.</i> [180] bzw. North <i>et al.</i> [53]. .	145
Abbildung 5-1: Der <i>in situ</i> Autoklav mit ReactIR 45 m und angeschlossenem PC . ....	161



## 9. Schemaverzeichnis

Schema 1-1: Kupplung von Epoxiden mit CO <sub>2</sub> .	3
Schema 2-1: Kupplung von Epoxiden mit CO <sub>2</sub> .	5
Schema 2-2: Mögliche Intermediate in der Kupplung von Epoxiden mit CO <sub>2</sub> <sup>[32]</sup> .	7
Schema 2-3: Monometallischer Reaktionsweg mit einem Nukleophil <sup>[32]</sup> .	8
Schema 2-4: Monometallischer Reaktionsweg mit zwei Nukleophilen <sup>[32]</sup> .	8
Schema 2-5: Bimetallischer Reaktionsweg mit zwei Komplexmolekülen <sup>[32]</sup> .	9
Schema 2-6: Bimetallischer Reaktionsweg für Komplexe mit zwei Metallzentren bei simultaner Aktivierung beider Substrate <sup>[32]</sup> .	10
Schema 2-7: Bimetallischer Reaktionsweg für Komplexe mit zwei Metallzentren und verbrückenden OR-Gruppen <sup>[32]</sup> .	10
Schema 2-8: Bimetallischer Reaktionsweg, postuliert von Rieger <i>et al.</i> [51].	20
Schema 2-9: Bimetallischer Reaktionsweg für die Zink(β-diiminat)-Komplexe <sup>[55]</sup> .	26
Schema 2-10: Postulierter Mechanismus zur Bildung von cyclischen Carbonaten mit den oxo-verbrückten Aluminium(salen)-Komplexen von North <i>et al.</i> [54].	32
Schema 3-1: Synthese der (bpb)-Grundstruktur.	36
Schema 3-2: Überblick über die synthetisierten N <sub>4</sub> -Liganden.	37
Schema 3-3: Syntheseweg von Ligand <b>9</b> .	38
Schema 3-4: Synthese von Ligand <b>10</b> .	38
Schema 3-5: Synthese der cyclischen N <sub>4</sub> -Liganden.	39
Schema 3-6: Allgemeine Syntheseroute der ionischen Komplexe.	40
Schema 3-7: Die synthetisierten, ionischen Co-, Fe- und Cr-Komplexe 13 - 32.	41
Schema 3-8: Syntheseweg für die Aluminium- und Zink(bpb)-komplexe.	57
Schema 3-9: Synthese von Komplex <b>42</b> .	58
Schema 3-10: Synthese der basischen Metallacetate.	66
Schema 3-11: Allgemeiner Mechanismus der Ringöffnung und der nachfolgenden CO <sub>2</sub> -Insertion mit PO als Epoxid.	108
Schema 3-12: Postulierter Mechanismus zur Bildung von Propylencarbonat mit Komplex <b>24</b> .	118
Schema 3-13: Postulierter Mechanismus zur Bildung von Propylencarbonat mit der Kombination Zinkkomplex <b>36</b> / TBAI.	129
Schema 3-14: Postulierter Mechanismus zur Bildung von Propylencarbonat mit der Kombination Aluminiumkomplex <b>40</b> / TBAI.	136
Schema 3-15: Postulierter Mechanismus zur Bildung von Poly-ether-carbonat aus PO mit dem basischen Chromacetat <b>43</b> .	146



## 10. Tabellenverzeichnis

Tabelle 3-1: Wichtigste Bindungslängen und -winkel von <b>13</b> und <b>18</b> .....	48
Tabelle 3-2: Wichtigste Bindungslängen und -winkel von <b>22</b> .....	49
Tabelle 3-3: Wichtigste Bindungslängen und -winkel von <b>20</b> und <b>21</b> .....	50
Tabelle 3-4: Wichtigste Bindungslängen und -winkel von <b>23</b> .....	52
Tabelle 3-5: Wichtigste Bindungslängen und -winkel von <b>25</b> und <b>27</b> .....	53
Tabelle 3-6: Molekulare Peaks und Zuordnung von Komplex <b>43</b> .....	68
Tabelle 3-7: Screening des Cobaltacetat-Komplexes <b>A</b> mit CHO <sup>[203]</sup> .....	84
Tabelle 3-8: Screening der Cobaltacetat-Komplexe <b>13</b> - <b>16</b> und <b>33</b> für CHO.....	88
Tabelle 3-9: Screening der Eisenacetat-Komplexe <b>33</b> und <b>B</b> für CHO.....	90
Tabelle 3-10: Screening der Cobaltacetat-Komplexe <b>24</b> - <b>27</b> und <b>34</b> für CHO.....	92
Tabelle 3-11: Screening der Eisenchlorid-Komplexe <b>28</b> - <b>30</b> und <b>D</b> für CHO.....	95
Tabelle 3-12: Screening der Chromchlorid-Komplexe <b>31</b> , <b>32</b> und <b>E</b> für CHO.....	96
Tabelle 3-13: Screening des Cobaltchlorid-Komplex <b>24</b> mit PO <sup>[205]</sup> .....	97
Tabelle 3-14: Screening der Cobaltbromid-Komplexe <b>19</b> - <b>23</b> für PO.....	99
Tabelle 3-15: Screening der Cobaltchlorid-Komplexe <b>C</b> , <b>24</b> - <b>27</b> und <b>33</b> mit PO.....	103
Tabelle 3-16: Screening der Cobaltacetat-Komplexe <b>A</b> , <b>13</b> - <b>16</b> und <b>33</b> mit PO.....	105
Tabelle 3-17: Screening der Eisenchlorid-Komplexe <b>C</b> und <b>28</b> - <b>30</b> mit PO.....	106
Tabelle 3-18: Screening der Chromchlorid-Komplexe <b>31</b> - <b>32</b> und <b>E</b> mit PO.....	109
Tabelle 3-19: Screening der Zink-Komplexe <b>35</b> – <b>39</b> und <b>42</b> mit TBAI in PO.....	123
Tabelle 3-20: Screening der Reaktionsbedingungen mit der Kombination <b>36</b> / TBAI in PO.....	124
Tabelle 3-21: Screening der Zink-Komplexe <b>35</b> – <b>39</b> und <b>42</b> mit TBAB in CHO.....	126
Tabelle 3-22: Screening des Aluminiumchlorid-Komplexes <b>40</b> allein mit CHO.....	134
Tabelle 3-23: Screening der Aluminiumkomplexe <b>40</b> und <b>41</b> mit verschiedenen Cokatalysatoren in Cyclohexenoxid.....	135
Tabelle 3-24: Screening der basischen Metallacetate <b>43</b> – <b>45</b> , sowie Komplex <b>46</b> und dem basischen Chrom(III)acetat (Alfa Aesar) mit PO.....	139
Tabelle 3-25: Screening der Reaktionsbedingungen des basischen Chromacetat (Alfa Aesar) mit PO.....	140
Tabelle 3-26: Screening der Reaktionsbedingungen des basischen Chromacetat (Alfa Aesar) mit PO unter Zusatz von 5 mol% Octandiol.....	142
Tabelle 3-27: Screening der basischen Metallacetate <b>43</b> - <b>45</b> mit CHO.....	144
Tabelle 5-1: Verwendete Chemikalien zur N <sub>4</sub> -Liganden-Synthese.....	155
Tabelle 5-2: Verwendete Chemikalien zur Komplex-Synthese.....	156
Tabelle 5-3: Verwendete Lösungsmittel.....	156
Tabelle 5-4: Verwendete Epoxide und Cokatalysatoren.....	157
Tabelle 7-1: Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung für <b>13</b> .....	220
Tabelle 7-2: Atomkoordinaten (x 10 <sup>4</sup> ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (pm <sup>2</sup> x 10 <sup>-1</sup> ) für <b>13</b> . U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U <sup>ij</sup> Tensors.....	221
Tabelle 7-3: Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung für <b>18</b> .....	222
Tabelle 7-4: Atomkoordinaten (x 10 <sup>4</sup> ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (pm <sup>2</sup> x 10 <sup>-1</sup> ) für <b>18</b> . U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U <sup>ij</sup> Tensors.....	222
Tabelle 7-5: Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung für <b>20</b> .....	223

---

Tabelle 7-6: Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für <b>20</b> . $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen $U^{ij}$ Tensors. ....	223
Tabelle 7-7: Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung für <b>21</b> . ....	224
Tabelle 7-8: Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für <b>21</b> . $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen $U^{ij}$ Tensors. ....	224
Tabelle 7-9: Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung für <b>22</b> . ....	225
Tabelle 7-10: Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für <b>22</b> . $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen $U^{ij}$ Tensors. ....	226
Tabelle 7-11: Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung für <b>23</b> . ....	227
Tabelle 7-12: Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für <b>23</b> . $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen $U^{ij}$ Tensors. ....	227
Tabelle 7-13: Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung für <b>25</b> . ....	228
Tabelle 7-14: Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für <b>25</b> . $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen $U^{ij}$ Tensors. ....	229
Tabelle 7-15: Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung für <b>27</b> . ....	230
Tabelle 7-16: Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für <b>25</b> . $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen $U^{ij}$ Tensors. ....	230



**Eidesstattliche Versicherung gemäß § 8 der Promotionsordnung  
der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät  
der Universität Heidelberg**

1. Bei der eingereichten Dissertation zu dem Thema

Metallcarboxylate und auf N4-Liganden basierende Komplexe als Katalysatoren für

\_\_\_\_\_

die Kupplung von Epoxiden mit Kohlenstoffdioxid

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

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 nicht<sup>1)</sup> 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

<sup>1)</sup> 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.