

Polymerisationskatalysatoren

Diskrete Metallkatalysatoren zur Copolymerisation von CO₂ mit Epoxiden: Entdeckung, Reaktivität, Optimierung, Mechanismus

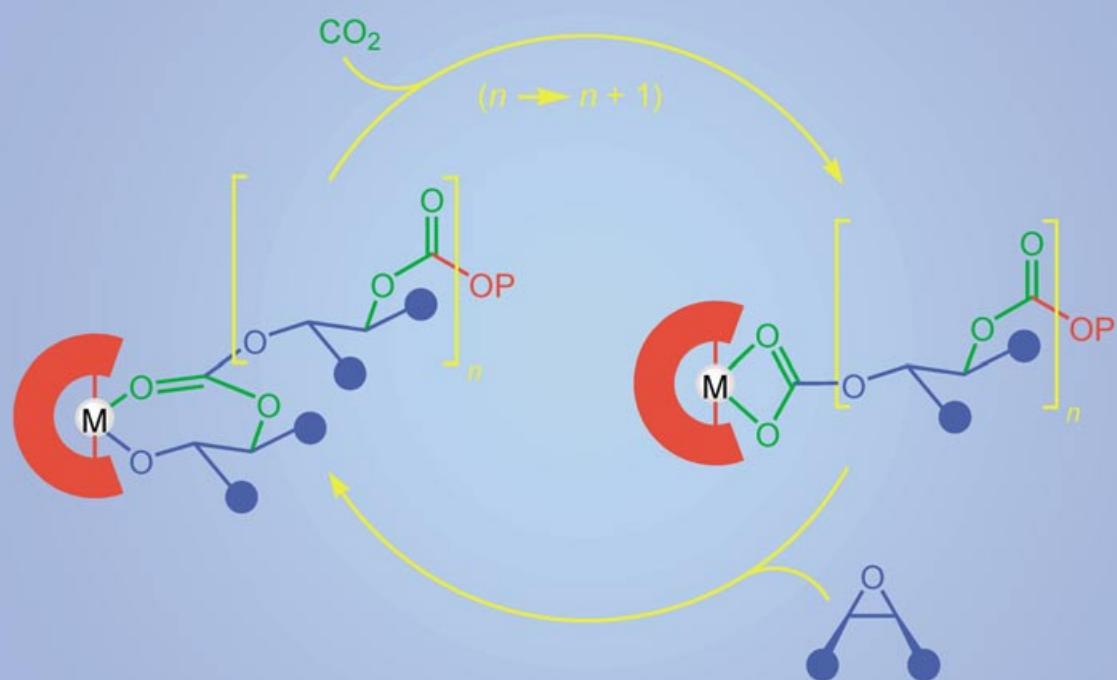
Geoffrey W. Coates* und David R. Moore

Stichwörter:

Abbaubare Materialien · Epoxide ·

Homogene Katalyse ·

Kohlendioxid · Polymere



Synthetische Polymere werden zum weit überwiegenden Teil aus dem Rohstoff Erdöl hergestellt und sind nicht erneuerbar. Demnach besteht ein steigender Bedarf an Herstellungsverfahren für Polymere aus erneuerbaren Quellen und ein zunehmendes Interesse an biologisch abbaubaren polymeren Materialien. Polycarbonate, die aus CO₂ und Epoxiden zugänglich sind, haben das Potenzial, diese Anforderungen zu erfüllen. Seit der Entdeckung von Katalysatoren zur Copolymerisation von CO₂ und Epoxiden in den späten 60er Jahren durch Inoue wurde ein erheblicher Forschungsaufwand in die Entwicklung von Katalysatoren mit verbesserter Aktivität und Selektivität investiert. Dieser Aufsatz behandelt wohldefinierte Katalysatoren für die Epoxid-CO₂-Copolymerisation und verwandte Reaktionen.

1. Einleitung

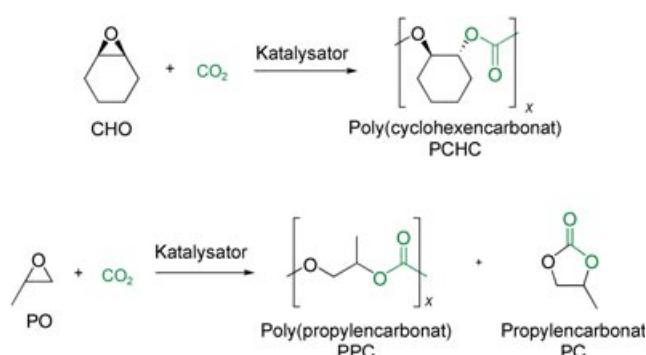
Da die Erdölvorräte beim momentanen Verbrauch voraussichtlich innerhalb des nächsten Jahrhunderts erschöpft sein werden,^[1] wird verstärkt an der Entwicklung von neuen chemischen Verfahren ausgehend von nachwachsenden Rohstoffen gearbeitet.^[2-4] Eine besonders interessante Quelle ist CO₂, ein nichttoxischer, nichtbrennbarer und natürlich vorkommender C₁-Rohstoff.^[5-8] Die Reaktion von CO₂ mit Metallkomplexen wurde ausführlich untersucht, und potentielle Synthesewege für katalytische Reaktionen wurden aufgezeigt.^[9-15] Die Anwendung von CO₂ als Reagens ist wegen seiner thermodynamischen Stabilität allerdings eingeschränkt; tatsächlich macht diese Stabilität CO₂ zu einem idealen Reaktionsmedium für viele chemische Verfahren.^[7,16,17] Es wurde vielfach versucht, CO₂ durch Umsetzung mit hochreaktiven Reagentien zu aktivieren. Insbesondere die katalytische Kupplung von CO₂ mit Heterocyclen wurde intensiv untersucht.^[18-23] Die meisten dieser Arbeiten betreffen die Reaktion von CO₂ mit Epoxiden zur Erzeugung von Polycarbonaten und/oder cyclischen Carbonaten (1,3-Dioxolan-2-one) (Schema 1).

Aliphatische Polycarbonate finden potentielle Anwendungen als Verpackungsmaterialien, in der Synthese technischer Thermoplaste und Kunstharze, in der Pyrotechnik und

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	6785
2. Erste Entdeckungen und Hintergründe	6786
3. Aluminium- und Mangan-Katalysatoren	6788
4. Chrom-Katalysatoren	6791
5. Cobalt-Katalysatoren	6793
6. Lanthanoid-Katalysatoren	6794
7. Zink- und Cadmium-Katalysatoren	6794
8. Zusammenfassung und Ausblick	6803

als Sperrsichten für Sicherheitsgläser.^[24-26] Poly(propylen-carbonat) (PPC)^[+] zersetzt sich unterhalb von 250°C einheitlich und kontrollierbar zu cyclischem Propylen-carbonat,^[27,28] was es zu einem geeigneten Bindemittel für Keramiken, Klebstoffe und Treibmittel macht.^[29] Die niedrige Glasübergangstemperatur (T_g) von PPC (35–40°C) verhindert allerdings einen breiten Einsatz als Massengut.^[28] Daher wird ein Einsatz aliphatischer Polycarbonate als Additive und Porenbildner verstärkt untersucht. Eine der aussichtsreichsten Anwendungen für PPCs ist die Verwendung als Mittelsegment von Polyurethanen.^[25] Es wurde berichtet, dass PPCs mit einem hohen Gehalt an Ethergruppen (80%) in überkritischem CO₂ hervorragend löslich sind – eine seltene Eigenschaft unter nichtfluorierten Polymeren.^[30] Alicyclische Polycarbonate wie Poly(cyclohexencarbonat) (PCHC) haben gewöhnlich weit höhere Glasübergangstemperaturen (PCHC: $T_g = 115^\circ\text{C}$) und ähneln diesbezüglich den Polystyrolen.^[31] Die ebenfalls höhere Zersetzungstemperatur von PCHC (ca. 300°C) ermöglicht eine Schmelzverarbeitung.^[26] Alicyclische Polycarbonate werden in lithographischen Prozessen zum Aufbau von Mikrofluidelementen genutzt.^[32-35] Cyclische Carbonate finden industrielle Anwendung als polare aprotische Solventien, als Substrate in der Synthese niedermolekularer Verbindungen, als Additive, Entschäumer für Frostschutzmittel und Weichmacher.^[36,37] Die fünfgliedrigen cyclischen Carbonate (1,3-Dioxolan-2-one) sind wegen ihrer



Schema 1. Alternierende Copolymerisation von Cyclohexenoxid (CHO) und Propylenoxid (PO) mit CO₂.

[*] Prof. G. W. Coates, Dr. D. R. Moore
Department of Chemistry and Chemical Biology
Baker Laboratory
Cornell University
Ithaca, NY 14853-1301 (USA)
Fax: (+1) 607-255-4137
E-mail: gc39@cornell.edu

[†] Eine Liste häufig verwendeter Abkürzungen findet sich am Ende des Aufsatzes.

thermodynamischen Stabilität allgemein nicht zu Ringöffnungs-Polymerisationen in der Lage. Sie polymerisieren aber, z. T. unter Decarboxylierung, zu Makromolekülen mit sowohl Ether- als auch Carbonatverkettungen.^[38] Aufgrund dieser vielfältigen Anwendungen sind in den letzten 30 Jahren etliche Verfahren zur Synthese cyclischer Carbonate beschrieben worden. Zum Beispiel wurden Tetraalkylammoniumsalze, Phosphane, Hauptgruppen- und Übergangsmetallkomplexe sowie Alkalimetallsalze zur Umwandlung von Epoxiden und CO₂ in cyclische Carbonate eingesetzt.^[20]

Die mäßigen thermischen Stabilitäten und niedrigen Deformationstemperaturen aliphatischer Polycarbonate, sowie auch ihr hoher Preis (ca. 50 US-\$ pro kg), verhindern einen breiten Einsatz als polymere Massengüter. Wirtschaftlichere Verfahren und die Synthese neuer Typen verbesserter aliphatischer Polycarbonate würden sicher die Anwendungsmöglichkeiten verbreitern und die Herstellungskosten senken. Einen erheblichen Kostenanteil verursacht die geringe Aktivität des industriellen Zink/Dicarbonsäure-Katalysators, der zur Polymerisation der Epoxide mit CO₂ eingesetzt wird. Folglich konzentrierten sich jüngste Forschungen zunehmend auf die Entwicklung neuer Katalysatoren für dieses Verfahren.

Es gibt zahlreiche Parallelen zwischen der Entwicklung der Katalysatoren für die Alken-Polymerisation und denjenigen für die CO₂-Epoxid-Polymerisation. In beiden Fällen waren die anfangs entdeckten Katalysatoren heterogen, und sie wurden in nachfolgenden Arbeiten hinsichtlich Aktivität und Selektivität empirisch optimiert. Zur Untersuchung von Reaktionsmechanismen wurden schließlich diskrete homogene Metallkomplexe herangezogen. Ziel war es, die Polymerisation auf molekularer Ebene detailliert zu verstehen und die Erkenntnisse in die Entwicklung verbesserter katalytischer Systeme einfließen zu lassen. In einigen Fällen haben diese neuen, homogenen Katalysatoren erhebliche Vorteile gegenüber ihren heterogenen Gegenstücken.

Heterogene Katalysatoren sind der entscheidende Bestandteil vieler industrieller Verfahren. Sie weisen viele Verfahrensvorteile gegenüber löslichen Katalysatoren auf, enthalten aber oft mehrere aktive Zentren, was zu Polymeren mit breiten Polydispersitätsindizes (PDIs) und Zusammensetzungsverteilungen führt. In vielen Fällen ist nur ein geringer Prozentsatz der Metallzentren aktiv, und restlicher Katalysator verbleibt im polymeren Produkt. Infolge dieser Nachteile wurde intensiv an der Entwicklung wohldefinierter homogener Single-Site-Katalysatoren gearbeitet. Homogene

Katalysatoren liegen typischerweise in der Form L_nMR vor, wobei L_n ein Satz dauerhaft koordinierter Liganden, M ein Metallzentrum und R eine wirksame initiiierende Gruppe ist. Es sind diskrete Spezies, was sie einer präzisen Modifizierung wie auch einer detaillierten mechanistischen Untersuchung zugänglich macht. Die entscheidenden Neuerungen bei metallkatalysierten Polymerisationen – einschließlich der stereoselektiven^[39] und lebenden^[40] Alken-Polymerisation, der Lactid- und Lacton-Polymerisation,^[41] der Olefin-Metathese^[42] und der Alken-CO-Copolymerisation^[43] – gehen überwiegend auf Fortschritte beim Design homogener Katalysatoren zurück. Homogene Katalysatoren wurden zur Entwicklung einzigartiger Polymer-Architekturen verwendet, die die Grundlage neuer, industriell wichtiger Materialien bilden. Es sei jedoch angemerkt, dass die allermeisten industriellen Polymerisations-Katalysatoren vom heterogenen Typ sind.

1.1. Umfang des Aufsatzes

Ziel dieses Aufsatzes ist es, einen Überblick über die Literatur zu CO₂-Epoxid-Polymerisationen zu geben,^[18–22] mit dem Schwerpunkt auf homogenen Single-Site-Katalysatoren und ihren Wirkmechanismen. Der Aufsatz ist nach den aktiven Metallzentren des Katalysators gegliedert. Obwohl die Polymerisation im Mittelpunkt steht, wird auch die Herstellung cyclischer Carbonate an geeigneter Stelle diskutiert. Aktivitäten in Form von Turnover-Frequenzen (TOFs) sind in mol zum Produkt umgesetztes Epoxid pro mol Metall pro Stunde angegeben (unter der Annahme, dass alle Metallzentren aktiv sind). Die Aktivität eines Systems ist auf Basis von TOFs wie folgt definiert: gering (< 5 TOF h⁻¹), mittel (5–200 TOF h⁻¹) und hoch (> 200 TOF h⁻¹). Zur Vereinheitlichung sind CO₂-Drücke in atm angegeben (1 atm = 14.7 psi = 1.013 bar = 1.013 × 10⁵ Pa).

2. Erste Entdeckungen und Hintergründe

Den Beginn der Chemie der Epoxid-CO₂-Kupplung markiert die bemerkenswerte Entdeckung von Inoue und Mitarbeitern aus dem Jahre 1969, dass eine Mischung von ZnEt₂ und H₂O die alternierende Copolymerisation von Propylenoxid (PO) und CO₂ (Schema 1) aktiv katalysiert.^[44,45] Ein ZnEt₂/H₂O-Verhältnis von 1:1 ergab die besten Ausbeuten an in Methanol unlöslichem PPC mit einer Aktivität von 0.12 h⁻¹.



Geoffrey W. Coates, geboren 1966 in Evansville, Indiana, erlangte 1989 den B.A. in Chemie am Wabash College und promoviert 1994 in Organischer Chemie an der Stanford University. Unter der Anleitung von Robert M. Waymouth untersuchte er in seiner Doktorarbeit die Stereoselektivität von Metallocen-basierten Ziegler-Natta-Katalysatoren. Nach seiner Promotion war er NSF-Postdoc bei Robert H. Grubbs am California Institute of Technology. 1997 wechselte er als Professor für Chemie an das Department of Chemistry an der Cornell University.



David R. Moore, geboren 1976 in Hamilton, New Jersey, erlangte 1998 den B.A. in Chemie an der Drew University. Danach studierte er Organische Chemie unter der Anleitung von Geoffrey W. Coates an der Cornell University. Im Mittelpunkt seiner Doktorarbeit stand der Mechanismus der alternierenden Copolymerisation von Epoxiden mit Kohlendioxid in Gegenwart von β -Diiminat-Zink-Katalysatoren. Seit seiner Promotion 2003 ist er Wissenschaftler am General Electric Global Research Center in Niskayuna, New York.

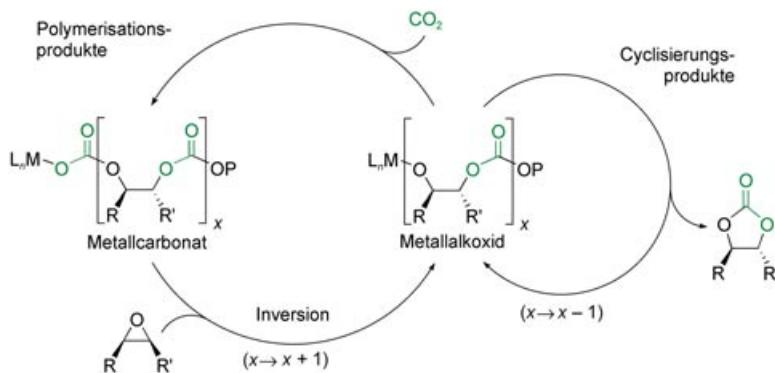
(mol umgesetztes PO pro mol Zn pro h) bei 80 °C und 20–50 atm CO₂ (Tabelle 1). Laut Elementaranalyse enthielt das Copolymer 88% Carbonatverkettungen. Bemerkenswert ist, dass eine 1:1-Mischung von ZnEt₂ und MeOH keine aktive katalytische Spezies für die Polycarbonat-Synthese erzeugt. Diesen anfänglichen Hinweisen folgend, untersuchte Inoue die Anwendung von zweiwertigen Protonenquellen in Mischungen mit ZnEt₂ für die PO-CO₂-Copolymerisation, darunter Resorcinol,^[46,47] Dicarbonsäuren^[48] und primäre Amine.^[49] Diese Systeme erzielten TOFs von 0.17, 0.43 bzw. 0.06 h⁻¹ (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1: Auswahl von heterogenen Katalysatoren für die PO-CO₂-Copolymerisation.^[a]

Komplex	<i>p</i> (CO ₂) [atm]	<i>t</i> [h]	<i>T</i> [°C]	TON ^[b]	TOF [h ⁻¹] ^[c]	Lit.
ZnEt ₂ /H ₂ O ^[d]	20–50	48	80	5.9	0.12	[44]
ZnEt ₂ /Resorcinol ^[d]	30	48	35	8.1	0.17	[46]
ZnEt ₂ /Isophthalsäure ^[d]	40	44	35	19.1	0.43	[48]
ZnEt ₂ / <i>m</i> -Hydroxybenzoësäure ^[d]	40	44	35	19.6	0.45	[48]
ZnEt ₂ /α-Phenethylamin ^[d]	40	68	40	3.9	0.06	[49]
ZnEt ₂ /Pyrogallol ^[e]	60	44	35	12.0	0.27	[50]
ZnEt ₂ /4-Brompyrogallol ^[e]	60	45	35	13.8	0.31	[51]
Zn(OH) ₂ /Glutarsäure ^[f]	30	40	60	44.3	1.1	[53]
ZnO/Glutarsäure ^[f]	25	40	60	134	3.4	[108]

[a] Alle Polymerisationen ergeben PPC, das als MeOH-unlösliche Fraktion gesammelt wird. [b] Umsatz PO in mol pro mol Zink. [c] Umsatz PO in mol pro mol Zink pro Stunde. [d] Verhältnis Zn/Protonenquelle 1:1, Reaktion in Dioxan. [e] Verhältnis ZnEt₂/Protonenquelle 2:1, Reaktion in Dioxan. [f] Reaktion in reinem PO.

Anknüpfend an diese Ergebnisse, entwickelten Kuran und Mitarbeiter katalytische Systeme aus ZnEt₂ und dreiwertigen Phenolen wie Pyrogallol und 4-Brompyrogallol, die PPC mit TOFs von bis zu 0.3 h⁻¹ bei 35 °C und 60 atm CO₂ lieferten.^[50,51] Katalytische Mischungen mit zwei- und dreiwertigen Protonenquellen erzeugten generell PPC, während monoprototische Quellen wie Alkohole und sekundäre Amine nur Propylencarbonat (PC) lieferten (Schemata 1 und 2).^[52] In Versuchen, zu aktivieren Katalysatoren zu gelangen, synthetisierten Hattori und Mitarbeiter einen heterogenen Katalysator aus Zn(OH)₂ und Glutarsäure. Bei 30 atm CO₂ und 60 °C lieferte die Zn(OH)₂/Glutarsäure-Mischung PPC mit einer TOF von 1.1 h⁻¹ ($M_n = 12\,000 \text{ g mol}^{-1}$).^[53]



Schema 2: Der grundlegende Mechanismus der Epoxid-CO₂-Copolymerisation und die Bildung cyclischer Carbonate (L_n Ligandensatz, M Metall, P Polymerkette).

Die Entdeckung der ZnEt₂/R(OH)_x- und Zn(OH)₂/Glutarsäure-Katalysatoren zur Epoxid-CO₂-Kupplung war ein herausragender wissenschaftlicher Befund, jedoch ist unbekannt, welches die für die Polymer- und Ringbildung maßgeblichen aktiven Spezies sind. Mehrere mechanistische Studien stützen indirekt eine Beteiligung von Multi-Site- oder polymeren Katalysatoren in der alternierenden Copolymerisation von CO₂ und Epoxiden.^[18,19,52,54–58] Ohne mehrfach aktive Metallzentren (d.h. 1 ZnEt₂ + 2 Äquiv. mono-prototische Quelle) werden in der Epoxid-CO₂-Kupplung hauptsächlich cyclische Produkte gebildet. Allgemein wird angenommen, dass die Epoxid-CO₂-Copolymerisation über einen Koordinations-Insertions-Mechanismus verläuft (Schema 2). Für die Polymerisation gelten einige allgemeine Prinzipien:

- 1) **Mechanismus:** Die alternierende Copolymerisation von Epoxiden und CO₂ ist ein zweistufiger Prozess; der Insertion von CO₂ in ein Metallalkoxid folgt die Insertion eines Epoxids in ein Metallcarbonat. Bei den meisten Katalysatoren (Initiatoren) handelt es sich entsprechend um Metallalkoxide oder Metallcarboxylate, die den vermuteten katalytischen Zwischenstufen ähneln.
- 2) **Regiochemie:** Bei der Copolymerisation von CO₂ und aliphatischen Epoxiden (z.B. Propylenoxid) ist die Epoxidringöffnung gewöhnlich an der am wenigsten gehinderten C-O-Bindung bevorzugt, wenn auch die Spaltung normalerweise an beiden C-O-Bindungen zu beobachten ist, sodass regioirreguläre Polymere entstehen.
- 3) **Stereochemie:** Bei der Copolymerisation von CO₂ und alicyclischen Epoxiden (z.B. Cyclohexenoxid) verläuft die Spaltung der C-O-Bindung gewöhnlich unter Inversion der Konfiguration am attackierten Atom (S_N2-Mechanismus), sodass das *trans*-konfigurierte Ringöffnungsprodukt entsteht.^[52,59] Bisher liegen keine Berichte zu Katalysatoren vor, die durch Kettenendkontrolle taktische Polycarbonate erzeugen; Grund ist vermutlich die große Entfernung zwischen dem stereogenen Zentrum des Kettenendes und dem aktiven Metallzentrum. Es gibt Beispiele einer Stereokontrolle durch chirale Metall-Katalysatoren (siehe Abschnitte 5, 7).
- 4) **Selektivität Polymer/cyclisches Produkt:** Cyclische Spezies sind ein häufiges Nebenprodukt bei der Copolymerisation von CO₂ und aliphatischen Epoxiden. Viele Systeme erzeugen sogar überwiegend cyclische Spezies,^[20] die thermodynamisch stabiler als Polycarbonate sind. Der Prozentsatz an Polymer steigt meist mit sinkender Reaktionstemperatur. Abhängig von Katalysator, CO₂-Druck, Epoxid-Konzentration und Temperatur

können die Systeme auf die Bildung von cyclischen Spezies oder Polymeren abgestimmt werden. Die Bildung cyclischer Spezies resultiert aus dem Abbau der wachsenden Polycarbonatkette durch Depolymerisation oder Backbiting.^[51] Meist wird angenommen, dass cyclische Carbonate durch Backbiting einer Metallalkoxid-Gruppe in eine benachbarte Carbonatbindung entstehen (Schema 2).^[57]

- 5) **Ether- und Dicarbonatverkettungen:** Bei einigen aliphatischen Polycarbonaten werden Etherverkettungen aufgrund aufeinanderfolgender Epoxid-Verkettung beobachtet. Bei den meisten Systemen kann der bevorzugte CO_2 -Einbau durch Katalysatorauswahl, CO_2 -Druck, Epoxid-Konzentration und Polymerisationstemperatur geregelt werden. Die enthalpisch ungünstige aufeinanderfolgende Insertion zweier CO_2 -Moleküle zu Dicarbonatverkettungen ist nicht beschrieben worden.

Diese allgemeinen Prinzipien sind in einem qualitativen Freie-Enthalpie-Profil für die Copolymerisation von Epoxiden und CO_2 illustriert (Schema 3).

Wie schon in frühen Studien festgestellt wurde, sind nur wenige Metalle (Al, Cr, Co, Mg, Li, Zn, Cu und Cd) in der Kupplung von Epoxiden mit CO_2 wirksam.^[18,19] Untersuchungen zeigten, dass das Ligandengerüst dieser Metalle große Unterschiede der katalytischen Wirkung hervorruft, insbesondere bei Zink. Entsprechend konzentrierten sich nachfolgende Studien zur Entwicklung verbesserter Katalysatoren auf die empirische Modifizierung von Liganden.

3. Aluminium- und Mangan-Katalysatoren

1978 entwickelte Inoue die ersten Single-Site-Katalysatoren mit Tetraphenylporphyrin(tpp)-Liganden, **1a–d**, für die

Epoxid- CO_2 -Copolymerisation.^[60] Die Komplexe [(tpp)AlCl] (**1a**) und [(tpp)AlOMe] (**1b**) (Abbildung 1) erwiesen sich als lebende Initiatoren in der Homopolymerisation von PO und von Lactonen (einschließlich Lactid, β -Butyrolacton und ϵ -Caprolacton) sowie in der Copolymerisation von CO_2 mit

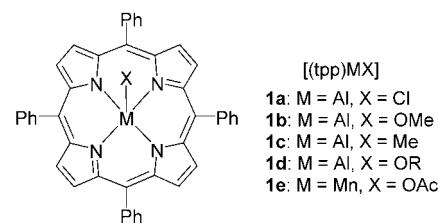
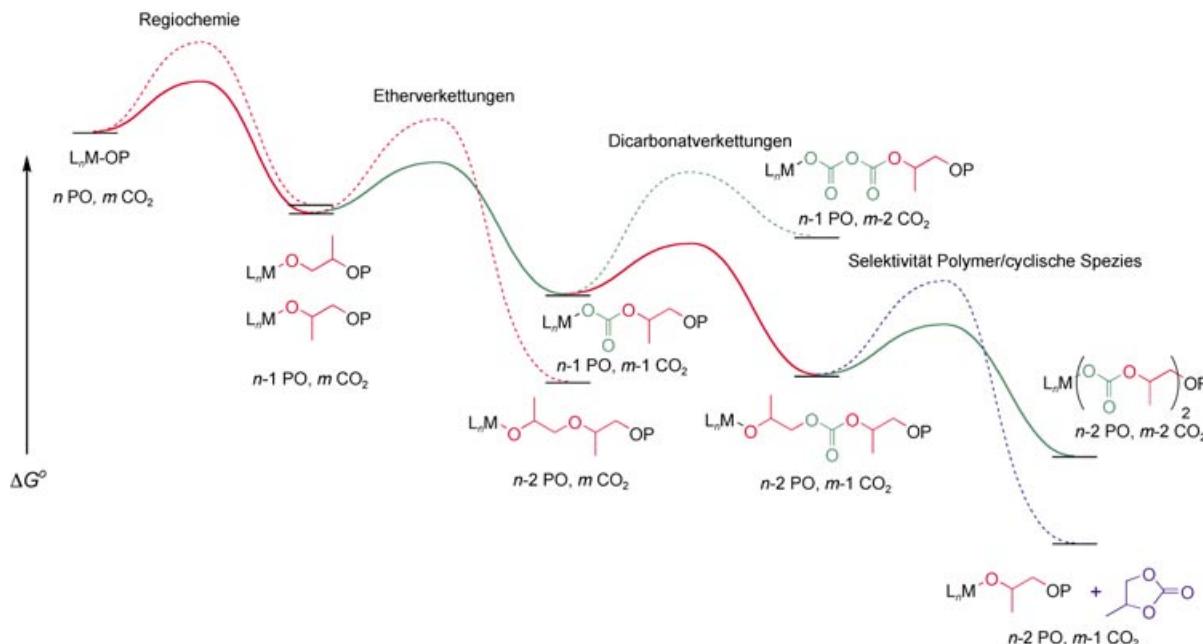


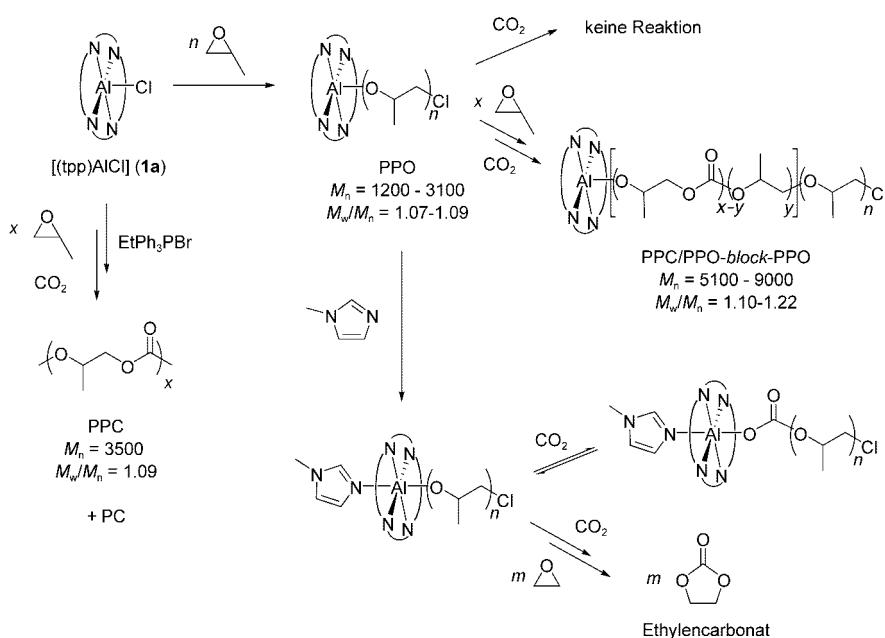
Abbildung 1. Aluminium- und Mangan-Porphyrin-Komplexe zur Homopolymerisation von Epoxiden und zur Copolymerisation von Epoxiden mit CO_2 (R = Alkyl, PPO-Oligomer).

Epoxiden und von PO mit Phthalsäureanhydriden.^[61–67] In einer lebenden Polymerisation reagierten **1a** und **1b** mit PO zu Poly(propylenoxid) (PPO) mit PDIs von 1.07–1.15 (Schema 4). Der Chlorid-Initiator öffnete den Ring an der am wenigsten gehinderten C–O-Bindung und erzeugte regioselektives PPO. **1b** copolymerisierte außerdem PO und CO_2 bei 20°C und 8 atm CO_2 im Verlauf von 19 Tagen zu PPC ($M_n = 3900 \text{ g mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 1.15$) mit 40 % Carbonatverkettungen.^[61,64] Trotz niedriger Molekulargewichte und langer Reaktionszeiten sind dies die ersten Beispiele für monodisperse Polycarbonate mit kleinem PDI.

Ähnlich wie **1a** reagierte [(tpp)AlOR] (**1d**; R ist ein Oligomer von PO) nicht mit CO_2 . Nach Zusatz von 1-Methylimidazol (MeIm) wurde hingegen eine reversible CO_2 -Insertion beobachtet. Anhand von ^1H -NMR-Untersuchungen wurde vorgeschlagen, dass MeIm *trans*-ständig an Aluminium



Schema 3. Qualitatives, idealisiertes Freie-Enthalpie-Profil der alternierenden Copolymerisation von Propylenoxid mit CO_2 , einschließlich möglicher Nebenreaktionen.



Schema 4. Reaktivität von Aluminium-Porphyrin-Komplexen.

bindet und das Metall zur CO₂-Insertion aktiviert. Mit Ethylenoxid (EO) und CO₂ wurde in Gegenwart von katalytischem **1d** cyclisches Ethylenkarbonat (EC) erhalten.^[65] Das Copolymer aus PO und CO₂ wurde durch Zusatz von Ammonium- oder Phosphoniumsalzen synthetisiert. **1a** und 1 Äquivalent EtPh₃PBr lieferten PPC ($M_n = 3500 \text{ g mol}^{-1}$, PDI = 1.09) mit einer TOF von 0.18 h⁻¹ bei 20°C und 48 atm CO₂. Sowohl EtPh₃PBr als auch Et₄NBr waren effiziente Cokatalysatoren und steigerten den Prozentsatz der Carbonatverkettungen drastisch auf >99%. Zusätzlich wurde als Nebenprodukt cyclisches Propylencarbonat in ungefähr 20% Ausbeute, bezogen auf umgesetztes PO, erzeugt. **1a**/EtPh₃PBr war zudem bei alternierenden EO-CO₂- und CHO-CO₂-Copolymerisationen aktiv; erhalten wurde Poly(ethylencarbonat) (PEC) mit 70% Carbonatverkettungen, einem M_n von 5500 g mol⁻¹ und einem PDI von

1.14. Poly(cyclohexencarbonat) (PCHC) entstand mit >99% Carbonatverkettungen, einem M_n von 6200 g mol⁻¹ und einem PDI von 1.06 (TOF = 0.30 h⁻¹, Tabelle 2). Das System lieferte Propylencarbonat, aber weder Ethylenkarbonat noch Cyclohexencarbonat (CHC).

Schließlich synthetisierten Inoue und Mitarbeiter mehrere AB- und ABA-Blockcopolymere mit den Komponenten PPO, PPC und/oder Poly(PO-alt-Phthalsäureanhydrid) und demonstrierten so den „lebenden“ Charakter der Polymerisationen.^[67] 1999 untersuchten Ree und Mitarbeiter ebenfalls Metallocporphyrine zur PO-CO₂-Copolymerisation. Anders als bei Inoue wurde gefunden, dass **1a** und Et₄NBr als Cokatalysator PPC ($M_n = 1900 \text{ g mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 1.10$) mit lediglich 75% Carbonatverkettungen bei 20°C und 52 atm CO₂ ergaben.^[68]

Aluminium-Porphyrin-Komplexe

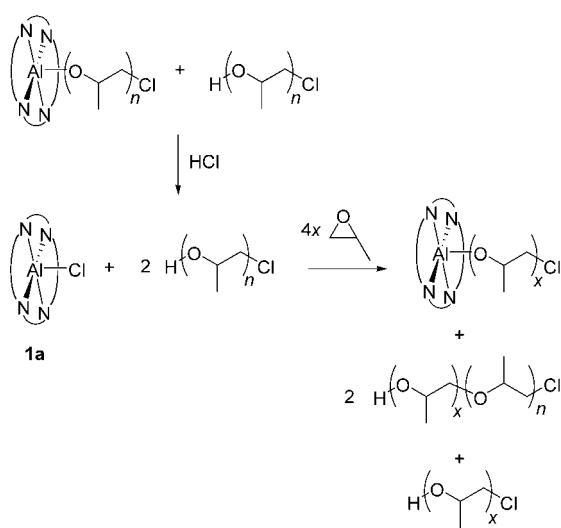
wurden außerdem zur selektiven Herstellung cyclischer Carbonate angewendet.^[69]

Die geringen Molekulargewichte der mit den $\{(\text{tpp})\text{Al}\}$ -Katalysatoren erzeugten Polymere lassen auf einen Kettentransfer schließen und stützen Inoues Vorschlag einer „unsterblichen“ Polymerisation.^[60] Bei einer „unsterblichen“ Polymerisation können mehrere Ketten von einem Metallzentrum aus propagieren, während bei einer lebenden Polymerisation nur eine Kette pro Metallzentrum polymerisiert. Protonenquellen erleichtern den Kettenaustausch derart, dass mehr Polymerketten als aktive katalytische Zentren vorliegen (Schema 5). Freie Ketten sind inaktiv, setzen das Polymerwachstum nach Austausch an das aktive Zentrum aber fort. Falls der Kettenaustausch schneller ist als die Propagation, entstehen Polymerketten mit kleinen PDIs. Zum Beispiel führt ein Zusatz von HCl nicht zu einem

Tabelle 2: Auswahl von homogenen Katalysatoren für die Epoxid-CO₂-Copolymerisation.^[a]

Komplex	Epoxid	$p(\text{CO}_2)$ [atm]	t [h]	T [°C]	TON ^[b]	TOF [h ⁻¹] ^[c]	Carbonatverkettungen [%] ^[d]	M_n [kg mol ⁻¹] ^[e]	M_w/M_n	Lit.
1a + EtPh ₃ PBr (1:1)	CHO	48	336	20	100	0.30	>99	6.2	1.06	[67]
8 + DMAP (1:1)	CHO	225	18	110	3120	173	97	3.9	1.16	[81]
10 + Melm (1:5)	CHO	60	24	80	774	32.2	>99	8.9 ^[f]	1.2 ^[f]	[87]
11 + DMAP (1:1)	PO	35	4	75	640	226 ^[g]	98	16.7	1.38	[90]
13a	PO	55	3	25	243	81 ^[h]	95	15.3	1.22	[93]
14a	CHO	135	24	100	210	8.8	93	17.0	6.4	[117]
17a	CHO	55	48	80	364	7.6	>99	42.0	6.0	[125]
36a	CHO	7	0.5	50	180	360	95	15.8	1.11	[151]
39b	CHO	7	0.17	50	380	2290	90	22.9	1.09	[149]
46	PO	7	2	25	470	235 ^[i]	>99	36.7	1.13	[150]

[a] Die Polymerisationen mit CHO und CO₂ liefern PCHC, die mit PO und CO₂ PPC. [b] Umsatz Epoxid in mol pro mol Metall. [c] Umsatz Epoxid in mol pro mol Metall pro Stunde. [d] Berechnet durch Integration der Methin-Resonanzen im ¹H-NMR-Spektrum des Polymers. [e] Bestimmt durch Gelpermeations-Chromatographie (GPC), kalibriert mit Polystyrol-Standards. [f] Molekulargewicht und Molekulargewichtsverteilung wurden einem Versuch ohne Melm entnommen. [g] Ein PPC/PC-Verhältnis von 71:29 wurde ¹H-NMR-spektroskopisch ermittelt. [h] >99% PPC/PC-Verhältnis laut ¹H-NMR-Spektroskopie. [i] Ein PPC/PC-Verhältnis von 75:25 wurde ¹H-NMR-spektroskopisch ermittelt.



Schema 5. „Unsterbliche“ Polymerisation von PO, initiiert mit Aluminium-Porphyrin-Komplexen.

Abbruch der Polymerisation, sondern liefert stattdessen $[(\text{tpp})\text{AlCl}]$, das neue Polymerketten initiiert kann (siehe Schema 5). $[(\text{tpp})\text{AlCl}]$ reinitiiert die Polymerisation und bildet in der gleichen „unsterblichen“ Weise eine neue Polymerkette, was letztendlich zu einer bimodalen Polymerverteilung führt. Kinetische Studien zur alternierenden Copolymerisation von CO_2 und Epoxiden liegen zwar nicht vor, dennoch beschrieben Inoue et al. eine Abhängigkeit zweiter Ordnung bezüglich des Katalysators für die Homopolymerisation von δ -Valerolacton^[70] und schlugen einen Mechanismus mit linearem Übergangszustand vor, der zwei Aluminium-Porphyrin-Komplexe zur Ringöffnung von Epoxiden beinhaltet.^[71]

Inoue und Mitarbeiter beschrieben unlängst ein ähnliches Porphyrinsystem mit Mangan als aktivem Metall.^[72] In Gegenwart von $[(\text{tpp})\text{MnOAc}]$ (**1e**; Abbildung 1) wurde CHO bei 80°C mit 50 atm CO_2 zu PCHC umgesetzt (99% Carbonatverkettungen, $M_n = 6700 \text{ g mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 1.3$, TOF = 16.3 h^{-1}). Additive wie PPh_3 , Pyridin und MeIm verlangsamen die Polymerisation und führen zu geringeren Anteilen an Carbonatverkettungen. Bei 80°C und nur 1 atm CO_2 katalysierte **1e** die Bildung von PCHC mit Aktivitäten von bis zu 3.3 h^{-1} (95% Carbonatverkettungen, $M_n = 3000 \text{ g mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 1.6$). Die Kupplung von PO und CO_2 ergab PC, jedoch kein PPC.

Ein Salicylaldimin(salen)-Aluminium-Komplex (**2a**) erwies sich als hoch reaktiv in der Cyclisierung von EO und CO_2 zu Ethylenkarbonat (Abbildung 2).^[73,74] Als Cokatalysatoren wurden Lewis-Basen oder quartäre Ammoniumsalze wie Pyridin, MeIm und $n\text{Bu}_4\text{N}^+$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ und I) verwendet.

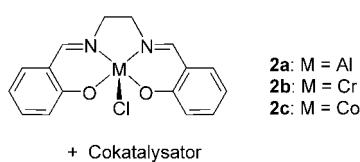


Abbildung 2. Salen-Katalysatoren (Cokatalysatoren: Tetrabutylammoniumhalogenid, Pyridin oder MeIm) zur Synthese von Ethylenkarbonat.

det, die die Reaktionen bis um den Faktor fünf beschleunigen. Bei 110°C in überkritischem CO_2 (ca. 150 atm CO_2) katalysierte eine 1:1-Mischung von **2a**/ $n\text{Bu}_4\text{NBr}$ die Umwandlung von EO zu EC mit einer TOF von 2220 h^{-1} . Auch die Chrom- (**2b**) und Cobalt-Analoga (**2c**) förderten die Cyclenbildung und ergaben Reaktionsgeschwindigkeiten von 2140 bzw. 1320 h^{-1} (siehe Abschnitte 4,5). Darenbourg und Mitarbeiter berichteten über AlCl_4^- -Salze, die TOFs von bis zu 50 h^{-1} in der Synthese von Propylenkarbonat aus PO und CO_2 bewirkten.^[75]

Kuran und Mitarbeiter beschrieben 1998 das Calix[4]aren **3**, das sich von 25,27-Dimethoxy-26,28-dihydroxy-*p*-*tert*-butylcalix[4]aren und Diethylaluminiumchlorid ableitet (Abbildung 3).^[76] Der Komplex **3** ist aktiv in der alternierenden Copolymerisation von CO_2 mit PO oder CHO. PPC ($M_n =$

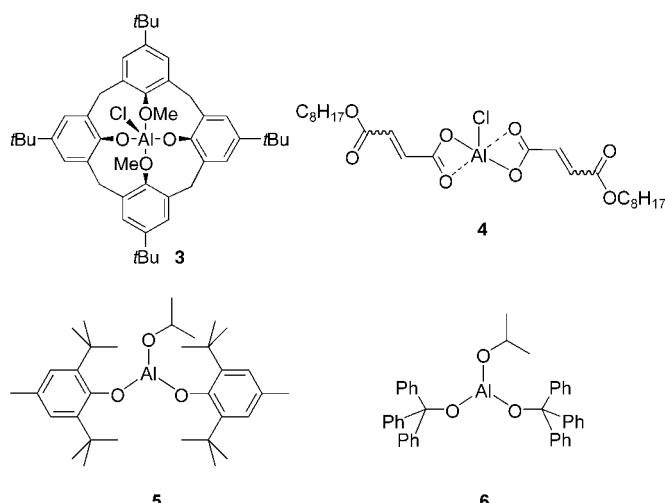


Abbildung 3. Aluminium-Komplexe zur Homopolymerisation von Epoxiden und zur Copolymerisation von Epoxiden mit CO_2 .

5620 g mol^{-1}) entstand bei 60 atm CO_2 und 35°C mit einer TOF von 0.11 h^{-1} . Das Polycarbonat enthielt geringe Gehalte an Carbonatverkettungen – vergleichbar mit dem mit $[(\text{tpp})\text{AlCl}]$ (**1a**) in Abwesenheit quartärer Salze hergestellten PPC. Unter den gleichen Reaktionsbedingungen überführte **3** CHO und CO_2 in PCHC ($M_n = 1930 \text{ g mol}^{-1}$) mit einer TOF von nur 0.05 h^{-1} . Zusätzlich entstanden cyclisches PC und CHC als Nebenprodukte in 14% und 4% Ausbeute bezogen auf das Epoxid. Kuran et al. schlugen einen Mechanismus vor, demzufolge zwei Aluminium-Komplexe an der alternierenden Copolymerisation beteiligt sind; über mechanistische Studien wurde allerdings nicht berichtet. **3** erwies sich außerdem als aktiv in der Homopolymerisation von PO und CHO zu Poly(alkenoxiden) mit relativ niedrigen PDIs ($M_w/M_n = 1.36-1.51$).

Weiterhin wurde gezeigt, dass Epoxide und CO_2 in Gegenwart von Aluminiumalkoxiden zu Polycarbonaten polymerisieren. Beckman und Mitarbeiter entwickelten mehrere Aluminium-Komplexe, darunter **4**, **5** und **6** (Abbildung 3), die CHO und CO_2 mit einer maximalen TOF von 2.7 h^{-1} zu PCHC umsetzen.^[30,77,78] **4** erzeugte bei 80 atm CO_2 und 60°C PPC ($M_n = 5000 \text{ g mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 2.89$) mit nur 22% Carbo-

natverkettungen und einer TOF von 2.0 h⁻¹. Diese carbonatarmen Polymere erwiesen sich als vielversprechende Lösungsvermittler in überkritischem CO₂ (scCO₂).^[30] Erwartungsgemäß sind diese Komplexe auch aktiv in der Homopolymerisation von CHO.

Aluminium-Komplexe sind zwar in der Copolymerisation von Epoxiden mit CO₂ aktiv, zeigen aber geringe Aktivitäten und liefern Polycarbonate mit einem hohen Prozentsatz an Etherverkettungen. Ohne Additive sind die derzeit verfügbaren Aluminium-Katalysatoren offenbar nicht in der Lage, alternierende Copolymeren sauber zu erzeugen. Dennoch ist die „unsterbliche“ Polymerisation von [(tpp)AlX]-Verbindungen eine aussichtreiche Methode zur Synthese von Copolymeren mit wechselndem Gehalt an Carbonatverkettungen, vorausgesetzt, die Aktivitäten können gesteigert werden.

4. Chrom-Katalysatoren

Kruper und Dellar entdeckten, dass [(tpp)CrX] (7a,b; Abbildung 4) in Gemischen mit 4–10 Äquivalenten eines Lewis-basischen Amin-Cokatalysators (z.B. MeIm oder (4-Dimethylamino)pyridin (DMAP)) mäßig aktiv in der Cycli-

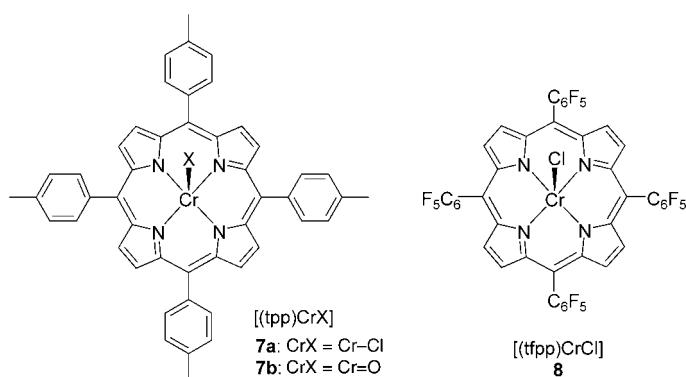
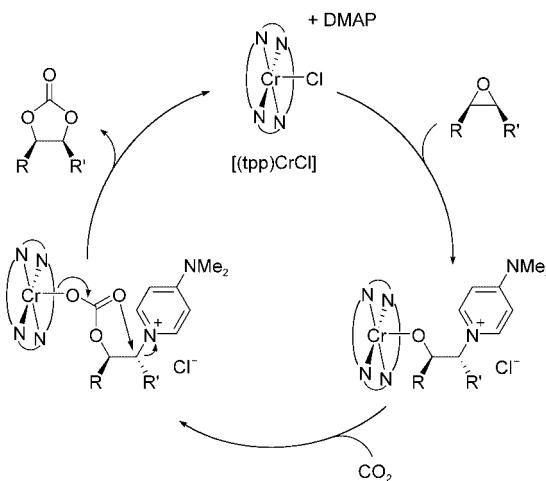


Abbildung 4. Chrom-Porphyrin-Komplexe zur Kupplung von Epoxiden und CO₂.

sierung von Epoxiden und CO₂ sind.^[79,80] Ein breites Spektrum von Epoxiden – darunter PO, *trans*-2-Butenoxid, Epichlorhydrin, CHO und Cyclopentenoxid (CPO) – wird schnell in die entsprechenden cyclischen Carbonate umgewandelt. Zum Beispiel überführten **7b** und MeIm unter 50 atm CO₂ und bei 80°C PO in PC und erreichten dabei eine TOF von 158 h⁻¹. **7a** und DMAP katalysierten bei 50 atm CO₂ und 95°C die Bildung von CHC mit Aktivitäten von 103 h⁻¹. In diesem Fall wurde PCHC als Hauptprodukt isoliert. Nach Thermolyse wurde ein 95:5-Verhältnis von *trans*- und *cis*-CHC beobachtet, was auf parallel ablaufende Mechanismen hindeutet. Überraschenderweise führte die Umwandlung von CPO zu Cyclopentencarbonat ausschließlich zum *cis*-Isomer. Zur Erklärung dieser Befunde wurden zwei Reaktionswege vorgeschlagen: 1) doppelte Inversion, die zur Retention der Konfiguration führt; und 2) Inversion der Konfiguration durch Backbiting in die Polymerkette. Schema 6 zeigt einen möglichen Mechanismus, der die doppelte Inversion erklärt.



Schema 6. Vorgeschlagener Mechanismus der Dioxolanon-Synthese mit (TPP)CrCl-Katalysatoren.

Aufbauend auf diesen Befunden entwickelten Holmes und Mitarbeiter den Komplex [(tfpp)CrCl] (8, Abbildung 4), der in der alternierenden Copolymerisation von CHO mit CO₂ bei 225 atm CO₂ (scCO₂) und 110°C Aktivitäten von bis zu 173 h⁻¹ ermöglichte (Tabelle 2).^[81,82] Ähnlich wie **7a,b** lieferte die Copolymerisation nur dann Polycarbonat, wenn **8** mit einem Cokatalysator wie DMAP kombiniert wurde. Die fluorierten Arensubstituenten erhöhten die Löslichkeit des Katalysators in scCO₂ und steigerten infolgedessen die Ausbeuten an PCHC. Ähnlich wie Aluminium-Porphyrin-Katalysatoren in der Epoxid-CO₂-Copolymerisation führten diese Chrom-Analoga zu Polycarbonaten mit niedrigen PDIs ($M_w/M_n = 1.08\text{--}1.50$) und niedrigen Molekulargewichten ($M_n = 1500\text{--}9400 \text{ g mol}^{-1}$). Zudem enthielt das resultierende PCHC hohe Anteile an Carbonatverkettungen (97%). Unlängst wurde beobachtet, dass polymerisierte Chrom-Porphyrin-Komplexe in der Bildung von PCHC aktiv sind.^[83]

Untersuchungen von Jacobsen und Mitarbeitern zufolge sind [(salen)CrCl]-Komplexe hoch wirksam in der asymmetrischen Ringöffnung von Epoxiden.^[84] Diese Studien führten zu vielen wichtigen Entdeckungen für die Kupplung von Epoxiden mit CO₂; tatsächlich wurde erstmals in einem Patent von Jacobsen et al. aus dem Jahr 2000 über eine durch Salen-Chrom-Komplexe vermittelte Epoxid-CO₂-Polymerisation berichtet.^[85] Nguyen und Paddock beschrieben die hoch aktiven [(salen)CrCl]/DMAP-Systeme **9a–c** und **10** (Abbildung 5), die die Cycloaddition von CO₂ mit einer Vielzahl terminaler aliphatischer Epoxide einschließlich PO, Epichlorhydrin, Butadienmonoepoxid und Styroloxid (SO) katalysieren.^[86] *cis*-[(salen)CrCl] (**9a**) war der wirksamste Katalysator und etwa doppelt so aktiv wie *trans*-[(salen)CrCl] (**9b**). Bei 100°C und 7 atm CO₂ setzten **9a** und 1 Äquivalent DMAP innerhalb einer Stunde PO zu PC um, entsprechend einer sehr hohen TOF von 916 h⁻¹. Die Aktivitäten hingen stark von der DMAP-Konzentration ab und nahmen zunächst mit steigender Konzentration zu (bis 2 Äquiv. DMAP), fielen dann aber bei höheren Katalysatorbeladungen deutlich ab.

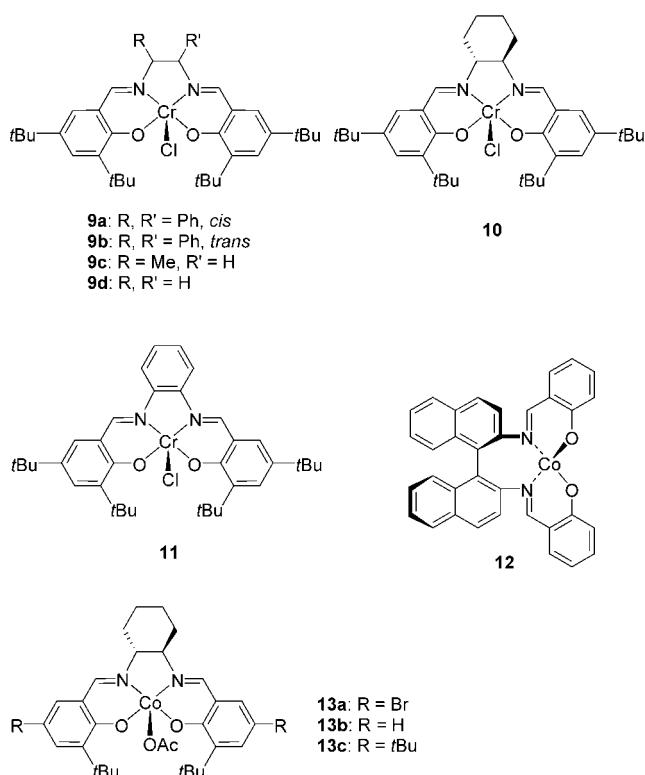


Abbildung 5. Salen-Chrom- und Salen-Cobalt-Komplexe zur Kupplung von Epoxiden mit CO_2 .

Ferner berichteten Nguyen et al., dass auch cycloaliphatische Epoxide wie CHO in Gegenwart von [(salen)CrCl]-Komplexen mit CO_2 copolymerisieren. Holmes und Mang untersuchten auch die Umwandlung von Glycidol-Derivaten in cyclische Carbonate mit **10/DMAP**.^[82] Vor kurzem berichteten He und Mitarbeiter über die Synthese von Ethylenkarbonat in Gegenwart von **2b**/Cokatalysator-Mischungen.^[73,74]

Der relativ luftbeständige Komplex **10** (Abbildung 5) ist ein wirksamer Katalysator in der alternierenden Copolymerisation von CHO mit CO_2 .^[87] Bei 80°C und 60 atm CO_2 überführte **10** CHO mit einer mittleren TOF von 10.4 h^{-1} in PCHC. Laut Analyse des Polycarbonats lagen nahezu 100% Carbonatverkettungen vor, bei einem M_n -Wert von 8900 g mol^{-1} und einem M_w/M_n -Wert von 1.2. Aufgrund der Turnover-Zahl und des Fehlens cyclischer Nebenprodukte sollte das PCHC ein theoretisches Molekulargewicht von ungefähr $35\,000\text{ g mol}^{-1}$ erreichen. Ähnlich wie bei den Aluminium-^[60,67] und Chrom-Porphyrin-Systemen^[79] stiegen die Aktivitäten nach Zusatz von MeIm, wobei 5 Äquivalente MeIm die Geschwindigkeit der Copolymerisation auf 32.2 h^{-1} verdreifachten (siehe Tabelle 2). Obwohl der Komplex **10** chiral ist, war das resultierende Polymer laut ^{13}C -NMR-Spektroskopie vollständig ataktisch. Weiterhin katalysierte **11** die Kupplung von PO und CO_2 zu PC und PPC; Aktivitäten wurden nicht spezifiziert. Bei 80°C ist cyclisches PC das vorherrschende Produkt, bei 40°C wird jedoch die Bildung von PPC zu einer Konkurrenzreaktion. Auch silylierte aliphatische Epoxide wie 2-(3,4-Epoxyhexyl)ethyltrimethoxysilan copolymerisieren mit CO_2 in Gegenwart von Salen-Chrom-Komplexen und MeIm-Cokatalysator.^[88] **9e**

(Abbildung 5) und 2.5 Äquivalente MeIm katalysierten bei 80°C und 55 atm CO_2 die Bildung des silylierten Polycarbonats mit einer TOF von 12.0 h^{-1} .

In Folgestudien wurden die thermodynamischen Parameter der Polymerbildung und der Bildung der cyclischen Spezies in Gegenwart von **10** untersucht.^[89] Im Fall der CHO- CO_2 -Kupplung betrugen die Aktivierungsenergien (E_a) für CHC 31.8 und für PCHC $11.2\text{ kcal mol}^{-1}$, entsprechend einer deutlich höheren Aktivierungsbarriere für die Bildung der cyclischen Spezies. Die Aktivierungsbarrieren für die Bildung von PC und PPC bei der PO- CO_2 -Kupplung wurden zu 24.0 bzw. $16.2\text{ kcal mol}^{-1}$ bestimmt. Die bedeutend größere Aktivierungsenergie der CHC- gegenüber der PCHC-Bildung ist mit dem Befund konsistent, dass in der CHO- CO_2 -Kupplung ausschließlich PCHC entsteht, während sich die nur geringfügig unterschiedlichen Aktivierungsenergien der PC- kontra PPC-Bildung mit der Entstehung von PC als Nebenprodukt in der PO- CO_2 -Copolymerisation decken.

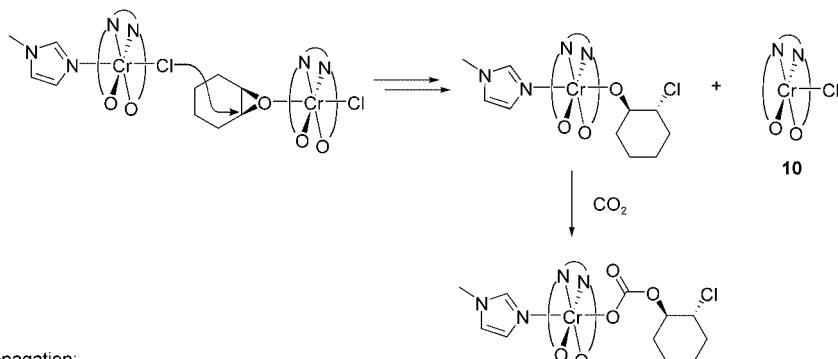
Vor kurzem fanden Rieger und Mitarbeiter, dass der leicht modifizierte Komplex [(salen)CrCl] (**11**) mit DMAP als Cokatalysator die schnelle Copolymerisation von PO mit CO_2 bei 75°C und nur 35 atm CO_2 katalysiert (TOFs bis 226 h^{-1} ; siehe Tabelle 2).^[90] Die resultierenden PPCs hatten Molekulargewichte von bis zu $16\,700\text{ g mol}^{-1}$ (geringer als unter Annahme fehlender Kettenübertragungsreaktionen vorhergesagt), niedrige PDIs von 1.38 und Carbonatverkettungen von bis zu 98%. Die Produktverteilung hing entscheidend vom DMAP/**11**-Verhältnis ab. Ohne DMAP war keine Umwandlung zu PC oder PPC zu beobachten. Das maximale Verhältnis von PPC- zu PC-Bildung (154:34) wurde mit 0.5 Äquivalenten DMAP gefunden. Höhere DMAP/**11**-Verhältnisse verringerten den Anteil von PPC, bis letztlich nur noch PC anfiel. Zum Beispiel wurde mit 2 Äquivalenten DMAP ausschließlich PC mit einer TOF von 602 h^{-1} gebildet. In Copolymerisationen mit **10** war interessanterweise kein Cokatalysator erforderlich.^[87]

Die vorgeschlagenen Mechanismen der CO_2 -Epoxid-Kupplung in Gegenwart der ähnlich scheinenden Katalysatoren **9a**/DMAP, **10**/MeIm und **11**/DMAP unterscheiden sich beträchtlich, und es besteht offenkundig geteilte Meinung über die Wirkungsweise dieser Katalysatoren. Aufgrund der Beobachtung, dass Dimetall-Katalysatoren Reaktionsgeschwindigkeiten und Enantiomerenüberschüsse erhöhen, schlug Jacobsen für die asymmetrische Ringöffnung von Epoxiden einen Dimetall-Mechanismus vor.^[84] Nguyen formulierte ebenfalls einen Dimetall-Mechanismus für die Bildung von cyclischen Spezies.^[86] Annahmen zufolge aktiviert die *trans*-Koordination von DMAP an **9a** das CO_2 und erzeugt eine $[(\text{salen})\text{Cr}(\text{C}=\text{O})\text{O}^-]$ -Spezies. Diese Zwischenstufe könnte dann in einem Ringöffnungsprozess an einer PO-Gruppe angreifen, die an einen weiteren Salen-Chrom-Komplex koordiniert ist, und die so gebildete Dimetall-Spezies eliminiert das cyclische Produkt.

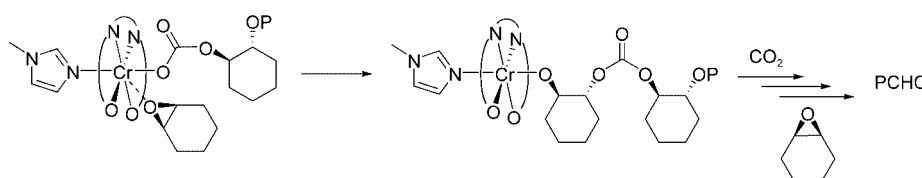
Darensbourg und Mitarbeiter formulierten einen Mechanismus für die CHO- CO_2 -Copolymerisation in Gegenwart von **10**/MeIm, demzufolge die Polymerisation durch einen Dimetallprozess initiiert wird und die Propagation über eine Epoxidverkettung an einem Monometallkomplex verläuft.^[87,89] Die Initiierung wird durch MeIm beschleunigt,

das den Angriff des Chlor-Liganden auf ein CHO-Monomer in einem zweiten Salen-Chrom-Komplex erleichtert (Schema 7). Die nachfolgende CO₂-Insertion in das entstandene Chromalkoxid erzeugt ein Chromcarbonat. Da kinetische Untersuchungen zeigten, dass die Reaktion in 1. Ordnung sowohl von CHO als auch vom Katalysator abhängt, wurde vorgeschlagen, die Kettenpropagation als eine konzertierte Epoxidringöffnung zu beschreiben, die über einen viergliedrigen Übergangszustand verläuft.

Kettenstart:



Propagation:



Schema 7. Vorgeschlagener Mechanismus der CO₂-CHO-Copolymerisation mit **10**/Melm (P = Polymerkette).

Alternativ schlugen Rieger und Mitarbeiter für die PO-CO₂-Copolymerisation mit **11**/DMAP einen Mechanismus vor, demzufolge DMAP stark an Cr koordiniert und die Dissoziation der Alkoholat- und Carbonatketten vom Cr-Zentrum erleichtert (Schema 8).^[90] Das dissozierte Carbonat kann bei hinreichend hohen CO₂-Drücken PO-gebundenes **11**/DMAP angreifen. Durch anschließende CO₂-Insertion in das gebildete Chromalkoxid propagiert die Polycarbonatkette. Der anionische Charakter des Kettenendes fördert das abbauende Backbiting unter Bildung von cyclischem Propylcarbonat. Steigende Mengen an DMAP verstärken daher die Bildung der cyclischen Produkte und unterdrücken letztlich die Copolymerbildung.

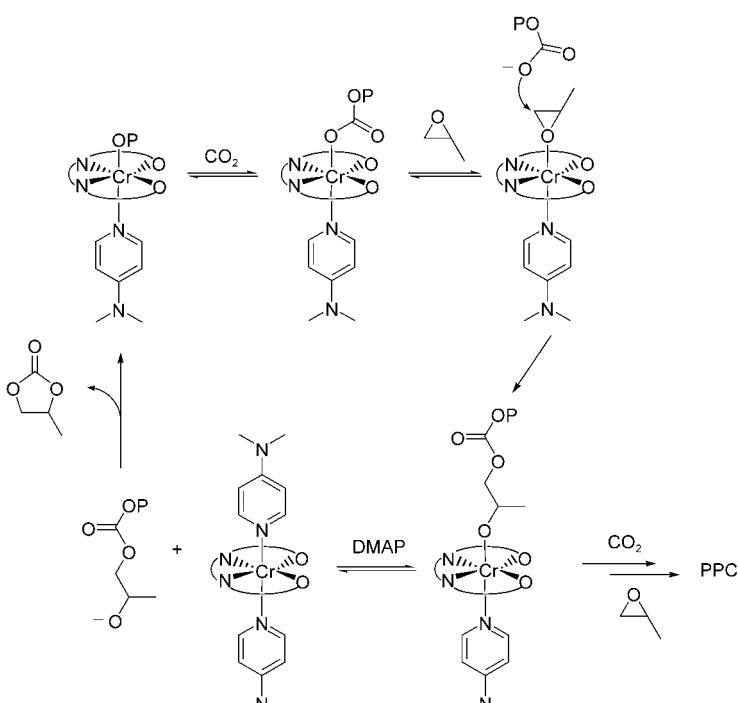
In Anbetracht der sehr ähnlichen Katalysatoren und Kupplungsprozesse ist es unwahrscheinlich, dass alle der oben diskutierten Epoxidringöffnungsschritte zugleich auftreten. Darüber hinaus erklärt kein Mechanismus die von Kruper beschriebene Retention der Konfiguration oder die niedrigen Molekulargewichte, die ein Indiz für Kettenübertragungen und Makrocyclenbildung sind. Die Untersuchungen stimmen generell darin überein, dass CO₂ mit einem Metallalkoxid reagiert und die cyclischen Produkte durch Backbiting eines Metallalkoxids in eine benachbarte Carbonatbindung gebildet werden. Weitere mechanistische Studien sind nötig, um

die Zwischenstufen und Ringöffnungsschritte zu identifizieren, die an diesen hoch aktiven Salen-Chrom-Katalysatoren beteiligt sind.

5. Cobalt-Katalysatoren

1979 wurde berichtet, dass Co(OAc)₂ PO und CO₂ mit einer extrem niedrigen TOF (0.06 h⁻¹) copolymerisiert.^[91]

Seit dieser Veröffentlichung sind nur wenige Beispiele Cobalt-katalysierter Kupplungen von Epoxidien mit CO₂ beschrieben worden. So berichteten He und Mitarbeiter über die Synthese von Ethylenkarbonat in Gegenwart von **2c**/Cokatalysator-Gemischen.^[73,74] Shi et al. vermeldeten, dass verwandte (salen)Co-Komplexe wie **12** (Abbildung 5) mit Lewis-basischen Aminen zur Synthese von Propylcarbonat aktiviert werden können (siehe Abschnitt 7.3).^[92] Kürzlich berichtete unsere Arbeitsgruppe, dass die Salen-Cobalt-Komplexe **13a-c** (Abbildung 5) in der Copolymerisation von PO mit CO₂ mittlere Aktivitäten (bis zu 81 h⁻¹ für **13a**) aufweisen.^[93] **13a** katalysierte bei 25°C und 55 atm CO₂ die Copolymerisation zu PPC mit 95 % Car-



Schema 8. Vorgeschlagener Mechanismus der PO-CO₂-Copolymerisation mit **11**/DMAP.

bonatverkettungen, einem M_n -Wert von $15\,300\text{ g mol}^{-1}$ und einem M_w/M_n -Wert von 1.22. Cyclische Nebenprodukte wurden nicht beobachtet. Die Drücke von 55 atm CO_2 waren entscheidend für eine erfolgreiche Reaktionsführung, bei geringeren Drücken (40 atm) waren die Copolymerisationen gehemmt. Anders als bei Copolymerisationen mit den verwandten Salen-Chrom-Katalysatoren waren keine heterocyclischen Additive notwendig. Zudem verliefen die mit **13a–c** katalysierten Copolymerisationen mit beispiellosen Selektivitäten für PPC (> 99 % PPC). Die Copolymerisation von (S)-PO mit CO_2 in Gegenwart von enantiomerenreinem **13c** lieferte ein isotaktisches (S)-PPC ($\text{TOF} = 71\text{ h}^{-1}$, > 99 % PPC/PC, 99 % Carbonatverkettungen, $M_n = 6900\text{ g mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 1.58$) mit dem höchsten bekannten Gehalt an Kopf-Schwanz-Verkettungen (93 %). Der Komplex **13c** zeigte eine mäßige Selektivität ($k_{\text{rel}} = 2.8$) in der kinetischen Racematspaltung von PO. Das Katalysatorsystem [(tpp)CoCl]/DMAP wurde zur Synthese von Dioxolanonen aus Epoxiden und CO_2 eingesetzt,^[94] und **13c**/(nBu)₄NX diente zur Racematspaltung von racemischem Propylenoxid unter Bildung von PPC mit k_{rel} -Werten zwischen 1.1 und 9.0.^[95]

6. Lanthanoid-Katalysatoren

Yttrium-, Aluminium-, Seltenerdenmetall- und kombinierte Metallreagentien katalysieren die Copolymerisation von Epoxiden mit CO_2 . Beispielsweise wurde die PO- CO_2 -Copolymerisation durch ein Seltenerdsystem aus Yttrium-tris[bis(2-ethylhexyl)phosphat], AliBu₃ und Glycerin vermittelt. Das erzeugte PPC enthielt nur 10–30 % Carbonatverkettungen, es wurden aber Molekulargewichte von bis zu $476\,000\text{ g mol}^{-1}$ erzielt.^[96] Dieses System war ebenfalls aktiv in der alternierenden Copolymerisation von CO_2 mit Epichlorhydrin^[97] und Glycidylether-Monomeren.^[98] Andere Seltenerdsysteme bestanden aus Yttriumcarboxylaten $[\text{Y}(\text{CO}_2\text{CF}_3)_3$ oder $\text{Y}(\text{CO}_2\text{RC}_6\text{H}_4)_3$ mit $\text{R} = \text{H, OH, Me, NO}_2$], ZnEt₂ und Glycerin.^[99–101] Die alternierende Copolymerisation von CO_2 mit PO lieferte PPC mit bis zu 98.5 % Carbonatverkettungen, TOF-Werten von bis zu 2.5 h^{-1} und Molekulargewichten bis zu $100\,000\text{ g mol}^{-1}$. Die CHO- CO_2 -Copolymerisation ergab PCHC mit 100 % Carbonatverkettungen, Molekulargewichten von 19000 bis $330\,000\text{ g mol}^{-1}$ und M_w/M_n -Werten von 3.5–12.5. Kontrollexperimente zeigen, dass ZnEt₂, nicht aber $\text{Y}(\text{CO}_2\text{CF}_3)_3$ für einen erfolgreichen Verlauf der Polymerisation entscheidend ist. Schließlich wurde auch beschrieben, dass ein ternäres System aus Nd(CO_2CCl_3)₃, ZnEt₂ und Glycerin die Copolymerisation von PO mit CO_2 katalysiert.^[102]

7. Zink- und Cadmium-Katalysatoren

Eine Vielzahl von Metallkatalysatoren ist in der Epoxid- CO_2 -Kupplung wirksam, nur wenige jedoch erreichen die Performance von Zink-Komplexen. Die meisten der auf diesem Gebiet veröffentlichten Arbeiten behandeln daher Komplexe mit Zink als aktivem Metallzentrum. Diese Katalysatoren erlebten in den vergangenen zehn Jahren eine

Renaissance und verlagerten die Aufmerksamkeit von heterogenen Mischungen auf diskrete und Single-Site-Katalysatoren, die beispiellose Reaktionsgeschwindigkeiten und Selektivitäten ermöglichen.

7.1. Heterogene Zink-Katalysatoren

Wie in Abschnitt 2 beschrieben wurde, basierten die ersten aktiven Spezies zur alternierenden Copolymerisation von Epoxiden und CO_2 auf Mischungen von 1) ZnEt₂ mit einer Auswahl an zwei- und dreiwertigen Protonenquellen und 2) Carbonsäuren und Zn(OH)₂. Aufbauend auf diesen wegbereitenden Entdeckungen versuchten mehrere Firmen, die Herstellung von PPC mit diesen und ähnlichen Katalysatoren zu kommerzialisieren.^[103–106] 1999 beschrieben Ree et al. eine Variante des Zn(OH)₂/Glutarsäure(Zinkglutarat)-Systems^[53] mit ZnO als Zink-Quelle. Eine optimale Aktivität von 3.4 TOh^{-1} wurde in der PO- CO_2 -Copolymerisation bei 60°C und 25 atm CO_2 erreicht, was zu diesem Zeitpunkt die höchste Aktivität bei Zink-Carboxylaten war (Tabelle 1). Die Analyse des PPC ergab einen M_n -Wert von $210\,000\text{ g mol}^{-1}$, einen PDI von 1.3 und eine Glasübergangstemperatur T_g von 38°C .^[107–109] Weiterhin wurde über PO- CO_2 -Copolymerisationen mit Zinkglutarat in scCO₂ berichtet.^[110] In jüngster Zeit untersuchte man polykristallines^[111] und einkristallines Zinkglutarat^[112] durch Röntgenbeugung; der kristallographischen Analyse könnte eine wichtige Rolle zur Bestimmung des Mechanismus dieses Katalysators zukommen. Auch wurden Ethylsulfonat-Komplexe von Zinkglutaraten beschrieben, die das Potenzial haben, die Komplexität solcher Systeme zu reduzieren.^[113] Ferner wurden Terpolymerisationen von CO_2 , PO und ϵ -Caprolacton mit Zinkglutarat ausgeführt.^[114] Mit Zinkglutarat synthetisiertes PPC ergab TOFs von bis zu 7.7 h^{-1} .^[29,111] Schließlich wurden carboxylierte Polymere, z.B. Copolymeren aus Styrol und Acrylsäure,^[115] auf γ -Aluminimumoxid^[116] als Trägermaterial bei Zink-katalysierten Copolymerisationen von PO mit CO_2 eingesetzt.

Eine lösliche Variante zu diesen Systemen beschrieben Beckman et al., die Zinkoxid zusammen mit einer hochfluorierten, von einem Monoester der Maleinsäure abgeleiteten Carbonsäure^[105] (**14a**; Abbildung 6) in der alternieren-

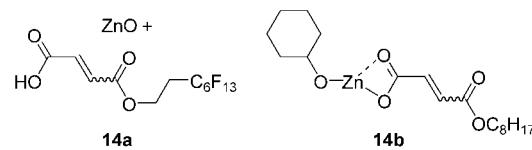


Abbildung 6. Zink-Katalysatoren für die alternierende Copolymerisation von CHO mit CO_2 .

den Copolymerisation von CHO mit überkritischem CO_2 einsetzen.^[117] Die Fluorierung erhöhte die Löslichkeit der Katalysatormischung und erleichterte die PCHC-Bildung mit 8.8 TOh^{-1} bei 135 atm CO_2 und 100°C (Tabelle 2). Außerdem erzeugte die lösliche Zn^{II}-Verbindung **14b** (Abbildung 6) PCHC ($M_n = 2150$, $M_w/M_n = 4.4$) mit einer TOF von nur

1.2 h⁻¹ bei 90°C und 110 atm CO₂.^[77] Daresbourg und Zimmer berichteten 1999, dass Zinkcrotonat eine lösliche Vorstufe für dieses System ist.^[118] Dieser Katalysator erzielte TOFs von etwa 16 h⁻¹ bei 80°C und 55 atm CO₂ und lieferte PCHC mit 84% Carbonatverkettungen. Vielversprechende Heterometallkatalysatoren sind die ursprünglich von Kruper und Smart beschriebenen Doppelmetallcyanid(DMC)-Katalysatoren.^[119] Heterogene Verbindungen der Form M¹_a(M²(CN)_x)_b (a und b: 1, 2, 3; x: 4, 5, 6) waren in der Epoxid-CO₂-Copolymerisation aktiv. DMC-Katalysatoren wie Zinkhexacyanoferrat(III) überführten Epoxide, darunter EO, PO, 1-Butenoxid und CHO, in Polycarbonate (50–95% Carbonatverkettungen, PDIs 2–6) mit TOFs von ungefähr 4 h⁻¹. Später berichtete Chen über ähnliche DMC-Katalysatoren, die bessere Aktivitäten bei der PO-CO₂-Copolymerisation aufwiesen.^[120] (PEO)_aZn(Fe(CN)₆)_bCl_{2-3b}(H₂O)_c(KCl)_d (PEO = Polyethylenoxid, a (Molverhältnis chelatisierende Atome/Zn) = 2.2, b = 0.50, c = 0.76, d = 0.20) copolymerisierte PO und CO₂ bei 60°C und 50 atm CO₂ zu PPC ($M_n = 20000 \text{ g mol}^{-1}$) mit 9.0 TO pro mol Zn pro h. Um den Ursprung der Aktivität von DMC-Katalysatoren aufzuklären, entwarfen Daresbourg et al. den verwandten homogenen Komplex **15**, der durch Umsetzung von $[\text{KCPFe}(\text{CN})_2\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_{1,5}]_2$ (Cp = Cyclopentadienyl) mit ZnI₂ hergestellt wurde (Abbildung 7).^[121,122] Überraschender-

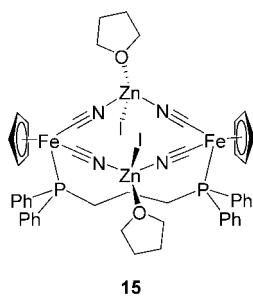


Abbildung 7. Löslicher Doppelmetallcyanid(DMC)-Komplex.

weise führte die Kupplung von CHO mit CO₂ überwiegend zu cyclischem *cis*-Cyclohexencarbonat, neben geringen Anteilen Polycarbonat von niedrigem Molekulargewicht. Leider erschwert die Komplexität der Heterometallkatalysatoren mechanistische Studien, sodass die aktive Spezies gegenwärtig unbekannt ist. Aufgrund ihrer einfachen Synthese und ihres geringen Preises sind diese Materialien dennoch äußerst attraktiv.

7.2. Zink- und Cadmiumphenoxyde zur Epoxid-CO₂-Kupplung

Polymerisationen mit heterogenen Systemen sind oft schlecht reproduzierbar und führen häufig zu uneinheitlichen Polymeren. Grund ist das Auftreten vieler Typen von aktiven Zentren, die mit unterschiedlichen Aktivitäten und Selektivitäten Polymere produzieren. Angesichts dieser Nachteile entwickelten Daresbourg und Holtcamp 1995 den ersten diskreten Zink-Komplex zur alternierenden Copolymerisati-

on von Epoxiden mit CO₂ (Abbildung 8).^[123] Diese Entdeckung markiert einen wichtigen Schritt in der Entwicklung von Katalysatoren zur Copolymerisation von CO₂ mit Epoxiden. Der Komplex **16a**, synthetisiert aus 2,6-Diphenylphenol und Zn[N(SiMe₃)₂], kristallisierte in Form eines

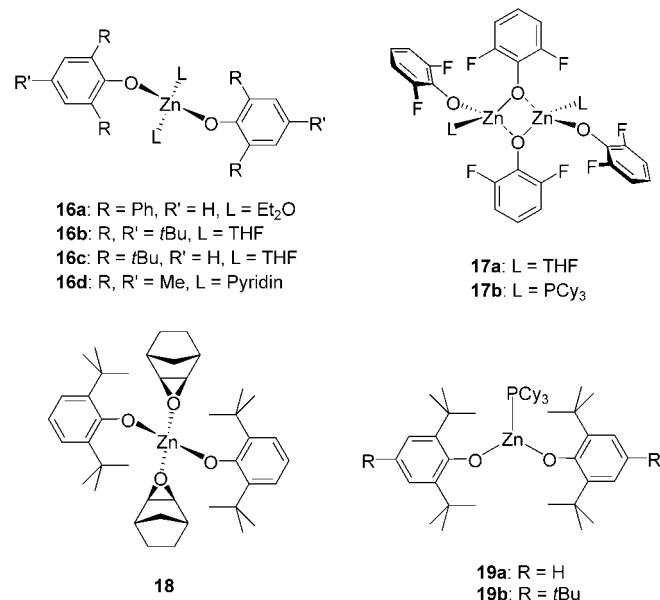


Abbildung 8. Zink-Bis(phenoxid)-Komplexe für die alternierende Copolymerisation von CHO mit CO₂.

Bis((2,6-diphenyl)phenoxy)-Zink-Komplexe, der zwei an ein tetraedrisches Zink-Zentrum koordinierte Diethylether-Solvensmoleküle enthält. Bei 55 atm CO₂ und 80°C wurde PCHC (91% Carbonatverkettungen, $M_n = 38000 \text{ g mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 4.5$) mit einer TOF von 2.4 h⁻¹ erzeugt. Weiterhin katalysierte **16a** die Terpolymerisation von CHO, PO und CO₂ und lieferte ein Polycarbonat mit ca. 20% Propylencarbonatverkettungen, 70% Cyclohexencarbonatverkettungen und 10% Etherverkettungen. Das Verhältnis von PO- und CHO-Einbau war unabhängig von der Zusammensetzung der Reaktionslösungen.

Nachfolgende Arbeiten untersuchten die sterischen Einflüsse von N-Aryl-Substituenten, darunter 2,4,6-Tri-*tert*-butyl (**16b**), 2,6-Di-*tert*-butyl (**16c**) und 2,4,6-Trimethyl (**16d**), auf die CHO-CO₂-Copolymerisation (siehe Abbildung 8).^[124] Dass der Komplex **16d** die höchsten Aktivitäten zeigte (TOF = 9.6 h⁻¹), machte deutlich, dass sperrige *ortho*-Substituenten für hohe Copolymerisationsgeschwindigkeiten nicht essenziell sind (Tabelle 2). Mit **16b** wurden lediglich 50% Carbonatverkettungen im resultierenden PCHC festgestellt. In Einklang mit diesem Ergebnis waren Zinkphenoxide auch in der Homopolymerisation von CHO aktiv. Durch Variation der *ortho*-ständigen N-Aryl-Substituenten wurde herausgefunden, dass elektronenziehende Gruppen höhere Aktivitäten in der CHO-CO₂-Copolymerisation bewirken, d.h. F > Cl > Br.^[125] Aus 2,6-Dihalogenphenolen und Zn[N(SiMe₃)₂] wurden vierfach koordinierte dimere Zinkphenoxide mit koordinierten THF-Solvensmolekülen erhalten. Der Kom-

plex **17a** zeigte eine moderate TOF von 7.6 h^{-1} . Die Analyse des PCHC ergab PDIs von 6.0, Molekulargewichte von $42\,000 \text{ g mol}^{-1}$, eine T_g von 115°C und $> 99\%$ Carbonatverkettungen.^[31,125] Im Allgemeinen katalysieren Zink-Bis(phenoxid)-Komplexe die PO- CO_2 -Copolymerisation bei 40°C und die PO- CO_2 -Cyclisierung bei 80°C in nicht spezifizierten Ausbeuten. Zink-Bis(phenoxid)-Katalysatoren waren schließlich aktiv in der CHO-Homopolymerisation, CHO- CO_2 -Copolymerisation und CHO-PO- CO_2 -Terpolymerisation, reagierten aber wenig bereitwillig mit sperrigen alicyclischen Epoxiden wie α -Pinen und *exo*-2,3-Epoxynorbornan. Der Komplex **18** zeigte keine Aktivität in Copolymerisationen. Laut Röntgenstrukturanalyse enthält er zwei am Zink koordinierte *exo*-2,3-Epoxynorbornan-Liganden,^[126] was ihn zu einer möglichen Modellverbindung für epoxidgebundene Zwischenstufen der Polymerisation macht.

Darensbourg et al. nahmen an, dass zwei Koordinationsstellen für die Polyether-Bildung erforderlich sind, nur eine aber für die Bildung von Copolymeren.^[125,127] Zur Überprüfung dieser Theorie wurden Phosphanaddukte (PCy₃, PMe₃ usw.) der Zinkphenoxide synthetisiert; diese enthalten nur eine einzelne freie Koordinationsstelle.^[127] Die Komplexe **19a** und **b** (Abbildung 8) wurden als dreifach koordinierte Zinkverbindungen mit verzerrter trigonal-planarer Geometrie am Zink identifiziert. Während **16b** ein PCHC mit nur 50% Carbonatverkettungen erzeugte, führte **19b** zu einem PCHC mit 100% Carbonatverkettungen ohne Verlust an katalytischer Aktivität. Darüber hinaus erzeugte **17a**, das nur eine freie Koordinationsstelle hat, PCHC mit praktisch 100% Carbonatverkettungen, während **17b** (das PCy₃-Addukt von **17a**) nicht in der Copolymerisation von CHO und CO₂ aktiv war.

In einer ähnlichen Untersuchung berichteten Dinger und Scott, dass Zinkphenoxid-Clusterverbindungen in der alternierenden Copolymerisation von CHO und CO₂ aktiv sind.^[128] Mehrere drei-, vier-, fünf- und sechskernige Cluster wurden solvensabhängig aus Tris(3,5-dialkyl-2-hydroxyphenyl)methan-Derivaten und ZnEt₂ synthetisiert. Beispielsweise katalysierte **20** (Abbildung 9) die Copolymerisation von CHO mit CO₂ zu PCHC mit 81% Carbonatverkettungen und einer TOF von 1.3 h^{-1} .

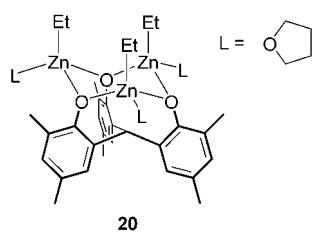


Abbildung 9. Dreikerniger Alkylzink-Katalysator zur CHO-CO₂-Copolymerisation.

Cadmium-Komplexe zeigten keine nennenswerte Aktivität in der Kupplung von Epoxiden mit CO₂. Da Cadmiumverbindungen aber oft eine ähnliche metallorganische Chemie zeigen wie ihre Zink-Analoga, sind sie als Strukturmodelle gut geeignet (Abbildung 10). Aufschlussreiche Er-

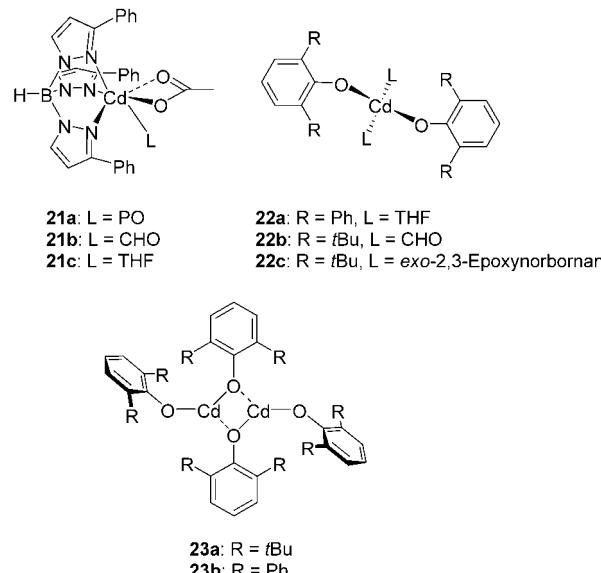


Abbildung 10. Tris(pyrazolylborat)cadmiumacetate und Cadmiumphenoxide als Modellverbindungen für die CO₂-Epoxid-Copolymerisation.

gebnisse wurden z.B. anhand der von Darensbourg et al. entdeckten Tris(pyrazolylhydroborat)cadmiumacetat-Komplexe [(tp)CdOAc] (**21a-c**) erhalten.^[129,130] Die Komplexe **21a** und **b** enthalten PO und CHO als Liganden und wurden als Modelle für den Kettensart bei Epoxid-CO₂-Polymerisationen vorgeschlagen. Ebenfalls Darensbourg und Mitarbeiter synthetisierten auch Bis(phenoxy)cadmium-Komplexe als Modellverbindungen.^[125,126,131-133] Das Cadmium-Zentralatom in **22a-c** ist verzerrt-tetraedrisch koordiniert und enthält Epoxide wie CHO und *exo*-2,3-Epoxynorbornan als Liganden. In Abwesenheit koordinierender Solventien wurden dimere dreifach koordinative Cadmiumphenoxide synthetisiert (**23a,b**). Durch Zusatz koordinierender Solventien wie THF wurden die monomeren Cadmiumphenoxide zurückhalten. Schließlich waren Bis(phenoxy)cadmium- und [(tp)CdOAc]-Komplexe in der Epoxid-CO₂-Copolymerisation inaktiv, wandelten aber PO und CO₂ katalytisch mit nicht spezifizierter Geschwindigkeit in PC um.

Mit den genannten diskreten Katalysatoren ist ein wichtiger Fortschritt in der Katalysatorenentwicklung gelungen, die in der Copolymerisation aktiven Spezies bleiben jedoch ungeklärt. Bezüglich der Phenoxid-Zink-Komplexe ist es wahrscheinlich, dass einer oder mehrere Liganden als Initiatoren wirken und somit das Kettenende der wachsenden Polymerkette bilden.

7.3. Diskrete Zink-Komplexe zur Epoxid-CO₂-Copolymerisation

Anknüpfend an der erfolgreichen Anwendung von Zinkphenoxiden in der Copolymerisation von CHO mit CO₂ untersuchten Darensbourg und Mitarbeiter Zinkbenzoate (**24** und **25**),^[134] Bis(salicylaldiminato)-Zink-Komplexe (**26a-d**)^[135] und (Dialkylamino)ethyltetramethylcyclopentadienyl(dec)-Zink-Komplexe (**27**)^[136] (Abbildung 11). Zinkbenzoate, einschließlich Verbindung **24**, wurden durch Reak-

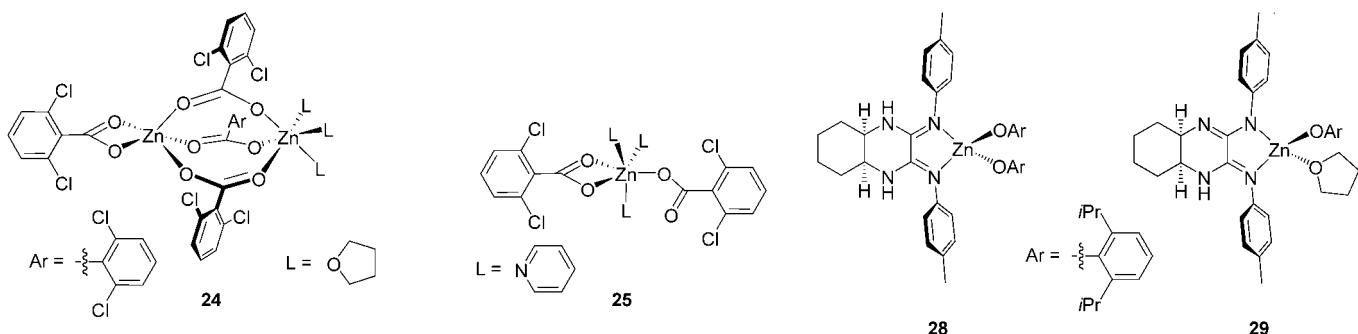


Abbildung 12. Von Chinoxalin abgeleitete Zinkphenoxide zur CHO-CO₂-Copolymerisation.

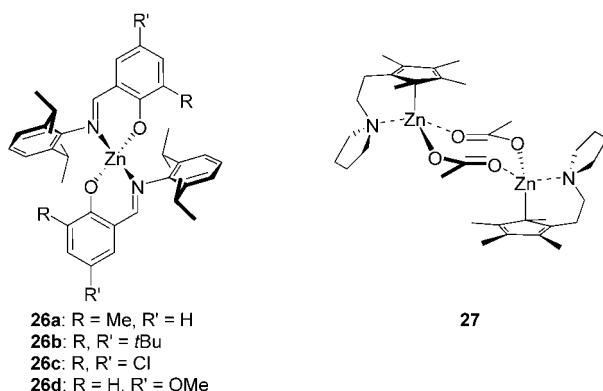


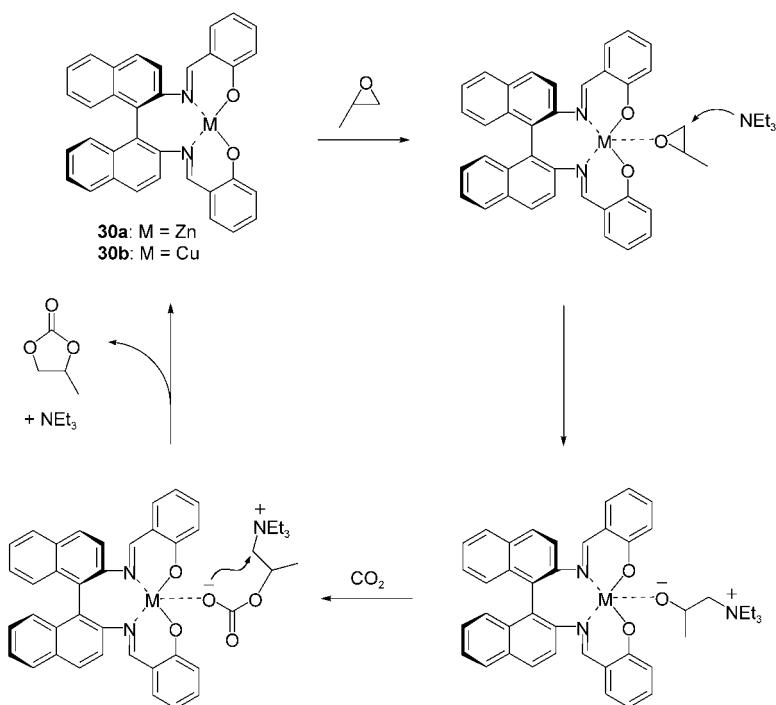
Abbildung 11. Benzoat-, Salen- und (Dialkylamino)ethylcyclopentadienyl-Zink-Katalysatoren zur CHO-CO₂-Copolymerisation.

tion von Zn[N(SiMe₃)₂] mit 2,6-disubstituierten Benzoesäuren synthetisiert.^[134] Das dimere **24** wurde mit Pyridin zu einem monomeren Komplex **25** mit drei Pyridin-Liganden umgesetzt. **24** war mäßig wirksam in der CHO-CO₂-Copolymerisation (TOF = 7.7 h⁻¹) – die Aktivität ist mit der von Zinkphenoxiden vergleichbar. Bei 55 atm CO₂ und 80°C wurde ein PCHC mit praktisch 100% Carbonatverkettungen erzeugt. Durch Umsetzung von Zn[N(SiMe₃)₂] mit 2 Äquivalenten Salicylalminen wurden mehrere Bis(salicylalminato)-Zink-Komplexe (**26a–d**) synthetisiert.^[135] Am aktivsten war **26a**, das mit einer TOF von 6.9 h⁻¹ CHO mit CO₂ zu PCHC copolymerisierte (> 99% Carbonatverkettungen, $M_n = 41\,000\text{ g mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 10.3$). Chisholm et al. beschrieben verwandte Bis(trimethylsilylamido)- und Phenoxid-Zink-Komplexe, die jedoch in Copolymerisationen nicht aktiv waren.^[137] Der Single-Site-Katalysator [(dec)ZnOAc] (**27**) wurde durch Deprotonierung der dec-Liganden und anschließende Reaktion mit Zn(OAc)₂ hergestellt.^[136] Eine Röntgenstrukturanalyse von **27** ließ eine dimere Verbindung mit verbrückenden Acetat-Liganden und einer η^1 -Koordination der Cyclopentadienyleinheit am Zink erkennen. Bei 30°C und 40 atm CO₂ war **27** schwach aktiv (nur 1.2 TOF h⁻¹), und das resultierende PCHC enthielt 15–20% Etherverkettungen.

Nach einer Studie von Hampel et al. sind die von Chinoxalin abgeleiteten Zink-Alkoxid-Komplexe **28** und **29** schwach aktiv in der CHO-CO₂-Copolymerisation (Abbildung 12).^[138] Bei 80°C und 80 atm CO₂ erreichten die Katalysatoren **28** und **29** TOFs von 4.9 bzw. 3.6 h⁻¹.

Das mit **28** erhaltene PCHC wies 97% Carbonatverkettungen, einen M_n -Wert von 13500 g mol⁻¹ und einen PDI von 4.59 auf.

Binaphthyldiamino(binap)-Salen-Metallkomplexe (**12**, **30a,b**) in Kombination mit Lewisbasischen Cokatalysatoren, darunter NEt₃, DMAP und Pyridin, wurden von Shi und Mitarbeitern zur Cyclisierung terminaler Epoxide und CO₂ entwickelt (Schema 9).^[92] Bei 35 atm CO₂ und 100°C überführt **30a**/NEt₃ (2 Äquivalente) PO mit etwa 57 TOF h⁻¹ in PC. Ebenso katalysiert der Kupfer-Komplex **30b** in Kombination mit NEt₃ die Bildung von PC mit einer TOF von 32 h⁻¹. Außerdem wurde entdeckt, dass die Katalysatoren **30a,b** eine Vielzahl terminaler Epoxide, darunter Butylenoxid, SO und Epichlorhydrin, in die cyclischen Carbonate überführen. Laut Isotopen-Markierungsexperimenten



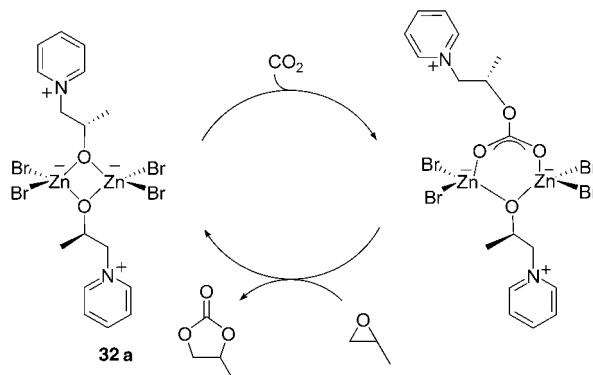
Schema 9. Vorgeschlagener katalytischer Zyklus zur Cyclisierung von terminalen Epoxiden und CO₂ mit chiralem Binap-Salen-Metallkatalysatoren.

mit *trans*-Deuterioethylenoxid-Derivaten verläuft die Epoxidringöffnung über den nucleophilen Angriff einer Lewis-Base (z.B. NET_3) und nachfolgende CO_2 -Insertion (Schema 9). Der anschließende Ringschluss führt unter Retention der Konfiguration zum cyclischen *trans*-Carbonat. Obgleich **30a,b** chirale Katalysatoren sind, wurde praktisch keine chirale Induktion beobachtet.

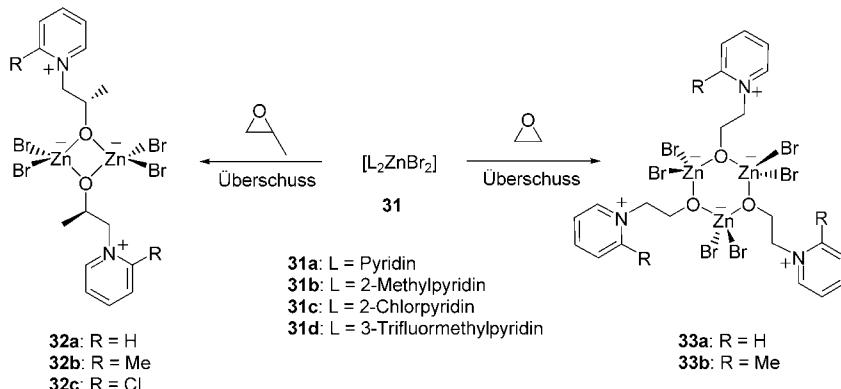
7.4. Pyridin-Zinkhalogenid-Komplexe zur Epoxid- CO_2 -Kupplung

Trotz umfangreicher Forschungen zu Katalysatoren für die Synthese cyclischer Carbonate ist nur wenig über Katalysator-Zwischenstufen und Reaktionsmechanismen bekannt. Für entsprechende Untersuchungen griffen Kim und Mitarbeiter auf Alkoxyypyridiniumzinkdibromide zurück.^[139,140] Es wurde beobachtet, dass $[(\text{Pyridin})_2\text{ZnBr}_2]$ (**31a**) bei 100°C und 35 atm CO_2 PO und CO_2 mit einer TOF von 308 h^{-1} zu PC kuppelt. $[(2\text{-R-Pyridin})_2\text{ZnBr}_2]$ (**31a R = H, 31b R = Me**) reagierte mit überschüssigem PO zu dimeren Alkoxyypyridiniumzinkdibromiden (**32a R = H, 32b R = Me**; Schema 10). Der Komplex **32a** kristallisierte als Dimer mit

Epoxids, ob dimere oder trimere Zwischenprodukte gebildet werden. **33a** zeigte fast identische Aktivitäten wie **32a** in der Bildung von PC (327 TOh^{-1}) und EC (1180 h^{-1}), was auf identische katalytische Spezies schließen lässt. Nach einem Vorschlag von Kim ist die dimere Form die aktive Spezies in der Epoxid- CO_2 -Kupplung (Schema 11). Demnach ergibt die



Schema 11. Vorgeschlagener Mechanismus der Bildung von Propylen-carbonat mit dimeren Zinkpyridiniumalkoxiden.



Schema 10. Synthesen von dimeren und trimeren Zinkpyridiniumalkoxiden.

einer verzerrten tetraedrischen Geometrie an beiden Zink-Zentren. Die Ringöffnung an PO trat ausschließlich am weniger gehinderten Kohlenstoffatom ein, und es kristallisierte nur das *meso*-Dimer. PO und CO_2 wurden bei 100°C und 35 atm CO_2 in Gegenwart von **32a** mit einer TOF von 340 h^{-1} in PC überführt, was auf eine kurze Anlaufphase mit der Umwandlung von **31a** in **32a** hinweist. Mehrere Komplexe $[(2\text{-R-Pyridin})_2\text{ZnBr}_2]$ (**31a-c**) mit variierenden elektronischen Eigenschaften wurden auf ihre Aktivität geprüft. Die Aktivität wurde durch elektronenliefernde Substituenten gefördert und durch elektronenziehende gelöscht ($\text{Me} > \text{H} \gg \text{Cl}$). Bei 100°C und 35 atm CO_2 zeigte **32b** eine Aktivität in der PO- CO_2 -Cyclisierung von 530 TOh^{-1} .

Außer in der PO- CO_2 -Cyclisierung waren **32a** und **32b** aktiv in der Erzeugung von cyclischem Ethylencarbonat (EC) mit TOFs von 1200 h^{-1} bzw. 1450 h^{-1} . Überraschenderweise führte die Reaktion von EO mit **31a** und **31b** zu trimeren Verbindungen (**33a** und **33b**) mit einem sechsgliedrigen Ring aus alternierenden Zink- und Sauerstoffatomen im Molekülkern (Schema 10). Offensichtlich bestimmt die Sterik des

Insertion von CO_2 in **32a** ein dimeres Zinkalkoxid-carbonat mit sechsgliedrigem Ring, das anschließend PC eliminiert. Durch Reaktion mit PO wurde **32a** regeneriert.

Darensbourg et al. entwickelten ähnliche Pyridinzink-Zinkhalogenid-Addukte (Abbildung 13) für die CHO- CO_2 -Copolymerisation und -Cyclisierung mit TOFs bis zu 13.5 h^{-1} ^[141] 2,6-Dimethoxy-pyridin reagierte mit Zinkhalogeniden zu $[\text{Zn}(2,6\text{-Dimethoxy-pyridin})_4]^{2+}[\text{Zn}_2\text{X}_6]^{2-}$ (**34a-c**), und 3-Trifluormethylpyridin ergab mit ZnBr_2 ($3\text{-CF}_3\text{-Pyridin})_2\text{ZnBr}_2$ (**31d**)). Die Reaktivität der Halogenide folgt der Reihe $\text{Cl} \geq \text{Br} > \text{I}$, und der Komplex mit

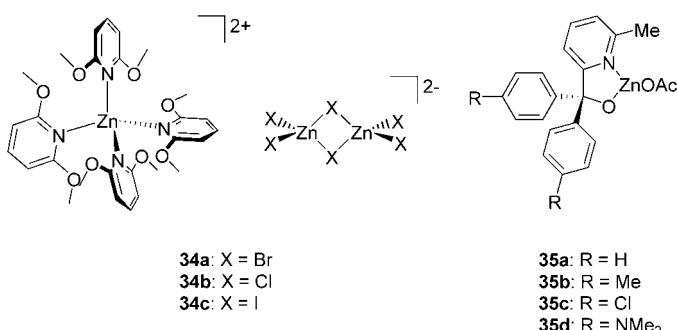


Abbildung 13. Zink-Pyridin-Komplexe zur CHO- CO_2 -Copolymerisation.

2,6-Dimethoxy-pyridin war reaktiver als der mit 3-Trifluormethylpyridin. Bei 55 atm CO_2 und 80°C wurde ein PCHC mit 80–91 % Carbonatverkettungen, M_n bis zu 44000 g mol^{-1} und breiten PDIs erzeugt. In-situ-IR-Untersuchungen ergaben für die Polymerisation eine Abhängigkeit erster Ordnung von der Katalysatorkonzentration und eine ungewöhnliche

Ordnung von 1.5 für die CHC-Bildung. Es wurde angenommen, dass die gebrochene Ordnung bezüglich der Zink-Konzentration auf eine gleichzeitige Aktivität von dimeren und monomeren Zink-Spezies zurückgeht. Kim und Mitarbeiter beschrieben kürzlich Pyridinalkoxid-Zinkacetate (**35a-d**), die die Copolymerisation von CHO mit CO₂ katalysieren. Der Komplex **35c** erzeugt PCHC ($M_n = 9500 \text{ g mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 2.5$) mit einer TOF von 153 h^{-1} . Das Polycarbonat ist insofern ungewöhnlich, als es nur 63% Carbonatverkettungen enthält.^[142]

7.5. β -Diiminatzink-Single-Site-Katalysatoren zur Epoxid-CO₂-Kupplung

Unsere Arbeitsgruppe entdeckte ein hoch aktives, lebendes System bei geringen Drücken (7 atm CO₂) und Temperaturen (50 °C) für die Epoxid-CO₂-Copolymerisation, bestehend aus sperrigen β -Diiminatzink-Katalysatoren wie **36-39** (Abbildung 14).^[143-153]

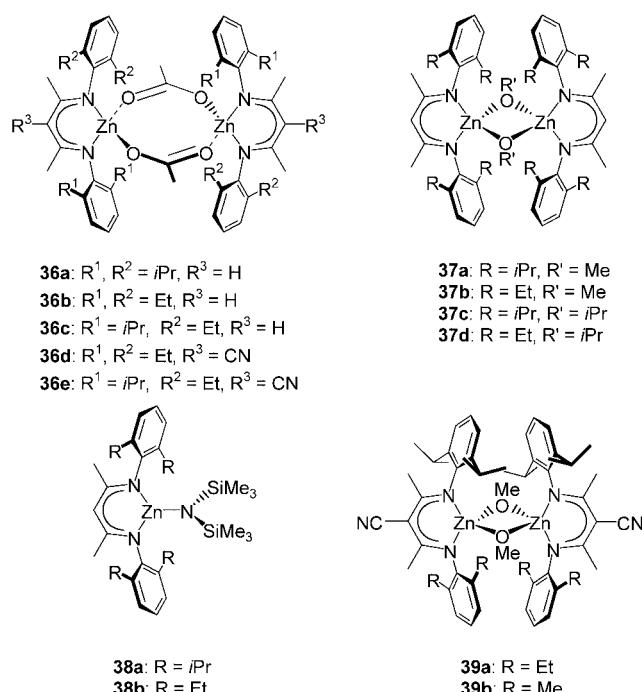
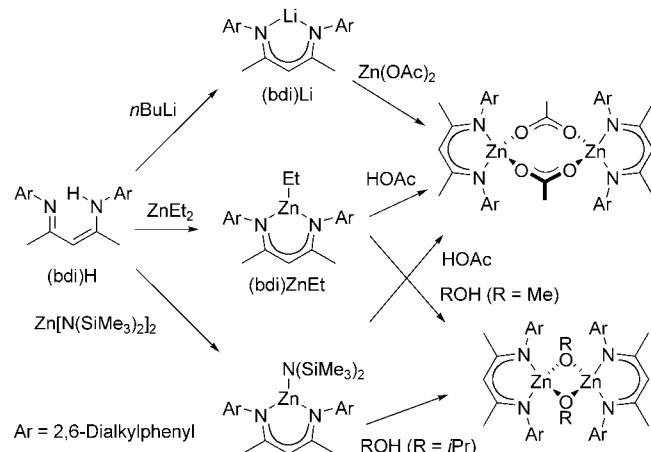


Abbildung 14. β -Diiminatzink-Katalysatoren für die Epoxid-CO₂-Copolymerisation.

Einige Versuchsparameter, darunter die Initiatorgruppen, die sterischen Verhältnisse und die elektronischen Eigenschaften, beeinflussen die Wirksamkeit der Katalysatoren drastisch. Um die wachsende Polycarbonat-Kette zu modellieren, wurden Zinkacetat- (**36**), Zinkmethoxid- (**37a,b**) und Zinkisopropoxid-Komplexe (**37c,d**) als Mimetika von Zinkcarbonaten und Zinkalkoxiden synthetisiert (Schema 12). Die Zinkacetate wurden aus den deprotonierten (bdi)Li-Addukten (bdi = β -Diiminat) und Zn(OAc)₂^[143,146] oder durch Addition von Essigsäure an (bdi)ZnEt-Verbindungen hergestellt.^[150,151] [(bdi)ZnEt] wurde durch Addition von



Schema 12. Synthese von β -Diiminat-Zink-Komplexen.

ZnEt₂ an (bdi)H-Liganden erhalten.^[143] Die [(bdi)ZnOAc]-Verbindungen kristallisierten als Dimere mit verbrückenden μ,η^2 -Acetaten. Die Reaktion von [(bdi)ZnEt] mit MeOH lieferte dimere [(bdi)ZnOMe]-Komplexe (**37a,b**; **39a,b**).^[143,146] Deprotonierung von (bdi)H mit Zn[N(SiMe₃)₂]₂ ergab monomeres, dreifach-koordiniertes [(bdi)Zn[N(SiMe₃)₂]] (**38a,b**);^[146,154] eine nachfolgende Alkoholyse mit iPrOH lieferte [(bdi)Zn(OiPr)]-Komplexe (**37c,d**), die im festen Zustand dimer vorliegen. Die Komplexe des bdi-Liganden mit Zinkacetat-, -methoxid-, -isopropoxid und -bis(trimethylsilyl)amid waren sämtlich in der alternierenden Copolymerisation von CHO und CO₂ aktiv.^[143,145,146,149-151] Die [(bdi)Zn(OiPr)]-Komplexe sind darüber hinaus in der lebenden Polymerisation von Lactid,^[154,155] ϵ -Caprolacton und β -Butyrolacton^[156] aktiv. Die Röntgenstrukturanalysen zeigten, dass [(bdi)ZnOAc]-, [(bdi)Zn(OiPr)]- und [(bdi)ZnOMe]-Verbindungen im festen Zustand als Dimere vorliegen, während der Aggregationszustand in Lösung laut ¹H-NMR-Spektroskopie stark von sterischen Einflüssen abhängt.^[143,146,151,154] Beispielsweise zeigte sich, dass **36a** und **37c** bei bestimmten Temperaturen und Konzentrationen ein Monomer \rightleftharpoons Dimer-Gleichgewicht einnehmen,^[143,156] wohingegen **36b**, **37b** und **37d** auch bei höheren Temperaturen als Dimere vorliegen.^[146,156] Zugleich hing die Polymerisationsaktivität von geringfügigen Modifikationen an den *ortho*-Positionen der N-Aryl-Substituenten ab. Komplexe mit kleinen Methyl-Substituenten waren nicht aktiv, wohingegen solche mit sterisch anspruchsvollen Isopropyl-Substituenten zu TOFs von 431 h^{-1} und 360 h^{-1} führten (Tabelle 2).^[151] Das unsymmetrische **36c** lieferte PCHC (99% Carbonatverkettungen, $M_n = 23\,300 \text{ g mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 1.15$) mit einer TOF von 729 h^{-1} . Die elektronischen Eigenschaften spielen für die Aktivität offenbar eine wichtige Rolle, da elektronenziehende CN-Substituenten die Polymerisationsgeschwindigkeit erhöhten. **36d** erzeugte PCHC (90% Carbonatverkettungen, $M_n = 17\,900 \text{ g mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 1.15$) mit einer TOF von 917 h^{-1} in nur 20 Minuten. Die Kombination aus unsymmetrischer Ligandenumgebung und elektronenziehenden Cyan-Substituenten ergibt die aktivsten bisher bekannten Katalysatoren.^[149] **39a** und **39b** katalysieren bei 50 °C und in nur 10 Minuten die Copolymerisation von 1000 Äquivalenten CHO

mit CO_2 (7 atm) zu hochmolekularen Polymeren ($M_n \approx 22000 \text{ g mol}^{-1}$) mit kleinen PDIs ($M_w/M_n = 1.09-1.11$) und extrem hohen TOFs von 2170 bzw. 2290 h^{-1} (siehe Tabelle 2).

In Versuchen, monomere β -Diiminat-Komplexe zu isolieren, untersuchten Chisholm et al. sperrige Initiatoren wie $t\text{BuOH}$ und Ph_3SiOH .^[157,158] Wie erwartet, waren die monomeren Komplexe **40** und **41** (Abbildung 15) in der alternie-

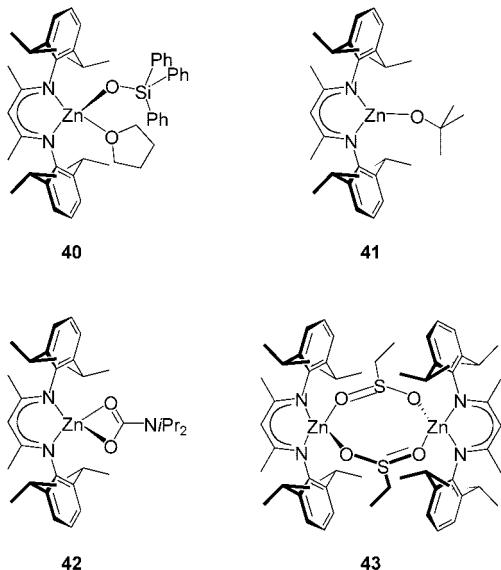


Abbildung 15. Monomere und dimere $[(\text{bdi})\text{ZnOR}]$ -Komplexe.

renden $\text{CHO}-\text{CO}_2$ -Copolymerisation aktiv. Der Komplex **41** kuppelte außerdem PO mit CO_2 zu Propylencarbonat (Ausbeute nicht angegeben). Überraschenderweise war Chisholms $[(\text{bdi})\text{ZnNiPr}_2]$, ein Analogon zu unserem Komplex **38a**, nicht in der Copolymerisation aktiv, reagierte aber bereitwillig mit CO_2 zu **42**. Wie Rieger et al. unlängst zeigten, kann ein Ethylsulfonat als Initiator zur Copolymerisation eingesetzt werden.^[159] Der Komplex **43** (Abbildung 15), der durch Einleiten von SO_2 in eine Lösung von $[(\text{bdi})\text{ZnEt}]$ synthetisiert wurde, war außerdem in der $\text{CHO}-\text{CO}_2$ -Copolymerisation aktiv. Die Aktivität ist mit der von **36a** vergleichbar, was auf ähnliche katalytisch aktive Spezies hinweist. Anhand von bimodalen Spuren im Gelpermeationschromatogramm wurde gemutmaßt, dass sowohl monomere als auch dimere bdi-Zink-Komplexe aktiv sind, mechanistische Studien stehen aber noch aus. Es wurden auch oligomere bdi-Liganden aus 4,4'-Methylenedianilin und 2,4-Pentandion hergestellt, deren Zink-Komplexe moderate Aktivitäten in der $\text{CHO}-\text{CO}_2$ -Copolymerisation zeigen (TOF = 11.3 h^{-1}).^[160-162]

Yu und Jones berichteten kürzlich, dass β -Diiminat-Zink-Katalysatoren auf SiO_2 -Trägern in der $\text{CHO}-\text{CO}_2$ -Copolymerisation aktiv sind.^[163] Die Komplexe **44**, **45a** und **45b** (Abbildung 16), Vorstufen der auf SiO_2 immobilisierten Komplexe, zeigten unter 7 atm CO_2 und bei 50°C Aktivitäten von 110, 60 bzw. 65 h^{-1} . Die erhaltenen Polycarbonate enthielten $>92\%$ Carbonatverkettungen bei Molekulargewichten von 8700 bis 13300 g mol^{-1} und PDIs von 1.03 bis 1.28 . **45a** und **45b** wurden auf mesoporösem SBA-15 und

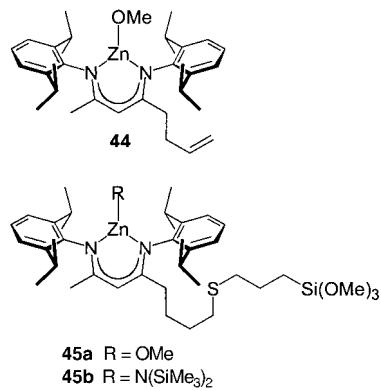


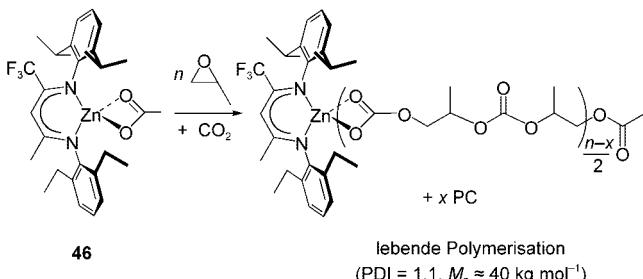
Abbildung 16. Vorstufen für Silica-immobilisierte BDI-Zink-Katalysatoren.

Controlled-Pore-Glas immobilisiert, allerdings sanken die Geschwindigkeiten der PCHC-Bildung (TOFs $5-21 \text{ h}^{-1}$) und der Anteil der Carbonatverkettungen (33–78%). Die Molekulargewichte nahmen nicht ab, was insgesamt darauf hinweist, dass nach der Immobilisierung eine geringere Zahl von aktiven Zink-Zentren zur Verfügung stand. Aufgrund der Ergebnisse schlugen Yu und Jones einen Mechanismus vor, nach dem eine Monometallspezies die Copolymerisation katalysiert.^[163] Hochdurchsatz-Techniken wurden zum Screening von $\text{CHO}-\text{CO}_2$ -Copolymerisationen mit β -Diiminat-Zink-Katalysatoren eingesetzt, jedoch beschränkten sich diese Studien bisher auf bekannte Verbindungen (**38a,b**).^[164]

Morokuma und Mitarbeiter untersuchten mithilfe der Hybrid-Molekülorbitalmethode ONIOM die alternierende Copolymerisation von Epoxiden mit CO_2 in Gegenwart von monomerem **37a**.^[165] Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt der Copolymerisation wurde die Insertion des Epoxids in eine Zink-Carbonat-Bindung vorgeschlagen. Es wurde gefunden, dass bei alicyclischen Epoxiden wie CHO die Aktivierungsbarriere für die Epoxidringöffnung durch ein Zinkcarbonat aufgrund von Ring-, Torsions- und Winkelspannungen drastisch herabgesetzt ist. Dagegen sagt die Studie voraus, dass aliphatische Epoxide wie EO wegen der hohen Aktivierungsbarrieren der Epoxidringöffnung nicht copolymerisieren können.

Geringfügige elektronische und sterische Modifikationen an $[(\text{bdi})\text{ZnOR}]$ -Komplexen ($\text{R} = \text{Alkyl oder Acyl}$) führen zu drastisch erhöhten Aktivitäten in der $\text{CHO}-\text{CO}_2$ -Copolymerisation.^[146,149,151] Im Verlauf dieser Untersuchungen wurden in unserer Arbeitsgruppe ebenfalls Katalysatoren zur PO- CO_2 -Kupplung entdeckt.^[150] Die PO- CO_2 -Kupplung hing empfindlich von den Reaktionsbedingungen ab, und sowohl die Temperatur wie auch der Druck hatten einen entscheidenden Einfluss auf den Reaktionsverlauf. Das unsymmetrische **36e** lieferte bei 50°C und 20 atm CO_2 PC mit einer TOF von 50 h^{-1} . Durch einfache Temperaturniedrigung auf 25°C wurde die PC-Bildung bis zu einem PPC/PC-Verhältnis von 85:15 zurückgedrängt (TOF 47 h^{-1}). Das Polycarbonat enthielt $>99\%$ Carbonatverkettungen und zeigte eine T_g von 38°C , einen M_n -Wert von 43300 g mol^{-1} und einen PDI von 1.09. Darüber hinaus ließen die $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren ein regiostatisches Copolymer erkennen,^[166,167]

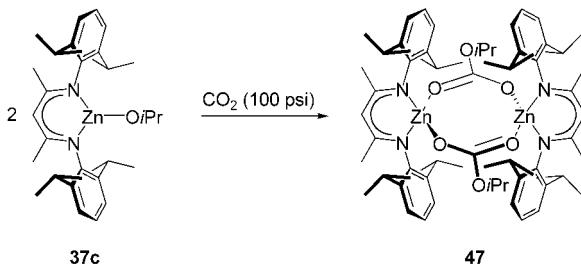
ein Anzeichen dafür, dass die Ringöffnung an beiden C-O-Bindungen stattfindet. Weitere Modifikationen der Ligandenarchitektur brachten den Komplex **46** hervor (Schema 13), den bis heute wirksamsten Katalysator zur PO-CO₂-Copolymerisation. **46** copolymerisierte PO mit CO₂



Schema 13. Unsymmetrischer, elektronenarmer bdi-Zink-Komplex zur Copolymerisation von PO mit CO₂.

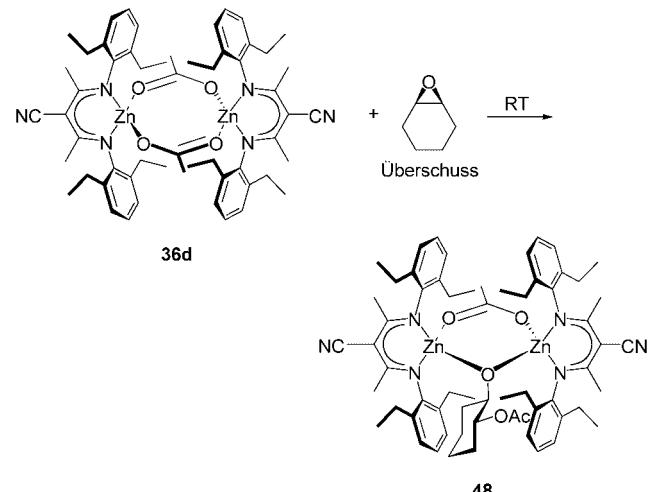
bei 25°C und 7 atm CO₂ zu PPC (>99 % Carbonatverketungen, $M_n = 36\,700 \text{ g mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 1.13$) mit einer TOF von 235 h⁻¹ (Tabelle 2). Allerdings lag die Polymer-Selektivität nur bei 75 %. Eine Erhöhung des CO₂-Drucks auf 35 atm begünstigte die Polymerbildung bis hin zu einer Selektivität von 93 % bei fast gleichbleibender katalytischer Aktivität (TOF = 138 h⁻¹). Der Komplex **46** ist außerdem hoch aktiv in der PC-Bildung bei hohen Temperaturen. Bei 75°C wird PC mit TOFs von über 1000 h⁻¹ erzeugt.^[168]

Unsere Arbeitsgruppe führte mechanistische Studien zur [(bdi)ZnOR]-katalysierten Copolymerisation von CHO mit CO₂ durch.^[151] Stöchiometrische Modellreaktionen der Initiierungsschritte der Copolymerisation zeigten, dass Zinkalkoxide CO₂ einbauen, während Zinkacetate mit CHO reagieren. Zum Beispiel reagierte **37c**, ein bei Raumtemperatur monomeres Zinkalkoxid ($[\text{Zn}] = 0.01 \text{ M}$ in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$), sofort mit CO₂ zu **47** (Schema 14). Eine Röntgenstrukturanalyse



Schema 14. Insertion von CO₂ in [(bdi)Zn(OiPr)].

ergab, dass **47** in Form eines μ,η^2 -Carbonat-verbrückten Dimers kristallisiert. Der Komplex **47** ist mit **36a** praktisch isostrukturell, was eine ähnliche Reaktivität bei der Copolymerisation vermuten lässt. Im Verlauf einiger Tage inserierte **36d** CHO unter Bildung von **48** (Schema 15). Laut Röntgenstrukturanalyse liegt **48** im festen Zustand als Acetat-verbrücktes Dimer vor. **47** und **48** fungieren als Modellverbindungen für vermutete Zwischenstufen der Copolymerisation.

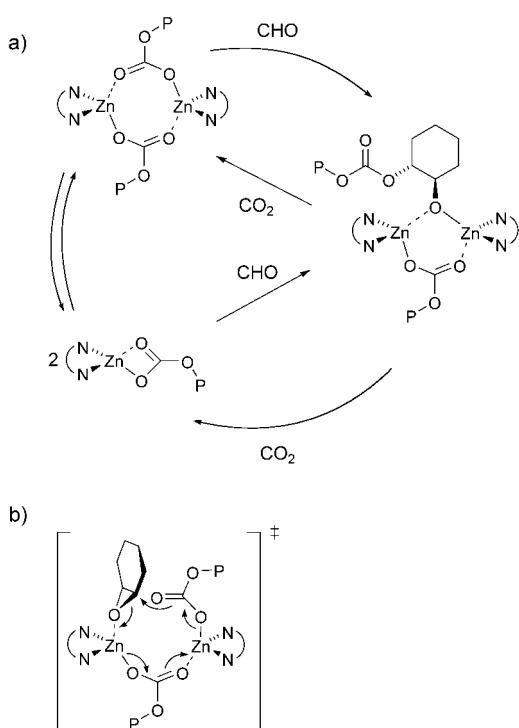


Schema 15. Insertion von CHO in [(bdi)ZnOAc].

Wegen der schnellen Reaktion von CO₂ mit **37c** wurde die CHO-Insertion als geschwindigkeitsbestimmender Schritt vorausgesagt. Die Polymerisationskinetik wurde in Gegenwart von **36a-c** mit In-situ-FT-IR untersucht. Die Studien ergaben eine Abhängigkeit nullter Ordnung bezüglich CO₂ und erster Ordnung bezüglich CHO. Demzufolge muss die Insertion von CHO in ein Zinkcarbonat tatsächlich der geschwindigkeitsbestimmende Schritt sein. Die Copolymerisation von CHO (1.98 M in Toluol) mit 20 atm CO₂ bei 50°C mit dem sterisch ungehinderten, dimeren **36b** verläuft bezüglich [(bdi)ZnOR] (R = Alkyl, Acyl oder Polymerkette) mit einer Ordnung von 1.02 ± 0.03 . Dagegen wurde für **36c** unter den gleichen Bedingungen eine Ordnung von 1.83 ± 0.04 bezüglich [(bdi)ZnOR] bestimmt. Folglich gilt für die Copolymerisation von CHO mit CO₂ mit **36c** bei 50°C das Geschwindigkeitsgesetz: $d[\text{P}]/dt = k[\text{Epoxid}]^{1.0}[\text{Zn}]^{1.83}$. Bei niedrigeren Temperaturen (30°C) sinkt für **36c** die Ordnung bezüglich [(bdi)ZnOR] auf 1.37 ± 0.02 . Auf der Grundlage von Untersuchungen mit [(bdi)ZnOR]-Lösungen (R = Alkyl oder Acyl), stöchiometrischen Insertionsreaktionen und kinetischen Studien wurde ein Mechanismus unter Beteiligung zweier Metallzentren vorgeschlagen (Schema 16a). Sterisch beladene bdi-Zink-Komplexe (**36a** und **36c**) öffnen den Epoxidring über einen zweikernigen Übergangszustand (Schema 16b) bei einem vorwiegend monomeren Grundzustand. Hingegen inserieren sterisch ungehinderte bdi-Zink-Komplexe (**36b**) CHO über einen zweikernigen Übergangszustand bei einem vollständig dimeren Grundzustand.

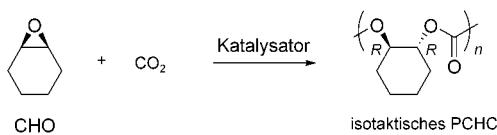
7.6. Zink-Katalysatoren zur asymmetrischen CHO-CO₂-Copolymerisation

Aus naheliegenden Gründen ist man daran interessiert, die absolute Stereochemie der Ringöffnung bei Epoxid-CO₂-Copolymerisationen zu steuern. Erstens beeinflusst die Mikostruktur unmittelbar die Polymereigenschaften,^[169] und zweitens ist die kinetische Racematspaltung racemischer Epoxide oder die Desymmetrisierung von *meso*-Epoxiden



Schema 16. a) Vorgeschlagener Copolymerisations-Mechanismus mit bdi-Zink-Komplexen und b) Übergangszustand der Epoxidringöffnung (P = Polymerkette).

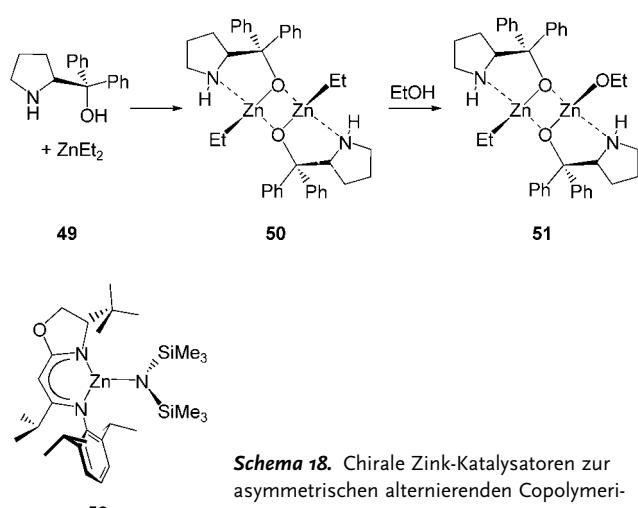
durch Copolymerisation ein möglicher Weg zu wertvollen chiralen Synthesebausteinen. Die *meso*-Verbindung CHO ist ein ideales Substrat zur Desymmetrisierung mithilfe chiraler Katalysatoren.^[170] 1999 berichteten Nozaki et al., dass eine 1:1-Mischung von ZnEt₂ und (*S*)- α,α -Diphenylpyrrolidin-2-yl-methanol (**49**) in der stereoselektiven CHO-CO₂-Copolymerisation bei 40°C und 30 atm CO₂ aktiv war (Schema 17)



Schema 17. Asymmetrische Copolymerisation von CHO mit CO₂.

und 18).^[171,172] Das Polycarbonat enthielt 100 % Carbonatverkettungen bei einem M_n -Wert von 8400 g mol⁻¹ und einem PDI von 2.2. Die Hydrolyse des PCHC mit einer Base führte zum entsprechenden *trans*-Cyclohexan-1,2-diol mit 73 % Enantiomerüberschuss. ¹³C-NMR-Spektroskopie an vergleichbaren oligomeren Polycarbonaten ermöglichte die spektrale Zuordnung für isotaktische (153.7 ppm) und syndiotaktische Dyaden (153.3–153.1 ppm).^[173] Die Ringöffnung verlief letztlich unter vollständiger Inversion der Konfiguration (S_N2 -Mechanismus), da kein *cis*-Cyclohexan-1,2-diol beobachtet wurde.

Eine aktuelle Veröffentlichung von Nozaki und Mitarbeitern beschreibt die Isolierung von vermuteten Zwischenprodukten der asymmetrischen alternierenden Copolymerisati-



Schema 18. Chirale Zink-Katalysatoren zur asymmetrischen alternierenden Copolymerisation von CHO mit CO₂.

on.^[174] Die Reaktion von ZnEt₂ mit (*S*)- α,α -Diphenylpyrrolidin-2-yl-methanol lieferte das Dimer **50**, das durch Röntgenbeugung strukturell charakterisiert wurde (Schema 18). Bei 40°C und 30 atm CO₂ katalysierte **50** die Bildung von isotaktischem PCHC ($M_n = 11800 \text{ g mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 15.7$, TOF = 0.6 h⁻¹) mit einem geringfügig niedrigeren Enantiomerüberschuss von 49 %. Wurde die Copolymerisation mit **50** und 0.2 bis 1.0 Äquivalenten EtOH ausgeführt, stiegen die Enantioselektivitäten bis auf 80 % ee, und eine bessere Steuerung der Molekulargewichte und PDIs resultierte. Der Komplex **51** wurde als aktive initiiierende Spezies angenommen (siehe Schema 18). Eine Endgruppenanalyse durch MALDI-TOF-Massenspektrometrie zeigte in Abwesenheit von EtOH Signale, die der durch Aminoalkohol initiierten Polymerisation zuzuordnen sind. Wurde der Zusatz an EtOH von 0.2 auf 1.0 Äquivalente erhöht, verschwanden die Signale der durch Aminoalkohol initiierten Polycarbonate und die Peaks der durch EtOH initiierten Polycarbonate traten hervor. Eine zusätzliche Endgruppenanalyse mit ¹H-NMR-Spektroskopie bestätigte die Ergebnisse. Schließlich deuten mechanistische Studien darauf hin, dass die dimere Form des Katalysators tatsächlich die aktive Spezies ist.

Unsere Arbeitsgruppe entwickelte C_1 -symmetrische Bis(trimethylsilyl)amidozink-Komplexe mit Imin-Oxazolin-Liganden zur stereoselektiven, alternierenden Copolymerisation von CHO mit CO₂ (Schema 18).^[145] Durch Modifizieren der elektronischen und sterischen Eigenschaften wurde letztlich der Komplex **52** erhalten, der die höchsten Enantioselektivitäten erzeugt (RR/SS 86:14, 72 % ee). Das erhaltene PCHC enthielt 100 % Carbonatverkettungen bei einem M_n -Wert von 14700 g mol⁻¹, einem PDI von 1.35, einer T_g von 120°C und einer T_m von 220°C. Eine Stereokontrolle gelang ebenfalls in der alternierenden Copolymerisation von CPO mit CO₂; das Poly(cyclopentencarbonat) wurden mit einem RR/SS-Verhältnis von 88:12 (76 % ee) erhalten. Wie die ¹³C-NMR-Spektren belegen, stimmen die experimentellen Konzentrationen an Carbonyl-Tetraden mit den Tetraden-Konzentrationen überein, wie sie für einen durch enantiomorphe Zentren gesteuerten Mechanismus vorausgesagt werden.^[145]

Die oben beschriebenen Beiträge sind ein wichtiger Schritt hin zur Produktion von wohldefinierten taktischen Polycarbonaten.

8. Zusammenfassung und Ausblick

Im vergangenen Jahrzehnt wurden in der Chemie der CO₂-Epoxid-Kupplung bedeutende Fortschritte erzielt. Homogene Katalysatoren ermöglichen schnellere und selektivere CO₂-Epoxid-Copolymerisationen als ihre heterogenen Gegenstücke. Wohldefinierte homogene Katalysatoren schaffen neue Perspektiven für die Nutzbarmachung von CO₂ und erlauben ein sehr viel tieferes mechanistisches Verständnis dieser Systeme. Ausgehend von preiswerten Epoxiden ergeben sich mit den derzeitigen Katalysatoren praktikable Synthesewege zu einer Vielzahl von Polycarbonaten wie Poly(cyclohexencarbonat), Poly(propylencarbonat) sowie zu Terpolymeren aus CHO, PO und CO₂. Es wurden lebende Katalysatorsysteme gefunden, die Blockcopolymere und Polymere liefern, deren Molekulargewichte durch die Monomer/Initiator-Verhältnisse festgelegt sind. Mit geringfügigen Modifikationen der Katalysator-Architektur sind Polycarbonate wie auch cyclische Carbonate mit hohen Geschwindigkeiten und Selektivitäten synthetisierbar. Bei Verwendung homogener Katalysatoren bietet sich schließlich die Möglichkeit, durch Einstellung der Reaktionsbedingungen (Druck, Temperatur, Cokatalysatoren) die Bildung von cyclischen Carbonaten und/oder Polycarbonaten präzise zu steuern.

Trotz der jüngsten Fortschritte sind noch zahlreiche Aufgaben zu bewältigen. Wegen ihrer hohen Kosten und ihrer geringen thermischen Stabilität sind die Einsatzmöglichkeiten von Epoxid-CO₂-Copolymeren gegenwärtig eingeschränkt. Es wird daher nötig sein, Katalysatorsysteme zu entwickeln, die in der Lage sind, diese Polymere kostengünstig zu erzeugen. Weiterhin sind Methoden zur Herstellung von Polymeren mit erhöhter thermischer Stabilität erforderlich. Überraschenderweise zeigten bisher nur Cr-, Co- und Zn-Verbindungen signifikante Aktivitäten in der Copolymerisation von CO₂ mit Epoxiden. Die ungewöhnliche Reaktivität dieser Metalle sollte weiter erschlossen werden, und andere Metalle wie Mg, Mn, Fe und Ni sind zu untersuchen. Andere Comonomere wie Lactone, Isocyanate, Aziridine oder neue Epoxide wie Limonenoxid und Styroloxid bieten sich als vielversprechende Reagentien für die Herstellung einzigartiger Copolymeren an. Durch den Einsatz homogener lebender Katalysatoren existieren unbegrenzte Möglichkeiten für neue, faszinierende Copolymer-Mikrostrukturen. Lebende Systeme ermöglichen die exakte Steuerung von Molekulargewichten, geringe PDIs, die Copolymer-Synthese durch sequenzielle Monomerzugabe und die Funktionalisierung von Kettenenden. In homogenen Katalysatorsystemen kann ein Metallzentrum nur eine einzige Kette erzeugen, sodass es sich lohnen dürfte, Strategien wie die der „unsterblichen Polymerisation“ nach Inoue weiterzuentwickeln. Obgleich die enantioselektive Copolymerisation von CO₂ mit Epoxiden bereits gelungen ist, sind zur Verbesserung der physikalischen Eigenschaften noch wesentlich höhere Grade an Stereo- und Regiokontrolle erforderlich.

Ohne Zweifel werden zukünftige Forschungen an dieser Schnittstelle zwischen Anorganischer Chemie und Polymerchemie weiter spannende Ergebnisse hervorbringen – zum Nutzen beider Fachgebiete. Homogene Katalysatoren werden die zielgerichtete Synthese von Epoxid-CO₂-Copolymeren mit exakt festgelegter Architektur ermöglichen und zahlreiche Perspektiven in der Polymer-Forschung eröffnen.

Abkürzungen

bdi	β-Diiminat
CHC	Cyclohexencarbonat
CHO	Cyclohexenoxid
CPO	Cyclopentenoxid
EC	Ethylencarbonat
EO	Ethylenoxid
PC	Propylencarbonat
PCHC	Poly(cyclohexencarbonat)
PEC	Poly(ethylencarbonat)
PO	Propylenoxid
PPC	Poly(propylencarbonat)
PPO	Poly(propylenoxid)
SO	Styroloxid
tpp	Tetraphenylporphyrin

Unser Dank gilt der Unterstützung durch die NSF (CHE-9875261, CHE-0243605, DMR-0079992), das Cornell University Center for Biotechnology, Eastman Chemical und Sumitomo Chemicals sowie der Packard Foundation, der Sloan Foundation und der Beckman Foundation für die Unterstützung unserer Forschungen zur Nutzbarmachung von CO₂. D.R.M. dankt der Corning Foundation für ein Forschungsstipendium.

Eingegangen am 26. April 2004
Online veröffentlicht am 23. November 2004
Übersetzt von Dr. Klaus Rabe, Kiel

- [1] T. U. Gerngross, S. C. Slater, *Sci. Am.* **2000**, 283(2), 36–41.
- [2] R. A. Gross, B. Kalra, *Science* **2002**, 297, 803–807.
- [3] M. Okada, *Prog. Polym. Sci.* **2002**, 27, 87–133.
- [4] H. Danner, R. Braun, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, 28, 395–405.
- [5] H. Arakawa, M. Aresta, J. N. Armor, M. A. Barteau, E. J. Beckman, A. T. Bell, J. E. Bercaw, C. Creutz, E. Dinjus, D. A. Dixon, K. Domen, D. L. DuBois, J. Eckert, E. Fujita, D. H. Gibson, W. A. Goddard, D. W. Goodman, J. Keller, G. J. Kubas, H. H. Kung, J. E. Lyons, L. E. Manzer, T. J. Marks, K. Morokuma, K. M. Nicholas, R. Periana, L. Que, J. Rostrup-Nielsen, W. M. H. Sachtler, L. D. Schmidt, A. Sen, G. A. Somorjai, P. C. Stair, B. R. Stults, W. Tumas, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 953–996.
- [6] W. Leitner, *C. R. Acad. Sci. Ser. IIc* **2000**, 3, 595–600.
- [7] A. I. Cooper, *J. Mater. Chem.* **2000**, 10, 207–234.
- [8] C. Bolm, O. Beckmann, O. A. G. Dabard, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 957–959; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 907–909.
- [9] Einschlägige Literatur zur CO₂-Fixierung und/oder zu katalytischen Reaktionen mit CO₂: a) G. Musie, M. Wei, B. Subramaniam, D. H. Busch, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 219, 789–820; b) W. Leitner, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, 153, 257–284; c) W.

- Leitner, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2391–2405; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2207–2221.
- [10] M. Shi, Y. M. Shen, *Curr. Org. Chem.* **2003**, *7*, 737–745.
- [11] X. Yin, J. R. Moss, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *181*, 27–59.
- [12] D. Walther, M. Ruben, S. Rau, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *182*, 67–100.
- [13] A. Behr, *Carbon Dioxide Activation by Metal Complexes*, VCH, Weinheim, 1988.
- [14] D. H. Gibson, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2063–2095.
- [15] D. Walther, *Coord. Chem. Rev.* **1987**, *79*, 135–174.
- [16] P. G. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 475–493.
- [17] J. L. Kendall, D. A. Canelas, J. L. Young, J. M. DeSimone, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 543–563.
- [18] S. Inoue, *CHEMTECH* **1976**, *6*, 588–594.
- [19] W. Kuran, *Prog. Polym. Sci.* **1981**, *23*, 919–992.
- [20] D. J. Daresbourg, M. W. Holtcamp, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *153*, 155–174.
- [21] M. S. Super, E. J. Beckman, *Trends Polym. Sci.* **1997**, *5*, 236–240.
- [22] E. J. Beckman, *Science* **1999**, *283*, 946–947.
- [23] D. X. Wang, M. Q. Kang, X. K. Wang, *Prog. Chem.* **2002**, *14*, 462–468.
- [24] H. Pang, B. Liao, Y. H. Huang, G. M. Cong, *Chin. J. Appl. Chem.* **2001**, *18*, 347–350.
- [25] <http://www.empowermaterials.com> (Zugriff am 25. April 2004).
- [26] S. D. Thorat, P. J. Phillips, V. Semenov, A. Gakh, *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *89*, 1163–1176.
- [27] S. M. Peng, Y. An, C. Chen, B. Fei, Y. Zhuang, L. Dong, *Polym. Degrad. Stab.* **2003**, *80*, 141–147.
- [28] B. Liu, L. Chen, M. Zhang, A. Yu, *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, *23*, 881–884.
- [29] S. J. Wang, L. C. Du, X. S. Zhao, Y. Z. Meng, S. C. Tjong, *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *85*, 2327–2334.
- [30] T. Sarbu, T. Styranc, E. J. Beckman, *Nature* **2000**, *405*, 165–168.
- [31] C. Koning, J. Wildeson, R. Parton, B. Plum, P. Steeman, D. J. Daresbourg, *Polymer* **2001**, *42*, 3995–4004.
- [32] C. K. Harnett, G. W. Coates, H. G. Craighead, *J. Vac. Sci. Technol. B* **2001**, *19*, 2842–2845.
- [33] C. K. Harnett, K. M. Satyalakshmi, G. W. Coates, H. G. Craighead, *J. Photopolym. Sci. Technol.* **2002**, *15*, 493–496.
- [34] D. A. Czaplewski, J. Kameoka, R. Mathers, G. W. Coates, H. G. Craighead, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 4836–4838.
- [35] J. P. Jayachandran, H. A. Reed, H. Zhen, L. F. Rhodes, C. L. Henderson, S. A. B. Allen, P. A. Kohl, *J. Microelectromech. Syst.* **2003**, *12*, 147–159.
- [36] A. G. Shaikh, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 951–976.
- [37] J. H. Clements, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, *42*, 663–674.
- [38] A. Rokicki, *Prog. Polym. Sci.* **2000**, *25*, 259–342.
- [39] G. W. Coates, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1223–1252.
- [40] G. W. Coates, P. D. Hustad, S. Reinartz, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2340–2361; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2236–2257.
- [41] B. J. O'Keefe, M. A. Hillmyer, W. B. Tolman, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 2215–2224.
- [42] R. H. Grubbs, *Handbook of Metathesis*, Wiley, New York, 2003.
- [43] G. W. Coates, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 467–475.
- [44] S. Inoue, H. Koinuma, T. Tsuruta, *J. Polym. Sci. Part B* **1969**, *7*, 287–292.
- [45] S. Inoue, H. Koinuma, T. Tsuruta, *Makromol. Chem.* **1969**, *130*, 210–220.
- [46] M. Kobayashi, S. Inoue, T. Tsuruta, *Macromolecules* **1971**, *4*, 658–659.
- [47] M. Kobayashi, Y. L. Tang, T. Tsuruta, S. Inoue, *Makromol. Chem.* **1973**, *169*, 69–81.
- [48] M. Kobayashi, S. Inoue, T. Tsuruta, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1973**, *11*, 2383–2385.
- [49] S. Inoue, M. Kobayashi, H. Koinuma, T. Tsuruta, *Makromol. Chem.* **1972**, *155*, 61–73.
- [50] W. Kuran, S. Pasynkiewicz, J. Skupinska, A. Rokicki, *Makromol. Chem. Macromol. Chem. Phys.* **1976**, *177*, 11–20.
- [51] P. Gorecki, W. Kuran, *J. Polym. Sci. Part C* **1985**, *23*, 299–304.
- [52] W. Kuran, T. Listos, *Macromol. Chem. Phys.* **1994**, *195*, 977–984.
- [53] K. Soga, E. Imai, I. Hattori, *Polym. J.* **1981**, *13*, 407–410.
- [54] Y. Hino, *Polym. J.* **1984**, *16*, 159–163.
- [55] T. Tsuruta, *Makromol. Chem.* **1986**, *6*, 23–31.
- [56] W. Kuran, *Appl. Organomet. Chem.* **1991**, *5*, 191–194.
- [57] W. Kuran, T. Listos, *Macromol. Chem. Phys.* **1994**, *195*, 1011–1015.
- [58] W. Kuran, T. Listos, *Pol. J. Chem.* **1994**, *68*, 1071–1083.
- [59] S. Inoue, H. Koinuma, Y. Yokoo, T. Tsuruta, *Makromol. Chem.* **1971**, *143*.
- [60] S. Inoue, *J. Polym. Sci. Part A* **2000**, *38*, 2861–2871.
- [61] N. Takeda, S. Inoue, *Makromol. Chem.* **1978**, *179*, 1377–1381.
- [62] T. Aida, S. Inoue, *Macromolecules* **1981**, *14*, 1162–1166.
- [63] T. Aida, S. Inoue, *Macromolecules* **1981**, *14*, 1166–1169.
- [64] T. Aida, S. Inoue, *Macromolecules* **1982**, *15*, 682–684.
- [65] T. Aida, S. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1304–1309.
- [66] T. Aida, S. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1358–1364.
- [67] T. Aida, M. Ishikawa, S. Inoue, *Macromolecules* **1986**, *19*, 8–13.
- [68] J. H. Jung, M. Ree, T. Chang, *J. Polym. Sci. Part A* **1999**, *37*, 3329–3336.
- [69] K. Kasuga, S. Nagao, T. Fukumoto, M. Handa, *Polyhedron* **1996**, *15*, 69–72.
- [70] K. Shimasaki, T. Aida, S. Inoue, *Macromolecules* **1987**, *20*, 3076–3080.
- [71] Y. Watanabe, T. Yasuda, T. Aida, S. Inoue, *Macromolecules* **1992**, *25*, 1396–1400.
- [72] H. Sugimoto, H. Ohshima, S. Inoue, *J. Polym. Sci. Part A* **2003**, *41*, 3549–3555.
- [73] X. B. Lu, X. J. Feng, R. He, *Appl. Catal. A* **2002**, *234*, 25–33.
- [74] X. B. Lu, R. He, C. X. Bai, *J. Mol. Catal. A* **2002**, *186*, 1–11.
- [75] D. J. Daresbourg, E. L. Maynard, M. W. Holtcamp, K. K. Klausmeyer, J. H. Reibenspies, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2682–2684.
- [76] W. Kuran, T. Listos, M. Abramczyk, A. Dawidek, *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.* **1998**, *35*, 427–437.
- [77] T. Sarbu, E. J. Beckman, *Macromolecules* **1999**, *32*, 6904–6912.
- [78] T. Sarbu, T. J. Styranc, E. J. Beckman, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, *39*, 4678–4683.
- [79] W. J. Kruper, D. V. Dellar, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 725–727.
- [80] W. J. Kruper, D. V. Dellar, US Patent 4,663,467, **1987** [Chem. Abstr. **1987**, *107*, 98598b].
- [81] S. Mang, A. I. Cooper, M. E. Colclough, N. Chauhan, A. B. Holmes, *Macromolecules* **2000**, *33*, 303–308.
- [82] A. B. Holmes, S. A. Mang (Secretary of State for Defence, UK; Qinetiq Ltd.), Brit. UK Pat. Appl. 2352449, **2001** [Chem. Abstr. **2001**, *134*, 237964].
- [83] L. M. Stamp, S. A. Mang, A. B. Holmes, K. A. Knights, Y. R. de Miguel, I. F. McConvey, *Chem. Commun.* **2001**, 2502–2503.
- [84] Zur asymmetrischen Ringöffnung von Epoxiden mit Cr- oder Co-Salen-Komplexen siehe z. B.: a) E. N. Jacobsen, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 421–431; b) J. M. Ready, E. N. Jacobsen, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1374–1377; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1374–1377; c) S. E. Schaus, B. D. Brandes, J. F. Larrow, M. Tokunaga, B. Hansen, A. E. Gould, M. E. Furrow, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1307–1315; d) J. M. Ready, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2687–2688; e) R. G. Konsler, J. Karl, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10780–10781; f) K. B. Hansen, J. L. Leighton, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10924–10925.
- [85] E. N. Jacobsen, M. Tokunaga, J. F. Larrow, PCT Int. Appl. WO 00/09463, **2000**.

- [86] R. L. Paddock, S. T. Nguyen, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11498–11499.
- [87] D. J. Dahrensbourg, J. C. Yarbrough, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6335–6342.
- [88] D. J. Dahrensbourg, J. L. Rodgers, C. C. Fang, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4498–4500.
- [89] D. J. Dahrensbourg, J. C. Yarbrough, C. Ortiz, C. C. Fang, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7586–7591.
- [90] R. Eberhardt, M. Allmendinger, B. Rieger, *Macromol. Rapid Commun.* **2003**, *24*, 194–196.
- [91] K. Soga, K. Uenishi, S. Ikeda, *J. Polym. Sci. Polym. Sci. Ed.* **1979**, *17*, 415–423.
- [92] Y. M. Shen, W. L. Duan, M. Shi, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 1559–1562.
- [93] Z. Q. Qin, C. M. Thomas, S. Lee, G. W. Coates, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5642–5645; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5484–5487.
- [94] R. Paddock, Y. Hiyama, J. McKay, S. Nguyen, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 2023–2026.
- [95] 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*, 3732–3733.
- [96] X. H. Chen, Z. Q. Shen, Y. F. Zhang, *Macromolecules* **1991**, *24*, 5305–5308.
- [97] Z. Q. Shen, X. H. Chen, Y. F. Zhang, *Macromol. Chem. Phys.* **1994**, *195*, 2003–2011.
- [98] J. T. Guo, X. Y. Wang, Y. S. Xu, J. W. Sun, *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *87*, 2356–2359.
- [99] C. S. Tan, T. J. Hsu, *Macromolecules* **1997**, *30*, 3147–3150.
- [100] T. J. Hsu, C. S. Tan, *Polymer* **2001**, *42*, 5143–5150.
- [101] Z. Quan, X. H. Wang, X. J. Zhao, F. S. Wang, *Polymer* **2003**, *44*, 5605–5610.
- [102] B. Y. Liu, X. J. Zhao, X. H. Wang, F. S. Wang, *J. Polym. Sci. Part A* **2001**, *39*, 2751–2754.
- [103] A. Rokicki (Air Products and Chemicals, Inc. und Arco Chemical Co.), US Pat. App., **1990**, US 4,943,677 [*Chem. Abstr.* **1990**, *113*, 192136].
- [104] S. A. Motika, T. L. Pickering, A. Rokicki, B. K. Stein (Air Products and Chemicals, Inc., Arco Chemical Co. und Mitsui Petrochemical Industries Ltd.), US Pat. App., **1991**, US Patent 5,026,676 [*Chem. Abstr.* **1991**, *115*, 93209].
- [105] H. N. Sun, (Arco Chemical Co.), US Pat. App., **1988**, US Patent 4,783,445 [*Chem. Abstr.* **1988**, *110*, 135920].
- [106] H. Kawachi, S. Minami, J. Armor, A. Rokicki, B. Stein, US Pat. App., **1991**, US Patent 4,981,948 [*Chem. Abstr.* **1990**, *113*, 24673].
- [107] M. Ree, J. Y. Bae, J. H. Jung, T. J. Shin, *Korea Polym. J.* **1999**, *7*, 333–349.
- [108] M. Ree, J. Y. Bae, J. H. Jung, T. J. Shin, *J. Polym. Sci. Part A* **1999**, *37*, 1863–1876.
- [109] M. Ree, J. Y. Bae, J. H. Jung, T. J. Shin, Y. T. Hwang, T. Chang, *Polym. Eng. Sci.* **2000**, *40*, 1542–1552.
- [110] D. J. Dahrensbourg, N. W. Stafford, T. Katsurao, *J. Mol. Catal. A* **1995**, *104*, L1–L4.
- [111] Y. Z. Meng, L. C. Du, S. C. Tiong, Q. Zhu, A. S. Hay, *J. Polym. Sci. Part A* **2002**, *40*, 3579–3591.
- [112] Y. Q. Zheng, J. L. Lin, H. L. Zhang, *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.* **2000**, *215*, 535–536.
- [113] R. Eberhardt, M. Allmendinger, M. Zintl, C. Troll, G. A. Luijstra, B. Rieger, *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, *205*, 42–47.
- [114] Y. T. Hwang, J. H. Jung, M. Ree, H. S. Kim, *Macromolecules* **2003**, *36*, 8210–8212.
- [115] L. B. Chen, H. S. Chen, J. Lin, *J. Macromol. Sci. Chem.* **1987**, *24*, 253–260.
- [116] T. Listos, W. Kuran, R. Siwiec, *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.* **1995**, *32*, 393–403.
- [117] M. S. Super, E. Berluche, C. Costello, E. J. Beckman, *Macromolecules* **1997**, *30*, 368–372.
- [118] D. J. Dahrensbourg, M. S. Zimmer, *Macromolecules* **1999**, *32*, 2137–2140.
- [119] W. J. Kruper, D. J. Smart (The Dow Chemical Co.), US Patent 4,500,704, **1983**.
- [120] L. B. Chen, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1992**, *59*, 75–82.
- [121] D. J. Dahrensbourg, M. J. Adams, J. C. Yarbrough, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6543–6544.
- [122] D. J. Dahrensbourg, M. J. Adams, J. C. Yarbrough, A. L. Phelps, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 7809–7818.
- [123] D. J. Dahrensbourg, M. W. Holtcamp, *Macromolecules* **1995**, *28*, 7577–7579.
- [124] D. J. Dahrensbourg, 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*, 107–116.
- [125] D. J. Dahrensbourg, J. R. Wildeson, J. C. Yarbrough, J. H. Reibenspies, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12487–12496.
- [126] D. J. Dahrensbourg, J. R. Wildeson, S. J. Lewis, J. C. Yarbrough, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7075–7083.
- [127] D. J. Dahrensbourg, M. S. Zimmer, P. Rainey, D. L. Larkins, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1578–1585.
- [128] M. B. Dinger, M. J. Scott, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1029–1036.
- [129] D. J. Dahrensbourg, M. W. Holtcamp, B. Khandelwal, K. K. Klausmeyer, J. H. Reibenspies, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 538–539.
- [130] D. J. Dahrensbourg, S. A. Niezgoda, M. W. Holtcamp, J. D. Draper, J. H. Reibenspies, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2426–2432.
- [131] S. C. Goel, M. Y. Chiang, W. E. Buhro, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6724.
- [132] D. J. Dahrensbourg, S. A. Niezgoda, J. H. Reibenspies, J. D. Draper, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5686–5688.
- [133] D. J. Dahrensbourg, S. A. Niezgoda, J. D. Draper, J. H. Reibenspies, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4690–4698.
- [134] D. J. Dahrensbourg, J. R. Wildeson, J. C. Yarbrough, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 973–980.
- [135] D. J. Dahrensbourg, P. Rainey, J. C. Yarbrough, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 986–993.
- [136] D. J. Dahrensbourg, J. R. Wildeson, J. C. Yarbrough, *Organometallics* **2001**, *20*, 4413–4417.
- [137] M. H. Chisholm, J. C. Gallucci, H. H. Zhen, J. C. Huffman, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5051–5054.
- [138] O. Hampel, C. Rode, D. Walther, R. Beckert, H. Görls, *Z. Naturforsch. B* **2002**, *57*, 946–956.
- [139] H. S. Kim, J. J. Kim, B. G. Lee, O. S. Jung, H. G. Jang, S. O. Kang, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4262–4264; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4096–4098.
- [140] H. S. Kim, J. J. Kim, S. D. Lee, M. S. Lah, D. Moon, H. G. Jang, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 678–686.
- [141] D. J. Dahrensbourg, S. J. Lewis, J. L. Rodgers, J. C. Yarbrough, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 581–589.
- [142] I. Kim, S. M. Kim, C. S. Ha, D. W. Park, *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, *25*, 888–893.
- [143] M. Cheng, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11018–11019.
- [144] G. W. Coates, M. Cheng, E. B. Lobkovsky, *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.* **1999**, *217*, 077-PMSE.
- [145] M. Cheng, N. A. Darling, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *Chem. Commun.* **2000**, 2007–2008.
- [146] M. Cheng, D. R. Moore, J. J. Reczek, B. M. Chamberlain, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8738–8749.
- [147] G. W. Coates, M. Cheng, US Pat. Appl., **2000**, US 6,133,402 [*Chem. Abstr.* **2000**, *132*, 152332].
- [148] M. Cheng, Dissertation, Cornell University, August **2000**.

- [149] D. R. Moore, M. Cheng, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2711–2714; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2599–2602.
- [150] S. D. Allen, D. R. Moore, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14284–14285.
- [151] D. R. Moore, M. Cheng, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11911–11924.
- [152] D. R. Moore, Dissertation, Cornell University, Mai **2003**.
- [153] S. D. Allen, D. R. Moore, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *683*, 137–148.
- [154] M. Cheng, A. B. Attygalle, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11583–11584.
- [155] B. M. Chamberlain, M. Cheng, D. R. Moore, T. M. Ovitt, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3229–3238.
- [156] L. R. Rieth, D. R. Moore, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 15239–15248.
- [157] M. H. Chisholm, J. C. Huffman, K. Phomphrai, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 222–224.
- [158] M. H. Chisholm, J. Gallucci, K. Phomphrai, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2785–2794.
- [159] R. Eberhardt, M. Allmendinger, G. A. Luinstra, B. Rieger, *Organometallics* **2003**, *22*, 211–214.
- [160] M. Zhang, L. B. Chen, B. Liu, Z. Yan, G. Qin, Z. Li, *Polym. Bull.* **2001**, *47*, 255–260.
- [161] M. Zhang, L. B. Chen, G. Qin, Z. M. Li, *Acta Polym. Sin.* **2001**, 422–424.
- [162] M. Zhang, L. B. Chen, G. Qin, B. Liu, Z. Yan, Z. Li, *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *87*, 1123–1128.
- [163] K. Yu, C. W. Jones, *Organometallics* **2003**, *22*, 2571–2580.
- [164] W. J. van Meerendonk, R. Duchateau, C. E. Koning, G. M. Gruter, *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, *25*, 382–386.
- [165] Z. W. Liu, M. Torrent, K. Morokuma, *Organometallics* **2002**, *21*, 1056–1071.
- [166] M. H. Chisholm, D. Navarro-Llobet, *Macromolecules* **2002**, *35*, 2389–2392.
- [167] M. H. Chisholm, D. Navarro-Llobet, Z. Zhou, *Macromolecules* **2002**, *35*, 6494–6504.
- [168] S. D. Allen, G. W. Coates, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [169] K. Nakano, N. Kosaka, T. Hiyama, K. Nozaki, *Dalton Trans.* **2003**, 4039–4050.
- [170] D. M. Hodgson, A. R. Gibbs, G. P. Lee, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 14361–14384.
- [171] K. Nozaki, K. Nakano, T. Hiyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11008–11009.
- [172] K. Tamao, T. Hiyama, Y. Hori (Takasago Perfumery Co., Ltd.), Jpn. Kokai Tokkyo Koho 2000256454, **2000** [Chem. Abstr. **2000**, *133*, 223229].
- [173] K. Nakano, K. Nozaki, T. Hiyama, *Macromolecules* **2001**, *34*, 6325–6332.
- [174] K. Nakano, K. Nozaki, T. Hiyama, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5501–5510.