

Zweikernige Zinkkomplexe mit flexibler Verbindung: die Lösung des Entropieproblems der katalytischen CO₂/Epoxid-Copolymerisation?*

Maximilian W. Lehenmeier, Stefan Kissling, Peter T. Altenbuchner, Christian Bruckmeier, Peter Deglmann, Anna-Katharina Brym und Bernhard Rieger*

Weltweite Forschungsaktivitäten der letzten Jahrzehnte zeigen das Potenzial von Kohlendioxid als wertvoller Kohlenstoffquelle für eine Reihe chemischer Produkte.^[1–8] Eine vielversprechende Klasse von Produkten sind aliphatische Polycarbonate, synthetisiert durch die Reaktion von Kohlendioxid und Epoxiden. Die Polymere haben interessante Eigenschaften, wie biologische Abbaubarkeit, hohe Transparenz, UV-Stabilität und Steifigkeit.^[9–12] Neueste Untersuchungen bereiten sogar den Weg zu semikristallinen thermoplastischen Materialien mit der Synthese von isotaktischem Poly(cyclohexencarbonat).^[13]

Trotz der Entdeckung der aliphatischen Polycarbonate vor 40 Jahren durch Inoue et al.^[14b] verhinderten die ineffizienten Katalysatoren eine Entwicklung eines ökonomischen industriellen Prozesses. Zahlreiche Publikationen haben den zweikernigen Reaktionsmechanismus zum Ziel, um sowohl die Epoxidringöffnung als auch die CO₂-Insertion in einem Molekül realisieren zu können.^[8,10,12,14–21] Zink als katalytisch aktive Spezies hat herausragende Vorteile gegenüber anderen Übergangsmetallen, da es ökonomisch und umweltverträglich ist und die Ionen farblos sind. Aus diesen Gründen wurde seit 2003 eine Reihe zweikerniger Zinkkatalysatoren entwickelt. Die meisten der beschriebenen Strukturen zeigen jedoch eine schlechte Löslichkeit oder geringe Polymerisationsaktivitäten.^[16,22–30]

Meilensteine sind die Darensbourg entwickelten Zinkphenoxiden sowie die Synthese der β -Diketiminatozinkkomplexe (BDI-Zn) durch Coates et al.^[21,31–41] Für die letztgenannten, hochaktiven Katalysatoren wurde der Mechanismus über ein Dimetallintermediat eindeutig belegt. Kinetische Untersuchungen mithilfe In-situ-IR-Spektroskopie belegen, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Ringöffnung des Epoxids ist.^[21] Williams et al. gaben eben-

falls den Oxiraneinbau als geschwindigkeitsbestimmend für ihren Zinkkomplex mit steifem Ligandengerüst an.^[20] Somit führt eine Erhöhung der CO₂-Konzentration unter normalen Prozessbedingungen nicht automatisch zu einem Anstieg der Polymerisationsaktivität.

Die hier vorgestellte Arbeit befasst sich ebenfalls mit dem Konzept des Dimetallkatalysator-vermittelten Mechanismus; allerdings werden hier zwei BDI-Zn-Einheiten flexibel miteinander verknüpft, wodurch die entropisch ungünstige Aggregation zweier Zinkkomplexe in verdünnter Lösung umgangen wird. Dadurch kann sogar der geschwindigkeitsbestimmende Schritt von der Ringöffnung zur CO₂-Insertion verschoben werden. Der neue Ligand **1** (Schema 1) wird durch eine zweistufige Synthese durch die aufeinanderfolgende Kondensation von 4,4-Diaminodiphenylmethan mit Acetylaceton hergestellt. Die effiziente Synthese des Komplexes **2** erfolgt in Toluol mit Bis[bis(trimethylsilyl)amido]zink bei 90 °C.

Der Zweikerncharakter des Komplexes wird durch Elementaranalyse und NMR-Spektroskopie bestätigt. Bei 25 °C zeigen die Trimethylsilylgruppen im ¹H-NMR-Spektrum ein verbreitertes Signal, bei 80 °C tritt Koaleszenz auf. Dies wird auf eine gehinderte Rotation der N(TMS)₂-Gruppen aus sterischen Gründen zurückgeführt. Alle anderen Resonanzen des Komplexes zeigen scharfe Signale und belegen die Symmetrie des Moleküls (Abbildung S1 der Hintergrundinformationen). Der Katalysator wird in der Copolymerisation von Cyclohexenoxid und Kohlendioxid bei verschiedenen Bedingungen untersucht.

Für ein tieferes Verständnis dieses Katalysatorsystems werden Online-ATR-IR-Messungen (ATR = abgeschwächte Totalreflexion) durchgeführt. Dafür sind ein homogenes Reaktionsgemisch und eine Linearität zwischen IR-Signal und entstehendem Polycarbonat unabdingbar.^[7,8] Die Homogenität der Mischung wird durch ein Experiment im IR-Autoklaven ohne Rühren belegt; so lässt sich ein Ausfallen des Polycarbonats ausschließen (Abbildung S5 der Hintergrundinformationen).^[42] Das IR-Signal steigt linear mit steigender Menge an Polycarbonat. Die Katalysatorordnung wird durch eine Reihe von Copolymerisationen mit unterschiedlichen Komplexkonzentration bei sonst konstanten Bedingungen bestimmt. Durch die doppellogarithmische Auftragung der Anfangsgeschwindigkeit gegen die Katalysatorkonzentration wird eine Abhängigkeit erster Ordnung erhalten (Abbildung 1).

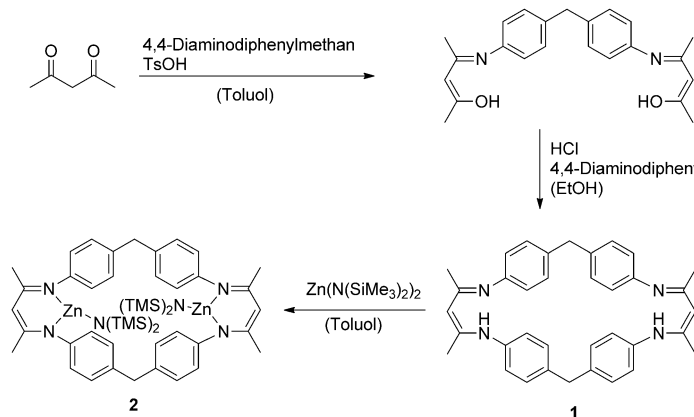
Mit der Bestätigung der erwarteten Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Komplexkonzentration werden im Weiteren kinetische Messungen bezüglich der Kohlendioxid- und Epoxidkonzentration durchgeführt. Die Messungen bei

[*] M. W. Lehenmeier, S. Kissling, P. T. Altenbuchner, C. Bruckmeier, Dr. A.-K. Brym, Prof. Dr. B. Rieger
WACKER Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie
Technische Universität München
Lichtenbergstraße 4, 85748 Garching (Deutschland)
E-Mail: rieger@tum.de
Homepage: <http://www.makro.ch.tum.de>

Dr. P. Deglmann
BASF SE, GM, B001
67056 Ludwigshafen (Deutschland)

[**] Wir danken dem BMBF für finanzielle Unterstützung (01RC0902A). Wir bedanken uns bei Thomas Neubauer und Sergej Vagin für die Diskussionen sowie bei Carly Anderson für das Korrekturlesen des Manuskripts.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201302157> zu finden.



Schema 1. Synthese des zweikernigen Zinkkomplexes **2**. TMS = Trimethylsilyl, TsOH = *p*-Toluolsulfonsäure.

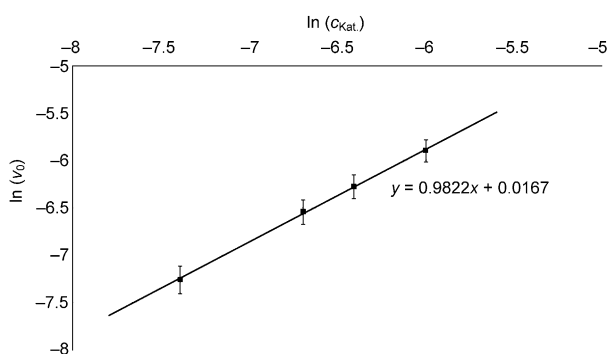


Abbildung 1. Bestimmung der Katalysatorordnung.

unterschiedliche Drücken werden wie bei der Bestimmung der Katalysatorordnung durchgeführt. Zu Beginn wurde nachgewiesen, dass das IR-Signal von CO₂ in Cyclohexenoxid/Toluol-Mischungen mit steigendem Druck linear zunimmt (Abbildung S8 der Hintergrundinformationen). Bei konstanter Katalysator- und Cyclohexenoxidkonzentration wird die Kohlendioxidordnung bei 5–25 bar überraschend zu eins bestimmt. Zwischen 25 und 45 bar ändert sich sogar die Ordnung von eins zu null (Abbildung 2). Die Bestimmung der Reaktionsordnung von Cyclohexenoxid wird bei 10 und

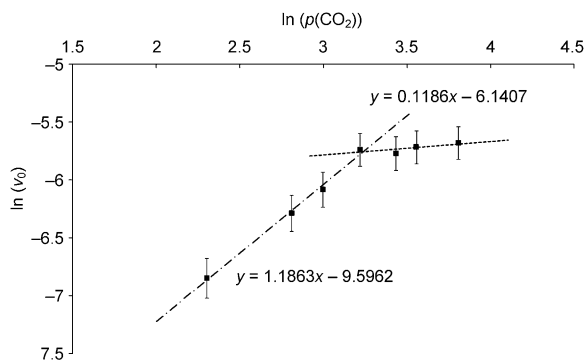


Abbildung 2. Abhängigkeit der Geschwindigkeit vom Kohlendioxid-druck.

30 bar durchgeführt. Bei 10 bar wird ein Wert von null, bei 30 bar ein Wert von eins erhalten (Abbildung 3). Dies führt den in den Gleichungen (1) und (2) gegebenen Geschwindigkeitsgesetzen.

$$r = k [\text{CHO}]^0 [\text{CO}_2]^1 [\text{Katalysator}]^1 \quad 5 - 25 \text{ bar CO}_2 \quad (1)$$

$$r = k [\text{CHO}]^1 [\text{CO}_2]^0 [\text{Katalysator}]^1 \quad 25 - 45 \text{ bar CO}_2 \quad (2)$$

Die unterschiedlichen Aspekte der Geschwindigkeitsgesetze werden in der Folge diskutiert, beginnend mit der Katalysatorordnung. Die Arbeiten von Coates et al. belegen, dass für das Kettenwachstum zwei einkernige Komplexe und damit zwei Metallzentren nötig sind.^[21] Dadurch ist die Katalysatorordnung von eins in

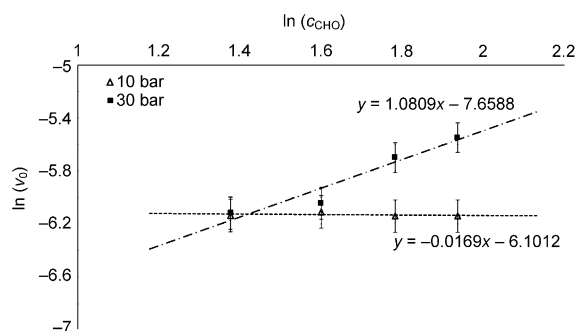
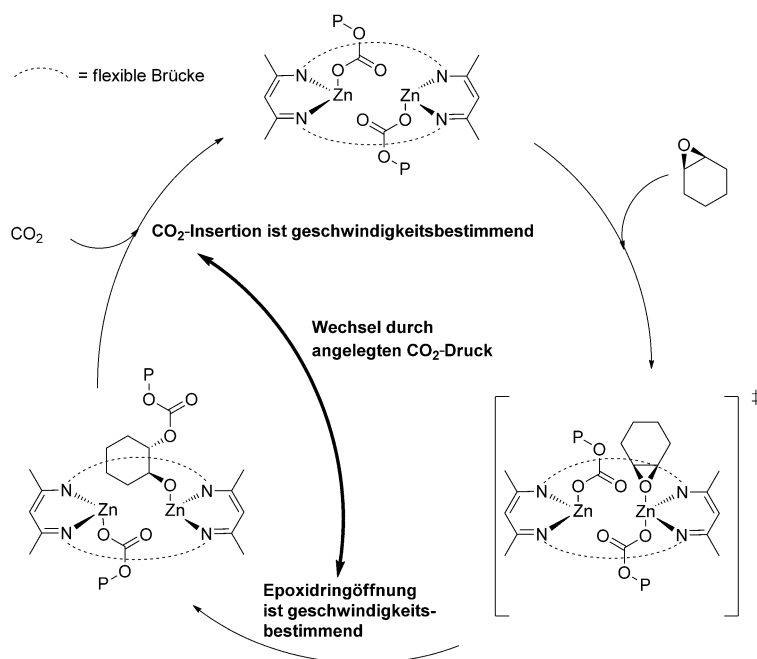


Abbildung 3. Reaktionsordnung von Cyclohexenoxid.

Einklang mit der Zweikernigkeit des beschriebenen Komplexes. Bei allen bisher publizierten Zinkkatalysatoren ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt jedoch immer die Ringöffnung des Epoxids.^[20,21] Der hier veröffentlichte, zinkbasierte Katalysator zeigt eine Verschiebung des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts in der Copolymerisation von Oxiranen und CO₂ bei technisch relevanten Drücken von der Ringöffnung zur Kohlendioxidinsertion (Schema 2 und Abbildung S9 der Hintergrundinformationen). Augenscheinlich wird durch die flexible Verbindung der beiden Zinkeinheiten der kooperative Schritt der Ringöffnung so stark beschleunigt, dass dadurch eine Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitsgesetze hervorgerufen wird, was bei allen bisher veröffentlichten Zinkkatalysatoren nicht der Fall ist. Diese Hypothese wird weiter durch die Synthese des Komplexes **3** ohne flexible Verbindung untermauert, da dieser eine sehr viel geringere Aktivität unter identischen Bedingungen aufweist (Tabelle S5 der Hintergrundinformationen).

Diese Druckabhängigkeit des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts und der kooperative Effekt der beiden aktiven Zentren werden weiter durch quantenchemische Rechnungen gestützt. Alle DFT-Rechnungen (B3-LYP/def2-TZVP||BP86/SV(P)) wurden mit enthalpischen und entropischen Korrekturen und dem COSMS-RS-Solvatationsmodell durchgeführt.^[43] Als Lösungsmittel wurde Toluol bei einer Temperatur von 100 °C und CO₂-Drücken von 5 und 50 bar verwendet. Die Wahl der oben beschriebenen Methode und die enthalpischen und entropischen Korrekturen



Schema 2. Vorgeschlagener Reaktionsmechanismus für die Copolymerisation und Druckabhängigkeit des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts.

werden in den Hintergrundinformationen begründet. Als Startpunkt des Katalysezyklus wurde der κ^2, κ^2 -Dicarbonatkomplex gewählt, unter der Annahme, dass die Aktivierung des Katalysators auf beiden Seiten des Komplexes stattfindet. Es ist zu erwarten, dass die Reaktion von dieser Spezies über die Koordination des Epoxids, die Ringöffnung und eine abschließende CO_2 -Insertion verläuft. Die Ergebnisse der Rechnungen für diesen Reaktionsweg sind in Abbildung 4 zusammengefasst. Der Zyklus zeigt nicht alle Intermediate der Reaktion, jedoch sind Zwischenstufen wie dissoziativer Ligandenaustausch nicht relevant für die Gesamtkinetik (Abbildung S15 der Hintergrundinformationen). Vom Dicarbonatkomplex **I** als Startpunkt aus kommt es zur Bildung von **II** durch die Schaffung einer freien Koordinationsstelle und Anbindung des Epoxids. Dieser Vorgang ist exotherm, aber bezüglich der freien Enthalpie aus entropischen Gründen ungünstig. Die darauf folgende Epoxidringöffnung über den Übergangszustand **TS(a)** liegt in der Enthalpie H etwa 50 kJ mol^{-1} über Spezies **I** (was auch ungefähr der Arrhenius-Aktivierungsenergie, E_a , erhältlich aus

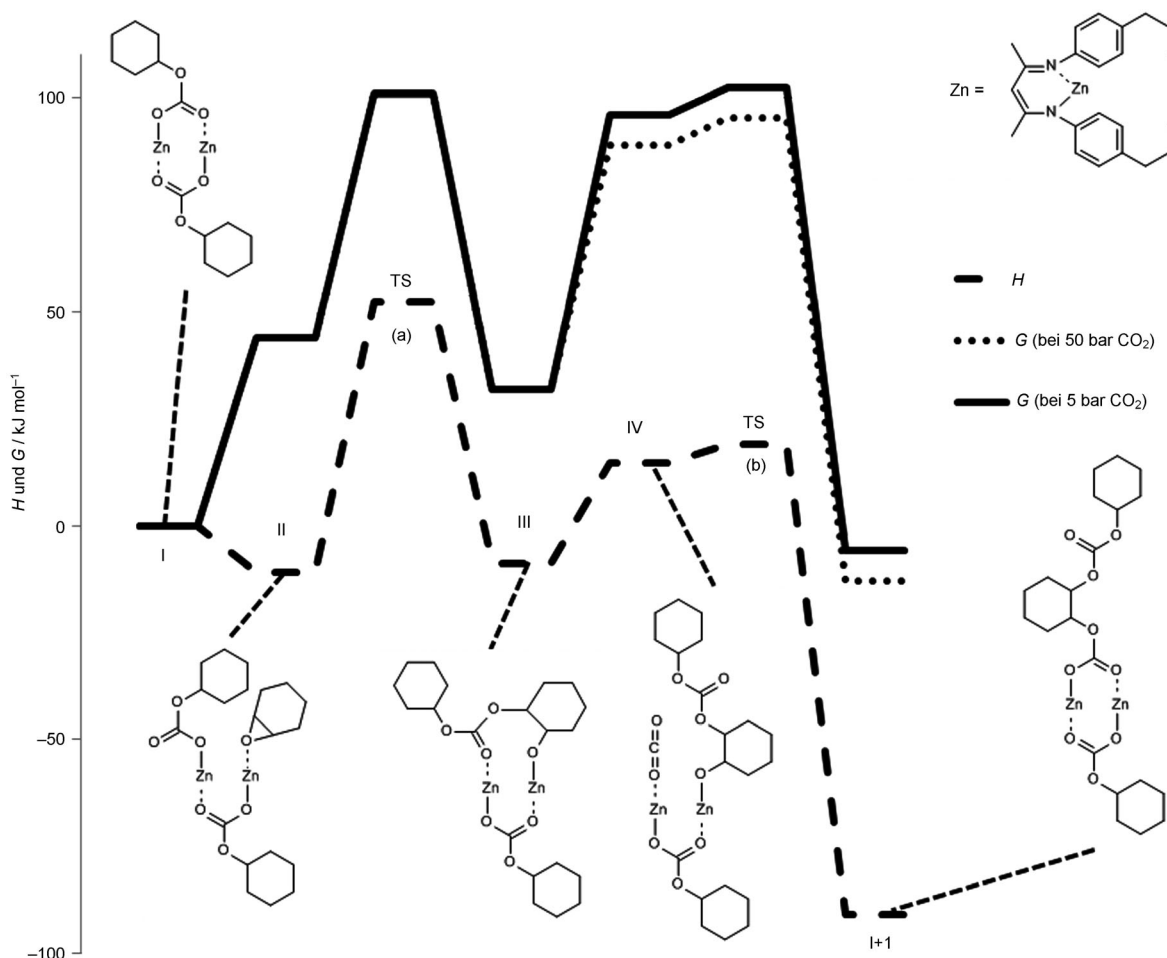


Abbildung 4. Enthalpie- und Freie-Enthalpie-Profil für die durch **2** katalysierte Copolymerisation bei einer Temperatur von 100°C und CO_2 -Drücken von 5 oder 50 bar.

der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten, entsprechen sollte), während die freie Aktivierungsenthalpie G zur Überwindung der Epoxidringöffnung rund 100 kJ mol^{-1} beträgt. Die unmittelbar daraus resultierende verbrückte Alkoxidspezies **III** sollte laut Rechnung ähnlich stabil wie **II** sein. Eine weitere relativ stabile Alkoxidspezies, die eine μ^2 -Oxoverbrückung aufweist, konnte auch identifiziert werden, muss allerdings aufgrund einer höheren relativen freien Enthalpie G gegenüber der von **I** und **III** nicht näher betrachtet werden (Abbildung S15 der Hintergrundinformationen). Die Addition von CO_2 an **III** führt zu **IV**, das über einen nukleophilen Angriff des Alkoholats am Carbonyl-C-Atom, **TS(b)**, die propagierte Carbonatspezies **I+I** regeneriert. Insgesamt liegen alle Alkoxidspezies bezüglich ihrer freien Enthalpie signifikant höher als **I**, und somit ist diese Verbindung unabhängig vom geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Ruhezustand des Katalysezyklus. Deswegen muss auch für die CO_2 -Insertion die effektive Aktivierungsbarriere bezogen auf **I** berechnet werden. Daher legt die berechnete Enthalpie H eine Aktivierungsenergie E_a von 20 kJ mol^{-1} nahe, während die relative Barriere bezüglich G bei ca. 100 kJ mol^{-1} liegt und abhängig vom angelegten CO_2 -Druck ist. Diese auffällige Übereinstimmung der berechneten G -Werte von beiden potenziell höchstliegenden Übergangszuständen bedeutet, dass beide ähnlich schwer zu überwinden sind (unter Berücksichtigung möglicher Fehlerquellen aufgrund der Genauigkeit der quantenchemischen Energieberechnungsmethode und der Solvatationsbehandlung). Dies ist in Übereinstimmung mit der Beobachtung des Wechsels des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts mit Änderung des CO_2 -Drucks: Während der erste Teil des Katalysezyklus (**TS(a)**) vom CO_2 -Druck nicht beeinflusst wird, wird im zweiten Teil durch eine Erhöhung oder Herabsetzung des Kohlendioxid-drucks der Übergangszustand (**TS(b)**) abgesenkt bzw. erhöht. Für hohe Drücke wie 50 bar ist der Übergangszustand der Ringöffnung **TS(a)** der höchste Punkt im G -Profil ($101.0 \text{ kJ mol}^{-1}$) verglichen mit der CO_2 -Insertion **TS(b)** (95.3 kJ mol^{-1}); bei niedrigen Drücken wie 5 bar bildet sich die Alkoxidspezies in einem vorgelagerten Gleichgewicht, um anschließend die geschwindigkeitsbestimmende CO_2 -Insertion **TS(b)** ($102.4 \text{ kJ mol}^{-1}$) einzugehen (Abbildung 4). Der Punkt, an dem beide berechneten Übergangszustände den gleichen Wert von $101.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ annehmen, liegt laut Rechnung bei einem Druck von 8 bar. Dieser liegt somit etwas unter dem experimentell ermittelten Wert von 25 bar, an dem beide Elementarreaktionen gleich schnell ablaufen. Bei diesen 25 bar wird ein G_a -Wert von 97.4 kJ mol^{-1} für **TS(b)** erhalten, was jedoch immer noch eine bemerkenswert gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie ist, wenn man mit typischen Fehlern quantenchemischer Rechnungen für große Moleküle in Lösung vergleicht.

Kinetische Studien bei verschiedenen Drücken und Temperaturen stützen weiter dieses mechanistische Bild (Abbildung S16–S19 der Hintergrundinformationen). Experimentell ermittelte Aktivierungsenergien liegen bei 8.8 kJ mol^{-1} (10 bar) und 35.9 kJ mol^{-1} (30 bar). Die berechneten Werte zeigen denselben Trend: Für niedrige Drücke (5 bar) liegt die quantenchemisch bestimmte Aktivierungs-

energie der geschwindigkeitsbestimmenden CO_2 -Insertion bei 19.2 kJ mol^{-1} und für die bei hohen Drücken (50 bar) geschwindigkeitsbestimmende Ringöffnung bei 52.3 kJ mol^{-1} . Auf den ersten Blick scheint es unverständlich, wie beide Elementarreaktionen bei solch unterschiedlichen Aktivierungsenergien geschwindigkeitsbestimmend sein können. Dies ist jedoch durch die freie Aktivierungsenthalpie zu erklären, da diese sowohl von der Aktivierungsenthalpie wie auch von der Aktivierungsentropie abhängt. Da der Ruhezustand in allen Fällen der Dicarbonatokomplex **I** ist, ist die Epoxidringöffnung eine bimolekulare Reaktion, weil hier das Oxiran in die koordinierte Polymerkette eingebaut wird. Auf der anderen Seite ist die CO_2 -Insertion, vom Grundzustand **I** aus gesehen, effektiv eine termolekulare Reaktion. Hier werden das Epoxid und das Kohlendioxidmolekül in die koordinierte Kette eingebaut. Daraus folgt, dass der Entropieanteil an der freien Aktivierungsenthalpie für die Insertion höher ist als für die Ringöffnung. Hiermit ergibt sich eine höhere freie Aktivierungsenthalpie gegenüber der Aktivierungsenthalpie. Für die Ringöffnung beträgt der Unterschied 50 kJ mol^{-1} , bei der CO_2 -Insertion sogar 80 kJ mol^{-1} . Somit sind auch die Arrhenius-Vorfaktoren für die Kohlendioxidinsertion viel kleiner als für die Ringöffnung des Oxirans. Bei den gemessenen Aktivierungsenergien bedeutet dies ein Verhältnis der Vorfaktoren von ungefähr 5000 bei einer Temperatur von 100°C , um vergleichbare Geschwindigkeitskoeffizienten zu erhalten.

Die oben beschriebene flexible Verbindung zwischen den beiden aktiven Zentren als entscheidender Faktor für die hohen Aktivitäten kann ebenfalls durch die Rechnungen bestätigt werden. Der synthetisierte Komplex **2** zeigt einen berechneten Zink-Zink-Abstand von 7.77 \AA . Alle weiteren Abstände im tatsächlichen Katalysezyklus sind eindeutig kleiner, zeigen jedoch eine Variation von mehr als 1 \AA . Die folgenden Abstände sind für die Zwischenstufen wie auch für die Übergangszustände berechnet: **I** 4.50 \AA , **II** 5.66 \AA , **TS(a)** 5.31 \AA , **III** 5.29 \AA , **IV** 5.40 \AA und **TS(b)** 4.92 \AA .

Diese hohe Bandbreite an berechneten Zink-Zink-Abständen lässt den Schluss zu, dass für jeden Übergangszustand die optimale Geometrie eingenommen werden kann. Somit treten keine zusätzlichen Barrieren durch ein steifes Ligandengerüst auf. Dadurch ist der entropische Vorteil durch Verknüpfung zweier BDI-Zn-Einheiten voll ausgeschöpft. Die erhaltene Beschleunigung der Ringöffnungsreaktion führt zu den hohen Aktivitäten, die mit diesem Katalysator erzielt werden können (Tabelle 1).

Die steigende Aktivität mit niedrigerer Katalysatorladung ist auf die bessere Diffusion zurückzuführen (Tabelle 1, Nr. 1–3). Die beschriebene Abhängigkeit der Aktivität vom Kohlendioxid-druck spiegelt sich ebenfalls wider (Nr. 3–6). Die Ergebnisse der erhaltenen Selektivitäten sind in Übereinstimmung mit den in der Literatur beschriebenen Trends: Mit steigendem CO_2 -Druck nimmt die Selektivität von Polycarbonat über cyclisches Carbonat zu.^[12,21,39] Der Katalysator zeigt eine ungewöhnliche Temperaturabhängigkeit; es zeigt sich, dass sich bei 100°C ein Optimum bezogen auf Aktivität und Selektivität einstellt. Zersetzung des Katalysators und eine höhere Wahrscheinlichkeit für Nebenreaktionen bei 120°C erklären diese Beobachtung (Tabelle 1, Nr. 7).

Tabelle 1: Copolymerisation von CO₂ und Cyclohexenoxid mit Komplex **2**.^[a]

Nr.	T [°C]	p(CO ₂) [bar]	TON ^[b]	TOF ^[c]	% Poly- carbonat ^[d]	Umsatz %
1	100	10	628 ^[e]	1255 ^[e]	99	62.8
2	100	10	1649	4946	98	41.2
3	100	10	1750 ^[f]	5249 ^[f]	98	21.9
4	100	5	1194	3581	97	29.9
5	100	20	2529	7587	> 99	63.2
6	100	40	4015	9130	> 99	
7	120	10	1190	1785	92	29.8
8	80	14	1251 ^[i]	5003 ^[i]	99	31
9	80	14	9440 ^[g]	2860 ^[g]	79 ^[g]	18.9
10	100	10	127 ^[h]	127 ^[h]	0 ^[h]	3.2

[a] Copolymerisationsreaktionen werden in einem vorgeheizten Handautoklav 20 min in einer Toluol/Cyclohexenoxid-Mischung (1:1 v/v) mit einem Katalysator/Epoxid-Verhältnis von 1:4000 durchgeführt. [b] Die Turnover Number (TON) wird durch Division der Molmenge umgesetzten Epoxids durch die Molmenge eingesetzten Katalysators berechnet. [c] Die Turnover Frequency (TOF) wird mithilfe folgender Formel bestimmt: TOF = TON/Reaktionszeit. [d] Berechnet durch die relativen Integrale bei $\delta = 4.65$ (Polycarbonat) und $\delta = 4.4\text{--}0.08$ ppm (cyclisches Carbonat). [e] Katalysator/Epoxid 1:1000, 30 min Reaktionszeit in Substanz, nicht vorgeheizt. [f] Katalysator/Epoxid 1:8000. [g] Katalysator publiziert von Lee et al. Copolymerisation in Substanz für 3.3 h.^[27] [h] [Zn(N(tms)₂)₂] als Katalysator in reinem Cyclohexenoxid. [i] In Substanz, 15 min Reaktionszeit.

Aufgrund der Ausgewogenheit der Aktivierungsenergien beider potenziell geschwindigkeitsbestimmenden Schritte ist es mit diesem Katalysator möglich, eine sehr hohe Aktivität von 9130 h⁻¹ bei 100 °C und 40 bar CO₂-Druck zu erzielen.

Zusammenfassend wurde hier der erste zweikernige Zinkkomplex beschrieben, der einen Wechsel des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts von der Epoxidringöffnung zur CO₂-Insertion in der Cyclohexenoxid/Kohlendioxid-Copolymerisation zeigt. Der Grund für diesen Sachverhalt liegt in der Gleichheit der freien Aktivierungsenthalpien der Ringöffnungs- und Insertionsreaktion aufgrund der flexiblen Verknüpfung beider aktiven Zentren. Diese Eigenschaft führt zu sehr hohen Aktivitäten für die Copolymerisation. Um eine weitere Erhöhung der Polymerisationsaktivität zu erreichen, muss laut unseren Untersuchungen die Aktivierungsenergie der Ringöffnung abermals gesenkt werden. Die perfekte Übereinstimmung der experimentellen und quantenchemischen Ergebnisse liefert eine gute Basis für die weitere Katalysatorentwicklung. Gegenwärtig werden zusätzliche Modifikationen dieser Katalysatorklasse untersucht.

Experimentelles

Die Synthese der Liganden und der Komplexe ist in den Hintergrundinformationen beschrieben.

Katalysator **2** (24.0 mg, 0.025 mmol, 0.1 Mol-%) wird in Cyclohexenoxid (2.5 mL, 24.8 mmol, 1.0 Äquiv.) gelöst. Im Autoklav wird ein CO₂-Druck von 10 bar eingestellt. Nach 20 min bei 100 °C wird die Reaktion durch Zugabe von Methanol (1.0 mL) terminiert und die Reaktionsmischung in Dichlormethan gelöst. Die organische Phase wird mit verdünnter Salzsäure (1M) gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird das Polycarbonat im Vakuumtrockenschrank bis zu einem konstanten Gewicht getrocknet.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 292 K): $\delta = 4.58$ (s, 2H), 1.30–2.04 ppm (m, 8H).

Eingegangen am 14. März 2013,
veränderte Fassung am 7. Mai 2013
Online veröffentlicht am 19. Juli 2013

Stichwörter: Copolymerisationen · Epoxide · Kohlendioxid · Zink · Zweikernkomplexe

- [1] M. Cokoja, C. Bruckmeier, B. Rieger, W. A. Herrmann, F. E. Kuhn, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 8662–8690; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 8510–8537.
- [2] D. J. Darensbourg, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 2388–2410.
- [3] G. W. Coates, D. R. Moore, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 6784–6806; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 6618–6639.
- [4] M. R. Kember, A. Buchard, C. K. Williams, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 141–163.
- [5] S. Klaus, M. W. Lehenmeier, C. E. Anderson, B. Rieger, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255, 1460–1479.
- [6] C. Bruckmeier, M. W. Lehenmeier, R. Reichardt, S. Vagin, B. Rieger, *Organometallics* **2010**, 29, 2199–2202.
- [7] S. I. Vagin, R. Reichardt, S. Klaus, B. Rieger, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 14367–14369.
- [8] S. Klaus, S. I. Vagin, M. W. Lehenmeier, P. Deglmann, A. K. Brym, B. Rieger, *Macromolecules* **2011**, 44, 9508–9516.
- [9] M. W. Lehenmeier, C. Bruckmeier, S. Klaus, J. E. Dengler, P. Deglmann, A.-K. Ott, B. Rieger, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 8858–8869.
- [10] S. Klaus, M. W. Lehenmeier, E. Herdtweck, P. Deglmann, A. K. Ott, B. Rieger, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 13151–13161.
- [11] G. A. Luinstra, *Polym. Rev.* **2008**, 48, 192–219.
- [12] G. A. Luinstra, G. R. Haas, F. Molnar, V. Bernhart, R. Eberhardt, B. Rieger, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 6298–6314.
- [13] G.-P. Wu, W.-M. Ren, Y. Luo, B. Li, W. Z. Zhang, X.-B. Lu, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 5682–5688.
- [14] a) R. Eberhardt, M. Allmendinger, G. A. Luinstra, B. Rieger, *Organometallics* **2003**, 22, 211–214; b) S. Inoue, H. Koinuma, T. Tsuruta, *Makromol. Chem.* **1969**, 130, 210–220.
- [15] J. E. Dengler, M. W. Lehenmeier, S. Klaus, C. E. Anderson, E. Herdtweck, B. Rieger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 336–343.
- [16] M. R. Kember, P. D. Knight, P. T. Reung, C. K. Williams, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 949–951; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 931–933.
- [17] M. R. Kember, A. J. P. White, C. K. Williams, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 9535–9542.
- [18] M. R. Kember, A. J. P. White, C. K. Williams, *Macromolecules* **2010**, 43, 2291–2298.
- [19] A. Buchard, M. R. Kember, K. G. Sandeman, C. K. Williams, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 212–214.
- [20] F. Jutz, A. Buchard, M. R. Kember, S. B. Fredriksen, C. K. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 17395–17405.
- [21] D. R. Moore, M. Cheng, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 11911–11924.
- [22] S. D. Allen, D. R. Moore, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 683, 137–148.
- [23] K. Nozaki, K. Nakano, T. Hiyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 11008–11009.
- [24] K. Nakano, K. Nozaki, T. Hiyama, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 5501–5510.
- [25] K. Nakano, T. Hiyama, K. Nozaki, *Chem. Commun.* **2005**, 1871–1873.
- [26] Y. Xiao, Z. Wang, K. Ding, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 3668–3678.
- [27] T. Bok, H. Yun, B. Y. Lee, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 4228–4237.

- [28] B. Y. Lee, H. Y. Kwon, S. Y. Lee, S. J. Na, S. Han, H. Yun, H. Lee, Y.-W. Park, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3031–3037.
- [29] M. F. Pilz, C. Limberg, B. B. Lazarov, K. C. Hultsch, B. Ziemer, *Organometallics* **2007**, *26*, 3668–3676.
- [30] D. F. Piesik, S. Range, S. Harder, *Organometallics* **2008**, *27*, 6178–6187.
- [31] D. J. Darensbourg, M. W. Holtcamp, *Macromolecules* **1995**, *28*, 7577–7579.
- [32] D. J. Darensbourg, S. A. Niezgoda, J. D. Draper, J. H. Reibenspies, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4690–4698.
- [33] D. J. Darensbourg, M. W. Holtcamp, G. E. Struck, M. S. Zimmer, S. A. Niezgoda, P. Rainey, J. B. Robertson, J. D. Draper, J. H. Reibenspies, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 107–116.
- [34] D. J. Darensbourg, J. R. Wildeson, J. C. Yarbrough, J. H. Reibenspies, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12487–12496.
- [35] D. J. Darensbourg, P. Rainey, J. C. Yarbrough, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 986–993.
- [36] M. Cheng, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11018–11019.
- [37] M. Cheng, N. A. Darling, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *Chem. Commun.* **2000**, 2007–2008.
- [38] 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.
- [39] S. D. Allen, D. R. Moore, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14284–14285.
- [40] 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.
- [41] R. Duchateau, W. J. van Meerendonk, L. Yajjou, B. B. P. Staal, C. E. Koning, G.-J. M. Gruter, *Macromolecules* **2006**, *39*, 7900–7908.
- [42] D. J. Darensbourg, J. L. Rodgers, R. M. Mackiewicz, A. L. Phelps, *Catal. Today* **2004**, *98*, 485–492.
- [43] P. Deglmann, I. Müller, F. Becker, A. Schäfer, K.-D. Hungenberg, H. Weiß, *Macromol. React. Eng.* **2009**, *3*, 469–515.