

KOOPERATIVE KATALYSATORSYSTEME

FÜR DIE UMSETZUNG VON

CO₂ MIT EPOXIDEN

Dissertation

zur

Erlangung des akademischen Grades

– doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.) –

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Rostock

vorgelegt von

Willi Desens

aus Rostock

Rostock, 14.12.2015

Gutachter:**1. Gutachter:**

Prof. Dr. Matthias Beller

Leibniz-Institut für Katalyse e.V., Universität Rostock

2. Gutachter:

Prof. Dr. Jens Christoffers

Institut für Chemie, Universität Oldenburg

Datum der Einreichung: 14. Dezember 2015

Datum der Verteidigung: 24. Mai 2016

Die vorliegende Arbeit wurde unter Leitung von Herrn Dr. Thomas Werner in der Zeit von Oktober 2010 bis Oktober 2015 am Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock angefertigt.

Erklärung

Ich versichere hiermit des Eides, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst habe, keine außer der den von mir angegebenen Hilfsmitteln und Quellen dazu verwendet habe und die den benutzten Werken inhaltlich und wörtlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Diese Dissertation wurde bisher an keiner anderen Hochschule oder Universität vorgelegt.

Willi Desens,

Rostock, den 14.12.2015

Danksagung

Herrn Dr. Thomas Werner möchte ich ausdrücklich für die Möglichkeit danken, diese Doktorarbeit und die damit verbundene interessante Aufgabenstellung in seinem Arbeitskreis bearbeiten zu dürfen. Seine stete Unterstützung, Diskussionsbereitschaft, seinen motivierenden Beistand und seine Zugänglichkeit bei verschiedenen Problemstellungen ermöglichten diese Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Matthias Beller danke ich für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis und der Möglichkeit meine Promotion am Leibniz-Institut für Katalyse anzufertigen.

Dem Bundesministerium für Bildung und Forschung danke ich für die finanzielle Unterstützung.

Diese Arbeit wäre ohne die Mitwirkung der analytischen Abteilung des Instituts nicht möglich gewesen. Mein ganz besonderer Dank gilt hierbei Herrn Andreas Koch, der stets bereit war meine hardwaretechnischen Fragen hinsichtlich der GC-MS zu beantworten.

Weiterhin Danke ich für die hilfreiche Unterstützung und Zuarbeit Dr. Christina Kohrt und Christoph Wulf, die sehr zu dieser Arbeit beitrugen.

Für die sorgfältige Korrektur dieser Arbeit möchte ich mich bei Marie-Luis Schirmer, Hendrik Büttner, Andrea Bellmann bedanken.

Einen besonderen Dank gebührt meinen Kollegen Hendrik Büttner, Johannes Diebler, Christoph Grimmer, Dr. Marcel Hoffmann, Stefan Jopp, Dr. Juliane Koch, Annika Pommeres, Matthias Reckers, Marie-Luis Schirmer, Johannes Steinbauer, Dr. Nils Tenhumberg und Christoph Wulf für das grandiose Arbeitsklima.

Vor allem möchte ich mich bei Hendrik Büttner, Johannes Diebler, Marcel Hoffmann und Marie-Luis Schirmer für die vielen unvergesslichen Momente während und neben den gemeinsamen wissenschaftlichen Tagungen bedanken. Im Besonderen möchte ich mich für die Zeit außerhalb des Instituts bedanken, die ich mit Euch sehr genossen habe!

Ganz besonders danke ich nunmehr meinen Freunden Björn, Gina, Christian, Steffi, Fiete, Thomas, Bini, Antje, Steffen, Katharina, Lutz, Luis und Marcel. Die vielen

Erinnerungen sind eine Bereicherung in meinem Leben und ich werde sie für immer bei mir tragen.

Zuletzt möchte mich ganz herzlich bei meiner Familie für ihr Vertrauen, ihrer Unterstützung und ihren Rückhalt bedanken, die mir während des Studiums und der Promotion stets entgegengebracht wurden.

Inhaltsverzeichnis

I	EINLEITUNG	1
II	GRUNDLAGEN	7
1.	Die Reaktionen von Epoxiden mit CO ₂	7
2.	Katalysatoren in der Synthese von cyclischen Carbonaten	8
2.1.	Metallkomplexe	11
2.2.	Oniumsalze	13
2.3.	Imidazoliumsalze	15
2.4.	Alkalimetallsalze	16
2.5.	Synthese von cyclischen Carbonaten durch Aktivierung von CO ₂	18
3.	Katalysatoren für die Synthese von Polycarbonaten aus Epoxiden	20
3.1.	Metallporphyrin- und Metallphenolatkomplexe	23
3.2.	Metallsalenkomplexe	24
3.3.	Zinkdiiminatkomplexe	26
3.4.	Pyridincarboxamidkomplexe	29
3.4.1.	Komplexe aus 1,2-Aminobenzen	30
3.4.2.	Pyridin-2,6-dicarboxamidkomplexe	31
III	ZIELSTELLUNG	33
IV	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	35
4.	Synthese von cyclischen Carbonaten aus Epoxiden und CO ₂	35
4.1.	Kaliumiodid als Katalysator mittels polymerer Unterstützung	35
4.2.	Duale Aktivierung durch ein kooperatives Katalysatorsystem	48
4.3.	Binäres Katalysatorsystem aus Zink- und Imidazoliumsalz	58
5.	Copolymerisation von Cyclohexenoxid mit CO ₂	80
5.1.	Screening verschiedener Zinkkatalysatoren	80
5.2.	Synthese von 2,6-Pyridindicarboxamiden	86
5.3.	Copolymerisation mittels ZnEt ₂ und 2,6-Pyridindicarboxamiden	89
V	ZUSAMMENFASSUNG	94
VI	ANHANG	97
7.	Experimenteller Teil	97
7.1.	Analytik	97

7.2.	Lösungsmittel und Chemikalien	101
7.3.	Arbeitstechniken.....	103
7.4.	Allgemeine Arbeitsvorschriften.....	103
7.5.	Versuchsvorschriften und spektroskopische Daten.....	107
7.5.1.	Synthetisierte Verbindungen	107
7.5.2.	Kristallographische Daten	144
8.	Abkürzungsverzeichnis	145
9.	Liste der synthetisierten Verbindungen	148
10.	Literatur	151

I EINLEITUNG

Ein natürlicher Bestandteil der Atmosphäre ist Kohlenstoffdioxid, welcher für photoautotrope Organismen einen substantieller Ausgangstoff bildet, um energiereichere Verbindungen aufzubauen. In den letzten 260 Jahren konnte in der Atmosphäre ein rapider Anstieg der atmosphärischen CO₂-Konzentration um 42% beobachtet werden.^[1] Parallel dazu wurde in diesem Zeitraum eine steigende Jahresmitteltemperatur gemessen. Heutzutage wird zudem eine kontroverse Diskussion über den Zusammenhang zwischen CO₂-Ausstoß und Ursache des Klimawandels geführt.^[2] Aufgrund der emittierten Menge an CO₂ von 33 Gt in 2013 und den Prognosen der nächsten Jahren mit steigenden Emissionen werden verschiedene Strategien im Umgang mit dem ausgestoßenen CO₂ diskutiert. In diesem Zusammenhang kann die Vermeidung der Emissionen als die sinnvollste erachtet werden.^[3] Das gelingt unter anderem durch die Verringerung des Einsatzes von fossilen Rohstoffen zur Energieerzeugung und der Umstellung auf regenerative Energien.^[2b] Eine andere Möglichkeit beschreibt die Verringerung des CO₂-Ausstoßes durch die Speicherung von Kohlenstoffdioxid in geologischen Formationen wie porösen Gesteinsschichten (Carbon Capture and Sequestration), jedoch wird hierbei CO₂ nicht vermieden, sondern nur an anderer Stelle als in die Atmosphäre freigesetzt.^[4] Ein vielversprechender Ansatz zur langfristigen Emissionsreduzierung ist die chemische Nutzung von CO₂ (Carbon Capture and Utilization), da in diesem Zusammenhang das Treibhausgas nicht als Abfall, sondern als verwendbarer Wertstoff angesehen wird und eine neue Kohlenstoffquelle erschließt.^[5] Hierbei ist anzumerken, dass in diesem Fall die CO₂-Emissionen nur indirekt gesenkt werden, da CO₂ nur im Rahmen des Lebenszyklus des chemischen Produktes vorübergehend gespeichert und anschließend wieder freigesetzt wird.

Kohlenstoffdioxid weist als Endprodukt in der Verbrennung von Kohlenstoff die höchste Oxidationsstufe auf ($\Delta H_R = -393 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), wodurch die chemische Nutzung von CO₂ in Reaktionen aufgrund der relativen thermodynamischen Stabilität erschwert sind. Die Umwandlung von CO₂ in Basischemikalien, wie beispielsweise Kohlenstoffmonoxid oder Methanol, erfordert eine Reduktion von CO₂ durch den Einsatz von hochenergetischen Reaktionspartnern wie z.B. H₂ und/oder drastischen

Reaktionsbedingungen. Jedoch wird die zur Erzeugung von Wasserstoff als auch für die Reaktion mit CO_2 benötigte Energie zurzeit durch die Verbrennung von fossilen Rohstoffen bereitgestellt, wodurch wieder CO_2 in die Atmosphäre emittiert wird. Demnach stellt diese Reaktionsführung derzeit keinen nachhaltigen Prozess dar. Der Einsatz von z.B. Wind- oder Solarenergie als CO_2 -neutrale Energien und der Katalyse als Schlüsseltechnologie können die chemische Nutzung von CO_2 als nachhaltigen Prozess ermöglichen (Abbildung 1).^[6] Unter Verwendung eines Katalysators wird die Aktivierungsenergie in einer chemischen Reaktion herabgesenkt und dadurch die Reaktion beschleunigt. Die Kombination von regenerativen Energien und Katalyse in der chemischen Nutzung von CO_2 als günstigen Rohstoff stellt demzufolge für die chemische Industrie, hinsichtlich der nachhaltigen Prozessführung und Energieeinsparung, eine attraktive Verfahrensweise dar.

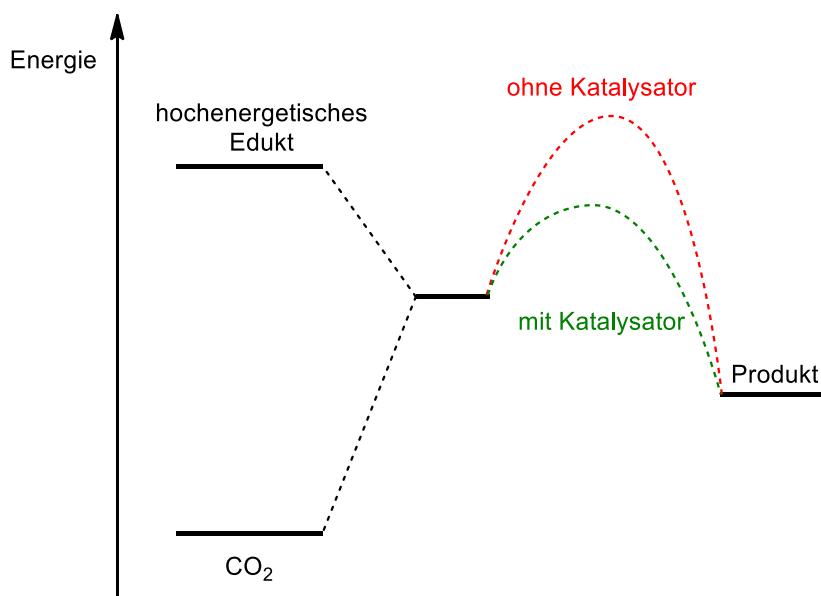


Abbildung 1. Schematisches Energiediagramm für eine unkatalysierte und eine katalysierte chemische Reaktion unter Nutzung von CO_2 .^[4b, 7]

Heutzutage nutzt die chemische Industrie nur ca. 200 Mt CO_2 pro Jahr. Das entspricht ca. 0.6% der heutigen weltweiten CO_2 Emissionen (Abbildung 2).^[3, 8] Aus dieser Relation lässt sich erkennen, dass zurzeit die Kapazitäten der chemischen Nutzung seitens der Industrie aufgrund der wenigen ökonomischen Verfahren begrenzt sind.^[2b] Der größte industrielle Prozess unter Verwendung von CO_2 ist die thermische Umsetzung mit Ammoniak zu Harnstoff. Im Jahr 2013 wurden auf diese Weise ca. 162 Mt Harnstoff produziert und hauptsächlich im Agrarsektor zur Produktion von Düngemitteln eingesetzt.^[9] Weiterhin liefert die Umsetzung von Kohlenstoffdioxid mit

Wasserstoff Reduktionsprodukte wie Methanol, von dem ca. 14 Mt pro Jahr direkt aus CO₂ synthetisiert werden.^[6] Diese viel verwendete Grundchemikalie der chemischen Industrie^[4b, 10] ist ein wichtiger Ausgangsstoff in der Synthese von Formaldehyd,^[11] Ameisensäure, Essigsäure,^[12] MTBE,^[13] und Methylmethacrylat. Ebenfalls von Bedeutung ist die Carboxylierung von Phenol zur Synthese von Salicylsäure,^[14] da hierbei ca. 0.025 Mt CO₂ pro Jahr genutzt werden.^[4b] Des Weiteren werden auch Carbonate hergestellt, wobei in der Produktion von anorganischen ca. 18 Mt CO₂ pro Jahr und von organischen Carbonaten ca. 0.04 Mt CO₂ pro Jahr verwendet werden.^[4b, 15]

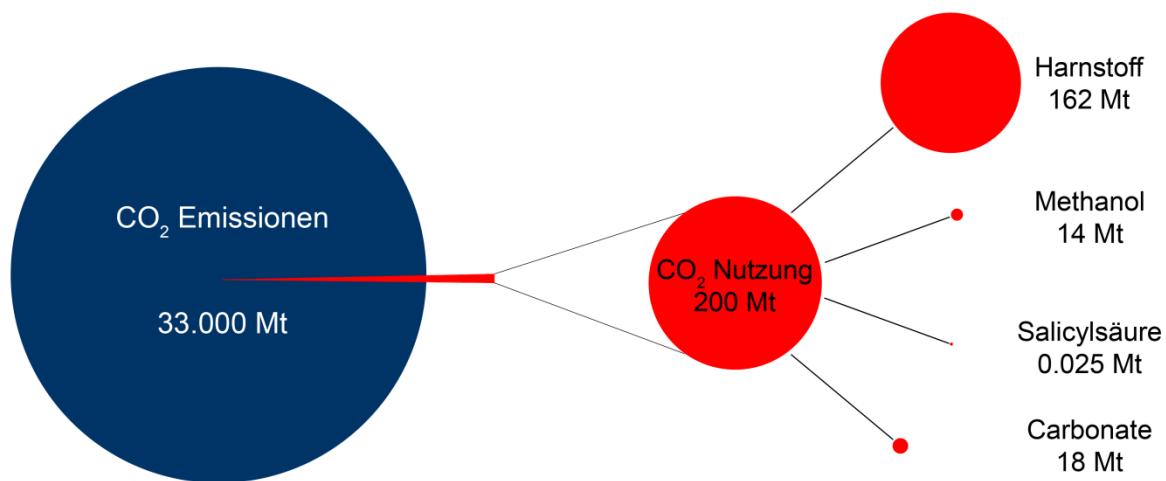


Abbildung 2. Weltweite CO₂ Emissionen und industriellen Nutzung von CO₂ als Rohstoff.^[3, 8]

Die Unterteilung der aus CO₂ hergestellten Carbonate wird in Abbildung 3 veranschaulicht. Die anorganischen Carbonate sind Salze der Kohlensäure, wobei vorwiegend Na₂CO₃ (Soda), K₂CO₃ (Pottasche) und CaCO₃ (Kalk, Kreide) wirtschaftlich relevant sind. Die Anwendungsgebiete dieser Carbonate liegen größtenteils in der Glasherstellung, Bauindustrie und Papierherstellung.^[16] Neben dem Abbau natürlich vorkommender Mineralien werden diese auch durch industrielle Prozesse unter Verwendung von CO₂ gewonnen.^[15] So wird Natriumcarbonat beispielsweise im Solvay-Prozess hergestellt und K₂CO₃ bzw. CaCO₃ durch Einleiten von CO₂ in wässriger KOH bzw. Ca(OH)₂ Lösung erhalten. Hierbei muss jedoch erwähnt werden, dass CO₂ nicht direkt verwendet wird, sondern durch die Zersetzung von CaCO₃ erhalten und dem Prozess wieder zugeführt wird.

Organische Carbonate sind Ester der Kohlensäure und lassen sich in lineare, cyclische sowie polymere Carbonate unterteilen. Lineare organische Carbonate wie

Dimethylcarbonat dienen beispielsweise als Alkylierungs-[17] und Alkoxy carbonylierungsreagenz.[18] Diphenylcarbonat wird als Intermediate in der Polycarbonat-synthese eingesetzt.[19] Dabei erschließen sich neue Synthesewege unter Vermeidung von giftigen Chemikalien wie Dimethylsulfat, Methyliodid und Phosgen. Ferner findet sich für Dimethylcarbonat eine weitere Verwendungsmöglichkeit als Treibstoffzusatz zur Erhöhung der Oktanzahl von Benzin für Ottomotoren.[20] Terminale cyclische Carbonate zeichnen sich durch einen hohen Siedepunkt, polaren Charakter und eine geringe Toxizität aus. Daher werden sie als „grüne“ aprotische Lösemittel in der organischen Synthesechemie und als Zusatzstoff in kosmetischen Produkten eingesetzt.[21] Aufgrund der hohen Polarität findet sich ein weiteres Anwendungsbeispiel als Elektrolyt in Batterien mit hohen Stromdichten.[22] Interne cyclische Carbonate, die beispielsweise aus ungesättigten Fettsäuren hergestellt werden, bieten eine Alternative zu herkömmlichen Weichmachern in Polymeren.[23] Lineare Ketten von Kohlensäureestern werden als Polycarbonate bezeichnet und gehören zu den Kunststoffen.[24] Industriell wird das bekannte Bisphenol A-Polycarbonat produziert und findet aufgrund der günstigen Materialeigenschaften wie Härte, Transparenz und Steifigkeit Anwendung in optischen Datenträgern (CD, DVD), Gehäusen von Fotoapparaten, Sport- und Sonnenbrillen, Hartschalenkoffern und Kugelschreibergehäusen.[24]

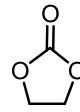
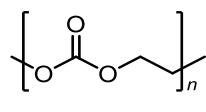
Carbonate			
anorganische Carbonate	organische Carbonate		
Salz	linear	cyclisch	polymer
Na_2CO_3 , K_2CO_3 , CaCO_3	$\text{MeO}-\text{C}(=\text{O})-\text{OMe}$		

Abbildung 3. Einteilung von verschiedenen Carbonaten.

Die organischen Carbonate können durch die Reaktion von Phosgen mit Alkoholen synthetisiert werden (Abbildung 4).[25] Über diesen Reaktionsweg werden beispielsweise wichtige chemische Produkte wie Diphenylcarbonat und Bisphenol A-Poly-carbonat hergestellt. Der Einsatz von Phosgen ist trotz der hohen Reaktivität mit erheblichem Aufwand verbunden, da aufgrund der enormen Toxizität und der entstehenden Salzsäure besondere Sicherheitsvorkehrungen getroffen werden

müssen. Daher ist eine Syntheseroute unter Vermeidung von Phosgen wünschenswert. Die Synthese von Carbonaten unter Verwendung von CO_2 ist demzufolge vorteilhaft, da ein nicht toxischer, ubiquitärer und günstiger Rohstoff eingesetzt wird. Lineare Carbonate können direkt aus CO_2 und terminalen Alkoholen synthetisiert werden.^[26] Potentielle Katalysatoren sind bekannt, jedoch wirken die Hydrolyse des linearen Carbonats und die Katalysatordeaktivierung durch das entstehende Wasser störend aus und führen zu geringen Ausbeuten. Hingegen ermöglicht eine andere Verfahrensweise ebenfalls die Darstellung von linearen Carbonaten. Beispielsweise kann die Synthese von Dimethylcarbonat aus der Umsetzung von Ethylenkarbonat mit Methanol in höheren Ausbeuten erfolgen.^[27] Die Synthese von cyclischen Carbonaten oder Polycarbonaten gelingt auch durch die Reaktion von Epoxiden und CO_2 .^[28] In dieser atom-ökonomischen Reaktion wird kein Abfall produziert. Hierbei kann aus dem dreigliedrigen Oxiran durch Insertion von CO_2 ein fünfgliedriges cyclisches Carbonat (links) oder durch eine Kettenwachstumsreaktion ein Polycarbonat (rechts) entstehen.

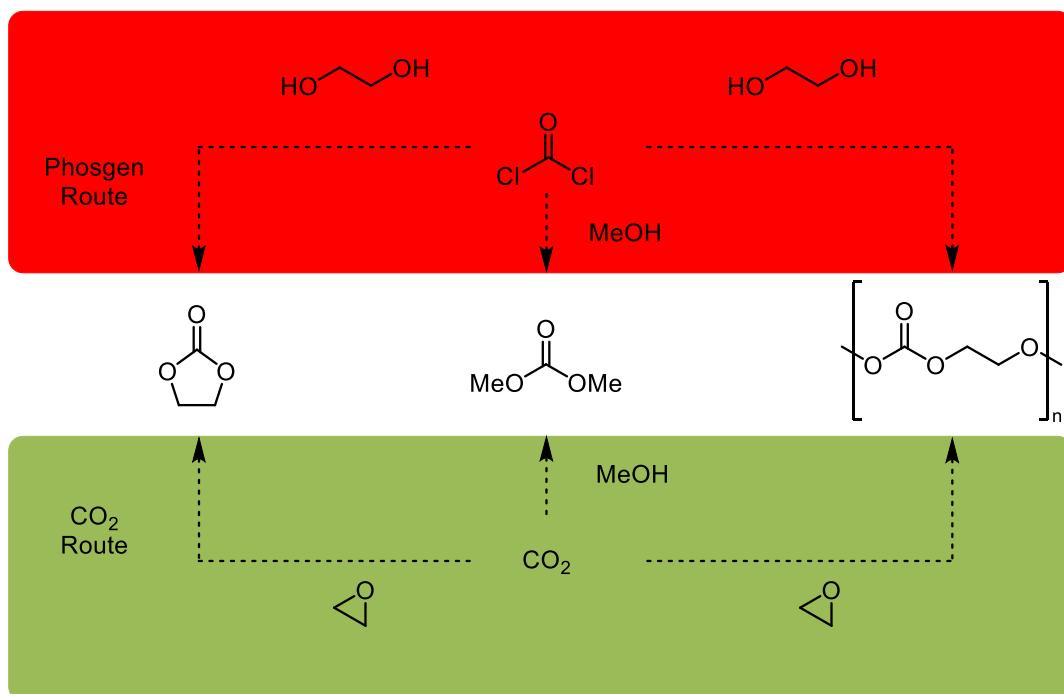


Abbildung 4. Synthese von organischen Carbonaten aus CO_2 bzw. Phosgen.

Heutzutage sind bereits schon einige Polycarbonate aus der Reaktion von Epoxiden und CO_2 kommerziell erhältlich. Beispielsweise vertreiben die Firmen *Empower Materials Inc.*^[29] und *Econic Technologies*^[30] jeweils Polypropylencarbonat als thermoplastische Kunststoffe für die Elektronikindustrie. Zusätzlich werden von den

Firmen *Novomer*,^[31] *Econic Technologies*^[30] und *Covestro*^[32] unter ihren jeweiligen Handelsnamen verschiedene Polypropylencarbonatpolyole (Novomer: Converge®, Covestro: Desmophen®) mit endständigen Hydroxygruppen als Synthesebausteine für neuartige Polyurethane angeboten.^[33] Das hat den ökonomischen Vorteil, dass durch die partielle Substitution der aus Erdöl gewonnenen Ausgangstoffe durch CO₂ ein günstigerer Rohstoff verwendet wird. Außerdem wird zusätzlich durch die Verwendung von CO₂ als Synthesebaustein in chemischen Produkten eine langfristige Speicherung des Treibhausgases erreicht. Die Nutzung von CO₂ als Synthesebaustein ist schon seit Längerem Gegenstand der akademischen Forschung, jedoch wird aufgrund der öffentlichen Diskussion zu Klimawandel, Treibhausgasemissionen und dezimierenden Ressourcen das Bestreben nach Innovationen stetig verstärkt. In diesem Kontext ist die Synthese von organischen Carbonaten ein viel untersuchtes Thema, zu dem die Anzahl an Publikationen in wissenschaftlichen Journalen kontinuierlich ansteigt (Diagramm 1).

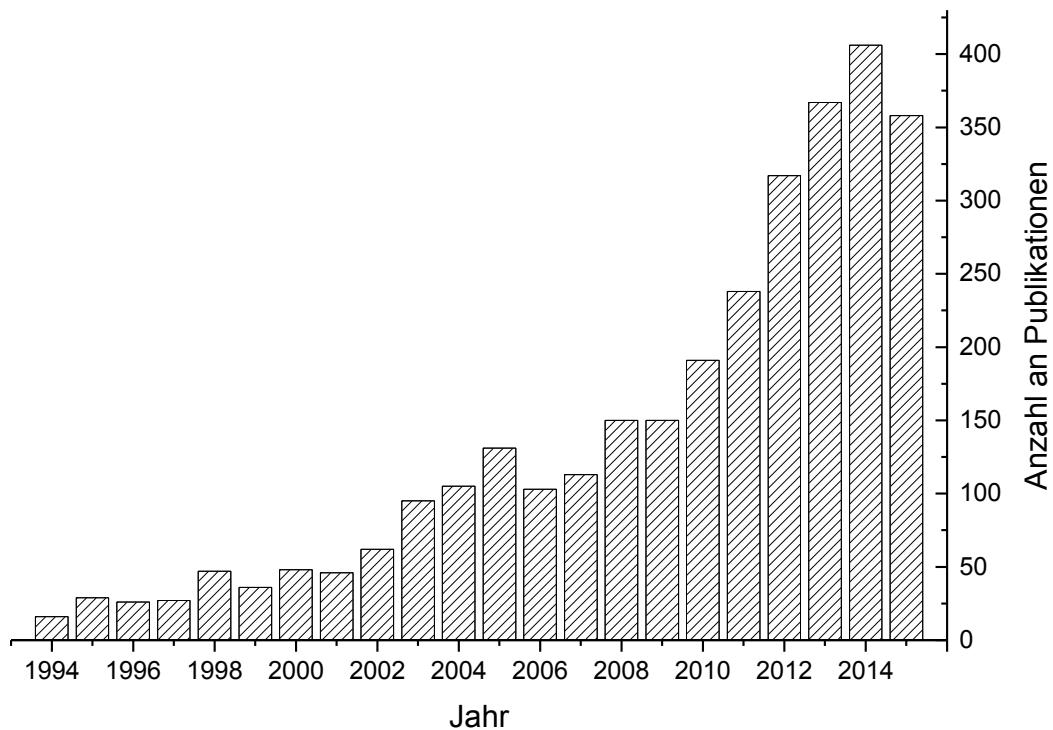
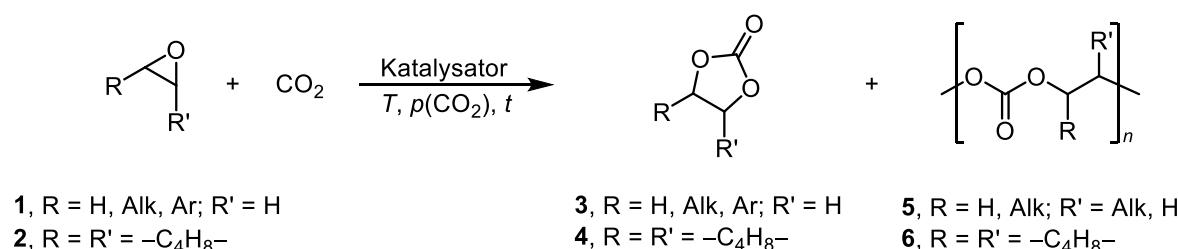


Diagramm 1. Anzahl der Publikationen zu organischen Carbonaten im Verlauf der letzten 20 Jahre. Die Daten wurden durch eine Recherche am 22.09.2015 in der SciFinder® Datenbank mit den Suchterminen: „CO₂ and polycarbonate and epoxide“; „CO₂ and cyclic carbonates“, „CO₂ and aliphatic carbonate“ erhalten.

II GRUNDLAGEN

1. Die Reaktionen von Epoxiden mit CO₂

In der Umsetzung von Epoxiden **1** oder **2** mit CO₂ können zwei mögliche direkte Reaktionsprodukte erhalten werden (Schema 1). Dabei entstehen je nach den gewählten Reaktionsbedingungen und Katalysatoren fünfgliedrige cyclische Carbonate **3** oder **4** und/oder Polycarbonate **5** oder **6**. Letztere können alternierende Copolymeren bestehend aus einem Epoxid und CO₂ sein, wobei die Reaktion zwischen diesen Reaktionspartnern eine Carbonateinheit bildet.



Schema 1. Reaktion von terminalen Epoxiden **1** mit CO₂ zu cyclischen Carbonaten **3** und Polycarbonat **(5)** bzw. Cyclohexenoxid **(2)** zu Cyclohexencarbonat **(4)** und Polycarbonat **6**.

Die Produktbildung aus der Umsetzung von CO₂ und Epoxiden kann anhand einer kurzen Betrachtung der Thermodynamik veranschaulicht werden (Abbildung 5). Hierbei werden ausgehend von zwei Modellverbindungen Propylenoxid (PO, Abbildung 5a) und Cyclohexenoxid (CHO, Abbildung 5b) die jeweilige absolute Bildungsenthalpie (ΔH_{abs}) des cyclischen Carbonats und des Polycarbonats verglichen. In der Reaktion von Propylenoxid und CO₂ wurden von Rieger et al. anhand von DFT Rechnungen eine absolute Bildungsenthalpie von $-56.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für die Bildung von Polypropylencarbonat (PPC) und $-61.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für die Bildung des Propylencarbonat (PC) bestimmt.^[34] Dieser geringe Energieunterschied von $-4.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ führt dazu, dass es unter den angewendeten Reaktionsbedingungen für die Copolymerisation mit CO₂ häufig zur Bildung von beträchtlichen Mengen an Propylencarbonat kommt. Im Gegensatz dazu beträgt die Energiedifferenz bei Cyclohexenoxid für die Bildung der jeweiligen Carbonate $+11.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und hat zur Folge, dass in der Copolymerisation mit CO₂ weniger Cyclohexencarbonat (CHC) als Polycyclohexencarbonat (PCHC) gebildet wird. Die Ursache dieser hohen Differenz liegt in der zusätzlichen Ringspannung des vorhandenen Sechsringes. Jedoch wird

unter Einbeziehung der Entropie die Bildung des cyclischen Carbonats bei beiden Epoxiden thermodynamisch favorisiert.

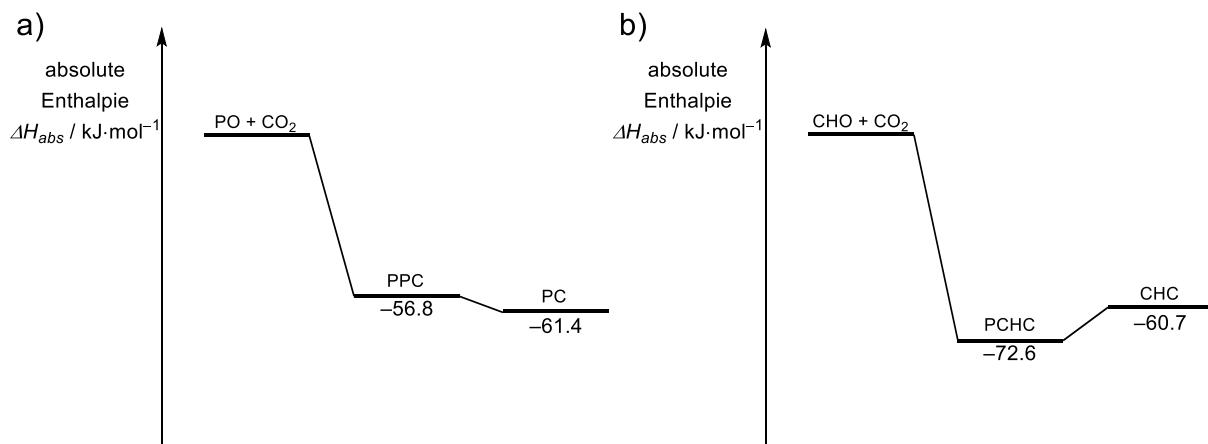
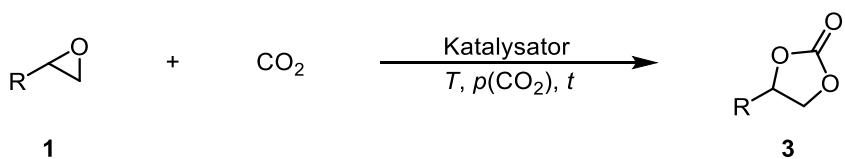


Abbildung 5. Absolute Bildungsenthalpien ΔH_{abs} in der Umsetzung von PO (a) und CHO (b) mit CO_2 zum cyclischen Carbonat oder Polycarbonat.

Diese Betrachtung liefert zusätzlich zu den empirischen Beobachtungen die Begründung für die Auswahl von Propylenoxid als hauptsächlich eingesetztes Modellsubstrat in der Synthese von cyclischen Carbonaten aus Epoxiden und CO_2 . Demnach wird in der Copolymerisation von Epoxiden mit CO_2 neben Cyclohexenoxid, trotz der ungünstigeren thermodynamischen Voraussetzungen, auch Propylenoxid verwendet. Das befürwortende Argument für den Einsatz von Propylenoxid liegt vor allem in der Umsetzung zu Polycarbonatpolyolen. Aufgrund des hohen prozentualen Massenanteils von CO_2 im Polypropylencarbonat von 43% können demzufolge günstigere Polyole als Ausgangsstoffe für die Synthese von Polyurethanen eingesetzt werden.^[33]

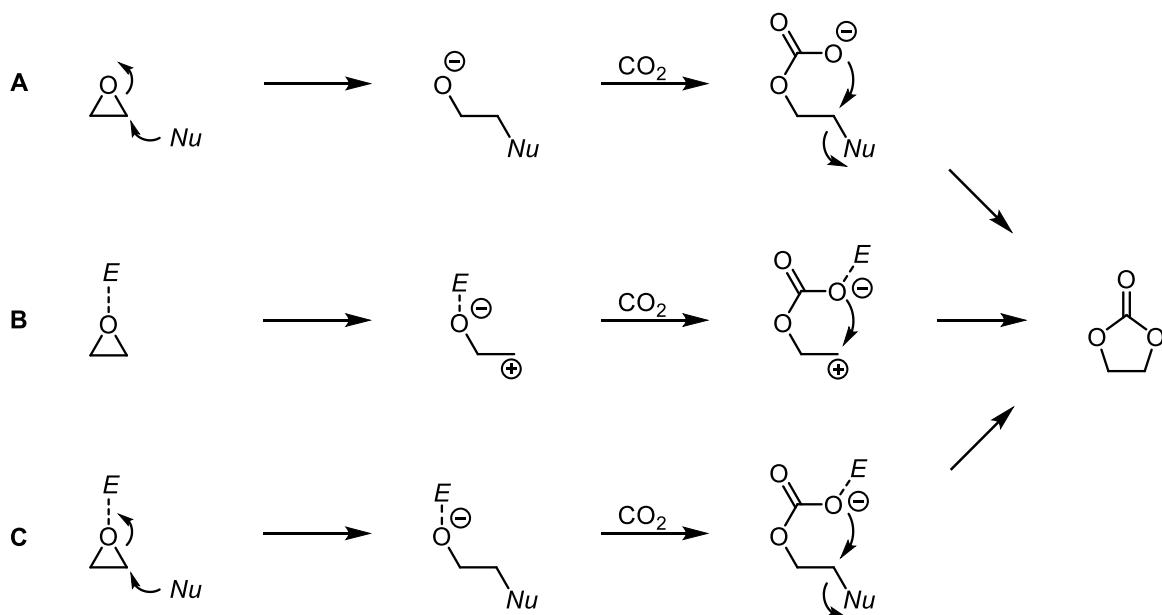
2. Katalysatoren in der Synthese von cyclischen Carbonaten

In den folgenden Unterkapiteln werden die einzelnen Katalysatorsysteme für die Synthese von cyclischen Carbonaten **3** aus terminalen Epoxiden **1** und CO_2 beschrieben (Schema 2). Zuvor soll jedoch ein kurzer Überblick über den allgemeinen Mechanismus der Bildung cyclischer Carbonate und die verschiedenen Aktivierungsarten des Epoxids gegeben werden. Anschließend werden die Katalysatorsysteme danach eingeordnet.



Schema 2. Reaktion von terminalen Epoxiden **1** mit CO_2 zu cyclischen Carbonaten **3**.

Die Bildung von cyclischen Carbonaten unterliegt drei wesentlichen Aktivierungsformen des Epoxids und wird beispielhaft in Schema 3 veranschaulicht.^[35] Im ersten Schritt erfolgt die Ringöffnung des Epoxids, an die sich die Reaktion mit CO_2 unter Bildung eines aliphatischen Carbonats anschließt. Im letzten Reaktionsschritt erfolgt die Bildung des cyclischen Carbonats. Je nach Art des Katalysators kann die Aktivierung des Epoxids auf unterschiedlicher Art (**A–C**) erfolgen. Der Reaktionsweg **A** beschreibt die Ringöffnung des Epoxids durch den Angriff eines Nukleophils (Nu), wie beispielsweise Halogenidionen. Das resultierende Alkoholat reagiert mit CO_2 zum entsprechenden aliphatischen Carbonat, das durch die anschließende Substitution des Nukleophils das cyclische Carbonat bildet. Der Reaktionsweg **B** veranschaulicht die Ringöffnung des Epoxids durch die Polarisierung der Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung durch ein geeignetes Elektrophil (E), wie beispielsweise eine LEWIS- oder BRØNSTED-Säure. Hierbei entsteht ebenfalls ein Alkoholat, das durch das Elektrophil stabilisiert wird. Anschließend erfolgt die Insertion von CO_2 , wodurch sich ebenfalls ein aliphatisches Carbonat bildet. Dieses wird wiederum durch das Elektrophil stabilisiert und reagiert zum cyclischen Carbonat weiter. Der Reaktionsweg **C** stellt die Aktivierung aus der Kombination eines Nukleophils und einem Elektrophil dar. Hierbei initiieren beide Partner die Ringöffnung des Epoxids und ermöglichen somit eine Beschleunigung der Reaktion.



Schema 3. Unterschiedliche Arten der Aktivierung des Epoxids durch Elektrophile (E) bzw. Nukleophile (Nu) und anschließende Bildung des cyclischen Carbonats.

Die Klassifizierung der in dieser Arbeit beschriebenen Katalysatoren kann anhand der unterschiedlichen Aktivierungsmodi erfolgen (Abbildung 6). Dabei kann zwischen monomeren und binären Katalysatorsystemen unterschieden werden. Monomere monofunktionale Katalysatorsysteme bestehen aus nur einem Katalysator (Nukleophil oder Elektrophil). Wenn zusätzlich ein Nukleophil als Cokatalysator zu einem elektrophilen Katalysator hinzugefügt wird, entsteht ein binäres Katalysator-System. Monomere Katalysatoren, die ein Elektrophil und ein Nukleophil in sich vereinen, werden als bifunktionale Katalysatoren bezeichnet. Für diese genannten Katalysatortypen wird vorzugsweise die Aktivierung des Epoxids diskutiert. Eine Ausnahme stellen Carbene als monofunktionale Katalysatoren dar, da diese sogar in der Lage sind CO_2 durch einen nukleophilen Angriff zu aktivieren.

Die Synthese von cyclischen Carbonaten sowie Polycarbonaten ist ein intensiv untersuchtes Forschungsgebiet. Eine ausführliche Übersicht über den bisherigen Kenntnisstand, insbesondere über die verwendeten Katalysatoren, beschreiben die Übersichtsartikel von Daresbourg,^[34b, 36] Herrmann,^[37] Kerton,^[38] Kleij,^[39] North,^[40] Sakakura,^[7, 28] Wang,^[41] Williams^[42] und Zhang.^[43] Aufgrund der Vielzahl an verwendeten Katalysatorsystemen wird in dieser Arbeit nur eine Auswahl thematisch relevanter Beispiele aufgeführt. Des Weiteren erfolgt eine Kategorisierung in Metallkomplexe, Oniumsalze, Imidazoliumsalze, Alkalimetallsalze und Carbene.

Jedoch ist anzumerken, dass in der Reaktion von Epoxiden und CO₂ auch Kombinationen unterschiedlicher Katalysatoren eingesetzt werden können.

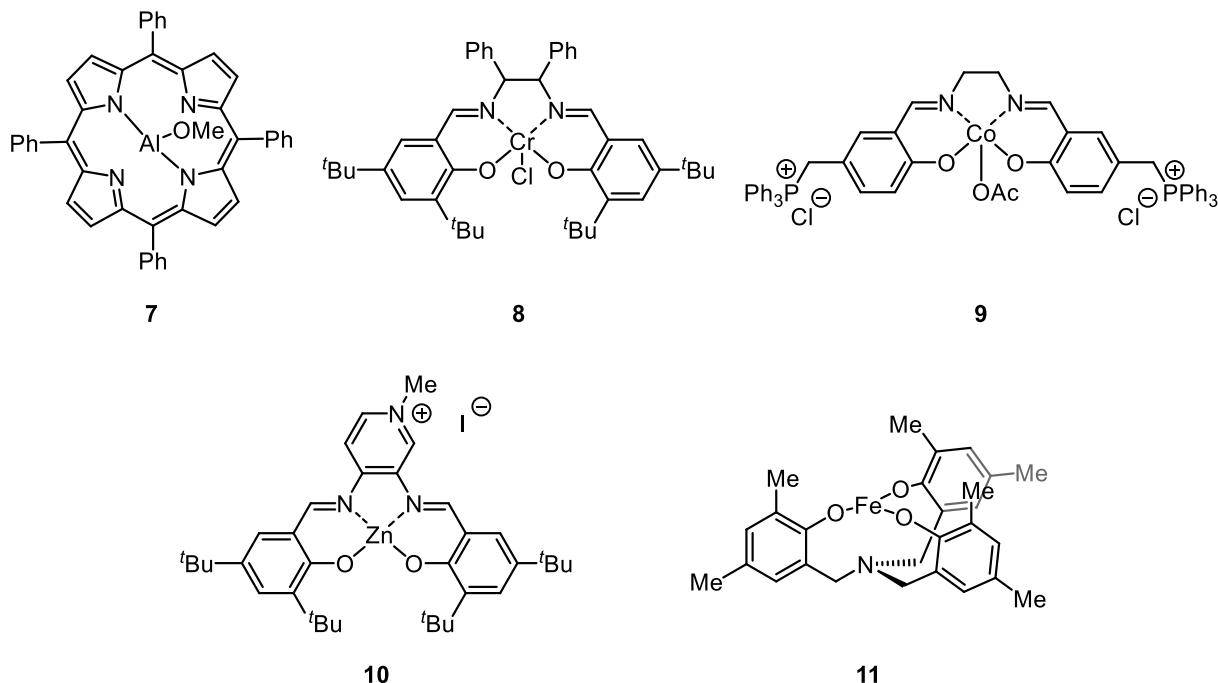
Katalysatoren			
binäre Systeme	monomere Systeme		
	monofunktional	bifunktional	
Metallkomplexe	Alkalimetallsalze	Carbene	Metallkomplexe
Imidazolium- und Oniumsalze			

Abbildung 6. Klassifizierung der Katalysatorsysteme anhand der Aktivierungsmodi.

2.1. Metallkomplexe

In der Synthese von cyclischen Carbonaten werden Metallkomplexe als homogene Katalysatoren eingesetzt.^[44] Vorwiegend werden Komplexe des Al, Co, Cr, Fe oder Zn und ein nukleophiler Cokatalysator in einem binären Katalysatorsystem verwendet.^[45] Im Folgenden wird die Entwicklung der metallkomplexkatalysierten Synthese von cyclischen Carbonaten aus Epoxiden und CO₂ anhand ausgewählter Beispiele dargestellt (Tabelle 1). Die Arbeitsgruppe um Inoue entwickelte den ersten homogenen Metallkomplex **7** für die Synthese von cyclischen Carbonaten **3** aus Epoxiden **1**.^[46] Dabei wurde durch IR-Experimente beobachtet, dass sich in einer Lösung mit dem Tetraphenylporphinatoaluminiummethanolat (**7**) durch Zugabe von CO₂ eine weitere Carbonylbande sichtbar wird, die sich von der des gelösten CO₂ unterscheidet. Inoue et al. schlussfolgerten daraus, dass eine Aktivierung des CO₂ durch den Komplex **7** erfolgt. In einem binären Katalysatorsystem bestehend aus **7** und *N*-Methylimidazol (NMelm) konnte in der Reaktion von Propylenoxid (**1a**) mit CO₂ bei 25 °C, 1 bar Reaktionsdruck und einer Katalysatorkonzentration von 0.17 mol% innerhalb von 96 h eine Ausbeute von 8% an Propylencarbonat (**3a**) isoliert werden (Eintrag 1). Nguyen et al. synthetisierten den Chromkomplex **8** und setzten diesen in der Reaktion von Epoxiden **1** und CO₂ zu cyclischen Carbonaten **3** ein.^[45] Der Vorteil

des Komplexes **8** gegenüber den Porphyrinkomplexen besteht darin, dass ein *Bis*(salicylaldimin)-Ligand (*Salen*) verwendet wurde. Diese Ligandenklasse ist aufgrund günstiger Ausgangsstoffe und hohen Ausbeuten in der Synthese leichter zugänglich. Zudem kann durch eine modulare Synthese das Gerüst in ihren elektronischen und sterischen Eigenschaften maßgeschneidert werden, wodurch das Optimum der Reaktion aufgrund der Ligandenstruktur erzielt wird. In der Reaktion von Propylenoxid (**1a**) und CO₂ wurden in einem Screening verschiedene Chromsalenkomplexe in einem binären Katalysatorsystem mit 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) getestet, wobei sich **8** als aktivste Spezies herausstellte. Hierbei muss angemerkt werden, dass ohne Zugabe des Cokatalysators unter den angewendeten Reaktionsbedingungen keine Produktbildung stattfand (Eintrag 2). Diese Beobachtung wurde auch für andere Metallkomplexe gemacht, sodass die Zugabe eines Cokatalysators generell notwendig ist. Nach der Optimierung der Reaktionsparameter wurde PO **1a** mit CO₂ quantitativ zu Propylencarbonat (**3a**) mittels eines binären Katalysatorsystems bestehend aus 1.0 mol% **8** und 1.0 mol% DMAP bei 75 °C, 6.9 bar CO₂ innerhalb von 2 h umgesetzt (Eintrag 3). Eine Weiterentwicklung beschrieben He et al. mit dem Katalysator **9**, der aus einem Cobalsalenkomplex mit einem Phosphoniumsalz als Substituent besteht. Hierbei handelt es sich um einen bifunktionalen Katalysator bestehend aus einem elektrophilen Metallzentrum und einem nukleophilen Anion des Phosphoniumsalzes. Auf die Zugabe eines Cokatalysators konnte demnach verzichtet werden (Eintrag 4).^[47] In der Reaktion von PO **1a** und CO₂ lieferte dieser Cobaltkomplex **9** bei 100 °C, 10 bar und einer Reaktionszeit von 4 h Propylencarbonat (**3a**) in einer Ausbeute von 94%. Ferner konnte in weiteren Experimenten ausschließlich die Bildung des cyclischen Carbonats beobachtet werden. Einen ähnlichen Ansatz verfolgten Kleij et al. mit dem bifunktionalen Katalysator bestehend aus dem Zinkkomplex **10** mit einem Pyridinium Substituenten (Eintrag 5).^[48] Mit einer Katalysatorkonzentration von 0.5 mol% lieferte dieser Katalysator **10** bei 80 °C und 10 bar CO₂ nach 18 h eine Ausbeute von 88% an Styrolcarbonat (**3b**). Ebenfalls katalysierte der von Kleij und Mitarbeitern beschriebene Eisenkomplex **11** die Reaktion zwischen Epoxiden **1** und CO₂ unter milden Reaktionsbedingungen (Eintrag 6).^[49] Unter Zugabe von Methylethylketon (MEK) und des Cokatalysators Tetrabutylammoniumiodid wurde bei 25 °C, 2 bar CO₂ nach 18 h Propylencarbonat (**3a**) in einer Ausbeute von 74% isoliert.

Tabelle 1. Ausgewählte Metallkomplexe **7–11** in der Synthese von **3** aus **1** und CO_2 .

Eintrag	Kat.	mol%	Cokat.	R	Epoxid	T [°C]	p(CO_2) [bar]	t [h]	Ausbeute [%]
1 ^[46]	7^a	0.17	NMeIm	Me	1a	25	1.0	96	8
2 ^[45]	8^b	0.075	–	Me	1a	75	10.3	2	–
3 ^[45]	8	1.0	DMAP	Me	1a	75	6.9	2	>99 ^c
4 ^[47]	9	1.0	–	Me	1a	100	40.0	4	94
5 ^[48]	10	0.5	–	Ph	1b	80	10.0	18	88
6 ^[49]	11^d	0.5	[Bu ₄ N]I	Me	1a	25	2.0	18	74 ^c

[a] Verhältnis **7**:NMeIm (1:1.6). [b] 0.5 mL CH₂Cl₂. [c] Aus ¹H-NMR Experimenten bestimmt.[d] Verhältnis **11**: [Bu₄N]I (1:10), 5 mL MEK.

2.2. Oniumsalze

Neben der Verwendung als Cokatalysatoren in binären Systemen mit Metallkomplexen (Kapitel 2.1) katalysieren organische Salze, insbesondere Ammonium- und Phosphoniumsalze, schon die Reaktion von Epoxiden **1** mit CO_2 zu cyclischen Carbonaten **3**. In einem US Patent von 1956 von Lichtenwalter und Cooper wird bereits die Synthese von Alkylcarbonaten mittels monofunktionalen Ammoniumsalzen beschrieben.^[19b] Beispielsweise wird Ethylencarbonat (**3c**) mit

1.0 mol% Tetrabutylammoniumbromid bei 200 °C und 34 bar nach 0.5 h in einer Ausbeute von 97% erhalten (Tabelle 2, Eintrag 1). Neben Ammoniumsalzen katalysieren auch monofunktionalisierte Phosphoniumsalze die Synthese von cyclischen Carbonaten **3**.^[50] Die Arbeitsgruppe von Kim setzten 2.0 mol% von Methyltriphenylphosphoniumbromid bei 120 °C und 40 bar als Katalysator ein und isolierten nach 4 h das cyclische Carbonat **3b** in einer Ausbeute von 99% (Eintrag 2).^[51] Shi et al. entwickelten ein Katalysatorsystem, das aus NaI, PPh₃ und Phenol bestand, wodurch bei 120 °C und 40 bar CO₂ in 4 h Propylencarbonat (**3a**) in einer Ausbeute von 96% erhalten werden konnte (Eintrag 3).^[52] Die hohe katalytische Aktivität des Systems wurde durch die Bildung eines Phosphoniumiodids erklärt, das aus der Reaktion von PPh₃, NaI und dem Epoxid **1a** entsteht. Diese katalytisch aktive Spezies bildet mit Phenol ein binäres Katalysatorsystem und beschleunigt die Ringöffnung des Epoxids durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Phenol und dem Sauerstoffatom des Oxirans. Weitere aktive binäre Katalysatorsysteme für die Synthese von cyclischen Carbonaten sind die Kombinationen von Phosphonium- und Zinksalzen (Eintrag 4).^[53] Hierbei konnte in der Umsetzung von PO **1a** mit CO₂ bei 120 °C, 15 bar in 1 h und einer Katalysatorkonzentration von 0.12 mol% **12** und 0.02 mol% ZnCl₂ eine Ausbeute von 96% an Propylencarbonat (**3a**) ermittelt werden. Weiterhin können auch bifunktionalisierte Ammoniumsalze wie **13** als Katalysator fungieren (Eintrag 5).^[54] So liefert die Reaktion von Propylenoxid (**1a**) in überkritischem CO₂ mit 2.5 mol% an **13** nach 8 h Propylencarbonat (**3a**) in einer Ausbeute von 98%. Hierbei postulierten die Autoren die beschleunigte Ringöffnung des Oxirans durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen durch acide Protonen der Carboxylgruppe. Auch bifunktionale Katalysatoren auf Phosphorbasis zum Beispiel das von Werner et al. entwickelte Phosphoniumsalz **14** können in der Synthese von cyclischen Carbonaten **3** aus Epoxiden **1** und CO₂ eingesetzt werden (Eintrag 6).^[55] Hierbei aktiviert das Anion als auch die Hydroxygruppe das Substrat und ermöglicht unter vergleichsweise milden Reaktionsbedingungen bei 90 °C innerhalb von 3 h quantitative Umsätze von **1a** zum 1,2-Propylencarbonat (**3a**).

Tabelle 2. Ausgewählte Oniumsalze als Katalysatoren in der Synthese von Carbonaten **3a–c** aus Epoxiden **1a–c**.

		12		13		14				
Eintrag	Kat.	mol%	Cokat.	R	Epoxid	T [°C]	p(CO ₂) [bar]	t [h]	Ausbeute [%]	
1 ^[19b]	[Bu ₄ N]Br	1.0	–	H	1c	200	34	0.5	97	
2 ^[51]	[MePPh ₃]Br	2.0	–	Ph	1b	120	40	4	99	
3 ^[52]	PPh ₃ , NaI	2.0 ^a	Phenol	Me	1a	120	40	4	96	
4 ^[53]	12^b	0.12	ZnCl ₂	Me	1a	120	15	1	96	
5 ^[54]	13	2.5	–	Me	1a	140	80	8	98	
6 ^[55]	14	2.0	–	Me	1a	90	10	3	99	

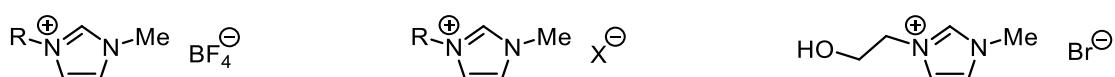
[a] Verhältnis PPh₃:NaI:Phenol (1:1:1). [b] Verhältnis **12**:ZnCl₂ (6:1).

2.3. Imidazoliumsalze

Weitere monofunktionale, bifunktionale als auch binäre Katalysatorsysteme für die Synthese von fünfgliedrigen Carbonaten **3** aus Epoxiden **1** basieren auf Imidazoliumsalzen. Beispielsweise katalysieren 2.5 mol% 1-Butyl-3-methylimidazolium-tetrafluoroborat (**15**) die Reaktion von PO **1a** mit CO₂ bei 110 °C, 25 bar über 6 h zum Propylencarbonat (**3a**) in einer Ausbeute von >99% (Tabelle 3, Eintrag 1).^[56] In weiteren Studien wurde unter Verwendung von überkritischen CO₂ (scCO₂) der Einfluss der Substituenten des Imidazoliumkations auf die Ausbeute des cyclischen Carbonats untersucht.^[57] Hierbei entsteht ein 2-Phasensystem bestehend aus Epoxid und scCO₂ (Phase A) bzw. Epoxid und Imidazoliumsalz (Phase B). Unter diesen Reaktionsbedingungen erhöhen längere Alkylketten den Anteil von CO₂ in der Phase B, in der die Reaktion abläuft, und führen somit zu höheren Umsätzen. Dadurch konnte in der Reaktion von Propylenoxid (**1a**) und überkritischem CO₂ mittels Imidazoliumsalz **16** eine Ausbeute von 97% an Carbonat **3a** erhalten werden (Eintrag 2). Ferner liefert die Zugabe von Zink- oder Indiumsalzen zu Imidazoliumsalzen **17a** bzw. **18** binäre Systeme mit erhöhter Aktivität (Eintrag 3 und Eintrag 4).^[58] Dementsprechend konnte die Katalysatorkonzentration auf 0.1 mol% bzw. 0.5 mol%

verringert und das Produkt **3a** in einer Ausbeute von 84% bzw. 90% erhalten werden. Bifunktionale Katalysatoren wie **19**, die eine Hydroxygruppe an einem Substituenten tragen, können eine erhöhte Aktivität gegenüber den monofunktionalen Salzen aufweisen (Eintrag 5).^[59] Hierbei wird analog zu den bifunktionalen Oniumsalzen die Ringöffnung durch die Polarisierung der Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung des Oxirans anhand der Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung seitens der Hydroxygruppe erleichtert. Sun et al. setzten in der Reaktion von **1a** und CO₂ das Imidazoliumsalz **19** ein und konnten bei 125 °C und einem CO₂-Druck von 20 bar innerhalb 1 h quantitativ das cyclische Carbonat **3a** isolieren.

Tabelle 3. Ausgewählte Imidazoliumsalze **15–19** in der Synthese von **3a** aus **1a** und CO₂.



15 R = Bu
16 R = Oct

17a R = Et; X = Br
18 R = Bu; X = Cl

19

Eintrag	Kat.	mol%	Cokat.	R	Epoxid	T [°C]	p(CO ₂) [bar]	t [h]	Ausbeute [%]
1 ^[56]	15	2.5	–	Me	1a	110	25	6	>99
2 ^[57]	16	1.7	–	Me	1a	100	140	2	97
3 ^[58d]	17a	0.1 ^a	ZnBr ₂	Me	1a	100	35	1	84 ^b
4 ^[58b]	18	0.5	InCl ₃	Me	1a	120	6.9	1	90
5 ^[59]	19	1.6	–	Me	1a	125	20	1	99

[a] Verhältnis **17a**:ZnBr₂ (2:1). [b] Aus *turnover number* (TON) und *turnover frequency* (TOF) berechnet.

2.4. Alkalimetallsalze

In der Synthese von cyclischen Carbonaten **3** aus Epoxiden **1** und CO₂ werden auch Alkalimetallsalze in Katalysatorsystemen verwendet (Tabelle 4). Sie stellen mitunter die am häufigsten vorkommenden Metalle in der Erdkruste dar und sind demzufolge aus ökonomischer Hinsicht für die Entwicklung von Katalysatoren für die Synthese von cyclischen Carbonaten **3** prädestiniert.^[40a] Insbesondere liegt der Fokus auf Kalium- und Natriumhalogeniden, wobei aufgrund ihrer schlechten Löslichkeit in organischen Lösemitteln geringe Umsätze erzielt werden. Demzufolge wird in der

Regel ein Additiv zugesetzt, um die Löslichkeit zu verbessern und diesen Nachteil zu nivellieren. Rokicki et al. untersuchten verschiedene Alkalimetallsalze hinsichtlich ihrer Aktivität in der Bildung von cyclischen Carbonaten und konnten zeigen, dass durch die Zugabe von Kronenethern die Ausbeute beträchtlich gesteigert wird.^[60] Beispielsweise liefert KI bei 120 °C und 40 bar CO₂ nach 4 h eine Ausbeute an Epichlorhydrincarbonat (**3d**) von lediglich 29% (Eintrag 1). Die Kombination von KI und 18-Krone-6 (18K6) führte jedoch unter denselben Reaktionsbedingungen zu einer Ausbeute von 90% des cyclischen Carbonats **3d** (Eintrag 2). Aus den Beobachtungen mit verschiedenen Kaliumsalzen postulierten sie, dass eine Aktivitätssteigerung mit zunehmender Nukleophilie und Größe des verwendeten Anions korreliert. Die Arbeitsgruppe um Han untersuchte den Einfluss von aciden Protonen auf die Synthese von cyclischen Carbonaten **3** aus Epoxiden **1** und CO₂. Dabei sollte in einem binären Katalysatorsystem die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zusätzlich das Epoxid aktivieren und so zu einer Aktivitätssteigerung führen. Sie kombinierten verschiedene Kaliumsalze mit β -Cyclodextrin (CD) und beobachteten in ihrem System ebenfalls eine zunehmende Ausbeute von Cl⁻ über Br⁻ nach I⁻. In der Reaktion von PO **1a** mit CO₂ konnte bei 120 °C, 60 bar in 4 h unter Zugabe von 0.44 mol% CD und 2.5 mol% KI ein Umsatz von 98% an **1a** bestimmt werden (Eintrag 3).^[61] Zhang und Li untersuchten ebenfalls den Einfluss von aciden Protonen in einem binären Katalysatorsystem, jedoch kombinierten sie Aminosäuren und KI in der Reaktion von Epoxiden mit CO₂ (Eintrag 4).^[62] Hierbei fanden sie heraus, dass Tryptophan (**20**) die höchste Aktivität aufweist und sich Propylenoxid (**1a**) unter ihren optimierten Reaktionsbedingungen (120 °C, 20 bar CO₂, 1 h) quantitativ in das cyclische Carbonat **3a** umsetzen lässt. Werner et al. verwendeten Triethanolamin (**21**) in Kombination mit KI als binäres Katalysatorsystem zur Synthese von cyclischen Carbonaten **3** aus Epoxiden **1** und CO₂, wobei ebenfalls die Aktivierung des Epoxids durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen des Aminoalkohols beschrieben wurde (Eintrag 5).^[63] Weiterhin postulierten sie die zusätzliche Aktivierung von CO₂ durch die Bildung eines Carbonats mit den vorhandenen Hydroxygruppen. Hierbei konnte neben anderen Epoxiden beispielsweise PO **1a** bei 90 °C und 10 bar CO₂ nach 2 h vollständig umgesetzt und **3a** in einer Ausbeute von 95% isoliert werden. In derselben Arbeitsgruppe wurde 4-(Hydroxymethyl)imidazol (**22**) und KI zu einem binären Katalysatorsystem kombiniert, wodurch Propylenoxid (**1a**) bei 90 °C, 10 bar CO₂ bei

einer Katalysatorkonzentration von 2.0 mol% innerhalb von 2 h zu 97% in das Propylencarbonat (**3a**) umgesetzt wurde (Eintrag 6).^[64] Die hohe Aktivität wurde mit der Bildung eines bifunktionalen Imidazoliumiodids als aktive Spezies erklärt, das aus der Reaktion von **22**, KI und vorhandenen Spuren von H₂O gebildet wird.

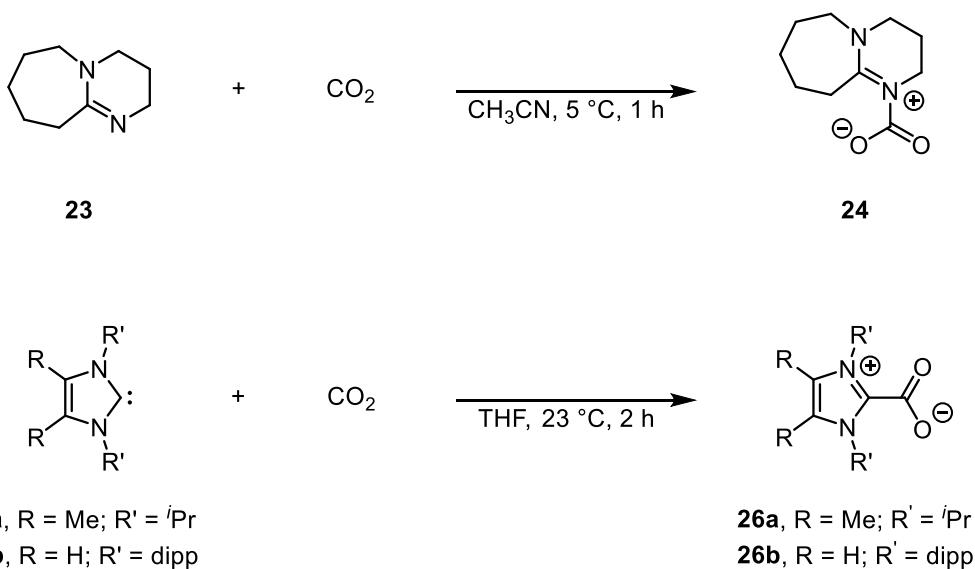
Tabelle 4. Ausgewählte Katalysatorsysteme basierend auf KI in der Synthese von cyclischen Carbonaten **3a** und **3d**.

Eintrag	Kat.	mol%	Cokat.	R	Epoxid	T [°C]	p(CO ₂) [bar]	t [h]	Ausbeute	
1 ^[60]	KI	0.7	–	CH ₂ Cl	1d	120	40	4	29	
2 ^[60]	KI	0.7	18K6 ^a	CH ₂ Cl	1d	120	40	4	90	
3 ^[61]	KI	2.5	CD	Me	1a	120	60	4	98 ^b	
4 ^[62]	KI	1.0	20	Me	1a	120	20	1	99 ^b	
5 ^[63a]	KI	2.0	21	Me	1a	90	10	2	95	
6 ^[64]	KI	2.0	22	Me	1a	90	10	2	97	

[a] Verhältnis KI:18K6 (3.5:1). [b] Bestimmt durch GC mittels eines internen Standards.

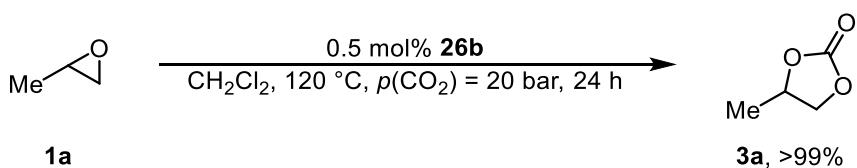
2.5. Synthese von cyclischen Carbonaten durch Aktivierung von CO₂

Die bisherigen Katalysatorsysteme beruhen auf der Aktivierung des Epoxids. Dabei wurde vorwiegend durch die Anwesenheit eines Nukleophils, in der Regel ein Halogenid, im ersten Reaktionsschritt die Ringöffnung des Oxirans initiiert (Schema 3). Im Gegensatz dazu sind stärkere Nukleophile sogar in der Lage das ansonsten reaktionsträge CO₂ zu aktivieren. Beispielsweise kann die Aktivierung von CO₂ durch eine Amidinbase wie 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undecen-7-en (DBU, **23**) erfolgen, wobei durch die Reaktion mit CO₂ das Carboxylat **24** entsteht (Schema 4).^[65] Des Weiteren kann CO₂ auch mittels *N*-heterocyclischen Carbenen **25** aktiviert werden. Die Carbene reagieren aufgrund ihrer freien Elektronen wie sehr starke Nukleophile und bilden CO₂-Addukte **26**.^[66]



Schema 4. Aktivierung von CO_2 durch Bildung von CO_2 -Addukten **24** oder **26** aus **23** oder **25**.

Erstmalig wurde die Umsetzung von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden (**25a**)^[67] und CO_2 von Kuhn et al. durchgeführt und dabei das zwitterionische Salz eines Imidazolium-2-carboxylates **26a** isoliert.^[66e] Ferner führten Louie et al. thermische Stabilitätsuntersuchungen von Imidazolium-2-carboxylaten **26** durch, wobei sie herausfanden, dass diese Substanzen oberhalb von 100°C CO_2 eliminieren.^[66a, 66d] Zusätzlich konnten sie beobachten, dass in Lösung CO_2 von einem Carben **25** auf ein anderes Carben **25** übertragen wird und korrelierten dies mit ihren Temperaturstabilitätsmessungen. Aufbauend auf diesen Ergebnissen setzten Lu et al. das Imidazolium-2-carboxylat **26b** als Transcarboxylierungsreagenz in katalytischen Mengen in der Reaktion von PO **1a** und CO_2 ein, wobei sie aus ^1H -NMR Daten die vollständige Bildung von Propylencarbonat (**3a**) beobachteten (Schema 5).^[66c]



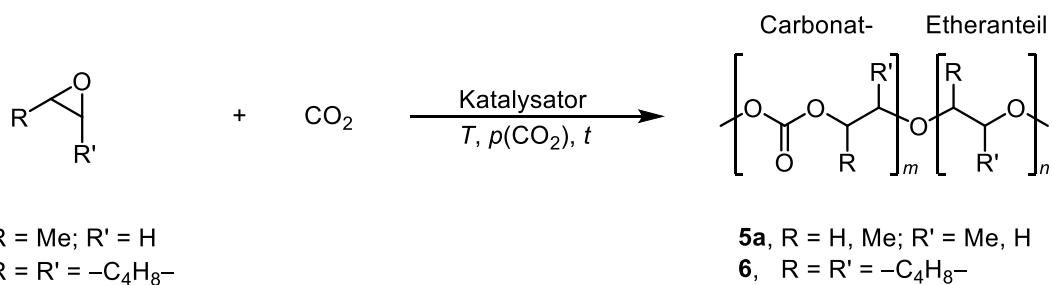
Schema 5. Synthese von **3a** aus **1a** und CO_2 mittels Imidazolium-2-carboxylat **26b**.

Bei dieser Katalysatorklasse handelt es sich um eine Ausnahme, da im Gegensatz zu den vorher beschriebenen Katalysatorsystemen die Aktivierung des CO_2 erfolgt. Anschließend löst das gebildete CO_2 -Addukt die Ringöffnung des Epoxids aus. Interessanterweise können unter Verwendung dieses monofunktionalen Katalysator-

systems hohe Ausbeuten an cyclischen Carbonaten **3** unter halogenfreien Bedingungen erzielt werden. Allerdings sind dafür vergleichsweise hohe Reaktionstemperaturen ($\geq 100^\circ\text{C}$) und lange Reaktionszeiten ($\geq 20\text{ h}$) nötig.

3. Katalysatoren für die Synthese von Polycarbonaten aus Epoxiden

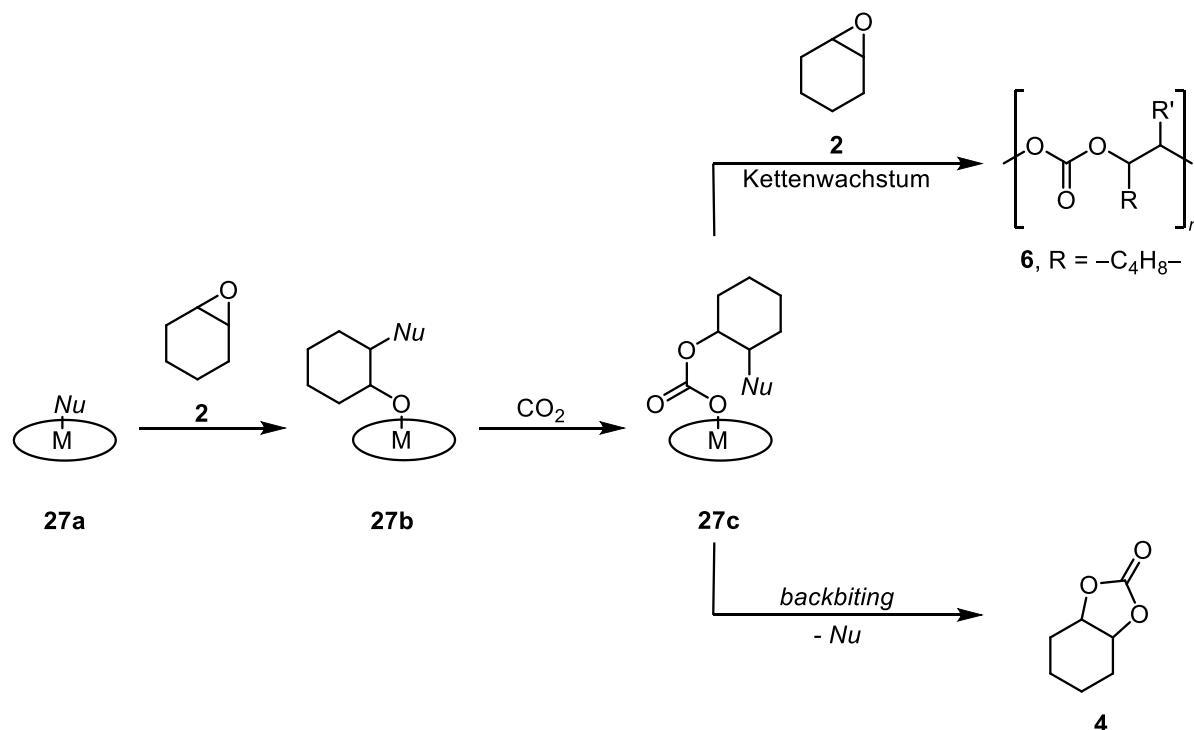
Die Reaktion von Epoxiden und CO_2 kann auch zu Polycarbonaten führen (Schema 6). Wie bereits erwähnt (Kapitel 1), werden hauptsächlich Propylenoxid (**1a**) und Cyclohexenoxid (**2**) als Ausgangsverbindungen in der alternierenden Copolymerisation mit CO_2 eingesetzt. Während dieser Reaktion ist es aber auch möglich, dass zwei Epoxideinheiten ohne CO_2 -Einbau aufeinanderfolgen können. Hierbei kommt es nicht zur Ausbildung einer Carbonat- sondern zur Ausbildung einer Etherseinheit. Im ungünstigsten Fall findet die Polymerisation ohne den Einbau von CO_2 statt, sodass ein Polyether entsteht.



Schema 6. Bildung von Polycarbonaten **5a** oder **6** aus Epoxiden **1a** oder **2** mit CO_2 .

In der Copolymerisation von **1a** als auch **2** mit CO_2 zu Polycarbonaten **5a** oder **6** werden hauptsächlich Metallkomplexe in Gegenwart von Nukleophilen als Katalysatoren eingesetzt. Aufgrund der Vielzahl an katalytischen Systemen werden verschiedene Mechanismen diskutiert, die sowohl von der Art des Katalysators, des Substrates als auch von den Reaktionsbedingungen abhängen.^[35d] Generell ist jedoch ein Nukleophil notwendig, um das Epoxid zu aktivieren. Ein vereinfachter Mechanismus für die Bildung von Polycarbonaten aus CO_2 und Epoxiden kann trotzdem beispielhaft für das Cyclohexenoxid (**2**) formuliert werden (Schema 7). Im ersten Reaktionsschritt erfolgt die Ringöffnung des Epoxids **2** zum Alkoholat **27b** durch das Nukleophil des Katalysators **27a**. Anschließend findet die CO_2 -Insertion zwischen der Metall-Sauerstoffbindung des Alkoholats statt. Das gebildete Metall-Carbonat **27c** kann nun auf zwei verschiedenen Reaktionswegen weiterreagieren. Folgt darauf ein nukleophiler Angriff des Carbonats **27c** auf das Ringkohlenstoffatom

eines weiteren Epoxids **2**, bildet sich ein weiteres Alkoholat aus. Die Wiederholung der beiden vorherigen Reaktionsschritte resultiert in einem Kettenwachstum und bildet ein Polycarbonat **6**. Findet jedoch eine Substitution des Nukleophils durch das Carbonat statt, so spricht man von dem sogenannten *backbiting*. Hierbei entsteht in der Copolymerisation als Nebenprodukt das cyclische Carbonat **4**.



Schema 7. Vereinfachter Mechanismus der Copolymerisation von Epoxid **2** und CO_2 .^[35d]

Aufgrund der Reaktionskinetik und der zuvor beschriebenen Abbruchreaktion entstehen während der Polymerisation mehrere Ketten unterschiedlicher Länge, sodass aus der Anzahl der Polymerstränge mit den verschiedenen Molekulargewichten eine statistische Verteilung entsteht.^[68] Aus dieser Molmassenverteilung lassen sich die Größen M_n , M_w und Dispersität (D)^[69] bestimmen, wobei das Verhältnis zwischen dem Massenmittel der molaren Masse (M_w) und dem Zahlenmittel der molaren Masse (M_n) die Dispersität des Polymers widerspiegelt. Die Entwicklung von Katalysatoren, die eine enge Molmassenverteilung erzeugen, ist zweckmäßig, da durch die entsprechende Reaktionsführung maßgeschneiderte Polymere mit definierten Molmassen und Materialeigenschaften synthetisiert werden können. Der CO_2 -Anteil im Polycarbonat kann aus dem Anteil der Carbonateinheiten angegeben werden, der aus ^1H -NMR-Experimenten über das Verhältnis der CO_2 -Einheiten und Ethereinheiten errechnet wird.

Eine ausführliche Übersicht über den bisherigen Kenntnisstand, insbesondere über die Mechanismen und die verwendeten Katalysatoren beschreiben die Übersichtsartikel von Coates,^[70] Daresbourg,^[34b, 36] Rieger,^[71] Williams.^[42, 72] Aufgrund der Vielzahl an verwendeten Katalysatorsystemen wird in dieser Arbeit nur eine Auswahl aufgeführt und klassifiziert (Abbildung 7). Die Katalysatoren können zunächst in heterogenen und homogenen unterschieden werden. Des Weiteren werden die homogenen Metallkatalysatoren nach ihren Ligandenklassen eingeordnet, wobei ferner zwischen monometallischen und bimettallischen Komplexen unterschieden wird.

Katalysatoren			
heterogen	homogen		
	monometallisch	bimetallisch	
Zinkglutarate DMC	Porphyrine, Salene, Pyridindicarboxamide	Diiminate	Phenolate

Abbildung 7. Klassifizierung der Katalysatoren in der Copolymerisation von **1a** und **2** mit CO₂.

Historisch hat sich die Copolymerisation von Epoxiden mit CO₂ aus den Arbeiten von Inoue et al. entwickelt.^[73] In der Umsetzung von Propylenoxid (**1a**) und CO₂ mittels Diethylzink und Wasser wurde nach der Reaktion ein unlöslicher Rückstand erhalten, der als Polycarbonat identifiziert und charakterisiert wurde. In den folgenden Jahren wurden aktiver heterogene Katalysatoren auf Basis von Zinkdicarboxylaten entwickelt.^[74] Zum Beispiel copolymerisierten Hattori und Mitarbeiter mittels Zinkglutarat Propylenoxid (**1a**) und CO₂ mit einer *turnover frequency* von 3.3 h⁻¹. Kurz nach der Veröffentlichung dieser Ergebnisse wurde von Kruper und Swart ein Patent zur Synthese von Polycarbonaten aus Epoxiden und CO₂ angemeldet, wobei ein heterogener Doppelmetallcyanidkatalysator (DMC) verwendet wurde.^[75] Diese Katalysatorklasse wird heutzutage durch die Reaktion von ZnCl₂ und einem Hexacyanometallsalz synthetisiert und besitzt die allgemeine Formel Znx[M(CN)₆]_y (M = Co, Cr, Fe). Sie werden sowohl in der Homopolymerisation von Epoxiden^[76] als auch in der Copolymerisation mit CO₂ eingesetzt und zeigen eine hohe Aktivität von TOF >1000 h⁻¹. Dabei können Polycarbonate mit hohen mittleren Molmassen ($M_n > 10000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) und einer Dispersität von 2–6 entstehen.^[70] Diese relativ breite

Molmassenverteilung resultiert aus der Heterogenität des Katalysators, da verschiedene Zentren mit unterschiedlicher Aktivitäten vorliegen können.

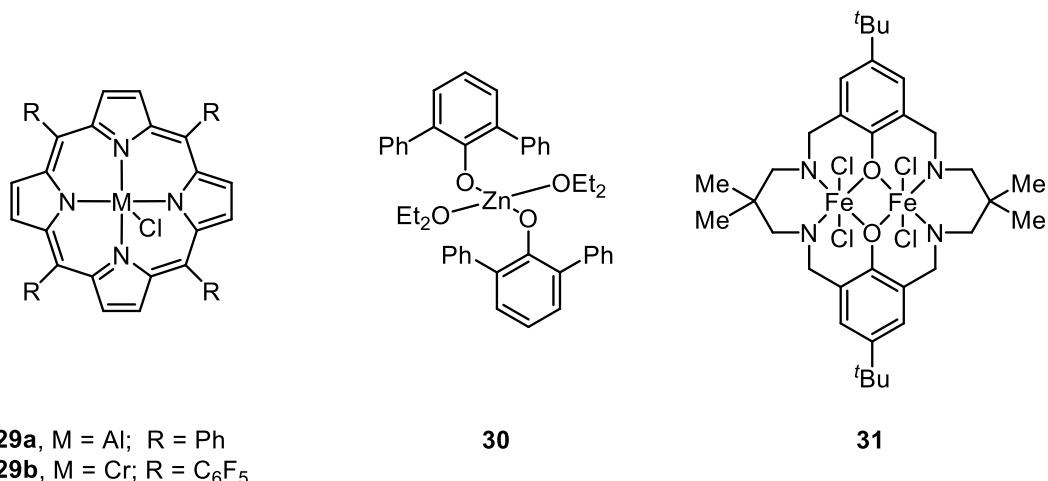
Bei den homogenen Katalysatoren für die Copolymerisation von Epoxiden mit CO₂ handelt es sich vorwiegend um Metallkomplexe, die je nach Art des Liganden klassifiziert werden können. Dabei wird in dieser Arbeit zwischen Porphyrinen, Phenolaten, Salenen (Salen = *N,N'*-Bis(salicylidene)ethylendiamin), Diiminaten und Pyridincarboxamiden unterschieden, die in den folgenden Abschnitten anhand von ausgewählten Vertretern beschrieben werden. Die aufgeführten Beispiele wurden chronologisch und mit steigender Aktivität (TOF) in der Copolymerisation von PO **1a** und CHO **2** mit CO₂ ausgewählt (Schema 6).

3.1. Metallporphyrin- und Metallphenolatkomplexe

In der Copolymerisation von Cyclohexenoxid (**2**) und CO₂ wurde erstmals ein Aluminiumporphyrinkomplex (**29a**) in Kombination mit [EtPh₃P]Br als Cokatalysator beschrieben.^[77] Dieser katalysierte die Reaktion mit einer TOF von 0.3 h⁻¹, wobei dieser ein Polycarbonat mit einer mittleren Molmasse von 6200 g·mol⁻¹ und einer Dispersität von 1.06 lieferte (Tabelle 5, Eintrag 1). Weiterhin konnte in Kombination mit TBAB auch Propylenoxid (**1a**) und CO₂ unter denselben Bedingungen zu Polypropylencarbonat (**5a**) mit einer diskreten mittleren Molmasse von 4500 g·mol⁻¹ und einer $\mathcal{D} = 1.09$ umgesetzt werden. Zusätzlich wurde allerdings die Bildung von Propylencarbonat (**3a**) als Nebenprodukt beobachtet. Eine Verbesserung der Aktivität konnte Dahrenbourg mit der Entwicklung von löslichen Zinkphenolaten erzielen.^[78] Das führte unter anderem in der Synthese von Polycyclohexencarbonat (**6**) mithilfe Zink-2,6-diphenylphenolat (**30**) zu einer gesteigerten TOF von 2.4 h⁻¹ (Eintrag 2). Außerdem besaß das entstandene Polymer **6** eine mittlere Molmasse von 38000 g·mol⁻¹ und eine $\mathcal{D} = 4.50$. Jedoch wurde bei der Verwendung von Propylenoxid (**1a**) auch die Bildung von cyclischem Carbonat **3a** beobachtet. Unter Verwendung des Chromporphyrinkomplexes **29b** konnte nochmals eine Aktivitätssteigerung in der Copolymerisation von CHO **2** und CO₂ erreicht werden.^[79] Hierbei wurde unter überkritischen Reaktionsbedingungen eine TOF von 12 h⁻¹ erzielt und für das entstandene Polycarbonat **6** eine Dispersität von 1.08 sowie ein Carbonatanteil von 97% bestimmt (Eintrag 3). Im Jahr 2011 konnte ein neuartiger dinuklearer

Eisenkomplex **31** von Williams et al. synthetisiert werden, der eine noch höhere Aktivität mit einer TOF von 29 h^{-1} in der Copolymerisation von CHO **2** und CO_2 zeigte (Eintrag 4).^[44c] Das entstandene Polycarbonat **6** besaß bei einer mittleren molaren Masse von $11700 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ und einer $\mathcal{D} = 1.13$ einen CO_2 -Anteil von 99%. Die geringe Aktivität bei hohen Temperaturen führt dazu, dass die Katalysatoren derzeit nur vereinzelt Anwendung finden.

Tabelle 5. Ausgewählte Beispiele für die Copolymerisation von CHO **2** und CO_2 mit **29–31**.



Eintrag	Epoxid	Kat.	T [°C]	$p(\text{CO}_2)$ [bar]	TON	TOF [h $^{-1}$]	CO_2 [%]	M_n [g \cdot mol $^{-1}$]	\mathcal{D}
1 ^[77]	2	29a^a	23	49	100	0.3	88	6200	1.06
2 ^[78]	2	30^b	80	55	168	2.4	91	38000	4.50
3 ^[79]	2	29b^c	110	227	215	12	97	9370	1.08
4 ^[44c]	2	31^d	80	10	694	29	99	11700	1.13

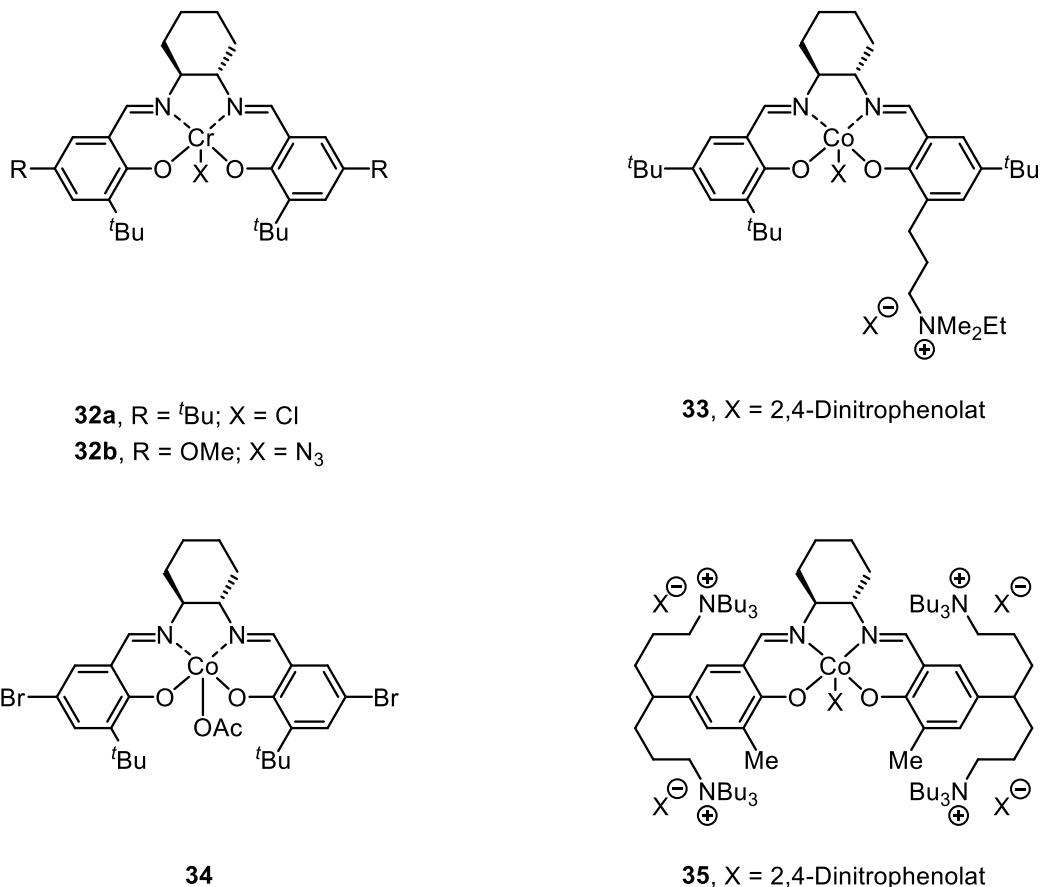
[a] 1.0 mol% **29a**, 1.0 mol% $[\text{EtPh}_3\text{P}] \text{Br}$. [b] 0.35 mol% **30**. [c] 0.04 mol% **29b**, DMAP 0.31 mol%.

[d] 0.1 mol% **31**.

3.2. Metallsalenkomplexe

Die Grundlagen für die Copolymerisation von Epoxiden und CO_2 mittels Metallsalenkomplexen legte Jacobsen im Jahr 1995 durch die Untersuchungen zur katalytischen asymmetrischen Ringöffnung von Epoxiden.^[80] Darensbourg und Mitarbeiter untersuchten, ob Jacobsens Chromsalenkomplex **32a** die Copolymerisation CHO **2** und CO_2 katalysierte.^[81] Dabei konnte mit dem Katalysator **32a** und der Zugabe von

N-Methylimidazol als Cokatalysator unter den angewendeten Reaktionsbedingungen ein Polycarbonat mit einer M_n von $8900 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ und einer $\mathcal{D} = 1.20$ aus CHO **2** und CO_2 synthetisieren (Tabelle 6, Eintrag 1).^[81] Hierbei konnte eine TOF von 32.2 h^{-1} bestimmt werden. In den darauffolgenden Jahren wurden die Entwicklung der Metallsalenkomplexe als Katalysatoren neben Daresbourg^[34b, 36a, 36b, 82] auch durch Coates^[83] und Lu^[84] vorangetrieben. Die Variation der elektronischen als auch der strukturellen Eigenschaften führte zu neuen aktiveren Katalysatorsystemen.^[34b, 36c, 42, 71a, 85] Weiterhin untersuchten Daresbourg et al. den Einfluss der Substituenten und der Cokatalysatoren auf die Copolymerisation von CHO **2** mit CO_2 und fanden heraus, dass mittels Komplex **32b** in Kombination mit Bis(triphenylphosphin)iminiumazid eine $\text{TOF} = 1153 \text{ h}^{-1}$ erreicht werden konnte (Eintrag 2).^[86] Zudem konnte die M_n auf $50000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ erhöht und die Dispersität auf $\mathcal{D} = 1.13$ reduziert werden. Eine Verbesserung der *turnover frequency* gelang Lu et al. durch Integrieren eines Ammoniumsalzes an das Ligandengerüst, wie im Komplex **33** dargestellt, wodurch formal auf die Zugabe eines Cokatalysators verzichtet werden konnte.^[85a] Mit diesem Komplex **33** wurde in der Polycarbonatsynthese eine $\text{TOF} = 1924 \text{ h}^{-1}$ bestimmt und ein Polymer **6** mit einer mittleren Molmasse von $52700 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ und einer $\mathcal{D} = 1.14$ erhalten (Eintrag 3). Einen Meilenstein in der Synthese von Polypropylencarbonat (**5a**) aus Epoxid **1a** und CO_2 stellte der Komplex **34** von Coates et al. dar, da dieser der erste Cobaltkomplex war, der Polypropylencarbonat (**5a**) in Selektivitäten von über 99% lieferte.^[87] Zusätzlich verlief die Copolymerisation schon bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ und unter einem CO_2 Druck von 1 bar ab, wobei ein Polymer **5a** mit einer TOF von 81 h^{-1} , einer mittleren Molmasse von $M_n = 15300 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ und einer $\mathcal{D} = 1.22$ isoliert wurde (Eintrag 4). Analog zu dem Komplex **33** führte die Einführung von Ammoniumsalzen an das Ligandengerüst zu einer Steigerung der Aktivität.^[88] Der von Lee et al. synthetisierte Komplex **35** konnte in der Copolymerisation von PO **1a** und CO_2 eine TOF von 22000 h^{-1} erzielen, wobei das Polymer eine M_n von $285000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ und eine Dispersität von $\mathcal{D} = 1.18$ besaß (Eintrag 5). Die Metallsalenkomplexe stellen die am intensivsten untersuchten Katalysatoren dar und dienen als Referenz für die Entwicklung neuer Katalysatorsysteme.

Tabelle 6. Ausgewählte Metallsalenkomplexe **32–35** in der Copolymerisation von **1a** und **2** mit CO₂.

Eintrag	Epoxid	Kat.	T [°C]	p(CO ₂) [bar]	TON	TOF [h ^{−1}]	CO ₂ [%]	M _n [g·mol ^{−1}]	D
1 ^[81]	2	32a^a	80	58.5	774	32.2	>99	8900	1.20
2 ^[86]	2	32b^b	80	35	2686	1153	>99	50000	1.13
3 ^[85a]	2	33^c	80	20	1924	1924	>99	52700	1.14
4 ^[87]	1a	34^d	25	1.0	243	81	95	15300	1.22
5 ^[88]	1a	35^e	80	20	22000	22000	>99	285000	1.18

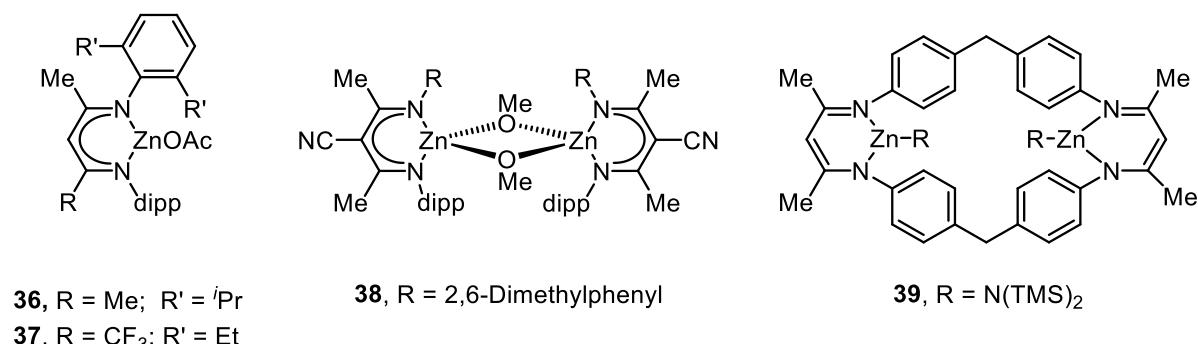
[a] 0.04 mol% **32a**, 0.2 mol% *N*-Methylimidazol. [b] 0.04 mol% **32b**, 0.04 mol% Bis(triphenylphosphin)iminiumazid. [c] 0.02 mol% **33**. [d] 0.2 mol% **34**. [e] 0.001 mol% **35**.

3.3. Zinkdiiminatkomplexe

Die Arbeitsgruppe um Coates entwickelte parallel zu den Salenkomplexen die Zink- β -Diiminat-Komplexe (Zn-BDI-Komplexe) als Katalysatoren für die Copolymerisation von CHO **2** und CO₂ zu Polycarbonaten **6**.^[89] Diese Diiminate sind hinsichtlich der sterischen und elektronischen Eigenschaften ebenso variabel modifizierbar wie die

Salenkomplexe. Weiterhin wurde festgestellt, dass die Zn-BDI-Komplexe generell die Homopolymerisation von CHO **2** nicht katalysieren. Jedoch führt bereits ein geringer CO₂-Druck zu Polycarbonaten **6** mit einem sehr hohen CO₂-Anteil und einer engen Molmassenverteilung.^[89a] Beispielsweise katalysierte der Komplex **36** die Copolymerisation von CHO **2** und CO₂ bei 50 °C und 6.9 bar zu einem Polycarbonat **6** mit einer M_n von 31000 g·mol⁻¹ und einer Dispersität von 1.11, wobei eine TOF = 247 h⁻¹ bestimmt wurde (Tabelle 7, Eintrag 1).^[89g] In weiteren Untersuchungen zu Struktur-Aktivitäts-Beziehungen konnte durch elektronische als auch sterische Veränderungen am Ligandengerüst eine erheblichen Aktivitätssteigerung erzielt werden.^[89d] So liefert der Komplex **38** unter denselben Reaktionsbedingungen wie **36** eine TOF von 2290 h⁻¹ (Eintrag 2). Aktuelle Arbeiten von Rieger et al. aus dem Jahr 2013 beschreiben den Komplex **39**, der aus zwei miteinander verbundenen Zink-BDI-Einheiten besteht und Cyclohexenoxid (**2**) und CO₂ mit einer TOF von 9130 h⁻¹ copolymerisiert (Eintrag 3). Das entstandene Polycarbonat **6** besitzt über 99% Carbonateinheiten bei einer M_n von 36460 g·mol⁻¹ und einer $D = 1.51$.^[90] Die hohe Aktivität von unsymmetrisch substituierten Zn-BDI-Komplexen veranlasste Coates et al. die anfänglich nicht durchführbare Copolymerisation von Propylenoxid (**1a**) mit CO₂ weiter zu untersuchen.^[89e] Eine Temperatur von 50 °C führte mittels Zn-BDI-Komplexen zur Bildung von Propylencarbonat (**3a**). Hingegen konnte bei einer Verringerung der Temperatur auf 25 °C die Bildung von Polypropylencarbonat (**5a**) beobachtet werden. Der Komplex **37** zeigte in einem Screening die höchste Aktivität und wurde für weitere Untersuchungen ausgewählt. Nach Optimierung der Reaktionsparameter konnte mittels Komplex **37** bei 25 °C und 34.5 bar CO₂ Polypropylencarbonat (**5a**) mit einer mittleren Molmasse von 30600 g·mol⁻¹ und einer Dispersität von 1.15 erhalten werden (Eintrag 4). Bemerkenswert ist, dass die Copolymerisation bei allen Zn-BDI-Komplexen schon ohne Zusatz eines Cokatalysators stattfindet.

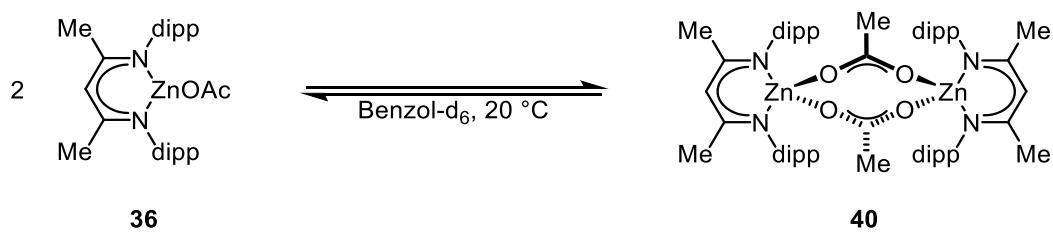
Tabelle 7. Ausgewählte Zn-BDI-Komplexe **36–39** für Copolymerisation von **1a** und **2** mit CO₂.



Eintrag	Epoxid	Kat.	T [°C]	p(CO ₂) [bar]	TON	TOF [h ⁻¹]	CO ₂ [%]	M _n [g·mol ⁻¹]	D
1 ^[89f]	2	36^a	50	6.9	594	247	99	31000	1.11
2 ^[89d]	2	38^a	50	6.9	382	2290	90	22900	1.09
3 ^[90]	2^c	39^d	100	40.0	4015	9130	>99	36460	1.51
4 ^[89e]	1a	37^e	25	34.5	276	138	99	30600	1.15

[a] 0.1 mol% **36**. [b] 0.1 mol% **38**. [c] Verhältnis Cyclohexenoxid (**2**):Toluol (1:1, v/v). [d] 0.025 mol% **39**. [e] 0.05 mol% **37**.

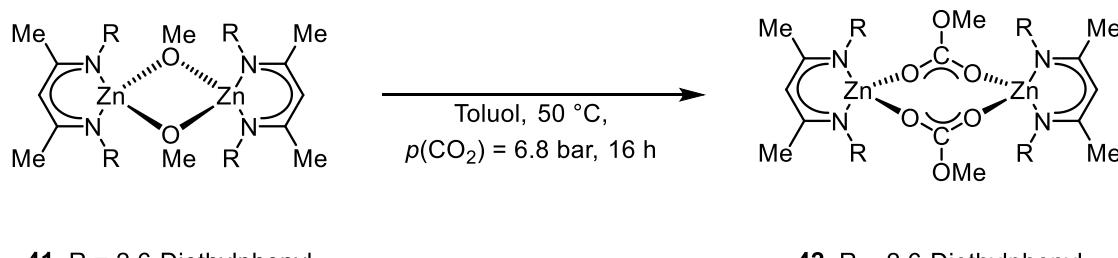
Die höhere Aktivität der Zn-BDI-Katalysatoren bei niedrigeren Temperaturen verglichen zu den Metallsalenkomplexen kann damit erklärt werden, dass sich in Lösung bei Erhöhung des sterischen Anspruches der ortho-Substituenten des Phenylringes ein Gleichgewicht mit der dimeren Spezies, wie im Beispiel von **36** zu **40** gezeigt, einstellen kann (Schema 8).^[89f] Das kann dazu führen, dass sich ein zweites Metallzentrum in der räumlichen Nähe der wachsenden Polymerkette befindet, welches das Kettenende zusätzlich stabilisiert und die Möglichkeit zu einem Kettenabbruch minimiert.



Schema 8. Gleichgewichtsreaktion zwischen **36** und Dimer **40**.

Weiterhin konnte in mechanistischen Studien aus der Reaktion der gebildeten Dimere mit CO_2 die Insertion von CO_2 beobachtet werden.^[89a] Beispielsweise konnte der Komplex **41** unter den Reaktionsbedingungen der Copolymerisation mit CO_2 zum

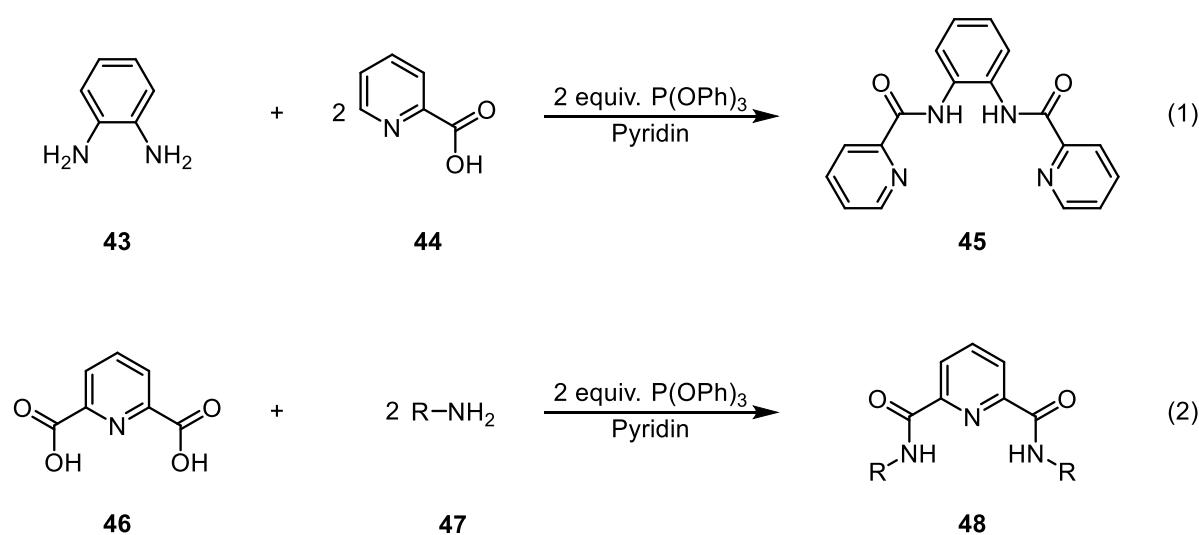
Komplex **42** umgesetzt werden (Schema 9). Hierbei reagiert CO_2 mit dem verbrückenden Methanolat zum entsprechenden Carbonat und verbindet die Zinkzentren. Unter Berücksichtigung des allgemeinen Mechanismus imitiert das entstehende Carbonat eine wachsende Polymerkette und führt somit, neben der Aktivierung von CO_2 , zusätzlich zu einer Erhöhung der Aktivität in der Copolymerisation.



Schema 9. Aktivierung von CO_2 durch die Reaktion von **41** zu Komplex **42**.

3.4. Pyridincarboxamidkomplexe

Eine weitere Klasse von Katalysatoren basieren auf Pyridincarboxamidkomplexen. Zu beachten ist, dass unterschiedliche Pyridincarboxamide formuliert werden können. Einerseits liefert die Reaktion (1) von 1,2-Diaminobenzen (**43**) mit Pyridin-2-carbonsäure (**44**) das entsprechende Pyridin-2-carboxamid **45** (Schema 10).^[91] Anderseits führt die Reaktion (2) der 2,6-Pyridindicarbonsäure **46** und Aminen **47** zu den *N,N'*-Pyridin-2,6-dicarboxamiden **48**.^[92]

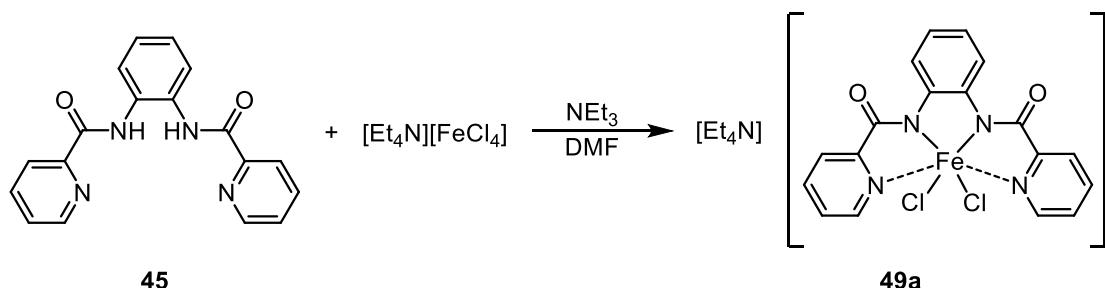


Schema 10. Syntheserouten für die Darstellung von Pyridincarboxamiden **45** und **48**.

Beide Pyridindicarboxamide **45** und **48** sind modular aufbaubar und aufgrund vieler verschiedener Aminderivate ebenso vielseitig modifizierbar wie die zuvor beschriebenen Ligandenklassen.

3.4.1. Komplexe aus 1,2-Aminobenzen

Die Umsetzung des Diamids **45** mit einem Metallsalz wie z.B. $[\text{Et}_4\text{N}][\text{FeCl}_4]$ führt unter Zugabe von NEt_3 zum Komplex **49** (Schema 11).^[93]



Schema 11. Reaktion von $[\text{Et}_4\text{N}][\text{FeCl}_4]$ und **45** zum Metallkomplex **49a**.

Die Arbeitsgruppe von Dinjus et al. verwendeten Komplex **49a** und synthetisierten Cobalt-2-pyridincarboxamidkomplexe **50a** und **50b**, welche sie erstmals in der Copolymerisation von Epoxiden und CO_2 einsetzten (Tabelle 8).^[91, 94] Dabei wurde mittels des Komplexes **49a** in der Bildung von Polycyclohexencarbonat **6** bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ und 35 bar CO_2 eine TOF von 5.4 h^{-1} ermittelt (Eintrag 1). Das Polymer besaß lediglich einen Carbonatanteil von 76% und eine geringe M_n von nur $760\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ bei einer Dispersität von $\mathcal{D} = 1.26$. Der Einsatz von Komplex **49b** lieferte in der Copolymerisation von Cyclohexenoxid (**2**) und CO_2 bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ und einem Druck von 50 bar ein Polycarbonat **6** mit einem vergleichsweise höheren CO_2 -Anteil von >99%, jedoch wurde dabei eine geringere TOF von 3.3 h^{-1} bestimmt (Eintrag 2).^[95] Zugleich konnte für das entstehende Polymer **6** eine M_n von $2200\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ bei einer $\mathcal{D} = 1.18$ angegeben werden. Der analoge Cobaltkomplex **50a** führte unter denselben Reaktionsbedingungen zu einem Polycarbonat **6** mit einer mittleren Molmasse von $9600\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ und einer \mathcal{D} von 1.15 (Eintrag 3).^[95] Dabei konnte im Vergleich zum Komplex **49a** eine leicht gesteigerte TOF von 6.4 h^{-1} bestimmt werden. Der Komplex **50b** mit einem NO_2 -Substituenten am Phenylring beeinflusste die Copolymerisation dahingehend, dass ein Polymer **6** mit einer geringfügig höheren M_n von $10100\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ erhalten wurde, jedoch verringerte sich die TOF auf 3.5 h^{-1} und die Dispersität verschlechterte sich auf $\mathcal{D} = 1.27$ (Eintrag 4).

Tabelle 8. Pyridin-2-carboxamidkomplexe **49** und **50** in der Copolymerisation von **2** mit CO₂.

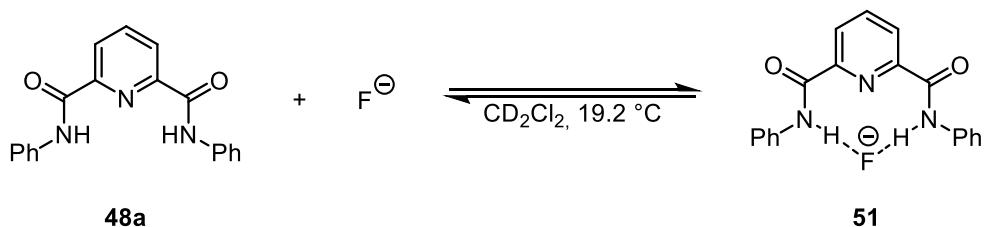
Eintrag	Epoxid	Kat.	<i>T</i> [°C]	<i>p</i> (CO ₂) [bar]	TON	TOF [h ⁻¹]	CO ₂ [%]	<i>M_n</i> [g·mol ⁻¹]	<i>D</i>
1 ^[94a]	2	49a ^a	80	35	108	5.4	76	760	1.26
2 ^[95]	2	49b ^b	80	50	66	3.3	>99	2200	1.18
3 ^[95]	2	50a ^c	80	50	128	6.4	>99	9600	1.15
4 ^[95]	2	50b ^d	80	50	70	3.5	>99	10100	1.27

[a] 0.5 mol% **49a**. [b] 0.5 mol% **49b**. [c] 0.5 mol% **50a**. [d] 0.5 mol% **50b**.

Die Reaktion von Propylenoxid (**1a**) und CO₂ zu Polypropylencarbonat (**5a**) konnte weder mit den Katalysatoren **49** noch mit den Katalysatoren **50** erfolgreich durchgeführt werden. Allerdings wurde in der Reaktion von Propylenoxid (**1a**) und CO₂ die Bildung des cyclischen Carbonats **3a** beobachtet.

3.4.2. Pyridin-2,6-dicarboxamidkomplexe

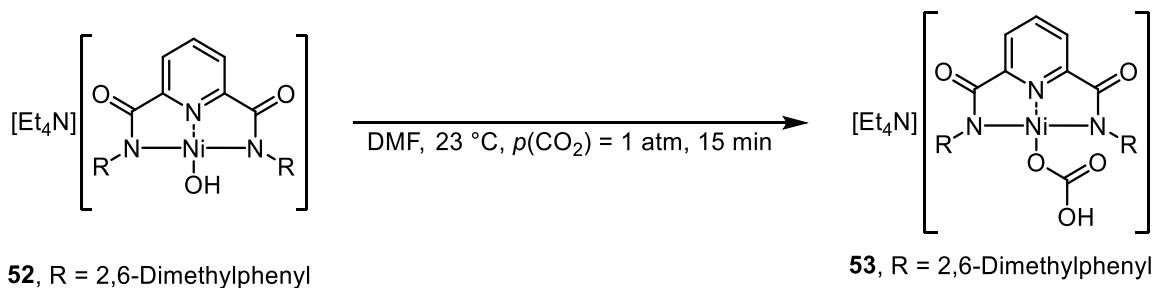
Pyridindicarboxamide **48** sind ambivalente Moleküle, die einerseits in neutraler Form als Anionenrezeptoren^[96] fungieren und andererseits als deprotonierte Spezies mit Metallsalzen die entsprechenden Komplexe bilden können.^[92, 97] Als Anionenrezeptoren sind diese Strukturen deshalb interessant, da sie durch Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen negativ geladene Ionen koordinieren. Crabtree et al. beobachteten, dass das Diamid **49a** eine besonders hohe Affinität zu kleinen Halogenidionen wie beispielsweise F⁻ besitzt und konnten in CD₂Cl₂ eine Bindungskonstante *K_a* = 24000 M⁻¹ bestimmen (Schema 12).^[96e]



Schema 12. Koordination von F^- durch die Amidprotonen von **48a**.

Weiterhin ergaben Experimente, dass die Bindungsaaffinität zu Anionen auf der Acidität der Amidprotonen beruht, die durch Einführung von verschiedenen Substituenten am Phenylring beeinflusst wird.^[96a] Ferner lassen sich auch Metallkomplexe von Fe,^[97b] Co,^[92, 96a] Ni,^[97c] Cu,^[97g] Zn,^[97d] Ru,^[97e, 98] Pd,^[97d] Eu^[97f] und Tb^[97f] synthetisieren. Hierbei wirken die anionischen Liganden als σ -Donoren und können dadurch hohe Oxidationsstufen von Metallen stabilisieren.^[99] Zusätzlich wirken die Diamide **48** in diesen Metallkomplexen als Pincerliganden und schirmen, je nach sterischem Anspruch, das Metallzentrum ab.^[100]

Aktuell stehen diese Metallkomplexe von **48** im Fokus der Forschung hinsichtlich der strukturellen Aufklärung, dem Redoxverhalten und ihrer Reaktivität.^[99] Des Weiteren dienen sie als Modellreagenzien in biomimetischen Untersuchungen. In einem Beispiel wird zur Aufklärung des aktiven Zentrums in der CO-Monohydrogenase der Nickelkomplex **52** mit CO_2 umgesetzt, wobei das CO_2 mit der Hydroxygruppe reagiert und einen Nickelhydrogencarbonatkomplex **53** bildet (Schema 13).^[101]

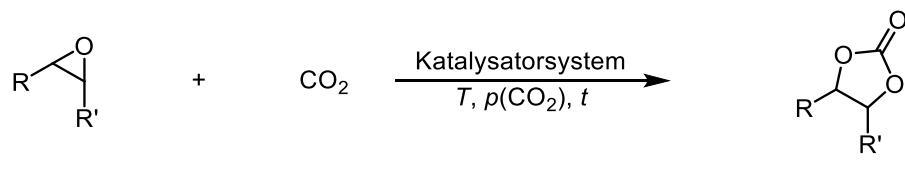


Schema 13. Reaktion von Komplex **52** mit CO_2 zu Komplex **53**.

Aus diesen Ergebnissen konnten strukturelle Informationen hinsichtlich der Koordination von CO_2 zum Nickelzentrum gewonnen werden, jedoch konnte hierdurch der Mechanismus der Reaktion am aktiven Zentrum des Enzyms nicht aufgeklärt werden.

III ZIELSTELLUNG

Im Rahmen dieser Arbeit sollten neue kooperative Katalysatorsysteme für die Reaktion von Epoxiden und CO_2 zu cyclischen Carbonaten und Polycarbonaten entwickelt werden. Im ersten Teil der Arbeit sollte aus leicht zugänglichen Metallsalzen effiziente Katalysatorsysteme für die Synthese von cyclischen Carbonaten dargestellt werden. Unter Verwendung von Kaliumsalzen und einem Polykronenether sollte ein recyclierbares Katalysatorsystem dargestellt werden, dass unter relativ milden Reaktionsbedingungen ($T < 100^\circ\text{C}$) hohe Ausbeuten an cyclischem Carbonat liefert (Schema 14). Da bekannt ist, dass Carbene CO_2 aktivieren, sollte des Weiteren untersucht werden, ob sich durch die Kombination von Kaliumiodid und einem Carben ein dual aktivierendes Katalysatorsystem ergibt. Hierbei sollte nicht nur das Epoxid, sondern zusätzlich auch CO_2 aktiviert werden und dazu führen, dass unter milden Reaktionsbedingungen hohe Ausbeuten an cyclischen Carbonaten erzielt werden. Anhand von Screenings in der Modellreaktion von 1,2-Butylenoxid mit CO_2 zum Butylencarbonat werden die optimalen Reaktionsparameter bestimmt, wobei unter diesen anschließend die Substratpalette evaluiert wird.



1, R = H, Alk, Ar; R' = H
 2, R = R' = $-\text{C}_4\text{H}_8-$

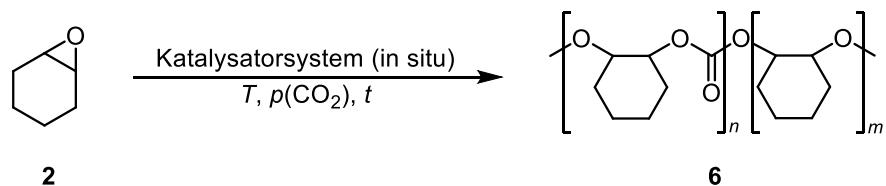
3, R = H, Alk, Ar; R' = H
 4, R = R' = $-\text{C}_4\text{H}_8-$

Schema 14. Synthese von cyclischen Carbonaten **3** oder **4** aus Epoxiden **1** oder **2** mit CO_2 .

In weiteren Untersuchungen sollte der Einsatz von Zinkverbindungen als Katalysator in der Reaktion von Epoxiden und CO_2 untersucht. In Abhängigkeit des jeweiligen eingesetzten Katalysatorsystems kann die Reaktion dahingehend beeinflusst werden, dass entweder selektiv cyclische Carbonate oder Polycarbonate entstehen. Die Kombination von einem Zinksalz mit einem Carben sollte in der Synthese von cyclischen Carbonaten ebenfalls eine duale Aktivierung erfolgen. Auch hierbei sollte zum einen CO_2 durch das Carben und zum anderen das Epoxid durch die Zinkverbindung aktiviert werden. Die Zinkionen sollten dabei, aufgrund ihrer stärkeren

Lewisacidität im Vergleich zur Verwendung von KI bzw. Kaliumionen, zu einer Aktivitätssteigerung führen.

Im zweiten Teil dieser Arbeit sollte ein weiteres Katalysatorsystem basierend auf Zinkverbindungen zur Copolymerisation von Epoxiden und CO₂ entwickelt werden. Hierbei sollte eine modulare Syntheseroute zum Aufbau einer Ligandenbibliothek aus 2,6-Pyridindicarboxamid **48** erstellt werden. Anschließend sollte anhand der Modellreaktion von Cyclohexenoxid (**2**) und CO₂ die Kombination von Zinksalzen oder Zinkorganylen und **48** untersucht werden (Schema 15). Dabei sollte sich *in situ* ein aktiveres Katalysatorsystem bilden und zu Polycarbonaten **6** führen. Der Einfluss der unterschiedlichen Ligandenstruktur sollte sich anhand der Polymereigenschaften der entstehenden Polycarbonate **6** untersuchen lassen.



Schema 15. Synthese von Polycarbonaten **6** aus CHO **2** und CO₂ durch ein sich *in situ* bildendes Katalysatorsystem.

IV ERGEBNISSE UND DISKUSSION

4. Synthese von cyclischen Carbonaten aus Epoxiden und CO₂

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Katalysatorsysteme für die Synthese von cyclischen Carbonaten aus Epoxiden und CO₂ entwickelt. In den folgenden Unterkapiteln werden die Ergebnisse aus den Untersuchungen zu den verschiedenen Katalysatorsystemen vorgestellt und diskutiert.

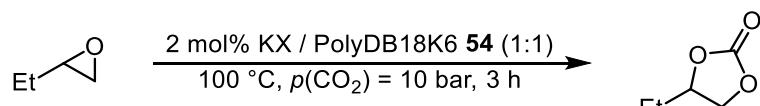
4.1. Kaliumiodid als Katalysator mittels polymerer Unterstützung

In der Reaktion von Epoxiden **1** und CO₂ zu cyclischen Carbonaten **3** stellen, wie in Kapitel 2.4. beschrieben, Alkalimetallsalze in Kombination mit verschiedenen Additiven einfache und dennoch sehr aktive katalytische Systeme dar. Kuran et al. demonstrierten in der Umsetzung von Epoxiden **1** und CO₂, dass durch die Kombination von Alkalimetallsalzen mit Kronenethern deren Löslichkeit verbessert und dadurch höhere Ausbeuten an cyclischen Carbonaten **3** erzielt werden können.^[60] In diesem Unterkapitel sollte ein einfaches Katalysatorsystem entwickelt werden, das bevorzugt aus Alkalimetallsalzen besteht und wiederverwendbar ist.^[102] Aufgrund dessen wurde der Kronenether Polydibenzo-18-Krone-6 (PolyDB18K6, **54**) eingesetzt und überprüft, ob die Komplexierung von Kaliumionen ebenfalls erfolgt und sich cyclisches Carbonat **3** darstellen lässt. Des Weiteren wurde in einer Modellreaktion untersucht, ob sich aus der Kombination von Kaliumsalzen und Polydibenzo-18-Krone-6 (**54**) ein wiederverwendbares Katalysatorsystem ergibt.

In einer Modellreaktion wurde das Katalysatorsystem anhand der Ausbeute evaluiert. Hierbei diente 1,2-Epoxybutan (**1e**) als Modellsubstrat und wurde mit CO₂ bei 100 °C, 10 bar CO₂ Druck, einer Katalysatorkonzentration von 2 mol% und 3 h Reaktionszeit zum entsprechenden 1,2-Butylencarbonat (**3e**) umgesetzt (Tabelle 9). Zunächst wurde die Modellreaktion ohne Zusatz eines Katalysators durchgeführt und keine Produktbildung beobachtet (Eintrag 1). Anschließend wurden verschiedene Kaliumhalogenide verwendet, wobei unter den angewendeten Reaktionsbedingungen kein Butylencarbonat (**3e**) erhalten wurde (Eintrag 2–4). Weiterhin lieferte der Einsatz des PolyDB18K6 **54** als Katalysator in der Modellreaktion

ebenfalls kein gewünschtes cyclisches Carbonat **3e** (Eintrag 5). Erst die Kombination aus Kaliumsalzen und Polydibenzo-18-Krone-6 (**54**) führte zu einer Bildung von 1,2-Butylencarbonat (**3e**). Bei der Verwendung von KCl und dem polymeren Kronenether **54** konnte unter den Testbedingungen lediglich eine Ausbeute von 1% an cyclischem Carbonat **3e** bestimmt werden (Eintrag 6). Allerdings lieferte die Kombination von KBr und **54** eine gesteigerte Ausbeute von 56% an Produkt **3e** (Eintrag 7). Unter Zugabe von KI und Polydibenzo-18-Krone-6 (**54**) konnte in der Modellreaktion die Ausbeute an Butylencarbonat (**3e**) sogar auf 89% erhöht werden (Eintrag 8).

Tabelle 9. Evaluierung der Aktivität der Kaliumsalze in Kombination mit **54** in der Modellreaktion.



Eintrag	1e	3e	Kaliumsalz	Cokatalysator	Umsatz 1e [%] ^a	Ausbeute 3e [%] ^a
1	–	–	–	–	0	0
2	KCl	–	–	–	0	0
3	KBr	–	–	–	0	0
4	KI	–	–	–	1	1
5	–	PolyDB18K6 54	–	PolyDB18K6 54	0	0
6	KCl	PolyDB18K6 54	–	PolyDB18K6 54	1	1
7	KBr	PolyDB18K6 54	–	PolyDB18K6 54	56	56
8	KI	PolyDB18K6 54	–	PolyDB18K6 54	89	89

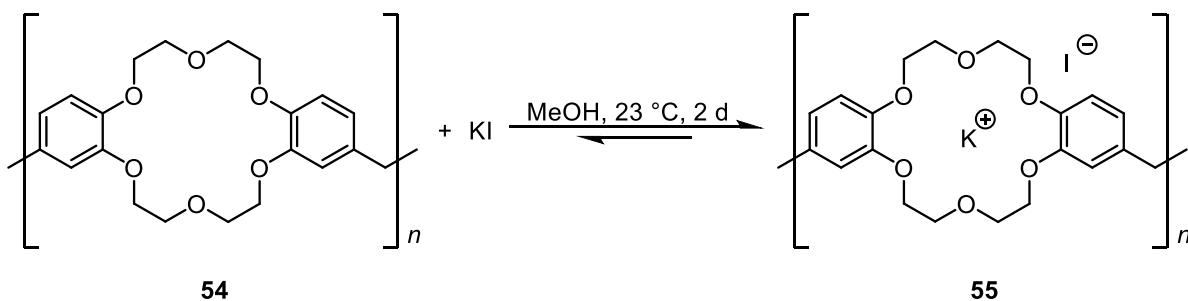
[a] Bestimmt durch GC-FID mit *n*-Hexadecan als internen Standard.

Anhand der ermittelten Ausbeuten kann für dieses 2-Komponentensystem eine Abstufung der Aktivität der eingesetzten Kaliumsalze angegeben werden, dabei resultiert KI > KBr > KCl. Demnach lieferte der Einsatz der Kombination von KI und Polydibenzo-18-Krone-6 (**54**) die höchste Ausbeute an cyclischem Carbonat **3e**.

Die Verwendung dieser Kombination stellt ein aktives katalytisches System dar, das die Bildung von cyclischen Carbonaten **3** in sehr guten Ausbeuten und milderen Reaktionsbedingungen katalysieren kann. Aus dem binären Katalysatorsystem, bestehend aus dem sequenziell zugegebenen Polymer **54** und KI, bildet sich *in situ* während der Reaktion vermutlich ein monomeres System. Hierbei wird KI in der Reaktionslösung dissoziiert und das Kaliumion durch den Kronenether komplexiert.

Das Iodid liegt dann dementsprechend als Gegenion in räumlicher Nähe vor. Erstrebenswert ist es folglich dieses dissozierte KI schon vor der eigentlichen Reaktion in einem Katalysatorsystem bereitzustellen. Im Folgenden wird die vorherige Komplexierung durch PolyDB18K6 **54** als „Beladung“ bezeichnet.

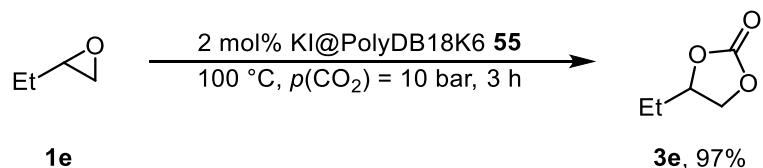
Die Koordination von Metallkationen durch Kronenether ist eine Gleichgewichtsreaktion. Demzufolge sollten Reaktionsbedingungen gewählt werden, die die Komplexierung des Kations begünstigen. Literaturbekannte Komplexbildungskonstanten für Kronenether und Alkalosalze zeigen, dass in Methanol der höchste Wert für die Koordination von Kaliumionen durch 18-Krone-6 vorliegt.^[103] Ferner bestimmten Blasius et al. die Komplexaffinität von verschiedenen Alkali- und Erdalkalihalogeniden in wässrigen als auch absoluten Methanol.^[104] Dabei fanden sie heraus, dass im absoluten Methanol die Komplexbildung dieser Halogenide und dem Polymer **54** bevorzugt ist und diese mit zunehmenden Wassergehalt sinkt. Weiterhin konnten sie für KI den höchsten Verteilungskoeffizienten, der letztendlich die Affinität widerspiegelt, bestimmen. Demnach wurde zur Gewährleistung einer vollständigen Beladung bei Erreichen des chemischen Gleichgewichts eine wasserfreie KI gesättigte MeOH-Lösung und eine Reaktionszeit von zwei Tagen verwendet (Schema 16).



Schema 16. Beladung des Polymers **54** mit KI in Methanol zu KI@PolyDB18K6 **55**.^[104-105]

Anschließend wurde zur Berechnung des Beladungsgrades von immobilisiertem KI auf PolyDB18K6 (KI@PolyDB18K6, **55**) eine Elementaranalyse durchgeführt und der Anteil an Kaliumiodid bestimmt.

Daraufhin wurde in der Modellreaktion KI@PolyDB18K6 **55** als Katalysatorsystem eingesetzt und die Ausbeute an **3e** bestimmt (Schema 17). Dabei bezog sich die eingesetzte Katalysatorkonzentration von 2 mol% auf das immobilisierte Kaliumiodid auf Polymer **54**. Bemerkenswerterweise konnte in der Modellreaktion mit **55** die Ausbeute an Butylencarbonat (**3e**) sogar auf 97% gesteigert werden.



Schema 17. Modellreaktion von **1e** zu **3e** mittels 2 mol% KI@PolyDB18K6 **55** (bezogen auf immobilisiertes KI; 1.636 mmol·g⁻¹).

Daraufhin wurde mit dem Katalysatorsystem **55** eine Optimierung der Reaktionsparameter in der Modellreaktion durchgeführt. Dabei wurde die Modellreaktion unter anderem bei verschiedenen Temperaturen untersucht und die Ausbeute an **3e** ermittelt (Diagramm 2). Eine Erniedrigung der Temperatur auf 50 °C führte zu einer Ausbeute von 19% an 1,2-Butylencarbonat (**3e**). Bei sukzessiver Erhöhung der Reaktionstemperatur bis 100 °C stieg die Ausbeute an cyclischem Carbonat **3e** stetig an. Hierbei konnte schon bei einer Temperatur von 80 °C eine Ausbeute von 74% an 1,2-Butylencarbonat (**3e**) erzielt werden.

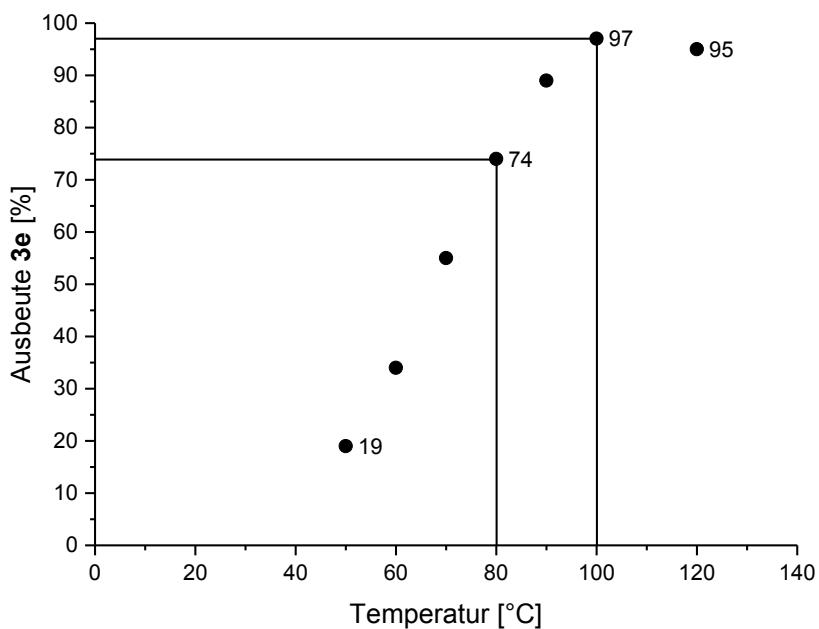


Diagramm 2. Ausbeute an **3e** in Abhangigkeit von der Reaktionstemperatur in der Modellreaktion. Reaktionsbedingungen: 1,2-Epoxybutan (**1e**), 2 mol% KI@PolyDB18K6 **55** (bezogen auf immobilisiertes KI), $T = 50\text{--}120\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p(\text{CO}_2) = 10\text{ bar}$, $t = 3\text{ h}$. Bestimmt durch GC-FID mit *n*-Hexadecan als internen Standard.

Einen quantitativen Umsatz von 1,2-Epoxybutan (**1e**) wurde allerdings erst bei 100 °C erreicht, wobei eine Ausbeute von 97% an **3e** bestimmt werden konnte. Eine Reaktionstemperatur von 120 °C führte zu einer leichten Abnahme der Ausbeute von **3e** auf 95%.

Aus den Ergebnissen der Variation der Reaktionstemperatur wurden für die Untersuchungen der Zeitabhängigkeit der Ausbeute an 1,2-Butylencarbonat (**3e**) in der Modellreaktion zwei Reaktionstemperaturen definiert (Diagramm 3). Hierbei wurde die Modellreaktion jeweils bei 100 °C und 80 °C durchgeführt und nach unterschiedlichen Reaktionszeiten die Ausbeute an **3e** bestimmt. Eine Reaktionsdauer von 0.5 h führte bei 100 °C bereits zu einem Umsatz zum Produkt **3e** von 59%. Mit fortschreitender Reaktionszeit wurde mehr Produkt **3e** gebildet, jedoch konnte ein quantitativer Umsatz von **1e** zum cyclischen Carbonat **3e** erst nach einer Reaktionszeit von 3 h erreicht werden. Hingegen konnte bei einer Reaktionstemperatur von 80 °C innerhalb derselben Reaktionszeit lediglich eine Ausbeute von 74% an **3e** erzielt werden. Die Verlängerung der Reaktionszeit auf 6 h lieferte schon eine Ausbeute von 87% an Butylencarbonat (**3e**). Jedoch konnte bei 80 °C erst nach 14 h ein quantitativer Umsatz von **1e** zum gewünschten Produkt **3e** erzielt werden.

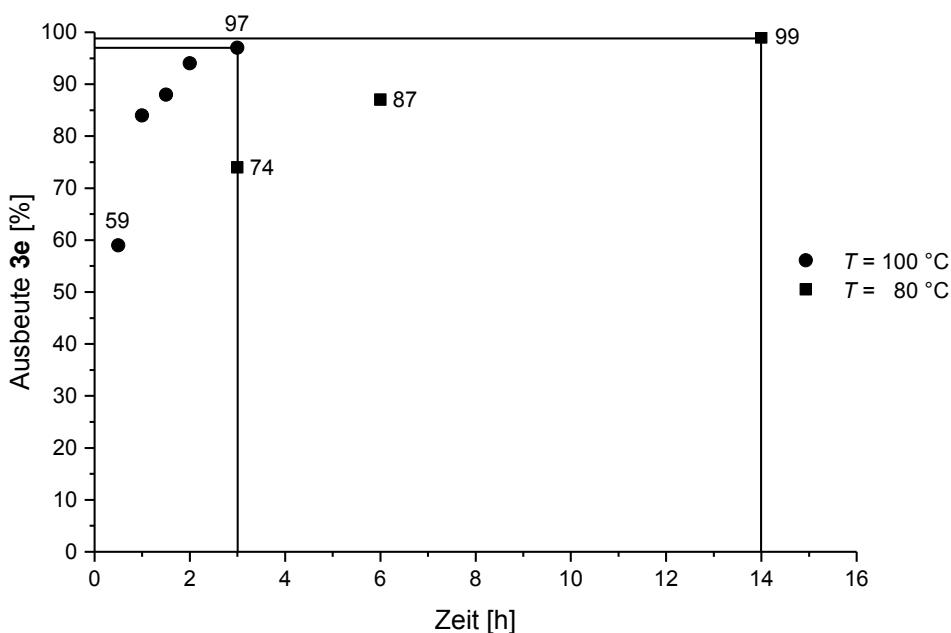


Diagramm 3. Ausbeute an **3e** in Abhängigkeit von der Reaktionszeit in der Modellreaktion. Reaktionsbedingungen: 1,2-Epoxybutan (**1e**), 2 mol% KI@PolyDB18K6 **55** (bezogen auf immobilisiertes KI), $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ oder $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p(\text{CO}_2) = 10\text{ bar}$, $t = 0.5\text{--}14\text{ h}$. Bestimmt durch GC-FID mit *n*-Hexadecan als internen Standard.

Anschließend wurde die Modellreaktion bei 100 °C unter verschiedenen CO₂-Drücken durchgeführt und die Ausbeute an cyclischem Carbonat **3e** ermittelt (Diagramm 4). Über einem Druckbereich von 5 bis 50 bar konnten Ausbeuten an Butylencarbonat (**3e**) von 92–96% erhalten werden. Demzufolge konnte keine signifikante Druckabhängigkeit zwischen einem CO₂-Druck von $\geq 5\text{ bar}$ bis 50 bar

festgestellt werden. In den folgenden Untersuchungen wurde mit einem Druck von 10 bar verwendet, um einen vollständigen Umsatz des Substrates zu gewährleisten. Des Weiteren wurde die Katalysatorkonzentration auf 1 mol% reduziert, wobei nach einer Reaktionszeit von 5 h eine Ausbeute an **3e** von 88% bestimmt werden konnte.

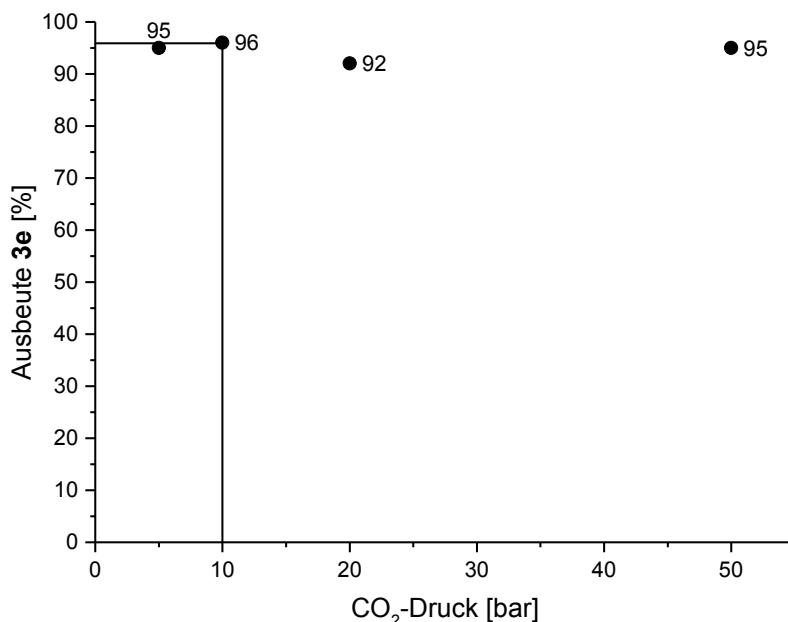
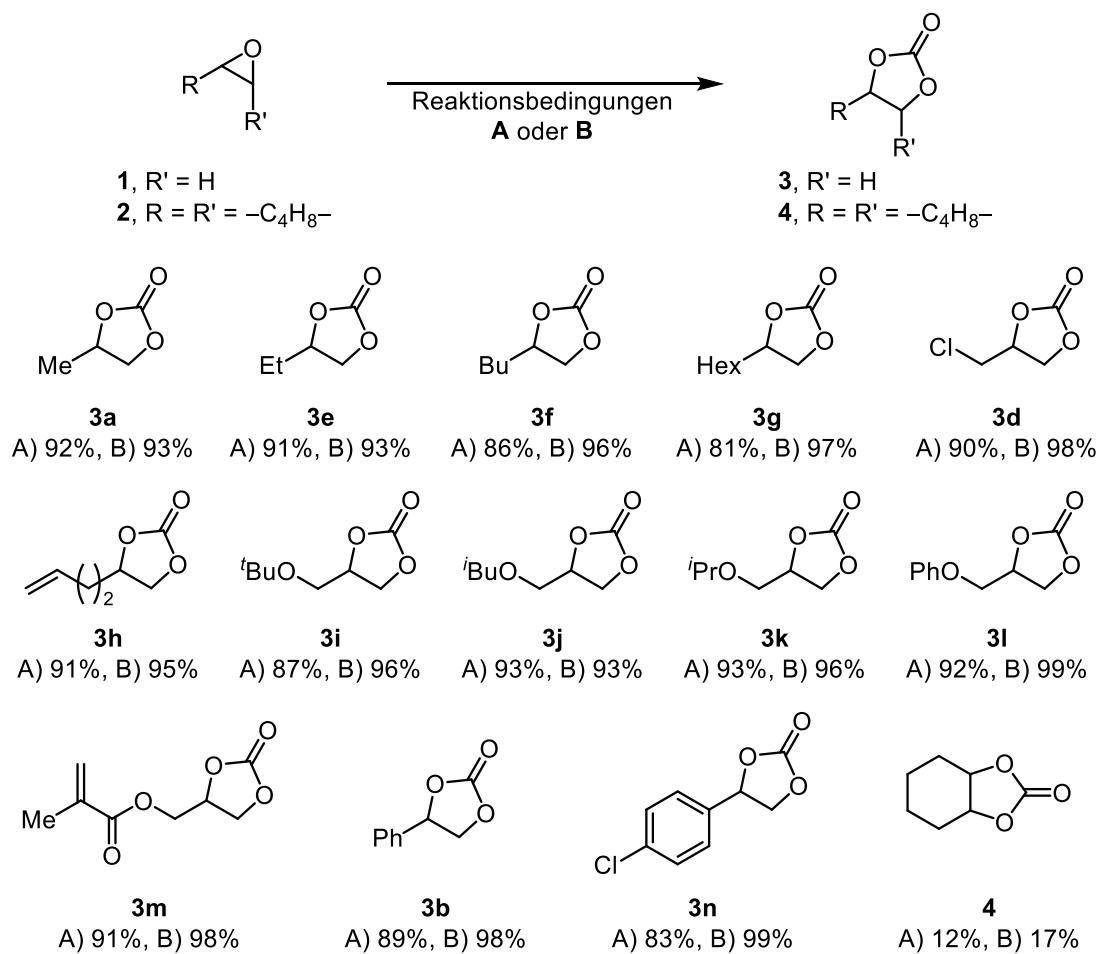


Diagramm 4. Ausbeute an **3e** in Abhängigkeit von dem CO₂-Druck in der Reaktion von 1,2-Epoxybutan (**1e**) mit CO₂. Reaktionsbedingungen: 1,2-Epoxybutan (**1e**), 2 mol% KI@PolyDB18K6 **55** (bezogen auf immobilisiertes KI), $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p(\text{CO}_2) = 5\text{--}50\text{ bar}$, $t = 3\text{ h}$. Bestimmt durch GC-FID mit *n*-Hexadecan als internen Standard.

Ausgehend von diesen Ergebnissen konnten für die Modellreaktion zwei verschiedene Reaktionsbedingungen **A** und **B** festgelegt und anschließend eine Substratvariation durchgeführt werden. Hierbei wurden verschiedene terminale Epoxide **1** und das interne Epoxid **2** unter den Reaktionsbedingungen **A** (100 °C, 10 bar CO₂, 3 h) und **B** (80 °C, 10 bar CO₂, 14 h) mit einer Katalysatorkonzentration von jeweils 2 mol% an immobilisierten KI auf PolyDB18K6 (**55**) zu den korrespondierenden Carbonaten **3** bzw. **4** umgesetzt (Schema 18). Es ist anzumerken, dass die Reaktionsprodukte nach der Reaktion durch Filtration über Kieselgel isoliert wurden. In der Synthese der terminalen cyclischen Carbonate **3** konnten unter den jeweiligen Reaktionsbedingungen **A** und **B** sehr gute isolierte Ausbeuten von 83–99% erzielt werden. Die Reaktion des Modellsubstrats **1e** führte unter den Reaktionsbedingungen **A** zu einer Ausbeute von 91% bzw. **B** zu 93% an cyclischem Carbonat **3e**. Die weiteren alkylsubstituierten cyclischen Carbonate **3a**, **3f** und **3g**

konnten auch in sehr guten Ausbeuten von 86–97% isoliert werden. Das funktionalisierte Epichlorhydrin (**1d**) lieferte mit diesem Katalysatorsystem unter den jeweiligen angewendeten Reaktionsbedingungen eine isolierte Ausbeute von 90% (**A**) bzw. 98% (**B**) an 4-Chloromethyl-1,3-dioxolan-2-on (**3d**). Ebenso konnte 1,2-Epoxy-5-hexen (**1h**) selektiv in das korrespondierende Carbonat **3h** in Ausbeuten von 91% (**A**) und 95% (**B**) überführt werden. Des Weiteren wurden verschiedene Glycidylether **1i–1l** in ihre cyclischen Carbonate **3i–3l** umgewandelt und in sehr guten Ausbeuten von 87–99% isoliert. Das Glycidylmethacrylat (**1m**) gilt als ein anspruchsvolles Substrat, da es unter erhöhten Temperaturen zur Polymerbildung neigt.^[106] Dennoch konnten mithilfe dieses Katalysatorsystems sehr gute isolierte Ausbeuten von 91% (**A**) bzw. 98% (**B**) des entsprechenden cyclischen Carbonats **3m** erzielt werden. Weiterhin konnte Styroloxid (**1b**) unter den angewendeten Reaktionsbedingungen zum Styrolcarbonat (**3b**) umgesetzt und in Ausbeuten von 89% (**A**) und 98% (**B**) erhalten werden. Das aromatisch substituierte Epoxid **1n** lieferte das cyclische Carbonat **3n** in Ausbeuten von 83% (**A**) und 99% (**B**). Das interne Epoxid **2** konnte trotz des höheren sterischen Anspruchs durch den Sechsring unter beiden Reaktionsbedingungen **A** und **B** erfolgreich zum Cyclohexencarbonat (**4**) überführt werden. Hierbei konnte das Carbonat **4** lediglich in Ausbeuten von 12% (**A**) und 17% (**B**) isoliert werden. Die geringere Ausbeute im Vergleich zu den terminalen Carbonaten **3** resultierte aus der zusätzlichen Ringspannung, die sich aus der Bildung des fünfgliedrigen Carbonats an dem Sechsring ergibt.



Schema 18. Substratvariation in der Synthese von Carbonaten **3** bzw. **4** aus Epoxiden **1** bzw. **2** und CO_2 . Reaktionsbedingungen: (**A**) 2 mol% **55** (bezogen auf immobilisiertes KI), $T = 100\text{ }^\circ\text{C}$, $p(CO_2) = 10\text{ bar}$, $t = 3\text{ h}$; (**B**) 2 mol% **55** (bezogen auf immobilisiertes KI), $T = 80\text{ }^\circ\text{C}$, $p(CO_2) = 10\text{ bar}$, $t = 14\text{ h}$.

Die Reaktionsprodukte **3** und **4** wurden in der vorher beschriebenen Substreuvaluierung durch Filtration über Kieselgel isoliert. Aufgrund dieser Verfahrensweise konnte das Katalysatorsystem **55** nicht wiedergewonnen werden. Daher wurde anhand der Modellreaktion untersucht, ob sich durch Anpassung der Aufarbeitungsweise eine Variante zur Isolierung des Katalysatorsystems **55** und des cyclischen Carbonates **3e** ergibt. Sofern diese Möglichkeit gegeben ist, sollte dieser Vorgang mehrmals wiederholt werden. Hierzu wurde die Reaktion von 1,2-Epoxybutan (**1e**) und CO_2 unter den Reaktionsbedingungen **B** ($80\text{ }^\circ\text{C}$, 10 bar CO_2 , 2 mol% an immobilisierten KI@PolyDB18K6 **55**) durchgeführt, wobei jedoch die Reaktionszeit von 14 h auf 6 h verkürzt wurde. Hierdurch sollten moderate Ausbeuten erzielt und das mehrfache Recycling des Katalysatorsystems **55** verdeutlicht werden. Das Polymer **55** ist im verwendeten Produktgemisch unlöslich, daher sollte die

Abtrennung des Produktes **3e** vom Katalysator durch Extraktion erfolgen. Ein geeignetes Extraktionsgemisch stellt die Kombination aus Cyclohexan und Ethylacetat (10:1, v/v) dar und wurde deshalb in den Recyclingversuchen verwendet. Das wiedergewonnene Katalysatorsystem **55** wurde anschließend erneut in der Reaktion von **1e** und CO₂ eingesetzt und das Produkt **3e** wieder durch Extraktion isoliert (Diagramm 5).

Im ersten Recyclingversuch wurde mit Hilfe des Katalysatorsystems **55** 1,2-Butylen-carbonat (**3e**) in einer Ausbeute von 70% isoliert (Versuch 1). In der nachfolgenden Reaktion konnte erstaunlicherweise 96% an cyclischem Carbonat **3e** erhalten werden (Versuch 2). Diese vergleichsweise gesteigerte Ausbeute wurde möglicherweise durch eine nicht vollständige Extraktion des Produktes **3e** nach der ersten Reaktion hervorgerufen. Demzufolge wurde ein gewisser Anteil an **3e** bereits zur zweiten Reaktion hinzugefügt und somit eine scheinbar höhere Ausbeute an **3e** erzielt. In den folgenden acht Recyclingversuchen konnte diese Beobachtung nicht gemacht werden. Hierbei nahm die isolierte Ausbeute an 1,2-Butylen-carbonat (**3e**) stetig von 78% bis 51% ab (Versuch 3–10). In dieser Versuchsreihe konnte das Katalysatorsystem **55** neunmal erfolgreich wiedergewonnen und eingesetzt werden. Die Verringerung der Ausbeute an **3e** in den aufeinanderfolgenden Durchläufen lässt vermuten, dass der Katalysator deaktiviert wird.

Demnach sollte überprüft werden, ob eine Regenerierung des Katalysators **55** möglich ist und somit die ursprüngliche Aktivität wiederhergestellt werden kann. Hierbei wurde nach dem zehnten Durchlauf das Katalysatorsystem **55** isoliert, erneut mit einer KI gesättigten MeOH-Lösung behandelt und danach in der Modellreaktion eingesetzt. Erfreulicherweise konnte nach dem Wiederbeladen von **55** das cyclische Carbonat **3e** mit einer Ausbeute von 78% erhalten werden. Im darauffolgenden Zyklus wurde eine Ausbeute von über 99% an Butylen-carbonat (**3e**) isoliert, das wahrscheinlich wieder teilweise auf eine Verschleppung des Produktes aus der vorherigen Reaktion zurückzuführen ist. Anschließend konnten wieder weitere acht Durchläufe erfolgreich absolviert werden, wobei isolierte Ausbeuten von 39–77% an **3e** erzielt wurden (Versuch 13–20). Danach wurde das Katalysatorsystem **55** wieder regeneriert. Die Modellreaktion wurde erneut durchgeführt und eine Ausbeute von 78% an **3e** erhalten. In den folgenden beiden Recyclingversuchen (Versuch 22 und 23) konnte das cyclische Carbonat **3e** in einer Ausbeute von 70% bzw. 56% isoliert

werden. Diese rapide Abnahme der Ausbeute kann möglicherweise durch Verschleiß des Polymers **55** verursacht worden sein. Die wiederholte mechanische und thermische Belastung in den Versuchen führt wahrscheinlich zu einer Zersetzung des Polymers **55**, sodass die Komplexierung des Kaliums verschlechtert wird. Demzufolge sinkt die Aktivität des Katalysators und lieferte geringe Ausbeute an **3e**. Dennoch konnten in diesem Recyclingexperiment erfolgreich 23 Zyklen durchgeführt werden, wobei das Produkt **3e** in Ausbeuten von bis zu 99% isoliert wurde.

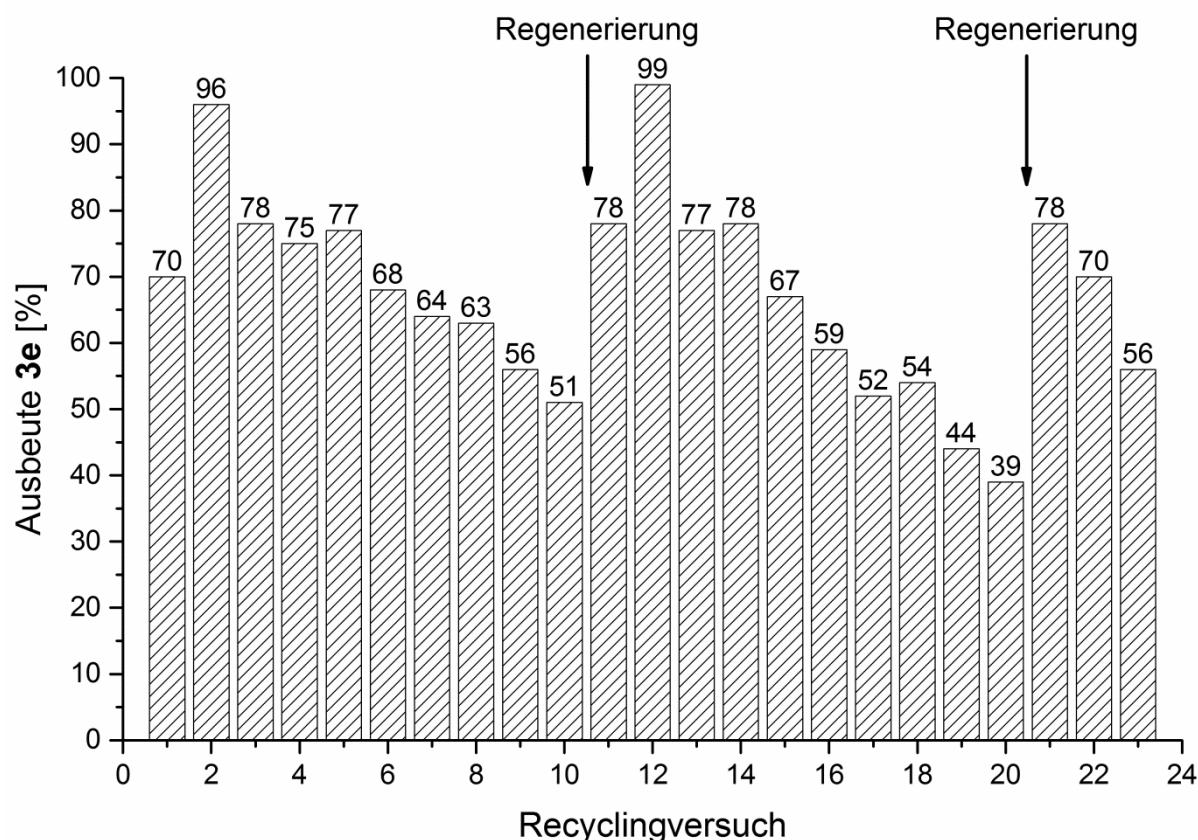


Diagramm 5. Recyclingexperimente in der Modellreaktion mit **55** als Katalysator. Reaktionsbedingungen: 1,2-Epoxybutan (**1e**), 2 mol% KI@PolyDB18K6 **55** (bezogen auf immobilisiertes KI; 1.636 mmol·g⁻¹), $T = 80\text{ }^\circ\text{C}$, $p(\text{CO}_2) = 10\text{ bar}$, $t = 6\text{ h}$.

Anschließend wurde untersucht, in welcher Art und Weise der Katalysator deaktiviert wurde. Dazu wurden Elementaranalysen des Katalysators **55** und des extrahierten Produktes **3e** angefertigt (Tabelle 10). Zu Beginn des Recyclingexperiments wurde in **55** eine Beladung von Kaliumiodid mit 1.636 mmol·g⁻¹ ermittelt, die einer eingesetzten Stoffmenge von 1.000 mmol entspricht (Eintrag 1). Nach dem zehnten Durchlauf konnte für den Katalysator **55** nur noch ein Kaliumiodidgehalt von 0.329 mmol bestimmt werden (Eintrag 2). Die Beladung ergab sich demnach mit 0.902 mmol·g⁻¹ und entspricht 55% der ursprünglichen Beladung zum Beginn des

Recyclingexperiments. Dieses Ergebnis spiegelt sich in der erhaltenen Ausbeute an 1,2-Butylencarbonat (**3e**) von 51% im zehnten Durchlauf wieder. Interessanterweise konnte in den Extrakten der einzelnen Durchläufe ebenfalls Kaliumiodid nachgewiesen und der Gehalt an KI bestimmt werden (Eintrag 3–12). Hierbei ist zu erkennen, dass der Kaliumiodidgehalt in den extrahierten Produkten **3e** zwischen 0.009 mmol und 0.120 mmol schwankt. Daraus wurde geschlossen, dass in jedem Recyclingversuch das KI durch die Extraktion aus dem Katalysatorsystem **55** entfernt wurde. Demnach sinkt die Konzentration der aktiven Spezies in jedem weiteren Durchlauf und führt zu einer stetigen Verringerung der Ausbeute an **3e**. Das Entfernen von KI aus dem Polymer **55** während des Recyclings kann möglicherweise aufgrund der hohen Polarität des cyclischen Carbonates **3e** erklärt werden. Hierbei stellt sich während der Reaktion ein neues Gleichgewicht der Komplexierung zugunsten des freien KI ein. Anschließend wird dieses nicht mehr komplexierte KI nach der Reaktion mittels des Extraktionsgemisches entfernt und steht im nachfolgenden Durchlauf nicht mehr zur Verfügung.

Tabelle 10. Mittels Elementaranalysen bestimmter Gehalt an KI in **55** und **3e** des Recyclings.

Eintrag	Recyclingversuch	Verbindung	KI [mmol] ^a
1	vor 1	55	1.000 ^b
2	nach 10	55	0.329 ^c
3	1	3e	0.022
4	2	3e	0.018
5	3	3e	0.019
6	4	3e	0.013
7	5	3e	0.019
8	6	3e	0.120
9	7	3e	0.080
10	8	3e	0.037
11	9	3e	0.009
12	10	3e	0.010

[a] Mittels Elementaranalyse bestimmt. [b] Entspricht einer Beladung von immobilisiertes KI auf **55** von 1.636 mmol·g⁻¹. [c] Entspricht einer Beladung von immobilisierten KI auf **55** von 0.902 mmol·g⁻¹.

Zusätzlich wurden für qualitative Aussagen über die Veränderungen in der Morphologie sowie in der Elementzusammensetzung des Katalysatorsystems **55** Raster-elektronenmikroskopaufnahmen (REM) und energiedispersive Röntgenspektroskopiespektren (EDX) angefertigt. Die REM Aufnahmen für das unbeladene Polymer **54** zeigen Partikel mit einer glatten Oberfläche und scharfen Kanten (Abbildung 8a). Anhand des EDX Spektrums der analysierten Region (weißes Quadrat) konnten nur die Elemente Kohlenstoff und Sauerstoff nachgewiesen werden (Abbildung 8b). Die charakteristischen Signale für Kalium ($K\text{-}K\alpha$ bei 3.314 keV) und Iod ($I\text{-}L\alpha$ bei 3.938 keV) konnten wie erwartet nicht beobachtet werden.

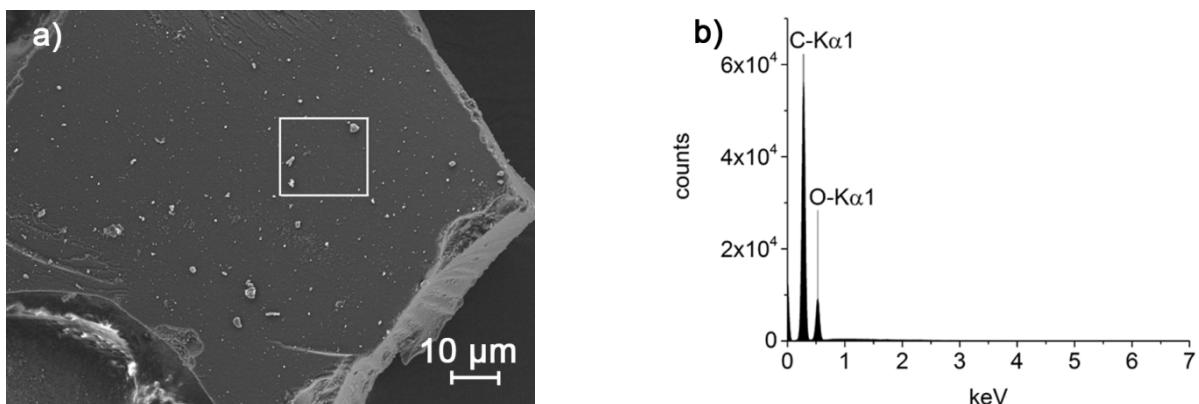


Abbildung 8. REM Aufnahme (a) und EDX Spektrum (b) von PolyDB18K6.

Die REM Aufnahmen des beladenen Kronenethers **55** zeigen im Vergleich zum unbeladenen Kronenether **54** keine Veränderungen in der Form der Polymerpartikel, jedoch aber signifikante Unterschiede in der Oberflächenstruktur. Hierbei konnten nach der Beladung mit KI kristallähnliche Strukturen auf der Oberfläche des Polymers verzeichnet werden (Abbildung 9a). In der dazugehörigen EDX Analyse der Region mit den neueratigen Strukturen konnten die Elemente Kalium ($K\text{-}K\alpha$ bei 3.314 keV) und Iod ($I\text{-}L\alpha$ bei 3.938 keV) detektiert werden. Des Weiteren wurden EDX Elementverteilungsbilder für Kalium und Iod erstellt, um die örtlichen Konzentrationsunterschiede der Elemente auf dem Polymer darzustellen (Abbildung 9c und 9d). Hierbei ist ersichtlich, dass Regionen mit erhöhter Konzentration von Kalium und Iod vorhanden sind. Ferner konnte festgestellt werden, dass sich diese Regionen vollständig überlappen. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass sich in diesen Regionen Kaliumiodid befindet und demzufolge die erfolgreiche Beladung des Polymers bestätigt wird.

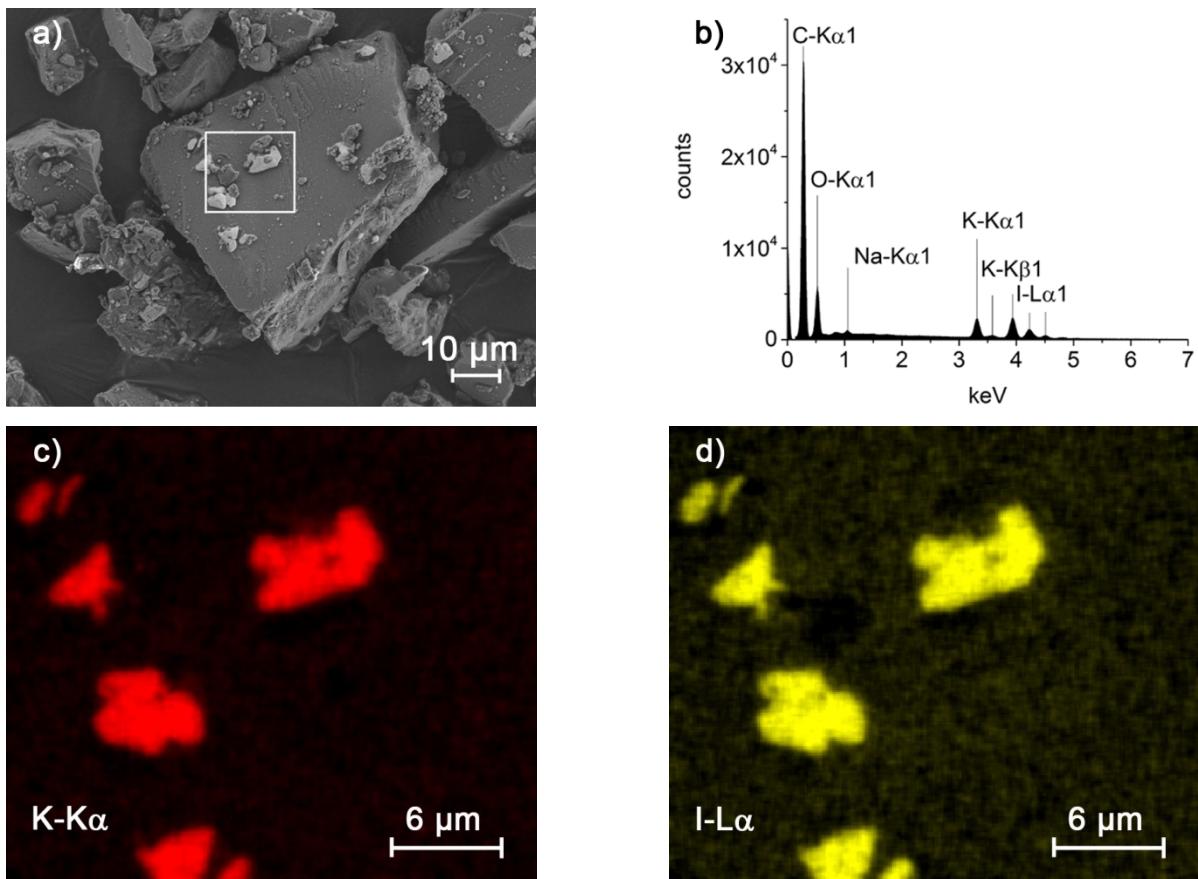


Abbildung 9. REM Aufnahme (a), EDX Spektrum (b) sowie Elementverteilungsbilder für Kalium (c) und Iod (d) von KI@PolyDB18K6 **55**.

Während der Recyclingversuche wurde nach dem 10. Durchlauf eine Probe des Katalysators entnommen und mittels REM sowie EDX untersucht (Abbildung 10a und 10b). Die REM Analyse zeigt, dass sich die Partikelgröße im Vergleich zum Anfang des Recyclings verringert hat. Des Weiteren sind signifikante Veränderungen in der Oberflächenstruktur zu beobachten. Die Partikel weisen neben abgerundeten Kanten auch Furchen und Vertiefungen auf, die vermutlich auf die mechanische Belastung zurückzuführen sind. Das EDX Spektrum zeigt immernoch die Anwesenheit von Kalium (K-K α bei 3.314 keV), jedoch kann das charakteristische Signal für Iod (I-L α bei 3.938 keV) nicht detektiert werden (Abbildung 10b). Demzufolge wurden wieder Elementverteilungsbilder erstellt, die die Anwesenheit von Kalium in den Vertiefungen, jedoch nicht von Iod, zeigen (Abbildung 10c und 10d). Demzufolge wurde geschlussgefolgert, dass durch die Reaktionen das Iod aus dem Polymer herausgelöst und nicht wieder zurückgeführt wurde. Demzufolge kam es zu einer Aktivitätsverringerung in den nachfolgenden Recyclinversuchen.

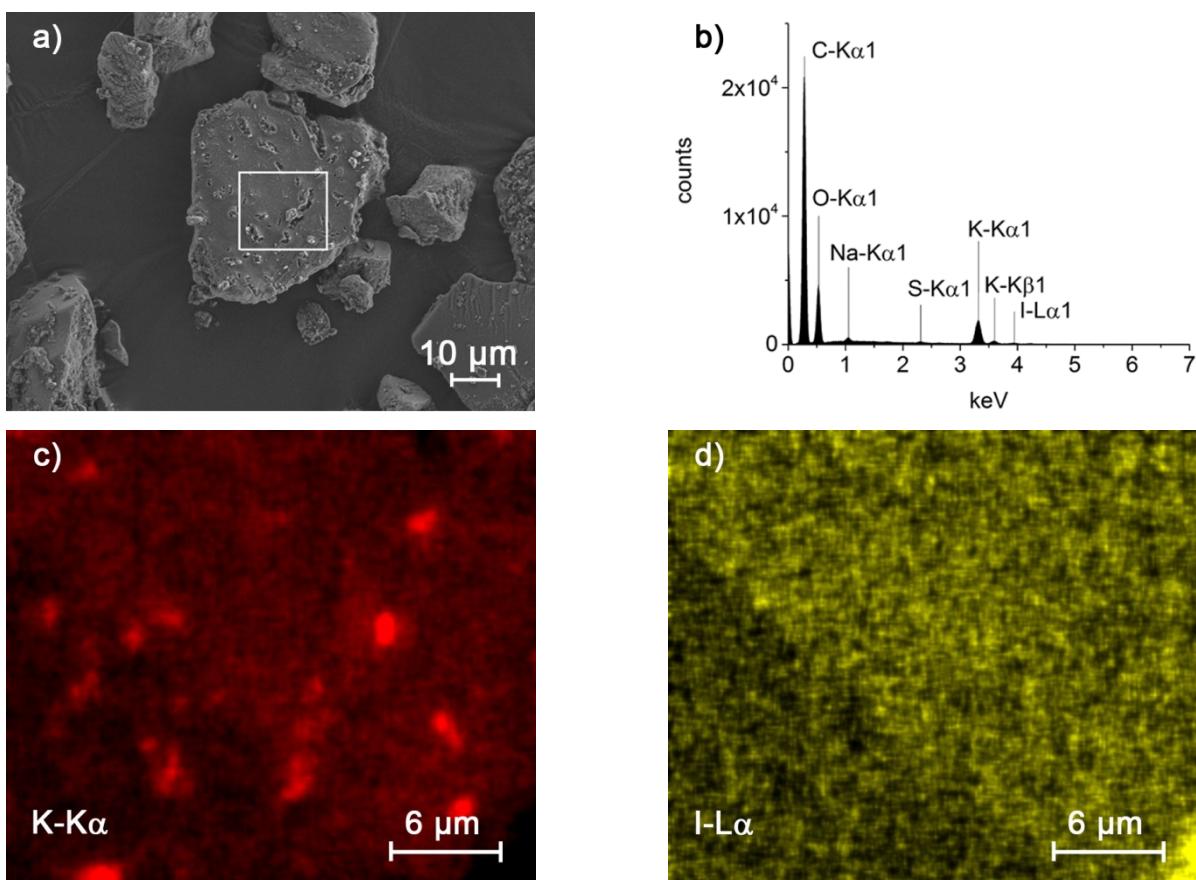


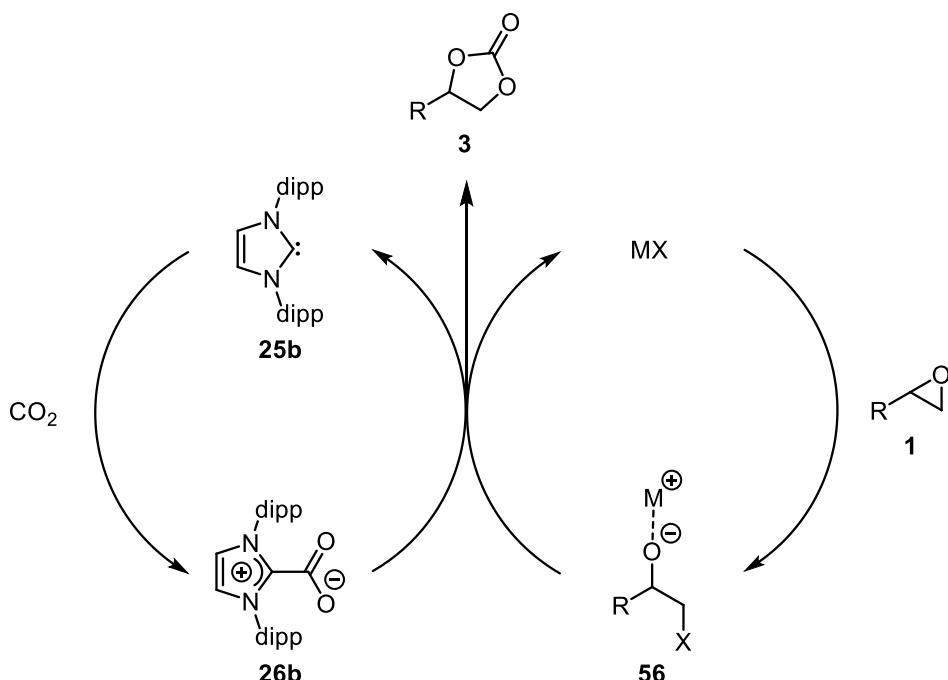
Abbildung 10. REM Aufnahme (a), EDX Spektrum (b) sowie Elementverteilungsbilder für Kalium (c) und Iod (d) von KI@PolyDB18K6 **55** nach dem 10. Durchlauf.

4.2. Duale Aktivierung durch ein kooperatives Katalysatorsystem

Die Darstellung von cyclischen Carbonaten **3** mithilfe von Alkalimetallsalzen und Additiven wurde im Kapitel 2.4 beschrieben. In Kapitel 2.5 wurde im Gegensatz zu den vorher aufgeführten Katalysatorsystemen die Synthese von cyclischen Carbonaten **3** durch die Aktivierung von CO₂ beschrieben. Hierbei wurden Imidazolium-2-carboxylate **26** eingesetzt und liefern in der Umsetzung von Epoxiden **1** und CO₂ ebenfalls die korrespondierenden fünfgliedrigen Carbonate **3**.^[66b, 66c] Allerdings wurden bei dem Einsatz dieser beiden Katalysatorsysteme für die Synthese von cyclischen Carbonaten **3** Reaktionstemperaturen von ≥ 100 °C, hohe CO₂ Drücke von ≥ 20 bar und zusätzlich eine Reaktionszeit von 24 h benötigt.

Aufgrund der Aktivierung von CO₂ durch *N*-heterocyclische Carbene **25** unter bereits milden Reaktionsbedingungen^[66a-66c, 66e] sollte sich durch Kombination mit einem Alkalimetallsalz ein kooperatives Katalysatorsystem ergeben, das eine gleichzeitige Aktivierung von CO₂ und Epoxid ermöglicht.^[107] Diese duale Aktivierung ist in Schema

19 dargestellt. Hierbei wird das Epoxid **1** mit Hilfe des Halogenids vom Alkalimetallsalz nukleophil geöffnet und bildet das Alkoholat **56**. Das Carben **25b** aktiviert CO_2 , indem es zum Imidazolium-2-carboxylat **26b** reagiert. Anschließend erfolgt durch einen nukleophilen Angriff von **56** auf den Carboxylatkohlenstoff von **26b** eine Transcarboxylierung. Unter Freisetzung des Carbens **25b** bildet sich ein aliphatisches Carbonat, das unter Abspaltung des Halogenids zum cyclischen Carbonat **3** weiter reagiert.

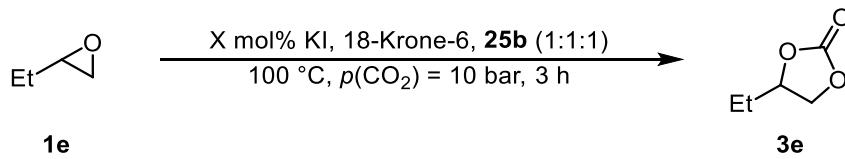


Schema 19. Möglicher Katalysezyklus des kooperativen Katalysatorsystems in der Synthese von **3**.

Anhand einer Modellreaktion sollte untersucht werden, ob sich durch die Kombination der Aktivierungsarten eine höhere Aktivität gegenüber den jeweiligen einzelnen Systemen ergibt und sich demnach unter mildereren Reaktionsbedingungen höhere Ausbeuten an cyclischen Carbonaten **3** erzielen lassen. Die Umsetzung von 1,2-Epoxybutan (**1e**) mit CO_2 zu 1,2-Butylencarbonat (**3e**) wurde erneut als Modellreaktion ausgewählt und unter den Reaktionsbedingungen von 100 °C, 10 bar CO_2 Druck innerhalb von 3 h bei einer Katalysatorkonzentration von 2 mol% durchgeführt (Tabelle 11). Als Katalysatoren wurden die Einzelkomponenten 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazolium-2-yliden (IPr, **25b**), KI und 18-Krone-6 als auch die Kombinationen aus diesen eingesetzt. Die verwendete Katalysatorkonzentration von 2 mol% bezieht sich auch in den Kombinationen auf die jeweilige eingesetzte Einzelkomponente. Die Reaktion von 1,2-Epoxybutan (**1e**) mit

CO_2 lieferte ohne Zugabe eines Katalysators kein gewünschtes cyclisches Carbonat **3e** (Eintrag 1). Die Verwendung von IPr **25b**, KI oder 18-Krone-6 führte in der Modellreaktion ebenfalls zu keiner Bildung des Carbonats **3e** (Eintrag 2–4). Auch die Kombination aus **25b** und 18-Krone-6 lieferte keine Umsetzung von **1e** und CO_2 zum Produkt **3e** (Eintrag 5). Hingegen konnte unter diesen Reaktionsbedingungen mit dem Katalysatorsystem aus KI und 18-Krone-6 das 1,2-Butylencarbonat (**3e**) in einer Ausbeute von 67% erhalten werden (Eintrag 6). Eine gesteigerte Ausbeute von 85% an Butylencarbonat (**3e**) konnte sogar mit der Kombination aus IPr **25b** und KI erzielt werden (Eintrag 7). Die Verwendung der Kombination von jeweils 2 mol% an **25b**, KI und 18K6 führte in der Modellreaktion sogar zu einer noch höherer Ausbeute von 92% des korrespondierenden cyclischen Carbonats **3e** (Eintrag 8). Aufgrund dieser Ergebnisse wurde in weiteren Untersuchungen die Kombination von jeweils 2 mol% aller Einzelkomponenten als Katalysatorsystem verwendet.

Tabelle 11. Evaluierung der einzelnen Komponenten als Katalysatoren in der Modellreaktion.



Eintrag	IPr 25b [mol%]	KI [mol%]	18K6 [mol%]	Ausbeute 3e [%] ^a
1	–	–	–	0
2	2	–	–	0
3	–	2	–	1
4	–	–	2	0
5	2	–	2	0
6	–	2	2	67
7	2	2	–	85
8	2	2	2	92

[a] Bestimmt durch GC-FID mit *n*-Hexadecan als internen Standard.

Anschließend wurde mit diesem Katalysatorsystem in der Modellreaktion eine Variation der Parameter durchgeführt und deren Einfluss anhand der Ausbeute an Butylencarbonat (**3e**) untersucht. Die Umsetzung von 1,2-Epoxybutan (**1e**) mit CO_2 unter verschiedenen Reaktionsdrücken ist in Tabelle 12 dargestellt. Eine Absenkung des Reaktionsdruckes auf 5 bar führte zu keiner Änderung der Ausbeute, sodass

immer noch 92% an **3e** erhalten wurden (Eintrag 1). Eine Erhöhung des CO₂-Druckes auf 20 bar resultierte bemerkenswerterweise zu einer geringeren Ausbeute von 84% an cyclischem Carbonat **3e** (Eintrag 2). Unter Verwendung von 50 bar CO₂ konnte in der Reaktion des Modellsubstrates **1e** und CO₂ lediglich eine Ausbeute an **3e** von nur noch 64% bestimmt werden (Eintrag 3). Demnach beeinflusst der CO₂-Druck die Bildung von cyclischem Carbonat **3e**, wobei höhere Reaktionsdrücke (>10 bar) zu niedrigeren Ausbeuten an **3e** führen. Lu et al. beobachteten, dass eine Erhöhung des Druckes die Decarboxylierung des IPr-CO₂ **26b** verlangsamt.^[66c] Demzufolge könnte möglicherweise auch die Transcarboxylierung vom Imidazolium-2-carboxylat **26b** auf das aliphatische Alkoholat **56** verlangsamt sein und die Bildung des cyclischen Carbonats **3e** vermindern.

Tabelle 12. Variation des CO₂-Drucks in der Reaktion von **1e** und CO₂ zu **3e**.^a

Eintrag	p(CO ₂) [bar]	Umsatz 1e [%] ^b	Ausbeute 3e [%] ^b
1	5	92	92
2	20	84	84
3	50	64	64

[a] Reaktionsbedingungen: 1,2-Epoxybutan (**1e**), Konzentration 2 mol% IPr **25b** / KI / 18K6 (1:1:1), *T* = 100 °C, *p*(CO₂) = 5–50 bar, *t* = 3 h. [b] Bestimmt durch GC-FID mit *n*-Hexadecan als internen Standard.

Danach wurde in der Modellreaktion die Reaktionszeit, die Katalysatorkonzentration und die Temperatur variiert und die Ausbeute an 1,2-Butylencarbonat (**3e**) ermittelt, um die Grenzen des Katalysatorsystems zu bestimmen (Tabelle 13). Eine Verlängerung der Reaktionszeit auf 6 h lieferte nur eine geringfügig höhere Ausbeute von 95% des gewünschten cyclischen Carbonats **3e** (Eintrag 1). Hingegen lieferte eine kürzere Reaktionszeit von 1 h eine signifikant geringere Ausbeute an 1,2-Butylen-carbonat (**3e**) von 58% (Eintrag 2). Auch die eingesetzte Katalysatorkonzentration beeinflusste erheblich die Ausbeute an **3e**, wobei die Verwendung von 1 mol% schon zu einer geringeren Ausbeute von 63% an cyclischem Carbonat **3e** führte (Eintrag 3). Weiterhin resultierte eine Katalysatorkonzentration von 0.5 mol% in einer Ausbeute von nur noch 38% an gewünschtem Carbonat **3e** (Eintrag 4). Anschließend wurde die Modellreaktion bei verschiedenen Reaktionstemperaturen durchgeführt und die Ausbeute an **3e** ermittelt. Bei einer Temperaturerhöhung auf 120 °C konnte trotz eines vollständigen Umsatzes des Modellsubstrates **1e** lediglich eine Ausbeute von

91% des gewünschten Carbonats **3e** erhalten werden (Eintrag 5). Die Verringerung der Temperatur auf 90 °C lieferte allerdings eine signifikant geringe Ausbeute an 1,2-Butylencarbonat (**3e**) von 55% (Eintrag 6). Jedoch konnte bei 90 °C und einer Katalysatorkonzentration von 1.0 mol% innerhalb von 24 h eine Ausbeute an Carbonat **3e** von 91% erreicht werden (Eintrag 7). Hingegen wurde bei einer Reaktionstemperatur von 60 °C und 2 mol% an Katalysator nach 24 h nur eine Ausbeute von 49% an **3e** erhalten (Eintrag 8). Die Reduzierung der Katalysatorkonzentration auf 0.1 mol% bedingte die Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 140 °C, damit eine Ausbeute von 23% an 1,2-Butylencarbonat (**3e**) innerhalb 1 h erreicht werden konnte (Eintrag 9). Dabei konnte eine *turnover frequency* (TOF) von 228 h⁻¹ bestimmt werden, die annähernd fünfmal größer als unter Modellreaktionsbedingungen ist. Des Weiteren wurde unter Verlängerung der Reaktionszeit auf 2 h mit einer Katalysatorkonzentration von 0.1 mol% bei 140 °C eine *turnover number* (TON) von 403 ermittelt und entspricht dem über achtfachen als der in der Modellreaktion errechneten TON von 46 (Eintrag 10).

Tabelle 13. Variation der Zeit und Katalysatorkonzentration in der Reaktion von **1e** und CO₂ zu **3e**.^a

Eintrag	[mol%]	T [°C]	t [h]	Ausbeute 3e [%] ^b	TON	TOF [h ⁻¹]
1	2.0	100	6	95	48	8
2	2.0	100	1	58	29	29
3	1.0	100	3	63	63	21
4	0.5	100	3	38	76	25
5	2.0	120	3	91	46	15
6	2.0	90	3	55	27	9
7	1.0	90	24	91	92	4
8	2.0	60	24	49	24	1
9	0.1	140	1	23	228	228
10	0.1	140	2	40	403	202

[a] Reaktionsbedingungen: 1,2-Epoxybutan (**1e**), Konzentration 0.1–2.0 mol% IPr **25b** / KI / 18K6 (1:1:1), T = 60–100 °C, p(CO₂) = 10 bar, t = 1–24 h. [b] Bestimmt durch GC-FID mit *n*-Hexadecan als internen Standard.

Die Ursache für die geringe Ausbeute an **3e** bei niedrigeren Temperaturen kann eventuell mit der thermischen Stabilität des in situ gebildeten Imidazolium-2-carboxylats **26b** zusammenhängen. Demzufolge könnte in der Modellreaktion ein

thermisch labileres CO_2 -Addukt eine höhere Aktivität zeigen. Aufgrund dieser Überlegung wurden 1,3-Dimethylimidazolium-2-carboxylat (**26c**) und 1,3-Di-*tert*-butylimidazolium-2-carboxylat (**26d**) ausgewählt. Der unterschiedliche sterische Anspruch der Stickstoffsubstituenten sollte sich auf die Stabilität des Carboxylats auswirken.^[66a] Eine Möglichkeit die Stabilität dieser Carboxylate **26** zu beschreiben, ist die thermische Zersetzung des Moleküls. Hierbei erfolgt bei Erreichen einer bestimmten Temperatur (Decarboxylierungstemperatur, T_D) die Abgabe von CO_2 . Je höher dieser Wert der Temperatur ist, desto thermisch stabiler ist das Molekül. Außerdem resultiert die Abgabe von CO_2 in einer Verringerung der Masse, sodass unter Aufzeichnung des Massenverlustes bei steigender Temperatur die Abgabe von CO_2 beobachtet werden kann (Diagramm 6). Aus den Kurvenverläufen für den Massenverlust aus thermogravimetrischen Analysen der Imidazolium-2-carboxylate **26b–26d** ist die Abgabe von CO_2 nicht direkt ersichtlich, sondern nur dessen Zersetzung.

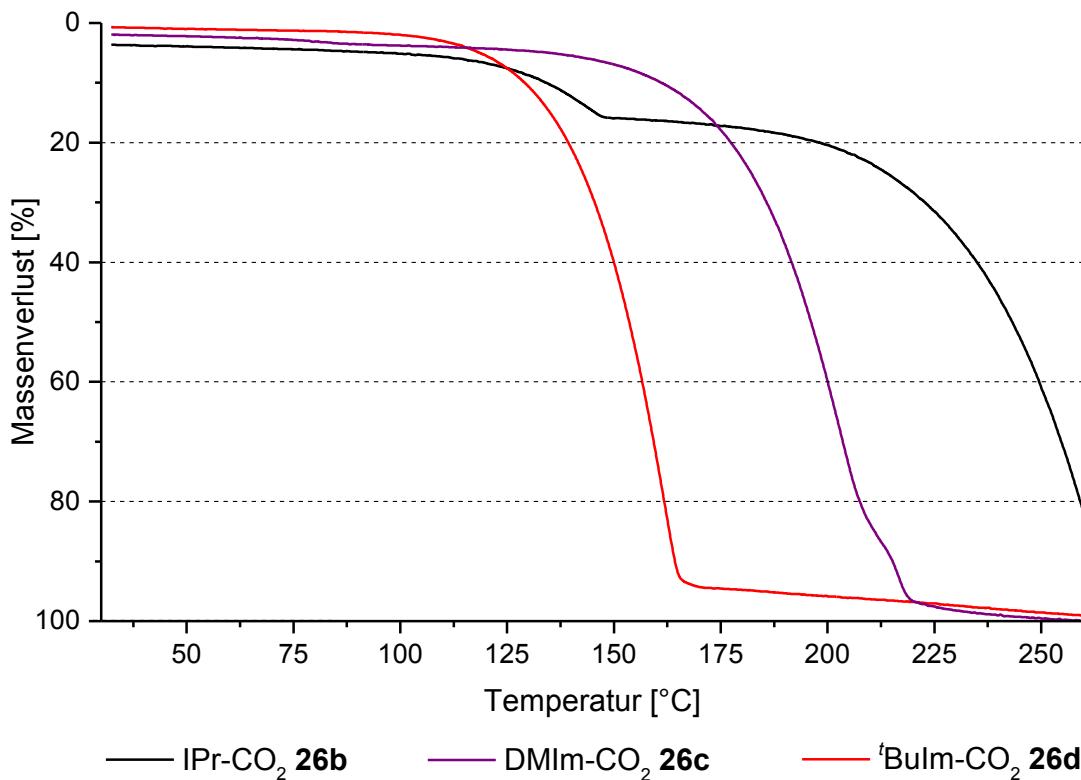


Diagramm 6. TGA-Kurven der verschiedenen Imidazolium-2-carboxylate **26b–d**.

Allerdings kann anhand von thermogravimetrischen Analysen mit gekoppelter Massenspektrometrie (TGA-MS) und den erhaltenen Kurvenverläufen für den Massenverlust, den Wärmeeintrag und des Ionenstroms der Molekülmasse für CO_2 ($m/z = 44$) die Abgabe von CO_2 direkt nachverfolgt werden. Am Beispiel von **26b** ist

erkennbar, dass bei über 125 °C eine CO₂-Abspaltung erfolgt und eine Zwischenstufe entsteht (Diagramm 7). Anschließend findet ab 200 °C eine Zersetzung dieser Zwischenstufe statt. Der Kurvenverlauf des Wärmeeintrages zeigt für die Decarboxylierung als auch für die Zersetzung einen signifikanten Peak in negativer Richtung, sodass es sich um einen endothermen Prozess handeln muss.

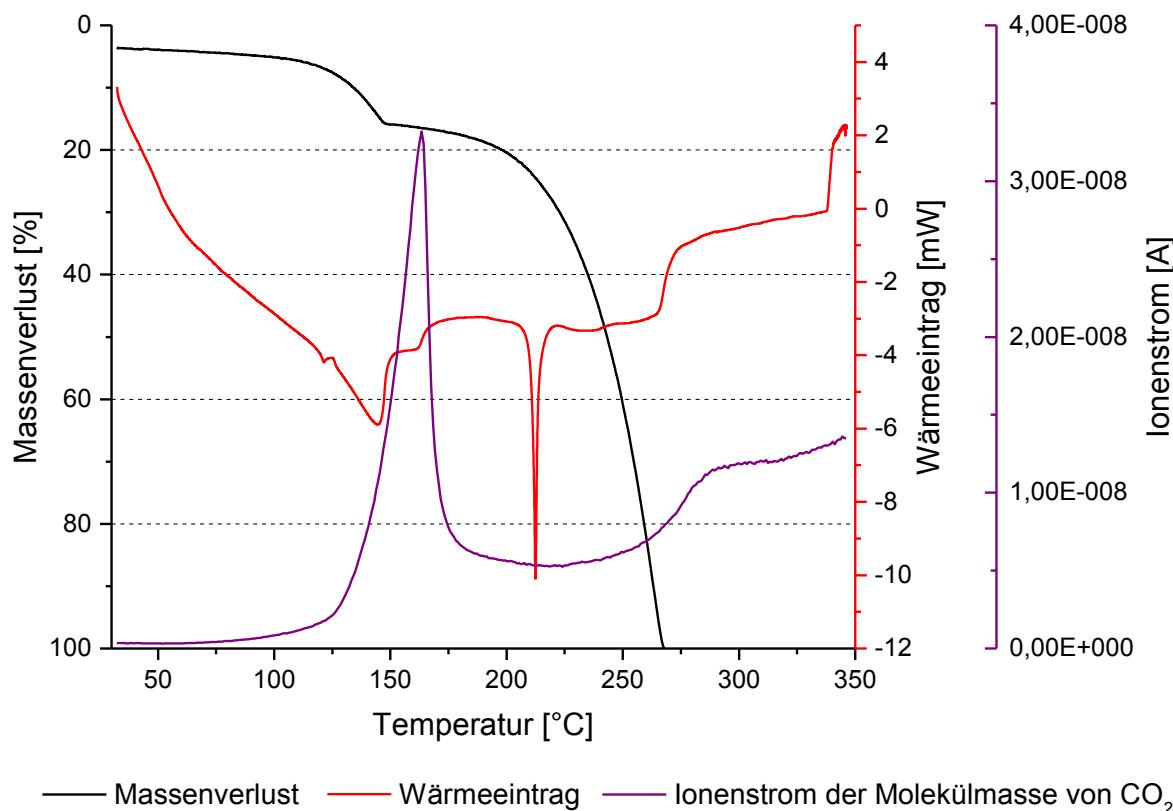


Diagramm 7. Kurvenverläufe der TGA-MS für IPr-CO₂ **26b**.

Die Auswertung der Masseänderung erfolgt durch die Bestimmung der Onset- sowie der Peaktemperatur der einzelnen Stufen aus dem Kurvenverlauf der 1. Ableitung des Massenverlustes (Diagramm 8). Die Onsettemperatur ist ein extrapoliertes Wert, der aus dem Schnittpunkt der Tangenten in den Wendepunkten erhalten wird, und ergibt die Anfangstemperatur für die jeweilige Stufe unter einer Massenänderung. Im Fall der Imidazolium-2-carboxylate **26** beschreibt die Onsettemperatur der ersten Stufe die T_D . Die thermogravimetrische Analyse lieferte für **26b** eine Decarboxylierungstemperatur von 124 °C (Tabelle 14). Die Analyse der beiden anderen CO₂-Addukte **26c** und **26d** ergaben T_D von 174 °C für **26c** und 133 °C für **26d**. Interessanterweise wurden von Louie et al. für diese Verbindungen **26b-d** niedrigere T_D ermittelt. Auch etwaige Verunreinigung der vermessenen Substanzen,

die zu abweichenden T_D führen können, kann aufgrund von weiterer Analytik ausgeschlossen werden.

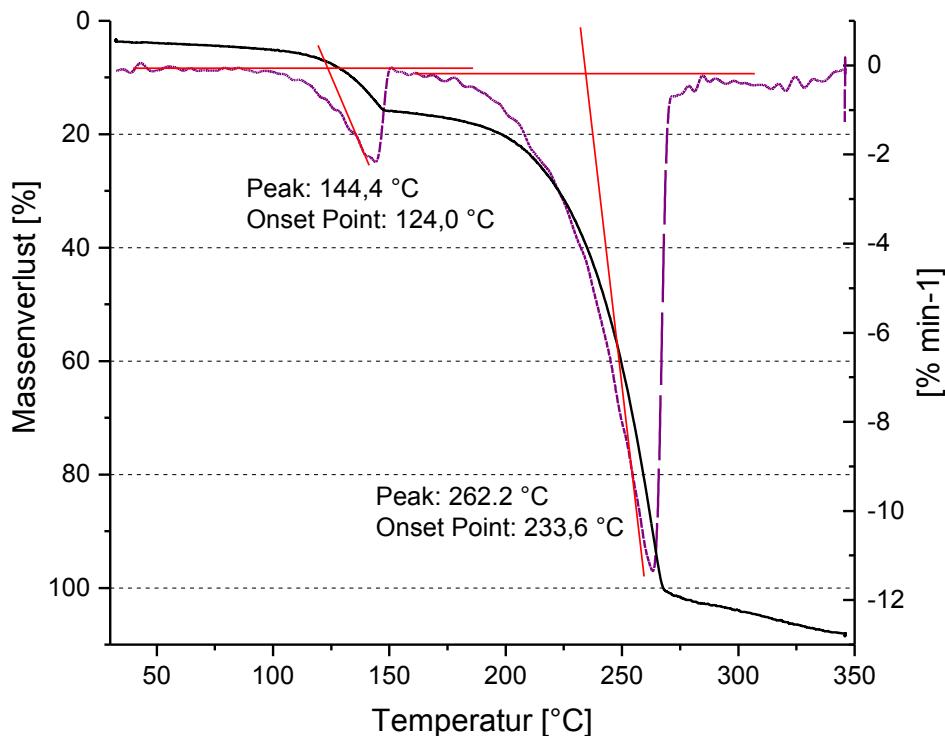


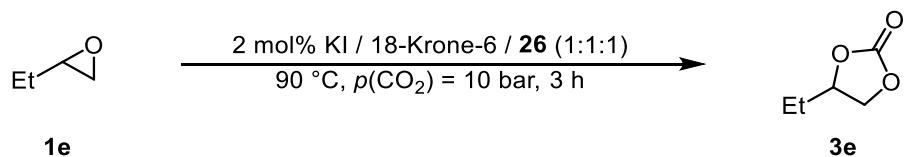
Diagramm 8. Bestimmung der T_D für **26b** aus der Kurve der 1. Ableitung des Massenverlustes.

Aus diesen ermittelten T_D kann demnach eine Abnahme der Stabilität angegeben werden, wobei **26c** > **26d** > **26b** resultiert. Demzufolge sollte die Reaktivität in dieser Reihenfolge zunehmen.

Zur Überprüfung dieser Annahme wurden die Imidazolium-2-carboxylate **26b–26d** anschließend in der Modellreaktion in Kombination mit KI und 18-Krone-6 eingesetzt und die Ausbeute des cyclischen Carbonats **3e** bestimmt. Die Parameter der Modellreaktion wurden zur besseren Unterscheidung des Einflusses der T_D der Imidazolium-2-carboxylate **26** auf die Ausbeute von 1,2-Butylencarbonat (**3e**) angepasst. Dabei wurde die Reaktionstemperatur auf 90 °C herabgesenkt und die Reaktionszeit auf 2 h verkürzt. Die Kombination von IPr–CO₂ **26b**, KI und 18K6 lieferte in der Modellreaktion eine Ausbeute von 43% an **3e** (Eintrag 1). Erwartungsgemäß führte eine höhere Decarboxylierungstemperatur von 174 °C des 1,3-Dimethylimidazolium-2-carboxylat (**26c**) zu einer niedrigeren Ausbeute an Butylen-carbonat (**3e**) von 30% (Eintrag 2). Bemerkenswerterweise konnte unter Verwendung des 1,3-Di-*tert*-butylimidazolium-2-carboxylats (**26d**) trotz der T_D von 133 °C lediglich

eine Ausbeute von 24% an cyclischem Carbonat **3e** in der Modellreaktion erhalten werden (Eintrag 3).

Tabelle 14. Ermittelte T_D von Imidazolium-2-carboxylaten **26b–26d** mittels TGA-MS und Einsatz in der Modellreaktion in Kombination mit KI und 18-Krone-6.



Eintrag	Imidazolium-2-carboxylat	T_D [°C]	Ausbeute 3e [%] ^b
1		26b 124 (108) ^a	43 (51) ^c
2		26c 174 (162) ^a	30
3		26d 133 (71) ^a	24

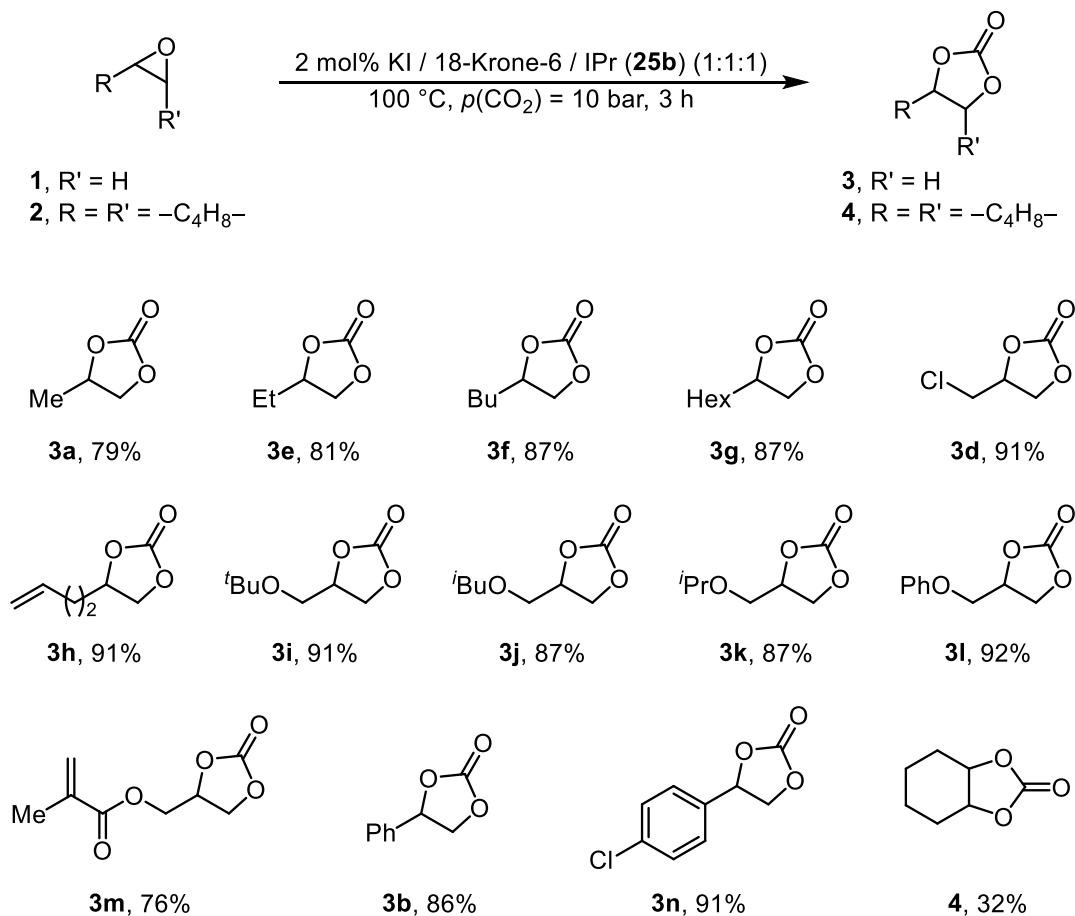
[a] T_D aus Ref [66c]. [b] Bestimmt durch GC-FID mit *n*-Hexadecan als internen Standard. [c] IPr **25b** eingesetzt.

Aufgrund dieser Ergebnisse wurde IPr **25b** in Kombination mit KI und 18-Krone-6 als kooperatives Katalysatorsystem eingesetzt, da es unter milderen Reaktionsbedingungen vergleichsweise höhere Ausbeuten als das korrespondierende IPr-CO₂ **25b** liefert. Außerdem wurde unter erhöhten Temperaturen die Decarboxylierung von Imidazolium-2-carboxylaten **26** in Lösung beobachtet, sodass die Bildung des korrespondierenden Carbens möglich ist und die Reaktion nach dem postulierten Mechanismus stattfinden sollte.^[66c]

Anschließend wurde mit diesem kooperativen Katalysatorsystem eine Evaluation des Substratspektrums durchgeführt (Schema 20). Die Reaktionsbedingungen wurden ausgehend von den Ergebnissen der Versuche der Parametervariation auf 100 °C, 10 bar CO₂ Druck bei einer Reaktionszeit von 3 h und einer Katalysatorkonzentration von 2 mol% festgelegt. Des Weiteren wurde die Reaktion lösemittelfrei durchgeführt

und die Produkte konnten anschließend durch Filtration über Kieselgel isoliert werden.

Das Modellsubstrat **1e** konnte unter den angewendeten Reaktionsbedingungen in das korrespondierende Butylencarbonat (**3e**) überführt und in einer Ausbeute von 81% isoliert werden. Propylenoxid (**1a**) lieferte unter diesen Reaktionsbedingungen das entsprechende Carbonat **3a** in einer Ausbeute von 79%. Des Weiteren konnten die alkylsubstituierten Carbonate **3f** und **3g** in einer Ausbeute von jeweils 87% aus der Reaktion ihrer Epoxide **1f** und **1g** und CO₂ erhalten werden. Auch Epichlorhydrin (**1d**) wurde mithilfe des kooperativen Katalysatorsystems zu 91% in das cyclische Carbonat **3d** umgewandelt. Weiterhin lieferte die Reaktion des ungesättigten 1,2-Epoxy-5-hexens (**1h**) mit CO₂ das gewünschte Carbonat **3h** in einer Ausbeute von 91%. Die verschiedenen Glycidylether **1i–1l** wurden mit CO₂ zu ihren korrespondierenden cyclischen Carbonaten **3i–3l** umgesetzt und in hohen Ausbeuten isoliert. Beispielsweise konnte aus der Reaktion von *tert*-Butylglycidylether (**1i**) und CO₂ das Produkt **3i** in einer Ausbeute von 91% erhalten werden. Unter Verwendung von *iso*-Butylglycidylether (**1j**) und *iso*-Propylglycidylether (**1k**) als Ausgangsverbindungen wurden die korrespondierenden cyclischen Carbonate **3j** und **3k** in einer Ausbeute von jeweils 87% isoliert. Weiterhin wurde aus dem Phenylglycidylether (**1l**) und CO₂ das Phenylglycidylcarbonat (**3l**) in einer Ausbeute von 92% isoliert. Unter den angewendeten Reaktionsbedingungen reagierte das Glycidylmethacrylat (**1m**) mit CO₂ zum entsprechenden cyclischen Carbonat **3m**, jedoch konnte das Produkt **3m** lediglich in einer Ausbeute von 76% erhalten werden. Außerdem konnte unter den angewendeten Reaktionsbedingungen Styrolcarbonat (**3b**) in 86% isoliert werden. Ebenfalls konnte aus dem 4-Chlorstyroloxid (**1n**) das entsprechende Carbonat **3n** in einer Ausbeute von 91% gewonnen werden. Cyclohexenoxid (**2**) gilt als ein Vertreter von internen Epoxiden zu den anspruchsvollen Substraten, da der vorhandene Sechsring zu einem höheren sterischen Anspruch führt.^[34a, 82b, 108] Die Ringöffnung durch das Nukleophil wird demzufolge erschwert. Unter den angewendeten Reaktionsbedingungen wurde Cyclohexencarbonat (**4**) dennoch in einer Ausbeute von 32% isoliert.



Schema 20. Synthese von Carbonaten **3** bzw. **4** aus Epoxiden **1** bzw. **2** mit CO_2 unter Zugabe eines kooperativen Katalysatorsystems.

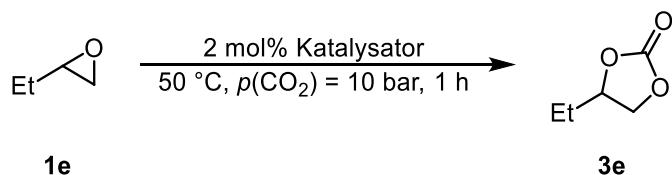
4.3. Binäres Katalysatorsystem aus Zink- und Imidazoliumsalz

Neben den Katalysatorsystemen basierend auf KI bilden Kombinationen mit Zinkverbindungen ebenfalls aktive Katalysatorsysteme in der Synthese von cyclischen Carbonaten aus Epoxiden und CO_2 .^[58a, 58c, 58d, 109] In diesem Unterkapitel soll anhand der Modellreaktion die Kombination aus Zinksalzen und *N*-heterocyclischen Carbenen als kooperatives Katalysatorsystem für die Umsetzung von Epoxiden und CO_2 zu cyclischen Carbonaten evaluiert werden. Hierbei soll eine duale Aktivierung erfolgen, wobei einerseits das Zinksalz das Epoxid und andererseits das Carben CO_2 aktiviert. Anschließend werden mit dem aktivsten Katalysatorsystem die Reaktionsparameter optimiert.

In der Modellreaktion wurden bei $50\text{ }^\circ\text{C}$, 10 bar CO_2 bei einer Katalysatorkonzentration von 2 mol% und einer Reaktionszeit von 1 h verschiedene Zinksalze als

Katalysatoren eingesetzt und die Ausbeute von 1,2-Butylencarbonat (**3e**) bestimmt (Tabelle 15). Die Durchführung der Modellreaktion ohne Einsatz eines Katalysators lieferte keine Umsetzung des Epoxids zum gewünschten cyclischen Carbonat **3e** (Eintrag 1). Des Weiteren führte auch die alleinige Verwendung der eingesetzten Zinksalze zu keiner Umsetzung von 1,2-Epoxybutan (**1e**) mit CO₂ zum gewünschten Carbonat **3e** (Eintrag 2–7).

Tabelle 15. Zinksalze als Katalysatoren in der Modellreaktion.



Eintrag	Katalysator	Umsatz 1e [%] ^a	Ausbeute 3e [%] ^a
1	–	0	0
2	Zn(BF ₄) ₂	0	0
3	Zn(acac) ₂	0	0
4	Zn(OAc) ₂	0	0
5	ZnCl ₂	0	0
6	ZnBr ₂	0	0
7	ZnI ₂	1	1

[a] Bestimmt durch GC-FID mit *n*-Hexadecan als internen Standard.

Danach wurde in der Modellreaktion die Kombination dieser Zinksalze mit IPr **25b** getestet (Tabelle 16). Der alleinige Einsatz des Carbens **25b** in der Reaktion von Epoxybutan (**1e**) und CO₂ lieferte keinen Umsatz zum gewünschten Carbonat **3e** (Eintrag 1). Auch mit den Kombinationen von Zn(BF₄)₂, Zn(acac)₂ oder Zn(OAc)₂ mit IPr **25b** wurde keine Produktbildung beobachtet (Eintrag 2–4). Erst die Zugabe von Zinkhalogeniden und **25b** resultierte in der Bildung von **3e** (Eintrag 5–7). Hierbei konnte mit ZnCl₂ Butylencarbonat (**3e**) in einer Ausbeute von 31% erzielt werden (Eintrag 5). Eine gesteigerte Ausbeute von 91% des gewünschten Carbonats **3e** wurde durch den Einsatz von ZnBr₂ und IPr **25b** erhalten (Eintrag 6). Einen quantitativen Umsatz des Modellsubstrates **1e** zum cyclischen Carbonat **3e** wurde mit ZnI₂ und IPr **25b** erreicht (Eintrag 7). Eine Abstufung der Aktivität kann dementsprechend formuliert werden, dabei resultiert ZnI₂ > ZnBr₂ > ZnCl₂. Damit zeigen die Zinkhalogenide einen ähnlichen Trend hinsichtlich der Aktivität wie die

Kaliumhalogenide (siehe Tabelle 9). Die Kombination mit den anderen Zinksalzen Zn(OAc)_2 , Zn(acac)_2 oder $\text{Zn(BF}_4\text{)}_2$ führte weder zu einem Umsatz von **1e** noch zur Bildung von **3e**.

Tabelle 16. Die Kombination von Zinksalzen mit IPr **25b** in der Modellreaktion.^a

Eintrag	Katalysator	Cokatalysator	Umsatz 1e [%] ^b	Ausbeute 3e [%] ^b
1	–	IPr 25b	0	0
2	$\text{Zn(BF}_4\text{)}_2$	IPr 25b	0	0
3	Zn(acac)_2	IPr 25b	0	0
4	Zn(OAc)_2	IPr 25b	0	0
5	ZnCl_2	IPr 25b	31	31
6	ZnBr_2	IPr 25b	91	91
7	ZnI_2	IPr 25b	>99	>99

[a] Reaktionsbedingungen: 1,2-Epoxybutan (**1e**), 2.0 mol% Katalysator/Cokatalysator (1:1), $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$, $p(\text{CO}_2) = 10\text{ bar}$, $t = 1\text{ h}$. [b] Bestimmt durch GC-FID mit *n*-Hexadecan als internen Standard.

Anschließend sollte überprüft werden, ob es sich tatsächlich um eine duale Aktivierung handelt und im vorhandenen Reaktionsgemisch eine Aktivierung von CO_2 durch das Carben **25b** gegeben ist. Demzufolge sollte unter Verwendung des korrespondierenden 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazoliumchlorids (IPr·HCl, **57**) keine Aktivierung von CO_2 stattfinden und somit zu vergleichsweise geringeren Ausbeuten an **3e** führen. Daraufhin wurde die Modellreaktion unter Verwendung von **57** und Zinksalzen erneut durchgeführt (Tabelle 17). Die Zugabe des Imidazoliumsalzes **57** in der Umsetzung von Epoxybutan (**1e**) mit CO_2 zum entsprechenden Butylencarbonat (**3e**) führte erwartungsgemäß zu keinem Umsatz des Modellsubstrats **1e** (Eintrag 1). Auch die Kombinationen anderer Zinksalze wie $\text{Zn(BF}_4\text{)}_2$, Zn(acac)_2 oder Zn(OAc)_2 mit Imidazoliumsalz **57** lieferten in der Modellreaktion kein cyclisches Carbonat **3e** (Eintrag 2–4). Erst die Kombination von ZnCl_2 und IPr·HCl **57** resultierte in einer Ausbeute an 1,2-Butylencarbonat (**3e**) von 13% (Eintrag 5). In der Reaktion von 1,2-Epoxybutan (**1e**) und CO_2 mittels ZnBr_2 und IPr·HCl **57** konnte sogar eine Ausbeute von 71% an **3e** ermittelt werden (Eintrag 6). Interessanterweise führte die Zugabe von IPr·HCl **57** zu ZnI_2 unter diesen Reaktionsbedingungen ebenfalls zu einer vollständigen Bildung des gewünschten cyclischen Carbonats **3e** (Eintrag 7).

Derselbe Trend hinsichtlich der Abstufung der Aktivität der Zinkhalogenide wurde schon in der Kombination mit IPr **25b** beobachtet.

Tabelle 17. Die Kombination von Zinksalzen mit IPr·HCl **57** in der Modellreaktion.^a

Eintrag	Katalysator	Cokatalysator	Umsatz 1e [%] ^b	Ausbeute 3e [%] ^b
1	–	IPr·HCl 57	–	–
2	Zn(BF ₄) ₂	IPr·HCl 57	–	–
3	Zn(acac) ₂	IPr·HCl 57	–	–
4	Zn(OAc) ₂	IPr·HCl 57	–	–
5	ZnCl ₂	IPr·HCl 57	13	13
6	ZnBr ₂	IPr·HCl 57	71	70
7	ZnI ₂	IPr·HCl 57	>99	>99

[a] Reaktionsbedingungen: 1,2-Epoxybutan (**1e**), 2.0 mol% Katalysator/Cokatalysator (1:1), $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p(\text{CO}_2) = 10\text{ bar}$, $t = 1\text{ h}$. [b] Bestimmt durch GC-FID mit *n*-Hexadecan als internen Standard.

In der Modellreaktion wurde durch Kombination von ZnI₂ und **25b** bzw. **57** jeweils ein quantitativer Umsatz des Modellsubstrates **1e** zum cyclischen Carbonat **3e** erzielt. Aufgrund dieser hohen Aktivität wurden beide Systeme in der Modellreaktion näher untersucht (Tabelle 18). Hierbei wurden zur besseren Differenzierung dieser beiden Systeme die Modellreaktionsparameter variiert und die Ausbeute an **3e** ermittelt. Die Reduzierung der Katalysatorkonzentration auf 1.0 mol% lieferte unter Verwendung beider Katalysatorsysteme erneut einen vollständigen Umsatz von 1,2-Epoxybutan (**1e**) zum entsprechenden Carbonat **3e** (Eintrag 1 und 2). Erst die weitere Verringerung der Katalysatormenge auf 0.5 mol% führte zu einem Unterschied der erreichten Ausbeute an **3e**. Dabei wurde in der Modellreaktion mit der Kombination von ZnI₂ und IPr **25b** eine Ausbeute von 44% an **3e** bestimmt (Eintrag 3). Hingegen lieferte die Kombination von ZnI₂ mit IPr·HCl **57** sogar eine Ausbeute von 82% an **3e** und stellt demzufolge das aktiver Katalysatorsystem dar (Eintrag 4). Das führt zu der Annahme, dass es sich in beiden Fällen um ein kooperatives Katalysatorsystem handelt, jedoch die mögliche Aktivierung von CO₂ durch Carben **25b** dem positiven Einfluss von IPr·HCl **57** unterlegen ist.

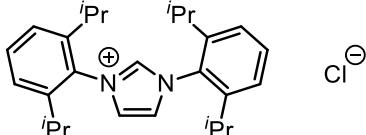
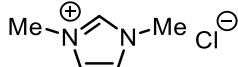
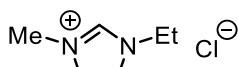
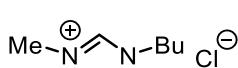
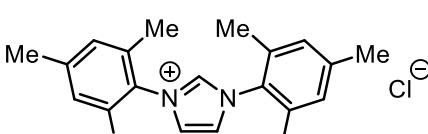
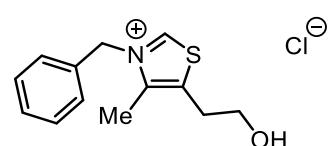
Tabelle 18. Vergleich der Kombinationen von ZnI_2 und **25b** bzw. **57** in der Modellreaktion.^a

Eintrag	mol%	Cokatalysator ^a	Umsatz 1e [%] ^b	Ausbeute 3e [%] ^b
1	1.0	IPr 25b	>99	>99
2	1.0	IPr-HCl 57	>99	>99
3	0.5	IPr 25b	44	44
4	0.5	IPr-HCl 57	82	82

[a] Reaktionsbedingungen: 1,2-Epoxybutan (**1e**), 0.5–1.0 mol% ZnI_2 /Cokatalysator (1:1), $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$, $p(\text{CO}_2) = 10\text{ bar}$, $t = 1\text{ h}$. [b] Bestimmt durch GC-FID mit *n*-Hexadecan als internen Standard.

Zur genaueren Untersuchung des Einflusses des Cokatalysators in Kombination mit ZnI_2 wurden in der Modellreaktion weitere Imidazoliumsalze und ein Thiazoliumsalz eingesetzt und die Ausbeute an 1,2-Butylencarbonat (**3e**) bestimmt. Hierbei wurden in Anlehnung an **57** verschiedene Imidazoliumchloride und ein Thiazoliumchlorid ausgewählt, um den Einfluss des Kations evaluieren zu können (Tabelle 19). Weiterhin wurde die Modellreaktion bei $50\text{ }^\circ\text{C}$, 10 bar CO_2 -Druck und 1 h mit einer Katalysatorkonzentration von 0.5 mol% durchgeführt. Wie bereits gezeigt, konnte mittels IPr-HCl **57** eine Ausbeute von 82% an 1,2-Butylencarbonat (**3e**) erzielt werden (Eintrag 1). Die Zugabe von 1,3-Dimethylimidazoliumchlorid (**58**) als Cokatalysator lieferte in der Modellreaktion lediglich eine Ausbeute von 57% an **3e** (Eintrag 2). Die Kombination von 1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid ([EMIM]Cl, **17b**) mit ZnI_2 führte zu einer guten Ausbeute an 1,2-Butylencarbonat (**3e**) von 75% (Eintrag 3). Ferner wurde unter Verwendung von 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid (**18**) und ZnI_2 ebenfalls eine gute Ausbeute von 77% an 1,2-Butylencarbonat (**3e**) erzielt (Eintrag 4). Unter Einsatz des 1,3-Dimesitylenimidazoliumchlorid (**59**) konnte sogar eine Ausbeute des korrespondierenden cyclischen Carbonats **3e** von 85% erhalten werden (Eintrag 5). Hingegen führte das Thiazoliumsalz **60** nur zu einer Ausbeute von 4% an cyclischem Carbonat **3e** (Eintrag 6).

Tabelle 19. Verschiedene Imidazoliumchloride **17b**, **18**, **57–59** und Thiazoliumchlorid **60** in der Modellreaktion.^a

Eintrag	Cokatalysator		Ausbeute 3e [%] ^b
1		57	82
2		58	57
3		17b	75
4		18	77
5		59	85
6		60	4

[a] Reaktionsbedingungen: 1,2-Epoxybutan (**1e**), 0.5 mol% ZnI_2 /Cokatalysator (1:1), $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$, $p(\text{CO}_2) = 10\text{ bar}$, $t = 1\text{ h}$. [b] Bestimmt durch GC-FID mit *n*-Hexadecan als internen Standard.

Nachfolgend wurde der Einfluss des Anions des Cokatalysators in der Modellreaktion untersucht und erneut verschiedene Imidazoliumsalze getestet. Hierbei wurden 1-Ethyl-3-methylimidazoliumsalze **59** mit unterschiedlichen Anionen als Cokatalysatoren eingesetzt und die Ausbeute an cyclischem Carbonat **3e** bestimmt (Tabelle 20). Wie zuvor gezeigt, konnte unter Verwendung von Chloridsalz **17b** eine Ausbeute von 75% an **3e** erhalten werden (Eintrag 1). Entgegen den Erwartungen führte die Zugabe von [EMIM]Br (**17a**) zu einer geringeren Ausbeute von 62% an cyclischem Carbonat **3e** (Eintrag 2). Unter Verwendung von 1-Ethyl-3-Methylimidazoliumiodid (**17c**) konnte sogar eine Ausbeute von 81% an 1,2-Butylencarbonat (**3e**) erzielt werden (Eintrag 3). Damit folgen **17a–17c** demselben Trend der entsprechenden Kalium- und Zinksalze, wodurch mittels Iodidsalzen in der Modellreaktion die höchsten Ausbeuten an **3e** erzielt werden können. Erstaunlicherweise konnte in der Kombination von [EMIM]BF₄ (**17d**) bzw. [EMIM]PF₆ (**17e**) und ZnI_2 keine Bildung von **3e** beobachtet werden (Eintrag 4 und 5). Der Einsatz von [EMIM][FeCl₄] (**17f**) zeigte

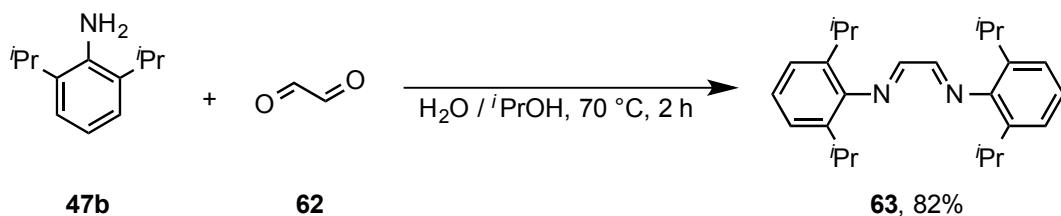
als Cokatalysator in der Modellreaktion eine geringe Aktivität, sodass nur eine Ausbeute von 9% an 1,2-Butylencarbonat (**3e**) bestimmt werden konnte (Eintrag 6). Aufgrund der Erkenntnisse der vorherigen Screenings lässt sich schlussfolgern, dass sich unter Verwendung von Iodidsalzen die höchsten Ausbeuten an cyclischem Carbonat **3e** erzielt werden. Demzufolge sollte nun das entsprechende 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazoliumiodid (IPr-HI, **61**) synthetisiert werden und eine höhere Aktivität gegenüber dem Chloridsalz **57** aufweisen.

Tabelle 20. Einfluss des Anions auf die Ausbeute von **3e** unter Verwendung von verschiedenen 1-Ethyl-3-methylimidazoliumsalzen **17** in Kombination mit ZnI_2 in der Modellreaktion.^a

Eintrag	Cokatalysator	Ausbeute 3e [%] ^b
1	[EMIM] Cl	17b 75
2	[EMIM] Br	17a 62
3	[EMIM] I	17c 81
4	[EMIM] BF_4	17d 1
5	[EMIM] PF_6	17e –
6	[EMIM] $[FeCl_4]$	17f 9

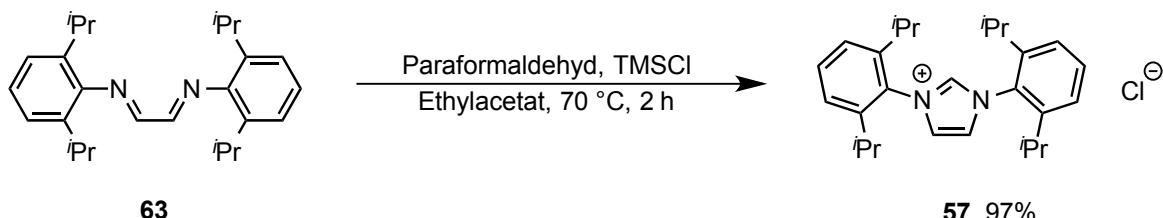
[a] Reaktionsbedingungen: 1,2-Epoxybutan (**1e**), 0.5 mol% ZnI_2 /Cokatalysator (1:1), $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$, $p(CO_2) = 10\text{ bar}$, $t = 1\text{ h}$. [b] Bestimmt durch GC-FID mit *n*-Hexadecan als internen Standard.

Die Synthese des 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazoliumiodids (**61**) erfolgte über eine Kondensationsreaktion von dem Anilinderivat **47b** und Glyoxal (**62**), wodurch zunächst das Bis(2,6-diisopropylphenyl)diazabutadien (**63**) in einer guten Ausbeute von 82% erhalten wurde (Schema 21).^[110]



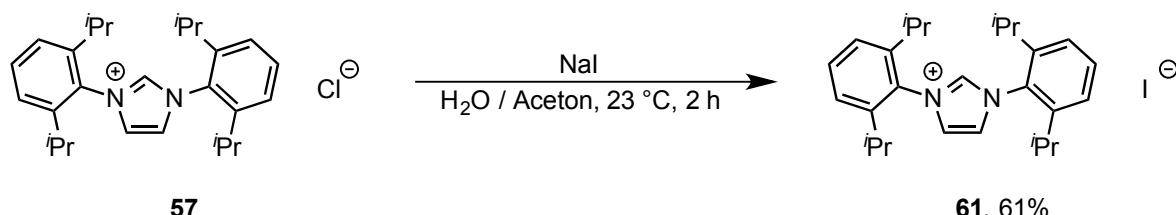
Schema 21. Kondensation von Anilinderivat **47b** und Glyoxal (**62**) zum Diimin **63**.

Anschließend wurde das Diimin **63** mit Paraformaldehyd und Trimethylsilylchlorid (TMSCl) zum entsprechenden Imidazoliumsalz **57** in einer sehr guten Ausbeute von 97% umgesetzt (Schema 22).^[111]



Schema 22. Umsetzung von Diimin **63**, Paraformaldehyd und TMSCl zum Imidazoliumsalz **57**.

Im letzten Reaktionsschritt wurde durch einen Anionenaustausch mit NaI aus dem IPr-HCl **57** das korrespondierende 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazoliumiodid (**61**) in einer Ausbeute von 61% synthetisiert (Schema 23).^[112]



Schema 23. Umsetzung von Chloridsalz **57** mit NaI zum Imidazoliumiodid **61**.

Anschließend wurde **61** als Cokatalysator in der Modellreaktion eingesetzt, die Ausbeute an 1,2-Butylencarbonat (**3e**) bestimmt und mit der Ausbeute an **3e** unter Verwendung von IPr·HCl **57** verglichen (Tabelle 21). Wie bereits gezeigt, lieferte die Zugabe von 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazoliumchlorid (**57**) als Cokatalysator eine Ausbeute von 82% an cyclischem Carbonat **3e** (Eintrag 1). Erstaunlicherweise führte unter diesen Reaktionsbedingungen das entsprechende Imidazoliumiodid **61** lediglich zu einer geringfügig höheren Ausbeute von 85% an **3e** (Eintrag 2). Demzufolge wurden die Reaktionsparameter angepasst, um eine deutlichere Unterscheidung des Einflusses der Imidazoliumsalze **57** und **61** auf die Bildung von 1,2-Butylencarbonat (**3e**) zu ermöglichen. Hierbei wurde die Reaktionstemperatur auf 30 °C abgesenkt und die Katalysatorkonzentration auf 1.0 mol% erhöht. Unter Zugabe von IPr·HCl **57** konnte das Modellsubstrat **1e** und CO₂ zum 1,2-Butylen-carbonat (**3e**) in einer Ausbeute von 75% umgesetzt werden (Eintrag 3). Das korrespondierende IPr·HI **61** lieferte hierbei eine Ausbeute von 80% an **3e** (Eintrag 4). Aus diesen Ergebnissen ist ersichtlich, dass in der Modellreaktion die Aktivität des Imidazoliumiodids **61** im Vergleich zu **57** nur geringfügig höher ist. Daraufhin wurde versucht durch eine Verlängerung der Reaktionszeit einen quantitativen Umsatz von 1,2-Epoxybutan (**1e**) zum cyclischen Carbonat **3e** mittels **61** als Cokatalysator zu erreichen. Nach einer Reaktionszeit von 3 h konnte schon eine Ausbeute von 96%

an 1,2-Butylencarbonat (**3e**) erzielt werden (Eintrag 5). Erfreulicherweise wurde ein vollständiger Umsatz von **1e** zum gewünschten Produkt **3e** nach einer Reaktionszeit von 5 h erzielt (Eintrag 6). Es ist jedoch anzumerken, dass unter denselben Reaktionsbedingungen mittels IPr·HCl **57** eine Ausbeute von 95% an 1,2-Butylencarbonat (**3e**) erhalten wurde (Eintrag 7).

Tabelle 21. Vergleich der Imidazoliumsalze **57** und **61** als Cokatalysator in der Modellreaktion.^a

Eintrag	T [°C]	t [h]	mol%	Cokatalysator	Ausbeute 3e [%] ^b
1	50	1	0.5	IPr·HCl	57 82
2	50	1	0.5	IPr·HI	61 85
3	30	1	1.0	IPr·HCl	57 75
4	30	1	1.0	IPr·HI	61 80
5	30	3	1.0	IPr·HI	61 96
6	30	5	1.0	IPr·HI	61 >99
7	30	5	1.0	IPr·HCl	57 95

[a] Reaktionsbedingungen: 1,2-Epoxybutan (**1e**), 0.5–1.0 mol% ZnI₂/Cokatalysator (1:1), T = 30–50 °C, p(CO₂) = 10 bar, t = 1–5 h. [b] Bestimmt durch GC–FID mit *n*-Hexadecan als internen Standard.

Demnach lässt sich erkennen, dass die resultierende Aktivitätssteigerung von IPr·HI **61** gegenüber IPr·HCl **57** nur marginal ist. Außerdem kann Imidazoliumsalz **57** kommerziell erworben werden und muss demzufolge nicht synthetisiert werden. Demnach wurde für **61** auf eine weitere Optimierung der Reaktionsbedingungen verzichtet und stattdessen IPr·HCl **57** verwendet.

In diesem Screening sollten die Parameter dahingehend variiert werden, dass ein quantitativer Umsatz des Modellsubstrates **1e** in möglichst kurzer Reaktionszeit und geringer Katalysatorkonzentration unter relativ milden Reaktionsbedingungen erzielt wird (Diagramm 9, Tabelle 22). Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 75 °C resultierte bei einer Katalysatorkonzentration von 0.5 mol% zu einer gesteigerten Ausbeute von 98% an 1,2-Butylencarbonat (**3e**). Ferner konnte mit einer Reaktionstemperatur von 90 °C ein quantitativer Umsatz von 1,2-Epoxybutan (**1e**) zum entsprechenden cyclischen Carbonat **3e** erreicht werden. Infolgedessen wurde die Katalysatorkonzentration auf 0.25 mol% reduziert und die Modellreaktion erneut bei 50 °C durchgeführt. Hierbei konnte eine Ausbeute an **3e** von 61% ermittelt werden. Die Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 75 °C lieferte eine gesteigerte Ausbeute

an 1,2-Butylencarbonat (**3e**) von 70%. Bei einer Temperatur von 90 °C konnte bereits eine Ausbeute an **3e** von 79% erhalten werden. Trotz der weiteren Anhebung der Reaktionstemperatur auf 110 °C konnte lediglich eine Ausbeute von 85% an cyclischem Carbonat **3e** ermittelt werden.

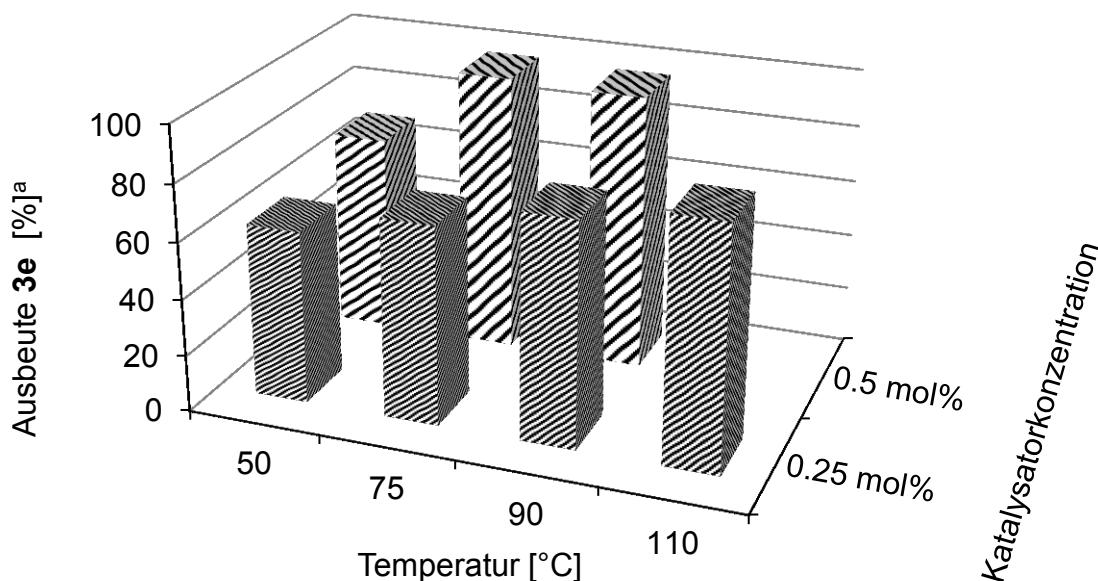


Diagramm 9. Variation der Katalysatorkonzentration bei Temperaturen von 50–110 °C in der Modellreaktion. Reaktionsbedingungen: 1,2-Epoxybutan (**1e**), 0.25–0.5 mol% ZnI₂/IPr·HCl **57** (1:1), T = 50–110 °C, p(CO₂) = 10 bar, t = 1 h. [a] Bestimmt durch GC–FID mit *n*-Hexadecan als internen Standard.

Danach schloss sich ein weiteres Parameterscreening mittels ZnI₂ und IPr·HCl **57** in der Modellreaktion an (Tabelle 22). Wie bereits gezeigt, konnte das Modellsubstrat **1e** bei 50 °C, 10 bar CO₂-Druck und 1 h mit einer Katalysatorkonzentration von 1.0 mol% quantitativ in das cyclische Carbonat **3e** überführt werden (Eintrag 1). Die Absenkung der Reaktionstemperatur auf 40 °C lieferte bei einer Katalysatorkonzentration von 1.0 mol% immer noch eine Ausbeute von 92% an **3e** (Eintrag 2). Bei einer Reaktionstemperatur von 50 °C und einem CO₂ Druck von 5 bar konnte das 1,2-Butylencarbonat (**3e**) ebenfalls in einer sehr guten Ausbeute von 91% erhalten werden (Eintrag 3). Die Verminderung des Druckes auf 1 bar lieferte noch eine Ausbeute von 77% an **3e** (Eintrag 4). Allerdings führte die zusätzliche Absenkung der Temperatur auf 30 °C zu einer signifikanten Erniedrigung der Ausbeute an cyclischem Carbonat **3e** auf 16% (Eintrag 5). Hingegen trug ein erhöhter CO₂ Druck von 20 bar zu keiner erheblichen Ausbeutänderung bei und das gewünschte Produkt **3e** wurde mit einer Ausbeute von 74% erhalten (Eintrag 6). Auch eine Erhöhung der Katalysatorkonzentration auf 2.0 mol% lieferte nur eine geringfügig

höhere Ausbeute an **3e** von 84% (Eintrag 7). Zur Verdeutlichung des Einflusses der Temperatur auf die Aktivität des Katalysatorsystems wurde die Modellreaktion mit einer Katalysatorkonzentration von 0.1 mol% durchgeführt und die Ausbeute an **3e** bestimmt. Hierbei konnte bei 50 °C eine Ausbeute von 12% an 1,2-Butylencarbonat (**3e**) ermittelt werden, die einer $TOF = 116 \text{ h}^{-1}$ entspricht (Eintrag 8). Die Erhöhung der Temperatur auf 100 °C und eine Verringerung der Reaktionszeit auf 0.5 h führte zu einer erheblichen Zunahme der Aktivität, sodass eine $TOF = 780 \text{ h}^{-1}$ erzielt werden konnte (Eintrag 9). Die Verlängerung der Reaktionszeit auf 2 h lieferte für dieses Katalysatorsystem sogar eine erhöhte *turnover number* von $TON = 541$ (Eintrag 10).

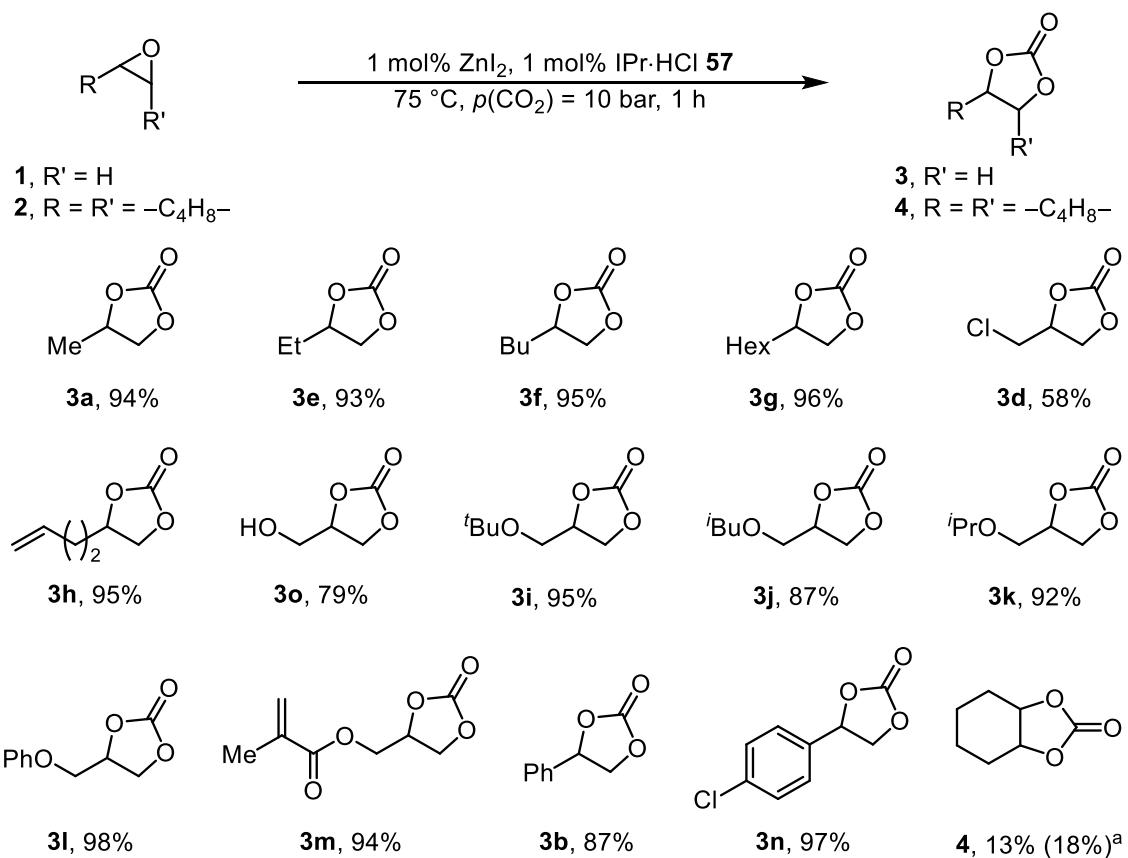
Tabelle 22. Erweitertes Parameterscreening in der Modellreaktion mittels ZnI_2 und **57**.^a

Eintrag	T [°C]	$p(\text{CO}_2)$ [bar]	mol%	Ausbeute 3e [%] ^b	TOF [h ⁻¹]	TON
1	50	10	1.0	>99	100	100
2	40	10	1.0	92	92	92
3	50	5	1.0	91	91	92
4	50	1	1.0	77	77	77
5	30	1	1.0	16	16	16
6	30	20	1.0	74	74	74
7	30	10	2.0	84	42	42
8	50	10	0.1	12	116	116
9	100	10	0.1	39	780 ^c	390 ^c
10	100	10	0.1	54	271 ^d	541 ^d

[a] Reaktionsbedingungen: 1,2-Epoxybutan (**1e**), 0.1–2.0 mol% ZnI_2 /IPr-HCl **57** (1:1), $T = 30$ –100 °C, $p(\text{CO}_2) = 1$ –20 bar, $t = 1$ h. [b] Bestimmt durch GC-FID mit *n*-Hexadecan als internen Standard. [c] $t = 0.5$ h. [d] $t = 2$ h.

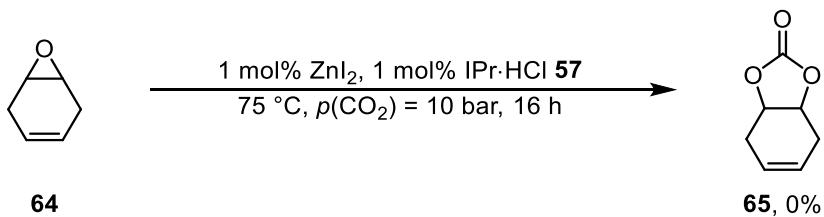
Aus den Ergebnissen des Parameterscreenings ist ersichtlich, dass die optimierten Reaktionsbedingungen bei 50 °C, 10 bar CO_2 , 1 h und einer Katalysatorkonzentration von 1.0 mol% liegen. Unter diesen Bedingungen wurde für das Modellsubstrat 1,2-Epoxybutan (**1e**) ein vollständiger Umsatz erzielt. Demnach wurden diese Bedingungen auch für eine Evaluierung des Substratspektrums angewendet, wobei verschiedene substituierte terminale Epoxide **1** und interne Epoxide **2** eingesetzt

wurden (Schema 24). Die entstandenen Produkte konnten hierbei durch Filtration über Kieselgel isoliert werden. Die Umsetzung des Modellsubstrats **1e** mit CO₂ unter den optimierten Reaktionsbedingungen lieferte das korrespondierende cyclische Carbonat **3e** in einer sehr guten isolierten Ausbeute von 93%. Erwähnenswert ist, dass in der Reaktion von Styroloxid (**1b**) kein vollständiger Umsatz erreicht und lediglich 79% des korrespondierenden Carbonats **3b** isoliert wurden. Demzufolge wurde für Umsetzung aller anderen eingesetzten Substrate **1** und **2** die Reaktions-temperatur auf 75 °C erhöht, um einen möglichst quantitativen Umsatz zu gewährleisten. Propylenoxid (**1a**) konnte zu dem entsprechenden Propylencarbonat (**3a**) umgesetzt werden und lieferte erwartungsgemäß eine sehr hohe isolierte Ausbeute von 94% an **3a**. Das analoge 1,2-Epoxyhexan (**1f**) führte mit CO₂ ebenfalls zum cyclischen Carbonat **3f**, welches mit einer Ausbeute von 95% isoliert wurde. Auch das 4-Hexyl-1,3-dioxolan-2-on (**3g**) konnte unter diesen Reaktionsbedingungen ebenfalls in einer sehr guten Ausbeute von 96% erhalten werden. Erstaunlicherweise wurde aus der Reaktion von Epichlorhydrin (**1d**) und CO₂ das cyclische Carbonat **3d** lediglich mit einer Ausbeute von 58% erzielt. Das ungesättigte Epoxid **1h** wurde mithilfe dieses Katalysatorsystems ebenfalls in das cyclische Carbonat **3h** überführt, welches mit einer Ausbeute von 95% isoliert wurde. Im Vergleich zu Epichlorhydrin (**1d**) konnte in der Reaktion von Glycidol (**1o**) und CO₂ das korrespondierende Glycidolcarbonat (**3o**) in einer Ausbeute von 79% erhalten werden. Des Weiteren führten die verschiedenen Glycidylether **1i–1l** unter diesen Reaktionsbedingungen mit CO₂ zu sehr guten Umsätzen, sodass die entsprechenden cyclischen Carbonate **3i–3l** in hohen Ausbeuten 87–98% erhalten werden konnten. Das Glycidolmethacrylat (**1m**) konnte auch mit diesem System zum entsprechenden cyclischen Carbonat **3n** überführt und in einer Ausbeute von 94% isoliert werden. Des Weiteren wurde in der Reaktion von Styroloxid (**1b**) und CO₂ eine Ausbeute von 87% an entsprechenden Styrolcarbonat (**3b**) erzielt. Ferner konnte das 4-Chlorstyroloxid (**1n**) unter den Reaktionsbedingungen in das cyclische Carbonat **2n** in einer Ausbeute von 97% umgesetzt werden. Interne Epoxide **2** führen unter gleichen Reaktionsbedingungen im Vergleich zu terminalen Epoxiden **1** aufgrund der Ringspannung zu geringeren Ausbeuten der Carbonate **4**. Zum Beispiel konnte hierbei Cyclohexencarbonat (**4**) nur in einer sehr geringen Ausbeute von 13% erhalten werden. Auch eine Verlängerung der Reaktionszeit auf 16 h resultierte in einer nur geringfügig höheren Ausbeute von 18% an **4**.



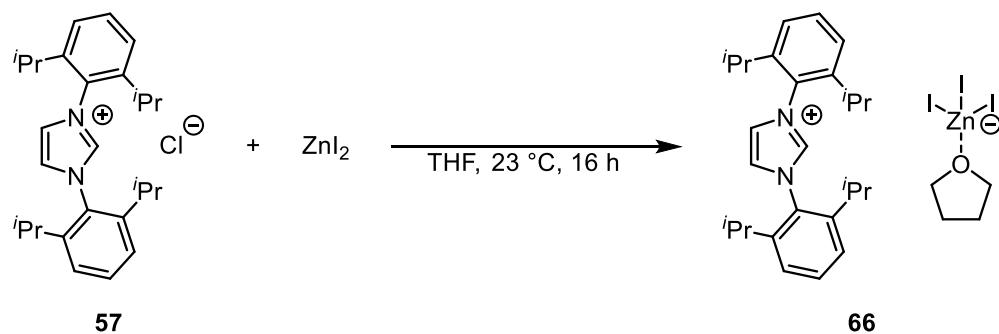
Schema 24. Synthese von cyclischen Carbonaten **3** bzw. **4** aus Epoxiden **1** bzw. **2** mit CO_2 mittels ZnI_2 und $\text{IPr}\cdot\text{HCl}$ **57**. [a] $t = 16$ h.

Interne Carbonate findet sich auch als strukturelles Motiv in der Natur wieder.^[113] Beispielsweise konnte das cyclische Carbonat **65** aus der Kristallstruktur einer (–)-γ-lactamase einer *Aureobacterium* Spezies identifiziert werden, welches möglicherweise aus der Wirtszelle von *Escherichia coli* hervorgegangen sein könnte.^[114] Die Umsetzung des internen Epoxids **64** mit CO₂ zum entsprechenden Naturstoff **65** blieb unter den angewendeten Reaktionsbedingungen mit einer Katalysatorkonzentration von 1.0 mol% und 75 °C, 10 bar CO₂ über 16 h allerdings erfolglos (Schema 25).



Schema 25. Synthese des natürlich vorkommenden Carbonats **65** aus dem internen Epoxid **64**.

Anschließend wurde das Katalysatorsystem bestehend aus ZnI_2 und $\text{IPr}\text{-HCl}$ **57** genauer untersucht, um möglicherweise die erhöhte Aktivität gegenüber dem System aus ZnI_2 und **IPr 25b** zu erklären. Dazu sollten zunächst NMR-Spektren der einzelnen Verbindungen aufgenommen werden, wobei THF als Lösemittel fungierte. Hierbei fiel auf, dass $\text{IPr}\text{-HCl}$ **57** in THF lediglich suspendiert, sich jedoch bei Zugabe von ZnI_2 eine homogene Lösung bildete. Die Überschichtung mit Hexan lieferte bei $4\text{ }^\circ\text{C}$ farblose Kristalle, die mittels einer Einkristallröntgenstrukturanalyse zu der Molekülstruktur von **66** führte (Schema 26, Abbildung 9). Erstaunlicherweise zeigte sich dabei, dass sich in der Synthese trotz Einhaltung der Stöchiometrie von ZnI_2 und $\text{IPr}\text{-HCl}$ **57** ein Triiodozinkatsalz **66** bildete. Das 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-imidazoliumion verbleibt als positives Gegenion. Die Vermessung mehrerer Kristalle lieferte in jedem Fall eine Triiodozinkatspezies, hingegen wurde mittels Elementaranalyse die Anwesenheit von Chlorid nachgewiesen, sodass sich ein Mischsalz gebildet haben muss.



Schema 26. Synthese der Verbindung **66** aus **57** und ZnI_2 .

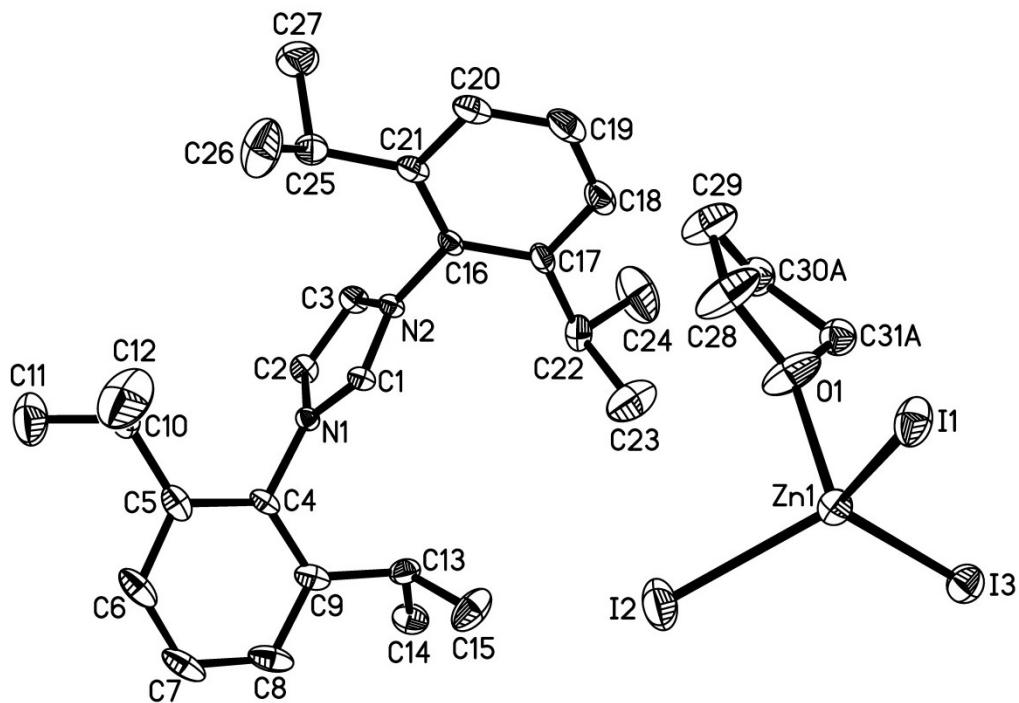
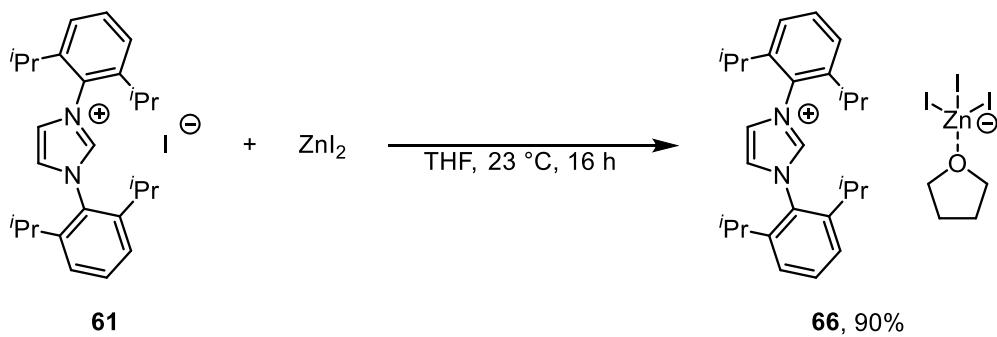


Abbildung 11. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **66**. Die Wahrscheinlichkeit der thermischen Ellipsoide beträgt 30%. Die Wasserstoffatome sind aufgrund der besseren Übersicht nicht dargestellt.

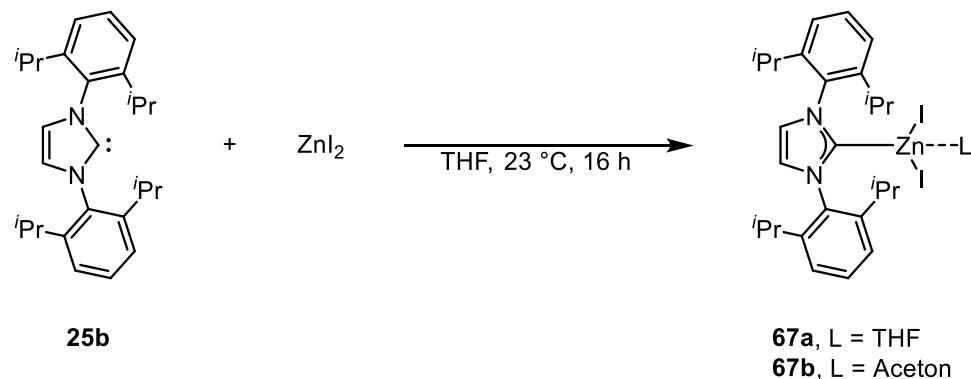
Demzufolge wurde die Synthese von **66** aus ZnI_2 und $\text{IPr}\cdot\text{HI}$ **61** durchgeführt, um die Bildung eines Mischsalzes zu vermeiden und reine Kristalle der Verbindung **66** zu erhalten (Schema 27). Hierbei konnte sogar eine Ausbeute von 90% erzielt werden und die Molekülstruktur von Verbindung **66** mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse bestätigt werden.



Schema 27. Synthese der Verbindung **66** aus ZnI_2 und $\text{IPr}\cdot\text{HI}$ **61**.

Die erfolgreiche Synthese von **66** zeigt, dass sich das binäre Katalysatorsystem aus ZnI_2 und $\text{IPr}\cdot\text{HI}$ **61** in ein monomeres umwandeln lässt. Demzufolge sollte überprüft werden, ob sich aus **IPr 26b** und ZnI_2 ebenfalls ein definiertes System darstellen lässt. Hierbei konnte ein $\text{ZnI}_2\text{-IPr}$ -Komplex **67** erhalten werden, der durch darauffolgender

Umkristallisation mit Hexan zum Zn-Komplex **67a**^[115] bzw. mit Aceton zum Komplex **67b** führte (Schema 28, Abbildung 10). In beiden Varianten konnten Kristalle gewonnen werden, dessen Molekülstrukturen mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse ermittelt werden konnten.



Schema 28. Synthese von **67** aus der Reaktion von **25b** und ZnI_2 .

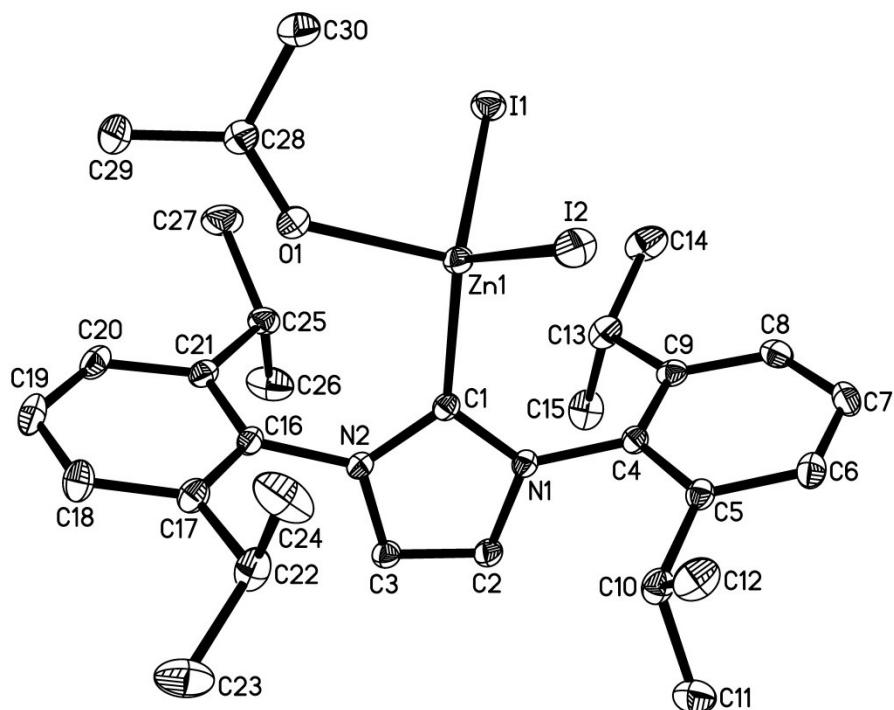
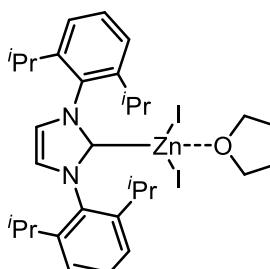
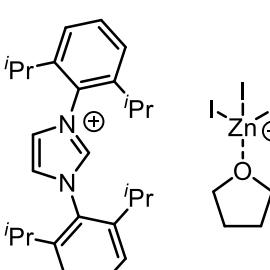


Abbildung 12. ORTEP Darstellung der Molekülstruktur von **67b**. Die Wahrscheinlichkeit der thermischen Ellipsoide beträgt 30%. Die Wasserstoffatome sind aufgrund der besseren Übersicht nicht dargestellt.

Anschließend wurden die monomeren Systeme **66** und **67** in der Modellreaktion als Katalysatoren eingesetzt, die erzielten Ausbeuten an **3e** bestimmt und mit den Ergebnissen unter Einsatz der korrespondierenden binären Systeme verglichen (Tabelle 23). Dabei wurden die Reaktionsbedingungen auf 50 °C, 10 bar CO_2 , einer

Katalysatorkonzentration von 0.5 mol% und einer Reaktionszeit von 1 h festgelegt, um eine Vergleichbarkeit untereinander zu gewährleisten. Die Kombination von IPr **25b** und ZnI_2 führte unter den angewendeten Reaktionsbedingungen zu einer Ausbeute von 44% an cyclischem Carbonat **3e** (Eintrag 1). Dem gegenüber konnte mit dem monomeren System aus Komplex **67a** erstaunlicherweise eine Ausbeute von 90% an 1,2-Butylencarbonat (**3e**) erzielt werden (Eintrag 2). Die Ursache für die gesteigerte Aktivität von **67a** gegenüber dem binären System kann möglicherweise damit erklärt werden, dass sich Komplex **67a** vermutlich erst bei der Zugabe von ZnI_2 und IPr **25b** *in situ* bildet. Demzufolge führt die Zugabe von **67a** zu einer höheren Ausbeute an **3e**.

Tabelle 23. Vergleich der binären und monomeren Katalysatorsysteme in der Modellreaktion.^a

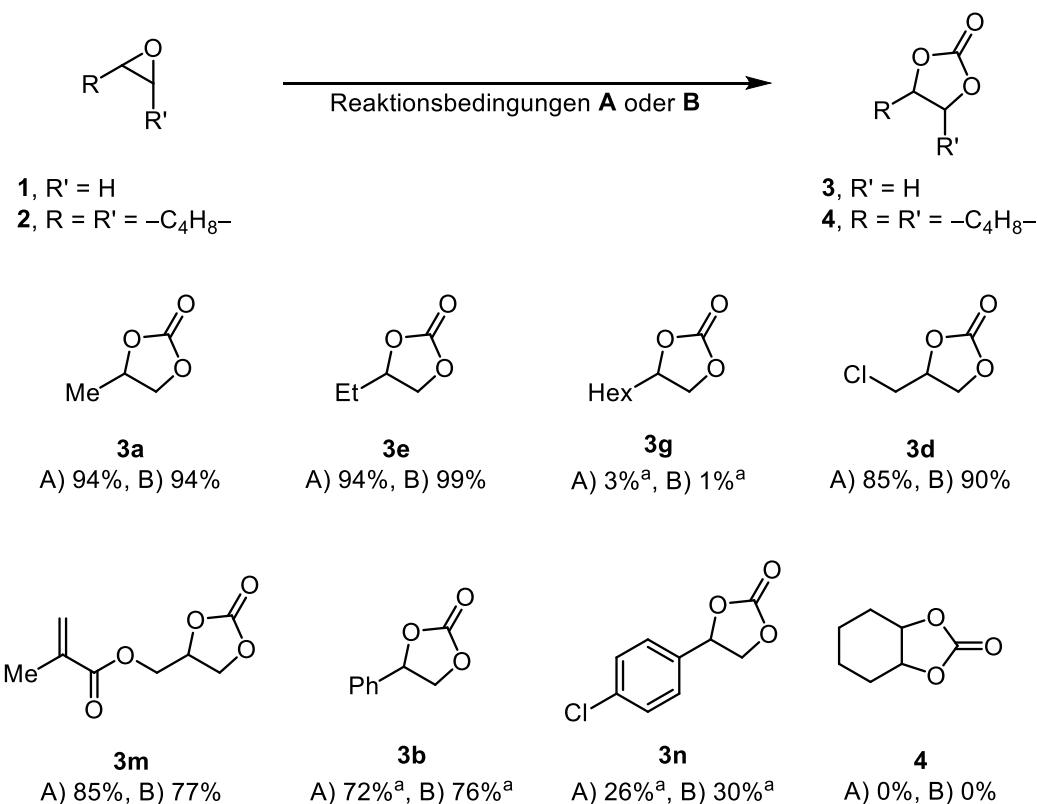
Eintrag	Katalysator	Cokatalysator	Ausbeute 3e [%] ^b
1	ZnI_2	IPr 25b	44
2		–	90
	67a		
3	ZnI_2	IPr-HI 61	85
4		–	90
	66		

[a] Reaktionsbedingungen: 1,2-Epoxybutan (**1e**), 0.5 mol% Katalysator/Cokatalysator (1:1), $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$, $p(\text{CO}_2) = 10\text{ bar}$, $t = 1\text{ h}$. [b] Bestimmt durch GC-FID mit *n*-Hexadecan als internen Standard.

Unter Verwendung von ZnI_2 und IPr-HI **61** konnte in der Modellreaktion eine Ausbeute von 85% an 1,2-Butylencarbonat (**3e**) erhalten werden (Eintrag 3). Auch hierbei wies das monomere System eine höhere Aktivität als das binäre System auf und lieferte eine Ausbeute an **3e** von 90% (Eintrag 4). Demnach können unter Verwendung

definierter monomerer Katalysatorsysteme höherer Ausbeuten in der Bildung von **3e** erzielt werden. Aufgrund der geringeren Ausbeute von 64% bei der Synthese von **67** und der nicht wesentlich höheren Aktivität gegenüber **66** wurde im weiteren Verlauf der Arbeit die Zinkverbindung **66** verwendet.

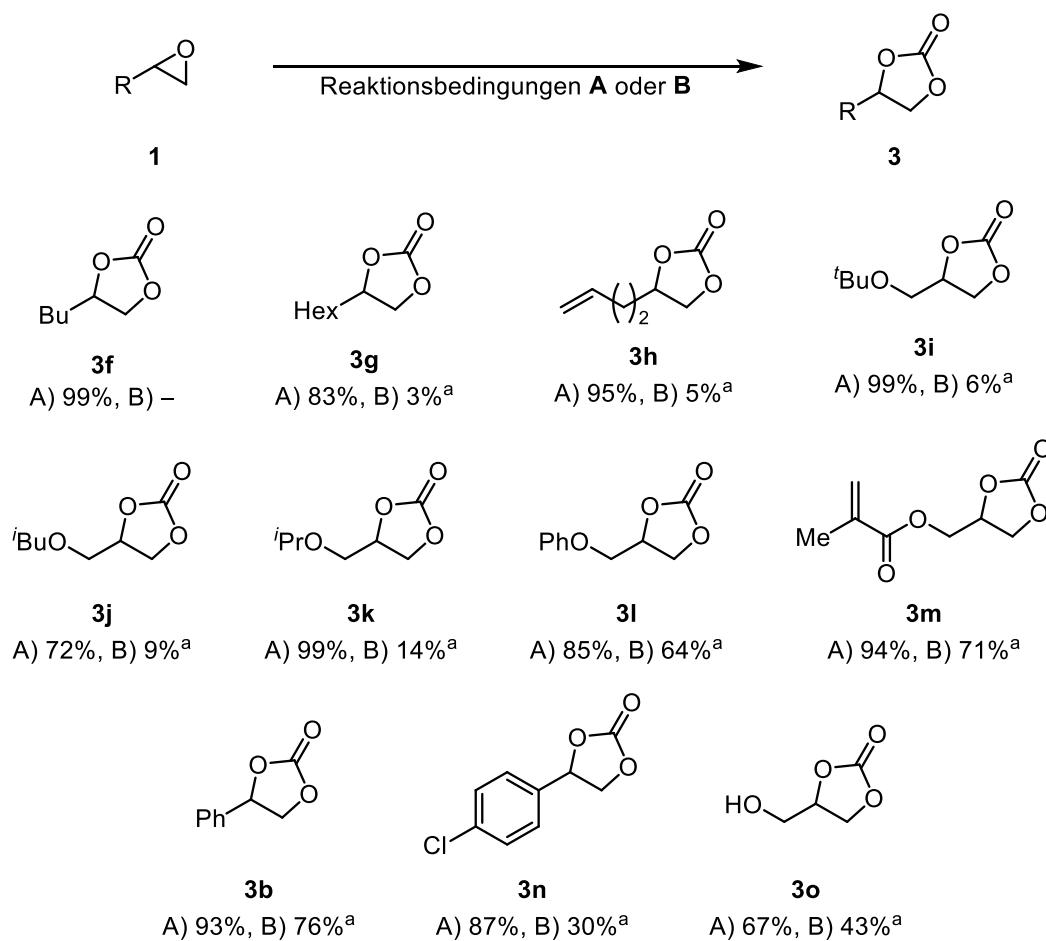
In einem Substratscreening soll nun überprüft werden, ob sich unter Verwendung des monomeren Katalysatorsystems (**A**, **66**) gegenüber dem binären System (**B**, ZnI_2 und $IPr\cdot HI$ **61**) vergleichsweise höhere Ausbeuten an cyclischen Carbonaten **3** und **4** erzielen lassen. Daraufhin wurden verschiedene Epoxide bei $30\text{ }^\circ\text{C}$, 10 bar CO_2 , einer Katalysatorkonzentration von 1.0 mol% und einer Reaktionszeit von 5 h umgesetzt (Schema 29). In der Reaktion des Modellsubstrates **1e** und CO_2 konnte unter Zugabe beider Katalysatorsysteme **A** und **B** jeweils ein quantitativer Umsatz festgestellt werden. Dabei wurde das gewünschte 1,2-Butylencarbonat (**3e**) in einer Ausbeute von 94% (**A**) bzw. 99% (**B**) isoliert. Das analoge Propylenoxid (**1a**) lieferte in beiden Systemen unter den angewendeten Reaktionsbedingungen ebenfalls einen vollständigen Umsatz, wobei das entsprechende Propylencarbonat (**3a**) in einer Ausbeute von jeweils 94% isoliert wurde. Interessanterweise wurde bei dem Einsatz von 1,2-Epoxyoctan (**3g**) ein signifikanter Einbruch des Umsatzes beobachtet. Der Komplex **66** und das binäre System **B** führten in dieser Reaktion nur zu einem Umsatz von 3% bzw. 1% zum Carbonat **3g**. Epichlorhydrin (**1d**) konnte allerdings mittels beiden Systemen wieder in einem guten Umsatz zum korrespondierenden cyclischen Carbonat überführt werden, wobei eine isolierte Ausbeute von 85% (**A**) und 90% (**B**) erhalten wurde. Auch das (2-oxo-1,3-dioxolan-4-yl)methylmethacrylat (**3m**) konnte unter diesen Reaktionsbedingungen ebenfalls in guten Ausbeuten von 85% (**A**) und 77% (**B**) bestimmt werden. Des Weiteren lieferten beide Katalysatorsysteme für das aromatisch substituierte Epoxid **1b** vergleichbare Umsätze von 72% (**A**) bzw. 76% (**B**) zum cyclischen Carbonat **3b**. Unter Verwendung des jeweiligen Katalysatorsystems **A** oder **B** führte die Reaktion von Epoxid **1n** und CO_2 zu einem ähnlichen Umsatz zum gewünschten Carbonat **2n** von 26% (**A**) bzw. 30% (**B**). Erwartungsgemäß konnte unter diesen milden Bedingungen unter Verwendung beider Systeme kein Umsatz des internen Epoxids **2a** zum Cyclohexencarbonat (**4**) beobachtet werden.



Schema 29. Ausbeuten an cyclischen Carbonaten **2** bzw. **4** aus der Reaktion der Epoxide **1** bzw. **2** unter Verwendung des Katalysators **66** bzw. des entsprechenden binären Katalysatorsystems aus ZnI_2 und **61**. Reaktionsbedingungen: (**A**) 1.0 mol% **66**, $T = 30\text{ }^\circ\text{C}$, $p(CO_2) = 10$ bar, $t = 5$ h; (**B**) 1.0 mol% $ZnI_2/Pr\cdot HI$ **61** (1:1), $T = 30\text{ }^\circ\text{C}$, $p(CO_2) = 10$ bar, $t = 5$ h. [a] Aus $^1\text{H-NMR}$ bestimmt.

Aufgrund der nahezu gleichen Umsätze in der Reaktion der eingesetzten Epoxide und CO_2 zu den entsprechenden cyclischen Carbonaten kann eine ähnliche Aktivität der Katalysatorsysteme **66** (**A**) und ZnI_2 mit $Pr\cdot HI$ **61** (**B**) angenommen werden. Da ein zusätzlicher Reaktionsschritt zur Darstellung von **66** eingespart werden kann, wurden weitere Epoxide mit CO_2 unter Verwendung von Katalysatorsystem **B** umgesetzt. Hierbei konnte bei $30\text{ }^\circ\text{C}$, 10 bar CO_2 innerhalb von 5 h unter Zugabe von 1.0 mol% Katalysator für den Phenylglycidylether (**11**) schon ein Umsatz von 64% zum entsprechenden cyclischen Carbonat **3l** ermittelt werden. Interessanterweise lieferten die Glycidylether **1i–1k** einen signifikant geringeren Umsatz von 6–14% zu den cyclischen Carbonaten **3i–3k** (Schema 30). Demnach sollte untersucht werden, ob sich durch Anpassung der Parameter eine Steigerung der Ausbeute bei gleicher Reaktionstemperatur erzielen lässt. Infolgedessen wurde die Katalysatorkonzentration auf 5.0 mol% erhöht und die Reaktionen erneut durchgeführt. Erstaunlicherweise konnten für die Umsetzungen enorme Umsatzsteigerungen beobachtet werden. Die Reaktion von 1,2-Epoxyhexan (**1f**) mit CO_2 lieferte hierbei einen

quantitativen Umsatz zum cyclischen Carbonat **3f**, sodass eine Ausbeute von 99% erhalten wurde. Ebenfalls konnte die Ausbeute von 4-Hexyl-1,3-dioxolan-2-on (**3g**) auf 83% gesteigert werden. Das ungesättigte Epoxid **1h** lieferte unter Zusatz von 1.0 mol% nur einen Umsatz von 5% zum entsprechenden Carbonat **3h**. Hingegen konnte mittels 5.0 mol% Katalysator das korrespondierende cyclische Carbonat **3h** in einer Ausbeute von 95% isoliert werden. Ferner konnten in den Reaktionen der Glycidylether **1i–1l** exzellente Umsätze beobachtet werden. Dabei wurden die entsprechenden Produkte *tert*-Butylglycidylcarbonat (**3i**) sowie *iso*-Propylglycidylcarbonat (**3k**) in einer Ausbeute von 99% isoliert.



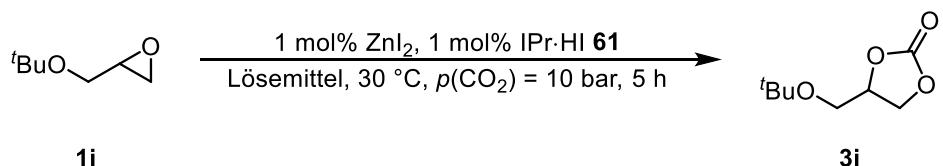
Schema 30. Synthese cyclischer Carbonate **3** unter Einsatz von 5.0 mol% an Katalysator. Reaktionsbedingungen: (A) 5.0 mol% $ZnI_2/Pr\cdot HI$ **61** (1:1), $T = 30\text{ }^\circ\text{C}$, $p(CO_2) = 10$ bar, $t = 5$ h; (B) 1.0 mol% $ZnI_2/Pr\cdot HI$ **61** (1:1), $T = 30\text{ }^\circ\text{C}$, $p(CO_2) = 10$ bar, $t = 5$ h. [a] Umsatz aus $^1\text{H-NMR}$ bestimmt.

Weiterhin lieferte mittels 5.0 mol% an Katalysator die Reaktion des Phenylglycidylethers (**1l**) eine verbesserte Ausbeute von 85% an **3l**. Hierbei ist jedoch anzumerken, dass unter diesen Reaktionsbedingungen aufgrund des hohen Schmelzpunktes des sich bildenden Produktes keine homogene Lösung bis zum

Ende der Reaktion vorlag. Somit kann der Umsatz auf eine unvollständige Durchmischung der Reaktionslösung zurückgeführt werden. Weiterhin wurde unter erhöhter Katalysatorkonzentration von 5.0 mol% die Ausbeute an **3m** von 71% auf 94% gesteigert. Die aromatisch substituierten Epoxide **1b** und **1n** wurden entsprechend der Reaktionsführung in die korrespondierenden Carbonate **3b** und **3n** in Ausbeuten von jeweils 93% und 87% überführt. Interessanterweise führte in der Umsetzung von Glycidol (**1o**) eine Katalysatorkonzentration von 5.0 mol% ebenfalls zu einer gesteigerten Ausbeute von 67%, jedoch konnte bereits mittels 1.0 mol% schon eine Ausbeute von 43% erhalten werden.

Anschließend wurde untersucht, ob unter Verwendung von 1.0 mol% an Katalysator die Zugabe eines Lösemittels einen positiven Einfluss auf die Bildung des cyclischen Carbonats **3i** hat (Tabelle 24). Wie bereits aufgezeigt wurde, führte die Reaktion von **1i** und CO₂ unter den Reaktionsbedingungen von 1.0 mol% an Katalysator, 30 °C, 10 bar CO₂ und 5 h nur zu einer Ausbeute von 6% an cyclischem Carbonat **3i** (Eintrag 1). Die Zugabe von Nitromethan lieferte in der Reaktion von **1i** und CO₂ bereits eine gesteigerte Ausbeute von 13% an cyclischem Carbonat **3i** (Eintrag 2). Ebenfalls konnte mittels Acetonitril eine vergleichbar gute Ausbeute von 14% an 4-(*tert*-Butoxymethyl)-1,3-dioxolan-2-on (**3i**) erzielt werden (Eintrag 3). Das Hinzufügen von Dichlormethan als auch 1,4-Dioxan übte keinen positiven Einfluss auf die Bildung des gewünschten Produktes **3i** aus und lediglich Ausbeuten von 8% bzw. 6% wurden ermittelt (Eintrag 4 und 5). Des Weiteren konnte durch Ethanol eine gesteigerte Ausbeute von 18% an **3i** beobachtet werden (Eintrag 6). Die Lösemittel Methylethyleketon, Tetrahydrofuran und Toluol zeigten hingegen überhaupt keine Verbesserung in der Produktbildung und nur Ausbeuten von 7% und 4% an **3i** wurden bestimmt (Eintrag 7–9). Hingegen konnten mittels Nitromethan, Acetonitril und Ethanol höhere Ausbeuten am cyclischen Carbonat **3i** erzielt werden. Jedoch ist unter den verwendeten Reaktionsbedingungen der Einfluss so gering, dass nur eine geringfügige Steigerung der absoluten Ausbeute möglich war.

Tabelle 24. Screening verschiedener Lösemittel in der Reaktion von **1i** und CO₂ zu **3i**.



Eintrag	Lösemittel ^a	Umsatz 1i [%] ^b
1	–	6
2	Nitromethan	13
3	Acetonitril	14
4	Dichlormethan	8
5	1,4-Dioxan	6
6	Ethanol	18
7	Methylethylketon	7
8	Tetrahydrofuran	7
9	Toluol	4

[a] 1 mL Lösemittel [$c(\mathbf{1i}) = 25 \text{ M}$]. [b] Aus $^1\text{H-NMR}$ bestimmt.

5. Copolymerisation von Cyclohexenoxid mit CO₂

Die Reaktion zwischen Epoxiden und CO₂ kann unter Zugabe eines geeigneten Katalysators nicht nur zur Bildung von cyclischen Carbonaten, sondern auch zu Polycarbonaten führen. Hierbei werden hauptsächlich Metallkomplexe mit Co, Cr, Fe, Mg und Zn als Katalysatoren eingesetzt.^[34b, 36c, 42, 71a, 95, 108a, 116] In diesem Kapitel wird die Copolymerisation unter Verwendung von Zinkverbindungen beschrieben. In diesem Zusammenhang sollen durch Zugabe von Pyridincarboxamiden **48** neue Katalysatorsysteme gebildet werden und somit einheitliche hochmolekulare Polycarbonate mit einem hohen prozentualen CO₂-Einbau erhalten werden.

5.1. Screening verschiedener Zinkkatalysatoren

Die Untersuchungen zur Copolymerisation von Epoxiden und CO₂ wurden anhand einer Modellreaktion durchgeführt. Hierbei wurde Cyclohexenoxid (**2**) als Substrat ausgewählt und bei 100 °C, einem CO₂-Druck von 50 bar und einer Katalysatorkonzentration von 1 mol% innerhalb von 16 h umgesetzt. Zunächst wurden in dieser Modellreaktion verschiedene Zinkverbindungen als Katalysatoren eingesetzt und der Umsatz des Substrats **2** bestimmt (Tabelle 25). Bemerkenswerterweise lieferten alle verwendeten Zinkverbindungen polymerhaltige Reaktionsprodukte. Folglich wurden die erhaltenen Rohprodukte hinsichtlich der Selektivität in der Polymerbildung (S_P) und der Polymereigenschaften bezüglich dem Zahlenmittel der Molmasse (M_n) sowie der Dispersität (D) untersucht. Der Einbau von CO₂ wird durch den Carbonatanteil (CO₂-Anteil) beschrieben, der sich aus dem prozentualen Anteil der vorhandenen Cyclohexencarbonateinheiten (PCHC) im Polymer **6** ergibt. Hierbei ist zu bedenken, dass ein 100%iger CO₂-Anteil einem maximalen Massenanteil von 31% an CO₂ im synthetisierten Polycarbonat **6** entspricht.

Die Verwendung von ZnCl₂ als Katalysator lieferte einen Umsatz an CHO **2** von 90% (Eintrag 1). Dabei konnte mit einer Selektivität von 94% ein Polycarbonat **6** erzeugt werden, dass aus einem CO₂-Anteil von 85% bestand. Weiterhin besaß dieses Polymer ein Zahlenmittel der Molmasse M_n von ca. 4540 g·mol⁻¹ und eine $D = 8.8$. In der Reaktion von Cyclohexenoxid (**2**) und CO₂ unter Verwendung von ZnBr₂ als Katalysator wurde ein Umsatz von 85% erzielt (Eintrag 2). Dabei verringerte sich die Selektivität hinsichtlich der Polymerbildung auf 92% und zusätzlich wurde ein

niedrigerer CO₂-Anteil von 79% bestimmt. Das entstandene Polycarbonat **6** besaß eine M_n von 4280 g·mol⁻¹ und eine Dispersität von 8.0. Die Zugabe von ZnI₂ resultierte in einen Umsatz von 87% an CHO **2**, wobei eine Selektivität von 93% zugunsten des Polycarbonats **6** ermittelt wurde (Eintrag 3). Das entstandene Polymer besaß lediglich einen Carbonatanteil von 76%, jedoch erhöhte sich das Zahlenmittel der Molmasse auf 4520 g·mol⁻¹ und einer verbesserten Dispersität von 6.2. Im direkten Vergleich der Zinkhalogenide führt ZnI₂ zu einheitlicheren Polymeren, wobei jedoch der Carbonatanteil abnimmt. Die Zn(ClO₄)₂-katalysierte Reaktion von Cyclohexenoxid (**2**) und CO₂ führte zu einem Umsatz von 84% (Eintrag 4). Interessanterweise bildete sich hauptsächlich ein Polyether, da ein Carbonatanteil von nur 9% ermittelt wurde. Allerdings wurden kurzkettige und sehr einheitliche Polymere synthetisiert, die eine mittlere Molmasse von 470 g·mol⁻¹ bei einer geringen Dispersität von 1.5 besaßen. Unter Zugabe von Zn(OAc)₂ als Katalysator konnte das Epoxid **2** zu 90% umgesetzt werden, wobei sich dabei das Polycarbonat **6** mit einer Selektivität von 92% bildete (Eintrag 5). Der CO₂-Anteil erhöhte sich verglichen mit den vorherigen Zinkverbindungen auf 91%. Des Weiteren konnte eine M_n von 8220 g·mol⁻¹ und eine \mathcal{D} von 4.7 gemessen werden. Die Reaktion mit ZnEt₂, einem Vertreter der organischen Zinkverbindungen, lieferte einen nahezu quantitativen Umsatz von CHO **2** mit 97%, wobei eine Selektivität hinsichtlich der Polymerbildung von 96% erreicht wurde (Eintrag 6). Ferner wies das gebildete Polycarbonat **6** einen CO₂-Anteil von 94% mit einer M_n von 10500 g·mol⁻¹ bei einer $\mathcal{D} = 4.7$ auf. Aufgrund der geringen Dispersität und höchsten mittleren molaren Masse des entstehenden Polycarbonats **6** in der Reaktion von **2** und CO₂ wurde ZnEt₂ als Katalysator für weitere Untersuchungen ausgewählt.

Tabelle 25. Copolymerisation von CHO **2** und CO₂ mittels Zinkverbindungen.

Eintrag	ZnX ₂	Umsatz 2 [%]	S _P ^a [%]	CO ₂ -Anteil ^{a,b} [%]	M _n ^c [g·mol ⁻¹]	D ^c
1	ZnCl ₂	90	94	85	4540	8.8
2	ZnBr ₂	85	92	79	4280	8.0
3	ZnI ₂	87	93	76	4520	6.2
4	Zn(ClO ₄) ₂	84	94	9	470	1.5
5	Zn(OAc) ₂	90	92	91	8220	4.7
6	ZnEt ₂	97	96	94	10500	4.7

[a] Aus ¹H-NMR Experimenten berechnet. [b] Entspricht dem prozentualen Anteil von PCHC im Polymer **6**. [c] Mittels GPC-Analysen bestimmt.

Anschließend wurde in der Modellreaktion der Einfluss jedes Parameters auf die Aktivität (TON, TOF) und die Polymereigenschaften untersucht. Dabei wurde zunächst die Reaktionstemperatur variiert und von dem erhaltenen Reaktionsprodukt CO₂-Anteil, mittlere Molmasse (M_n) und Dispersität (D) bestimmt (Tabelle 26). Die Selektivität hinsichtlich der Polymerbildung konnte bei den untersuchten Reaktionstemperaturen mit über 95% bestimmt werden. Hingegen ist bei niedrigeren Temperaturen die Polymerbildung bevorzugt und die Selektivität geringfügig erhöht. Die Abhängigkeit der Produktverteilung von der Temperatur kann mit dem Energiediagramm aus dem Kapitel 1 erklärt werden (Abbildung 4). Demnach ist die Bildung des cyclischen Carbonats **4** bei höheren Temperaturen als thermodynamisches Reaktionsprodukt begünstigt. Die Bildung des Polycarbonats **6** als kinetisches Reaktionsprodukt findet hingegen auch bei niedrigeren Temperaturen statt. Die Copolymerisation von Cyclohexenoxid (**2**) und CO₂ unter Verwendung von ZnEt₂ führte bei 100 °C zu einem vollständigen Umsatz an **2** und entspricht einer Aktivität von TON = 100 (Eintrag 1). Dabei wurde wie bereits beschrieben das Polycarbonat **6** mit einem Carbonatanteil von 94%. Weiterhin ergab eine Untersuchung mittels Gelpermationschromatographie (GPC) eine M_n = 10500 g·mol⁻¹ und D = 4.7 für das entstandene Polymer. Die Absenkung der Temperatur auf 90 °C lieferte ebenfalls

einen quantitativen Umsatz bei einer TON = 98 (Eintrag 2). Zudem konnte ein erhöhter CO₂-Anteil von 96% ermittelt werden. Ferner wurde für das Polymer **6** eine M_n von 9610 g·mol⁻¹ und eine Dispersität von 6.5 bestimmt werden. Eine Temperatur von 80 °C resultierte in einen Abfall der Aktivität mit einer TON = 88. Hierbei konnte wieder Polycarbonat **6** mit einem Carbonatanteil von 96% und einer M_n von 9610 g·mol⁻¹ erhalten werden, wobei sich die Dispersität auf 8.4 vergrößerte. Dies führt zu der Annahme, dass niedrigere Temperaturen neben geringeren Aktivitäten auch Polycarbonate **6** mit kleineren M_n und größeren Dispersitäten liefern. Eine weitere Absenkung der Reaktionstemperatur auf 60 °C bestätigt diese Annahme und führte zu einem Absinken der Aktivität mit einer TON = 70 (Eintrag 4). Entgegen den Erwartungen konnte Polycarbonat **6** mit einer gesteigerten M_n von 11970 g·mol⁻¹ und einer verkleinerten \mathcal{D} von 7.0 erzielt werden. Die Reaktion von CHO **2** und CO₂ bei 40 °C folgt wieder dem postulierten Trend und bildet Polycarbonat **6** mit einer TON = 21 (Eintrag 5). Des Weiteren reduzierte sich zudem der CO₂-Anteil im Polymer auf 84%.

Hieraus ergibt sich, dass in dem Temperaturbereich zwischen 40–100 °C die Selektivität bezüglich der Polycarbonatbildung und der CO₂-Einbau nur geringfügig beeinflusst werden. Hingegen sinkt die Aktivität des Katalysators mit niedriger Temperatur, wobei zusätzlich uneinheitliche Polycarbonate entstehen.

Tabelle 26. Einfluss der Temperatur auf die Copolymerisation von **2** und CO₂ zu Polycarbonat **6**.^a

Eintrag	T [°C]	TON	TOF [h ⁻¹]	CO ₂ -Anteil ^{b,c} [%]	M_n ^d [g·mol ⁻¹]	\mathcal{D} ^d
1	100	100	6.3	94	10500	4.7
2	90	98	6.1	96	9610	6.5
3	80	88	5.5	96	9600	8.4
4	60	70	4.4	94	11970	7.0
5	40	21	1.3	84	4280	19.6

[a] Reaktionsbedingungen: CHO **2**, 1.0 mol% ZnEt₂ (15 wt% in Toluol), T = 40–100 °C, p(CO₂) = 50 bar, t = 16 h. [b] Aus ¹H-NMR Experimenten berechnet. [c] Entspricht dem prozentualen Anteil von PCHC im Polymer **6**. [d] Mittels GPC-Analysen bestimmt.

Anschließend wurde der Einfluss des CO₂-Druckes in der Modellreaktion evaluiert, wobei in allen Fällen eine Selektivität von über 92% auf Seiten der Polymerbildung beobachtet wurde (Tabelle 27). Wie bereits beschrieben, konnte bei 50 bar CO₂-Druck ein vollständiger Umsatz an **2** mit einer TON = 100 und einem Carbonatanteil

von 94% erzielt werden (Eintrag 1). Die Verringerung des CO₂-Druckes auf 30 bar resultierte in einer signifikanten Abnahme der Aktivität mit einer TON = 78 und des Carbonatanteils im Polycarbonat **6** auf 88% (Eintrag 2). Ferner verringerte sich das Zahlenmittel der Molmasse auf $M_n = 8520 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. In diesem Fall bildete sich ein einheitlicheres Polycarbonat **6** mit einer $D = 3.7$. Auch unter einem CO₂-Druck von 10 bar konnte die Copolymerisation von CHO **2** und CO₂ zum Polycarbonat **6** erfolgreich durchgeführt werden, wobei sich jedoch die Aktivität mit TON = 62 weiter verringerte (Eintrag 3). Gleichzeitig führte der geringere CO₂-Druck zu einem CO₂-Anteil von nur noch 67% und einer M_n von 6360 g·mol⁻¹. Hervorzuheben ist, dass dennoch Polycarbonat **6** mit einer Dispersität von 3.7 erhalten wurde.

Im Vergleich zu der Synthese von cyclischen Carbonaten **3** liegt in der Copolymerisation ebenfalls eine Druckabhängigkeit vor, jedoch führt hierbei bereits eine Reduzierung von 50 bar auf 30 bar zu einer signifikanten Abnahme der Aktivität. Zusätzlich führen der geringere CO₂-Druck und die daraus resultierende verringerte Verfügbarkeit von CO₂ zu einem niedrigeren Carbonatanteil der entstehenden Polycarbonate **6**.

Tabelle 27. Einfluss des CO₂-Druckes auf die Copolymerisation von **2** und CO₂ zu Polycarbonat **6**.^a

Eintrag	$p(\text{CO}_2)$ [bar]	TON	TOF [h ⁻¹]	CO ₂ -Anteil ^{b,c} [%]	M_n^d [g·mol ⁻¹]	D^d
1	50	100	6.3	94	10500	4.7
2	30	78	4.9	88	8520	3.7
3	10	62	3.9	77	6360	3.7

[a] Reaktionsbedingungen: CHO **2**, 1.0 mol% ZnEt₂ (15 wt% in Toluol), $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$, $p(\text{CO}_2) = 10\text{--}50 \text{ bar}$, $t = 16 \text{ h}$. [b] Aus ¹H-NMR Experimenten berechnet. [c] Entspricht dem prozentualen Anteil von PCHC im Polymer **6**. [d] Mittels GPC-Analysen bestimmt.

Anschließend wurde in der Modellreaktion die Katalysatorkonzentration variiert und das Rohgemisch analysiert (Tabelle 28). Hierbei wurde in allen Fällen die Polymerbildung mit einer Selektivität von über 96% beobachtet. Wie bereits beschrieben, lieferte eine Katalysatorkonzentration von 1.0 mol% eine TON = 100, wobei das entstandene Polycarbonat einen CO₂-Anteil von 94% besaß (Eintrag 1). Die Verringerung der Katalysatorkonzentration auf 0.8 mol% führte auch zu einem vollständigen Umsatz des Epoxids **2** und entspricht einer gesteigerten Aktivität mit einer TON = 125 (Eintrag 2). Hierbei konnte im Polycarbonat **6** ein CO₂-Anteil von 96% und eine geringfügig erhöhte M_n von 12630 g·mol⁻¹ festgestellt werden.

Zusätzlich verringerte sich die Dispersität auf $D = 4.3$ und stellt somit im Vergleich zum vorherigen Eintrag ein einheitlicheres Polycarbonat **6** dar. Unter Verwendung von 0.6 mol% an ZnEt₂ konnte die Aktivität nochmals gesteigert werden und lieferte bei einem quantitativen Umsatz an **2** eine TON = 166 (Eintrag 3). Dabei wurde ebenfalls ein CO₂-Anteil von 96% und eine $M_n = 12420 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ für das Polycarbonat **6** erzielt. Allerdings konnte eine verschlechterte Dispersität des Polymers mit $D = 5.4$ bestimmt werden. Erst bei einer Katalysatorkonzentration von 0.4 mol% verringerte sich der Umsatz von CHO **2** auf 87% und gleichzeitig konnte die höchste Aktivität mit einer TON = 197 erreicht werden (Eintrag 4). Weiterhin blieb der CO₂-Anteil im Polycarbonat **6** konstant bei 96%. Die weiteren Polymereigenschaften wie mittlere Molmasse und Dispersität wurden jedoch negativ beeinflusst, wodurch das Polymer nur noch eine $D = 5.4$ bei einer $M_n = 11520 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ aufwies. Eine Katalysatorkonzentration von 0.2 mol% bewirkte einen deutlicheren Abfall des Umsatzes an **2** auf 26%, das aber immer noch einer TON = 106 entspricht (Eintrag 5). Das Polycarbonat **6** bestand auch hierbei vorrangig mit 94% aus Cyclohexen-carbonateinheiten. Allerdings führte die Katalysatorkonzentration zur Bildung eines Polycarbonats **6** mit einer vergleichsweise sehr geringen mittleren Molmasse von $M_n = 3790 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ und einer sehr großen Dispersität von $D = 16.0$.

Aus diesen Ergebnissen geht hervor, dass eine Verdopplung der Aktivität mit einer Verringerung der Katalysatorkonzentration von 1.0 mol% auf 0.4 mol% erzielt wird. Dabei werden Polycarbonate **6** gebildet, die einen CO₂-Anteil von über 94% und eine mittlere Molmasse über $M_n = 10000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ besitzen. Erst unter Zugabe von 0.2 mol% an ZnEt₂ konnte eine abnehmende Aktivität und eine signifikante Vergrößerung der Dispersität der gebildeten Polycarbonate **6** beobachtet werden.

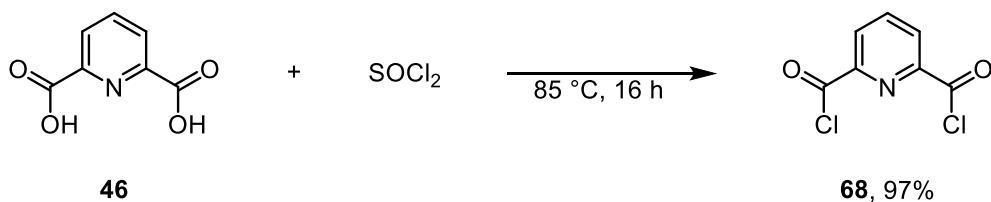
Tabelle 28. Einfluss der Katalysatorkonzentration auf die Copolymerisation von **2** und CO₂ zu Polycarbonat **6**.^a

Eintrag	ZnEt ₂ [mol%]	TON	TOF [h ⁻¹]	CO ₂ -Anteil ^{a,b} [%]	M _n ^c [g·mol ⁻¹]	D ^c
1	1.0	100	6.3	94	10500	4.7
2	0.8	125	7.9	96	12630	4.3
3	0.6	166	10.7	96	12420	5.4
4	0.4	197	12.3	96	11520	6.6
5	0.2	106	6.6	94	3790	16.0

[a] Reaktionsbedingungen: CHO **2**, 0.2–1.0 mol% ZnEt₂ (15 wt% in Toluol), T = 100 °C, p(CO₂) = 50 bar, t = 16 h. [b] Aus ¹H-NMR Experimenten berechnet. [c] Entspricht dem prozentualen Anteil von PCHC im Polymer **6**. [d] Mittels GPC-Analysen bestimmt.

5.2. Synthese von 2,6-Pyridindicarboxamiden

Für die Darstellung von Katalysatoren mittels ZnEt₂ sollten Liganden aus 2,6-Pyridindicarboxamiden **48** verwendet werden. Dabei wurden diese zuerst in einer 2-Stufen-Reaktion aus der Dipicolinsäure (**46**) synthetisiert. Im ersten Schritt wurde **46** mit SOCl₂ nahezu quantitativ in das Säurechlorid **68** überführt (Schema 31).

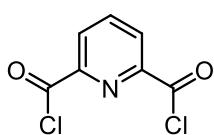
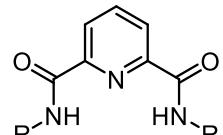
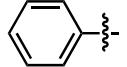
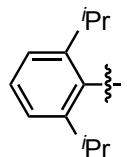
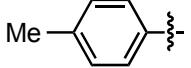
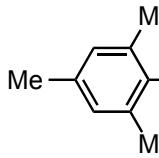
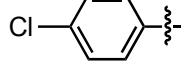
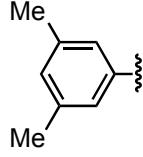
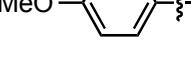
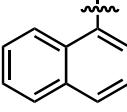
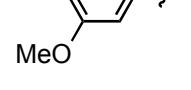
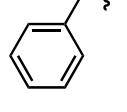
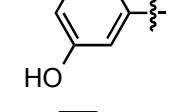
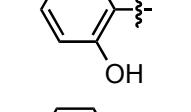
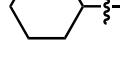
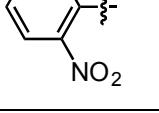
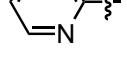
**Schema 31.** Reaktion der Dipicolinsäure (**46**) mit SOCl₂ zum Säurechlorid **68**.^[117]

Anschließend wurde das Säurechlorid **68** mit verschiedenen aromatisch und aliphatisch substituierten Aminen **47** zu den entsprechenden 2,6-Pyridindicarboxamiden **48** umgesetzt. Die Reaktion wurde in Anlehnung einer Literaturvorschrift^[118] durchgeführt und sterisch als auch elektronisch unterschiedliche Diamide **48** erhalten (Tabelle 29). Die Optimierung der Synthese dieser Verbindungen **48** hinsichtlich hoher Ausbeuten war nicht das primäre Ziel dieser Untersuchungen, sondern möglichst reine Diamide **48** darzustellen.

In der Synthese von 2,6-Diphenylpyridindicarboxamids (**48a**) konnte unter den Standardreaktionsbedingungen eine isolierte Ausbeute von 89% erzielt werden (Eintrag 1). Des Weiteren lieferten die Umsetzungen des Säurechlorids **68** mit para-

substituierten Anilinen **47c–47e** die 2,6-Pyridindicarboxamide **48c–48e** in guten bis sehr guten Ausbeuten von 89–95% (Eintrag 2–4). Weiterhin konnten die meta- und orthosubstituierten Aniline **47f–47i** in die entsprechenden Diamide **48f–48i** in moderaten bis sehr guten Ausbeuten von 47–89% synthetisiert werden (Eintrag 5–8). Für die Darstellung der hydroxysubstituierten Diamide **48g** und **48h** konnten die Standardbedingungen aufgrund von Löslichkeitsproblemen nicht angewendet werden. Im Falle von **48g** lieferte die Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 68 °C zu einer guten Ausbeute von 87% (Eintrag 7). Hingegen musste für die Synthese von **48h** eine andere Vorschrift^[119] verwendet werden, die zu einer Ausbeute von 47% führte (Eintrag 8). Die Reaktionsbedingungen für die Synthese von 2,6-Di(2-nitrophenyl)pyridindicarboxamid (**48i**) wurden ebenfalls aufgrund der geringen Löslichkeit angepasst.^[96b] Hierbei konnte durch Verwendung von Dimethylformamid, der Erhöhung der Temperatur sowie der Verlängerung der Reaktionszeit das Diamid **48h** in einer Ausbeute von 67% erhalten werden (Eintrag 8). Die verschiedenen aromatisch und aliphatisch substituierten 2,6-Pyridindicarboxamide **48b**, **48j–48o** konnten wieder unter Anwendung der allgemeinen Synthesevorschrift dargestellt werden und wurden in Ausbeuten von bis zu 96% isoliert (Eintrag 9–15). Die Umsetzung von Amin **47p** zu 2,6-Di(pyridin-2-yl)-2,6-pyridindicarbonsäureamid (**48p**) war unter den Standardbedingungen nicht möglich, obwohl keine Löslichkeitsprobleme beobachtet wurden. Demzufolge wurde auch hierfür eine andere Vorschrift verwendet.^[120] Die Verwendung von Toluol und eine Reaktionstemperatur von 110 °C führte nach 5 h zu einer Ausbeute des Diamids **48p** von 22% (Eintrag 16).

Tabelle 29. Synthese der 2,6-Pyridindicarboxamide **48** aus der Reaktion von **68** und Aminen **47**.

		+	2 R-NH ₂	THF, 23 °C, 16 h			
68	47				48		
Eintrag	R	48	Ausbeute	Eintrag	R	48	Ausbeute
1		a	89%	9		b	78%
2		c	89%	10		j	33%
3		d	91%	11		k	96%
4		e	95%	12		l	94%
5		f	89%	13		m	76%
6		g	83% ^a	14		n	85%
7		h	47% ^b	15		o	91% ^d
8		i	67% ^c	16		p	22% ^e

[a] $T = 68 \text{ }^\circ\text{C}$. [b] CH_2Cl_2 , $T = 0 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 2 \text{ h}$. [c] Dimethylformamid, $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 3 \text{ d}$. [d] $t = 3 \text{ d}$.[e] Toluol, $T = 110 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 5 \text{ h}$.

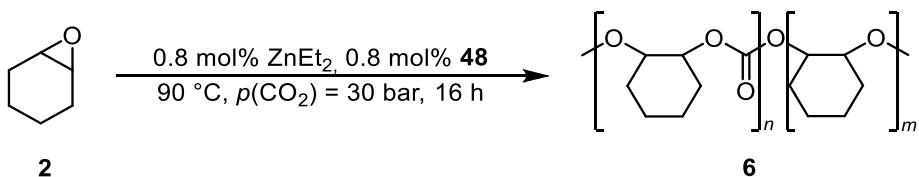
5.3. Copolymerisation mittels ZnEt_2 und 2,6-Pyridindicarboxamiden

Anschließend wurde das Katalysatorsystem bestehend aus ZnEt_2 und den 2,6-Pyridindicarboxamiden **48** in der Modellreaktion untersucht (Tabelle 30). Hierbei wurden die Reaktionsbedingungen auf 90 °C, 30 bar CO_2 -Druck und 16 h bei einer Katalysatorkonzentration von 0.8 mol% festgelegt. Nach der Reaktion wurde das Rohgemisch in CH_2Cl_2 aufgenommen und die Polycarbonate **6** durch Zugabe von Methanol gefällt. Anschließend wurden die Polymereigenschaften der isolierten Produkte bestimmt. Die Aktivität des Katalysatorsystems wurde anhand des isolierten Polycarbonats **6** ermittelt und bezog sich dabei auf die eingesetzte Menge an ZnEt_2 .

Die Copolymerisation ohne Zusatz eines Diamids **48** (Blindversuch) lieferte unter den oben genannten Reaktionsbedingungen Polycarbonat **6** in einer Ausbeute von 55%, die einer Aktivität mit einer $\text{TON} = 69$ entspricht (Eintrag 1). Dabei konnte für **6** ein CO_2 -Anteil von 93%, eine mittlere Molmasse von $20380 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ und eine Dispersität von 3.0 bestimmt werden. Unter Verwendung von ZnEt_2 mit **48** konnten ebenfalls Polycarbonate **6** dargestellt werden, die überwiegend einen CO_2 -Anteil von über 93% besaßen. Die verschiedenen aromatisch substituierten Diamide **48a–48l** beeinflussen auf unterschiedliche Weise die Copolymerisation von Cyclohexenoxid (**2**) und CO_2 (Eintrag 2–13). Beispielsweise führte die Verwendung von 2,6-Di(2-hydroxyphenyl)pyridindicarboxamid (**48h**) zu einer signifikanten Verringerung der Polymerausbeute auf 22% und dementsprechend zur geringsten Aktivität in diesem Screening mit einer $\text{TON} = 28$ (Eintrag 9). Des Weiteren konnte im Polymer **6** lediglich ein CO_2 -Anteil von 87% und eine $M_n = 13290 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ bestimmt werden. Die Kombination des jeweiligen Diamids **48b**, **48i** und **48j** mit ZnEt_2 zeigte allerdings eine vergleichsweise hohe Aktivität, da eine $\text{TON} = 67$ für **48b** und **48i** (Eintrag 2 und 10) bzw. eine $\text{TON} = 66$ für **48j** ermittelt werden konnte (Eintrag 11). Dem gegenüber unterscheiden sich die erhaltenen Polycarbonate **6** in ihren Polymereigenschaften. Während unter Zugabe von 2,6-Di(2-nitrophenyl)pyridindicarboxamid (**48i**) das Polymer eine $M_n = 11644 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ besaß, lieferten hingegen die Diamide **48b** bzw. **48j** Polycarbonate **6** mit mittleren Molmassen von $M_n = 16640 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ bzw. $M_n = 16780 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Ferner konnten in diesem Screening für die isolierten Polycarbonate **6** mitunter die größten Dispersitäten von $D = 4.2$ (**48b**), $D = 4.1$ (**48i**) und $D = 4.4$ (**48j**) beobachtet werden. Die Verwendung von 2,6-Bis(3,5-dimethylphenyl)pyridindicarboxamid (**48k**) führte in der Copolymerisation

von CHO **2** und CO₂ nach der Fällung zu einem Polycarbonat **6** in einer Ausbeute von 33%, die einer Aktivität von TON = 42 entspricht (Eintrag 12). Interessanterweise konnte für dieses Polymer **6** die größte mittlere Molmasse mit $M_n = 21910 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ und das kleinste Dispersität mit $D = 2.9$ bestimmt werden. Das butylsubstituierte Diamid **48n** katalysierte ebenfalls die Copolymerisation zum Polycyclohexencarbonat (**6**) mit gleichwertigen Polymereigenschaften von einer $M_n = 20530 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ und einer $D = 3.0$ (Eintrag 15). Allerdings konnte nur eine Aktivität mit einer TON = 40 erzielt werden. Die Kombination von 2,6-Di(cyclohexyl)pyridindicarboxamid (**48o**) mit ZnEt₂ lieferte ein Polycarbonat **6** in der höchsten Ausbeute von 58% und zeigte die höchste Aktivität mit einer TON = 75 (Eintrag 16). Jedoch konnte Polymer **6** lediglich eine mittlere Molmasse von 16900 g·mol⁻¹ und eine Dispersität von 3.9 bestimmt werden. Wider Erwarten konnte unter Zugabe des heteroaromatisch substituierten Diamids **48p** keine Bildung des Polycarbonats **6** beobachtet werden (Eintrag 17).

In diesem Screening wurde beobachtet, dass Katalysatorsysteme mit steigender Aktivität zu Polycarbonaten **6** mit höheren Dispersitäten führen. Außerdem konnten unter Zugabe von **48** überwiegend Polymere mit kleineren mittleren Molmassen im Vergleich zum Blindversuch mittels ZnEt₂ erhalten werden. Die jeweilige Kombination der Diamide **48b**, **48i**, **48j** oder **48o** mit ZnEt₂ lieferte in der Modellreaktion die höchste Aktivität in der Copolymerisation zum Polycarbonat **6** aber auch die größte Dispersität. Demzufolge wurde in einem weiteren Screening überprüft, ob sich unter Verringerung der Katalysatorkonzentration und Zugabe von jeweils **48b**, **48i**, **48j** oder **48o** mit ZnEt₂ einheitlichere Polycarbonate **6** darstellen lassen können.

Tabelle 30. Copolymerisation von CHO **2** und CO₂ mittels **48** und ZnEt₂.

Eintrag	48	Ausbeute 6 [%] ^a	TON	CO ₂ -Anteil [%] ^{b, c}	<i>M_n</i> [g·mol ⁻¹] ^d	<i>D</i> ^d
1	–	55	69	93	20380	3.0
2	a	36	46	98	17980	4.4
3	b	53	67	92	16690	4.2
4	c	30	39	97	14940	3.3
5	d	38	48	90	13140	3.6
6	e	39	50	97	16980	3.2
7	f	35	45	97	13260	3.5
8	g	31	40	95	14730	3.5
9	h	22	28	87	13290	3.3
10	i	52	67	94	11640	4.1
11	j	51	66	96	16780	4.4
12	k	33	42	98	21910	2.9
13	l	41	52	95	13530	3.9
14	m	39	50	97	19710	3.5
15	n	31	40	97	20530	3.0
16	o	58	75	97	16900	3.9
17	p	–	–	–	–	–

[a] Gefällt aus CH₂Cl₂/Methanol. [b] Aus ¹H-NMR Experimenten berechnet. [c] Entspricht dem prozentualen Anteil von PCHC im Polymer **6**. [d] Mittels GPC-Analysen bestimmt.

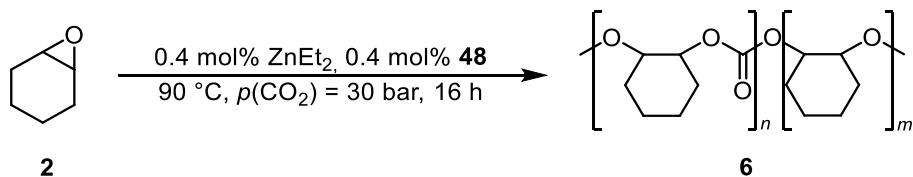
Die Modellreaktion wurde erneut unter Zugabe der Diamide **48b**, **48i**, **48j** oder **48o** durchgeführt und die Katalysatorkonzentration auf 0.4 mol% reduziert (Tabelle 31). Die Rohprodukte wurden wieder in CH₂Cl₂ gelöst und die entstandenen Polycarbonate **6** durch Zugabe von Methanol gefällt. Anschließend wurden von den isolierten Polymeren die Polymereigenschaften bestimmt, wodurch in allen Fällen ein sehr hoher CO₂-Anteil von über 96% im Polycarbonat **6** ermittelt werden konnte.

In der Reaktion zwischen CHO **2** und CO₂ konnte mittels ZnEt₂ (Blindversuch) eine isolierte Ausbeute von 55% an Polycarbonat **6** erhalten werden und entspricht durch

die verringerte Katalysatormenge einer $\text{TON} = 141$ (Eintrag 1). Allerdings wurde das Polymer mit einer $D = 4.1$ uneinheitlicher. Zusätzlich konnte eine erhöhte mittlere Molmasse auf $30970 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ festgestellt werden. Unter Verwendung von **48b** wurde eine gesteigerte Aktivität mit einer Ausbeute von 60% an Polycarbonat **6** beobachtet, die sogar der höchsten $\text{TON} = 154$ entspricht (Eintrag 2). Allerdings wurden auch niedrigere mittlere Molmassen von $M_n = 24960 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ bestimmt, wobei sich die Dispersität auf $D = 4.2$ geringfügig erhöhte. Die Kombination von ZnEt_2 und 2,6-Di(2-nitrophenyl)pyridindicarboxamid (**48i**) führte zu einer leicht verringerten Ausbeute von 48% und einer $\text{TON} = 123$ (Eintrag 3). Ferner konnte für das gefällte Polycarbonat **6** eine $M_n = 17710 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ermittelt werden, wobei unter den angewendeten Reaktionsbedingungen auch eine größere $D = 4.4$ beobachtet und demzufolge ein uneinheitlicheres Polymer gebildet wurde. Das Katalysatorsystem bestehend aus ZnEt_2 und dem mesitylsubstituierten Diamid **48j** bildete ein Polycarbonat **6** mit einer $\text{TON} = 135$ und führte demzufolge zu einer Ausbeute von 53% (Eintrag 4). Dabei konnte für das entstandene Polymer **6** eine mittleren Molmasse von $M_n = 22800 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ und die größte Dispersität von $D = 5.1$ beobachtet werden. Die Zugabe von 2,6-Di(cyclohexyl)pyridindicarboxamid (**48o**) lieferte eine geringfügig höhere Ausbeute von 58% an Polycarbonat **6** und eine Aktivität von $\text{TON} = 147$ (Eintrag 5). Weiterhin wurde mit diesem Katalysatorsystem in diesem Screening die kleinste Dispersität mit $D = 3.9$ ermittelt. Hingegen konnte für Polymer **6** auch eine geringere $M_n = 21950 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ bestimmt werden.

Aus diesen Untersuchungen geht hervor, dass die Kombination von **48** mit ZnEt_2 im Vergleich zum Blindversuch zu keiner signifikante Erhöhung der mittleren Molmasse führt. Allerdings kann vereinzelt eine Steigerung der Aktivität bzw. eine Verringerung der Dispersität beobachtet werden.

Tabelle 31. Copolymerisation von CHO **2** und CO₂ mittels **48** und ZnEt₂.

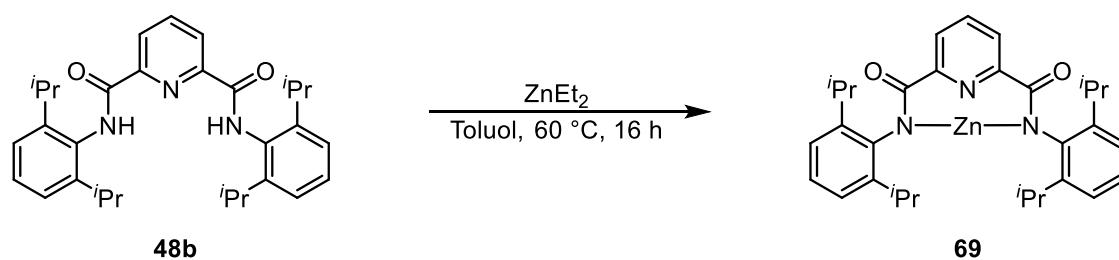


Eintrag	48	Ausbeute 6 [%] ^a	TON	CO ₂ -Anteil [%] ^b , c	<i>M_n</i> [g·mol ⁻¹] ^d	<i>D</i> ^d
1	–	55	141	96	30970	4.1
2	b	60	154	96	24960	4.2
3	i	48	123	96	17710	4.4
4	j	53	135	97	22800	5.1
5	o	58	147	97	21950	3.9

[a] Gefällt aus CH_2Cl_2 /Methanol. [b] Aus $^1\text{H-NMR}$ Experimenten berechnet. [c] Entspricht dem prozentualen Anteil von PCHC im Polymer **6**. [d] Mittels GPC-Analysen bestimmt.

Aus diesen Studien ist ersichtlich, dass einerseits unter den angewandten Reaktionsbedingungen eine Verringerung der Katalysatorkonzentration von 0.8 mol% auf 0.4 mol% zu einer höheren Aktivität und mittleren Molmasse der gebildeten Polymere **6** führt. Allerdings entstehen in der Copolymerisation auch überwiegend uneinheitlichere Polymere **6** mit einer vergrößerten Dispersität.

Demzufolge wurde untersucht, ob sich ein diskreter Zinkkomplex **69** aus der Reaktion von ZnEt₂ und Pyridindicarboxamid **48** darstellen lässt. Hierbei wurde Diamid **48b** ausgewählt, da es in der Kombination mit ZnEt₂ die höchste Aktivität lieferte (Schema 32). Bisher konnte trotz aller Bemühungen kein definierter Zinkkomplex **69** erhalten werden.



Schema 32. Mögliche Bildung des Zinkkomplexes **69** aus der Reaktion von ZnEt₂ und **48b**.

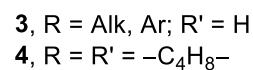
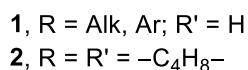
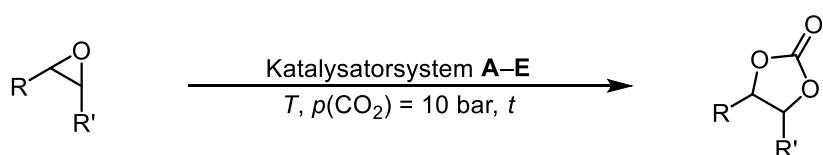
V ZUSAMMENFASSUNG

Im ersten Teil dieser Arbeit wurden für die Synthese von cyclischen Carbonaten aus Epoxiden und CO₂ verschiedene Katalysatorsysteme entwickelt und untersucht (Tabelle 32). Die Umsetzung von KI mit Polydibenzo-18-Krone-6 (**54**) lieferte das Katalysatorsystem KI@PolyDB18K6 (**A**), dessen erfolgreiche Beladung durch EDX-Analysen bestätigt wurde. Ferner wurde durch Elementaranalysen die Beladung quantifiziert. Nach der Optimierung der Reaktionsbedingungen wurden 13 verschiedene terminale Epoxide **1** unter Verwendung von 2 mol% KI@PolyDB18K6 **55** bei 80 °C, 10 bar CO₂ innerhalb von 14 h in ihre korrespondierenden cyclischen Carbonate **3** überführt, wobei sehr gute isolierte Ausbeuten bis zu 99% erzielt wurden (Eintrag 1). Anschließend konnte anhand der Modellreaktion ein Katalysatorrecycling demonstriert werden, wobei insgesamt 23 Zyklen erfolgreich durchgeführt und Ausbeuten an cyclischem Carbonat von 39–99% erhalten wurden. Allerdings konnte während dieser Versuche eine Abnahme der Aktivität beobachtet werden. Mittels EDX und Elementaranalysen konnte ein Katalysatorleaching nachgewiesen werden. Eine erneute Wiederbeladung sorgte jedoch dafür, dass die ursprüngliche Aktivität wiederhergestellt wurde.

Mittels eines weiteren Katalysatorsystems wurde untersucht, ob eine Aktivierung des reaktionsträgen CO₂ neben der des Epoxids erfolgen kann. Dieses Konzept der dualen Aktivierung wurde anhand des Katalysatorsystems **B** untersucht, wobei KI das Epoxid und das Carben **25** CO₂ aktivieren sollten. In den Vorversuchen konnte mittels KI und IPr **25b** eine erhöhte Aktivität beobachtet werden, jedoch wurde nach der Optimierung der Parameter immer noch eine Reaktionstemperatur von 100 °C benötigt, um sehr gute Ausbeuten des Modellsubstrates zu erzielen. Hierbei wurde angenommen, dass sich intermediär ein Imidazolium-2-carboxylat **26b** bildet und vermutet, dass eine erhöhte thermische Stabilität dieser Zwischenstufe eine geringere Aktivität nachsichzieht. Um diese Annahme zu überprüfen, wurden zur Charakterisierung der thermischen Stabilität die Decarboxylierungstemperaturen (T_D) von weiteren Imidazolium-2-carboxylaten **26** mittels TGA-MS Messungen bestimmt. In den darauffolgenden Vergleichsexperimenten unter Einsatz der Carboxylate **26** in der Modellreaktion konnte jedoch kein eindeutiger Zusammenhang zwischen den

ermittelten T_D und ihrer Aktivität ermittelt werden. Außerdem führte die Kombination von KI und IPr **25b** (Katalysatorsystem **B**) gegenüber der Kombination mit dem korrespondierenden Carboxylat **26b** zu einer höheren Aktivität, sodass unter Verwendung von **B** weitere Versuche durchgeführt wurden. Unter den optimierten Reaktionsbedingungen konnten ebenfalls 13 verschiedene Epoxide **1** in ihre cyclischen Carbonate **3** in sehr guten isolierten Ausbeuten bis zu 92% überführt werden (Eintrag 2).

Tabelle 32. Übersicht der Katalysatorsysteme **A–E** zur Synthese von cyclischen Carbonaten **3** und **4**.

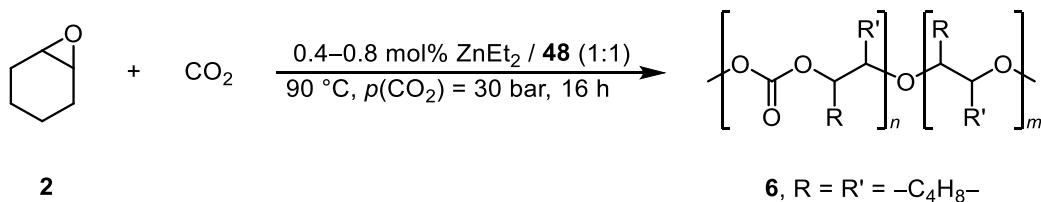


Eintrag		Katalysatorsystem	[mol%]	T [°C]	t [h]	Carbonat 3
1	A	KI@PolyDB18K6 55	2.0	80	14	13 Beispiele, 81–99%
2	B	KI, 18K6, IPr 25b	2.0	100	3	13 Beispiele, 76–92%
3	C	ZnI ₂ , IPr·HCl 57	1.0	75	1	14 Beispiele, 58–97%
4	D	IPrH ZnI ₃ ·THF 66	1.0	30	5	4 Beispiele, 85–94%
5	E	ZnI ₂ , IPr·HI 61	5.0	30	5	11 Beispiel, 67–99%

Unter Verwendung von ZnI₂ konnten sogar drei weitere Katalysatorsysteme **C–E** für die Synthese von cyclischen Carbonaten **3** entwickelt werden. Dabei wurde durch Zugabe von IPr **25b** ebenfalls das Konzept der dualen Aktivierung untersucht und eine gesteigerte Aktivität beobachtet. Hierbei wurde bereits bei einer Temperatur von 50 °C eine quantitative Ausbeute des Modellsubstrates erzielt. Aus Vergleichsexperimenten mittels ZnI₂ und IPr·HCl **57** konnte in der Modellreaktion das aktivere Katalysatorsystem **C** identifiziert werden, das allerdings nicht dem Konzept der dualen Aktivierung folgt (Eintrag 3). Aufgrund der höheren Aktivität wurden die Reaktionsparameter des Systems **C** optimiert und anschließend 14 verschiedene terminale Epoxide **1** in die entsprechenden Carbonate **3** überführt, wobei sehr gute isolierte Ausbeuten bis zu 99% erzielt wurden. Des Weiteren wurde aus der Reaktion von ZnI₂ und IPr·HI **61** der Komplex **66** (**D**) synthetisiert, dessen Molekülstruktur

mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse bestimmt wurde (Eintrag 4). Nach der Optimierung der Reaktionsparameter konnte mittels Katalysatorsystem **D** die Reaktion von Epoxiden **1** und CO₂ schon bei einer Temperatur von 30 °C erfolgreich durchgeführt werden, wobei für 4 Beispiele die entsprechenden cyclischen Carbonate **3** in Ausbeuten über 85% isoliert wurden. Ferner konnten unter Verwendung des binären Katalysatorsystems **E** weitere 11 Beispiele bei 30 °C in die entsprechenden cyclischen Carbonate **3** in Ausbeuten bis zu 99% überführt werden (Eintrag 5). Die entwickelten Katalysatorsysteme **A–E** lieferten für die terminalen Carbonate **3** sehr gute isolierte Ausbeuten. Hingegen wurden in den Umsetzungen des internen Epoxids CHO **2** mit CO₂ unter denselben Reaktionsbedingungen deutlich geringere Ausbeuten von ≤32% an cyclischem Carbonat **4** beobachtet.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurde anhand der Modellreaktion von Cyclohexenoxid (**2**) mit CO₂ die Darstellung von Polycarbonaten **6** untersucht (Schema 33). Hierzu wurde eine modulare Syntheseroute etabliert, die zum Aufbau einer Ligandenbibliothek mit 16 strukturell verschiedenen 2,6-Pyridindicarboxamiden **48** in Ausbeuten bis zu 96% führte. Anschließend wurden in der Modellreaktion diverse Zinkverbindungen getestet und bereits in einigen Fällen die Bildung von **6** beobachtet, wobei sich ZnEt₂ als aktivste Spezies herausstellte. Nachfolgend wurde durch die Kombination von ZnEt₂ mit einzelnen Liganden **48** aus der Bibliothek versucht *in situ* ein aktiveres Katalysatorsystem zu generieren. Dabei wurde der Einfluss der unterschiedlichen Strukturen von **48** anhand der Produkteigenschaften evaluiert. Allerdings konnten unter Einsatz dieser Katalysatorsysteme verglichen mit ZnEt₂ überwiegend eine gleichwertige Aktivität und ähnliche Produkteigenschaften bestimmt werden. Das beste Ergebnis konnte beispielsweise in der Kombination von ZnEt₂ und **48o** erzielt werden, wobei ein Polycarbonat **6** mit der geringsten Dispersität von 3.9 erhalten wurde. Des Weiteren konnte hierbei ein Aktivität mit einer TON = 147 sowie eine $M_n = 21950 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ bestimmt werden.



Schema 33. Synthese von Polycarbonaten **6** aus CHO **2** und CO₂ mittels ZnEt₂ und **48**.

VI ANHANG

7. Experimenteller Teil

7.1. Analytik

NMR-Spektroskopie: Es wurden ^1H -, ^{13}C -, und DEPT-Spektren mittels eines *Bruker* 300 Fourier (300 MHz), *Bruker* AV 300 (300 MHz) und *Bruker* AV 400 (400 MHz) aufgenommen. Dabei sind die chemischen Verschiebungen δ in ppm und die Kopplungskonstanten J in Hertz (Hz) angegeben. Die Zuordnung der Signale erfolgte anhand von DEPT-Spektren. Die Spektren wurden auf das Restsignal des verwendeten Lösungsmittels kalibriert. Aceton- d_6 : ^1H δ = 2.04 ppm, ^{13}C δ = 29.50 ppm; CDCl_3 : ^1H δ = 7.27 ppm, ^{13}C δ = 77.00 ppm; CD_2Cl_2 : ^1H δ = 5.32 ppm, ^{13}C δ = 53.80 ppm; $\text{DMSO-}d_6$: ^1H δ = 2.50 ppm, ^{13}C δ = 39.50 ppm. Die Signale wurden wie folgt charakterisiert: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett) und m (Multiplett).

Infrarotspektroskopie: Es wurde ein Smart iTR Nicolet IS10 von der Firma *Thermo Electron* mit der Methode ATR Diamond verwendet. Der Spektralbereich erstreckt sich von 4000–400 cm^{-1} . Die Wellenzahlen sind in cm^{-1} angegeben. Die Intensität der Banden wird durch folgende Abkürzungen charakterisiert: vs (sehr stark), s (stark), m (mittel), w (schwach).

Massenspektrometrie: Es wurde für die Aufnahme von hochauflösenden Massenspektren ein Massenspektrometer Finnigan MAT 95XP von der Firma *Thermo Electron* verwendet. Dabei wurde als Ionisierungsmethode die Elektronenstoßionisation (EI) mit 70 eV genutzt oder mit einem HPLC System 1200 in Kombination mit einem ESI-TOF-MS 6210 von *Agilent* mittels ESI-Technik aufgenommen. Die relativen Intensitäten wurden prozentual auf den jeweiligen Basispeak referenziert. GC-MS-Spektren wurden auf einem *Agilent* 7890A GC System mit nachgeschaltetem Massendetektor 5975C *inert XL MSD* der Firma *Agilent* gemessen. Hierbei wurde die Elektronenstoßionisation (EI) mit einem Ionisierungspotential von 70 eV verwendet.

Röntgenkristallstrukturanalyse:

Die Datensammlung erfolgte für Verbindung **66** auf einem Bruker APEX II Duo und für **67b** auf einem STOE IPDS II Diffraktometer. Die Strukturen wurden mit den Direkten Methoden gelöst (SHELXS-97)^[121] und mit voller Matrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 verfeinert (SHELXL-2014).^[121] XP (Bruker AXS) wurde für die Darstellung der Molekülstrukturen verwendet.

Elementaranalyse: Es wurde ein TruSpec CHNS Micro von der Firma *Leco* verwendet. Dabei wird die Probe mit reinem Sauerstoff im Heliumstrom katalytisch verbrannt. Zur Auswertung wird für C und H ein IR-Detektor und für N ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor verwendet. Chlor-, Brom- und Iodgehalte wurden durch eine potentiometrische Wendepunkttitration gegen eine Kombielektrode MC6091Ag bestimmt. Die Titrierstationen TIM 870 der Firma Radiometer Analytical SAS wurde hierbei eingesetzt. Die Bestimmung des Gehaltes an Kalium erfolgte durch Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) durch das Gerät AAnalyst 300 der Firma Perkin Elmer. Zuvor wurde die Probe mittels einen sauren $\text{HNO}_3\text{-Mg}(\text{NO}_3)_2$ Aufschluss im Quarzriegel vorbereitet.

Autoklaven: Die Experimente unter erhöhtem Druck wurden in einem *Multiple Reactor System 5000* und *Compact Micro Reactor 5000* der Firma *Parr* durchgeführt.

Gelpermeationschromatographie: Die GPC-Messung wurde mit einem HPLC-Gerät 1100 GPC der Firma *Agilent* mit einem Brechungsindexdetektor (RID) bei 40 °C gemessen. Dabei wurden die Messungen an einer PSS SDV 5 µm 1000 Å Trennsäule und an einer PSS SDV 5 µm 10000 Å Trennsäule der Firma Polymer Standard Service (PSS) durchgeführt, die mit Polystyrolen der Firma PSS kalibriert wurden. Als Eluent diente unstabilisiertes THF (HPLC Grade), wobei 10 mg der zu messenden Probe in 1 mL THF gelöst und bei 40 °C mit einem Fluss von 1 mL·min⁻¹ die Säulen durchlaufen haben. Als Referenzpeak wurde Ethylenglycol eingesetzt. Die Aufnahme und Auswertung der Messung erfolgte mit der Software PSS WINGPC 6 der Firma PSS.

Transmissionselektronenspektroskopie (TEM): Die TEM-Messungen wurden mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV mit einem aberrationskorrigiertes Elektronenmikroskop JEM-ARM200F UHR (JEOL, Corrector: CEOS) durchgeführt. Das Mikroskop ist zur chemischen Analyse mit einem energiedispersiven Röntgenspektrometer JED-2300 (JEOL) ausgestattet. Die aberrationskorrigierten STEM Aufnahmen (High-Angle Annular Dark Field (HAADF) und Annular Bright Field (ABF) wurden unter folgenden Bedingungen durchgeführt. HAADF und ABF wurden mit einer Punktgröße von 0.13 nm, einem Konvergenzwinkel von 30–36° und einem Akzeptanzhalbwinkel für HAADF von 90–170 mrad und für ABF von 11–22 mrad. Die Proben wurden dabei ohne Vorbehandlung auf einem mit Kohlenstoff beschichteten Kupferlochgitter (mesh 300) und anschließend in das Mikroskop überführt.

Rasterelektronenmikroskopie (REM): Die REM-Messungen wurden mit einer Beschleunigungsspannung von 5 kV mit einem Elektronenmikroskop Merlin VP compact (Carl Zeiss, Germany) mit Inlens Duo-Detektor (SE/BSE umschaltbar) und HE-SE Detektor (Hocheffizienz Everhard Thornley Detektor) mit einem Arbeitsabstand von 9.6 mm durchgeführt. Das Mikroskop ist zur chemischen Analyse mit einem energiedispersiven Röntgenspektrometer Bruker Quantax 400 mit Detektor XFlash 6/30, Auflösung 126 eV (Bruker Nano GmbH, Berlin) ausgestattet. Die Aufnahme der EDX Spektren erfolgte mit einer Beschleunigungsspannung von 10 kV. Die Auswertung der EDX-Spektren und Elementmappings erfolgte mittels der Software ESPRIT Funktionen Spectrum und HyperMAP.

Die Probe wurde vor der Messung auf einen Stiftprobenteller aus Aluminium (Durchmesser 12,5mm, Artikel G301F) der Firma Plano GmbH Elektronenmikroskopie (Wetzlar, Germany) mit einem Plano Leit-Tab aus Polycarbonat (beidseitig mit Graphitpulver beschichtet, Durchmesser 12mm, Artikel G3347) gegeben. Anschließend wurde mittels Leica EM SCD 500 (Leica Microsystems, Wetzlar Germany) mit einer Spannungsversorgung CEA 20 Balzers Union (FL-Balzers) und einem Kohlegarn (Artikel BP2308) von Baltic Präparation (Gelting, Germany) eine Kohlebedampfung durchgeführt.

Thermogravimetrische Analyse (TGA-MS): Die thermogravimetrischen Messungen wurden mit einer thermischen Waage des Modells Sensys TG DSC mit MS-Kopplung der Firma Setaram ausgeführt. Bei dem verwendeten

Massenspektrometer handelte es sich um ein OmniStar QMS 200 der Firma Pfeiffer. Die Messungen wurden unter He-Atmosphäre bis 600 °C durchgeführt, wobei die Heizrate $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ betrug. Zur Probenvorbereitung wurden etwa 3–4 mg der Probensubstanz in den Aluminium-Tiegel (75 μL , Setaram) eingewogen.

7.2. Lösungsmittel und Chemikalien

Lösungsmittel: Folgende Lösungsmittel wurden kommerziell erworben und ohne entsprechende Vorbehandlung verwendet: 2-Butanon (*Sigma-Aldrich*, 99.5%), Aceton (*Fisher Chemicals*, 99%), Dichlormethan (*Walter*), Ethanol (*Walter*), Ethylacetat (*Walter*), Methanol (*Walter*), Nitromethan (*Sigma-Aldrich*, 99%).

Folgende Lösungsmittel wurden in absolutierter Form erworben und ohne weitere Vorbehandlung verwendet: 1,4-Dioxan (Extra Dry, *Acros*), Acetonitril (Extra Dry, *Acros*), *n*-Hexan (Extra Dry, *Acros*), Tetrahydrofuran (Extra Dry, *Acros*), Toluol (Extra Dry, *Acros*).

Chemikalien:

1-Naphthylamin (*Alfa Aesar*, 98%), 1,2-Epoxypropan (*Acros*, 99.5%), 1,2-Epoxybutan (*Sigma-Aldrich*, 99%), 1,2-Epoxyhexan (*Sigma-Aldrich*, 97%), 1,2-Epoxyoctan (*TCI*, 96%), 1,2-Epoxy-5-hexen (*Sigma-Aldrich*, 97%), 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-imidazol-2-yliden (*TCI*, 98%), 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazoliumchlorid (*TCI*, 98%), 2-Aminopyridin (*Alfa Aesar*, 99%), 2-Hydroxyanilin (*Sigma-Aldrich*, 99%), 2-Nitroanilin (*Alfa Aesar*, 98%), 2,4,6-Trimethylanilin (*Sigma-Aldrich*, 98%), 2,6-Diisopropylanilin (*ABCR*, 95%), 2,6-Pyridindicarbonsäure (*Sigma-Aldrich*, 99%), 3-Chlor-1,2-Epoxypropan (*Acros*, 99%), 3-Hydroxy-1,2-Epoxypropan (*Sigma-Aldrich*, 96%), 3-Hydroxyanilin (*Sigma-Aldrich*, 98%), 3-Methoxyanilin (*Sigma-Aldrich*, 97%), 3,5-Dimethylanilin (*Sigma-Aldrich*, 98%), 4-Chloranilin (*Acros*, 98%), 4-Chlorstyroloxd (*Alfa Aesar*, 98%), 4-Methoxyanilin (*Acros*, 99%), 4-Methylanilin (*Acros*, 99%), 18-Krone-6 (*Sigma-Aldrich*, 99%), Aceton-*d*₆ (*Deutero*, 99.8%), Anilin (*Acros*, 99.5%), Benzylamin (*Sigma-Aldrich*, 99%), Butylamin (*Acros*, 99%), Cyclohexenoxid (*Alfa Aesar*, 98%), Cyclohexylamin (*Acros*, 99%), Dichlormethan-*d*₂ (*Deutero*, 99.5%), Diethylzink (*Sigma-Aldrich*, 15 wt% in Toluol), Dimethylsulfoxid-*d*₆ (*Sigma-Aldrich*, 99.9%), Glycidylmethacrylat (*Sigma-Aldrich*, 97%), Glyoxal (*Sigma-Aldrich*, 40wt% in H₂O), Hexadecan (*Alfa Aesar*, 98%), Isobutylglycidylether (*Sigma-Aldrich*, 97%), Isopropylglycidylether (*Sigma-Aldrich*, 98%), Kaliumchlorid (*Sigma-Aldrich*, 99%), Kaliumbromid (*Sigma-Aldrich*, 99%), Kaliumiodid (*Sigma-Aldrich*, 99%), Paraformaldehyd (*Sigma-Aldrich*, 95%), Phenylglycidylether (*Acros*, 99%), Polydibenzo-18-Krone-6 (*Sigma-Aldrich*), Styroloxd (*TCI*, 98%), Tertbutylglycidylether (*Sigma-Aldrich*, 99%), Thionylchlorid (*Sigma-Aldrich*, 99%), Trichlormethan-*d*

(*Deutero*, 99.8%), Triethylamin (*Applichem*, 99%), Trimethylchlorsilan (*Alfa Aesar*, 98%), Zinkacetat (*Alfa Aesar*, 99.9%), Zinkchlorid (*Acros*, 99%), Zinkbromid (*Sigma-Aldrich*, 98%), Zinkiodid (*Sigma-Aldrich*, 98%), Zinkperchlorat Hexahydrat (*Strem*, 99%), Zinktetrafluoroborat Hydrat (*Alfa Aesar*, min 18% Zn)

7.3. Arbeitstechniken

Arbeitstechniken: Experimente mit hydrolyse- und luftempfindlichen Substanzen wurden mit im Vakuum ausgeheizten und mit trockenem Argon befüllten Reaktionsgefäßen unter leichtem Argonüberdruck durchgeführt. Flüssigkeiten wurden mittels Einwegspritzen zugegeben. Feststoffe wurden bei den Experimenten unter Schutzgasatmosphäre vor ihrer Verwendung mehrmals evakuiert und mit Argon gespült.

7.4. Allgemeine Arbeitsvorschriften

AV-I: Darstellung von KI@PolyDB18K6 (55)

In einem Erlenmeyerkolben wurde Polydibenzo-18-Krone-6 (**54**, 1.0 equiv) eingewogen und mit dem Filtrat einer gesättigten Lösung aus KI (6.0 equiv) in Methanol ($0.7 \text{ mL}\cdot\text{mmol}^{-1}$ KI) versetzt. Anschließend wurde die Suspension 2 d geschüttelt und danach filtriert. Der Filterrückstand wurde im Vakuum von allen flüchtigen Bestandteilen befreit und KI@PolyDB18K6 **55** erhalten. Die Beladung des Polymers **55** wurde mittels Elementaranalyse bestimmt, wobei sich der ermittelte Gehalt an Kalium auf das immobilisierte Kaliumiodid im Polymer **55** bezog.

AV-II: Darstellung von cyclischen Carbonaten aus Epoxiden

AV-IIa: Darstellung von cyclischen Carbonaten in Gegenwart von **55**

In einem Stahlautoklaven wurden KI@PolyDB18K6 (**55**, 0.02 equiv) und Epoxid (**1** oder **2**, 1.0 equiv) eingewogen. Der Autoklav wurde verschlossen und ein CO_2 Druck von 10 bar eingestellt. Es wurde auf 100 °C erwärmt und für 3 h gerührt. Anschließend wurde mittels Eisbad auf unter 20 °C abgekühlt und das überschüssige Gas über 10 min entweichen lassen. Das Reaktionsgemisch wurde in CH_2Cl_2 ($0.8 \text{ mL}\cdot\text{mmol}^{-1}$) aufgenommen und über Kieselgel filtriert. Das Produkt **3** oder **4** wurde nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum erhalten.

AV-IIb: Darstellung von cyclischen Carbonaten in Gegenwart von **55**

In einem Stahlautoklaven wurden KI@PolyDB18K6 (**55**, 0.02 equiv) und Epoxid (**1** oder **2**, 1.0 equiv) eingewogen. Der Autoklav wurde verschlossen und ein CO_2 Druck von 10 bar eingestellt. Es wurde auf 80 °C erwärmt und für 14 h gerührt.

Anschließend wurde mittels Eisbad auf unter 20 °C abgekühlt und das überschüssige Gas über 10 min entweichen lassen. Das Reaktionsgemisch wurde in CH₂Cl₂ (0.8 mL·mmol⁻¹) aufgenommen und über Kieselgel filtriert. Das Produkt **3** oder **4** wurde nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum erhalten.

AV-IIc: Recyclingexperimente

In einem Stahlautoklaven (45 mL) wurden KI@PolyDB18K6 (**55**, KI/Polymer 1.64 mmol·g⁻¹, 0.02 equiv, 610 mg) und 1,2-Epoxybutan (**1e**, 1.0 equiv, 3.60 g, 50.0 mmol) eingewogen. Der Autoklav wurde verschlossen und ein CO₂ Druck von 10 bar eingestellt. Es wurde auf 80 °C erwärmt und für 6 h gerührt. Anschließend wurde mittels Eisbad auf unter 20 °C abgekühlt und das überschüssige Gas über 10 min entweichen lassen. Die Reaktionslösung wurde mit einem Gemisch aus Ethylacetat (4 mL) und Cyclohexan (20 mL) versetzt und für 2 min gerührt. Anschließend wurde der Überstand abgetrennt, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Produkt erhalten. Der im Autoklaven verbliebene KI@PolyDB18K6 **55** wurde im Vakuum von allen flüchtigen Bestandteilen befreit und erneut in der nächsten Reaktion als Katalysator wieder eingesetzt. Die Regenerierung von KI@PolyDB18K6 **55** erfolgte gemäß **AV-I**.

AV-IId: Darstellung von cyclischen Carbonaten mittels KI/18-Krone-6/IPr **25b**

In einem Stahlautoklaven wurden nacheinander KI (0.02 equiv), 18-Krone-6 (0.02 equiv), IPr (**25b**, 0.02 equiv) und Epoxid (**1** oder **2**, 1.0 equiv) eingewogen. Der Autoklav wurde verschlossen und ein CO₂ Druck von 10 bar eingestellt. Es wurde auf 100 °C erwärmt und für 3 h gerührt. Anschließend wurde mittels Eisbad auf unter 20 °C abgekühlt und das überschüssige Gas über 10 min entweichen lassen. Das Reaktionsgemisch wurde in CH₂Cl₂ (0.8 mL·mmol⁻¹) aufgenommen und über Kieselgel filtriert. Das Produkt **3** oder **4** wurde nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum erhalten.

AV-IIe: Darstellung von cyclischen Carbonaten mittels ZnI₂ und IPr·HCl **57**

In einem Stahlautoklaven wurden nacheinander ZnI₂ (0.01 equiv), IPr·HCl (**57**, 0.01 equiv) und Epoxid (**1** oder **2**, 1.0 equiv) eingewogen. Der Autoklav wurde verschlossen und ein CO₂ Druck von 10 bar eingestellt. Es wurde auf 75 °C erwärmt

und für 1 h gerührt. Anschließend wurde mittels Eisbad auf unter 20 °C abgekühlt und das überschüssige Gas über 10 min entweichen lassen. Das Reaktionsgemisch wurde in CH₂Cl₂ (0.8 mL·mmol⁻¹) aufgenommen und über Kieselgel filtriert. Das Produkt **3** oder **4** wurde nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum erhalten.

AV-IIf: Darstellung von cyclischen Carbonaten mittels IPrH ZnI₃·THF **66**

In einem Stahlautoklaven wurden nacheinander IPrH ZnI₃·THF (**66**, 0.01 equiv) und Epoxid (**1**, 1.0 equiv) eingewogen. Der Autoklav wurde verschlossen und ein CO₂ Druck von 10 bar eingestellt. Es wurde auf 30 °C erwärmt und für 5 h gerührt. Anschließend wurde mittels Eisbad auf unter 20 °C abgekühlt und das überschüssige Gas über 10 min entweichen lassen. Das Reaktionsgemisch wurde in CH₂Cl₂ (0.8 mL·mmol⁻¹) aufgenommen und über Kieselgel filtriert. Das Produkt **3** wurde nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum erhalten.

AV-IIg: Darstellung von cyclischen Carbonaten mittels ZnI₂ und IPr·HI **61**

In einem Stahlautoklaven wurden nacheinander IPr·HI (**61**, 0.01 equiv), ZnI₂ (0.01 equiv) und Epoxid (**1**, 1.0 equiv) eingewogen. Der Autoklav wurde verschlossen und ein CO₂ Druck von 10 bar eingestellt. Es wurde auf 30 °C erwärmt und für 5 h gerührt. Anschließend wurde mittels Eisbad auf unter 20 °C abgekühlt und das überschüssige Gas über 10 min entweichen lassen. Das Reaktionsgemisch wurde in CH₂Cl₂ (0.8 mL·mmol⁻¹) aufgenommen und über Kieselgel filtriert. Das Produkt **3** wurde nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum erhalten.

AV-IIh: Darstellung von cyclischen Carbonaten mittels ZnI₂ und IPr·HI **61**

In einem Stahlautoklaven wurden nacheinander IPr·HI (**61**, 0.05 equiv), ZnI₂ (0.05 equiv) und Epoxid (**1**, 1.0 equiv) eingewogen. Der Autoklav wurde verschlossen und ein CO₂ Druck von 10 bar eingestellt. Es wurde auf 30 °C erwärmt und für 5 h gerührt. Anschließend wurde mittels Eisbad auf unter 20 °C abgekühlt und das überschüssige Gas über 10 min entweichen lassen. Das Reaktionsgemisch wurde in CH₂Cl₂ (0.8 mL·mmol⁻¹) aufgenommen und über Kieselgel filtriert. Das Produkt **3** wurde nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum erhalten.

AV-III: Darstellung von Säureamiden 48 aus Säurechlorid 68 und Amin 47

Zu einer Lösung aus Amin (**47**, 2.0 equiv) in abs. THF (5 mL·mmol⁻¹) wurde NEt₃ (2.2 equiv) hinzugefügt. Danach wurde das 2,6-Pyridindicarbonsäurechlorid (**68**, 1.0 equiv) in kleinen Portionen zugegeben. Die Lösung wurde bei 23 °C für 16 h gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter verminderterem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in CH₂Cl₂ (5 mL·mmol⁻¹) aufgenommen und mit dest. H₂O (3 mL·mmol⁻¹) gewaschen. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit MgSO₄ getrocknet und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Das Produkt **48** wurde nach Umkristallisation in Toluol/Heptan erhalten.

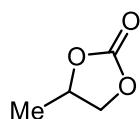
AV-IV: Darstellung von Polycarbonaten 6 aus CHO 2 und CO₂

In einem Stahlautoklaven wurden nacheinander Diamid (**48**, 0.08 equiv) und Cyclohexenoxid (**2**, 1.0 equiv) eingewogen. Anschließend wurde Et₂Zn (0.08 equiv, 1.1 M in Toluol) hinzugeropft. Der Autoklav wurde verschlossen und ein CO₂ Druck von 30 bar eingestellt. Es wurde auf 90 °C erwärmt und für 16 h gerührt. Anschließend wurde mittels Eisbad auf unter 20 °C abgekühlt und das überschüssige Gas über 10 min entweichen lassen. Das Rohgemisch wurde in CH₂Cl₂ (40 mL) aufgenommen und unter Röhren tropfenweise mit MeOH (80 mL) versetzt. Die erhaltene Suspension wurde zentrifugiert und der Überstand abdekantiert. Der Rückstand wurde erneut in CH₂Cl₂ aufgenommen und in einen Rundkolben überführt. Das Polycarbonat **6** wurde nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum erhalten.

7.5. Versuchsvorschriften und spektroskopische Daten

7.5.1. Synthetisierte Verbindungen

4-Methyl-1,3-dioxolan-2-on (3a)^[122]



C₄H₆O₃

M = 102.09 g·mol⁻¹

Entsprechend **AV-IIa** wurden 1,2-Epoxypropan (**1a**, 1.51 g, 26.0 mmol) und KI@PolyDB18K6 (**55**, **Charge C**, 253 mg) umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurde Verbindung **3a** (2.43 g, 23.8 mmol, 92%) als farblose Flüssigkeit erhalten.

Entsprechend **AV-IIb** wurden 1,2-Epoxypropan (**1a**, 1.45 g, 25.0 mmol) und KI@PolyDB18K6 (**55**, **Charge B**, 305 mg) umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurde Verbindung **3a** (2.37 g, 23.2 mmol, 93%) als farblose Flüssigkeit erhalten.

Entsprechend **AV-IId** wurden 1,2-Epoxypropan (**1a**, 1.52 g, 26.2 mmol), IPr (**25b**, 194 mg, 0.500 mmol), 18-Krone-6 (133 mg, 0.503 mmol) und KI (84 mg, 0.51 mmol) umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurde Verbindung **3a** (2.10 g, 20.6 mmol, 79%) als farblose Flüssigkeit erhalten.

Entsprechend **AV-IIe** wurden 1,2-Epoxypropan (**1a**, 1.47 g, 25.3 mmol), ZnI₂ (81 mg, 0.25 mmol) und IPr·HCl (**57**, 106 mg, 0.249 mmol) umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurde Verbindung **3a** (2.43 g, 23.8 mmol, 94%) als farblose Flüssigkeit erhalten.

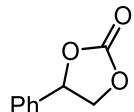
Entsprechend **AV-IIf** wurden 1,2-Epoxypropan (**1a**, 444 mg, 7.64 mmol), IPrH ZnI₃·THF (**66**, 65 mg, 72 µmol) umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurde Verbindung **3a** (732 mg, 7.17 mmol, 94%) als farblose Flüssigkeit erhalten.

Entsprechend **AV-IIg** wurden 1,2-Epoxypropan (**1a**, 593 mg, 10.2 mmol), ZnI₂ (32 mg, 0.10 mmol) und IPr·HI (**61**, 52 mg, 0.10 mmol) umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurde Verbindung **3a** (983 mg, 9.63 mmol, 94%) als farblose Flüssigkeit erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.47 (d, *J* = 6.27 Hz, 3H), 4.01 (dd, *J* = 8.40 Hz, 7.23 Hz, 1H), 4.55 (dd, *J* = 8.36 Hz, 7.76 Hz, 1H), 4.79–4.88 (m, 1H) ppm.

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 19.30$ (CH_3), 70.57 (CH), 73.49 (CH_2), 154.99 ($\text{C}=\text{O}$) ppm.

4-Phenyl-1,3-dioxolan-2-on (3b)^[122]



$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3$ $M = 164.16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Entsprechend **AV-IIa** wurden Styroloxid (**1b**, 3.16 g, 26.3 mmol) und KI@PolyDB18K6 (**55, Charge A**, 271 mg) umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurde Verbindung **3b** (3.86 g, 23.5 mmol, 89%) als farblose Flüssigkeit erhalten.

Entsprechend **AV-IIb** wurden Styroloxid (**1b**, 3.00 g, 25.0 mmol) und KI@PolyDB18K6 (**55, Charge B**, 305 mg) umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurde Verbindung **3b** (4.03 g, 24.5 mmol, 98%) als farblose Flüssigkeit erhalten.

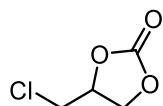
Entsprechend **AV-IId** wurden Styroloxid (**1b**, 3.02 g, 25.1 mmol), IPr (**25b**, 195 mg, 0.502 mmol), 18-Krone-6 (133 mg, 0.503 mmol) und KI (83 mg, 0.50 mmol) umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurde Verbindung **3b** (3.53 g, 21.5 mmol, 86%) als farblose Flüssigkeit erhalten.

Entsprechend **AV-IIe** wurden Styroloxid (**1b**, 3.09 g, 25.7 mmol), ZnI_2 (85 mg, 0.26 mmol) und IPr·HCl (**57**, 109 mg, 0.256 mmol) umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurde Verbindung **3b** (3.22 g, 19.6 mmol, 87%) als farblose Flüssigkeit erhalten.

Entsprechend **AV-IIh** wurden Styroloxid (**1b**, 1.87 g, 15.6 mmol), ZnI_2 (242 mg, 0.758 mmol) und IPr·HCl (**61**, 391 mg, 0.757 mmol) umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurde Verbindung **3b** (2.37 g, 14.8 mmol, 93%) als farblose Flüssigkeit erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 4.35$ (dd, $J = 8.61$ Hz, 7.86 Hz, 1H), 4.80 (dd, $^3J = 8.56$ Hz, 8.23 Hz, 1H), 5.68 (t, $^3J = 8.00$ Hz, 1H), 7.34–7.49 (m, CH, 5H) ppm.

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 77.11$ (CH_2), 77.93 (CH), 125.82 (2× CH), 129.16 (2× CH), 129.66 (CH), 135.73 (C), 154.79 ($\text{C}=\text{O}$) ppm.

4-(Chlormethyl)-1,3-dioxolan-2-on (3d)^[122] $C_4H_5ClO_3$ $M = 136.53 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Entsprechend **AV-IIa** wurden Epichlorhydrin (**1d**, 2.44 g, 26.4 mmol) und KI@PolyDB18K6 (**55**, **Charge A**, 266 mg) umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurde Verbindung **3d** (3.23 g, 23.6 mmol, 90%) als farblose Flüssigkeit erhalten.

Entsprechend **AV-IIb** wurden Epichlorhydrin (**1d**, 2.31 g, 25.0 mmol) und KI@PolyDB18K6 (**55**, **Charge B**, 305 mg) umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurde Verbindung **3d** (3.33 g, 24.4 mmol, 98%) als farblose Flüssigkeit erhalten.

Entsprechend **AV-IId** wurden Epichlorhydrin (**1d**, 2.34 g, 25.3 mmol), IPr (**25b**, 195 mg, 0.502 mmol), 18-Krone-6 (136 mg, 0.514 mmol) und KI (86 mg, 0.52 mmol) umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurde Verbindung **3d** (3.15 g, 23.1 mmol, 91%) als farblose Flüssigkeit erhalten.

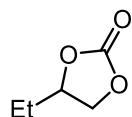
Entsprechend **AV-IIe** wurden Epichlorhydrin (**1d**, 2.31 g, 25.0 mmol), ZnI₂ (80 mg, 0.25 mmol) und IPr-HCl (**57**, 106 mg, 0.249 mmol) umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurde Verbindung **3d** (1.99 g, 14.6 mmol, 58%) als farblose Flüssigkeit erhalten.

Entsprechend **AV-IIf** wurden Epichlorhydrin (**1d**, 656 mg, 7.09 mmol), IPrH ZnI₃·THF (**66**, 64 mg, 70 µmol) umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurde Verbindung **3d** (827 mg, 6.05 mmol, 85%) als farblose Flüssigkeit erhalten.

Entsprechend **AV-IIg** wurden Epichlorhydrin (**1d**, 930 mg, 10.0 mmol), ZnI₂ (32 mg, 0.10 mmol) und IPr-HI (**61**, 53 mg, 0.103 mmol) umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurde Verbindung **3d** (1.24 g, 9.07 mmol, 90%) als farblose Flüssigkeit erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 3.72$ (dd, $J = 12.20$ Hz, 3.68 Hz, 1H), 3.80 (dd, $J = 12.18$ Hz, 5.22 Hz, 1H), 4.40 (dd, $J = 8.84$ Hz, 5.72 Hz, 1H), 4.59 (dd, $J = 8.58$ Hz, 8.40 Hz, 1H), 4.96–5.01 (m, 1H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CDCl₃): $\delta = 43.76$ (CH₂Cl), 66.86 (CH₂), 74.26 (CH), 154.22 (C=O) ppm.

4-Ethyl-1,3-dioxolan-2-on (3e)^[122]C₅H₈O₃M = 116.12 g·mol⁻¹

Entsprechend **AV-IIa** wurden 1,2-Epoxybutan (**1e**, 1.81 g, 25.1 mmol) und KI@PolyDB18K6 (**55**, **Charge A**, 270 mg) umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurde Verbindung **3e** (2.64 g, 22.8 mmol, 91%) als farblose Flüssigkeit erhalten.

Entsprechend **AV-IIb** wurden 1,2-Epoxybutan (**1e**, 1.80 g, 25.0 mmol) und KI@PolyDB18K6 (**55**, **Charge B**, 305 mg) umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurde Verbindung **3e** (2.70 g, 23.3 mmol, 93%) als farblose Flüssigkeit erhalten.

Entsprechend **AV-IId** wurden 1,2-Epoxybutan (**1e**, 1.89 g, 26.2 mmol), IPr (**25b**, 199 mg, 0.51 mmol), 18-Krone-6 (137 mg, 0.518 mmol) und KI (85 mg, 0.51 mmol) umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurde Verbindung **3e** (2.48 g, 21.4 mmol, 81%) als farblose Flüssigkeit erhalten.

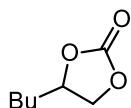
Entsprechend **AV-IIe** wurden 1,2-Epoxybutan (**1e**, 1.82 g, 25.2 mmol), ZnI₂ (80.0 mg, 0.25 mmol) und IPr·HCl (**57**, 108 mg, 0.254 mmol) umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurde Verbindung **3e** (2.72 g, 23.4 mmol, 93%) als farblose Flüssigkeit erhalten.

Entsprechend **AV-IIf** wurden 1,2-Epoxybutan (**1e**, 535 mg, 7.42 mmol), IPrH ZnI₃·THF (**66**, 64 mg, 70 µmol) umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurde Verbindung **3e** (810 mg, 6.98 mmol, 94%) als farblose Flüssigkeit erhalten.

Entsprechend **AV-IIg** wurden 1,2-Epoxybutan (**1e**, 1.83 g, 25.4 mmol), ZnI₂ (79.0 mg, 0.25 mmol) und IPr·HI (**61**, 130 mg, 0.252 mmol) umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurde Verbindung **3e** (2.92 g, 25.1 mmol, 99%) als farblose Flüssigkeit erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.99 (t, *J* = 7.45 Hz, 3H), 1.67–1.82 (m, 2H), 4.06 (t, *J* = 7.67 Hz, 1H), 4.50 (t, *J* = 8.13 Hz, 1H), 4.60–4.70 (m, 1H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 8.32 (CH₃), 26.74 (CH₂), 68.92 (CH₂), 77.94 (CH), 155.05 (C=O) ppm.

4-Butyl-1,3-dioxolan-2-on (3f)^[123]C₇H₁₂O₃M = 144.17 g·mol⁻¹

Entsprechend **AV-IIa** wurden 1,2-Epoxyhexan (**1f**, 2.55 g, 25.5 mmol) und KI@PolyDB18K6 (**55**, **Charge A**, 266 mg) umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurde Verbindung **3f** (3.14 g, 21.8 mmol, 86%) als farblose Flüssigkeit erhalten.

Entsprechend **AV-IIb** wurden 1,2-Epoxyhexan (**1f**, 2.50 g, 25.0 mmol) und KI@PolyDB18K6 (**55**, **Charge B**, 305 mg) umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurde Verbindung **3f** (3.47 g, 24.1 mmol, 96%) als farblose Flüssigkeit erhalten.

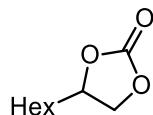
Entsprechend **AV-IId** wurden 1,2-Epoxyhexan (**1f**, 2.58 g, 25.8 mmol), IPr (**25b**, 194 mg, 0.499 mmol), 18-Krone-6 (133 mg, 0.503 mmol) und KI (83 mg, 0.50 mmol) umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurde Verbindung **3f** (3.24 g, 22.5 mmol, 87%) als farblose Flüssigkeit erhalten.

Entsprechend **AV-IIe** wurden 1,2-Epoxyhexan (**1f**, 2.55 g, 25.5 mmol), ZnI₂ (81 mg, 0.25 mmol) und IPr·HCl (**57**, 106 mg, 0.249 mmol) umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurde Verbindung **3f** (3.47 g, 24.1 mmol, 95%) als farblose Flüssigkeit erhalten.

Entsprechend **AV-IIh** wurden 1,2-Epoxyhexan (**1f**, 1.05 g, 10.5 mmol), ZnI₂ (158 mg, 0.495 mmol) und IPr·HI (**61**, 255 mg, 0.494 mmol) umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurde Verbindung **3f** (1.48 g, 10.3 mmol, 99%) als farblose Flüssigkeit erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.91 (t, *J* = 7.02 Hz, 3H), 1.30–1.50 (m, 4H), 1.60–1.84 (m, 2H), 4.07 (dd, *J* = 8.33 Hz, 7.22 Hz, 1H), 4.52 (t, *J* = 8.10 Hz, 1H), 4.65–4.75 (m, 1H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 13.64 (CH₃), 22.09 (CH₂), 26.28 (CH₂), 33.38 (CH₂), 69.30 (CH₂), 77.00 (CH), 155.04 (C=O) ppm.

4-Hexyl-1,3-dioxolan-2-on (3g)^[123] $C_9H_{16}O_3$ $M = 172.22 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Entsprechend **AV-IIa** wurden 1,2-Epoxyoctan (**1g**, 3.25 g, 25.4 mmol) und KI@PolyDB18K6 (**55**, **Charge A**, 269 mg) umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurde Verbindung **3g** (3.55 g, 20.6 mmol, 81%) als farblose Flüssigkeit erhalten.

Entsprechend **AV-IIb** wurden 1,2-Epoxyoctan (**1g**, 3.21 g, 25.0 mmol) und KI@PolyDB18K6 (**55**, **Charge B**, 305 mg) umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurde Verbindung **3g** (4.17 g, 24.2 mmol, 97%) als farblose Flüssigkeit erhalten.

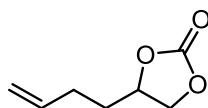
Entsprechend **AV-IId** wurden 1,2-Epoxyoctan (**1g**, 3.36 g, 26.2 mmol), IPr (**25b**, 195 mg, 0.502 mmol), 18-Krone-6 (135 mg, 0.511 mmol) und KI (84 mg, 0.51 mmol) umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurde Verbindung **3g** (3.91 g, 22.7 mmol, 87%) als farblose Flüssigkeit erhalten.

Entsprechend **AV-IIe** wurden 1,2-Epoxyoctan (**1g**, 3.32 g, 25.9 mmol), ZnI₂ (79 mg, 0.25 mmol) und IPr·HCl (**57**, 106 mg, 0.249 mmol) umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurde Verbindung **3g** (4.29 g, 24.9 mmol, 96%) als farblose Flüssigkeit erhalten.

Entsprechend **AV-IIh** wurden 1,2-Epoxyoctan (**1g**, 1.32 g, 10.3 mmol), ZnI₂ (160 mg, 0.501 mmol) und IPr·HI (**61**, 265 mg, 0.513 mmol) umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurde Verbindung **3g** (1.46 g, 8.48 mmol, 83%) als farblose Flüssigkeit erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.88$ (t, $J = 6.81$ Hz, 3H), 1.28–1.49 (m, 8H), 1.61–1.83 (m, 2H), 4.06 (dd, $J = 8.34$ Hz, 7.20 Hz, 1H), 4.52 (t, $J = 8.09$ Hz, 1H), 4.65–4.75 (m, 1H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, CDCl₃): $\delta = 13.90$ (CH₃), 22.36 (CH₂), 24.22 (CH₂), 28.69 (CH₂), 31.41 (CH₂), 33.77 (CH₂), 69.32 (CH₂), 77.00 (CH), 155.04 (C=O) ppm.

4-(But-3-en-1-yl)-1,3-dioxolan-2-on (3h)^[123]C₇H₁₀O₃M = 142.15 g·mol⁻¹

Entsprechend **AV-IIa** wurden 1,2-Epoxy-5-hexen (**1h**, 2.47 g, 25.2 mmol) und KI@PolyDB18K6 (**55**, **Charge A**, 268 mg) umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurde Verbindung **3h** (3.27 g, 23.0 mmol, 91%) als farblose Flüssigkeit erhalten.

Entsprechend **AV-IIb** wurden 1,2-Epoxy-5-hexen (**1h**, 2.45 g, 25.0 mmol) und KI@PolyDB18K6 (**55**, **Charge C**, 253 mg) umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurde Verbindung **3h** (3.37 g, 23.7 mmol, 95%) als farblose Flüssigkeit erhalten.

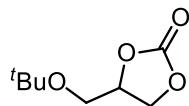
Entsprechend **AV-IId** wurden 1,2-Epoxy-5-hexen (**1h**, 2.69 g, 27.4 mmol), IPr (**25b**, 200 mg, 0.515 mmol), 18-Krone-6 (158 mg, 0.598 mmol) und KI (86 mg, 0.52 mmol) umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurde Verbindung **3h** (3.54 g, 24.9 mmol, 91%) als farblose Flüssigkeit erhalten.

Entsprechend **AV-IIe** wurden 1,2-Epoxy-5-hexen (**1h**, 2.48 g, 25.3 mmol), ZnI₂ (82 mg, 0.26 mmol) und IPr·HCl (**57**, 107 mg, 0.252 mmol) umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurde Verbindung **3h** (3.42 g, 24.1 mmol, 95%) als farblose Flüssigkeit erhalten.

Entsprechend **AV-IIh** wurden 1,2-Epoxy-5-hexen (**1h**, 997 mg, 10.2 mmol), ZnI₂ (161 mg, 0.504 mmol) und IPr·HI (**61**, 261 mg, 0.505 mmol) umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurde Verbindung **3h** (1.37 g, 9.65 mmol, 95%) als farblose Flüssigkeit erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.71–1.82 (m, 1H), 1.85–1.97 (m, 1H), 2.10–2.29 (m, 2H), 4.07 (dd, *J* = 8.45 Hz, 7.19 Hz, 1H), 4.52 (dd, *J* = 8.42 Hz, 7.88 Hz, 1H), 4.67–4.77 (m, 1H), 5.00–5.11 (m, 2H), 5.71–5.84 (m, 1H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 28.54 (CH₂), 32.91 (CH₂), 69.24 (CH₂), 76.26 (CH), 116.27 (CH₂), 136.01 (CH), 154.89 (C=O) ppm.

4-(tert-Butoxymethyl)-1,3-dioxolan-2-on (3i)^[123]

C₈H₁₄O₄ $M = 174.20 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Entsprechend **AV-IIa** wurden Tertbutylglycidylether (**1i**, 3.27 g, 25.1 mmol) und KI@PolyDB18K6 (**55**, **Charge A**, 269 mg) umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurde Verbindung **3i** (3.81 g, 21.9 mmol, 87%) als farblose Flüssigkeit erhalten.

Entsprechend **AV-IIb** wurden Tertbutylglycidylether (**1i**, 3.25 g, 25.0 mmol) und KI@PolyDB18K6 (**55**, **Charge B**, 305 mg) umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurde Verbindung **3i** (4.19 g, 24.1 mmol, 96%) als farblose Flüssigkeit erhalten.

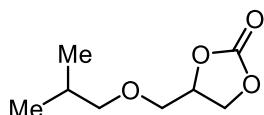
Entsprechend **AV-IId** wurden Tertbutylglycidylether (**1i**, 3.25 g, 25.0 mmol), IPr (**55**, 193 mg, 0.497 mmol), 18-Krone-6 (136 mg, 0.514 mmol) und KI (83 mg, 0.50 mmol) umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurde Verbindung **3i** (3.94 g, 22.6 mmol, 91%) als farblose Flüssigkeit erhalten.

Entsprechend **AV-IIe** wurden Tertbutylglycidylether (**1i**, 3.35 g, 25.7 mmol), ZnI₂ (83 mg, 0.26 mmol) und IPr·HCl (**57**, 107 mg, 0.252 mmol) umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurde Verbindung **3i** (4.27 g, 24.5 mmol, 95%) als farblose Flüssigkeit erhalten.

Entsprechend **AV-IIh** wurden Tertbutylglycidylether (**1i**, 3.28 g, 25.2 mmol), ZnI₂ (397 mg, 1.24 mmol) und IPr·HI (**61**, 647 mg, 1.25 mmol) umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurde Verbindung **3i** (4.36 g, 25.0 mmol, 99%) als farblose Flüssigkeit erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.17$ (s, 9H), 3.50 (dd, $J = 10.41$ Hz, 3.54 Hz, 1H), 3.60 (dd, $J = 10.43$ Hz, 4.31 Hz, 1H), 4.36 (dd, $J = 8.22$ Hz, 5.82 Hz, 1H), 4.46 (t, $J = 8.24$ Hz, 1H), 4.73–4.80 (m, 1H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, CDCl₃): $\delta = 27.17$ (3×CH₃), 61.16 (CH₂), 66.43 (CH₂), 73.74 (C), 75.15 (CH), 155.14 (C=O) ppm.

4-(iso-Butoxymethyl)-1,3-dioxolan-2-on (3j)^[123]C₈H₁₄O₄ $M = 174.19 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Entsprechend **AV-IIa** wurden Glycidylisobutylether (**1j**, 3.27 g, 25.1 mmol) und KI@PolyDB18K6 (**55**, **Charge C**, 253 mg) umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurde Verbindung **3j** (4.01 g, 23.0 mmol, 93%) als farblose Flüssigkeit erhalten.

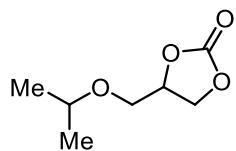
Entsprechend **AV-IIb** wurden Glycidylisobutylether (**1j**, 3.27 g, 25.1 mmol) und KI@PolyDB18K6 (**55**, **Charge B**, 305 mg) umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurde Verbindung **3j** (4.05 g, 23.2 mmol, 92%) als farblose Flüssigkeit erhalten.

Entsprechend **AV-IIe** wurden Glycidylisobutylether (**1j**, 3.26 g, 25.0 mmol), ZnI₂ (79 mg, 0.25 mmol) und IPr-HCl (**57**, 107 mg, 0.252 mmol) umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurde Verbindung **3j** (3.40 g, 19.5 mmol, 78%) als farblose Flüssigkeit erhalten.

Entsprechend **AV-IIh** wurden Glycidylisobutylether (**1j**, 1.34 g, 10.3 mmol), ZnI₂ (162 mg, 0.508 mmol) und IPr-HI (**61**, 264 mg, 0.511 mmol) umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurde Verbindung **3j** (1.29 g, 7.41 mmol, 72%) als farblose Flüssigkeit erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.90$ (d, $J = 6.69$ Hz, 6H), 1.80–1.93 (m, 1H), 3.27 (d, $J = 6.69$ Hz, 2H), 3.60 (dd, $J = 10.98$ Hz, 3.54 Hz, 1H), 3.68 (dd, $J = 11.10$ Hz, 3.96 Hz, 1H), 4.41 (dd, $J = 8.28$ Hz, 6.03 Hz, 1H), 4.50 (dd, $J = 8.52$ Hz, 8.01 Hz, 1H), 4.77–4.85 (m, 1H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, CDCl₃): $\delta = 19.08$ (2×CH₃), 28.34 (CH), 66.26 (CH₂), 69.76 (CH₂), 75.08 (CH), 78.77 (CH₂), 154.98 (C=O) ppm.

4-(iso-Propoxymethyl)-1,3-dioxolan-2-on (3k)^[123]C₇H₁₂O₄M = 160.17 g·mol⁻¹

Entsprechend **AV-IIa** wurden Glycidylisopropylether (**1k**, 2.89 g, 24.9 mmol) und KI@PolyDB18K6 (**55**, **Charge C**, 252 mg) umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurde Verbindung **3k** (3.71 g, 23.2 mmol, 93%) als farblose Flüssigkeit erhalten.

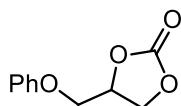
Entsprechend **AV-IIb** wurden Glycidylisopropylether (**1k**, 2.81 g, 24.2 mmol) und KI@PolyDB18K6 (**55**, **Charge B**, 295 mg) umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurde Verbindung **3k** (3.70 g, 23.1 mmol, 96%) als farblose Flüssigkeit erhalten.

Entsprechend **AV-IIe** wurden Glycidylisopropylether (**1k**, 3.00 g, 25.8 mmol), ZnI₂ (81 mg, 0.25 mmol) und IPr·HCl (**57**, 107 mg, 0.252 mmol) umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurde Verbindung **3k** (3.80 g, 23.7 mmol, 92%) als farblose Flüssigkeit erhalten.

Entsprechend **AV-IIh** wurden Glycidylisopropylether (**1k**, 1.18 g, 10.2 mmol), ZnI₂ (161 mg, 0.504 mmol) und IPr·HI (**61**, 263 mg, 0.510 mmol) umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurde Verbindung **3k** (1.61 g, 10.1 mmol, 99%) als farblose Flüssigkeit erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.15 (d, *J* = 6.06 Hz, 6H), 3.57–3.68 (m, 3H), 4.38 (dd, *J* = 8.28 Hz, 6.00 Hz, 1H), 4.48 (t, *J* = 8.28 Hz, 1H), 4.75–4.81 (m, 1H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 21.82 (CH₃), 21.93 (CH₃), 66.47 (CH₂), 67.15 (CH₂), 72.98 (CH), 75.22 (CH), 155.14 (C=O) ppm.

4-(Phenoxymethyl)-1,3-dioxolan-2-on (3I)^[123]C₁₀H₁₀O₄M = 194.18 g·mol⁻¹

Entsprechend **AV-IIa** wurden Glycidylphenylether (**1I**, 3.80 g, 25.3 mmol) und KI@PolyDB18K6 (**55**, **Charge C**, 253 mg) umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurde Verbindung **3I** (4.52 g, 23.3 mmol, 92%) als farbloser Feststoff erhalten.

Entsprechend **AV-IIb** wurden Glycidylphenylether (**1I**, 3.75 g, 25.0 mmol) und KI@PolyDB18K6 (**55**, **Charge B**, 305 mg) umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurde Verbindung **3I** (4.79 g, 24.7 mmol, 99%) als farbloser Feststoff erhalten.

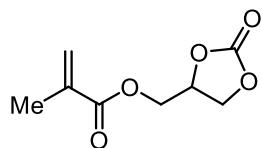
Entsprechend **AV-IId** wurden Glycidylphenylether (**1I**, 3.73 g, 24.8 mmol), IPr (**25b**, 194 mg, 0.499 mmol), 18-Krone-6 (134 mg, 0.507 mmol) und KI (83 mg, 0.50 mmol) umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurde Verbindung **3I** (4.41 g, 22.7 mmol, 92%) als farbloser Feststoff erhalten.

Entsprechend **AV-IIe** wurden Glycidylphenylether (**1I**, 3.92 g, 26.1 mmol), ZnI₂ (85 mg, 0.26 mmol) und IPr·HCl (**57**, 114 mg, 0.268 mmol) umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurde Verbindung **3I** (4.95 g, 25.5 mmol, 98%) als farbloser Feststoff erhalten.

Entsprechend **AV-IIh** wurden Glycidylphenylether (**1I**, 1.50 g, 10.2 mmol), ZnI₂ (159 mg, 0.498 mmol) und IPr·HI (**61**, 259 mg, 0.501 mmol) umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurde Verbindung **3I** (1.65 g, 8.51 mmol, 85%) als farbloser Feststoff erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 4.14 (dd, *J* = 10.62 Hz, 3.60 Hz, 1H), 4.25 (dd, *J* = 10.64 Hz, 4.10 Hz, 1H), 4.54 (dd, *J* = 8.52 Hz, 5.97 Hz, 1H), 4.62 (t, *J* = 8.40 Hz 1H), 5.00–5.07 (m, 1H), 6.89–6.94 (m, 2H), 7.00–7.05 (m, 1H), 7.28–7.35 (m, 2H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 66.17 (CH₂), 66.80 (CH₂), 74.09 (CH), 114.54 (2×CH), 121.92 (CH), 129.64 (2×CH), 154.65 (C=O), 157.69 (C) ppm.

(2-Oxo-1,3-dioxolan-4-yl)methyl methacrylat (3m)^[123]C₈H₁₀O₃M = 186.16 g·mol⁻¹

Entsprechend **AV-IIa** wurden Glycidylmethacrylat (**1m**, 3.62 g, 25.5 mmol) und KI@PolyDB18K6 (**55**, **Charge A**, 266 mg) umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurde Verbindung **3m** (4.34 g, 23.3 mmol, 91%) als farblose Flüssigkeit erhalten.

Entsprechend **AV-IIb** wurden Glycidylmethacrylat (**1m**, 3.55 g, 25.0 mmol) und KI@PolyDB18K6 (**55**, **Charge B**, 305 mg) umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurde Verbindung **3m** (4.57 g, 24.5 mmol, 98%) als farblose Flüssigkeit erhalten.

Entsprechend **AV-IId** wurden Glycidylmethacrylat (**1m**, 3.67 g, 25.8 mmol), IPr (**25b**, 196 mg, 0.504 mmol), 18-Krone-6 (134 mg, 0.507 mmol) und KI (84 mg, 0.50 mmol) umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurde Verbindung **3m** (3.49 g, 18.7 mmol, 73%) als farblose Flüssigkeit erhalten.

Entsprechend **AV-IIe** wurden Glycidylmethacrylat (**1m**, 3.58 g, 25.2 mmol), ZnI₂ (79 mg, 0.25 mmol) und IPr·HCl (**57**, 107 mg, 0.252 mmol) umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurde Verbindung **3m** (4.43 g, 23.8 mmol, 94%) als farblose Flüssigkeit erhalten.

Entsprechend **AV-IIf** wurden Glycidylmethacrylat (**1m**, 1.03 g, 7.25 mmol), IPrH ZnI₃·THF (**66**, 65 mg, 72 µmol) umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurde Verbindung **3m** (1.15 g, 6.16 mmol, 85%) als farblose Flüssigkeit erhalten.

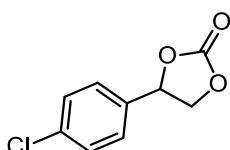
Entsprechend **AV-IIg** wurden Glycidylmethacrylat (**1m**, 1.46 g, 10.3 mmol), ZnI₂ (33 mg, 0.10 mmol) und IPr·HI (**61**, 56 mg, 0.11 mmol) umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurde Verbindung **3m** (1.47 g, 7.88 mmol, 77%) als farblose Flüssigkeit erhalten.

Entsprechend **AV-IIh** wurden Glycidylmethacrylat (**1m**, 2.180 g, 15.3 mmol), ZnI₂ (239 mg, 0.749 mmol) und IPr·HI (**61**, 389 mg, 0.753 mmol) umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurde Verbindung **3m** (2.67 g, 14.4 mmol, 94%) als farblose Flüssigkeit erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.94 (t, *J* = 1.20 Hz, 3H), 4.32 (dd, *J* = 12.67 Hz, 3.72 Hz, 1H), 4.34 (dd, *J* = 8.94 Hz, 5.37 Hz, 1H), 4.43 (dd, *J* = 12.64 Hz, 3.12 Hz, 1H), 4.58 (t, *J* = 8.58 Hz, 1H), 4.95–5.02 (m, 1H), 5.65 (p, *J* = 1.46 Hz, 1H), 6.13–6.15 (m, 1H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 18.08 (CH₃), 63.38 (CH₂), 66.02 (CH₂), 73.78 (CH), 127.22 (CH₂), 135.07 (C), 154.43 (C=O), 166.56 (C=O) ppm.

4-(4-Chlorphenyl)-1,3-dioxolan-2-on (3n)^[124]



C₉H₇ClO₃

M = 198.60 g·mol⁻¹

Entsprechend **AV-IIa** wurden 4-Chlorstyroloxid (**1n**, 3.90 g, 25.2 mmol) und KI@PolyDB18K6 (**55**, **Charge A**, 268 mg) umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurde Verbindung **3n** (4.15 g, 20.9 mmol, 83%) als gelber Feststoff erhalten.

Entsprechend **AV-IIb** wurden 4-Chlorstyroloxid (**1n**, 2.57 g, 16.6 mmol) und KI@PolyDB18K6 (**55**, **Charge C**, 168 mg) umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurde Verbindung **3n** (3.26 g, 16.4 mmol, 99%) als gelber Feststoff erhalten.

Entsprechend **AV-IId** wurden 4-Chlorstyroloxid (**1n**, 3.97 g, 25.7 mmol), IPr (**25b**, 196 mg, 0.504 mmol), 18-Krone-6 (137 mg, 0.518 mmol) und KI (84 mg, 0.50 mmol) umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurde Verbindung **3n** (4.63 g, 21.5 mmol, 91%) als gelber Feststoff erhalten.

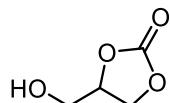
Entsprechend **AV-IIe** wurden 4-Chlorstyroloxid (**1n**, 3.90 g, 25.2 mmol), ZnI₂ (82 mg, 0.26 mmol) und IPr·HCl (**57**, 107 mg, 0.252 mmol) umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurde Verbindung **3n** (4.85 g, 24.4 mmol, 97%) als gelber Feststoff erhalten.

Entsprechend **AV-IIh** wurden 4-Chlorstyroloxid (**1n**, 1.56 g, 10.1 mmol), ZnI₂ (160 mg, 0.501 mmol) und IPr·HI (**61**, 269 mg, 0.521 mmol) umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurde Verbindung **3n** (1.74 g, 8.78 mmol, 87%) als gelber Feststoff erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 4.30 (dd, *J* = 8.63 Hz, 7.85 Hz, 1H), 4.80 (t, *J* = 8.43 Hz, 1H), 5.66 (t, *J* = 7.97 Hz, 1H), 7.28–7.33 (m, 2H), 7.40–7.44 (m, 2H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 70.95 (CH₂), 76.58 (CH), 127.23 (2×CH), 129.46 (2×CH), 134.24 (C), 135.72 (C), 154.49 (C=O) ppm.

4-(Hydroxymethyl)-1,3-dioxolan-2-on (3o)^[125]



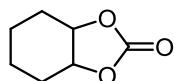
C₄H₆O₄ $M = 118.09 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Entsprechend **AV-II^d** wurden Glycidol (**1o**, 1.85 g, 25.0 mmol), ZnI₂ (81 mg, 0.25 mmol) und IPr-HCl (**57**, 106 mg, 0.249 mmol) umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurde Verbindung **3o** (2.33 g, 19.7 mmol, 79%) als farblose Flüssigkeit erhalten.

Entsprechend **AV-II^h** wurden Glycidol (**1o**, 747 mg, 10.1 mmol), ZnI₂ (160 mg, 0.501 mmol) und IPr-HI (**61**, 259 mg, 0.501 mmol) umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurde Verbindung **3o** (797 mg, 6.75 mmol, 67%) als farblose Flüssigkeit erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 3.50 (ddd, CH₂OH, *J* = 3.36, 5.67, 12.64 Hz, 1H), 3.66 (ddd, CH₂OH, *J* = 2.82, 5.46, 12.64 Hz, 1H), 4.28 (dd, OCH₂CH, *J* = 5.85, 8.14 Hz, 1H), 4.49 (t, OCH₂CH, *J* = 8.33 Hz, 1H), 4.76–4.83 (m, CH, 1H), 5.25 (t, *J* = 5.58 Hz, 1H, OH) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 60.61 (CH₂), 65.88 (CH₂), 77.04 (CH), 155.21 (C=O) ppm.

Cyclohexencarbonat (4)^[122]C₇H₁₀O₃ $M = 142.15 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Entsprechend **AV-IIa** wurden Cyclohexenoxid (**2**, 2.48 g, 25.3 mmol) und KI@PolyDB18K6 (**55**, **Charge A**, 268 mg) umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurde Verbindung **4** (429 mg, 3.02 mmol, 12%) als farbloser Feststoff erhalten.

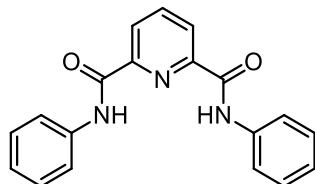
Entsprechend **AV-IIb** wurden Cyclohexenoxid (**2**, 2.45 g, 25.0 mmol) und KI@PolyDB18K6 (**55**, **Charge B**, 306 mg) umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurde Verbindung **4** (589 mg, 4.15 mmol, 17%) als farbloser Feststoff erhalten.

Entsprechend **AV-IId** wurden Cyclohexenoxid (**2**, 2.58 g, 26.3 mmol), IPr (**25b**, 199 mg, 0.512 mmol), 18-Krone-6 (136 mg, 0.515 mmol) und KI (84 mg, 0.50 mmol) umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurde Verbindung **4** (1.21 g, 8.51 mmol, 32%) als farbloser Feststoff erhalten.

Entsprechend **AV-Ie** wurden Cyclohexenoxid (**2**, 2.48 g, 25.3 mmol), ZnI₂ (80 mg, 0.25 mmol) und IPr-HCl (**57**, 106 mg, 0.249 mmol) in 16 h umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurde Verbindung **4** (630 mg, 4.43 mmol, 18%) als farbloser Feststoff erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.36\text{--}1.47$ (m, 2H), 1.57–1.69 (m, 2H), 1.87–1.92 (m, 4H), 4.65–4.72 (m, 2H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, CDCl₃): $\delta = 19.11$ (2×CH₂), 26.72 (2×CH₂), 75.69 (2×CH), 155.31 (C=O) ppm.

N,N'-Diphenylpyridin-2,6-dicarboxamid (48a)^[126]

C₁₉H₁₅N₃O₂ M = 317.34 g·mol⁻¹

Entsprechend **AV-III** wurden Anilin (**47a**, 1.86 g, 20.0 mmol) und NEt₃ (2.23 g, 22.0 mmol) in abs. THF (60 mL) vorgelegt und mit **68** (2.04 g, 10.0 mmol) umgesetzt. Nach Filtration der Reaktionsmischung wurde der erhaltene Rückstand mit Aceton (30 mL) gewaschen und anschließend in Ethylacetat (50 mL) aufgenommen. Die Verbindung **48a** (2.66 g, 8.37 mmol, 84%) konnte nach der Fällung mit Heptan und Entferner aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum als farbloser Feststoff erhalten werden.

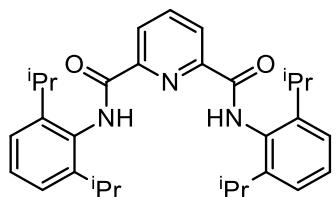
¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 7.17–7.22 (m, 2H), 7.42–7.48 (m, 4H), 7.91–7.93 (m, 4H), 8.31–8.33 (m, 1H), 8.40–8.42 (m, 2H), 11.05 (s, 2H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 121.23 (2×CH), 124.51 (4×CH), 125.42 (2×CH), 128.87 (4×CH), 138.07 (2×C), 140.08 (CH), 148.91 (2×C), 161.74 (2×C=O) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3267 (b), 3041 (vw), 1673 (s), 1659 (s), 1551 (s), 1598 (sh), 1590 (s), 1531 (b), 1496 (s), 1459 (m), 1448 (s), 1438 (s), 1335 (s), 1323 (s), 1242 (s), 1158 (w), 1145 (m), 1079 (s), 1029 (w), 1000 (m), 837 (s), 754 (vs), 736 (vs), 720 (vs), 685 (b) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%): 317 (100) [M⁺], 198 (47) [M⁺-C₇H₆NO], 171 (22), 156 (15), 77 (11).

HRMS (EI, 70 eV): *m/z* 317.1159 berechnet für C₁₉H₁₅N₃O₂; gefunden: 317.1158 [M⁺].

N,N'-2,6-Bis(diisopropylphenyl)pyridin-2,6-dicarboxamid (48b)^[118]

Entsprechend **AV-III** wurden 2,6-Bis(diisopropyl)anilin (**47b**, 3.59 g, 20.2 mmol) und NEt₃ (2.31 g, 22.8 mmol) in abs. THF (50 mL) vorgelegt und mit **68** (2.06 g, 10.1 mmol) umgesetzt. Nach Umkristallisation (Toluol:Heptan, 1:5, v/v) wurde Verbindung **48b** (3.82 g, 7.86 mmol, 78%) als farbloser Feststoff erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 1.21$ (d, CH₃, $J = 6.87$ Hz, 24H), 3.16 (septett, CH, $J = 6.87$ Hz, 4H), 7.24–7.27 (m, CH, 4H), 7.34–7.40 (m, CH, 2H), 8.17–8.22 (m, CH, 1H), 8.56–8.59 (m, CH, 2H), 9.06 (s, NH, 2H) ppm.

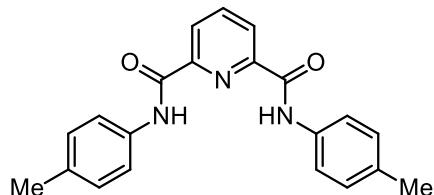
¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 23.74$ (8×CH₃), 29.38 (4×CH), 124.00 (4×CH), 125.99 (2×CH), 128.95 (2×CH), 131.35 (2×C), 140.02 (CH), 146.82 (4×C), 149.26 (2×C), 163.13 (2×C=O) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3365$ (w), 3291 (br), 3067 (vw), 2960 (m), 2929 (m), 2867 (m), 2591 (vw), 2486 (vw), 1688 (m), 1659 (m), 1590 (w), 1570 (w), 1499 (s), 1475 (m), 1382 (w), 1362 (m), 1334 (w), 1304 (w), 1270 (w), 1256 (w), 1228 (w), 1199 (w), 1181 (w), 1150 (w), 1138 (w), 1108 (w), 1078 (m), 1059 (m), 999 (m), 957 (w), 939 (w), 922 (w), 905 (m), 888 (w), 856 (w), 841 (m), 826 (m), 804 (m), 797 (m), 768 (m), 752 (m), 741 (s), 725 (m), 708 (m), 689 (m), 676 (m) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%): 486 (34), 485 (100), 466 (13), 452 (25), 442 (16) [M⁺-C₃H₇], 424 (19), 414 (10), 281 (14) [M⁺-C₁₃H₁₈NO], 280 (58), 253 (14), 252 (30), 237 (13), 213 (13), 209 (15), 197 (12), 186 (10), 176 (21), 171 (12), 162 (10), 132 (13), 106 (11).

HRMS (EI, 70 eV): *m/z* 485.3037 berechnet für C₃₁H₃₉N₃O₂; gefunden: 485.3029 [M⁺].

Elementaranalyse: Berechnet (%) für C₃₁H₃₉N₃O₂: C, 76.67; H, 8.09; N, 8.65; gefunden: C 76.54, H 8.070, N 8.62.

N,N'-Bis(4-(methylphenyl)pyridin-2,6-dicarboxamid (48c)^[127]

C₂₁H₁₉N₃O₂ $M = 345.39 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Entsprechend **AV-III** wurden p-Toluidin (**47c**, 2.19 g, 20.4 mmol) und NEt₃ (2.33 g, 23.0 mmol) in abs. THF (50 mL) vorgelegt und mit **68** (2.08 g, 10.2 mmol) umgesetzt. Nach Umkristallisation (Toluol:Heptan, 1:3, v/v) und Trocknung in Vakuum wurde Verbindung **48c** (3.13 g, 9.07 mmol, 89%) als farbloser Feststoff erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 2.28$ (s, CH₃, 6H), 7.05–7.08 (m, CH, 4H), 7.54–7.58 (m, CH, 4H), 8.00–8.04 (m, CH, 1H), 8.36–8.39 (m, CH, 2H), 9.62 (s, NH, 2H) ppm.

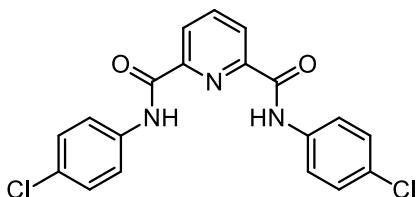
¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, CDCl₃): $\delta = 20.85$ (2×CH₃), 120.50 (4×CH), 125.10 (2×CH), 129.39 (4×CH), 134.43 (2×C), 134.50 (2×C), 139.03 (CH), 148.88 (2×C), 161.26 (2×C=O) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3278$ (b), 3033 (vw), 2919 (vw), 2859 (vw), 1672 (sh), 1657 (s), 1604 (m), 1590 (s), 1572 (vw), 1529 (vs), 1513 (vs), 1450 (s), 1406 (s), 1324 (s), 1302 (w), 1291 (w), 1241 (s), 1241 (s), 1154 (w), 1137 (w), 1114 (m), 1075 (m), 1040 (w), 1022 (w), 1001 (m), 965 (vw), 943 (w), 886 (w), 837 (s), 818 (vs), 782 (w), 751 (s), 726 (vs), 713 (vs), 681 (vs) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%): 346 (24), 345 (100) [M⁺], 212 (26), 211 (13) [M⁺-C₈H₈NO], 197 (12), 185 (37), 184 (12), 183 (12), 169 (9), 107 (11), 106 (36) [C₇H₈N], 91 (11), 79, (9), 78 (10), 77 (23).

HRMS (EI, 70 eV): *m/z* 345.1472 berechnet für C₂₁H₁₉N₃O₂; gefunden: 345.1468 [M⁺].

Elementaranalyse: Berechnet (%) für C₂₁H₁₉N₃O₂: C, 73.03; H, 5.54; N, 12.17; gefunden: C 73.15, H 5.41, N 12.05.

N,N'-Bis(4-chlorphenyl)pyridin-2,6-dicarboxamid (48d)^[127b]

$C_{19}H_{13}Cl_2N_3O_2$ $M = 386.23 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Entsprechend **AV-III** wurden 4-Chloranilin (**47d**, 2.57 g, 20.1 mmol) und NEt_3 (2.23 g, 22.0 mmol) in abs. THF (50 mL) vorgelegt und mit **68** (2.06 g, 10.1 mmol) umgesetzt. Nach Umkristallisation (Toluol:Heptan, 1:1, v/v) wurde Verbindung **48d** (3.55 g, 9.19 mmol, 91%) als farbloser Feststoff erhalten.

1H -NMR (400 MHz, $DMSO-d_6$): $\delta = 7.49\text{--}7.53$ (m, CH, 4H), 7.96–8.00 (m, CH, 4H), 8.29–8.33 (m, CH, 1H), 8.40–8.42 (m, CH, 2H), 11.09 (s, NH, 2H) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100 MHz, $DMSO-d_6$): $\delta = 122.42$ (4×CH), 125.47 (2×CH), 128.00 (2×CH), 128.70 (4×CH), 136.99 (2×C), 140.07 (CH), 148.55 (2×C), 161.65 (2×C=O) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3303$ (w), 1664 (s), 1588 (m), 1570 (vw), 1546 (m), 1527 (s), 1490 (s), 1450 (m), 1404 (m), 1316 (m), 1300 (w), 1286 (w), 1243 (m), 1226 (w), 1177 (w), 1140 (w), 1116 (w), 1084 (m), 1067 (m), 1011 (m), 1000 (m), 949 (w), 930 (w), 888 (w), 836 (sh), 824 (vs), 808 (vs), 781 (w), 748 (vs), 700 (w), 663 (vs), 653 (vs) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV): m/z (%): 389 (13), 388 (15), 387 (67), 386 (24) [M^+], 385 (100), 234 (11), 232 (37), 207 (20), 206 (12), 205 (61), 204 (15), 197 (21), 195 (13), 169 (7), 168 (9), 127 (13), 126 (14), 111 (10), 106 (22), 105 (21), 99 (17), 78 (11), 77 (22).

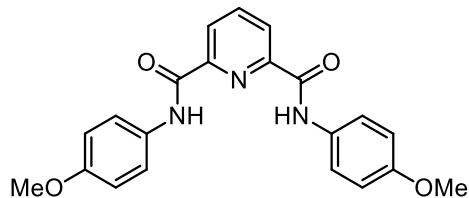
HRMS (EI, 70 eV):

m/z 385.0379 berechnet für $C_{19}H_{13}^{35}Cl_2N_3O_2$; gefunden: 385.3072 [M^+];

m/z 387.0350 berechnet für $C_{19}H_{13}^{35}Cl^{37}CIN_3O_2$; gefunden: 387.0348 [M^+];

m/z 389.0320 berechnet für $C_{19}H_{13}^{37}Cl_2N_3O_2$; gefunden: 389.0328 [M^+];

Elementaranalyse: Berechnet (%) für $C_{19}H_{13}Cl_2N_3O_2$: C, 59.08; H, 3.39; Cl, 18.36; N, 10.88; gefunden: C 59.01, H 3.24, Cl 18.41, N 10.90.

N,N'-Bis(4-methoxyphenyl)pyridin-2,6-dicarboxamid (48e)^[97a]

C₂₁H₁₉N₃O₄ M = 377.39 g·mol⁻¹

Entsprechend **AV-III** wurden 4-Methoxyanilin (**47e**, 2.46 g, 20.0 mmol) und NEt₃ (2.22 g, 21.9 mmol) in abs. THF (50 mL) vorgelegt und mit **68** (2.05 g, 10.0 mmol) umgesetzt. Der Rückstand wurde in Ethylacetat (50 mL) aufgenommen und mit dest. H₂O (30 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde filtriert und der Rückstand mit Et₂O gewaschen. Nach Trocknung im Vakuum wurde Verbindung **48e** (3.59 g, 9.52 mmol, 95%) als farbloser Feststoff erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 3.78 (s, CH₃, 6H), 7.00–7.03 (m, CH, 4H), 7.78–7.81 (m, CH, 4H), 8.25–8.30 (m, CH, 1H), 8.36–8.39 (m, CH, 2H), 10.94 (s, NH, 2H) ppm.

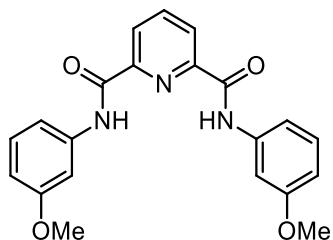
¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 55.23 (2×CH₃), 113.90 (4×CH), 122.91 (4×CH), 125.01 (2×CH), 130.98 (2×C), 139.88 (CH), 148.94 (2×C), 156.11 (2×C), 161.33 (2×C=O) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3275 (b), 3003 (vw), 2968 (vw), 2941 (vw), 2913 (vw), 2840 (vw), 1666 (sh), 1650 (m), 1597 (w), 1589 (w), 1571 (vw), 1548 (m), 1511 (vs), 1465 (m), 1452 (m), 1445 (m), 1416 (w), 1331 (vw), 1305 (w), 1287 (vw), 1267 (m), 1228 (s), 1183 (m), 1154 (vw), 1146 (vw), 1140 (vw), 1115 (w), 1075 (w), 1028 (s), 1000 (vw), 966 (vw), 926 (vw), 888 (vw), 836 (s), 809 (s), 779 (m), 752 (m), 732 (s), 717 (s), 686 (s) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%): 378 (24), 377 (100) [M⁺], 228 (11) [MH⁺-C₈H₈NO₂], 201 (21), 186 (9), 122 (22) [C₇H₈NO].

HRMS (EI, 70 eV): *m/z* 377.1370 berechnet für C₂₁H₁₉N₃O₄; gefunden: 377.1367 [M⁺].

Elementaranalyse: Berechnet (%) für C₂₁H₁₉N₃O₄: C, 66.83; H, 5.07; N, 11.13; gefunden: C 67.02, H 4.93, N 11.12.

N,N'-Bis(3-methoxyphenyl)pyridin-2,6-dicarboxamid (48f)^[97a] $C_{21}H_{19}N_3O_4$ $M = 377.39 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Entsprechend **AV-III** wurden 3-Methoxyanilin (**47f**, 2.58 g, 21.0 mmol) und NEt_3 (2.24 g, 22.1 mmol) in abs. THF (50 mL) vorgelegt und mit **68** (2.13 g, 10.4 mmol) umgesetzt. Der Rückstand wurde in Ethylacetat (50 mL) aufgenommen und mit dest. H_2O (30 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde filtriert und der Rückstand mit Et_2O gewaschen. Nach Trocknung im Vakuum wurde Verbindung **48f** (3.52 g, 9.34 mmol, 89%) als farbloser Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): $\delta = 3.80$ (s, CH_3 , 6H), 6.76–6.80 (m, CH, 2H), 7.32–7.38 (m, CH, 2H), 7.48–7.51 (m, CH, 2H), 7.64–7.65 (m, CH, 2H), 8.27–8.32 (m, CH, 1H), 8.39–8.42 (m, CH, 2H), 11.01 (s, NH, 2H) ppm.

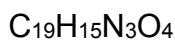
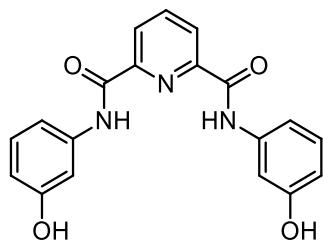
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}-\text{NMR}$ (75 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): $\delta = 55.09$ ($2 \times \text{CH}_3$), 106.85 ($2 \times \text{CH}$), 109.73 ($2 \times \text{CH}$), 113.32 ($2 \times \text{CH}$), 125.37 ($2 \times \text{CH}$), 129.57 ($2 \times \text{CH}$), 139.23 ($2 \times \text{C}$), 139.95 (CH), 148.83 ($2 \times \text{C}$), 159.53 ($2 \times \text{C}$), 161.68 ($2 \times \text{C=O}$) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3287$ (w), 3095 (vw), 3014 (vw), 2978 (vw), 2946 (vw), 2846 (vw), 1678 (m), 1663 (s), 1609 (sh), 1598 (m), 1587 (m), 1535 (vs), 1482 (s), 1460 (s), 1444 (s), 1437 (s), 1309 (m), 1291 (s), 1254 (m), 1232 (s), 1201 (m), 1169 (vs), 1129 (m), 1099 (w), 1072 (m), 1042 (vs), 1003 (m), 995 (m), 966 (w), 950 (w), 875 (s), 836 (s), 776 (vs), 769 (vs), 747 (vs), 328 (s), 709 (s), 678 (vs), 651 (vs) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV): m/z (%): 378 (23), 377 (100) [M^+], 376 (14), 227 (19) [$\text{M}^+-\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$], 226 (13), 213 (17), 201 (34), 197 (14), 171 (23), 123 (8), 106 (9), 95 (6), 92 (7), 77 (16).

HRMS (EI, 70 eV): m/z 377.1370 berechnet für $C_{21}H_{19}N_3O_4$; gefunden: 377.1364 [M^+].

Elementaranalyse: Berechnet (%) für $C_{21}H_{19}N_3O_4$: C, 66.83; H, 5.07; N, 11.13; gefunden: C 66.78, H 4.97, N 11.08.

N,N'-Bis(3-hydroxyphenyl)pyridin-2,6-dicarboxamid (48g)^[128]

Entsprechend **AV-III** wurden 3-Hydroxyanilin (**47g**, 2.18 g, 20.0 mmol) und NEt₃ (2.34 g, 23.1 mmol) in abs. THF (60 mL) vorgelegt und mit **68** (2.05 g, 10.0 mmol) bei 68°C umgesetzt. Nach Abkühlen der Reaktionslösung auf 23°C wurde die entstehende Suspension filtriert und der Filterrückstand mit CH₃CN (30 mL) gewaschen. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum wurde Verbindung **48g** (2.89 g, 8.28 mmol, 83%) als farbloser Feststoff erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): $\delta = 6.58\text{--}6.61$ (m, CH, 2H), 7.19–7.23 (m, CH, 2H), 7.32–7.34 (m, CH, 2H), 7.48–7.49 (m, CH, 2H), 8.27–8.31 (m, CH, 1H), 8.38–8.40 (m, CH, 2H), 9.53 (s, OH, 2H), 10.89 (s, NH, 2H) ppm.

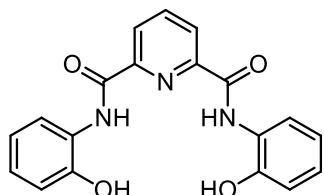
¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆): $\delta = 108.06$ (2×CH), 111.49 (2×CH), 111.78 (2×CH), 125.28 (2×CH), 129.41 (2×CH), 139.08 (2×C), 139.89 (CH), 148.94 (2×C), 157.65 (2×C), 161.55 (2×C=O) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3272$ (w), 3213 (b), 1659 (s), 1615 (m), 1602 (m), 1591 (sh), 1560 (m), 1536 (vs), 1453 (s), 1377 (m), 1309 (w), 1268 (s), 1241 (m), 1212 (s), 1158 (s), 1087 (w), 1000 (w), 977 (m), 868 (s), 832 (m), 767 (m), 739 (s), 678 (s) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%): 350 (30), 349 (100) [M⁺], 321 (6), 286 (5), 239 (7), 214 (18), 213 (21) [M⁺–C₇H₆NO₂], 212 (9), 187 (26) [C₁₁H₉NO₂], 171 (9), 106 (6).

HRMS (ESI, positiv): *m/z* 350.1135 berechnet für C₂₀H₁₆N₃O₄; gefunden: 350.1134[M⁺+H].

Elementaranalyse: Berechnet (%) für C₁₉H₁₅N₃O₄: C, 65.32; H, 4.33; N, 12.03; gefunden: C 65.60, H 4.50, N 12.05.

N,N'-Bis(2-hydroxyphenyl)pyridin-2,6-dicarboxamid (48h)^[119] $C_{19}H_{15}N_3O_4$ $M = 349.34 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Zu einer Lösung aus 2-Hydroxyanilin (**47h**, 2.18 g, 20.0 mmol) und NEt₃ (2.21 g, 21.8 mmol) in abs. CH₂Cl₂ (80 mL) wurde **68** (2.06 g, 10.1 mmol) bei 0°C in kleinen Portionen zugegeben und für 2 h gerührt. Anschließend wurde die Lösung filtriert und mit gesättigter NaHCO₃-Lösung (3×40 mL) und Wasser (30 mL) behandelt. Die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Nach Umkristallisation aus EtOH wurde Verbindung **48h** (1.64 g, 4.69 mmol, 47%) als hellgelber Feststoff erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): $\delta = 6.85\text{--}6.91$ (m, CH, 2H), 6.95–6.98 (m, CH, 2H), 7.02–7.08 (m, CH, 2H), 8.00–8.04 (m, CH, 2H), 8.29–8.34 (m, CH, 1H), 8.37–8.41 (m, CH, 2H), 10.04 (s, OH, 2H), 10.43 (s, NH, 2H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆): $\delta = 115.37$ (2×CH), 119.14 (2×CH), 122.28 (2×CH), 125.04 (2×CH), 125.41 (2×C), 125.47 (2×CH), 140.32 (CH), 148.62 (2×C), 148.85 (2×C), 161.04 (2×C=O) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3344$ (m), 3236 (b), 1657 (s), 1612 (m), 1596 (s), 1524 (s), 1496 (s), 1458 (s), 1364 (m), 1321 (m), 1279 (s), 1241 (m), 1200 (m), 1156 (m), 1142 (m), 1100 (s), 1083 (m), 1039 (m), 1001 (m), 950 (m), 932 (w), 898 (m), 874 (w), 850 (m), 840 (m), 816 (w), 751 (s), 737 (s), 728 (s), 717 (s), 678 (s) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%): 350 (17), 349 (100) [M⁺], 241 (8) [M⁺-C₆H₆NO], 213 (11) [M⁺-C₇H₆NO₂], 196 (6) [M⁺-C₇H₇NO₃], 187 (27), 185 (8), 171 (6), 108 (6), 107 (6), 105 (6), 80 (6), 78 (6), 77 (6).

HRMS (ESI, positiv): *m/z* 349.1057 berechnet für C₁₉H₁₅N₃O₄; gefunden: 349.1062 [M⁺+H].

Elementaranalyse: Berechnet (%) für C₁₉H₁₅N₃O₄: C, 65.32; H, 4.33; N, 12.03; gefunden: C 65.17, H 3.87, N 11.92.

N,N'-Bis(2-nitrophenyl)pyridin-2,6-dicarboxamid (48i)^[96b]

C₁₉H₁₃N₅O₆ $M = 407.34 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Zu einer Lösung aus 2-Nitroanilin (**47i**, 2.77 g, 20.0 mmol) und NEt₃ (2.26 g, 22.3 mmol) in abs. DMF (60 mL) wurde **68** (2.05 g, 10.0 mmol) in kleinen Portionen zugegeben und bei 60 °C für 3 d gerührt. Anschließend wurde mit dest. H₂O (120 mL) verdünnt. Die resultierende Suspension wurde filtriert und der Filterrückstand mit H₂O (30 mL) gewaschen. Nach Umkristallisation aus MeOH wurde Verbindung **48i** (2.73 g, 6.69 mmol, 67%) als gelber Feststoff erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): $\delta = 7.48\text{--}7.53$ (m, CH, 2H), 7.86–7.90 (m, CH, 2H), 8.16–8.21 (m, CH, 4H), 8.35–8.40 (m, CH, 1H), 8.42–8.44 (m, CH, 2H), 11.75 (s, NH, 2H) ppm.

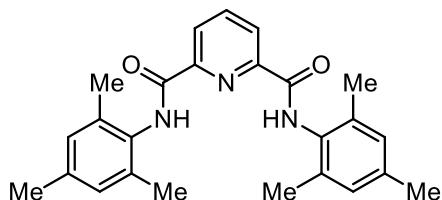
¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆, 333 K): $\delta = 124.25$ (2×CH), 125.22 (2×CH), 125.27 (2×CH), 125.58 (2×CH), 131.51 (2×C), 134.68 (2×CH), 140.49 (C), 140.51 (2×CH), 147.74 (2×C), 161.41 (2×C=O) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3476$ (b), 3357 (b), 3297 (b), 3100 (vw), 1694 (s), 1649 (vw), 1648 (vw), 1624 (w), 1606 (m), 1580 (s), 1546 (w), 1530 (w), 1497 (vs), 1454 (m), 1423 (vs), 1336 (vs), 1271 (vs), 1231 (s), 1161 (m), 1146 (s), 1129 (m), 1069 (m), 1046 (m), 1013 (w), 1000 (m), 965 (m), 950 (m), 899 (m), 872 (w), 860 (m), 845 (m), 786 (s), 740 (vs), 682 (vs), 668 (s) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%): 407 (12) [M⁺], 362 (23), 361 (100) [M⁺-NO₂], 216 (26), 196 (13) [M⁺-C₇H₅N₃O₅], 195 (50), 171 (8), 170 (7), 157 (8), 105 (27), 91 (10), 90 (10), 78 (9), 77 (22).

HRMS (EI, 70 eV): *m/z* 407.0860 berechnet für C₁₉H₁₃N₅O₆; gefunden: 407.0856 [M⁺].

Elementaranalyse: Berechnet (%) für C₁₉H₁₃N₅O₆: C, 56.02; H, 3.22; N, 17.19; gefunden: C 55.82, H 3.01, N 17.09.

N,N'-Dimesitylpyridin-2,6-dicarboxamid (48j)^[129]

$C_{25}H_{27}N_3O_2$ $M = 401.50 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Entsprechend **AV-III** wurden 2,4,6-Trimethylanilin (**47j**, 2.79 g, 20.6 mmol) und NEt_3 (2.32 g, 22.9 mmol) in abs. THF (50 mL) vorgelegt und mit **68** (2.10 g, 10.3 mmol) umgesetzt. Nach Umkristallisation (MTBE:Heptan, 1:5, v/v) wurde Verbindung **48j** (1.37 g, 3.41 mmol, 33%) als farbloser Feststoff erhalten.

1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.24$ (s, CH_3 , 12H), 2.31 (s, CH_3 , 6H), 6.95 (s, CH , 4H), 8.10–8.16 (m, CH , 1H), 8.50–8.52 (m, CH , 2H), 9.12 (s, NH , 2H) ppm.

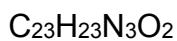
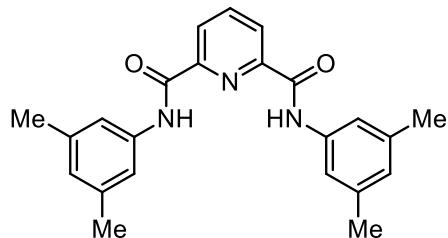
$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 18.40$ ($4\times\text{CH}_3$), 20.92 ($2\times\text{CH}_3$), 125.56 ($2\times\text{CH}$), 129.00 ($4\times\text{CH}$), 130.52 ($2\times\text{C}$), 134.88 ($4\times\text{C}$), 137.14 ($2\times\text{C}$), 139.34 (CH), 148.85 ($2\times\text{C}$), 161.59 ($2\times\text{C=O}$) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3288$ (br), 3010 (vw), 2916 (w), 2859 (w), 1660 (s), 1610 (w), 1589 (w), 1570 (w), 1500 (s), 1439 (m), 1374 (m), 1302 (m), 1230 (m), 1163 (m), 1129 (m), 1035 (m), 1014 (m), 1000 (m), 956 (w), 900 (w), 845 (s), 784 (m), 752 (m), 732 (m), 715 (m), 673 (m) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV): m/z (%): 402 (13), 401 (45) [M^+], 374 (28), 373 (100) [$\text{M}^+-\text{C}_2\text{H}_4$], 346 (22), 345 (86), 328 (9), 223 (10), 211 (31), 210 (20), 209 (12), 199 (39), 196 (10), 195 (11), 161 (11), 135 (18), 134 (53), 120 (15), 119 (10), 105 (10), 91 (28), 77 (16).

HRMS (EI, 70 eV): m/z 401.2098 berechnet für $C_{25}H_{27}N_3O_2$; gefunden: 401.2094 [M^+].

Elementaranalyse: Berechnet (%) für $C_{25}H_{27}N_3O_2$: C, 74.79; H, 6.78; N, 10.47; gefunden: C 74.69, 6.79, N 10.14.

N,N'-Bis(3,5-dimethylphenyl)pyridin-2,6-dicarboxamid (48k)^[130]

Entsprechend **AV-III** wurden 3,5-Dimethylanilin (**47k**, 2.41 g, 19.9 mmol) und NEt_3 (2.21 g, 21.8 mmol) in abs. THF (50 mL) vorgelegt und mit **68** (2.04 g, 10.0 mmol) umgesetzt. Der Rückstand wurde in Ethylacetat (50 mL) aufgenommen und mit dest. H_2O (30 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde filtriert und der Rückstand mit Et_2O gewaschen. Nach Trocknung im Vakuum wurde Verbindung **48k** (3.57 g, 9.56 mmol, 96%) als farbloser Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.33$ (s, CH_3 , 12H), 6.83 (s, CH , 2H), 7.39 (s, CH , 4H), 8.11–8.14 (m, CH , 1H), 8.45–8.48 (m, CH , 2H), 9.47 (s, NH , 2H) ppm.

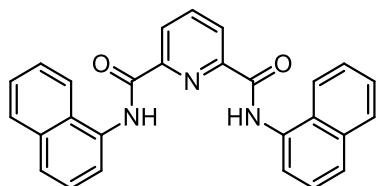
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}-\text{NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 21.37$ (4 \times CH_3), 118.15 (4 \times CH), 125.41 (2 \times CH), 126.75 (2 \times CH), 136.89 (2 \times C), 138.86 (4 \times C), 139.40 (CH), 149.09 (2 \times C), 161.17 (2 \times C=O) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3296$ (b), 2913 (vw), 1675 (sh), 1665 (s), 1613 (m), 1600 (m), 1540 (vs), 1460 (s), 1417 (s), 1377 (w), 1322 (w), 1302 (m), 1268 (vw), 1228 (w), 1181 (m), 1166 (w), 1143 (w), 1135 (w), 1075 (m), 1038 (w), 1000 (w), 977 (w), 928 (vw), 897 (w), 885 (w), 872 (w), 849 (m), 835 (vs), 782 (vw), 765 (vw), 728 (m), 697 (w), 687 (vs), 670 (vs), 663 (vs) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV): m/z (%): 374 (27), 373 (100) [M^+], 211 (17), 197 (10), 186 (10), 185 (49), 121 (10), 106 (10), 105 (10), 91 (11), 77 (17).

HRMS (EI, 70 eV): m/z 373.1785 berechnet für $C_{23}H_{23}N_3O_2$; gefunden: 373.1781 [M^+].

Elementaranalyse: Berechnet (%) für $C_{23}H_{23}N_3O_2$: C, 73.97; H, 6.21; N, 11.25; gefunden (%): C 73.81, H 6.21, N 11.11.

N,N'-Di(naphthalen-1-yl)pyridin-2,6-dicarboxamid (48I)^[127a] $C_{27}H_{19}N_3O_2$ $M = 417.46 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Entsprechend **AV-III** wurden 2-Naphthylamin (**47I**, 2.95 g, 20.6 mmol) und NEt₃ (2.27 g, 22.4 mmol) in abs. THF (60 mL) vorgelegt und mit **68** (2.11 g, 10.3 mmol) umgesetzt. Der Rückstand wurde in Ethylacetat (50 mL) aufgenommen und mit dest. H₂O (30 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde filtriert und der Rückstand mit Et₂O gewaschen. Nach Trocknung im Vakuum wurde Verbindung **48I** (4.05 g, 9.71 mmol, 94%) als farbloser Feststoff erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.35\text{--}7.39$ (m, CH, 2H), 7.49–7.51 (m, CH, 2H), 7.53–7.58 (m, CH, 2H), 7.75–7.77 (m, CH, 2H), 7.91–7.93 (m, CH, 2H), 8.07–8.10 (m, CH, 2H), 8.16–8.20 (m, CH, 1H), 8.32–8.34 (m, CH, 2H), 8.56–8.58 (m, CH, 2H), 10.25 (s, NH, 2H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CDCl₃): $\delta = 119.77$ (2×CH), 119.91 (2×CH), 125.86 (2×CH), 125.89 (2×CH), 125.93 (2×CH), 126.08 (2×CH), 126.63 (2×C), 126.78 (2×CH), 129.08 (2×CH), 131.68 (2×C), 134.12 (2×C), 139.76 (CH), 149.14 (2×C), 161.42 (2×C=O) ppm.

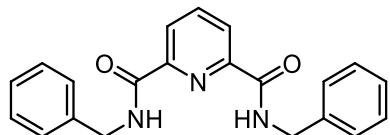
IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3294$ (b), 3050 (vw), 3010 (vw), 1674 (w), 1657 (m), 1630 (vw), 1598 (vw), 1543 (s), 1528 (s), 1500 (s), 1447 (w), 1434 (w), 1404 (m), 1364 (w), 1349 (m), 1301 (w), 1267 (w), 1249 (m), 1227 (m), 1217 (w), 1177 (w), 1165 (w), 1155 (w), 1139 (m), 1080 (m) 1038 (w), 1019 (w), 998 (w), 963 (w), 951 (w), 930 (w), 885 (w), 857 (w), 835 (w), 790 (m), 784 (s), 768 (vs), 746 (s), 736 (s), 709 (w), 687 (w), 669 (m) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%): 418 (34), 417 (100) [M⁺], 222 (14), 221 (98) [M⁺-C₁₂H₉N₂O], 220 (27), 219 (14), 143 (14), 127 (11) [C₁₀H₇⁺], 115 (51), 114 (19), 77 (11).

HRMS (EI, 70 eV): *m/z* 417.1472 berechnet für C₂₇H₁₉N₃O₂; gefunden: 417.1462 [M⁺].

Elementaranalyse: Berechnet (%) für C₂₇H₁₉N₃O₂: C, 77.68; H, 4.59; N, 10.07; gefunden: C 77.68, H 4.65, N 9.97.

N,N'-Dibenzylpyridin-2,6-dicarboxamid (48m)^[131]



C₂₁H₁₉N₃O₂ M = 345.39 g·mol⁻¹

Entsprechend **AV-III** wurden Benzylamin (**47m**, 429 mg, 4.00 mmol) und NEt₃ (438 mg, 4.33 mmol) in abs. THF (50 mL) vorgelegt und mit **68** (409 mg, 2.00 mmol) umgesetzt. Nach Umkristallisation (Toluol:Heptan, 1:1, v/v) wurde Verbindung **48m** (527 mg, 1.53 mmol, 76%) als farbloser Feststoff erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 4.62 (d, *J* = 6.45 Hz, CH₂, 4H), 7.22–7.28 (m, CH, 2H), 7.31–7.34 (m, CH, 8H), 8.17–8.22 (m, CH, 1H), 8.25–8.28 (m, CH, 2H), 9.91 (t, ³*J* = 6.42 Hz, NH, 2H) ppm.

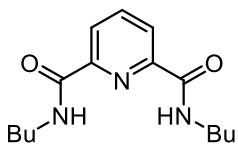
¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 42.14 (2×CH₂), 124.53 (2×CH), 126.84 (2×CH), 126.91 (4×CH), 128.38 (4×CH), 139.32 (2×C), 139.60 (CH), 148.66 (2×C), 163.36 (2×C=O) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3340 (w), 3291 (vw), 3066 (vw), 3029 (vw), 2910 (vw), 2865 (vw), 1674 (sh), 1653 (vs), 1606 (vw), 1584 (vw), 1560 (vw), 1527 (vs), 1496 (s), 1452 (s), 1436 (s), 1362 (m), 1311 (w), 1298 (w), 1279 (w), 1249 (m), 1234 (m), 1201 (w), 1176 (m), 1146 (w), 1086 (m), 1077 (m), 1062 (w), 1028 (m), 1003 (m), 994 (m), 983 (m), 926 (w), 906 (w), 840 (s), 785 (w), 732 (vs), 714 (vs), 695 (vs), 671 (vs) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%): 345 (9) [M⁺], 317 (22), 212 (6), 211 (15) [M⁺-C₈H₈NO], 185 (6), 167 (7), 121 (7), 107 (10), 106 (100) [C₇H₈N⁺], 91 (44), 79 (7), 78 (6), 77 (9), 65 (8).

HRMS (EI, 70 eV): *m/z* 345.1472 berechnet für C₂₁H₁₉N₃O₂; gefunden: 345.1470 [M⁺].

Elementaranalyse: Berechnet (%) für C₂₁H₁₉N₃O₂: C, 73.03; H, 5.54; N, 12.17; gefunden: C, 73.08; H, 5.47; N, 12.17.

N,N'-Dibutylpyridin-2,6-dicarboxamid (48n)^[132]

$C_{15}H_{23}N_3O_2$ $M = 277.36 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Entsprechend **AV-III** wurden Butylamin (**47n**, 580 mg, 7.93 mmol) und NEt₃ (438 mg, 4.33 mmol) in abs. THF (30 mL) vorgelegt und mit **68** (412 mg, 2.02 mmol) umgesetzt. Nach Umkristallisation (Toluol:Heptan, 1:1, v/v) wurde Verbindung **48n** (475 mg, 1.71 mmol, 85%) als farbloser Feststoff erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.91 (t, J = 7.31 Hz, CH₃, 6H), 1.34–1.44 (m, CH₂, 4H), 1.55–1.64 (m, CH₂, 4H), 3.45 (q, J = 6.86 Hz, CH₂, 4H), 7.98–8.03 (m, CH, 1H), 8.02 (br, NH, 2H), 8.33–8.36 (m, CH, 2H) ppm.

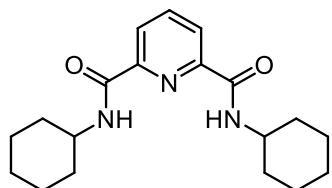
¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 13.71 (2×CH₃), 20.13 (2×CH₂), 31.73 (2×CH₂), 39.33 (2×CH₂), 124.83 (2×CH), 138.91 (CH), 148.91 (2×C), 163.50 (2×C=O) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3322 (m), 3270 (m), 2958 (m), 2931 (m), 2871 (m), 1674 (s), 1644 (s), 1524 (s), 1460 (m), 1443 (s), 1411 (m), 1371 (m), 0311 (m), 1243 (m), 1221 (m), 1173 (m), 1000 (m), 950 (w), 850 (m), 809 (m), 777 (m), 741 (s), 673 (s) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/z (%): 277 (13) [M⁺], 235 (16), 234 (100) [M⁺-C₃H₇], 232 (10), 220 (20), 219 (13) [M⁺-C₄H₁₀], 206 (29), 205 (43) [M⁺-C₅H₁₂], 204 (10), 179 (20), 178 (41), 177 (16), 135 (28), 134 (14), 121 (10), 107 (18), 106 (41), 105 (25), 78 (29), 77 (22), 72 (65).

HRMS (EI, 70 eV): m/z 277.1784 berechnet für $C_{15}H_{23}N_3O_2$; gefunden: 277.1782 [M⁺].

Elementaranalyse: Berechnet (%) für $C_{15}H_{23}N_3O_2$: C, 64.95; H, 8.36; N, 15.15; gefunden: C 65.13, H 8.24, N 15.35.

N,N'-Dicyclohexylpyridin-2,6-dicarboxamid (48o)^[127b]

C₁₉H₂₇N₃O₂ $M = 329.44 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Zu einer Lösung aus Cyclohexylamin (**47o**, 1.98 g, 20.0 mmol) und NEt₃ (2.21 g, 21.8 mmol) in abs. THF (100 mL) wurde **68** (2.04 g, 10.0 mmol) in kleinen Portionen zugegeben und für 3 d gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter verminderter Druck entfernt. Der Rückstand wurde in CH₂Cl₂ (240 mL) aufgenommen und mit dest. H₂O (30 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde mit MgSO₄ getrocknet und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Nach Umkristallisation (Toluol:Heptan, 1:1, v/v) wurde Verbindung **48o** (2.99 g, 9.08 mmol, 91%) als farbloser Feststoff erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.19\text{--}1.53$ (m, CH₂, 10H), 1.59–1.70 (m, CH₂, 2H), 1.70–1.81 (m, CH₂, 4H), 1.97–2.09 (m, CH₂, 4H), 3.94–4.06 (m, CH, 2H), 7.61 (m, NH, 2H), 7.99–8.02 (m, CH, 1H), 8.33–8.35 (m, CH, 2H) ppm.

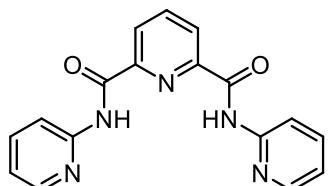
¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, CDCl₃): $\delta = 24.70$ (4×CH₂), 25.49 (2×CH₂), 32.92 (4×CH₂), 48.21 (2×CH), 124.84 (2×CH), 138.87 (CH), 149.04 (2×C), 162.45 (2×C=O) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3281$ (m), 2961 (vw), 2928 (m), 2848 (m), 1661 (s), 1642 (s), 1591 (vw), 1569 (w), 1533 (s), 1466 (w), 1450 (m), 1351 (m), 1337 (m), 1324 (m), 1294 (w), 1250 (m), 1230 (m), 1195 (vw), 1174 (m), 1149 (w), 1087 (m), 1076 (m), 1055 (vw), 1029 (vw), 999 (m), 972 (m), 951 (vw), 912 (vw), 891 (m), 841 (s), 788 (w), 754 (m), 723 (m), 671 (s) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/z (%): 329 (23) [M⁺], 286 (8), 272 (6), 230 (27), 204 (13), 202 (14), 166 (10), 159 (18), 149 (16), 122 (13), 121 (15), 105 (11), 98 (100) [C₆H₁₂N⁻], 78 (12), 55 (15), 41 (11).

HRMS (EI, 70 eV): m/z 329.2097 berechnet für C₁₉H₂₇N₃O₂: gefunden: 329.2099 [M⁺].

Elementaranalyse: Berechnet (%) für C₁₉H₂₇N₃O₂: C, 69.27; H, 8.26; N, 12.76; gefunden: C 69.20, H 8.10, N 12.80.

N,N'-Di(pyridin-2-yl)pyridin-2,6-dicarboxamid (48p)^[133] $C_{17}H_{13}N_5O_2$ $M = 319.32 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Zu einer Lösung aus **68** (1.02 g, 5.01 mmol) in abs. Toluol (5 mL) wurde eine Lösung aus 2-Aminopyridin (**47p**, 941 mg, 10.0 mmol) in abs. Toluol (5 mL) bei 23 °C zugegeben und für 5 h bei 110 °C gerührt. Anschließend wurde die Lösung mit gesättigter NaHCO₃-Lösung (3×10 mL) und dest. H₂O (10 mL) behandelt. Die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Nach Umkristallisation (CHCl₃:EtOH, 1:1, v/v) wurde Verbindung **48p** (3.52 mg, 1.10 mmol, 22%) als farbloser Feststoff erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): $\delta = 7.22\text{--}7.27$ (m, CH, 2H), 7.89–7.94 (m, CH, 2H), 8.27–8.34 (m, CH, 3H), 8.39–8.42 (m, CH, 2H), 8.48–8.50 (m, CH, 2H), 11.84 (s, NH, 2H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆): $\delta = 114.87$ (2×CH), 120.32 (2×CH), 125.90 (2×CH), 138.43 (2×CH), 139.82 (CH), 148.04 (2×CH), 148.94 (2×C), 151.59 (2×C), 162.78 (2×C=O) ppm.

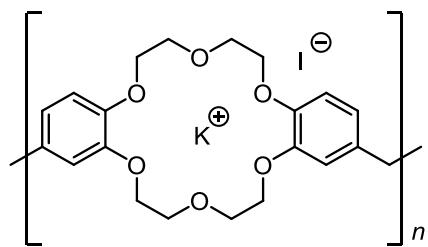
IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3364$ (m), 1685 (s), 1589 (m), 1574 (s), 1518 (s), 1459 (m), 1432 (s), 1316 (m), 1309 (m), 1237 (m), 1212 (m), 1159 (m), 1150 (m), 1137 (m), 1097 (m), 1069 (m), 1048 (m), 1015 (m), 1002 (m), 992 (s), 949 (m), 879 (m), 845 (m), 777 (s), 752 (s), 701 (s), 675 (vs), 654 (s) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%): 320 (8), 319 (37) [M⁺], 200 (14), 199 (100), 198 (19) [M⁺-C₆H₅N₂O], 171 (16), 170 (17), 121 (32) [C₆H₅N₂O], 79 (7), 78 (44), 77 (10), 67 (8).

HRMS (EI, 70 eV): *m/z* 319.1063 berechnet für C₁₇H₁₃N₅O₂; gefunden: 319.1070 [M⁺].

Elementaranalyse: Berechnet (%) für C₁₇H₁₃N₅O₂: C, 63.94; H, 4.10; N, 21.93; gefunden: C 63.96, H 4.22, N 21.73.

KI@PolyDB18K6 (55)



Charge A: Entsprechend **AV-I** wurde Polydibenzo-18-Krone-6 (**54**, 4.02 g) mit dem Filtrat einer gesättigten Lösung aus KI in MeOH (40 mL) zum entsprechenden KI@PolyDB18K6 (**55**, 5.76 g) umgesetzt. Dabei konnte eine Beladung von immobilisiertem KI auf PolyDB18K6 mit $1.163 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ ermittelt werden.

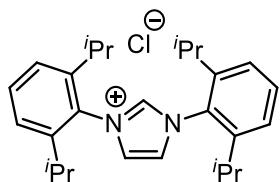
Elementaranalyse: C 44.00; H 4.66; O 31.93; K 4.548; I 14.86.

Charge B: Entsprechend **AV-I** wurde Polydibenzo-18-Krone-6 (**54**, 3.66 g) mit dem Filtrat einer gesättigten Lösung aus KI in MeOH (40 mL) zum entsprechenden KI@PolyDB18K6 (**55**, 5.97 g) umgesetzt. Dabei konnte eine Beladung von immobilisiertem KI auf PolyDB18K6 mit $1.636 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ ermittelt werden.

Elementaranalyse: C 36.72; H 3.70; O 29.51; K 6.395; I 23.68.

Charge C: Entsprechend **AV-I** wurde Polydibenzo-18-Krone-6 (**54**, 3.76 g) mit dem Filtrat einer gesättigten Lösung aus KI in MeOH (40 mL) zum entsprechenden KI@PolyDB18K6 (**55**, 6.23 g) umgesetzt. Dabei konnte eine Beladung von immobilisiertem KI auf PolyDB18K6 mit $1.980 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ ermittelt werden.

Elementaranalyse: C 38.06; H 5.02; O 25.63; K 7.742; I 24.46.

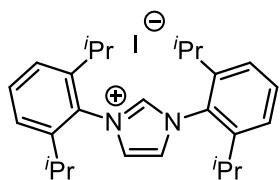
1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazoliumchlorid (57)^[111]

$C_{27}H_{37}ClN_2$ $M = 425.06 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Zu einer Lösung aus *N,N'*-Bis(2,6-diisopropylphenyl)ethandiimin (**63**, 16.9 g, 44.8 mmol, 1.0 equiv) und Paraformaldehyd (1.39 g, 46.3 mmol) in Ethylacetat (400 mL) wird bei 70 °C eine Lösung aus Trimethylsilylchlorid (5.06 g, 46.6 mmol) in Ethylacetat (9 mL) langsam zugetropft. Die Reaktionslösung wird für 2 h bei 70 °C gerührt und anschließend auf 0 °C abgekühlt. Die resultierende Suspension wird filtriert und der erhaltene Filterrückstand mit Ethylacetat gewaschen (3×200 mL). Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird Verbindung **57** (18.6 g, 44.7 mmol, 97%) als farbloser Feststoff erhalten werden.

1H -NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): $\delta = 1.16$ (d, $J = 7.05 \text{ Hz}$, CH₃, 12H), 1.26 (d, $J = 6.81 \text{ Hz}$, CH₃, 12H), 2.35 (sept, $J = 6.81 \text{ Hz}$, CH, 4H), 7.52–7.54 (m, CH, 4H), 7.66–7.72 (m, CH, 2H), 8.59 (d, $J = 1.47 \text{ Hz}$, CH, 2H), 10.23 (t, $J = 1.49 \text{ Hz}$, CH, 1H) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆): $\delta = 23.11$ (4×CH₃), 24.15 (4×CH₃), 28.66 (4×CH), 124.63 (4×CH), 126.22 (2×CH), 130.06 (2×C), 131.86 (2×CH), 139.35 (CH), 144.82 (4×C) ppm.

1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazoliumiodid (61)^[112]

$C_{27}H_{37}IN_2$ $M = 516.51 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Zu einer Lösung aus 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazoliumiodid (**57**, 4.33 g, 10.2 mmol) in H₂O (108 mL) wurde eine Lösung aus NaI (7.03 g, 46.9 mmol) in Aceton (130 mL) bei 23 °C hinzugefügt und für 1 h gerührt. Anschließend wurde auf

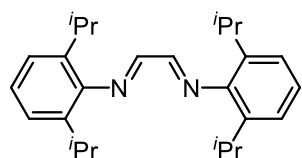
0 °C abgekühlt und die entstandene Suspension filtriert. Der erhaltenen Filterrückstand wird mit einem Gemisch aus H₂O/Aceton (1:1, 8 mL) gewaschen. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird Verbindung **61** (3.23 g, 6.24 mmol, 61%) als farbloser Feststoff erhalten werden.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 1.17 (d, *J* = 6.84 Hz, CH₃, 12H), 1.27 (d, *J* = 6.78 Hz, CH₃, 12H), 2.36 (sept, *J* = 6.79 Hz, CH, 4H), 7.53–7.55 (m, CH, 4H), 7.67–7.72 (m, CH, 2H), 8.58 (d, *J* = 1.47 Hz, CH, 2H), 10.18 (t, *J* = 1.47 Hz, CH, 1H) ppm.

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 23.09 (4×CH₃), 24.12 (4×CH₃), 28.62 (4×CH), 124.62 (4×CH), 126.18 (2×CH), 129.98 (2×C), 131.85 (2×CH), 139.20 (CH), 144.78 (4×C) ppm.

Elementaranalyse: Berechnet (%) für C₂₇H₃₇IN₂: C, 62.79; H, 7.22; I, 24.57; N, 5.42; gefunden: C 62.70, H 7.30, I 24.63, N 5.56.

N,N'-Bis(2,6-diisopropylphenyl)ethandiimin (63)^[110]

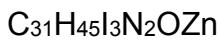
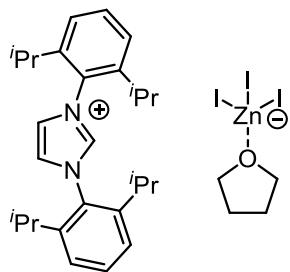


$C_{26}H_{36}N_2$ $M = 376.59 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Zu einer Lösung aus 2,6-Diisopropylanilin (**47b**, 21.84 g, 123.2 mmol) in *i*PrOH (85 mL) wird eine Lösung aus Glyoxal (**62**, 40 wt% in H₂O, 7.97 g, 54.9 mmol), H₂O (9 mL) in *i*PrOH (22 mL) langsam zugetropft. Anschließend wird die Lösung auf 70 °C erwärmt und 2 h gerührt. Nach Beenden der Reaktion wird die Lösung mit H₂O (90 mL) verdünnt und auf 0 °C abgekühlt. Der resultierende Suspension wird filtriert und mit erhaltene Filterrückstand mit MeOH (3×85 mL) gewaschen. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird Verbindung **63** (16.9 g, 44.8 mmol, 82%) als gelber Feststoff erhalten werden.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.23 (d, *J* = 6.89 Hz, CH₃, 24H), 2.96 (sept, *J* = 6.87 Hz, CH, 4H), 7.15–7.22 (m, CH, 6H), 8.12 (s, CH, 2H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 23.37 (8×CH₃), 28.01 (4×CH), 123.16 (4×CH), 125.10 (2×CH), 136.69 (4×C), 147.97 (2×C), 163.08 (2×CH) ppm.

1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazolium (triodo)-tetrahydrofuran-zink (66)

In einem Schlenkrohr wird eine Lösung aus trockenem ZnI_2 (217 mg, 0.680 mmol) und 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazoliumiodid (**61**, 352 mg, 0.681 mmol) in trockenes THF (6 mL) hergestellt. Die Lösung wird für 15 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend in flüssigem Stickstoff ausgefroren. Danach wird mit trockenem Hexan (6 mL) überschichtet und über Nacht auf 4 °C erwärmen lassen. Die resultierenden farblosen Kristalle werden von der überstehenden Lösung befreit und mit trockenem Hexan (2×5 mL) gewaschen. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird Verbindung **66** (577 mg, 0.635 mmol, 93%) als farbloser Feststoff erhalten werden.

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 1.20$ (d, $J = 6.87$ Hz, CH_3 , 12H), 1.34 (d, $J = 6.75$ Hz, CH_3 , 12H), 1.86–1.90 (m, THF), 2.50 (sept, $J = 6.81$ Hz, CH, 4H), 3.88–3.92 (m, THF), 7.37–7.39 (m, CH, 4H), 7.58–7.63 (m, CH, 2H), 8.25 (d, $J = 1.62$ Hz, CH, 2H), 8.40 (t, $J = 1.53$ Hz, CH, 1H) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (75 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 24.10$ (4× CH_3), 24.79 (4× CH_3), 25.35 (2× CH_2 , THF), 29.01 (4×CH), 68.61 (2× CH_2 , THF), 124.91 (4×CH), 127.60 (2×CH), 129.42 (2×C), 132.41 (2×CH), 135.32 (CH), 145.05 (4×C) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3166$ (w), 3129 (w), 3076 (w), 2962 (s), 2926 (m), 2868 (m), 1598 (w), 1544 (m), 1452 (s), 1385 (m), 1365 (m), 1332 (m), 1256 (w), 1207 (m), 1180 (m), 1096 (w), 1069 (w), 1053 (s), (1034 (s), 955 (w), 938 (w), 877 (s), 814 (s), 769 (m), 762 (s), 748 (s), 682 (m) cm^{-1} .

HRMS (ESI-TOF, negativ):

m/z 444.6431 berechnet für $^{64}ZnI_3$; gefunden: 444.64408;

m/z 446.63999 berechnet für $^{66}ZnI_3$; gefunden: 446.64101;

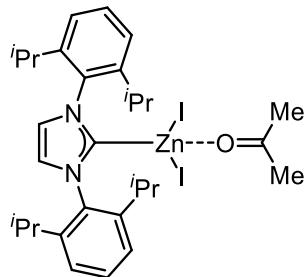
m/z 448.6388 berechnet für $^{68}\text{ZnI}_3$; gefunden: 448.63987.

HRMS (ESI-TOF, positiv):

m/z 389.29513 berechnet für $\text{C}_{27}\text{H}_{37}\text{N}_2$; gefunden: 389.29531.

Elementaranalyse: Berechnet (%) für $\text{C}_{31}\text{H}_{45}\text{I}_3\text{N}_2\text{Zn}$: C, 41.02; H, 5.00; N, 3.09; gefunden: C, 41.03; H, 5.01; N, 2.86.

1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazolium zinkiodid Aceton Addukt (67b)



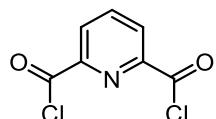
$\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{I}_2\text{N}_2\text{OZn}$ $M = 765.82 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

In einem Schlenkrohr wird eine Lösung aus trockenem ZnI_2 (70 mg, 0.22 mmol) und 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden (**25b**, 75 mg, 0.19 mmol) unter Argon-Atmosphäre in Et_2O (2 mL) hergestellt und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Der entstehende Niederschlag wird abfiltriert und in wenig Aceton gelöst. Anschließend wird die Lösung in flüssigem Stickstoff ausgefroren. Danach wird mit trockenem Et_2O (3 mL) überschichtet und über Nacht auf 4 °C erwärmen lassen. Die resultierenden farblosen kristallinen Nadeln wurden von der überstehenden Lösung befreit und mit trockenem Et_2O (3×3 mL) gewaschen. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum wurde Verbindung **67b** (84 mg, 0.11 mmol, 57%) als farbloser Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.16$ (d, $J = 6.84$ Hz, CH_3 , 12H), 1.41 (d, $J = 6.75$ Hz, CH_3 , 12H), 2.18 (s, CH_3 , 6H, Aceton), 2.61–2.70 (m, CH, 4H), 7.26 (s, CH, 2H), 7.32–7.37 (m, CH, 4H), 7.50–7.53 (m, CH, 2H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}-\text{NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 23.63$ (4× CH_3), 25.67 (4× CH_3), 28.75 (4×CH), 31.04 (2× CH_3), 124.52 (4×CH), 124.78 (2×CH), 124.87 (2×CH), 131.13 (2×CH), 145.46 (4×C) ppm.

Pyridin-2,6-dicarbonyldichlorid (68)^[117]



$C_7H_3Cl_2NO_2$

$M = 204.01 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Unter Feuchtigkeitsausschluss wurde die Carbonsäure (**46**, 8.39 g, 50.2 mmol) mit SOCl_2 (72 mL) versetzt und bei einer Temperatur von 85 °C für 24 h gerührt. Anschließend wurde das überschüssige SOCl_2 abdestilliert. Der Rückstand wurde in CH_2Cl_2 gelöst und über Kieselgel filtriert. Das Produkt **68** (9.94 g, 48.7 mmol, 97%) wurde nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum als farbloser Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.15\text{--}8.20$ (m, CH, 1H), 8.36–8.38 (m, CH, 2H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 128.93$ (2×CH), 139.35 (CH), 149.22 (2×C), 169.37 (2×C=O) ppm.

7.5.2. Kristallographische Daten

Verbindung	66	67b
Summenformel	$C_{35}H_{53}I_3N_2O_2Zn$	$C_{30}H_{42}I_2N_2OZn$
Molmasse [g·mol ⁻¹]	979.86	765.82
Farbe	farblos	farblos
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	<i>Fdd2</i>	<i>P2₁/c</i>
Gitterkonstanten		
<i>a</i> [Å]	29.2274(7)	10.4034(2)
<i>b</i> [Å]	57.8619(14)	20.3764(5)
<i>c</i> [Å]	9.5436(3)	15.4407(3)
α [°]	90	90
β [°]	90	92.287(2)
γ [°]	90	90
Zellvolumen [Å ³]	16139.7(7)	3270.57(12)
Formeleinheiten Z	16	4
Dichte [g·cm ⁻³]	1.613	1.555
μ (Mo K α) [mm ⁻¹]	2.933	2.662
Temperatur [K]	150(2)	150(2)
Gemessene Reflexe	72329	56690
Symmetrieunabh. Reflexe	10002	7895
Beobachtete Reflexe	9498	6930
Anzahl der Parameter	390	335
GOF (F^2)	1.098	1.010
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0482	0.0196
wR_2 (alle Daten)	0.1486	0.0525
CCDC Number	1435330	1435331

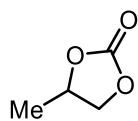
8. Abkürzungsverzeichnis

18K6	18-Krone-6	<i>E</i>	Elektrophil
$\tilde{\nu}$	Wellenzahlen	EA	Elementaranalyse
\mathcal{D}	Dispersität	EDX	Energiedispersive
δ	Chemische		Röntgenspektroskopie
	Verschiebung (NMR)	EI	Elektronenstoßionisation
\AA	Ångström	EMIM	1-Ethyl-3-methylimidazolium
atm	Atmosphäre		
ATR	Attenuated Total	ESI	Elektronenspray-ionisation
	Reflection		
	(abgeschwächte	Et	Ethyl
	Totalreflexion)	EtOH	Ethanol
BDI	β -Diiminat	Et ₂ O	Diethylether
br	breit	equiv	Äquivalente
Bu	Butyl	eV	Elektronenvolt
<i>c</i>	Konzentration	FID	Flammenionisations-detektor
$^{\circ}\text{C}$	Grad Celcius	FT	Fourier Transfrom
CD	Cyclodextrin	g	Gramm
CHC	Cyclohexencarbonat	GC	Gaschromatographie
CH ₃ CN	Acetonitril	GPC	Gelpermeations-chromatographie
CHO	Cyclohexenoxid		
<i>d</i>	Dublett (NMR)	Gt	Gigatonnen
DBU	1,8-Diazabicyclo-[5.4.0]undecen-7-en	<i>H</i>	Enthalpie
DEPT	Distortionless	h	Stunden
	Enhancement by	H ₂ O	Wasser
	Polarization Transfer	Hex	Hexyl
dest.	destilliert	HRMS	High-Resolution Mass Spectrometry
dipp	2,6-Diisopropylphenyl		
DMAP	4-Dimethylaminopyridin	Hz	Hertz
DMC	Dimetallcyanid	<i>i</i> Bu	<i>iso</i> -Butyl
DMF	Dimethylformamid	<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl
DMSO	Dimethylsulfoxid	<i>i</i> PrOH	<i>iso</i> -Propanol

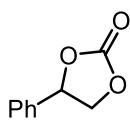
IPr	1,3-Bis(2,6-diisopropyl-phenyl)-imidazol-2-yliden	min	Minuten
		mmol	Millimol
IPr·HCl	1,3-Bis(2,6-diisopropyl-phenyl)-imidazolium-chlorid	mol	Mol
		mol%	Stoffmengenanteil
IPr·HCl	1,3-Bis(2,6-diisopropyl-phenyl)imidazoliumiodid	MS	Massenspektrometrie
IR	Infrarot	Naph	Naphthyl
J	Kopplungskonstante	NMeIm	N-Methylimidazol
K	Kelvin	NMR	Nuclear Magnetic
k	Kilo		Resonance
Kat.	Katalysator	Nu	(Kernspinresonanzspektroskopie)
kJ	Kilojoule	p	<i>para</i>
L	Liter	PC	Propylencarbonat
M ⁺	Molekülion	PCHO	Polycyclohexenoxid
M	Molar (mol·L ⁻¹)	PCHC	Polycyclohexen-carbonat
M	Molmasse		
m	medium (IR); Multiplett (NMR); Meter	Ph	Phenyl
mL	Milliliter	PO	Propylenoxid
M _n	Zahlenmittel der Molmasse	PolyDB18K6	Dibenzo-18-Krone-6
Mt	Megatonnen	PPC	Polypropylencarbonat
M _w	Massenmittel der Molmasse	PPH ₃	Triphenylphosphin
m/z	Verhältnis von Masse zu Ladung	ppm	parts per million
		q	Quartett (NMR)
		S	Selektivität
		s	strong (IR), Singulett (NMR)
max	Maximum	scCO ₂	überkritisches CO ₂
Me	Methyl	sh	Shoulder (IR)
MEK	Methylethylketon	t	Triplet (NMR), Zeit
MeOH	Methanol	T	Temperatur
Mes	Mesityl	TBAB	Tetrabutylammonium-bromid
MHz	Megahertz	^t Bu	<i>tert</i> -Butyl

TEM	Transmissions-elektronenmikroskopie	TOF	turnover frequency; time of flight (MS)
TGA	thermogravimetrische Analyse	TON	turnover number
theo.	theoretisch	vs	very strong (IR)
THF	Tetrahydrofuran	vw	very weak (IR)
TMSCI	Trimethylsilylchlorid	w	weak (IR)

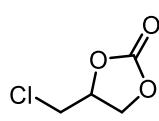
9. Liste der synthetisierten Verbindungen



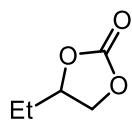
3a



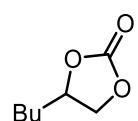
3b



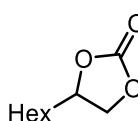
3d



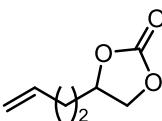
3e



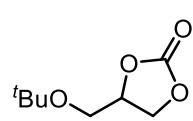
3f



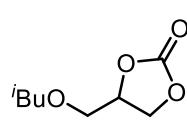
3g



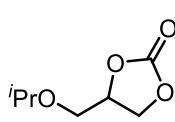
3h



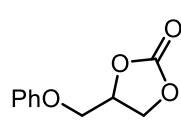
3i



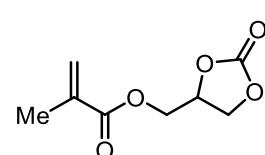
3j



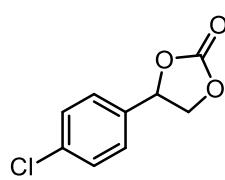
3k



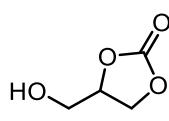
3l



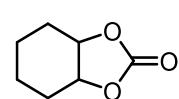
3m



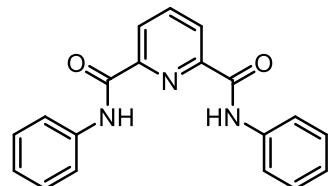
3n



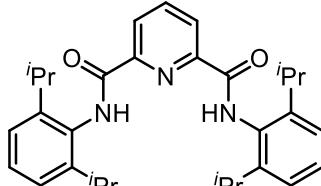
3o



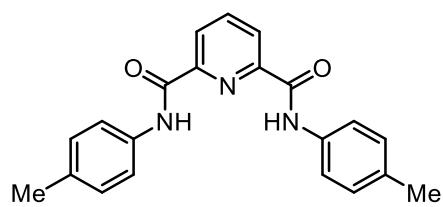
4



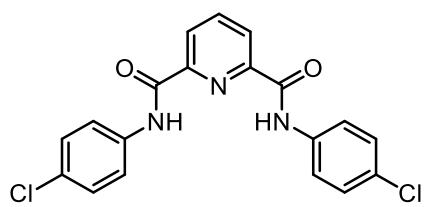
48a



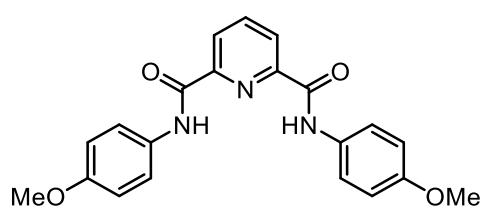
48b



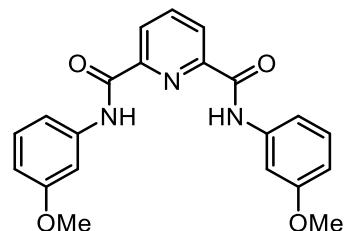
48c



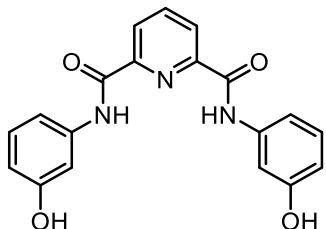
48d



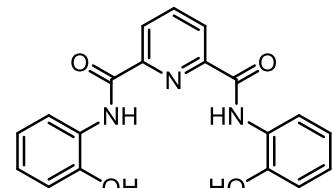
48e



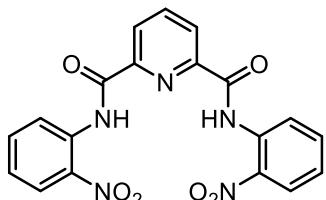
48f



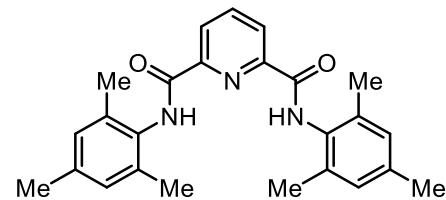
48g



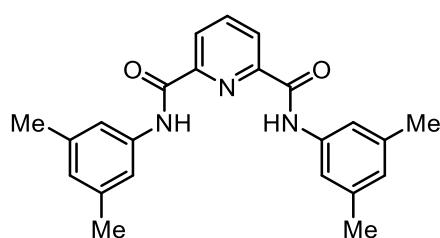
48h



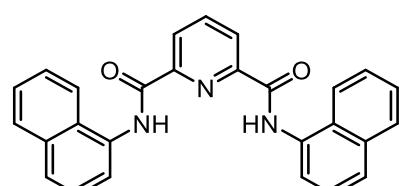
48i



48j



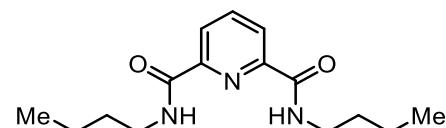
48k



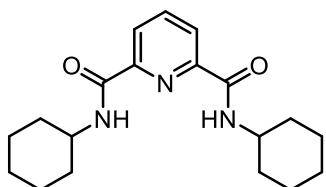
48l



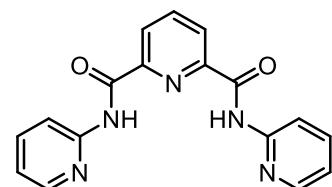
48m



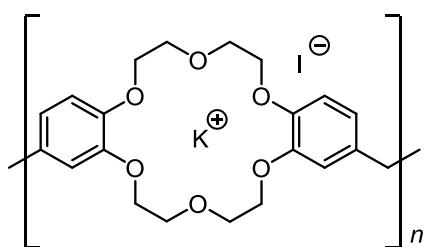
48n



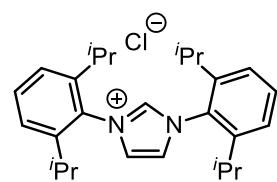
48o



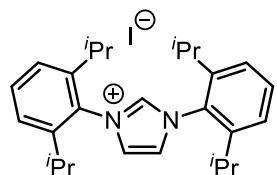
48p



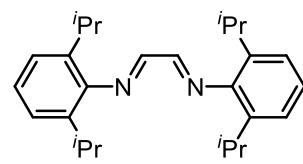
55



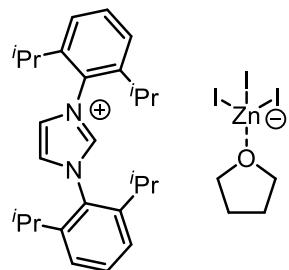
57



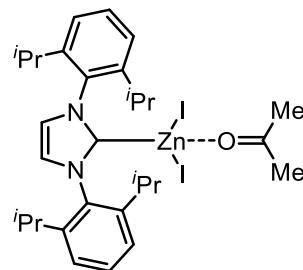
61



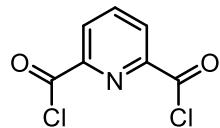
63



66



67b



68

10. Literatur

- [1] a) P. Leclercq, J. Oerlemans, *Climate Dynamics* **2012**, 38, 1065–1079; b) M. Latif, *Klimawandel und Klimadynamik*, (Eds.), Eugen Ulmer Verlag, Stuttgart, **2009**; c) J. T. Houghton, *Global Warming: The complete Briefing*, 2. Edition ed., (Eds.), Cambridge University Press, Cambridge, **2001**.
- [2] a) G. Centi, G. Iaquaniello, S. Perathoner, *ChemSusChem* **2011**, 4, 1265–1273; b) M. Aresta, *Carbon Dioxide as Chemical Feedstock*, (Eds.), Wiley-VCH, Weinheim, **2010**.
- [3] A. Dibenedetto, A. Angelini, P. Stufano, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2014**, 89, 334–353.
- [4] a) G. Tangen, E. G. B. Lindeberg, A. Nøttvedt, S. Eggen, *Energy Procedia* **2014**, 51, 326–333; b) P. Markewitz, W. Kuckshinrichs, W. Leitner, J. Linssen, P. Zapp, R. Bongartz, A. Schreiber, T. E. Muller, *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5, 7281–7305; c) Y. Wu, J. J. Carroll, Z. Du, *Carbon dioxide sequestration and related technologies*, Y. Wu (Eds.), Wiley, Hoboken, New Jersey, **2011**.
- [5] a) M. Takht Ravanchi, S. Sahebdelfar, *Appl. Petrochem. Res.* **2014**, 4, 63–77; b) M. Aresta, A. Dibenedetto, A. Angelini, in *CO₂ Chemistry*, Vol. 66, (Eds.: M. Aresta, R. V. Eldik), **2014**, pp. 259–288; c) *Carbon Dioxide Utilisation: Closing the Carbon Cycle*, P. Styring, E. A. Quadrelli, K. Armstrong (Eds.), Elsevier Science, **2014**.
- [6] M. Mikkelsen, M. Jorgensen, F. C. Krebs, *Energy Environ. Sci.* **2010**, 3, 43–81.
- [7] T. Sakakura, J.-C. Choi, H. Yasuda, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 2365–2387.
- [8] U.S. Energy Information Administration (EIA), *Annual Energy Outlook 2013* **2013**, p. World Carbon Dioxide Emissions.
- [9] P. Heffer, M. Prud'homme, *81st IFA Annual Conference, Fertilizer Outlook 2013–2017* IFA - International Fertilizer Industry Association, Chicago, **2013**.
- [10] a) F. T. Princiotta, *Global Climate Change - The Technology Challenge*, F. T. Princiotta (Eds.), Springer Science+Business Media B.V., Dordrecht, **2011**; b) D. M. D'Alessandro, B. Smit, J. R. Long, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 6194–6219; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 6058–6082.
- [11] L.-W. Su, X.-R. Li, Z.-Y. Sun, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2013**, 28, 541–550.
- [12] A. Haynes, in *Catalytic Carbonylation Reactions*, Vol. 18, (Ed.: M. Beller), Springer Berlin Heidelberg, **2006**, pp. 179–205.
- [13] G. J. Hatchings, C. P. Nicolaides, M. S. Scurrell, *Catal. Today* **1992**, 15, 23–49.
- [14] a) R. Schmitt, *J. Prakt. Chem.* **1885**, 31, 397–411; b) H. Kolbe, *J. Prakt. Chem.* **1874**, 10, 89–112.
- [15] R. Zevenhoven, S. Eloneva, S. Teir, *Catal. Today* **2006**, 115, 73–79.
- [16] K. H. Büchel, H.-H. Moretto, P. Woditsch, *Industrielle Anorganische Chemie*, K. H. Büchel, H.-H. Moretto, P. Woditsch (Eds.), Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- [17] W.-C. Shieh, S. Dell, O. Repič, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 2188–2191.
- [18] a) J. D. Holbrey, W. M. Reichert, I. Tkatchenko, E. Bouajila, O. Walter, I. Tommasi, R. D. Rogers, *Chem. Commun.* **2003**, 28–29; b) P. Tundo, M. Selva, *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 706–716.
- [19] a) S. Fukuoka, M. Kawamura, K. Komiya, M. Tojo, H. Hachiya, K. Hasegawa, M. Aminaka, H. Okamoto, I. Fukawa, S. Konno, *Green Chem.* **2003**, 5, 497–507; b) L. Myri, Cooper, Justin F., US002773070, **1956**.

- [20] M. A. Pacheco, C. L. Marshall, *Energy & Fuels* **1997**, *11*, 2–29.
- [21] CIR, C. I. Review, *J. Amer. Coll. Toxicol.* **1987**, *6*, 23–51.
- [22] a) M. Philipp, R. Bernhard, H. A. Gasteiger, B. Rieger, *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162*, A1319–A1326; b) O. Crowther, D. Keeny, D. M. Moureau, B. Meyer, M. Salomon, M. Hendrickson, *J. Pow. Sour.* **2012**, *202*, 347–351; c) R. F. Nelson, R. N. Adams, *J. Electroanal. Chem.* **1967**, *13*, 184–187.
- [23] B. Schäffner, M. Blug, D. Kruse, M. Polyakov, A. Köckritz, A. Martin, P. Rajagopalan, U. Bentrup, A. Brückner, S. Jung, D. Agar, B. Rüngeler, A. Pfennig, K. Müller, W. Arlt, B. Woldt, M. Graß, S. Buchholz, *ChemSusChem* **2014**, *7*, 1133–1139.
- [24] H. Domininghaus, *Kunststoffe: Eigenschaften und Anwendungen*, 8th ed., P. Elsner, P. Eyerer, T. Hirth (Eds.), Springer, Heidelberg, **2012**.
- [25] B. Schäffner, F. Schäffner, S. P. Verevkin, A. Börner, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4554–4581.
- [26] a) D. C. Stoian, E. Taboada, J. Llorca, E. Molins, F. Medina, A. M. Segarra, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 5489–5491; b) M. Honda, A. Suzuki, B. Noorjahan, K.-i. Fujimoto, K. Suzuki, K. Tomishige, *Chem. Commun.* **2009**, 4596–4598; c) K. Kohno, J.-C. Choi, Y. Ohshima, H. Yasuda, T. Sakakura, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 186–188.
- [27] N. Keller, G. Rebmann, V. Keller, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2010**, *317*, 1–18.
- [28] T. Sakakura, K. Kohno, *Chem. Commun.* **2009**, 1312–1330.
- [29] Empower Materials,
- [30] Econic Technologies, <http://www.eonic-technologies.com/>,
- [31] Novomer Inc., <http://www.novomer.com/>, *Empower Materials Inc.*,
- [32] Covestro, <http://www.coatings.covestro.com/>,
- [33] J. Langanke, A. Wolf, J. Hofmann, K. Bohm, M. A. Subhani, T. E. Muller, W. Leitner, C. Gurtler, *Green Chem.* **2014**, *16*, 1865–1870.
- [34] a) M. W. Lehenmeier, C. Bruckmeier, S. Klaus, J. E. Dengler, P. Deglmann, A.-K. Ott, B. Rieger, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 8858–8869; b) D. J. Darensbourg, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2388–2410.
- [35] a) V. D'Elia, J. D. A. Pelletier, J.-M. Basset, *ChemCatChem* **2015**, *7*, 1906–1917; b) K. R. Roshan, A. C. Kathalikkattil, J. Tharun, D. W. Kim, Y. S. Won, D. W. Park, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 2023–2031; c) F. Castro-Gómez, G. Salassa, A. W. Kleij, C. Bo, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 6289–6298; d) P. P. Pescarmona, M. Taherimehr, *Catal. Sci. Technol.* **2012**, *2*, 2169–2187; e) J. Ma, J. Liu, Z. Zhang, B. Han, *Green Chem.* **2012**, *14*, 2410–2420; f) J.-Q. Wang, K. Dong, W.-G. Cheng, J. Sun, S.-J. Zhang, *Catal. Sci. Technol.* **2012**, *2*, 1480–1484.
- [36] a) D. J. Darensbourg, in *CO₂ Chemistry*, Vol. 66, (Eds.: M. Aresta, R. V. Eldik), **2014**, pp. 1–23; b) X.-B. Lu, D. J. Darensbourg, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1462–1484; c) D. Darensbourg, S. J. Wilson, *Green Chem.* **2012**, *14*, 2665–2671; d) D. J. Darensbourg, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 10765–10780; e) D. J. Darensbourg, M. W. Holtcamp, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *153*, 155–174.
- [37] M. Cokoja, M. E. Wilhelm, M. H. Anthofer, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *ChemSusChem* **2015**, *8*, 2436–2454.
- [38] Q. He, J. W. O'Brien, K. A. Kitselman, L. E. Tompkins, G. C. T. Curtis, F. M. Kerton, *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 1513–1528.
- [39] a) C. Martín, G. Fiorani, A. W. Kleij, *ACS Catalysis* **2015**, *5*, 1353–1370; b) G. Fiorani, W. S. Guo, A. W. Kleij, *Green Chem.* **2015**, *17*, 1375–1389.

- [40] a) J. W. Comerford, I. D. V. Ingram, M. North, X. Wu, *Green Chem.* **2015**, *17*, 1966–1987; b) M. North, R. Pasquale, C. Young, *Green Chem.* **2010**, *12*, 1514–1539.
- [41] L. Yang, H. Wang, *ChemSusChem* **2014**, *7*, 962–998.
- [42] M. R. Kember, A. Buchard, C. K. Williams, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 141–163.
- [43] B.-H. Xu, J.-Q. Wang, J. Sun, Y. Huang, J.-P. Zhang, X.-P. Zhang, S.-J. Zhang, *Green Chem.* **2015**, *17*, 108–122.
- [44] a) C. J. Whiteoak, N. Kielland, V. Laserna, F. Castro-Gómez, E. Martin, E. C. Escudero-Adán, C. Bo, A. W. Kleij, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 2264–2275; b) C. Beattie, M. North, P. Villuendas, C. Young, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 419–426; c) A. Buchard, M. R. Kember, K. G. Sandeman, C. K. Williams, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 212–214.
- [45] R. L. Paddock, S. T. Nguyen, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11498–11499.
- [46] N. Takeda, S. Inoue, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1978**, *51*, 3564–3567.
- [47] C.-X. Miao, J.-Q. Wang, Y. Wu, Y. Du, L.-N. He, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 236–241.
- [48] A. Decortes, A. W. Kleij, *ChemCatChem* **2011**, *3*, 831–834.
- [49] C. J. Whiteoak, E. Martin, M. M. Belmonte, J. Benet-Buchholz, A. W. Kleij, *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 469–476.
- [50] a) M. Galvan, M. Selva, A. Perosa, M. Noè, *Asian J. Org. Chem.* **2014**, *3*, 504–513; b) L.-N. He, H. Yasuda, T. Sakakura, *Green Chem.* **2003**, *5*, 92–94.
- [51] J. J. Shim, D. Kim, C. S. Ra, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2006**, *27*, 744–746.
- [52] J.-W. Huang, M. Shi, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 6705–6709.
- [53] J. Sun, L. Wang, S. Zhang, Z. Li, X. Zhang, W. Dai, R. Mori, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2006**, *256*, 295–300.
- [54] Y. Zhou, S. Hu, X. Ma, S. Liang, T. Jiang, B. Han, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2008**, *284*, 52–57.
- [55] T. Werner, H. Büttner, *ChemSusChem* **2014**, *7*, 3268–3271.
- [56] J. Peng, Y. Deng, *New J. Chem.* **2001**, *25*, 639–641.
- [57] H. Kawanami, A. Sasaki, K. Matsui, Y. Ikushima, *Chem. Commun.* **2003**, 896–897.
- [58] a) L.-F. Xiao, F.-W. Li, J.-J. Peng, C.-G. Xia, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *253*, 265–269; b) Y. J. Kim, R. S. Varma, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 7882–7891; c) J. Palgunadi, O. S. Kwon, H. Lee, J. Y. Bae, B. S. Ahn, N.-Y. Min, H. S. Kim, *Catal. Today* **2004**, *98*, 511–514; d) H. S. Kim, J. J. Kim, H. Kim, H. G. Jang, *J. Catal.* **2003**, *220*, 44–46.
- [59] J. Sun, S. Zhang, W. Cheng, J. Ren, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 3588–3591.
- [60] A. Rokicki, W. Kuran, B. P. Marcinick, *Monatsch. Chem.* **1984**, *115*, 205–214.
- [61] J. Song, Z. Zhang, B. Han, S. Hu, W. Li, Y. Xie, *Green Chem.* **2008**, *10*, 1337–1341.
- [62] Z. Yang, J. Sun, W. Cheng, J. Wang, Q. Li, S. Zhang, *Catal. Commun.* **2014**, *44*, 6–9.
- [63] a) T. Werner, N. Tenhumberg, *J. CO₂ Util.* **2014**, *7*, 39–45; b) B. Xiao, J. Sun, J. Wang, C. Liu, W. Cheng, *Synth. Commun.* **2013**, *43*, 2985–2997.
- [64] T. Werner, N. Tenhumberg, H. Büttner, *ChemCatChem* **2014**, *6*, 3493–3500.
- [65] a) E. R. Pérez, R. H. A. Santos, M. T. P. Gambardella, L. G. M. de Macedo, U. P. Rodrigues-Filho, J.-C. Launay, D. W. Franco, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 8005–8011; b) E. R. Pérez, M. O. da Silva, V. C. Costa, U. P. Rodrigues-Filho, D. W. Franco, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 4091–4093.

- [66] a) B. R. Van Ausdall, J. L. Glass, K. M. Wiggins, A. M. Aarif, J. Louie, *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 7935–7942; b) Y. Kayaki, M. Yamamoto, T. Ikariya, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 4258–4261; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 4194–4197; c) H. Zhou, W.-Z. Zhang, C.-H. Liu, J.-P. Qu, X.-B. Lu, *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 8039–8044; d) H. A. Duong, T. N. Tekavec, A. M. Arif, J. Louie, *Chem. Commun.* **2004**, 112–113; e) N. Kuhn, M. Steimann, G. Weyers, Z. *Naturforsch.* **1999**, 54b, 427–433.
- [67] N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis* **1993**, 1993, 561–562.
- [68] M. D. Lechner, Klaus Gehrke, E. H. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie : Ein Lehrbuch für Chemiker, Physiker, Materialwissenschaftler und Verfahrenstechniker*, 5th ed., M. D. Lechner, E. H. Nordmeier (Eds.), Springer, Berlin, Heidelberg, **2014**.
- [69] R. F. T. Stepto, *Pure Appl. Chem.* **2009**, 81, 351–353.
- [70] G. W. Coates, D. R. Moore, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 6784–6806; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 6618–6639.
- [71] a) S. Klaus, M. W. Lehnmeier, C. E. Anderson, B. Rieger, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255, 1460–1479; b) M. Cokoja, C. Bruckmeier, B. Rieger, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 8662–8691; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 8510–8537.
- [72] A. M. Chapman, C. Keyworth, M. R. Kember, A. J. J. Lennox, C. K. Williams, *ACS Catalysis* **2015**, 1581–1588.
- [73] S. Inoue, H. Koinuma, T. Tsuruta, *J. Polym. Sci. C Polym. Lett.* **1969**, 7, 287–292.
- [74] a) M. Ree, J. Y. Bae, J. H. Jung, T. J. Shin, *J Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.* **1999**, 37, 1863–1876; b) K. Soga, E. Imai, I. Hattori, *Polym J* **1981**, 13, 407–410.
- [75] J. Kruper, S. William J., D. J., US Patent 4500704, **1983**.
- [76] J. Milgrom, US Patent 3278457, 3278457, 3278458, **1963**.
- [77] T. Aida, M. Ishikawa, S. Inoue, *Macromolecules* **1986**, 19, 8–13.
- [78] D. J. Dahrensbourg, M. W. Holtcamp, *Macromolecules* **1995**, 28, 7577–7579.
- [79] S. Mang, A. I. Cooper, M. E. Colclough, N. Chauhan, A. B. Holmes, *Macromolecules* **2000**, 33, 303–308.
- [80] L. E. Martinez, J. L. Leighton, D. H. Carsten, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 5897–5898.
- [81] D. J. Dahrensbourg, J. C. Yarbrough, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 6335–6342.
- [82] a) D. J. Dahrensbourg, R. M. Mackiewicz, J. L. Rodgers, C. C. Fang, D. R. Billodeaux, J. H. Reibenspies, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 6024–6034; b) D. J. Dahrensbourg, J. C. Yarbrough, C. Ortiz, C. C. Fang, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 7586–7591.
- [83] a) C. T. Cohen, G. W. Coates, *J. Polym. Sci. A Poly. Chem.* **2006**, 44, 5182–5191; b) C. T. Cohen, T. Chu, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 10869–10878.
- [84] a) X.-B. Lu, L. Shi, Y.-M. Wang, R. Zhang, Y.-J. Zhang, X.-J. Peng, Z.-C. Zhang, B. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 1664–1674; b) X.-B. Lu, Y. Wang, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 3658–3661; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 3574–3577.
- [85] a) W.-M. Ren, X. Zhang, Y. Liu, J.-F. Li, H. Wang, X.-B. Lu, *Macromolecules* **2010**, 43, 1396–1402; b) D. J. Dahrensbourg, R. M. Mackiewicz, A. L. Phelps, D. R. Billodeaux, *Acc. Chem. Res.* **2004**, 37, 836–844.

- [86] D. J. Darensbourg, R. M. Mackiewicz, D. R. Billodeaux, *Organometallics* **2005**, 24, 144–148.
- [87] Z. Qin, C. M. Thomas, S. Lee, G. W. Coates, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 5642–5645; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 5484–5487.
- [88] S. S, J. K. Min, J. E. Seong, S. J. Na, B. Y. Lee, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 7416–7419; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 7306–7309.
- [89] a) D. R. Moore, M. Cheng, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 11911–11924; b) S. D. Allen, D. R. Moore, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 683, 137–148; c) L. R. Rieth, D. R. Moore, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 15239–15248; d) 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; e) S. D. Allen, D. R. Moore, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 14284–14285; f) 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; g) M. Cheng, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 11018–11019.
- [90] M. W. Lehenmeier, S. Kissling, P. T. Altenbuchner, C. Bruckmeier, P. Deglmann, A.-K. Brym, B. Rieger, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 10004–10009; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 9821–9826.
- [91] D. J. Barnes, R. L. Chapman, R. S. Vagg, E. C. Watton, *J. Chem. Eng. Data* **1978**, 23, 349–350.
- [92] G. Kumar, H. Aggarwal, R. Gupta, *Cryst. Growth Des.* **2013**, 13, 74–90.
- [93] Y. Yang, F. Diederich, J. S. Valentine, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 7195–7205.
- [94] a) M. Adolph, T. A. Zevaco, O. Walter, E. Dinjus, M. Döring, *Polyhedron* **2012**, 48, 92–98; b) M. Ray, R. Mukherjee, J. F. Richardson, R. M. Buchanan, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 2451–2457; c) M. Ray, R. N. Mukherjee, *Polyhedron* **1992**, 11, 2929–2937.
- [95] M. Adolph, T. A. Zevaco, C. Altesleben, O. Walter, E. Dinjus, *Dalton Trans.* **2014**, 43, 3285–3296.
- [96] a) J. L. Atkins, M. B. Patel, M. M. Daschbach, J. W. Meisel, G. W. Gokel, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 13546–13549; b) E. Wagner-Wysiecka, J. Chojnacki, *Supramol. Chem.* **2012**, 24, 684–695; c) I. A. Carasel, C. R. Yamnitz, R. K. Winter, G. W. Gokel, *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 8112–8116; d) A. Dorazco-González, H. Höpfl, F. Medrano, A. K. Yatsimirsky, *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 2259–2273; e) K. Kavallieratos, C. M. Bertao, R. H. Crabtree, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 1675–1683.
- [97] a) A. Ali, G. Hundal, R. Gupta, *Cryst. Growth Des.* **2012**, 12, 1308–1319; b) Y. Gartia, S. Pulla, P. Ramidi, C. Farris, Z. Nima, D. Jones, A. Biris, A. Ghosh, *Catalysis Letters* **2012**, 142, 1397–1404; c) D. Huang, O. V. Makhlynets, L. L. Tan, S. C. Lee, E. V. Rybak-Akimova, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 10070–10081; d) Y. Pérez, A. L. Johnson, P. R. Raithby, *Polyhedron* **2011**, 30, 284–292; e) M. Dasgupta, S. Nag, G. Das, M. Nethaji, S. Bhattacharya, *Polyhedron* **2008**, 27, 139–150; f) S. Tanase, P. M. Gallego, R. de Gelder, W. T. Fu, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, 360, 102–108; g) F. A. Chavez, M. M. Olmstead, P. K. Mascharak, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 1410–1412.
- [98] M. D. Kärkäs, T. Åkermark, H. Chen, J. Sun, B. Åkermark, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 4283–4287; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 4189–4193.
- [99] A. Rajput, R. Mukherjee, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, 257, 350–368.

- [100] Y. Gartia, A. Biswas, M. Stadler, U. B. Nasini, A. Ghosh, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2012**, *363–364*, 322–327.
- [101] D. Huang, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4693–4701.
- [102] W. Desens, C. Kohrt, M. Frank, T. Werner, *ChemSusChem* **2015**, *8*, 3815–3822.
- [103] F. Arnaud-Neu, R. Delgado, S. Chaves, *Pure Appl. Chem.* **2003**, *75*, 71–102.
- [104] E. Blasius, W. Adrian, K. P. Janzen, G. Klautke, *J. Chromatogr. A* **1974**, *96*, 89–97.
- [105] A. Varnek, G. Wipff, V. P. Solov'e, A. F. Solotnov, *J. Chem. Inf. Comput. Sci* **2002**, *42*, 812–829.
- [106] M. O. Sonnati, S. Amigoni, E. P. Taffin de Givenchy, T. Darmanin, O. Choulet, F. Guittard, *Green Chem.* **2013**, *15*, 283–306.
- [107] W. Desens, T. Werner, *Adv. Synth. Catal.* **2015**, DOI: 10.1002/adsc.201500941 (in press).
- [108] a) M. Taherimehr, S. M. Al-Amsyar, C. J. Whiteoak, A. W. Kleij, P. P. Pescarmona, *Green Chem.* **2013**, *15*, 3083–3090; b) D. J. Dahrenbourg, S. J. Lewis, J. L. Rodgers, J. C. Yarbrough, *Inorg. Chem.* **2002**, *42*, 581–589.
- [109] a) S. Zhong, L. Liang, B. Liu, J. Sun, *J. CO₂ Util.* **2014**, *6*, 75–79; b) W. Cheng, Z. Fu, J. Wang, J. Sun, S. Zhang, *Synth. Commun.* **2012**, *42*, 2564–2573; c) X. Liu, C. Cao, Y. Li, P. Guan, L. Yang, Y. Shi, *Synlett* **2012**, *23*, 1343–1348; d) S.-S. Wu, X.-W. Zhang, W.-L. Dai, S.-F. Yin, W.-S. Li, Y.-Q. Ren, C.-T. Au, *Appl. Catal., A* **2008**, *341*, 106–111; e) J. Sun, L. Wang, S. Zhang, Z. Li, X. Zhang, W. Dai, R. Mori, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2006**, *256*, 295–300; f) J. Sun, S.-i. Fujita, F. Zhao, M. Hasegawa, M. Arai, *J. Catal.* **2005**, *230*, 398–405; g) J. Sun, S.-i. Fujita, F. Zhao, M. Arai, *Appl. Catal., A* **2005**, *287*, 221–226.
- [110] A. J. Arduengo III, R. Krafczyk, R. Schmutzler, H. A. Craig, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, M. Unverzagt, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 14523–14534.
- [111] P. Tang, W. Wang, T. Ritter, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11482–11484.
- [112] C. Gibard, H. Ibrahim, A. Gautier, F. Cisnetti, *Organometallics* **2013**, *32*, 4279–4283.
- [113] H. Zhang, H.-B. Liu, J.-M. Yue, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 883–898.
- [114] a) S. Connelly, K. Line, M. N. Isupov, J. A. Littlechild, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 3260–3262; b) K. Line, M. N. Isupov, J. A. Littlechild, *J. Mol. Biol.* **2004**, *338*, 519–532.
- [115] S. M. Ibrahim Al-Rafia, P. A. Lummis, A. K. Swarnakar, K. C. Deutsch, M. J. Ferguson, R. McDonald, E. Rivard, *Aust. J. Chem.* **2013**, *66*, 1235–1245.
- [116] a) M. A. Fuchs, C. Altesleben, T. A. Zevaco, E. Dinjus, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 4541–4545; b) M. R. Kember, C. K. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15676–15679; c) M. R. Kember, F. Jutz, A. Buchard, A. J. P. White, C. K. Williams, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 1245–1255.
- [117] T. Lang, A. Guenet, E. Graf, N. Kyritsakas, M. W. Hosseini, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 3508–3510.
- [118] N. Kleigrewe, W. Steffen, T. Blömker, G. Kehr, R. Fröhlich, B. Wibbeling, G. Erker, J.-C. Wasilke, G. Wu, G. C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13955–13968.
- [119] R. Khalifeh, H. Sharghi, Z. Rashidi, *Heteroat. Chem* **2013**, *24*, 372–383.
- [120] M. N. Patel, B. S. Bhatt, P. A. Dosi, *Spectrochim. Acta Part A* **2013**, *110*, 20–27.
- [121] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, *A64*, 112–122.

- [122] H. Büttner, K. Lau, A. Spannenberg, T. Werner, *ChemCatChem* **2015**, *7*, 459–467.
- [123] H. Büttner, J. Steinbauer, T. Werner, *ChemSusChem* **2015**, *8*, 2655–2669.
- [124] T. Werner, N. Tenhumberg, H. Büttner, *ChemCatChem* **2014**, *6*, 3493–3500.
- [125] G. Rokicki, P. Rakoczy, P. Parzuchowski, M. Sobiecki, *Green Chem.* **2005**, *7*, 529–539.
- [126] J. F. Malone, C. M. Murray, G. M. Dolan, R. Docherty, A. J. Lavery, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 2983–2989.
- [127] a) Q.-Q. Wang, R. A. Begum, V. W. Day, K. Bowman-James, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17193–17199; b) H. Horino, H. Sakaba, M. Arai, *Synthesis* **1989**, *1989*, 715–718.
- [128] A. Ali, D. Bansal, N. Kaushik, N. Kaushik, E. Choi, R. Gupta, *J. Chem. Sci.* **2014**, *126*, 1091–1105.
- [129] H. Liu, X. Jia, F. Wang, Q. Dai, B. Wang, J. Bi, C. Zhang, L. Zhao, C. Bai, Y. Hu, X. Zhang, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 13723–13732.
- [130] M. K. Hadden, B. S. J. Blagg, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2007**, *17*, 5063–5067.
- [131] A. N. Dwyer, M. C. Grossel, P. N. Horton, *Supramol. Chem.* **2004**, *16*, 405–410.
- [132] A.-C. Franville, D. Zambon, R. Mahiou, Y. Troin, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 428–435.
- [133] K. B. Gudasi, R. V. Shenoy, R. S. Vadavi, S. A. Patil, *Spectrochim. Acta Part A* **2006**, *65*, 598–604.