Asymmetrische Organokatalyse durch chirale Diborane zur Herstellung von isotaktischen Polyethern

Universität Stuttgart

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart

Zur Erlangung der Würde eines

Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigte Abhandlung

vorgelegt von

Ayla Sirin-Sariaslan

aus Bad-Mergentheim

Hauptberichter: Prof. Dr. Michael Buchmeiser

1. Mitberichter: Prof. Dr. Stefan Naumann

Tag der mündlichen Prüfung:

10.10.2024

Institut für Polymerchemie der Universität Stuttgart

2024

„Auch aus Steinen, die einem in den Weg gelegt werden, kann man was Schönes bauen."

-Johann Wolfang von Goethe

Diese Arbeit wurde im Zeitraum von Januar 2021 bis Februar 2024 am Institut für Polymerchemie (Universität Stuttgart) unter der Betreuung von Prof. Dr. Stefan Naumann durchgeführt.

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, die vorliegende Arbeit mit dem Titel

„Asymmetrische Organokatalyse durch chirale Diborane zur Herstellung von isotaktischen Polyethern“

selbständig verfasst, keine anderen als die angegebenen Quellen benutzt und alle wörtlichen oder sinngemäßen Aussagen aus anderen Werken als solche gekennzeichnet habe. Das elektronische Exemplar stimmt mit den anderen Exemplaren überein.

Stuttgart, den 16. Oktober 2024

Declaration of Authorship

I hereby certify that for the dissertation entiteled

„Asymmetrische Organokatalyse durch chirale Diborane zur Herstellung von isotaktischen Polyethern“

I have not used any sources other than those stated, and that I have marked all statements taken literally or by analogy from other works. The electronic copy is consistent with the other copies.

Stuttgart, 16. Oktober 2024

Danksagungen

Mein aufrichtiger Dank gebührt in erster Linie Prof. Stefan Naumann für sein großes Vertrauen und die einzigartige Gelegenheit, meine Doktorarbeit in seinem Arbeitskreis anzufertigen. Besonders schätze ich seine Bereitstellung eines fesselnden Forschungsthemas und sein fortwährendes Interesse am Erfolg meiner Arbeit. Seine herausfordernden Aufgaben, kontinuierliche Betreuung und die äußerst raschen sowie hilfreichen Korrekturen von Veröffentlichungen und meiner Dissertation haben diese Reise bereichert.

Ein herzliches Dankeschön geht auch an Prof. Buchmeiser, der mir die Möglichkeit gab, Teil seines Arbeitskreises zu sein. Prof. Anke Krüger, danke ich für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Mein besonderer Dank gilt Dr. Dongren Wang, Mike Wendel und Kamila Parastatidou für ihre entscheidende Rolle, bei der reibungslosen Organisation des Arbeitsalltags und die Beantwortung aller administrativen Fragen. Mike, Mikey Mikee die Kaffeepausen bzw. Kuchenpausen mit dir haben nicht nur unheimlich Spaß gemacht, sondern waren stets ein zusätzlicher Anreiz, motiviert zur Arbeit zu kommen. Ich hoffe, wir werden schon bald von Coppenrath und Wiesen gesponsert. Hierbei möchte ich auch alle Kolleginnen und Kollegen, die im Laufe der drei Jahren zu Freunden geworden sind, besonders hervorheben und ihnen für ihre gemeinsame Zeit und Unterstützung im oft stressigen Forschungsalltag danken.

Einen besonderen Dank richte ich an die Naufrauen Patricia Sonnenberg, Iris Haug und Martina Huber für die unterhaltsame und freudige Zeit im Labor. Iris Haug, dein Beitrag hat die Universität Stuttgart für mich besonders liebenswert gemacht. Seit meinem ersten Tag in Stuttgart kenne ich dich, und durch dich habe ich die Uni und die Laborgänge ausgiebig kennengelernt. Vielen Dank für dein stets offenes Ohr, deine fachliche Unterstützung und natürlich für die abwechslungsreiche Musik im Labor! Patricia Sonnenberg, meine fast erste Forschungspraktikantin, auch wenn es oft komisch war, wie der Kolben partout nicht mit uns destillieren wollte. Danke, dass du immer ein offenes Ohr für mich hattest und mir die Motivation gegeben hast, nicht aufzugeben. Von Laborkollegen zur einer der schönsten Seelen in meinem Leben geworden, danke dir dafür! Martina, unsere "frische Maus" im Labor, auch wenn unsere gemeinsame Zeit leider nicht allzu lange war, habe ich sie

genossen, sowohl im Labor als auch privat. Ebenso danke ich den Mädels Alina, Charly, Hande und Sem, die mir täglich Motivation gaben und immer für mich da waren. Ahhh und meine zwei Forschungspraktikanten Teo Borst und Patrick Haas, ihr wart mein schöner Abschluss im Labor. Teo, dir wünsche ich noch viel Spaß an deinem future PhD-Topic, du wirst es rocken! Für das Korrekturlesen meiner Doktorarbeit danke ich Patricia, Teo und Padde sehr. Ein herzliches Dankeschön geht an den gesamten Arbeitskreis Buchmeiser und Adams, sowie an Patrick, Lea, Svenja, Koushani und Yavuz für die schönen gemeinsamen Zeiten, die anregenden Mittagspausen und den gelegentlichen Ausflügen. Lea, mit dir habe ich super gerne um Mode geredet, ich habs geliebt! Ich bin wohl nicht die Einzige, die eine Schuhsucht hat.

Zuletzt möchte ich mich bei meiner Familie und meinen Freunden, für ihre unermüdliche Unterstützung bedanken. Ein besonderer Dank geht an meine Eltern, die immer Vertrauen in mich hatten und mir täglich die nötige Motivation verliehen, voller Elan weiterzumachen. Ein Riesendank geht auch an mein Ehemann Kaan und meine Brüder Erdal und Erdi, die stets zur Hilfe bereit waren und mir den Rücken freigehalten haben.

Inhaltsverzeichnis

Erklärung über die Eigenständigkeit der Dissertation……..I

Declaration of Authorship…….……I

Danksagung…….III

Inhaltsverzeichnis…….……V

Abbildungsverzeichnis…….…….VII

Abkürzungsverzeichnis…….…….XIII

Motivation…….…….XVI

Zusammenfassung……..….XVII

Abstract…….XXI

I. Theoretische Grundlagen

I.1 Polyether 1

I.2 Katalytische Systeme 2

I.2.1 Anionische Ringöffnende Polymerisation von Epoxiden 3

I.2.2 Kationische Ringöffnende Polymerisation 12

I.2.3 Lewis-Paar Polymerisation 13

I.2.4 Borankatalysierte Polyethersynthese 18

I.3 Stereoselektive Polymerisation von Epoxiden 23

I.3.1 Analyse der Polymerstereochemie 29

I.3.2 Metallbasierte Katalysatoren für die stereoselektive Epoxidpolymerisation 30

II. Ergebnisse und Diskussion

II.1 Chirale Diborane 43

II.1.1 Einleitung 43

II.1.2 Katalysatordesign und Synthese 44

II.1.3 Polymerisationen mit Katalysatoren 1-8 49

II.1.4 Stereoselektive Polymerisation von weiteren Epoxiden 64

II.1.5 Blockcopolyether 68

II.1.6 Mechanismus 75

II.1.7 DSC-Analyse der *iso*-PPO 85

II.2 Katalysatoren mit modifizierter Boran-Funktionalität 89

II.2.1 Einleitung 89

II.2.2 Katalysatorsynthese mit $HB(^{Me}Cy)_2$ 90

II.2.3 Katalysatorsynthese mit $HB(siamyl)_2$ 91

II.2.4 Katalysatorsynthese mit $HB(pinenyl)_2$ 93

II.2.5 Katalysatorsynthese mit $HB(^{Me}Cp)(^{n}Hexyl)$ 93

II.2.6 Katalysatorsynthese mit HB(^{n}Oct) 95
II.2.7 Katalysatorsynthese mit DMB 95
II.2.8 Performance der Katalysatoren mit modifizierten Boran-Funktionalitäten 96
II.3 Zusammenfassung und Ausblick 101
III. Experimentalteil
III.1 Geräte und Methoden 105
III.2 Synthesen von Diallyl-Spezien 107
III.3 Synthese der Diborane 117
III.4 Allgemeine Polymerisationsverfahren 131
III.5 Allgemeines Verfahren für kinetische Analysen 131
III.6 Allgemeines Verfahren zur Herstellung von Blockcopolymeren 132
III.7 Kinetisches Experiment zum Austausch von Polyetherketten zwischen Katalysatoren (Abb. 60) 132
IV. Literatur 135
V. Anhang 145

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Beispiele für Diboran-Synthesen. XVII
Abbildung 2: Umsatz in Abhängigkeit von der Zeit unter Verwendung von 1 (links)/ *rac*-1 (rechts) und (*R*)- bzw. (*S*)-PO unter identischen Bedingungen (Molverhältnis von NHO/K/BnOH/PO = 1:2:5:2000, in Substanz, *T* = 25 °C). XVIII
Abbildung 3: Blockcopolymere mit isotaktisch angereicherten Polyether-Einheiten. XIX
Abbildung 4: Monometallische Ringöffnung von Epoxiden. 3
Abbildung 5: Mechanismen der aROP. Oben: Allgemeiner Mechanismus, bei dem ein Initiator einen nukleophilen Angriff auf eine polarisierte Bindung im Monomer durchführt, was zur Bildung einer anionisch wachsenden Spezies führt. Unten: Aktiviertes-Monomer-Mechanismus. 4
Abbildung 6: Oben: Vorgeschlagene Struktur des Vandenberg-Katalysators.[33] Unten: Eine verbesserte Version von A, die nun vollständig homogen ist, kann monosubsituierte Epoxide stereoselektiv polymerisieren. 6
Abbildung 7: Mesomere Grenzstrukturen von NHOs, mit olefinischen und ylidischen Charakteristika. 8
Abbildung 8: Schematische Darstellung der beiden möglichen Mechanismen der NHO und Benzylalkohol katalysierten PO-Polymerisation. Oben: Anionischer Pfad. Unten: Zwitterionischer Pfad. 10
Abbildung 9: Darstellung des Protonenaustausches zwischen NHO und dem Kettenende sowie zwischen den propagierenden Kettenenden (blau und grün), während der Herstellung von PPO durch aROP. 11
Abbildung 10: Zwei Arten der cROP. oben: AM Mechanismus. Unten: ACE Mechanismus. 12
Abbildung 11: *Ion trapping* für den AM- und ACE Mechanismus mit Triphenylphosphan. 13
Abbildung 12: Wechselwirkungen zwischen einem frustrierten Lewis-Säure und Basen Paar. 14
Abbildung 13: Ausgewählte Reaktionen zur Demonstration der vielfältigen FLP-Reaktivität.[73] 14
Abbildung 14: Mechanismus der Lewis-Paar-Polymerisation (LPP). 16
Abbildung 15: Darstellung des Polymerisationsmechanismus von PO unter Verwendung eines dualen Katalysatorsystems und seiner Zwischenstufe. 17
Abbildung 16: Mechanismus des Kettenwachstums in der durch Triethylboran katalysierten Polyethersynthese. 19

Abbildung 17: Schematische Darstellung der ROP von Epoxiden unter Verwendung einer Kombination von BEt_3 und Organobase. 20
Abbildung 18: oben: Katalytischer Zyklus der ersten hochaktiven, metallfreien ROP von PO, entwickelt von Wu *et al*. unten: Übersicht der möglichen Anpassungen des Katalysators. [99] 22
Abbildung 19: Mono- und Bimetallische Ringöffnung von Epoxiden. 23
Abbildung 20: Strukturen von teilkristallinem (isotaktisch) und amorphem (ataktisch) PPO. 24
Abbildung 21: Schematische Darstellung der beiden Mechanismen der Stereokontrolle bei der PO-Polymerisation: *Chain-End Control* (oben) und *Enantiomorphic-Site Control* (unten), wenn $\alpha = 1$ oder 0 ist, entsteht ein isotaktisches Polymer, bei $\alpha = 0.5$ entsteht ein ataktisches Polymer. 25
Abbildung 22: Klassifizierung der Stereokontrolle der PO-Polymerisation mit einem Gemisch aus racemischem PO, ausgehend von der Art des Katalysators. [105] 27
Abbildung 23: Methin- und Methylengruppen von ataktischem PPO und deren Aufspaltung im ^{13}C-NMR. 30
Abbildung 24: Polymerisation von Propylenoxid mit dem Pruitt-Baggett-Katalysator. 31
Abbildung 25: Halbkristallines Poly(propylenoxid) erhalten mit $ZnEt_2/H_2O$. 34
Abbildung 26: Achirale Katalysatoren, für die Selektive Polymerisation von Epoxiden. 34
Abbildung 27: Kinetische Racematspaltung von tert-Butylenoxid und Epichlorhydrin mit [(*R*,*R*-salicyl)Co]. 36
Abbildung 28: Bimetallische Cobalt-Katalysator von Coates *et al.* für enantioselektive Epoxidpolymerisation. 37
Abbildung 29: Bimetallische Chrom-Katalysator von Coates *et al.* für enantioselektive Epoxidpolymerisation. 38
Abbildung 30: Bimetallischer (salen)-CrCl-Komplex von Coates *et al.*. 38
Abbildung 31: links: Epoxidpolymerisation mit BEt_3. Rechts: Epoxidpolymerisation durch zwei über ein chirales Rückgrat verbundene Borane. 44
Abbildung 32: Syntheseweg zur Herstellung von Diboran 1-15. 45
Abbildung 33: Einkristall Röntgenstruktur von Diboran 1. Naphthyl-Naphthyl-Bindungswinkel =114°. 46
Abbildung 34: Übersicht aller synthetisierten Diboranen in dieser Arbeit. 47
Abbildung 35: Allgemeine Synthese des *it*-angereicherten Poly(propylenoxid). Rechts: verwendete Organobasen. 50

Abbildung 36: ^{13}C NMR Analyse ($CDCl_3$, 400 MHz, 300 K) mit Zuordnung der Diaden-/Triaden von PPO. (NHO/1 nach 3h bei -85°C). 52
Abbildung 37: ^{13}C NMR-Analyse ($CDCl_3$, 400 MHz, 300 K) mit Zuordnung der Diaden-/Triaden von PPO. (^{t}Bu-P_2/(*R*)-7 nach 48 h bei -36°C). 55
Abbildung 38: Versteifender Effekt der 3,3'-Substituenten. 56
Abbildung 39: Umsatz in Abhängigkeit von der Zeit unter Verwendung von (*rac*)-1 und (*S*)-bzw. (*R*)-PO unter identischen Bedingungen (Molverhältnis von NHO/*rac*-1/BnOH/PO = 1:2:5:2000, $[M]_o$ = 2.0 mol/L, THF, T = 25 °C). 58
Abbildung 40: Chirale Diborane 9-11. 58
Abbildung 41: Analoge Diborane mit gekürztem (12,13) und regulärem Linker (14, 1). ... 61
Abbildung 42: ^{13}C NMR-Analyse ($CDCl_3$, 400 MHz, 300 K) mit Diad/Triaden-Sequenzanalyse von PPO aus der Anwendung ^{t}Bu-P_2/12/14 nach 24 h und 0.5h bei Raumtemperatur. 62
Abbildung 43: Achirale Diborane 14 und 15. 63
Abbildung 44: ^{13}C NMR-Analyse ($CDCl_3$, 400 MHz, 300 K) mit Diadenstruktur von PBO. Bedingungen: NHO/1 nach 72 h bei Raumtemperatur. 66
Abbildung 45: ^{13}C NMR-Analyse ($CDCl_3$, 400 MHz, 300 K) mit Diaden-Sequenzanalyse von PAGE mit Bedingungen: NHO/1 nach 24 h bei -36 °C. 67
Abbildung 46: ^1H NMR-Analyse ($CDCl_3$, 400 MHz, 300 K) von PCL-*b*-(*it*)-PPO. Bedingungen: NHO/1/PCL10K/PO = 1:2:2,5:1000, $[PO]_0$ = 2,0 mol/L, Toluol, T = 25 °C. 70
Abbildung 47: Blockcopolymere mit isotaktisch angereicherten (*it*)-Polyetheranteilen. Links: sieht man die verwendeten Makroinitiatoren mit den jeweiligen Molekulargewichten die verwendet wurden. 71
Abbildung 48: ^1H DOSY-NMR-Analyse ($CDCl_3$, 400 MHz, 300 K) von PCL-*b*-(*it*)-PPO. Bedingungen: NHO/1/PCL10K/PO= 1:2:2,5:1000, $[PO]_0$ = 2,0 mol/L, Toluol, T = 25 °C. 71
Abbildung 49: GPC von PCL10K (Ausgangsmaterial) und PCL10K, gerührt in Gegenwart von Diboran 1/NHO (THF, ohne PO) für 24 h bei RT. 72
Abbildung 50: GPC von PCL10K (Makroinitiator) und nach PO-Polymerisation (PCL-*b*-(*it*)-PPO). 72
Abbildung 51: ^1H DOSY-NMR-Spektroskopie ($CDCl_3$, 400 MHz, 300 K) von PLA-*b*-(*it*)-PPO. Bedingungen: NHO/1/PLA/PO = 1:2:2.5:1000, $[PO]_0$ = 2.0 mol/L, THF, T = 25 °C. 73
Abbildung 52: GPC von PLA20K (Makroinitiator) und nach PO-Polymerisation (PLA-*b*-(*it*)-PPO). 74
Abbildung 53: ^1H DOSY-NMR-Analyse ($CDCl_3$, 400 MHz, 300 K) von (*it*)-PPO-*b*-PEO-*b*-(*it*)-PPO. Bedingungen: NHO/1/PEO8K/PO = 1:2:2.5:2000, in Substanz, T = 25 °C. 74

Abbildung 54: GPC von PEO8K (Makroinitiator) und nach PO-Polymerisation ((*it*)-PPO-*b*-PEO-*b*-(*it*)-PPO).....75
Abbildung 55: Vereinfachte Darstellung des Propagationsschrittes.....76
Abbildung 56: links: Polymerisationskinetik unter Verwendung von enantioreinem Monomer (2M in THF, NHO/1/BnOH/PO = 1:2:5:2000). 76
Abbildung 57: Umsatz in Abhängigkeit von der Zeit unter Verwendung von 1 und (*R*)- bzw. (*S*)-PO unter identischen Bedingungen (Molverhältnis von NHO/1/BnOH/PO = 1:2:5:2000, in Substanz, T = 25 °C). 77
Abbildung 58: Mechanistische Details, einschließlich Fortpflanzungsschritt, Kettentransfer -ereignisse und Polyetherkettenaustausch zwischen Diboran-Katalysatoren (schwarz/blau). 80
Abbildung 59: Umsatz im Verhältnis zur Reaktionszeit mit ^{t}Bu-P_2/(*R*)-7/BnOH/(S)-PO = 1:2:2.5:1000 (RT, [2M] in THF). Nach 0.5 h wird eine zweite Menge des gegensätzlich Katalysator-Enantiomers zugegeben ((*S*)-6), 4 Äq.).....81
Abbildung 60: Verhältnis zwischen Umsatz und Zeit bei Verwendung von *rac*-1 und *(*R)- bzw. *(*S)-PO unter identischen Bedingungen (Molverhältnis von NHO/*rac*-1/BnOH/PO= 1:2:5:2000, $[M]_0$ = 2.0 mol/L, THF, *T* = 25 °C).....82
Abbildung 61: Verschiedene Stereoreguläre PO-Polymer Mikrostrukturen. 83
Abbildung 62: ^{1}H-NMR-Analyse ($CDCl_3$, 400 MHz, 300 K) von PO (unten), PO in Gegenwart von Diboran 14 (Mitte) und Diboran 14 (oben).....84
Abbildung 63: Schmelzpunkt in Abhängigkeit von den *m*-Werten.....85
Abbildung 64: DSC-Analyse (5 K/min, zweiter Zyklus) von PPO mit *m* = 88 % (teilkristallin). 85
Abbildung 65: DSC-Analyse (5K/min, zweiter Zyklus) von PPO mit *m* = 75 % (amorph, rechts) und *m*= 80 % (amorph,links).....86
Abbildung 66: DSC-Analyse (5 K/min, zweiter Zyklus) von PPO mit *m* = 86 % (teilkristallin). 86
Abbildung 67: DSC-Analyse (links: 5 K/min, rechts: 20 K/min, zweiter Zyklus) von PPO mit m = 90 %, erhalten durch Anwendung von ^{t}Bu-P_2/(*rac*)-7/BnOH/PO = 1:2:2.5:1000 (Molverhältnis, -36 °C, 2 M in THF).....87
Abbildung 68: DSC-Analyse (links: 5 K/min, rechts: 20 K/min, zweiter Zyklus) von PPO mit m = 91 %, erhalten durch Anwendung von ^{t}Bu-P_2/(*S*)-7/BnOH/PO = 1:2:2.5:1000 (Molverhältnis, -36 °C, 2 M in THF).....87
Abbildung 69: TGA-Kurven von PPO, aufgenommen zwischen 45 °C und 600 °C bei einer Heizrate von 10 K/min. 88

Abbildung 70: Syntheseroute für die Herstellung der Diborane mit modifizierter Bor-Funktionalität. 89
Abbildung 71: Syntheseroute des Katalysators 16. 90
Abbildung 72: Syntheseroute des Katalysators 17. 91
Abbildung 73: Darstellung der Syntheseroute des Katalysators 18. 93
Abbildung 74: Syntheseroute des Katalysators 19. 93
Abbildung 75: Syntheseroute des Katalysators 20. 95
Abbildung 76: Syntheseroute des Katalysators 21. 95
Abbildung 77: ^{13}C NMR-NMR Analyse ($CDCl_3$, 400 MHz, 300 K) mit Zuordnung der Diaden-/Triaden von PPO. (^{t}Bu-P_2/17 nach 24 h bei RT). 97
Abbildung 78: ^{13}C NMR-NMR Analyse ($CDCl_3$, 400 MHz, 300 K) mit Zuordnung der Diaden-/Triaden von PPO. (^{t}Bu-P_2/19 nach 24 h bei RT). 98
Abbildung 79: Umsatz in Abhängigkeit von der Zeit unter Verwendung von 20 und PO unter folgenden Bedingungen (Molverhältnis von ^{t}Bu-P_2/B/BnOH/PO = 1:2:2.5:1000, in Substanz, T = 25 °C). 99
Abbildung 80: ^{13}C NMR-NMR Analyse ($CDCl_3$, 400 MHz, 300 K) mit Zuordnung der Diaden-/Triaden von PPO. (^{t}Bu-P_2/21 nach 24 h bei RT). 100
Abbildung 81: ^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) von Diboran *(R)*-1. 146
Abbildung 82: ^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 101 MHz) von Diboran *(R)*-1. 146
Abbildung 83: ^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) von Diboran 2. 147
Abbildung 84: ^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 101 MHz) von Diboran 2. 147
Abbildung 85: ^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) von Diboran (*R*)-3. 148
Abbildung 86: ^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 101 MHz) von Diboran (*R*)-3. 148
Abbildung 87: ^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) von Diboran (*R*)-4. 149
Abbildung 88: ^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 101 MHz) von Diboran (*R*)-4. 149
Abbildung 89: ^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) von Diboran (*S*)-5. 150
Abbildung 90: ^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 101 MHz) von Diboran (*S*)-5. 150
Abbildung 91: ^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) von Diboran (*S*)-6. 151
Abbildung 92: ^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 101 MHz) von Diboran (*S*)-6. 151
Abbildung 93: ^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) von Diboran (*S*)-7. 152
Abbildung 94: ^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 101 MHz) von Diboran (*S*)-7. 152
Abbildung 95: ^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) von Diboran (*R*)-8. 153
Abbildung 96: ^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 101 MHz) von Diboran (*R*)-8. 153
Abbildung 97: ^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) von Diboran 13. 154
Abbildung 98: ^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 101 MHz) von Diboran 13. 154

Abbildung 99: ^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) von Diboran 14. 155
Abbildung 100: ^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 101 MHz) von Diboran 14. 155
Abbildung 101: ^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) von Diboran 15. 156
Abbildung 102: ^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 101 MHz) von Diboran 15. 156
Abbildung 103: ^{1}H-NMR ($CDCl_3$,400 MHz) von Diboran 16. 157
Abbildung 104: ^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 101 MHz) von Diboran 16. 157
Abbildung 105: ^{1}H-NMR ($CDCl_3$,400 MHz) von Diboran 17. 158
Abbildung 106: ^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 101 MHz) von Diboran 17. 158
Abbildung 107: Einkristall Röntgenstruktur von Diboran 1. 159

Abkürzungsverzeichnis

NMR ..... Magnetische Kernspinresonanz

it ..... isotaktisch

rac ..... racemisch

PPO ..... Poly(propylenoxid)

PEO ..... Poly(ethylenoxid)

PBO ..... Poly(butylenoxid)

aROP ..... anionische ringöffnende Polymerisation

B ..... Organobase

BnOH ..... Benzylalkohol

$Đ_M$ ..... Polydispersität

Co ..... Cobalt

Cr ..... Chrom

BO ..... Butylenoxid

PO ..... Propylenoxid

NHC ..... *N*-Heterozyklisches Carben

NHO ..... *N*-Heterozyklisches Olefin

PCL ..... Polycaprolacton

PLA ..... Poly(lactid)

PEG ..... Poly(ethylenglykol)

$Mg(HMDS)_2$ ..... Magnesium-bis(hexamethyldisilazid)

ROP ..... Ringöffnende Polymerisation

LPP ..... Lewis-Paar-Polymerisation

FLP ..... Frustiertes Lewis-Paar

TON ..... *Turnover number*

M_n ..... mittlere molaren Masse

TMC ..... Trimethylencarbonat

GBL ..... γ-Butyrolacton

DMA ..... *N,N*-Dimethylacrylamid

T_g ..... Glasübergangstemperatur

T_m ..... Schmelztemperatur

THF ..... Tetrahydrofuran

DMSO ..... Dimethylsulfoxid

Äq. ..... Äquivalent

LA ..... Lewis-Säure

LB ..... Lewis-Base

LP ..... Lewis-Paar

Nu ..... Nukleophil

El ..... Elektrophil

EC ..... Ethylencarbonat

IUPAC ..... *International Union of Pure Applied Chemistry*

DMAP ..... 4-(Dimethylamino)-pyridin

DBU ..... 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en

DABCO ..... 1,4-Diazabicyclo(2.2.2.)octan

(*R*)-BINOL ..... (*R*)-(+)-1,1'bi-2-naphtol

GC-MS ..... Gaschromatographie-Massenspektrometrie

BnOH ..... Benzylalkohol

RT ..... Raumtemperatur

T ..... Temperatur

I ..... Initiator

AGE ..... Allylglydiylether

SO ..... Styroloxid

DOSY ..... *diffusion ordered spectroscopy*

GPC ..... Gelpermeationschromatographie

DSC ..... *Differential Scanning Calorimetrie* (Dynamische Differenzkalorimetrie)

$Đ_M$ ..... Polydispersität

DCM ..... Dichlormethan

C_{exo} ..... Exozyklisches Kohlenstoff

MALDI-ToF ..... *Matrix Assisted Light Desorption Ionization - Time of flight*

PA ..... Protonenaffinität

TON ..... *Turn-Over-Number*

AM ..... Aktivierstes Monomer

AH ..... Aktivierstes Hydroxyl

Motivation

Die Synthese und Forschung des hochisotkatischen Poly(propylenoxid) (*it*-PPO) eröffnet aufgrund seiner halb-kristallinen Struktur und seinem Schmelzpunkt von 67 °C vielversprechende Perspektiven für die Entwicklung innovativer und umweltfreundlicher Produkte.[1] Diese Materialeigenschaft könnte den etablierten Dualismus zwischen amorphem, öligem Poly(propylenoxid) (PPO) und halb-kristallinem Poly(ethylenoxid) überwinden, auf dem viele Polyetherprodukte basieren. Trotz dieser Vorteile fehlt bislang ein kommerziell nutzbarer Prozess zur Anwendung von *it*-PPO oder verwandten stereokontrollierten Polyethern, obwohl metallbasierte Katalysatoren seit Jahrzehnten erforscht werden.[2] Zu den bedeutendsten Katalysatoren zählen der in den 1950er Jahren entwickelte heterogene Pruitt-Baggett-Katalysator, der Vandenberg-Katalysator und das Coates-System mit bimetallischen Co(III)- und Cr(III)-Katalysatoren[3-7]. Während das Coates-System hochgradig isotaktische Polymere liefert, erzielen die anderen Verfahren nur geringe Isotaktizität. Diese Verfahren sind jedoch mit Nachteilen wie begrenzte Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen, breiteren molaren Massenverteilungen und komplexen synthetischen Anforderungen verbunden. Vor diesem Hintergrund stellt die Organokatalyse eine vielversprechende Alternative dar. Besonders die Boran-Katalyse für Epoxid-(Co-) Polymerisation hat in den letzten Jahren erheblich an Bedeutung gewonnen.[3-7]

Im ersten Teil dieser Arbeit wird daher die Synthese und Charakterisierung von Diboranen, wobei zwei Borane über ein chirales BINOL (1,1‘-Bi-2-naphthol) verknüpft werden, untersucht, um deren vorteilhafte Eigenschaften zu erweitern. Das BINOL-Grundgerüst zeichnet sich durch seine einfache Modifizierbarkeit aus, wodurch sich Potenzial für die Entwicklung optimierter Diboran-Katalysatoren ergibt. Darüber hinaus war eines der Ziele, die inhärente Toleranz der Borane gegenüber funktionellen Gruppen zu nutzen, um isotaktische Polyetherblöcke auf Initiatoren vom Polyestertyp zu synthetisieren.

Zusammenfassung

Die stereoselektive Polymerisation substituierter Epoxide, wie Propylenoxid (PO) und 1-Butylenoxid (BO), war bisher ausschließlich durch Metall-basierte Katalysatoren möglich.[3] Diese wurden erstmals in den frühen 1950er Jahren durch einen heterogenen $FeCl_3$-Katalysator (Pruit-Bagett-Katalysator) beschrieben, der Fraktionen von isotaktischem Poly(propylenoxid) lieferte.[3] Spätere Forschungen umfassten auch Aluminium- und Zink-basierte Systeme, wie den Vandenberg-Katalysator.[8-9] Zwischen 2005 und 2008 erzielten Coates *et al.* signifikante Fortschritte durch die Einführung bimetallischer Co(III)-Katalysatoren, die racemisches PO und diverse andere Epoxide mit exzellenter Selektivität und hohem Molekulargewicht umsetzten.[6,10] Die resultierenden Polyether waren teilkristallin und zeigten definierte Schmelzpunkte.[1] Die optimalen Co-Co-Abstände für die Öffnung des Bimetallrings und die Einbettung in eine chirale Umgebung sind von entscheidender Bedeutung.[7] Trotz dieser Fortschritte gibt es derzeit kein kommerzielles Epoxidpolymerisationsverfahren, das speziell auf die Herstellung von *it*- oder *it*-angereichertem PPO bzw. anderen aliphatischen Polyethern ausgerichtet ist.[11] Die Einführung isotaktischer Polyethersegmente in komplexere Polymerstrukturen wie Multiblock-Copolymeren mit Polyestersequenzen, scheint vielversprechend zu sein und könnte ein neues Forschungsfeld für die maßgeschneiderte Einstellung der Eigenschaften von Polyetheradditiven eröffnen. Dies wäre insbesondere in Anwendungen wie der Medikamentenabgabe (*Drug Delivery*), dem *Tissue Engineering*, der Rheologiekontrolle oder in Hydrogelen von Vorteil.[13] Im Gegensatz zum amorphen, ataktischen PPO weist hochisotaktisches PPO teil-kristalline Eigenschaften auf, mit einem Schmelzpunkt (T_m) von 67 °C. Diese Eigenschaften eröffnen vielversprechende Perspektiven für die Entwicklung neuer umweltfreundlicher Produkte und brechen mit dem etablierten Dualismus zwischen amorphem, öligem PPO und teil-kristallinem Poly(ethylenoxid) (PEO), der bisher die Basis vieler Polyetherprodukte bildete.

Der erste Abschnitt dieser Arbeit konzentriert sich daher auf die Synthese von organokatalytischen Diboranen auf Basis von Binaphthol. Gleichzeitig liegt der Fokus auf der Herstellung chiraler Diborane mit sterischer Hinderung. Diese Untersuchung zielt darauf ab, die Taktizität des Polyethers als Mittel zur Anpassung seiner Eigenschaften zu verwenden. Aufgrund ihrer inhärenten Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen, werden Diborane in dieser Arbeit verwendet, um isotaktisch angereicherte PPO-Sequenzen zu erzeugen. Eine einfache, zweistufige Synthese, ausgehend von weit verbreiteten 1,1'-Bi-2-naphthol (BINOL)-Gerüst, liefert die entsprechenden Diborane. Durch eine Williamson-Veretherung, gefolgt von einer Hydroborierung mit dem kommerziell verfügbaren Reagenz 9-Borabicyclo(3.3.1)nonan (9-BBN), wurde eine Reihe dieser BINOL-basierten Polymerisationskatalysatoren erzeugt. Mit dem Einsatz dieser Verbindungen konnte in dieser Arbeit PPO mit einer Diadenstruktur von *m* = 92 % erreicht werden.

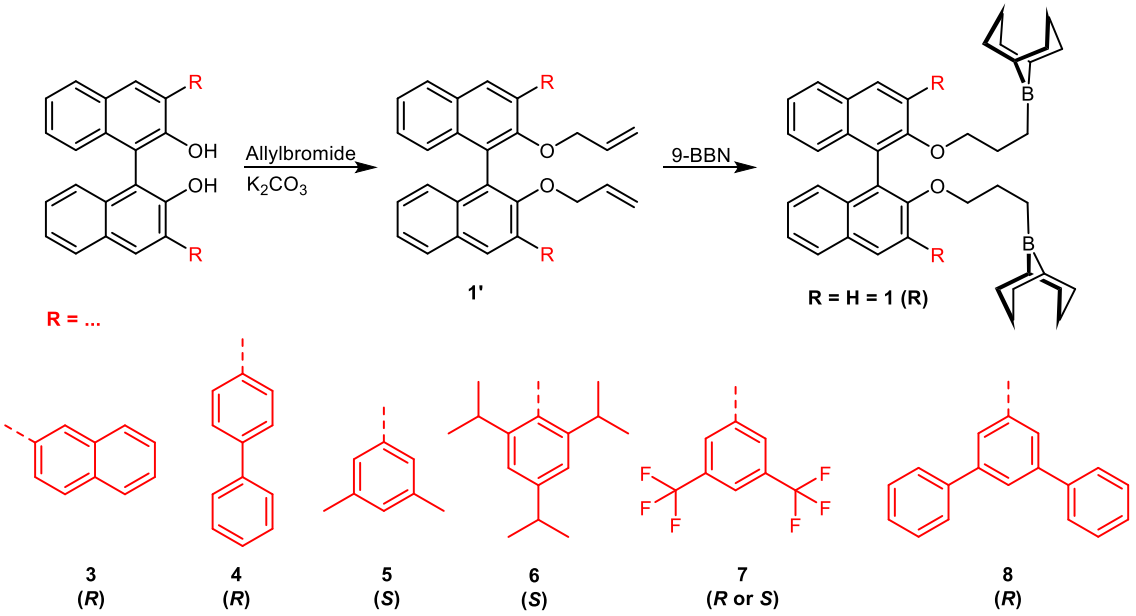


Abbildung 1: Beispiele für Diboran-Synthesen.

Die Reaktionskinetik dieser Synthesen ist besonders faszinierend, da (*R*)-**1** eindeutig (*S*)-PO bevorzugt. Dies bedeutet, dass (*R*)-**1** während der Polymerisation selektiv mit (*S*)-PO reagiert, im Gegensatz zu (*R*)-PO. Um diese Selektivität präzise zu steuern,

vergleicht man die Geschwindigkeitskonstanten der verschiedenen Polymerisationsreaktionen. Durch den Vergleich dieser Konstanten kann bestimmt werden, unter welchen Bedingungen (*R*)-**1** bevorzugt mit (*S*)-PO polymerisiert.
Die Untersuchung konnte weiter vertieft werden, indem anstelle von (*R*)-**1**, das *rac*-**1** verwendet wurde. Diese racemische Mischung ist wirtschaftlich möglicherweise vorteilhafter, da keine Enantiomere separiert werden müssen. Die Polymerisationskinetik belegt, dass die Umsetzung sowohl für das (*S*)-PO als auch für das (*R*)-PO in der racemischen Mischung deutlich erhöht ist. Trotz der verbesserten Kinetik bleibt die Selektivität für das isotaktisch angereicherte Poly(propylenoxid) erhalten. Diese Beobachtung wurde durch weitere kinetische Untersuchungen untermauert, die nahelegen, dass *rac*-**1**, beide Enantiomere des Monomers gleich schnell verbraucht (siehe Abbildung **2**, rechts).

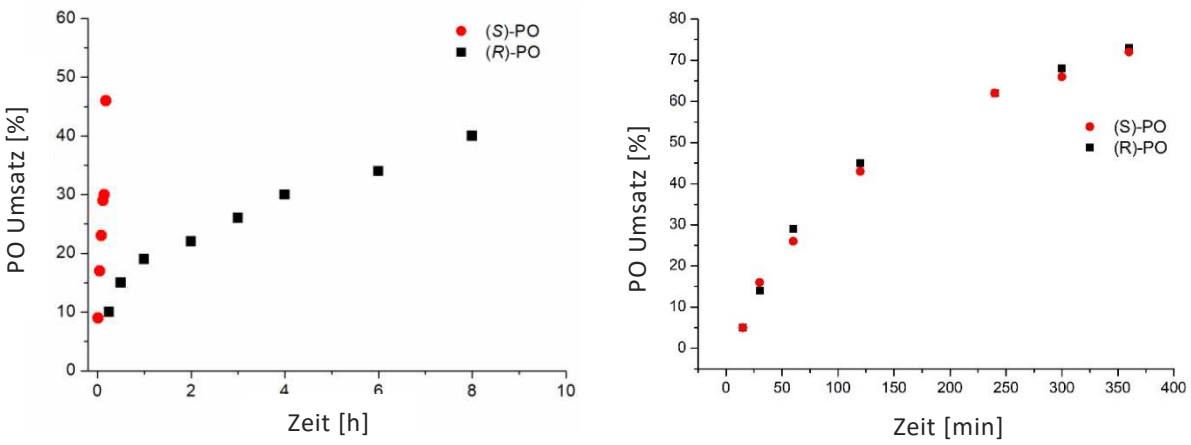


Abbildung 2: Umsatz in Abhängigkeit von der Zeit unter Verwendung von **1** (links)/ *rac*-**1** (rechts) und (*R*)- bzw. (*S*)-PO unter identischen Bedingungen (Molverhältnis von NHO/K/BnOH/PO = 1:2:5:2000, in Substanz, *T* = 25 °C).

Isotaktisch angereicherte Blockcopolymere wurden erfolgreich hergestellt. Ausgehend von einem hydroxylierten Polycaprolacton (PCL) konnte die anschließende Bildung eines isotaktisch angereicherten PPO-Blocks an dem PCL-Block durchgeführt werden. Diese Methode vereint die funktionale Gruppen-Toleranz des Borans, wodurch die Estergruppen unangetastet bleiben. Der Katalysator mit der chiralen Umgebung, ermöglicht es, das Copolymer sowohl ataktisch als auch isotaktisch zu erzeugen. Dieser Ansatz wurde erfolgreich auf weitere Polymere wie Poly(lactid) (PLA) und Poly(ethylenglykol) (PEG) angewendet.

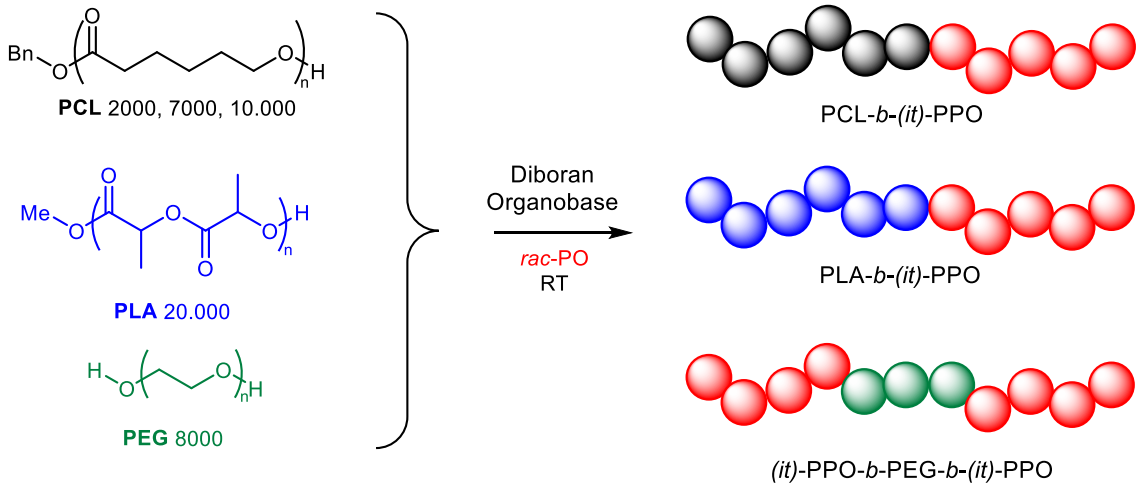


Abbildung 3: Blockcopolymere mit isotaktisch angereicherten Polyether-Einheiten.

Es wurde festgestellt, dass durch geeignete Disubstitution an der 3,3‘-Position des BINOL die Selektivität auf bis zu 92 % isotaktische Diaden erhöht wurde. Dadurch wird der Isotaktizitätsgrad ausreichend angehoben, um zuverlässig teil-kristallines PPO aus einem vollständig metallfreien Syntheseprozess zu erhalten.

Abstract

The stereoselective polymerization of substituted epoxides, such as propylene oxide (PO) and butylene oxide (BO) was previously only achieves uising metal-based catalysts.[2] These were first described in the early 1950s using a heterogeneous $FeCl_3$ catalyst (Pruit-Bagett catalyst),which yielded fractions of isotactic poly(propylene oxide).[3] Subsequent research also included aluminium- and zinc-based systems, such as the Vandenberg catalyst.[8-9] Between 2005 and 2008 Coates *et al.* made significant progress by introducing bimetallic Co(III) catalysts that efficiently converted racemic PO and various other epoxides with excellent selectivity and high molecular weight.[6,10] The resulting polyethers were partially crystalline and exhibited defined melting points.[1] It was found that optimal Co-Co distances are crucial for the opening of the bimetallic ring and the embedding in a chiral environment.[7] Despite these advances, there is currently no commercial epoxide polymerization process specifically tailored to the production of *it*- or *it*-enriched PPO or other aliphatic polyethers.[11] The introduction of isotactic polyether segments into more complex polymer structures, such as multiblocks with polyester sequences, appears promising and could open up a new field of research for tailoring the properties of polyether additives. This would be particulary beneficial in applications such as drug delivery, tissue engineering, rheology control or hydrogels.[13] In contrast to an amorphous, atactic PPO, highly isotactic PPO exhibits partial crystalline properties with a melting point (T_m) of 67 °C. These properties offer promising perspectives for the development of new environmentally friendly products and break the established duality between amorphous, oily PPO and partially crystalline poly(ethylene oxide) (PEO), which has so far formed the basis of many polyether products.

The first section of this work therefore focuses on the synthesis of organocatalytic diboranes based on binaphthol. At the same time, the focus is on producing chiral diboranes with steric hindrance. The latest extension of this research aims to use the tacticity of polyether as a means of adjustung its properties. Due to their inherent tolerance to functional groups, diboranes are used in this work to generate isotactic PPO sequences. The synthesis is carried out in two simple steps, starting with the widely available 1,1‘-bi-2-naphthol (BINOL) scaffolds.

A simple two-step synthesis of chiral diboranes was achieved via a Williamson etherification followed by hydroboration with the commercially available reagent 9-BBN (9-borabicyclo(3.3.1)nonane). Using these compounds, in this work it was possible to achieve PPO with a diad structure of *m* = 92 %.

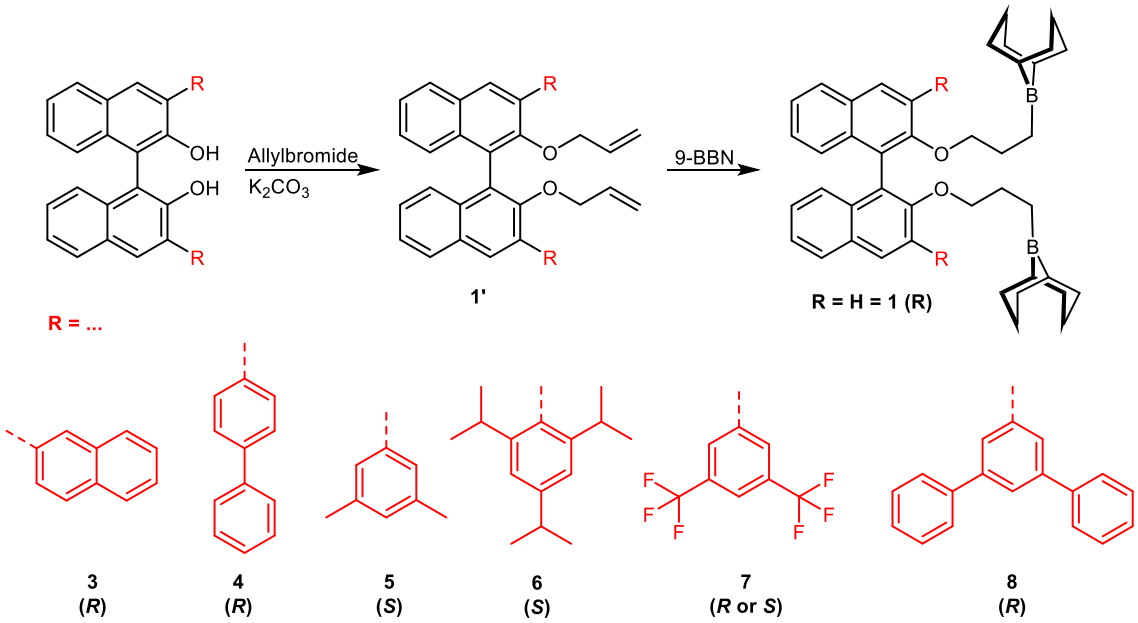


Figure 1: Examples for Diborane synthesis.

The reaction kinetics of these synthesis are particularly fascinating as (*R*)-1 clearly prefers (*S*)-PO. This means that (*R*)-**1** reacts selectively with (S)-PO during polymerization in comparison to (*R*)-PO. In order to precisely control this selectivity, the rate constants of the different polymerization reactions are compared. By comparing these constants, it is possible to determine when (*R*)-**1** polymerize rather than (*S*)-PO.

The investigation could be further extended by using *rac*-**1** instead of (*R*)-**1**. This racemic mixture may be economically advantageous, because no enantiomers have to be separated. The polymerization kinetics demonstrate that the reaction rate is significantly increased for both (*S*)-PO and (*R*)-PO in the racemic mixture. Despite the improved kinetics, the selectivity for isotactic PPO is maintained. This observation was supported by additional kinetic studies which suggest that *rac*-**1** consumes both enantiomers of the monomer at the same rate (see Figure **2**, right).

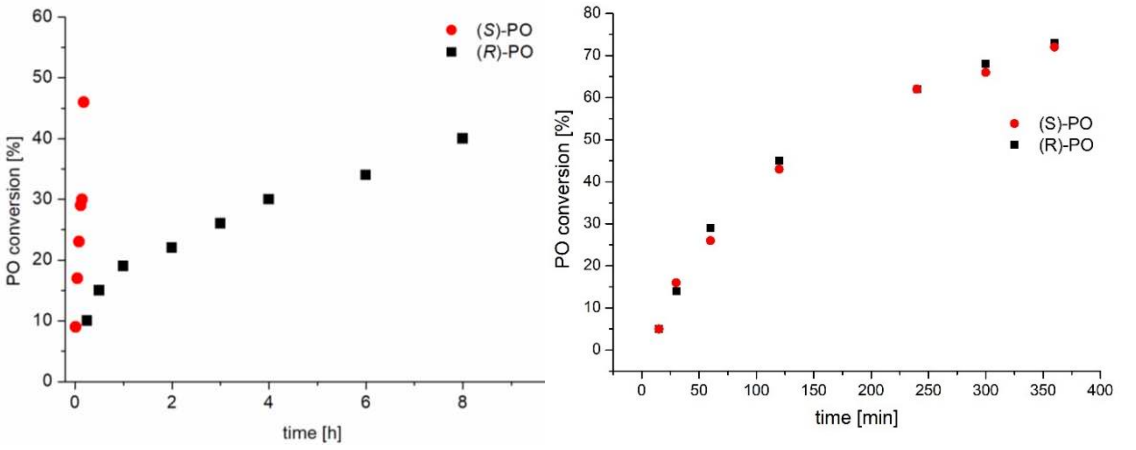


Figure 2: Conversion vs. timing using **1** (left)/ *rac*-**1** (right) and (*R*)- or (*S*)-PO under identical conditions (molar ratio of NHO/**C**/BnOH/PO = 1:2:5:2000, *bulk*, *T* = 25°C).

Isotactically enriched block copolymers were successfully produced. A representative example of this is the synthesis of polycaprolactone (PCL) and the subsequent formation of an isotactically enriched PPO block on the PCL block. This method combines the functional group tolerance of boranes, leaving the ester groups untouched with the chiral environment, which allows for both atatic and isotactic enrichment of the copolymer. This approach has been successfully applied to other polymers such as poly(lactide) (PLA) and poly(ethylene glycol) (PEG).

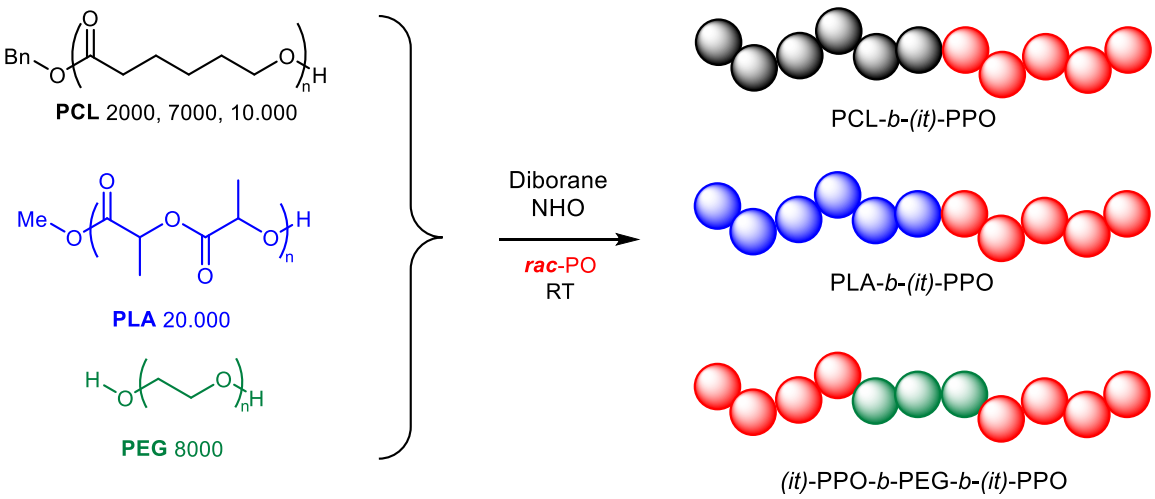


Figure 3: Block copolymers with isotactically enriched polyether units.

It was found that suitable disubstitution at the 3,3‘ position from BINOL increased the selectivity up to 92 % isotactic diads. This increases the level of isotacticity to reliably obtain semi-crystalline PPO from a completely metal-free synthesis process.

I. Theoretische Grundlagen

I.1 Polyether

Polyether-Materialien sind heutzutage in einer Vielzahl von kommerziellen Anwendungen des täglichen Lebens weit verbreitet. Sie zeichnen sich durch Eigenschaften aus, die sie für verschiedene Anwendungen äußerst attraktiv machen. Ein Schlüsselfaktor für ihren Erfolg liegt in der hohen Flexibilität ihres Polymer-Rückgrats, was unter anderem bei Poly(ethylenoxid) (PEO) zu einer niedrigen Glasübergangstemperatur (T_g) von unter -60 °C führt.[14] Dies ermöglicht z.B. den Einsatz unter extremen Bedingungen wie bei sehr niedrigen Temperaturen. Die in den Rückgraten eingebauten Sauerstoffatomen erhöhen zudem ihre Hydrophilie, dies bedeutet, dass sie eine ausgeprägte Affinität zu Wasser aufweisen (z.B. PEO, welches vollständig wasserlöslich ist). Diese Wasserlöslichkeit macht PEO-Materialien auch für Anwendungen in hygroskopischen oder wässrigen Umgebungen geeignet. Die Herstellung von Polyethern erfolgt hauptsächlich durch die ringöffnende Polymerisation (ROP) von Epoxiden. Epoxide sind eine vielseitige Gruppe von Verbindungen mit einer breiten strukturellen Vielfalt. Ein entscheidender Vorteil bei der Verwendung von Epoxiden liegt in ihrer hohen Ringspannung (110-115 $KJ \cdot mol^{-1}$ für Ethylenoxid (EO)).[15] Diese Ringspannung stellt eine thermodynamische Triebkraft für die Polymerisation dar, wodurch die Reaktion praktisch irreversibel wird und zu einer effizienten Bildung von Polymeren führt. Zu den häufig verwendeten Epoxiden in der Industrie gehören EO und PO. Die ROP von Ethylenoxid wurde erstmals im Jahr 1863 von Wurtz *et al.* unter Verwendung von Alkalimetallhydroxid oder Zinkchlorid zur Bildung oligomerer PEO etabiliert. PEO wird auch als Poly(ethylenglykol) (PEG) bezeichnet, wenn die molare Masse unter 30.000 $g \cdot mol^{-1}$ liegt.[17] In den 1930er Jahren, nach wegweisenden Arbeiten von Staudinger und Schweitzer wurde PEG für verschiedene Anwendungen in der Pharmazie, als Schmierstoff, für Kosmetika und Reinigungsmittel kommerzialisiert.[18] Die Polymerisation von EO wurde unter basischen Bedingungen durch Ethylenglykol initiiert. Im Jahr 1940 etablierte Flory *et al.* den anionischen Mechanismus der EO-Polymerisation und sagte eine *Poisson* typische Molekulargewichtsverteilung für den lebenden Kettenwachstumsprozess voraus.[19] Später in dem Jahrzehnt fand PPO schließlich Anwendung im Bereich flüssiger

Polyole und Schmierstoffe. In den 1950er Jahren wurde PEO als wichtigste Klasse nicht-ionischer Tenside bekannt, die als polare und wasserlösliche Blöcke in Polymeren und heute in großem Maßstab eingesetzt werden. Sowohl PEO als auch PPO haben sich aufgrund ihrer einzigartigen Materialeigenschaften in einem breiten Spektrum industrieller, pharmazeutischer, kosmetischer und medizinischer Anwendung etabliert. PEO ist beispielsweise ein kristallines, hoch wasserlösliches, thermoplastisches Polymer mit sehr geringer Immunogenität, Antigenität und Toxizität.[12] PEOs können je nach Molekulargewicht entweder als Flüssigkeit oder niedrigschmelzende Feststoffe vorliegen, was ihre Vielseitigkeit in verschiedenen Anwendungen weiter erhöht. Die industrielle Herstellung von PPO erfolgt größtenteils durch die Verwendung von Kaliumhydroxid zusammen mit Alkohol als Initiator. Darüber hinaus wird PO oft für die Synthese von Sternpolymeren verwendet, die unter Verwendung von multifunktionalen Initiatoren hergestellt werden. Die Anwendung von PPO umfasst beispielsweise Schmierstoffe, Entschäumer, Weichmacher, Rheologie-Modifikatoren, flexible Polyurethan-Schaumstoffe und nicht-ionische Tenside in Kombination mit PEG.[12,20]

I.2 Katalytische Systeme

Im Laufe der Zeit wurden verschiedene Mechanismen zur ROP von Epoxiden entwickelt, zu den am häufigsten verwendeten zählen die kationische, anionische und metallvermittelte Methode. Kationische Polymerisationen bieten im Allgemeinen nur eine eingeschränkte Kontrolle der Stereochemie. Die anionischen und metallvermittelten Polymerisationen hingegen teilen eine Gemeinsamkeit, die aktive Spezies weist typischerweise die Struktur L_nM-OR auf, wobei L_n für einen optionalen Ligandensatz, M für ein Metallzentrum und OR für eine Alkoxidgruppe steht. Während des Polymerisationsprozesses greift die Alkoxidgruppe das Epoxid an, was zu einer Verknüpfung führt. Das neu verknüpfte Epoxid wird in die wachsende Kette zwischen das Sauerstoffatom des Kettenendes und das Metallzentrum eingegliedert (Abbildung **4**). Die Art des Metalls bestimmt die ionische Beschaffenheit der M-O-Bindung. Metallalkoxide der Gruppen I und II gelten als anionische Initiatoren, während Metallalkoxide anderer Gruppen,

darunter Übergangsmetalle, Lanthanoide und Hauptgruppenmetalle, eher kovalente Eigenschaften besitzen.[16]

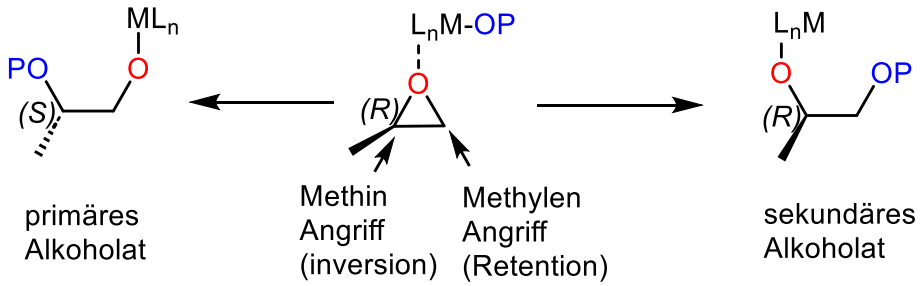


Abbildung 4: Monometallische Ringöffnung von Epoxiden.

Der oxyanionische Prozess ist der industriell relevanteste Mechanismus, da dieser für die Polymerisation von Epoxiden wie Ethylenoxid, Propylenoxid und Butylenoxid angewendet wird und trägt dazu bei, jährlich 33 Millionen Tonnen Polyether zu produzieren.[12]

I.2.1 Anionische Ringöffnende Polymerisation von Epoxiden

Die anionische ringöffnende Polymerisation (aROP) ist ein vielseitiges Verfahren zur Synthese wohldefinierter Polymere. Trotz bedeutender Fortschritte in diesem Bereich bleibt die Entwicklung effizienter Methoden für die Polymerisation verschiedener wichtiger Monomere anspruchsvoll. Ein klassisches Beispiel für ein solches Monomer ist PO. Die Oligomere/ Polymere von PO finden breite Anwendung in der Elektro-, Pharma- und Automobilindustrie.[21-22] Ein Großteil der weltweiten Produktion von PO wird zur Herstellung langkettiger Polyether-Polyol-Komponenten verwendet, die für die Bildung von Polyurethan essenziell sind.[23] Die aROP von Epoxiden stellt bis heute die bevorzugte Methode zur Epoxidpolymerisation dar, da sie durch eine äußerst schnelle Reaktionskinetik sowie eine präzise Kontrolle der molaren Masse und deren Verteilung kennzeichnet.[23] Dabei wird die Ringöffnung durch den nucleophilen Angriff eines Initiators ausgelöst, der im Rahmen der anionischen ROP agiert. Dieser Mechanismus führt zur Bildung einer anionischen Spezies (Abbildung **5**, allgemeiner Mechanismus). Die Voraussetzung dafür, dass ein Monomer über einen aROP-Mechanismus polymerisierbar ist, ist das Vorhandensein einer polarisierten Bindung (in Abbildung 5**,** oben, als eingezeichnete Keilbindung), die anfällig für einen nucleophilen Angriff ist. Hervorragende Beispiele hierfür sind zyklische Ester, Carbonate, Amide,

Urethane oder Phosphate, die leicht in ihre entsprechenden Polymere umgewandelt werden können.[25-29] Wenn das Monomer eine dreigliedrige Ringstruktur aufweist, können durch die aROP auch weniger reaktive Gruppen angegriffen werden, da die Ringspannung die Aktivierungsenthalpie senkt. Vergleichbare Monomere, die durch diesen Effekt polymerisierbar sind, sind z.B. Epoxide, Amine oder Thioether. Traditionell erfolgt die Propagation dann über einen nucleophilen Angriff des aktiven Kettenendes auf ein Monomer.[30]

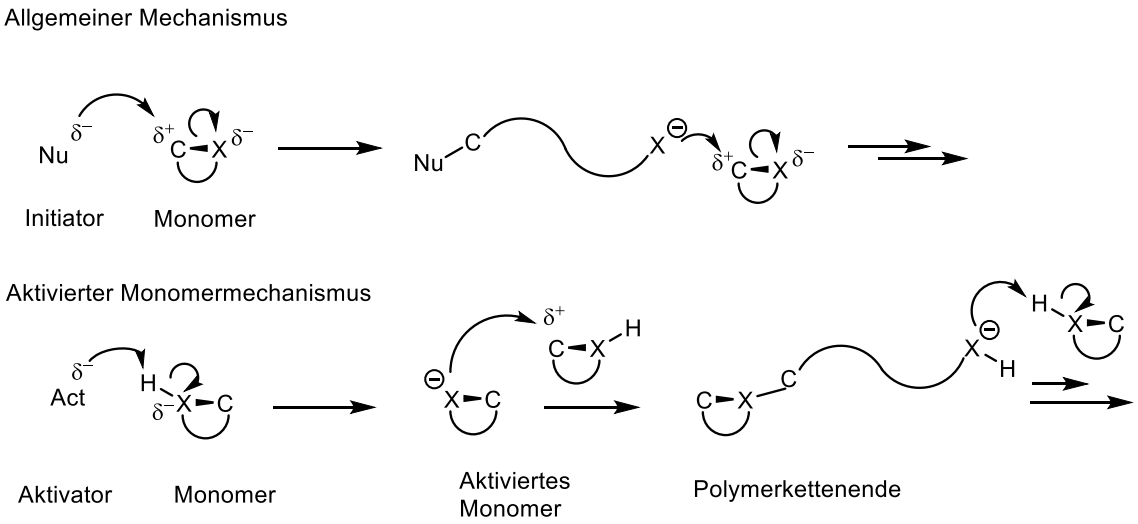


Abbildung 5: Mechanismen der aROP. Oben: Allgemeiner Mechanismus, bei dem ein Initiator einen nukleophilen Angriff auf eine polarisierte Bindung im Monomer durchführt, was zur Bildung einer anionisch wachsenden Spezies führt. Unten: Aktiviertes-Monomer-Mechanismus.

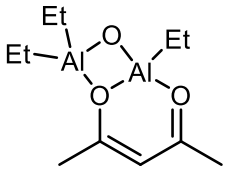
Aufgrund der hochreaktiven Natur des propagierenden Kettenendes leidet dieser Prozess jedoch typischerweise unter Nebenreaktionen. Unter Verwendung des traditionellen Ansatzes der aROP (Abbildung **5**, oben) können Monomere, wie Caprolacton oder Propylenoxid polymerisiert werden. Im Gegensatz dazu erreicht der Aktivierte-Monomer-Mechanismus (Abbildung **5**, unten) die Propagation auf eine andere Weise. Zunächst wird das Monomer durch einen Aktivator, beispielsweise durch Deprotonierung, aktiviert, wodurch eine aktivierte Monomerspezies entsteht, die wiederum einen nucleophilen Angriff auf ein anderes Monomer durchführt. Dadurch entsteht eine stark basische Spezies, die eine Protonenabstraktion von einem Monomer durchführen kann und das aktivierte Monomer regeneriert. Die Propagation erfolgt dann über einen nucleophilen Angriff des aktivierten Monomers auf das Polymerkettenende. Ein industriell relevantes Beispiel ist die Polymerisation von ε-Caprolactam, einem siebengliedrigen Lactam,

Herstellung von Nylon®.[31] Dennoch bestimmen Nebenreaktionen nach wie vor die Polymerisation dieses spezifischen Monomers, und bis heute wurde dafür keine lebende anionische Polymerisation entwickelt.

Seit den 1930er Jahren hat sich die Basen-katalysierte anionische Ringöffnende Polymerisation von Epoxiden als entscheidende Technik für Synthese von Polyethern etabliert. Trotz der bekannten Herausforderungen bezüglich der Kontrolle der molaren Massen und Nebenreaktionen, wird diese Methode bis heute hauptsächlich für die Herstellung von PEO und PPO verwendet. Bei den Basen-katalysierten anionischen ROP von Epoxiden fungiert ein Nukleophil als Initiator. In der Polymerisation können Alkalimetallhydride, Alkyle, Aryle, Hydroxide, Alkoxide oder Amide zusammen mit einem inerten Lösungsmittel eingesetzt werden. Das Monomer wird allmählich der Reaktionsmischung, unter Verwendung alkalischer Katalysatoren mit hoher Basizität, zugesetzt. Die grundlegenden Mechanismen dieses Prozesses sind seit 1977 gut verstanden, wobei verschiedene Schlüsselfunktionen identifiziert wurden.[32] Ein wichtiger Aspekt ist, dass das Gegenion eine niedrige Lewis-Azidität aufweisen sollte, um eine minimale Interaktion mit dem wachsenden Kettenende zu gewährleisten. Zudem ist die Verwendung eines polaren und aprotischen Lösungsmittels, wie beispielsweise Tetrahydrofuran (THF) oder Dimethylsulfoxid (DMSO) von Bedeutung. Das Verfahren kann auch in größeren Maßstab durchgeführt werden, jedoch kann dies zu einer breiteren Verteilung der Molekulargewichte und höheren Molmassen führen.[32] Die Polymerisation von EO in einer lebenden Weise ermöglicht eine einfache und quantitative Endfunktionalisierung. Das aktive Kettenende ist relativ stabil, da ein Gleichgewicht zwischen der oxyanionischen Spezies (aktives Kettenende) und einer ruhenden Spezies (hydroxyterminiert) durch einen schnellen Protonenaustausch mit einem Initiator aufrechterhalten wird. Dadurch wird das System beispielsweise unempfindlicher gegenüber protischen Verunreinigungen, da diese einzelne Kettenenden nicht endgültig terminieren können. Dieser schnelle Protonenaustausch wurde erfolgreich genutzt, indem ein Alkoxid zusammen mit einem Überschuss seines entsprechenden Alkohols als Initiator verwendet wurde. Der Überschuss an Alkohol im Vergleich zur Base sorgt dafür, dass Alkohol und

Alkoxid nebeneinander vorliegen und kontinuierlich und schnell Protonen austauschen.

Im Jahr 1960 wurde der Vandenberg-Katalysator entwickelt und markierte einen Meilenstein als das erste katalytische System, das später PPO in industriellen Maßstäben von über 55.000 g·mol^{-1} lieferte.[34] Der Katalysator besteht aus einer Mischung von Aluminiumtriethyl ($AlEt_3$), 0.5 äquivalenten Wasser (H_2O) und 0.5 äquivalent Acetylacetonat (Abbildung **6**). Dabei weist das Polymer sogar einen gewissen Grad an Isotaktizität auf. Bisher wurde der zugrunde liegende Mechanismus noch nicht abschließend aufgeklärt.[35]



Vandenberg-Katalysator

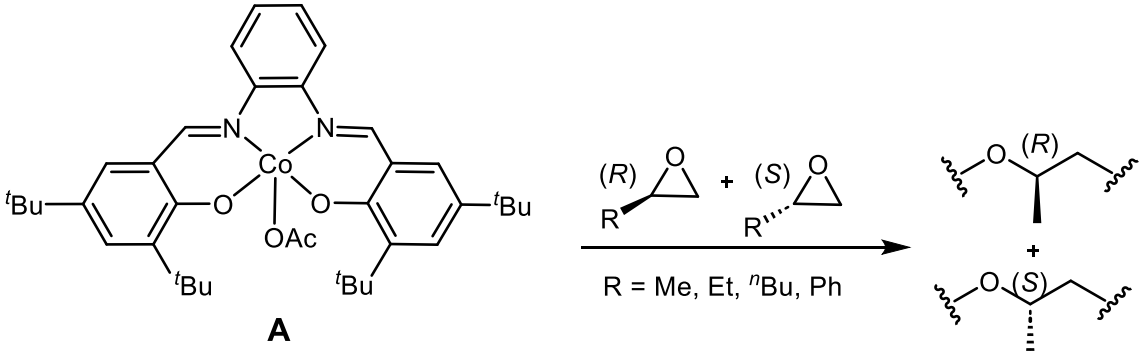


Abbildung 6: Oben: Vorgeschlagene Struktur des Vandenberg-Katalysators.[33] Unten: Eine verbesserte Version von **A**, die nun vollständig homogen ist, kann monosubsituierte Epoxide stereoselektiv polymerisieren.

Bedeutsame Arbeiten von Coates *et al.* aus dem Jahr 2005 beschreiben die erfolgreiche Synthese von rein isotaktischem PPO unter Verwendung eines Kobalt(III)-salicylidinbasierten Katalysators (Abbildung **6**, Verbindung **A**, >99 % *mm*-Triaden Platzierung, M_n über 250.000 g·mol^{-1}, $Đ_M$ = 1,5-2,5).[17,36] Die Untersuchung des Polymerisationsmechanismus zeigte jedoch, dass die aktive Spezies nicht in Lösung vorlag, sondern ungelöster Anteil des Katalysators vorhanden war. Im Festkörper besaß der Katalysator Pseudo-C_2-Symmetrie, die die Kobaltzentren in einem günstigen Abstand von 713 pm platzierten und einen bimetallischen Polymerisationsmechanismus in einer chiralen Umgebung ermöglichte. Dies

erlaubte, einen vollständig homogenen Katalysator zu entwerfen, während das zuvor erdachte bimetallische Motiv beibehalten wurde (Abbildung **6**, Verbindung **2**).[37] Dieser Katalysator demonstrierte erfolgreich die Polymerisation einer Vielzahl von monosubstituierten Epoxiden (Abbildung **6**, wobei R = Me, Et, ^{n}Bu, Ph). Dabei erreichte er außergewöhnlich hohe Geschwindigkeiten mit TOFs von bis zu 30.000 h^{-1} und zeigte eine bemerkenswerte Stereoselektivität von über 98 % *mm*. Coates *et al.*, die dieses System entwickelt haben, setzten ihre Bemühungen fort, um es weiter zu optimieren. Ihre Fortschritte wurden umfassend in der Literatur zusammengefasst.[38-40]

I.2.1.1 *N*-heterozyklische Olefine (NHO)

Der Einsatz bimetallischer Katalysatoren in der ROP von PO führt zu einem signifikanten Anteil an Metallrückstände, was deren Anwendung in pharmazeutischen Produkten, Tensiden und Verpackungsmaterialien aufgrund strenger regulatorischer Vorgaben erheblich einschränkt.[41] Eine Strategie, um diese Einschränkung zu umgehen ist die Entwicklung von Organokatalysatoren. Zusätzlich zu starken Organobasen wie Phosphazen, haben sich in den vergangenen Jahren *N*-Heterozyklische Olefine (NHO) als vielversprechende Organokatalysatoren für die Polymerisation einer Vielzahl zyklischer Monomeren, unter anderem auch Epoxide etabiliert.[42-49] Die ersten NHOs (Ene-1,1-Diamine, Ketene-Aminale) wurden bereits 1967 von Schäfer *et al.* berichtet.[54] Obwohl sie seit mehreren Jahrzehnten bekannt sind, wurde ihr Potenzial in der Katalyse bis vor etwa zehn Jahren weitgehend vernachlässigt. Im Jahr 2015 berichteten Dove *et al.* als die Ersten über die Organopolymerisation unter Verwendung von NHOs, wodurch die metall- und lösungsmittelfreie Synthese von PO unter milden Bedingungen ermöglicht wurde.[51]

Eine ihrer einzigartigen Eigenschaften ist die hoch polarisierte, elektronenreiche, exozyklische Doppelbindung, die ihnen die Bezeichnung ylidisches Alken einbrachte.[12,55] Tatsächlich wird das exozyklische Kohlenstoffatom (C_{exo}) durch mesomere Stabilisierung basischer und nucleophiler als die Stickstoffatome im selben Molekül. Unter den richtigen strukturellen Bedingungen führt die mesomere

Stabilisierung zu einer Aromatisierung des Heterozyklus. Dadurch wird die negative Ladung am exozyklischen Kohlenstoff lokalisiert (siehe Abbildung **7**).

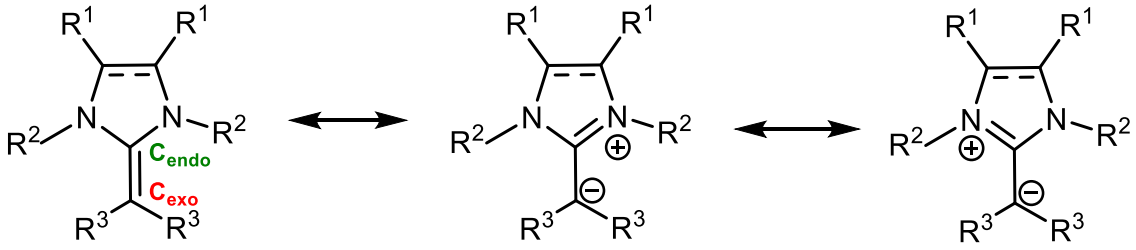


Abbildung 7: Mesomere Grenzstrukturen von NHOs, mit olefinischen und ylidischen Charakteristika.

Dies ist auch einer der markantesten Unterschiede verglichen mit den NHCs, ihren *N*-heterozyklischen Konkurrenten. Während NHCs ein Elektronensextett am Carbenzentrum aufweisen und sowohl als σ-Donoren als auch π-Akzeptoren fungieren können, agieren NHOs primär als reine σ-Donoren, ähnlich klassischen Carbanionen. Folglich können NHOs als latente Carbanionen betrachtet werden, da sie keine Rückbindung über leere π-Orbitale am Carben eingehen. Dies ermöglicht eine außergewöhnliche Reaktivität, die oft die aktivsten etablierten Systeme übertrifft oder sogar den Zugang zu völlig neuen chemischen Reaktionen ermöglicht. Das wiedererwachte Forschungsinteresse wurde 2013 durch wegweisende Arbeiten von Lu *et al.* verstärkt, die die herausragende Fähigkeit von NHOs zur Bindung von CO_2 und zur Umwandlung von Propargylalkoholen in cyclische Carbonate unter milden Bedingungen nachweisen.[56] Der verfügbare Umfang an Reaktionen, die durch NHOs vermittelt werden, hat sich seitdem ständig verbessert, da die strukturelle Vielfalt von NHOs weitgehend unerschlossen ist. Inzwischen wurden mehrere Übersichtsartikel veröffentlicht, die einen umfassenden Überblick über die neuesten Fortschritte in der NHO-Chemie bieten.[55,58-60]. 2019 entwickelt Nauman *et al.* eine Methode zur Herstellung von aliphatischen Polyethern mit hoher Molmasse unter Verwendung von NHO. Dabei zeigt sich, dass die katalytische Wirkung auf der Lewis-Säure Magnesium-bis(hexamethyldisilazid) ($Mg(HMDS)_2$) basiert, das Monomer für die Ringöffnung aktiviert und gleichzeitig das oxyanionische Kettenende durch Komplexierung deaktiviert.[61] Alternative NHOs mit höherer Nukleophilie, wie die mesoionischen Varianten (*m*NHOs), bieten vielversprechende Perspektiven für weitere Forschungen. Im Jahr 2020 wurde von

Hansmann *et al.* beschrieben, dass *m*NHOs starke σ-Donoren sind, die NHOs leicht übertreffen und somit attraktiv für die zwitterionischen Polymerisation von Epoxiden sind.[62-64] Im Folgenden wird eine Übersicht über die NHOs in der Polymerisationskatalyse erläutert.

I.2.1.1.1 NHOs in der Polymerisationskatalyse

Im Jahr 2015 gelang Naumann und Dove die erstmalige metallfreie Polymerisation durch NHO-Organokatalysatoren, bei der Propylenoxid unter milden Bedingungen und in einer metall- und lösungsmittelfreien Umgebung polymerisiert wurde.[65] Mit einer *turnover number* (TON) von > 2000 war der Ansatz zu dieser Zeit der effizienteste zur metallfreien Synthese von definiertem PPO mit einer molaren Masse von bis zu 12 000 g/mol. Der lineare Zusammenhang zwischen der molaren Masse M_n des resultierenden Polymers und dem Fortschritt der Reaktion deutet auf eine wirksame Unterdrückung von Nebenreaktionen wie der Kettenübertragung auf das Monomer hin.[66-67] Im Gegensatz dazu führt die Verwendung des NHO **1** Katalysators ohne Methylgruppen am C_{exo} zu einer erhöhten Bildung hochmolekularer Verunreinigungen. Diese Unterschiede in der Reaktionsführung können auf zwei konkurrierende Mechanismen zurückgeführt werden (siehe Abbildung **8**). Zum einen die anionische Polymerisation, bei der das NHO den Initiator (z.B. Benzylalkohol) aktiviert, um die Ketteninitiierung zu ermöglichen und zum anderen die zwitterionische Polymerisation, bei der die Kette durch den nukleophilen Angriff des NHOs direkt am Monomer startet. Letzteres kann jedoch durch eine gezielte Substitution am C_{exo}, wie bei NHO **3** effektiv unterdrückt werden.[65]

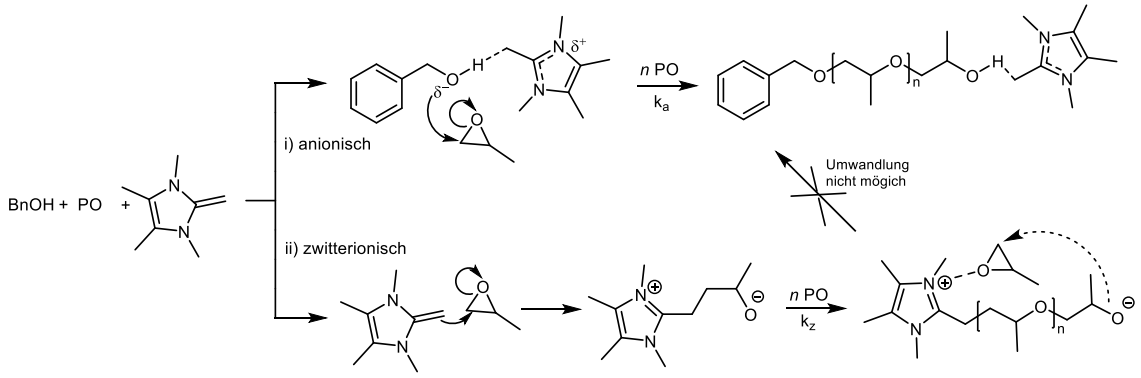


Abbildung 8: Schematische Darstellung der beiden möglichen Mechanismen der NHO und Benzylalkohol katalysierten PO-Polymerisation. Oben: Anionischer Pfad. Unten: Zwitterionischer Pfad.

Für den anionischen Pfad ist ein Initiator wie Benzylalkohol erforderlich, der im ersten Schritt durch das *N*-Heterozyklischen Olefin (NHO) aktiviert wird und anschließend das PO anionisch polymerisiert. Dabei interagiert das NHO als nicht-unschuldiges Gegenion mit dem wachsenden Kettenende. Beim zwitterionischen Pfad wird ebenfalls eine Lewis-Säure benötigt. Dabei greift das nukleophile NHO zunächst das Monomer an, wodurch eine kovalente Bindung entsteht und die aktive zwitterionische Spezies gebildet wird. Die Lewis-Säure stabilisiert das Zwitterion und aktiviert das Monomer, was die Polymerisation von PO ermöglicht.[66-67] Eine Umwandlung vom zwitterionischen Pfad in den anionischen Pfad ist nicht möglich.

Es ist von Bedeutung zu betonen, dass lediglich geringe Mengen des Katalysators (0,067 Mol-%) zugeführt werden.[68] Im zwitterionischen Mechanismus initiiert jedes NHO-Molekül aufgrund der kovalenten Bindung an das PO eine Polymerkette, wohingegen im anionischen Mechanismus das NHO als Base wirkt. Die Protonenübertragung erfolgt dabei um ein Vielfaches schneller als die Ringöffnung des Epoxids, was die geringe Katalysatorbeladung für diese Polymerisation erklärt.[69] Die NHOs deprotonieren zusätzliche C-OH Gruppen sehr schnell, wobei die entstandenen deprotonierten Gruppen das Epoxid langsam ringöffnen können. Durch die begrenzte Anzahl gleichzeitig wachsender Ketten und den raschen Wechsel zwischen diesen Prozessen entstehen hochdefinierte Polymere (siehe Abbildung **9**).

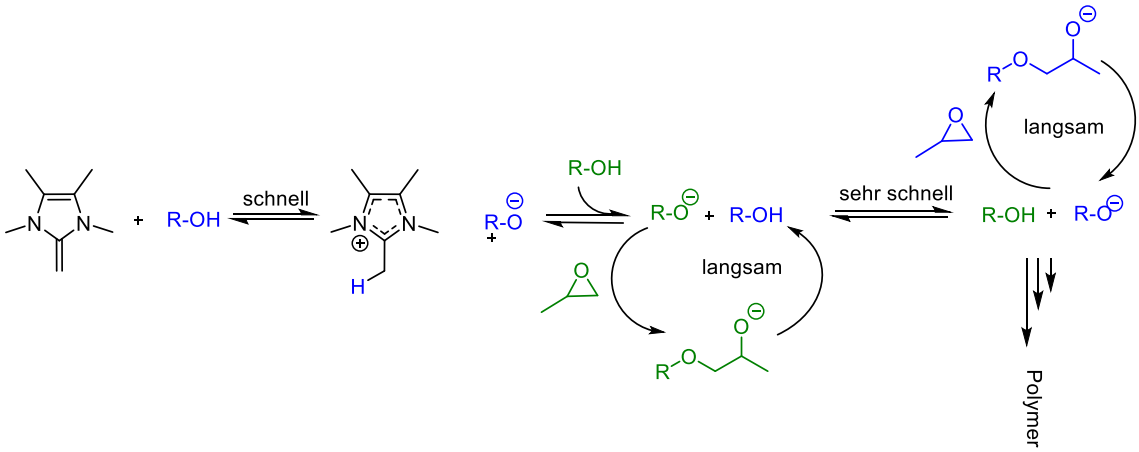


Abbildung 9: Darstellung des Protonenaustausches zwischen NHO und dem Kettenende sowie zwischen den propagierenden Kettenenden (blau und grün), während der Herstellung von PPO durch aROP.

Der Protonenaustausch verläuft deutlich schneller als die Ringöffnung, welche den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion darstellt und enge Molverteilungen ermöglicht. Diese Methode erlaubt ebenfalls die gezielte Synthese von amphiphilen Blockcopolyethern.[69] Auch für die Herstellung von Polyestern aus Lactonen sind NHOs geeignet. Aufgrund der Empfindlichkeit dieser Polymerketten gegenüber Umesterungen ist jedoch eine sorgfältige Anpassung des NHO-Katalysators an das jeweilige Monomer erforderlich.[70] Durch die vielseitigen Möglichkeiten, die Struktur und Reaktivität der NHOs zu modifizieren, konnten Walther und Naumann 2019 die sehr begrenzte Auswahl an Katalysatoren, die sich für die Polymerisation von γ-Butyrolacton (GBL) eignen, um einige NHOs erweitern.[71b] Für die Synthese von recyclebarem Polyester war eine Katalysatorbeladung von 0,5 Mol-% erforderlich, die gleichzeitig 70 % des Monomers umsetzte. Die Fähigkeit von NHOs, in Reaktionen als latente, abgeschwächte Carbanionen zu fungieren, macht sie zu attraktiven Katalysatoren für die Polymerisation von Acrylaten. Die ausgeprägte Nukleophilie von NHO **1** und NHO **3** ermöglicht die Polymerisation von *N,N*-Dimethylacrylamid (DMA) über einen direkten Angriff an dessen Michael-Akzeptor-System. Das resultierende Polymer ist jedoch kaum definiert und weist eine niedrige mittlerer molare Masse auf (18 000 g/mol), was auf die Bildung von Spiroverbindungen, intramolekularen Protonentransfer und eine langsame Initiierung zurückzuführen ist.[72]

I.2.2 Kationische Ringöffnende Polymerisation

Die kationische Ringöffnungspolymerisation (cROP) wird im Vergleich zur aROP von Epoxiden weniger häufig verwendet, da sie durch intramolekularer Kettenübertragungsreaktionen zur bevorzugten Bildung zyklischer Produkte führen kann. Im Verfahren der cROP wird ein elektrophiler Initiator (E) eingesetzt, um die initiale Spezies zu generieren, welche bei der aROP dem Mechanismus des aktivierten Monomers ähnelt. Eine unabdingbare Voraussetzung hierbei ist, dass das Heteroatom des Monomers über ein freies Elektronenpaar verfügt, das den nukleophilen Angriff auf den Initiator ermöglicht. Traditionelle cROP weisen im Allgemeinen zwei verschiedene Arten auf. Eine Art verläuft über einen *Activated Monomer* (AM) Mechanismus (Abbildung **10**, oben), während die andere über einen *Activated chain-end* (ACE) erfolgt (Abbildung **10**, unten).

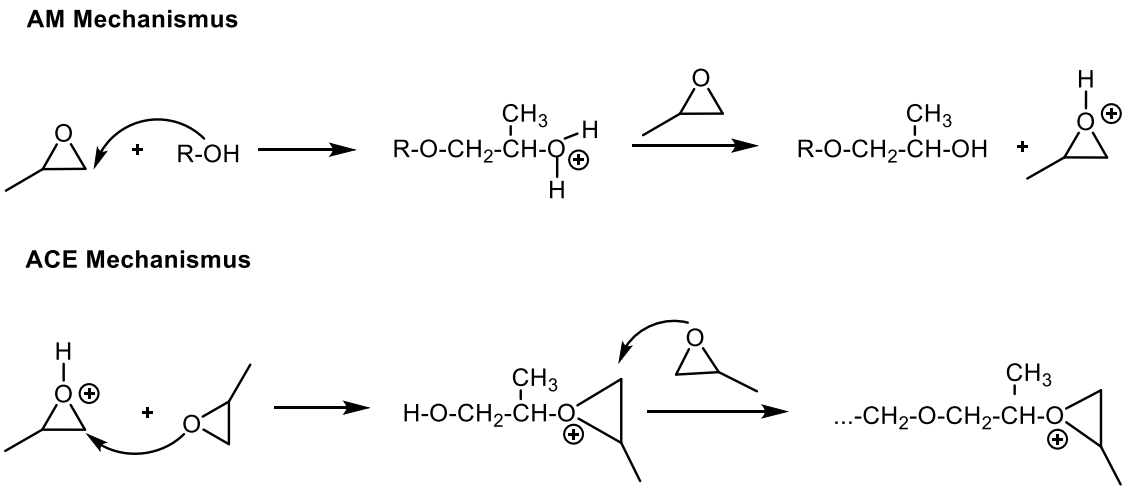


Abbildung 10: Zwei Arten der cROP. <u>oben</u>: AM Mechanismus. <u>Unten</u>: ACE Mechanismus.

Die Dominanz dieser Prozesse hängt von der Stabilität der gebildeten kationischen Spezies ab. Wenn das kationische Zentrum ausreichend stabilisiert ist, beispielsweise durch den Substituenteneffekt (+I/M), steigt die Wahrscheinlichkeit, dass der AM Mechanismus während der Polymerisation überwiegt. Um den Mechanismus der Polymerisation weitergehend zu untersuchen kann *ion trapping* durch Zugabe von hochbasischen Spezies wie z.B. Triphenylphospan (PPh_3) durchgeführt werden (siehe Abbildung **11**). Im Falle eines AM Mechanismus fungiert das PPh_3 als eine -im Vergleich zum Monomer- deutlich stärkere Base und bewirkt damit das die Lewis-Säure mit dem PPh_3 anstatt dem Monomer interagiert. Bei dem

ACE Mechanismus reagiert das PPh_3 direkt mit aktivierten Kettenende.[73-74] Somit kommt es für den AM Mechanismus zu einen tertiären Phosphonium während in dem ACE Mechanismus ein quartäres Phosphonium entsteht (siehe Abbildung **11**).

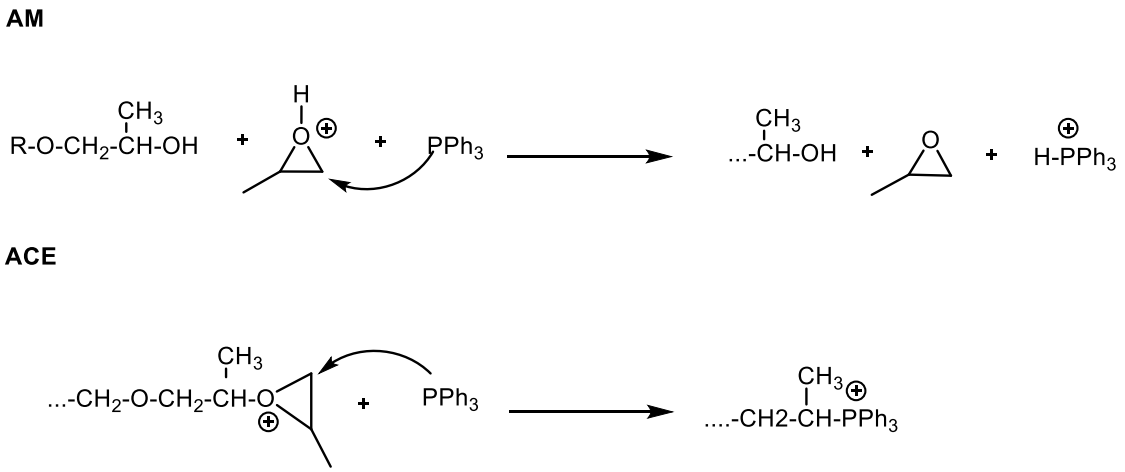


Abbildung 11: *Ion trapping* für den AM- und ACE Mechanismus mit Triphenylphosphan.

I.2.3 Lewis-Paar Polymerisation

Das Konzept der Lewis-Säuren und -Basen, das auf Gilbert Newton Lewis zurückgeht und im Jahr 1923 von ihm geprägt wurde, stellt eine grundlegende Theorie der Chemie da.[75] Gemäß dieser Theorie werden Elektronenakzeptoren und -donatoren als Säuren bzw. Basen klassifiziert. Diese Klassifizierung von Lewis war von grundlegender Bedeutung für die Hauptgruppenchemie und bildete die Grundlage für die Koordinationschemie der Übergangsmetalle.[75] Ebenso spielt sie eine wesentliche Rolle in einer Vielzahl von stöchiometrischen und katalytischen Transformationen in der organischen Chemie. Vor etwa einigen Jahrzenten wurde das Konzept der Lewis-Addukte durch eine neuartige Klasse von Verbindungen erweitert, die als *„frustated Lewis Pairs“* (FLPs) bekannt sind. Durch bahnbrechende Beiträge von Stephan *et al.* wurde die Definition von FLPs geprägt als sperrige Lewis-Säuren (LA) und Basen (LB), die sterisch davon abgehalten werden, einfache Lewis-Addukte zu bilden. [76]

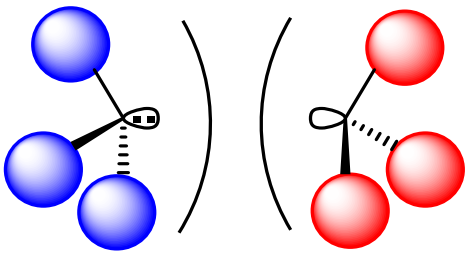


Abbildung 12: Wechselwirkungen zwischen einem frustrierten Lewis-Säure und Basen Paar.

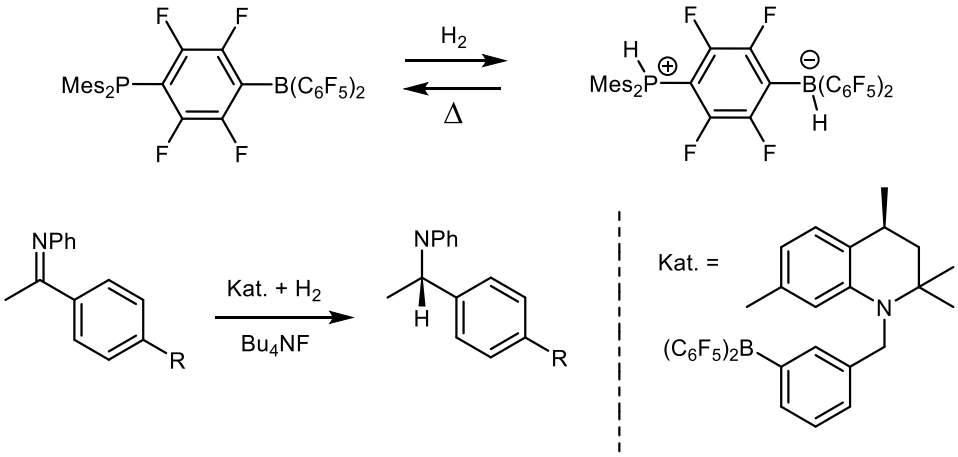


Abbildung 13: Ausgewählte Reaktionen zur Demonstration der vielfältigen FLP-Reaktivität.[73]

Diese neuen Verbindungen zeichnen sich durch eine bemerkenswerte chemische Reaktivität aus, die zuvor oft einzigartig für Übergangsmetallkomplexe war. FLPs sind in der Lage, eine breite Palette chemischer Transformationen zu ermöglichen, angefangen bei der Aktivierung kleiner Moleküle wie H_2, CO_2 oder N_2O bis hin zu Reaktionen mit Alkenen, Alkinen oder der katalytischen Hydrierung.[78] Erwartbar gibt es auch in der Polymerisationskatalyse dementsprechend Anwendungen. Die Lewis-Paar-Polymerisation (LPP) wurde erstmals als Konzept von Chen *et al.* im Jahr 2010 definiert.[76] Diese wegweisende Arbeit führte zur Entwicklung der ersten hochaktiven FLP-katalysierten Polymerisation von substituierten Acrylaten unter Verwendung sterisch beanspruchten LB zusammen mit $Al(C_6F_5)_3$ als LA.[75] Die Lewis-Paar-Polymerisation ist ein Prozess, der auf der Kooperation einer Lewis-Säure und einer Lewis-Base basiert, um die verschiedenen Schritte der Polymerisation zu kontrollieren. Dies umfasst die Aktivierung des Monomers, die Ketteninitiierung, die Propagation, die Termination und Transferreaktionen. Im Gegensatz zu anderen Polymerisationstechniken wie der zwitterionischen, anionischen, kationischen oder koordinativen Polymerisation werden bei der LPP

sowohl die LA als auch die LB aktiv in den Polymerisationsprozess einbezogen. In der klassischen zwitterionischen Polymerisation erfolgt die Initiierung typischerweise durch eine LB oder ein Nukleophil (Nu), jedoch nicht durch eine Kombination aus LA/LB oder Nukleophil/Elektrophil (Nu/El).[79] Ebenso wird die klassische anionische Polymerisation in der Regel durch eine negative Ladung (Nu-) ausgelöst.[80] Durch das Abwägen der relativen Stärken von Lewis-Säuren (LAs) und Lewis-Basen (LBs) sowie der sterischen Wechselwirkungen der Lewis-Paare werden die Aktivierung des Monomers sowie die Initiierung, das Wachstum, der Abbruch und die Übertragungsreaktionen der Polymerketten erheblich beeinflusst. Dadurch vereint der kooperative Mechanismus der LPP im Vergleich zu anderen Polymerisationsmethoden mehrere charakteristische und vorteilhafte Eigenschaften, darunter eine bessere Kontrolle und höhere Polymerisationsraten/Aktivität. In den letzten Jahren hat sich gezeigt, dass diese Polymerisationsmethode für ein breites Spektrum verschiedener Monomere anwendbar ist, wobei die polare Natur des Monomers eine Voraussetzung für die Anwendbarkeit der LPP darstellt.[79] Dies kann anhand des allgemeinen Mechanismus in Abbildung **14** begründet werden, indem der Schlüsselschritt der LPP, die Koordination des Lewis-Paars an das Monomer dargestellt wird. Im Allgemeinen verläuft der Mechanismus über eine Lewis-Aktivierung des Monomers, welches anschließend empfänglich für die Initiierung ist. Die Lewis-Base hingegen greift entweder direkt das Monomer an oder aktiviert eine initiierende Spezies, wie z.B. Alkohole. Die daraus resultierende Kooperativität führt zu dem beobachteten, verbesserten Polymerisationsverhalten. Seit dem ersten Bericht im Jahr 2010 hat sich das Spektrum an anwendbaren LPs erweitert, so können neben frustrierten Lewis-Paaren (FLPs) auch klassische Lewis-Addukte (CLAs) oder lose gebundene Lewis-Paare (ILP) mit einem geeigneten Monomer interagieren.[76]

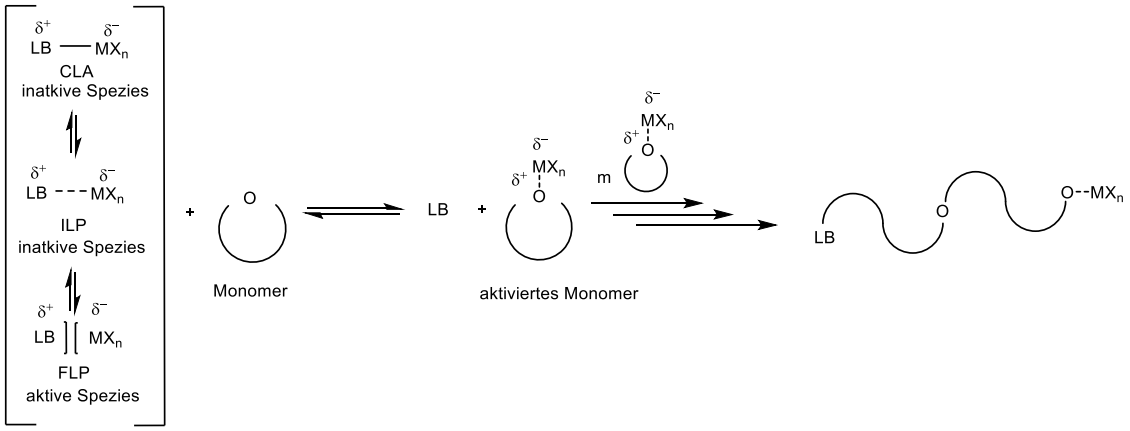


Abbildung 14: Mechanismus der Lewis-Paar-Polymerisation (LPP).

Die Bestimmung der jeweiligen Stärke von LA und LB ist wesentlich für die Effizienz des katalytischen Aufbaus. Die *International Union of Pure and Apllied Chemistry* (IUPAC) empfiehlt, dass die Lewis-Stärken mittels Gleichgewichtskonstanten oder der entsprechenden Gibbs-Energie der Adduktbildung mit einem spezifischen Bezug bestimmt werden sollten.[81] Es gibt jedoch keine vollständigen, absoluten und durchgängigen quantitativen Skalen für Lewis-Säuren oder -Basen aufgrund der komplexen Säure-Base-Wechselwirkungen.[82] NMR-Spektroskopie ist einer der gängigsten Methoden zur Bestimmung der Stärke von LAs. Die Verwendung spezifischer Referenzverbindungen und die Bestimmung der spektroskopischen Verschiebung, wenn ein LA an die Referenz koordiniert, sind typische Ansätze. Für LBs ist die Nukleophilie oder genauer gesagt das Gleichgewicht zwischen Basizität und Nukleophilie entscheidend für die chemische Reaktivität bei LB-vermittelten Polymerisationen. Die Brønsted-Basizität ist immer noch ein weit verbreitetes Konzept zur Quantifizierung der Basenstärke, wobei die anerkannte Gleichgewichtskonstante pK_A verwendet wird, um die Lewis-Basizität zu bewerten. Umfassende pK_A-Tabellen verschiedener Verbindungen in verschiedenen Lösungsmitteln sind in der Literatur verfügbar.[83]

Das Zusammenspiel der Lewis -Säuren und Organokatalysatoren spielt eine zentrale Rolle bei der Steuerung der Aktivität und Selektivität der Polymerisation, insbesondere bei der Verarbeitung heterozyklischer Monomere wie Epoxide und Lactonen. Für Epoxide, wie PO zeigt sich, dass die die Lewis-Säure (siehe Abbildung 15**,** $Mg(HMDS)_2$) über die bloße Aktivierung des Monomers hinausgeht.[84] Die Lewis-Säure interagiert nicht nur mit dem Monomer, sondern auch mit dem

Organokatalysator sowie dem propagierenden Oxyanion der wachsenden Polymerkette. Die Bildung eines Lewis-Paares verringert die Effizienz des Initiators. Insbesondere bei NHOs bevorzugen stärker polarisierte Doppelbindungen eine Koordination über das exozyklische Kohlenstoffatom an die Lewis-Säure. Zudem beeinflussen verschiedene Lewis-Säuren die Adduktbildung, wobei für die untersuchten NHOs eine Tendenz von $Li^{+} < Mg^{2+} < Zn^{2+}$ festgestellt wurde.[61] Die Interaktion des propagierenden Oxyanions mit der Lewis-Säure stabilisiert das Anion, was deren Reaktivität mindert und somit Nebenreaktionen unterdrückt.

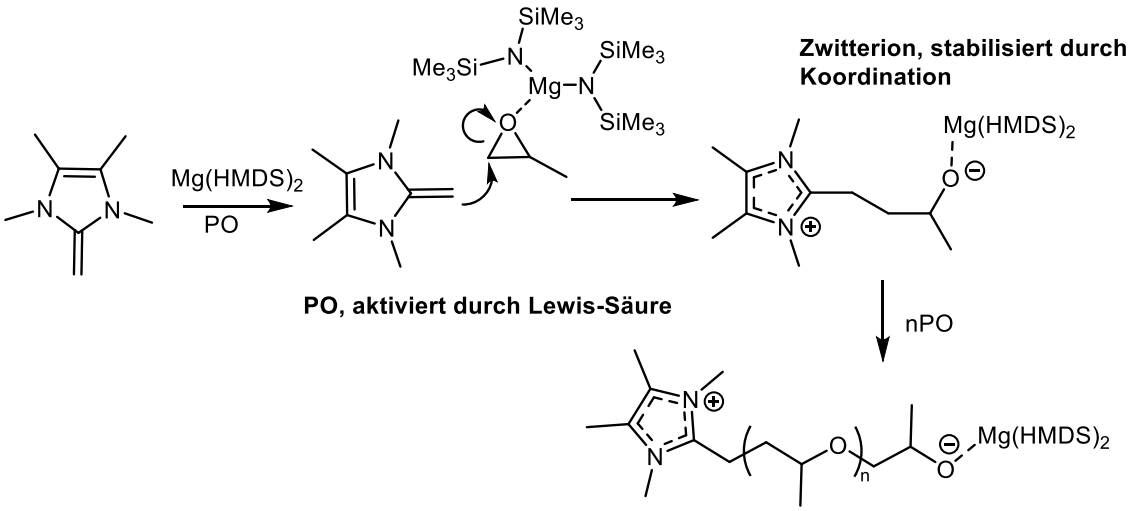


Abbildung 15: Darstellung des Polymerisationsmechanismus von PO unter Verwendung eines dualen Katalysatorsystems und seiner Zwischenstufe.

In den letzten Jahren wurde die LPP neben Epoxiden[85-86] auch für die Polymerisation einer Vielzahl weiterer heterozyklischer Monomere angewendet. Dazu gehören unter anderem Lactone[87], zyklische Carbonate[88], Acrylate[82] und zyklische Anhydride[89]. Vor kurzem haben Naumann *et al.* das Spektrum der verfügbaren Monomere erweitert, indem sie die Homopolymerisation von Ethylencarbonat (EC) erforschten.[88] Ihr Ziel war es, ein System zu entwickeln, das den Grad der Decarboxylierung während der Polymerisation beeinflussen kann, um biologisch abbaubare Polyether herzustellen. Dafür wurden verschiedene Lewis-Basen wie NHO, DMAP, DBU oder auch das Phosphazen $^{t}Bu\text{-}P_2$ mit Lewis-Säuren in Form einfacher Metallsalze wie LiCl, MgX_2, ZnI_2, YCl_3 und BEt_3 kombiniert. Während der ersten Polymerisationsversuche wurde deutlich, dass die verwendete Lewis-Säure eine entscheidende Rolle spielt. Je nach verwendetem Salz konnte

entweder kein Polymer gebildet werden oder die Polymerisation verlief reibungslos. Kontrollversuche bestätigten die zentrale Bedeutung der Lewis-Säure, während die Lewis-Basen allein keinen signifikanten Einfluss hatten. Die Zugabe einer weiteren Lewis-Säure beeinflusste nicht nur die Polymerisationsrate, sondern auch den Carbonatgehalt und die resultierenden Molmassen des entstehenden Polymers signifikant. Die Arbeitsgruppe konnten Poly(carbonat-*co*-ether)-Polymere mit unterschiedlichen Carbonatgehalten und hohen Molmassen erzeugen. Der Unterschied in den Carbonatgehalten wurde auf die unterschiedlichen Koordinationsfähigkeiten der Lewis-Säuren zurückgeführt.

Trotz der bedeutenden Fortschritte, die in den letzten zwölf Jahren erzielt wurden, ist die Lewis-Paar Polymerisation im Vergleich zu anderen etablierten Polymerisationsmethoden immer noch ein junges und wenig erforschtes Gebiet. Es ist jedoch zu erwarten, dass die Lewis-Paar Polymerisation ihren erfolgreichen Weg fortsetzen wird, da ihr Potenzial noch lange nicht ausgeschöpft ist.

I.2.4 Borankatalysierte Polyethersynthese

Eine Möglichkeit, die Probleme der klassischen Polyethersynthese zu umgehen, besteht darin, Borane als Katalysatoren einzusetzen. Vorteile der Boran katalysierten Polyethersynthese sind ihre breite Kompatibilität mit verschiedenen funktionalen Gruppen am Epoxid sowie mit verschiedenen Copolymerisationspartnern. Borane erfüllen in der Synthese von Polyethern eine doppelte Rolle. Einerseits bildet sich ein Komplex des Kettenendes mit dem Boran, was die Reaktivität des Kettenendes herabsetzt und somit Nebenreaktionen unterbindet. Andererseits entziehen die Borane dem Sauerstoff des Epoxids Elektronendichte, wodurch das Monomer aktiviert wird. Die Boran katalysierte Epoxidpolymerisation findet daher ausschließlich zwischen dem deaktivierten Kettenende und dem aktivierten Monomer statt. Dies erklärt auch die Notwendigkeit eines Überschusses an Boran im Verhältnis zum Kettenende.[90]

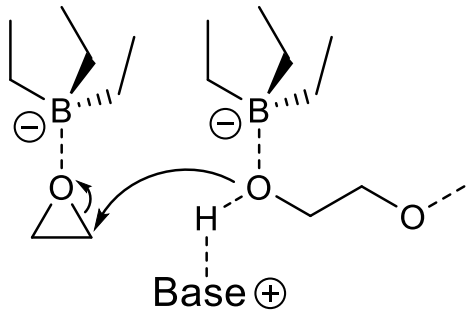


Abbildung 16: Mechanismus des Kettenwachstums in der durch Triethylboran katalysierten Polyethersynthese.

Zhao *et al.* als auch Zhang *et al.* erzielten in diesem Gebiet unabhängig voneinander einen bemerkenswerten Fortschritt. Sie setzten Triethylboran (BEt_3) als Lewis-Säure in Kombination mit Organobasen vom Phosphazen-Typ (^{t}Bu-P_1 oder ^{t}Bu-P_4) ein und konnten damit Geschwindigkeit und Umsatz in der Homopolymerisation verschiedener Monomere wie EO, PO und anderer monosubstituierter Epoxide erheblich verbessern.[85,92] Boran katalysierte (Co)polymerisation von Epoxiden gewann im Jahr 2016 an Popularität, mit einer Arbeit von Feng *et al.* über alternierende Copolymerisation von Epoxiden und CO_2, katalysiert durch Triethylboran.[91] In den folgenden Jahren wurden auch komplexere Borane in der Katalyse eingesetzt, wobei insbesondere die Arbeiten von Du *et al.* von Bedeutung waren.[92] In dieser wurden zwei oder mehr Borangruppen mittels eines *Backbones* verbunden, was aufgrund der doppelten Rolle des Borans in der Reaktion entropisch von Vorteil ist.

Phosphazenbasen stellen die am häufigsten verwendeten Organokatalysatoren für die Hydroxyl-initiierte Ringöffnungspolymerisation von Epoxiden dar. Allerdings können Rückstände dieser Basen zu zytotoxischen Produkten führen, wobei die Zytotoxizität mit abnehmender Größe und Basizität des Katalysators abnimmt.[94] Ein Beispiel für eine solche Base ist ^{t}Bu-P_1, das jedoch selbst bei hohen Temperaturen nicht basisch genug ist, um die ROP bei Epoxiden auszulösen.[95] Um diese niedrige Basizität auszugleichen, sind aktivierende Cokatalysatoren erforderlich. Eine Kombination aus einer starken Phosphazenbase (PB) wie ^{t}BuP_4 und ^{t}Bu_3Al wurde bereits von Illy und Carlotti *et al.* erfolgreich für die ROP von PO oder 1,2-Butylenoxid mit protischen Initiatoren eingesetzt.[96] Allerdings traten aufgrund der hohen Basizität der PB Übertragungsreaktionen auf, die nicht eliminiert werden konnten.[96] Im Gegensatz zu Allylaluminium sind Organoborane

in Polymerisationsreaktionen recht stabil. Es wurde festgestellt, dass das starke Lewis-Saure Tris(perfluorphenyl)boran die ROP von Epoxiden bei Raumtemperatur (mit oder ohne Initiator) leicht auslöst, jedoch läuft diese Reaktion schlecht kontrolliert ab.[96] Anderseits zeigten weniger saure Organoborane wie Triphenylboran und Triethylboran keine Wirksamkeit, wenn sie allein verwendet wurden. Die Kombination mit einer Organobase geringer Basizität, wie ^{t}Bu-P$_1$ und BEt_3 zeigte hingegen, wie bereits erwähnt, eine außergewöhnliche katalytische Effizient. Dies ermöglicht einen metallfreien Ansatz für eine effiziente und einfache Synthese von aliphatischen Polyethern. Die Aktivität des Komplexes aus Organobase-Hydroxyl BEt_3 (AH) und des aktivierten Monomers (AM), sowie die Geschwindigkeit der Polymerisation, wurden durch verschiedene Faktoren beeinflusst. Dazu gehören die Variation der Basizität der Organobase, die Konzentration von AH und AM, sowie die Wahl des Lösungsmittels. Die Abbildung **17** zeigt den mechanistischen Weg für die Hydroxyl-initiierte Ringöffnungspolymeristion von Epoxiden, die durch eine Kombination aus Organobase und BEt_3 katalysiert wird.

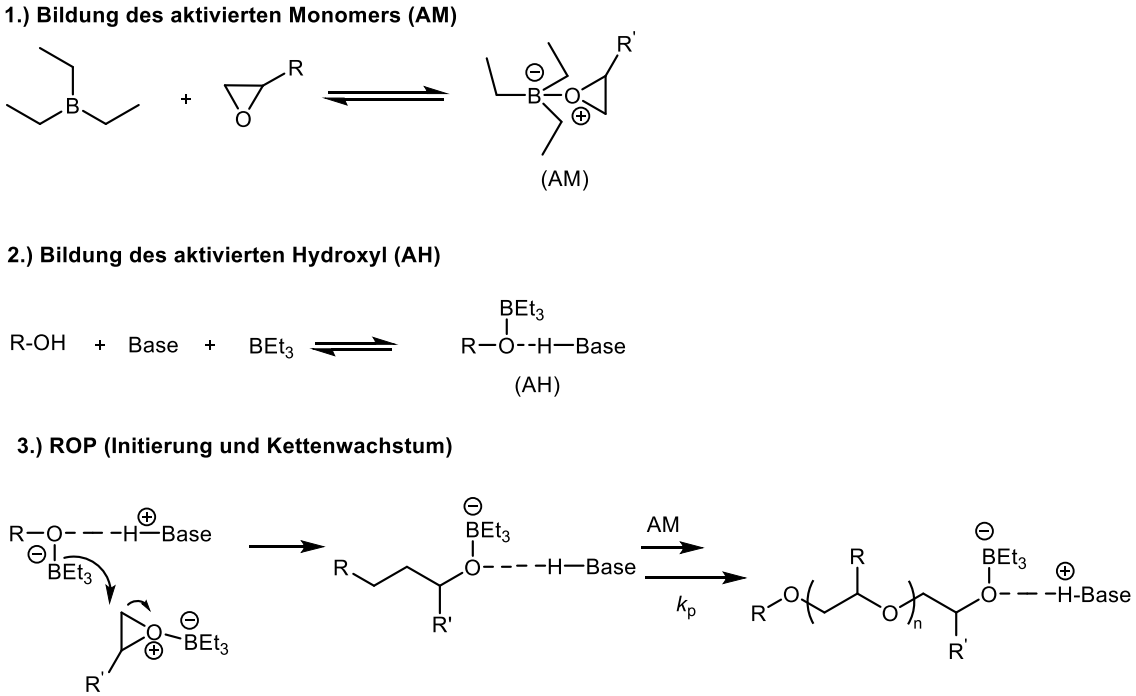


Abbildung 17: Schematische Darstellung der ROP von Epoxiden unter Verwendung einer Kombination von BEt_3 und Organobase.

Durch die Verwendung milder Organobasen konnten verschiedene Block-Copolyether Strukturen mit hohen Molekulargewichten und sehr präzisen Molekulargewichtsverteilungen in kurzen Reaktionszeiten hergestellt werden. In einer Studie von Zhao und Ling aus dem Jahr 2019[97] wurde gezeigt, dass sogar Poly(ester-ether) Multiblöcke mit einem solchen dualkatalytischen System konstruiert werden können, wobei unerwünschte Umesterungsreaktionen[97] während des Wachstums der Polyetherblöcke vermieden werden. Es konnte eine breite Palette von Monomeren verwendet werden, darunter Epoxide und zyklische Ester, die üblicherweise zur Synthese von aliphatischen Polyethern und Polyestern eingesetzt werden, sowie verschiedene Arten von Initiatoren mit unterschiedlichen Funktionalitäten. Dies führte zu einer Vielfalt an zugänglichen Block-Copolymeren, einschließlich di-, tri-, penta-, sternförmigen und endfunktionalisierten Strukturen. Neben BEt_3 wurden auch andere Borane, wie multizentrische, Onium-verbrückte (achirale) Borane für die Polymerisationskatalyse erfolgreich eingesetzt. In einer anderen Studie zeigten Du *et al.* neben anderen Publikationen[92], beispielsweise das Potenzial von chiralen Diboranen, die *in situ* gebildet wurden, für die asymmetrische Imin-Hydrierung auf.

Im Jahr 2020 entwickelte Wu *et al.* neue hochaktive, bifunktionale Organokatalysatoren auf Basis von Organobor-Verbindungen. Die neuen Katalysatoren waren ein bahnbrechender Ansatz zur metallfreien ROP von PO und EO mit bemerkenswerten molaren Massen von über 106 kg/mol für PPO und einer ausgezeichneten Kontrolle über die Dispersitäten ($Đ_M$ = 1.07 - 1.33).[98] Die Durchführung von Kettenverlängerungsexperimenten sowie kinetische Analysen deuteten auf eine kontrollierte, lebende Polymerisation hin. Die zwei Boran-basierten Einheiten an beiden Seiten dienen als Monomeraktivator und senken die Reaktivität des Kettenendes währenddessen auch ab. Das Zentrum weist ein quartäres Ammoniumhalogenid als Initiierungsstelle auf (Abbildung **18**). Die Ammoniumfunktionalität im Katalysator dient dazu, dass das Halogenidion stabilisiert wird und somit eine effiziente und kontrollierte Polymerisation stattfinden kann. Diese Art des Katalysators bietet einige Anpassungsmöglichkeiten (siehe Abbildung **18**, unten). Dazu zählen die Anzahl der Borzentren und deren elektronischer Zustand, dieser wichtig für den Grad der Lewis-Azidität ausmacht, die

sterische Hinderung in der Umgebung des Ammoniums, die Länge des *Linkers*, diese gemessen wird an der Anzahl der -CH2- Einheiten zwischen dem Stickstoff- und dem Boratom und die Art des nukleophilen Anions und dessen Wechselwirkungen mit dem Ammonium und den Boratomen. Diese bahnbrechende Methode zeigte bereits bei sehr geringen Katalysatorbeladungen von 5 ppm eine hohe Aktivität und stellt damit den bisher effektivsten metallfreien Ansatz zu Herstellung hochmolekularer Polyether dar.[98]

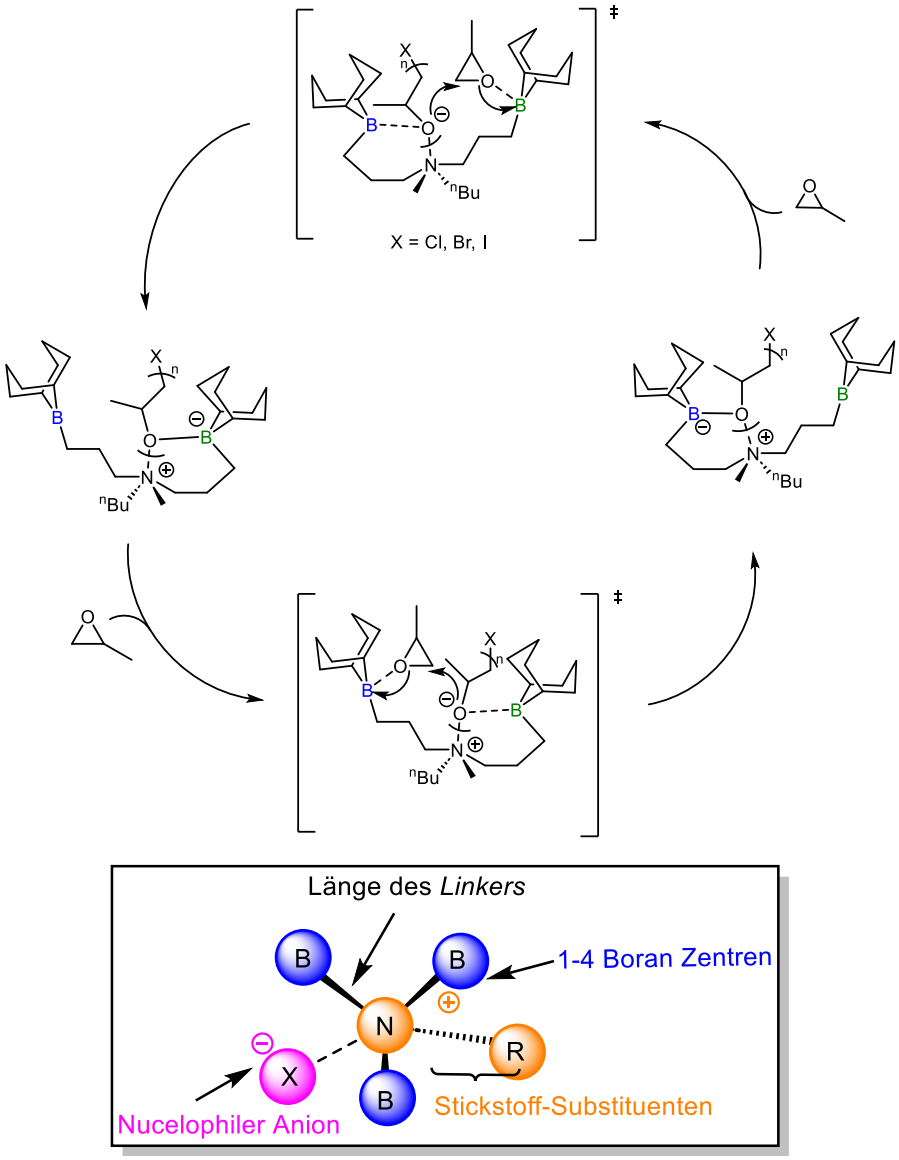


Abbildung 18: oben**:** Katalytischer Zyklus der ersten hochaktiven, metallfreien ROP von PO, entwickelt von Wu *et al*. unten: Übersicht der möglichen Anpassungen des Katalysators.[99]

I.3 Stereoselektive Polymerisation von Epoxiden

Die Epoxidpolymerisation hat sich in den letzten Jahrzehnten stark weiterentwickelt, wobei metallbasierte Katalysatoren eine zentrale Rollte spielten, diese haben die Kontrolle über die Stereoselektivität der Polymerisationen erheblich verbessert. Während monometallische Systeme weit verbreitet waren, zeigten sich zunehmend die Vorteile bimetallischer Katalysatoren. Diese Systeme ermöglichen es, die Reaktivität und Selektivität der Polymerisation durch synergetische Wirkung der beiden Metallzentren zu steigern. Obwohl plausible Indizien diese Annahme stützen, fehlen konkrete experimentelle Beweise, die sie vollständig bestätigen.[100] Dennoch scheint der bimetallische Übergangszustand weniger gespannt und energieärmer zu sein als der monometallische (siehe Abbildung **19**).

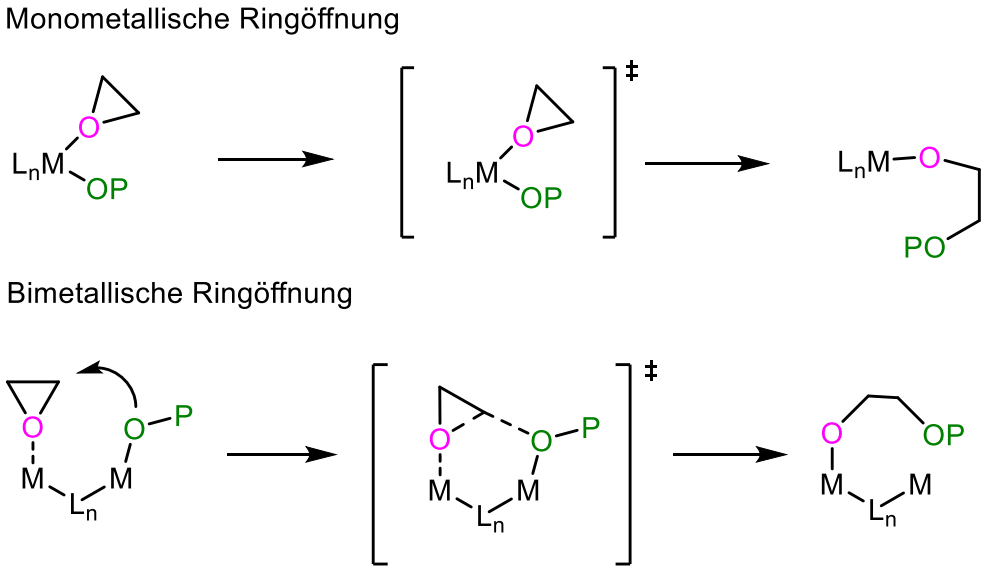


Abbildung 19: Mono- und Bimetallische Ringöffnung von Epoxiden.

Die Präferenz für bimetallische Mechanismen wurde durch die jüngste Forschung in der stereoselektiven Epoxidpolymerisation untermauert. Bei diesen Entwicklungen konnte eine bimetallischer Katalysator hochisotaktisches PPO mit hoher Umsatzfrequent (TOF) synthetisieren.[97] Jacobsen *et al*. zeigten überzeugend, dass die asymmetrische Ringöffnung von Epoxiden, katalysiert durch chirale Salicyladiminkomplexe, über einen bimetallischen Mechanismus verläuft.[97] Hierbei spielt die Taktizität eines Polymers eine entscheidende Rolle für dessen Eigenschaften, wie Schmelzpunkt und die Glastemperatur. Ein anschauliches

Beispiel für den Einfluss der Taktizität ist Polypropylenoxid (PPO). In Abbildung **20** ist ein perfekt isotaktisches und ataktisches PPO zu sehen.

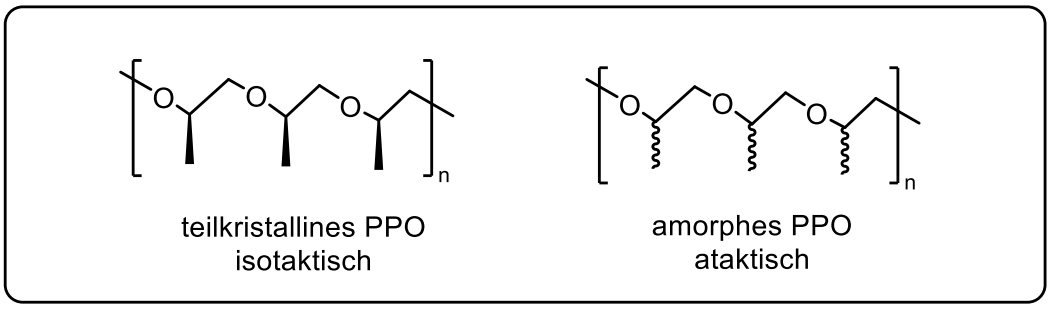


Abbildung 20: Strukturen von teilkristallinem (isotaktisch) und amorphem (ataktisch) PPO.

Ataktisches PPO ist ein amorphes Polymer, das bei Raumtemperatur flüssig ist, während isotaktisches PPO ein teilkristallines Polymer mit einem Schmelzpunkt von 67 °C bildet.[100] Daher besteht ein großes Interesse an der Entwicklung effektiver Polymersynthesen, die eine präzise Kontrolle über die Taktizität des Polymers ermöglichen. Die ersten erfolgreichen Versuche zur Synthese von isotaktischem PPO reichen bis in die 1950er Jahre zurück und wurden mit dem Pruitt-Baggett Katalysator durchgeführt.[101] In späteren Arbeiten konnte die Isotaktizität durch den Einsatz von Cobalt-Katalysatoren auf mehr als 99 % *mm* verbessert werden.[100] Trotz dieser Fortschritte gibt es bis heute keinen breiten Einsatz von isotaktischem PPO in der Technik, was unter anderem auf die Einschränkungen der bisher entwickelten Katalysatoren zurückzuführen ist, wie z.B. geringe Toleranz für funktionelle Gruppen, breite Molmassenverteilungen und hoher synthetischer Aufwand. Ein weiterer Grund für die begrenzte Verwendung von isotaktischem PPO liegt darin, dass es mit Polymeren, wie beispielsweise isotaktischem Polypropylen (mit einem Schmelzpunkt von 164-170 °C) konkurriert, die über deutlich bessere mechanische Eigenschaften verfügen.[101] Darüber hinaus ist isotaktisches PPO, aufgrund der C-O-C Bindung im Rückgrat des Polymers, anfällig für radikalische Zersetzung unter dem Einfluss von UV-Strahlung. Hierfür konnte Coates *et al.* nach 30 Tagen kontinuierlicher UVA-Bestrahlung von isotaktischem PPO einen Rückgang der mittleren Molmasse um 75 % beobachten.[102] Diese Eigenschaft könnte isotaktisches PPO zu einer Alternative machen, die in der Umwelt deutlich schneller abgebaut wird als herkömmliche Polymere. Die Stereokontrolle bei der PO-Polymerisation kann über zwei Wege erreicht werden. Die *Chain-End Control*

steht der *Enantiomorphic-Site Control* gegenüber.[16] Beide Mechanismen sind in Abbildung **21** dargestellt. Um aus einem racemischen Gemisch von PO ein isotaktisches Polymer zu erhalten, muss während des Einbaus der Monomere in die Kette ein PO Enantiomer bevorzugt werden. Dies kann generell auf zwei verschiedene Weisen passieren.

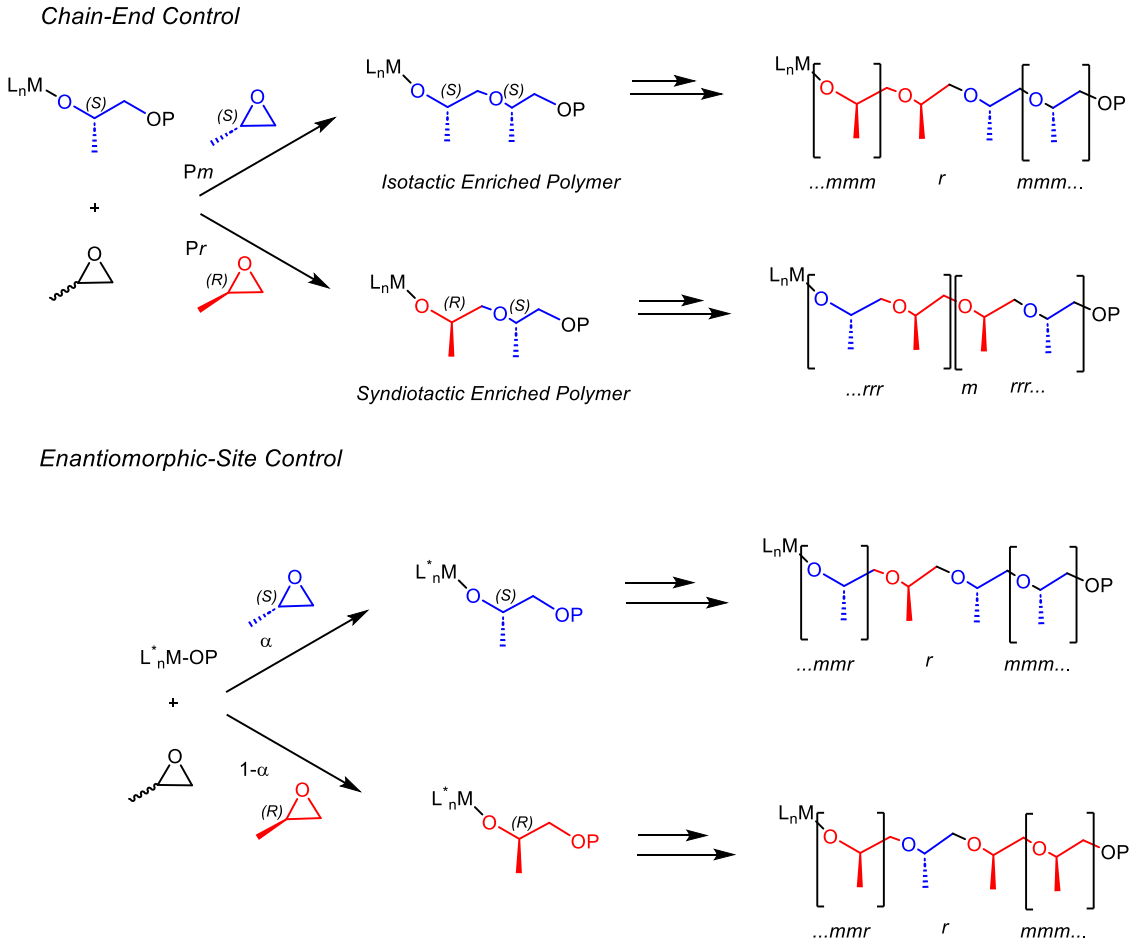


Abbildung 21: Schematische Darstellung der beiden Mechanismen der Stereokontrolle bei der PO-Polymerisation: *Chain-End Control* (oben) und *Enantiomorphic-Site Control* (unten), wenn α = 1 oder 0 ist, entsteht ein isotaktisches Polymer, bei α = 0.5 entsteht ein ataktisches Polymer.

Bei der *Chain-End Control* wird die Anlagerung der nächsten Monomer-Einheit durch die zuletzt eingebaute Monomer-Einheit beeinflusst. Das Kettenende bleibt während der Monomer-Anlagerung kontinuierlich am aktiven Zentrum.[103] In Abbildung **21** dargestellten Beispiel reagiert eine (*S*)-konfigurierte Polymerkette mit einem racemischen Gemisch von Propylenoxid. Wenn bevorzugt gleich konfigurierte Monomer-Einheiten hintereinander eingebaut werden, entsteht das isotaktische Polymer. Bei einer Präferenz für gegensätzlich konfigurierte Monomer-Einheiten,

bildet sich dagegen das syndiotaktische Polymer. Wenn es zu einem Stereofehler beim Einbau kommt, wird dieser Fehler fortgepflanzt, da lediglich die zuletzt eingebaute Monomer-Einheit den Einbau der nächsten Monomer-Einheit bestimmt. Bei der *Enantiomorphic-Site Control* weist das aktive Zentrum einen chiralen Charakter auf.[103] Hier wird nicht mehr durch das Kettenende, sondern durch das aktive Zentrum bestimmt, welche Monomer-Einheit als nächstes eingebaut wird. Dabei wird selektiv nur eine bestimmte Konfiguration angelegt. Selbst wenn durch Einbaufehler das andere Enantiomer eingebaut wird, wird als nächstes trotzdem wieder das richtige Enantiomer angelagert, da die Selektivität vom aktiven Zentrum ausgeht. Dadurch werden Stereofehler korrigiert.[103] Die Stereokontrolle hängt stark von der Art des Katalysators ab. Eine Übersicht aller möglichen Mechanismen ist in Abbildung **22** dargestellt. Bei achiralen Katalysatoren kann mittels *Chain-End Control* eine Isoselektivität induziert werden.[104] Durch periodisch auftretende Fehler und deren Fehlerfortpflanzung entstehen isotaktische Stereoblockpolymere.[103] Enantiomerenreine Katalysatoren bevorzugen die Einlagerung eines Enantiomers, während das andere ausgeschlossen wird. Diese enantioselektive Polymerisation führt zur Bildung isotaktischer Polymere, wobei Stereofehler korrigiert werden.[105] Bei racemischen Katalysatoren bilden sich isotaktische Polymerketten, da die entsprechend konfigurierten Katalysatoren selektiv die entsprechend konfigurierten Monomere anlagern. Dabei bleibt kein Monomer zurück, und Stereofehler werden korrigiert. Es kann zur Bildung von Stereoblöcken kommen.[93] Die Stereokontrolle in einem solchen System wird quantitativ durch den Parameter k_{rel} ausgedrückt. Dieser Parameter stellt das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstante für die Polymerisation des schneller reagierenden Enantiomers zum langsamer reagierenden Enantiomer eines Monomers dar. Das Verhältnis k_{rel} kann aus Diagrammen, die den Enantiomerenüberschuss des Monomers (ee) im Vergleich zum Umsatz (C) des Monomers oder den Enantiomerenüberschuss des Polymers gegenüber C des Monomers abbilden, ermittelt werden (siehe Gleichung **1**).[106]

$$k_{rel} = \frac{k_{schnell}}{k_{langsam}} = \frac{a}{(1-a)} = \frac{ln\,[(1-C)(1-ee_{Epoxid})]}{\ln[(1-C)(1+\ ee_{Epoxid})]} \qquad \textbf{(1)}$$

$$= \frac{\ln\,[1-C(1+ee_{Polymer})]}{\ln[1-C(1-ee_{Polymer})]}$$

Die Desymmetrisierung von Mesoepoxiden durch enantiomerenreine Katalysatoren führten zu isotaktischen Polymeren. Racemische Katalysatoren können ebenfalls isotaktische Polymerketten durch stereoselektive Polymerisation von racemischen Epoxiden erzeugen, wobei jedes Enantiomer des Katalysators das bevorzugte Enantiomer des Monomers inkorporiert. Zusätzlich können racemische Katalysatoren Mesoepoxide stereoselektiv polymerisieren, um enantiomere isotaktische Polymere zu gewinnen.[16]

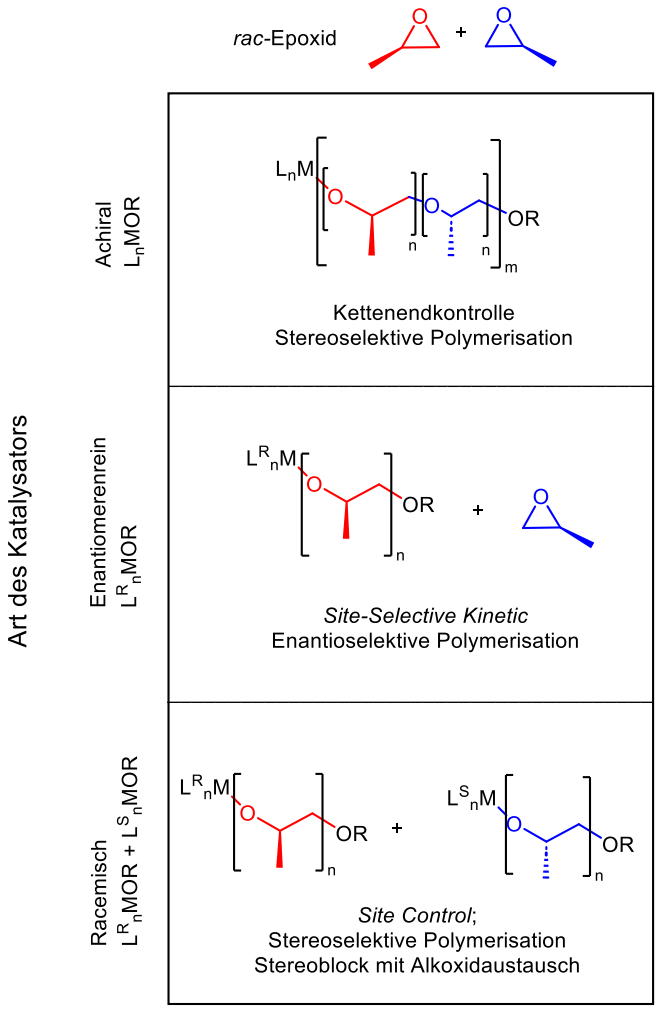


Abbildung 22: Klassifizierung der Stereokontrolle der PO-Polymerisation mit einem Gemisch aus racemischem PO, ausgehend von der Art des Katalysators.[105]

Abbildung **21** verdeutlicht die Parameter, die zur Beschreibung der Stereoselektivität verwendet werden. Die Parameter P_m und P_r beziehen sich auf die Wahrscheinlichkeit *meso*- bzw. *racemischer* Platzierungen ($P_m + P_r = 1$). Die Stereoregularität eines Polymers kann durch den Anteil einer bestimmten Stereosequenz an der Polymerkette ausgedrückt werden. Eine Methode, um diese Stereosequenzen zu beschreiben, ist der Bovey-Formalismus, bei dem die räumliche Anordnung zweier aufeinanderfolgender Stereozentren (sogenannte Diaden) mit einem "*m*" für *meso* oder einem "*r*" für *racemisch* abgekürzt wird.[102] Das gleiche Prinzip kann auch auf drei aufeinanderfolgende Stereozentren (sogenannte Triaden) angewendet werden, wobei zuerst die Beziehung zwischen dem ersten und dem zweiten und dann die Beziehung zwischen dem zweiten und dem dritten Stereozentrum abgekürzt wird. Eine Triade mit beispielsweise der Stereosequenz RRS würde somit als "*mr*" abgekürzt werden. Die Stereoregularität von PPO kann mithilfe von ^{13}C-NMR-Spektroskopie analysiert werden, da die stereogenen Zentren in der Nähe der Kerne dessen chemische Verschiebung beeinflussen (siehe Abbildung **23**).[104] Bei einer ausreichend guten Auflösung der Kernspintomographie (NMR) werden die Signale der Methin- und Methylengruppen des Polymers in eine Feinstruktur aufgespalten, die von den unmittelbar benachbarten Stereozentren abhängig ist.[102-103,107] Die Methylengruppe von PPO befindet sich in unmittelbarer Nähe von zwei Stereozentren, weshalb ihr Signal in zwei Peaks aufgespalten wird. Aus dem Verhältnis dieser Peaks lässt sich der Anteil von *m*- bzw. *r*-Diaden im Polymer bestimmen. Die Methin-Gruppe hingegen weist drei Stereozentren in ihrer unmittelbaren Nähe auf, wodurch ihr Signal in drei Peaks aufgeteilt wird. Aus den Integralen dieser Peaks können die Verhältnisse von *mm, rr* und der Summe von *mr* und *rm* ermittelt werden.

I.3.1 Analyse der Polymerstereochemie

Verschiedene Analysenmethoden werden regelmäßig eingesetzt, um die Taktizität und die Stereoregularität von Polymeren zu bestimmen. Dazu gehören die Röntgenbeugung, IR-Spektroskopie, Differentialscanningkalorimetrie (DSC) sowie ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektroskopie. Die thermischen Eigenschaften von Polymeren wie die Schmelztemperatur (T_m) und die Glasübergangstemperatur (T_g) hängen von mehreren Faktoren ab, darunter die Molekülgröße und die Regiodefekte. Sie liefern jedoch nur allgemeine Informationen über die Polymerstereochemie. Frühere Analysen erfolgten oft mittels traditioneller Schmelzpunktanalyse, bevor DSC weit verbreitet war. Daher können geringfügige Unterschiede in dem T_m-Werten auftreten.[16] In Enantiomeren-angereicherten Polymeren kann die optische Drehung zur Bestimmung absoluter Konfiguration und Reinheitsgrade verwendet werden, sofern ein enantiomerenreines Referenzpolymer verfügbar ist. Die NMR-Spektroskopie ist die nützlichste Methode zur Bestimmung der Polymertaktizität und zur Quantifizierung der stereochemischen Reinheit.[104,108] Oft reagieren die chemischen Verschiebungen der verschiedenen Polymerkerne empfindlich auf benachbarte stereogene Zentren, was detaillierte Strukturen liefert, die quantitative Einblicke in die Mikrostruktur des Polymers ermöglichen, sobald die Verschiebungsidentitäten festgelegt sind. Beispielsweise zeigt ein hochauflösendes ^{13}C-NMR-Spektrum von ataktischem PPO in den Methyl-, Methylen- und Methinbereichen mehrere Peaks, die jeweils eine unterschiedliche Stereosequenz darstellen (siehe Abbildung **23**).[104] Durch die Zuordnung der Position jedes Peaks im Spektrum kann ein Standard ^{13}C-NMR sowohl die Taktizität als auch den Grad der Stereo- und Regioregularität einer Poly(propylenoxid)-Probe offenbaren.[104,109] Das Verhältnis der Peaks kann auch genutzt werden, um den Mechanismus der Stereokontrolle zu ermitteln, da das Spektrum mithilfe der oben beschriebenen statistischen Modelle simuliert werden kann (siehe Abbildung **21**). In Abbildung **23** wird auch gezeigt, dass isospezifische Kettenendkontrollmechanismen Polymere mit isolierten *r*-Diadenfehlern (und entsprechenden *mr*- und *rm*- Triadenfehlern) erzeugen, während enantiomorphe Seitenkontrollmechanismen Polymere mit isolierten *rr*-Triadenfehlern erzeugen.

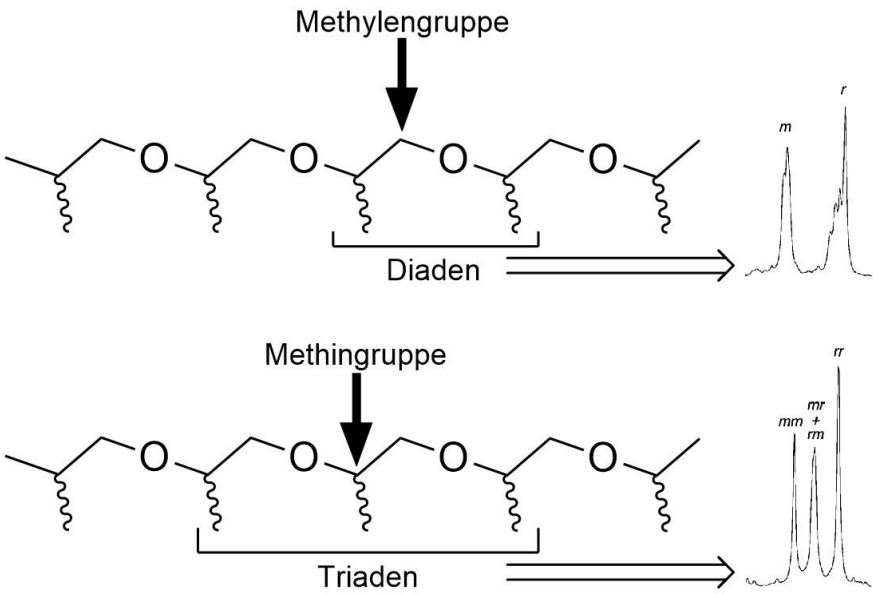


Abbildung 23: Methin- und Methylengruppen von ataktischem PPO und deren Aufspaltung im ^{13}C-NMR.

I.3.2 Metallbasierte Katalysatoren für die stereoselektive Epoxidpolymerisation

In den späten 1940er Jahren machten die Wissenschaftler Malcolm Pruitt und Joseph Baggett von der *Dow Chemical Co.* eine wegweisende Entdeckung, die das Feld der Polymerchemie maßgeblich beeinflussen sollte. Sie fanden heraus, dass Eisen(III)-Halogenid Katalysatoren eine stereoselektive Polymerisation von PO ermöglichen.[110] Diese Entdeckung war das Ergebnis intensiver Forschungsarbeit und markiert einen Wendepunkt in der Geschichte der Polymerwissenschaft. Die ersten Berichte über diese Entdeckung wurden 1955 in Patenten veröffentlicht und lösten eine Welle von Forschungsaktivitäten aus, die darauf abzielten, die Natur der aktiven Spezies zu klären und die Anwendung dieser Katalysatoren auf eine breitere Palette stereoselektiver Epoxid-Polymerisationen zu erweitern.[111] Die von Pruitt und Baggett entwickelten $FeCl_3$-basierten Katalysatoren erwiesen sich als äußerst vielversprechend.[112] Sie berichteten, dass durch die Reaktion von $FeCl_3$ mit 0.5 – 3.0 Äquivalenten Propylenoxid in Diethylether ein Katalysator für die Polymerisation von Propylenoxid hergestellt wurde. Nach 88-stündiger Reaktion bei 80 °C entstand ein gummiartiges braunes Feststoffprodukt mit einer Ausbeute von 94 % (siehe Abbildung **24**).[111]

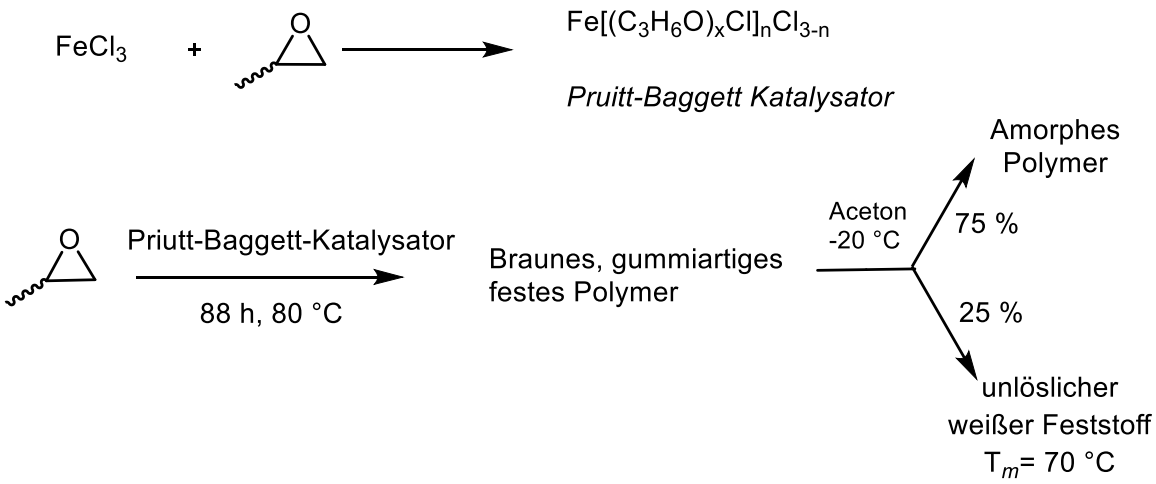


Abbildung 24: Polymerisation von Propylenoxid mit dem Pruitt-Baggett-Katalysator.

Die Analyse dieses Produkts ergab interessante Details. Es wurde festgestellt, dass ein Teil des Produkts, nachdem es in heißem Aceton gelöst und anschließend bei -20 °C abgekühlt wurde, kristalline Eigenschaften aufwies. Diese kristalline Fraktion zeigte einen Schmelzpunkt von 70 °C und bestand aus einem optisch aktiven Material. Das verbleibende Material wurde als amorphes Polymer identifiziert. Darüber hinaus konnten Pruitt und Baggett zeigen, dass ihre Katalysatoren nicht nur für die Polymerisation von Propylenoxid geeignet waren, sondern auch die Bildung von semikristallinen Polyethern aus einer Vielzahl von Epoxiden ermöglichten, darunter Styroloxid, Epichlorhydrin, 1,2-Epoxybutan und cis- sowie trans-2,3-Epoxybutan.[102-113b,c] Diese bahnbrechende Entdeckung warf zahlreiche Fragen aus und führte zu intensiver Forschung, um die Mechanismen der Polymerisation zu verstehen und die Strukturen der aktiven Spezies aufzuklären. Trotz der Fortschritte in der Forschung blieben viele Fragen noch unbeantwortet, insbesondere hinsichtlich der genauen Struktur der aktiven Spezies und des detaillierten Mechanismus der Polymerisation. Dennoch haben die Arbeiten von Pruitt und Baggett den Grundstein gelegt für die Entwicklung neuer, hochselektiver Katalysatoren für die stereoselektive Polymerisation von Epoxiden, die aufgrund ihres optisch aktiven Materials und ihrer Kristallinität, in zahlreichen Anwendungen von großem Interesse sind, von der Herstellung von Kunststoffen bis hin zur pharmazeutischen Produktion.[113]

Nach der Entdeckung der Pruitt-Baggett Systeme auf Eisenbasis wurde eine Vielzahl von Metallkomplexen auf ihre Fähigkeit zur Homopolymerisation von Epoxiden

untersucht. Im Vergleich zu den meisten Metallsystemen zeigten Aluminium-basierte Katalysatorsysteme hohe Aktivitäten und erzielten hohe Ausbeuten an isotaktischem Polyether. Daher nehmen Aluminium-basierte Katalysatorsysteme einen bedeutenden Platz in der frühen Forschung zur metallvermittelten, stereoselektiven Epoxidpolymerisation ein. Die ersten Aluminiumkatalysatoren, die für die Polymerisation von Epoxiden dokumentiert wurden, waren einfache Aluminiumverbindungen wie $AlCl_3$ und AlR_3 (R = Me, Et, ^{i}Bu).[108,114-116] Colclough *et al.* untersuchten Metallchlorid-Initiatoren und stellten fest, dass $AlCl_3$ in der Lage ist, die Polymerisation von PO zu initiieren.[115] Allerdings waren die resultierenden Polymere vollständig amorph und wiesen keine kristallinen Strukturen auf. Aufbauend auf den Erfolgen von $Al(O^{i}Pr)_3$-Systemen bei der Polymerisation von Propylenoxid schlug Price *et al.* vor, dass einfache AlR_3-Komplexe als Initiatoren verwendet werden könnten.[117a-118] Diese Annahme basierte auf der Hypothese, dass die Reaktion eines Aluminiumalkyls mit einem Epoxidmonomer ein Metallalkoxid erzeugen würde, welches die Polymerisation initiieren könnte. Price führte entsprechende Polymerisationen unter Verwendung von $AlEt_3$ und $Al^{i}Bu_3$ als Initiatoren durch. Diese Versuche wurden sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 80 °C über einen Zeitraum von zwei Wochen durchgeführt.[117a] Die Ergebnisse zeigten, dass in den meisten Fällen die Polymerisationsumsatz zwischen 40 – 56 % erreicht wurden. Die Gesamtaktivität der Aluminiumalkyle in der Polymerisation von Propylenoxid war sehr gering, und es wurden nur kleine Mengen an teilkristallinem PPO erhalten. Diese frühen Forschungen verdeutlichen die Herausforderungen bei der Verwendung von Aluminium-Katalysatoren zur Polymerisation von Epoxiden. Trotz der Möglichkeit die Polymerisation zu initiieren, bleibt die Aktivität dieser Katalysatoren niedrig und die Ausbeute an kristallinen Produkten begrenzt.

Zusammengefasst zeigten diese Studien, dass Aluminium- und wasserbasierte Katalysatorsysteme, insbesondere in Kombination mit spezifischen Metallkomplexen, ein großes Potenzial für die effektive und stereoselektive Polymerisation von Epoxiden besitzen. Die kontinuierliche Optimierung dieser Systeme könnte zu bedeutenden Fortschritten in der Synthese von PPO und

verwandten Materialien führen, die sowohl in Bezug auf ihre Struktur als auch ihre physikalischen Eigenschaften maßgeschneidert werden können.

Da Aluminiumalkoxide die Polymerisation von Propylenoxid initiieren, vermuteten Tsuruta *et al.*, dass enantiomerenreine, chirale Liganden die stereoselektive Polymerisation von Epoxiden erleichtern und dabei optisch aktive Polymere erzeugen könnten, während gleichzeitig racemische Monomere kinetisch aufgetrennt werden.[119] Erste Untersuchungen von Tsuruta *et al.* zeigten, dass die kinetische Auflösung von PO mit moderater Selektivität unter Verwendung eines *N*-Carboxy-L-(+)-alaninanhydrid/$AlEt_3$-Systems möglich ist.[119] Sowohl das Polymer als auch das unverbrauchte Monomer waren Enantiomeren angereichert. Die optische Aktivität des Monomers nahm mit zunehmender Umsetzung zu, was einem k_{rel} von etwa 1.2 entsprach.

Jedlinski *et al.* verwendete Tris[(*1R*,*2S*,*5R*)-mentyloxid]-Aluminium Initiatoren mit einem $ZnCl_2$-Co-Katalysator.[120] Obwohl bis zu 10 Gew.% des isolierten Polymers isotaktisch waren, zeigte das nicht umgesetzte Epoxid keine Optische Aktivität. Haubenstock *et al.,* synthetisierten ein chirales Aluminiumalkoxid-Komplex für die Polymerisation von Propylenoxid.[121] Der Aluminiumalkoxid Komplex war nur geringfügig aktiv für die Polymerisation von PO und erreichte erst nach drei Wochen einen Umsatz von 85 %, wobei das übrig gebliebene PO nicht untersucht wurde. Die Zugabe von $ZnCl_2$ zu dem Komplex im Verhältnis 1:1(Aluminium:Zink) führte zu einem aktiveren Polymerisationssystem, bei dem das verbleibende Propylenoxid mit zunehmender Polymerisation eine steigende optische Drehung aufwies. Die Entdeckung, dass die Zugabe von Zinksalzen als Co-Katalysatoren die Aktivität von Aluminium-Epoxid-Polymerisationskatalysatoren steigern kann, hat das Interesse an der Entwicklung neuer Zinkkatalysatorsysteme für die stereoregulären Epoxidpolymerisation geweckt.[117,120]

Im Jahr 1959 fanden Furukawa *et al.* heraus, dass Diethylzink mit PO reagiert, wenn es mit Wasser, Sauerstoff oder Alkohol aktiviert wird und dabei PPO mit hohem Molekulargewicht bildet.[122] Diese Beobachtung war überraschend, da diese protischen Co-Katalysatoren üblicherweise Diethylzink zersetzen. Daraus ergab sich die Vermutung, dass die aktive Spezies aus Zn-O-Zn-Einheiten besteht, die

strukturelle Ähnlichkeiten zu Aluminiumkatalysatoren aufweisen.[118] Die isotaktische Fraktion das aus diesen Systemen isolierten PPOs zeigte eine hohe Kristallinität und entsprach dem teilkristallinen PPO, das von Price *et al.* hergestellt wurde (Abbildung **25**).[123]

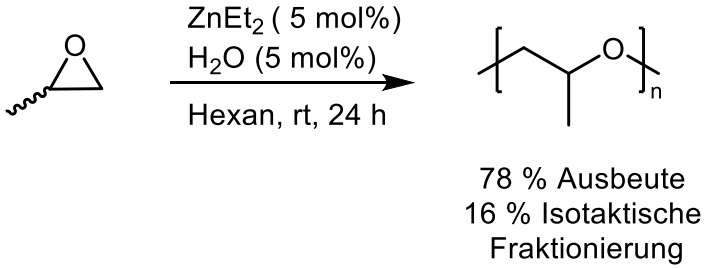


Abbildung 25: Halbkristallines Poly(propylenoxid) erhalten mit $ZnEt_2/H_2O$.

Hurst *et al.* untersuchten die Vielseitigkeit des $ZnEt_2/H_2O$-Katalysators, indem sie verschiedene Epoxide polymerisierten und den Einfluss der Epoxidsubstituenten auf die Kristallinität des resultierenden Polymers analysierten.[124] Sie polymerisierten *tert*-Butylethylenoxid und Styroloxid und stellten fest, dass Poly(*tert*-butylenoxid) eine teilkristalline Fraktion von 51 % und eine Schmelztemperatur (T_m) von 149 °C aufwies. Dieses Polymer, das hohe sterische Anforderungen an die Seitenkette stellt, zeigt eine Kristallinität, die der von PPO ähnlich ist.[125]

Die Forschung zu kobaltbaiserten Katalysatoren zur stereoselektiven Epoxid-Homopolymerisation hat zu bedeutenden Fortschritten geführt. Tsuruta *et al.* setzten enantiomerenreine (salicyl)Co-Komplexe ein, die mit $AlEt_3$ aktiviert wurden um die Epoxid Polymerisation zu initiieren.[126] Im Jahr 2005 berichteten Coates *et al.* über einen bedeutenden Durchbruch, sie entwickelten den ersten Katalysator, der racemisches PO ausschließlich zu regioregulären *rac*-isotaktischen PPO polymerisieren konnte.[127-129]

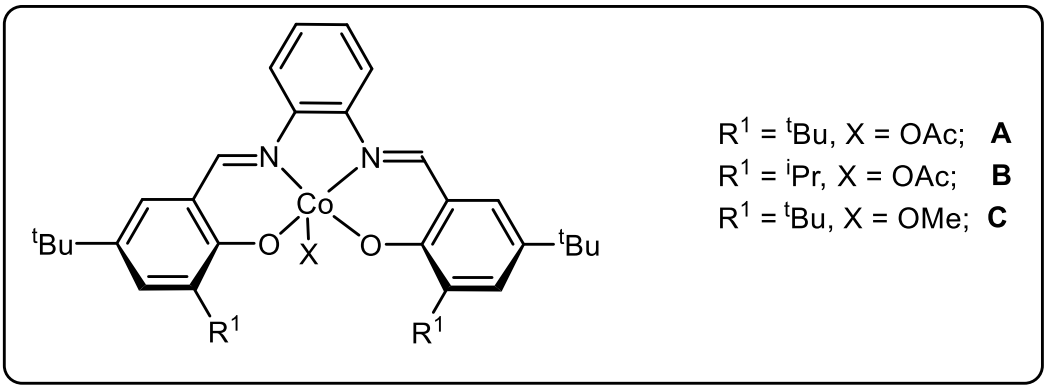
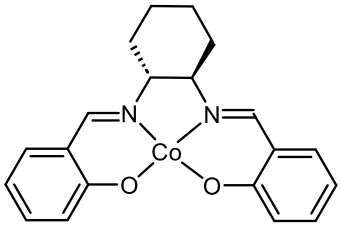


Abbildung 26: Achirale Katalysatoren, für die Selektive Polymerisation von Epoxiden.

Dieser achirale Katalysator (Abbildung **26**, **A**) erzeugte Polymere mit über 99 % *mm*-Triaden und hohen Molekulargewichten von über 52 kDa. Auch racemisches 1-Butenoxid konnte durch diesen Katalysator polymerisiert werden, wobei das resultierende Poly(butenoxid) eine hohe Regioregularität und Isotaktizität aufwies. Ein bemerkenswerter Aspekt dieser Polymerisationen ist die Sensibilität gegenüber den Reaktionsbedingungen. Die Aktivität des Katalysators variiert stark in Abhängigkeit von Lösungsmitteln und Temperaturen, wobei Temperaturen jenseits von 0 °C die Katalysatoraktivität deutlich verringern. Wegen der hohen Taktizität des erzeugten Polyethers sind Stereofehler durch NMR-Spektroskopie nicht nachweisbar, was die Bestimmung der genauen Mechanismen der Stereokontrolle erschwert. Weitere Forschungen untersuchten die Auswirkung von Substituenten und Initiatorenvariationen an **A**.[115,127] Die Modifikation der *o*-Phenolatgruppen von *tert*-Butyl zu Isopropyl (Abbildung **26**, **B**) führt zu einer Reduktion sowohl der Aktivität als auch der Stereoselektivität, dies deutet auf einen *Enantiomorphic-Site-Control* Mechanismus hin. Andere strukturelle Veränderungen führten zu Katalysatoren mit stark variierender Aktivität. Beispielsweise resultierte das Ersetzen der *p-tert*-butyl Gruppe durch kleinere Methylgruppen oder größere Alkyl-Substituenten in einem vollständigen Verlust der katalytischen Aktivität. Die Kristallstrukturuntersuchungen Abbildung **26** von Katalysator **C**, einem modifizierten Katalysator, zeigten ein Koordinationspolymer, bei dem benachbarte Moleküle durch pseudo-C_2-Symmetrie verbunden sind, welche eine chirale Umgebung für die Homopolymerisation von Propylenoxid schafft. Diese Struktur unterstützt die Hypothese, dass die Verdrängung von kobaltkoordiniertem Methanol durch ein Propylenoxidmolekül eine günstige Geometrie für die Ringöffnung des Epoxids erzeugt.[127,129]

Nach der erfolgreichen Forschung monometallischen Cobalt-Katalysatoren, erfolgte eine neue Entwicklung von Coates *et al.* die zu einem bimetallischen, homogenen Katalysator hinführten. Diese bimetallischen Katalysatoren konnten eine Vielzahl von monosubstituierten, terminalen Epoxiden polymerisieren.[100,131] In Kombination mit einem ionischen Co-Katalysatorsalz wie Bis-(triphenylphosphin)-iminiumacetat ([PPN][OAc]) konnte dieser Katalysator racemische Epoxide kinetisch in wertvolle enantiomerenreine Epoxide und isotaktische Polyether mit hohen k_{rel}

Werten (über 200 für viele Epoxide) auflösen. Dieser Katalysator zeigte außergewöhnliche Aktivität und Isoselektivität für eine Vielzahl von Epoxiden.[128,131] Modifikationen des *Linkers* und der Struktur führten zu unterschiedlichen katalytischen Aktivitäten und Stereoselektivitäten.



[(*R*,*R*-salicly)Co]

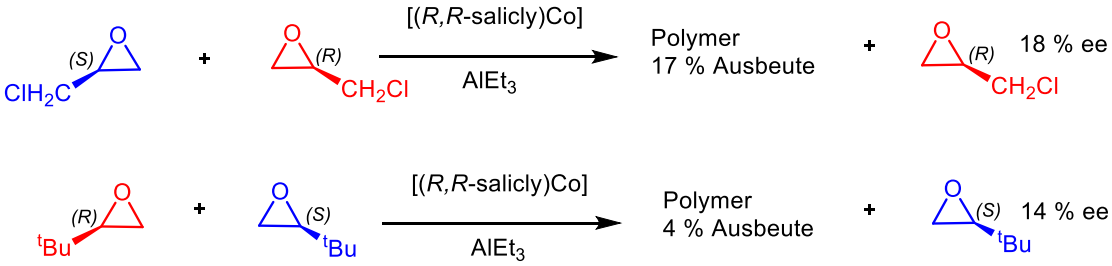


Abbildung 27: Kinetische Racematspaltung von tert-Butylenoxid und Epichlorhydrin mit [(*R*,*R*-salicyl)Co].

Durch die Kombination von Katalysator und Cokatalysator konnten racemische Epoxide kinetisch in wertvolle, enantiomerenreine Epoxide und isotaktische Polyether mit hohen Kristallinitätswerten, einem hohen Anteil an *mm*-Triaden (über 98 % für viele Epoxide) sowie hohen Umsatzsraten (TOFs) von bis zu 30.000 h^{-1} aufgespalten werden.[128,131] Dieser Katalysator erwies sich als besonders effektiv bei der Polymerisation einer Vielzahl von monosubstituierten Epoxiden, darunter Alkyl-, Aryl-, ungesättigte und Fluorite Epoxide sowie Glycidylether. Die erzeugten Polymere waren hoch isotaktisch. Das nicht umgesetzte Enantiomer konnte effizient aus der Reaktionsmischung zurückgewonnen werden. Der Katalysator *rac*-**X** (Abbildung **28**) war der erste seiner Art, der eine breite Palette von Epoxiden isoselektiv zu isotaktischen Polyethern polymerisieren konnte.[130-132]

Die Synthese von **X** zeigte, dass die Stereoselektivität dieser bimetallischen Katalysatormotive maßgeblich durch die Stereochemie des Binaphthol-*Linkers* beeinflusst wird.[130-132] Komplex **Y** selektierte das gleiche Propylenoxid Enantiomer wie **X**, dieser ist jedoch weniger aktiv und etwas weniger selektiv. Der Wechsel von

einem chiralen zu einem achiralen Binaphthol-*Linker* führte zu einem Komplex, bei dem die Stereochemie der Diamine die bevorzugte Konformation des *Linkers* bestimmt. [128]

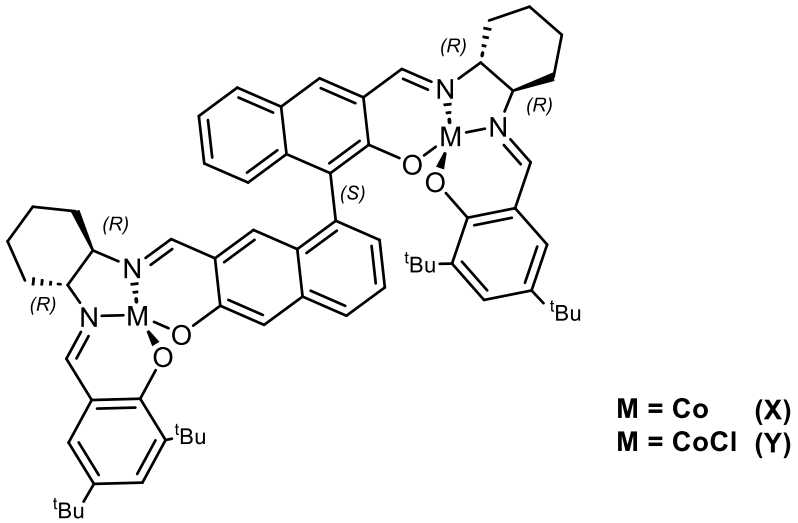


Abbildung 28: Bimetallische Cobalt-Katalysator von Coates *et al.* für enantioselektive Epoxidpolymerisation.

Im Jahr 2017 entwickelten Coates *et al.* einen neuen bimetallischen Chromkatalysator, der für eine innovative Methode zur Synthese von hydroxy-*telechelic* isotaktischem PPO verwendet wurde.[133] Der Fokus lag auf der Herstellung von Polyolen, die für die Polyurethansynthese von entscheidender Bedeutung sind. Zwei Synthesewege wurde durch den Einsatz der Katalysatoren untersucht. Der erste Weg basiert auf einen enantioselektiven Ansatz unter Verwendung eines chiralen enantiomerenreinen bimetallischen Katalysator (Abbildung **28**, Verbindung **Y**) und der zweite basiert auf einen isoselektiven Ansatz mit einem racemischen Cr-Katalysator (siehe Abbildung **29**). Es konnte gezeigt werden, dass beide Methoden zur Herstellung von *iso*-PPO mit kontrollierten Molekulargewichten führten. Durch Untersuchungen konnte ein Einblick in die Polymerisationsmechanismen und den Ursprung der Stereoselektivität gewonnen werden. Es wurde festgestellt, dass sterische Wechselwirkungen zwischen dem chiralen PO-Monomer und dem Katalysator entscheidend für die bevorzugte Ausbildung von *iso*-PPO sind.[133]

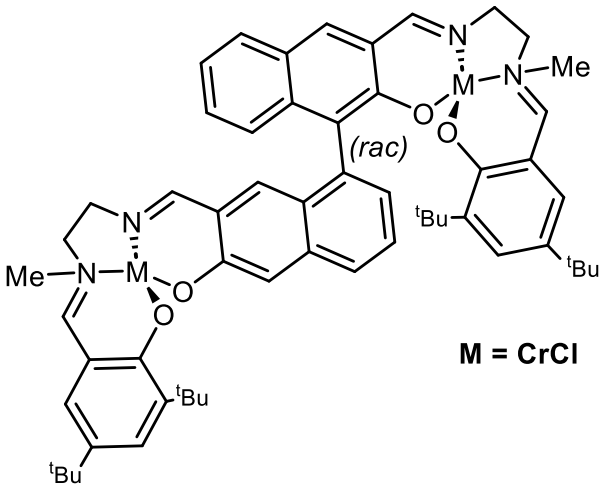


Abbildung 29: Bimetallische Chrom-Katalysator von Coates *et al.* für enantioselektive Epoxidpolymerisation.

Kurz nachdem Coates *et al.* bimetallische Cr-Komplexe untersucht hatten, wurde im Jahr 2018 die Entwicklung bimetllischer Cr-Komplexe vorangetrieben, die aus zwei Salen-Chrom(III)-Spezies bestehen (Abbildung **30**). Die Länge der Alkylverbindung erwies sich dabei als ein entscheidender Faktor, der sowohl die Polymerisationsrate als auch die Stereoselektivität signifikant beeinflusst. Bimetallische Cr-Komplexe mit fünf oder sechs Methyl-Einheiten in der Alkylverbindung zeigten die höchste Selektivität.[134] Insbesondere der Katalysator mit n = 6 wies die höchste Aktivität und den höchsten Enantioselektivitätsfaktor (k_{rel} = 59) auf, was darauf hinweist, dass eine Länge von n = 6 optimal für die enantioselektive Polymerisation von PO ist. Auch der Katalysator n = 5 zeigte eine hohe Selektivität mit einem k_{rel} = 42. Coates *et al.* konnten zudem nachweisen, dass bei längeren (n = 7) oder kürzeren (n = 4) Alkylverbindungen sowohl die Selektivität als auch die Aktivität deutlich abnehmen. Dies verdeutlicht, dass sowohl eine zu große als auch eine zu geringe Flexibilität der Alkylverbindung die katalytische Effizienz beeinträchtigen kann.[135]

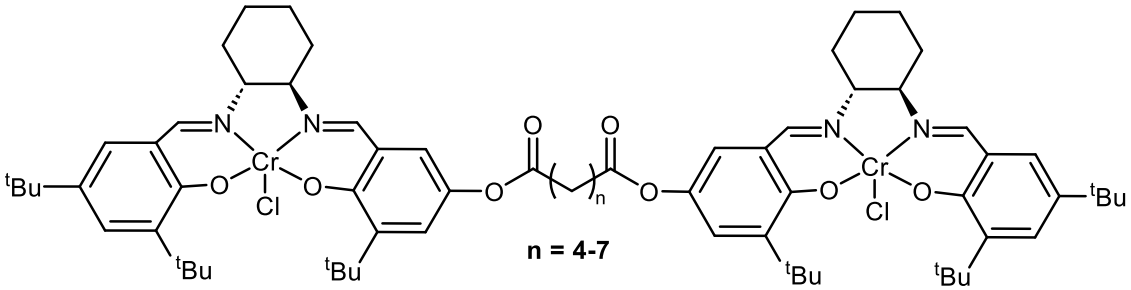


Abbildung 30: Bimetallischer (salen)-CrCl-Komplex von Coates *et al.*.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass bimetallischen Katalysatoren ein erhebliches Potenzial für die stereoselektive Epoxid Polymerisation haben. Die Forschung in diesem Bereich hat zu tiefen Einblicken in die Mechanismen der Polymerisation und Stereokontrolle geführt und neue Wege für die Entwicklung von hochselektiven und effizienten Katalysatoren eröffnet.[130-135]

II. Ergebnisse und Diskussion

II.1 Chirale Diborane

Teile des Kapitels wurden bereits veröffentlicht: A. Sirin-Sariaslan, S. Naumann, *Chem. Sci.*, **2022**, *13*, 10939-10943. Copyright © 2022 Royal Society of Chemistry; A. Sirin-Sariaslan, S. Naumann, *Chem. Commun.*, **2023**, *59*, 11069-11072. Copyright © 2023 Royal Society of Chemistry.

II.1.1 Einleitung

Bislang blieb die stereoselektive Polymerisation von substituierten Epoxiden wie PO die ausschließliche Domäne einiger weniger metallbasierter Polymerisationssysteme. Erstmals wurde 1950 ein solcher Katalysator auf Basis eines heterogenen $FeCl_3$-Systems beschrieben, welches Fraktionen von isotaktischem PPO lieferte. Spätere Beispiele umfassen Verbindungen auf Basis von Aluminium (Al) und Zink (Zn). Wie in Kapitel I.3.2 beschrieben, erzielten Coates *et al.* in den Jahren 2005 - 2008 signifikante Ergebnisse bezüglich der Cobalt-Katalysatoren.[133-135] Die mit dem Katalysator erhaltenen isotaktischen *(it)* Polyether waren teilkristallin und hatten hohe Schmelzpunkte. Die bimetallische Ringöffnung und ein optimierter Co-Co-Abstand in einer chiralen Umgebung erwiesen sich als wesentlich für die Synthese von *it*-PPO. Nauman *et al.* etablierten im Jahr 2015 erstmals die Verwendung von *N*-Heterozyklischen Olefinen (NHOs) als vielseitige Organokatalysatoren für Polymerisationen. Wie schon in Kapitel I.2.1.1 vorgestellt, sind NHOs metallfreie Systeme die z.B. zur Synthese von *Reverse Pluronics* genutzt werden können. Mit diesem Verfahren können höchst definierte Polymere und sehr lange PPO-Ketten aufgebaut werden. Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass NHOs in Polymerisationen metallfrei, lösungsmittelfrei, sehr leicht und kontrolliert einsetzbar sind. Es gibt jedoch auch Nachteile bei der Verwendung von NHOs, da sie empfindlich gegenüber Wasser und Luft sind, müssen sie daher in der *Glove box* verwendet werden. Zusätzlich zu der Empfindlichkeit gegenüber Wasser und Luft ist anzumerken, dass die durch NHOs synthetisierten langen PPO-Ketten nur auf Kosten einer langen Reaktionszeit erreichbar sind. Daher wurde in Erwägung gezogen, dass die Zugabe einer Lewis-Säure den Prozess beschleunigen könnte.

Feng *et al.* zeigte erstmals im Jahr 2016, dass Triethylboran (BEt_3) gut mit der Epoxidpolymerisationen harmoniert.[16] Durch Zugabe von BEt_3 als Cokatalysator wurden Nebenreaktionen unterdrückt, diese unter anderem durch GPC-Analysen des entstandenen Polymers, bestätigt werden konnte. Es ist anzumerken, dass bei BEt_3 als Cokatalysator zwei Äquivalente pro Organobase erforderlich sind, eine Stöchiometrie, die inhärent mit der gleichzeitigen Aktivierung des Monomers und Deaktivierung des Kettenendes verbunden ist. Die Anregung war, nachdem die Polymerisationskatalyse von *Du et al.* das Potenzial der *in situ* gebildeten chiralen Diborane für die asymmetrische Iminwasserstoffbildung hervorgehoben hatte,[136-138] diese Eigenschaften zu nutzen, um eine stereoselektive Polymerisation unter Verwendung von chiralen Diboranen als Cokatalysatoren zu erreichen. Wie bei BEt_3, wird hier eine gleichzeitige Aktivierung des Monomers und Deaktivierung des propagierenden Kettenendes realisiert.

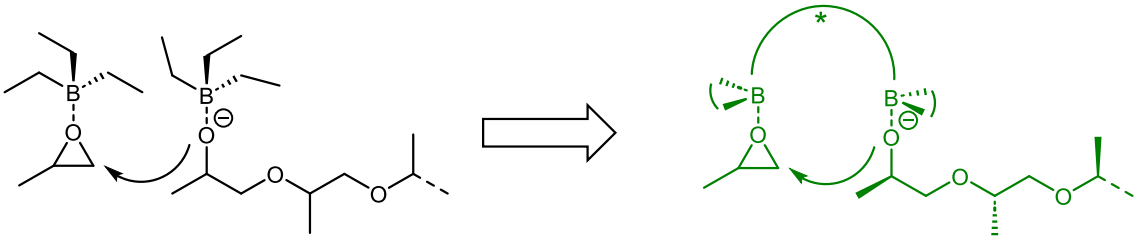


Abbildung 31: Links: Epoxidpolymerisation mit BEt_3. Rechts: Epoxidpolymerisation durch zwei über ein chirales Rückgrat verbundene Borane.

Basierend auf der zuvor erläuterten Strategie bestand das Ziel dieser Untersuchung darin, eine vereinfachte, metallfreie Methode zur stereoselektiven Epoxidpolymerisation zu entwickeln. Es wird in diesem Kapitel gezeigt, dass die stereoselektive Polymerisation von Epoxiden, die lange Zeit von metallbasierten Verbindungen dominiert war, auch durch den Einsatz von Organokatalysatoren erreicht werden kann. Dieser Abschnitt widmet sich der Herstellung chiraler Diborane, die für die Polymerisation eingesetzt werden können.

II.1.2 Katalysatordesign und Synthese

Die chiralen Diborane repräsentieren eine neuartige Klasse von Lewis-Säuren. Die Zielsetzung bestand darin, zwei Borane durch einen *Linker* miteinander zu verbinden. Hierbei wurden chirale *Linker* ausgewählt, die nicht nur die

Reaktionseffizienz steigern, sondern auch potenziell eine stereoselektive Polymerisation ermöglichen könnten. Die Wahl von (*R*)-BINOL, als Grundstruktur, ergab sich aufgrund seiner eingeschränkten Rotation, die zu einer axialen Chiralität führt. Es wurde eine Strategie entwickelt, um zwei Boran Funktionalitäten an (*R*)-BINOL zu koppeln.[139] Zunächst wurde enantiomerenreines (*R*)-BINOL einer Williamson-Veretherung unterzogen. (*R*)-(+)-1,1'bi-2-naphtol (1 Äq.) wurde mit Allylbromid (2.4 Äq.) in Acetonitril gelöst. Zur Reaktionslösung wurde anschließend K_2CO_3 (6.6 Äq.) hinzugefügt. Die Veretherung wurde mit Hilfe der Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS) überwacht. Das entstandene KBr-Salz wurde abfiltriert. Das Lösungsmittel und das überschüssige Allylbromid wurde unter verminderten Druck entfernt. Der resultierende weiße Feststoff wurde mit einer Ausbeute von 73 % erhalten und durch ^{1}H-, ^{13}C-NMR charakterisiert.

Nach Erhalt des allylierten (*R)*-BINOL wurde eine Hydroborierung durchgeführt. Die allylierte Spezies (1 Äq.) wurde in der *Glove Box* zu einer 0.5 M Lösung von 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (2 Äq.) in Tetrahydrofuran (THF) gegeben und über Nacht bei Raumtemperatur (RT) in der *Glove Box* gerührt. Durch Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck und anschließender Umkristallisation aus *n*-Pentan (-36 °C) wurde Diboran **1** mit einer Ausbeute von 92 % als weißer Feststoff erhalten (Abbildung **32**).

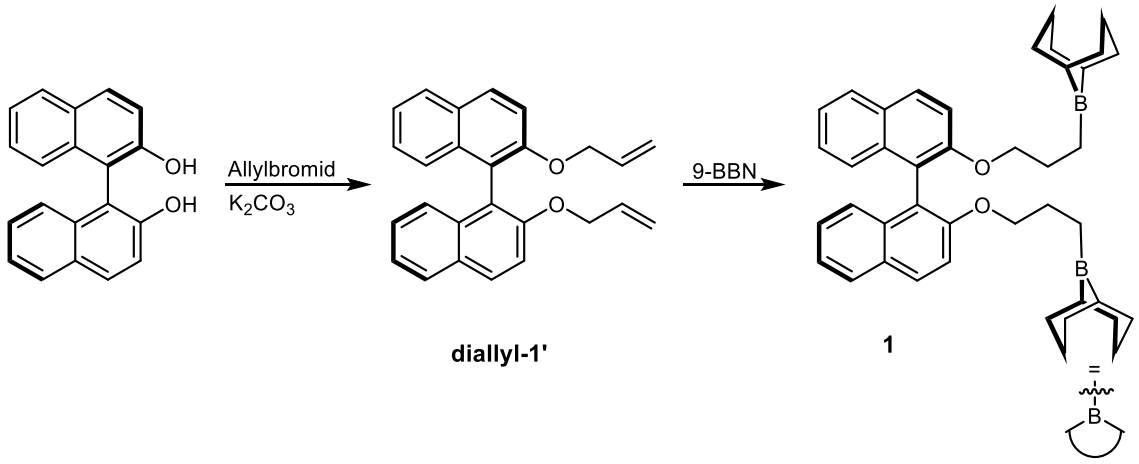


Abbildung 32: Syntheseweg zur Herstellung von Diboran **1**-**15**.

Die etablierte zweistufige Verfahrensweise erwies sich als anwenderfreundliche Syntheseroute zur Herstellung des Katalysators. Alle Diborane wurden einer umfassenden Charakterisierung mittels ^{1}H-, ^{13}C-, und ^{11}B-NMR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie unterzogen. Zusätzlich wurde eine detaillierte

Kristallstrukturanalyse von Diboran **1** durchgeführt, deren Resultate in Abbildung **33** zu sehen sind.

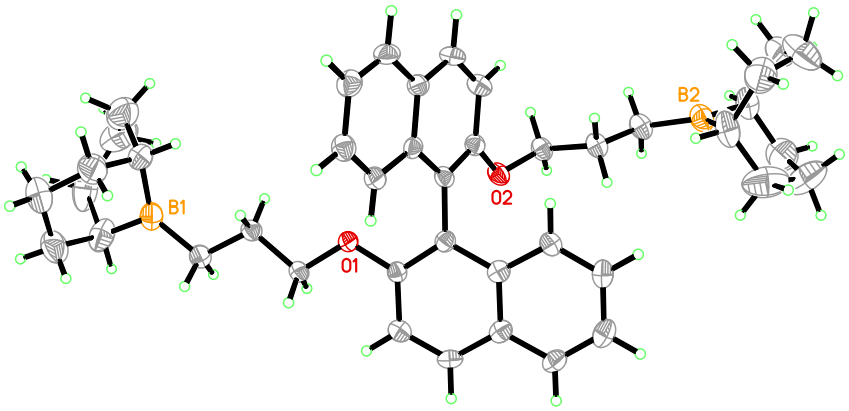


Abbildung 33: Einkristall Röntgenstruktur von Diboran **1**. Naphthyl-Naphthyl-Bindungswinkel =114°.

In Abbildung **34** sind sämtliche Strukturen der synthetisierten Diborane dargestellt, die im Rahmen dieser Forschungsarbeit erfolgreich hergestellt wurden. Im initialen Abschnitt dieser Arbeit werden zunächst die Diboranverbindungen **1**-**15** erörtert, während im späteren Verlauf auf die Diboranverbindungen **16** – **21** eingegangen wird.

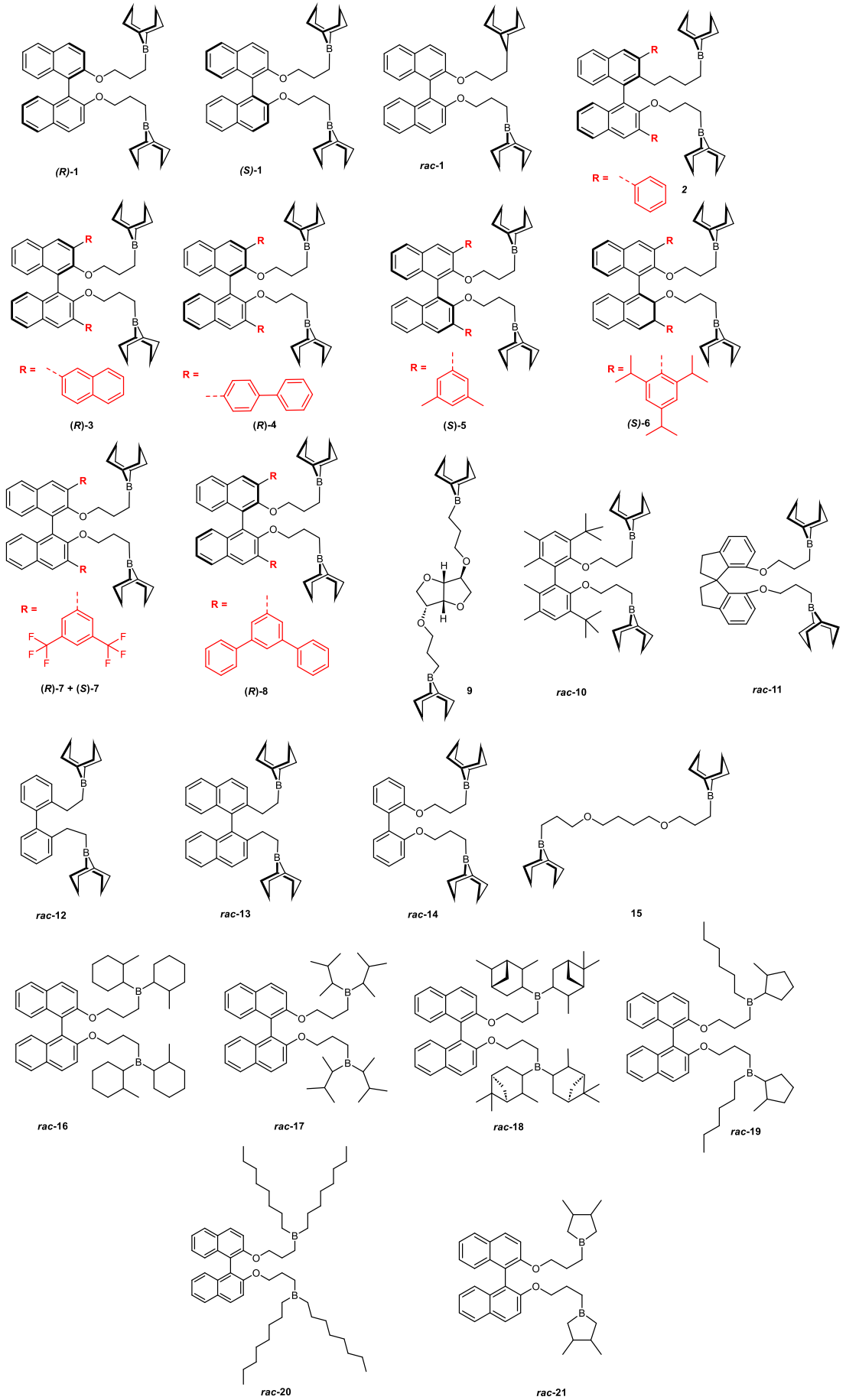


Abbildung 34: Übersicht aller synthetisierten Diboranen in dieser Arbeit.

Es wurde ein breites Spektrum von Diboranen mit sterisch anspruchsvollen Substituenten in der 3,3‘-Position des Katalysators erfolgreich synthetisiert. Die zugrunde liegenden Substituenten, bestehend aus Naphthylgruppen oder Phenylgruppen, die zusätzlich mit weiteren Alkyl- oder Arylgruppen substituiert sind, können prinzipiell durch die Anwendung von Kreuzkupplungschemie in das BINOL-Grundgerüst eingeführt werden.[140] Es sei betont, dass diese Verbindungen in kommerziellem Maße verfügbar sind, wodurch die Synthesesequenz sämtlicher Katalysatoren auf ein effizientes, zweistufiges Verfahren angewendet werden konnte (Abbildung **32**). In allen synthetisierten Diboranen wurde einheitlich dasselbe Hydroborierungsmittel (9-BBN in 0.5 M THF) und Allylbromid als Veretherungsmittel verwendet. Für die Katalysatoren **1**-**8** ergibt sich daraus, dass die Leistungsunterschiede primär auf die 3,3‘-Substituenten zurückzuführen sind. Zudem wurden in sämtlichen Fällen enantiomerenreine BINOL-Derivate als Ausgangsstoff verwendet. In dieser Forschungsarbeit wurden verschiedene Ansätze untersucht, um Diboran **1** gezielt zu modifizieren und dadurch die Stereoselektivität zu intensivieren. Der methodische Fokus liegt auf dem BINOL-Grundgerüst, das aufgrund seiner axialen Chiralität gewählt wurde. Die Evaluierung erstreckte sich über unterschiedliche Dimensionen, darunter die Substitution an der 3,3‘-Position, welche potenziell durch eine erhöhte sterische Hinderung die Selektivität steigern könnte. Ein weiterer Schwerpunkt der Untersuchungen lag auf der Variation des aliphatischen *Linkers* zwischen dem chiralen Rückgrat und dem Boran. Eine weitere Möglichkeit die Eigenschaften des Katalysators zu beeinflussen ist die Modifikation der Boran-Funktionalität.

Neben dem BINOL-Grundgerüst wurden auch alternative Rückgrate ohne BINOL -Struktur (Katalysator **9**-**11**), aber dennoch mit inhärenter Chiralität auf ihre Eignung als Grundgerüst für den Katalysator getestet. Diese Katalysatoren wurden untersucht, da sie mögliche Vorteile bieten. So ist **9** beispielsweise ein sehr gut verfügbarer enantiomerenreiner Stoff und weist eine zentrale Chiralität auf. Katalysator **10** und **11** wurden aufgrund deren starren und sterisch anspruchsvollen Rückgrate verwendet. Insbesondere Katalysator **11** zeigt aufgrund des spirozyklischen Rückgrates eine besonders starre axiale chirale Struktur.

Ein zusätzlicher Aspekt dieser Untersuchung manifestierte sich in der gezielten Synthese von Katalysatoren mit achiralen und linearen Strukturen. Die Katalysatoren dienten als Kontrollverbindungen, deren Einsatz es ermöglichte, die spezifischen Effekte der chiralen Rückgratstrukturen in höherem Maß herauszuarbeiten und gründlicher zu verstehen. Die Integration solcher Kontrollverbindungen ermöglichte eine präzisere Bewertung der individuellen chiralen Einflüsse auf die katalytische Aktivität und Selektivität. In ihrer Gesamtheit trug diese umfassenden Untersuchungen dazu bei, ein tiefgreifenderes Verständnis der Struktur-Wirkungs-Beziehung im Kontext der Entwicklung effizienter und stereoselektiver Katalysatoren für die Polymerisation von Propylenoxid zu erlangen. Die durchgeführten Experimente, bei denen der Katalysator **1** in Kombination mit verschiedenen Organobasen und Benzylalkohol als Initiator verwendet wurde, ergaben interessante Erkenntnisse für die stereoselektive Organopolymerisation von Epoxiden. Die Wahl des molaren Verhältnisses von Katalysator zu Base mit einer Stöchiometrie von mindestens 2:1, erwies sich als entscheidend für die effektive Aktivierung der Monomere, in unmittelbarer Nähe zu den wachsenden Polymerketten.

II.1.3 Polymerisationen mit Katalysatoren 1-8

Die ersten Polymerisationen (siehe Tabelle **1**) wurden entweder bei Raumtemperatur oder bei einer Temperatur von -36 °C (in einem Gefrierschrank unter inerten Bedingungen) durchgeführt, wobei sowohl in Substanz als auch [2M/4M] (bezogen auf die Monomerkonzentration) in THF verdünnt polymerisiert wurde. Wie in Abbildung **35** dargestellt**,** wurde als Initiator Benzylalkohol (BnOH) verwendet, während die mäßig starke Phosphazenverbindung ^{t}Bu-P_2 oder auch ein bestimmter NHO (siehe Abbildung **35**) als Organobasenkomponente fungierten. In allen Polymerisationsreaktionen wurde ein Überschuss an Boran im Verhältnis zur Organobase eingesetzt, um den kooperativen Propagationsschritt der Epoxidverkettung zu ermöglichen. Eine umfassende Übersicht der durchgeführten Polymerisationsexperimente ist in Tabelle **1** detailliert aufgeführt.

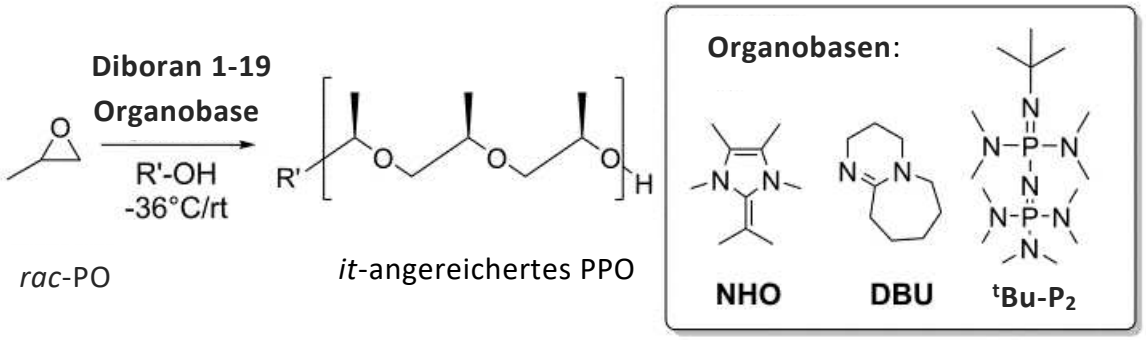


Abbildung 35: Allgemeine Synthese des *it*-angereicherten Poly(propylenoxid). Rechts: verwendete Organobasen.

Tabelle 1: Polymerisationen von PO unter Verwendung von Katalysator (Kat.)/ Organobase (B), BnOH als Initiator (I).

#	(K)	Organo-base (B)	B/K/I/PO [molar]	Lösungsmittel	T [°C]	t [h]	x[a] ($Đ_M$)[b]	$M_{n(calc)}$[c] [g/mol]	$M_{n(GPC)}$[b] [g/mol]	*m*[d] [%]	mm[d] [%]	Umsatz[c] [%]
1	(*R*)-**1**	NHO	1:2:5:2000	-	RT	1.5	213 (1.18)	13000	16000	62	45	53
2	(*R*)-**1**	NHO	1:2:5:2000	-	-36	2.0	279 (1.18)	16000	20000	65	47	70
3	(*R*)-**1**	NHO	1:2:2.5:1000	Toluol [2 M]	-36	24	321 (1.14)	25000	26000	82	67	80
4	(*R*)-**1**	^{t}Bu-P$_2$	1:2:5:2000	-	RT	2.0	197 (1.24)	12000	15000	69	49	49
5	(*R*)-**1**	^{t}Bu-P$_2$	1:2:5:2000	-	-36	3 d	301 (1.16)	24000	24000	68	51	75
6	(*R*)-**1**	NHO	1:2:2.5:1000	Toluol [2 M]	RT	3.0	247 (1.13)	21000	24000	75	56	62
7	(*R*)-**1**	NHO	1:2:2.5:1000	Toluol [2 M]	-36	24	321 (1.14)	25000	26000	82	67	80
8	(*R*)-**1**	NHO	1:2:2.5:10000	Toluol [2 M]	-36	24	2130 (1.18)	123000	111000	79	67	63
9	(*R*)-**2**	NHO	1:4:5:1000	-	-36	24	88 (1.17)	5000	6000	74	58	22
10	(*R*)-**2**	NHO	1:4:5:10000	-	-36	24	134 (1.11)	8000	10000	80	64	7
11	(*R*)-**2**	NHO	1:2:2.5:1000	THF [4 M]	RT	24	280 (1.25)	16000	13000	78	57	70
12	(*R*)-**2**	NHO	1:2:2.5:1000	THF [2 M]	RT	8 d	65 (1.14)	4000	5000	88	76	16
13	(*R*)-**2**	^{t}Bu-P$_2$	1:4:5:2000	-	RT	2.0	253 (1.3)	15000	14000	70	50	63
14	(*R*)-**2**	^{t}Bu-P$_2$	1:4:5:2000	-	-36	4.0	67 (1.16)	4000	5000	75	66	17
15	(*R*)-**3**	^{t}Bu-P$_2$	1:2:2.5:1000	-	RT	2.0	139 (1.27)	8100	7000	73	51	35
16	(*R*)-**3**	^{t}Bu-P$_2$	1:2:2.5:1000	THF [4 M]	RT	24	84 (1.23)	4900	5000	76	55	21
17	(*R*)-**3**	^{t}Bu-P$_2$	1:2:2.5:1000	THF [2 M]	-36	48	228 (1.24)	13000	11000	79	60	57
18	(*R*)-**3**	^{t}Bu-P$_2$	1:2:2.5:1000	THF [4 M]	-36	48	152 (1.20)	9000	7000	81	63	38
19	(*S*)-**5**	^{t}Bu-P$_2$	1:2:2.5:1000	-	RT	1.5	149 (1.37)	8700	5000	77	66	37
20	(*S*)-**5**	^{t}Bu-P$_2$	1:2:2.5:1000	THF [4 M]	RT	24	150 (1.16)	8800	9000	81	63	38
21	(*S*)-**5**	^{t}Bu-P$_2$	1:2:2.5:1000	-	-36	24	312 (1.17)	18200	18000	66	68	78
22	(*S*)-**5**	^{t}Bu-P$_2$	1:2:2.5:1000	THF [2 M]	-36	72	235 (1.22)	13700	10000	89	75	59
23	(*S*)-**5**	^{t}Bu-P$_2$	1:2:2.5:1000	THF [4 M]	-36	48	280 (1.22)	10000	9000	88	75	42
24	(*S*)-**5**	^{t}Bu-P$_2$	1:2:2.5:500	-	-78	7.0	130 (1.19)	7700	6000	86	73	33
25	(*S*)-**6**	^{t}Bu-P$_2$	1:2:2.5:1000	-	RT	24	117 (1.27)	6900	7000	75	59	29
26	(*S*)-**6**	^{t}Bu-P$_2$	1:2:2.5:1000	THF [4 M]	RT	24	83 (1.13)	4900	3000	81	64	21
27	(*S*)-**6**	^{t}Bu-P$_2$	1:2:2.5:1000	THF [2 M]	RT	24	102 (1.23)	6000	6000	80	62	26
28	(*S*)-**6**	^{t}Bu-P$_2$	1:2:2.5:1000	-	-36	24	83 (1.18)	4900	4000	80	64	21
29	(*S*)-**7**	^{t}Bu-P$_2$	1:2:2.5:1000	-	RT	1.0	133 (1.31)	7800	7000	85	68	33
30	(*S*)-**7**	^{t}Bu-P$_2$	1:2:2.5:1000	THF [2 M]	RT	24	246 (1.29)	14000	11000	86	73	75
31	(*S*)-**7**	^{t}Bu-P$_2$	1:2:2.5:1000	-	-36	5.0	393 (1.34)	23000	19000	86	77	98
32	(*S*)-**7**	^{t}Bu-P$_2$	1:2:2.5:1000	THF [2 M]	-36	48	145 (1.22)	8500	8000	92	83	36
33	(*S*)-**7**	^{t}Bu-P$_2$	1:2:2.5:1000	THF [4 M]	-36	48	115 (1.22)	6700	7000	91	80	29
34	rac-**7**	^{t}Bu-P$_2$	1:2:2.5:1000	THF [2 M]	-36	48	396 (1.11)	23000	19000	90	79	99

35	(*S*)-**7**	^{t}Bu-P$_2$	1:2:2.5:1000	THF [2 M]	-36	24	135 (1.21)	7900	7000	90	80	34
36	(*S*)-**7**	^{t}Bu-P$_2$	1:2:2.5:1000	Toluol [2 M]	-36	48	29 (1.39)	1700	1200	91	77	7
37	(*R*)-**7**	^{t}Bu-P$_2$	1:2:2.5:500	-	-78	7.0	136 (1.41)	8000	7000	86	72	34
38	(*R*)-**7**	^{t}Bu-P$_2$	1:2:2.5:500	THF [4 M]	-78	7.0	18 (1.30)	1200	1000	90	80	5
39	(*R*)-**7**	^{t}Bu-P$_2$	1:2:2.5:1000	THF [4 M]	-78	7.0	42 (1.10)	2500	3000	91	81	11
40	(*R*)-**7**	^{t}Bu-P$_2$	1:2:2.5:1000	THF [2 M]	-78	7.9	25 (1.35)	1600	1000	92	83	6
41	(*R*)-**8**	^{t}Bu-P$_2$	1:2:2.5:1000	-	RT	1.0	268 (1.23)	15600	9000	84	70	67
42	(*R*)-**8**	^{t}Bu-P$_2$	1:2:2.5:1000	THF [2 M]	RT	24	204 (1.27)	12000	11000	86	73	51
43	(*R*)-**8**	^{t}Bu-P$_2$	1:2:2.5:1000	THF [2 M]	-36	48	165 (1.19)	9600	7000	92	81	41
44	(*R*)-**8**	^{t}Bu-P$_2$	1:2:2.5:1000	THF [4 M]	-36	24	180 (1.22)	10500	8000	90	79	45
45	(*R*)-**8**	^{t}Bu-P$_2$	1:2:2.5:1000	Toluol [2 M]	-36	48	63 (1.18)	3700	3000	86	74	16
46	(*R*)-**8**	^{t}Bu-P$_2$	1:2:2.5:1000	Pentan [2 M]	-36	48	107 (1.56)	6300	9000	87	76	27
47	(*R*)-**8**	^{t}Bu-P$_2$	1:2:2.5:10000	-	RT	48	840 (1.19)	43000	42000	89	80	21
48	(*R*)-**8**	^{t}Bu-P$_2$	1:2:2.5:10000	-	RT	7 t	2400 (1.22)	140000	13400	90	82	60

[a)]Durchschnittliche Anzahl der PO-Wiederholungseinheiten, bestimmt durch ^{1}H-NMR ($CDCl_3$). [b)]bestimmt durch GPC-Analyse ($CHCl_3$). [c)]bestimmt durch ^{1}H-NMR ($CDCl_3$). [d)]Diadenstruktur, bestimmt durch^{13}C NMR-Spektroskopie.

Wie bereits diskutiert wurde, erwies sich dieser methodische Ansatz als erfolgreich und ermöglicht erstmalig organokatalytischen Zugang zu *it*-angereichertem Polypropylenoxid (PPO). Trotz dieser Erfolge war der erzielte Grad der Stereokontrolle noch moderat. Der entsprechende Katalysator **1** mit einem unsubstituierten BINOL-*Linker* ergab eine Stereoselektivität von 62-82 % abhängig von den spezifischen Reaktionsbedingungen. Dies führt jedoch immer noch dazu, dass die Polyether keinen Schmelzpunkt aufweisen und daher vollständig amorph sind.

Die Taktizität aliphatischer Polyether kann mittels ^{13}C NMR-Analyse effizient bestimmt werden. Im Falle von PPO bieten die deutlich separierten *m*eso (*m*) Diaden Signale (*m* = 73.53 ppm) sowie *r*-Diaden Signale (*r* = 73.03 ppm) unmittelbare Anhaltspunkte für die Auswertung der Taktizität. Wie schon in Kapitel I.3.1 erklärt, dienen diese charakteristischen Signale als direkte Indikatoren für räumliche Anordnung der Methylgruppen in den Polymerketten.

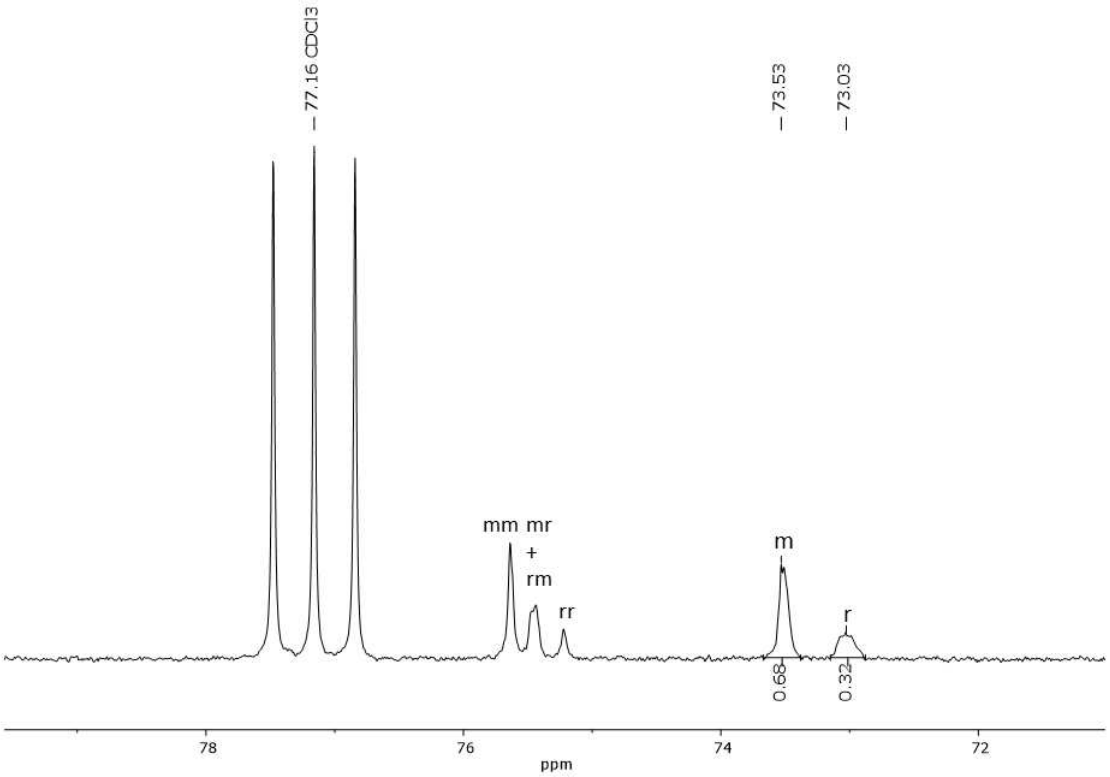


Abbildung 36: ^{13}C NMR Analyse ($CDCl_3$, 400 MHz, 300 K) mit Zuordnung der Diaden-/Triaden von PPO. (NHO/**1** nach 3h bei -85°C).

Interessanterweise zeigte der Isotaktizitätsgrad wenig Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur und der verwendeten Organobase. Die Reduzierung der Monomer Beladung durch den Einsatz von Lösungsmitteln führt zu einer signifikanten Erhöhung der Isotaktizität auf über 80 % *m*. Diese Verbesserung kann auf die reduzierte Katalysatorkonzentration zurückgeführt werden, die die Wahrscheinlichkeit für intermolekulare Propagationsschritte verringert. Dadurch werden konkurrierende Reaktionen minimiert, was zu einer höheren Selektivität der Polymerisation führt, Details werden in Kapitel II.1.6 weiter ausgeführt. Die Reaktion lieferte auch bei sehr hoher PO-Beladung innerhalb von 24 h (Eintrag 12, Tabelle **1**) einen beachtlichen Umsatz von über 50 % und eine mittlere Molmasse von über 120.000 g/mol. Dies weist auf die Robustheit des Systems hin.

Verschiedene Lösungsmittel wurden untersucht. Darunter befanden sich Tetrahydrofuran, Toluol, *n*-Pentan und Dichlormethan. Die Ergebnisse dieser Tests offenbarten, dass die Wahl des Lösungsmittels einen maßgeblichen Einfluss auf die Stereoselektivität der Polymerisation hatte. In Tabelle **2** gibt es eine entsprechende Übersicht. Die höchste Selektivität wurde mit THF (*m* = 80%) und Toluol (*m* = 75%)

als Lösungsmittel erzielt. THF zeigt im Vergleich zu Toluol nicht nur eine leicht verbesserte Selektivität (*m* = 75% gegenüber *m* = 80%), sondern auch eine höhere Reaktionsausbeute bei identischer Reaktionszeit.

Tabelle 2: Polymerisationen von PO unter Verwendung von NHO/*rac*-**1**(B) (nach 72 h bei -36°C) mit BnOH als Initiator, mit verschiedenem Lösemittel**.**

#	B/K/I/PO [molar]	Lösungsmittel	x[a] ($Đ_M$)[b]	$M_{n(calc)}$[c] [g/mol]	$M_{n(GPC)}$[b] [g/mol]	*m*[d] [%]	mm [%]	Umsatz[c] [%]
16	1:2:2.5:1000	Toluol [2M]	138 (1.20)	8000	8000	75	55	35
17	1:2:2.5:1000	DCM [2M]	44 (1.12)	3000	3000	70	46	11
18	1:2:2.5:1000	Pentan [2M]	315 (1.10)	19000	23000	63	40	79
19	1:2:2.5:1000	THF [2M]	235 (1.13)	15000	23000	80	58	59

[a)]Durchschnittliche Anzahl der PO-Wiederholungseinheiten, bestimmt durch ^{1}H-NMR ($CDCl_3$). [b)]bestimmt durch GPC-Analyse ($CHCl_3$). [c)]bestimmt durch ^{1}H-NMR ($CDCl_3$). [d)]Diadenstruktur, bestimmt durch ^{13}C-NMR Spektroskopie.

Weitere Betrachtungen ergaben, dass die Einführung sterisch anspruchsvoller Substituenten in die 3,3‘-Position des Katalysators die Leistungsfähigkeit des Systems verbessern konnten. Die Ergebnisse dieser vertiefenden Analysen werden im Folgenden erörtert. In dieser Untersuchung wird ein (*R*)-BINOL *Backbone* verwendet, das Phenylgruppen in 3,3‘-Position aufweist. Dieser Ansatz wurde verfolgt, um einen effizienteren Transfer der Stereoinformationen zu ermöglichen. Die Anwendung von Diboran **2** führte erfreulicherweise zu einer weiteren Steigerung der Selektivität. Unter konzentrierten Bedingungen wurde bereits eine Isotaktizität (*m*) im Bereich von 74 – 80 % festgestellt, während unter verdünnten Bedingungen eine bemerkenswerte isotaktische Diadenstruktur von *m* = 88 % erreicht wurde. Interessanterweise blieben die Molmassenverteilungen selbst bei höheren Molekulargewichten (M_n > 40.000 g/mol) gut kontrolliert (1,1 < $Đ_M$ < 1,3). Trotz dieser vielversprechenden Erkenntnisse ging die gesteigerte Selektivität mit einer merklichen Verlangsamung der Polymerisationskinetik einher. Diese Beobachtung ist in Tabelle **1**, Eintrag 9 und 12 dokumentiert. Es ist anzumerken, dass eine höhere Selektivität oft mit einem Kompromiss in Bezug auf die Geschwindigkeit der Polymerisationsreaktion einhergeht. Diese Kompromissbereitschaft könnte strategisch genutzt werden, abhängig von den spezifischen Anforderungen einer gegebenen Anwendung, um maßgeschneiderte Polymere mit spezifischen Stereochemien und Molekulargewichten zu erhalten. Die

sterisch anspruchsvollen Substituenten verringern die Anzahl der möglichen Konformationen der Boran-tragenden aliphatischen *Linker*. Die Ergebnisse dieser vertieften Analysen werden im weiteren Verlauf dieser Arbeit ausführlich diskutiert. Die ^{13}C-NMR Analyse offenbarte signifikante Verbesserung der Isotaktizitätswerte für sämtliche Diboran-Katalysatoren im Vergleich zum unsubstituierten (*R*)-**1**. Die sterisch Anspruchsvollen 3,3'-Substituenten R (siehe Abbildung **34**) zeigen eine Tendenz zu höheren *m*- und *mm*-Werte. In Anbetracht dieser Erkenntnis wurden systematische Versuche unternommen, verschiedene funktionelle Reste an dieser Position zu integrieren, um die Stereoselektivität weiter zu verbessern.

Die synthetisieren Katalysatoren **2**-**7** (Abbildung **34**) stellen die systematische Umsetzung dieses Ansatzes dar. Die Analyse dieser Katalysatoren ermöglicht nicht nur die Identifizierung vielversprechender Kandidaten für zukünftige Studien, sondern trägt auch wesentlich dazu bei, grundlegende Prinzipien für die Entwicklung stereoselektiver Katalysatoren abzuleiten. Tabelle **1** zeigt, dass die Diborane (*R*)-**2**, (*S*)-**4** und (*S*)-**7** zu deutlich unterschiedlichen *m*-Werten führen. Beispielsweise erzielt Diboran (*R*)-**2** in THF [4 M] einen *m*-Wert von 76 %, während Diboran (*S*)-**4** in Substanz 66 % und mit THF [2 M] einen *m*-Wert von 89 % aufweist. Diese Variation kann auf die spezifischen strukturellen Eigenschaften der Diborane, zurückgeführt werden. Die umfassende Analyse der Stereoselektivität, repräsentiert durch die *m*/*mm*-Werte in der vorliegenden Tabelle **1**, ermöglicht eine Bewertung der Selektivität verschiedener Diborane als Katalysatoren. Besonders vielversprechende Ergebnisse wurden in diesem Kontext bei den Katalysatoren in Tabelle **1**, Eintrag 12, 32, 33 und 43 erzielt.

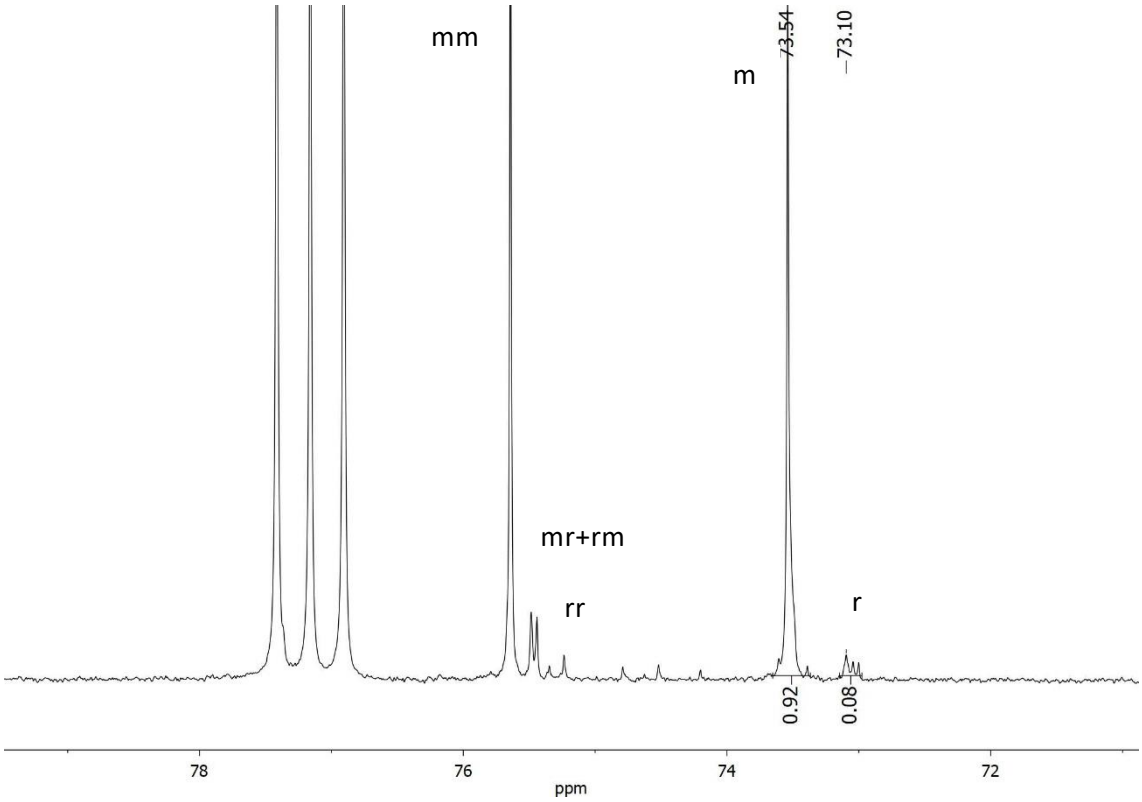


Abbildung 37: ^{13}C NMR-Analyse ($CDCl_3$, 400 MHz, 300 K) mit Zuordnung der Diaden-/Triaden von PPO. (^{t}Bu-P_2/(*R*)-**7** nach 48 h bei -36°C).

Der Katalysator (*S*)-**7** (Eintrag 31), der Phosphazen als Base in THF [2 M] bei -36 °C verwendet, zeigte nach 48 h eine bemerkenswerte Stereoselektivität, mit einem *m*-Wert von 92 % und einem *mm*-Wert von 83 %. Die Verwendung von THF als Lösungsmittel in Kombination mit niedrigen Temperaturen verdeutlicht erneut, dass die Reduzierung der Katalysatorkonzentration durch den Einsatz von Lösungsmittel zu einer hohen Stereoselektivität führt. Im Vergleich dazu erreicht Eintrag 28 unter denselben Bedingungen, jedoch bei Raumtemperatur und ohne Lösungsmittel, eine Isotaktizität von 85 % und einen *mm*-Wert von 68 %. Dies hebt hervor, dass die gezielte Anwendung von niedrigen Temperaturen und niedrigen Katalysatorkonzentrationen die Isotaktizität des resultierenden Polyethers steigert. Besondere Aufmerksamkeit verdient auch Diboran (*R*)-**8** (Eintrag 38 in Tabelle **1**). Die Anwendung dieses Diborans führt zu einer hohen Selektivität bei -36 °C und in THF [2 M], was sich in einem *m*-Wert von 92 % widerspiegelt. Auch hier ist zu betonen, dass die Stereoselektivität bei Verwendung von Lösungsmittel und niedrigen Temperaturen (-36 °C) höher ist im Vergleich zu Raumtemperatur und der Abwesenheit von Lösungsmitteln. Die isoselektive Polymerisation in Substanz bei

Raumtemperatur mit Diboran (*R*)-**8** erreicht lediglich einen *m*-Wert von 84 %, während bei -36 °C, 92 % isotaktische Diaden gefunden werden. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass bei Raumtemperatur und unter Verwendung von racemischem PO (*R*)-**2** und (*R*)-**3** die geringste Gesamtselektivität aufweisen (*m* = 71-73 %, *mm* = 50-51 %) während (*S*)-**7** die höchste Selektivität aufweist (*m* = 85-86 %, *mm* = 68-73 %). Unter Verdünnung bei -36°C verbesserte sich die Selektivität bei allen Katalysatoren weiter, was auf eine Minimierung unselektiver intermolekularer Katalysator-Kooperation hindeutet.

In diesem Kontext führten (*S*)-**7** und (*R*)-**8** unter den genannten Bedingungen zu bemerkenswerte hohen Isotaktizitäteswerten von 90-92 % bzw 80-83 % für die isotaktische Diaden- und Triadenstruktur in PPO. Diese Ergebnisse unterstreichen die Effizienz von sperrigen R-Gruppen, insbesondere solchen mit meta-substituierten Arylgruppen (**4**, **7**, **8**). Der erhöhte sterische Anspruch dieser Gruppen trägt mutmaßlich dazu bei, die chirale Information effektiver zu den beiden Boran-Gruppen zu übertragen, wo der Propagationsschritt stattfindet. Die Wirksamkeit dieser Gruppen lässt sich plausibel durch die Annahme erklären, dass die Anwesenheit der 3,3‘-Substituenten die Konformationen der aliphatischen *Linker* zwischen dem chiralen Rückgrat und der Boranfunktionalität beschränkt (siehe Abbildung **38**).

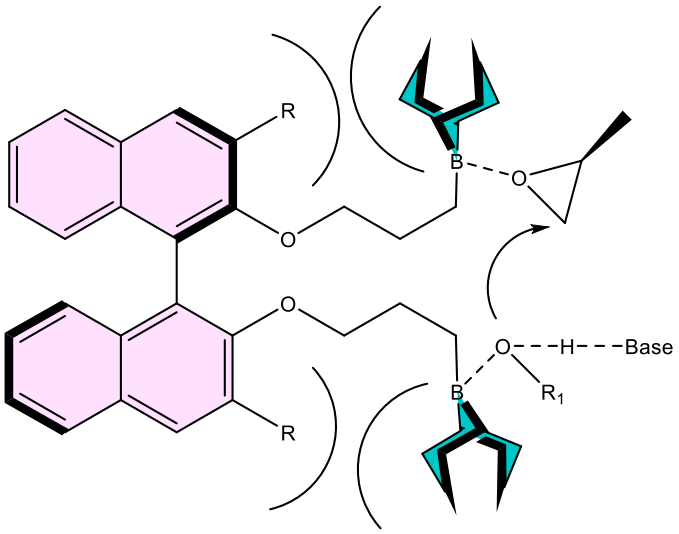


Abbildung 38: Versteifender Effekt der 3,3‘-Substituenten.

Insgesamt eröffnen diese Erkenntnisse vielversprechende Wege zur gezielten Steuerung der Stereoselektivität in der Organokatalytischen Epoxidpolymerisation.

Die Senkung der Polymerisationstemperatur auf -78 °C, wie in Tabelle **1** (Eintrag 24, 37- 40) dargestellt, ermöglichte nach wie vor eine erfolgreiche und kontrollierte Polymerisation mit stabilen Molmassenverteilungen. Jedoch zeigte sich, dass die Stereoselektivität unter diesen Bedingungen nicht weiter verbessert wurde (*m* = 86 – 92 %, abhängig von den spezifischen Reaktionsbedingungen).

Bei höheren Umsätzen, insbesondere in Substanz, wurde eine Zunahme der Viskosität oder sogar ein vollständiges Erstarren der Polymerisation beobachtet. Trotz der herausfordernden Bedingungen blieb die Polydispersität noch akzeptabel kontrolliert ($Đ_M$ = 1.1 - 1.3, Tabelle **1**) und die erhaltenen Molmassen entsprachen den Erwartungen. Selbst bei einer Erhöhung der Monomerbeladung von 1000 Äquivalenten in Bezug auf die Organobase (500 Äq. in Bezug auf das Diboran) auf 10.000 Äq., konnten beachtlich hohe Molmassen erreicht werden (Eintrag 47 - 48, Tabelle **1**).

Es wurde untersucht, ob Diboran (*S*)-**7** vergleichbare Ergebnisse wie der *rac*-**7** erzielen kann. Die Polymerisation von Propylenoxid mit beiden wurde unter identischen Bedingungen durchgeführt (siehe Tabelle **1**, Eintrag 32 und 34). Daraus ergibt sich, dass die Anwendung von (*S*)-**7** nach 48 Stunden bei -36 °C zu einer Isotaktizität von 92% führt, während *rac*-**7** eine vergleichbare Selektivität von *m* = 90 % aufweist. Trotz der Verwendung eines racemischen Katalysatorgemischs, bleibt die hohe Isotaktizität also erhalten. Kontrollexperimente mit (*R)*-**1** (*rac*-**1**) wurden durchgeführt, diese lieferten zusätzliche Erkenntnisse. Auch bei der Verwendung von (*R)*-**1** und *rac*-**1** blieb die Isotaktizität durch den Wechsel weitgehend unverändert (*m* = 82 % bzw 80 % bei -36 °C). Weitere Beispiele sind in Tabelle **1** ersichtlich. Diese Erkenntnisse sind von praktischer Bedeutung, da die Verwendung von racemischen Katalysatorstrukturen zukünftige Synthesepläne für die Herstellung von Diboranen vereinfachen könnte. Ein weiterer Vorteil ist, dass beide PO-Enantiomere im gleichen Maße und gleicher Geschwindigkeit verbraucht werden (siehe Abbildung **39**). Ein wesentliches Problem bei der Verwendung eines einzelnen Enantiomers des Katalysators ist, dass im Laufe der Polymerisation das Verhältnis zwischen dem bevorzugten und dem nicht bevorzugten Enantiomer stark in Richtung des nicht bevorzugten Enantiomers verschoben wird.

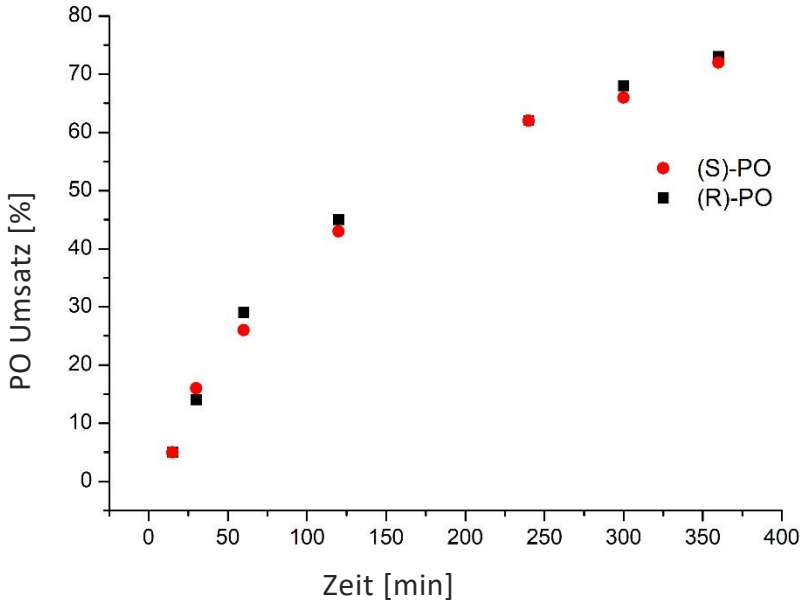


Abbildung 39: Umsatz in Abhängigkeit von der Zeit unter Verwendung von (*rac*)-**1** und (*S*)-bzw. (*R*)-PO unter identischen Bedingungen (Molverhältnis von NHO/*rac*-**1**/BnOH/PO = 1:2:5:2000, $[M]_o$ = 2.0 mol/L, THF, T = 25 °C).

II.1.3.1 Alternative chirale Diborane

Darüber hinaus wurden neben dem BINOL-Rückgrat und den Katalysatoren mit BINOL-Backbone, welche anspruchsvolle Substituenten in der 3,3‘-Position aufweisen, alternative chirale Ausgangsverbindungen untersucht (siehe Abbildung **40**).

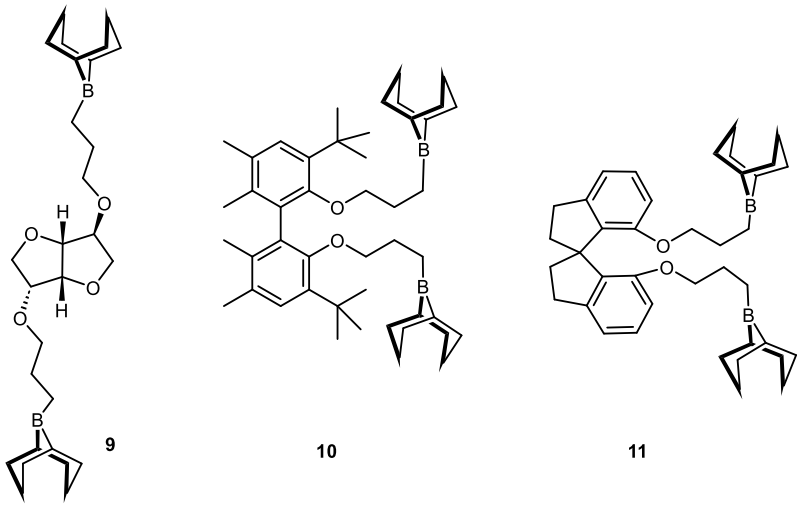


Abbildung 40: Chirale Diborane **9-11.**

Ziel war es herauszufinden, ob diese alternativen chiralen Rückgrate die Leistungsfähigkeit des Systems möglicherweise verbessern könnten (Abbildung **40**).

Tabelle 3: Polymerisationen von PO unter Verwendung von ^{t}Bu-P$_2$/**9**-**11**(B), BnOH als Initiator.

#	Kat (K)	B/K/I/PO	Lösungsmittel	T [°C]	t [h]	x^{a} ($Đ_M$)^{b}	$M_{n(GPC)}$^{b} [g/mol]	m^{d} [%]	mm^{d} [%]
1	rac-**9**	1:4:2.5:1000	-	25	4	300 (1.31)	15000	60	33
2	rac-**9**	1:4:2.5:1000	-	-36	4	153 (1.16)	12000	60	34
3	*rac*-**10**	1:4:2.5:1000	-	25	24	87 (1.18)	5000	64	40
4	*rac*-**10**	1:4:2.5:1000	-	-36	72	280 (1.09)	16000	59	36
5	(*S*)-**11**	1:4:2.5:-1000	-	25	18	380 (1.22)	11000	79	65
6	(*S*)-**11**	1:4:2.5:1000	THF [4 M]	25	18	319 (1.33)	14000	81	70
7	(*S*)-**11**	1:4:2.5:1000	THF [4 M]	-36	18	131 (1.09)	9000	88	79

$^{a)}$Durchschnittliche Anzahl der PO-Wiederholungseinheiten, bestimmt durch ^{1}H-NMR ($CDCl_3$).
$^{b)}$bestimmt durch GPC-Analyse ($CHCl_3$). $^{c)}$bestimmt durch ^{1}H-NMR ($CDCl_3$). $^{d)}$Diadenstruktur, bestimmt durch ^{13}C-NMR Spektroskopie.

Wie aus Tabelle **3** ersichtlich, zeigen sich ähnliche Werte wie beim BINOL- Rückgrat. Die Polymerisationen mit **9** zeigen, dass die in Substanz bei Raumtemperatur keine verbesserte Taktizität im Vergleich zum BINOL-Katalysator aufweisen. Unter Verwendung von Phosphazen als Base erreicht Katalysator **9** (Eintrag 1, Tabelle **3**) bei RT nach 4 h eine Stereoselektivität von 60 % *m* und einem *mm*-Wert von 33 %. Dies verdeutlicht, dass der Einsatz von Isosorbid als chiralem Rückgrat nicht die gleiche Leistung erbringt wie BINOL. Im Vergleich dazu wurde unter denselben Reaktionsbedingungen mit Katalysator (*R*)-**1** ein *m* von 69 % und ein *mm* von 49 % erreicht. Auch bei einer Temperatursenkung zeigt Katalysator **9** (Eintrag 2) keine Verbesserung der Stereoselektivität, die bei 60 % *m* und 34 % *mm* bleibt. Der Katalysator **10** wurde insbesondere durch seine sterischen Hinderungen der Methyleinheiten an der 6,6‘-Position ausgewählt, diese Methylgruppen verleihen Katalysator **10** im Vergleich zu Katalysator **14**, eine eingeschränkte Rotation um die Phenyl-Phenyl Bindungsachse und dadurch eine axiale Chiralität. Die Polymerisation mit **10** bei Raumtemperatur zeigt eine Stereoselektivität von 64 % *m*. Im Vergleich dazu, erreicht **14** bei Raumtemperatur nach 0.5 h ein *m*-Wert von 56 %. Dies zeigt, dass die sterische Hinderung an der 6,6‘-Poisition zu einer leicht erhöhten Selektivität und zu einer längeren Reaktionszeit führt. Besondere Beachtung verdient hierbei Katalysator **11,** da er eine besondere starre axiale chirale Struktur aufweist**.** Im Vergleich zu zum BINOL-Rückgrat, um dessen Naphthyl-Naphthyl Achse eine begrenzte Rotation stattfinden kann, wird dies bei **11** aufgrund der spirozyklischen Rückgrates verhindert. Polymerisation mit **11** bei Raumtemperatur

in Substanz mit Phosphazen als Base erreicht eine Stereoselektivität mit einem *m* von 79 % und einem *mm* von 65 %. Dies zeigt, dass im Vergleich zu Katalysator **9** und **10** die Stereoselektivität besser ist, was auf die sterische Hinderung am Rückgrat zurückzuführen ist, da es keine Möglichkeit zur Rotation gibt. Die zuvor aufgestellt These, dass die Stereoselektivität bei Verwendung eines Lösungsmittels und niedrigen Temperaturen (-36 °C) höher ist als in Abwesenheit eines Lösungsmittels, wird hier erneut bestätigt. Es ist jedoch wichtig zu betonen, dass die erhöhte Stereoselektivität sowohl auf einen Verdünnungseffekt durch die niedrigere Katalysatorkonzentration im Lösungsmittel als auch auf den spezifischen Einfluss des verwendeten Lösungsmittels zurückgeführt werden kann. Eintrag 7 in Tabelle **3** zeigt, dass die Stereoselektivität hier mit Lösungsmittel (THF 4 M) einen *m*-Wert von 88 % erreicht, während in Substanz bei Raumtemperatur ein *m* von 79 % erzielt wird.

Zusammenfassend zeigen die Ergebnisse in Tabelle **3**, dass auch alternativen zum BINOL-Backbone funktionieren können. Weitere Katalysatoroptimierung muss also einen exakten Zusammenhang zwischen *Backbone*-Struktur und Katalysatorselektivität untersuchen. Des Weiteren müssen die Effekte bei alternativer Boran-Funktionalitäten auf die unterschiedlichen *Backbone*-Strukturen im Katalysator ermittelt werden. **9** mit Isosorbid als chiralem Rückgrat, erreicht bei Raumtemperatur in Substanz, eine geringere Stereoselektivität (*m* = 60 %) als der BINOL-Katalysator. Katalysator (*R*)-**1** zeigt, unter denselben Bedingungen höhere Stereoselektivitäten (*m* = 69 %). Katalysator **11**, mit sterischer Hinderung am Rückgrat, erreicht allerdings verbesserte Isotaktizität bis zu 79 % bei Raumtemperatur in Substanz im Vergleich zu Katalysator **9.** Dies macht **11** nicht nur zu dem stereoselektivsten in diesem Kapitel getesteten Katalysatoren sondern unterstreicht erneut, dass insbesondere sehr starre Katalysatorstrukturen vielversprechend für weitere Untersuchungen der Taktizitätskontrolle sein könnten.

II.1.3.2 Einfluss der *Linker*

Es wurde nicht nur versucht, alternative chirale Rückgratstrukturen zu entwickeln, sonders es wurde auch die Möglichkeit untersucht, die Länge der Seitenkette zwischen dem Rückgrat und dem Boran zu verringern, um festzustellen, ob kürzere Ketten und das Fehlen eines Sauerstoffatoms zu einer erhöhten Selektivität führen könnte. In diesem Kontext wurden die Katalysatoren **12** und **13** synthetisiert und als Diboranverbindungen in der Polymerisation verwendet. Die Synthese von Katalysator **12** und **13** verlief einem abweichenden Verfahren im Vergleich zu den Katalysatoren **1**-**11**.[141] Zunächst wurde enantiomerenreines 2,2‘-Dibromo-1,1‘-binaphtyl bzw. 2,2‘-dibromo-1‘1-biphenyl in THF unter Stickstoff gelöst und auf -78 °C abgekühlt. Anschließend wurde der gekühlten Lösung *N*-Butyllithium tropfenweise hinzugefügt und weitere 30 min gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von Dimethylformamid beendet und mit 2M HCl-Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde mittels Natriumsulfats getrocknet und unter verminderten Druck eingeengt. Der daraus resultierende weiße Feststoff konnte mit einer Ausbeute von 76 % isoliert und durch ^{1}H-NMR charakterisiert werden. Das erhaltene 1,1'-Binaphthalene-2,2'-dicarbaldehyde/1,1'-Biphenyl-2,2'-dicarbaldehyde wurden mittels Wittig-Reaktion und einer Hydroborierung wie in Kapitel II.1.2 beschrieben hergestellt.

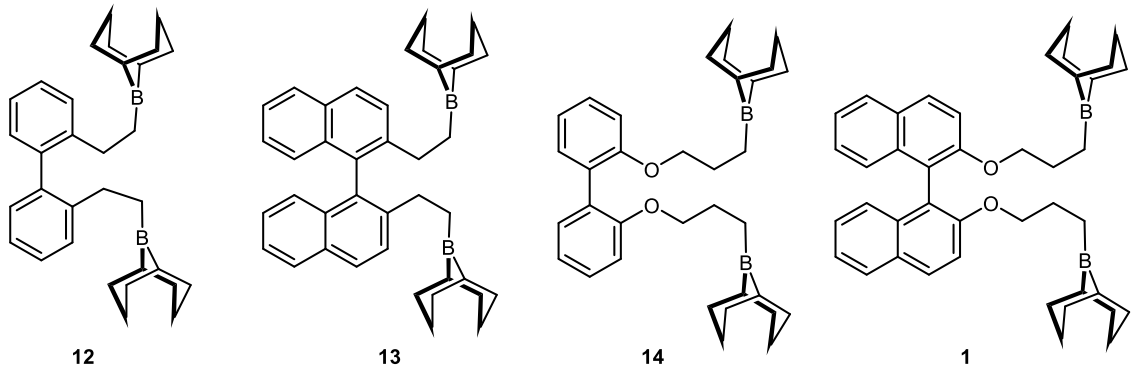


Abbildung 41: Analoge Diborane mit gekürztem (**12**, **13**) und regulärem *Linker* (**14**, **1**).

Obwohl beide Katalysatoren **12** und **14** achiral sind, zeigt **12** im Vergleich zu **14** eine leicht erhöhte Stereoselektivität (siehe Tabelle **4**). Durch den Einsatz kürzerer *Linker* mit ^{t}Bu-P_2 als Base, bei Raumtemperatur, in Substanz wurde nach 24 h mit Diboran **12** eine Isotaktizität mit einem *m*-Wert von 62 % und einem *mm*-Wert von 39 % erzielt. Im Vergleich dazu wurde mit dem Katalysator **14** unter denselben

Reaktionsbedingungen nach 0.5 h ein *m*-Wert von 56 % und ein *mm*-Wert von 32 % erreicht (Abbildung **42**).

Tabelle 4: Polymerisation von PO unter Verwendung von ^{t}Bu-P$_2$/**12**, **13**, **14** und **1** (B), BnOH als Initiator.

#	Kat (K)	B/C/I/PO [molar]	Lösungsmittel [PO]	T [°C]	t [h]	x^{a} ($Đ_M$)^{b}	$M_{n(GPC)}$^{b} [g/mol]	m^{d} [%]	mm^{d} [%]
1	12	1:2:2.5:1000	-	25	24	128 (1.39)	3000	62	39
2	13	1:2:2.5:1000	-	25	24	266 (1.16)	6000	66	44
3	14	1:2:2.5:1000	-	25	0.5	260 (1.06)	15000	56	32
4	1	1:2:2.5:1000	-	25	24	106 (1.18)	8000	62	47

a)Durchschnittliche Anzahl der PO-Wiederholungseinheiten, bestimmt durch ^{1}H-NMR ($CDCl_3$). b)bestimmt durch GPC-Analyse ($CHCl_3$). c)bestimmt durch ^{1}H-NMR ($CDCl_3$). d)Diadenstruktur, bestimmt durch ^{13}C-NMR Spektroskopie.

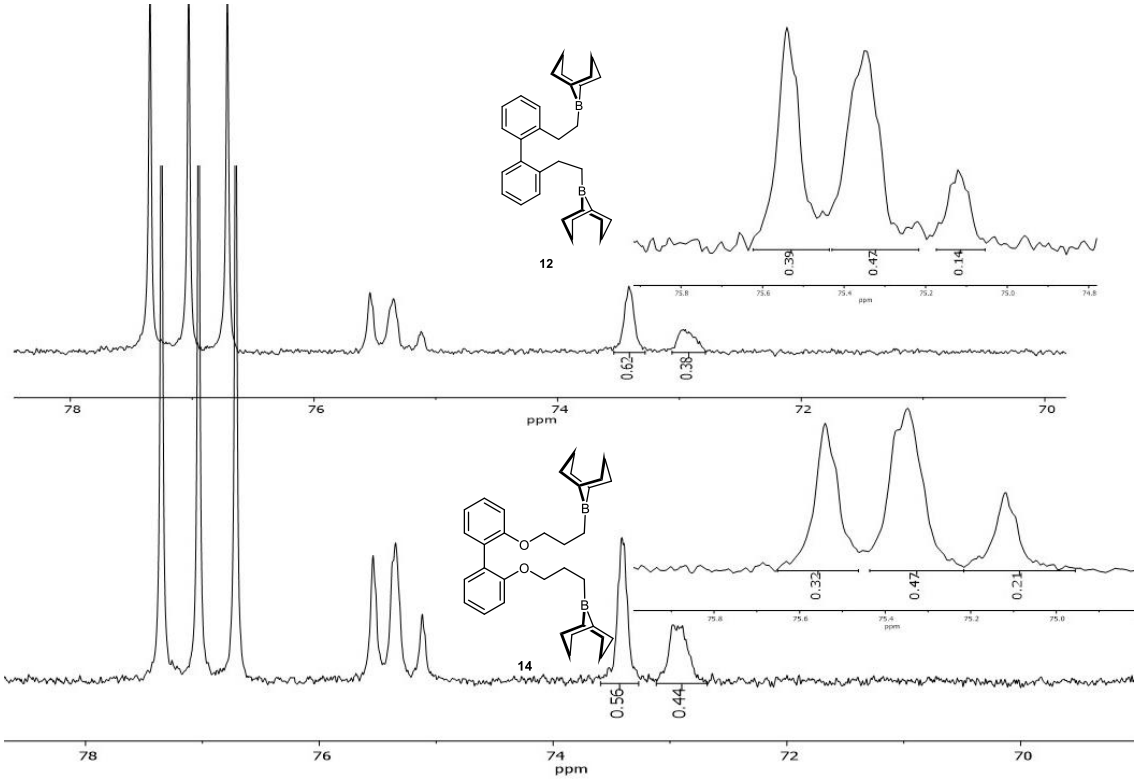


Abbildung 42: ^{13}C NMR-Analyse ($CDCl_3$, 400 MHz, 300 K) mit Diad/Triaden-Sequenzanalyse von PPO aus der Anwendung ^{t}Bu-P$_2$/**12/14** nach 24 h und 0.5 h bei Raumtemperatur.

Allerdings ist deutlich zu erkennen, dass bei Katalysator **13** eine vergleichbare Stereoselektivität mit Verkürzung der Seitenketten erzielt werden kann. Katalysator **13** (Eintrag 2, Tabelle **4**) mit ^{t}Bu-P$_2$ als Base bei Raumtemperatur zeigt nach 24 h eine Stereoselektivität mit einem *m*-Wert von 66 % und einem *mm*-Wert von 44 %, während unter denselben Reaktionsbedingungen mit längeren

Seitenketten Katalysator **1** ein *m*-Wert von 62 % und ein *mm*-Wert von 47 % erreicht wurden.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die Stereoselektivität möglicherweise durch die Modifikation des chiralen Rückgrates, das Fehlen des Sauerstoffatoms und die Verkürzung des Abstands zwischen Backbone und Boran beeinflusst werden kann. Es wird angenommen, dass kürzere *Linker* aufgrund ihrer geringeren Freiheitsgrade die Interaktionsmöglichkeiten zwischen den Boran-Einheiten einschränken. Dies könnte zu einer effizienteren Übertragung der chiralen Information führen.

II.1.3.3 Achirale Kontrollverbindungen

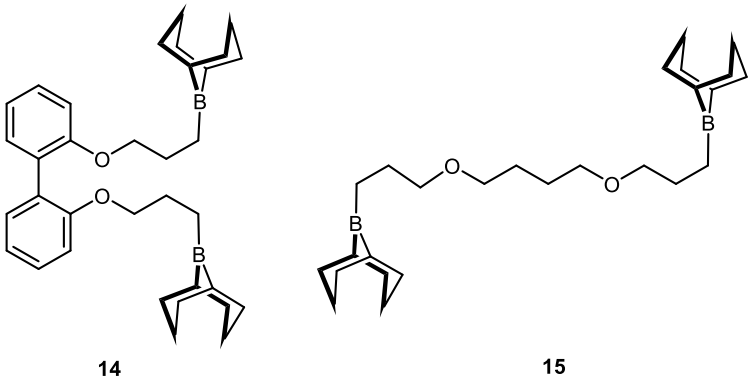


Abbildung 43: Achirale Diborane **14** und **15**.

Die untersuchten Polymerisationen mit achiralen Katalysatoren, in denen die Verbindungen **14** und **15** verwendet wurden, zeigten dass ohne chiralen Backbone weitegehend ataktisches PPO erhalten wird, was den angenommenen Mechanismus stützt.

Tabelle 5: Polymerisation von PO unter Verwendung von ^{t}Bu-P$_2$, **14** und **15** (B), BnOH als Initiator in Substanz.

#	Kat (K)	Organobase	B/C/I/PO	T [°C]	t [h]	x^{a} (Đ$_M$)^{b}	$M_{n(GPC)}$^{b} [g/mol]	m^{d} [%]
1	14	NHO	1:4:5:2000	25	5 min	266 (1.21)	14000	58
2	14	^{t}Bu-P$_2$	1:4:5:2000	-36	1 min	303 (1.18)	18000	57
3	14	DBU	1:4:5:2000	25	30 min	260 (1.06)	15000	56
4	14	DBU	1:4:5:2000	-36	24	281 (1.26)	19000	57
5	15	DBU	1:4:5:2000	25	24	207 (1.18)	12000	57
6	15	DBU	1:4:5:5000	-36	72	853 (1.22)	43000	56

$^{a)}$Durchschnittliche Anzahl der PO-Wiederholungseinheiten, bestimmt durch ^{1}H-NMR ($CDCl_3$). $^{b)}$bestimmt durch GPC-Analyse ($CHCl_3$). $^{c)}$bestimmt durch ^{1}H-NMR ($CDCl_3$). $^{d)}$Diadenstruktur, bestimmt durch ^{13}C-NMR Spektroskopie.

Die verringerte Selektivität bei der Anwendung von **14** auf Biphenyl Basis lässt sich auf die niedrigere Reaktionsbarriere und die höhere Flexibilität in Bezug auf den Phenyl-Phenyl-Bindungswinkel zurückführen. Trotzdem eröffnet diese Verbindung als potenzieller Co-Katalysator, insbesondere bei der Zielsetzung ataktischer Polyetherstrukturen, interessante Möglichkeiten, indem nach 60 Sekunden ein Umsatz von 75 % erzielt wird (Eintrag 2 in Tabelle **5**).

II.1.4 Stereoselektive Polymerisation von weiteren Epoxiden

Die nachfolgende Untersuchung erstreckte sich auf eine Palette weiterer Epoxidmonomere, 1-Butylenoxid (BO), Allylglydiylether (AGE) und Styroloxid (SO). Im Gegensatz zu Styroloxid welches keine erfolgreiche Polymerisation aufwies, führten 1-Butylenoxid und Allylglycidylether zu gezielt kontrollierten Polyetherstrukturen mit erheblichen Molmassen im Bereich von 3000 bis 31.000 g/mol und einer Stereoselektivität bis zu 85 % *m*. Diese Erweiterung des Monomer-Spektrums deutet eine breitere Anwendbarkeit des untersuchten Katalysatorsystems für verschiedene Epoxidklassen an.

II.1.4.1 Polymerisation von 1-Butylenoxid

In der vorliegenden Tabelle **6** sind Polymerisationen mit (*rac*)-Butylenoxid aufgeführt, die unter Verwendung der Diborane **1**, **2**, **4** und **6** durchgeführt wurden.

Tabelle 6: Polymerisation von BO unter Verwendung von Diboran **1**, **2**, **4**, **6** (K)/NHO in Kombination mit BnOH (I) als Initiator.

#	Kat (K)	NHO/K/I/BO (molar)	Lösungs-mittel	T [°C]	t [d]	x[a] ($Đ_M$)[b]	$M_{n(calc)}$[c] [g/mol]	$M_{n(GPC)}$[b] [g/mol]	*m*[d] [%]	Umsatz[c] [%]
1	1	1:2:2.5:10000	Toluol [2M]	-36	19 d	142 (1.36)	10300	10300	85	4
2	1	1:2:2.5:1000	Toluol [2M]	-36	10 d	59 (1.13)	4300	4200	84	15
3	1	1:2:2.5:1000	Toluol [2M]	25	3 d	109 (1.16)	8000	7900	75	27
4	2	1:2:2.5:1000	-	25	1 d	42 (1.17)	3100	3000	75	14
5	2	1:2:2.5:1000	THF [2M]	25	3 d	44 (1.07)	3300	3100	72	15
6	2	1:2:2.5:1000	-	-36	2 d	86 (1.16)	6300	6400	85	20
7	(*S*)-4	1:2:2.5:1000	-	25	7 d	60 (1.59)	3000	2000	81	15
8	(*S*)-6	1:2:2.5:1000	-	25	7 d	38 (2.30)	2000	2000	79	10

[a)]Durchschnittliche Anzahl der BO-Wiederholungseinheiten, bestimmt durch ^{1}H-NMR ($CDCl_3$). [b)]bestimmt durch GPC-Analyse ($CHCl_3$). [c)]bestimmt durch ^{1}H-NMR ($CDCl_3$). [d)]Diadenstruktur, bestimmt durch ^{13}C-NMR Spektroskopie.

Besonders hervorzuheben ist die Beobachtung, dass die Stereoselektivität bei der Verwendung von Toluol als Lösungsmittel mit Diboran **1** bei diesem Monomer (BO) am effizientesten ist, wobei ein *m*-Wert von 85 % erzielt wird. Es ist jedoch zu bemerken, dass diese Polymerisation eine deutlich langsamere Reaktionsgeschwindigkeit aufweist, mit einem Umsatz von lediglich 4 % nach 19 Tagen. Im Gegensatz dazu erzielten die Polymerisationen mit Diboran **2** in Substanz bei -36 °C nach 48 h ein Umsatz von 20 %, begleitet von einem *m*-Wert von 85 %. Bedauerlicherweise konnte die Polymerisation mit Toluol und Diboran **2** nicht gestartet werden, da kein Umsatz beobachtet werden konnte. Tabelle **6**, Eintrag 4 und 5, zeigen, dass bei Verwendung von THF als Lösungsmittel im Vergleich zu Reaktionen, die in Substanz durchgeführt wurden, kein signifikanter Unterschied hinsichtlich der Stereoselektivität festzustellen ist. Vergleichbare Polymerisationen mit PO unter Verwendung von THF als Lösungsmittel zeigen höhere Selektivität auf als in Substanz. Auch bei der Polymerisation von BO lässt sich der *m*-Wert mittels ^{13}C-NMR-Analyse durch die Diadenstruktur bestimmen. Der beobachtete Grad der Isotaktizität in beiden Polymerisationen war vergleichbar, wobei ein *m*-Wert von 75 % für die Reaktion in Substanz und ein *m*-Wert von 72 % für die Polymerisation in THF erzielt wurden. Die isotaktische Diadenstruktur ist in Abbildung **44** deutlich erkennbar, was sich im NMR-Spektrum durch einen *m*-Wert von 75 % widerspiegelt. Die vorliegenden Ergebnisse verdeutlichen, dass die Stereoselektivität bei der Polymerisation von BO unter Verwendung verschiedener Diboran-Katalysatoren und Lösungsmittelvariablen variiert. Jedoch müssen bei diesem vielversprechenden Ansatz die längeren Reaktionszeiten berücksichtigt werden. Die Polymerisation mit Diboran **2** in Substanz zeigt hingegen eine schnellere Reaktionskinetik, wobei die Wahl des Lösungsmittels für diesen Katalysator entscheidend ist. Der Einsatz von THF als Lösungsmittel zeigt im Vergleich zu Reaktionen, die in reiner Substanz durchgeführt werden, keinen signifikanten Einfluss auf die Stereoselektivität.

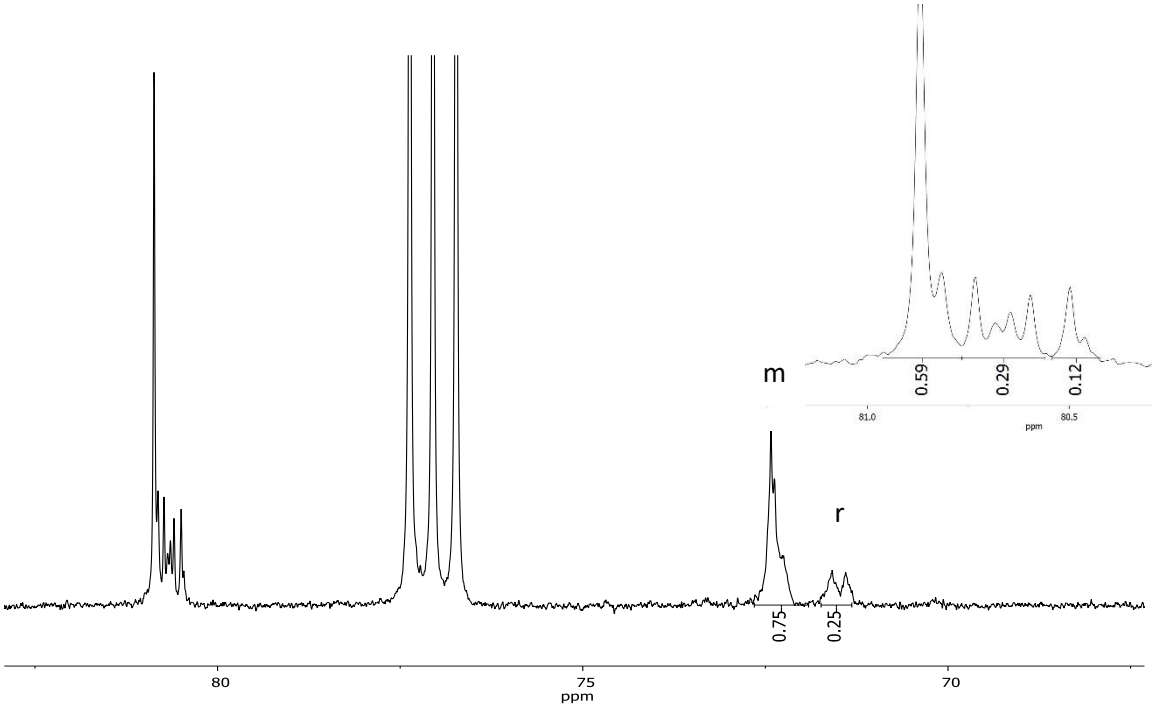


Abbildung 44: ^{13}C NMR-Analyse ($CDCl_3$, 400 MHz, 300 K) mit Diadenstruktur von PBO. Bedingungen: NHO/**1** nach 72 h bei Raumtemperatur.

II.1.4.2 Polymerisation von Allylglycidylether

In der vorliegenden Tabelle **7** sind die Ergebnisse der Polymerisation Allylglycidylether (AGE) unter Verwendung von Diboran **1, 4** und **6** aufgeführt.

Tabelle 7: Polymerisation von AGE unter Verwendung von Diboran (K)/NHO in Kombination mit BnOH (I) als Initiator.

#	Kat (K)	NHO/K/I/AGE (molar)	Lösungs-mittel	T [°C]	t [h]	x[a] ($Đ_M$)[b]	$M_{n(calc)}$[c] [g/mol]	$M_{n(GPC)}$[b] [g/mol]	*m*[d] [%]	Umsatz[c] [%]
1	1	1:2:2.5:10000	Toluol [2M]	-36	14 d	114 (1.33)	13100	12700	62	53
2	1	1:2:2.5:1000	-	-36	24	272 (1.15)	31100	31300	78	70
1	(*S*)-**4**	1:2:2.5:1000	-	25	48	73 (1.52)	4000	8000	66	18
2	(*S*)-**6**	1:2:2.5:1000	-	25	48	135 (1.73)	8000	10000	71	34

[a)]Durchschnittliche Anzahl der PO-Wiederholungseinheiten, bestimmt durch ^1H-NMR ($CDCl_3$). [b)]bestimmt durch GPC-Analyse ($CHCl_3$). [c)]bestimmt durch ^1H-NMR ($CDCl_3$). [d)]Diaden-Platzierung, bestimmt durch ^{13}C-NMR Spektroskopie.

Im spezifischen Eintrag 1 in Tabelle **7** wird deutlich, dass unter Verwendung von NHO als Base und Toluol als Lösungsmittel nach 14 Tagen eine Stereoselektivität mit einem *m*-Wert von 62 % erzielt wird. Im Vergleich hierzu zeigt sich, dass in Substanz bei -36 °C unter identischen Reaktionsbedingungen eine erhöhte Isotaktizität erreicht wird, wobei bereits nach 24 h ein *m*-Wert von 78% erzielt wird.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Polymerisation von AGE in Substanz die höchste Stereoselektivität aufweist, wobei ein Umsatz von 70 % bereits nach 24 h erreicht wird. Im direkten Vergleich zur BO-Polymerisation zeichnet sich die AGE-Polymerisation durch eine erheblich schnellere Reaktionsgeschwindigkeit aus. Während die BO-Polymerisation in Substanz bei Raumtemperatur nach 24 h lediglich einen Umsatz von 14 % aufweist, erreicht die AGE-Polymerisation bei niedrigen Temperaturen (-36 °C) im gleichen Zeitraum einen beachtlichen Umsatz von 70 %. Die Differenz der Reaktionsgeschwindigkeiten zwischen den beiden Polymerisationen könnten möglicherweise aufgrund zusätzlicher Wechselwirkungen zwischen dem alkoxidischen propagierendem Zentrum von AGE und der Lewis-Säure erklärt werden.

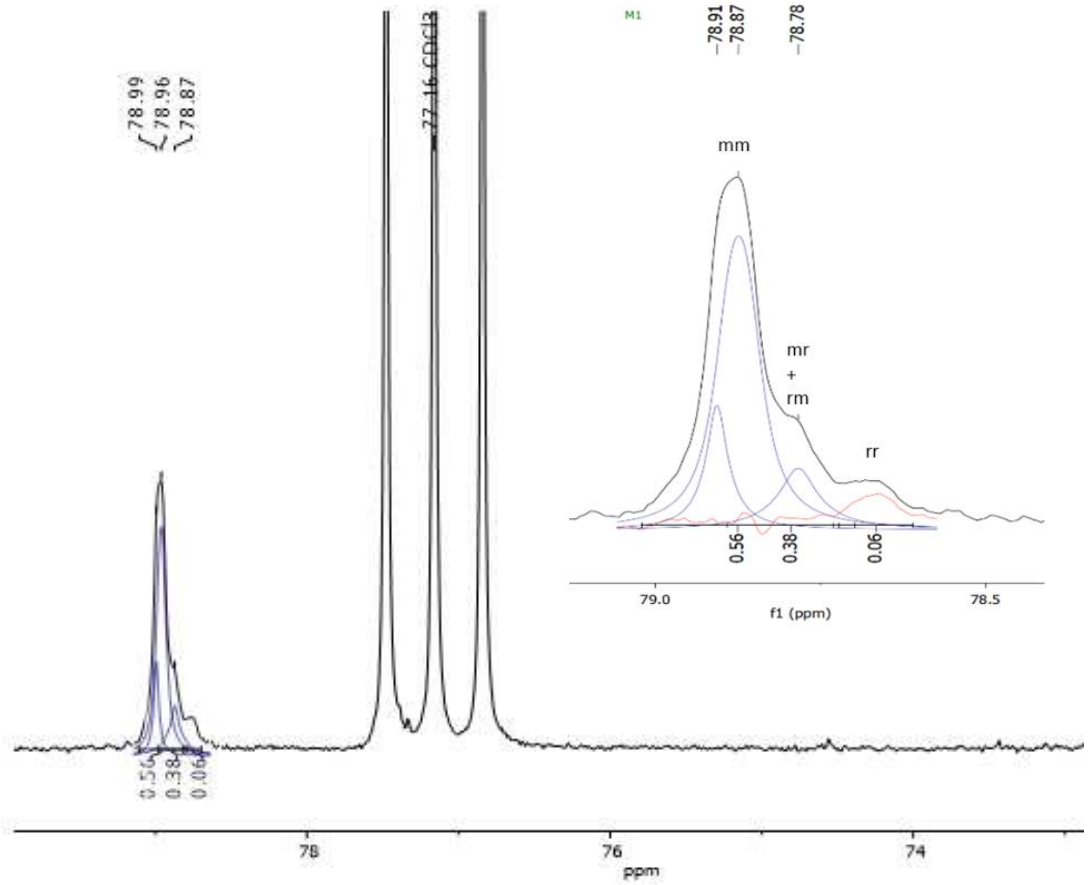


Abbildung 45: ^{13}C NMR-Analyse ($CDCl_3$, 400 MHz, 300 K) mit Diaden-Sequenzanalyse von PAGE mit Bedingungen: NHO/**1** nach 24 h bei -36 °C.

Die erzielte Stereoselektivität dieser Polymerisationsreaktionen zeigte im Allgemeinen vergleichbare Werte wie bei der Polymerisation von PO, wobei eine Isotaktizität von *m* = 85 % für 1-Butylenoxid und *m* = 78 % für Allylglycidylether

gemessen wurde. Diese Ergebnisse legen nahe, dass der untersuchte Katalysator nicht nur für PO sondern auch für strukturell unterschiedliche Epoxide verwendet werden kann. Eine umfassende Übersicht der durchgeführten Polymerisationsreaktionen und deren Ergebnisse sind in den Tabelle **6** und Tabelle **7** dargestellt. Diese Erweiterung des Subtratspektrums sowie die dokumentierten Stereoselektivitäten bieten eine Grundlage für die zukünftige Anpassung und Optimierung des Katalysatorsystems in Bezug auf spezifische Anwendung.

II.1.5 Blockcopolyether

Ein wichtiger Aspekt in polymeren Additiven ist die Integration von *it*-angereicherten Polyethereinheiten in Kombination mit Polyesterblöcken. Dies erfolgte bisher mit dem Ansatz, dass der Polyesterblock auf einem Polyether-Makroinitiatior aufgebaut wird, indem der Polyetherblock zuerst gebildet wird. Der umgekehrte Ansatz, bei dem der Polyesterblock zuerst gebildet wird, könnte schwierig umzusetzen sein, da das Polyester unter den Reaktionsbedingungen, die für die Epoxidumsetzung verwendet werden, zur Umesterung neigt, was zum Abbau des Polyesterblocks führt. Die Einführung isotaktisch (angereicherter) Polyethersegmente in komplexe Polymerketten, wie zum Beispiel Multiblöcke, die auch Polyesterketten umfassen, zeigt sich als ein vielversprechender Ansatz. Diese Herangehensweise eröffnet potenziell neue Wege zur gezielten Modifikation und Feinabstimmung der Eigenschaften von Polyether-basierten Additiven. *It*-angereicherte Block-Copolyether haben eine systematische Auswirkung auf die Viskosität und die Speicher-/Verlustmodule, wenn sie in wässriger Umgebung zur Bildung von Hydrogelen eingesetzt werden. Weitere Anwendungen in Bereichen wie *drug delivery*, dem *Tissue-Engineering*, der Rheologie oder auch Hydrogele sind dabei vorstellbar.[13]

Die Beobachtung gilt auch für die berichteten *iso*- oder enantioselektiven Ansätze zur Epoxidpolymerisation. Im Gegensatz dazu scheint eine bemerkenswerte Funktionalität-Toleranz gegenüber Estergruppen durch die Abwesenheit freier Oxyanionen bei dem Boran-Cokatalysator inhärent zu sein, wie bereits beeindruckend durch die Verwendung von BEt_3 gezeigt wurde.[2] Dies eröffnet die

Möglichkeit, dass *Polyester-First* Strategien und verwandte Polymerstrukturen auch für die hier präsentierten chiralen Diboran-Katalysatoren realisierbar sind. Um dies zu untersuchen, wurden sowohl kommerzielle als auch maßgeschneiderte Polyester-Makroinitiatoren, darunter Polycaprolacton und Polylactid (siehe Abbildung **47**), dem gleichen Polymerisationsverfahren wie zuvor beschrieben unterzogen. Die Polymerisationen wurden innerhalb der *Glove Box* durchgeführt. Zunächst wurde das Diboran **1** (0.017 mmol, 2 Äquivalente) in Propylenoxid (PO) (0.493 g, 8.52 mmol, 1000 Äquivalente) und Tetrahydrofuran (THF) (4.28 mL) gelöst. Anschließend wurden die in Abbildung **47** dargestellten Makroinitiatoren PCL2-11K, PLA20K, PEO8K (0.021 mmol, 2.5 Äquivalente) welche ein Alkohol als Endgruppe besitzen hinzugegeben. Beachtenswert ist, dass der Makroinitiator PLA20K ein sekundären Alkohol als Endgruppe aufweist. Das *N*-heterozyklische Olefin (NHO) (0.0085 mmol, 1 Äquivalent) wurde zum Start der Polymerisation hinzugefügt, um ein Gesamtstoffmolverhältnis von NHO/**1**/Initiator/PO = 1:2:2.5:1000 zu erreichen. Die Reaktion wurde unter verminderten Druck durch Entfernen des Monomers abgebrochen. Dieser Ansatz führte zur erfolgreichen Synthese der entsprechenden Diblockcopoylmeren PCL-*b*-(*it)*-PPO und PLA-*b*-(*it)*-PPO sowie der Triblock-Copolymere (*it*)-PO-*b*-PEG-b-(*it*)-PPO).

Die Untersuchung des Molekulargewichts und der Copolymerbildung des Polyethers erfolgte durch eine Kombination verschiedener analytischer Methoden. Die Gelpermeationschromatographie (GPC)-Analyse wurde in Chloroform durchgeführt. Zusätzlich wurden ^{1}H-NMR und ^{1}H *Diffusions-Ordered Spectroscopy* (DOSY) NMR-Analysen durchgeführt, um detaillierte Einblicke in die Mikrostruktur zu gewinnen. Die ^{1}H DOSY ist ein hilfreiche Analysemethode für Blockcopolymere, mit dessen Hilfe ein einfaches Indiz geliefert werden kann, dass die Polymerblöcke miteinander verbunden sind. Ein sauber synthetisiertes Blockcopolymer weist aufgrund seiner Blockstruktur einen einzigen Diffusionskoeffizient auf. Die Anzahl der durchschnittlichen Propylenoxid (PO)-Wiederholeinheiten wurde durch Auswertung der ^{1}H-NMR-Spektren in $CDCl_3$ ermittelt. Hierbei wurde das Signal für PO(-CH_2) im Bereich von δ = 3.38-3.42 ppm genutzt. Die Charakterisierung der Makroinitiator-Wiederholeinheiten erfolgte ebenfalls durch ^{1}H-NMR und umfasste spezifische Signale für Polycaprolacton (PCL) bei δ = 4.17 ppm (siehe Abbildung **46**),

für Polyethylenoxid (PEO) mit einer Molekülmasse von 8.000 g/mol bei δ = 3.64 ppm und für Polylactid (PLA) bei δ = 5.16 ppm.

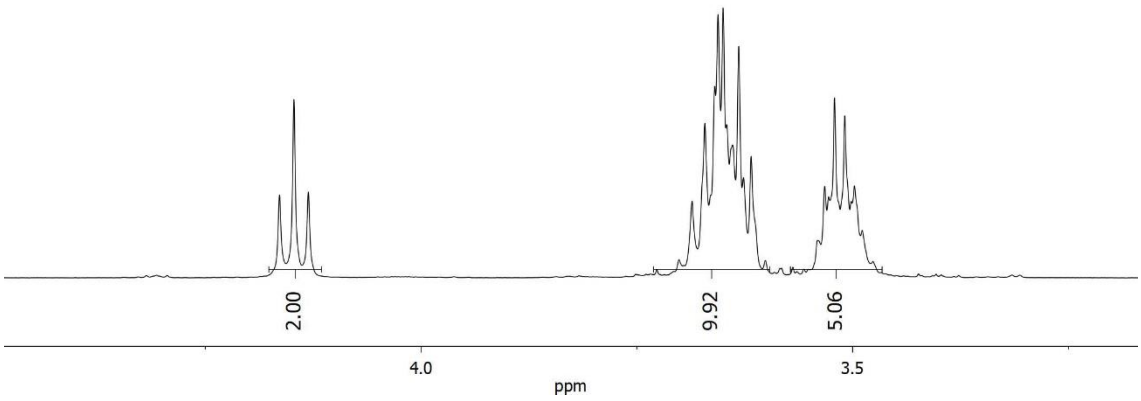


Abbildung 46: ^{1}H NMR-Analyse ($CDCl_3$, 400 MHz, 300 K) von PCL-*b*-(*it*)-PPO. Bedingungen: NHO/**1**/PCL10K/PO = 1:2:2,5:1000, $[PO]_0$ = 2,0 mol/L, Toluol, T = 25 °C.

Über die ^{1}H-NMR Analyse wurde der Monomerumsatz ermittelt, indem die Signale bei 4.15 ppm, entsprechend den CL-Einheiten von Caprolacton mit dem Signal bei 3.53 ppm, die den PO-Einheiten entsprechen, verglichen wurden. Die CH_2-Protonen repräsentieren die Wiederholungseinheiten m des eingesetzten PCL.

$$m = \frac{M_{PCL}}{M_{CL}} = \frac{10000\,\frac{g}{mol}}{114.14\,\frac{g}{mol}} \approx 88 \qquad \textbf{(2)}$$

mit M_{PCL} = Molekulargewicht von PCL 10K

M_{CL} = Molekulargewicht von Caprolacton

Anzahl der Wiederholungseinheiten n der PPO-Polymerblöcke lässt sich mithilfe der folgenden Gleichung **3** bestimmen:

$$n = \frac{I_{PPO}}{I_{PCL}} \cdot \frac{N_{H^+,PCL}}{N_{H^+,PPO}} \cdot m = \frac{5.06}{2} \cdot \frac{2}{2} \cdot 88 \approx 223 \qquad \textbf{(3)}$$

mit I_{PPO} = Integral des Signals der CH_2-Gruppen von PPO

I_{PCL} = Integral des Signals der CH_2-Gruppen von PCL

$N_{H^+,PPO}$ = Anzahl der Protonen des Signals von PPO

$N_{H^+,PCL}$ = Anzahl der Protonen des Signals von PCL

Diese Analyse lieferte Informationen über das Molekulargewicht sowie die Struktur des Copolymers und ermöglichte die Berechnung der Anzahl der durchschnittlichen Propylenoxid-Wiederholeinheiten im untersuchten System.

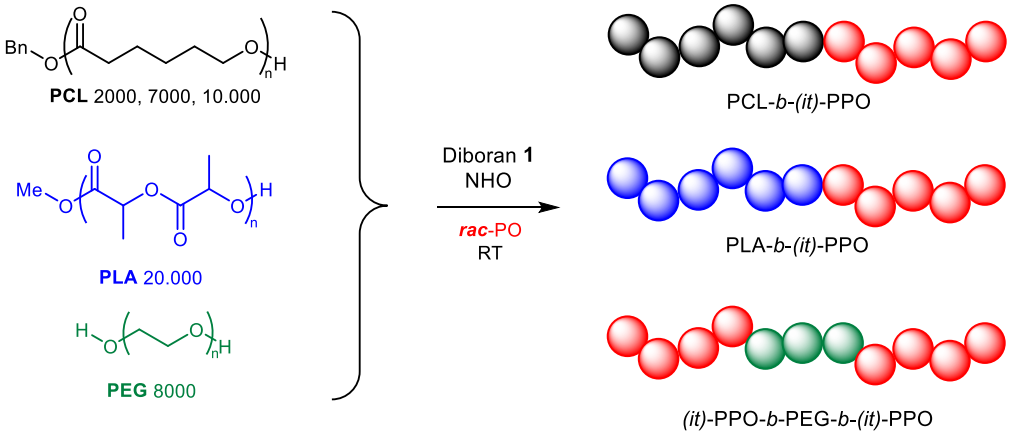


Abbildung 47: Blockcopolymere mit isotaktisch angereicherten (*it*)-Polyetheranteilen. Links: sieht man die verwendeten Makroinitiatoren mit den jeweiligen Molekulargewichten die verwendet wurden.

Die Blockstrukturbildung von PCL-*b*-(*it*)-PPO mit PCL10K wurde durch ^{1}H-DOSY-NMR (Abbildung **48**) nachgewiesen. In der graphischen Darstellung lässt sich erkennen, dass das gesamte Polymer einen einheitlichen Diffusionskoeffizienten besitzt. Dies deutet daraufhin, dass die Blockstruktur sauber ist.

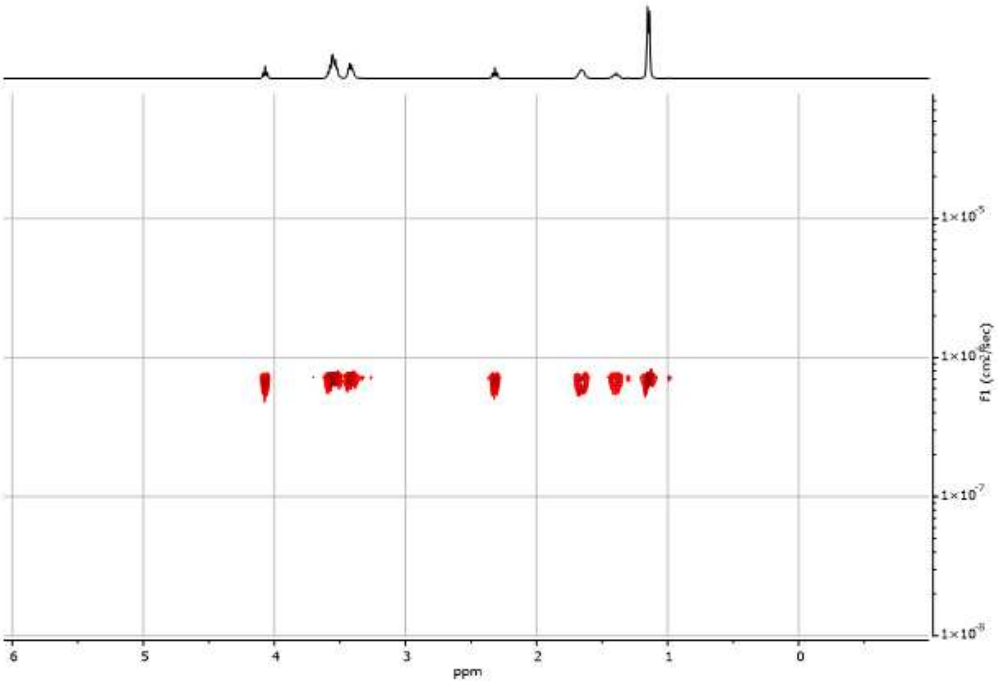


Abbildung 48: ^{1}H DOSY-NMR-Analyse ($CDCl_3$, 400 MHz, 300 K) von PCL-*b*-(*it*)-PPO. Bedingungen: NHO/**1**/PCL10K/PO= 1:2:2,5:1000, $[PO]_0$ = 2,0 mol/L, Toluol, T = 25 °C.

Tatsächlich konnte handelsübliches Polycaprolacton (PCL) in Gegenwart von *N*-heterozyklischem Olefin (NHO) und Katalysator **1** über einen Zeitraum von 24 h (in THF) gerührt werden, ohne eine messbare Veränderung in der Molmasse des Makroinitiators festzustellen (Abbildung **49**). Nicht weniger bedeutsam ist die Beobachtung, dass der Katalysator erst nach Zugabe von Propylenoxid (PO) aktiv wurde. Wie in Abbildung **50** zu sehen ist, verdeutlicht die schmale Molmassenverteilung, dass keine signifikante Umesterung der Estergruppen stattfindet.

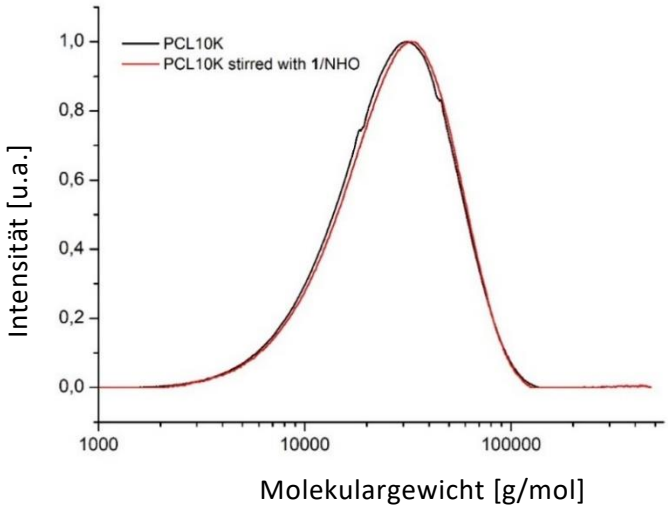


Abbildung 49: GPC von PCL10K (Ausgangsmaterial) und PCL10K, gerührt in Gegenwart von Diboran **1**/NHO (THF, ohne PO) für 24 h bei RT.

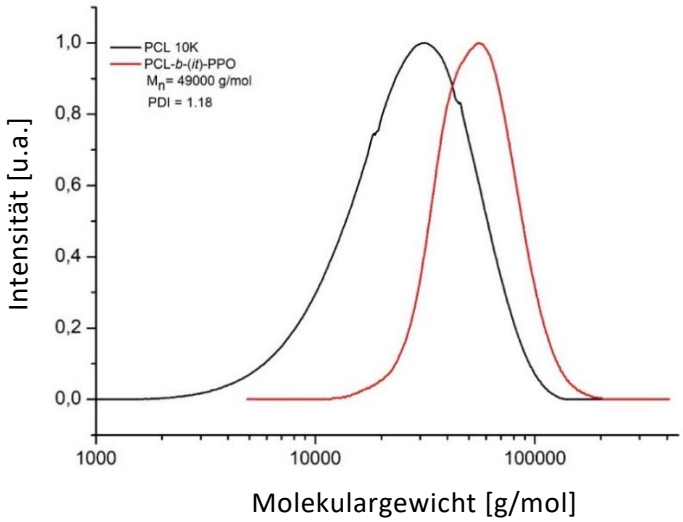


Abbildung 50: GPC von PCL10K (Makroinitiator) und nach PO-Polymerisation (PCL-*b*-(*it*)-PPO).

Gemäß den zuvor beschriebenen Reaktionsbedingungen wurde dasselbe Polymerisationsverfahren durchgeführt. Mit PLA20K wurden vergleichbare Resultate erzielt. Wie sich in Abbildung **51** durch das ^{1}H DOSY-NMR erkennen lässt, handelt es sich um eine Blockcopolymer-Struktur. Die GPC-Analyse, dargestellt in Abbildung **52**, verdeutlicht dabei die schmale Verteilung der Molmassen. Hervorzuheben ist allerdings, dass durch die Verwendung von PLA20K als Initiator ein breiterer Polydispersitätsindex (PDI) im Vergleich zu PCL10K festzustellen ist. Der PDI beträgt in dem Fall von PLA20K 1.23, während er bei Verwendung von PCL10K bei 1.18 liegt.

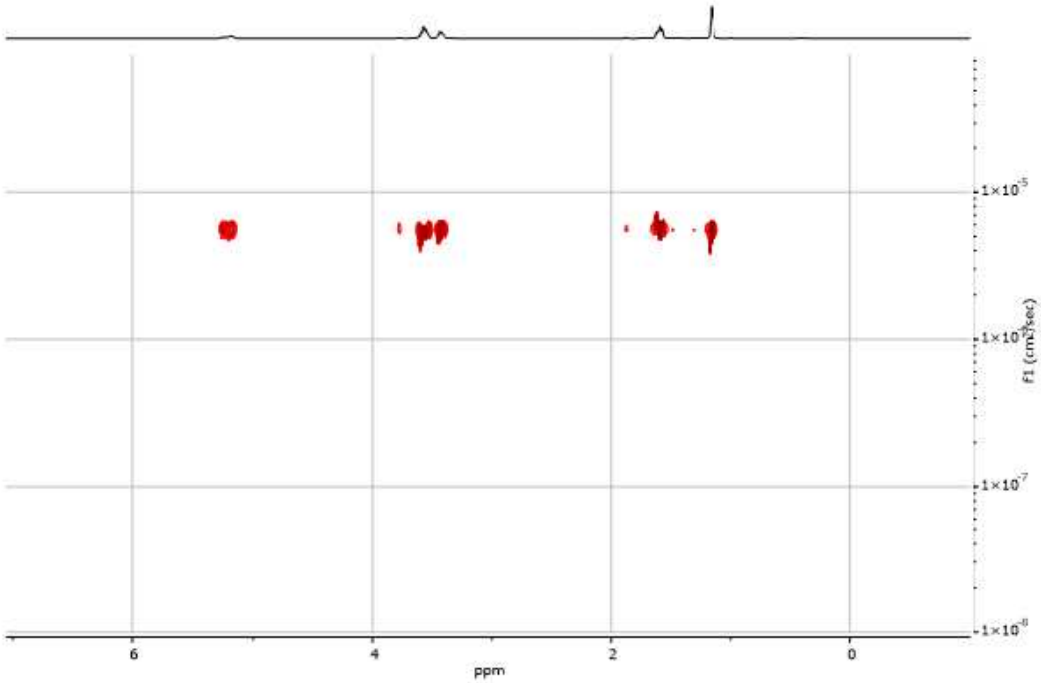


Abbildung 51: ^{1}H DOSY-NMR-Spektroskopie ($CDCl_3$, 400 MHz, 300 K) von PLA-*b*-(*it*)-PPO. Bedingungen: NHO/1/PLA/PO = 1:2:2.5:1000, $[PO]_0$ = 2.0 mol/L, THF, T = 25 °C.

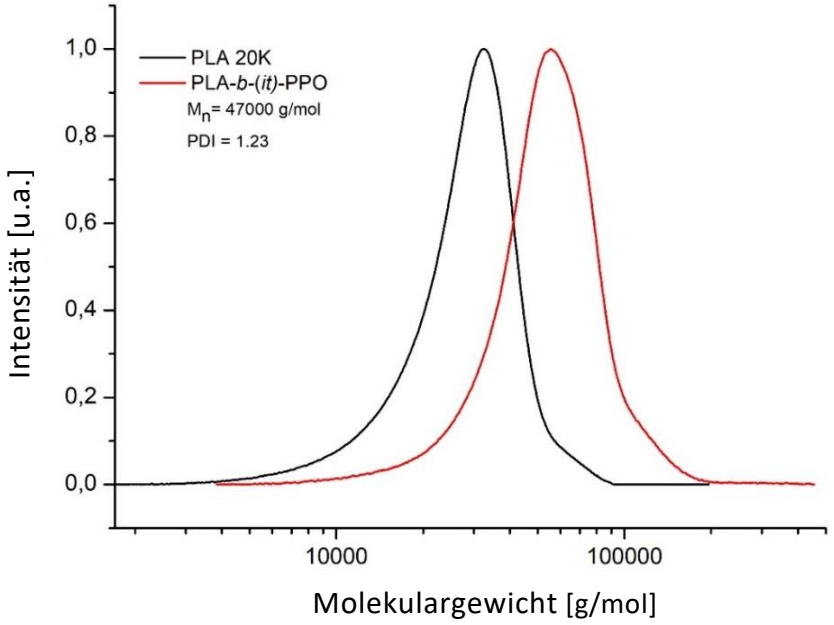


Abbildung 52: GPC von PLA20K (Makroinitiator) und nach PO-Polymerisation (PLA-*b*-(*it*)-PPO).

Des Weiteren konnte PEO 8K als bifunktioneller Makroinitiator erfolgreich eingesetzt werden, was zur Bildung einer isotaktisch angereicherten Variante des bekannten Triblock-Copolyethers vom Typ Reverse Pluronic *(it)*-PPO-*b*-PEG-*b*-(*it*) PPO, führte.

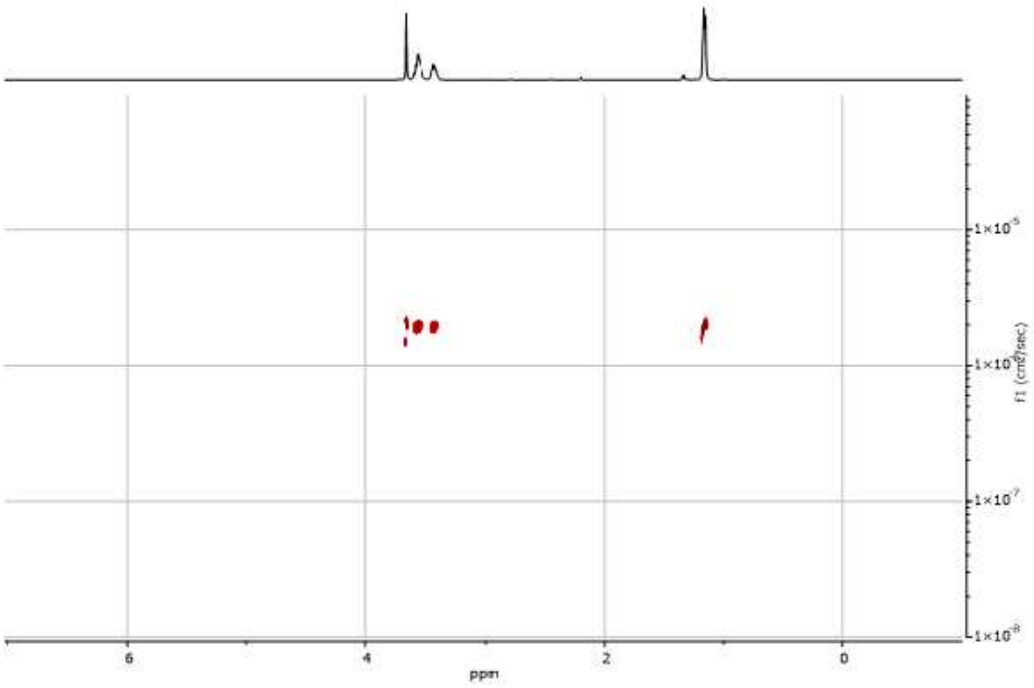


Abbildung 53: ^{1}H DOSY-NMR-Analyse ($CDCl_3$, 400 MHz, 300 K) von (*it*)-PPO-*b*-PEO-*b*-(*it*)-PPO. Bedingungen: NHO/**1**/PEO8K/PO = 1:2:2.5:2000, in Substanz, T = 25 °C.

In Abbildung **53** wurde durch die Anwendung von ^{1}H DOSY-NMR-Analyse erfolgreich die Bildung einer Triblock-Copolymer-Struktur bestätigt. Im Vergleich mit den zuvor dokumentierten Ergebnissen, zeigt sich auch in diesem Kontext eine schmale Verteilung der Molmassen in der GPC-Analyse (siehe Abbildung **54**). Wie zuvor erwähnt, weist das Diblockcopolyether (Abbildung **49**) einen Polydispersitätsindex (PDI) von 1.18 (*m* = 74 %) auf, während der PDI für das Triblock-Copolyether (Abbildung **54**) bei 1.11 (*m*-Wert = 66 %) liegt.

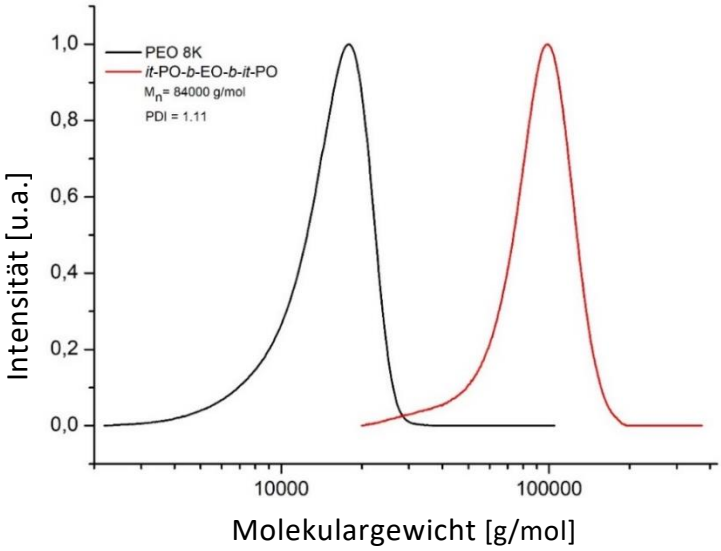


Abbildung 54: GPC von PEO8K (Makroinitiator) und nach PO-Polymerisation ((*it*)-PPO-*b*-PEO-*b*-(*it*)-PPO).

II.1.6 Mechanismus

Die Koordination einer Boran-Funktionalität an den Alkohol-Initiator sowie am propagierenden Kettenende erfolgt in Wechselwirkung mit der basischen Komponente. Diese Komponente ist von entscheidender Bedeutung, da sie auch die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen kann. Stärkere Basen wie Phosphazen oder NHOs sind in der Lage, Epoxide effizient zu polymerisieren. Mit Reduzierung der Basizität, sinkt auch die Reaktionsgeschwindigkeit, wobei zu beachten ist, dass unterhalb einer Basizitätsgrenzwertes, auch keine Polymerisation auftreten kann.[67]

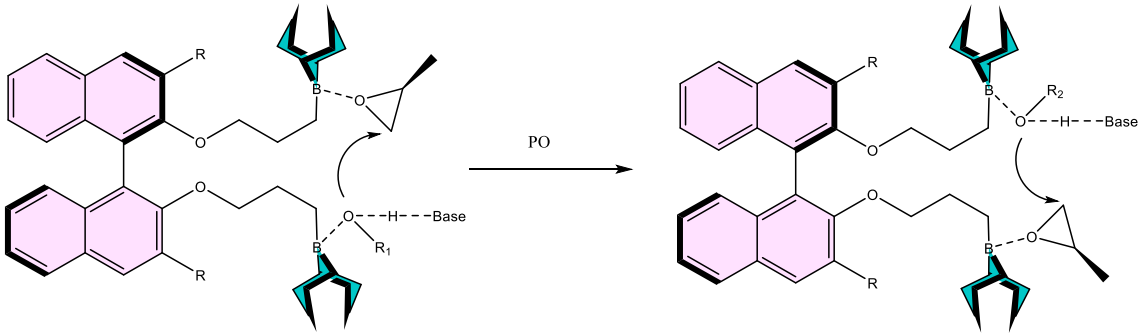


Abbildung 55: Vereinfachte Darstellung des Propagationsschrittes.

Die in dieser Arbeit synthetisierten Katalysatoren besitzen eine chirale Umgebung. Durch die chirale Umgebung kommt es zu spezifischen Wechselwirkungen zwischen dem Katalysator und den (*R*)- oder (*S*)-Enantiomeren der reaktiven Spezies, wodurch die gewünschte Selektivität erzielt wird. Diese Selektivität konnte in einer kinetischen Analyse unter Verwendung von Diboran **1** mit enantiomerenreinem PO gezeigt werden (siehe Abbildung **56**).

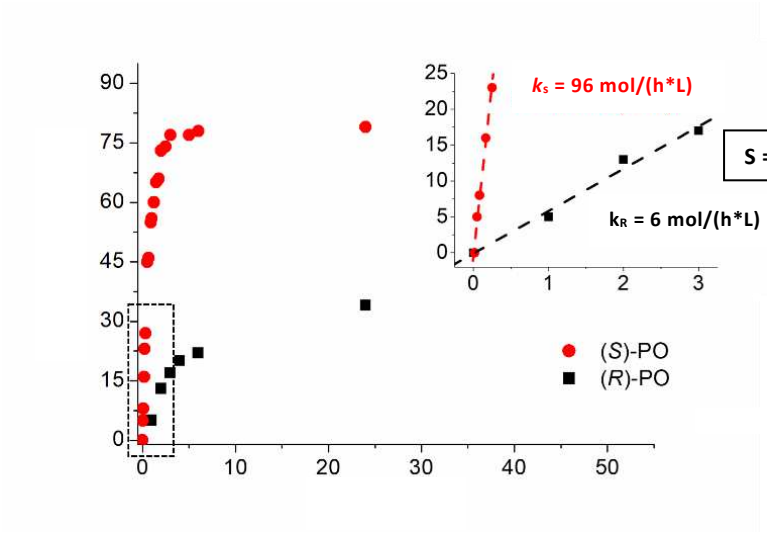


Abbildung 56: _Polymerisationskinetik unter Verwendung von enantioreinem Monomer (2M in THF, NHO/**1**/BnOH/PO = 1:2:5:2000).

Diese Beobachtung weist auf eine selektive Reaktivität des Katalysators hin, wobei das (*S*)-Enantiomer bevorzugt in die Polymerisationsreaktion einbezogen wird. Dieses Ergebnis kann auf die spezifische Wechselwirkung zwischen dem chiralen Umfeld des Katalysators und dem (*S*)-Enantiomer zurückgeführt werden, was wiederum die bevorzugte Aktivierung und Bindung dieses Enantiomers begünstigt. Die beobachtete Kinetik, insbesondere in den frühen Stadien der Polymerisation, deutet auf ein Verhalten nullter Ordnung bezüglich [PO].

Die Übereinstimmung dieser Beobachtungen mit den charakteristischen Merkmalen von Lewis-Paar-Polymerisationen unter Verwendung achiraler Diborane ist bemerkenswert. Bei einer Polymerisation mit Kinetik nullter Ordnung ist die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig von der Monomerkonzentration, was zu einem linearen Verlauf des Umsatzes führt. Dies spricht für eine katalytisch gesteuerte Polymerisationskinetik bei der die Konzentration des aktivierten, an Bor gebundenen Monomers konstant ist. Abweichungen von diesem linearen Verhalten bei höheren Umsätzen, könnten auf eine zunehmende Viskosität oder sogar Verfestigung des entstehenden Polymers zurückzuführen sein.

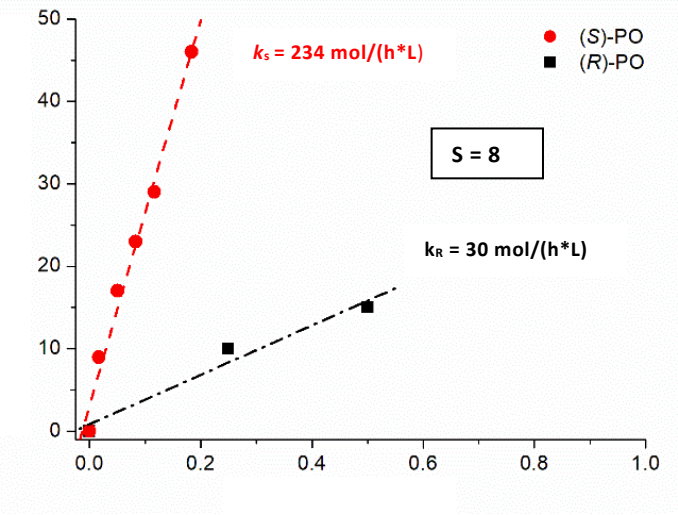


Abbildung 57: Umsatz in Abhängigkeit von der Zeit unter Verwendung von **1** und (*R*)- bzw. (*S*)-PO unter identischen Bedingungen (Molverhältnis von NHO/**1**/BnOH/PO = 1:2:5:2000, in Substanz, T = 25 °C).

Der Selektivitätsfaktors $s = k_{rel}$ stellt das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten für die Polymerisation des schneller reagierenden Enantiomers zum langsamer reagierenden Enantiomer dar. k_{rel} kann aus Diagrammen der Kinetik, die den Enantiomerenüberschuss des Monomers im Vergleich zum Umsatz des Monomers zeigen, bestimmt werden. In dieser Arbeit wurde k_{rel} durch den Vergleich der Kinetiken von enatiomerenreinen Monomeren ermittelt. In diesem Zusammenhang wurden bei Raumtemperatur für Polymerisationen bei Verdünnung (Abbildung **56**) und in Substanz (Abbildung **57**) unterschiedliche Selektivitätsfaktoren beobachtet. Ein *s*-Wert von 8 wurde in Substanz bei Raumtemperatur ermittelt, während dieser Wert bei Verdünnung auf 16 anstieg.

Diese Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit den mittels ^{13}C-NMR ermittelten Selektivitätswerten unter diesen spezifischen Bedingungen, wie in

Tabelle **1** aufgeführt. Die Erkenntnisse aus diesen Experimenten bieten somit nicht nur wichtige Einblicke in die molekularen Mechanismen der Polymerisation, sondern verdeutlichen auch die Möglichkeit, die Selektivität gezielt durch die Kontrolle der Reaktionsbedingungen zu modulieren, insbesondere durch die Anpassung der Lösungsmittelkonzentration.

Ein Vergleich mit der von Coates *et al.* erreichten Isoselektivität (s > 100,8) verdeutlicht, dass trotz der erzielten Selektivitätsverbesserung bei höherer Verdünnung noch Raum für weitere Optimierung besteht.[1] Zukünftige Untersuchungen könnten sich auf detaillierte mechanistische Aspekte und gezielte Modifikationen, wie beispielsweise die Wahl des Abstandes und eines spezifischen Winkels der Seitenketten konzentrieren, um die Selektivität weiter zu optimieren und die Anwendbarkeit dieser Methode für die präzise Herstellung stereodefinierter Polymere zu erweitern.

Untersuchungen mit enantiomerenreinem PO-Monomer ergaben, dass (*R*)-**7** eine Präferenz für (*S*)-PO bei der Verkettung zeigt, was in Übereinstimmung mit früheren Erkenntnissen steht, die zeigten, dass (*R*)-**1** dasselbe Epoxid-Enantiomer bevorzugt. Eine Absenkung der Reaktionstemperatur verstärkte diese Präferenz deutlich, wobei *s* auf einen Wert von 35 Anstieg, verglichen mit Polymerisationen bei Raumtemperatur (*s* = 6).

Der Vergleich von *rac*-**7** mit (*R*)- und (*S*)-**7** zeigt, dass *rac*-**7** eine Stereoselektivität von 90 % *m* aufweist, welche der Katalysator (*S*)-**7** mit einem *m*-Wert von 92 % nur leicht übertrifft. Das *rac*-**7** wurde durch eine 1:1 Mischung der enantiomerenreinen Diborane (die unter identischen Bedingungen hergestellt wurden) synthetisiert. Aus Untersuchungen ähnlicher Katalysatorsystemen ist bekannt, dass es zu einem Polyether-Kettenaustausch zwischen den einzelnen Katalysatormolekülen kommen kann. Diese führen im Falle eines racemischen Katalysatorsystems zu potenziellen Stereofehlern beim Wechsel von einem (*R*)- zu einem (*S*)-Katalysatormolekül. Aus den oben beschriebenen Untersuchungen lässt sich allerdings schließen, dass für die hier untersuchten Diboransysteme der Polyether-Kettenaustausch zwischen den verschiedenen Katalysatoren im Vergleich zum eigentlichen Monomereinbau einen langsamen Prozess darstellt. Dies könnte erklären, warum die potenziellen Stereofehler, welche durch Verwendung des racemischen Diborans auftreten

können, keinen großen Einfluss auf die Taktizität des Polymers haben. Die beobachtete Wechselwirkung zwischen dem Katalysator und der Polymerkette, insbesondere die Bildung des Boratkomplexes mit einer charakteristischen NMR-Verschiebung (ca 2.45 ppm Hochfeld verschoben) deutet darauf hin, dass eine vollständige Dissoziation zwischen Polymerkette und Diboran-Katalysator beeinträchtigt ist.[142] Dieses Phänomen ist möglicherweise auf die starke Wechselwirkung und mögliche Assoziation zwischen dem Boran und den Hydroxylgruppen im Polymer zurückzuführen, wodurch der Katalysator selbst bei einem inaktiven Kettenende (-OH-Terminus) nicht vollständig dissoziiert. Die Relevanz dieser Beobachtung für großtechnische Anwendungen liegt in der möglichen Problematik bei der Verwendung eines großen Überschusses an Alkohol als Kettenübertragungsmittel. Die höhere Lewis-Basizität von Alkoholen im Vergleich zu Epoxiden könnte zu unerwünschten Effekten führen, indem die in Überschuss vorhandenen Alkohole die Lewis-Säure Zentren des Katalysators sättigen und somit die Reaktionsdynamik beeinflussen können. Hierbei bezieht sich die Basizität auf die Fähigkeit von Alkoholen, als Elektronendonoren zu fungieren. Dies verdeutlicht die Bedeutung einer sorgfältigen Optimierung der Reaktionsbedingungen und der Wahl des Kettenübertragungsmittels in der großtechnischen Umsetzung. Insgesamt bietet Abbildung 58 eine zusammenfassende Darstellung der Unterschiede zwischen dem Polymerkettenaustausch, dem Kettentransfer und dem Propagationsschritt.

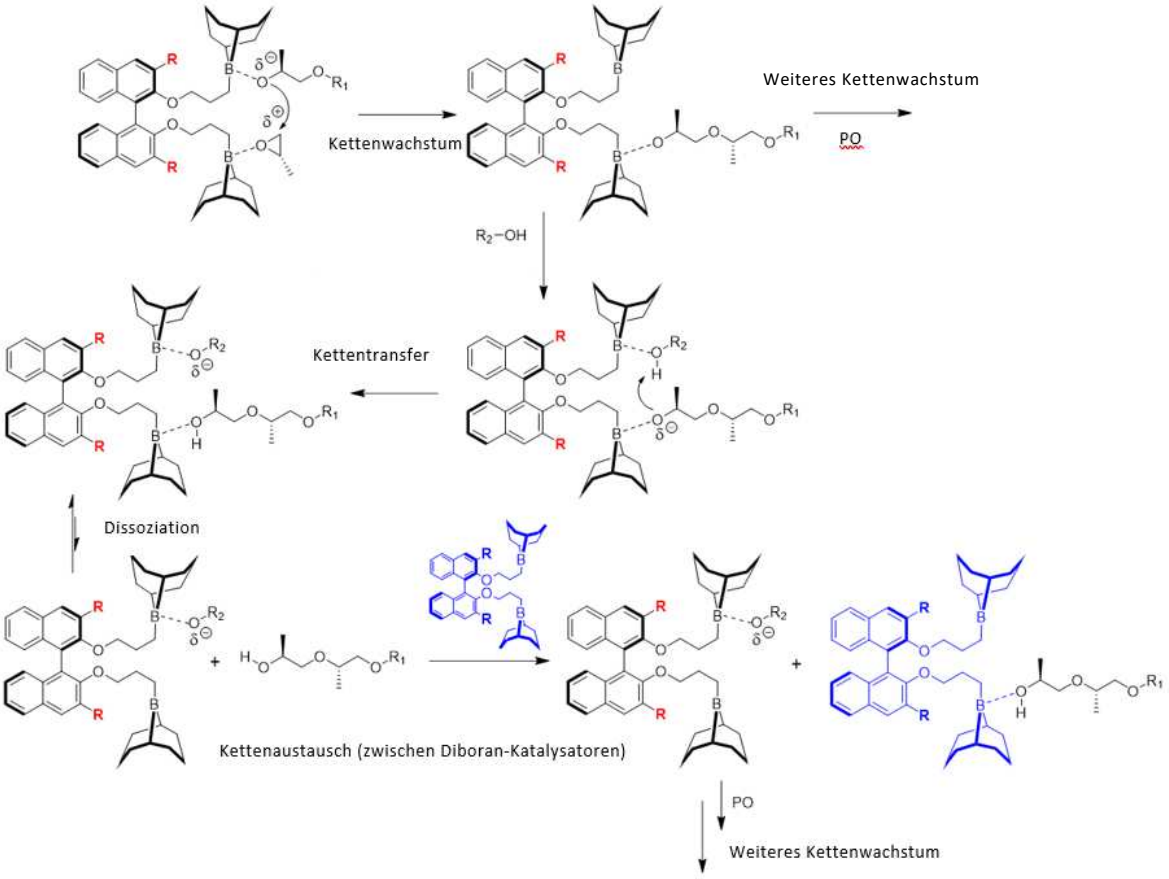


Abbildung 58: Mechanistische Details, einschließlich Fortpflanzungsschritt, Kettentransfer -ereignisse und Polyetherkettenaustausch zwischen Diboran-Katalysatoren (schwarz/blau).

Die Ergebnisse eines speziellen, kinetischen Experiments (Abbildung **59**) liefern tiefere Einblicke in den Mechanismus des Polyether-Kettenaustausch zwischen den Diboran-Katalysatoren. Durch die Zugabe von (*R*)-**7** zu enantiomerenreinem (*S*)-PO wurde eine schnelle Monomerumwandlung erreicht, wobei eine Geschwindigkeitskonstante ($k_{(S)}$) von 2,05 mol/(h*L) ermittelt wurde. Nach 0.5 h Reaktionszeit und ca. 40 % Umwandlung des Monomers wurde eine Dosis Diboran-Katalysator (*S*)-**6** (4 Äq.) hinzugefügt. Die Zugabe des Diborans (*S*)-**6** bewirkt, dass die Umwandlungsrate von (*S*)-PO stark reduziert wird, wodurch diese letztlich erneut zu einem linearen Zeit/Umsatz-Profil führt. Dies ist damit zu erklären, dass ab der Zugabe von (*S*)-**6** ein Großteil der Kettenenden den nicht geeigneten Katalysator, für das verwendete Monomer, aufweisen. Das Experiment zeigt, dass es während der Polymerisationsreaktion zu einem Austausch zwischen den Kettenenden und den Katalysatormolekülen kommt (siehe Abbildung **59**). In Abbildung **59** kann zusätzlich beobachtet werden, dass die Kettenäquilibrierungszeit

etwa eine Stunde betrug. Dies spricht für eine langsame Reaktionsgeschwindigkeit des Kettenaustauschs und sorgt zusammen mit der vergleichsweise schnelleren Polymerisationsgeschwindigkeit, für eine Bildung der Stereoblöcke.

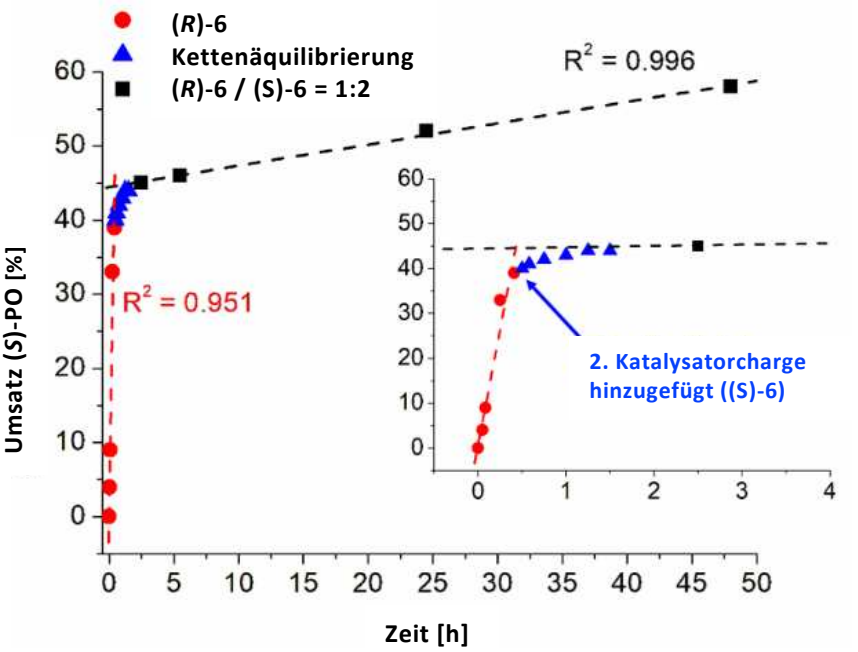


Abbildung 59: Umsatz im Verhältnis zur Reaktionszeit mit ^{t}Bu-P_2/(*R*)-**7**/BnOH/(S)-PO = 1:2:2.5:1000 (RT, [2M] in THF). Nach 0.5 h wird eine zweite Menge des gegensätzlich Katalysator-Enantiomers zugegeben ((*S*)-**6**), 4 Äq.).

Die Beobachtung, dass Isotaktizität bei racemischen **1** erhalten bleibt, weist auf eine gewisse Unabhängigkeit von der Enantiomerenzusammensetzung des Katalysators hin. Dies könnte in praktischer Hinsicht von Vorteil sein, da die Verwendung racemischer Mischungen potenziell die Synthesewege für Diborane vereinfacht. Zudem konnte festgestellt werden, dass dieser Ansatz zu einer beschleunigten Polymerisationskinetik führt, wobei der Gesamtverbrauch an Monomer für beide PO-Enantiomere identisch ist (siehe Abbildung **60**).

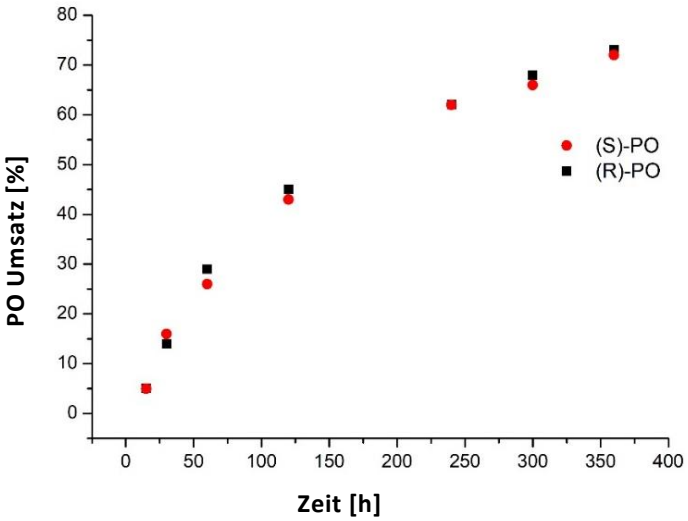


Abbildung 60: Verhältnis zwischen Umsatz und Zeit bei Verwendung von *rac*-**1** und *(*R)- bzw. *(*S)-PO unter identischen Bedingungen (Molverhältnis von NHO/*rac*-**1**/BnOH/PO= 1:2:5:2000, $[M]_0$ = 2.0 mol/L, THF, T = 25 °C).

Der Einsatz eines *rac*-Katalysators beeinflusst nicht nur die Stereoselektivität der Polymerisation, sondern auch die Art der dabei entstehenden Stereoblöcke (siehe Abbildung **61**). Ein theoretisch perfekt funktionierender, enantiomerenreiner Katalysator würde zunächst das bevorzugte PO-Enantiomer vollständig umsetzen, bevor er die Reaktion stoppen würde. In diesem Fall würde das entstandene Polymer, die Mikrostruktur eines True *Stereoblock* annehmen. In der Realität kommt es bei einer Verwendung des enantiomerenreinem Katalysators eher zu einem *Tapered Stereoblock*, da das nicht bevorzugte PO-Enantiomer im Laufe der Polymerisation im Überschuss vorliegt und es somit zu Stereofehlern kommen kann. Im Falle eines *rac*-Katalysators kommt es zu einer *Multi-Stereoblockstruktur*, da die Polymerketten, während der Polymerisation mehrere Male zwischen den Enantiomeren des Katalysators wechseln können. Es ist auch möglich, rein isotaktische Polymere ohne Blockstrukturen zu erreichen. Dies ist z.B. möglich durch frühzeitigen Abbruch der Reaktion.

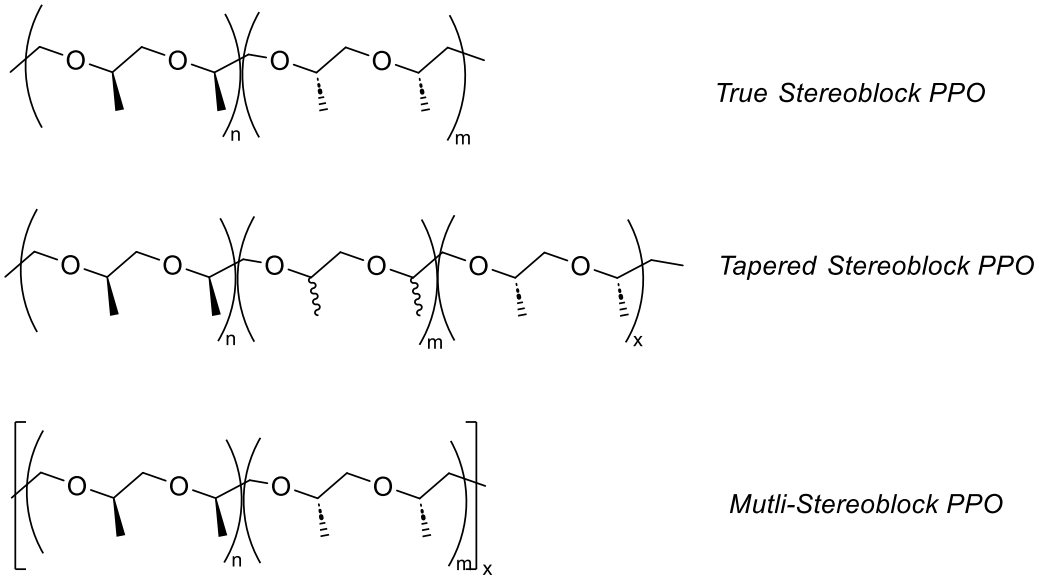


Abbildung 61: Verschiedene Stereoreguläre PO-Polymer Mikrostrukturen.

Die beobachtete Assoziation des expandierenden Polyetherkettenendes (sekundäres Alkoxid) mit der Boran Funktionalität legt nahe, dass ein häufiges „springen“ zwischen Diboranen während des Wachstums der Polyetherkette unwahrscheinlich ist.

Eine weitere NMR-Untersuchung, in der die chemische Verschiebung des (PO)-Monomers im Vergleich zu PO, in Gegenwart von Diboran analysiert wurde, zeigte nur minimale Veränderungen der beobachteten Signale, wie in Abbildung **62** zu sehen ist. Diese Befunde stimmen mit früheren Erkenntnissen zu BEt_3 überein und deuten auf eine eher schwache Monomeraktivierung hin.[67]

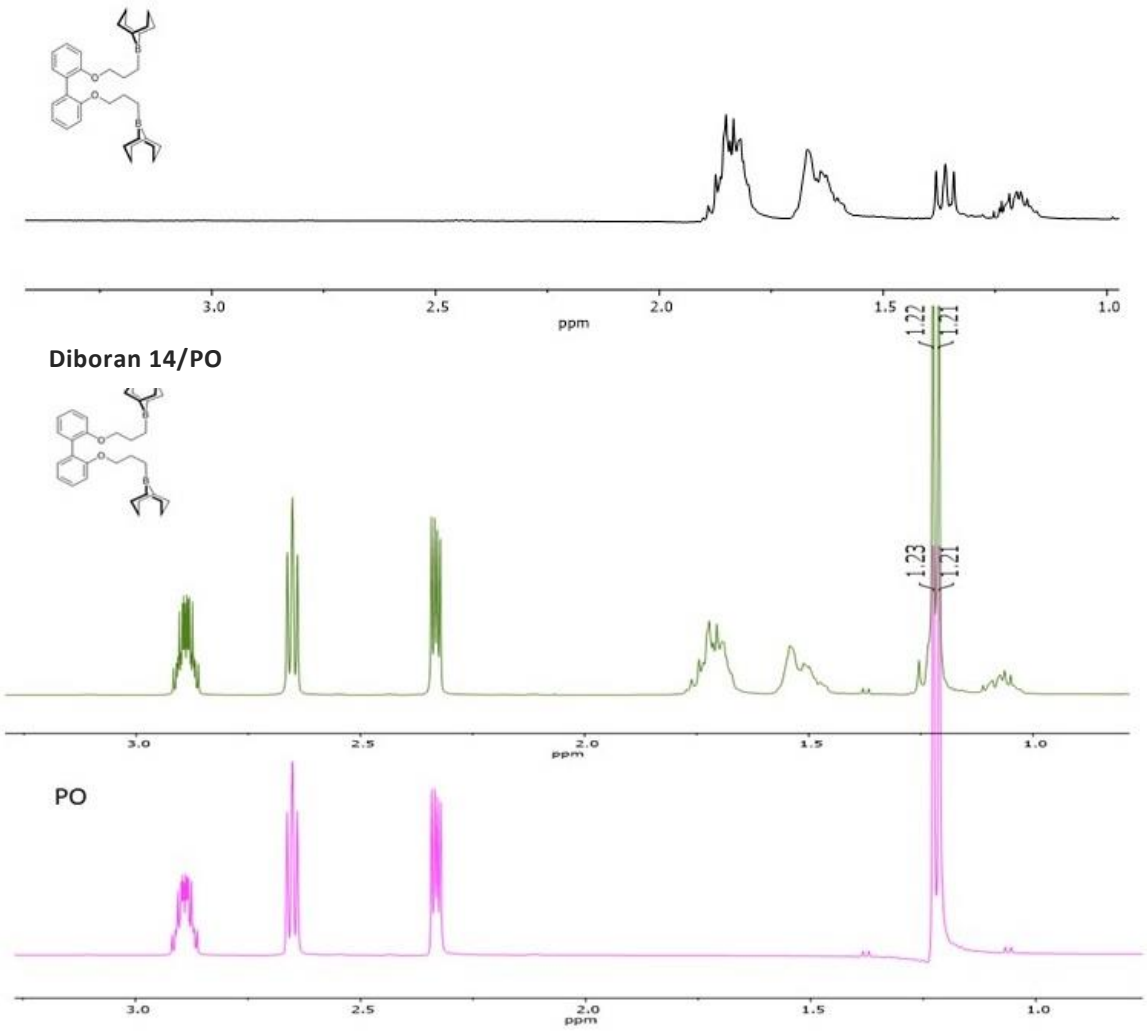


Abbildung 62: ^{1}H-NMR-Analyse ($CDCl_3$, 400 MHz, 300 K) von PO (unten), PO in Gegenwart von Diboran **14** (Mitte) und Diboran **14** (oben).

II.1.7 DSC-Analyse der *iso*-PPO

Die Mittels der zuvor diskutierten Diborane- synthetisierten Polyether-Homopolymere weisen überwiegend amorphe Eigenschaften auf. In Abbildung **63** ist gut zu erkennen, dass der Schmelzpunkt eine positive Korrelation mit steigender Isotaktizität aufweist.

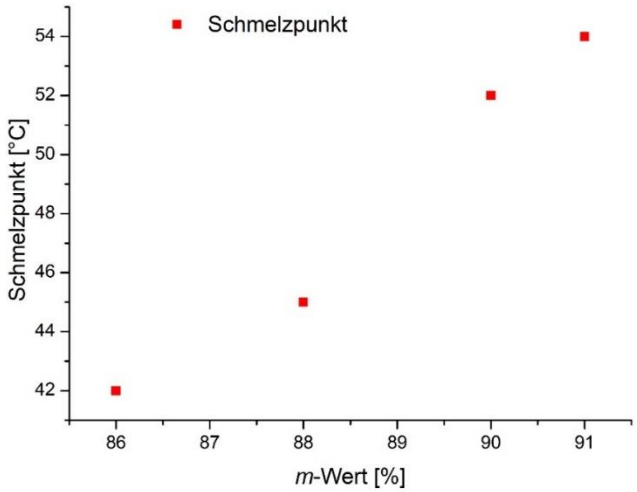


Abbildung 63: Schmelzpunkt in Abhängigkeit von den *m*-Werten.

Lediglich Proben mit den höchsten *m*-Werten (> 85 %) offenbaren mäßig definierte Schmelzpunkte (beispielsweise PPO mit einem Schmelzpunkt von bis zu 45 °C (siehe Abbildung **64**) im Vergleich zu 67 °C für perfekt isotaktisches Material.[1]

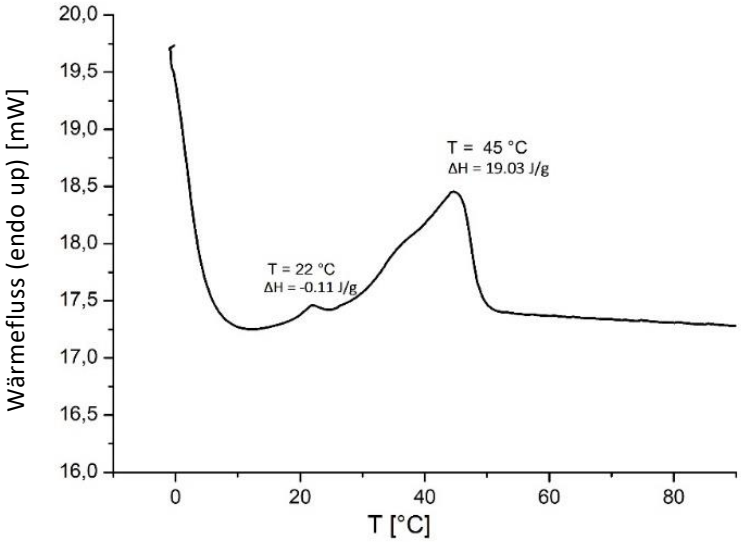


Abbildung 64: DSC-Analyse (5 K/min, zweiter Zyklus) von PPO mit *m* = 88 % (teilkristallin).

In den Abbildung **65** und Abbildung **66** wird gezeigt, dass sich bei einem *m*-Wert von 75 % ein vollständig amorphes Polymer vorliegt, aber auch bei einem *m*-Wert von 80 % (Abbildung **65**, rechts) bleibt das Polymer weiterhin amorph. Allerdings wird in Abbildung **66** deutlich, dass ab einem *m*-Wert von 86 % ein Schmelzpunkt im DSC-Spektrum erkennbar ist, der bei 41.49 °C liegt.

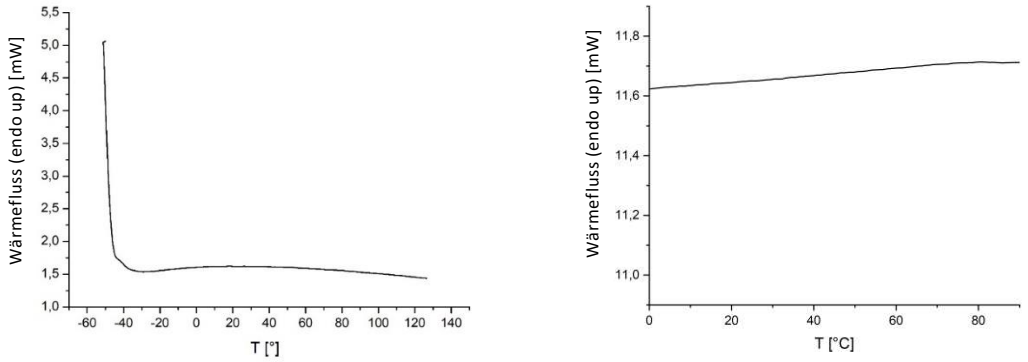


Abbildung 65: DSC-Analyse (5K/min, zweiter Zyklus) von PPO mit *m* = 75 % (amorph, rechts) und *m*= 80 % (amorph,links).

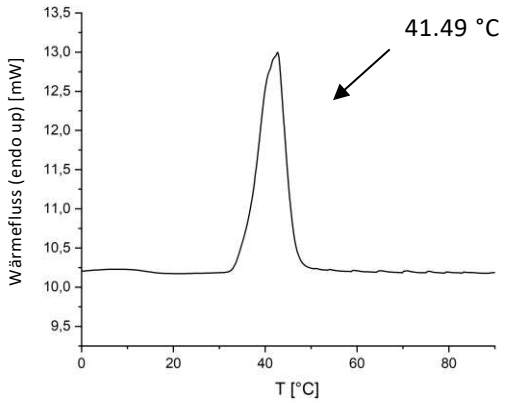


Abbildung 66: DSC-Analyse (5 K/min, zweiter Zyklus) von PPO mit *m* = 86 % (teilkristallin).

Darüber hinaus wird eine *Multi*-Stereoblock-Struktur für das halbkristalline isotaktische Polypropylenoxid (*it*-PPO) erwartet, dass durch die Verwendung von (*rac*)-**7** entsteht. Die Korrelation der Schmelzpunkte (T_m) der *it*-PPO-Proben mit den *m*/*mm*-Werten unterstreicht die Empfindlichkeit von T_m gegenüber dem Grad der Isotaktizität. Besonders hervorzuheben ist das Material, das durch (*rac*)-**7** erhalten wurde (*m* = 90 %), welches gut zu dieser Tendenz passt und möglicherweise auf ein

komplexeres Kristallisationsverhalten der vorgeschlagenen *Multi*-Stereoblock-Struktur hindeutet (siehe Schulter in Abbildung **67**).

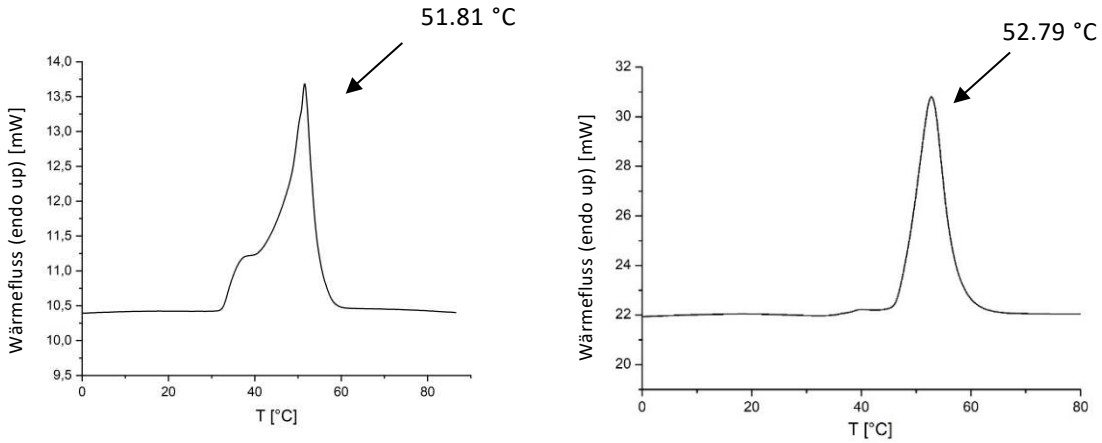


Abbildung 67: DSC-Analyse (links: 5 K/min, rechts: 20 K/min, zweiter Zyklus) von PPO mit m = 90 %, erhalten durch Anwendung von ^{t}Bu-P_2/(*rac*)-**7**/BnOH/PO = 1:2:2.5:1000 (Molverhältnis, -36 °C, 2 M in THF).

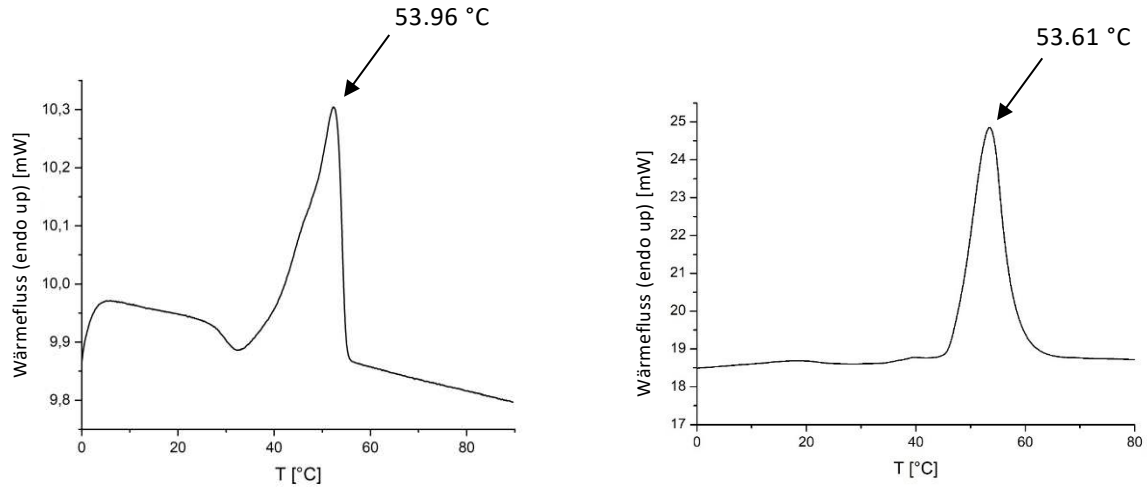


Abbildung 68: DSC-Analyse (links: 5 K/min, rechts: 20 K/min, zweiter Zyklus) von PPO mit m = 91 %, erhalten durch Anwendung von ^{t}Bu-P_2/(*S*)-**7**/BnOH/PO = 1:2:2.5:1000 (Molverhältnis, -36 °C, 2 M in THF).

Zusammenfassend lässt sich mit Hilfe der DSC-Analyse ein klarer Trend zwischen Schmelzpunkt und der Taktizität des gemessenen PPO feststellen. Es konnte nicht abschließend untersucht werden wie sich komplexere Polymer Mikrostrukturen zusätzlich auf den Schmelzpunkt auswirken. Im Gegensatz dazu konnte mit TGA-Analysen von ataktischen und *iso*-angereicherten PPO kein vergleichbarer Trend aufgezeigt werden (siehe Abbildung **69**).

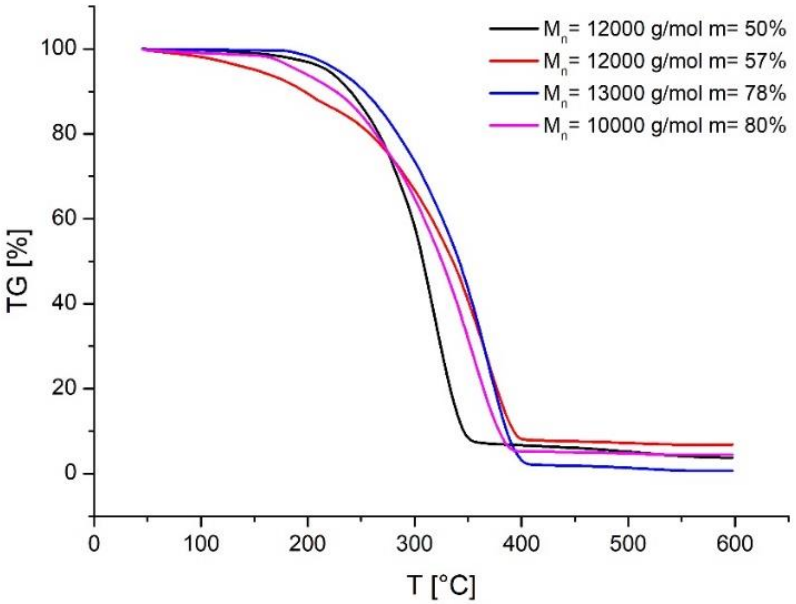


Abbildung 69: TGA-Kurven von PPO, aufgenommen zwischen 45 °C und 600 °C bei einer Heizrate von 10 K/min.

II.2 Katalysatoren mit modifizierter Boran-Funktionalität

II.2.1 Einleitung

In diesem Kapitel liegt der Fokus auf der Synthese, Charakterisierung und Anwendung neuer chiraler mit modifizierten Boranfunktionalitäten ausgestatten Katalysatoren, für die Herstellung von isotaktisch angereichertem Poly(propylenoxid). Besondere Aufmerksamkeit wird hierbei auf die einhergehenden sterischen und elektronischen Einflüsse gelegt. Auf veretherten BINOL-Derivaten basierende Katalysatoren haben sich wie bereits diskutiert, als die aussichtsreichsten Verbindungen erwiesen, weshalb alle in diesem Kapitel synthetisierten Katalysatoren auf diallyl-**1'** basieren. Die eingehende Analyse dieser neuen Katalysatoren soll ein vertieftes Verständnis der strukturabhängigen Katalysemechanismen ermöglichen, um so einen Beitrag zur Optimierung der Synthese von isotaktisch angereichertem Poly(propylenoxid) leisten zu können.

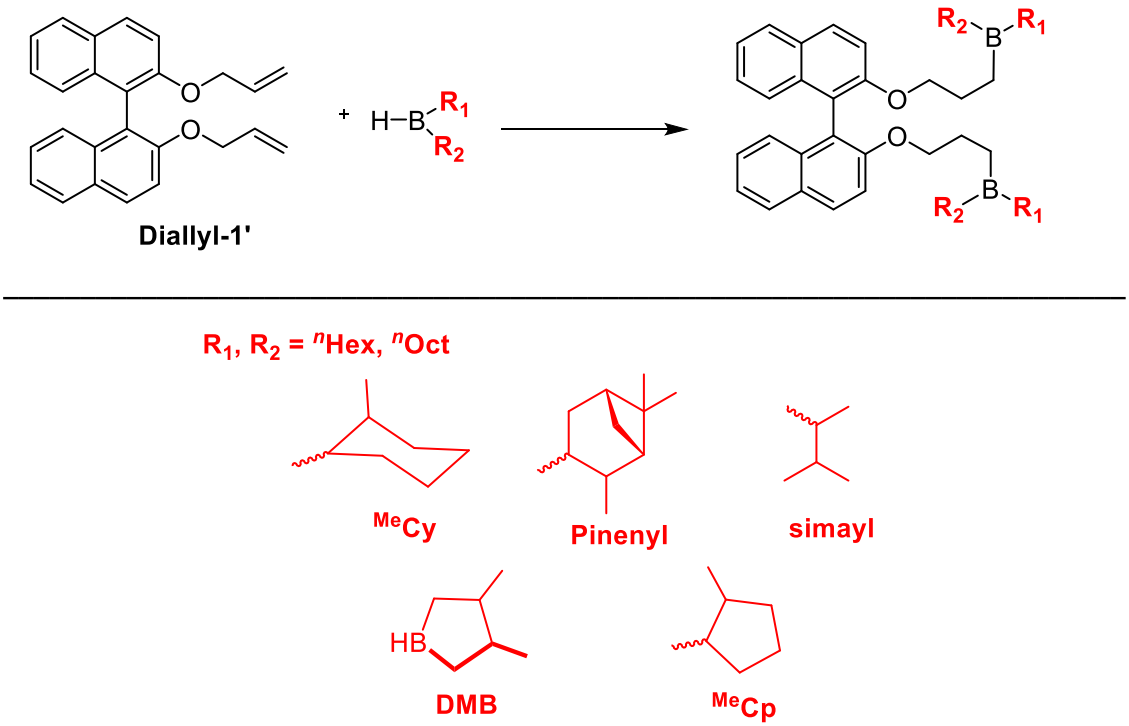


Abbildung 70: Syntheseroute für die Herstellung der Diborane mit modifizierter Bor-Funktionalität.

Sämtliche Methodenansätze wurden zunächst gemäß den Arbeiten von Schaefer *et al.*[143] durchgeführt. Diese Vorgehensweise wurde gewählt, da in dieser Methodik die entsprechenden Dialkylborane stets *in situ* gebildet werden konnten. Die Übertragung dieser Methode auf die vorliegende Arbeit versprach die Möglichkeit, sämtliche Katalysatoren mittels einer *one-pot* Synthese herzustellen. Die Synthesen wurden anfänglich bei -37 °C oder Raumtemperatur (RT) durchgeführt. Aufgrund mangelnder Erfolge in den ersten Durchführungen wurde, inspiriert von Brown *et al.,* beschlossen, die Synthesen der Dialkylborane bei 0 °C und unter Verwendung von Tetrahydrofuran (THF) durchzuführen.[144-145]

Die Synthese aller in diesem Kapitel hergestellten Katalysatoren erfolgt, mit Ausnahme von **19**, in zwei aufeinanderfolgenden Stufen. Die erste Stufe beinhaltet die Herstellung des Dialkylborans durch Umsetzung des entsprechenden Olefins mit dem BH_3-SMe_2-Addukt. In der zweiten Stufe erfolgt die Reaktion des gebildeten Dialkylborans mit der Verbindung diallyl-**1**‘. Zur Reaktionskontrolle wurde die zeitliche Änderung der Integrale der olefinischen Protonsignale im ^{1}H-NMR-Spektrum verfolgt. Die Überwachung der Diboransynthesen erfolgte nach dem gleichen Prinzip, wobei die aliphatischen Protonen bei 5.70-5.80 ppm von Verbindung diallyl-**1**‘ als Reaktionsindikator dienten.

II.2.2 Katalysatorsynthese mit HB(^{Me}Cy)$_2$

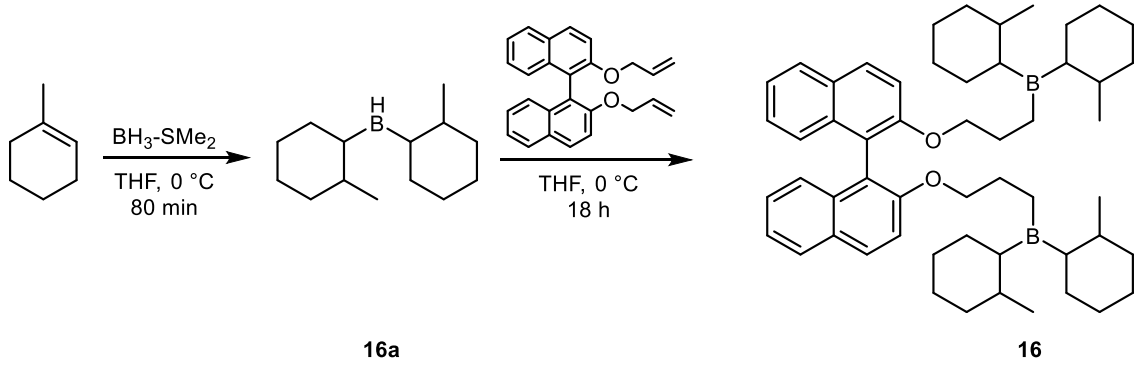


Abbildung 71: Syntheseroute des Katalysators **16.**

Die initiale Phase des ersten Ansatzes wurde in Dichlormethan (DCM) bei einer Temperatur von -37 °C und einer Rührzeit von 30 min durchgeführt. Die nachfolgende Stufe wurde, ohne vorherige Überwachung der ersten Stufe, bei Raumtemperatur realisiert. Eine retrospektive Analyse der zweiten Stufe zeigte das Vorhandensein olefinischer Protonen des 1-Methyl-1-Cyclohexens im

Reaktionsmedium, was auf eine unvollständige Umsetzung der ersten Stufe hindeutet. In einem verbesserten Ansatz erfolgte eine umfassende Überwachung des vollständigen Umsatzes der ersten Stufe. Diese wurde analog zum ersten Ansatz initiiert. Reaktionskontrollen ergaben nach 2-stündiger Rührzeit bei -37 °C keinen signifikanten Umsatz des Edukts, woraufhin die Reaktionstemperatur auf Raumtemperatur erhöht wurde. Nach 20 h Rührzeit bei Raumtemperatur konnte der vollständige Umsatz der ersten Stufe bestätigt und die zweite Stufe durch Zugabe von diallyl-**1**‘ eingeleitet werden. Kontrollen zeigten, dass nach über 48 Stunden Reaktionszeit der zweiten Stufe etwa 85 % der Allylgruppen von diallyl-**1**‘ umgesetzt wurden, die Reaktion jedoch stagnierte. Der dritte Ansatz wurde gemäß den Vorgaben von Brown *et al*. durchgeführt, unter Berücksichtigung der Untersuchung eines Überschusses von **16a** für einen potenziell vollständigen Umsatz der zweiten Stufe.[144-145] Beide Stufen erfolgten in Tetrahydrofuran (THF) bei 0 °C, wobei das Verhältnis von **16a** zu diallyl-**1**‘ bei 3:1 lag. Der vollständige Umsatz der ersten Stufe wurde nach 80 min Rührzeit durch ^{1}H-NMR Analyse bestätigt. Die zweite Stufe wurde für 90 Minuten bei 0 °C gerührt. Subsequente Kontrollen zeigten eine unvollständige Reaktion, weshalb die Reaktion bei Raumtemperatur für weitere 16 Stunden gerührt wurde. Das Rohprodukt wurde zur Aufarbeitung in Diethylether gelöst, und das überschüssige Boran wurde durch Zugabe von Pentan ausgefällt. Das aufgearbeitete Produkt wurde mittels Massenspektroskopie sowie ^{11}B- und ^{1}H-NMR-Spektroskopie analysiert.

II.2.3 Katalysatorsynthese mit HB(siamyl)$_2$

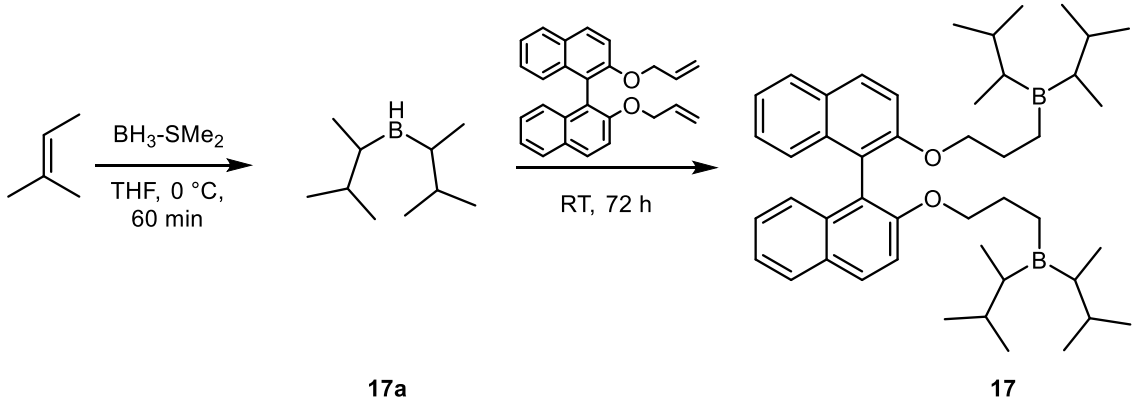


Abbildung 72: Syntheseroute des Katalysators **17.**

Die Synthese des Katalysators **17** erfolgte analog zur Vorgehensweise bei **16** und wurde bei einer Temperatur von -37 °C in DCM durchgeführt. Die Reaktionskontrolle nach 120 min zeigte keinen vollständigen Umsatz des Olefins. Aufgrund dessen wurde die Reaktion für weitere 36 h bei Raumtemperatur gerührt. Der vollständige Umsatz des Olefins konnte daraufhin bestätigt werden und die zweite Stufe wurde durch Zugabe von diallyl-**1**‘ eingeleitet. Nach mehr als 80 h Reaktionszeit, in der zweiten Stufe, ergab die Reaktionskontrolle, einen Umsatz von etwa 60 %, jedoch zeigte sich kein weiteres Fortschreiten der Reaktion. Infolgedessen wurde beschlossen, den Ansatz nicht fortzusetzen.

Der zweite Ansatz wurde gemäß den Anweisungen von Brown *et al.* durchgeführt.[144-145] Beide Stufen wurden bei 0 °C für 60 min gerührt und der vollständige Umsatz beider Stufen wurde durch eine Reaktionskontrolle via ^{1}H-NMR charakterisiert. Für die zweite Stufe wurde ein Überschuss von **17a** (Verhältnis **17a** zu diallyl-**1**‘ von 3:1) verwendet. Das Rohprodukt wurde ähnlich wie bei **16** aufgearbeitet, indem es in Diethylether gelöst und das überschüssige Boran mit Pentan ausgefällt wurde. Das Produkt wurde anschließend mittels ^{1}H- und ^{11}B-NMR untersucht. Aufgrund der vergleichsweisen reibungslosen und schnellen Durchführung der Synthese des Katalysator **17,** im zweiten Ansatz, wurde ein weiterer Versuch gestartet. Dabei wurde geprüft, ob die Reaktion erfolgreich unter denselben Bedingungen wie im zweiten Ansatz durchgeführt werden kann, jedoch ohne einen Überschuss von **17a**. Eine Reaktionskontrolle nach 60 Minuten der zweiten Stufe zeigte minimale Reste von diallyl-**1**‘ in der Reaktionslösung, weshalb die Reaktion für weitere 72 h bei RT gerührt wurde. Der vollständige Umsatz von diallyl-**1**‘ konnte anschließend durch ^{1}H-NMR charakterisiert werden.

Ein Vergleich zwischen dem ersten und dritten Ansatz der Synthese von **17** lässt vermuten, dass insbesondere die Temperaturkontrolle entscheidend für eine erfolgreiche Synthese ist. Bei einer Temperatur von -37 °C ist kein Fortschritt der Reaktion zu erkennen, während bei 0 °C/RT die Reaktionsgeschwindigkeit der ersten Stufe ausreichend schnell ist. Allerdings lässt der unvollständige Umsatz der zweiten Stufe im ersten Ansatz drauf schließen, dass es in der ersten Stufe zu Nebenreaktionen gekommen sein könnte. Eine Erklärung wäre, dass während der ersten Stufe bei RT eine Mischung aus mono-, di- und tri-substituierten Boranen

entsteht, die entsprechend den unvollständigen Umsatz in der zweiten Stufe erklären könnte.

II.2.4 Katalysatorsynthese mit HB(pinenyl)$_2$

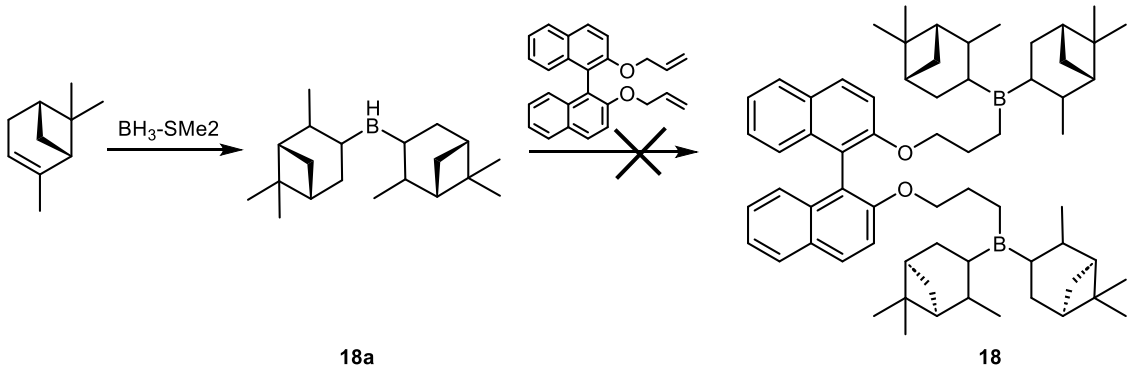


Abbildung 73: Darstellung der Syntheseroute des Katalysators **18.**

Der erste Versuch zur Synthese von **18a** wurde in DCM bei -37 °C durchgeführt dabei ist ein weißer Feststoff ausgefallen. Die Kontrollen der Reaktion nach 1 h und 24 h zeigten keinen signifikanten Umsatz des Edukts. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde der erste Ansatz nicht weiterverwendet, da das Auftreten des Feststoffes mit dem fehlenden Umsatz in der Synthese von **18a** verbunden ist. Es wurde vermutet, dass dies durch die Auswahl eines anderen Lösungsmittels vermieden werden könnte. Der zweite und zugleich der dritte Ansatz zur Synthese von **18a** wurde bei Temperaturen von 0 °C und RT jeweils in THF durchgeführt. In beiden Fällen wurde erneut das Auftreten eines Feststoffes und kein signifikanter Umsatz des Eduktes in den Reaktionskontrollen beobachtet. Es bleibt unklar, ob das Scheitern der Synthese von **18a** auf das Auftreten des Feststoffes zurückzuführen ist.

II.2.5 Katalysatorsynthese mit HB(^{Me}Cp)(^{n}Hexyl)

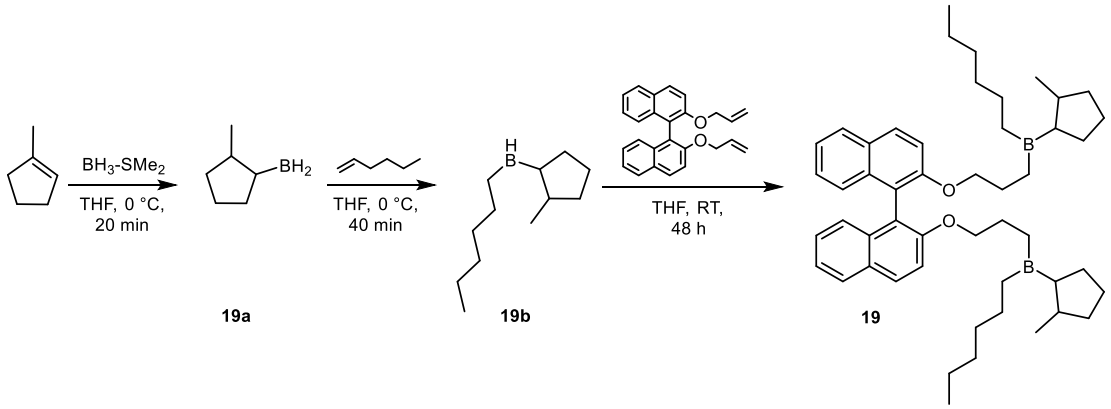


Abbildung 74: Syntheseroute des Katalysators **19.**

Der Katalysator **19** unterscheidet sich von anderen synthetisierten Katalysatoren durch die Existenz zweier unterschiedlicher Alkylreste am Boran **19b**. Die Synthesen des Borans erfordert daher einen dreistufigen Prozess. Die ersten beiden Synthesestufen von **19b** wurden jeweils bei RT in DCM durchgeführt. Der vollständige Umsatz wurde nach 24 h für die erste Stufe und nach 72 h für die zweite Stufe durch ^{1}H-NMR Spektroskopie charakterisiert. In der letzten Synthesestufe wurde die Möglichkeit höherer Temperaturen für die Katalysatorsynthese untersucht, daher wurde diese Stufe bei 40 °C in einer Mischung aus DCM und THF durchgeführt. Die Reaktionskontrollen zeigten nach 48 h keinen vollständigen Umsatz zu **19** und die Reaktionslösung wies eine leicht gelbliche Verfärbung auf, welches auf Nebenreaktionen des Borans hinweisen könnte. Ein weiterer Ansatz, wurde durch Brown *et al.* inspiriert, durchgeführt.[144-145] Hierbei wurde in der ersten Stufe für 20 min und die zweite Stufe, durch Zugabe des zweiten Restes, für 40 min bei 0 °C gerührt. Der vollständige Umsatz beider Stufen wurde durch ^{1}H-NMR kontrolliert. Bei Zugabe von diallyl-**1‘** wurde ein leichter Überschuss von **19b** eingesetzt (**19b** zu diallyl-**1‘** 2.3:1). Die Reaktionskontrolle zeigte nach 48 h keine vollständige Umsetzung des Eduktes und auch durch weitere Zugabe von **19b**, wurde kein Umsatz festgestellt.

Ein erneuter Ansatz wurde bei -20 °C in THF durchgeführt. Der vollständige Umsatz der ersten Stufe konnte nach 40 min und der zweite nach 120 min charakterisiert werden. Für die letzte Stufe wurde in diesem Ansatz ein noch höherer Überschuss von **19b** eingesetzt (Verhältnis **19b** zu diallyl-**1‘** 3:1). Trotz des weiteren Überschusses zeigte sich nach 5 Tagen noch kein vollständiger Umsatz. Folglich wurde ein zusätzliches Äquivalent bezogen auf diallyl-**1‘** von **19b** zur Reaktionsmischung hinzugegeben. Der vollständige Umsatz konnte nach weiteren 16 h charakterisiert werden. Das Rohprodukt wurde in Diethylether gelöst und mit Pentan wurde das überschüssige Boran ausgefällt. Nach Entfernen des Lösemittels wurde der Katalysator mittel ^{1}H- und ^{13}C-NMR charakterisiert.

II.2.6 Katalysatorsynthese mit HB(^{n}Oct)

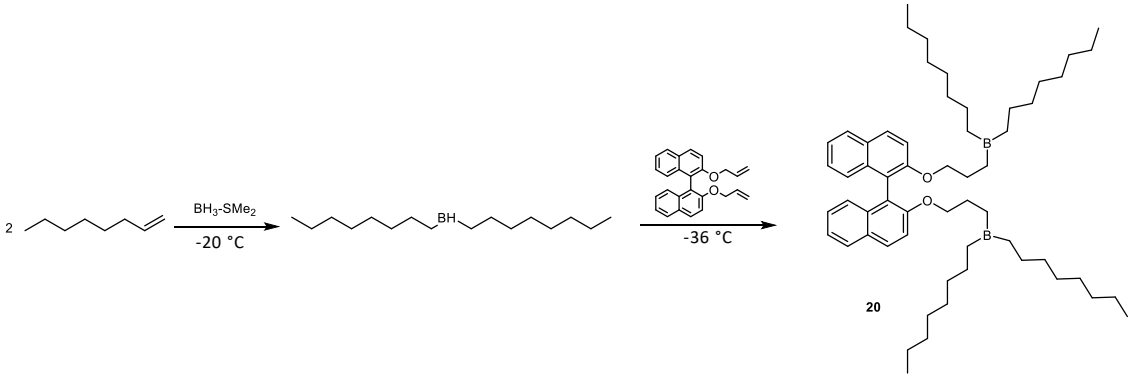


Abbildung 75: Syntheseroute des Katalysators **20.**

Zur Synthese des BINOL-basierten Dioctylboran Katalysators musste zunächst die Hydroborierungsspezies Dioctlyboran hergestellt werden. Zuerst wurde das ^{n}Octen mit Dimethylsulfid-Borankomplex bei einer Temperatur von -20 °C in einer Petrolether-Lösung durchgeführt. Die Reaktionskontrolle wurde mittels ^{1}H-NMR überwacht. Durch Entfernen des Lösemittels wurde Trioctylboran erhalten. Das Tricotylboran wurde erneut mit dem Dimethylsulfid-Borankomplex bei -20 °C umgesetzt. Nach erneutem Entfernen des Lösemittels konnte das Dioctylboran mit einer Ausbeute von 95 % isoliert werden. Anschließend erfolgte die Hydroborierung von **20** mit diallyl-**1**‘ bei -35 °C statt. Nach Aufreinigung des Rohproduktes wurde das Produkt mittels ^{1}H- und ^{13}C-NMR charakterisiert.

II.2.7 Katalysatorsynthese mit DMB

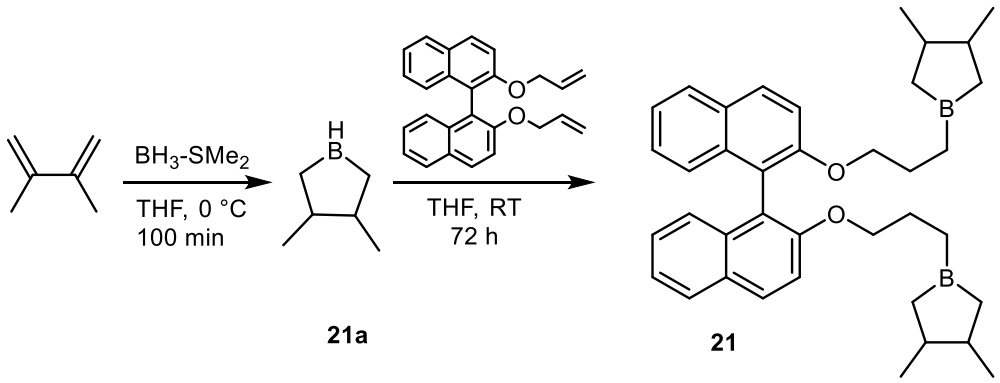


Abbildung 76: Syntheseroute des Katalysators **21.**

Die Synthese von **21** wurde in einem Ansatz unter Verwendung von THF bei 0 °C initiiert. Nach 100 min zeigte die erste Stufe einen vollständigen Umsatz des Eduktes, welches den Start der zweiten Stufe ermöglichte. In diesem Ansatz wurde

ein erhöhter Überschuss von **21a** verwendet, hier wurde ein Verhältnis von 3:1 (**21a** zu diallyl-**1'**) verwendet. Eine erneute Reaktionskontrolle nach 64 h ergab, dass die zweite Stufe noch nicht vollständig umgesetzt war. Aufgrund dieses Befundes wurden zusätzliche 1.5 Äquivalente bezogen auf diallyl-**1'** zu **21a** zur Reaktionsmischung hinzugefügt. Der vollständige Umsatz zu **21** konnte, 16 h später charakterisiert werden. Das Rohprodukt wurde in Diethylether aufgenommen und das überschüssige Boran mit Pentan ausgefällt.

II.2.8 Performance der Katalysatoren mit modifizierten Boran-Funktionalitäten

Tabelle 8: Polymerisation von PO unter Verwendung von Diboran (K)/^{t}Bu-P_2 in Kombination mit BnOH (I) als Initiator. (Molverhältnis von ^{t}Bu-P_2 /K/BnOH/PO = 1:2:2.5:1000)

#	Kat (K)	T [°C]	t [h]	*m*[b] [%]	Umsatz[a] [%]
1	**16**	25	72	-	0
2	**17**	25	24	57	4
3	**17**	50	24	-	1
4	**19**	25	24	53	32
5	**20**	25	24	68	99
6	**21**	25	24	70	98

[a]bestimmt durch ^{1}H-NMR ($CDCl_3$). [b]Diadenstruktur, bestimmt durch ^{13}C-NMR-Spektroskopie.

Eine umfassende Übersicht der durchgeführten Polymerisationsexperimente ist in Tabelle **8** detailliert aufgeführt. Um die katalytischen Eigenschaften der Katalysatoren zu überprüfen wurden Polymerisation von PO in Substanz bei RT/50 °C initiiert, wobei BnOH als Initiator und ^{t}Bu-P_2 als Base eingesetzt werden. Der Katalysator **16** mit ^{me}Cy als modifizierte Boran-Funktionalität zeigte nach 72 h keinen Umsatz. In einer Analyse des Initiators in der Reaktionslösung mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie konnte ermittelt werden, dass keine Initiierung stattgefunden hat. Mit Katalysator **17** konnte nach 24 h bei RT eine Taktizität von 57 % *m* erreicht werden, im Vergleich dazu wurde bei identischen Bedingungen mit Katalysator (*rac*)-**1** eine Stereoselektivität von 69 % *m* erhalten. Dies sagt aus, dass die entsprechende Modifikation des Borans in diesem Fall eindeutig keinen Fortschritt bezüglich der Taktizität bewirkt. Zusätzlich zu der niedrigen Selektivität zeigt **17** auch einen sehr niedrigen Umsatz von 4 % nach 24 h.

Basierend auf diesen Erkenntnissen wurde eine zusätzliche Polymerisation bei einer Temperatur von 50 °C unter Beibehaltung der übrigen identischen Bedingungen der ersten Polymerisation durchgeführt. Die Polymerisation bei RT wurde nach 16 Tagen abgebrochen, während die Polymerisation bei 50 °C nach 10 Tagen beendet wurde. Die Polymerisation bei 50 °C zeigte einen noch niedrigen Umsatz von 1 %. Aufgrund des niedrigen Umsatzes konnten keine eindeutigen Peaks im ^{13}C-NMR indentifiziert werden, wodurch die Bestimmung der Taktizität nicht möglich war.

In Abbildung **77** ist das ^{13}C-Spektrum der Polymerisation mit **17** nach 16 h zu sehen. Wie aus dem Spektrum (Abbildung **77**) ersichtlich, konnte bei der Polymerisation bei RT, eine Isotaktizität von *m* = 57 % und einen *mm*-Wert von 31 % ermittelt werden. Die niedrige Isotaktizität der Polymerisation könnte auf die Verwendung eines racemischen Katalysators zurückzuführen sein, legt jedoch insgesamt eine niedrige Stereoselektivität des Katalysatorsystems dar.

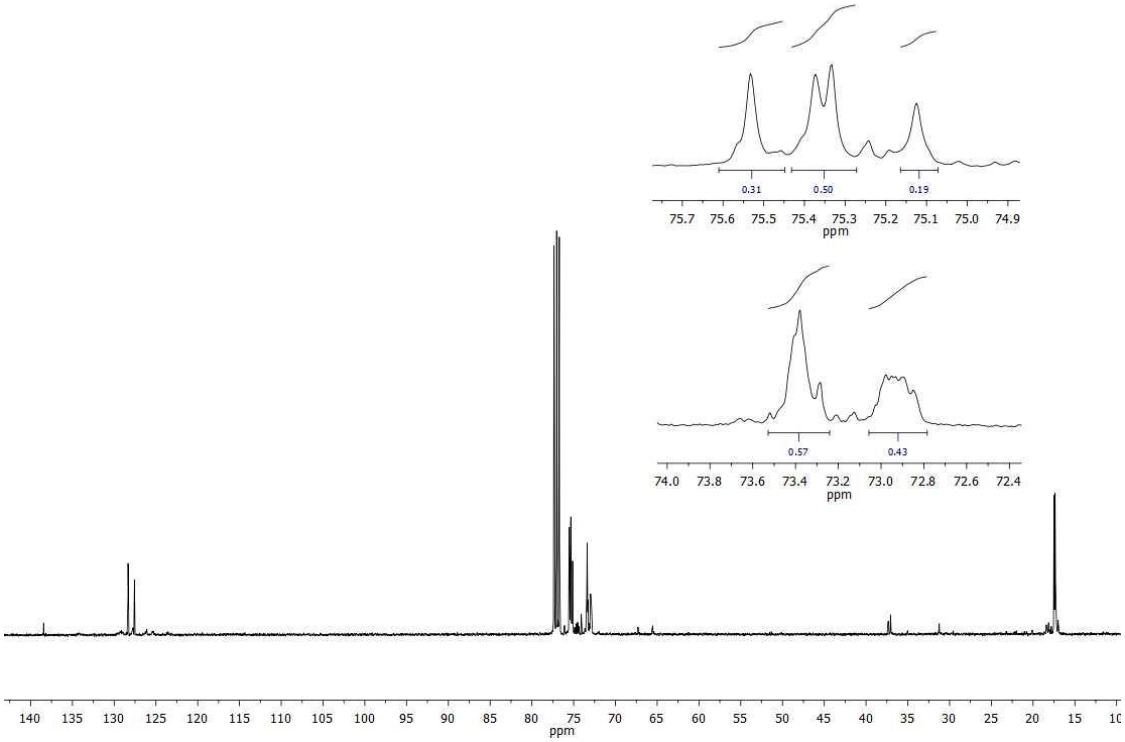


Abbildung 77: ^{13}C NMR-NMR Analyse ($CDCl_3$, 400 MHz, 300 K) mit Zuordnung der Diaden-/Triaden von PPO. (^{t}Bu-P_2/**17** nach 24 h bei RT).

Die Tabelle **8** offenbart, dass der Katalysator **19** nach 24 h ein beachtlichen Umsatz von 32 % erzielt. In Abbildung **78** ist das ^{13}C von der Polymerisation mit Katalysator **19** nach 24 h zu sehen. Aus dem Spektrum ist deutlich zu erkennen, dass bei der

Polymerisation bei RT, eine Isotaktizität von *m* = 53 % und einen *mm*-Wert von 33 % ermittelt werden konnte und hier wie bei Katalysator **17** zu sehen ist, dass die Stereoselektivität mit (*rac*)-**1** besser ist.

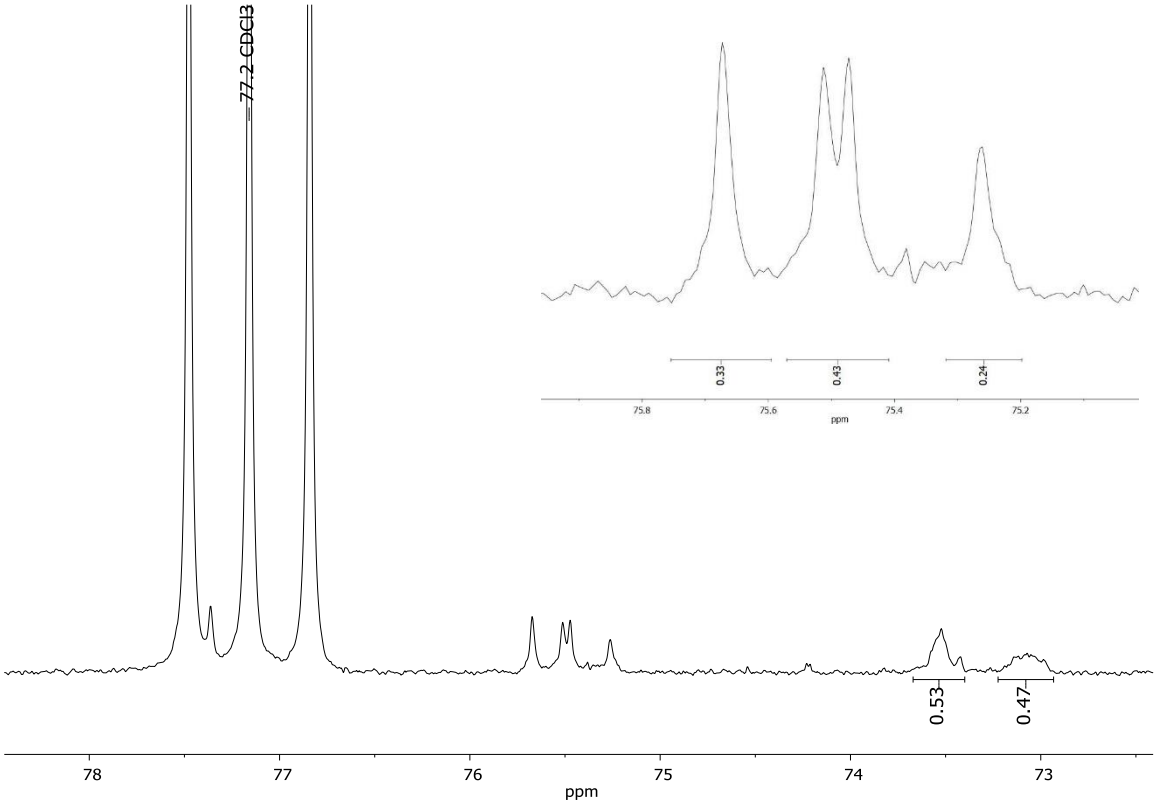


Abbildung 78: ^{13}C NMR-NMR Analyse ($CDCl_3$, 400 MHz, 300 K) mit Zuordnung der Diaden-/Triaden von PPO. (^{t}Bu-P_2/**19** nach 24 h bei RT).

Die synthetisierten Katalysatoren **20** und **21** zeigten nach 24 h einen Umsatz von 99 % (Katalysator **20**) und 98 % (Katalysator **21**). Eine kinetische Analyse wurde mit Diboran **20** durchgeführt, wobei PO als Monomer verwendet wurde. Die Untersuchung zeigte zunächst einen raschen Anstieg des Monomerumsatzes und einen vollständigen Umsatz nach 24 h, wie in Abbildung **79** zu sehen. Die Polymerisation nach 24 h erzielt eine Stereoselektivität von 68 % *m*.

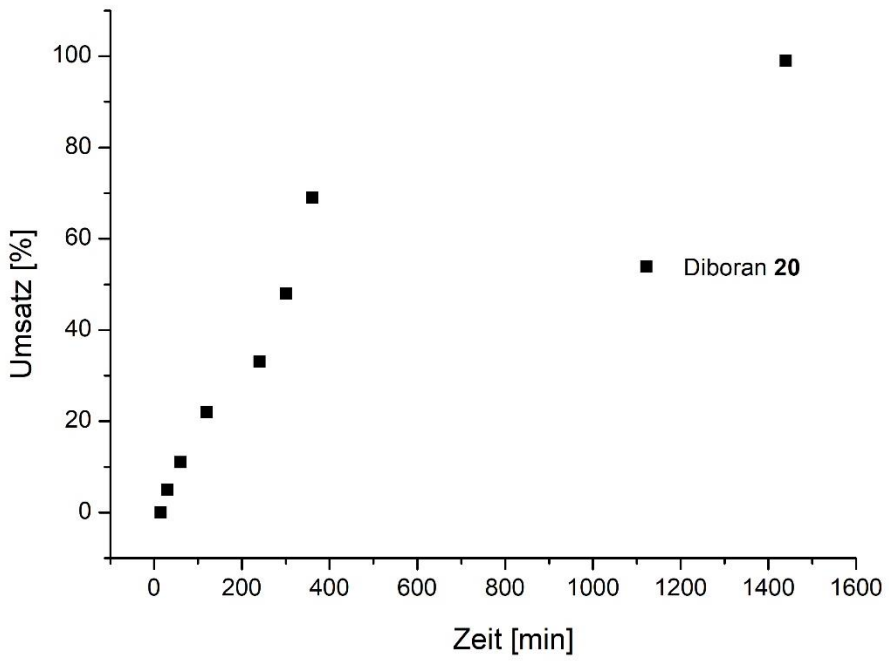


Abbildung 79: Umsatz in Abhängigkeit von der Zeit unter Verwendung von **20** und PO unter folgenden Bedingungen (Molverhältnis von ^{t}Bu-P_2/B/BnOH/PO = 1:2:2.5:1000, in Substanz, T = 25 °C).

Durch die Polymerisation mit **21** und BnOH als Initiator und ^{t}Bu-P_2 als Base erzielte Diboran **21** in Substanz bei RT nach 24 h ein Umsatz von 98 %. Katalysator **20** und **21** erzielen ähnliche *m*-Werte wie (*rac*)-**1**. Bei identischen Bedingungen konnte bei Polymerisation mit (*rac*)-**1** ein m-Wert von 69 %, mit Katalysator **20** ein *m*-Wert von 68 % und mit Katalysator **21** (Abbildung **80**) ein *m*-Wert von 70 % erzielt werden.

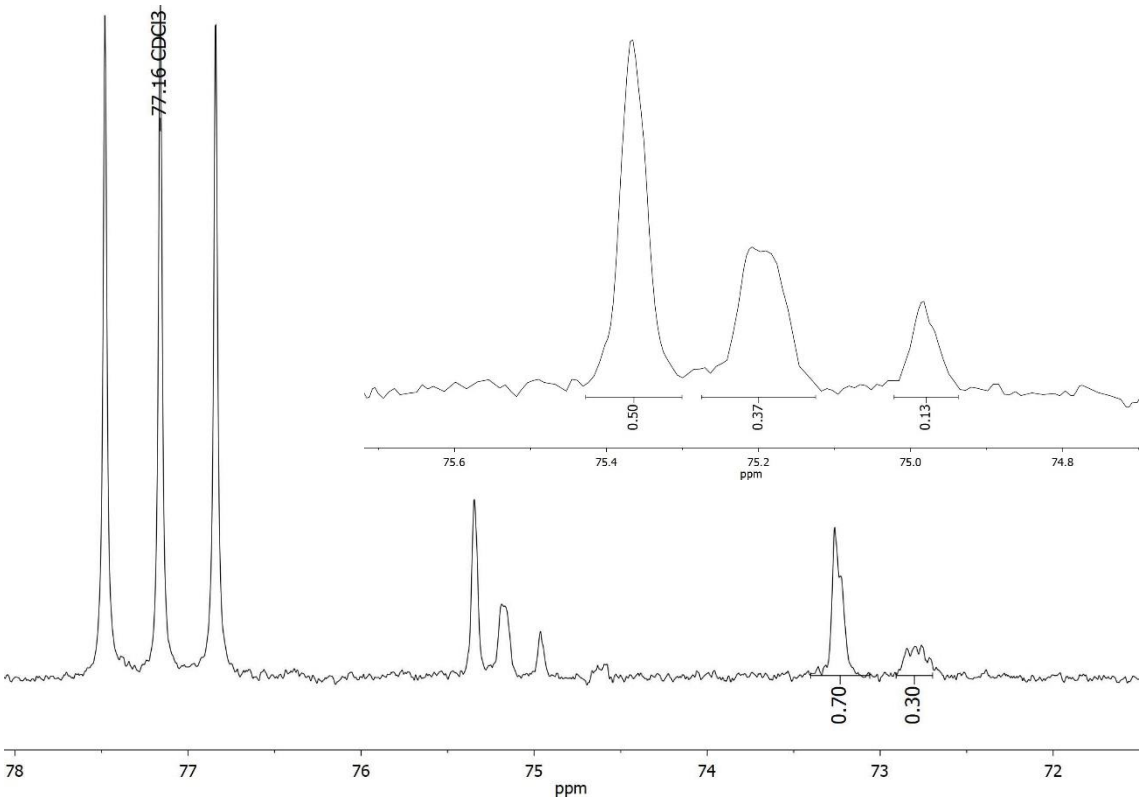


Abbildung 80: ^{13}C NMR-NMR Analyse ($CDCl_3$, 400 MHz, 300 K) mit Zuordnung der Diaden-/Triaden von PPO. (^{t}Bu-P_2/**21** nach 24 h bei RT).

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Katalysatorsysteme mit alternativen Boran-Funktionalitäten Potenzial für die Taktizitätskontrolle in der PPO-Polymerisation zeigen. Hierbei stechen besonders Katalysator **20** und **21** positiv raus. Indem beide eine ähnlich schnelle Reaktionszeit wie (*rac*)-**1** zeigen und eine vergleichbare Isotaktizität des Polymers vorweisen. Die erzielten Ergebnisse laufen tendenziell entgegen den initialen Vermutungen, dass eine sterisch anspruchsvolle Umgebung des Borans in der Taktizität helfen würde. Die Katalysatoren **16**-**17** sind sterisch so stark gehindert, dass die Polymerisationsgeschwindigkeit sehr langsam ist bzw. kein Umsatz gemessen werden konnte. Gegen die Erwartung ist nicht nur die Reaktionsgeschwindigkeit sehr langsam, sondern auch die Taktizität liegt nach 24 h bei einem niedrigen *m*-Wert von 57 %. Die am Boran sterisch weniger anspruchsvollen Katalysatoren **20**-**21**, zeigen im Gegensatz dazu eine schnellere Polymerisationsgeschwindigkeit und überraschenderweise eine vergleichbare Stereoselektivität wie (*rac*)-**1**.

II.3 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde gezeigt, dass chirale Diborankatalysatoren auf Basis von BINOL abgeleiteten Grundgerüsten für die stereoselektive Polymerisation von PO erfolgreich eingesetzt werden können, um isotaktische, semikristalline Polyether zu synthetisieren. Es wurde festgestellt, dass die Selektivität durch geeignete Disubstitution an der 3,3‘-Position auf bis zu 92 % der isotaktischen Diadenstruktur erhöht werden kann. Dies erhöhte den Grad der Isotaktizität ausreichend, um aus einem vollständig metallfreien Syntheseprozess zuverlässig teilkristallines PO zu erhalten. Darüber hinaus wurde nachgewiesen, dass der Monomerverbrauch einer Kinetik nullter Ordnung folgt, was auf einen Polymerisationsmechanismus mit aktiviertem Monomer hinweist. Kinetische Experimente deuten darauf hin, dass der Austausch wachsender Polyetherketten zwischen Diboran-Katalysatoren langsam genug ist, um die Anwendung von racemischen Katalysatormischungen zu ermöglichen und dennoch eine isotaktische Diadenstruktur von 90 % zu erreichen. Dies eröffnet vielversprechende Perspektiven für das zukünftige Design von Organokatalysatoren, z.B. Borankatalysatoren mit versteiften Gerüsten.

Abschließend wurden in dieser Arbeit verschiedene Modifikationen an der Boran-Funktionalität unternommen, durch welche sowohl Reaktionsgeschwindigkeit als auch die Isotaktizität der Polymerisation verändert werden konnte. Überraschenderweise konnte in diesem Fall keine Korrelation zwischen einer sterisch anspruchsvollen Umgebung des Borans und einem Anstieg der Taktizität beobachtet werden.

III. Experimentalteil

III.1 Geräte und Methoden

NMR-Spektroskopie

Die ^{1}H-, ^{13}C- und ^{11}B-NMR-Spektren wurden bei Raumtemperatur mit einem Bruker Avance III 400 MHz-Spektrometer aufgenommen (^{1}H bei 400 MHz, ^{13}C bei 101 MHz und ^{11}B bei 128 MHz). Als interner Standard wurde das Signal des jeweils verwendeten deuterierten Lösemittels verwendet. Die chemischen Verschiebungen (δ) sind in ppm angegeben. Die ^{1}H-NMR-Daten wurden auf die zweite, die ^{13}C-NMR-Daten auf die erste Nachkommastelle gerundet. Multiplizität der Peaks sind als Singulett (*s*), Dublett (*d*), Triplett (*t*), Quartett (*q*) oder Multiplett (*m*) gekennzeichnet.

Gelpermeationschromatographie

Die Gelpermeationschromatographie (GPC) wurde verwendet, um die releativen Molmassen und die Molmassenverteilung ($Đ_M$) der Polymeren zu bestimmen. Die GPC-Messungen wurden bei 30 °C in Chloroform mit einem *Agilent Technologies 1200 Infinity Series* durchgeführt. Das Gerät wurde mit einem Polystyrol Standard (800 g/mol – $2 \cdot 10^6$ g/mol) kalibriert. Der Aufbau besteht aus drei aufeinander folgenden SDS PSS (8 mm x 300 mm) Säulen und einem *RI-Detektor Agilent 1200 Series G1362*. Es wurde eine Flussrate von 1.0 mL min^{-1} und eine Probenkonzentration von 2 mg/mL angewendet. Das Injektionsvolumen betrug 100 µL.

Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Mit einer DSC 4000 von Perkin Elmer wurden die Messungen zur dynamischen Differenzkalorimetrie durchgeführt und mit der Pyris Software von Perkin Elmer ausgewertet. Für die Messungen wurden etwa 2 mg der Probe in einen 50 µL Probenbehälter gegeben und von 0 °C bis 120 °C bei Heizraten von 5 – 20 K/min^{-1} mit einem Stickstofffluss von 20 mL/min^{-1} erhitzt. Alle Thermogramme wurden unter Verwendung des zweiten Heiz-/Kühlzyklus analysiert.

MALDI-ToF

MALDI-ToF (*matrix assisted laser desorption ionization time of flight*) Messungen wurden mit einem Bruker Autoflex III (337 nm, Reflektormodus) durchgeführt. Die Proben wurden durch Mischen einer Matrixlösung (2,5-Dihydroxybenzoesäure, 5 mg/mL in THF), einer PPO-Lösung (7 mg/mL in THF) und einer Natriumtrifluormethansulfonatlösung als Kationisierungsagent (0.1 M in 90 % Aceton/Wasser = 9:1) im Verhältnis 2:1:2 hergestellt. Zur Kalibrierung wurde ein Polystyrol-Standard verwendet.

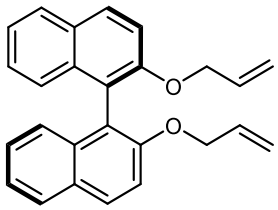
Berechnung der Polymertaktizität mittels NMR-Spektroskopie

Die ^{13}C-NMR Analyse kann zur Bestimmung der Taktizität verschiedener aliphatischen Polyether verwendet werden. Für PPO und PBO können die gut getrennten *m*- (δ = 73.5 ppm/ 72.4 ppm) und *r*-Diaden Signale (δ = 73.0 ppm/ 71.5 ppm) direkt zur Auswertung herangezogen warden. Für PAGE kann die *Deconvolution* des Signals bei δ = 78.9 ppm und die Analyse der Triadenstruktur zur Berechnung des *m*-Werts verwendet werden. Detaillierte Informationen zu allen drei Polyethern sind in der zitierten Literatur zu finden.[8]

III.2 Synthesen von Diallyl-Spezien

Allgemeine Vorschrift: In einem ofengetrockneten Schlenk-Kolben wurden (*R*)-BINOL ((*R*)-(+)-1,1'-bi-2-naphtol) und Allylbromid in Acetonitril gelöst. Nachdem sich es gelöst hat, wurde K_2CO_3 zugegeben und das Reaktionsgemisch 72 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde mittels GC-MS überwacht. Nach Filtration wurden das Lösungsmittel und die überschüssige Menge an Allylbromid im Vakuum entfernt, um das farblose Produkt zu erhalten.

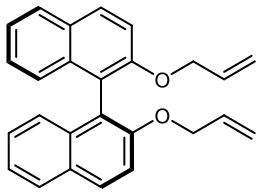
Diallyl 1‘



Zunächst wurden (*R*)-BINOL ((*R*)-(+)-1,1'-bi-2-naphtol) (5.00 g, 17.5 mmol, 1 Äq.) und Allylbromid (3.63 mL, 42.0 mmol, 2.4 Äq.) in 30 mL Acetonitril gelöst, dann wurde K_2CO_3 (16.08 g, 0.116 mol) zugegeben und das Reaktionsgemisch 72 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde mittels GC-MS überwacht. Durch Filtration wurden die Kaliumsalze entfernt. Das Lösungsmittel und die überschüssige Menge an Allylbromid wurden unter vermindertem Druck entfernt. Ausbeute: 2.91 g (7.94 mmol, 45 %).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ = 7.85-7.95 (*dd*, 4H), 7.14-7.41 (*m*, 8H), 5.70-5.80 (*m*, 2H), 4.97-5.04 (*m*, 4H), 4.51-4.53 (*m*, 4H) ppm. ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ = 154.0, 134.1, 133.8, 129.3, 129.2, 127.9, 126.2, 125.5, 123.6, 120.4, 116.4, 115.7, 69.9 ppm.

Diallyl (S)-1‘

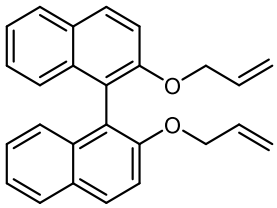


Zunächst wurden (*S*)-BINOL ((*S*)-(-)-1,1'-bi-2-naphtol) (5.00 g, 17.5 mmol) und Allylbromid (3.63 mL, 42.0 mmol, 2.4 Äq.) in 30 mL Acetonitril gelöst, dann wurde

K_2CO_3 (16.08 g, 0.116 mol) zugegeben und das Reaktionsgemisch 72 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde mittels GC-MS überwacht. Durch Filtration wurden die Kaliumsalze entfernt. Das Lösungsmittel und die überschüssige Menge an Allylbromid wurden unter vermindertem Druck entfernt. Ausbeute: 2.81 g (7.67 mmol, 43 %).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ = 7.84-7.95 (*dd*, 4H), 7.13-7.41 (*m*, 8H), 5.68-5.81 (*m*, 2H), 4.96-5.04 (*m*, 4H), 4.50-4.53 (*m*, 4H) ppm.

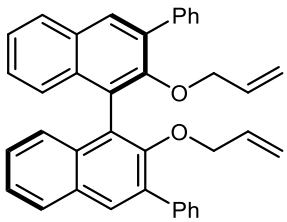
Diallyl (*rac*)-1‘



Zunächst wurden BINOL 1,1'-bi-2-naphtol (5.00 g, 17.5 mmol) und Allylbromid (3.63 mL, 42.0 mmol, 2.4 Äq.) in 30 mL Acetonitril gelöst, dann wurde K_2CO_3 (16.08 g, 0.116 mol) zugegeben und das Reaktionsgemisch 72 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde mittels GC-MS überwacht. Durch Filtration wurden die Kaliumsalze entfernt. Das Lösungsmittel und die überschüssige Menge an Allylbromid wurden unter vermindertem Druck entfernt. Ausbeute: 2.78 g (7.58 mmol, 43 %).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ = 7.69-7.79 (*dd*, 4H), 7.25 (*d*, 2H), 7.13-7.18 (*dt*, 2H), 7.01-7.06 (*dt*, 2H), 6.94 (*d*, 2H), 5.54-5.63 (*m*, 2H), 4.81-4.87 (*m*, 4H), 4.35-4.37 (*m*, 4H) ppm.

Diallyl 2‘

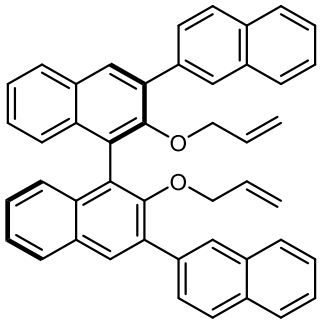


Zunächst wurden (*R*)-3,3'-Diphenyl-[1,1'-binaphthalin]-2,2'-diol (1.00 g, 2.28 mmol) und Allylbromid (0.51 mL, 5.50 mmol, 2.4 Äq.) in 4 mL Acetonitril gelöst, dann wurde K_2CO_3 (2.09 g, 0.015 mol) zugegeben und das Reaktionsgemisch 72 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde mittels GC-MS überwacht. Durch

Filtration wurden die Kaliumsalze entfernt. Das Lösungsmittel und die überschüssige Menge an Allylbromid wurden im Vakuum entfernt. Ausbeute: 0.500 g (0.964 mmol, 42 %).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ = 7.95 (*s*, 2H), 7.91 (*d*, 2H), 7.75 (*dd*, 4H), 7.37 7.47 (*m*, 8H), 7.25 (*dd*, 4H), 5.23-5.33 (*m*, 2H), 4.53-4.67 (*m*, 4H), 3.93-3.98 (m, 2H), 3.69-3.74 (*m*, 2H) ppm. ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ = 128.5, 128.4, 127.1, 32.2, 31.8 22.1 ppm.

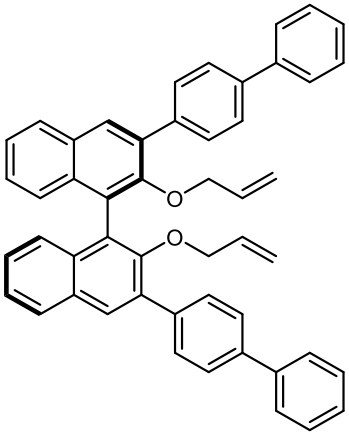
Diallyl 3'



Zunächst wurde (*R*)-[2,3´,1,1”,3”,2”-Quaternaphthalen] 2,2´-diol (1.00 g, 1.8 mmol) und Allylbromid (0.8 mL, 8.9 mmol, 5 Äq.) in 10 mL Acetonitril gelöst, dann wurde K_2CO_3 (1.65 g, 11.9 mmol) zugegeben und die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur für 72 h gerührt. Durch Filtration wurden die Kaliumsalze entfernt. Das Lösungsmittel und der überschüssige Allylbromid wurden im Vakuum entfernt. Ausbeute: 0.929 g (1.50 mmol, 81 %).

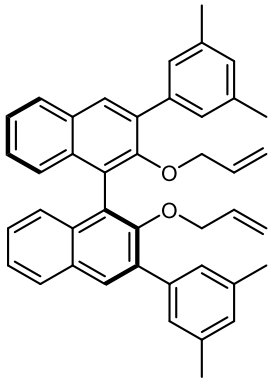
^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ = 8.27 (*d*, 2H), 8.11 (*s*, 2H), 7.91-7.99 (*m*, 10H), 7.53-7.56 (*m*, 4H), 7.44-7.48 (*m*, 2H), 7.32 (*d*, 2H), 5.21-5.31 (*m*,2H), 4.65-4.68 (*tt*, 2H), 4.55-4.60 (*tt*, 2H), 4.01-4.05 (*tt*, 2H), 3.77-3.81 (*tt*, 2H) ppm. ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ = 153.6, 136.8, 135.4, 133.9, 133.7, 132.8, 131.0, 130.8, 128.4, 128.2, 128.1, 127.8, 126.5, 126.2, 125.2, 73.9, 68.1, 35.0, 31.1, 29.6, 25.8 ppm.

Diallyl 4'



Beginnend wurde (*R*)-3,3´-Bis[(1,1´-biphenyl)-4-yl)-1,1´-binaphthalen]-2,2´-diol (1.00 g, 1.69 mmol) und Allylbromid (0.4 mL, 4.05 mmol, 2.4 Äq.) in 10 mL Acetonitril gelöst, dann wurde K_2CO_3 (1.65 g, 12.67 mmol) zugegeben und die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur für 72 h gerührt. Durch Filtration wurden die Kaliumsalze entfernt. Das Lösungsmittel und der überschüssige Allylbromid wurden im Vakuum entfernt. Ausbeute: 0.857 g (1.27 mmol, 75 %).
^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ = 8.05 (*s*, 2H), 7.96 (*d*, 2H), 7.89 (*d*, 4H), 7.72 (*t*, 8H), 7.37-7.53 (*m*, 8H), 7.29-7.31 (*m*, 4H), 5.26-5.36 (*m*, 2H), 4.60-4.72 (*m*, 4H), 4.03-4.08 (*td*, 2H), 3.80-3.84 (*td*, 2H) ppm. ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ = 153.4, 140.9, 140.1, 138.1, 135.0, 133.9, 130.9, 130.3, 130.0, 128.9, 128.1, 127.5, 127.2, 127.0, 126.5, 126.4, 126.1, 125.1, 73.8, 68.1, 25.7 ppm.

Diallyl 5'

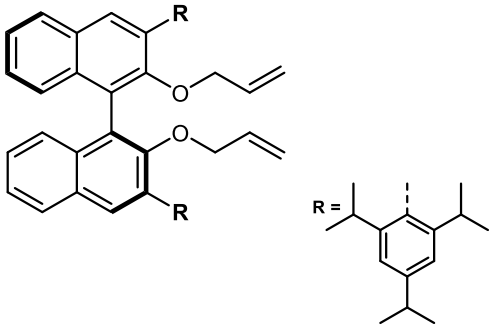


Zuerst wurden (*S*)-3,3´-Bi[3,5-bis(methylphenyl)]-1,1´-bis-2-naphthol (1.00 g, 2.0 mmol) und Allylbromid (0.8 mL, 9.7 mmol, 5 Äq.) in 10 mL Acetonitril gelöst, dann wurde K_2CO_3 (1.79 g, 12.9 mmol) zugegeben und die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur für 72 h gerührt. Durch Filtration wurden die

Kaliumsalze entfernt. Das Lösungsmittel und der überschüssige Allylbromid wurden unter reduziertem Druck entfernt. Ausbeute: 0.942 g (1.63 mmol, 81 %).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ = 7.93 (*s*, 2H), 7.89 (*d*, 2H), 7.36-7.41 (*m*, 6H), 7.22-7.24 (*dd*, 4H), 7.01 (*s*, 2H), 5.23-5.33 (*m*, 2H), 4.58-4.71 (*qq*, 4H), 3.97-4.02 (*tt*, 2H), 3.72-3.77 (*tt*, 2H) ppm. ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ = 137.6, 134.0, 130.2, 128.9, 127.9, 127.2, 126.1, 116.0, 73.6, 31.0, 21.4 ppm.

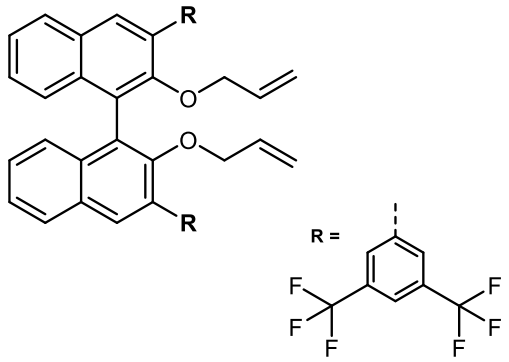
Diallyl 6'



Zunächst wurde (*S*)-3,3´-Bi(2,4,6-triisopropylphenyl)-1,1´-bi-2-naphthol (0.500 g, 0.72 mmol) und Allylbromid (0.3 mL, 1.73 mmol, 2.4 Äq.) in 10 mL Acetonitril gelöst, dann wurde K_2CO_3 (0.60 g, 4.61 mmol) zugegeben und die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur für 72 h gerührt. Durch Filtration wurden die Kaliumsalze entfernt. Das Lösungsmittel und der überschüssige Allylbromid wurden im Vakuum entfernt. Ausbeute: 0.423 g (0.55 mmol, 76 %).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ = 7.88 (*d,* 2H), 7.79 (*s*, 2H), 7.30-7.45 (*m*, 6H), 7.08-7.10 (*dd*, 4H), 4.93-5.04 (*m*, 2H), 4.49-4.53 (*qq*, 2H), 4.24-4.29 (*qq*, 2H), 3.71-3.73 (*tt*, 2H), 3.68-3.70 (*tt,* 2H) ppm. ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ = 154.3, 148.3, 147.4, 146.7, 134.4, 133.8, 133.7, 133.1, 130.6, 130.3, 127.9, 125.9, 125.3, 124.6, 120.6, 115.1, 34.4, 31.0, 25.7, 24.2, 23.2 ppm.

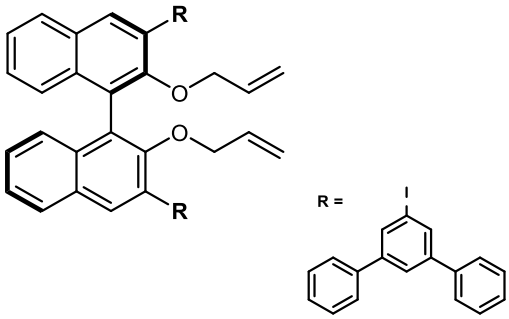
Diallyl 7'



Beginnend wurde (*S*)-3,3´-Bis(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)-[1,1´-binaphthalen]-2,2´-diol oder (*R*)-3,3´-Bis(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)-[1,1´-binaphthalen]-2,2´-diol (1.00 g, 1.4 mmol) und Allylbromid (0.6 mL, 6.7 mmol, 5 Äq.) in 10 mL Acetonitril gelöst, dann wurde K_2CO_3 (1.25 g, 9.1 mmol) zugegeben und die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur für 72 h gerührt. Durch Filtration wurden die Kaliumsalze entfernt. Das Lösungsmittel und der überschüssige Allylbromid wurden unter reduziertem Druck entfernt. Ausbeute: 0.940 g (1.18 mmol, 84 %).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ = 8.23 (*s,* 4H), 8.02 (*s*, 2H), 7.98 (*d*, 2H), 7.90 (*s*, 2H), 7.47-7.51 (*td*, 2H), 7.32-7.37 (*td*, 2H), 7.22 (*d*, 2H), 5.22-5.32 (*m*, 2H), 4.73-4.76 (*qq*, 2H), 4.62-4.68 (*qq*, 2H), 3.90-3.96 (*tt*, 2H), 3.69-3.74 (*tt*, 2H) ppm. ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ = 152.5, 140.7, 134.2, 132.8, 132.4, 131.9, 131.4, 130.9, 130.7, 129.6, 128.4, 127.4, 126.3, 125.9, 124.2, 122.7, 121.1, 116.7, 74.1, 25.6 ppm.

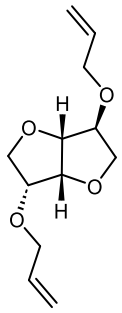
Diallyl 8'



(*R*)-3,3´-Bis([1,1´:3´,1"-Terphenyl]-5´-yl)-[1,1´-binaphthalen]-2,2´-diol (1.00 g, 1.34 mmol) und Allylbromid (0.7 mL, 6.50 mmol, 5 Äq.) wurden in 10 mL Acetonitril gelöst, dann wurde K_2CO_3 (1.23 g, 8.64 mmol) hinzugefügt und die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur für 72 h gerührt. Die Kaliumsalze

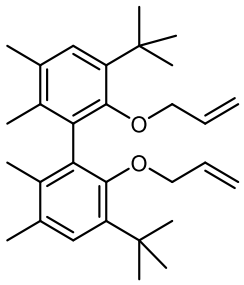
wurden durch Filtration entfernt. Lösungsmittel und überschüssiges Allylbromid wurden unter reduziertem Druck entfernt. Ausbeute: 0.978 g (1.18 mmol, 88 %).
^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ = 8.12 (*s*, 2H), 7.96-8.02 (*dd*, 6H), 7.86 (*t*, 2H), 7.74-7.77 (*d*, 8H), 7.46-7.51 (*m*, 10H), 7.38-7.42 (*m*, 4H), 7.31-7.32 (*m*, 4H), 5.32-5.41 (*m*, 2H), 4.62-4.70 (*m*, 4H), 4.12-4.17 (*dd*, 2H), 3.86-3.91 (*dd*, 2H) ppm. ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ = 154.1, 134.2, 133.9, 133.8, 129.4, 129.3, 129.2, 128.0, 126.4, 126.3, 125.6, 123.7, 116.5, 115.8. 70.1 ppm.

Diallyl 9´



Zuerst wurden Isosorbid (3.00 g, 20.00 mmol) und Allylbromid (5.15 mL, 44.44 mmol, 2.4 Äq.) in 15 mL Acetonitril gelöst, dann wurde K_2CO_3 (2.40 g, 0.0173 mol) zugegeben und die Reaktionsmischung 72 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde mittels GC-MS überwacht. Durch Filtration wurden die Kaliumsalze entfernt. Das Lösungsmittel und die überschüssige Menge an Allylbromid wurden im Vakuum entfernt. Ausbeute: 3.91 g (17.29 mmol, 87 %).
^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ = 5.70-5.77 (*m*, 2H), 5.20-5.23 (*qd* 4H), 4.38-4.40 (*m*, 2H), 4.03-4.07 (*m*, 6H), 3.86-3.90 (*q*, 2H), 3.74-3.78 (*q*, 2H) ppm.^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ = 86.2, 80.5, 69.4, 73.4, 72.3, 72.1, 70.1, 68.2, 33.1, 24.0, 23.8, 22.5 ppm.

Diallyl 10`

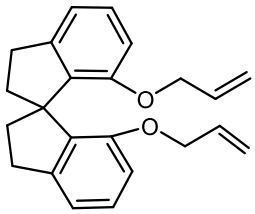


Zunächst wurden 5,5‘,6‘6-Tetramethyl-3,3‘-ditert-butyl-1,1‘-biphenyl-2,2‘-diol (2.00 g, 5.64 mmol) und Allylbromid (5.50 mL, 58.10 mmol, 2.4 Äq.) in 40 mL

Acetonitril gelöst, dann wurde K_2CO_3 (17.00 g, 0.123 mol) zugegeben und die Reaktionsmischung 72 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde mittels GC-MS überwacht. Durch Filtration wurden die Kaliumsalze entfernt. Das Lösungsmittel und die überschüssige Menge an Allylbromid wurden im Vakuum entfernt. Ausbeute: 1.78 g (4.09 mmol, 73 %).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ = 7.18 (*s*, 1H), 7.11 (*s*, 1H), 5.34-5.52 (*m*, 2H), 4.89-5.03 (*m*, 4H), 3.79-3.91 (*m*, 2H), 3.54-3.61 (*m*, 2H) ppm. ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ = 154.1, 132.9, 132.2, 130.1, 74.3, 66.9, 34.0, 33.2, 32.2, 32.0, 31.1, 26.7, 23.8, 22.1, 21.2 ppm.

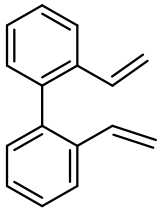
Diallyl 11`



Zunächst wurden Tetrahydro-1,1‘-spirobi[1H-inden]-7,7‘-diol (0.20 g, 0.991 mmol) und Allylbromid (0.23 mL, 2.43 mmol, 2.4 Äq.) in 7 mL Acetonitril gelöst, dann wurde K_2CO_3 (1.20 g, 8.65 mmol) zugegeben und die Reaktionsmischung 72 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde mittels GC-MS überwacht. Durch Filtration wurden die Kaliumsalze entfernt. Das Lösungsmittel und die überschüssige Menge an Allylbromid wurden im Vakuum entfernt. Ausbeute: 0.268 g (0.81 mmol, 81 %).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ = 7.08-7.11 (*t*, 2H), 6.84-6.86 (*d*, 2H), 6.57-6.59 (*d*, 2H), 5.55-5.64 (*m*, 2H), 4.84-4.87 (*dd*, 2H), 4.59-4.64 (*dd*, 2H), 4.19-4.33 (*q*, 4H) ppm. ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ = 155.4, 145.2, 137.3, 133.1, 127.5, 117.0, 115.2, 67.9, 59.2, 38.0, 31.5 ppm.

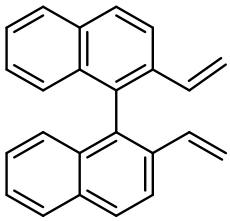
Diallyl 12`



Beginnend wurden 1,1‘-biphenyl-2,2‘-dicarbaldeyd (0.100 g, 0.475 mmol) und Allylbromid (1.08 mL, 11.41 mmol, 2.4 Äq.) in 7 mL Acetonitril gelöst, dann wurde K_2CO_3 (1.20 g, 8.65 mmol) zugegeben und die Reaktionsmischung 72 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde mittels GC-MS überwacht. Durch Filtration wurden die Kaliumsalze entfernt. Das Lösungsmittel und die überschüssige Menge an Allylbromid wurden im Vakuum entfernt. Ausbeute: 0.090 g (0.44 mmol, 92 %).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ = 7.54-7.56 (*d*, 2H), 7.39-7.44 (*t*, 4H), 7.30-7.34 (*t*, 2H), 6.42-6.51 (*q*, 2H), 6.12-6.17 (*q*, 2H) ppm. ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ = 136.1, 131.1, 127.4, 126.9, 125.6, 124.4, 123.5, 121.3, 6 ppm.

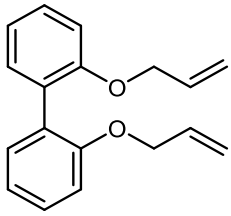
13`



Zunächst wurden 1,1‘-binaphthalene-2,2‘-dicarbaldehyd (2.00 g, 6.45 mmol) und Allylbromid (1.45 mL, 15.48 mmol, 2.4 Äq.) in 40 mL Acetonitril gelöst, dann wurde K_2CO_3 (1.20 g, 8.65 mmol) zugegeben und die Reaktionsmischung 72 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde mittels GC-MS überwacht. Durch Filtration wurden die Kaliumsalze entfernt. Das Lösungsmittel und die überschüssige Menge an Allylbromid wurden im Vakuum entfernt. Ausbeute: 1.29 g (4.21mmol, 65 %).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ = 9.62 (*d*, 2H), 8.19-8.22 (*d*, 2H), 8.12-8.15 (*d*, 2H), 8.01-8.03 (*d*, 2H), 7.62-7.66 (*td*, 2H), 7.36 (*td*, 2H), 7.22-7.26 (*d*, 2H), 5.66-5.69 (*qq*, 2H), 5.53-5.56 (*dd*, 2H) ppm. ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ = 140.1, 133.2, 131.0, 127.4, 126.4, 125.4. 124.1, 123.7, 67.0, 65.3 ppm.

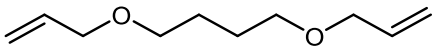
Diallyl 14‘



Zuerst wurden 2,2'-Biphenol (5.00 g, 26,85 mmol) und Allylbromid (6.10 mL, 64.44 mmol, 2.4 Äq.) in 40 mL Acetonitril gelöst, dann wurde K_2CO_3 (24.00 g, 0.173 mol) zugegeben und die Reaktionsmischung 72 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde mittels GC-MS überwacht. Durch Filtration wurden die Kaliumsalze entfernt. Das Lösungsmittel und die überschüssige Menge an Allylbromid wurden im Vakuum entfernt. Ausbeute: 4.01 g (15.10 mmol, 56 %).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ = 7,26 (*dd*, 4H), 6,98 (*dt*, 2H), 6,91 (*d*, 2H), 5,84-5,93 (*m*, 2H), 5,08- 5,21 (*m*, 4H), 4,67 (*q*, 4H) ppm. ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ = 156.1, 133.6, 133.6, 131.5, 128.4, 128.4, 120.5, 116.4, 112.3, 68.9 ppm.

Diallyl 15‘



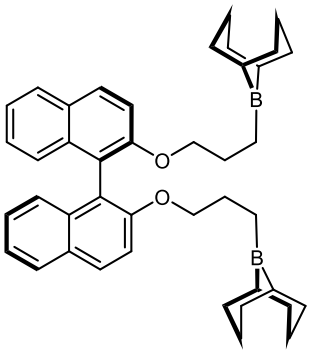
1,4-Butandiol (1.00 g, 11.09 mmol) und Allylbromid (2.30 mL, 26.61 mmol, 2.4 Äq.) wurden in 25 mL Acetonitril gelöst, dann wurde K_2CO_3 (8.10 g, 0.05 mol) zugegeben und das Reaktionsgemisch 72 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde mittels GC-MS überwacht. Durch Filtration wurden die Kaliumsalze entfernt. Das Lösungsmittel und die überschüssige Menge an Allylbromid wurden unter vermindertem Druck entfernt. Ausbeute: 0.400 g (2.35 mmol, 21 %).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ = 5.86-5.95 (*m*, 2H), 5.23-5.29 (*m*, 2H), 5.14-5.18 (*m*, 2H), 3.96 (*dt*, 4H), 3.43-3.46 (*m*, 4H), 1.64-1.67 (*m*, 4H) ppm. ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ = 135,0, 134,9, 116,7, 71,8, 70,1, 26,5 ppm.

III.3 Synthese der Diborane

Allgemeine Vorschrift: In einem ofengetrocknetem Schlenkkolben wurde die entsprechende Diallyl-Spezie unter Stickstoffzufuhr zugesetzt. 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan in THF (0.5 M) (2.9 Äquivalente) wurde über eine Kanüle/Septum zugegeben. Anschließend wurde die Reaktionsmischung über Nacht bei 60 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösemittel unter verminderten Druck entfernt. Nach Umkristallisation aus Pentan (-36 °C) wurde das Diboran als Feststoff erhalten.

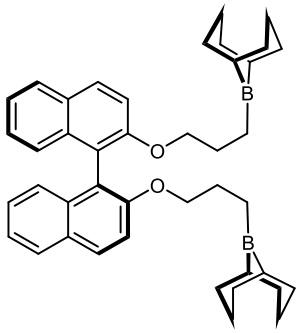
Diboran 1



Die allgemeine Vorschrift wurde angewendet, wobei Diallylspezies **1'** (0.400 g, 1.09 mmol, 1 Äq.) und 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan in THF (0.5 M) (4.4 mL, 3.16 mmol, 2.9 Äq.) verwendet wurden. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei 60 °C gerührt. Nach Reinigung wurde enantiomerenreines Diboran **1** als weißer Feststoff erhalten. Kristalle, die geeignet für Strukturanalyse sind, wurden durch Umkristallisation in Pentan bei -36 °C in der *Glove Box* erhalten. Ausbeute: 0.612 g (1.00 mmol, 92 %).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ = 7.82-7.92 (*dd*, 4H), 7.41-7.43 (*d*, 2H), 7.18-7.31 (*m*, 6H), 3.87-4.0 (*m*, 4H) ppm. ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ = 154.8, 134.4, 129.4, 129.2, 127.9, 126.2, 123.5, 120.9, 116.3, 116.3, 72.3, 33.1, 30.9, 24.6, 23.2 ppm. ^{11}B NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ = 90.64 ppm. HRMS (ESI): m/z berechnet für $C_{42}H_{52}B_2O_2$ = 610.42, gefunden $C_{42}H_{52}B_2O_2Na^+$: 633.36.

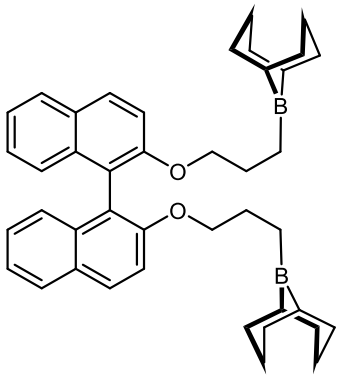
Diboran *(S)*-1



Die allgemeine Vorschrift wurde angewendet, wobei Diallylspezies (*S*)-**1**' (0.600 g, 1.63 mmol, 1 Äq.) und 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan in THF (0.5 M) (7.5 mL, 5.38 mmol, 2.9 Äq.) verwendet wurden. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei 60 °C gerührt. Nach Reinigung wurde Racemisches Diboran **1** als weißer Feststoff erhalten. Ausbeute: 0.890 g (1.45 mmol, 89 %).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ = 7.90-8.00 (*dd*, 4H), 7.48-7.50 (*d*, 2H), 7.26-7.39 (*m*, 2H), 7.26-7.27 (*m*, 4H), 3.94-4.08 (*m*, 4H) ppm. ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ = 154.7, 154.3, 134.3, 129.1, 127.8, 126.2, 125.5, 123.4, 120.8, 115.9, 72.1, 33.0, 26.7, 25.7, 24.5, 23.1 ppm.

Diboran *rac*-1

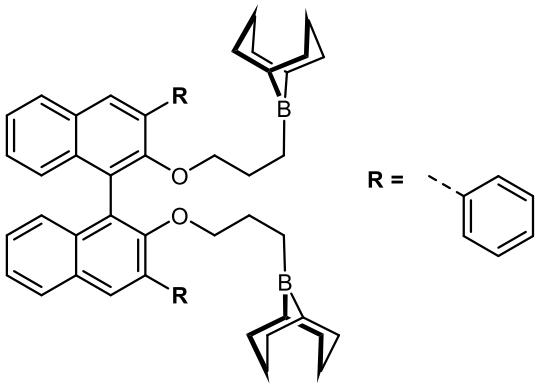


Die allgemeine Vorschrift wurde angewendet, wobei Diallylspezies *rac*-**1**' (0.400 g, 1.09 mmol, 1 Äq.) und 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan in THF (0.5 M) (4.4 mL, 3.16 mmol, 2.9 Äq.) verwendet wurden. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei 60 °C gerührt. Nach Reinigung wurde Racemisches Diboran **1** als weißer Feststoff erhalten. Ausbeute: 0.572 g (0.93 mmol, 86 %).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ = 7.82-7.93 (*dd*, 4H), 7.41-7.43 (*d*, 2H), 7.18-7.30 (*m*, 6H), 3.87-4.01 (*m*, 4H) ppm. ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ = 154.7, 134.3, 129.3, 129.0, 127.8, 126.0, 125.6, 123.4, 120.8, 116.1, 72.1, 33.0, 30.8, 24.5, 23.1 ppm.

HRMS (ESI): m/z berechnet für $C_{42}H_{52}B_2O_2$ = 610.42, gefunden $C_{42}H_{52}B_2O_2Na^+$: 633.35.

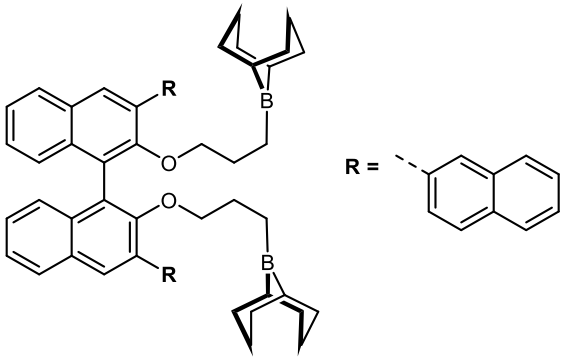
Diboran 2



Die allgemeine Vorschrift wurde angewendet, wobei Diallylspezies **2'** (0.400 g, 0.771 mmol, 1 Äq.) und 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan in THF (0.5 M) (3 mL, 2.18 mmol, 2.9 Äq.) verwendet wurden. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei 60 °C gerührt. Nach Reinigung wurde enantiomerenreines Diboran 2 als weißer Feststoff erhalten. Ausbeute: 0.490 g (6.42 mmol, 90 %).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ = 7.96 (*s*, 2H), 7.91 (*d*, 2H), 7.79 (*dd*, 4H), 7.38-7.48 (*m*, 8H), 7.27 (*dd*, 4H), 3.48 (*q*, 2H), 3.17 (*q*, 2H) ppm. ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ = 152.8, 138.2, 134.6, 132.8, 129.6, 129.0, 128.4, 127.0, 126.9, 126.0, 125.3, 124.9, 123.6, 31.8, 29.5, 24.6, 23.7, 22.0 ppm. ^{11}B NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ = 58.53 ppm. HRMS (ESI): m/z berechnet für $C_{52}H_{60}B_2O_2$ = 762.48, gefunden $C_{52}H_{60}B_2O_2Na^+$: 785.46.

Diboran (*R*)-3

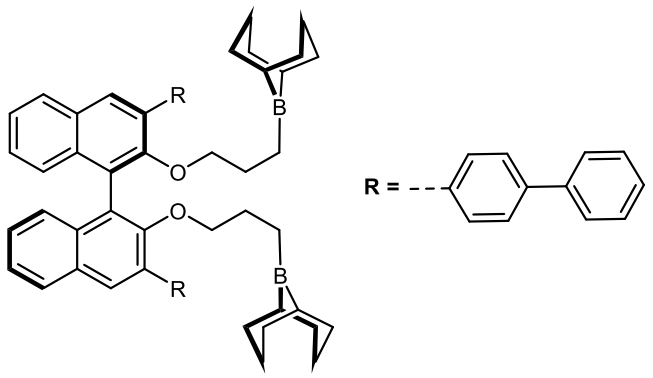


Die allgemeine Vorschrift wurde angewendet, wobei die Diallyl-Spezies **3'** (0.929 g, 1.50 mmol, 1 Äq.) und 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan in THF (0.5 M) (8.7 mL, 3.00 mmol, 2 Äq.) verwendet wurden. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei

Raumtemperatur gerührt. Nach Reinigung wurde Diboran **(*R*)-3** als weißer Feststoff erhalten. Ausbeute: 1.13 g (1.31 mmol, 88 %).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ = 8.23 (*s*, 2H), 8.06 (*s*, 2H), 7.88-7.96 (*m*, 10H), 7.49-7.52 (*m*, 4H), 7.39-7.42 (*td*, 2H), 7.28-7.31 (*td*, 2H), 3.45-3.53 (*q*, 2H), 3.16-3.21 (*q*, 2H), 1.77-1.87 (*m*, 12H), 1.55-1.65 (*m*, 14H), 1.21-1.31 (*m*, 8H), 0.69-0.77 (*m*, 2H), 0.47-0.55 (*m*, 2H) ppm. ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ = 154.2, 137.2, 135.6, 134.1, 133.7, 132.8, 131.0, 130.6, 128.2, 127.8, 127.6, 126.3, 126.1, 124.9, 34.3, 33.6, 33.0, 24.9, 23.3, 23.2, 22.5, 14.2 ppm. ^{11}B NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ = 59.3 ppm. HRMS (ESI): m/z berechnet für $C_{62}H_{62}B_2O_2$ = 860.51, gefunden $C_{62}H_{63}B_2O_2^+$: 861.51.

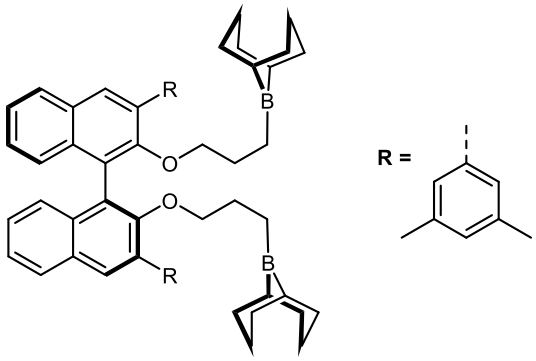
Diboran (*R*)-4



Die allgemeine Vorschrift wurde angewendet, wobei die Diallyl-Spezies **4'** (0.700 g, 1.04 mmol, 1 Äq.) und 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan in THF (0.5 M) (4.2 mL, 2.08 mmol, 2 Äq.) verwendet wurden. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Reinigung wurde Diboran ***(R)*-4** als weißer Feststoff erhalten. Ausbeute: 0.827 g (0.91 mmol, 87 %).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ = 8.03 (*s*, 2H), 7.88-7.95 (*q*, 6H), 7.69-7.74 (*m*, 8H), 7.48-7.52 (*t*, 4H), 7.37-7.45 (*m*, 4H), 7.27-7.33 (*m*, 6H), 3.53-3.59 (*q*, 2H), 3.20-3.26 (*q*, 2H), 1.60-1.70 (*m*, 14H), 1.24-1.38 (*m*, 14H), 0.96-1.02 (*m*, 4H), 0.74-0.83 (*m*, 2H), 0.51-0.60 (*m*, 2H) ppm. ^{13}C NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ = 154.1, 141.1, 140.0, 135.3, 134.1, 130.9, 130.2, 130.0, 128.9, 128.1, 127.4, 127.2, 126.9, 126.6, 126.2, 124.9, 33.0, 30.8, 25.0, 23.2 ppm. ^{11}B NMR (MHz, $CDCl_3$) δ = 58.6 ppm. HRMS (ESI): m/z berechnet für $C_{66}H_{68}B_2O_2$ = 914.54, gefunden $C_{66}H_{69}B_2O_2^+$: 915.55.

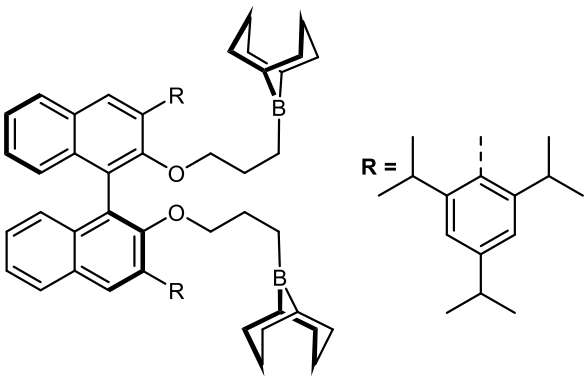
Diboran (*S*)-5



Die allgemeine Vorschrift wurde angewendet, wobei die Diallylspezies **5'** (0.942 g, 1.64 mmol, 1 Äq.) und 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan in THF (0.5 M) (6.5 mL, 3.27 mmol, 2 Äq.) verwendet wurden. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Reinigung wurde enantiomerenreines Diboran ***(S)*-5** als weißer Feststoff erhalten. Ausbeute: 1.23 g (1.50 mmol, 92 %).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ = 7.91 (*s*, 2H), 7.87 (*d*, 2H), 7.37 (*d*, 6H), 7.23-7.26 (*m*, 4H), 7.00 (*s*, 2H), 3.48-3.53 (*q*, 2H), 3.14-3.20 (*q*, 2H), 2.38 (*s*, 12H), 1.65-1.83 (*m*, 14H), 1.17-1.40 (*m*, 14H), 1.01-1.05 (*m*, 4H), 0.73-0.82 (*m*, 2H), 0.56-0.64 (*m*, 2H) ppm. ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ = 154.0, 139.3, 137.6, 135.9, 133.9, 130.8, 130.1, 128.9, 128.0, 127.4, 126.5, 126.2, 126.0, 124.7, 42.1, 33.1, 30.8, 27.3, 25.8, 24.9, 23.3, 21.5 ppm. ^{11}B NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ = 58.4 ppm. HRMS (ESI): m/z berechnet für $C_{58}H_{68}B_2O_2$ = 818.54, gefunden $C_{58}H_{68}B_2O_2$: 818.54.

Diboran (*S*)-6

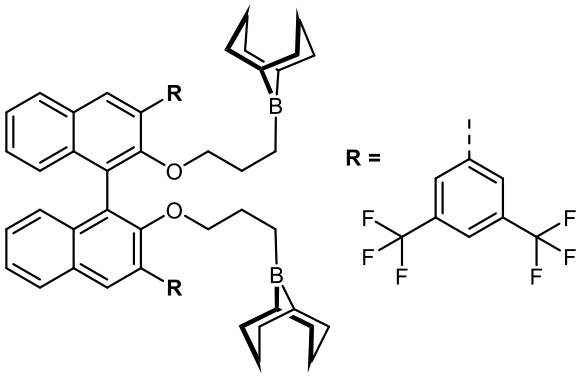


Die allgemeine Vorschrift wurde angewendet, wobei die Diallylspezies **6'** (0.400 g, 0.52 mmol, 1 Äq.) und 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan in THF (0.5 M) (3.0 mL, 1.04 mmol, 2 Äq.) verwendet wurden. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei

Raumtemperatur gerührt. Nach Reinigung wurde enantiomerenreines Diboran ***(S)*-6** als weißer Feststoff erhalten. Ausbeute: 0.452 g (0.44 mmol, 86 %).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ = 7.79-7.81 (*d*, 2H), 7.73 (*s*, 2H), 7.32-7.36 (*m*, 4H), 7.22-7.26 (*m*, 2H), 7.03-7.06 (*dd*, 4H), 3.12-3.17 (*q*, 2H), 3.01-3.06 (*q,* 2H), 2.81-2.93 (*m*, 6H), 1.60-1.70 (*m*, 14H), 1.21-1.36 (*m*, 28H), 1.13-1.15 (*d*, 12H), 0.97-0.99 (*d*, 2H), 0.74-0.83 (*m*, 2H), 0.54-0.62 (*m*, 2H), 0.43-0.52 (*m*, 2H) ppm. ^{13}C NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ = 154.8, 148.1, 147.5, 146.8, 134.7, 134.1, 133.5, 130.7, 130.3, 127.9, 126.1, 125.7, 124.4, 120.7, 42.1, 34.4, 34.3, 32.9, 31.1, 30.9, 27.3, 27.2, 26.8, 24.8, 24.3, 24.2, 23.5, 23.4, 23.2, 22.1 ppm. ^{11}B NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ = 59.1 ppm. HRMS (ESI): m/z berechnet für $C_{72}H_{96}B_2O_2$ = 1014.70, gefunden $C_{72}H_{97}B_2O_2^+$: 1015.68.

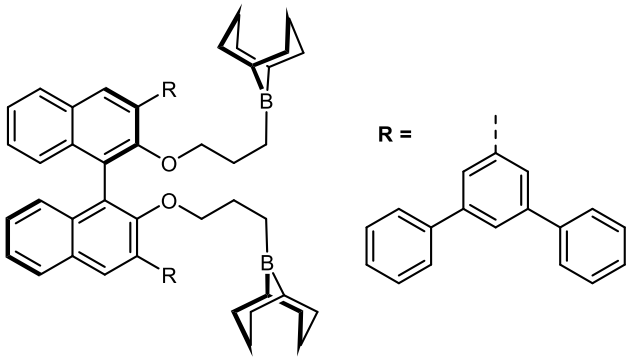
Diboran (*R*)- or (*S*)-7



Die Allgemeine Vorschrift wurde angewendet, wobei die Diallylspezies **7'** ((*R*)- oder (*S*)-Enantiomer, 0.940 g, 1.18 mmol, 1 Äq.) und 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan in THF (0.5 M) (4.7 mL, 2.37 mmol, 2 Äq.) verwendet wurden. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Reinigung wurde Diboran ***(R)*-7**/***(S)*-7** als weißer Feststoff erhalten. Ausbeute: 1.10 g (1.06 mmol, 90 %).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ = 8.26 (*s*, 4H), 8.01 (*s*, 2H), 7.96 (*d*, 2H,), 7.90 (*s*, 2H), 7.44-7.48 (*td*, 2H), 7.31-7.35 (*td*, 2H), 7.24 (*s*, 2H), 3.41-3.47 (*q*, 2H), 3.12-3.17 (*q,* 2H), 1.63-1.87 (*m*, 14H), 1.15-1.34 (*m*, 14H), 0.96-1.03 (*m*, 4H), 0.71-0.80 (*m*, 2H), 0.54-0.62 (*m*, 2H) ppm. ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ = 153.2, 141.2, 134.6, 132.6, 130.8, 129.7, 128.5, 127.4, 126.1, 125.7, 124.4, 122.8, 33.0, 30.8, 24.8, 23.1 ppm. ^{11}B NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ = 58.9 ppm. HRMS (ESI): m/z berechnet für $C_{58}H_{56}B_2F_{12}O_2$ = 1034.43, gefunden $C_{58}H_{56}B_2F_{12}O_2$: 1034.42.

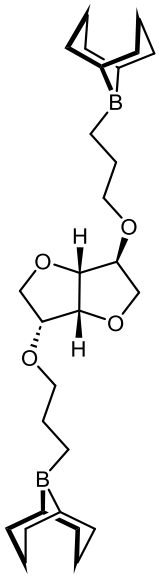
Diboran (*R*)-8



Die Allgemeine Vorschrift wurde angewendet, wobei die Diallylspezies **8'** (0.978 g, 1.19 mmol, 1 Äq.) und 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan in THF (0.5 M) (4.7 mL, 2.38 mmol, 2 Äq.) verwendet wurden. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Reinigung wurde Diboran **(*R*)-8** als weißer Feststoff erhalten. Ausbeute: 1.02 g (0.95 mmol, 80 %).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ = 7.89 (*s*, 2H), 7.81 (*d*, 4H), 7.73-7.75 (*d*, 2H), 7.64 (*t*, 2H), 7.52-7.55 (*d*, 8H), 7.05-7.28 (*m*, 18H), 3.45-3.57 (*q*, 2H), 3.09-3.15 (*q*, 2H), 1.33-1.46 (*m*, 14H), 1.02-1.12 (*m*, 16H), 0.67-0.75 (*m*, 4H), 0.56-0.65 (*m*, 2H), 0.40-0.48 (*m*, 2H) ppm. ^{13}C NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ = 153.9, 141.8, 141.3, 140.3, 135.6, 134.1, 130.9, 130.4, 128.9, 128.2, 127.6, 127.4, 126.7, 126.4, 125.0, 33.6, 33.4, 33.0, 30.7, 25.1, 23.2, 14.2 ppm. ^{11}B NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ = 58.5 ppm. HRMS (ESI): m/z berechnet für $C_{78}H_{76}B_2O_2$ = 1067.08, gefunden $C_{78}H_{77}B_2O_2^+$: 1068.50.

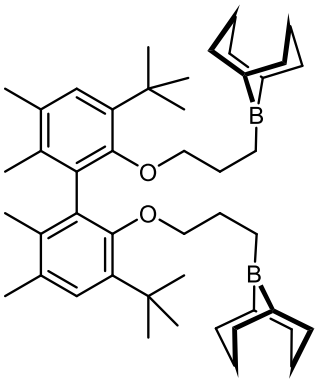
Diboran 9



Die allgemeine Vorschrift wurde angewendet, wobei die Diallylspezies **9'** (1.00 g, 4.42 mmol, 1 Äq.) und 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan in THF (0.5 M) (16.6 mL, 8.84 mmol, 2 Äq.) verwendet wurden. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Reinigung wurde Diboran **9** als weißer Feststoff erhalten. Ausbeute: 2.02 g (4.21 mmol, 96 %).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ = 4.62-4.64 (t, 2H), 4.51-4.52 (d, 2H), 3.98-4.02 (m, 4H), 3.65-3.71 (q, 2H), 3.57-3.61 (t, 2H), 3.42-3.50 (m, 6H) ppm ^{13}C NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ = 85.4, 79.4, 79.1, 72.5, 72.2, 71.2, 68.7, 67.0, 32.2, 32.1, 23.9, 23.8, 22.2 ppm. ^{11}B NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ = 58.1 ppm. HRMS (ESI): m/z berechnet für $C_{28}H_{48}B_2O_4$ = 479,37, gefunden $C_{28}H_{48}B_2O_4$: 479,29.

Diboran 10

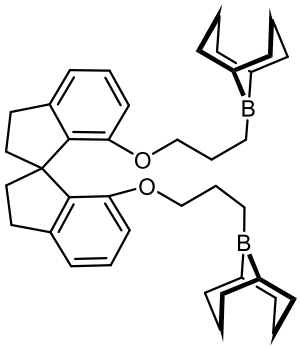


Die allgemeine Vorschrift wurde angewendet, wobei die Diallylspezies **10'** (0.300 g, 0.690 mmol, 1 Äq.) und 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan in THF (0.5 M) (2.8 mL, 1.656

mmol, 2 Äq.) verwendet wurden. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Reinigung wurde Diboran **10** als weißer Feststoff erhalten. Ausbeute: 0.398 g (0.586 mmol, 85 %).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ = 7.09 (*s*, 2H), 3.54-3.58 (*m*, 2H), 3.42-3.47 (*m*, 2H), 3.00-3.05 (*m*, 2H) ppm. ^{13}C NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ = 154.3, 133.5, 132.2, 129.2, 73.4, 55.9, 33.7, 32.2, 32.1, 32.0, 30.1, 25.8, 24.6, 22.2, 22.1 ppm. ^{11}B NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ = 58.6 ppm. HRMS (ESI): m/z berechnet für $C_{46}H_{72}B_2O_2$ = 678.57, gefunden $C_{46}H_{73}B_2O_2^+$: 679.58.

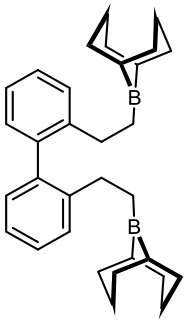
Diboran 11



Die allgemeine Vorschrift wurde angewendet, wobei die Diallylspezies *rac*-**11'** (0.268 g, 0.806 mmol, 1 Äq.) und 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan in THF (0.5 M) (3.2 mL, 1.61 mmol, 2 Äq.) verwendet wurden. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Reinigung wurde Diboran **11** als weißer Feststoff erhalten. Ausbeute: 0.412 g (0.714 mmol, 89 %).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ = 7.00-7.04 (*t*, 2H), 6.73-6.75 (*d*, 2H), 6.53-6.55 (*d*, 2H), 3.58-3.62 (*q*, 2H), 3.52-3.56 (*q*, 2H) ppm. ^{13}C NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ = 155.0, 143.9, 136.3, 126.4, 115.3, 107.9, 68.4, 66.8, 58.2, 37.4, 32.3, 32.0, 30.7 ppm. ^{11}B NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ = 59.3 ppm. HRMS (ESI): m/z berechnet für $C_{39}H_{54}B_2O_2$ = 576,43, gefunden $C_{39}H_{54}B_2O_2$: 576,30.

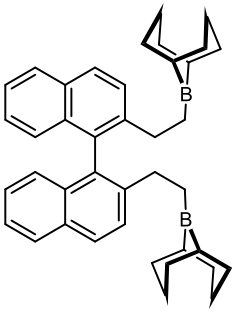
Diboran 12



Die allgemeine Vorschrift wurde angewendet, wobei **12'** (0.050 g, 0.24 mmol, 1 Äq.) und 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan in THF (0.5 M) (1.0 mL, 0.73 mmol, 2 Äq.) verwendet wurden. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Reinigung wurde Diboran **12** als weißer Feststoff erhalten. Ausbeute: 0.094 g (0.208 mmol, 87 %).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ = 7.30-7.31 (*m*, 4H), 7.19-7.23 (*m*, 2H), 7.14-7.16 (*m*, 2H), 4.02-4.06 (*m*, 2H), 3.76-3.79 (*m*, 2H) ppm. ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ = 141.1, 138.1, 128.3, 127.3, 126.2, 125.1, 124.5, 12.3, 38.6, 35.4, 34.2ppm.^{11}B NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ = 58.3 ppm. HRMS (ESI): m/z berechnet für $C_{32}H_{43}B_2$ = 449.47, gefunden $C_{32}H_{44}B_2^+$ = 450.36.

Diboran 13

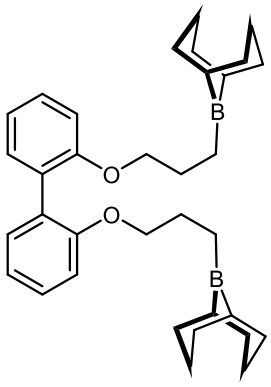


Die allgemeine Vorschrift wurde angewendet, wobei **13'** (0.940 g, 3.06 mmol, 1 Äq.) und 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan in THF (0.5 M) (12.5 mL, 9.18 mmol, 2 Äq.) verwendet wurden. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Reinigung wurde Diboran **13** als weißer Feststoff erhalten. Ausbeute: 1.39 g (2.52 mmol, 83 %).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ = 7.79-7.86 (*q*, 4H), 7.48-7.50 (*d*, 2H), 7.28-7.32 (*m*, 2H), 7.10-7.14 (*m*, 2H), 7.03-7.05 (*td*, 2H), 2.38-2.54 (*m*, 4H) ppm.^{13}C NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ = 140.2, 133.0, 132.2, 131.0, 126.7, 126.0, 125.4. 124.7, 123.7, 67.0, 64.7,

33.1, 32.0, 31.9, 27.4, 24.6, 22.2, 22.0, 17.9, 12.9 ppm. ^{11}B NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ = 58.5 ppm. HRMS (ESI): m/z berechnet für $C_{40}H_{48}B_2$ = 550.44, gefunden $C_{40}H_{48}B_2$: 550.30.

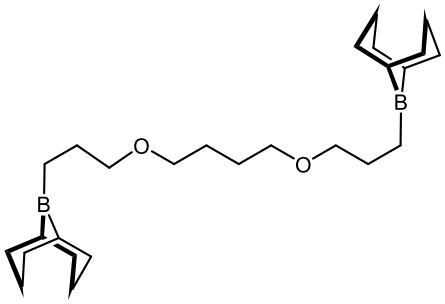
Diboran 14



Die Allgemeine Vorschrift wurde angewendet, wobei die Diallylspezies **14'** (1.00 g, 3.75 mmol, 1 Äq.) und 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan in THF (0.5 M) (15 mL, 10.88 mmol, 2.9 Äq.) verwendet wurden. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei 60 °C gerührt. Nach Reinigung wurde Diboran **14** als weißer Feststoff erhalten. Ausbeute: 1.53 g (2.99 mmol, 80 %).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ = 7.25-7.29 (*m*, 4H), 6.94-6.98 (*m*, 4H), 3.88 (*t*, 4H) ppm. ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ = 156.8, 131.8, 128.5, 128.4, 120.1, 112.5, 33.2, 24.5, 23.3 ppm. ^{11}B NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ = 58.59 ppm. HRMS (ESI): m/z berechnet für $C_{32}H_{48}B_2O_2$ = 510.38, gefunden $C_{32}H_{49}B_2O_2^+$: 511.39.

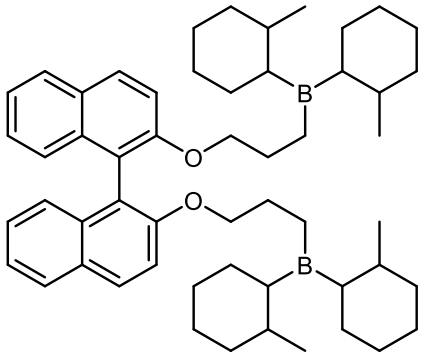
Diboran 15



Die allgemeine Vorschrift wurde angewendet, wobei die Diallylspezies **15'** (0.180 g, 1.05 mmol, 1 Äq.) und 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan in THF (0.5 M) (4.3 mL, 3.06 mmol, 2.9 Äq.) verwendet wurden. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei 60 °C gerührt. Nach Reinigung wurde aliphatisches Diboran **15** als weißer Feststoff erhalten. Ausbeute: 0.387 g (0.933 mmol, 89 %).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ = 3.48-3.51 (*m*, 4H), 3.42 (*t*, 4H), 1.76-1.87 (*m*, 18H), 1.62-1.72 (*m*, 14H), 1.22-1.30 (*m*, 8H) ppm. ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ = 73.2, 71.0, 33.6, 33.4, 26.3, 25.1, 23.5, 23.3 ppm. HRMS (ESI): m/z berechnet für $C_{26}H_{48}B_2O_2$ = 414.38, gefunden $C_{26}H_{48}B_2O_2^+$: 415.26.

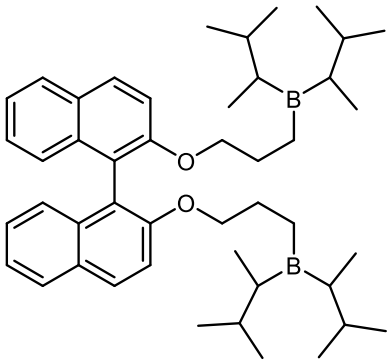
Diboran 16



Zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung von Boran-Dimethylsulfid (0.27 ml, 2.72 mmol, 3 Äq.) in THF (1.5 ml) wurde eine auf 0 °C gekühlten Lösung von 1-Methyl-1-cyclohexen (0.53 g, 5.46 mmol, 6 Äq.) in THF (1.5 ml) gegeben und die Mischung für 1.3 h bei 0 °C gerührt. Zu der Reaktionsmischung wurde diallyl-**1'** (0.33 g, 0.91 mmol, 1 Äq.) gelöst in THF (1.5 ml) gegeben und die Reaktion bei 0°C bis zum vollständigen Umsatz von diallyl-**1'** gerührt. Beide Reaktionen wurde mittels ^{1}H-NMR überprüft. Zur Aufarbeitung wurde das Rohprodukt in Diethylether gelöst und das überschüssige Boran durch Zugabe von Pentan ausgefällt. Das Lösungsmittel wurde vom Bodensatz abdekantiert und anschließend unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde als ein weißer Feststoff erhalten. Ausbeute: 0.621 g (0.797 mmol, 87 %).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.90 (*d*, 2H), 7.82 (*d*, 2H), 7.41 (*d*, 2H), 7.31-7.24 (*m*, 2H), 7.22-7.09 (*m*, 4H), 4.00-3.86 (*m*, 4H) ppm. ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 154.8, 134.4, 129.4, 129.2, 127.9, 126.1, 125.6, 123.5, 116.1, 72.6, 36.6, 36.5, 33.7, 33.6, 33.4, 27.2, 27.0, 26.9, 25.2, 24.4, 24.2 ppm. ^{11}B-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 86.12 ppm. HRMS (ESI): m/z berechnet für $C_{54}H_{76}B_2O_2$ = 778.60; gefunden: 778.60.

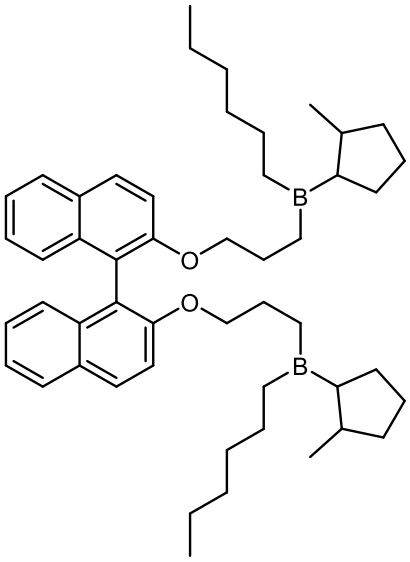
Diboran 17



Zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung von Boran-Dimethylsulfid (0.27 ml, 2.72 mmol, 3 Äq.) in THF (1.5 ml) wurde eine auf 0 °C gekühlten Lösung von 2-Methyl-2-buten (0.38 g, 5.46 mmol, 6 Äq.) in THF (1.5 ml) gegeben und die Mischung für 1 h bei 0 °C gerührt. Zu der Reaktionsmischung wurde diallyl-**1'** (0.33 g, 0.91 mmol, 1 Äq.) gelöst in THF (1.5 ml) gegeben und die Reaktion für weitere 1 h bei 0°C gerührt. Der vollständige Umsatz beider Reaktionen wurde mittels ^{1}H-NMR überprüft. Zur Aufarbeitung wurde das Rohprodukt in Diethylether gelöst und das überschüssige Boran durch Zugabe von Pentan ausgefällt. Das Lösungsmittel wurde vom Bodensatz abdekantiert und anschließend unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde als eine farblose ölige Flüssigkeit erhalten. Ausbeute: 0.487 g (0.722 mmol, 79 %).

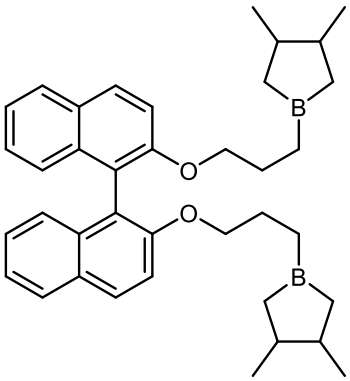
^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.90 (*d*, 2H), 7.82 (*d*, 2H), 7.40 (*d*, 2H), 7.32-7.24 (*m*, 2H), 7.22-7.10 (*m*, 4H), 3.99-3.85 (*m*, 4H) ppm. ^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 154.8, 134.3, 129.4, 124.2, 127.9, 126.1, 125.6, 123.5, 120.8, 115.9, 72.4, 66.0, 38.4, 37.3, 34.3, 30.3, 30.0, 25.4, 25.3, 24.7, 22.5, 21.3, 21.3, 15.4, 14.2, 12.1, 11.6 ppm.^{11}B-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 84.35 ppm.

Diboran 19



Zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung von Boran-Dimethylsulfid (0.36 ml, 3.63 mmol, 4 Äq.) in THF (1.5 ml) wurde eine auf -20 °C gekühlten Lösung von 1-Methyl-1-cyclopenten (0.30 g, 3.63 mmol, 4 Äq.) in THF (1.5 ml) gegeben und die Mischung für 40 min bei -20 °C gerührt. Zu der Reaktionsmischung wurde 1-Hexen (0.31 g, 3.63 mmol, 4 Äq.) gelöst in THF (1.5 ml) gegeben und die Reaktion für weitere 120 min bei -20 °C gerührt. Anschließend wurde diallyl-**1'** (0.33 g, 0,91 mmol, 1 Äq.) gelöst in THF (1.5 ml) zu der Reaktionsmischung hinzugegeben und die Reaktion bis zum vollständigen Umsatz von diallyl-**1'** gerührt. Alle drei Reaktionen wurde mittels ^{1}H-NMR überprüft. Das Produkt konnte nicht isoliert werden.

Diboran 21



Zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung von Boran-Dimethylsulfid (0.41 ml, 4.08 mmol, 4.5 Äq.) in THF (1.5 ml) wurde eine auf 0 °C gekühlten Lösung von 2-Methyl-2-buten (0.34 g, 4.08 mmol, 4.5 Äq.) in THF (1.5 ml) gegeben und die Mischung für 100 min bei 0 °C gerührt. Zu der Reaktionsmischung wurde diallyl-**1'** (0.33 g, 0.91 mmol, 1

Äq.) gelöst in THF (1.5 ml) gegeben und die Reaktion bis zum vollständigen Umsatz von diallyl-**1'** bei 0°C gerührt. Beide Reaktionen wurden mittels ^{1}H-NMR überprüft. Das Produkt wurde als eine farblose ölige Flüssigkeit erhalten. Ausbeute: 0.410 g (0.73 mmol, 81 %).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.96 (*d*, 2H), 7.92z (*d*, 2H), 7.44 (*d*, 2H), 7.35-7.27 (*m*, 2H), 7.25-7.17f (*m*, 4H), 4.05-3.80 (*m*, 4H) ppm. ^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 154.6, 134.3, 129.3, 129.0, 127.9, 126.4, 126.0, 125.6, 123.4, 120.9, 116.2, 72.0, 65.9, 42.7, 42.6, 37.6, 25.8, 25.7, 21.1, 21.0, 16.9 ppm.

III.4 Allgemeine Polymerisationsverfahren

Alle Polymerisationen wurden in der *Glove Box* durchgeführt. Zuerst wurde das Diboran (0,017 mmol, 2 Äq.) in (*R*)- oder (*S*)-PO (17,04 mmol, 2000 Äq.) und THF (4,28 mL) gelöst. Anschließend wurde der Inititiator Benzylalkohol (0,0425 mmol, 5 Äq.) und die entsprechende Organobase (0,0085 mmol, 1 Äq.) hinzugefügt, um ein Gesamtverhältnis von Organobase/Diboran/Initiator/PO = 1:2:5:2000 zu erreichen. Die Reaktion wurde durch Entfernen des übrig gebliebenen Propylenoxid abgebrochen. Das Molekulargewicht des Polyethers wurde mittels GPC-Analyse ($CHCl_3$) und ^{1}H-NMR bestimmt. Die Anzahl der durchschnittlichen PO-Wiederholungseinheiten wurde ebenfalls aus ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) unter Verwendung des PO(-CH_2) (δ = 3.38-3.42 ppm) und Ph-CH_2-OR-Signals (δ = 4.55 ppm) berechnet.

III.5 Allgemeines Verfahren für kinetische Analysen

Alle Polymerisationen wurden in der *Glove Box* durchgeführt. Zuerst wurde das Diboran (0.017 mmol, 2 Äq.) in (*R*)- oder (*S*)-PO (8.52 mmol, 1000 Äq.) und THF (4.28 mL) gelöst. Anschließend wurde der Initiator BnOH (0.0425 mmol, 5 Äq.) und die entsprechende Organobase (0.0085 mmol, 1 Äq.) hinzugefügt um ein Gesamtverhältnis von Organobase/Diboran/Initiator/PO = 1:2:5:1000 zu erreichen. Nach Beginn der Polymerisation wurden in bestimmten Zeitintervallen Aliquots von 20 µL mit einer Pipette (Eppendorf) entnommen und mit feuchtem $CDCl_3$ gequencht. Das Molekulargewicht des Polyethers wurde mittels GPC-Analyse ($CHCl_3$) und ^{1}H-NMR bestimmt. Die Anzahl der durchschnittlichen PO-Wiederholungseinheiten

wurde ebenfalls aus ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) unter Verwendung des PO (-CH_2) (δ = 3.38-3.42 ppm) und Ph-CH_2-OR-Signals (δ = 4.55 ppm) berechnet.

III.6 Allgemeines Verfahren zur Herstellung von Blockcopolymeren

Die Polymerisationen wurden in der *Glove Box* durchgeführt. Zunächst wurde das Diboran **1** (0.017 mmol, 2 Äq.) in PO (0.493 g, 8.52 mmol, 1000 Äq.) und THF (4.28 mL) gelöst. Anschließend wurde der Makroinitiator (PCL2-11K/PEO8K/PLA20K, 0.021 mmol, 2.5 Äq.) und das NHO (0.0085 mmol, 1 Äq.) zugegeben, so dass sich ein Gesamt Molverhältnis von NHO/1/Initiator/PO = 1:2:2.5:1000 ergab. Die Reaktion wurde durch Entfernen des Monomers gequencht. Das Molekulargewicht und die Copolymerbildung des Polyethers wurden mittels GPC-Analyse ($CHCl_3$), ^{1}H- und ^{1}H-DOSY-NMR Analyse untersucht. Die Anzahl der durchschnittlichen PO-Wiederholungseinheiten wurde aus ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) unter Verwendung des PO (-CH_2) (δ = 3.38-3.42 ppm) und einem charakteristischen Signal des Makroinitiator-Wiederholungseinheiten (PCL: δ = 4.17 ppm, PEO 8K: δ = 3.64 ppm, PLA: 5.16 ppm) berechnet.

III.7 Kinetisches Experiment zum Austausch von Polyetherketten zwischen Katalysatoren (Abb. 60)

Die Polymerisation wurde in der *Glove Box* durchgeführt. Zunächst wurde das Diboran (*R*)-**6** (0.017 mmol, 2 Äq.) in (*S*)-PO (0.493 g, 8.52 mmol, 1000 Äq.) und THF (4.28 mL) gelöst. Anschließend wurde der Initiator BnOH (0.0213 mmol, 2.5 Äq.) und ^{t}Bu-P_2 (0,0085 mmol, 1 Äq.) zugegeben, so dass sich ein Gesamt-Molverhältnis von ^{t}Bu-P_2/Diboran/Initiator/PO = 1:2:2.5:1000 ergibt. Nach Start der Polymerisation wurde in bestimmten Zeitabständen Aliquot von 20 µL mit einer Pipette (Eppendorf) entnommen und mit feuchtem $CDCl_3$ gequencht. Nach 0.5 h wurde der Polymerisation weiteres Diboran (*S*)-**6** (0.034 mmol, 4 Äq.) zugesetzt, und die Proben wurden wie oben beschrieben entnommen. Das Molekulargewicht des Polyethers wurde mittels GPC-Analyse ($CHCl_3$) und ^{1}H-NMR bestimmt. Die Anzahl der durchschnittlichen PO Wiederholungseinheiten wurde ebenfalls aus ^{1}H-NMR unter Verwendung des PO (-CH_2) (δ = 3.38-3.42 ppm) und Ph-CH_2-OR-Signals (δ = 4.55 ppm) berechnet. Die Umwandlung von PO wird aus dem anfänglichen

[PO]/[-OH]-Verhältnis und der so berechneten Anzahl der eingebauten PO-Einheiten bestimmt.

IV. Literatur

[1] R. M. Thomas, P. C. B. Widger, S. M. Ahmed, R. C. Jeske, W. Hirahata, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 16520–16525.

[2] M. I. Childers, J. M. Longo, N. J. van Zee, A. M. LaPointe, G. W. Coates, *Chem. Rev.*, **2014**, *114*, 8129–8152.

[3] M. E. Pruitt, J. M Baggett, *US Patent 2706181*, **1955**.

[4] N. Takeda, S. Inoue, *Makromol. Chem.*, **1978**, *179*, 1377–1381.

[5] K. L. Peretti, H. Ajiro, C. T. Cohen, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 11566–11567.

[6] W. Hirahata, R. M. Thomas, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 17658–17659.

[7] S. M. Ahmed, A. Poater, M. I. Childers, P. C. B. Widger, A. M. LaPointe, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, L. Cavallo, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 18901–18911.

[8] E. J. Vandenberg, *J. Polym. Sci.*, **1960**, *47*, 486–489.

[9] R. C. Ferrier, S. Pakhira, S. E. Palmon, C. G. Rodriguez, D. J. Goldfeld, O. O. Iyiola, M. Chwatko, J. L. Mendoza Cortes and N. A. Lynd, *Macromolecules*, **2018**, *51*, 1777–1786.

[10] K. L. Peretti, H. Ajiro, C. T. Cohen, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 11566–11567.

[11] Ein Reviewer hat als mögliche Ausnahme darauf hingewiesen, dass kommerziell erhältlichen Hydrin©-Elastomere höchstwahrscheinlich unter Verwendung des Vandenberg-Katalysators hergestellt warden, der die Produktion von Copolyethern mit hoher Molmasse und mäßiger Isotaktizität ermöglicht (wobei unklar ist, inwieweit Letztere für die Produkteigenschaften entscheidend ist).

[12] J. Herzberger, K. Niederer, H. Pohlit, J. Seiwert, M. Worm, F. R. Wurm, H. Frey, *Chem. Rev.*, **2016**, *116*, 2170–2243.

[13] a) W. Shi, A. J. McGrath, Y. Li, N. A. Lynd, C. J. Hawker, G. H. Fredrickson, E. J. Kramer, *Macromolecules*, **2015**, *48*, 3069 b) A. J. McGrath, W. Shi, C. G.

Rodriguez, E. J. Kramer, C. J. Hawker, N. A. Lynd*, Polym. Chem.*, **2015**, *6*, 1465–1473 c) F. Markus, J. R. Bruckner, S. Naumann*, Macromol. Chem. Phys.,* **2020***, 221*, 1900437.

[14] P. Törmälä, *Eur. Poly. J.,* **1974**, *10*, 519-521.

[15] T. Dudev, C. Lim, *J. Am. Chem. Soc.,* **1998**, *120*, 4450-4458.

[16] D. Zhang, S. K. Boopathi, N. Hadjichristidis, Y. Gnanou, X. Feng, *J. Am. Chem. Soc.,* **2016**, *138*, 11117–11120.

[17] A. Wurtz, Ann. *Chim. Phys.,* **1863**, *69,* 317-355.

[18] H. Staudinger, H. Lohmann, *Justus Liebigs Ann. Chem*., **1933**, *505*, 41.

[19] P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc*., **1940**, *62*, 1561-1565.

[20] D. A. Chiappetta, A. Sosnik*, Eur. J. Pharm. Biopharm*., **2007**, *66*, 303.

[21] A.-L. Brocas, C. Mantzaridis, D. Tunc, S. Carlotti, *Prog. Polym. Sci.,* **2013**, *38*, 845.

[22] a) S. Penczek, M. Cypryk, A. Duda, P. Kubisa, S. Slomkowski, *Prog. Polym. Sci.*, **2007**, *32*, 247 b) K. Knop, R. Hoogenboom, D. Fischer, U. S. Schubert, *Angew. Chem.*, **2010**, *122*, 6430 c) K. Knop, R. Hoogenboom, D. Fischer, U. S. Schubert, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.,* **2010**, *49*, 6288.

[23] M. Ionescu, Chemistry and technology of polyols for polyurethanes, 2. Aufl., A Smithers Group Company, Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, **2016**.

[24] R. Klein, F. R. Wurm, *Macromol. Rapid Commun.*, **2015**, *36*, 1147.

[25] P. Walther, W. Frey, S. Naumann, *Polym. Chem*., **2018**, *9*, 3674.

[26] M. Azechi, K. Matsumoto, T. Endo, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem*., **2013**, *51*, 1651.

[27] K. Udipi, R. S. Davé, R. L. Kruse, L. R. Stebbins, *Polymer*, **1997**, *38*, 927.

[28] H. Keul, H. Höcker, *Macromol. Rapid Commun.*, **2000**, *21*, 869.

[29] S. Penczek, A. Duda, K. Kaluzynski, G. Lapienis, A. Nyk, R. Szymanski, *Makromol. Chem., Macromol. Symp*, **1993**, *73*, 91.

[30] P. Walther, *Cooperative polymerization catalysis of O-heterocyclic monomers,* Universität Stuttgart, **2020**.

[31] J. P. Vairon, N. Spassky, kationische Polymerisation: Mechanismus, Synthese und Anwendung. Matyjaszewski K, Ed, **1996**, *Marcel Dekker, Inc. New York*.

[32] A. Deffieux, S. Boileau, *Polymer,* **1977**, *18*, 1047-1050.

[33] a) A. Stolarzewicz, D. Neugebauer, Z. Grobelny, *Macromol. Chem. Phys.*, **1995**, *196*, 1295-1300 b) A. Stolarzewicz, D. Neugebauer, J. Grobelny, *Macromol. Rapid Commun.,* **1996**, *17*, 787-793.

[34] E. J. Vandenberg, *J. Polym. Sci*., **1960**, *47*, 486-489.

[35] D. A. Berta, E. J. Vandenberg, in *Handbook of Elastomers* (Eds.: A. K. Bhowmick, H. L. Stephens), M. Dekker, New York, **2001**, pp. 683-697.

[36] *Polym. Sci.*: *A Comprehensive Reference, Vol. 4*, **2012**, S. 551-569. (145) G. L. Goeke, F. J. Karol, *Process for Preparing Olefin Oxide Polymerization Catalysts by Aging the Catalysts* **1980**, U.S. 4193892 A.

[37] W. Hirahata, R. M. Thomas, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc*., **2008**, *130*, 17658-17659.

[38] P. C. B. Widger, S. M. Ahmed, G. W. Coates, *Macromolecules,* **2011**, *44*, 5666-5670.

[39] M. I. Childers, J. M. Longo, N. J. Van Zee, A. M. LaPointe, G. W. Coates, *Chem. Rev.,* **2014**, *114*, 8129-8152.

[40] J. W. Kramer, D. S. Treitler, E. W. Dunn, P. M. Castro, T. Roisnel, C. M. Thomas, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc*., **2009**, *131*, 16042–16044.

[41] S. Sujith, J. K. Min, J. E. Seong, S. J. Na, B. Y. Lee, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.,* **2008**, *47*, 7306.

[42] X. Zhang, G. O. Jones, J. L. Hedrick, R. M. Waymouth, *Nat. Chem.,* **2016**, *8*, 1047.

[43] B. Lin, R. M. Waymouth*, J. Am. Chem. Soc*., **2017**, *139*, 1645.

[44] S. Hu, J. Zhao, G. Zhang, H. Schlaad, *Prog. Polym. Sci.*, **2017**, *74*, 34.

[45] L.-F. Hu, C.-J. Zhang, H.-L. Wu, J.-L. Yang, B. Liu, H.-Y. Duan, X.-H. Zhang, *Macromolecules*, **2018**, *51*, 3126.

[46] J.-L. Yang, H.-L. Wu, Y. Li, X.-H. Zhang, D. J. Darensbourg, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2017**, *56*, 5774.

[47] C.-J. Zhang, H.-L. Wu, Y. Li, J.-L. Yang, X.-H. Zhang, *Nat. Commun.*, **2018**, *9*, 2137.

[48] J. Zhao, G. Mountrichas, G. Zhang, S. Pispas, *Macromolecules*, **2010**, *43*, 1771.

[49] O. Rexin, R. Mülhaupt, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.,* **2002**, *40*, 864.

[50] J. Raynaud, W. N. Ottou, Y. Gnanou, D. Taton, *Chem. Commun.,* **2010**, *46*, 3203.

[51] S. Naumann, A. W. Thomas, A. P. Dove, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.,* **2015**, *54*, 9550.

[52] A. Dove, H. Sardon, S. Naumann, *Organic Catalysis for Polymerisation, Poly. Chem., The Royal Society Of Chemistry*, **2018**.

[53] R. D. Crocker, T. V. Nguyen, *Chem. Eur. J.,* **2016**, *22*, 2208.

[54] R. Gompper, H. Schaefer, *Chem. Ber.,* 1**967**, *100,* 591-604.

[55] R. D. Crocker, T. V. Nguyen, *Chem. Eur. J.,* **2016**, *22*, 2208-2213.

[56] Y. B. Wang, Y. M. Wang, W. Z. Zhang, X. B. Lu, *J. Am. Chem. Soc*., **2013**, *135*, 11996-12003.

[57] M. M. D. Roy, E. Rivard, *Acc. Chem. Res*., **2017**, *50*, 2017-2025.

[58] K.-M. Wang, S.-J. Yan, J. Lin, *Eur. J. Org. Chem.,* **2014**, 1129-1145.

[59] *Base Catalysts for Organopolymerization in Org. Catal. for Polymerisation* (Eds.: A. P. Dove, H. Sardon, S. Naumann), *RSC, Cambridge*, **2018**, S. 121-197.

[60] S. Naumann, *Chem. Commun.,* **2019**, *55*, 11658-11670.

[61] P. Walther, A. Krauß, S. Naumann, *Angew. Chem. Int. Ed.,* **2019**, *58*, 10737.

[62] M. M. Hansmann, P. W. Antoni, H. Pesch, *Angew. Chem. Int. Ed.,* **2020**, *59*, 5782.

[63] Q. Liang, D. Song, *Dalton Trans.,* **2022**, *51*, 9191.

[64] K. Powers, C. Hering-Junghans, R. McDonald, M. J. Ferguson, E. Rivard, *Polyhedron* **2016**, *108*,8.

[65] a) S. Naumann, A. W. Thomas, A. P. Dove*, Angew. Chem. Int. Ed. Engl.,* **2015**, *54*, 9550; b) S. Naumann, A. W: Thomas, A. P. Dove, *Angew. Chem*., **2015**, *127*, 9686–9690.

[66] S. Naumann, A. W. Thomas, A. P. Dove, *ACS Macro. Lett.,* **2016**, *5*, 134 – 138.

[67] Naumann, A. W. Thomas, A. P. Dove, *Angew. Chem. Int. Ed.,* **2015**, *54*, 9550 -9554.

[68] A. Balint, M. Papendick, M. Clauss, C. Müller, F. Giesselmann, S. Naumann, *Chem. Commun.,* **2018**, *54*, 2220.

[69] C. Vogler, S. Naumann*, RSC Adv.,* **2020**, *10*, 43389.

[70] S. Naumann, A. W. Thomas, A. P. Dove, *ACS Macro Lett*., **2016**, *5*, 134.

[71] a) S. Naumann, A. W. Thomas, A. P. Dove, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2015**, *54*, 9550. b) P. Walther, S. Naumann, *Macromolecules*, **2017**, *50*, *21*, 8406-8416. c) S. Naumann, K. Mundsinger, L. Cavallo, L. Falivene, *Polym. Chem.*, **2017**, *8*, 5803.

[72] S. Kronig, P. G. Jones, M. Tamm, *Eur. J. Inorg. Chem.,* **2013**, *2013,* 2301.

[73] A. Hofman, R. Szymanski, S. Slomkowski, S. Penczek, *Makromol. Chem.,* **1984**, *185*, 655-667.

[74] S. Penczek, J. Pretula, *ACS Marco. Lett.,* **2021**, *10*, 1377-1397.

[75] G. N. Lewis, Valence and the Structure of Atoms and Molecules, *Chem. Cat. Co., Inc., New York,* **1923**.

[76] Y. Zhang, G. M. Miyake, E. Y. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed*., **2010**, *49*, 10158-10162; *Angew. Chem*. **2010**, *122*, 10356-10360.

[77] a) G. C. Welch, L. Cabrera, P. A. Chase, E. Hollink, J. D. Masuda, P. Wei, D. W. Stephan, *Dalton Trans*., **2007**, 3407-3414 b) G. C. Welch, R. R. San Juan, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Science,* **2006**, *314*, 1124-1126 c) P. Spies, G. Erker, G. Kehr, K. Bergander, R. Frohlich, S. Grimme, D. W. Stephan, *Chem. Commun.,* **2007**, 5072 5074 d) G. C. Welch, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.,* **2007**, *129*, 1880-1881 e) P. A. Chase, G. C. Welch, T. Jurca, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed,*. **2007**, *46*, 8050 8053*; Angew. Chem.,* **2007**, *119*, 8196-8199 f) J. S. McCahill, G. C. Welch, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.,* **2007**, *46*, 4968-4971; *Angew. Chem.,* **2007**, *119*, 5056-5059.

[78] D. W. Stephan, *Science,* **2016**, *354,* 1248-1257.

[79] a) D. Chen, J. Klankermayer, H. Berke, Y. Jiang, X. Yang, C. Jiang, S. Chakraborty, A. Landwehr, Z. Lu, H. Ye, H. Wang, L. Greb, J. Paradies, W. Uhl, E.-U. Würthwein, E. L. Kolychev, E. Theuergarten, M. Tamm, S. Khan, M. Alcarazo, P. Knochel, K. Karaghiosoff, S. Manolikakes, A. E. Ashley, D. O'Hare, T. H. Warren, G. Erker, E. Y. Chen, D. Wass, A. Amgoune, G. Bouhadir, D. *Bourissou, Frustrated Lewis Pairs II: Expanding The Scope, Vol. 334*, *Springer Verlag, Berlin, Heidelberg,* **2013**.

[80] M. Hong, J. Chen, E. Y.-X. Chen, *Chem. Rev*., **2018**, *118*, 10551.

[81] D. Baskaran, *Prog. Polym. Sci.,* **2003**, *28*, 521.

[82] W. Xin, Y. Song, *RSC Adv.,* **2015**, *5*, 83239.

[83] a) B. Eßwein, N. M. Steidl, M. Möller, *Macromol. Rapid Commun*., **1996**, *17*, 143 b) S. Boileau, N. Illy*, Prog. Polym. Sci.,* **2011**, *36*, 1132 c) S. Liu, C. Ren, N. Zhao, Y. Shen, Z. Li, *Macromol. Rapid Commun*., **2018**, *39*, e1800485 d) B. Eßwein, M. Möller*, Angew. Chem*., **1996**, *108*, 703 e) H. Schmalz, M. G. Lanzendörfer, V. Abetz, A. H. E. Müller, *Macromol. Chem. Phys.,* **2003**, *204*, 1056 f) R. Joso, S. Reinicke, A. Walther, H. Schmalz, A. H. E. Müller, L. Barner, *Macromol. Rapid Commun.,* **2009**, *30*, 1009 g) F. Schacher, M. Müllner, H. Schmalz, A. H. E. Müller, *Macromol. Chem. Phys.,* **2009**, *210*, 256.

[84] S. Fukuzumi, K. Ohkubo, *J. Am. Chem. Soc.,* **2002**, *124*, 10270.

[85] a) E. Y.-X. Chen, *Topics in current chemistry,* **2013**, *334*, 239 b) Q. Wang, W. Zhao, J. He, Y. Zhang, E. Y.-X. Chen, *Macromolecules*, **2017**, *50*, 123.

[86] Y. Chen, J. Shen, S. Liu, J. Zhao, Y. Wang, G. Zhang, *Macromolecules,* **2018**, *51*, 8286.

[87] Y. Zhang, G. M. Miyake, M. G. John, L. Falivene, L. Caporaso, L. Cavallo, E. Y.-X. Chen, *Dalton Trans.,* **2012**, *41*, 9119

[88] P. Walther, A. Krauß, S. Naumann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.,* **2019**, *58*, 10737.

[89] a) E. Piedra-Arroni, P. Brignou, A. Amgoune, S. M. Guillaume, J.-F. Carpentier, D. Bourissou, *Chem. Commun.,* **2011**, *47*, 9828; b) P. Brignou, S. M. Guillaume, T. Roisnel, D. Bourissou, J.-F. Carpentier, *Chemistry,* **2012**, *18*, 9360.

[90] a) G.-W. Yang, Y.-Y. Zhang, R. Xie, G.-P. Wu, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.,* **2020**, *59*, 16910 b) G.-W. Yang, Y.-Y. Zhang, G.-P. Wu, *Acc Chem Res,* **2021**, *54*, 4434 c) X. Wang, J. Hui, M. Shi, X. Kou, X. Li, R. Zhong, Z. Li, *ACS Catal.,* **2022**, *12*, 8434.

[91] S. Naumann, *Polym. Chem.*, **2023**, *14*, 1834–1862.

[92] a) Y. Liu, H. Du, *J. Am. Chem. Soc.,* **2013**, *135*, 6810 b) S. Wei, H. Du, *J. Am. Chem.* Soc., **2014**, *136*, 12261 c) Z. Zhang, H. Du, *Angew. Chem,*. **2015**, *127*, 633.

[93] C.-J. Zhang, H.-Y. Duan, L.-F. Hu, C.-H. Zhang, X.-H. Zhang, *ChemSusChem,* **2018**, *11*, 4209.

[94] D. Zhang, S. K. Boopathi, N. Hadjichristidis, Y. Gnanou, X. Feng, *J. Am. Chem. Soc.,* **2016**, *138*, 11117.

[95] Y. Xia, J. Shen, H. Alamri, N. Hadjichristidis, J. Zhao, Y. Wang, G. Zhang, *Biomacromolecules,* **2017**, *18*, 3233.

[96] a) A.-L. Brocas, A. Deffieux, N. Le Malicot, S. Carlotti, *Polym. Chem*., **2012**, *3*, 1189; b) L. Hassouna, N. Illy, P. Guégan, *Polym. Chem.,* **2017**, *8*, 4005.

[97] (a) E. N. Jacobsen, *Acc. Chem. Res.,* **2000**, *33*, 421. (b) L. P. C. Nielsen, S. J. Zuend, D. D. Ford, E. N. J. Jacobsen, *Org. Chem.,* **2012**, *77*, 2486. (c) D. D. Ford, L. P. C. Nielsen, S. J. Zuend, C. B. Musgrave, Jacobsen, *E. N. J. Am. Chem. Soc*., **2013**, *135*, 15595.

[98] G.-W. Yang, Y.-Y. Zhang, R. Xie, G.-P. Wu, *Angew. Chem. Int. Ed*., **2020**, DOI: 10.1002/anie.202002815; *Angew. Chem.* **2020**.

[99] S. Naumann, *Polym. Chem.*, **2023**, *14*, 1834-1862.

[100] (a) D. R. Moore, M. Cheng, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11911. (b) W. Braune, J. Okuda, *Angew. Chem., Int. Ed.,* **2003**, *42*, 64.

[101] M. E. Pruitt, J. M. Baggett., *US Pat.*, 2706181, **1955**.

[102] B. M. Lipinski, L. S. Morris, M. N. Silberstein, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, *142*, 6800–6806.

[103] M. Childers, M. Longo, J. Van Zee, M. LaPointe, G. W. Coates, *Chem. Rev.*, **2014**, 114, 8129-8152.

[104] F. A. Bovey, P. A. Mirau, *NMR of Polymers*; *Acad. Press: San Diego*, **1996**.

[105] R. M. Thomas, P. C. B. Widger, S. M. Ahmed, R. C. Jeske, W. Hirahata, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc*., **2010**, *132*, 16520–16525.

[106] a) H. B Kagan, J. C. Fiaud, *In Topics in Stereochemistry; John Wiley & Sons, Inc.: New York*, **1988**. b) E. Vedejs, M. Jure, *Angew. Chem., Int. Ed,* **2005**, *44*, 3974.

[107] K. Press, A. Cohen, I. Goldberg, V. Venditto, M. Mazzeo, M. Kol, *Angew. Chem. Int. Ed.,* **2011**, *123*, 3591–3594.

[108] a) W. Shi, AJ McGrath, Y. Li, N. A. Lynd, C. J. Hawker, G. H. Fredrickson, E. J. Kramer, *Macromolecules*, **2015**, *48*, 3069; b) A. J. McGrath, W. Shi, CG Rodriguez, E. J. Kramer, C. J. Hawker, N. A. Lynd, *Polym. Chem.*, **2015**, *6*, 1465–1473; c) F. Markus, J. R. Bruckner, S. Naumann, *Macromol. Chem. Phys.*, **2020**, *221*, 1900437.

[109] A. Le Borgne, N. Spassky, C. L. Jun, A. Momtaz, *Macromol. Chem.,* **1988**, *189*, 637.

[110] M. Farina, Top. *Stereochem*., **1987**, *17*,1.

[111] A. E. Gurgiolo, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.,***1963**, *4*, 252.

[112] a) M. E. Pruitt, J. M. Baggett, *U.S. Patent* 2,706,181, **1955**. b) M. E. Pruitt, J. M. Baggett, R. J. Bloomfield, Templeton, J. H. *U.S. Patent* 2,706,182, **1955**. c) M. E. Pruitt, J. M. Baggett, *U.S. Patent 2*,706,189, **1955**.

[113] a) M. E. Pruitt, J. M. Baggett, *U.S. Patent* 2,811,491, **1957**. b) J. M. Baggett, M. E. Pruitt, *U.S. Patent* 2,871,219, **1959**. c) N. M. Irving, *U.S. Patent* 4,701,520, **1987**.

[114] E. J. Vandenberg, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.,* **1969**, *7*, 525.

[115] E. J. Vandenberg, *In Coordination Polymerization*; E. J. Vandenberg, C. C. Price, Eds.; *Plenum Publishing Corp.: New York,* **1983**.

[116] R. O. Colclough, G. Gee, Higginson, W. C. E.; Jackson, J. B. Litt, M. *J. Polym. Sci.,* **1959**, *34*, 171.

[117] a) P. E. Ebert, C. C. Price, *J. Polym. Sci.,* **1959**, *34*, 157. b) E. J. Vandenberg, *J. Polym. Sci*., **1960**, *47*, 486. c) E. J. Vandenberg, *U.S. Patent* 3,135,705, **1964**. d) E. J. Vandenberg, *U.S. Patent* 3,219,591, **1965**.

[118] M.Osgan, C. C. Price, *J. Polym. Sci*.,**1959**, *34*, 153

[119] K. Matsuura, S. Inoue, T. Tsuruta, *Makromol. Chem*., **1965**, *86*, 316.

[120] J. Kasperczyk, A. Dworak, Z. Jedlinski, *Makromol. Chem,* **1981**, *2*, 663.

[121] H. Haubenstock, V. Panchalingam, G. Odian, *Makromol. Chem.,* **1987**, *188*, 2789.

[122] J.Furukawa, T. Tsuruta, R. Sakata, T. Saigusa, A. Kawasaki, *Makromol. Chem.,* **1959**, *32*, 90.

[123] C. C. Price, M. Osgan, *J. Am. Chem. Soc.,* **1956**, *78*, 4787.

[124] G. Allen, C. Booth, S. Hurst, *J. Polymer,* **1967**, *8*, 385.

[125] a) F. M. Rabagliati, F. Lopez, *Makromol. Chem*., **1985**, *6*,141.
b) F. M. Rabagliati, F. Lopez-Carrasquero, *Eur. Polym. J*., **1985**, *21*, 1061.

[126] Y. Tezuka, M. Ishimori, T. Tsuruta, *Makromol. Chem*., **1983**, *184*, 895.

[127] H. Ajiro, K. L. Peretti, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *Dalton Trans.*, **2009**, 8828.

[128] S. M. Ahmed, A. Poater, M. I. Childers, P. C. B. Widger, A. M. LaPointe, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, L. J. Cavallo, *J. Am. Chem. Soc.,* **2013**, *135*, 18901.

[129] P. C. B. Widger, S. M. Ahmed, W. Hirahata, R. M. Thomas, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *Chem. Comm.,* **2010**, *46*, 2935.

[130] a) W. Hirahata, R. M. Thomas, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc*., **2008**, *130*, 17658.

[131] S. Liliana Moris, M. I. Childers, G. W. Coates, *Angew. Chem. Int. Ed.,* **2018**, *57*, 5731-5734.

[132] R. M. Thomas, P. C. B. Widger, S. M. Ahmed, R. C. Jeske, W. Hirahata, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.,* **2010**, *132*, 16520.

[133] M. I. Childers, K. A. Vitek, S. Liliana, C.B. Peter, M. A. Syud, M. P. Zimmermann, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.,* **2017**, *139*, 32, 11048–11054

[134] R. G. Konsler, J. Karl, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.,* **1998**, *120*, 10780–10781.

[135] S. M, Liliana, M. I. Childers, G. W. Coates, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, *57*, 5731.

[136] Y. Liu, Du, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 6810.

[137] S. Wei, H. Du, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 12261.

[138] Z. Zhang, H. Du, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, **54**, 623.

[139] G. Yang, Y. Zhang, R. Xie, G. Wu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, *59*, 16910-16917.

[140] Y. Chen, J. Shen, S. Liu, J. Zhao, Y. Wang, G. Zhang, *Macromolecules*, 2018, **51**, 8286.

[141] A. luliano, P. Picciolli, D. Fabbri, *Org. Lett.,* **2004**, *6*, 3711-3714.

[142] J. Zhang, L. Wang, S. Liu, Z. Li*, Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, *61*, e202111197.

[143] J. Schaefer, H. Zhou, E. Lee, N. S. Lambic, G. Culcu, M. W. Holtcamp, F. C. Rix und T.-P. Lin, *ACS Catal.*, **2022**, *12*, 11870–11885.

[144] H. C. Brown, G. Zweifel, *J. Am. Chem. Soc.,* **1961**, *83*, 1241–1246.

[145] H. C. Brown, J. Chandrasekharan, K.K. Wang, *Pure Appl. Chem.,* **1983**, *55*, 1387-1414.

V. Anhang

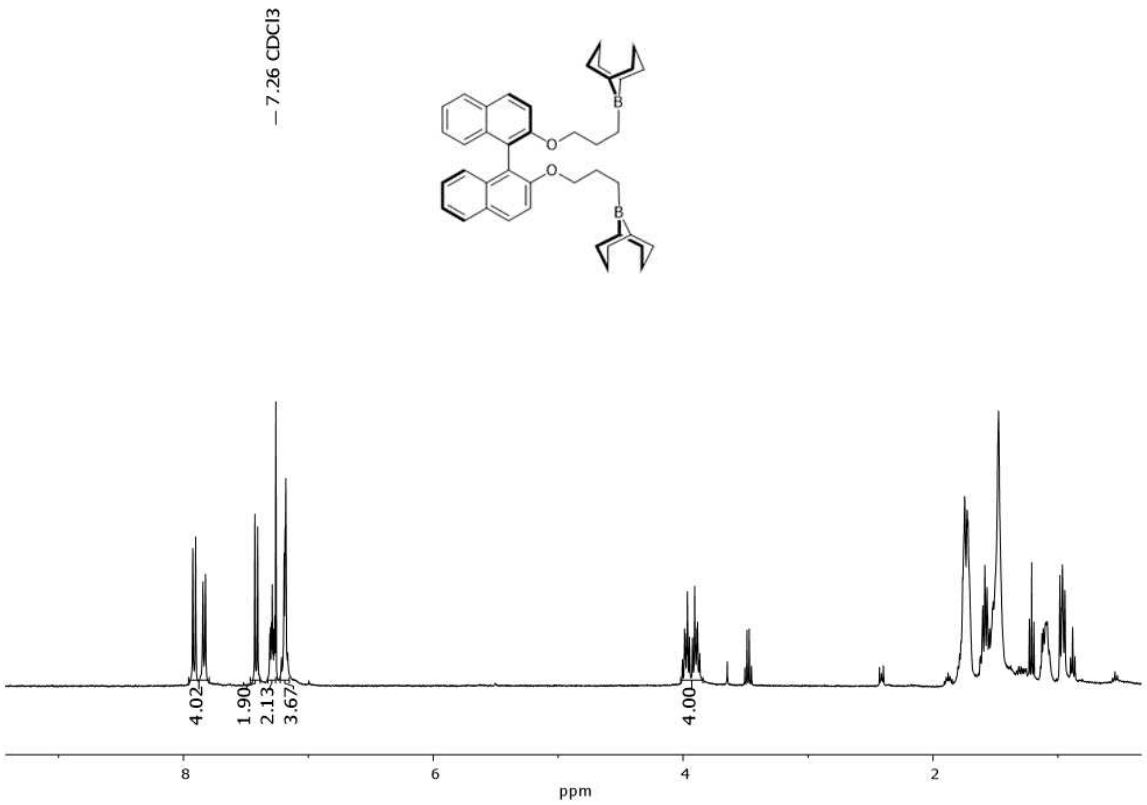


Abbildung 81: ^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) von Diboran ***(R)*-1.**

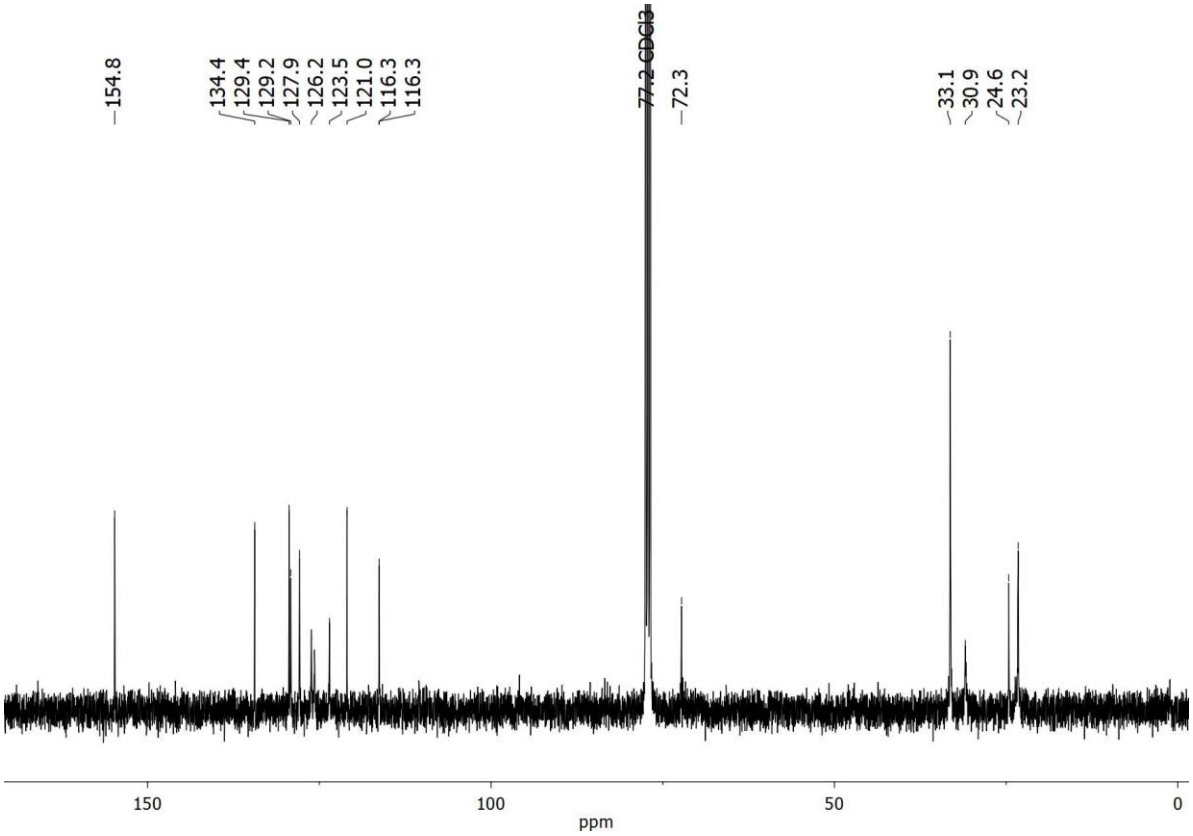


Abbildung 82: ^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 101 MHz) von Diboran ***(R)*-1.**

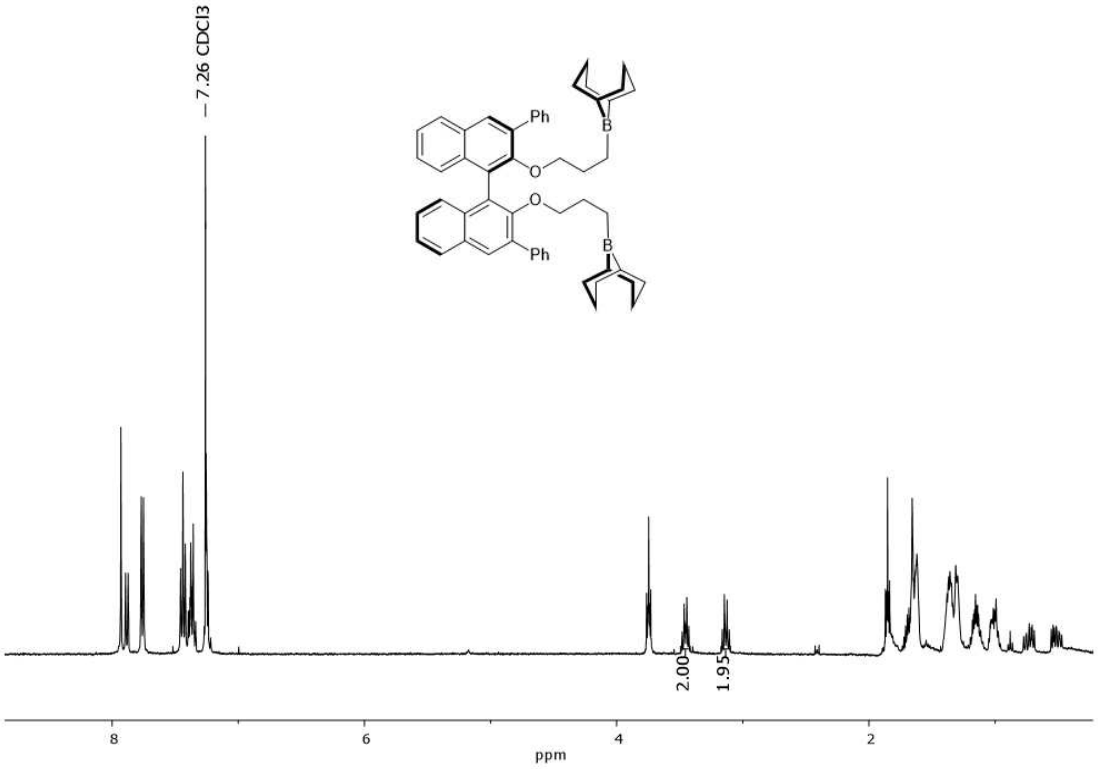


Abbildung 83: ^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) von Diboran **2.**

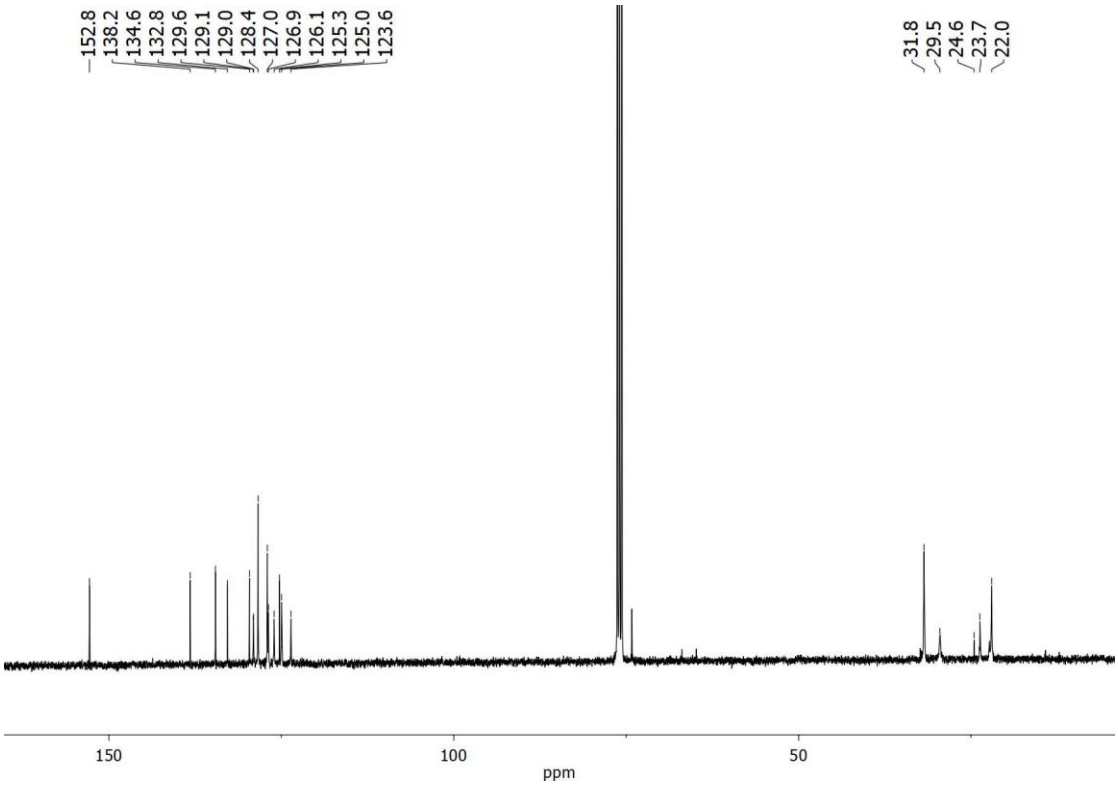


Abbildung 84: ^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 101 MHz) von Diboran **2.**

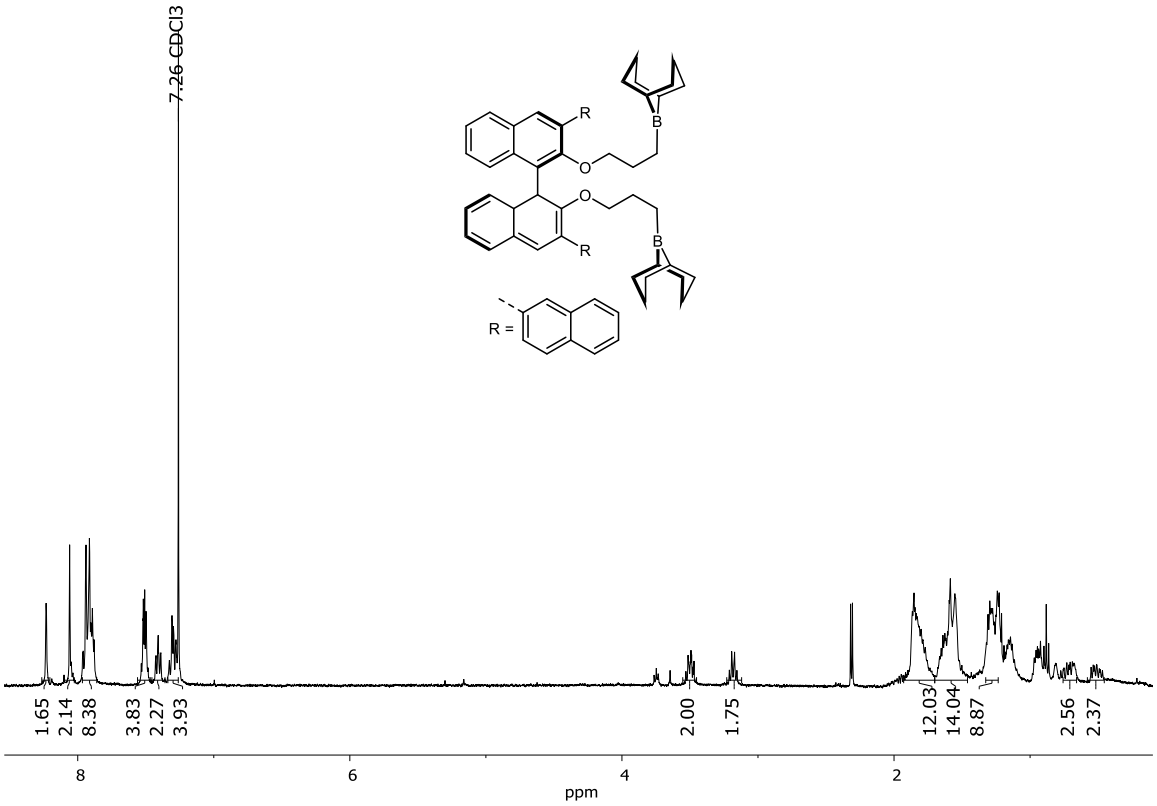


Abbildung 85: ^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) von Diboran **(*R*)-3.**

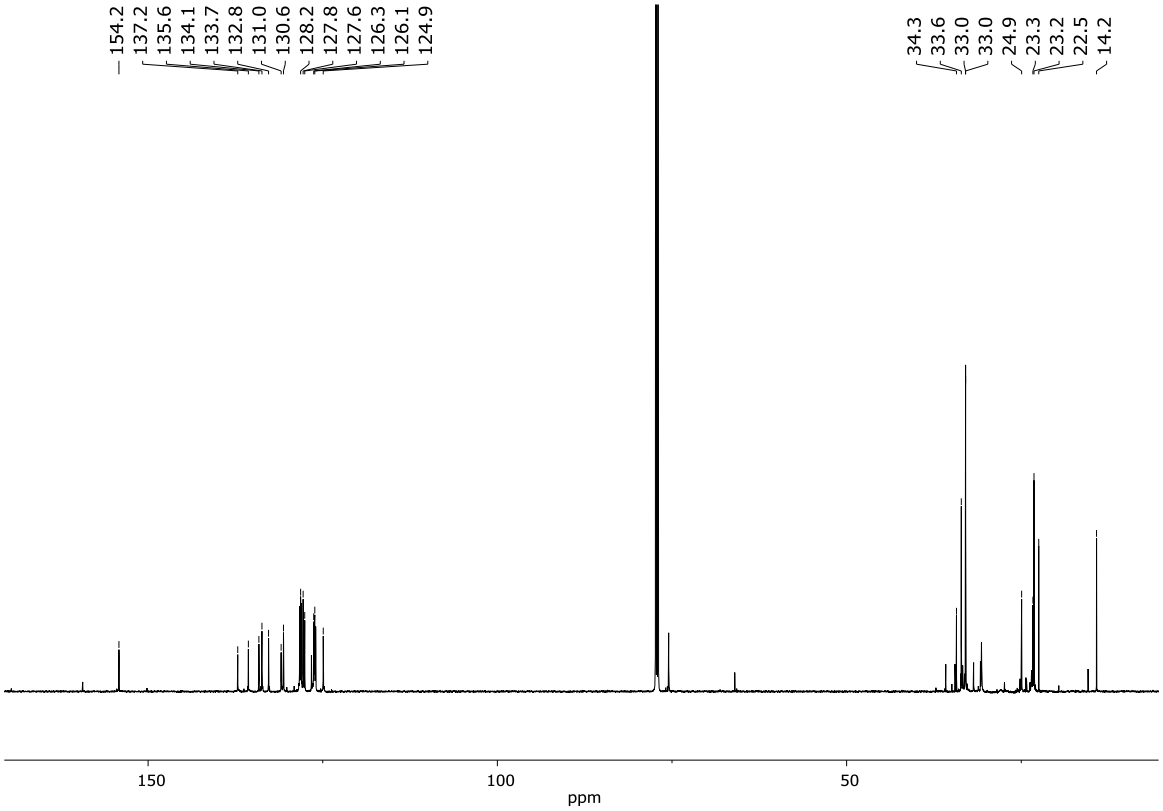


Abbildung 86: ^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 101 MHz) von Diboran **(*R*)-3.**

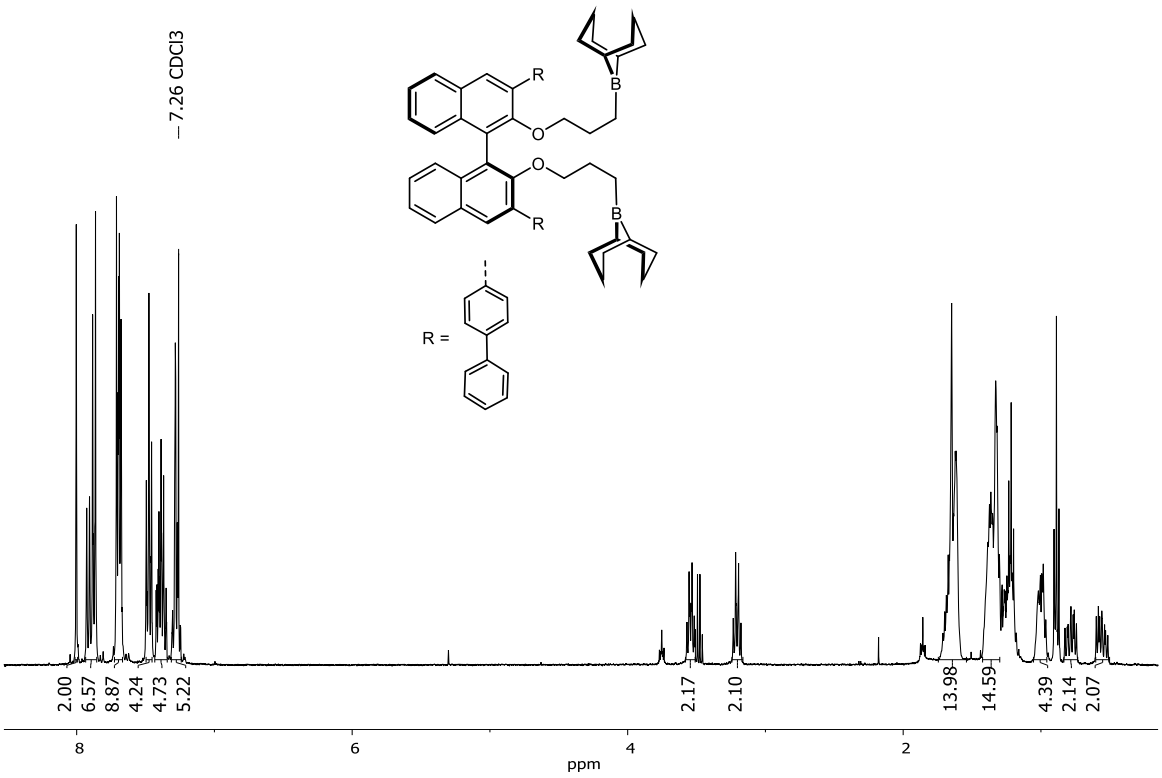


Abbildung 87: ^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) von Diboran **(*R*)-4.**

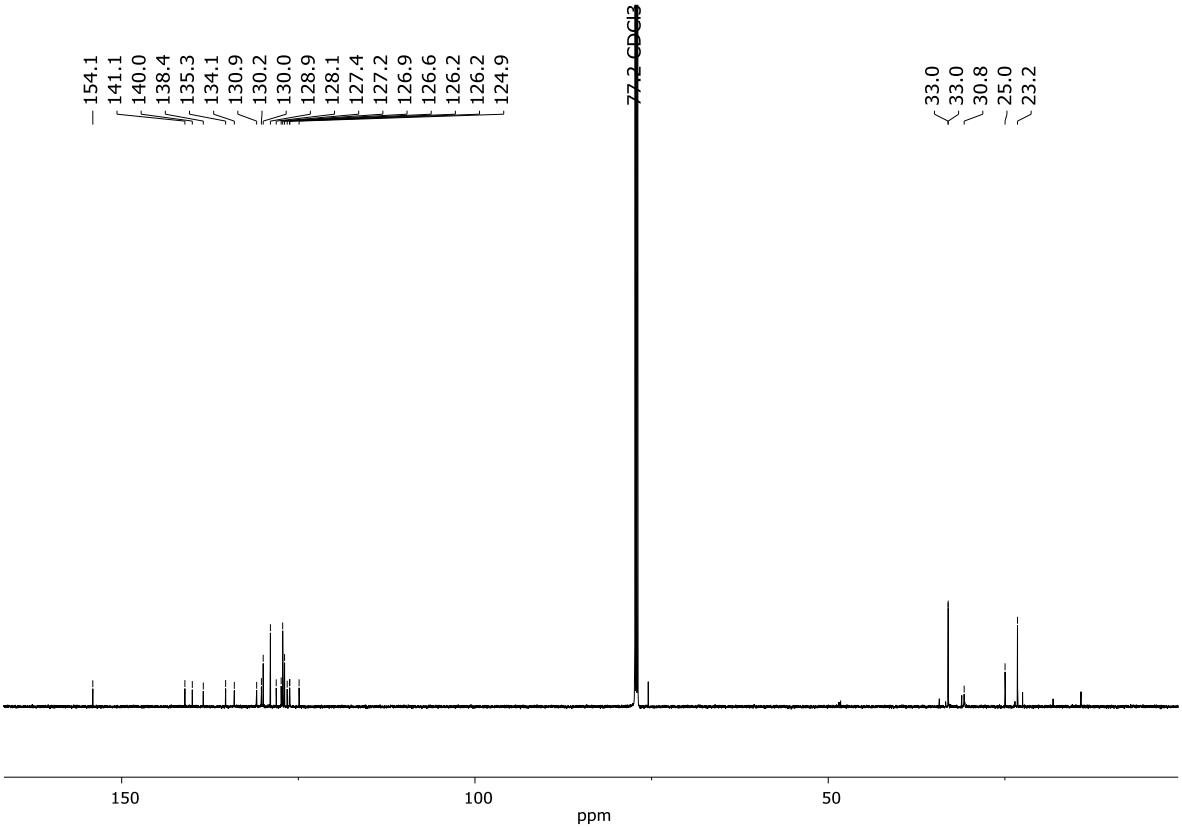


Abbildung 88: ^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 101 MHz) von Diboran **(*R*)-4.**

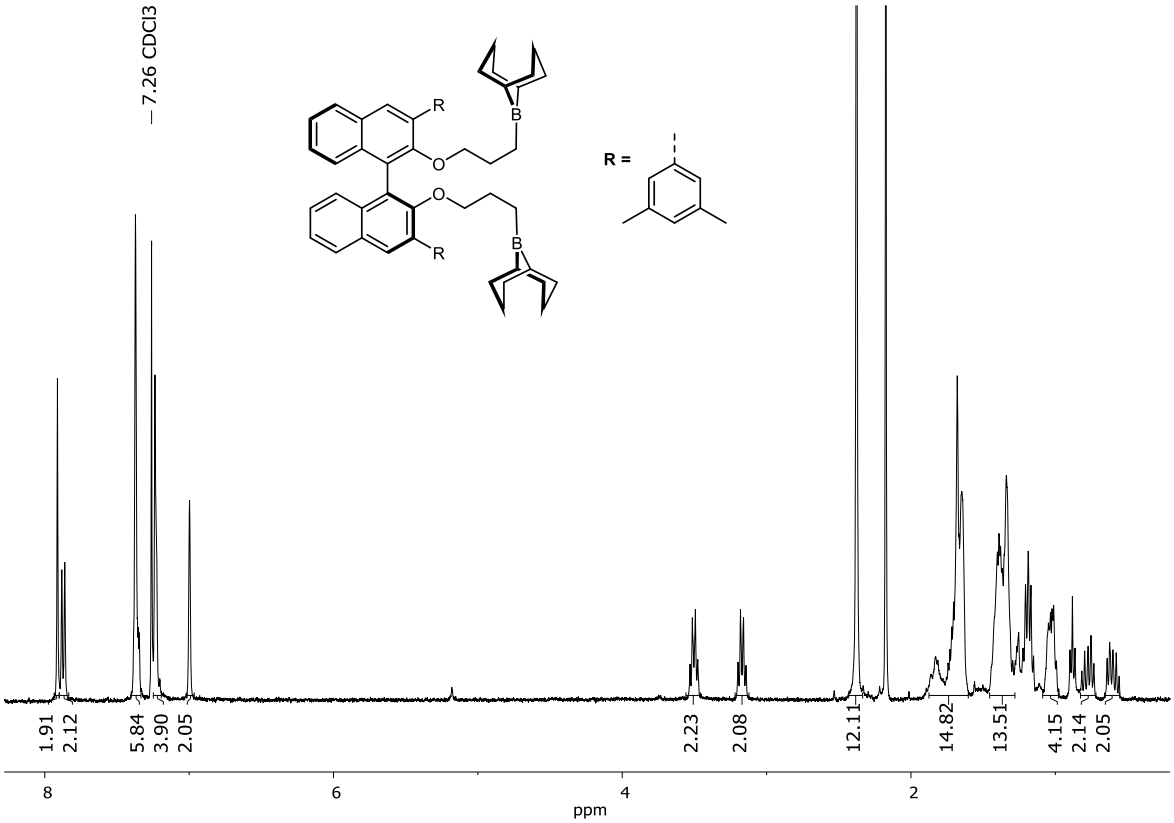


Abbildung 89: ^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) von Diboran **(*S*)-5.**

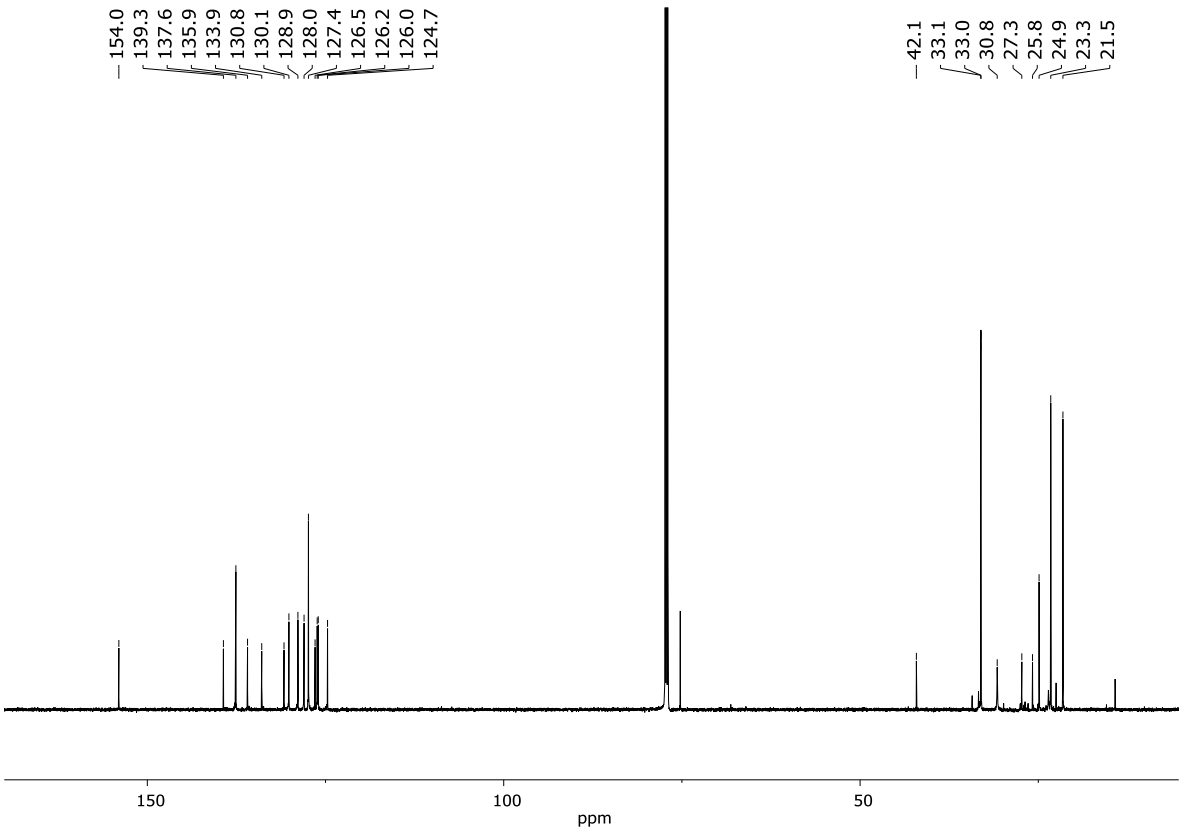


Abbildung 90: ^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 101 MHz) von Diboran **(*S*)-5.**

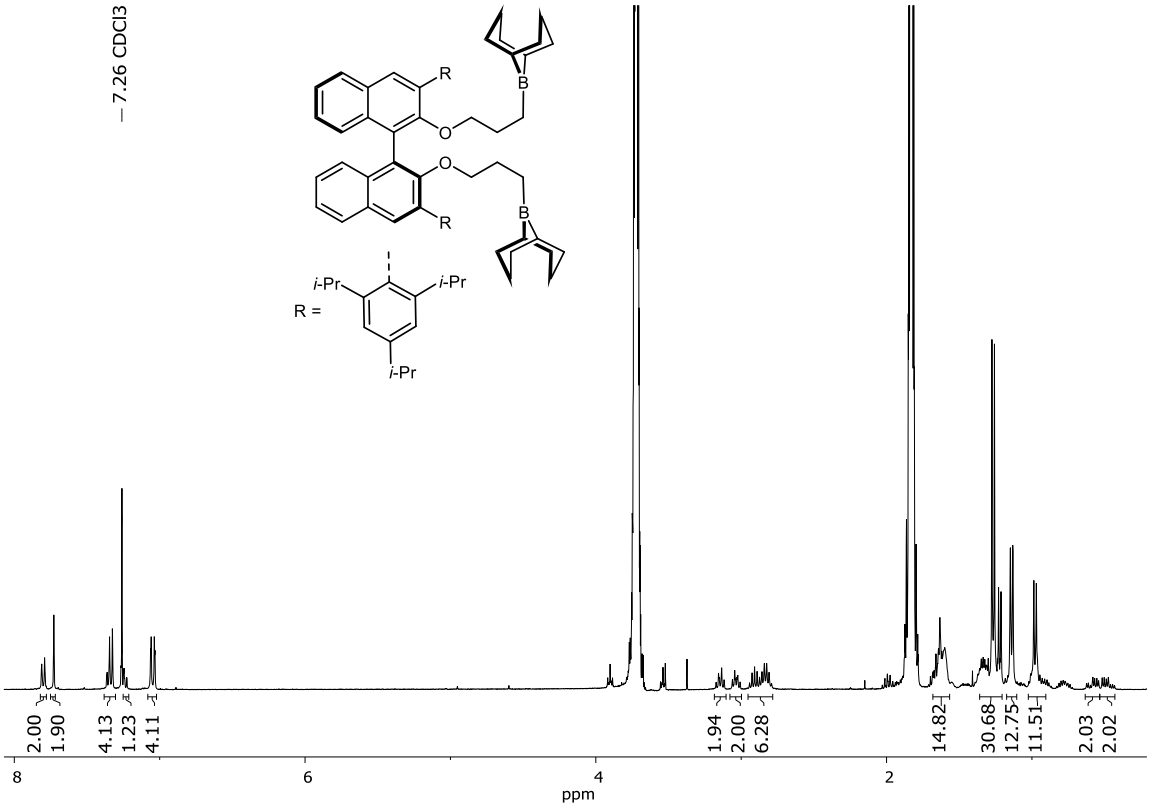


Abbildung 91: ^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) von Diboran **(*S*)-6.**

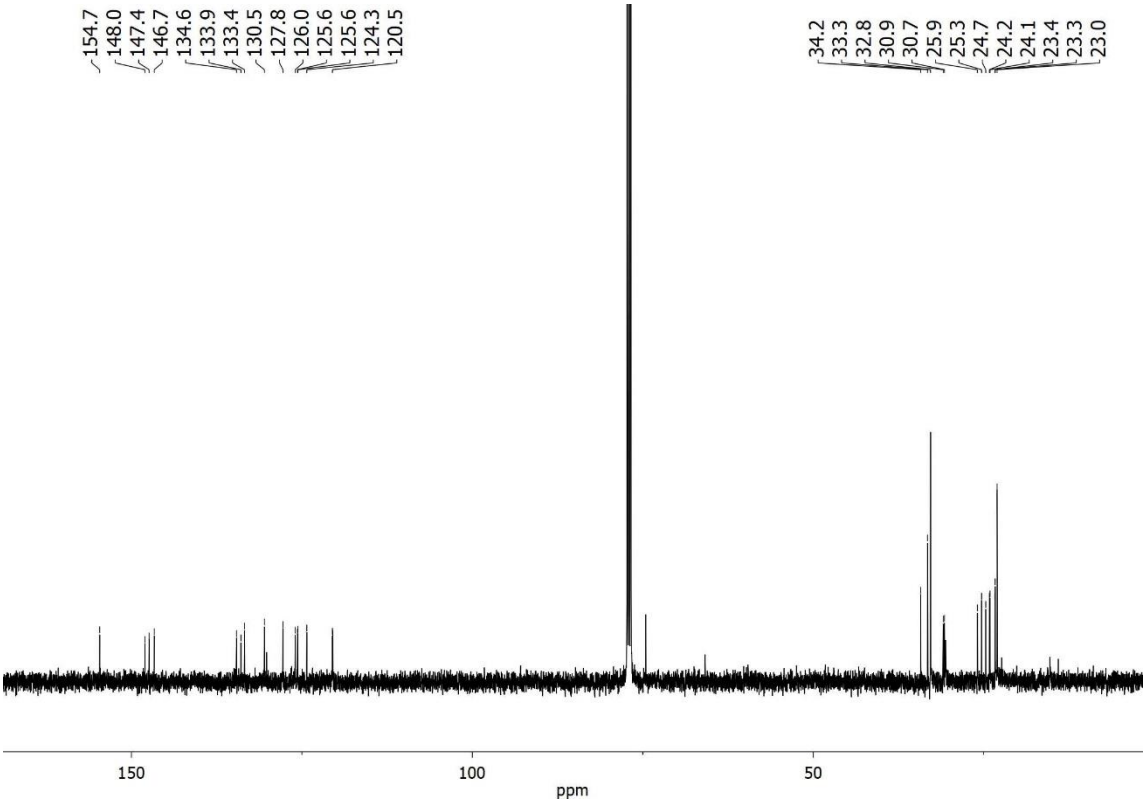


Abbildung 92: ^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 101 MHz) von Diboran **(*S*)-6.**

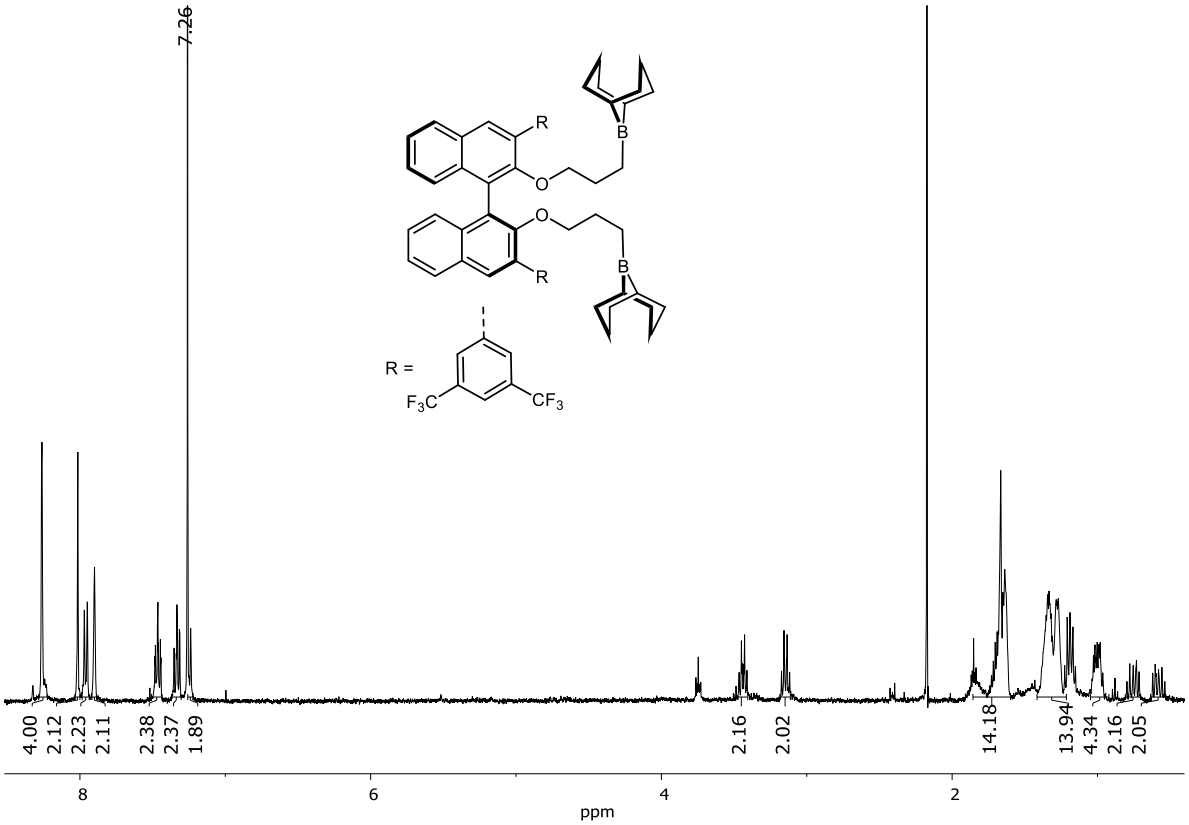


Abbildung 93: ^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) von Diboran **(*S*)-7.**

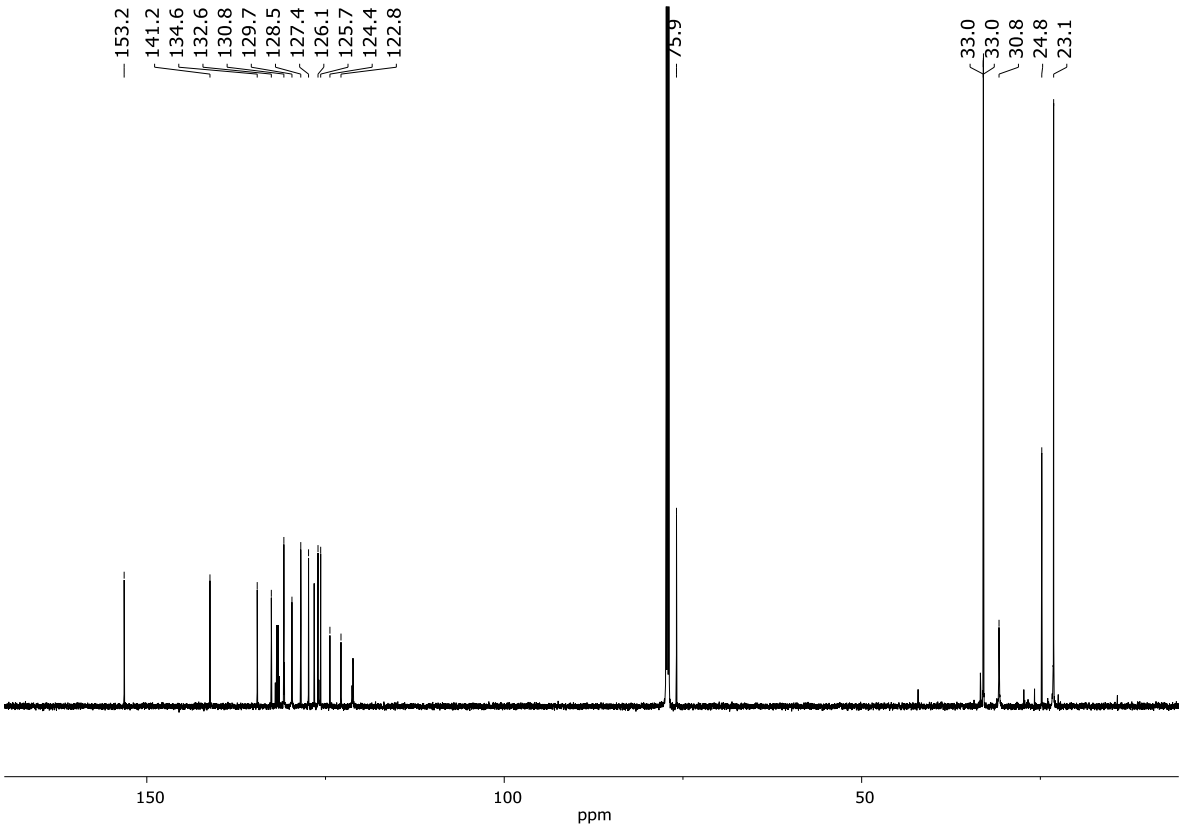


Abbildung 94: ^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 101 MHz) von Diboran **(*S*)-7.**

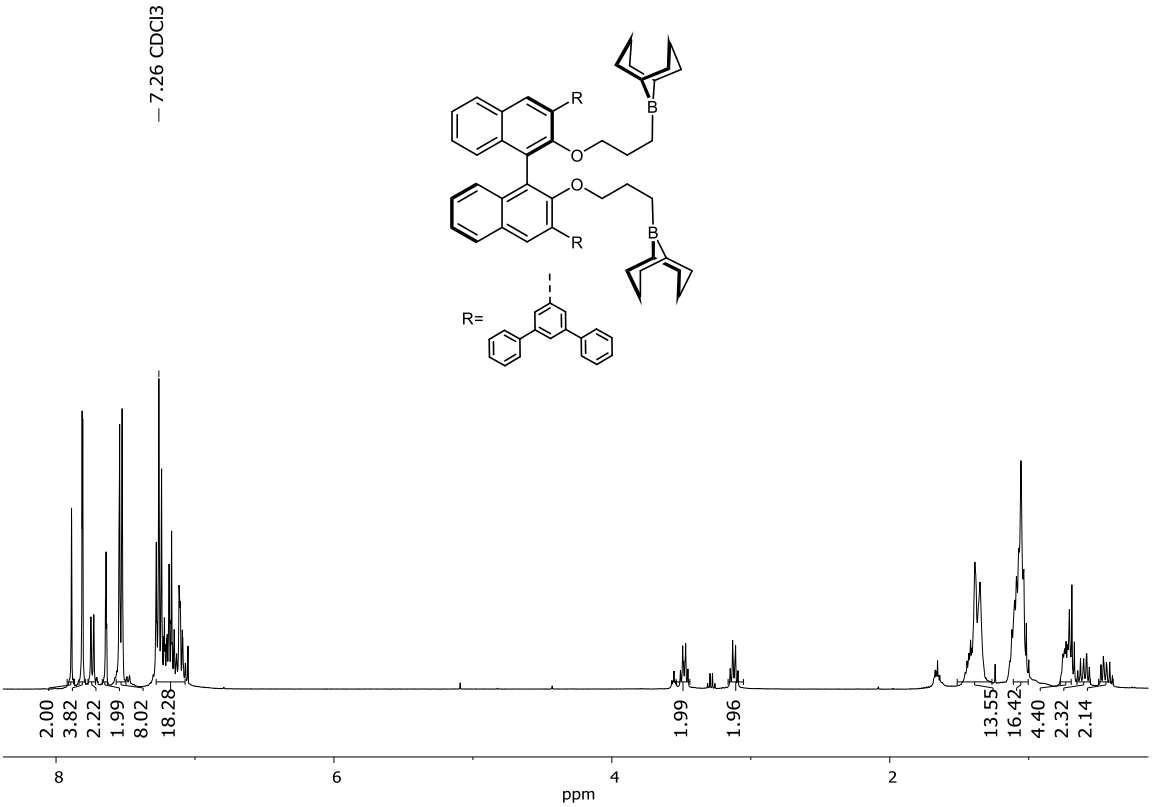


Abbildung 95: ^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) von Diboran **(*R*)-8.**

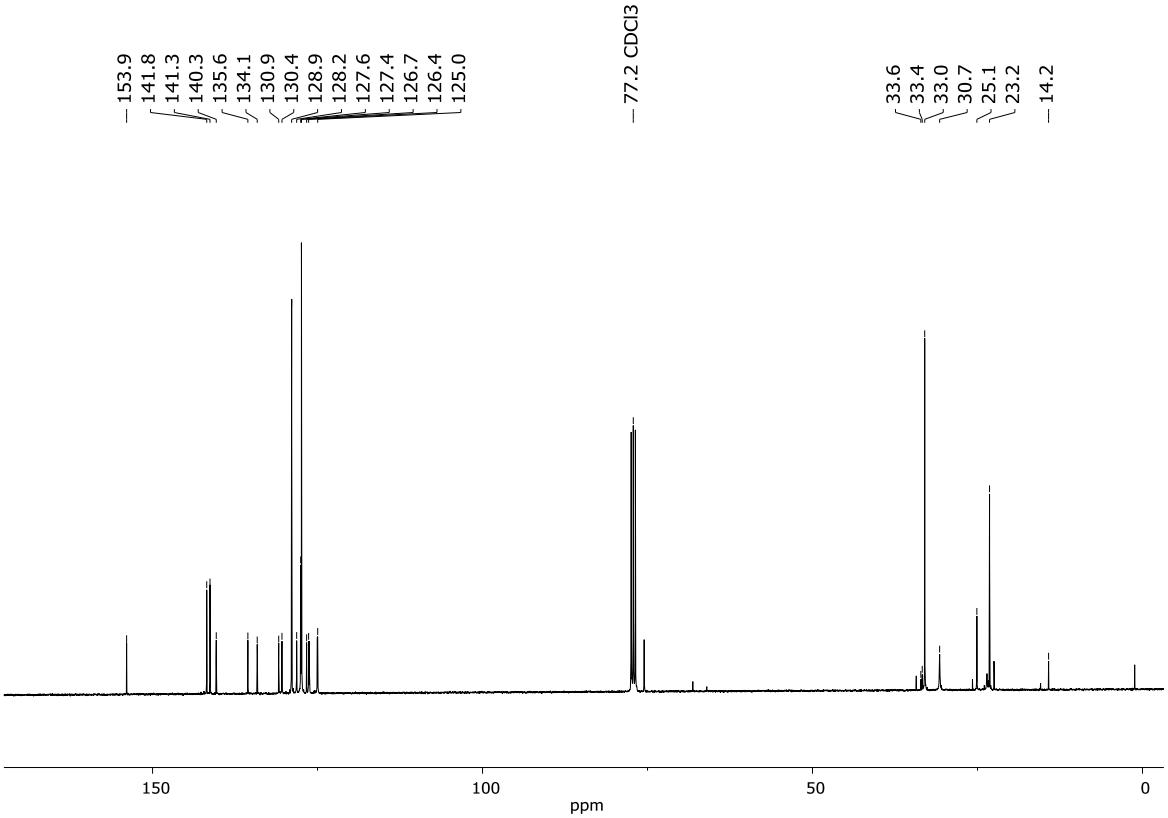


Abbildung 96: ^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 101 MHz) von Diboran **(*R*)-8.**

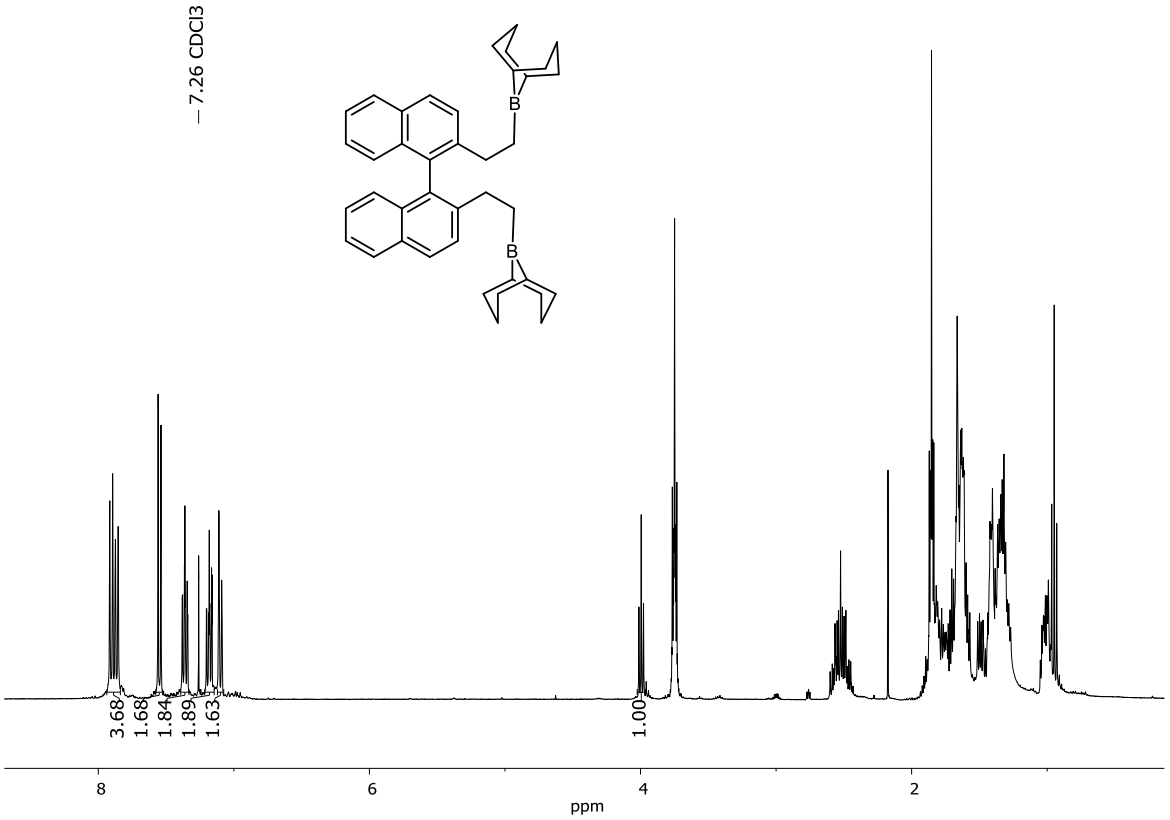


Abbildung 97: ^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) von Diboran **13.**

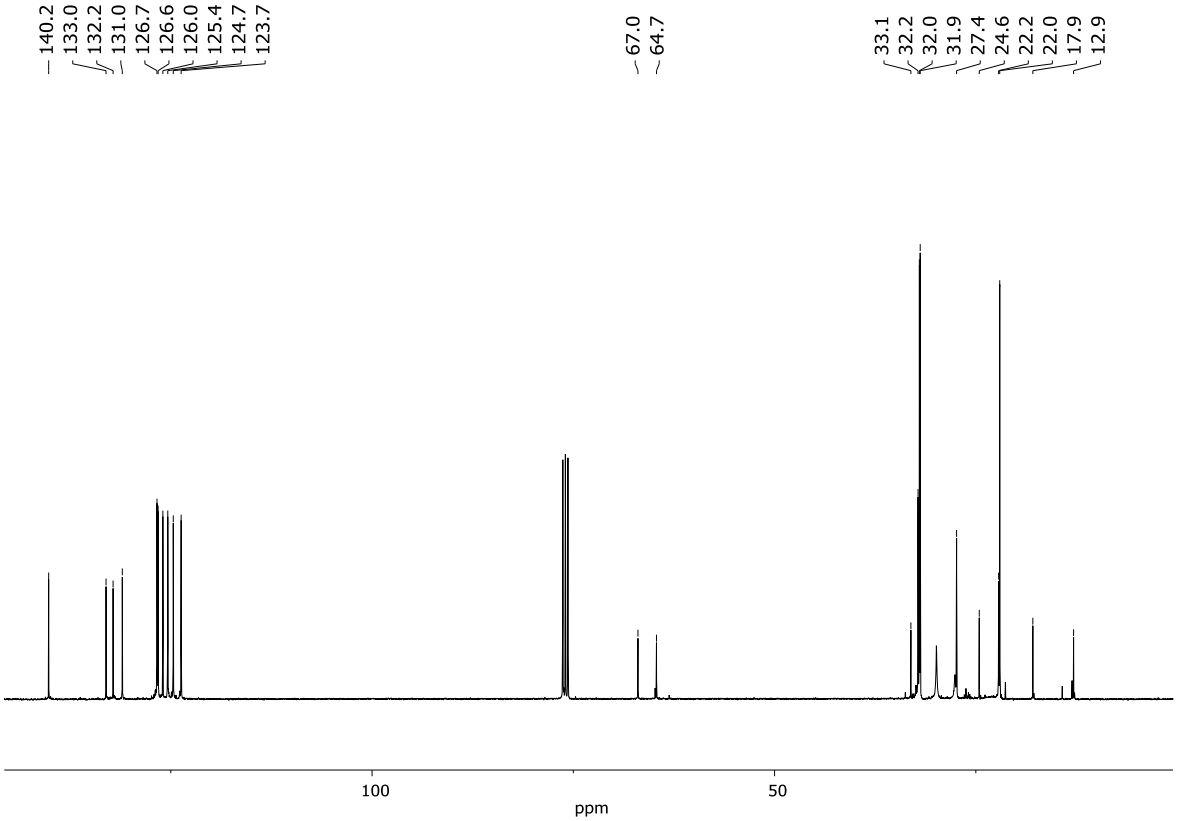


Abbildung 98: ^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 101 MHz) von Diboran **13.**

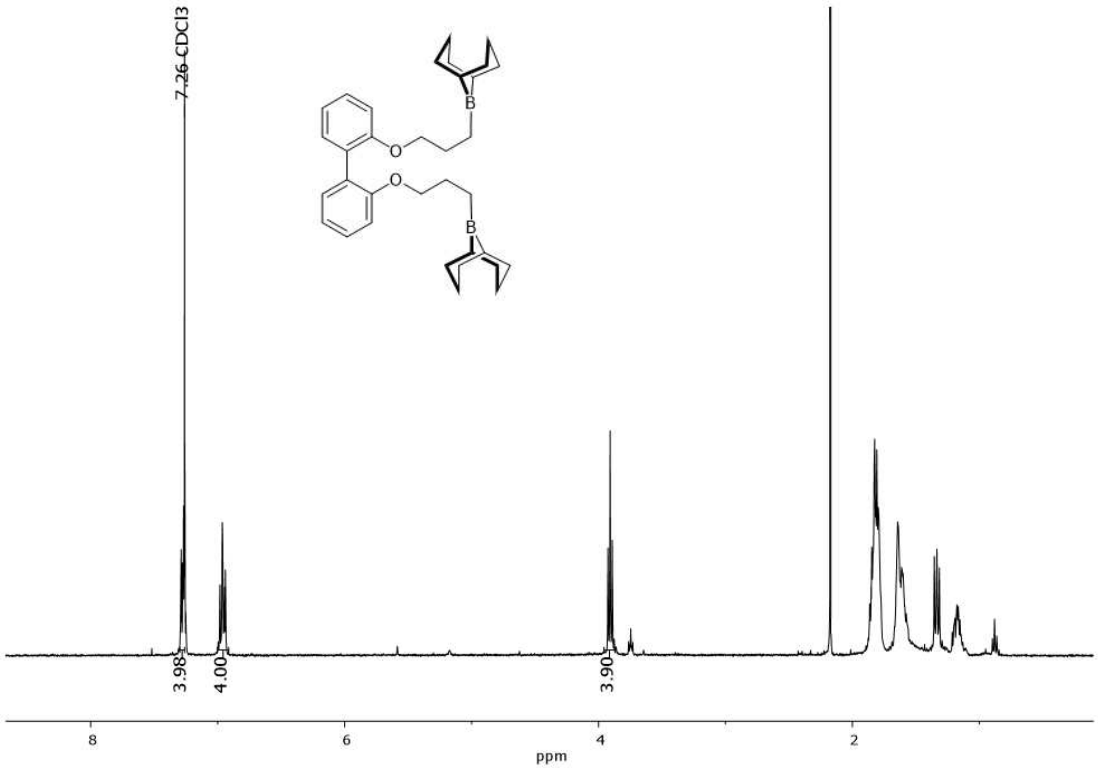


Abbildung 99: ^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) von Diboran **14.**

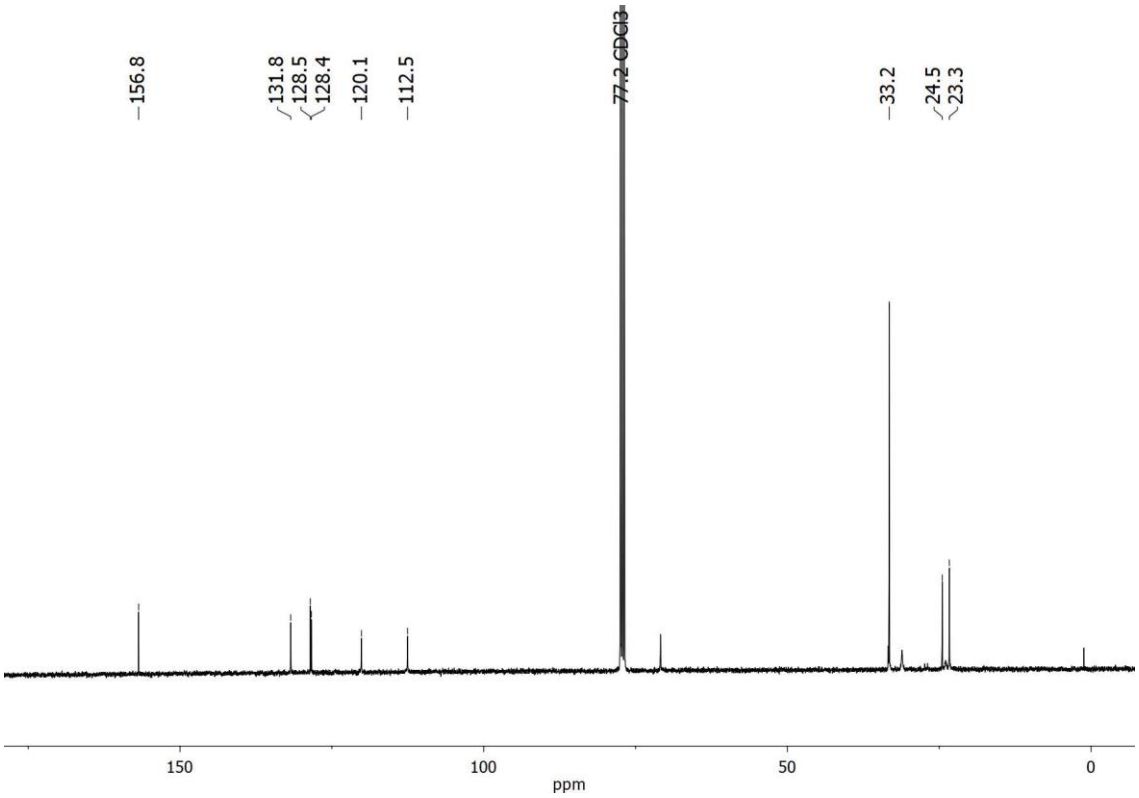


Abbildung 100: ^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 101 MHz) von Diboran **14.**

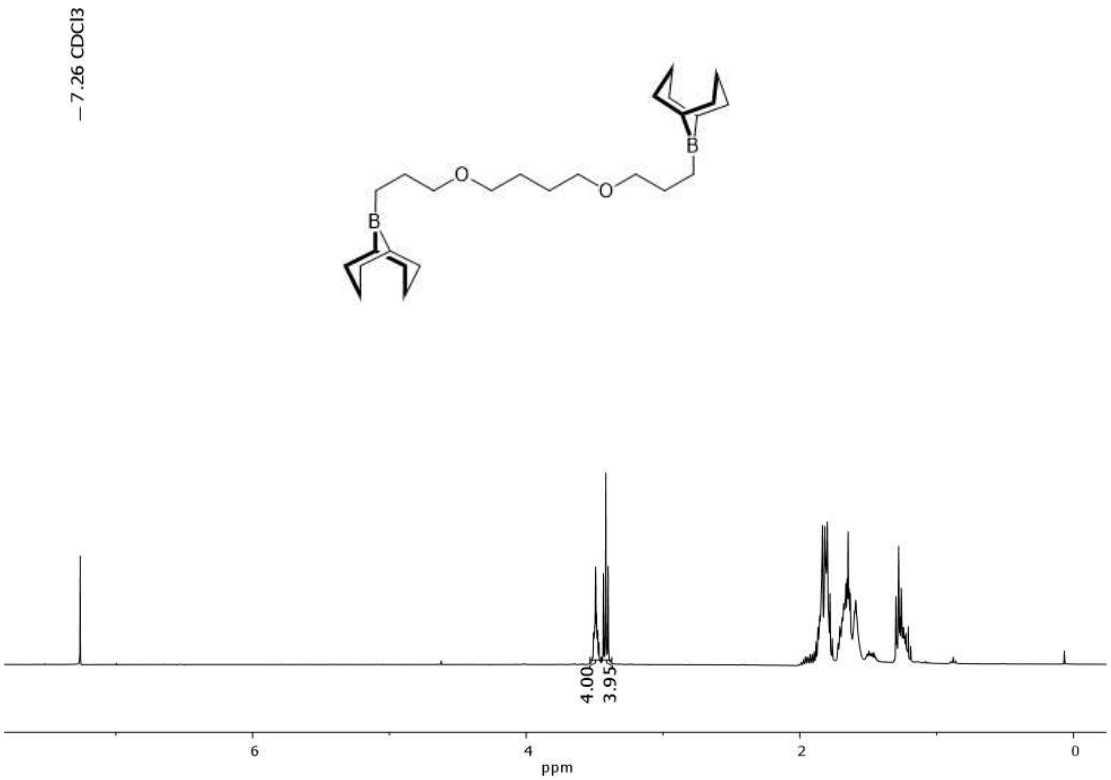


Abbildung 101: ^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) von Diboran **15.**

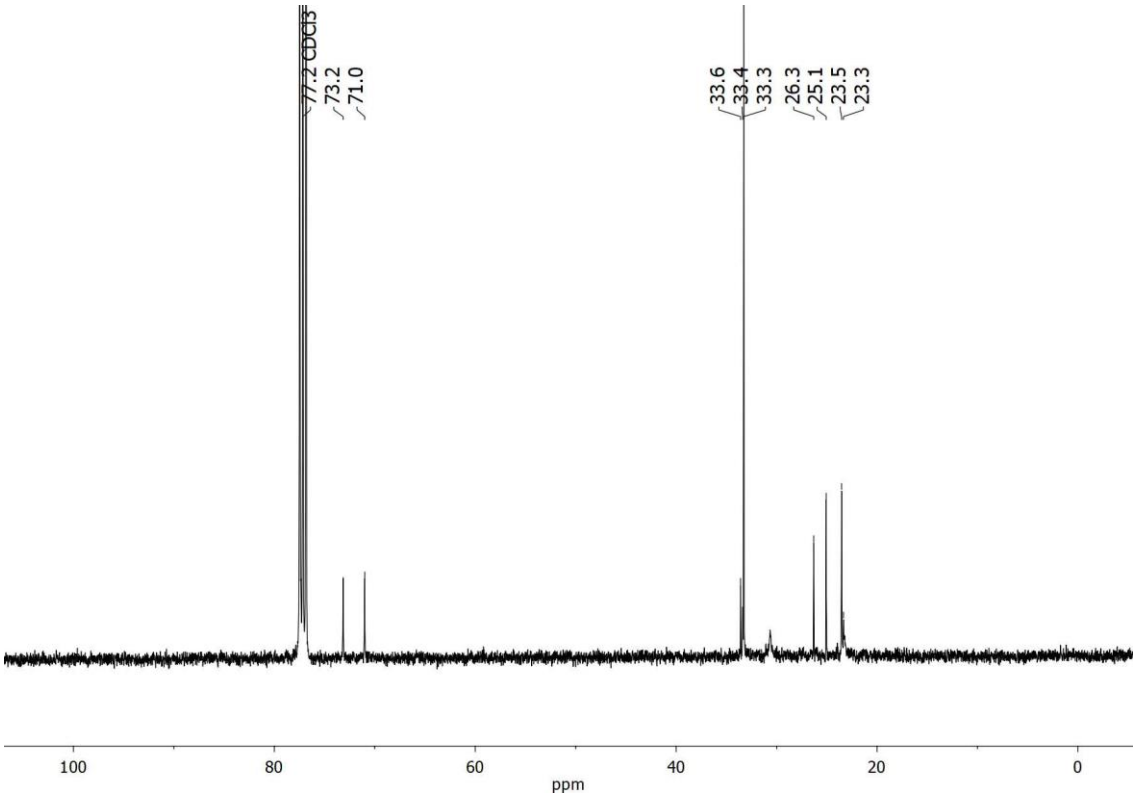


Abbildung 102: ^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 101 MHz) von Diboran **15.**

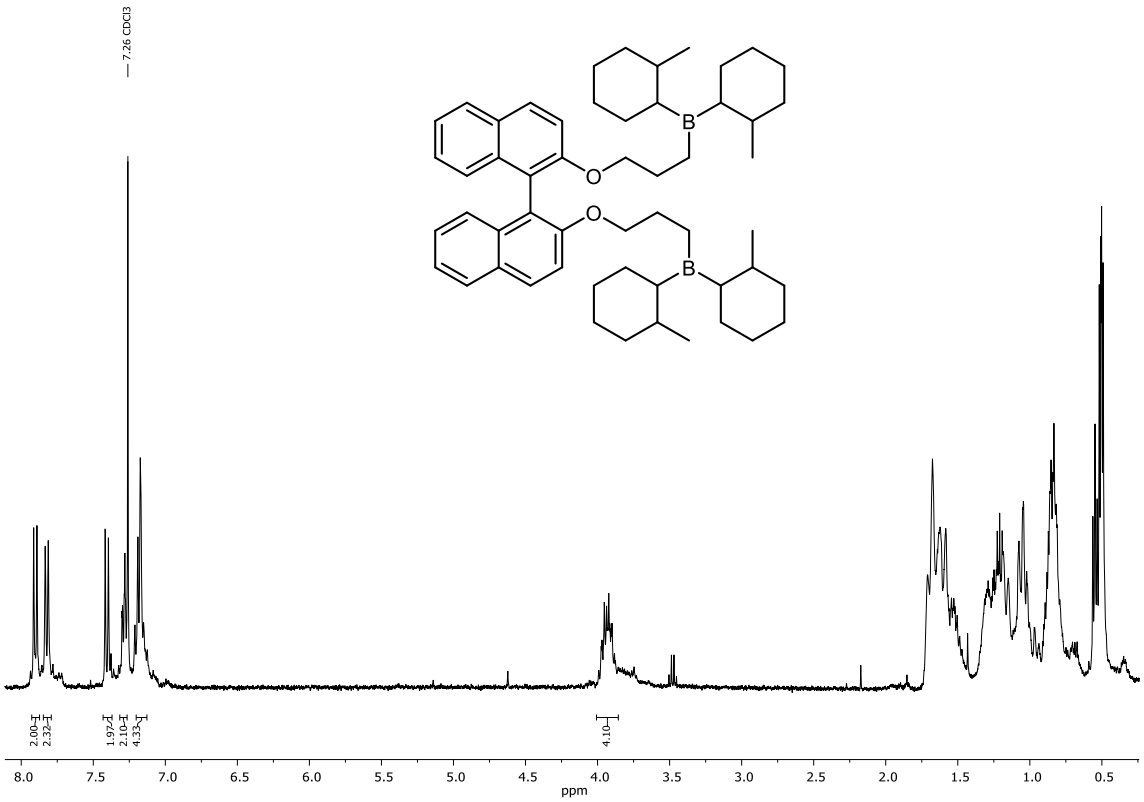


Abbildung 103: ^{1}H-NMR ($CDCl_3$,400 MHz) von Diboran **16.**

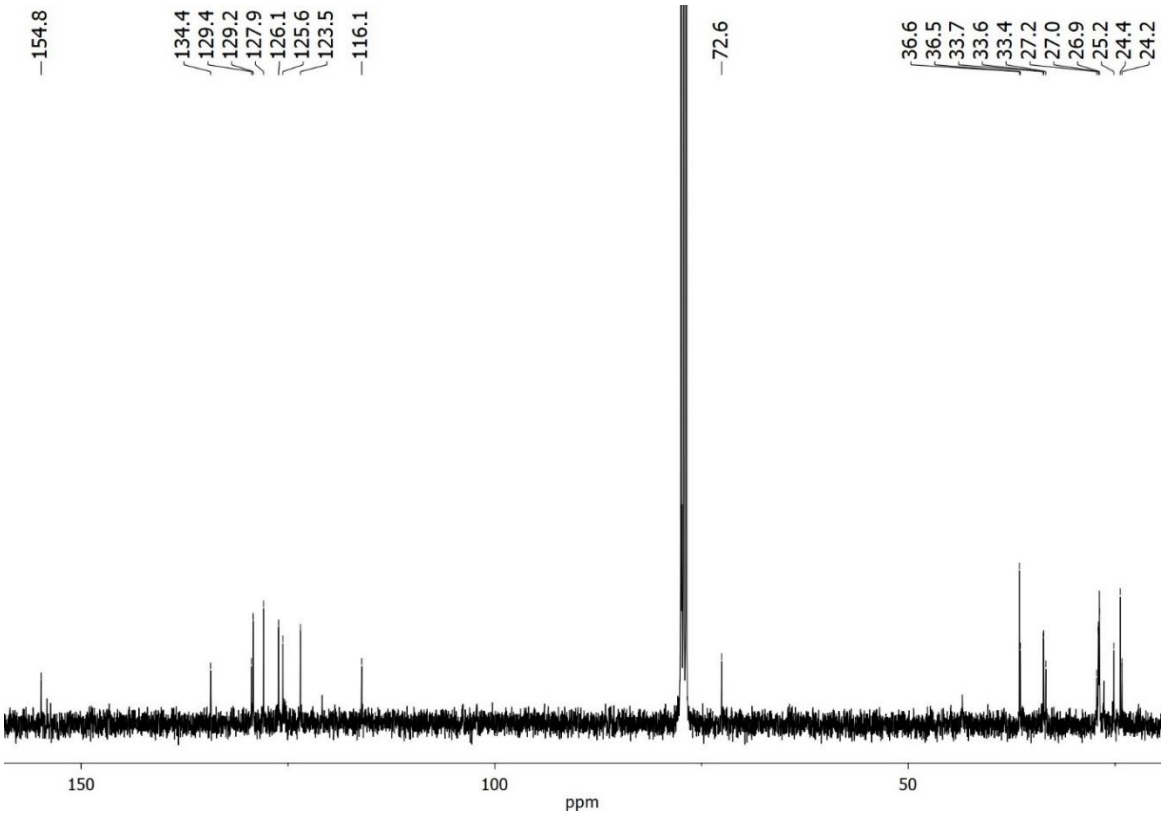


Abbildung 104: ^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 101 MHz) von Diboran **16.**

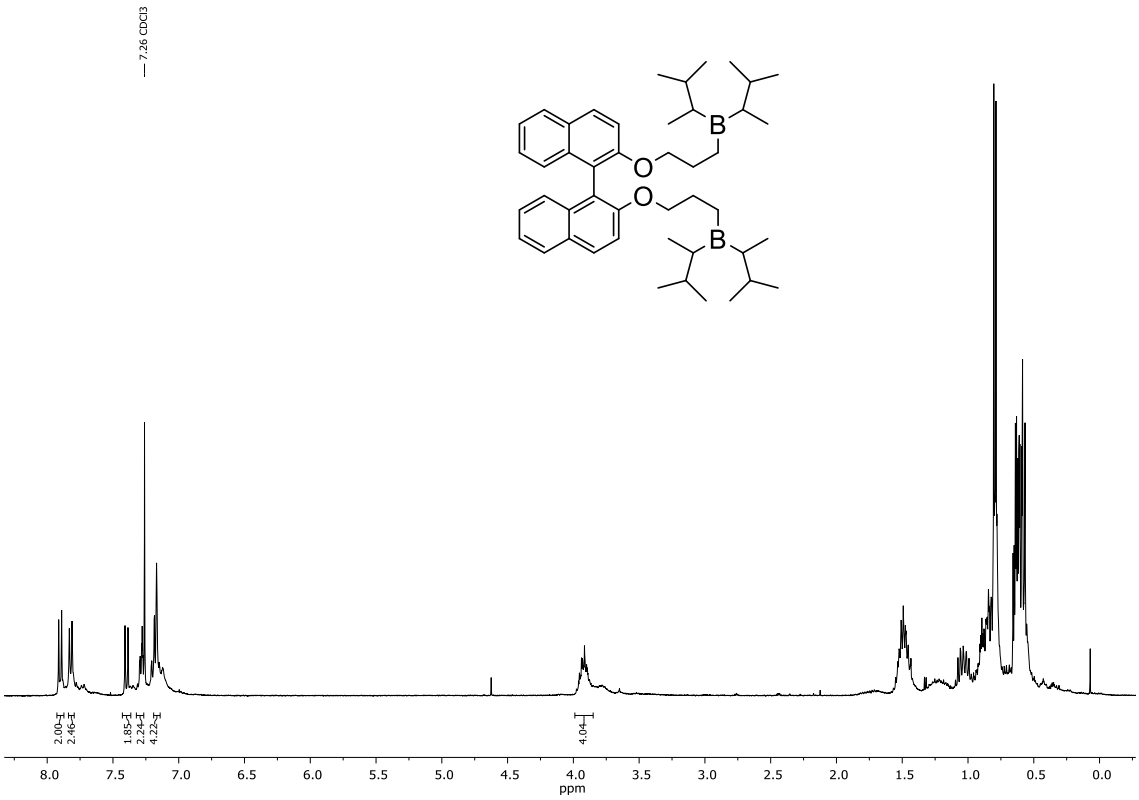


Abbildung 105: ^{1}H-NMR ($CDCl_3$,400 MHz) von Diboran **17.**

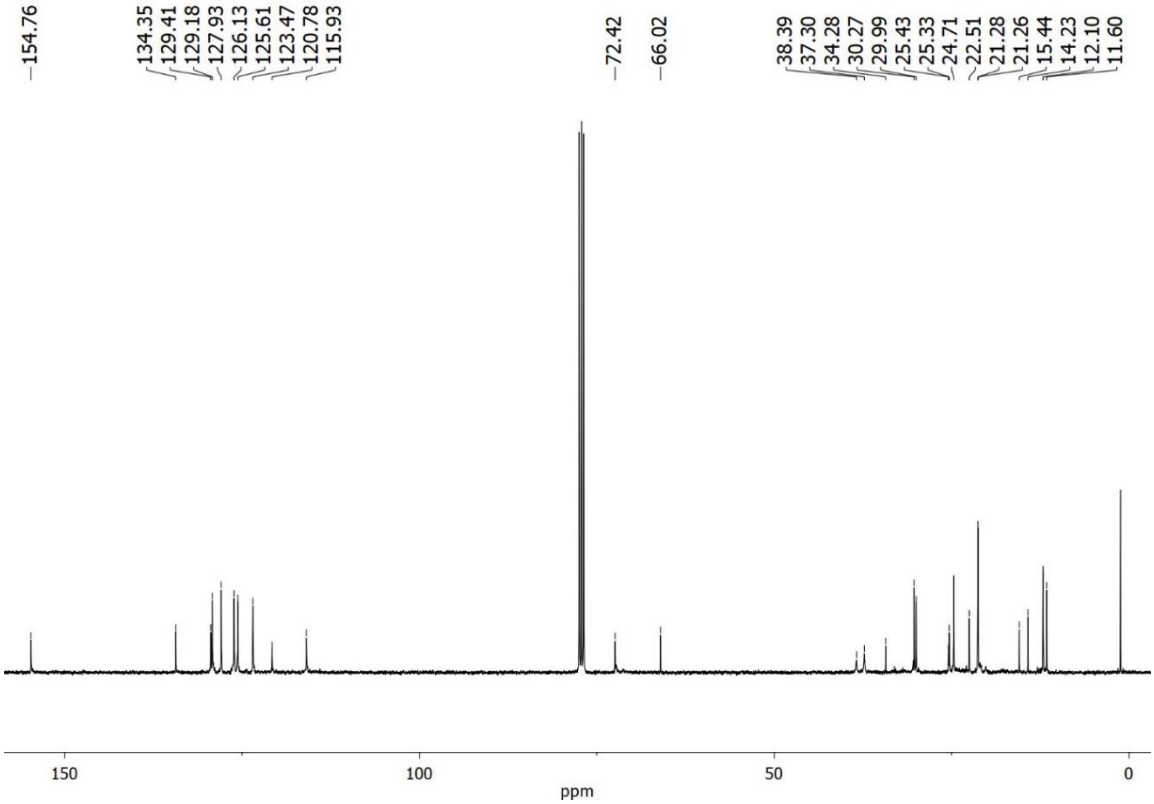


Abbildung 106: ^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 101 MHz) von Diboran **17.**

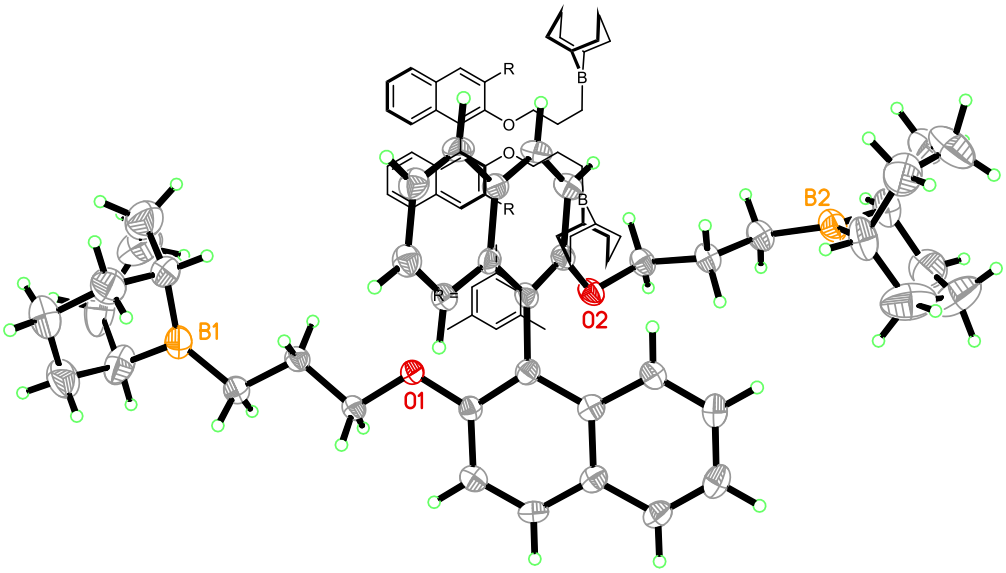


Abbildung 107: Einkristall Röntgenstruktur von Diboran **1.**

Empirical formula	C42 H52 B2 O2
Formula weight	610.45
Temperature	140(2) K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P2(1)
Unit cell dimensions	a = 11.4900(7) Å α = 90°
	b = 7.2911(6) Å β = 93.200(4)°
	c = 20.7910(16) Å γ = 90°
Volume	1739.0(2) $Å^3$
Z	2
Calculated density	1.166 Mg/m^3
Absorption coefficient	0.518 mm^{-1}
F(000)	660
Crystal size	0.223 x 0.100 x 0.025 mm
Theta range for data collection	2.128 to 65.995 deg.
Limiting indices	-13<=h<=10, -8<=k<=8, -23<=l<=24
Reflections collected / unique	21005 / 5877 [R(int) = 0.0605]
Completeness to theta = 65.995	98.3 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.7528 and 0.6606
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2

Data / restraints / parameters	5877 / 13 / 415
Goodness-of-fit on F^2	1.041
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0484, wR2 = 0.1187
R indices (all data)	R1 = 0.0680, wR2 = 0.1278
Absolute structure parameter	0.04(21)
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.364 and -0.222 e.A^{-3}

Tabelle 8: Atomic coordinates (x 10^4) and equivalent isotropic displacement parameters (A^2 x 10^3) for buch350. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
O(1)	3621(2)	7575(4)	5252(1)	27(1)
C(1)	3796(3)	7488(5)	4138(2)	24(1)
B(1)	2773(4)	7285(7)	7587(2)	39(1)
C(2)	4332(3)	7674(5)	4748(2)	23(1)
O(2)	2992(2)	4186(3)	3677(1)	30(1)
B(2)	2520(4)	1897(7)	1350(2)	42(1)
C(3)	5544(3)	7918(5)	4837(2)	28(1)
C(4)	6217(3)	7938(5)	4320(2)	29(1)
C(5)	5730(3)	7771(5)	3688(2)	27(1)
C(6)	6423(3)	7821(5)	3142(2)	31(1)
C(7)	5930(3)	7708(5)	2536(2)	35(1)
C(8)	4715(3)	7582(5)	2434(2)	33(1)
C(9)	4020(3)	7539(5)	2948(2)	28(1)
C(10)	4498(3)	7597(5)	3591(2)	24(1)
C(11)	4151(3)	7731(5)	5892(2)	26(1)
C(12)	3202(3)	7649(6)	6358(2)	27(1)
C(13)	3680(3)	7592(6)	7058(2)	31(1)
C(14)	3142(4)	6967(7)	8316(2)	54(1)

C(15)	2277(6)	5525(8)	8627(2)	75(2)
C(16)	1282(5)	4890(9)	8137(3)	82(2)
C(17)	646(5)	6272(9)	7801(3)	73(2)
C(18)	1435(3)	7644(8)	7489(2)	52(1)
C(19)	1330(4)	9561(7)	7787(2)	55(1)
C(20)	1761(4)	9655(7)	8492(2)	54(1)
C(21)	2995(4)	8909(8)	8602(2)	56(1)
C(22)	2516(3)	7125(5)	4033(2)	24(1)
C(23)	2142(3)	5473(5)	3766(2)	25(1)
C(24)	951(3)	5135(5)	3606(2)	32(1)
C(25)	144(3)	6462(5)	3722(2)	31(1)
C(26)	467(3)	8147(5)	4008(2)	26(1)
C(27)	-362(3)	9518(6)	4137(2)	31(1)
C(28)	-48(3)	11113(6)	4432(2)	34(1)
C(29)	1131(3)	11435(6)	4607(2)	32(1)
C(30)	1965(3)	10170(5)	4483(2)	28(1)
C(31)	1663(3)	8483(5)	4175(2)	24(1)
C(32)	2756(3)	2691(5)	3235(2)	30(1)
C(33)	2700(3)	3271(5)	2537(2)	32(1)
C(34)	2620(3)	1604(6)	2093(2)	36(1)
C(35)	2546(4)	3767(6)	988(2)	52(1)
C(36)	1477(5)	3897(8)	514(3)	68(2)
C(37)	1288(5)	2275(10)	77(3)	85(2)
C(38)	1446(5)	419(8)	386(3)	66(2)
C(39)	2517(4)	242(7)	871(2)	50(1)
C(40)	3698(5)	322(9)	566(3)	68(2)
C(41)	3969(5)	2139(11)	265(3)	90(2)
C(42)	3724(5)	3796(9)	665(4)	88(2)

Table 9. Bond lengths [A] and angles [deg] for buch350.

O(1)-C(2)	1.368(4)
O(1)-C(11)	1.436(4)

C(1)-C(2)	1.384(4)
C(1)-C(10)	1.434(4)
C(1)-C(22)	1.499(4)
B(1)-C(18)	1.561(6)
B(1)-C(14)	1.569(6)
B(1)-C(13)	1.574(5)
C(2)-C(3)	1.405(4)
O(2)-C(23)	1.374(4)
O(2)-C(32)	1.442(4)
B(2)-C(35)	1.558(7)
B(2)-C(34)	1.557(6)
B(2)-C(39)	1.564(7)
C(3)-C(4)	1.358(5)
C(3)-H(3)	0.9500
C(4)-C(5)	1.404(5)
C(4)-H(4)	0.9500
C(5)-C(10)	1.424(4)
C(5)-C(6)	1.425(5)
C(6)-C(7)	1.355(5)
C(6)-H(6)	0.9500
C(7)-C(8)	1.403(5)
C(7)-H(7)	0.9500
C(8)-C(9)	1.370(5)
C(8)-H(8)	0.9500
C(9)-C(10)	1.415(4)
C(9)-H(9)	0.9500
C(11)-C(12)	1.499(4)
C(11)-H(11A)	0.9900
C(11)-H(11B)	0.9900
C(12)-C(13)	1.527(4)
C(12)-H(12A)	0.9900
C(12)-H(12B)	0.9900
C(13)-H(13A)	0.9900
C(13)-H(13B)	0.9900
C(14)-C(21)	1.549(7)

C(14)-C(15)	1.607(8)
C(14)-H(14)	1.0000
C(15)-C(16)	1.558(8)
C(15)-H(15A)	0.9900
C(15)-H(15B)	0.9900
C(16)-C(17)	1.409(8)
C(16)-H(16A)	0.9900
C(16)-H(16B)	0.9900
C(17)-C(18)	1.519(7)
C(17)-H(17A)	0.9900
C(17)-H(17B)	0.9900
C(18)-C(19)	1.535(7)
C(18)-H(18)	1.0000
C(19)-C(20)	1.524(6)
C(19)-H(19A)	0.9900
C(19)-H(19B)	0.9900
C(20)-C(21)	1.524(7)
C(20)-H(20A)	0.9900
C(20)-H(20B)	0.9900
C(21)-H(21A)	0.9900
C(21)-H(21B)	0.9900
C(22)-C(23)	1.385(5)
C(22)-C(31)	1.434(5)
C(23)-C(24)	1.412(5)
C(24)-C(25)	1.371(5)
C(24)-H(24)	0.9500
C(25)-C(26)	1.406(5)
C(25)-H(25)	0.9500
C(26)-C(27)	1.417(5)
C(26)-C(31)	1.421(5)
C(27)-C(28)	1.354(5)
C(27)-H(27)	0.9500
C(28)-C(29)	1.403(5)
C(28)-H(28)	0.9500
C(29)-C(30)	1.365(5)

C(29)-H(29)	0.9500
C(30)-C(31)	1.421(5)
C(30)-H(30)	0.9500
C(32)-C(33)	1.509(5)
C(32)-H(32A)	0.9900
C(32)-H(32B)	0.9900
C(33)-C(34)	1.526(5)
C(33)-H(33A)	0.9900
C(33)-H(33B)	0.9900
C(34)-H(34A)	0.9900
C(34)-H(34B)	0.9900
C(35)-C(36)	1.533(7)
C(35)-C(42)	1.544(8)
C(35)-H(35)	1.0000
C(36)-C(37)	1.501(8)
C(36)-H(36A)	0.9900
C(36)-H(36B)	0.9900
C(37)-C(38)	1.504(9)
C(37)-H(37A)	0.9900
C(37)-H(37B)	0.9900
C(38)-C(39)	1.553(7)
C(38)-H(38A)	0.9900
C(38)-H(38B)	0.9900
C(39)-C(40)	1.531(7)
C(39)-H(39)	1.0000
C(40)-C(41)	1.505(9)
C(40)-H(40A)	0.9900
C(40)-H(40B)	0.9900
C(41)-C(42)	1.503(10)
C(41)-H(41A)	0.9900
C(41)-H(41B)	0.9900
C(42)-H(42A)	0.9900
C(42)-H(42B)	0.9900

C(2)-O(1)-C(11)	117.7(2)
C(2)-C(1)-C(10)	118.7(3)
C(2)-C(1)-C(22)	122.3(3)
C(10)-C(1)-C(22)	119.0(3)
C(18)-B(1)-C(14)	111.2(4)
C(18)-B(1)-C(13)	124.8(4)
C(14)-B(1)-C(13)	122.9(4)
O(1)-C(2)-C(1)	116.3(3)
O(1)-C(2)-C(3)	122.4(3)
C(1)-C(2)-C(3)	121.4(3)
C(23)-O(2)-C(32)	119.5(3)
C(35)-B(2)-C(34)	126.6(4)
C(35)-B(2)-C(39)	111.5(4)
C(34)-B(2)-C(39)	121.5(4)
C(4)-C(3)-C(2)	120.0(3)
C(4)-C(3)-H(3)	120.0
C(2)-C(3)-H(3)	120.0
C(3)-C(4)-C(5)	121.6(3)
C(3)-C(4)-H(4)	119.2
C(5)-C(4)-H(4)	119.2
C(4)-C(5)-C(10)	118.8(3)
C(4)-C(5)-C(6)	122.2(3)
C(10)-C(5)-C(6)	118.9(3)
C(7)-C(6)-C(5)	121.1(3)
C(7)-C(6)-H(6)	119.4
C(5)-C(6)-H(6)	119.4
C(6)-C(7)-C(8)	120.3(3)
C(6)-C(7)-H(7)	119.8
C(8)-C(7)-H(7)	119.8
C(9)-C(8)-C(7)	120.1(3)
C(9)-C(8)-H(8)	119.9
C(7)-C(8)-H(8)	119.9
C(8)-C(9)-C(10)	121.6(3)
C(8)-C(9)-H(9)	119.2
C(10)-C(9)-H(9)	119.2

C(9)-C(10)-C(5)	117.9(3)
C(9)-C(10)-C(1)	122.8(3)
C(5)-C(10)-C(1)	119.4(3)
O(1)-C(11)-C(12)	108.0(2)
O(1)-C(11)-H(11A)	110.1
C(12)-C(11)-H(11A)	110.1
O(1)-C(11)-H(11B)	110.1
C(12)-C(11)-H(11B)	110.1
H(11A)-C(11)-H(11B)	108.4
C(11)-C(12)-C(13)	112.4(3)
C(11)-C(12)-H(12A)	109.1
C(13)-C(12)-H(12A)	109.1
C(11)-C(12)-H(12B)	109.1
C(13)-C(12)-H(12B)	109.1
H(12A)-C(12)-H(12B)	107.9
C(12)-C(13)-B(1)	117.0(3)
C(12)-C(13)-H(13A)	108.1
B(1)-C(13)-H(13A)	108.1
C(12)-C(13)-H(13B)	108.1
B(1)-C(13)-H(13B)	108.1
H(13A)-C(13)-H(13B)	107.3
C(21)-C(14)-B(1)	101.9(4)
C(21)-C(14)-C(15)	111.1(4)
B(1)-C(14)-C(15)	110.2(4)
C(21)-C(14)-H(14)	111.1
B(1)-C(14)-H(14)	111.1
C(15)-C(14)-H(14)	111.1
C(16)-C(15)-C(14)	112.3(4)
C(16)-C(15)-H(15A)	109.1
C(14)-C(15)-H(15A)	109.1
C(16)-C(15)-H(15B)	109.1
C(14)-C(15)-H(15B)	109.1
H(15A)-C(15)-H(15B)	107.9
C(17)-C(16)-C(15)	117.0(6)
C(17)-C(16)-H(16A)	108.1

C(15)-C(16)-H(16A)	108.1
C(17)-C(16)-H(16B)	108.1
C(15)-C(16)-H(16B)	108.1
H(16A)-C(16)-H(16B)	107.3
C(16)-C(17)-C(18)	112.1(5)
C(16)-C(17)-H(17A)	109.2
C(18)-C(17)-H(17A)	109.2
C(16)-C(17)-H(17B)	109.2
C(18)-C(17)-H(17B)	109.2
H(17A)-C(17)-H(17B)	107.9
C(17)-C(18)-C(19)	111.5(4)
C(17)-C(18)-B(1)	116.2(5)
C(19)-C(18)-B(1)	101.5(3)
C(17)-C(18)-H(18)	109.1
C(19)-C(18)-H(18)	109.1
B(1)-C(18)-H(18)	109.1
C(20)-C(19)-C(18)	113.6(4)
C(20)-C(19)-H(19A)	108.9
C(18)-C(19)-H(19A)	108.9
C(20)-C(19)-H(19B)	108.9
C(18)-C(19)-H(19B)	108.9
H(19A)-C(19)-H(19B)	107.7
C(19)-C(20)-C(21)	112.2(4)
C(19)-C(20)-H(20A)	109.2
C(21)-C(20)-H(20A)	109.2
C(19)-C(20)-H(20B)	109.2
C(21)-C(20)-H(20B)	109.2
H(20A)-C(20)-H(20B)	107.9
C(20)-C(21)-C(14)	112.9(4)
C(20)-C(21)-H(21A)	109.0
C(14)-C(21)-H(21A)	109.0
C(20)-C(21)-H(21B)	109.0
C(14)-C(21)-H(21B)	109.0
H(21A)-C(21)-H(21B)	107.8
C(23)-C(22)-C(31)	118.9(3)

C(23)-C(22)-C(1)	119.5(3)
C(31)-C(22)-C(1)	121.6(3)
O(2)-C(23)-C(22)	116.2(3)
O(2)-C(23)-C(24)	122.4(3)
C(22)-C(23)-C(24)	121.4(3)
C(25)-C(24)-C(23)	119.5(3)
C(25)-C(24)-H(24)	120.3
C(23)-C(24)-H(24)	120.3
C(24)-C(25)-C(26)	121.7(3)
C(24)-C(25)-H(25)	119.1
C(26)-C(25)-H(25)	119.1
C(25)-C(26)-C(27)	122.2(3)
C(25)-C(26)-C(31)	118.9(3)
C(27)-C(26)-C(31)	118.9(3)
C(28)-C(27)-C(26)	121.8(3)
C(28)-C(27)-H(27)	119.1
C(26)-C(27)-H(27)	119.1
C(27)-C(28)-C(29)	119.4(4)
C(27)-C(28)-H(28)	120.3
C(29)-C(28)-H(28)	120.3
C(30)-C(29)-C(28)	121.1(4)
C(30)-C(29)-H(29)	119.5
C(28)-C(29)-H(29)	119.5
C(29)-C(30)-C(31)	120.9(3)
C(29)-C(30)-H(30)	119.6
C(31)-C(30)-H(30)	119.6
C(30)-C(31)-C(26)	117.9(3)
C(30)-C(31)-C(22)	122.5(3)
C(26)-C(31)-C(22)	119.6(3)
O(2)-C(32)-C(33)	113.4(3)
O(2)-C(32)-H(32A)	108.9
C(33)-C(32)-H(32A)	108.9
O(2)-C(32)-H(32B)	108.9
C(33)-C(32)-H(32B)	108.9
H(32A)-C(32)-H(32B)	107.7

C(32)-C(33)-C(34)	110.9(3)
C(32)-C(33)-H(33A)	109.5
C(34)-C(33)-H(33A)	109.5
C(32)-C(33)-H(33B)	109.5
C(34)-C(33)-H(33B)	109.5
H(33A)-C(33)-H(33B)	108.1
C(33)-C(34)-B(2)	119.3(4)
C(33)-C(34)-H(34A)	107.5
B(2)-C(34)-H(34A)	107.5
C(33)-C(34)-H(34B)	107.5
B(2)-C(34)-H(34B)	107.5
H(34A)-C(34)-H(34B)	107.0
C(36)-C(35)-C(42)	114.2(4)
C(36)-C(35)-B(2)	109.2(4)
C(42)-C(35)-B(2)	105.3(4)
C(36)-C(35)-H(35)	109.4
C(42)-C(35)-H(35)	109.4
B(2)-C(35)-H(35)	109.4
C(37)-C(36)-C(35)	115.1(5)
C(37)-C(36)-H(36A)	108.5
C(35)-C(36)-H(36A)	108.5
C(37)-C(36)-H(36B)	108.5
C(35)-C(36)-H(36B)	108.5
H(36A)-C(36)-H(36B)	107.5
C(36)-C(37)-C(38)	116.1(5)
C(36)-C(37)-H(37A)	108.3
C(38)-C(37)-H(37A)	108.3
C(36)-C(37)-H(37B)	108.3
C(38)-C(37)-H(37B)	108.3
H(37A)-C(37)-H(37B)	107.4
C(37)-C(38)-C(39)	115.1(4)
C(37)-C(38)-H(38A)	108.5
C(39)-C(38)-H(38A)	108.5
C(37)-C(38)-H(38B)	108.5
C(39)-C(38)-H(38B)	108.5

H(38A)-C(38)-H(38B)	107.5
C(40)-C(39)-C(38)	114.6(4)
C(40)-C(39)-B(2)	105.3(4)
C(38)-C(39)-B(2)	108.9(4)
C(40)-C(39)-H(39)	109.3
C(38)-C(39)-H(39)	109.3
B(2)-C(39)-H(39)	109.3
C(41)-C(40)-C(39)	114.5(5)
C(41)-C(40)-H(40A)	108.6
C(39)-C(40)-H(40A)	108.6
C(41)-C(40)-H(40B)	108.6
C(39)-C(40)-H(40B)	108.6
H(40A)-C(40)-H(40B)	107.6
C(42)-C(41)-C(40)	115.3(5)
C(42)-C(41)-H(41A)	108.4
C(40)-C(41)-H(41A)	108.4
C(42)-C(41)-H(41B)	108.4
C(40)-C(41)-H(41B)	108.4
H(41A)-C(41)-H(41B)	107.5
C(41)-C(42)-C(35)	115.2(5)
C(41)-C(42)-H(42A)	108.5
C(35)-C(42)-H(42A)	108.5
C(41)-C(42)-H(42B)	108.5
C(35)-C(42)-H(42B)	108.5
H(42A)-C(42)-H(42B)	107.5

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 10. Anisotropic displacement parameters (A^2 x 10^3) for buch350.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

-2 pi^2 [h^2 a*^2 U11 + ... + 2 h k a* b* U12]

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
O(1)	23(1)	36(1)	21(1)	-1(1)	1(1)	0(1)
C(1)	25(2)	23(2)	25(2)	-1(2)	3(1)	2(2)
B(1)	48(2)	36(3)	33(2)	-3(2)	7(2)	-2(2)
C(2)	26(2)	22(2)	22(2)	0(2)	1(1)	-1(2)
O(2)	30(1)	28(1)	30(1)	-6(1)	-4(1)	4(1)
B(2)	45(3)	46(3)	35(3)	-8(2)	-2(2)	4(2)
C(3)	28(2)	25(2)	30(2)	0(2)	-2(1)	1(2)
C(4)	19(2)	30(2)	37(2)	1(2)	0(1)	-2(2)
C(5)	28(2)	21(2)	33(2)	-1(2)	6(1)	2(2)
C(6)	28(2)	31(2)	36(2)	-1(2)	9(2)	0(2)
C(7)	42(2)	30(2)	34(2)	1(2)	14(2)	4(2)
C(8)	44(2)	31(2)	24(2)	0(2)	5(2)	2(2)
C(9)	31(2)	26(2)	26(2)	-1(2)	-1(1)	0(2)
C(10)	27(2)	18(2)	30(2)	1(2)	2(1)	3(2)
C(11)	26(2)	29(2)	22(2)	-1(2)	-2(1)	-1(2)
C(12)	27(2)	31(2)	24(2)	1(2)	0(1)	-3(2)
C(13)	33(2)	31(2)	29(2)	-2(2)	1(2)	-1(2)
C(14)	57(3)	63(3)	40(2)	7(2)	11(2)	19(2)
C(15)	138(5)	47(3)	43(3)	13(2)	30(3)	23(3)
C(16)	63(3)	74(4)	112(5)	0(4)	30(3)	-3(3)
C(17)	69(3)	71(4)	81(4)	-15(3)	23(3)	-16(3)
C(18)	44(2)	72(3)	40(2)	-11(2)	11(2)	-15(3)
C(19)	49(3)	69(3)	46(3)	-1(2)	-5(2)	7(2)
C(20)	74(3)	47(3)	41(3)	-5(2)	-4(2)	9(2)
C(21)	64(3)	67(3)	37(3)	-3(2)	-9(2)	3(3)
C(22)	26(2)	27(2)	19(2)	1(1)	-2(1)	0(1)
C(23)	25(2)	28(2)	22(2)	0(2)	-1(1)	4(2)
C(24)	30(2)	30(2)	34(2)	-3(2)	-5(2)	-3(2)
C(25)	21(2)	35(2)	36(2)	-1(2)	-5(2)	-2(2)
C(26)	24(2)	32(2)	23(2)	4(2)	0(1)	0(2)
C(27)	20(2)	40(2)	34(2)	3(2)	-2(2)	2(2)
C(28)	32(2)	37(2)	33(2)	1(2)	3(2)	9(2)

C(29)	35(2)	31(2)	30(2)	-2(2)	0(2)	4(2)
C(30)	27(2)	33(2)	23(2)	0(2)	0(1)	1(2)
C(31)	24(2)	31(2)	18(2)	2(1)	3(1)	3(2)
C(32)	35(2)	26(2)	28(2)	-4(2)	-3(1)	4(2)
C(33)	38(2)	29(2)	28(2)	-2(2)	-2(2)	1(2)
C(34)	44(2)	32(2)	32(2)	-4(2)	-3(2)	1(2)
C(35)	79(3)	44(3)	32(2)	1(2)	-4(2)	2(2)
C(36)	65(3)	78(4)	59(3)	8(3)	6(3)	19(3)
C(37)	77(4)	95(5)	77(4)	-9(4)	-36(3)	8(4)
C(38)	63(3)	80(4)	53(3)	-14(3)	-5(3)	-18(3)
C(39)	68(3)	48(3)	34(2)	-3(2)	1(2)	-2(2)
C(40)	59(3)	76(4)	69(4)	-18(3)	2(3)	16(3)
C(41)	60(3)	101(5)	112(5)	0(4)	41(3)	0(3)
C(42)	61(3)	72(4)	130(6)	15(4)	5(4)	-16(3)

Table 5. Hydrogen coordinates (x 10^4) and isotropic displacement parameters (A^2 x 10^3) for buch350.

x	y	z	U(eq)
H(3)	5892	8068	5259	33
H(4)	7037	8069	4388	34
H(6)	7246	7937	3203	37
H(7)	6408	7713	2178	42
H(8)	4373	7526	2008	39
H(9)	3199	7469	2873	34
H(11A)	4578	8906	5940	31
H(11B)	4711	6715	5977	31
H(12A)	2721	6543	6267	33
H(12B)	2692	8736	6294	33
H(13A)	4091	8763	7153	37

H(13B)	4267	6600	7099	37
H(14)	3971	6547	8371	64
H(15A)	2729	4441	8782	90
H(15B)	1929	6097	9003	90
H(16A)	1628	4079	7817	98
H(16B)	728	4139	8373	98
H(17A)	155	6927	8103	88
H(17B)	122	5701	7464	88
H(18)	1216	7713	7018	62
H(19A)	1784	10439	7537	66
H(19B)	503	9947	7748	66
H(20A)	1228	8939	8754	65
H(20B)	1743	10946	8639	65
H(21)	3199	8868	9071	68
H(21B)	3545	9757	8404	68
H(24)	711	3997	3420	38
H(25)	-655	6237	3606	37
H(27)	-1160	9314	4013	38
H(28)	-621	12005	4519	41
H(29)	1352	12552	4815	38
H(30)	2759	10421	4605	33
H(32A)	2005	2118	3332	36
H(32B)	3373	1752	3303	36
H(33A)	3404	3991	2450	38
H(33B)	2010	4065	2449	38
H(34A)	1936	875	2209	44
H(34B)	3319	840	2193	44
H(35)	2525	4791	1307	62
H(36A)	775	4060	764	81
H(36B)	1556	5007	246	81
H(37A)	1833	2373	-274	102
H(37B)	487	2346	-123	102
H(38A)	1519	-506	42	79
H(38B)	735	122	612	79
H(39)	2459	-929	1118	60

H(40A)	4317	38	901	82
H(40B)	3717	-642	231	82
H(41A)	4803	2152	170	108
H(41B)	3509	2241	-151	108
H(42A)	3747	4898	388	105
H(42B)	4357	3920	1006	105

Table 11. Torsion angles [deg] for buch350.

C(11)-O(1)-C(2)-C(1)	179.0(3)
C(11)-O(1)-C(2)-C(3)	0.0(5)
C(10)-C(1)-C(2)-O(1)	179.4(3)
C(22)-C(1)-C(2)-O(1)	-2.3(5)
C(10)-C(1)-C(2)-C(3)	-1.6(5)
C(22)-C(1)-C(2)-C(3)	176.6(3)
O(1)-C(2)-C(3)-C(4)	177.5(3)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-1.3(5)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	1.8(6)
C(3)-C(4)-C(5)-C(10)	0.7(5)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	178.9(3)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	-178.2(4)
C(10)-C(5)-C(6)-C(7)	0.0(6)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	1.6(6)
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	-1.2(6)
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	-0.8(6)
C(8)-C(9)-C(10)-C(5)	2.3(5)
C(8)-C(9)-C(10)-C(1)	-177.7(4)
C(4)-C(5)-C(10)-C(9)	176.4(4)
C(6)-C(5)-C(10)-C(9)	-1.9(5)
C(4)-C(5)-C(10)-C(1)	-3.7(5)
C(6)-C(5)-C(10)-C(1)	178.1(3)
C(2)-C(1)-C(10)-C(9)	-175.9(3)
C(22)-C(1)-C(10)-C(9)	5.8(5)

C(2)-C(1)-C(10)-C(5)	4.1(5)
C(22)-C(1)-C(10)-C(5)	-174.2(3)
C(2)-O(1)-C(11)-C(12)	178.1(3)
O(1)-C(11)-C(12)-C(13)	173.8(3)
C(11)-C(12)-C(13)-B(1)	-173.4(4)
C(18)-B(1)-C(13)-C(12)	-20.3(6)
C(14)-B(1)-C(13)-C(12)	172.7(4)
C(18)-B(1)-C(14)-C(21)	-70.4(5)
C(13)-B(1)-C(14)-C(21)	98.2(5)
C(18)-B(1)-C(14)-C(15)	47.6(5)
C(13)-B(1)-C(14)-C(15)	-143.8(4)
C(21)-C(14)-C(15)-C(16)	109.9(5)
B(1)-C(14)-C(15)-C(16)	-2.2(6)
C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	-50.6(7)
C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	50.8(7)
C(16)-C(17)-C(18)-C(19)	-115.0(5)
C(16)-C(17)-C(18)-B(1)	0.6(7)
C(14)-B(1)-C(18)-C(17)	-50.4(6)
C(13)-B(1)-C(18)-C(17)	141.3(5)
C(14)-B(1)-C(18)-C(19)	70.6(5)
C(13)-B(1)-C(18)-C(19)	-97.7(5)
C(17)-C(18)-C(19)-C(20)	65.2(6)
B(1)-C(18)-C(19)-C(20)	-59.1(5)
C(18)-C(19)-C(20)-C(21)	53.2(6)
C(19)-C(20)-C(21)-C(14)	-52.3(6)
B(1)-C(14)-C(21)-C(20)	58.0(5)
C(15)-C(14)-C(21)-C(20)	-59.4(5)
C(2)-C(1)-C(22)-C(23)	-114.2(4)
C(10)-C(1)-C(22)-C(23)	64.1(4)
C(2)-C(1)-C(22)-C(31)	68.7(4)
C(10)-C(1)-C(22)-C(31)	-113.0(4)
C(32)-O(2)-C(23)-C(22)	-161.1(3)
C(32)-O(2)-C(23)-C(24)	19.9(5)
C(31)-C(22)-C(23)-O(2)	-176.2(3)
C(1)-C(22)-C(23)-O(2)	6.6(4)

C(31)-C(22)-C(23)-C(24)	2.8(5)
C(1)-C(22)-C(23)-C(24)	-174.3(3)
O(2)-C(23)-C(24)-C(25)	178.3(3)
C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	-0.6(5)
C(23)-C(24)-C(25)-C(26)	-1.2(5)
C(24)-C(25)-C(26)-C(27)	-179.3(3)
C(24)-C(25)-C(26)-C(31)	0.6(5)
C(25)-C(26)-C(27)-C(28)	177.8(3)
C(31)-C(26)-C(27)-C(28)	-2.1(5)
C(26)-C(27)-C(28)-C(29)	1.0(6)
C(27)-C(28)-C(29)-C(30)	0.2(6)
C(28)-C(29)-C(30)-C(31)	-0.3(6)
C(29)-C(30)-C(31)-C(26)	-0.8(5)
C(29)-C(30)-C(31)-C(22)	179.6(3)
C(25)-C(26)-C(31)-C(30)	-177.9(3)
C(27)-C(26)-C(31)-C(30)	1.9(5)
C(25)-C(26)-C(31)-C(22)	1.7(5)
C(27)-C(26)-C(31)-C(22)	-178.5(3)
C(23)-C(22)-C(31)-C(30)	176.2(3)
C(1)-C(22)-C(31)-C(30)	-6.7(5)
C(23)-C(22)-C(31)-C(26)	-3.3(5)
C(1)-C(22)-C(31)-C(26)	173.8(3)
C(23)-O(2)-C(32)-C(33)	71.7(4)
O(2)-C(32)-C(33)-C(34)	172.0(3)
C(32)-C(33)-C(34)-B(2)	178.4(3)
C(35)-B(2)-C(34)-C(33)	3.0(6)
C(39)-B(2)-C(34)-C(33)	176.0(4)
C(34)-B(2)-C(35)-C(36)	-127.6(5)
C(39)-B(2)-C(35)-C(36)	58.9(5)
C(34)-B(2)-C(35)-C(42)	109.4(5)
C(39)-B(2)-C(35)-C(42)	-64.2(5)
C(42)-C(35)-C(36)-C(37)	66.8(7)
B(2)-C(35)-C(36)-C(37)	-50.7(6)
C(35)-C(36)-C(37)-C(38)	43.5(7)
C(36)-C(37)-C(38)-C(39)	-42.6(7)

C(37)-C(38)-C(39)-C(40)	-68.7(7)
C(37)-C(38)-C(39)-B(2)	48.9(6)
C(35)-B(2)-C(39)-C(40)	65.5(5)
C(34)-B(2)-C(39)-C(40)	-108.4(5)
C(35)-B(2)-C(39)-C(38)	-57.8(5)
C(34)-B(2)-C(39)-C(38)	128.3(4)
C(38)-C(39)-C(40)-C(41)	65.7(6)
B(2)-C(39)-C(40)-C(41)	-53.9(6)
C(39)-C(40)-C(41)-C(42)	45.8(7)
C(40)-C(41)-C(42)-C(35)	-44.7(8)
C(36)-C(35)-C(42)-C(41)	-67.8(7)
B(2)-C(35)-C(42)-C(41)	52.0(7)