

---

## Zusammenfassung

---

Im Rahmen dieser Arbeit wurden katalytisch aktive Zinkkomplexe auf der Basis neutraler N-donor funktionalisierter Liganden synthetisiert und auf ihre Verwendung in der Massopolymerisation von Lactid untersucht.

Die meisten der bisher eingeführten Single-Site-Metallkatalysatoren für die Ringöffnungspolymerisation zyklischer Ester werden von anionischen Ligandensystemen stabilisiert, die neben der hohen katalytischen Aktivität auch eine hohe Sensibilität bedingen. Um anwendungsorientierte Katalysatorsysteme zu entwickeln, die eine hohe Aktivität aufweisen und gleichzeitig sehr robust sind, werden in dieser Arbeit neutrale Liganden verwendet. Als Ligandensysteme dienen hierbei Bisguanidine, Guanidin-Amin-Hybride, Imidazolin basierte Guanidine sowie aliphatische, aromatische und zyklische Amine. Für eine systematische Untersuchung eignen sich besonders die modular aufgebauten Guanidin- und Guanidin-Amin-Hybridliganden. Ihr flexibles Syntheseprotokoll gestattet die Variation einzelner Funktionalitäten und damit die Untersuchung ihres Einflusses auf die Komplexeigenschaften.

Durch die Umsetzung der Liganden mit verschiedenen Zinkverbindungen wurde eine Bibliothek aus Zinkkomplexen aufgebaut, deren Vielfalt (67 Komplexe aus 29 verschiedenen Liganden und 9 unterschiedlichen Zinksalzen) die systematische Bewertung der katalytischen Eigenschaften der einzelnen Komplexe sowie die Ermittlung entscheidender Einflussgrößen ermöglicht. Ausgehend von diesen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass sich alle verwendeten Ligandenklassen für die Synthese von aktiven Initiatorsystemen eignen. Der Einfluss der anionischen Komponente des Zinksalzes auf die molekulare Struktur und das Polymerisationsverhalten der Komplexe wurde ermittelt und für die Gruppe der Guanidin-Pyridin-Hybrid-Zinkkomplexe eine Struktur-Wirkungsbeziehung aufgestellt.

Die vielversprechendsten Katalysatorkomplexe sind Zinktriflatkomplexe mit Guanidin-Pyridin-Hybridliganden. Sie vereinen exzellente katalytische Aktivität mit hoher Robustheit gegenüber Luft, Feuchtigkeit sowie kleinen Monomerunreinigungen und thermischer Belastbarkeit. Experimentelle und theoretische Studien zu ihrem Polymerisationsmechanismus erlaubten die Postulierung eines Koordinations-Insertions-Mechanismus, bei dem ein koordinierter Guanidinligand als Nukleophil agiert und die Ringöffnung unterstützt. Dies ermöglicht die Herstellung von Polylactiden mit hohen Molmassen ohne die Verwendung von Kokatalysatoren unter industriell attraktiven Bedingungen.

Die in dieser Arbeit beschriebene Erschließung von drei neutralen Ligandenklassen für die Herstellung von Single-Site-Metallkatalysatoren für die Ringöffnungspolymerisation zyklischer Ester soll die Entwicklung von verbesserten Initiatoren ermöglichen und zu einem tiefen Verständnis des metallkatalysierten Polymerisationsprozesses beitragen.