

Aufklärung des Mechanismus der Lactidpolymerisation mit Zink-Guanidin-Komplexen

Herres-Pawlis, S., Dortmund/D, Börner, J., Dortmund/D, dos Santos Vieira, I.,
Dortmund/D

Dr. Sonja Herres-Pawlis, Technische Universität Dortmund, 44221 Dortmund/D

Die Ringöffnungspolymerisation (ROP) von zyklischen Estern wie Lactid zum biologisch abbaubaren Polylactid (PLA) (Abb. 1) ist ein wichtiger Beitrag zur effizienten Nutzung nachwachsender Rohstoffe.^[1] Die Verwendbarkeit von PLA ist sehr vielseitig und reicht vom breiten Masseneinsatz als Verpackungsmaterial und Folie bis zu medizinischen und pharmazeutischen Anwendungen. Die für die ROP verwendeten Katalysatorsysteme kontrollieren den Polymerisationsmechanismus und damit u. a. die Polymerkettenlängen und die Molmassenverteilung.^[2]

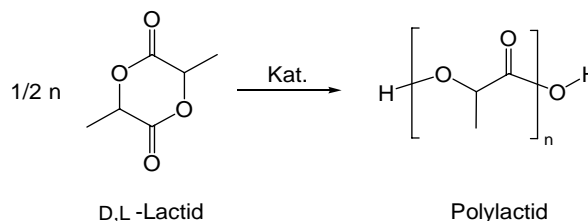


Abb. 1: ROP von D,L-Lactid

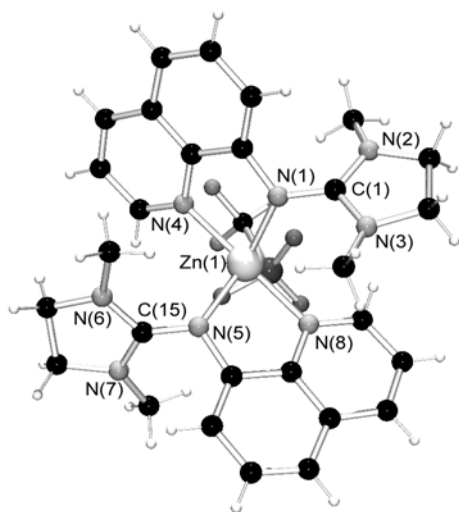


Abb. 2: Molekulare Struktur von $\{[Zn(DMEGqu)_2][CF_3SO_3]\}^+$

Die von uns entwickelten Zink-Guanidin-Komplexe vereinen eine große Polymerisationsaktivität mit erhöhter Robustheit gegenüber Luft, Feuchtigkeit und Verunreinigungen im Lactid (Bsp. in Abb. 2).^[3,4] Da bei der Polymerisation auf die sonst übliche Zugabe von Alkoholen oder Alkoxiden als Co-Initiatoren^[2] verzichtet werden konnte, wurde der Mechanismus für die Katalyse mit dieser speziellen Komplexklasse näher untersucht. Kinetische Untersuchungen, Endgruppenanalysen und DFT-Rechnungen zeigen, dass die Liganden aufgrund ihrer hohen Basizität eine mehr als nur Komplex-stabilisierende Funktion in einer Variante des Koordinations-Insertions-Mechanismus übernehmen: sie öffnen in einem nukleophilen Angriff den zyklischen Ester, der vorher durch die Koordination an das Zink-Ion aktiviert wurde. Hier kann nun das vollständige Reaktionsprofil für den ersten und den zweiten Ringöffnungsschritt vorgestellt werden.

Literatur:

- [1] R.W. Drumwright, P.R. Gruber, D.E. Henton, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1841
- [2] J. Wu, T.-L. Yu, C.-T. Chen, C.-C. Lin, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 602.
- [3] J. Börner, S. Herres-Pawlis, U. Flörke, K. Huber, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 5645.
- [4] J. Börner, U. Flörke, K. Huber, A. Döring, D. Kuckling, S. Herres-Pawlis, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 2362.