

Kristallstruktur und katalytische Aktivität von $[\text{Zn}_7(\mu^4\text{-O})_2(\mu^2\text{-O}_2\text{CCH}_3)_{10}(\text{4-}^t\text{bupy})_2]$

Autoren: Dennis Dittrich, Heiko Tewes, Christoph Wölper, Dieter Bläser, Stephan Schulz, Joachim Roll

Wir berichten über die Synthese und strukturelle Charakterisierung von $[\text{Zn}_7\text{O}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_{10}(\text{t}^t\text{bupy})_2]$ Cluster 1 (t^tbupy = 4-tertiär-Butylpyridin) und dessen katalytische Aktivität bei der Ringöffnungspolymerisation (ROP) von Lactid.



Abb. 1: Synthese

1,0 mol $[\text{Zn}_4(\mu^4\text{-O})(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6]$ (basisches Zinkacetat) [1] wird mit 1,0 mol 4-tert-Butylpyridin in THF (Tetrahydrofuran) zu Cluster 1 umgesetzt. Das ausgefallene Zinkacetat wird abfiltriert. Nach anschließendem Entfernen des Lösemittels wird Cluster 1 als weißes Pulver erhalten. Die Ausbeute beträgt 91 %. Der Cluster lässt sich aus Fluorbenzol auskristallisieren.

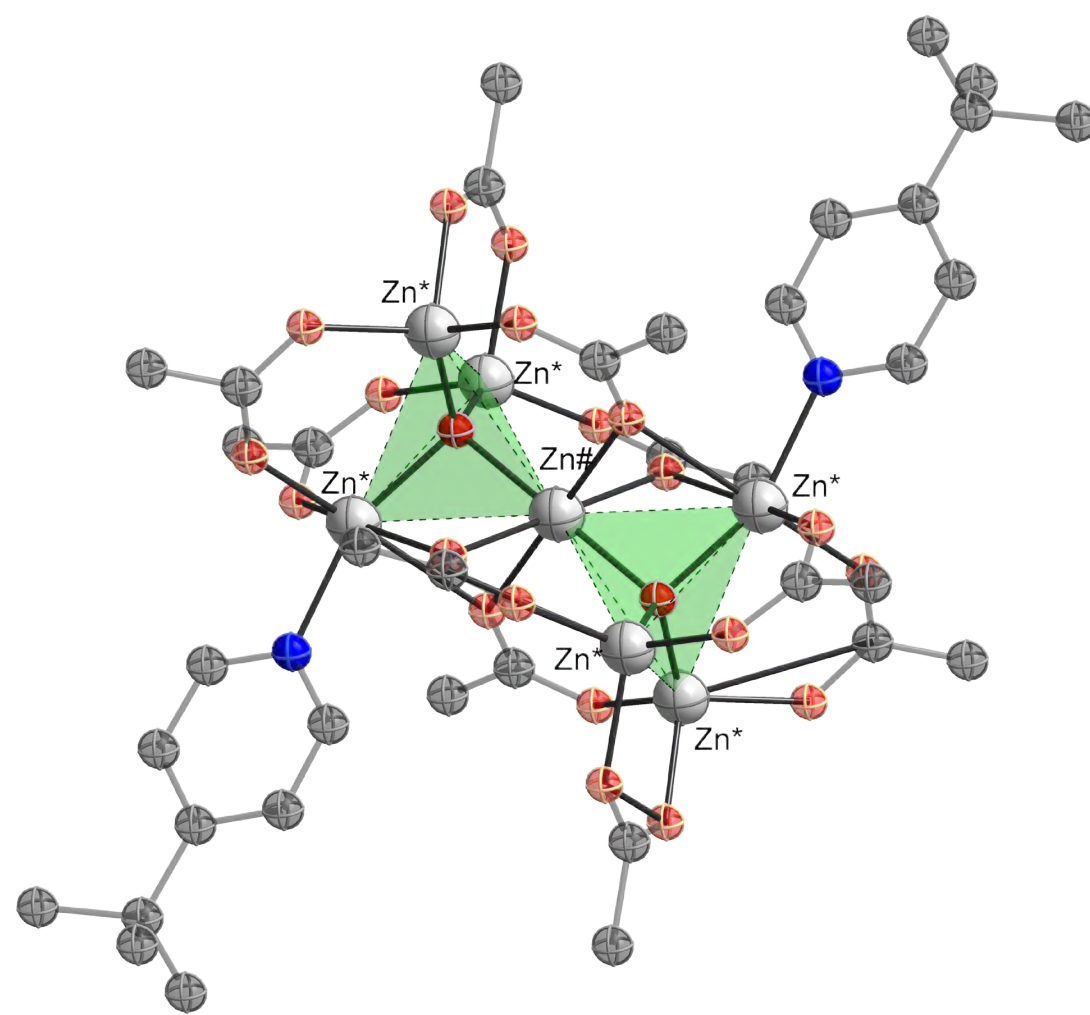


Abb. 2: Kristallstruktur von Cluster 1

Für die kinetischen Untersuchungen wurden 0,005 mmol des Clusters und 1,000 mmol rac-Lactid in deuteriertem Dichlormethan gelöst. Alle 24 Stunden wurde ein ¹H-NMR-Spektrum aufgenommen. Durch Integration des signifikanten Dubletts des Lactids und dem über die Zeit wachsenden, verzerrten und verschobenen Dubletts des Polylactids wurde der Umsatz bestimmt.

Es zeigt sich, dass der Cluster eine geringe Aktivität bei der Ringöffnungspolymerisation von Lactid aufweist. Der Cluster ist in der Lage 175 Äquivalente Lactid innerhalb von 12 Tagen zu Polylactid umzusetzen. Das basische Zinkacetat $[\text{Zn}_4(\mu^4\text{-O})(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6]$, das hier als Edukt dient, zeigt hingegen keine katalytische Aktivität. 4-tert-Butylpyridin und andere starke organische Basen sind zwar auch in der Lage die Ringöffnungspolymerisation zu initiieren [2], das Butylpyridin allein zeigte in diesem Testsystem allerdings keine Aktivität.

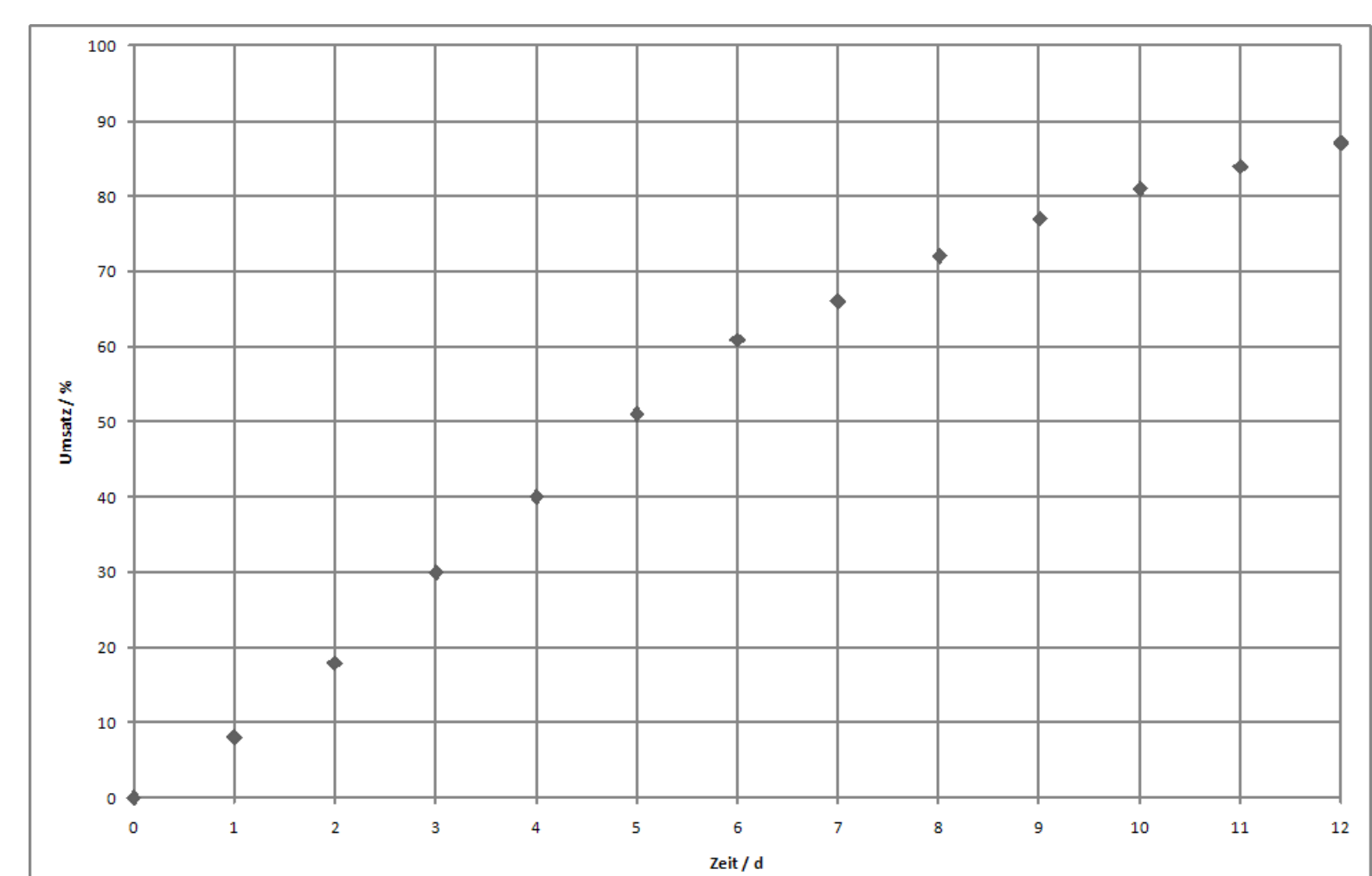


Abb. 3: Katalytische Aktivität von Cluster 1 bei der ROP von Lactid

Zusammenfassung und Ausblick:

Der Cluster $[\text{Zn}_7\text{O}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_{10}(\text{t}^t\text{bupy})_2]$ lässt sich durch einfache Zugabe von 4-tert-Butylpyridin aus basischem Zinkacetat synthetisieren. Die katalytische Aktivität des Clusters ist im Vergleich zu den etablierten Katalysatoren gering, zeigt aber eine unerwartete Langzeitaktivität. In weiteren Untersuchungen soll dieser Cluster noch weiter modifiziert werden und dessen katalytische Aktivität in Veresterungsreaktionen untersucht werden.

Quellen: [1] E. Reixach, R. M. Haak, S. Wershofen, A. Vidal-Ferran, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2012, 51, 16165–16170.
[2] J. Kadota, D. Pavlovic, J.-P. Desvergne, B. Bibal, F. Peruch, A. Deffieux, *Macromolecules* 2010, 43, 8874–8879.

Kontakt

Prof. Dr. Joachim Roll
August-Schmidt-Ring 10
45665 Recklinghausen
Tel: 02361/915-444
E-Mail: joachim.roll@w-hs.de

Dennis Dittrich, M. Sc.
Universität Duisburg Essen
Fakultät für Chemie
Tel: 0201/183-4313
E-Mail: dennis.dittrich@uni-due.de

Westfälische Hochschule
Fachbereich Wirtschaftsingenieurwesen
www.w-hs.de