

Neue Bisguanidin-Kupfer-Komplexe und ihre Anwendung in der ATRP

New Bisguanidine-Copper Complexes and their Application in ATRP

Olga Bienemann^a, Roxana Haase^b, Ulrich Flörke^b, Artjom Döring^c, Dirk Kuckling^c
und Sonja Herres-Pawlis^a

^a Anorganische Chemie II, Technische Universität Dortmund, Otto-Hahn-Straße 6, 44227 Dortmund, Germany

^b Anorganische Chemie, Universität Paderborn, Warburger Straße 100, 33098 Paderborn, Germany

^c Organische Chemie, Universität Paderborn, Warburger Straße 100, 33098 Paderborn, Germany

Reprint requests to Sonja Herres-Pawlis. Fax: 0231-755-5048.
E-mail: sonja.herres-pawlis@tu-dortmund.de

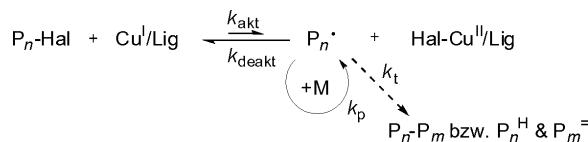
Z. Naturforsch. 2010, 65b, 798 – 806; received March 31, 2010

The ligands TMG₂e [bis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)ethane] and DMEG₂e [*N^{1,N²}*-bis(1,3-dimethylimidazolin-2-ylidene)ethane-1,2-diamine] were used in the complexation of copper cations to give the new complexes [Cu(TM₂e)₂][Cu₂I₄], [Cu(TM₂e)₂Cl₂] and [Cu(DMEG₂e)₂][CuCl₂]. Single-crystal structure determination shows that the complexes [Cu(TM₂e)₂Cl₂] and [Cu(DMEG₂e)₂][CuCl₂] both crystallise in the monoclinic space group *C2/c*, the complex [Cu(TM₂e)₂][Cu₂I₄] in the orthorhombic space group *Pbca*. The copper atoms in all complex cations reside in a coordination environment between tetrahedral and square-planar geometry. The application of copper complexes with TMG₂e and DMEG₂e as ligands in atom transfer radical polymerisation (ATRP) was investigated with styrene as monomer. The polymerisation process with both ligand systems shows even at low temperature unexpected high conversions and molecular weight distributions that are evidence of a well controlled ATRP. These first results in the application of guanidine ligands in ATRP show that these ligands have high potential, but that further process optimisations and ligand tuning are necessary to develop highly active catalysts for ATRP.

Key words: Bisguanidine Ligands, Copper Complexes, X-Ray, Low Polymerisation Temperatures, ATRP

Einleitung

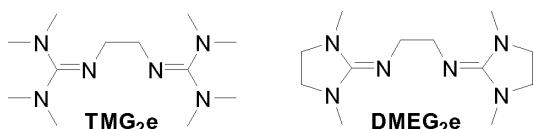
Ein entscheidender Durchbruch in der Materialsynthese von Kunststoffen erfolgte in den neunziger Jahren durch die Entwicklung der kontrolliert radikalischen Polymerisationsmethoden: Stable Free Radical Polymerization (SFRP), Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) und Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Process (RAFT). Diese Polymerisationsmethoden vereinen die Vorteile der radikalischen Polymerisation (hohe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen am Monomer und Verunreinigungen, viele polymerisierbare Monomere, milde Polymerisationsbedingungen, etc.) und den kontrollierten Charakter einer lebenden Polymerisation. Der lebende Charakter der kontrolliert-radikalischen Polymerisationsmethoden wird durch die Unterdrückung der für die radikalische Polymerisation üblichen Abbruch- und Übertragungsreaktionen erzielt, indem ein schnelles dynamisches Gleichgewicht zwischen einer winzi-



Schema 1. Gleichgewicht der ATRP.

gen Menge an wachsenden freien Radikalen („aktive Spezies“) und einer großen Menge an nicht reaktiver „schlafender“ Spezies generiert wird [1].

Unter den kontrolliert-radikalischen Polymerisationsmethoden ist die ATRP die effizienteste Methode. Seit der Entdeckung der ATRP durch K. Matyjaszewski 1995 hat das Gebiet sowohl im Bereich der Katalysatorentwicklung als auch hinsichtlich der damit herstellbaren Materialien eine rasante Entwicklung erfahren [2, 3]. In der ATRP ist die schlafende Spezies ein Alkylhalogenid, aus dem durch einen Atomtransfer an den Übergangsmetallkomplex die aktive Spezies generiert wird (Schema 1). Neben verschiedenen

Abb. 1. Bisguanidin-Liganden TMG₂e [8] und DMEG₂e [9].

Übergangsmetallsystemen auf der Basis von Cu, Fe, Ru und anderen Übergangsmetallen der Gruppen 6 bis 11 hat sich besonders die Cu-katalysierte ATRP durchgesetzt. Zur Stabilisierung geeigneter Aktivatorkomplexe werden meist polyfunktionalisierte N-Donorliganden eingesetzt [4]. Dem Ligandendesign kommt hierbei eine besondere Rolle zu, da die Stärke der Donorfunktion, die Zähnigkeit und die Ligandengeometrie die Koordinationsumgebung der Komplexe und deren Redoxpotential entscheidend beeinflussen. Bissher wurde eine große Variations- und Kombinationsbreite an Aminen, Iminen und Pyridinen erfolgreich eingesetzt [5].

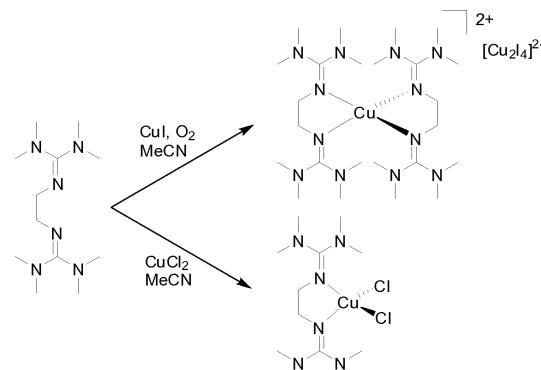
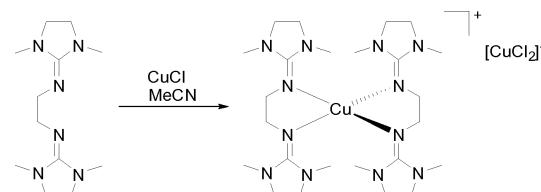
Die Ligandenklasse der Bisguanidine stellt eine hervorragende Donorgruppe dar und wurde bereits in der Koordination von Kupferionen in der Bioanorganischen Chemie erfolgreich verwendet [6]. Aufgrund ihrer hervorragenden N-Donorfähigkeit ist ihr Einsatz in der ATRP naheliegend. Die mit den Bisguanidinen verwandten Bis(2-iminimidazoline) wurden bereits in ersten Untersuchungen auf ihre Fähigkeiten in der ATRP getestet [7].

Hier präsentieren wir drei neue Bisguanidin-Kupfer-Komplexe mit den bekannten Liganden Bis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)ethan (TMG₂e) [8] und *N^{1,N²}*-Bis(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)ethan-1,2-diamin (DMEG₂e) [9] (Abb. 1) und die vielversprechenden Ergebnisse der Styrol-Polymerisation mit den CuCl-Komplexen der beiden Liganden als Katalysatoren.

Ergebnisse und Diskussion

Synthese und Strukturen der Bisguanidin-Kupfer-Komplexe

Durch Umsetzung verschiedener Kupfersalze mit den Liganden TMG₂e und DMEG₂e wurden drei Komplexe erhalten, die vollständig charakterisiert werden konnten. Die beiden Verbindungen mit dem Liganden TMG₂e sind Cu(II)-Komplexe, wobei [Cu(TMGe₂)₂][Cu₂I₄] ein Bischelat- und [Cu(TMGe₂)Cl₂] ein Monochelat-Komplex ist (Schema 2). Mit DMEG₂e erhält man einen Cu(I)-Bischelat-Komplex (Schema 3).

Schema 2. Synthese der Komplexe [Cu(TMGe₂)₂][Cu₂I₄] und [Cu(TMGe₂)Cl₂].Schema 3. Synthese des Komplexes [Cu(DMEG₂)₂][CuCl₂].

Die aus Acetonitril durch Eindiffundieren von Diethylether erhaltenen Kristalle wurden zunächst IR-spektroskopisch untersucht. Charakteristisch sind die sehr breiten, intensiven Banden zwischen 1562 und 1612 cm⁻¹, die den C=N-Streckschwingungen des Liganden entsprechen. Im Vergleich zu den freien Liganden sind diese Banden in den Komplexen zu höheren Wellenzahlen verschoben.

Die mittels Röntgenstrukturanalyse bestimmten Molekülstrukturen der Komplexverbindungen [Cu(TMGe₂)₂][Cu₂I₄], [Cu(TMGe₂)Cl₂] und [Cu(DMEG₂)₂][CuCl₂] sind in den Abbildungen 2, 3 und 4 dargestellt. Wichtige Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Daten zur Röntgenkristallstrukturbestimmung sind Tabelle 6 zu entnehmen.

Der Bischelat-Komplex [Cu(TMGe₂)₂][Cu₂I₄] kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe *Pbca* mit 8 Molekülen in der asymmetrischen Einheit (Abb. 2). Die Liganden koordinieren über beide Guanidin-N-Atome, so dass das Kupfer(II)-Ion im Komplexkation die Koordinationszahl vier aufweist. Das Komplexanion [Cu₂I₄]²⁻ mit trigonal-planarer Koordination am Kupfer(I)-Ion wurde schon früher beobachtet und weist keine strukturellen Besonderheiten auf [9]. Die Guanidin-N-Atome koordinieren gleich

	[Cu(TM ₂ e) ₂][Cu ₂ I ₄]	[Cu(TM ₂ e)Cl ₂]	[Cu(DMEG ₂ e) ₂][CuCl ₂]		
Cu(1)-N(1)	1.995(3)	Cu(1)-N(1)	1.975(1)	Cu(1)-N(1)	2.078(2)
Cu(1)-N(4)	2.000(3)	Cu(1)-Cl(1)	2.258(1)	Cu(1)-N(4)	2.062(2)
Cu(1)-N(7)	1.999(3)	N(1)-Cu(1)-N(1A)	83.9(1)	N(1)-Cu(1)-N(4)	84.0(1)
Cu(1)-N(10)	1.994(3)	N(1)-Cu(1)-Cl(1)	146.7(1)	N(1)-Cu(1)-N(1A)	141.5(1)
N(1)-Cu(1)-N(4)	83.8(1)	N(1A)-Cu(1)-Cl(1A)	96.4(1)	N(4)-Cu(1)-N(4A)	142.3(1)
N(7)-Cu(1)-N(10)	83.8(1)			N(1)-Cu(1)-N(4A)	108.6(1)
N(1)-Cu(1)-N(7)	160.1(1)				
N(1)-Cu(1)-N(10)	98.9(1)				
N(4)-Cu(1)-N(7)	100.7(1)				
N(4)-Cu(1)-N(10)	159.2(1)				

Tabelle 1. Ausgewählte Bindungs-längen [Å] und -winkel [°] für [Cu(TM₂e)₂][Cu₂I₄], [Cu(TM₂e)Cl₂], und [Cu(DMEG₂e)₂][CuCl₂].

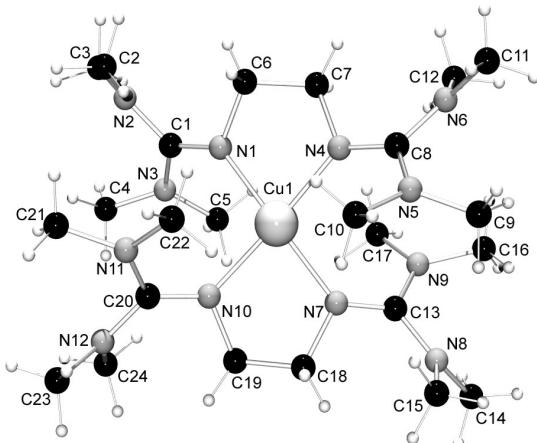


Abb. 2. Molekülstruktur des Dikations im Komplex [Cu(TM₂e)₂][Cu₂I₄].

stark an das Cu(II)-Zentrum; dies äußert sich in den Bindungslängen N(1)-Cu(1), N(4)-Cu(1), N(7)-Cu(1) und N(10)-Cu(1), die alle im Bereich von 1.994 bis 2.000 Å liegen. Die Bisswinkel betragen 83.8(1)° (N(1)-Cu(1)-N(4)) und 83.9(1)° (N(7)-Cu(1)-N(10)), wodurch eine Verzerrung der Komplexgeometrie zu begründen ist, welche durch die Berechnung des Winkels zwischen den Ebenen N(1)-Cu(1)-N(4) und N(7)-Cu(1)-N(10) bestätigt wird. Dieser Winkel beträgt 30.6°, folglich ist von einer verzerrt quadratisch-planaren Komplexgeometrie auszugehen. Zusätzlich ist davon auszugehen, dass der sterische Anspruch der (Me₂N)₂C-Gruppen der Guanidineinheiten eine Verzerrung hervorruft. Die Guanidineinheiten der beiden koordinierenden Liganden sind unterschiedlich stark gegeneinander verdrillt. Diese Verdrillung lässt sich aus dem Winkel zwischen den Ebenen N(2)-C(1)-N(3) und N(5)-C(8)-N(6) (75.5°) und zwischen N(8)-C(13)-N(9) und N(11)-C(20)-N(12) (79.3°) verdeutlichen. Die mittlere Verdrillung innerhalb der Guanidin-Einheiten (entsprechend den Winkeln zwischen der C_{imin}N₃-Ebene und den NC₃-

Tabelle 2. Mittlere ρ -Werte^a der Komplexe.

Komplex	ρ
[Cu(TM ₂ e) ₂][Cu ₂ I ₄]	0.97
[Cu(TM ₂ e)Cl ₂]	0.96
[Cu(DMEG ₂ e) ₂][CuCl ₂]	0.93

^a $\rho = 2a/(b+c)$ mit $a = d(C_{Gua}-N_{imin})$, b und $c = d(C_{Gua}-N_{Amin})$.

Ebenen) beträgt im Mittel 32.6°. Die Delokalisierung der positiven Ladung innerhalb der Guanidineinheiten lässt sich mit dem Strukturparameter ρ abschätzen (Tabelle 2) [6d]. Nach Bestimmung dieses Werts kann die Delokalisierung der positiven Ladung in allen vier vorliegenden Guanidin-Einheiten als mäßig angesehen werden.

Bei dem Komplex [Cu(TM₂e)Cl₂] handelt es sich um einen Monochelat-Komplex, der monoklin in der Raumgruppe *C2/c* mit vier Molekülen in der asymmetrischen Einheit kristallisiert (Abb. 3). Kupfer als Zentralatom weist eine Koordinationszahl von vier auf, wobei neben dem Liganden TM₂e, der mit beiden Guanidin-Einheiten zwei Koordinationsstellen besetzt, zwei Chloridionen gebunden sind. Der Winkel zwischen den Ebenen Cl(1)-Cu(1)-Cl(1A) und N(1)-Cu(1)-N(1A) von 45.3° bestätigt, dass die Koordinationsgeometrie genau zwischen tetraedrisch und quadratisch-planar liegt. Die Verzerrung resultiert zum einen aus dem Bisswinkel des Liganden (N(1)-Cu(1)-N(1A) 83.9(1)°), der keine tetraedri-

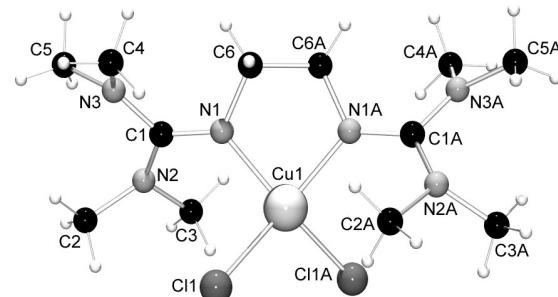


Abb. 3. Molekülstruktur des Komplexes [Cu(TM₂e)Cl₂].

sche aber auch keine quadratisch-planare Geometrie zulässt. Demgegenüber sind die Winkel Cl(1)–Cu(1)–Cl(1A) mit $100.8(1)^\circ$, Cl(1)–Cu(1)–N(1) mit $96.4(1)^\circ$ und Cl(1A)–Cu(1)–N(1A) mit $146.7(1)^\circ$ alle weiter als die 90° in einer ideal quadratisch-planaren Geometrie, weichen aber auch von den 109° der ideal tetraedrischen Geometrie ab. Zudem ist davon auszugehen, dass der sterische Anspruch der $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{C}$ -Gruppe der Guanidin-Einheit ebenfalls der quadratisch-planaren Geometrie entgegenwirkt. Durch Bestimmung des mittleren Strukturparameters $\rho = 0.96$ lässt sich die Delokalisierung der positiven Ladung innerhalb der Guanidin-Einheiten als mäßig abschätzen. Die mittlere Verdrillung innerhalb der Guanidin-Einheiten ($\text{C}_{\text{imin}}\text{N}_3$ -Ebene gegen die beiden NC_3 -Ebenen) beträgt 34.0° , die Verdrillung der Guanidin-Einheiten des Liganden gegeneinander (Winkel zwischen den Ebenen N(2)–C(1)–N(3) und N(2A)–C(1A)–N(3A)) beträgt 79.9° .

Der Bischelat-Komplex $[\text{Cu}(\text{DMEG}_2\text{e})_2][\text{CuCl}_2]$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $C2/c$ mit vier Molekülen in der asymmetrischen Einheit (Abb. 4). Das Kupfer(I)-Ion im Komplexkation ist von zwei DMEG₂e-Liganden umgeben, die jeweils über beide Guanidin-N-Atome koordinieren, so dass es die Koordinationszahl vier aufweist. Das Kupfer(I)-Ion im CuCl_2^- -Anion ist linear koordiniert. Die vier äquivalenten Guanidin-N-Atome weisen zum Cu-Zentrum gleiche Bindungslängen auf (Cu(1)–N(1), Cu(1)–N(1A) 2.078(2) Å und Cu(1)–N(4), Cu(1)–N(4A) 2.063(2) Å). Der Bisswinkel des Liganden ist durch die Ethylenbrücke auf $83.9(1)^\circ$ festgelegt. Dadurch wird eine Verzerrung hervorgerufen, die durch den Winkel zwischen den Ebenen N(1)–Cu(1)–N(4) und N(1A)–Cu(1)–N(4A), der 58.4° beträgt, deutlich

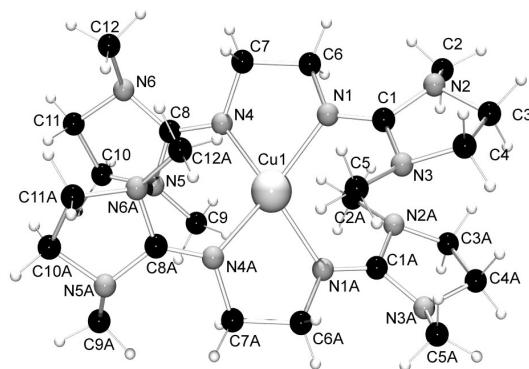


Abb. 4. Kationische Einheit des Komplexes $[\text{Cu}(\text{DMEG}_2\text{e})_2][\text{CuCl}_2]$.

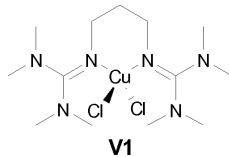
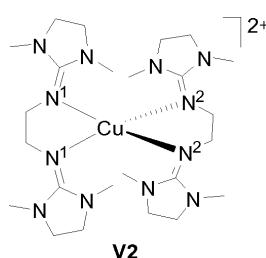


Abb. 5. Komplex **V1** [10].

wird. Aus diesem Winkel kann man eine Komplexgeometrie identifizieren, die zwischen der tetraedrischen und quadratisch-planaren Geometrie liegt. Die Winkel N(1)–Cu(1)–N(4A) und N(1A)–Cu(1)–N(4) entsprechen mit $108.6(1)^\circ$ ziemlich genau dem Tetraederwinkel von 109° . Die Guanidin-Einheiten sind in einem Winkel von 62.8° gegeneinander verdrillt. Innerhalb der Guanidin-Einheiten eines Liganden tritt ebenfalls eine mittlere Verdrillung von 16.3° auf. Aus dem Strukturparameter ρ mit einem mittleren Wert von 0.93 (Tabelle 2) lässt sich eine geringe Delokalisierung über die Guanidineinheiten feststellen.

Der oben beschriebene Komplex $[\text{Cu}(\text{TMG}_2\text{e})\text{Cl}_2]$ ist dem Komplex **V1** (Abb. 5) sehr ähnlich [10]. Bei **V1** handelt es sich ebenfalls um einen Cu(II)-Komplex, bei dem neben einem Bisguanidin-Liganden zwei Chloridionen gebunden sind. Aus den unterschiedlichen Ligandenstrukturen von TMG₂e (Ethylenbrücke) und btmgp (1,3-Bis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)propan) [10] (Propylenbrücke) resultieren Unterschiede in den Komplexstrukturen. Die Propylenbrücke von btmgp weist einen Bisswinkel von $89.7(2)^\circ$ auf und würde im Gegensatz zu TMG₂e (Bisswinkel von $83.8(2)^\circ$) eine quadratisch-planare Koordinationsgeometrie erlauben. Der Winkel zwischen den Ebenen $\text{Cl}-\text{Cu}-\text{Cl}/\text{N}_{\text{imin}}-\text{Cu}-\text{N}_{\text{imin}}$ im Komplex **V1** beträgt 42.9° ($[\text{Cu}(\text{TMG}_2\text{e})\text{Cl}_2]$: 45.3°) und zeigt, dass trotz des Bisswinkels von fast 90° keine quadratisch-planare Geometrie vorliegt. Als Grund hierfür ist der sterische Anspruch der $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{C}$ -Gruppe der Guanidin-Einheiten anführen. Folglich sind die Komplexe $[\text{Cu}(\text{TMG}_2\text{e})\text{Cl}_2]$ und **V1** trotz der partiell unterschiedlichen Liganden in Bezug auf die Komplexgeometrie nahezu gleich.

Der mit $[\text{Cu}(\text{TMG}_2\text{e})_2][\text{Cu}_2\text{I}_4]$ korrespondierende Cu(II)-Komplex mit DMEG₂e als Ligand (**V2**, Abb. 6) wurde 2008 beschrieben [9]. Dieser Komplex kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $C2/c$. Aus dem Vergleich der Bindungslängen Cu–N_{imin} der beiden Komplexe kann man folgern, dass der Ligand DMEG₂e ein geringfügig stärkerer N-Donor ist. So sind die Bindungslängen Cu–N_{imin} in **V2** mit 1.960(2) und 1.979(2) Å kürzer als in $[\text{Cu}(\text{TMG}_2\text{e})_2][\text{Cu}_2\text{I}_4]$ mit 1.994(3) bis 2.000(3) Å.

Abb. 6. Komplex **V2** [9].

Erwartungsgemäß sind die Bisswinkel der Liganden in beiden Komplexen mit 84.4° in **V2** und 83.8 und 83.9° in $[\text{Cu}(\text{TMG}_2\text{e})_2][\text{Cu}_2\text{I}_4]$ gleich. Die Geometrien der Komplexe können zwar beide zwischen der quadratisch-planaren und der tetraedrischen Geometrie eingeordnet werden, durch die unterschiedlichen Liganden resultieren jedoch unterschiedlich starke Verzerrungen. Mit dem Winkel zwischen den Ebenen $\text{N}(1)-\text{Cu}(1)-\text{N}(4)$ und $\text{N}(7)-\text{Cu}(1)-\text{N}(10)$ in $[\text{Cu}(\text{TMG}_2\text{e})_2][\text{Cu}_2\text{I}_4]$ von 30.6° ist dieser Komplex näher an der quadratisch-planaren Geometrie, wohingegen die Geometrie in **V2** mit einem Winkel zwischen den Ebenen $\text{N}(1)-\text{Cu}(1)-\text{N}(4)^i$ und $\text{N}(1)^i-\text{Cu}(1)-\text{N}(4)$ von 44.5° genau zwischen den beiden Geometrien liegt.

Cu(I)-Bischelat-Komplexe mit Bisguanidin-Liganden wie der Komplex $[\text{Cu}(\text{DMEG}_2\text{e})_2][\text{CuCl}_2]$ sind bisher nicht isoliert worden. Der Komplex **V2** (Abb. 6) ist der korrespondierende Cu(II)-Komplex. Die beiden Komplexe unterscheiden sich nur geringfügig voneinander. Aus den $\text{N}_{\text{imin}}-\text{Cu}$ -Bindungslängen von $1.960(2)$ und $1.979(2)$ Å geht hervor, dass die Guanidin-N-Atome im Cu(II)-Komplex geringfügig stärker an das Cu(II)-Zentrum gebunden sind als im Cu(I)-Komplex ($\text{N}_{\text{imin}}-\text{Cu}$: $2.078(2)$, $2.063(2)$ Å). Auch die Geometrie beider Komplexe unterscheidet sich erstaunlicherweise nicht deutlich voneinander. Wie bei $[\text{Cu}(\text{DMEG}_2\text{e})_2][\text{CuCl}_2]$ (Winkel zwischen den Ebenen $\text{N}(1)-\text{Cu}(1)-\text{N}(4)$ und $\text{N}(1\text{A})-\text{Cu}(1)-\text{N}(4\text{A})$: 58.4°) liegt auch bei **V2** die Geometrie zwischen der quadratisch-planaren und der tetraedrischen. Der Winkel zwischen den Ebenen $\text{N}^1-\text{Cu}-\text{N}^1/\text{N}^2-\text{Cu}-\text{N}^2$ beträgt bei **V2** 44.5° , wobei die Geometrie in $[\text{Cu}(\text{DMEG}_2\text{e})_2][\text{CuCl}_2]$ etwas näher an der tetraedrischen Geometrie liegt.

Polymerisationsstudien mit Styrol

Die ATRP muss als kontrollierte Polymerisationsmethode den Anforderungen der lebenden Polymerisation genügen. Dazu gehören vor allem eine schmale

Tabelle 3. Ergebnisse der Polymerisation von Styrol mit den Systemen $\text{TMG}_2\text{e}/\text{CuCl}$ und $\text{DMEG}_2\text{e}/\text{CuCl}$ in 50 Vol.-% Acetonitril bei 70°C . Verhältnis der Reaktanden $[\text{St}]_0/[1-\text{PECl}]_0/[\text{CuCl}]/[\text{Ligand}] = 100 : 1 : 1 : 2$. $[\text{St}]_0 = 1.9$ mM, $[1-\text{PECl}]_0 = [\text{CuCl}] = 0.19$ mM, $[\text{Ligand}] = 0.38$ mM; St = Styrol, 1-PECl = 1-Phenylethylchlorid.

System	t [h]	U [%]	$M_{\text{n},\text{th}}$ [g mol $^{-1}$]	M_{n} [g mol $^{-1}$]	$M_{\text{w}}/M_{\text{n}}$
$\text{TMG}_2\text{e}/\text{CuCl}$	16	80	8320	7900	1.44
$\text{DMEG}_2\text{e}/\text{CuCl}$	16	45	4680	2100	1.69

Molmassenverteilung, mit einer Polydispersität ($\text{PD} = M_{\text{w}}/M_{\text{n}}$) kleiner 1.5 und mittleren Molmassen, die der theoretischen Molmasse entsprechen. Die theoretische Molmasse $M_{\text{n},\text{th}}$ ergibt sich aus dem Verhältnis der eingesetzten Monomer- und Initiatorkonzentration ($[M]_0$ bzw. $[I]_0$) und entspricht dem in Gleichung 1 dargestellten Zusammenhang mit U als Umsatz und M_M als Molmasse des Monomers [2].

$$M_{\text{n},\text{th}} = \frac{[M]_0}{[I]_0} M_M U \quad (1)$$

Die Polymerisationsstudien wurden mit Styrol als Monomer durchgeführt. Als Initiator wurde 1-Phenylethylchlorid (1-PECl) verwendet, der Katalysator-Komplex wurde *in situ* aus CuCl und dem Liganden hergestellt. Das Verhältnis Initiator/CuCl/Ligand/Monomer betrug $1 : 1 : 2 : 100$. Die Polymerisationen wurden bei den Temperaturen 70°C und 130°C in verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt, der Umsatz wurde gravimetrisch bestimmt. Die Polymerisation wurde in Lösung durchgeführt, um den Komplex mit dem Monomer zu vermischen. Dabei wurden Acetonitril oder die Mischung Acetonitril/Toluol verwendet. Es wurde im Schlenkrohr unter leichtem Überdruck gearbeitet.

Die Polymerisation mit CuCl und den beiden Liganden wurde zunächst bei 70°C in Acetonitril (50 %, v/v zu Styrol) durchgeführt (Tabelle 3). Bei dieser Menge an Acetonitril ist der Katalysatorkomplex vollständig im Styrol/Acetonitrilgemisch gelöst. Die Ergebnisse zeigen, dass die Polymerisation mit den beiden *in situ* gebildeten Ligand/CuCl-Komplexen trotz der niedrigen Temperatur und der Polymerisation in Lösung verhältnismäßig schnell verläuft. So ist mit dem Katalysatorsystem $\text{TMG}_2\text{e}/\text{CuCl}$ nach 16 Stunden ein Umsatz von 80 % erreicht, mit $\text{DMEG}_2\text{e}/\text{CuCl}$ zeigt sich nach derselben Polymerisationsdauer ein Umsatz von 45 %. Neben der unterschiedlichen Aktivität der Systeme in Bezug auf die Umsätze ist auch das Ausmaß der ATRP-Kontrolle bei beiden Systemen unterschiedlich gut. TMG_2e als Ligand erfüllt beide für die ATRP er-

Tabelle 4. Ergebnisse der Polymerisation von Styrol mit den Systemen TMG₂e/CuCl und DMEG₂e/CuCl in 50 Vol.-% Acetonitril bei 130 °C. Verhältnis der Reaktanden [St]₀/[1-PECl]₀/[CuCl]/[Ligand] = 100 : 1 : 1 : 2. [St]₀ = 1.9 mM, [1-PECl]₀ = [CuCl] = 0.19 mM, [Ligand] = 0.38 mM; St = Styrol, 1-PECl = 1-Phenylethylchlorid.

System	<i>t</i> [h]	<i>U</i> [%]	<i>M_{n,th}</i> [g mol ⁻¹]	<i>M_n</i> [g mol ⁻¹]	<i>M_{w/M_n}</i>
TMG ₂ e/CuCl	4	> 99	10400	11000	1.55
DMEG ₂ e/CuCl	2	92	9600	16000	1.78

forderlichen Bedingungen; die mittlere Molmasse entspricht recht gut der theoretischen Molmasse und die Polydispersität ist kleiner als 1.5. Dagegen zeigt das System DMEG₂e/CuCl eine geringe Polymerisations-Kontrolle, die sowohl in Bezug auf die Breite der Molmassenverteilung als auch auf die zu niedrige mittlere Molmasse den Anforderungen einer ATRP nicht genügt.

Mit der Erwartung, dass – wie aus der Literatur bekannt – die ATRP-Kontrolle mit steigender Temperatur zunimmt, wurde mit beiden Systemen bei 130 °C polymerisiert (Tabelle 4). Die Polymerisation erfolgte auch hier zunächst in 50 Vol.-% Acetonitril. Der Vergleich beider Systeme zeigt, dass das System TMG₂e/CuCl eine besser kontrollierte ATRP ermöglicht. Die Polymerisation verläuft bei 130 °C sehr viel schneller; nach vier Stunden ist mit dem System TMG₂e/CuCl das gesamte Monomer polymerisiert, und auch mit dem System DMEG₂e/CuCl ist nach zwei Stunden ein hoher Umsatz erreicht. Die Kontrolle über die ATRP verschlechtert sich jedoch bei beiden Systemen mit steigender Temperatur. Die Polydispersitäten sind höher als bei 70 °C, wobei mit beiden Systemen der kontrollierte Bereich nicht erreicht wird. Die mittlere Molmasse mit dem System TMG₂e/CuCl entspricht recht gut der theoretischen, wohingegen mit dem System DMEG₂e/CuCl Polymere mit höherer mittlerer Molmasse entstehen, als durch das Verhältnis von Monomer zu Initiator möglich ist.

Um den Einfluss der Lösungsmittelmenge auf die Polymerisation zu untersuchen, wurde mit dem System TMG₂e/CuCl bei verschiedenen Lösungsmittelmengen polymerisiert. Die Polymerisationstemperatur betrug 130 °C. Als Lösungsmittel wurde in diesem Fall eine Toluol-Acetonitril-Mischung gewählt, da das entstehende Polymer in größeren Mengen Acetonitril unlöslich ist, wodurch ein heterogenes Zweiphasensystem entstehen würde. Toluol dient folglich zur Homogenisierung der Polymerisationslösung. Zum Vergleich ist neben den Ergebnissen der Polymerisationen in höheren

Tabelle 5. Ergebnisse der Polymerisation von Styrol mit dem System TMG₂e/CuCl in verschiedenen Mengen eines Lösungsmittelgemisches von Toluol/Acetonitril 1/1 bei 130 °C. Verhältnis der Reaktanden [St]₀/[1-PECl]₀/[CuCl]/[Ligand] = 100 : 1 : 1 : 2. [St]₀ = 1.9 mM, [1-PECl]₀ = [CuCl] = 0.19 mM, [Ligand] = 0.38 mM; St = Styrol, 1-PECl = 1-Phenylethylchlorid.

Lösungsmittel	<i>t</i> [h]	<i>U</i> [%]	<i>M_{n,th}</i> [g mol ⁻¹]	<i>M_n</i> [g mol ⁻¹]	<i>M_{w/M_n}</i>
1.1 mL MeCN	4	> 99	10400	11000	1.55
2 mL MeCN	4	87	9048	8800	1.61
+ 2 mL Toluol					
5 mL MeCN	4	68	7072	5900	1.59
+ 5 mL Toluol					
5 mL MeCN	24	98	10192	9500	1.65
+ 5 mL Toluol					

Lösungsmittelmengen auch die Polymerisation in 50 Vol.-% Acetonitril in Tabelle 5 aufgeführt. Die Polymerisation in 4 mL der 1/1-Mischung Toluol/Acetonitril verläuft wie erwartet langsamer. In wenig Acetonitril wird eine gute Übereinstimmung der mittleren mit der theoretischen Molmasse, jedoch eine breitere Molmassenverteilung mit der Polydispersität von 1.61 gefunden. Erhöht man wiederum die Lösungsmittelmenge auf insgesamt 10 mL, wird die Polymerisation noch langsamer mit Umsätzen von 68 % nach 4 Stunden; bei der ATRP-Kontrolle werden keine Verbesserungen oder Verschlechterungen festgestellt. Insgesamt lässt sich feststellen, dass durch eine Erhöhung der Lösungsmittelmenge, in der polymerisiert wird, die Kontrolle der ATRP abnimmt. Erstaunlich ist, dass die Polymerisationskontrolle nicht, wie für eine ATRP typisch, mit steigendem Umsatz besser wird, sondern sich von der Polydispersität von 1.59 nach 4 Stunden auf eine Polydispersität von 1.65 nach 24 Stunden erhöht.

Die Qualität der ATRP mit den Systemen TMG₂e/CuCl und DMEG₂e/CuCl ist in Bezug auf die Polymerisationskontrolle bei 70 °C und einer geringen Lösungsmittelmenge höher.

Die oben aufgeführten Polymerisationsergebnisse der ersten Studien zur ATRP mit Bisguanidin-Liganden eröffnen eine neue Ligandenklasse für die Anwendung in der ATRP. Im Vergleich zu den bekannteren Systemen wie bpy/CuCl (bpy = 2,2'-Bipyridin) [11] oder dNbpy/CuCl (dNbpy = 4,4'-Bis(5-nonyl)-2,2'-bipyridin) [12] zeigen die untersuchten Bisguanidine zwar eine geringere ATRP-Kontrolle bei höherer Temperatur (> 100 °C), außergewöhnlich hohe Umsätze und die solide ATRP-Kontrolle bei einer Polymerisationstemperatur von 70 °C sind jedoch gute Argumente für die Weiterentwicklung dieses Gebiets.

Schlussbemerkung

Die hier präsentierten Komplexe mit den Liganden TMG₂e und DMEG₂e wurden in ersten Studien als Liganden in der ATRP eingesetzt. Die Systeme TMG₂e/CuCl und DMEG₂e/CuCl zeigen auch bei niedriger Temperatur eine sehr schnelle ATRP, die in wenig Lösungsmittel nahe am kontrollierten Bereich liegt. Das System TMG₂e/CuCl weist dabei in Bezug auf die Umsätze und die Kontrolle eine höhere Effizienz als ATRP-Katalysatorsystem auf. Im Vergleich zu den erfolgreichsten Katalysatorsystemen mit bidentaten N-Donorliganden wie bpy oder dNbpy weisen die hier untersuchten Systeme eine weniger kontrollierte ATRP auf. Aus den Polymerisationsergebnissen wird deutlich, dass die Guanidine ein großes Potential für die Anwendung als Liganden in der ATRP haben. So zeigt sich aus dem Vergleich der Systeme TMG₂e/CuCl und DMEG₂e/CuCl, dass geringste Variationen des Liganden einen entscheidenden Einfluss auf ihre Aktivität haben, was impliziert, dass Guanidin-Liganden durch gezieltes Design auf die Anwendung in der ATRP abgestimmt werden können. Die hier durchgeführte Studie eröffnet den Guanidinliganden einerseits eine neue Anwendung und bereichert andererseits die ATRP mit einer neuen N-Donorligandenklasse.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden in Handschuhkästen oder unter Schlenk-Bedingungen in einer Inertgas-Atmosphäre durchgeführt. Verwendete Lösungsmittel wurden entweder einer Lösungsmitteltrockungsanlage entnommen oder nach Standardmethoden getrocknet und vor Gebrauch entgast [13].

Die verwendeten Chemikalien wurden käuflich bei den Firmen Fluka, Sigma-Aldrich, Acros und Merck erworben. Styrol wurde vor dem Einsatz in den Polymerisationen durch Elution über neutralem Aluminiumoxid destabilisiert. Alle weiteren Chemikalien wurden ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

Physikalische Methoden

IR: Nicolet 510. Elementaranalyse: Vario Micro Cube der Firma Elementar. MS (EI 70 eV): Finnigan MAT 95.

Gelpermeationschromatographie (GPC)

Die Messungen zur Bestimmung der Molmassenverteilungen wurden an einem Waters GPC 2000 Gerät, ausgestattet mit einer Vorsäule (10 µm) und einer Kombination aus drei PSS-SDV Hauptäulen (10⁶, 10⁵ und 10³ Å),

durchgeführt. Die Detektionseinheit bestand aus einem integrierten Brechungsindexdetektor. Alle Messungen wurden bei 35 °C in THF als Eluent durchgeführt, die Flussrate betrug 1 mL min⁻¹. Die Konzentration der Messproben betrug 2–3 g L⁻¹. Die substanzspezifische Kalibrierung erfolgte mit einem Polystyrolstandard ($K_{PS} = 0.011 \text{ mL g}^{-1}$, $\alpha_{PS} = 0.725$) [14].

Polymerisation

Für die Polymerisationen wurden der Ligand und CuCl im Handschuhkasten in einen Schlenk-Kolben mit Magnetrührer gewogen, mit dem jeweiligen Lösungsmittel versetzt und mit einem Septum verschlossen. Außerhalb der Glove-Box wurden anschließend Monomer und Initiator über Spritzen zugegeben. Polymerisiert wurde im Verhältnis 1-PECl/CuCl/Ligand/Styrol = 1 : 1 : 2 : 100. An Initiator und CuCl wurden 0.19, an Ligand 0.38 mmol für 19 mmol Styrol verwendet. Nach gewünschter Polymerisationsdauer wurde der Kolben mit flüssigem Stickstoff eingefroren und das Polymer aufgearbeitet. Dazu wurde das Polymer in THF gelöst und über eine Aluminiumoxid-Säule eluiert, wobei Kupferverbindungen vom Polymer abgetrennt werden. Die Polymerlösung wurde anschließend im Vakuum eingeengt und schließlich in 150 mL kaltem Methanol gefällt. Die Charakterisierung des Polymers erfolgte nach Trocknung mittels GPC.

Synthese von [Cu(TMGe)₂]₂[Cu₂I₄]

0.5 mmol TMG₂e (128 mg) und 0.5 mmol CuI (95 mg) werden in 10 mL Acetonitril gelöst. Die Lösung wird erhitzt und Sauerstoff hindurchgeleitet. Nach dem Abkühlen des Reaktionsgemisches bilden sich dunkelgrüne Kristalle, die für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet sind. Ausbeute: 75 % (151 mg). – IR (KBr): $\nu = 2965$ (m), 2867 (m), 1575 (vs (C=N)), 1486 (m), 1455 (m), 1425 (m), 1343 (w), 1290 (s), 1132 (w), 1088 (w), 935 cm⁻¹ (w). – C₂₄H₅₆Cu₃I₄N₁₂ (1211.04): ber. C 23.80, H 4.66, N 13.88; gef. C 23.73, H 4.62, N 13.57.

Synthese von [Cu(TMGe)eCl₂]

0.5 mmol TMG₂e (128 mg) und 0.5 mmol CuCl₂ (67 mg) werden in 20 mL Acetonitril gelöst. Durch langsames Eindampfen der Lösung bilden sich Kristalle, die für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet sind. Ausbeute: 80 % (156 mg). – IR (KBr): $\nu = 2897$ (vw), 2942 (w), 2900 (w), 1562 (vs (C=N)), 1527 (vs, (C=N)), 1464 (m), 1425 (s), 1392 (vs), 1346 (w), 1327 (w), 1242 (m), 1207 (vw), 1157 (m), 1145 (m), 1096 (w), 1068 (m), 1045 (m), 1016 (w), 899 cm⁻¹ (m). – MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 389 (5) [M]⁺, 354 (30) [M-Cl]⁺, 319 (2) [M-2 Cl]⁺, 256 (4) [M-CuCl₂ = L (DMEG₂e)]⁺, 240 (15), 212 (45) [L-NMe₂]⁺, 167 (10), 142 (80) [L-N=C(NMe₂)₂]⁺, 141

Tabelle 6. Kristallstrukturdaten für $[\text{Cu}(\text{TMG}_2\text{e})_2][\text{Cu}_2\text{I}_4]$, $[\text{Cu}(\text{TMG}_2\text{e})\text{Cl}_2]$ und $[\text{Cu}(\text{DMEG}_2\text{e})_2][\text{CuCl}_2]$.

	$[\text{Cu}(\text{TMG}_2\text{e})_2][\text{Cu}_2\text{I}_4]$	$[\text{Cu}(\text{TMG}_2\text{e})\text{Cl}_2]$	$[\text{Cu}(\text{DMEG}_2\text{e})_2][\text{CuCl}_2]$
Summenformel	$\text{C}_{24}\text{H}_{56}\text{Cu}_3\text{I}_4\text{N}_{12}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{Cu}\text{N}_6$	$\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{Cl}_2\text{Cu}_2\text{N}_{12}$
M_f	1211.03	390.84	702.72
Kristallgröße [mm ³]	$0.39 \times 0.15 \times 0.14$	$0.22 \times 0.21 \times 0.17$	$0.23 \times 0.22 \times 0.19$
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$Pbca$	$C2/c$	$C2/c$
$a [\text{\AA}]$	15.0229(5)	18.3751(9)	11.3270(12)
$b [\text{\AA}]$	22.8072(7)	7.6457(4)	12.0939(13)
$c [\text{\AA}]$	23.4442(7)	12.9684(7)	22.837(2)
$\beta [^\circ]$	90	101.747(1)	93.938(2)
$V [\text{\AA}^3]$	8032.7(4)	1783.78(16)	3120.9(6)
Z	8	4	4
$D_{\text{ber}} [\text{g cm}^{-3}]$	2.00	1.46	1.50
$\mu(\text{MoK}_\alpha) [\text{mm}^{-1}]$	4.7	1.5	1.6
$F(000) [\text{e}]$	4664	820	1472
hkl -Bereich	$\pm 19, \pm 30, -31/30$	$-23/24, -9/10, \pm 17$	$\pm 14, \pm 15, -28/29$
$((\sin \theta)/\lambda)_{\text{max}} [\text{\AA}^{-1}]$	39.5087	39.2273	39.2273
Gemessene Reflexe	78357	7530	12335
Unabh. Reflexe	9756	2097	3704
R_{int}	0.0694	0.0214	0.0322
Verfeinerte Param.	388	101	187
$R1(F) / wR2(F^2)^a$ (alle Reflexe)	0.0387 / 0.0792	0.0229 / 0.0612	0.0355 / 0.0842
GoF (F^2) ^b	1.062	1.043	1.047
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (max / min) [e \AA^{-3}]	0.966 / -0.488	0.456 / -0.317	0.539 / -0.241

^a $R1 = \Sigma |F_o| - |F_c| / \Sigma |F_o|$, $wR2 = [\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w(F_o^2)]^{1/2}$, $w = [\sigma^2(F_o^2) + (AP)^2 + BP]^{-1}$, mit $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2F_c^2)/3$; ^b GoF = $[\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (n_{\text{obs}} - n_{\text{param}})]^{1/2}$.

(85) $[\text{L}-\text{N}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2-\text{H}]^+$, 140 (15) $[\text{L}-\text{N}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2-2\text{H}]^+$, 129 (70) $[\text{L}-\text{CH}_2\text{N}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2+\text{H}]^+$, 128 (95) $[\text{L}-\text{CH}_2\text{N}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2]^+$, 126 (60), 100 (15), 99 (28), 98 (24), 87 (62), 86 (77), 85 (100) $[\text{NMe}_2\text{CNCH}_2+\text{H}]^+$, 84 (86) $[\text{NMe}_2\text{CNCH}_2]^+$, 83 (41), 77 (22), 72 (73), 71 (73), 70 (71) $[\text{NMe}_2\text{CN}]^+$, 69 (73), 58 (69), 57 (18), 56 (33) $[\text{NMe}_2\text{C}]^+$. – $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{CuN}_6$ (390.84): ber. C 36.88, H 7.22, N 21.50; gef. C 36.84, H 7.25, N 21.52.

Synthese von $[\text{Cu}(\text{DMEG}_2\text{e})_2][\text{CuCl}_2]$

0.5 mmol DMEG₂e (126 mg) werden in der Wärme in 5 mL MeCN gelöst. Zu der warmen Lösung werden 0.5 mmol CuCl (50 mg) gegeben. Es entsteht eine hellgrüne Lösung, aus der nach langsamem Abkühlen und Eindiffundieren von Diethylether gelbe quadratische Kristalle ausfallen, die für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet sind. Ausbeute: 65 % (228 mg). – IR (KBr) ν = 3019 (vw), 2973 (w), 2910 (m), 2896 (s), 2848 (s), 1612 (vs, (C=N)), 1482 (vs, (C=N)), 1436 (s), 1390 (s), 1338 (vs), 1282 (vw), 1259 (vs), 1226 (s), 1135 (m), 1110 (m), 1060 (s), 1041 (s), 997 (w), 970 (s), 912 (vs), 848 (w), 759 (w), 717 (s), 638 (w), 603 (m), 520 (w), 410 cm^{-1} (m). – $\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{Cl}_2\text{Cu}_2\text{N}_{12}$ (702.72): ber. C 41.02, H 6.88, N 23.92; gef. C 41.38, H 6.96, N 23.63.

Röntgenstrukturanalysen

Die Intensitätsmessungen wurden an einem Bruker-AXS SMART [15] APEX CCD mit MoK_α Strahlung ($\lambda =$

0.71073 Å) mit Graphit-Monochromator durchgeführt. Datenreduktion und Absorptionskorrektur wurden mit SAINT [15] und SADABS [16] durchgeführt. Die Strukturen wurden mit Direkten und konventionellen Fourier-Methoden gelöst, alle nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop mit der vollen Matrix basierend auf F^2 (SHELXTL) [17] verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden auf idealisierten Lagen mit Reitermodell verfeinert. Die Kristalldaten und Angaben zu Datensammlung und Verfeinerung der Komplexe $[\text{Cu}(\text{TMG}_2\text{e})_2][\text{Cu}_2\text{I}_4]$, $[\text{Cu}(\text{TMG}_2\text{e})\text{Cl}_2]$, und $[\text{Cu}(\text{DMEG}_2\text{e})_2][\text{CuCl}_2]$ sind in Tabelle 6 zusammengefasst, die Abbildungen 2, 3 und 4 zeigen die Molekülstrukturen.

CCDC 770302 ($[\text{Cu}(\text{TMG}_2\text{e})_2][\text{Cu}_2\text{I}_4]$), 768257 ($[\text{Cu}(\text{TMG}_2\text{e})\text{Cl}_2]$) und 768258 ($[\text{Cu}(\text{DMEG}_2\text{e})_2][\text{CuCl}_2]$) enthalten die beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegten Kristallstrukturdaten. Anforderung: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Dank

O. B. und S. H.-P. danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Gewährung von Stipendien. R. H. dankt der Evonik-Stiftung für die Gewährung eines Stipendiums. S. H.-P. dankt Prof. Dr. K. Jurkschat und Prof. Dr. G. Henkel für die Unterstützung.

- [1] K. Matyjaszewski, T.P. Davis, *Handbook of Radical Polymerization*, Wiley Interscience, Hoboken, NJ, 2002.
- [2] J.-S. Wang, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 5614.
- [3] T.E. Patten, K. Matyjaszewski, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 901.
- [4] K. Matyjaszewski, J. Xia, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 2921.
- [5] W. Tang, Y. Kwak, W. Braunecker, N.V. Tsarevsky, M.L. Coote, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 10702.
- [6] a) S. Herres-Pawlis, U. Flörke, G. Henkel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3815; b) S. Herres, A.J. Heuwing, U. Flörke, J. Schneider, G. Henkel, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, 358, 1089; c) S. Herres-Pawlis, P. Verma, R. Haase, P. Kang, C.T. Lyons, E.C. Wasinger, U. Flörke, G. Henkel, T.D.P. Stack, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 1154; d) A. Neuba, R. Haase, M. Bernard, U. Flörke, S. Herres-Pawlis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 2511.
- [7] D. Petrovic, L.M.R. Hill, P.G. Jones, W.B. Tolman, M. Tamm, *Dalton Trans.* **2007**, 887.
- [8] H. Wittmann, A. Schorm, J. Sundermeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 1583.
- [9] S. Herres-Pawlis, R. Haase, E. Akin, U. Flörke, G. Henkel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 295.
- [10] S. Pohl, M. Harmjanz, J. Schneider, W. Saak, G. Henkel, *Dalton Trans.* **2000**, 3473.
- [11] J.-S. Wang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1995**, 28, 7901.
- [12] K. Matyjaszewski, T.E. Patten, J. Xia, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 674.
- [13] J. Leonard, B. Lygo, G. Procter, *Praxis der Organischen Chemie*, VCH, Weinheim, 1996.
- [14] J.E. Mark (Ed.), *Polymer Data Handbook*, Oxford University Press, Oxford, 1999.
- [15] SMART (Version 5.62), SAINT (Version 6.02), Bruker Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin (USA) 2002.
- [16] G.M. Sheldrick, SADABS (Version 2.03), Program for Empirical Absorption Correction of Area Detector Data, Universität Göttingen, Göttingen 2002.
- [17] G.M. Sheldrick, SHELXTL, Bruker Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin (USA) 2001. Siehe auch: G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2008**, A64, 112.