

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

New Aromatic Bisguanidine Copper Complexes and Their Application in ATRP

Alexander Hoffmann^a, Olga Bienemann^b, Ines dos Santos Vieira^b und Sonja Herres-Pawlis^a

^a Department Chemie, Ludwig Maximilians Universität München, Butenandtstr. 5–13, 81377 München, Germany

^b Anorganische Chemie II, Technische Universität Dortmund, Otto-Hahn-Str. 6, 44227 Dortmund, Germany

Reprint requests to Prof. Dr. S. Herres-Pawlis. Fax: 089-218077904.

E-mail: sonja.herres-pawlis@cup.uni-muenchen.de

Z. Naturforsch. **2014**, *69b*, 589–595 / DOI: 10.5560/ZNB.2014-4019

Received February 8, 2014

We synthesized and structurally characterized two new copper(II) monochelate complexes with the ligand 2,2'-(1,2-phenylenebis(1,1,3,3-tetramethyl)guanidine) (TMG₂b), [Cu(TM₂b)Cl₂] and [Cu(TM₂b)Br₂]. Single-crystal structure determination has shown that the complexes [Cu(TM₂b)Cl₂] and [Cu(TM₂b)Br₂] both crystallize in the orthorhombic space group *Pbcn*. The copper atoms in all complex cations reside in a coordination environment between tetrahedral and square-planar geometry. Furthermore, the application of the copper complexes with TMG₂b as ligand in atom transfer radical polymerization (ATRP) was investigated with styrene as monomer. This study has shown a controlled polymerization process with moderate conversions, but excellent molecular weight distributions that are evidence of a well-controlled ATRP. However, small changes in the ligand structure can have a high impact, and therefore process optimizations and ligand tuning are necessary to develop highly active catalysts for ATRP.

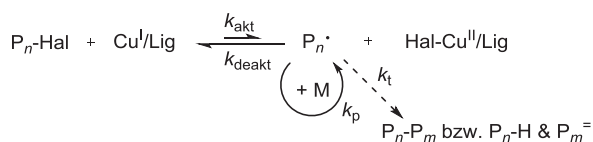
Key words: Bisguanidine Ligands, Copper Complexes, X-Ray, Polymerization, ATRP

Einleitung

Die Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) ist die wichtigste und effizienteste kontrolliert-radikalische Polymerisationsmethode, die die Vorteile der radikalischen Polymerisation (hohe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen am Monomer und Verunreinigungen, viele polymerisierbare Monomere, milde Polymerisationsbedingungen, *etc.*) und den kontrollierbaren Charakter einer lebenden Polymerisation vereint. 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 sehr geringen Menge an wachsenden freien Radikalen („aktive Spezies“) und einer großen Menge an nicht reaktiven „schlafenden“

Spezies generiert wird [1]. 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). Als Katalysatoren können verschiedene Übergangsmetallsysteme auf der Basis von Cu, Fe, Ru und anderen Übergangsmetallen der Gruppen 6 bis 11 eingesetzt werden, aber Kupferkomplexe dominieren zu *ca.* 90% das Feld aufgrund der schnellen und sauberen Polymerisation. Zur Stabilisierung geeigneter Aktivatorkomplexe werden meist polyfunktionalisierte *N*-Donorliganden eingesetzt [4].

Neben der klassischen ATRP, die mit Cu(I) startet, wurden auch neue ATRP-Methoden entwickelt, die



Schema 1. Gleichgewicht der kupferkatalysierten ATRP. (M: Monomer; P_m^- : Alken-terminiertes Polymer aus Abbruchreaktion).

von Cu(II) ausgehen (z. B. ARGET-ATRP, ICAR-ATRP) [5, 6]. In Bezug auf die Umweltverträglichkeit werden jetzt verstärkt Anstrengungen unternommen, den Kupferkatalysatorgehalt zu senken. Hier sind noch fundamentale Prinzipien des Polymerisationsmechanismus in der Diskussion [7]. Durch neue Liganden kann maßgeblich zu dem grundlegenden Verständnis beigetragen werden. Ein maßgeschneidertes Ligandendesign ermöglicht es, die Eigenschaften der Liganden optimal an die jeweiligen Bedürfnisse anzupassen. Durch die Wahl der Donorfunktionen und der verbrückenden Einheiten können die Zähigkeit und die Ligandengeometrie eingestellt werden, was sich auf die Koordination des Metalls und das Redoxpotential auswirkt. Als Donorfunktionen sind bisher Amine, Imine und Pyridine getestet worden [8].

Bisguanidine stellen eine weitere Klasse von *N*-Donoren dar, wobei die *N*-Donorfunktion dieser Liganden der basischen δ -Imin-Donorfunktion des Histidins ähnelt und daher besonders höhere Metalloxidationsstufen stabilisiert. Durch die modulare Synthese der Guanidine können verschiedene Spacer, Guanidin-Gruppen und Amine kombiniert werden, so dass eine ganze Ligandenbibliothek erstellt werden kann [9]. Die Donoreigenschaften können durch die Wahl des Amins und des Spacers variiert und so der Bisswinkel des Liganden verändert werden. Diese Liganden wurden in der Bioanorganischen Chemie mit Kupfer intensiv erforscht [10–22] und auch in der Polymerisation von Styrol mittels ATRP [23–29]. In all diesen Studien tritt als Charakteristikum auf, dass polyfunktionelle Guanidine auch den Oxidationsstufenwechsel von Cu(I) über Cu(II) bis Cu(III) gut tolerieren und die jeweiligen Komplexe ausgezeichnet stabilisieren. Diese Eigenschaften machen Guanidine zu idealen Liganden auch für die Katalyse. Wir stellen hier zwei neue Bisguanidin-Kupfer-Komplexe mit dem bekannten Liganden 2,2'-(1,2-Phenylbis(1,1,3,3-tetramethylguanidin)) (TMG₂b) [30] vor und die

Ergebnisse der Styrol-Polymerisation mit Kupferbromid und 1-Phenylethylbromid (PEBr) als Initiator.

Ergebnisse und Diskussion

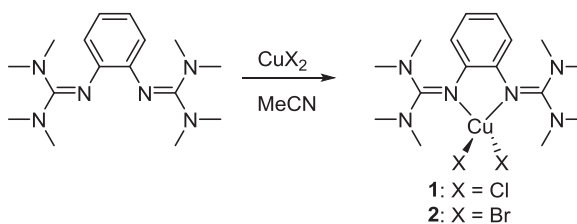
Synthese und Molekülstrukturen der aromatischen Bisguanidin-Kupfer-Komplexe

Die Reaktion verschiedener Kupfersalze mit dem Liganden TMG₂b [30] führt zu zwei Komplexen, die vollständig charakterisiert werden konnten. Die Synthese der beiden Monochelatkomplexe [Cu(TM₂b)Cl₂] (1) und [Cu(TM₂b)Br₂] (2) ist in Schema 2 dargestellt.

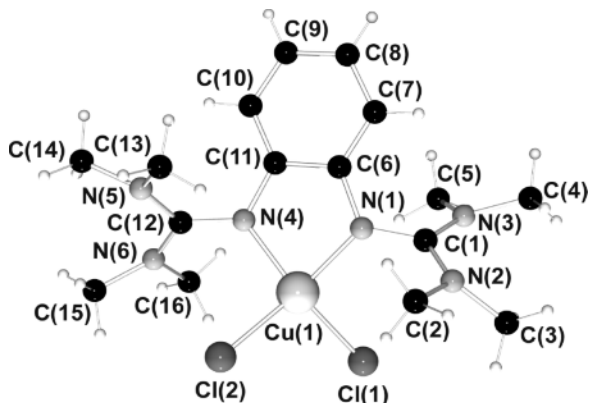
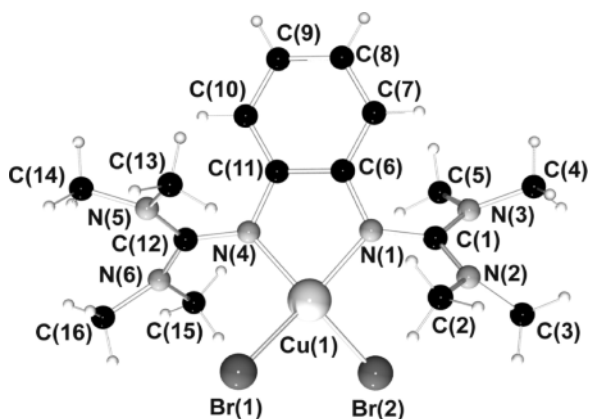
Die Kristalle wurden durch Eindiffundieren von Diethylether in die Lösungen in Acetonitril erhalten und IR-spektroskopisch untersucht. Beide Komplexe zeigen charakteristische, sehr breite und intensive Banden zwischen 1516 und 1564 cm⁻¹, die den C=N-Streckschwingungen des Liganden zugeordnet werden können. Diese Banden sind in dem unkomplexierten Liganden bei kleineren Wellenzahlen zu finden.

Die mittels Röntgenstrukturanalyse bestimmten Molekülstrukturen der Komplexverbindungen [Cu(TM₂b)Cl₂] (1) und [Cu(TM₂b)Br₂] (2) sind in den Abbildungen 1 und 2 gezeigt. Wichtige Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Kristallstrukturdaten sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Die Komplexverbindungen [Cu(TM₂b)Cl₂] (1) und [Cu(TM₂b)Br₂] (2) kristallisieren isostrukturell in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbcn* mit 1.5 Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Die Komplexkationen sind tetraedrisch von den beiden *N*-Donorfunktionen des Guanidins und zwei Halogenidoliganden umgeben. Für die Diskussion werden nur die Moleküle betrachtet, die komplett in der asymmetrischen Einheit liegen. Das jeweils zweite Molekül weist kristallographische C₂-Symmetrie auf.



Schema 2. Synthese der Komplexe [Cu(TM₂b)Cl₂] (1) und [Cu(TM₂b)Br₂] (2).

Abbildung 1. Molekülstruktur des Komplexes [Cu(TMGe₂b)Cl₂] (**1**) im Kristall.Abbildung 2. Molekülstruktur des Komplexes [Cu(TMGe₂b)Br₂] (**2**).

Die Winkel zwischen der N(1)–Cu–N(4)- und der X(1)–Cu–X(2)-Ebene nehmen in **1** einen Wert von 49.7(1) und in **2** von 53.7(1)° an, und die τ_4 -Werte betragen 0.51 in **1** und 0.55 in **2**, was eine verzerrte Koordinationsgeometrie anzeigt. Ist $\tau_4 = 1$, liegt ein ideales Tetraeder vor, und bei $\tau_4 = 0$ eine quadratisch-planare Koordinationsgeometrie [31]. Folglich liegt die beobachtete Koordinationsgeometrie genau zwischen der tetraedrischen und quadratisch-planaren Anordnung. Die Bisswinkel betragen 83.5(1)° in **1** und 83.9(2)° in **2**, und somit ist der Bisswinkel gestauchter als in einer ideal quadratisch-planaren (90°) und deutlich anders als in einer tetraedrischen Koordinationsgeometrie (109.5°). Die N–Cu–X-Bindungswinkel sind mit 144.2(1), 98.4(1)° (**1**) und 141.4(1), 99.8(1)° (**2**) sehr ähnlich, und die X–Cu–X-Bindungswinkel der

Tabelle 1. Ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel [°], Ebenenwinkel [°], Strukturparameter ρ [33] und τ_4 [31] für [Cu(TMGe₂b)Cl₂] (**1**) und [Cu(TMGe₂b)Br₂] (**2**).

	[Cu(TMGe ₂ b)Cl ₂] (1) ^a	[Cu(TMGe ₂ b)Br ₂] (2) ^a
Cu(1)–N(1)	1.972(2)	1.959(3)
Cu(1)–N(4)	1.980(2)	1.971(3)
Cu(1)–X(1)	2.251(1)	2.361(1)
Cu(1)–X(2)	2.231(1)	2.380(1)
N(1)–Cu(1)–N(4)	83.5(1)	83.9(2)
N(1)–Cu(1)–X(1)	98.9(1)	141.4(1)
N(1)–Cu(1)–X(2)	144.2(1)	100.4(1)
X(1)–Cu(1)–X(2)	99.9(1)	99.8(1)
\angle (CuN ₂ , CuX ₂)	49.7(1)	53.7(1)
\angle (N _{amin.gua} C ₃ , C _{gua} N ₃)	28.6 (av)	28.6 (av)
ρ^b	1.00	1.00
τ_4^c	0.51	0.55

^a In der asymmetrischen Einheit sind 1.5 Moleküle enthalten. Die angegebenen Daten sind die Strukturdaten des Moleküls, das als vollständiges Molekül in der asymmetrischen Einheit vorliegt; ^b $\rho = 2a/(b+c)$ mit $a = d(C_{\text{Gua}} - N_{\text{Min}})$, b und $c = d(C_{\text{Gua}} - N_{\text{Amin}})$ [33]; ^c $\tau_4 = (360^\circ - (\alpha + \beta))/141$, wobei α und β die beiden größten Winkel einer vierfach-kordinierten Spezies darstellen [31].

Tabelle 2. Kristallstrukturdaten für **1** und **2**.

	[Cu(TMGe ₂ b)Cl ₂] (1)	[Cu(TMGe ₂ b)Br ₂] (2)
Summenformel	C ₁₆ H ₂₈ N ₆ CuCl ₂	C ₁₆ H ₂₈ N ₆ CuBr ₂
M_r [g mol ⁻¹]	438.88	527.80
Kristallgröße [mm ³]	0.39 × 0.18 × 0.14	0.26 × 0.13 × 0.02
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbcn</i>	<i>Pbcn</i>
a [Å]	31.4167(13)	32.0431(16)
b [Å]	13.7741(4)	13.6674(10)
c [Å]	14.2884(6)	14.4499(9)
V [Å ³]	6183.1(4)	6326.5(7)
Z	12	12
$D_{\text{ber.}}$ [g cm ⁻³]	1.41	1.66
μ (MoK α) [cm ⁻¹]	1.3	4.8
$F(000)$ [e]	2748	3180
hkl -Bereich	±38, ±16, ±17	–38/ +35, ±16, –17/ +11
θ_{max} [°]	29.1	29.0
Gemessene Reflexe	30 538	21 680
Unabh. Reflexe	5752	5870
R_{int}	0.0494	0.0779
Verfeinerte Parameter	351	351
$R1(F)$ ^a ($I > 2\sigma(I)$)	0.0291	0.0333
$wR2(F^2)$ ^b (alle Reflexe)	0.0603	0.0503
GoF (F^2) ^c	0.840	0.656
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (max/min) [e Å ⁻³]	0.48/–0.45	0.49/–0.53

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

beiden Komplexe sind mit $99.9(1)^\circ$ (**1**) und $99.8(1)^\circ$ (**2**) gleich.

Wegen des größeren Radius des Bromidions im Vergleich zum Chloridion ist die Cu–Br-Bindung in **2** (2.361(1), 2.380(1) Å) länger als die Cu–Cl-Bindung in **1** (2.231(1), 2.251(1) Å) [32]. Es ist auffällig, dass sich die beiden Cu–Cl-Bindungslängen in **1** und die Cu–Br-Bindungslängen in **2** signifikant unterscheiden. Die Cu–N_{gua}-Bindungslängen weisen im Rahmen der angegebenen Standardabweichungen nur geringfügige Unterschiede zwischen den Komplexen auf (1.972(2), 1.980(2) Å in **1**; 1.959(3), 1.971(3) Å in **2**). Die Ladungsdelokalisierung innerhalb der Guanidineinheit ist mit einem ρ -Wert von 1.00 in beiden Komplexen stark ausgeprägt. Durch die N_{amin,gua}C₃,C_{gua}N₃-Ebenenwinkel von 28.6 (av) $^\circ$ in beiden Komplexen wird die ausgeprägte Intraguanidin-Verdrillung angezeigt.

Mit Hilfe des Vergleichs mit literaturbekannten Cu(II)-Monochelatkomplexen kann der Einfluss der Brückeneinheit auf die Koordination des Liganden und die resultierende Geometrie der Koordinationspolyeder evaluiert werden. Dazu werden Cu(II)-chlorido-Vergleichskomplexe mit Liganden mit einer Propylenbrücke (nämlich 1,3-Bis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)propan, btmgp [34]) und Liganden mit einer Ethylenbrücke (z. B. (Ethan-1,2-diyl)bis(1,1,3,3-tetramethylguanidin), TMG₂e [26]) hinzugezogen. In den Vergleichskomplexen [Cu(btmgp)Cl₂] **V1** und [Cu(TMGe₂)Cl₂] **V2**, die in Abbildung 3 dargestellt sind, sind beide Kupfer(II)-Ionen von zwei Guanidin-*N*-Donoren und zwei Chloridoliganden koordiniert. Die Propylenbrücke von btmgp weist einen Bisswinkel von $89.7(2)^\circ$ auf und würde im Gegensatz zu TMG₂e (Bisswinkel von $83.9(2)^\circ$) eine quadratisch-planare Koordinationsgeometrie erlauben. Die Winkel zwischen den N_{gua}–Cu–N_{gua}'-Ebenen und den Cl–Cu–Cl-Ebenen (**V1**: 42.9° , **V2**: 45.3°) belegen eine Anordnung zwischen der tetraedrischen und der quadratisch-planaren Koordinationsgeometrie. Der Grund hierfür könnte der sterische Anspruch der (Me₂N)₂C-Gruppe der Guanidin-Einheiten sein. Die Verzerrung wird auch durch den Wert für τ_4 bestätigt, der in **V1** 0.51 und in **V2** 0.47 beträgt. Der leichte Unterschied in dem Wert für τ_4 spiegelt sich auch in den anderen Bindungswinkeln beider Vergleichskomplexe wider. So sind auch die N_{gua}–Cu–Cl-Winkel ($149.2(1)$ und $93.7(1)^\circ$ in **V1** und $146.7(1)$ und $96.4(1)^\circ$ in **V2**) und die Cl–Cu–Cl-Bindungswinkel ($98.6(1)^\circ$ in **V1** und

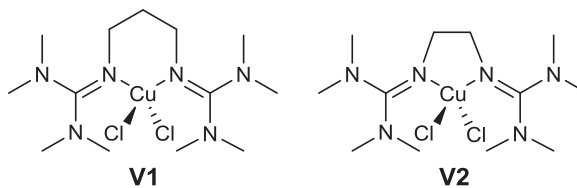


Abbildung 3. Komplexe **V1** [14] und **V2** [26].

$100.8(1)^\circ$ in **V2**) leicht unterschiedlich. Ebenso sind auch die Bindungslängen zu den Donoren in beiden Vergleichskomplexen nur geringfügig unterschiedlich bzw. im Rahmen der Messgenauigkeit gleich: Cu–N_{gua} mit $1.988(5)$ und $1.992(4)^\circ$ für **V1** und $1.975(1)$ für **V2**, und Cu–Cl mit $2.247(2)$ und $2.245(2)^\circ$ für **V1** und $2.258(1)$ für **V2**.

Die beiden Vergleichskomplexe weisen demnach trotz teilweise unterschiedlicher Liganden keine wesentlichen Unterschiede in der Koordinationsgeometrie auf. Die aufgeführten Ergebnisse des Vergleichs lassen somit die Schlussfolgerung zu, dass die Brückeneinheit keinen Einfluss auf die Koordination des Liganden und die Geometrie des Koordinationspolyeders hat.

Polymerisationsstudien mit Styrol

Die ATRP ist eine kontrollierte Polymerisationsmethode und erfüllt die Kriterien für eine lebende Polymerisation. Demnach muss eine schmale Molmassenverteilung mit einer Polydispersität ($PD = M_w/M_n$) kleiner 1.5 vorliegen, und die mittleren Molmassen müssen der theoretischen Molmasse entsprechen. Die theoretische Molmasse $M_{n,th}$ kann mittels Gl. 1 ermittelt werden, in der $[M]_0$ bzw. $[I]_0$ der eingesetzten Monomer- und Initiatorkonzentration entsprechen und U für den Umsatz der Polymerisation und M_M für die Molmasse des Monomers steht [2].

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

Die Aktivität von TMG₂b in der kupferkatalysierten Styrol-ATRP wurde mit Kupferbromid als Kupferquelle und 1-Phenylethylbromid (PEBr) als Initiator durchgeführt. Dabei wurde der Katalysator *in situ* aus einem Äquivalent Kupferbromid und zwei Äquivalenten Ligand generiert. Die Polymerisation wurde mit einem Styrol-TMG₂b-CuBr-PEBr-Verhältnis von 100:

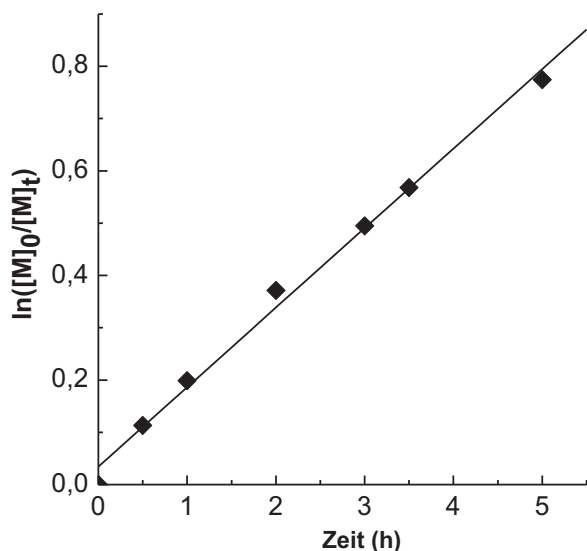


Abbildung 4. Semilogarithmische Auftragung des Umsatzes gegen die Zeit der Styrol-ATRP mit 2 TMG₂b und CuBr als Katalysator und PEBr als Initiator bei 110 °C. Verhältnis Styrol : TMG₂b : CuBr : PEBr = 100 : 2 : 1 : 1.

2 : 1 : 1 bei 110 °C als kinetische Studie durchgeführt. Die Auftragung von $\ln([M]_0/[M]_t)$ gegen die Zeit belegt mit einem linearen Verlauf eine Kinetik erster Ordnung und damit eine konstant niedrige Radikalkonzentration (Abbildung 4). Dabei wird nach fünf Stunden ein Umsatz von 54 % erreicht, und k_{app} beträgt $4.50 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

Die mittlere Molmasse steigt linear mit dem Umsatz und weicht nicht von der theoretischen Molmasse ab (Abbildung 5). Daraus resultiert eine Initiatoreffizienz von 0,99, die auf eine vollständige Initiierung und eine genügend hohe Deaktivierungsrate hindeutet [35]. Die niedrigen Polydispersitäten von ~ 1.08 belegen zusätzlich die sehr hohe Polymerisationskontrolle (Tabelle 3).

Im Vergleich zu den bekanntesten Systemen wie z. B. bpy/CuCl (bpy = 2,2'-Bipyridin) [36] oder dNbpy/CuCl (dNbpy = 4,4'-Di(5-nonyl)-2,2-bipyridin) [37] zeigt das aromatische Bisguanidin bei hoher Temperatur eine sehr gute ATRP-Kontrolle, aber mäßig hohe Umsätze. Im Vergleich zu anderen Bisguanidin-katalysierten ATRP-Experimenten mit aliphatischen Bisguanidinen [26] zeigt das vorliegende System eine bessere ATRP-Kontrolle, aber deutlich langsamere Reaktion. Der Vergleich kann nicht direkt gezogen werden, da bei den aliphatischen Bisguani-

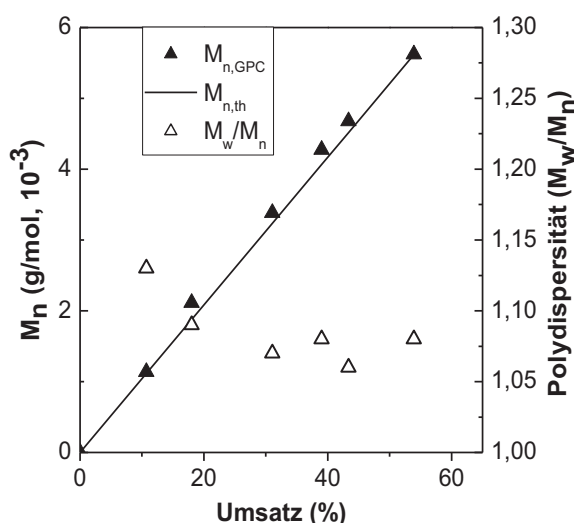


Abbildung 5. Verlauf der mittleren Molmassen ($M_{n,GPC}$), der theoretischen Molmassen ($M_{n,th}$) und der Polydispersität mit dem Umsatz für die Styrol-ATRP mit 2 TMG₂b und CuBr als Katalysator und PEBr als Initiator bei 110 °C. Verhältnis Styrol : TMG₂b : CuBr : PEBr = 100 : 2 : 1 : 1. M_w = massengemittelte Molmassen, M_n = zahlengemittelte Molmasse.

Tabelle 3. Umsatz, $M_{n,GPC}$, $M_{n,th}$ und M_w/M_n für die Kinetik der Styrol-ATRP mit 2 TMG₂b / CuBr und PEBr bei 110 °C nach 3,5 und 5 h. Styrol : TMG₂b : CuBr : PEBr = 100 : 2 : 1 : 1.

t [h]	Umsatz [%]	$M_{n,GPC}$ [g mol ⁻¹]	$M_{n,th}$ [g mol ⁻¹]	M_w/M_n
3.5	43	4680	4520	1.06
5	54	5620	5620	1.08

dinen Chlorido-Komplexe untersucht wurden, die allgemein weniger reaktiv sind als Bromido-Systeme, dafür aber bei höheren Temperaturen standardmäßig getestet werden. Der deutliche Einfluss der Ligandensubstituenten und auch -verknüpfungen ist jedoch ein gutes Argument für die Weiterentwicklung dieses Gebiets.

Schlussbemerkung

Erste Studien mit dem Liganden TMG₂b und CuBr als Salz in der ATRP von Styrol haben eine sehr hohe Kontrolle bei mäßig guten Umsätzen ergeben. Der Vergleich mit den erfolgreichsten Katalysatorsystemen mit bidentaten *N*-Donorliganden (z. B. bpy oder dNbpy) zeigt, dass das hier untersuchte Sys-

tem eine besonders kontrollierte ATRP katalysiert. Aus diesen und weiteren Polymerisationsergebnissen geht das enorme Potential der Bisguanidine für die Anwendung in der ATRP hervor.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden in Handschuhkästen oder unter Schlenk-Bedingungen in einer Inertgas-Atmosphäre durchgeführt. Verwendete Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet und vor Gebrauch entgast [38]. Die verwendeten Chemikalien wurden käuflich bei den Firmen abcr und Acros erworben. Styrol wurde vor dem Einsatz in den Polymerisationen durch Elution über neutralem Aluminiumoxid destabilisiert. Alle weiteren Chemikalien wurden ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

Der Ligand 2,2'-(1,2-Phenylbis)(1,2,3,3-tetramethylguanidin (TMG₂b) wurde gemäß der Syntheseroute von Ishikawa dargestellt [30].

Physikalische Methoden

IR: IFS 28 Fourier-Spektrometer der Firma Bruker. Elementaranalyse: Leco CHNS-932 der Firma Leco.

Gelpermeationschromatographie (GPC)

Die Analyse von Polymeren mittels Gelpermeationschromatographie wurde mit einer GPCmax-Anlage (VE-2001, bestehend aus einem Autosampler, einer HPLC-Pumpe, Trennsäulen und Detektoren) der Firma Malvern durchgeführt. Die Probenkonzentration betrug 3 g L⁻¹. Die Auftrennung der Polymere erfolgte mit einer Säule (Füllmaterial der Porengröße 500 Å) oder einer Kombination aus zwei Säulen (Füllmaterial der Porengrößen 500 und 5000 Å) mit THF als Eluent. Die Flussrate betrug 1 mL min⁻¹. Als Detektoren dienten ein Refraktionsindexdetektor (VE-3580) und ein Viskositätsdetektor. Die substanzspezifische Kalibrierung erfolgte mit Polystyrolstandards der Firma Malvern.

Polymerisation

Für die Polymerisationen wurden der Ligand und CuBr in einer Glove-Box in einen Schlenk-Kolben mit Magnetrührer gewogen und der Kolben mit einem Septum verschlossen. Außerhalb der Glove-Box wurden anschließend Monomer und Initiator über Spritzen zugegeben. Polymerisiert wurde im Verhältnis 1-PEBr-CuBr-Ligand-Styrol = 1 : 1 : 2 : 100. An Initiator und CuBr 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 eingengt und schließlich in 150 mL kaltem Methanol gefällt. Die Charakterisierung des Polymers erfolgte nach Trocknung mittels GPC.

Synthese von [Cu(TM_G₂b)Cl₂] (1)

Zu einer Lösung von 1 mmol TMG₂b (304 mg) in Acetonitril (2 mL) wurde unter Rühren 1 mmol CuCl₂ (134 mg) in Acetonitril (5 mL) getropft. Aus der intensiv grünen Lösung wurden nach Eindiffundieren von Diethylether schwarze Kristalle, die für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet waren, erhalten. Ausbeute: 80% (351 mg). – IR (KBr): $\nu = 3001$ (w, CH_{arom}), 2947 (w, CH_{arom}), 2927 (w, CH_{aliph}), 2883 (w, CH_{aliph}), 2792 (vw, CH_{aliph}), 1564 (s, C=N), 1518 (s, C=N), 1483 (m), 1458 (m), 1398 (vs), 1331 (s), 1273 (m), 1232 (m), 1211 (m), 1163 (m), 1142 (m), 1109 (w), 1063 (w), 1032 (m), 918 (w), 856 (w), 818 (m), 758 (m), 698 (w), 623 (vw), 484 (m), 459 cm⁻¹ (w). – C₁₆H₂₈N₆CuCl₂ (438.88): ber. C 43.8, H 6.4, N 19.2; gef. C 44.1, H 6.7, N 19.5.

Synthese von [Cu(TM_G₂b)Br₂] (2)

Zu einer Lösung von 1 mmol TMG₂b (304 mg) in Acetonitril (2 mL) wurde unter Rühren 1 mmol CuBr₂ (223 mg) in Acetonitril (5 mL) getropft. Aus der intensiv grünen Lösung wurden nach Eindiffundieren von Diethylether braune Kristalle, die für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet waren, erhalten. Ausbeute: 84% (443 mg). – IR (KBr): $\nu = 2999$ (vw, CH_{arom}), 2945 (w, CH_{arom}), 2927 (w, CH_{aliph}), 2882 (w, CH_{aliph}), 2792 (vw, CH_{aliph}), 1563 (s, C=N), 1516 (s, C=N), 1482 (m), 1457 (w), 1399 (vs), 1331 (m), 1272 (w), 1232 (w), 1209 (w), 1162 (m), 1142 (w), 1108 (vw), 1063 (w), 1031 (m), 918 (vw), 856 (w), 818 (w), 756 (w), 696 (vw), 485 (w), 459 cm⁻¹ (vw). – C₁₆H₂₈N₆CuBr₂ (527.80): ber. C 36.4, H 5.4, N 15.9; gef. C 36.3, H 5.6, N 16.0.

Röntgenstrukturanalysen

Die Kristallstrukturdaten der Komplexe [Cu(TM_G₂b)Cl₂] (1) und [Cu(TM_G₂b)Br₂] (2) sind in Tabelle 3 zusammengefasst, die Abbildungen 1 und 2 zeigen die Molekülstrukturen. Die Messung wurde an einem Oxford Xcalibur S Diffraktometer mit MoK α Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å) mit Graphit-Monochromator durchgeführt. Datenreduktion und Absorptionskorrektur wurden mit CRYSLIS (Oxford, 2008) und CRYSLIS RED durchgeführt. Die Strukturen wurden mit direkten und konventionellen Fourier-Methoden gelöst, alle nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop durch nach der Methode der kleinsten Quadrate mit der vollen Matrix basierend auf F^2 (SHELXTL) [39] verfeinert. Die Wasser-

stoffatome wurden auf idealisierten Lagen mit Reitermodell verfeinert.

CCDC 982907 [Cu(TMG₂b)Cl₂] (**1**) und 982908 [Cu(TMG₂b)Br₂] (**2**) enthalten die beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegten Kristallstrukturdaten. Anforderung: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Dank

S. H.-P. und O. B. danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Gewährung von Stipendien. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung im Rahmen der FOR1405.

- [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. Jakubowski, K. Matyjaszewski, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4482.
- [6] K. Matyjaszewski, W. Jakubowski, K. Min, W. Tang, J. Huang, W. A. Braunecker, N. V. Tsarevsky, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, *103*, 15309.
- [7] D. Konkolewicz, Y. Wang, M. Zhong, P. Krys, A. A. Isse, A. Gennaro, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2013**, *46*, 8749.
- [8] W. Tang, Y. Kwak, W. Braunecker, N. V. Tsarevsky, M. L. Coote, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10702.
- [9] S. Herres-Pawlis, A. Neuba, O. Seewald, T. Seshadri, H. Egold, U. Flörke, G. Henkel, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 4879.
- [10] S. Herres-Pawlis, U. Flörke, G. Henkel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3815.
- [11] R. Wortmann, A. Hoffmann, R. Haase, U. Flörke, S. Herres-Pawlis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 64.
- [12] A. Neuba, R. Haase, M. Bernard, U. Flörke, S. Herres-Pawlis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 2511.
- [13] S. Herres-Pawlis, R. Haase, G. Henkel, S. Binder, A. Eich, B. Schulz, M. Rübhausen, G. Wellenreuther, W. Meyer-Klaucke, *Chem. Eur. J.* **2009**, *35*, 8678.
- [14] S. Herres-Pawlis, T. Seshadri, U. Flörke, G. Henkel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 1209.
- [15] S. Herres-Pawlis, G. Berth, V. Wiedemeier, L. Schmidt, A. Zrenner, H.-J. Warnecke, *J. Luminescence* **2010**, *130*, 1958.
- [16] R. Haase, T. Beschnitt, U. Flörke, S. Herres-Pawlis, *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *374*, 546.
- [17] O. Bienemann, A. Hoffmann, S. Herres-Pawlis, *Rev. Inorg. Chem.* **2011**, *3*, 83.
- [18] S. Herres-Pawlis, R. Haase, E. Akin, U. Flörke, G. Henkel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 295.
- [19] M. Schatz, V. Raab, S. P. Foxon, G. Brehm, S. Schneider, M. Reiher, M. C. Holthausen, J. Sundermeyer, S. Schindler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4360.
- [20] C. Würtele, E. Gaoutchenova, K. Harms, M. C. Holthausen, J. Sundermeyer, S. Schindler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3867.
- [21] D. Maiti, D.-H. Lee, K. Gaoutchenova, C. Würtele, M. C. Holthausen, A. A. Narducci Sarjeant, J. Sundermeyer, S. Schindler, K. D. Karlin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 82.
- [22] J. S. Woertink, L. Tian, D. Maiti, H. R. Lucas, R. A. Himes, K. D. Karlin, F. Neese, C. Würtele, M. C. Holthausen, E. Bill, J. Sundermeyer, S. Schindler, E. I. Solomon, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 9450.
- [23] D. Petrovic, L. M. R. Hill, P. G. Jones, W. B. Tolman, M. Tamm, *Dalton Trans.* **2008**, 887.
- [24] S. H. Oakley, M. P. Coles, P. B. Hitchcock, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 3154.
- [25] A. S. Brar, S. Kaur, *J. Polym. Sci. A, Polym. Chem.* **2005**, *43*, 5906.
- [26] O. Bienemann, R. Haase, U. Flörke, A. Döring, D. Kuckling, S. Herres-Pawlis, *Z. Naturforsch.* **2010**, *65b*, 798.
- [27] O. Bienemann, R. Haase, A. Jesser, T. Beschnitt, A. Döring, D. Kuckling, I. dos Santos Vieira, U. Flörke, S. Herres-Pawlis, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 2367.
- [28] O. Bienemann, A.-K. Froin, I. dos Santos Vieira, R. Wortmann, A. Hoffmann, S. Herres-Pawlis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 1683.
- [29] A. Hoffmann, O. Bienemann, I. dos Santos Vieira, S. Herres-Pawlis, *Polymers* **2014**, *6*, 995.
- [30] M. Kawahata, K. Yamaguchi, T. Ito, T. Ishikawa, *Acta Crystallogr.* **2006**, *E62*, o3301.
- [31] L. Yang, D. R. Powell, R. P. Houser, *Dalton Trans.* **2007**, 955.
- [32] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441.
- [33] V. Raab, K. Harms, J. Sundermeyer, B. Kovacevic, Z. B. Maksic, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 8790.
- [34] S. Pohl, M. Harmjan, J. Schneider, W. Saak, G. Henkel, *Dalton Trans.* **2000**, 3473.
- [35] R. Poli, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5058.
- [36] J.-S. Wang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1995**, *28*, 7901.
- [37] K. Matyjaszewski, T. E. Patten, J. Xia, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 674.
- [38] J. Leonard, B. Lygo, G. Procter, *Praxis der Organischen Chemie*, VCH, Weinheim, **1996**.
- [39] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2008**, *A64*, 112.