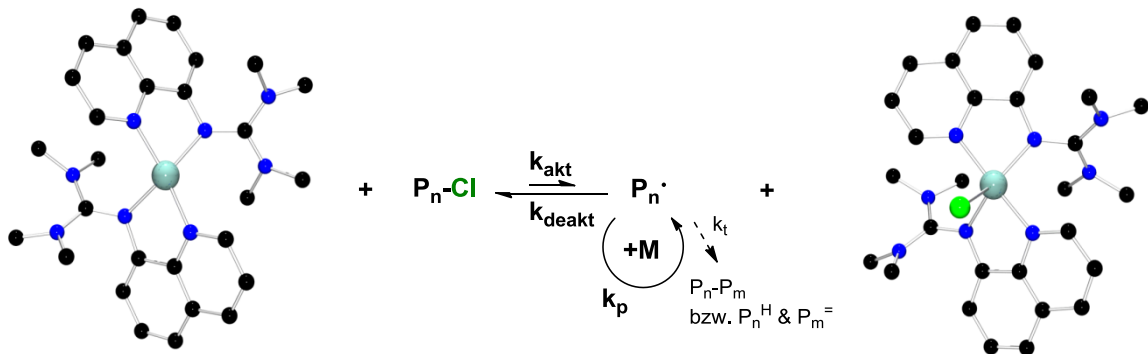


# Kupfer- und Eisen-Guanidinkomplexe für die Atomtransfer-Radikalpolymerisation



Von der Fakultät Chemie  
der Technischen Universität Dortmund

zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktor der Naturwissenschaften  
- Dr. rer. nat. -

genehmigte Dissertation

vorgelegt von  
**OLGA BIENEMANN**  
aus Slawgorodskoje (Russland)

Dortmund 2013

Datum der Einreichung: 21.02.2013

Datum der mündlichen Prüfung: 08.04.2013

Erster Gutachter: Prof. Dr. K. Jurkschat

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. S. Herres-Pawlis

Die experimentellen Untersuchungen zu dieser Arbeit wurden in der Zeit von Oktober 2009 bis August 2012 im Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Technischen Universität Dortmund unter der Leitung von Frau Prof. Dr. S. Herres-Pawlis (jetzt Ludwig-Maximilians-Universität München) durchgeführt.

*„Es ist nicht genug zu wissen, man muss auch anwenden;  
es ist nicht genug zu wollen, man muss auch tun“*

J. W. von Goethe

*Für meine Familie & Paul*

## **Kurzzusammenfassung**

Die kontrolliert radikalischen Polymerisationsmethoden (CRP-Methoden) bieten die Möglichkeit eine Vielzahl neuer Homo- sowie Copolymere mit definierter Zusammensetzung, Topologie und Funktionalität zu synthetisieren. Dabei sind die Vorteile der CRP-Methoden gegenüber den der lebenden Polymerisationsmethoden eine breite Monomerauswahl, hohe Robustheit gegenüber Verunreinigungen und variable Reaktionsbedingungen. Die CRP-Methode Atomtransfer-Radikalpolymerisation (ATRP) läuft katalytisch ab und zeichnet sich durch eine hohe Effizienz aus.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit Kupfer- und Eisenkatalysatoren auf Basis literaturbekannter und neuer Hybridguanidin- und Bisguanidinliganden, die in der Übergangsmetallkatalysierten Atomtransfer-Radikalpolymerisation (ATRP) Anwendung finden. Guanidinliganden sind vor allem aufgrund ihrer hohen Donorstärke, ihres variablen Synthesemoduls sowie ihrer Fähigkeit, hohe und niedrige Oxidationszustände von Übergangsmetallen zu stabilisieren, geeignet. Im Rahmen dieser Arbeit werden Guanidine mit unterschiedlichen Guanidineinheiten, weiteren N-Donorfunktionen und Zähigkeiten verwendet.

Im Rahmen dieser Arbeit werden zunächst Kupferkatalysatoren auf Basis unterschiedlicher Guanidinliganden beschrieben. Dabei sind Festkörperstrukturen potentieller, in den ATRP-Prozess involvierter, Aktivator- und Deaktivator-Komplexe ein zentraler Teil der Diskussion. Diese strukturellen Studien liefern zudem Hinweise auf die koordinativen Eigenschaften der Liganden. Der Einfluss des Liganden auf elektrochemische Eigenschaften der Komplexe wird angeschnitten. Die Aktivität der Kupferkatalysatoren in der ATRP von Styrol und Methylmethacrylat wird getestet. Dabei werden die Ergebnisse kinetischer Untersuchungen im Hinblick auf Aktivität und Polymerisationskontrolle diskutiert. An den aktivsten Katalysatorsystemen werden weiterführende mechanistische Studien durchgeführt, die die Bestimmung der Gleichgewichtskonstante des Atomtransfers und der Geschwindigkeitskonstante der Aktivierung beinhalten. Die zusammenhängende Betrachtung der strukturellen Studien mit Aktivitätsuntersuchungen bietet die Möglichkeit, Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen aufzustellen. Einige Studien werden auch mithilfe der Dichtefunktionaltheorie begleitet.

Schließlich werden eine Vielzahl neuer Eisen-Guanidinkomplexe beschrieben und ihre strukturellen Eigenschaften diskutiert. Diese Komplexe erweitern die Kenntnisse der Koordinationschemie der Guanidinliganden mit Eisen. Das katalytische Potential von Eisen-Guanidin-komplexen als ATRP-Katalysatoren wird in Polymerisationsstudien evaluiert.

## **Abstract**

Controlled radical polymerisation (CRP) methods rank among the most promising methods for the synthesis of homo- and copolymers with defined composition, topology and functionality. Compared to living polymerisation methods CRP methods provide a greater extent of suitable monomers and a higher robustness at variable reaction conditions. The CRP method atom transfer radical polymerisation (ATRP) proceeds catalytically and is very effective.

This thesis deals with copper and iron catalysts with known and new guanidines as ligands, which are used in transition metal-mediated ATRP. Guanidine ligands are thereby used because of their high donor ability, their variable synthetic protocol and their ability to stabilise low and high oxidation states of the metal centre. In this thesis guanidine ligands with different guanidine moieties as well as other N-donor functions and various denticities are used.

In this work copper catalysts with different ligands are investigated. In the studies with copper catalysts the emphasis lies on the structural characterisation of potential activator and deactivator complexes, which are involved in the ATRP process. These studies of the structural properties of copper complexes further help to examine coordinational properties of guanidine ligands. The influence of the ligand on electrochemical properties of the copper complexes is examined on few examples. The activity of developed catalysts is tested in the ATRP of styrene and methyl methacrylate with regard to polymerisation rate and polymerisation control. With the most active catalytic systems further mechanistic studies are presented, including the determination of the equilibrium constant of atom transfer and the rate constant of activation. The combination of the results of structural examinations and the activity of the catalysts in ATRP enables the establishment of structure-reactivity relationships. Some studies are accompanied by density functional theory.

Finally a variety of iron-guanidine complexes and their structural properties is presented. These complexes expand the knowledge of the properties of guanidines in the coordination chemistry of iron. The catalytic potential of iron guanidine complexes in ATRP is evaluated in polymerisation studies.

## Danksagung

Während meiner Promotion hatte ich das große Glück von einer Vielzahl von Menschen begleitet zu werden, ohne die die Anfertigung dieser Arbeit nicht möglich gewesen wäre. In dem Wissen, dass zwei Seiten bei Weitem nicht genug sind, will ich einigen dieser Personen im Folgenden ganz herzlich danken.

- Meiner „Doktormutter“ Frau Prof. Dr. S. Herres-Pawlis danke ich zunächst dafür, dass ich ein Thema bearbeiten durfte, bei dem ich mich fachlich gleich in zwei sehr interessanten Gebieten weiterentwickeln konnte. Zudem gilt mein besonderer Dank ihrer großen Bereitschaft zu wissenschaftlichen Diskussionen, zahlreichen Anregungen und sehr guten Betreuung. Des Weiteren gilt ihr mein Dank für die Durchführung der DFT-Rechnungen und die große Hilfestellung bei deren Interpretation und Diskussion.
- Herrn Prof. Dr. K. Jurkschat möchte ich nicht nur für die Übernahme des Erstreferats danken, sondern auch für die herzliche Aufnahme in sein Team.
- Dr. G. Trötscher-Kaus danke ich dafür, dass sie die Funktion des dritten Prüfers übernommen hat.
- Meinen Laborkollegen Ines, Anton und Alex danke ich für die gute Zusammenarbeit und die nette, herzliche Gesellschaft im Labor, am Mittagstisch und auf den Reisen zu den Tagungen. Ines möchte ich zudem dafür danken, dass sie mit viel Geduld und Mühe die Vielzahl meiner Kristalle gemessen und gelöst hat und meine Fragen zur Röntgenstrukturanalyse mit ebenso viel Geduld beantwortet hat. Anton danke ich für seinen großen Wissensdurst, der für manch eine interessante Diskussion gesorgt hat. Alex danke ich für die Ratschläge bei manch einem chemischen Problem und für die Zeit, die er sich für die Korrektur dieser Arbeit genommen hat.
- Meiner Bachelorandin Ann-Kathrin danke ich für ihre tatkräftige Mitarbeit. Zudem danke ich Ann-Kathrin, Britta und Ramona für den frischen Wind, den sie in den Arbeitskreis gebracht haben.
- Dr. Gerrit Bradtmöller gilt mein Dank für seinen Humor mit dem die Assistentenbesprechungen und die Praktikumsbetreuung viel angenehmer waren.
- Den guten Seelen der AC Helga Schulte, Peggy Sieg und Birgit Thormann gilt ebenfalls großer Dank für ihre mütterliche Fürsorge, ihr Organisationstalent und dafür, dass sie für jedes Problem, mit dem man sich an sie gewendet hat, einen Rat wussten.
- Allen Mitarbeitern des Arbeitskreises von Prof. Dr. K. Jurkschat danke ich für die gute Atmosphäre während zahlreicher Laborpraktika, gemeinsamer Seminare, Tagungen und

Unternehmungen. Gesondert möchte ich Christina Dietz für die Durchführung der Röntgenstrukturanalyse danken.

- Allen Mitarbeitern der Analytik-Abteilung danke ich besonders für die Durchführung der ungewöhnlichen und dringenden Messungen.
- Herrn Prof. Dr. D. Kuckling (Universität Paderborn) danke ich für die Kooperation, im Rahmen welcher meine Polymere mittels GPC-ESI-IMS vermessen wurden; für die Durchführung dieser Messungen möchte ich Jan Schier danken.
- Natascha Kempf aus dem Arbeitskreis Würtele (Universität Gießen) danke ich für die gute Zusammenarbeit und die Bereitstellung von Aminen.
- Herrn Prof. Dr. F. Mohr (Bergische Universität Wuppertal) danke ich für die Durchführung der Röntgenstrukturanalyse.
- Roxana Haase und Ramona Wortmann möchte ich dafür danken, dass sie mir immer Mut gemacht haben; Roxana gilt zudem der Dank dafür, dass sie mir eine Box vererbt hat, in der sich viele Keimkristalle befunden haben.
- Meinen Studienkollegen aus Paderborn Agnes, Simon, Rolf, Martin und Marko möchte ich für die gemeinsame Zeit während des Studiums danken. Besonderer Dank gilt: Agnes für ihre mentale Unterstützung während der Schreibphase; Simon möchte ich für die zahlreichen Laborversuche danken, die wir gemeinsam gemeistert haben.
- Meinen Eltern gilt unermesslicher Dank dafür, dass sie mich zu dem gemacht haben, was ich jetzt bin; dafür, dass sie für uns Kinder einen großen Schritt gewagt haben, alles dafür getan haben, dass es uns gut geht und immer an uns geglaubt haben. Ohne sie wäre das, was ich bis jetzt erreicht habe, nicht möglich gewesen.
- Meinem Partner Paul danke ich für seine Liebe, die mir Sicherheit gibt und dafür, dass er immer für mich da ist.
- Meiner Schwester danke ich für ihr gutmütiges Wesen, das mich immer wieder beeindruckt und mir klar macht, dass ich immer auf sie zählen kann.
- Dafür, dass sie mich immer aufgebaut und aufgemuntert haben und große Vorbilder einer starken Frau für mich sind, danke ich meinen lieben Cousinen Sveta und Marina.
- Bei meinen lieben kleinen Nichten Janna und Eva und meinen starken kleinen Neffen Paul und Maxim möchte ich mich für die süße Ablenkung und ein Stück Unbeschwertheit bedanken.

## Abkürzungsverzeichnis

Å	Angström ( $10^{-10}$ m)	THF	Tetrahydrofuran
arom.	aromatisch	U	Umsatz
aliph.	aliphatisch	vs	sehr stark (IR)
aq.	wässrig	vw	sehr schwach (IR)
av	average	w	schwach (IR)
ax.	axial	X	Halogen
Bu	Butyl		
°C	Grad Celsius		
CRP	kontrollierte radikalische Polymerisation		
Cy	Cyclohexyl		
eq.	äquatorial		
Fc	Ferrocen		
gua	Guanidin		
h	Stunde		
Lig	Ligand		
<i>m</i>	mittel (IR)		
m	Multiplett (NMR)		
M	Monomer		
MeCN	Acetonitril		
min	Minute		
$M_n$	zahlenmittlere Molmasse		
$M_{n,th}$	theoretische Molmasse		
Mt	Metall		
$M_w$	gewichtsmittlere Molmasse		
OTf	Trifluoromethylsulfonyl		
PD	Polydispersität		
Ph	Phenyl		
$P_n$	Makromolekül mit n Monomereinheiten		
ppm	parts per million		
Pr	Propyl		
PRE	persistente Radikaleffekt		
py	Pyridinyl-Rest		
qu	Chinolinyl-Rest		
R	Alkylrest		
$R_p$	Polymerisationsrate		
<i>s</i>	stark (IR)		
s	Singulett (NMR)		
sek	sekundär		

## Ligandenverzeichnis

### Neue Liganden

DMEG<sub>2</sub>dmpy

TMGfur

### Resynthetisierte Liganden

TMGqu

DMEGqu

TEGqu

TMGpy

DMEGpy

TMGd<sup>i</sup>pae

DMEGd<sup>i</sup>pae

TMGpyre

DMEGpyre

TMGdmae

TMG<sub>2</sub>b

DMEG<sub>2</sub>b

DMEG<sub>2</sub>e

TMG<sub>2</sub>dmpy

TMG<sub>2</sub>mdea

TMG<sub>2</sub>dmtrien

TMGuns-penp

TMG<sub>2</sub>apme

TMG<sub>3</sub>tren

## Komplexverzeichnis

### Kupferkomplexe

- K1** [Cu(DMEGqu)<sub>2</sub>]Cl·THF  
**K2** [Cu(DMEGqu)<sub>2</sub>]Br  
**K3** [Cu(TMGPpy)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub>  
**K4** [Cu(DMEGpy)Br]  
**K5** [Cu(TMGqu)<sub>2</sub>Cl]Cl·H<sub>2</sub>O  
**K6** [Cu(DMEGqu)<sub>2</sub>Cl]Cl·MeCN  
**K7** [Cu(DMEGqu)<sub>2</sub>Br]Br·MeCN  
**K8** [Cu(TMGPpy)<sub>2</sub>](Br)<sub>2</sub>  
**K9** [Cu(DMEGpy)<sub>2</sub>Cl][CuCl<sub>2</sub>]  
**K10** [Cu(DMEGpy)<sub>2</sub>Br][CuBr<sub>2</sub>]  
**K11** [Cu(DMEGpy)Cl<sub>2</sub>]  
**K12** [Cu(DMEGd<sup>i</sup>pae)Cl]  
**K13** [Cu(DMEGd<sup>i</sup>pae)Br]  
**K14** [Cu(TMGPpyre)Cl]  
**K15** [Cu(TMGPpyre)Br]  
**K16** [Cu(DMEGd<sup>i</sup>pae)Cl<sub>2</sub>]  
**K17** [Cu(TMGPpyre)Cl<sub>2</sub>]  
**K18** [Cu(DMEGpyre)Cl<sub>2</sub>]  
**K19** [Cu(TMG<sub>2</sub>b)Cl<sub>2</sub>]  
**K20** [Cu(TMG<sub>2</sub>b)Br<sub>2</sub>]  
**K21** [Cu(DMEG<sub>2</sub>dmpy)Cl]·1.5 MeCN  
**K22** [Cu(DMEG<sub>2</sub>dmpy)Br]·1.5 MeCN  
**K23** [Cu(TMG<sub>2</sub>mdea)Br]Br  
**K24** [Cu(TMG<sub>2</sub>dmtrien)](Cl)<sub>2</sub>·3 MeCN  
**K25** [Cu(TMG<sub>2</sub>dmtrien)](Br)<sub>2</sub>·3 MeCN  
**K26** [Cu(TMGuns-penp)Cl]Cl·MeCN

### Eisenkomplexe

- K27** [Fe(TMGPqu)Cl<sub>2</sub>]  
**K28** [Fe(TMGPqu)Br<sub>2</sub>]  
**K29** [Fe(DMEGqu)Br<sub>2</sub>]  
**K30** [Fe(TEGqu)Cl<sub>2</sub>]  
**K31** [Fe(TEGqu)Br<sub>2</sub>]  
**K32** [Fe(DMEGpy)Br<sub>2</sub>]  
**K33** [Fe(TMGPqu)<sub>2</sub>Br]Br·2 MeCN  
**K34** [Fe(TMGPqu)<sub>2</sub>Cl]OTf  
**K35** [Fe(TMGPqu)<sub>2</sub>OTf]OTf  
**K36** [Fe(DMEGqu)<sub>2</sub>Cl]Cl  
**K37** [Fe(DMEGqu)<sub>2</sub>Cl]OTf·MeCN  
**K38** [Fe(TMGPpy)<sub>2</sub>Br]Br  
**K39** [Fe(TMGPpyre)Br<sub>2</sub>]  
**K40** [Fe(DMEGpyre)Br<sub>2</sub>]  
**K41** [Fe(TMG<sub>2</sub>b)Br<sub>2</sub>]

---

# Inhaltsverzeichnis

---

<b>1 Einleitung</b> .....	<b>1</b>
1.1 Kontrolliert radikalische Polymerisationsmethoden .....	1
1.2 Atomtransfer-Radikalpolymerisation.....	5
1.2.1 Mechanismus und Kinetik der Atomtransfer-Radikalpolymerisation .....	5
1.2.2 Katalysatoren für die Atomtransfer-Radikalpolymerisation.....	11
1.2.3 Kupfer-ATRP .....	12
1.2.4 Eisen-ATRP.....	19
1.2.5 Weiterentwicklungen.....	24
1.3 Guanidinliganden .....	28
1.3.1 Eigenschaften und Synthese peralkylierter Guanidine .....	28
1.3.2 Koordinationschemie und Anwendung in der Katalyse .....	31
1.3.3 Guanidine als Liganden in der übergangsmetallkatalysierten ATRP.....	32
<b>2 Zielsetzung</b> .....	<b>33</b>
<b>3 Gliederung</b> .....	<b>35</b>
<b>4 Kupfer-Komplexe mit zweizähligen Guanidin-Pyridin-Hybridliganden – Komplexstrukturen und Aktivität in der ATRP</b> .....	<b>39</b>
4.1 Kupfer-Komplexe mit zweizähligen Guanidin-Pyridin-Hybridliganden .....	40
4.1.1 Struktur motive bei Kupfer(I)- und Kupfer(II)-Guanidinkomplexen .....	40
4.1.2 Kupfer(I)-Komplexe .....	43
4.1.3 Vergleich der Kupfer(I)-Komplexe mit literaturbekannten Komplexen .....	48
4.1.4 Kupfer(II)-Komplexe.....	53
4.1.5 Vergleich der Kupfer(II)-Komplexe mit literaturbekannten Komplexen.....	63
4.1.6 Bestimmung der Redoxpotentiale von Kupfer(II)-Komplexen mittels Cyclovoltammetrie .....	68
4.2 Kupfer-ATRP mit zweizähligen Guanidin-Chinolin-Hybridliganden .....	69
4.2.1 Styrol-ATRP mit Kupferkatalysatoren der Liganden TMGqu und DMEGqu .....	69
4.2.2 Methylmethacrylat-ATRP mit Kupferkatalysatoren der Liganden TMGqu und DMEGqu .....	78
4.3 Mechanistische Aspekte der ATRP mit Kupferkatalysatoren der Liganden TMGqu und DMEGqu.....	88
4.3.1 Bestimmung der Gleichgewichtskonstante des Atomtransfers ( $K_{ATRP}$ ) .....	88

4.3.2 Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante der Aktivierung ( $k_{akt}$ )	94
4.4 Styrol-ATRP mit Kupferkatalysatoren der Liganden TMGpy und DMEGpy	96
4.5 Zusammenfassung	99
<b>5 Kupfer-Komplexe mit zweizähnigen aliphatischen Hybridguanidinen und deren Aktivität in der ATRP</b>	<b>101</b>
5.1 Kupfer-Komplexe mit zweizähnigen aliphatischen Hybridguanidinen	102
5.1.1 Struktur motive bei Kupfer(I)- und Kupfer(II)-Guanidinkomplexen	102
5.1.2 Kupfer(I)-Komplexe	102
5.1.3 Beschreibung der Bindungsverhältnisse in den Kupfer(I)-Komplexen mittels Dichtefunktionaltheorie	109
5.1.4 Vergleich der Kupfer(I)-Komplexe mit bekannten Kupfer(I)-Guanidinkomplexen	114
5.1.5 Kupfer(II)-Komplexe	115
5.1.6 Vergleich der Kupfer(II)-Komplexe mit bekannten Kupfer(II)-Guanidinkomplexen	118
5.2 Kupfer-ATRP mit zweizähnigen aliphatischen Hybridguanidinen als Liganden	120
5.2.1 Styrol-ATRP mit Kupferkatalysatoren der Liganden TMGd <sup>i</sup> pae und DMEGd <sup>i</sup> pae	120
5.2.2 DFT-Untersuchungen an potentiellen Aktivator und Deaktivatorstrukturen	127
5.2.3 Styrol-ATRP mit Kupferkatalysatoren des Liganden TMGpyre	131
5.2.4 Styrol-ATRP mit dem Kupferkatalysator des Liganden TMGdmae	133
5.2.5 Gegenüberstellung der Polymerisationen mit Kupfer-Komplexen der Liganden TMGd <sup>i</sup> pae, TMGpyre und TMGdmae und Einordnung in die Literatur	135
5.3 Zusammenfassung	137
<b>6 Kupfer-Komplexe mit Guanidinliganden unterschiedlicher Zähigkeit – Komplexstrukturen und Aktivität in der ATRP</b>	<b>139</b>
6.1 Kupfer-Komplexe mit dem Bisguanidin TMG <sub>2</sub> b und deren Aktivität in der ATRP	140
6.1.1 Kupfer-Komplexe mit TMG <sub>2</sub> b	140
6.1.2 Styrol-ATRP mit dem Kupferkatalysator des Liganden TMG <sub>2</sub> b	143
6.2 Kupfer-Komplexe mit dreizähnigen Guanidinliganden und deren Aktivität in der ATRP	146
6.2.1 Kupfer-Komplexe mit DMEG <sub>2</sub> dmpy	146
6.2.2 Styrol-ATRP mit den Kupferkatalysatoren der Liganden TMG <sub>2</sub> dmpy und DMEG <sub>2</sub> dmpy	149
6.2.3 Kupfer-Komplex mit TMG <sub>2</sub> mdea	152
6.2.4 Styrol- und Methylmethacrylat-ATRP mit dem Kupferkatalysator des Liganden TMG <sub>2</sub> mdea	156
6.3 Kupfer-Komplexe mit vierzähnigen Guanidinliganden und deren Aktivität in der ATRP	160
6.3.1 Kupfer-Komplexe mit TMG <sub>2</sub> dmtrien	160
6.3.2 Styrol-ATRP mit Kupferkatalysatoren des Liganden TMG <sub>2</sub> dmtrien	163
6.3.3 Kupfer-Komplex mit TMGuns-penp	167

6.3.4 Styrol-ATRP mit den Kupferkatalysatoren der Liganden TMG <sub>uns</sub> -penp, TMG <sub>2</sub> apme und TMG <sub>3</sub> tren.....	170
6.4 Zusammenfassung.....	175
<b>7 Eisen-Guanidinkomplexe – Komplexstrukturen und erste Aktivitätsuntersuchungen in der ATRP .....</b>	<b>177</b>
7.1 Eisen(II)-Komplexe .....	178
7.1.1 Struktur motive .....	178
7.1.2 Mono(chelat)komplexe mit Guanidin-Pyridin-Hybridliganden .....	179
7.1.3 Vergleich der Eisen-Guanidinkomplexe mit literaturbekannten Eisen(II)-Mono(chelat)-komplexen .....	185
7.1.4 Bis(chelat)komplexe mit Guanidin-Pyridin-Hybridliganden .....	187
7.1.5 Vergleich mit analogen literaturbekannten Bis(chelat)komplexen.....	197
7.1.6 Mono(chelat)komplexe mit aliphatischen Hybridguanidinliganden.....	201
7.1.7 Eisen(II)-Mono(chelat)komplex mit einem Bisguanidinliganden.....	203
7.1.8 Vergleichende Diskussion von Eisen(II)-Mono(chelat)komplexen .....	205
7.2 Guanidine als Liganden in der eisenkatalysierten ATRP - erste Aktivitätsstudien .....	207
7.2.1 Eisenkatalysierte ATRP mit Guanidin-Chinolin-Hybridliganden.....	207
7.2.2 Eisenkatalysierte ATRP mit zweizähligen aliphatischen Hybridguanidinliganden und Bisguanidinliganden .....	216
7.2.3 Eisenkatalysierte ATRP mit dreizähligen Guanidinliganden .....	218
7.2.4 Eisenkatalysierte ATRP mit dem N,O-Guanidinliganden TMG <sub>fur</sub> .....	222
7.3 Zusammenfassung.....	224
<b>8 Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>225</b>
<b>9 Experimenteller Teil .....</b>	<b>233</b>
9.1 Allgemeine Arbeitstechniken.....	233
9.2 Analytische Methoden .....	233
9.3 Synthese von Vilsmeier-Salzen.....	235
9.4 Verwendete Amine .....	235
9.5 Synthese von Guanidinliganden.....	236
9.5.1 Synthese von 2,6-Di[2N-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)methyl]pyridin (DMEG <sub>2</sub> dmpy) .....	236
9.5.2 Synthese von 1,1,3,3-Tetramethyl-2-(furan-2-ylmethyl)guanidin (TMG <sub>fur</sub> ) .....	237
9.5.3 Resynthetisierte Guanidinliganden .....	238
9.6 Synthese von Übergangsmetallsalzen .....	239
9.7 Synthese und Charakterisierung von Kupfer-Komplexen .....	240
9.7.1 Kupfer-Komplexe mit zweizähligen Pyridin-Guanidin-Hybridliganden.....	240
9.7.2 Kupfer-Komplexe mit zweizähligen aliphatischen Hybridguanidinliganden.....	244

9.7.3 Kupfer-Komplexe mit zweizähligen Bisguanidinliganden.....	246
9.7.4 Kupfer-Komplexe mit mehrzähligen Guanidinliganden.....	247
9.8 Synthese und Charakterisierung von Eisen-Komplexen.....	249
9.8.1 Eisen-Komplexe mit Guanidin-Pyridin-Hybridliganden.....	249
9.8.2 Eisen-Komplexe mit den aliphatischen Hybridguanidinliganden TMGpyre und DMEGpyre und dem Bisguanidinliganden TMG <sub>2</sub> b.....	254
9.9 Atomtransfer-Radikalpolymerisation.....	255
9.9.1 Polymerisation als Vorstudie.....	255
9.9.2 Polymerisationskinetik.....	256
9.9.3 Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante der Aktivierung ( $k_{akt}$ ).....	258
9.9.4 Bestimmung der Gleichgewichtskonstante des Atomtransfers ( $K_{ATRP}$ ).....	259
<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>261</b>
<b>Anhang.....</b>	<b>275</b>

---

# 1 Einleitung

---

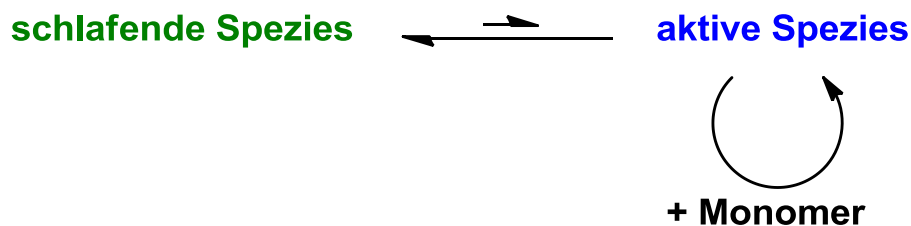
## 1.1 Kontrolliert radikalische Polymerisationsmethoden

Die freie radikalische Polymerisation ist eine der wichtigsten Polymerisationsmethoden für die Herstellung der meisten Kunststoffe, die in der heutigen Zeit durch ihre unendliche Breite an Anwendungsmöglichkeiten unerlässlich geworden sind.<sup>[1-7]</sup> Die wichtigsten Polymere wie Polyethylen, Polystyrole, Polyvinylchlorid, Polyacrylate, Polyacrylnitrile und Polytetrafluorethylen, die mittels freier radikalischer Polymerisation hergestellt werden, werden jährlich im Megatonnenmaßstab produziert.<sup>[8]</sup> Solche Polymere finden z.B. Anwendung als Kleb- und Isolierstoffe, als Verpackungs- und Gebrauchsmaterialien, Fasern, in der Elektrotechnik, u.v.m.<sup>[7,9]</sup> Die Gründe für den Vorzug der radikalischen Polymerisation gegenüber anderen Polymerisationsmethoden ist ihre variable Reaktionsführung, die hohe Toleranz gegenüber Verunreinigungen und Wasser und vor allem die Vielzahl an (co)polymerisierbaren Monomeren mit unterschiedlichsten funktionellen Gruppen. Die radikalische Polymerisation ist eine Kettenpolymerisation, die aus den drei Grundschritten Initiierung, Wachstum und Abbruch besteht. Die letztgenannten Abbruchreaktionen verhindern die Herstellung definierter Polymere mit kontrollierter Architektur, Zusammensetzung und Funktionalität.<sup>[10]</sup> Lange Zeit waren die lebenden Polymerisationsmethoden, z. B. anionische und kationische Polymerisation, die einzigen Methoden zur Herstellung von Polymeren mit definierten Eigenschaften, da sie keine Abbruchreaktionen aufweisen.<sup>[11]</sup> Die lebenden Polymerisationsmethoden sind jedoch durch eine geringe Monomerauswahl und vor allem durch ihre Empfindlichkeit gegenüber Wasser und Verunreinigungen limitiert, sodass die Entwicklung von radikalischen Polymerisationsmethoden mit der Chemoselektivität von lebenden Polymerisationsmethoden ein intensiv bearbeitetes Forschungsfeld darstellte. Für die Verwirklichung einer radikalischen Polymerisation mit der gewünschten Kontrolle sollten folgende Kriterien erfüllt sein:

- Die Initiierungsrate sollte größer sein als die Wachstumsrate, sodass alle Ketten gleichzeitig gestartet werden und simultan wachsen.
- Die Radikalkonzentration ist gering, um Terminierungsreaktionen zu unterdrücken.

- Die Konzentration an wachsenden Ketten ist hoch, sodass der Verlust an aktiven Spezies durch auftretende Terminierungsreaktionen gering ist.
- Das Polymerisationssystem ist homogen, sodass die aktiven Zentren zugänglich sind.

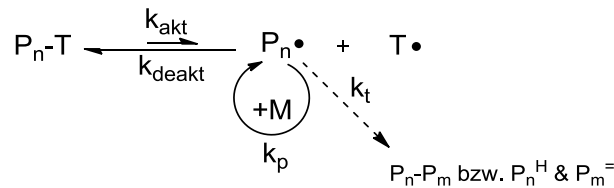
Mit der Entwicklung der kontrolliert radikalischen Polymerisationsmethoden (CRP-Methoden) Mitte der neunziger Jahre werden die gegensätzlichen Anforderungen einer geringen Radikalkonzentration und einer hohen Konzentration an wachsenden Ketten durch ein schnelles dynamisches Gleichgewicht zwischen freien Radikalen („**aktive Spezies**“) und einer „**schlafenden Spezies**“ erfüllt (Schema 1.1). Diese Anforderungen stehen im Einklang mit der kinetischen Betrachtung der radikalischen Wachstums- und Abbruchreaktionen. So ist die Geschwindigkeit der Abbruchreaktionen bei niedrigen Radikalkonzentrationen viel langsamer als die Geschwindigkeit des Wachstums, folglich lässt sich die radikalische Polymerisation kontrollieren, wenn das Gleichgewicht deutlich auf die Seite der schlafenden Spezies verschoben ist.<sup>[12]</sup>



**Schema 1.1: Basis aller CRP-Methoden – Gleichgewicht zwischen schlafender und aktiver Spezies**

Ein solches Gleichgewicht ist die Basis der drei CRP-Methoden *Stable Free Radical Polymerisation (SFRP)*, *Atom Transfer Radical Polymerisation (ATRP)* und *Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer (RAFT)*.<sup>[13]</sup> Die drei CRP-Methoden weisen dabei unterschiedliche schlafende Spezies und charakteristische Aktivierungs- und Deaktivierungsreaktionen auf.

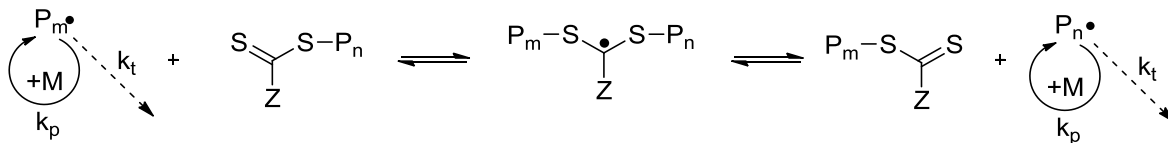
Die SFRP basiert auf einer reversiblen Deaktivierung durch Kupplung (Schema 1.2) und beruht auf dem *persistenten Radikaleffekt (PRE)*.<sup>[14]</sup> Nach dem PRE bildet sich selektiv das Kreuzprodukt, das im Falle der SFRP die schlafende Spezies ( $P_n-T$ ) ist, aus einem persistenten Radikal ( $T\bullet$ ) und einem transienten Radikal ( $P_n\bullet$ ). Voraussetzung dafür ist, dass die beiden Radikale mit derselben Rate gebildet werden, diese ist dadurch erfüllt, dass beide aus derselben Quelle ( $P_n-T$ ) stammen.<sup>[15,16]</sup> Persistente Radikale, engl. auch spin trap genannt, sind organische Radikale wie z. B. Nitroxide oder Boratradikale. Die  $P_n-T$  Dissoziation kann spontan, thermisch induziert oder lichtinduziert erfolgen.<sup>[17]</sup>



**Schema 1.2: Reversible Deaktivierung durch Kupplung, Mechanismus der SFRP**

Die ATRP beruht ebenfalls auf dem PRE, auf diese CRP-Methode wird im folgenden Kapitel näher eingegangen.

Im Fall des RAFT-Prozesses wird ein Transferagens verwendet, um das Gleichgewicht zwischen der schlafenden Spezies und dem freien Radikal zu generieren. Das Transferagens wird dabei an das freie Radikal addiert, wodurch eine schlafende Spezies entsteht, die im Prozess der Aktivierung fragmentiert (Schema 1.3).<sup>[18-20]</sup> Als Transferagenzien werden Thioester, Dithiocarbonate, Thiocarbonate oder Xanthate verwendet.<sup>[21]</sup>



**Schema 1.3: Mechanismus der RAFT**

Mittels der CRP-Methoden sind Polymere und vor allem Copolymere zugänglich, die definierte makromolekulare Architekturen aufweisen. Wie Abbildung 1.1 verdeutlicht, besteht dabei zum einen die Möglichkeit (Co)Polymere mit definierten Topologien (von linear bis hochverzweigt) herzustellen. Kontrolliert werden kann zudem die Zusammensetzung der Polymerketten, womit neben Homopolymeren Block- und Propfcopolymere sowie statistische und alternierende Copolymere synthetisiert werden können. Die hohe Toleranz der CRP-Methoden gegenüber funktionellen Gruppen ermöglicht schließlich auch den Einbau unterschiedlichster Funktionalisierungen in das (Co)Polymer. Auf der Grundlage unterschiedlicher Topologien, Zusammensetzungen und Funktionalisierungen können diese (Co)Polymere vielfältige Eigenschaften aufweisen und somit als Werkstoffe in unterschiedlichsten Bereichen Anwendung finden. Nicht zuletzt durch diesen hohen Anwendungsbezug war und ist die Weiterentwicklung und das Verständnis der CRP-Methoden ein Feld intensiver Forschung.<sup>[22]</sup>

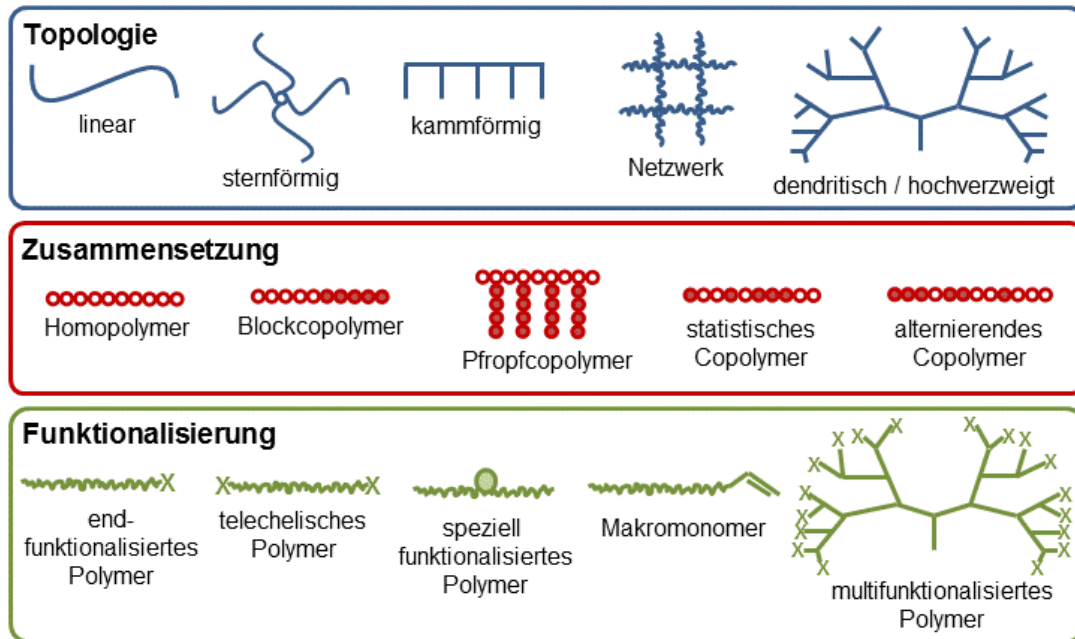
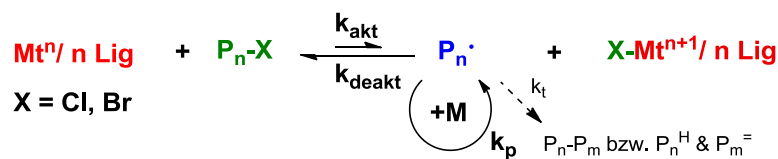


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung der durch CRP-Methoden zugänglichen Polymerarchitekturen

## 1.2 Atomtransfer-Radikalpolymerisation

### 1.2.1 Mechanismus und Kinetik der Atomtransfer-Radikalpolymerisation

Die Atomtransfer-Radikalpolymerisation (ATRP) ist eine CRP-Methode, die 1995 gleichzeitig von den Arbeitsgruppen um M. Sawamoto und K. Matyjaszewski erstmals beschrieben wurde.<sup>[23,24]</sup> Sie weist eine hohe Ähnlichkeit zur Atomtransfer-Radikaladdition (Kharasch-Addition) auf, die eine wichtige Reaktion zur C-C-Bindungsbildung darstellt.<sup>[25]</sup> Bei der ATRP ist die schlafende Spezies ein Alkyl- bzw. Arylhalogenid (grün) und der Aktivierungs- bzw. Deaktivierungsprozess läuft katalytisch ab (Schema 1.4), wobei Übergangsmetall-Komplexe als Katalysatoren (rot) verwendet werden.<sup>[26]</sup>

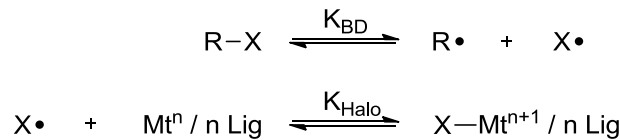


Schema 1.4: Gleichgewicht der ATRP

Die Generierung des freien Radikals („aktive Spezies“, blau) erfolgt durch einen reversiblen homolytischen Halogentransfer auf den Übergangsmetall-Komplex mit der Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{akt}}$ . Das entstehende freie Radikal wächst durch Addition von Monomermolekülen ( $M$ ) mit der Geschwindigkeitskonstante  $k_p$  und wird mit der Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{deakt}}$  durch einen Halogentransfer vom Übergangsmetall-Komplex deaktiviert. Der Übergangsmetall-Komplex erfährt in dem Prozess der Aktivierung eine Ein-Elektronen-Oxidation und eine Ergänzung der Koordinationssphäre um das Halogen. Dieser Prozess des Halogentransfers läuft als ein *Inner-sphere*-Elektronentransfer-Mechanismus mit einem  $\text{Mt-X-C}$ -Übergangszustand ab.<sup>[27,28]</sup> Der Katalysator in seiner niedrigen Oxidationsstufe wird dabei als Aktivator-Komplex ( $\text{Mt}^n / n \text{ Lig}$ ) und in der höheren Oxidationsstufe, nach Aufnahme des Halogens, als Deaktivator-Komplex ( $\text{X-Mt}^{n+1} / n \text{ Lig}$ ) bezeichnet. In geringem Maße treten Abbruch- und Übertragungsreaktionen auf ( $k_t$ ). Die Gleichgewichtskonstante des Atomtransfers ( $K_{\text{ATRP}}$ ) lässt sich mit Gleichung (1) beschreiben.<sup>[29]</sup>

$$K_{\text{ATRP}} = \frac{k_{\text{akt}}}{k_{\text{deakt}}} \quad (1)$$

Dem Gesamtgleichgewicht liegen zwei Gleichgewichte zugrunde, die in Schema 1.5 verdeutlicht sind.

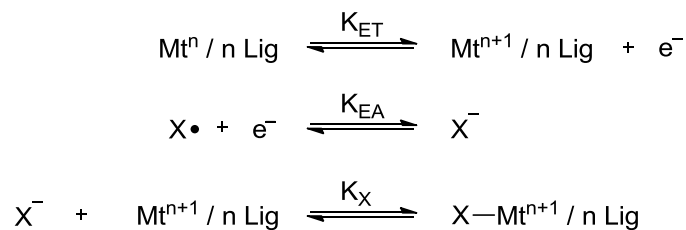


**Schema 1.5: Teilgleichgewichte des ATRP-Prozesses**

Dabei bezeichnet  $K_{BD}$  die Gleichgewichtskonstante des homolytischen C-X-Bindungsbruchs von R-X und ist vom Katalysator unabhängig.  $K_{Halo}$  bezieht den Einfluss des Katalysators auf die Gleichgewichtskonstante ein und repräsentiert den Halogentransfer auf den Aktivator mit der  $\text{Mt}^{n+1}$ -X-Bindungsbildung und gleichzeitiger Oxidation des Metalls, die auch als Halogenophilie bezeichnet wird. Folglich ist  $K_{ATRP}$  das Produkt der Gleichgewichtskonstanten der beiden Teilgleichgewichte (Gleichung (2)).<sup>[30]</sup>

$$K_{ATRP} = K_{BD} \cdot K_{Halo} \quad (2)$$

Die Halogenophilie eines Metalls ist ihrerseits ein Produkt aus drei Teilgleichgewichten, die zu gleichen Teilen zu  $K_{Halo}$  und damit zu  $K_{ATRP}$  beitragen (Schema 1.6, Gleichung (3)): (i) dem Elektronentransfer zwischen dem Metall-Komplex in dem niedrigen und dem höheren Oxidationszustand ( $K_{ET}$ ), (ii) der Reduktion des Halogens zum Halogenid-Ion (Elektronenaffinität des Halogens,  $K_{EA}$ ) und (iii) der heterolytischen  $\text{Mt}^{n+1}$ -X-Bindungsbildung ( $K_X$ ), die auch als Halidophilie bezeichnet wird.<sup>[31]</sup>



**Schema 1.6: Teilgleichgewichte, die  $K_{Halo}$  ausmachen**

$$K_{ATRP} = \frac{k_{akt}}{k_{deakt}} = K_{ET} K_{EA} K_X K_{BD} \quad (3)$$

Wie Gleichung (4) verdeutlicht, ist  $K_{ET}$  direkt mit dem Redoxpotential des  $\text{Mt}^n/\text{Mt}^{n+1}$ -Redoxpaares ( $E$ ) verbunden, sodass das Redoxpotential des Katalysators entscheidend Einfluss auf das ATRP-Gleichgewicht nimmt. Folglich sind  $\text{Mt}^n$ -Komplexe, die reduzierender sind, leichter zu oxidieren und weisen eine höhere  $K_{ET}$  auf, was sich schließlich in einer höheren katalytischen Aktivität äußert.<sup>[32]</sup>

$$E = -\frac{RT}{F} \ln K_{ET} \quad (4)$$

Unter der Annahme eines schnellen Gleichgewichts, und dass Abbruchreaktionen aufgrund des PREs<sup>[33,34]</sup> unbedeutend sind, folgt die ATRP folgendem Geschwindigkeitsgesetz (Gleichung (5)):<sup>[13]</sup>

$$R_p = k_p [P_n \cdot] [M] = k_p K_{ATRP} [RX] \frac{[Mt^n/n Lig]}{[X-Mt^{n+1}/n Lig]} [M] \quad (5)$$

Dabei wird deutlich, dass die Polymerisationsrate  $R_p$  zunächst durch die Geschwindigkeitskonstante des Wachstums  $k_p$ , die Konzentration an freien Radikalen  $[P_n \cdot]$  und die Monomerkonzentration  $[M]$  bestimmt wird. Die Konzentration an freien Radikalen wiederum wird nicht nur durch die Initiatorkonzentration  $[RX]$  und das Verhältnis von Aktivator( $[Mt^n/n Lig]$ )- zu Deaktivator( $[X-Mt^{n+1}/n Lig]$ )-Konzentration, sondern auch durch die Gleichgewichtskonstante des Atomtransfers  $K_{ATRP}$  maßgeblich bestimmt. Ideal für die ATRP ist ein genügend kleiner  $K_{ATRP}$ -Wert ( $\sim 10^{-9}$  bis  $10^{-4}$ ), der ein geringes Auftreten an Abbruchreaktionen und damit eine gleichbleibende Radikalkonzentration während der Polymerisation bedeutet, was sich schließlich in einer ATRP äußert, die einer Kinetik erster Ordnung in Bezug auf das Monomer folgt. Dieses zeigt sich in einem linearen Anstieg des Umsatzes mit der Zeit in semilogarithmischer Auftragung.<sup>[35]</sup> Mit der Kinetik erster Ordnung erfolgt kontinuierliches Wachstum der Polymerketten, und man beobachtet einen linearen Anstieg der Molmassen mit dem Umsatz. Dabei lassen sich die Molmassen des Polymers genau durch das Verhältnis von Initiatorausgangskonzentration  $[RX]_0$  und Monomer- ausgangskonzentration  $[M]_0$  einstellen und mit der Molmasse des Monomers  $M_M$  und dem Umsatz  $U$  theoretisch berechnen (Gleichung (6)).

$$M_{n,th} = \frac{[M]_0}{[RX]_0} M_M U \quad (6)$$

Die Polymerisationskontrolle hängt entscheidend von dem absoluten Wert der Geschwindigkeitskonstanten der Deaktivierung  $k_{deakt}$  ab. Gleichung (7) illustriert in diesem Zusammenhang die Abhängigkeit der Polydispersität  $PD$  des erhaltenen Polymers von  $k_{deakt}$ , der Geschwindigkeitskonstanten des Wachstums  $k_p$ , der Initiatorausgangskonzentration  $[RX]_0$ , der Konzentration an Deaktivator  $[X-Mt^{n+1}/n Lig]$  und dem Umsatz  $U$ .<sup>[26]</sup> Die Polydispersität ist dabei ein Maß für die Breite der Molmassenverteilung eines Polymers und kann aus dem Verhältnis der gewichtsmittleren Molmasse  $M_w$  und der zahlenmittleren Molmasse  $M_n$  bestimmt werden.<sup>[36,37]</sup>

$$PD = \frac{M_w}{M_n} = 1 + \left( \frac{k_p [RX]_0}{k_{deakt} [X-Mt^{n+1}/n Lig]} \right) \left( \frac{2}{U} - 1 \right) \quad (7)$$

Ist  $k_{deakt}$  für ein ATRP-System sehr hoch ( $\sim 10^6$  bis  $10^8 \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ ),<sup>[29]</sup> hat das eine hohe Polymerisationskontrolle zur Folge, mit einer schmalen Molmassenverteilung (niedrigen PD-Werten) und mittleren Molmassen, die den erwarteten oder theoretischen Molmassen ( $M_{n,th}$  in Gleichung (6)) entsprechen. Bei einer kontrollierten radikalischen Polymerisation liegt die Polydispersität zwischen 1.0 und 1.5. Neben einem hohen Wert für  $k_{deakt}$  sollte für eine annehmbare Polymerisationsgeschwindigkeit auch die Geschwindigkeitskonstante der Aktivierung ( $k_{akt}$ ) genügend groß sein ( $\sim 10^{-5}$  bis  $10^{-1} \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ ).<sup>[29]</sup> Dabei muss die Bedingung  $k_{akt} \ll k_{deakt}$  eingehalten werden.

Als wichtige Reaktionsparameter werden  $k_{akt}$  und  $k_{deakt}$  und damit das ATRP-Gleichgewicht ( $K_{ATRP}$ ) maßgeblich durch die drei Hauptkomponenten eines ATRP-Systems, dem Monomer, dem Initiator und dem Katalysator bestimmt. Auch die Reaktionstemperatur und verwendete Lösungsmittel haben einen entscheidenden Einfluss. Die Bestimmung von  $K_{ATRP}$ ,  $k_{akt}$  und  $k_{deakt}$  ist somit wichtig für das Verständnis mechanistischer Aspekte und kann Informationen über die Reaktivität der Intermediate liefern. Damit können schließlich Faktoren evaluiert werden, die für das Design hochaktiver Katalysatoren entscheidend sind, die auch bei niedrigen Konzentrationen eine hohe Aktivität aufweisen oder die Polymerisation von wenig aktiven Monomeren katalysieren. Aus diesen Gründen wurden Methoden entwickelt, um  $K_{ATRP}$ ,  $k_{akt}$  und  $k_{deakt}$  zu bestimmen.

Die Bestimmung eines relativen Wertes für  $K_{ATRP}$  ist aus der Reaktionskinetik (Auftragung  $\ln([M]_0/[M]_t)$  gegen die Zeit) mit dem Zusammenhang  $K_{ATRP}^{app} = K_{ATRP}/[X - Mt^{n+1}/nLig]$  möglich.<sup>[38]</sup> Genaue Werte für  $K_{ATRP}$  aus der Kinetik zu erhalten, ist jedoch schwierig, da die Deaktivorkonzentration aufgrund des persistenten Radikaleffekts während der Polymerisation variiert. Eine genauere Methode zur Bestimmung von  $K_{ATRP}$  bedient sich der Modellstudien von Fischer<sup>[16,33]</sup> und Fukuda,<sup>[39]</sup> die auf dem persistenten Radikaleffekt basieren und eine Beziehung nutzen, die die zeitabhängige Akkumulation des Deaktivator-Komplexes (hier  $[Y]$ ) beschreibt (Gleichung (8)). Diese Akkumulation kann spektroskopisch verfolgt werden.

$$[Y] = (6k_t K_{ATRP}^2 [RX]_0^2 [C]_0^2)^{1/3} t^{1/3} \quad (8)$$

Die in Gleichung einfließenden Parameter sind die Initiator- und Aktivatorausgangskonzentration ( $[RX]_0$  und hier  $[C]_0$ ) und die Geschwindigkeitskonstante des Abbruchs ( $k_t$ ), die für einen diffusionskontrollierten Prozess  $\sim 2.5 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  beträgt.<sup>[40,41]</sup> Die Auftragung von  $[Y]$  gegen  $t^{1/3}$  liefert eine Gerade, aus deren Steigung  $K_{ATRP}$  berechnet wird. Da diese Methode nur für Systeme mit einem relativ kleinen  $K_{ATRP}$ -Wert anwendbar ist, wurde sie von der Arbeitsgruppe um K. Matyjaszewski so erweitert, dass sie auch für sehr aktive Systeme angewendet werden kann. Bei einer gleichen Ausgangskonzentration an Initiator ( $[RX]_0$ ) und

Aktivator (hier  $[C]_0$ ) und wiederum aus der Absorption berechneten Deaktivatorkonzentration ( $[Y]$ ) wird  $[RX]_0$  nicht in die folgende Gleichung zur Auswertung herangezogen:<sup>[42]</sup>

$$F([Y]) = \frac{[C]_0^2}{3([C]_0 - [Y])^3} - \frac{[C]_0}{([C]_0 - [Y])^2} + \frac{1}{[C]_0 - [Y]} = 2k_t K_{ATRP}^2 t + \frac{1}{3[C]_0} \quad (9)$$

Gleichung (9) berücksichtigt, dass die Konzentration des Initiators und des Aktivators während der Reaktion nicht konstant bleiben. Die Auftragung von  $F([Y])$  gegen  $t$  liefert hier wiederum eine Gerade, aus der man  $K_{ATRP}$  erhält.

Unterscheiden sich die Ausgangskonzentration an Initiator und Aktivator muss eine Gleichung angewendet werden, die  $[RX]_0$  mit einbezieht. Für diese Auswertung sei hier auf die Literatur verwiesen.<sup>[42]</sup>

Mit der Bestimmung von  $K_{ATRP}$  lassen sich Aussagen über die Aktivität eines Systems treffen; ob die Polymerisation kontrolliert ist, lässt sich daraus aber nicht erschließen. Für solche Vorhersagen zur Polymerisationskontrolle müssen Werte für  $k_{akt}$  und  $k_{deakt}$  herangezogen werden. Die Bestimmung von  $k_{akt}$  kann anhand mehrerer Methoden erfolgen, die bisher nur auf Kupfer-basierte Systeme angewendet wurden. Die gängigste Methode ist eine Modellstudie, bei der der Katalysator (Aktivator) in Anwesenheit eines Radikalfängers wie 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxyl (TEMPO) mit einem Alkyl- bzw. Arylhalogenid (RX) umgesetzt wird. Die Geschwindigkeitskonstante wird aus der Geschwindigkeit des Verbrauchs des Alkyl- bzw. Arylhalogenids bei einem Überschuss an Aktivator und Radikalfänger bestimmt. Auf diese Weise wird nur der Prozess der Aktivierung unabhängig von der Deaktivierung betrachtet.<sup>[43-46]</sup>  $k_{akt}$  ist aus der resultierenden Kinetik pseudo-erster Ordnung über Gleichung (10) zugänglich, dabei bezeichnet  $[M^n/n Lig]_0$  die Ausgangskonzentration des Aktivators.<sup>[47]</sup>

$$\ln\left(\frac{[RX]_0}{[RX]_t}\right) = -k_{akt}[M^n/n Lig]_0 t \quad (10)$$

Die Detektion des Alkyl- bzw. Arylhalogenids kann dabei unter Verwendung der Gaschromatographie (GC) - seltener der HPLC - erfolgen.<sup>[48-54]</sup>

Unter analogen kinetischen Annahmen wurde  $k_{akt}$  mit einem Makroinitiator und *tert*-Butylhydroperoxid als Radikalinitiator mit der Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt. Bei dieser Methode wird die Konzentration des Makroinitiators für die Auswertung herangezogen.<sup>[55]</sup>

Neben der zeitlichen Verfolgung der Alkyl- bzw. Arylhalogenid-Konzentration (bzw. der Konzentration des Makroinitiators bei der Methode unter Zuhilfenahme der GPC) kann der Verbrauch des Aktivators ebenfalls unter Annahme einer Kinetik pseudo-erster Ordnung zur Bestimmung von  $k_{akt}$  genutzt werden. Dabei bedient man sich der UV/Vis-Spektroskopie und

nutzt die bei einer Wellenlänge unterschiedlichen Absorptionskoeffizienten des Aktivators und des Deaktivators. Folglich kann man den zeitlichen Verlauf der Bildung des Deaktivators bei einer Wellenlänge, bei der nur der Deaktivator nicht aber der Aktivator eine Absorption aufweist, verfolgen. Um die Deaktivierung zu verhindern, wird auch hier ein Radikalfänger (meist TEMPO) hinzugefügt.<sup>[56-58]</sup>

Die Geschwindigkeitskonstante der Deaktivierung ist bisher wenig untersucht. Da der Deaktivierungsprozess sehr schnell abläuft ( $\sim 10^6$  bis  $10^8$  L mol<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>), ist die Wahl an analytischen Methoden zur Verfolgung dieses Prozesses extrem minimiert. Die einzige direkte Methode wurde von Matyjaszewski et al. beschrieben.<sup>[47]</sup> Bei dieser Methode lässt man ein freies Radikal ( $R\bullet$ ), das thermisch gebildet wird, in einer Konkurrenzreaktion mit TEMPO und einem Deaktivator-Komplex reagieren. Die entstehenden Produkte sind das R-TEMPO-Addukt ( $R$ -TEMPO) und ein R-Halogenid ( $RX$ ). Anhand von Gleichung (11) wird  $k_{deakt}$  relativ zur Geschwindigkeitskonstanten der Radikalkombination ( $k_{komb2}$ ) durch die Auftragung des Molverhältnisses von  $[RX]$  und  $[R$ -TEMPO] gegen das Molverhältnis von  $[TEMPO]$  und  $[X-Mt^{n+1}/n Lig]$  bestimmt. Die Molverhältnisse werden dabei mittels GC bestimmt.<sup>[47]</sup>

$$k_{deakt} = k_{komb2} \frac{[TEMPO]}{[X-Mt^{n+1}/n Lig]} \frac{[RX]}{[R-TEMPO]} \quad (11)^{[47]}$$

Werte für  $k_{komb2}$  sind dabei für unterschiedliche Radikale in der Literatur aufgeführt.<sup>[43,59]</sup>

$k_{deakt}$  kann auch mittels Gleichung (1) bei Kenntnis von  $K_{ATRP}$  und  $k_{akt}$  berechnet werden.<sup>[53]</sup>

Mittels ATRP wurde die Polymerisation von Monomeren wie Styrol,<sup>[60]</sup> (Meth)Acrylat,<sup>[61-63]</sup> (Meth)Acrylamid,<sup>[64,65]</sup> Acrylnitril<sup>[66]</sup> und anderen<sup>[29]</sup> beschrieben. Entscheidend sind dabei Substituenten des Monomers, die die entstehende radikalische (wachsende) Spezies stabilisieren.<sup>[67,68]</sup> Durch die hohe Toleranz des ATRP-Systems gegenüber funktionellen Gruppen ist die Bandbreite der (co)polymerisierbaren Monomere außerordentlich groß. Selbst mit demselben Katalysator und gleichen Reaktionsbedingungen weist jedes Monomer seine spezifische Wachstumsrate ( $k_p$ ) und Gleichgewichtskonstante des Atomtransfers ( $K_{ATRP}$ ) auf. Folglich müssen die Konzentration des wachsenden Radikals und die Rate der Deaktivierung nach Wechsel des Monomers neu eingestellt werden, um die gewünschte Polymerisationskontrolle zu erhalten. Die wichtigsten Stellschrauben sind dabei der Initiator und der Katalysator.<sup>[69,70]</sup>

Der Initiator bestimmt die Anzahl der wachsenden Ketten. Dabei sind eine schnelle und vollständige Initiierung entscheidend. Als potentielle Initiatoren kommen Alkyl- oder Arylhalogenide in Frage, die einen aktivierenden Substituenten in  $\alpha$ -Position, z. B. eine Aryl-,

Carbonyl- oder Allylgruppe aufweisen.<sup>[29]</sup> Für den Atomtransfer des ATRP-Gleichgewichts muss das Halogen schnell und selektiv von dem Initiator und schließlich von der schlafenden Spezies auf den Übergangsmetall-Komplex und wieder zurück migrieren. Chlorid und Bromid sind in dieser Hinsicht geeignete Halogengruppen für einen Halogentransfer. Alkylfluoride sind aufgrund der zu starken C-F-Bindung ungeeignet.<sup>[13,29]</sup> Iodid führt durch die schwache C-I-Bindung zu einer ungenügenden Polymerisationskontrolle, zudem treten durch einen heterolytischen C-I-Bindungsbruch unerwünschte Nebenreaktionen auf.<sup>[71]</sup>

Auf den Katalysator als wichtige Komponente der ATRP wird im folgenden Kapitel gesondert eingegangen.

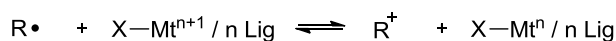
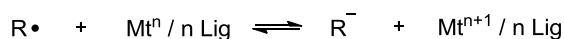
### 1.2.2 Katalysatoren für die Atomtransfer-Radikalpolymerisation

Die wichtigste Komponente eines ATRP-Systems ist der Katalysator. Dieser Übergangsmetall-Komplex bestimmt maßgeblich die Lage des Gleichgewichts und die Dynamik des Halogentransfers.<sup>[69,70]</sup> Die Anforderungen, denen der Katalysator genügen muss, um den Halogentransfer zu gewährleisten, sind folgende:

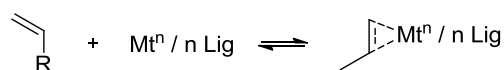
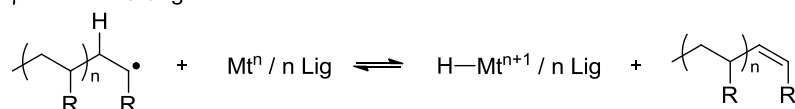
- Er muss zwei verfügbare stabile Oxidationszustände aufweisen, die durch ein Elektron voneinander getrennt sind.
- Er muss eine genügend hohe Halogenaffinität aufweisen.
- Die Koordinationssphäre des Komplexes muss um einen Liganden (Halogen) erweiterbar sein.
- Die Komplexbildung des Metalls durch den Liganden muss stark sein.

Daneben darf der Katalysator keine Eigenschaften aufweisen, die Nebenreaktionen begünstigen, da diese die katalytische Aktivität entscheidend herabsetzen. Bekannte Nebenreaktionen sind (Schema 1.7): (i) *Outer-sphere*-Elektronentransfer-Prozesse, (ii) Halogendissoziation, (iii) Disproportionierung, (iv) Monomerkoordination, (v) Bildung einer organometallischen Verbindung und (vi)  $\beta$ -H-Abstraktion. Dafür darf der Übergangsmetall-Komplex keine oder nur eine geringe Affinität zu Alkylradikalen besitzen und keine starke Lewis-Säure sein.<sup>[72-74]</sup>

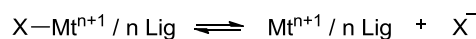
Outer-sphere-Elektronentransfer



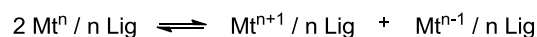
Monomerkoordination

 $\beta$ -H-Eliminierung

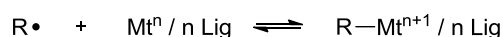
Halogendissoziation



Disproportionierung



Bildung einer metallorganischen Verbindung



Schema 1.7: Mögliche Nebenreaktionen der metallkatalysierten ATRP

Metall-Komplexe mit den Übergangsmetallen Titan,<sup>[75]</sup> Molybdän,<sup>[76-78]</sup> Rhenium,<sup>[79,80]</sup> Eisen,<sup>[81-87]</sup> Ruthenium,<sup>[24,88-90]</sup> Osmium,<sup>[91,92]</sup> Rhodium,<sup>[93,94]</sup> Kobalt,<sup>[95]</sup> Nickel,<sup>[96-99]</sup> Kupfer<sup>[23,29,100]</sup> und Palladium<sup>[101]</sup> haben bereits Anwendung in der ATRP gefunden. Die entscheidende Aufgabe des Liganden ist die Stabilisierung beider Oxidationszustände des Metalls. Weiterhin sorgt der Ligand dafür, dass sich das Übergangsmetallsalz im Polymerisationsmedium löst. N- und P-Donorliganden stellen dabei die am häufigsten verwendeten Liganden dar.<sup>[29,69,70]</sup>

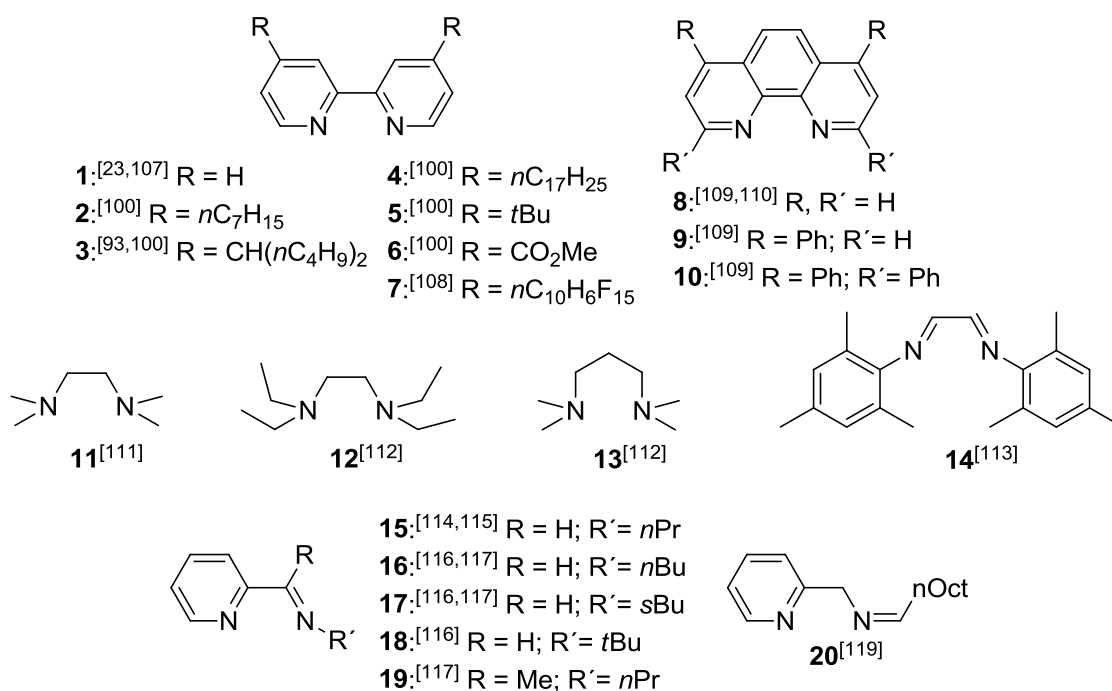
### 1.2.3 Kupfer-ATRP

Kupferkatalysatoren finden im Vergleich zu anderen Katalysatorsystemen bevorzugt Anwendung in der ATRP, was auf die kommerziell kostengünstig erhältlichen Katalysatorbestandteile (Kupferverbindung und Ligand) sowie die breite Anwendbarkeit in Bezug auf die Monomerauswahl und die Reaktionsbedingungen zurückzuführen ist. Aufgrund einer Vielzahl an untersuchten Kupferkatalysatoren und der hohen Effizienz der Kupfer-ATRP und ist diese zudem am besten verstanden.<sup>[29,30,67,102,103]</sup> Der Kupferkatalysator wird (als Kupfer(I)-Komplex) meist *in situ* aus einer Kupferquelle und dem Liganden generiert. Das Verhältnis Kupferquelle zu Ligand ist von der Zähigkeit des Liganden abhängig. Als Kupferquellen werden am häufigsten Kupferhalogenide verwendet.

Untersuchungen mit Kupfercarboxylat und -hexafluoridophosphat haben gezeigt, dass die Polymerisationsgeschwindigkeit der ATRP im Vergleich zu Systemen mit Kupferhalogeniden deutlich höher, die Polymerisationskontrolle jedoch verringert ist.<sup>[104,105]</sup>

In der Kupfer-ATRP finden vor allem neutrale zwei-, drei- und vierzählige N-Donorliganden Anwendung, einige dieser Liganden werden im Folgenden vorgestellt. Ferner werden auch fünf- und sechszählige Liganden verwendet, diese werden hier nicht gezeigt.

Abbildung 1.2 zeigt ausgewählte literaturbekannte zweizählige Liganden, die in der kupferkatalysierten ATRP eingesetzt wurden, dabei wurden die vorgestellten Liganden ausschließlich in Verbindung mit Kupferhalogeniden verwendet. Dadurch, dass das Kupfer(I)-Ion eine tetraedrische Koordinationsgeometrie bevorzugt, werden zwei Äquivalente eines zweizähligen Liganden und einem Äquivalent der Kupferverbindung unter Bildung eines kationischen Komplexes eingesetzt. Derartige Bis(chelat)-Aktivator-Komplexe wurden mit 2,2'-Bipyridin und seinen Derivaten sowie von Pyridin-Iminliganden strukturell charakterisiert.<sup>[106]</sup>



**Abbildung 1.2:** Zweizählige N-Donorliganden, die Anwendung in der Cu-ATRP finden

Der erste Ligand, der für die kupferkatalysierte ATRP verwendet wurde, war der zweizählige Ligand 2,2'-Bipyridin (bpy, **1**). Die Polymerisation von Styrol, Methacrylat und Methylmethacrylat weist dabei einen linearen Anstieg der mittleren Molmassen mit dem Umsatz und Übereinstimmung mit den theoretischen Molmassen sowie niedrige Polydispersitäten ( $M_w/M_n = 1.2-1.5$ ) auf.<sup>[23,107]</sup> Da der Kupferkatalysator des Liganden bpy im unpolaren Polymerisationsmedium heterogen vorliegt, was weiterführende kinetische Untersuchungen und die Bandbreite der Einsatzmöglichkeiten limitiert, wurden substituierte Bipyridine (**2-7**) untersucht.<sup>[93,100]</sup> Die Kupfer-Komplexe mit in 4,4'-Position substituierten bpy-Derivaten als Liganden (**2-5**) weisen aufgrund der besseren Löslichkeit der Cu(II)-Spezies eine höhere Deaktivierungsrate und damit eine im Hinblick auf die Polymerisationskontrolle ( $M_w/M_n \sim 1.05$ ) höhere Aktivität auf als die Katalysatoren mit **1**. Dabei wurde ein Einfluss der Substituenten auf die Polymerisationsgeschwindigkeit und Polymerisationskontrolle der ATRP festgestellt. Demnach verringern elektronenschiebende Substituenten wie

*tert*-Butyl in **5** das Redoxpotential der Kupferkomplexe, begünstigen die Oxidation und führen damit zu einer höheren Polymerisationsgeschwindigkeit. Kupfer(I)-Komplexe mit Liganden, die elektronenziehende Substituenten enthalten (**6**), sind mit einem hohen Redoxpotential hingegen so stabil, dass eine Halogenabstraktion von der schlafenden Spezies nicht favorisiert ist, und eine langsame Polymerisation beobachtet wird.<sup>[100,108]</sup> Bei 1,10-Phenanthrolin (**8**, phen) und seinem Derivat **9** wurde derselbe Zusammenhang zwischen der Löslichkeit der Komplexe und der ATRP-Kontrolle festgestellt wie bei Komplexen des Liganden **1** und seinen Derivaten. Zusätzlich wurde mit dem Liganden **10** der Einfluss von Substituenten in 2- und 9-Position auf die ATRP-Aktivität der entsprechenden Kupfer-Komplexe untersucht. Hierbei wurde eine unkontrollierte ATRP mit Polydispersitäten von 2.0 beobachtet. Die schlechte Polymerisationskontrolle ist auf die sterische Hinderung um das Kupferzentrum zurückzuführen, die einen Halogentransfer erschwert.<sup>[109,110]</sup> Neben **1**, **8** sowie ihren Derivaten haben auch aliphatische Diaminliganden Anwendung in der ATRP gefunden. Kupfer-Komplexe des Liganden *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin (TMEDA, **11**) sind aktiv in der ATRP von Styrol, Methacrylat und Methylmethacrylat, dabei ist die Polymerisation aller Monomere mit Polydispersitäten um 1.4 kontrolliert.<sup>[111]</sup> Substituenten an den Amin-Stickstoffatomen mit einem höheren sterischen Anspruch (**12**) führen zu einer schlecht kontrollierten kupferkatalysierten ATRP. Auch die Variation der Brückeneinheit von Ethylen zu Propylen (**13**) führt zu einer Kupfer-ATRP, die schlecht kontrolliert ist.<sup>[112]</sup> Aufgrund des sterischen Anspruchs sind Diaryldiiminliganden wie **14** ungeeignet für die kupferkatalysierte ATRP von Styrol, da Polymere mit viel zu hohen mittleren Molmassen und Polydispersitäten zwischen 1.5 und 1.7 entstehen.<sup>[113]</sup> Neben Diiminliganden wurden auch eine Vielzahl zwei-zähliger Pyridin-Iminliganden (**15-19**) auf ihre Aktivität in der Kupfer-ATRP untersucht.<sup>[114-118]</sup> Bei allen beschriebenen Polymerisationsstudien mit Katalysatoren der Liganden **15** bis **19** steigen die mittleren Molmassen linear mit dem Umsatz und weichen in geringem Maße von den theoretischen Molmassen ab. Aktivitätsunterschiede wurden vor allem in Abhängigkeit vom Substituenten am Imin-Stickstoffatom festgestellt, wobei bei der ATRP mit Kupferkatalysatoren der Liganden mit *n*-Alkylgruppen (**15-17**) Polymere mit niedrigeren Polydispersitäten (~1.3) hergestellt werden als mit Katalysatoren der Liganden **18** und **19** mit verzweigten Alkylgruppen ( $M_w/M_n > 1.5$ ). Auch in der Polymerisationsgeschwindigkeit wurden Unterschiede beobachtet: die Katalysatorsysteme mit **15**, **16** und **19** bedingen eine schnellere Polymerisation als die Systeme mit **17** und **18**. Komplexe der Pyridin-Iminliganden wie **20**, die keine Konjugation der Doppelbindung aufweisen, katalysieren eine schnellere

Polymerisation als die zuvor beschriebenen Komplexe konjugierter Ligandenanaloge. Dabei werden keine Einbußen in der Polymerisationskontrolle beobachtet.<sup>[119]</sup>

Dreizählige N-Donorliganden, die in der kupferkatalysierten ATRP bereits Verwendung gefunden haben, sind in Abbildung 1.3 beispielhaft gezeigt. Dreizählige Liganden werden in einem 1/1-Verhältnis zum Kupferhalogenid eingesetzt, dabei entstehen vierfach koordinierte neutrale Komplexe als Katalysator-Komplexe, auch hier wurden strukturell charakterisierte Komplexe bereits beschrieben.<sup>[29,70]</sup>

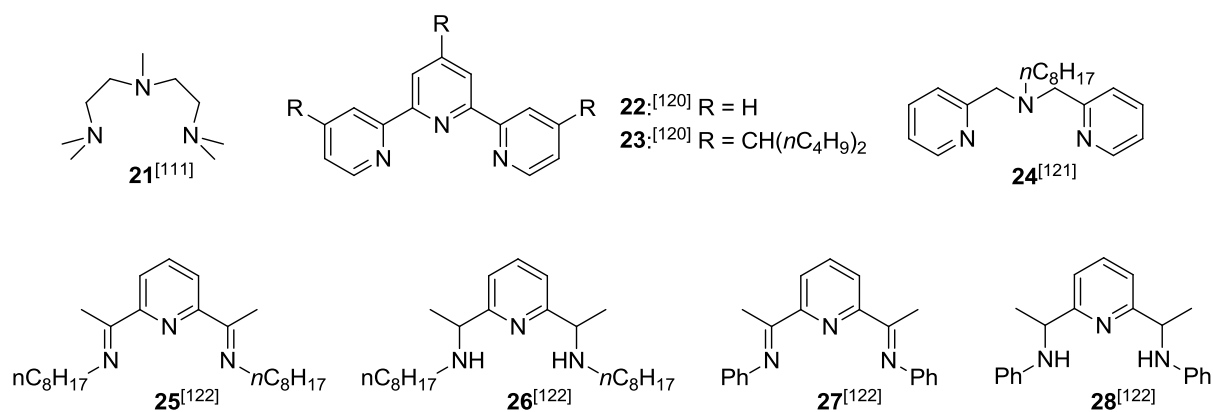


Abbildung 1.3: Dreizählige N-Donorliganden, die Anwendung in der Cu-ATRP finden

Der dreizählige aliphatische Aminligand **21** (PMDETA) zeigt in der kupferkatalysierten ATRP von Styrol, Methacrylat und Methylmethacrylat eine höhere Polymerisationsgeschwindigkeit als der zweizählige analoge Ligand **11**. Die Polymerisation von Styrol und Methacrylat folgt einer Kinetik erster Ordnung, bei der Polymerisation von Methylmethacrylat deutet die Auftragung von  $\ln([M]_0/[M]_t)$  mit einem nichtlinearen Verlauf auf Abbruchreaktionen hin. Niedrige Polydispersitäten (Styrol: 1.3; Methacrylat: 1.05; Methylmethacrylat: 1.15) und ein linearer Anstieg der mittleren Molmassen mit dem Umsatz bei allen Polymerisationen weisen dennoch auf eine hohe Polymerisationskontrolle hin. Die mittleren Molmassen weichen dabei nicht von den theoretischen ab.<sup>[111]</sup> Die Terpyridinliganden **22** (tpy) und **23** (tNtpy) machen den Einfluss der Löslichkeit des Katalysator-Komplexes auf die Aktivität deutlich. So ist das Polymerisationsmedium mit **22** heterogen und eine unkontrollierte Polymerisation mit einer deutlichen Abweichung der mittleren Molmassen von den theoretischen Molmassen und hohe Polydispersitäten sind die Folge. Die ATRP mit dem Kupferkatalysator des Liganden **23** ist anfangs homogen, jedoch wird im Verlauf der Polymerisation eine Grünfärbung des Polymerisationsmediums beobachtet, was auf eine Akkumulation der Kupfer(II)-Spezies hindeutet. Dennoch ist die Polymerisation kontrolliert mit Polydispersitäten unter 1.2 und einem linearen Anstieg der mittleren Molmassen mit dem Umsatz.<sup>[120]</sup> Der Kupfer-Komplex mit dem Picolylaminliganden **24**

(BPMOA) wurde in der ATRP von Styrol, Methacrylat und Methylmethacrylat getestet. Die Polymerisation der drei Monomere weist eine Kinetik erster Ordnung auf und ist kontrolliert ( $M_w/M_n < 1.2$ ).<sup>[121]</sup> Die Katalysatorsysteme mit den Liganden **25-27** polymerisieren jeweils unterschiedliche Monomere.<sup>[122]</sup> Das System **25** / CuBr z. B. hat lediglich eine Aktivität in der Polymerisation von Methylmethacrylat, wobei die ATRP eine gute Polymerisationskontrolle aufweist. Die Polymerisation von Styrol und Methacrylat verläuft sehr langsam. Die Methylmethacrylat-Polymerisation mit **26** / CuBr ist nicht kontrolliert mit mittleren Molmassen, die höher sind als die theoretischen, und einer Polydispersität von 1.6. Die Styrol-ATRP hingegen verläuft schnell und ist kontrolliert. Auch das System **27** / CuBr zeigt nur eine Aktivität in der Polymerisation von Methylmethacrylat, diese ist jedoch nicht kontrolliert. **28** / CuBr als Katalysator ist unabhängig vom Monomer in der ATRP nicht aktiv.<sup>[122]</sup>

Vierzählige Liganden unterschiedlicher Verzweigungsgrade und mit unterschiedlichen N-Donoren (Abbildung 1.4) sind ebenfalls in der Kupfer-ATRP etabliert, sie gehören zu den aktivsten Liganden, weil sie meist die Cu(II)-Spezies stärker stabilisieren. Diese Liganden werden in einem 1/1-Verhältnis zur Kupferverbindung unter Entstehung eines vierfach koordinierten kationischen Aktivator-Komplexes eingesetzt.<sup>[70]</sup> Auch hierbei basieren die vorgestellten Systeme ausschließlich auf Kupferhalogeniden.

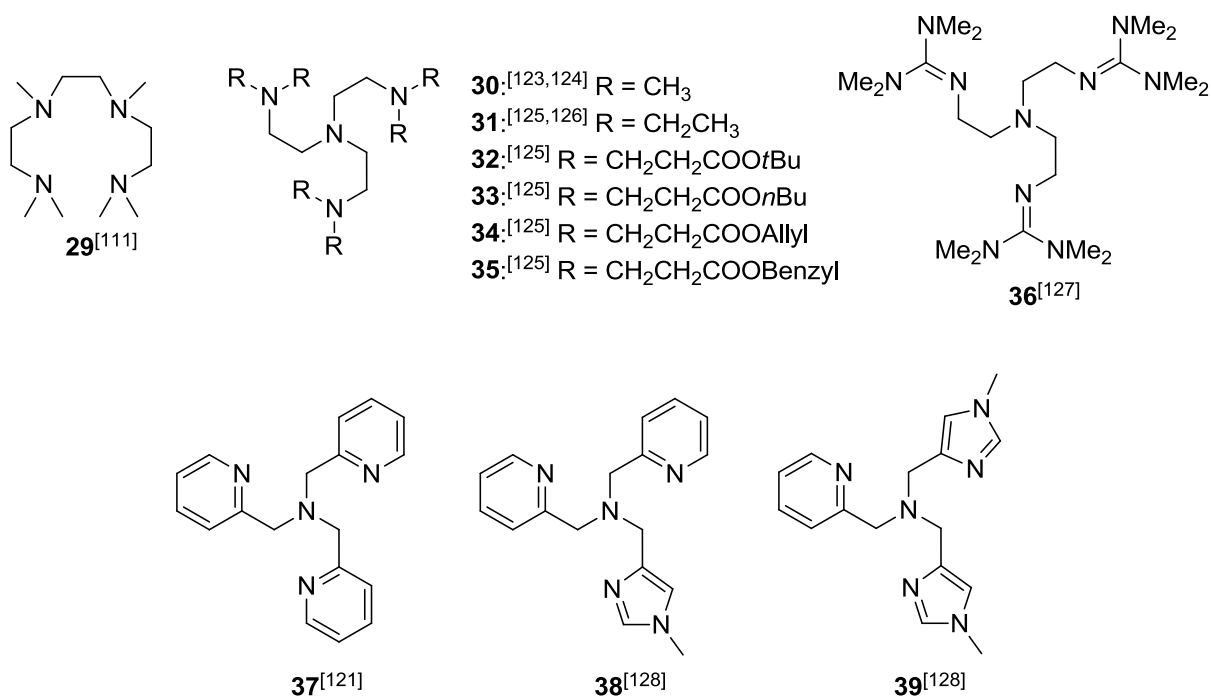
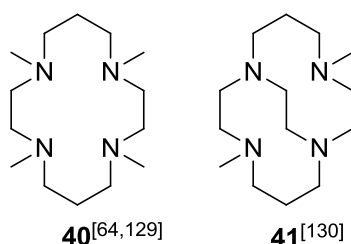


Abbildung 1.4: Vierzählige N-Donorliganden, die Anwendung in der Cu-ATRP finden

Der Kupfer-Komplex mit dem linearen aliphatischen Ligand **29** (HMTETA) weist eine hohe Aktivität in der ATRP von Styrol, Methylmethacrylat und Methacrylat auf. Die mittleren Molmassen steigen linear mit dem Umsatz und weichen nicht von den theoretischen Molmassen ab, dabei werden niedrige Polydispersitäten ( $M_w/M_n \sim 1.1$ ) beobachtet.<sup>[111]</sup> Der verzweigte vierzählige Ligand **30** ( $\text{Me}_6\text{tren}$ ) gehört zu den aktivsten Liganden in der Kupfer-ATRP. Die hohe Aktivität des Kupfer-Komplexes mit **30** wurde sowohl in der ATRP von Acrylaten, als auch von weniger aktiven Monomeren wie 4-Vinylpyridin bestätigt.<sup>[123,124]</sup> Ein Verlust an Polymerisationskontrolle wurde bei höheren Umsätzen beobachtet, der auf die schlechte Löslichkeit der Kupfer(II)-Spezies zurückgeführt wurde. Um diese Einschränkung zu umgehen, wurden tren-Liganden mit unterschiedlichen Substituenten synthetisiert (**31-35**).<sup>[125]</sup> Die bessere Löslichkeit der Komplexe äußert sich dabei in einer ATRP durch eine höhere Kontrolle über die Molmassen und niedrigere Polydispersitäten ( $M_w/M_n < 1.2$ ) auch in einer unpolaren Reaktionsumgebung. Der höhere sterische Anspruch der substituierten tren-Derivate resultiert jedoch in einer langsameren Polymerisation, die in der Polymerisation von Methylmethacrylat für die Polymerisationskontrolle von Vorteil ist. Dieser Effekt wurde auch bei der Polymerisation von *n*-Butylacrylat mit dem Kupfer-Komplex des Liganden **31** beobachtet.<sup>[126]</sup> Mit dem Guanidinliganden **36** ( $\text{TMG}_3\text{tren}$ ) wurde die kupferkatalysierte Styrol-, Methylmethacrylat-, Acrylonitril- und *n*-Butylacrylat-ATRP durchgeführt. Bei der Styrol-ATRP wurde nur durch Zugabe von Cu(0) und Ethylencarbonat als Lösungsmittel eine kontrollierte Polymerisation erreicht. Für die ATRP von Methylmethacrylat und Acrylonitril ist ein Initiator/Katalysator-Verhältnis von 1/0.5 ausreichend für eine kontrollierte Polymerisation mit niedrigen Polydispersitäten. In Bezug auf die ATRP von *n*-Butylacrylat ist der Katalysator mit **36** genauso aktiv wie der Katalysator mit **30** als Ligand.<sup>[127]</sup> Die Styrol- und Methacrylat-ATRP mit dem vierzähligen Liganden **37** (TPMA) verläuft kontrolliert mit Polydispersitäten von 1.07 und 1.05, dabei ist ein Initiator/Katalysator-Verhältnis von 1/0.2 ausreichend, um die hohe Polymerisationskontrolle zu erreichen.<sup>[121]</sup> Komplexe der Liganden mit Imidazolgruppen (**38** und **39**) weisen die gleiche Aktivität in der kupferkatalysierten ATRP auf wie Komplexe des Liganden mit Pyridingruppen (**37**).<sup>[128]</sup>



**Abbildung 1.5: Vierzählige zyklische N-Donorliganden, die Anwendung in der Cu-ATRP finden**

Die kupferkatalysierte ATRP unterschiedlicher Monomere mit den vierzähligen zyklischen Liganden **40** (Me<sub>4</sub>Cyclam) und **41** (Cyclam-B, Abbildung 1.5) wurde von Matyjaszewski und Brittain betrachtet. Kupfer-Komplexe mit **40** wurden in der ATRP der Acrylamide *N,N*-Dimethylacrylamid, *N-tert*-Butylacrylamid und *N*-(2-Hydroxypropyl)methacrylamid eingesetzt, wo sie eine schnelle jedoch unkontrollierte Polymerisation katalysieren.<sup>[64,129]</sup> Die ATRP von *n*-Butylacrylat katalysiert durch den Kupfer-Komplex mit **41** als Ligand verläuft sehr schnell und ist kontrolliert.<sup>[130]</sup>

Für eine Vielzahl der oben aufgeführten Liganden wurden  $k_{akt}$ ,  $k_{deakt}$  und  $K_{ATRP}$  bestimmt, was die direkte Korrelation der katalytischen Aktivität mit der Ligandenstruktur ermöglicht.<sup>[102]</sup> Die allgemeine Erkenntnis dieser Studie war, dass  $K_{ATRP}$  sowohl durch ein höheres  $k_{akt}$ , als auch durch ein niedrigeres  $k_{deakt}$  erhöht wird, und dass  $k_{akt}$  deutlicher zu einer Änderung von  $K_{ATRP}$  beiträgt. Zudem wurden aus den  $k_{akt}$ - und  $K_{ATRP}$ -Werten Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen in Bezug auf die Ligandenstruktur abgeleitet. Demnach hängt die katalytische Aktivität von folgenden strukturellen Eigenschaften der Liganden ab:

- Anzahl an N-Atomen (tetradentat > tridentat > bidentat)
- Brückeneinheit zwischen den N-Atomen (Ethylen >> Propylen > Butylen) bzw. dem Bisswinkel
- Topologie des Liganden (zyklisch ~ verbrückt > verzweigt > zyklisch ~ linear)
- N-Donoreinheit (Pyridin ~ Alkylamin > Alkylimin > Arylimin > Arylamin)
- Sterischer Anspruch des Liganden (sterisch wenig anspruchsvolle Liganden sind aktiver).

Anhand vieler Kupfer-Systeme wurde der Zusammenhang zwischen dem Redoxpotential der Katalysatoren und der katalytischen Aktivität bzw.  $K_{ATRP}$ , die in Kapitel 1.2.1 erläutert wurde, bestätigt. Dabei wurde gezeigt: je niedriger das Redoxpotential des Katalysators, desto höher ist seine ATRP-Aktivität und damit auch das  $K_{ATRP}$ .<sup>[131]</sup>

Für den Deaktivierungsprozess ist die Kupfer(II)-Spezies, die im ATRP-Prozess gebildet wird, essentiell. Mit strukturell charakterisierten Kupfer(II)-Komplexen konnte jedoch kein Zusammenhang zwischen strukturellen Eigenschaften der Komplexe und den Geschwindig-

keitskonstanten der Deaktivierung der entsprechenden Katalysatorsysteme aufgestellt werden.<sup>[106]</sup> Folglich wirft der Zusammenhang zwischen der Deaktivatorstruktur und der ATRP-Aktivität weiterhin Fragen auf.

### 1.2.4 Eisen-ATRP

Die Verfügbarkeit, Erschwinglichkeit und geringe Toxizität von Eisenverbindungen macht Eisenkatalysatoren wie in vielen anderen Bereichen<sup>[132]</sup> auch in der ATRP attraktiv, sodass sich die eisenkatalysierte ATRP neben der kupferkatalysierten ATRP durchgesetzt hat. Insgesamt sind jedoch weniger aktive Eisenkatalysatoren beschrieben worden, als es bei Kupfer-basierten Systemen der Fall ist. Dies ist auch der Grund, warum bislang nur wenig mechanistische Studien zur Aktivität von Eisenkatalysatoren beschrieben wurden.

Wie in der Kupfer-ATRP wird der Aktivator-Komplex bei der Eisen-ATRP *in situ* aus einer Fe(II)-Verbindung und dem Liganden generiert. Im ATRP-Prozess liegt die Fe(II)- mit einer Fe(III)-Spezies im Gleichgewicht. Im Gegensatz zu Kupfer zeigt Eisen eine vielseitigere Präferenz bei den Liganden. Neben N-Donorliganden werden P-, O-, C- und gemischte Liganden verwendet.<sup>[29,69,70]</sup> Im Folgenden wird näher auf Katalysatoren mit N-Donorliganden eingegangen. Die Eisen-ATRP mit P-, O-, C- und gemischten Liganden wird hier nicht betrachtet.

Die ATRP-Aktivität von Eisenkatalysatoren mit einzähnigen Liganden (Abbildung 1.6, **42-45**) wurde von den Arbeitsgruppen um Matyjaszewski und Zhu beschrieben. Die Styrol-ATRP mit **42** ist zwar heterogen, zeigt aber eine Kinetik erster Ordnung und ist kontrolliert mit Polydispersitäten von 1.2 und mittleren Molmassen, die den theoretischen entsprechen. Bei der ATRP von Methylmethacrylat wirkt sich die Heterogenität von **42** negativ auf die Kontrolle aus ( $M_w/M_n \sim 1.5$ ), dieser Effekt kann durch die Verwendung des besser löslichen Katalysators **43** abgemildert werden, sodass die Polydispersität sinkt ( $M_w/M_n < 1.4$ ).<sup>[82]</sup> Auch die Katalysatorsysteme mit dem wasserlöslichen Liganden Tris(1,6-dioxaheptyl)amin (**44** und **45**) führen zu einer heterogenen ATRP. Dabei ist die Styrol-ATRP trotzdem kontrolliert, mit einer linearen Entwicklung der mittleren Molmassen mit dem Umsatz und einem Polydispersitätsbereich von 1.2 bis 1.5. Das System auf Bromid-Basis (**45**) kontrolliert die Polymerisation in größerem Maße als das Chlorid-System (**44**).<sup>[133]</sup>

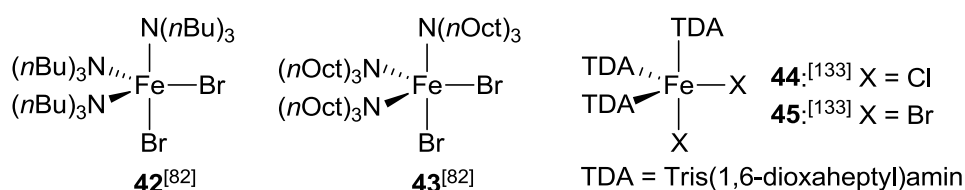


Abbildung 1.6: In der ATRP verwendete Eisen-Komplexe mit einzähnigen Liganden

Abbildung 1.7 zeigt Eisenkatalysatoren mit zweizähligen N-Donorliganden, die in der Literatur beschrieben wurden. Zu den ersten zweizähligen N-Donorliganden, die in der ATRP verwendet wurden, gehörte das bpy-Derivat 4,4'-Di-5-nonyl-2,2'-bipyridin (dNbpy, **46**). Die ATRP von Styrol mit dem Katalysator **46** ist heterogen und verläuft langsam (64% Umsatz nach 21 h).<sup>[82]</sup> Mit einer Polydispersität von  $\sim 1.3$  und mit dem Umsatz linear ansteigenden mittleren Molmassen, die mit den theoretischen Molmassen übereinstimmen, ist die Polymerisation kontrolliert. Die Polymerisationsgeschwindigkeit und -kontrolle kann durch Zugabe des einzähligen Liganden  $N(nBu)_3$  erheblich verbessert werden (87% Umsatz nach 8 h,  $M_w/M_n < 1.2$ ).<sup>[82]</sup>

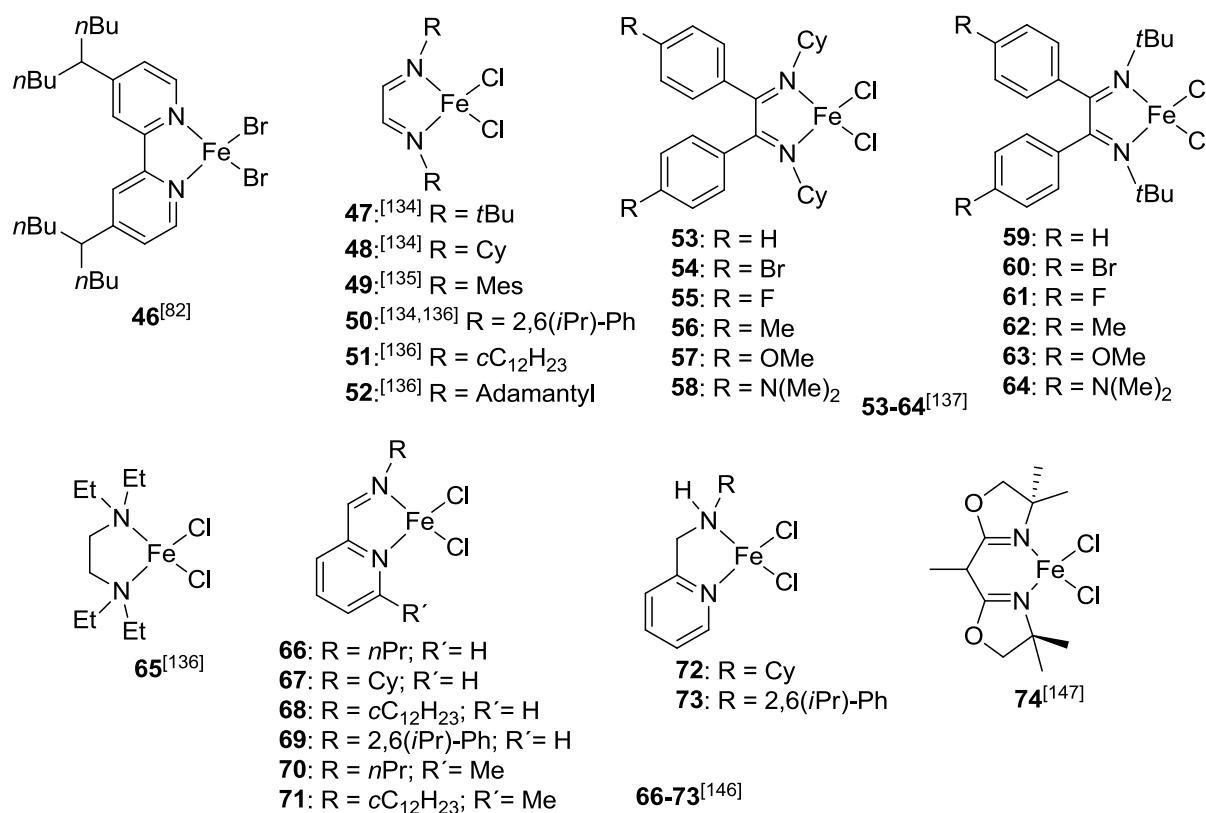
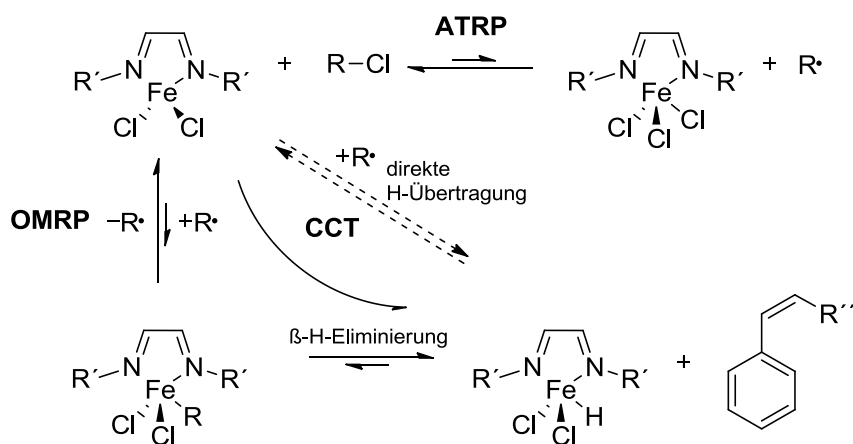


Abbildung 1.7: In der ATRP verwendete Eisen-Komplexe mit zweizähligen Liganden

Die Arbeitsgruppe um Gibson hat eine Vielzahl an  $\alpha$ -Diimin-Eisen-Komplexen (**47-64**) in der Styrol- und Methylmethacrylat-ATRP untersucht.<sup>[134-137]</sup> Gibson et al. stellten dabei fest, dass abhängig von den Substituenten R die Polymerisation nach dem ATRP-Mechanismus oder einem anderen Mechanismus ablaufen kann. Mit Eisen-Komplexen alkylsubstituierter Diiminliganden verläuft die Polymerisation nach dem ATRP-Mechanismus und ist kontrolliert mit niedrigen Polydispersitäten ( $\sim 1.2$ ) und mittleren Molmassen, die den theoretischen entsprechen. Mit Eisen-Komplexen arylsubstituierter Diimine hingegen wird ein anderer Mechanismus beobachtet, wobei kein linearer Anstieg von  $\ln([M]_0/[M]_t)$  gegen die Zeit und der mittleren Molmasse gegen den Umsatz auftritt. Dabei sind die mittleren

Molmassen sehr viel kleiner als die theoretischen Molmassen und die Polydispersitäten relativ hoch ( $>1.5$ ). Zudem wurden anders als bei der ATRP mit Eisen-Komplexen der Alkyldiiminliganden im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum Olefingruppen als Endgruppen beobachtet.<sup>[134-137]</sup> Der neben der ATRP mögliche Prozess beruht auf der Eigenschaft der Eisen-Komplexe ein Alkylradikal unter Ausbildung einer metallorganischen Verbindung zu addieren. Durch diese Eigenschaft der Eisenkatalysatoren, wird ein Gleichgewicht ausgebildet, unter dem ebenfalls eine Polymerisation stattfindet, die als organometallkatalysierte Radikalpolymerisation (OMRP) bezeichnet wird.<sup>[138-140]</sup> Diese Eisenkatalysatoren sind somit für die ATRP zwar ungeeignet, katalysieren jedoch eine andere Art der Polymerisation, die ebenfalls zu den kontrolliert radikalischen Polymerisationsmethoden gehört. Die metallorganische Spezies in der OMRP kann durch eine  $\beta$ -H-Eliminierung zu einem Metallhydrid und einem Olefin reagieren. Dieser als *Catalytic Chain Transfer* (CCT) bezeichnete Prozess, der als Nebenreaktion auftritt, stellt eine Methode zur Synthese von Polymeren mit niedrigen Molmassen dar und basiert auf der freien radikalischen Polymerisation.<sup>[141,142]</sup> Der CCT kann auch durch einen direkten H-Transfer von einem Radikal auf den Aktivator erfolgen. Gibson beschreibt, dass die Prozesse sowohl der ATRP als auch der OMRP nicht zwangsläufig unabhängig voneinander sind, sondern durch die Gleichgewichte, die in Schema 1.8 dargestellt sind, miteinander verknüpft sind.



Schema 1.8: Konkurrenz zwischen ATRP, OMRP und CCT für  $\alpha$ -Diimin-Eisenkatalysatoren

Das bevorzugte Auftreten der ATRP oder des CCT unter Verwendung von unterschiedlichen Liganden konnte die Arbeitsgruppe mit dem Spin-Zustand der Eisen(III)-Spezies (Deaktivator) korrelieren.<sup>[143,144]</sup> Dabei wurde festgestellt, dass Eisen(III)-Komplexe mit alkylsubstituierten Liganden, die als ATRP-Deaktivatoren fungieren, ein high-spin-Eisen-Zentrum aufweisen. Deaktivator-Komplexe der Arylimin-Eisenkatalysatoren, die das Auftreten der CCT fördern, sind Eisen(III)-Komplexe, die einen *intermediate-spin*-Zustand besitzen. Diese Korrelation wurde durch eine Studie von Johansson und Swart in Frage gestellt. Sie zeigten anhand von DFT-Untersuchungen, dass der Spin-Zustand nicht von den Liganden beeinflusst wird und folgerten, dass die katalytische Aktivität der Alkyl- bzw. Aryldiimin-Eisenkomplexe in der ATRP bzw. der CCT auf elektronische Eigenschaften der Liganden zurückzuführen ist. Elektronenziehende bzw. -schiebende Substituenten beeinflussen demnach die Energien der ATRP bzw. des CCT. Zusätzlich verstärkt die Notwendigkeit der Reorganisation zur Bildung der Intermediate diesen Effekt.<sup>[145]</sup>

Die Polymerisation von Styrol und Methylmethacrylat mit dem vierfach koordinierten Fe(II)-Komplex **65** mit dem Diaminliganden *N,N,N',N'*-Tetraethylethylendiamin folgt einer Kinetik erster Ordnung und ist kontrolliert ( $M_w/M_n < 1.4$ ).<sup>[136]</sup> Gibson wiederum beschrieb die ATRP von Styrol und Methylmethacrylat mit Iminopyridin- und Aminopyridin-Eisen-Komplexen (**66-73**).<sup>[146]</sup> Die Komplexe **66** bis **73** sind aktiv in der ATRP von Styrol, wobei die Aktivität von **72** und **73** im Vergleich zu den anderen Komplexen deutlich höher ist. Die Polymerisationskontrolle ist bis auf die ATRP mit **69** und **73** gut mit mittleren Molmassen, die den theoretischen entsprechen und Polydispersitäten unter 1.40; die ATRP mit **69** und **73** ist unkontrolliert mit mittleren Molmassen, die kleiner sind als die theoretischen und Polydispersitäten über 1.5. Neben der Styrol-ATRP wurde die Aktivität der Katalysatoren **66** bis **71** auch in der ATRP von Methylmethacrylat untersucht. Dabei wurde gezeigt, dass lediglich der Komplex **71** die ATRP von Methylmethacrylat katalysiert, wobei die Polymerisationskontrolle mit mittleren Molmassen, die geringfügig von der theoretischen abweichen, und einer Polydispersität von 1.49 mäßig ist. Die Komplexe **66** bis **70** sind hier nicht aktiv. Die ATRP mit dem Komplex **74** verläuft sehr langsam und ist mäßig kontrolliert, wobei die mittleren Molmassen gut mit den theoretischen übereinstimmen, die Polydispersitäten jedoch mit 1.40 bis 1.58 relativ hoch sind.<sup>[147]</sup>

Eisen-Komplexe mit dreizähligen Liganden, die in der ATRP verwendet wurden, sind in Abbildung 1.8 dargestellt.

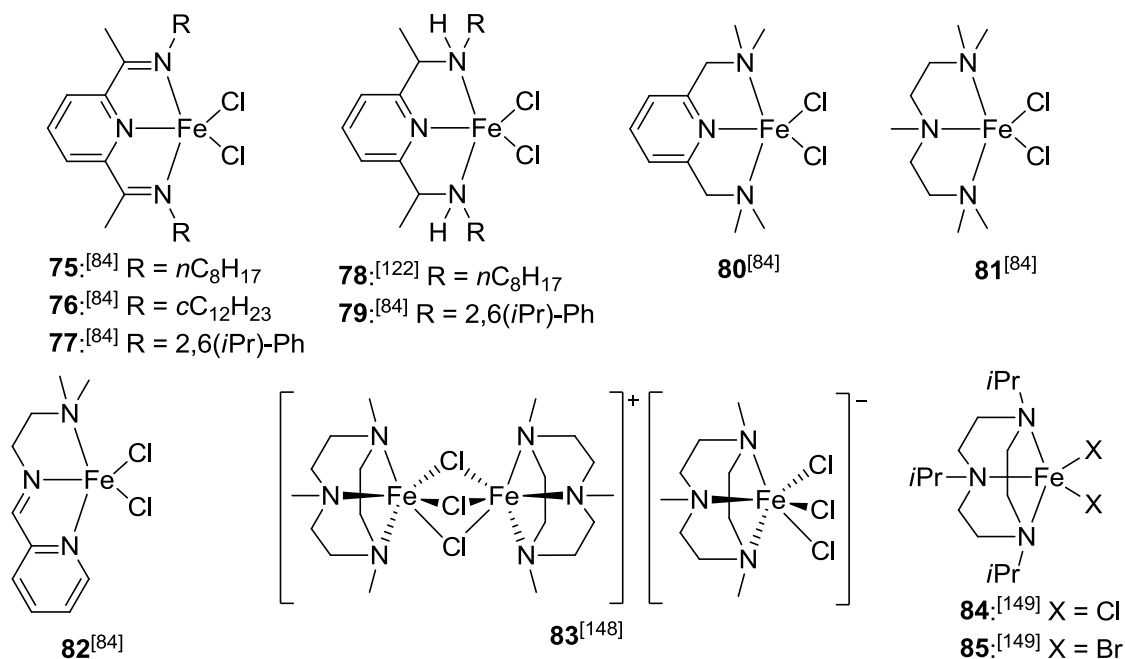


Abbildung 1.8: In der ATRP verwendete Eisen-Komplexe mit dreizähligen Liganden

Der von Gobelt und Matyjaszewski in der ATRP verwendete Komplex **75** ist in der Polymerisation von Styrol und Methylacrylat nicht aktiv.<sup>[84]</sup> Bei der ATRP von Methylmethacrylat wird die Polymerisation zwar katalysiert, jedoch wird eine Abweichung von der Kinetik erster Ordnung beobachtet. Korrespondierend dazu wird ein Anstieg in der Polydispersität von 1.21 bei 5% Umsatz auf 1.68 bei 42% Umsatz beobachtet. Zudem sprechen im Vergleich zu den theoretischen zu hohe mittlere Molmassen für eine mäßige Polymerisationskontrolle.<sup>[84]</sup> Der analoge Komplex mit dem Aminliganden (**78**) weist ebenfalls keine katalytische Aktivität in der ATRP von Styrol und Methacrylat auf. Die Methylmethacrylat-ATRP wird zwar katalysiert, ist jedoch unkontrolliert.<sup>[122]</sup> Die Komplexe **76**, **77** und **79-82** katalysieren die ATRP von Styrol. Die Substitution am Liganden und die N-Donoreinheit beeinflussen die Polymerisationsaktivität entscheidend, dabei nimmt die Aktivität folgendermaßen ab: Alkylamin ~ Pyridin > Alkylimin >> Arylimin > Arylamin.<sup>[84]</sup> Wie bei den Komplexen mit zweizähligen  $\alpha$ -Diiminliganden tritt auch mit fünffach koordinierten Eisen-Komplexen mit Arylimin- und -aminliganden CCT und nicht ATRP auf. Im Vergleich zu den vierfach koordinierten  $\alpha$ -Diimin-Eisen-Komplexen ist die Polymerisation mit den fünffach koordinierten Komplexen langsamer. Der ionische mehrkernige Komplex **83**, der von Nagashima et al. beschrieben wurde, zeigt eine hohe katalytische Aktivität in der ATRP von Styrol und Methylmethacrylat.<sup>[148]</sup> Mit diesem Katalysator wurden Polymere mit mittleren Molmassen, die den theoretischen entsprechen,

und einer Polydispersität von 1.2 in hohen Umsätzen hergestellt.<sup>[148]</sup> Dieselbe Arbeitsgruppe berichtete von der Anwendung weiterer Komplexe mit tacn-Liganden in der ATRP (**84** und **85**). Diese weisen eine hohe Aktivität in Bezug auf die Polymerisationsgeschwindigkeit und -kontrolle in der Polymerisation von Styrol, Methylmethacrylat und Butylacrylat auf.<sup>[149]</sup>

Auch Eisen-Komplexe mit vierzähligen Liganden wurden in die ATRP eingeführt (Abbildung 1.9). Die Aktivität der Komplexe **86-89** wurde in der ATRP von Methylmethacrylat von der Arbeitsgruppe um Nagashima getestet.<sup>[150]</sup> Unter diesen Komplexen ist **86** aufgrund der sterisch weniger anspruchsvollen Substituenten R am aktivsten. Dabei wird eine Kinetik erster Ordnung beobachtet, die mittleren Molmassen jedoch sind signifikant höher als die theoretischen, womit die ATRP unkontrolliert ist.<sup>[150]</sup>

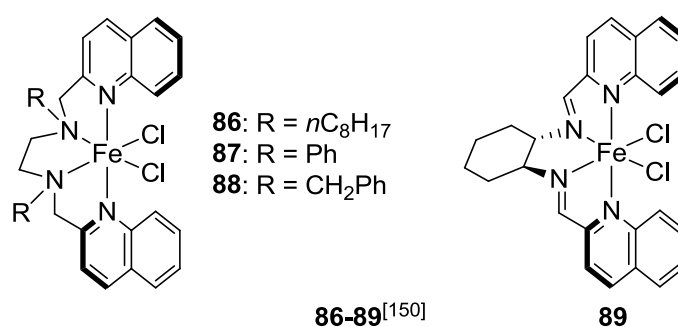
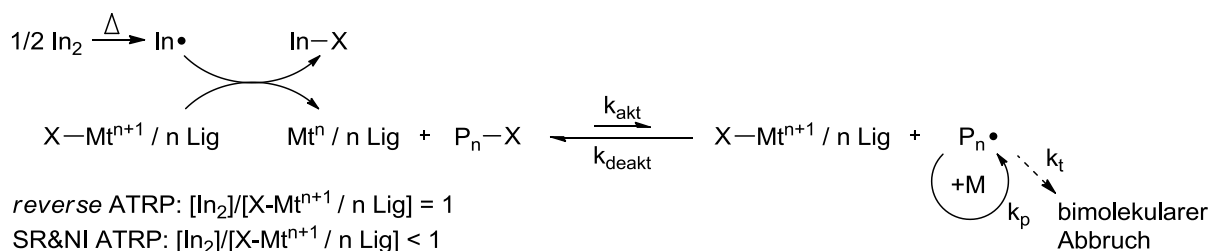


Abbildung 1.9: In der ATRP verwendete Eisen-Komplexe mit vierzähligen Liganden

### 1.2.5 Weiterentwicklungen

In der normalen ATRP wird der Katalysator in seiner reduzierten Form eingesetzt und befindet sich nach der Initiierung mit seiner oxidierten Form im Gleichgewicht. Die Luft- und Wasserempfindlichkeit der Katalysatoren stellt eine Einschränkung für die ATRP sowohl im labortechnischen, vor allem aber im industriellen Bereich dar.<sup>[151,152]</sup> Um diese Einschränkung zu umgehen, wurden Methoden entwickelt, die von dem Übergangsmetall-Komplex in seiner höheren Oxidationsstufe ausgehen und unterschiedliche chemische Reaktionen nutzen, um den Aktivator-Komplex zu generieren und damit die ATRP zu starten.<sup>[153]</sup> Nach der Art der „Initiierung“ werden die Methoden unterteilt in: *reverse ATRP*, *simultaneous normal and reverse (SR&NI) ATRP*, *activators generated by electron transfer (AGET) ATRP*, *activators regenerated by electron transfer (ARGET) ATRP* und *initiators for continuous activator regeneration (ICAR) ATRP*. Analog zu der normalen ATRP werden auch bei diesen Methoden meist Liganden verwendet, wie sie zuvor in Kapitel 1.2.3 und 1.2.4 vorgestellt wurden.

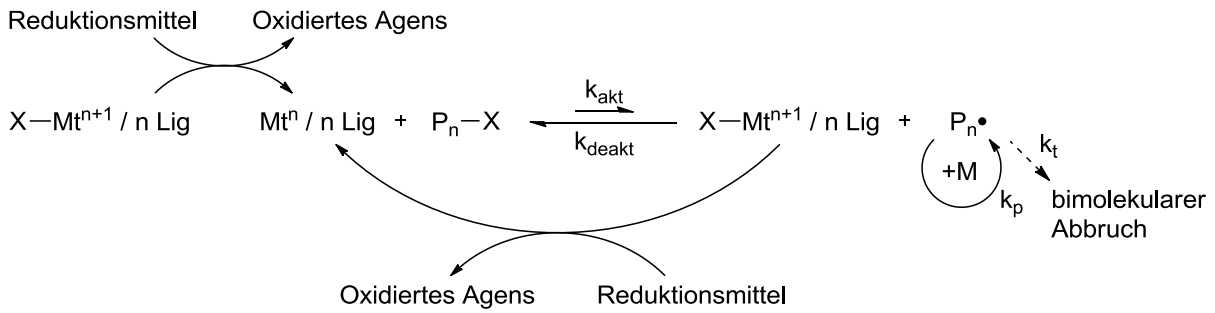


**Schema 1.9: Prinzip der *reverse* ATRP und der SR&NI ATRP**

Bei der *reverse* ATRP (Schema 1.9) wird der Übergangsmetall-Komplex in der oxidierten Form *in situ* durch einen konventionellen Radikalinitiator wie z. B. 2,2'-Azo-bis-isobutyronitril (AIBN) reduziert. So entsteht nicht nur der Aktivator, der die ATRP katalysiert, sondern auch der eigentliche ATRP-Initiator (In-X). Die *reverse* ATRP wurde erfolgreich für Kupfer- und Eisen-basierte Systeme eingeführt.<sup>[154-158]</sup> Diese Methode hat jedoch zwei Nachteile: (i) die Katalysatorkonzentration ist abhängig von der Initiatorkonzentration, was bedeutet, dass die Katalysatorkonzentration den gezielten Molmassen entsprechend angepasst werden muss und (ii) die Synthese von Copolymeren ist nicht möglich.

Die Nachteile der *reverse* ATRP werden in der SR&NI ATRP behoben, dabei ist das Prinzip dasselbe (Schema 1.9). Es beinhaltet jedoch die Verwendung eines dualen Initiatorsystems, welches aus dem Radikalinitiator, der den Übergangsmetall-Komplex analog zur *reverse* ATRP reduziert, und einem Alkyl- bzw. Arylhalogenid als Initiator für die ATRP besteht. Als Initiatoren für die ATRP werden hier ebenso wie in der normalen ATRP monomerähnliche Alkyl- bzw. Arylhalogenide verwendet, wie sie in Kapitel 1.2.1 kurz vorgestellt wurden. Aber auch diese Methode weist einen Nachteil auf: die in Konkurrenz zur ATRP auftretende Initiierung durch den Radikalinitiator hat einen Verlust der Kontrolle bei der Funktionalisierung und Topologie der hergestellten Polymere zur Folge.<sup>[159]</sup>

Die AGET ATRP nutzt keinen Radikalinitiator, sondern klassische Reduktionsmittel zur Reduktion des Übergangsmetall-Komplexes (Schema 1.10). Eine Vielzahl an Reduktionsmitteln ist zur Verwendung in der AGET ATRP geeignet, z. B. stöchiometrische Mengen an Zinn(II)-2-ethylhexanoat, Ascorbinsäure oder Triethylamin.<sup>[160-162]</sup> Ein Vorteil dieser Methode ist, dass durch den Verzicht auf einen Radikalinitiator eine hohe Polymerisationskontrolle erreicht werden kann. Ein Nachteil hingegen ist, dass die Katalysatorkonzentration nicht herabgesenkt werden kann. Denn bei einer niedrigen Katalysatorkonzentration besteht die Gefahr, dass auch durch ein vermindertes Auftreten an Abbruchreaktionen der Katalysator nach einiger Zeit komplett als Deaktivator vorliegt und dadurch bei der Polymerisation nur niedrige Umsätze erreicht werden.



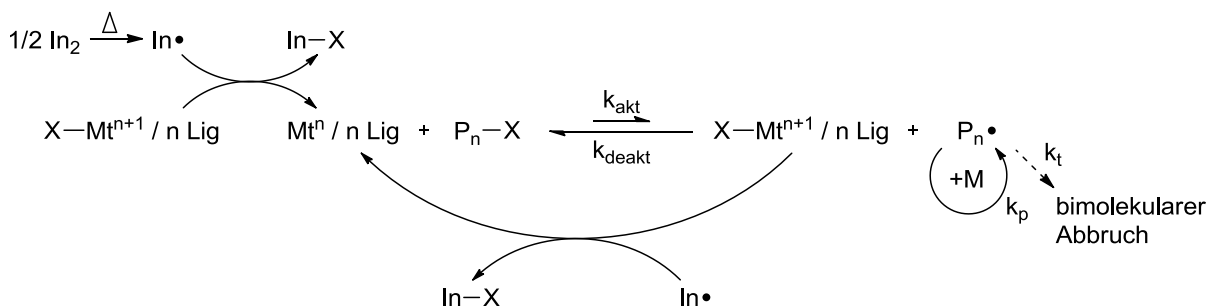
AGET ATRP:  $[\text{Reduktionsmittel}]/[\text{X-Mt}^{n+1} / n \text{ Lig}] = 1$

ARGET ATRP:  $[\text{Reduktionsmittel}]/[\text{X-Mt}^{n+1} / n \text{ Lig}] \gg 1$

**Schema 1.10: Prinzip der AGET und ARGET ATRP**

Die wahrscheinlich wichtigsten Weiterentwicklungen der ATRP, die diese industriell sehr attraktiv machen, sind die ARGET und die ICAR ATRP. Bei der ARGET ATRP (Schema 1.10) ermöglicht ein Überschuss eines Reduktionsmittels die kontrollierte und schnelle Polymerisation mit einer Katalysatorkonzentration unter 50 ppm. Unter normalen Polymerisationsbedingungen kommt es durch das Auftreten von Abbruchreaktionen durch den persistenten Radikaleffekt zu einer Anreicherung der Deaktivator-Spezies. Bei einer niedrigen Ausgangskonzentration an Katalysator würde das zu einer Erlahmung der Polymerisation führen. Ein Überschuss des Reduktionsmittels verhindert diese Anreicherung, indem der durch den ATRP-Prozess gebildete Übergangsmetall-Komplex in der höheren Oxidationsstufe reduziert wird. Als Reduktionsmittel werden auch hier Zinn(II)-2-ethylhexanoat, Ascorbinsäure oder Triethylamin verwendet.<sup>[163-165]</sup>

ICAR ATRP (Schema 1.11) vereint die Prinzipien der *reverse* ATRP und der ARGET ATRP, indem als Reduktionsmittel für den Übergangsmetall-Komplex in der höheren Oxidationsstufe ein Radikalinitiator im Überschuss verwendet wird und die Katalysatorkonzentration 10-50 ppm beträgt. Der Überschuss an Radikalinitiator verhindert wie bei der ARGET ATRP die im ATRP Prozess auftretende Akkumulation des Deaktivator-Komplexes und gewährleistet damit, dass ein hoher Umsatz erreicht werden kann.<sup>[166-168]</sup>



**Schema 1.11: Prinzip der ICAR ATRP**

Die zuletzt genannten Methoden ermöglichen die Polymerisation mit einer Katalysatorkonzentration von unter 50 ppm. Für solche Anwendungen muss der Katalysator eine hohe Aktivität aufweisen. Folglich ist die Entwicklung neuer Katalysatoren mit einer noch höheren Aktivität immer noch ein aktuelles Forschungsfeld der ATRP.

Mit der Weiterentwicklung der ATRP zu den hier beschriebenen Methoden ist die ATRP neben ihren allgemeinen Vorteilen auch durch die Robustheit der Ausgangsverbindungen für die Generierung des Katalysators und den niedrigen Katalysatormengen für die Industrie sehr interessant. Dabei birgt der zuletzt genannte Aspekt erhebliche ökonomische und ökologische Vorteile.

## 1.3 Guanidinliganden

Das Feld der Katalyse umfasst einen sehr breiten Bereich der Chemie und die Forschung an neuen Katalysatorsystemen ist ein intensiv bearbeitetes Forschungsfeld. Vor allem in der Übergangsmetallkatalyse spielen Liganden bei dem Design und der Optimierung eines katalytischen Systems eine entscheidende Rolle. Denn die Liganden bestimmen maßgeblich die thermodynamischen und kinetischen Eigenschaften, die Löslichkeit und die Redox-eigenschaften des Katalysators und nehmen damit Einfluss auf die katalytische Aktivität. Neutrale Liganden auf der Basis von P-, N- oder O-Donorfunktionen finden dabei besonders in der homogenen Katalyse vielfältige Verwendung.<sup>[169-171]</sup> Guanidinliganden sind N-Donorliganden, die als Donoreinheit die charakteristische  $\text{CN}_3$ -Einheit aufweisen, welche in Abbildung 1.10 dargestellt ist. Im Folgenden wird zunächst auf die Eigenschaften und die Synthese von Guanidinen und deren Verwendung in der Koordinationschemie und der Katalyse eingegangen. Dabei stehen peralkylierte Guanidine im Mittelpunkt, die den größten Vertreter dieser Ligandenklasse ausbilden. Auf die geladenen Analoga der Guanidine, die Guanidinat- und Guanidinium-Verbindungen wird nicht eingegangen.

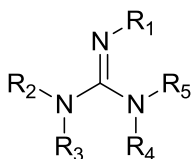


Abbildung 1.10: Charakteristisches Strukturelement der Guanidine

### 1.3.1 Eigenschaften und Synthese peralkylierter Guanidine

Guanidine besitzen die Fähigkeit, eine positive Ladung über mehrere Resonanzstrukturen zu stabilisieren, was sich besonders in der protonierten Form peralkylierter Guanidine zeigt (Abbildung 1.11).<sup>[172]</sup> Diese Resonanzstabilisierung führt dazu, dass Guanidine zu den stärksten neutralen, organischen Basen gehören. Die Basizität hängt dabei von den Substituenten an der Guanidineinheit ab.<sup>[173]</sup>

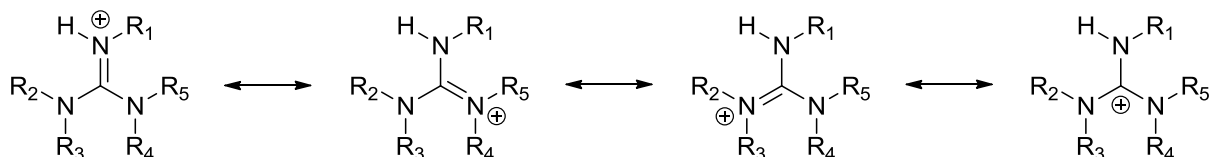


Abbildung 1.11: Ladungsdelokalisierung im Guanidiniumkation

Die Guanidingruppe kann durch Einführung unterschiedlicher Substituenten sowohl an der Imin- als auch an den Amineinheiten modifiziert werden. Das ermöglicht die Herstellung einer Vielfalt an Guanidinliganden, die in vielen Bereichen Anwendung finden können.

Nachdem Longhi und Drago 1965 peralkylierte Monoguanidine und deren Koordinationschemie<sup>[174]</sup> beschrieben haben, wurde von den Arbeitsgruppen um Pohl und Sundermeyer zeitgleich der erste Bisguanidinligand veröffentlicht.<sup>[175,176]</sup> Nach diesen Veröffentlichungen hat das Feld der Guanidine eine rasante Entwicklung erfahren, sodass sich Guanidinliganden heute in zwei Untergruppen, die Polyguanidine und Hybridguanidine einteilen lassen (Abbildung 1.12). Polyguanidine weisen mehrere Guanidinfunktionen auf, die über eine Brückeneinheit miteinander verbunden sind. Hybridguanidine verbinden eine oder mehrere Guanidingruppen mit weiteren Donoreinheiten.

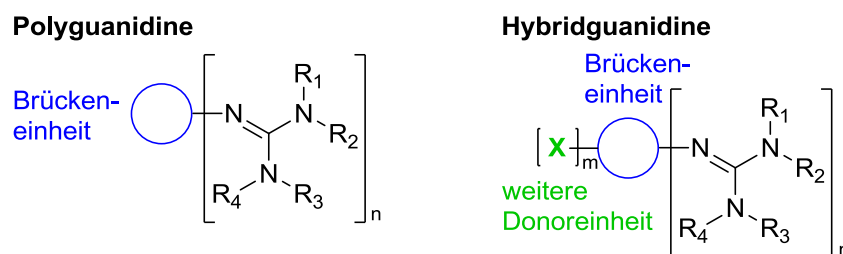
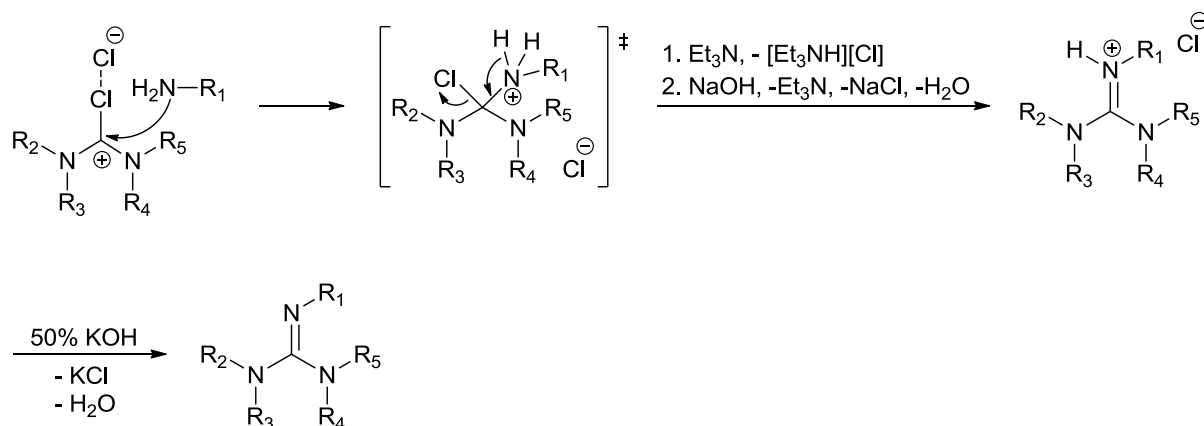


Abbildung 1.12: Strukturmotive der Poly- und Hybridguanidine

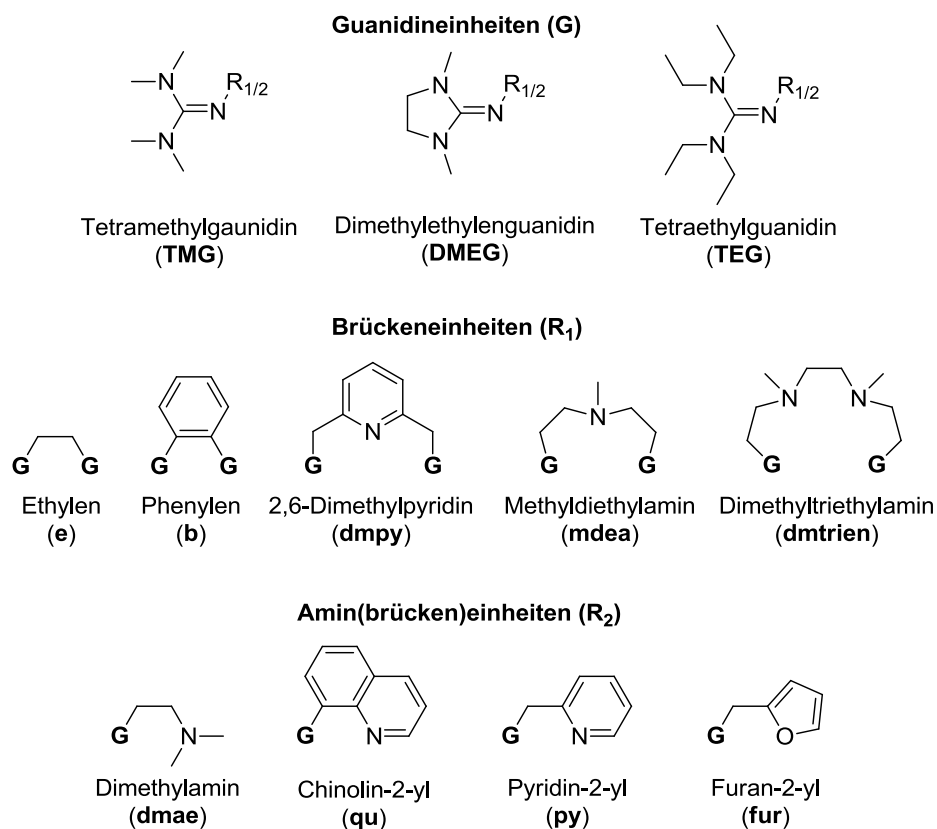
Die wichtigsten Synthesemethoden für peralkylierte Guanidine wurden von Pohl et al.<sup>[175]</sup> und Kantlehner et al. beschrieben.<sup>[177]</sup> Die Synthese nach Pohl beinhaltet die Umsetzung eines Guanidinderivats mit einem Halogenalkan.<sup>[175]</sup> Die entscheidenden Nachteile dieser Synthesemethode sind die langen Reaktionszeiten und die auftretenden Nebenreaktionen, die eine Aufreinigung durch Destillation notwendig machen. Zudem bestehen nur eingeschränkte Möglichkeiten bei der Wahl der Edukte, wodurch nur wenige Liganden zugänglich sind. Die Synthese nach Kantlehner ist in jeder Hinsicht effizienter.<sup>[177]</sup> Diese Reaktion benötigt ein Chlorformamidiniumchlorid (auch Vilsmeier-Salz genannt), welches zuvor durch die Umsetzung eines entsprechenden Harnstoffs mit Phosgen erhalten wird. Oxalylchlorid kann hierbei als Alternative zu Phosgen verwendet werden.<sup>[178]</sup>

Das Vilsmeier-Salz wird im Anschluss in einer Kondensationsreaktion mit einem primären Amin umgesetzt (Schema 1.12). Der nukleophile Angriff des Aminstickstoffatoms auf das elektrophile Kohlenstoffatom des Vilsmeier-Salzes führt nach Abspaltung von HCl durch Triethylamin als Hilfsbase zu einem Guanidinium-Ion. Der Deprotonierung des entstandenen Triethylaminhydrochlorids mit einer äquivalenten Menge an NaOH folgt die Deprotonierung des Guanidinium-Ions mit 50%iger KOH-Lösung.



**Schema 1.12: Mechanismus der Reaktion eines Vilsmeier-Salzes mit einem primären Amin bei der Synthese von Guanidinen**

Diese Synthesemethode lässt sich auf Polyguanidine unter Verwendung von Polyaminen und den entsprechenden Äquivalenten an Vilsmeier-Salz ausweiten. Ausgehend von dieser Methode haben die Arbeitskreise um Pohl,<sup>[175,179]</sup> Henkel,<sup>[180]</sup> Sundermeyer,<sup>[176,181,182]</sup> Himmel<sup>[178,183]</sup> und Herres-Pawlis<sup>[184-187]</sup> eine Vielzahl an unterschiedlich funktionalisierten und substituierten Guanidinliganden beschrieben. Diese beschriebenen Polyguanidin- und Hybridguanidinliganden basieren auf der Kombination einer Vielzahl an Guanidineinheiten, Amineinheiten und Brückeneinheiten, eine Auswahl dieser Einheiten ist in Abbildung 1.13 dargestellt.



**Abbildung 1.13: Beispiele für Guanidin-, Brücken- und Amineinheiten**

### 1.3.2 Koordinationschemie und Anwendung in der Katalyse

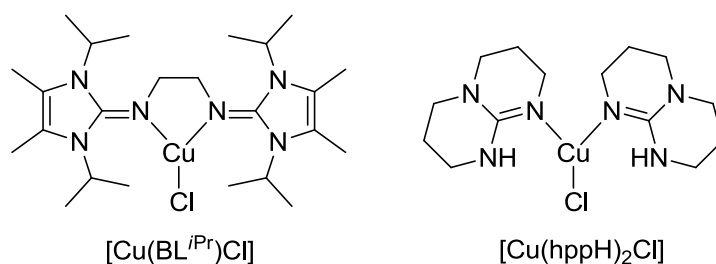
Guanidinliganden sind aufgrund ihrer hohen Basizität sehr gute N-Donoren und koordinieren an nahezu alle Metalle.<sup>[188]</sup> Die Koordination der Guanidineinheit erfolgt über das Imin-Stickstoffatom, welches neben  $\sigma$ - und  $\pi$ -Donoreigenschaften eine  $\pi$ -Akzeptorfunktion aufweist. Durch die Betrachtung der Bindungsverhältnisse innerhalb der Guanidinfunktion in den Koordinationsverbindungen wird zudem deutlich, dass durch die Ladungsdelokalisierung die gesamte Guanidinfunktion an der Koordination beteiligt ist. Diese Eigenschaften ermöglichen die Stabilisierung unterschiedlichster Metallzentren, wobei Guanidine auch Metalle in hohen Oxidationszuständen stabilisieren können.<sup>[189]</sup> Die Guanidinkomplexe können in Abhängigkeit der Zähigkeit, des Bisswinkels sowie des Metallzentrums unterschiedlichste Struktur motive aufweisen.<sup>[173,190]</sup>

Das variable Ligandendesign und die hervorragenden Koordinationseigenschaften haben nicht nur zur Synthese einer Vielzahl von Koordinationsverbindungen geführt, sondern den Guanidinliganden den Weg für Anwendungen in der Übergangsmetallkatalyse geebnet. Aktuell werden Übergangsmetall-Komplexe mit Guanidinliganden in unterschiedlichen Bereichen der Katalyse erforscht. Die Arbeitsgruppe um Sundermeyer hat von der Aktivität von Kupfer-Komplexen mit Trisguanidinliganden in der Phenolat-Hydroxylierung und oxidativen Carboxylierung von Methanol berichtet.<sup>[173,182,191,192]</sup> Von S. Herres-Pawlis et al. wurden zudem Kupfer-Komplexe mit Guanidin-Aminliganden in die biomimetische Phenolat-Hydroxylierung eingeführt.<sup>[193]</sup> Neben Kupfer-Guanidinkomplexen wurden auch die katalytischen oxidativen Eigenschaften von Eisen-Guanidinkomplexen von der Arbeitsgruppe um Que untersucht.<sup>[194,195]</sup> Zink-Komplexe mit Guanidinliganden werden erfolgreich in der Ringöffnungspolymerisation zyklischer Ester eingesetzt.<sup>[196]</sup> Daneben wurde auch die katalytische Aktivität von Mangan-Guanidinkomplexen in der Epoxidierung von Alkenen untersucht.<sup>[197]</sup>

### 1.3.3 Guanidine als Liganden in der Übergangsmetallkatalysierten ATRP

Bei der Entwicklung neuer Katalysatoren für die ATRP bedient man sich in erster Linie eines neuen Ligandendesigns. Denn nicht zuletzt anhand der am intensivsten untersuchten kupferkatalysierten ATRP ist bekannt, dass vor allem Veränderungen an der Ligandenstruktur Einfluss auf die Katalysatoraktivität nehmen. Die wichtigste Anforderung an den Liganden ist vor allem die Stabilisierung der beiden im ATRP-Prozess im Gleichgewicht befindlichen Redoxzustände des Metallzentrums. Daneben müssen elektronische und sterische Eigenschaften des Liganden den Halogentransfer fördern.<sup>[69,70,102,103]</sup>

Das hohe Potential der Guanidine für den Einsatz in der kupferkatalysierten ATRP wurde zunächst durch die Studien mit ähnlichen Ligandensystemen, wie Bis(iminoimidazolidin)<sup>[198]</sup> und bicyklischen Guanidin<sup>[199]</sup> angedeutet. Die Katalysatoren solcher Liganden, die von den Arbeitsgruppen Tamm ( $[\text{Cu}(\text{BL}^{i\text{Pr}})\text{Cl}]$ )<sup>[198]</sup> und Coles ( $[\text{Cu}(\text{hppH})_2\text{Cl}]$ )<sup>[199]</sup> in der ATRP verwendet wurden, sind in Abbildung 1.14 schematisch dargestellt.



**Abbildung 1.14:** ATRP-Kupferkatalysatoren der Liganden 1,2-Bis(1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazolin-2-imino)ethan ( $\text{BL}^{i\text{Pr}}$ ) und 1,3,4,6,7,8-Hexahydro-2H-pyrimido-[1,2a]pyrimidin ( $\text{hppH}$ )

Dieses Potential wurde schließlich durch Studien mit unterschiedlichen zweizähligen Guanidinliganden<sup>[200,201]</sup> und dem bereits in Kapitel 1.2.1 erwähnten vierzähligen Liganden **42** ( $\text{TMG}_3\text{tren}$ )<sup>[127]</sup> bestätigt.

Ein großer Vorteil der Guanidinliganden ist dabei deren hohe Modularität, welches eine im Hinblick auf die gewünschte Anwendung gezielte Ligandensynthese ermöglicht. Daneben weisen sie eine hohe Donorstärke auf und können sowohl hohe, als auch niedrige Oxidationszustände stabilisieren, womit sie für die Anwendung in der ATRP prädestiniert sind.

---

## 2 Zielsetzung

---

Mit der Entwicklung der kontrolliert radikalischen Polymerisationsmethoden ist es gelungen die Vorteile der lebenden und der radikalischen Polymerisation zu vereinen. Diese Methoden ermöglichen die Synthese von Polymeren und Copolymeren mit definierten Topologien, Zusammensetzungen und Funktionalitäten, die vielfältige Anwendungen als Werkstoffe finden können. Die Unterdrückung der Abbruchreaktionen, die für die freie radikalische Polymerisation typisch sind, wird dadurch ermöglicht, dass nur eine geringe Konzentration an freien Radikalen vorliegt. Das propagierende freie Radikal liegt dabei mit einer „schlafenden“ Spezies im Gleichgewicht. Die Atomtransfer-Radikalpolymerisation (ATRP) ist aufgrund ihrer hohen Effizienz die erfolgreichste kontrolliert radikalische Polymerisationsmethode, bei dieser Methode läuft der Aktivierungs- und Deaktivierungsprozess katalytisch ab. Der Katalysator ist meist ein Übergangsmetall-Komplex, der neben dem Monomer und dem Initiator maßgeblich das ATRP-Gleichgewicht und damit die Polymerisationsgeschwindigkeit sowie die Polymerisationskontrolle bestimmt. Die Entwicklung und Charakterisierung von neuen hochaktiven Katalysatoren ist dabei Bestandteil aktueller Forschungen. Ein Ziel dieser Studien ist die Entwicklung von Katalysatoren, die auch die ATRP wenig aktiver Monomere katalysieren. Daneben dringt immer mehr der ökologische und ökonomische Aspekt in den Vordergrund, wobei die Erhöhung der Umweltverträglichkeit und die Verringerung der benötigten Menge des Katalysators ein Ziel darstellen. Im Zusammenhang mit diesen genannten Zielen steht das Erforschen von Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen, die ein gezieltes Design von neuen Katalysatoren ermöglichen. Das Aufstellen solcher Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen beinhaltet dabei neben den Studien zur Katalysatoraktivität die Bestimmung der Gleichgewichtskonstante  $K_{ATRP}$  und der Geschwindigkeitskonstante  $k_{act}$  der ATRP sowie die Charakterisierung der katalytisch aktiven Spezies in Bezug auf Struktur und Eigenschaften.

In dieser Arbeit sollen neue Kupfer- und Eisenkatalysatoren auf Basis von Guanidinliganden in die ATRP eingeführt werden. Den Aktivitätsstudien geht dabei eine umfassende strukturelle Charakterisierung potentieller Aktivator- und Deaktivator-Komplexe voran. Damit sollen Zusammenhänge zwischen dem koordinativen Verhalten der Liganden, die sich in Bezug auf Guanidin-, Amin- und Brückeneinheit und Zähigkeit unterscheiden, und den daraus resultierenden strukturellen sowie elektrochemischen Eigenschaften der Komplexe hergestellt werden.

Die Aktivität unterschiedlicher Kupfer-Guanidinkomplexe in der ATRP von Styrol und Methylmethacrylat wird in Polymerisationsstudien getestet und im Hinblick auf die erreichte Polymerisationskontrolle diskutiert. Bei diesen Studien steht wiederum der Einfluss der Ligandenstruktur auf die Aktivität in der kupferkatalysierten ATRP im Vordergrund. Dabei werden Guanidinliganden verwendet, die zum Teil nur kleinste strukturelle Unterschiede aufweisen. Anhand von Guanidin-Pyridin-Hybridliganden wird der Einfluss der Guanidineinheit des Liganden auf die ATRP-Aktivität der Kupferkatalysatoren untersucht. Mit der Bestimmung der Gleichgewichtskonstante des Atomtransfers sowie der Geschwindigkeitskonstante der Aktivierung wird hier ein ganzheitliches Bild zur Katalysatoraktivität angestrebt. Bei den Aktivitätsstudien mit den dargestellten aliphatischen Hybridguanidinliganden steht der Einfluss der Amineinheit im Vordergrund. Hierfür werden Liganden mit Amineneinheiten verwendet, die unterschiedliche Substitutionsmuster aufweisen. Auch hier wird der Einfluss der Guanidineinheit ein weiteres Mal betrachtet. Weiterhin sollen auch synthetisierte Bis- und Hybridguanidinliganden, die sich in der Zähigkeit unterscheiden, in der kupferkatalysierten ATRP getestet werden.

Das übergeordnete Ziel der Studien im Zusammenhang mit den Kupferkatalysatoren ist dabei stets durch die Verbindung der Aktivitätsstudien mit den synthetisierten und charakterisierten Komplexstrukturen Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen aufzustellen.

Die eisenkatalysierte ATRP ist aus ökologischen Gesichtspunkten sehr interessant. Die Entwicklung von Eisen-Guanidinkomplexen, die in der ATRP aktiv sind, ist daher ein weiteres Ziel dieser Arbeit. In diesem Zusammenhang soll zunächst die Bibliothek an Eisen-Guanidinkomplexen erweitert werden, um die Koordinationschemie der Guanidinliganden mit Eisen besser zu verstehen. Die vorgestellten Polymerisationen von Styrol und in ausgesuchten Fällen von Methylmethacrylat mit Eisen-Guanidinkomplexen haben das Ziel das Potential von Eisen-Guanidinkomplexen in der ATRP zu evaluieren.

---

## 3 Gliederung

---

Die Einleitung bietet den theoretischen Hintergrund zu dieser Arbeit, indem sie intensiv auf die ATRP eingeht und Guanidinliganden vorstellt. Die Ergebnisse der durchgeführten Komplex- und Aktivitätsstudien werden in den Kapiteln 4 bis 7 jeweils aufgeführt, diskutiert und kurz zusammengefasst.

Die Kapitel dieser Arbeit, die sich mit der kupferkatalysierten ATRP beschäftigen (Kapitel 4-6) sind nach den für die Komplex- und Polymerisationsstudien verwendeten Liganden unterteilt. Dabei beinhaltet jedes Kapitel sowohl einen Teil, der die Koordinationschemie beleuchtet als auch einen Teil, der sich mit den Aktivitätsstudien im Rahmen der ATRP beschäftigt. Bei beiden Teilen erfolgt durch Vergleiche mit literaturbekannten Komplexen und ATRP-Katalysatoren die Einordnung in die Literatur.

Kapitel 4 präsentiert die Untersuchungen zur Komplexstruktur und ATRP-Aktivität von Kupfer-Komplexen mit zweizähligen Guanidin-Pyridin-Hybridliganden (Abbildung 3.1). Im Vordergrund dieser Studien steht vor allem der Einfluss der Guanidineinheit auf die Komplexstrukturen und die katalytische Aktivität der Kupfer-Komplexe. Dabei werden zunächst potentielle Aktivator- und Deaktivator-Komplexe vorgestellt und deren strukturelle Eigenschaften näher beleuchtet. Das Redoxpotential ausgewählter Kupfer(II)-Komplexe wird bestimmt. Ergebnisse der kinetischen Studien, die der Evaluierung der ATRP-Aktivität entsprechender Kupferkatalysatoren dienen, werden im Anschluss aufgeführt und diskutiert. Im Rahmen dieser Studien wurden die Gleichgewichtskonstante des Atomtransfers und die Geschwindigkeitskonstante der Aktivierung bestimmt, was die Aktivitätsstudien vervollständigt. Untermuert werden diese praktischen Studien durch theoretische Studien, die mittels Dichtefunktionaltheorie (DFT) durchgeführt wurden.

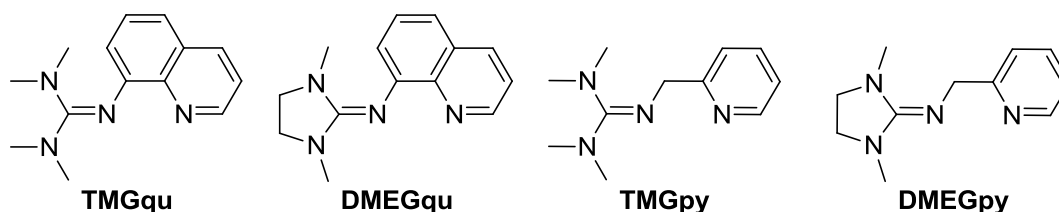


Abbildung 3.1: Guanidin-Pyridin-Hybridliganden

Kupfer-Komplexe mit zweizähligen aliphatischen Hybridguanidinliganden (Abbildung 3.2) sind Mittelpunkt von Kapitel 5. An der Amineinheit unterschiedlich substituierte Liganden wurden hier für die Synthese neuer Kupfer-Komplexe und Katalysatoren verwendet. Die strukturellen Eigenschaften der Koordinationsverbindungen mit Hybridguanidinliganden, die eine starke mit einer mehr oder weniger schwachen Donoreinheit kombinieren, werden dabei zuerst beschrieben. Einen tieferen Einblick in die koordinativen Eigenschaften dieser Liganden liefern hier weitere DFT-Untersuchungen. Im Anschluss werden kinetische Studien zur ATRP-Aktivität von unterschiedlichen Kupferkatalysatoren mit Hybridguanidinliganden vorgestellt. Das Augenmerk bei diesen Studien liegt auf dem Einfluss der Amineinheit des Liganden auf die katalytische Aktivität der Kupfer-Komplexe. Die Aktivitätsunterschiede werden durch berechnete Bindungsdissoziationsenergien (DFT) unterstützt.

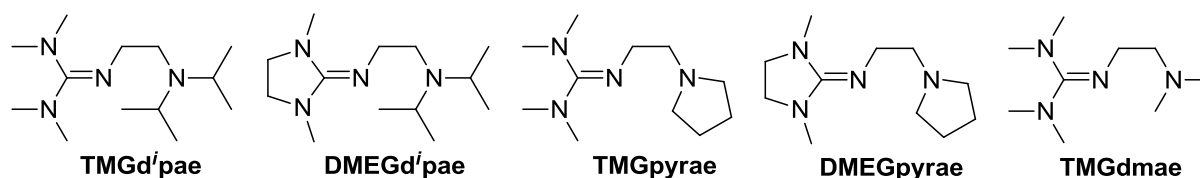


Abbildung 3.2: Aliphatische Hybridguanidinliganden

Kupfer-Komplexe und ATRP-Katalysatoren mit Bisguanidin- und Hybridguanidinliganden unterschiedlicher Zähnnigkeit werden in Kapitel 6 betrachtet (Abbildung 3.3). Dabei werden zunächst Kupfer-Komplexe mit einem zweizähligen und zwei dreizähligen Bisguanidinliganden vorgestellt und in der ATRP verwendet. Schließlich wird die Aktivität von Kupfer-Komplexen mit einem linearen und drei verbrückten vierzähligen Liganden aufgeführt und diskutiert.

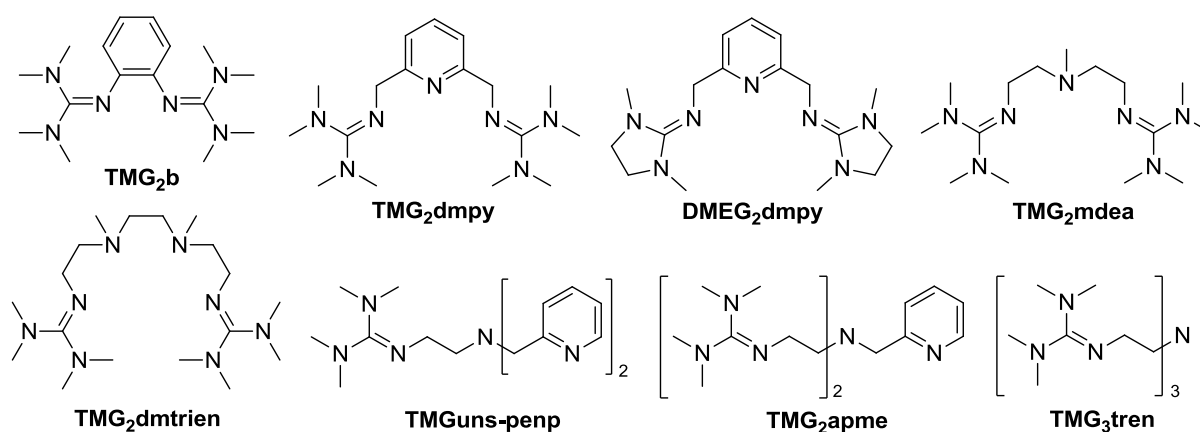


Abbildung 3.3: Guanidinliganden unterschiedlicher Zähnnigkeit

Das letzte Ergebniskapitel widmet sich der Koordinationschemie des Eisens und der eisenkatalysierten ATRP mit Guanidinliganden. Im ersten Teil dieses Kapitels werden dabei Komplexstrukturen synthetisierter Eisen-Komplexe mit unterschiedlichen zweizähligen Liganden diskutiert. Im zweiten Teil werden die Ergebnisse der ATRP-Studien vorgestellt. Bei diesen Studien stehen zunächst vor allem der Einfluss des Ligand / Eisen-Verhältnisses auf die Katalysatoraktivität und die Optimierung der Polymerisationsbedingungen im Vordergrund. Im Anschluss an diese allgemeinen Studien wurde die Aktivität unterschiedlicher Katalysatorsysteme in der ATRP untersucht. Dabei wurde neben den reinen N-Donorliganden ein zweizähliger N,O-Guanidinligand eingeführt.

In der Zusammenfassung werden alle Ergebnisse dieser Arbeit kurz aufgeführt und in einen Kontext gebracht. Zudem wird ein kurzer Ausblick formuliert.

Der experimentelle Teil präsentiert schließlich die Details zu den präparativen Arbeiten, die dieser Arbeit zugrunde liegen.



---

## 4 Kupfer-Komplexe mit zweizähligen Guanidin-Pyridin-Hybridliganden – Komplexstrukturen und Aktivität in der ATRP

---

Dieses Kapitel behandelt zunächst die Synthese und strukturelle Eigenschaften von Kupfer(I)- und Kupfer(II)-Komplexen mit zweizähligen Guanidin-Pyridin-Hybridliganden, wobei vor allem Kupfer-Halogenidkomplexe vorgestellt werden. Die Liganden 1,1,3,3-Tetramethyl-2-(chinolin-8-yl)guanidin (TMGqu)<sup>[184,202]</sup> und *N*-(1,3-Dimethylimidazolidin-2-yliden)chinolin-8-amin (DMEGqu)<sup>[184]</sup> kombinieren die Guanidineinheiten TMG und DMEG mit einem Chinolin. Bei 1,1,3,3-Tetramethyl-2-((pyridin-2-yl)methyl)guanidin (TMGpy)<sup>[184,203]</sup> und *N*-(1,3-Dimethylimidazolidin-2-yliden)pyridin-8-amin (DMEGpy)<sup>[184]</sup> ist eine Pyridinmethyl-Gruppe mit einer TMG- bzw. DMEG-Einheit verbunden (Abbildung 4.1). Die vier verwendeten Liganden sind dabei bereits aus der Literatur bekannt.<sup>[184,202,203]</sup>

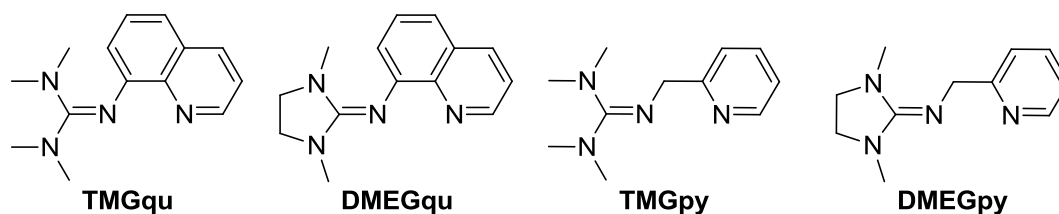


Abbildung 4.1: Guanidin-Pyridin-Hybridliganden<sup>[184,202,203]</sup>

Neben der Betrachtung der Komplexstrukturen und deren Vergleich untereinander sowie mit literaturbekannten Kupfer-Komplexen wurden die elektrochemischen Eigenschaften ausgewählter Komplexe mittels Cyclovoltammetrie untersucht.

Die durchgeführten Aktivitätsstudien zur kupferkatalysierten ATRP mit den vier Liganden werden vorgestellt. Dabei werden Styrol und Methylmethacrylat als Monomere eingesetzt, Kupferchlorid und Kupferbromid dienen als Kupferquelle und entsprechende monomer-ähnliche Alkyl- bzw. Arylhalogenide als Initiatoren. Hier steht vor allem der Einfluss der Guanidineinheit des Liganden auf die ATRP-Aktivität der Kupferkatalysatoren im Vordergrund.

Ein zentraler Teil dieses Kapitels beschäftigt sich mit mechanistischen Aspekten der Kupfer-ATRP mit Guanidin-Chinolin-Hybridliganden. Die mechanistischen Untersuchungen beinhalten die Bestimmung der Gleichgewichtskonstante des Atomtransfers ( $K_{ATRP}$ ) und der Geschwindigkeitskonstante der Aktivierung ( $k_{akt}$ ). Durch DFT-Studien werden die Ergebnisse der mechanistischen Untersuchungen untermauert.

Schließlich wird in der Zusammenfassung ein übergreifendes Bild der Komplexstrukturen mit den Aktivitätsstudien und mechanistischen Aspekten gezeichnet und die Aktivität der Kupferkatalysatoren mit Guanidin-Pyridin-Hybridliganden in die Literatur eingeordnet.

## 4.1 Kupfer-Komplexe mit zweizähligen Guanidin-Pyridin-Hybridliganden

### 4.1.1 Struktur motive bei Kupfer(I)- und Kupfer(II)-Guanidinkomplexen

Die Koordination von zweizähligen Guanidin-Pyridin-Hybridliganden an ein Kupferzentrum kann in Komplexen mit unterschiedlichen Strukturmotiven resultieren. Die Komplexstrukturen hängen dabei von dem bei der Synthese verwendeten Liganden, der Kupferquelle und dem Verhältnis der beiden Komponenten ab. Mit Kupfer(I)-Halogeniden (CuCl, CuBr oder CuI) werden trigonal-planare Mono(chelat)komplexe mit Halogenkoordination (Abbildung 4.2, **Motiv 1**) oder Bis(chelat)komplexe mit einer tetraedrischen Koordinationsgeometrie und dem Halogen als Gegenion erhalten (Abbildung 4.2, **Motiv 2**). Unter Verwendung von Kupfersalzen mit schwach koordinierenden Anionen wie  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ , oder  $\text{SbF}_6^-$  beobachtet man ebenfalls das Auftreten von Bis(chelat)komplexen.

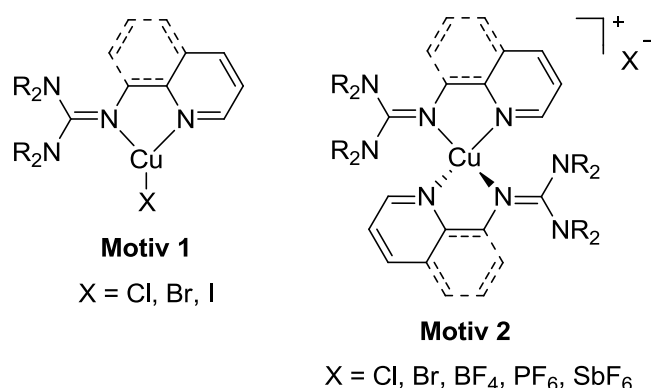


Abbildung 4.2: Mögliche Struktur motive von Kupfer(I)-Komplexen

Alle im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Kupfer(II)-Komplexe wurden durch die Umsetzung der Liganden mit den Kupfer(II)-Halogeniden  $\text{CuCl}_2$  und  $\text{CuBr}_2$  erhalten. Die drei Koordinationsmodi, die erhalten wurden, sind in Abbildung 4.3 dargestellt. Neben Mono(chelat)komplexen (**Motiv 3**) können trigonal-bipyramidale Bis(chelat)komplexe mit

Halogenkoordination (**Motiv 4**) oder quadratisch-planare Bis(chelat)komplexe mit zwei Halogeniden als Anionen (**Motiv 5**) erhalten werden.

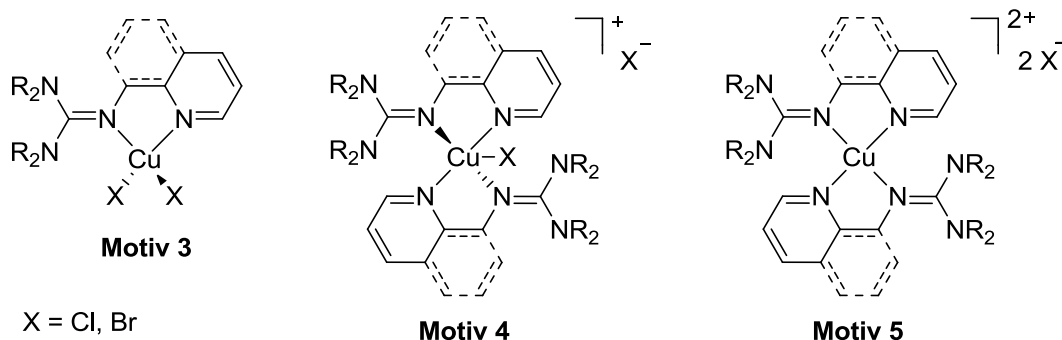


Abbildung 4.3: Mögliche Struktur motive von Kupfer(II)-Komplexen

Bei der Diskussion der Komplexgeometrie werden die Strukturfaktoren  $\tau_4$ <sup>[204]</sup> und  $\tau_5$ <sup>[205]</sup> verwendet. Diese werden mit den Gleichungen (1) und (2) berechnet.  $\alpha$  und  $\beta$  stellen dabei jeweils die zwei größten Bindungswinkel im Koordinationspolyeder dar.

$$\tau_4 = \frac{360 - (\alpha + \beta)}{141} \quad (1)$$

$$\tau_5 = \frac{\alpha - \beta}{60} \quad (2)$$

$\tau_4$  wird für die Beschreibung von Komplexen mit der Koordinationszahl vier herangezogen. Wird ein  $\tau_4$  von Null erhalten, liegt eine quadratisch-planare Koordinationsgeometrie vor, ein  $\tau_4$ -Wert von Eins spricht für eine tetraedrische Koordinationsgeometrie. Analog dient  $\tau_5$  zur Beschreibung von Komplexen mit einer Koordinationszahl von fünf. Bei einem  $\tau_5$ -Wert von Null liegt eine quadratische Pyramide, bei einem Wert von Eins eine trigonale Bipyramide als Koordinationsgeometrie vor.

Die Tatsache, dass die Guanidin-Pyridin-Hybridliganden unsymmetrisch sind ( $A^{\wedge}B$  mit A und B als verschiedenen Donoren), führt dazu, dass die entstehenden Kupfer(I)- und Kupfer(II)-Bis(chelat)komplexe chiral sein können. Dabei handelt es sich um axiale Chiralität, die durch die räumliche Orientierung der Liganden um das Kupferzentrum hervorgerufen wird. In Abbildung 4.4 sind die möglichen Konfigurationen tetraedrischer  $[Cu(A^{\wedge}B)_2]$  und trigonal-bipyramidaler Komplexe  $[Cu(A^{\wedge}B)_2X]$  schematisch dargestellt. Die Isomere der tetraedrischen Komplexe können entsprechend der Cahn-Ingold-Prelog-Konvention als *R* und *S* Isomer bezeichnet werden.<sup>[206]</sup> Nach einer Erweiterung der CIP-Konvention können neben den Stereodeskriptoren *R* und *S* die Deskriptoren  $\vec{\Delta}$  und  $\vec{\Lambda}$  verwendet werden. Für die Benennung der absoluten Konfiguration der Enantiomere bei chiralen trigonal-bipyramidalen Komplexen dienen die Deskriptoren  $\Delta$  und  $\Lambda$ .<sup>[207]</sup>

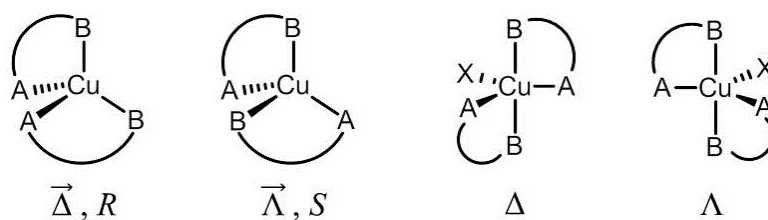


Abbildung 4.4: Mögliche Konfigurationen von vierfach koordinierten Komplexen  $[\text{Cu}(\text{A}^{\text{B}})_2]$  und fünffach koordinierten Komplexen  $[\text{Cu}(\text{A}^{\text{B}})_2\text{X}]$

Kristallisieren chirale Komplexmoleküle, besteht zum einen die Möglichkeit, dass beide Enantiomere nebeneinander in der Elementarzelle oder der asymmetrischen Einheit des Kristalls vorliegen. Des Weiteren besteht die Möglichkeit, dass ein Isomer enantiomerenrein in einer sogenannten Sohncke-Raumgruppe auskristallisiert.<sup>[208]</sup> Auf die Chiralität der Komplexe wird im Zusammenhang mit der Strukturdiskussion eingegangen.

Das Guanidin stellt eine besondere Donorfunktion dar: Die C-N-Doppelbindung der  $\text{CN}_3$ -Einheit des Guanidins kann in Komplexen Bindungslängen aufweisen, die länger sind als für eine C=N-Bindung zu erwarten wäre (1.2 Å in der Gasphase),<sup>[209]</sup> zeitgleich beobachtet man verkürzte C-N-Bindungen (erwarteter Wert in der Gasphase: 1.46 Å<sup>[209]</sup>). Dies ist auf eine Delokalisierung der Partialladung innerhalb der Guanidineinheit zurückzuführen (Abbildung 4.5).

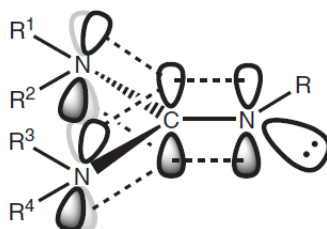


Abbildung 4.5: Ladungsdelokalisierung innerhalb der Guanidineinheit

Diese Delokalisierung kann durch den von Sundermeyer et al. eingeführten Strukturparameter  $\rho$  (Gleichung (3)) erfasst werden.<sup>[210]</sup> Dabei entspricht  $a$  der Bindungslänge der  $\text{C}_{\text{gua}}=\text{N}_{\text{gua}}$ -Bindung,  $b$  und  $c$  entsprechen den  $\text{C}_{\text{gua}}-\text{N}_{\text{amin.gua}}$ -Bindungslängen.

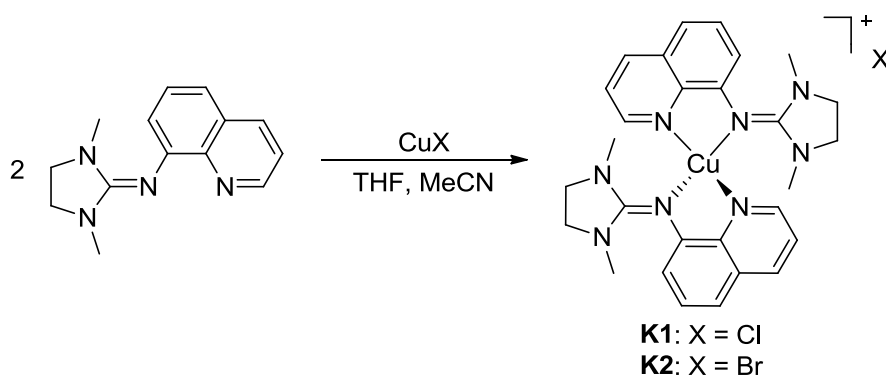
$$\rho = \frac{2 \cdot a}{(b + c)} \quad (3)$$

Das Maß der Delokalisierung hängt zum größten Teil von dem Oxidationszustand des Zentralatoms und der Koordinationszahl des Komplexes ab. Ein  $\rho$ -Wert von eins spricht für eine hohe und ein Wert von 0.92 für eine geringe Ladungsdelokalisierung innerhalb der Guanidineinheit. Der erstere Fall wird vor allem bei einer Koordination an ein Metallzentrum mit einem hohen Oxidationszustand und einer niedrigen Koordinationszahl des Komplexes beobachtet.<sup>[190]</sup>

### 4.1.2 Kupfer(I)-Komplexe

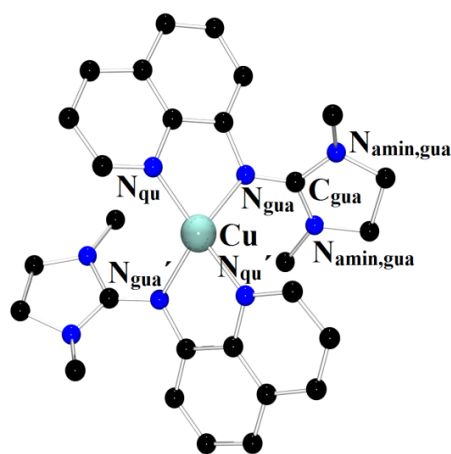
Für die Synthese der im Folgenden diskutierten Kupfer(I)-Komplexe mit den Liganden DMEGqu, TMGpy und DMEGpy werden zwei Äquivalente Ligand und ein Äquivalent einer Kupfer(I)-verbindung (CuCl, CuBr oder  $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{BF}_4$ ) in einem aprotischen Lösungsmittel miteinander umgesetzt.

Die Bis(chelat)komplexe  $[\text{Cu}(\text{DMEGqu})_2]\text{Cl}\cdot\text{THF}$  (**K1**) und  $[\text{Cu}(\text{DMEGqu})_2]\text{Br}$  (**K2**) werden durch die Umsetzung zweier Äquivalente DMEGqu mit CuCl bzw. CuBr aus einem Gemisch von THF und MeCN nach Eindiffundieren von Diethylether kristallin erhalten (Schema 4.1). **K1** kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe  $P2_12_12_1$  mit einem Molekül THF in der asymmetrischen Einheit, **K2** monoklin in der Raumgruppe  $Cc$ .



Schema 4.1: Synthese der Komplexe  $[\text{Cu}(\text{DMEGqu})_2]\text{Cl}\cdot\text{THF}$  (**K1**) und  $[\text{Cu}(\text{DMEGqu})_2]\text{Br}$  (**K2**)

Die Komplexe **K1** und **K2** sind Bis(chelat)komplexe, bei denen zwei DMEGqu-Liganden unter Entstehung des  $[\text{Cu}(\text{DMEGqu})_2]^+$  Komplexkations an das Zentralatom koordinieren, als Gegenion fungieren Chlorid (**K1**) bzw. Bromid (**K2**). Abbildung 4.6 zeigt exemplarisch die Molekülstruktur des Komplexkations  $[\text{Cu}(\text{DMEGqu})_2]^+$  im Komplex **K1**. Die Komplexe sind, wie in Kapitel 4.1.1 beschrieben, chiral. Im Fall von **K1**, der in der Sohncke-Raumgruppe  $P2_12_12_1$  kristallisiert, liegt ein Isomer enantiomerenrein im Kristall vor. In **K2** sind beide Isomere in der Elementarzelle enthalten. Ausgewählte geometrische Daten der beiden Komplexe sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

**K1****Abbildung 4.6: Molekülstruktur des Komplexkations  $[\text{Cu}(\text{DMEGqu})_2]^+$  in Kristallen von **K1****

Die Koordinationsgeometrie beider Komplexe liegt zwischen der tetraedrischen und der quadratisch-planaren Geometrie, mit  $\tau_4$ -Werten von 0.57 (**K1**) und 0.56 (**K2**). Der Winkel zwischen den  $\text{CuN}_2$ -Ebenen bestätigt dies ( $\angle(\text{CuN}_2, \text{CuN}_2)$ :  $65.4(1)^\circ$  in **K1**,  $63.5(1)^\circ$  in **K2**). Die Bisswinkel in **K1** ( $81.5(1)$ ,  $82.0(1)^\circ$ ) und **K2** ( $82.3(1)$ ,  $81.6(1)^\circ$ ) sind gleich und kleiner als der  $90^\circ$ -Winkel in einer quadratisch-planaren und der  $109.5^\circ$ -Winkel in einer tetraedrischen Koordinationsgeometrie. Beide Komplexe weisen einen kleineren  $\text{N}_{\text{gua}}\text{-Cu-N}_{\text{gua}'}$ -Bindungswinkel ( $125.4(2)^\circ$  in **K1**,  $127.8(1)^\circ$  in **K2**) im Vergleich zum  $\text{N}_{\text{qu}}\text{-Cu-N}_{\text{qu}'}$ -Bindungswinkel ( $154.7(2)^\circ$  in **K1**,  $153.8(1)^\circ$  in **K2**) auf. Die Bindungswinkel der beiden Komplexe sind dabei gleich bzw. nur geringfügig unterschiedlich.

Bei beiden Komplexen sind die  $\text{Cu-N}_{\text{gua}}$ -Bindungslängen ( $2.125(2)$ ,  $2.116(2) \text{ \AA}$  in **K1**;  $2.116(2)$ ,  $2.101(2) \text{ \AA}$  in **K2**) deutlich größer als die  $\text{Cu-N}_{\text{qu}}$ -Bindungslängen ( $1.961(2)$ ,  $1.963(2) \text{ \AA}$  in **K1**;  $1.963(2)$ ,  $1.968(2) \text{ \AA}$  in **K2**). Dabei unterscheiden sich die  $\text{Cu-N}_{\text{qu}}$ -Bindungslängen der beiden Komplexe nicht signifikant und die  $\text{Cu-N}_{\text{gua}}$ -Bindungslängen nur geringfügig voneinander.

Insgesamt hat das Gegenion somit einen sehr geringen Einfluss auf die Koordination des Liganden und die Geometrie des resultierenden Koordinationspolyeders.

Der für die Guanidineinheit charakteristische Strukturparameter  $\rho$  beträgt  $0.97$  (**K1**) und  $0.98$  (**K2**) und spricht für eine moderate Ladungsdelokalisierung innerhalb der Guanidineinheit in beiden Strukturen.

Innerhalb der Guanidinfunktion ist zudem eine geringe Torsion der  $\text{N}_{\text{amin,gua}}\text{C}_3$ -Ebene gegen die  $\text{C}_{\text{gua}}\text{N}_3$ -Ebene zu beobachten. Der Winkel zwischen diesen beiden Ebenen beträgt im Mittel  $10.8(\text{av})^\circ$  in **K1** und  $7.9(\text{av})^\circ$  in **K2**.

Tabelle 4.1: Ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel [°], Ebenenwinkel [°] und Strukturparameter  $\rho$  und  $\tau_4$  der Komplexe **K1** und **K2**

	<b>K1</b> [Cu(DMEGqu) <sub>2</sub> ]Cl·THF	<b>K2</b> [Cu(DMEGqu) <sub>2</sub> ]Br
<i>Bindungslängen [Å]</i>		
Cu-N <sub>gua</sub>	2.125(2), 2.116(2)	2.116(2), 2.101(2)
Cu-N <sub>qu</sub>	1.961(2), 1.963(2)	1.963(3), 1.968(3)
<i>Bindungswinkel [°]</i>		
N <sub>gua</sub> -Cu-N <sub>qu</sub>	81.5(1), 82.0(1)	82.3(1), 81.6(1)
N <sub>gua</sub> -Cu-N <sub>gua'</sub>	125.4(2)	127.8(1)
N <sub>qu</sub> -Cu-N <sub>qu'</sub>	154.7(2)	153.8(1)
<i>Ebenenwinkel [°]</i>		
∠ (CuN <sub>2</sub> , CuN <sub>2</sub> ')	65.4(1)	63.5(1)
∠ (N <sub>amin,gua</sub> C <sub>3</sub> , C <sub>gua</sub> N <sub>3</sub> )	10.8(av)	7.9(av)
<i>Strukturparameter <math>\rho</math> und <math>\tau</math></i>		
$\rho$	0.97	0.98
$\tau_4$	0.57	0.56

Die Umsetzung von zwei Äquivalenten TMGpy mit [Cu(MeCN)<sub>4</sub>]BF<sub>4</sub> in THF liefert den Komplex [Cu(TMGPpy)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub> (**K3**) nach Überschichten mit Diethylether (Schema 4.2). Dieser kristallisiert monoklin in der Raumgruppe *P2<sub>1</sub>/c*. In der Elementarzelle von **K3** sind beide Enantiomere des chiralen Komplexkations enthalten. Ausgewählte geometrische Daten dieses Komplexes sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst.

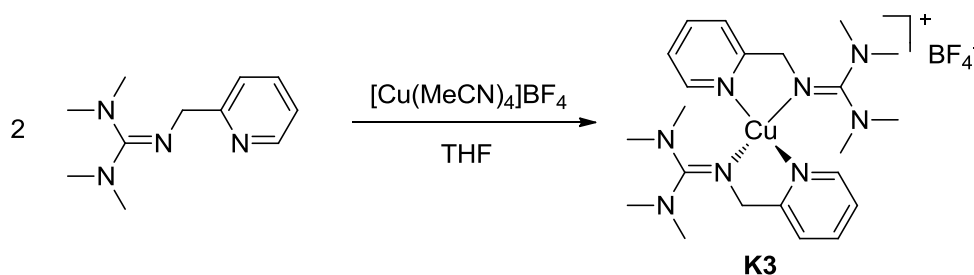
Schema 4.2: Synthese des Komplexes [Cu(TMGPpy)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub> (**K3**)

Abbildung 4.7 zeigt die Molekülstruktur von [Cu(TMGPpy)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, das in den Kristallen von [Cu(TMGPpy)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub> (**K3**) vorliegt. In diesem Bis(chelat)komplex wird das Kupfer(I)-Ion verzerrt tetraedrisch von zwei TMGpy-Liganden koordiniert, dabei beträgt  $\tau_4$  0.64 und der Winkel zwischen den CuN<sub>2</sub>-Ebenen 81.0(1)°. Die Verzerrung der tetraedrischen Koordinationsgeometrie äußert sich in den Bindungswinkeln. Die Bisswinkel betragen 82.1(1) und 82.0(1)° und verhindern eine ideale tetraedrische Geometrie mit Bindungswinkeln von

109.5 °. Demgegenüber ist der  $N_{\text{gua}}\text{-Cu-}N_{\text{gua}'}$ -Bindungswinkel mit 152.4(1) ° größer als der ideale Winkel (109.5 °), der  $N_{\text{py}}\text{-Cu-}N_{\text{py}'}$ -Bindungswinkel beträgt 110.7(1) ° und weicht somit kaum von dem idealen Winkel ab.

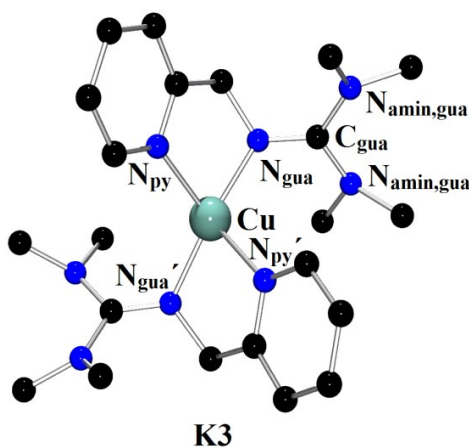


Abbildung 4.7: Molekülstruktur des Komplexations  $[\text{Cu}(\text{TMGPpy})_2]^+$  in Kristallen von K3

Die  $\text{Cu-}N_{\text{gua}}$ -Bindungslängen betragen 1.993(2) und 2.008(2) Å und sind kürzer als die  $\text{Cu-}N_{\text{py}}$ -Bindungslängen von 2.127(2) und 2.109(2) Å.

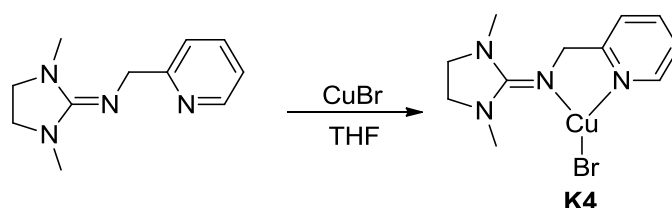
Die Delokalisierung der C-N-Doppelbindung innerhalb der Guanidineinheit ist mäßig ( $\rho = 0.96$ ).

Der  $N_{\text{amin,gua}}\text{C}_3\text{,C}_{\text{gua}}\text{N}_3$ -Ebenenwinkel von 34.2(av) ° verdeutlicht, dass eine ausgeprägte Intra-guanidinverdrillung vorliegt.

Tabelle 4.2: Ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel [°], Ebenenwinkel [°] und Strukturparameter  $\rho$  und  $\tau_4$  des Komplexes K3

K3			
$[\text{Cu}(\text{TMGPpy})_2]\text{BF}_4$			
Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
$\text{Cu-}N_{\text{gua}}$	1.993(2), 2.008(2)	$N_{\text{gua}}\text{-Cu-}N_{\text{py}}$	82.0(1), 82.1(1)
$\text{Cu-}N_{\text{py}}$	2.127(2), 2.109(2)	$N_{\text{gua}}\text{-Cu-}N_{\text{gua}'}$	152.4(1)
		$N_{\text{py}}\text{-Cu-}N_{\text{py}'}$	110.7(1)
Ebenenwinkel [°]		Strukturparameter $\rho$ und $\tau$	
$\angle (\text{CuN}_2, \text{CuN}_2')$	81.0(1)	$\rho$	0.96
$\angle (N_{\text{amin,gua}}\text{C}_3, \text{C}_{\text{gua}}\text{N}_3)$	34.2(av)	$\tau_4$	0.64

Der Komplex  $[\text{Cu}(\text{DMEGpy})\text{Br}]$  (**K4**) wird trotz einer Umsetzung von zwei Äquivalenten Ligand mit einem Äquivalent Kupferbromid aus MeCN nach Überschichten mit Diethylether als Mono(chelat)komplex erhalten (Schema 4.3). Dieser kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/c$  mit zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Ausgewählte geometrische Daten sind in Tabelle 4.3 aufgeführt, dabei sind die Mittelwerte der beiden in der asymmetrischen Einheit vorhandenen Moleküle angegeben.



Schema 4.3: Synthese des Komplexes  $[\text{Cu}(\text{DMEGpy})\text{Br}]$  (**K4**)

Das Kupfer(I)-Ion in **K4** wird von einem DMEGpy-Liganden und einem Bromidoliganden in einer trigonal-planaren Geometrie koordiniert (Abbildung 4.8). Die Bindungswinkel zeigen eine Verzerrung der idealen trigonal-planaren Koordinationsgeometrie auf. So beträgt der Bisswinkel  $83.1(\text{av})^\circ$ , der  $\text{N}_{\text{gua}}\text{-Cu-Br}$ -Bindungswinkel  $150.0(2)^\circ$  und der  $\text{N}_{\text{py}}\text{-Cu-Br}$ -Bindungswinkel  $126.2(\text{av})^\circ$ .

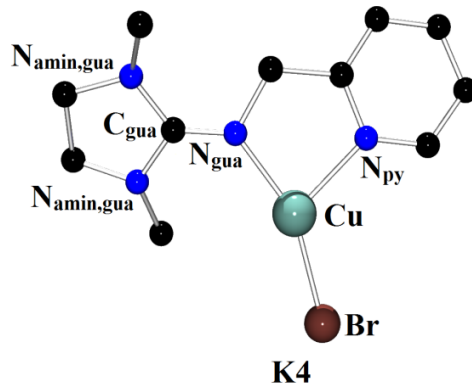


Abbildung 4.8: Molekülstruktur von  $[\text{Cu}(\text{DMEGpy})\text{Br}]$  (**K4**) im Kristall

Die  $\text{Cu-N}_{\text{gua}}$ -Bindungslänge beträgt  $1.997(\text{av}) \text{ \AA}$  und ist kürzer als die  $\text{Cu-N}_{\text{py}}$ -Bindungslänge von  $2.076(\text{av}) \text{ \AA}$ . Die  $\text{Cu-Br}$ -Bindungslänge beträgt  $2.265(\text{av}) \text{ \AA}$ .

Die Ladungsdelokalisierung innerhalb der Guanidineinheit ist sehr gering ( $\rho = 0.94(\text{av})$ ). Mit einem  $\text{N}_{\text{amin,gua}}\text{C}_3\text{C}_{\text{gua}}\text{N}_3$ -Ebenenwinkel von  $15.5(\text{av})^\circ$  ist eine geringe Intraguanidinverdrillung zu beobachten.

Tabelle 4.3: Ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel [°], Ebenenwinkel [°] und Strukturparameter  $\rho$  des Komplexes **K4**

<b>K4</b>			
[Cu(DMEGpy)Br] <sup>a)</sup>			
Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Cu-N <sub>gua</sub>	1.997(av)	N <sub>gua</sub> -Cu-N <sub>py</sub>	83.0(av)
Cu-N <sub>py</sub>	2.076(av)	N <sub>gua</sub> -Cu-Br	150.0(av)
Cu-Br	2.265(av)	N <sub>py</sub> -Cu-Br	126.2(av)
Ebenenwinkel [°]		Strukturparameter $\rho$	
$\angle$ (N <sub>amin,gua</sub> C <sub>3</sub> ,C <sub>gua</sub> N <sub>3</sub> )	15.5(av)	$\rho$	0.94(av)

<sup>a)</sup> In der asymmetrischen Einheit sind zwei Komplexmoleküle enthalten. Die angegebenen Daten sind Mittelwerte aus den Werten beider Strukturen.

### 4.1.3 Vergleich der Kupfer(I)-Komplexe mit literaturbekannten Komplexen

Zu den beschriebenen Kupfer(I)-Komplexen mit zweizähligen Guanidin-Pyridin-Hybridliganden existieren strukturell charakterisierte analoge Komplexe mit Guanidin-, Pyridin- und Iminliganden, die für den Vergleich herangezogen werden.

Die Vergleichskomplexe [Cu(TMGu)<sub>2</sub>]Cl (**V1**)<sup>[200]</sup> und [Cu(DMEGpy)I] (**V2**)<sup>[211]</sup> (Abbildung 4.9) sind Kupfer-Guanidinkomplexe, die zuerst mit den hier beschriebenen Komplexen verglichen werden.

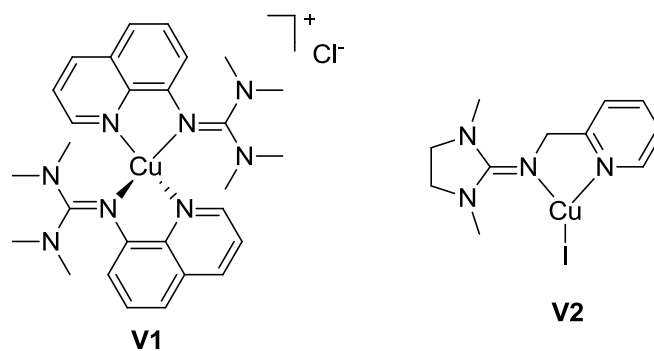


Abbildung 4.9: Vergleichskomplexe [Cu(TMGu)<sub>2</sub>]Cl (**V1**)<sup>[200]</sup> und [Cu(DMEGpy)I] (**V2**)<sup>[211]</sup>

Für die vergleichende Diskussion der strukturell ähnlichen Kupfer(I)-Bis(chelat)komplexe [Cu(DMEGqu)<sub>2</sub>]Cl·THF (**K1**), [Cu(TMGPpy)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub> (**K3**) und dem bereits strukturell charakterisierten [Cu(TMGu)<sub>2</sub>]Cl (**V1**)<sup>[200]</sup> sind die geometrischen Daten dieser Komplexe in Tabelle 4.4 gegenübergestellt. In allen drei Komplexen wird das Kupferzentrum jeweils von zwei Chelatliganden koordiniert und Cl<sup>-</sup> bzw. BF<sub>4</sub><sup>-</sup> dienen als Gegenionen für die jeweilige kationische Einheit. Bei **K1** und **V1** liegt die Koordinationsgeometrie genau zwischen tetraedrisch und quadratisch-planar, wobei die Strukturparameter  $\tau_4$  der beiden Komplexe sich nicht signifikant unterscheiden (0.57 in **K1**, 0.59 in **V1**). Auch in den CuN<sub>2</sub>,CuN<sub>2</sub>'-Ebenenwinkeln (65.4(1)° in **K1**, 65.9° in **V1**) und Bindungswinkeln (N<sub>gua</sub>-Cu-N<sub>qu</sub>: 81.5(1),

82.0(1)° in **K1**; 81.8(1), 82.4(1)° in **V1**;  $N_{\text{gua}}\text{-Cu-}N_{\text{gua}}'$ : 125.4(2)° in **K1**, 126.3(1)° in **V1**;  $N_{\text{qu}}\text{-Cu-}N_{\text{qu}}'$ : 154.7(2)° in **K1**, 151.2(1)° in **V1**) sind keine deutlichen Unterschiede zu beobachten. Im Vergleich dazu ist das Kupferzentrum in **K3** mit einem  $\tau_4$ -Wert von 0.64, vor allem aber mit einem  $\text{CuN}_2\text{,CuN}_2'$ -Ebenenwinkel von 81.0(1)° eher verzerrt tetraedrisch in der Koordinationsgeometrie. Dabei weist **K3**, anders als **K1** und **V1**, einen weiten  $N_{\text{gua}}\text{-Cu-}N_{\text{gua}}'$ -Bindungswinkel (152.4(1)°) und einen für die tetraedrische Geometrie nahezu idealen  $N_{\text{py}}\text{-Cu-}N_{\text{py}}'$ -Bindungswinkel (110.7(1)°) auf. Der deutliche Unterschied zwischen **K1** und **V1** bzw. **K3** in der Koordinationsgeometrie kann auf die unterschiedliche Flexibilität der Chelatliganden zurückgeführt werden. Während die Pyridinmethylgruppe des TMGpy-Liganden eine flexible Koordination der Guanidin- und Pyridineinheit um das Kupferzentrum ermöglicht, verhindert die Planarität der Chinolingrouppe von TMGqu und DMEGqu eine flexible Koordination der Liganden und führt somit zu einem stärker verzerrten Koordinationspolyeder.

Die Cu- $N_{\text{gua}}$ -Bindungslängen in **K1** und **V1** sind im Rahmen der Messgenauigkeit trotz der unterschiedlichen Guanidineinheiten gleich (2.125(2), 2.116(2) Å in **K1**; 2.120(3), 2.115(3) Å in **V1**), die Cu- $N_{\text{qu}}$ -Bindungen sind in **V1** (1.974(3), 1.981(3) Å) geringfügig länger als in **K1** (1.961(2), 1.963(2) Å). Erheblich deutlicher sind die Unterschiede in den Bindungslängen zwischen **K3** und **K1** bzw. **V1**. So ist die Cu- $N_{\text{gua}}$ -Bindung (1.993(2), 2.008(2) Å) in **K3** kürzer als die Cu- $N_{\text{py}}$ -Bindung (2.127(2), 2.109(2) Å), in **V1** und **K1** ist es umgekehrt (Cu- $N_{\text{gua}}$ : 2.115(3)-2.125(2) Å; Cu- $N_{\text{qu}}$ : 1.961(2)-1.981(3) Å). Die kürzere Cu- $N_{\text{qu}}$ -Bindung in **V1** und **K1** im Vergleich zur Cu- $N_{\text{py}}$ -Bindung in **K3** deutet auf den unterschiedlichen Donorcharakter der beiden Pyridineinheiten (Chinolin und Pyridinmethyl) hin. Dieser Unterschied hat schließlich auch einen Einfluss auf die Donierung der Guanidineinheit, was die beobachteten Unterschiede in den Cu- $N_{\text{gua}}$ -Bindungslängen bedingt.

Tabelle 4.4: Ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel [°], Ebenenwinkel und Strukturparameter  $\rho$  und  $\tau_4$  des literaturbekannten Komplexes **V1**<sup>[200]</sup> und der Komplexe **K1** und **K3**

	<b>V1</b> [Cu(TMGu) <sub>2</sub> ]Cl	<b>K1</b> [Cu(DMEGu) <sub>2</sub> ]Cl ·THF	<b>K3</b> [Cu(TMGPy) <sub>2</sub> ]BF <sub>4</sub>
<i>Bindungslängen [Å]</i>			
Cu-N <sub>gua</sub>	2.120(3), 2.115(3)	2.125(2), 2.116(2)	1.993(2), 2.008(2)
Cu-N <sub>qu/py</sub>	1.974(3), 1.981(3)	1.961(2), 1.963(2)	2.127(2), 2.109(2)
<i>Bindungswinkel [°]</i>			
N <sub>gua</sub> -Cu-N <sub>qu/py</sub>	81.8(1), 82.4(1)	81.5(1), 82.0(1)	82.0(1), 82.1(1)
N <sub>gua</sub> -Cu-N <sub>gua'</sub>	126.3(1)	125.4(2)	152.4(1)
N <sub>qu/py</sub> -Cu-N <sub>qu/py'</sub>	151.2(1)	154.7(2)	110.7(1)
<i>Ebenenwinkel [°]</i>			
∠ (CuN <sub>2</sub> , CuN <sub>2</sub> ')	65.9	65.4(1)	81.0(1)
<i>Strukturparameter <math>\rho</math> und <math>\tau</math></i>			
$\rho$	0.97	0.97	0.96
$\tau_4$	0.59	0.57	0.64

Insgesamt zeigt der Vergleich der Komplexe **K1**, **K3** und **V1**, dass die Guanidineinheit bei vierfach koordinierten Kupfer(I)-Komplexen einen erheblich geringeren Einfluss auf die Komplexstrukturen hat als die Pyridineinheit. Die Unterschiede bei Variation der Pyridineinheit zeigen sich dabei sowohl in der Koordinationsgeometrie als auch in den Cu-N-Bindungslängen.

Der Kupfer(I)-Iodidokomplex [Cu(DMEGPy)I] (**V2**) wurde im Arbeitskreis Henkel beschrieben, die geometrischen Daten dieses Komplexes sind in Tabelle 4.5 aufgeführt.<sup>[211]</sup> **V2** weist wie [Cu(DMEGPy)Br] (**K4**) eine verzerrte trigonal-planare Koordinationsgeometrie auf, dabei sind die Bisswinkel gleich (83.7(7)° in **V2**, 83.0(av)° in **K4**) und die anderen Bindungswinkel nur in geringem Maße unterschiedlich (**V2**: N<sub>gua</sub>-Cu-I: 146.4(5)°, N<sub>py</sub>-Cu-I: 129.0(5)°; **K4**: N<sub>gua</sub>-Cu-Br: 150.0(av)°, N<sub>py</sub>-Cu-Br: 126.2(av)°). Bis auf die - durch die unterschiedlichen van-der-Waals-Radien der Halogene erwartete<sup>[212]</sup> - längere Cu-I-Bindung in **V2** (2.425(4) Å) im Vergleich zur Cu-Br-Bindung in **K4** (2.265(2) Å) lassen sich auch bei den Bindungslängen keine signifikanten Unterschiede zwischen **K4** und **V2** feststellen (Cu-N<sub>gua</sub>: 1.997(av), 2.00(2) Å, Cu-N<sub>py</sub>: 2.076(av), 2.07(2) Å). Der Halogenidoligand hat folglich keinen Einfluss auf die Koordination des Guanidin-Pyridin-Hybridliganden an das Kupferzentrum.

Tabelle 4.5: Ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel [°], Ebenenwinkel [°] und Strukturparameter  $\rho$  des Komplexes **V2**<sup>[211]</sup>

<b>V2</b>			
[Cu(DMEGpy)I]			
Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Cu-N <sub>gua</sub>	2.00(2)	N <sub>gua</sub> -Cu-N <sub>py</sub>	83.7(7)
Cu-N <sub>py</sub>	2.07(2)	N <sub>gua</sub> -Cu-I	146.4(5)
Cu-I	2.425(4)	N <sub>py</sub> -Cu-I	129.0(5)
Ebenenwinkel [°]		Strukturparameter $\rho$	
$\angle$ (N <sub>amin,gua</sub> C <sub>3</sub> ,C <sub>gua</sub> N <sub>3</sub> )	15.6(av)	$\rho$	0.96

Die zuvor beschriebenen Kupfer(I)-Bis(chelat)komplexe mit Guanidin-Pyridin-Hybridliganden (**K1** bis **K3**) lassen sich in literaturbekannte Kupfer(I)-Komplexe mit Pyridin- und Iminliganden (**V3** bis **V6**, Abbildung 4.10) einreihen. Die geometrischen Daten dieser Vergleichskomplexe sind in Tabelle 4.6 aufgeführt.

Die Komplexe [Cu(bpy)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> (**V3**)<sup>[213]</sup> und [Cu(tmbp)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> (**V4**)<sup>[214]</sup> sind dabei verzerrt tetraedrische Bis(chelat)komplexe mit den Bipyridinliganden 2,2'-Bipyridin (bpy) und 4,4',6,6'-Tetramethyl-2,2'-bipyridin (tmbp). Anhand der CuN<sub>2</sub>,CuN<sub>2</sub>'-Ebenenwinkel wird deutlich, dass die Verzerrung des Koordinationspolyeders durch den sterischen Anspruch der Methylsubstituenten von tmbp in **V4** (68 °) stärker ausgeprägt ist als im Komplex mit dem Liganden bpy (75.2 °). Mit CuN<sub>2</sub>,CuN<sub>2</sub>'-Ebenenwinkeln von 65.4(1) ° und 63.5(1) ° ist die Koordinationsgeometrie in **K1** und **K2** durch die sterisch anspruchsvollen Guanidineinheiten vergleichbar mit der Geometrie in **V4**.

Die Cu-N<sub>gua</sub>-Bindungslängen in **K1** und **K2** (2.101(2) bis 2.125(2) Å) sind größer, die Cu-N<sub>qu</sub>-Bindungslängen (1.961(2) bis 1.968(2) Å) hingegen kleiner als die durchschnittlichen Cu-N<sub>py</sub>-Bindungslängen in **V3** und **V4** (2.021(11) und 2.057(10) Å), das weist auf die unterschiedlichen Donoreigenschaften der Liganden hin.

Vierfach koordinierte Kupfer(I)-Komplexe mit unterschiedlich substituierten Iminopyridinliganden wurden vielfach von den Arbeitsgruppen um Haddleton<sup>[117,215]</sup> und Dehghanpour<sup>[216]</sup> beschrieben. Hier sollen zwei solcher Komplexe (**V5** und **V6**) aufgeführt und mit [Cu(TMGPpy)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub> (**K3**) verglichen werden. Die Komplexe [Cu(A)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> (**V5**)<sup>[216]</sup> und [Cu(L2)]BF<sub>4</sub> (**V6**)<sup>[117]</sup> mit den Liganden Cyclopropylpyridin-2-ylmethylamin (A) und *N*-(Isobutyl)-(2-pyridyl)methanimin (L2) sind trotz der unterschiedlichen Substituenten am Iminstickstoffatom in gleichem Maße verzerrt tetraedrisch umgeben mit CuN<sub>2</sub>,CuN<sub>2</sub>'-Ebenenwinkeln von 86.1(4) ° und 86.8 °. Die Ebenenwinkel verdeutlichen durch die geringe

Abweichung von dem idealen Winkel von  $90^\circ$  eine geringe Verzerrung der Koordinationsgeometrie. Eine ebenfalls geringe Verzerrung der tetraedrischen Geometrie konnte in **K3** beobachtet werden ( $\angle \text{CuN}_2, \text{CuN}_2' = 81.0(1)^\circ$ ).

Bei den Bindungslängen der Komplexe **K3**, **V5** und **V6** fällt auf, dass die  $\text{Cu-N}_{\text{imin}}$ - ( $2.015(2) \text{ \AA}$  in **V5**;  $2.005(2)$ ,  $2.013(2) \text{ \AA}$  in **V6**) bzw.  $\text{Cu-N}_{\text{gua}}$ -Bindungslängen ( $1.993(2)$  und  $2.008(2) \text{ \AA}$ ) kleiner sind als die  $\text{Cu-N}_{\text{py}}$ -Bindungslängen ( $2.072(2) \text{ \AA}$  in **V5**;  $2.047(3)$ ,  $2.080(3) \text{ \AA}$  in **V6**;  $2.107(2)$ ,  $2.109(2) \text{ \AA}$  in **K3**). Dabei ist die  $\text{Cu-N}_{\text{gua}}$ -Bindungslänge im Vergleich zur  $\text{Cu-N}_{\text{imin}}$ -Bindungslänge unwesentlich kleiner, demgegenüber sind die  $\text{Cu-N}_{\text{py}}$ -Bindungslängen in **K3** signifikant größer als in **V5** und **V6**. Dieses verdeutlicht die unterschiedlichen Donoreigenschaften der beiden Liganden.

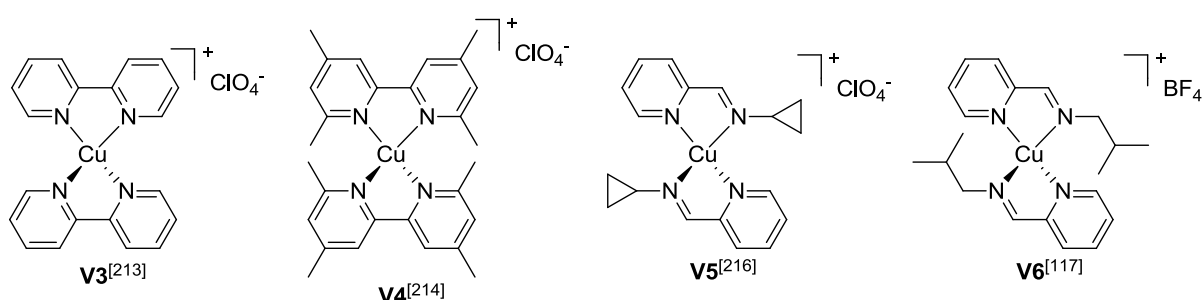


Abbildung 4.10: Vergleichskomplexe **V3** bis **V6**<sup>[213,214,216,117]</sup>

Tabelle 4.6: Geometrische Daten der Komplexe **V3** bis **V6**.

	<b>V3</b> <sup>[213] a)</sup>	<b>V4</b> <sup>[214] b)</sup>	<b>V5</b> <sup>[216] c)</sup>	<b>V6</b> <sup>[117] d)</sup>
	[Cu(bpy) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	[Cu(tmbp) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	[Cu(A) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	[Cu(L2)] <sup>+</sup> BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>
<i>Bindungslängen [Å]</i>				
Cu-N <sub>imin</sub>			2.015(2)	2.005(2), 2.013(3)
Cu-N <sub>py</sub>	2.021(11)	2.057(10)	2.072(2)	2.047(3), 2.080(3)
<i>Bindungswinkel [°]</i>				
N-Cu-N	81.5(4)	80.6(4)	81.36(9)	81.20(10), 80.97(10)
<i>Ebenenwinkel [°]</i>				
$\angle (\text{CuN}_2, \text{CuN}_2')$	75.2	68	86.1(4)	86.8

<sup>a)</sup> bpy = 2,2'-Bipyridin, Bindungslängen und -winkel sind Mittelwerte aus zwei Werten; <sup>b)</sup> tmbp = 4,4',6,6'-Tetramethyl-2,2'-bipyridin, Bindungslängen und -winkel sind Mittelwerte aus zwei Werten; <sup>c)</sup> A = Cyclopropylpyridin-2-ylmthylenamin; <sup>d)</sup> L2 = *N*-(Isobutyl)-(2-pyridyl)methanimin

#### 4.1.4 Kupfer(II)-Komplexe

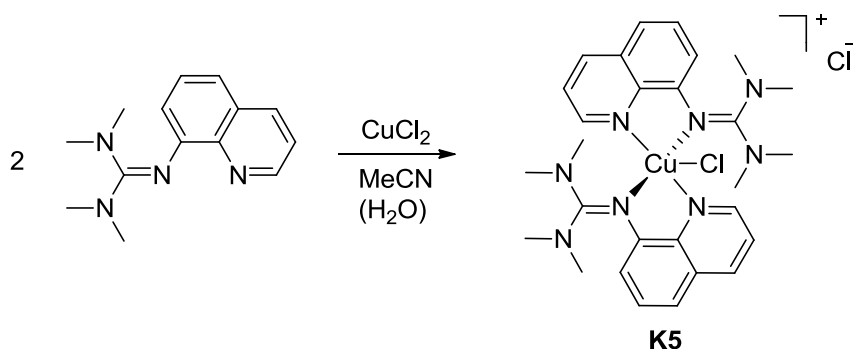
Die Synthese der Kupfer(II)-Komplexe erfolgt analog zu der der Kupfer(I)-Komplexe durch die Umsetzung von zwei oder einem Äquivalent des Liganden mit einem Kupfer(II)-Halogenid ( $\text{CuCl}_2$  oder  $\text{CuBr}_2$ ) in aprotischen Lösungsmitteln und anschließendes Eindiffundieren von Diethylether.

Aus der Umsetzung von zwei Äquivalenten TMGqu mit  $\text{CuCl}_2$  wurde der Komplex  $[\text{Cu}(\text{TMGqu})_2\text{Cl}]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**K5**) erhalten, der orthorhombisch in der Raumgruppe  $P2_12_12_1$  kristallisiert (Schema 4.4). Die Verfeinerung der Wasserstoffatome des Wassermoleküls, das als Kristallwasser enthalten ist, war nicht möglich, sodass eine vermutete Wasserstoffbrückenbindung zum Chlorid-Gegenion nicht belegt werden kann. Ein Kontakt des Wassermoleküls zum Komplexkation kann ausgeschlossen werden. Kristalle des Komplexes  $[\text{Cu}(\text{TMGqu})_2\text{Cl}]\text{Cl}$  ohne Wassermolekül wurden zwar erhalten, diese waren jedoch zu fein für die Röntgenstrukturanalyse, und eine Strukturlösung war nicht möglich.

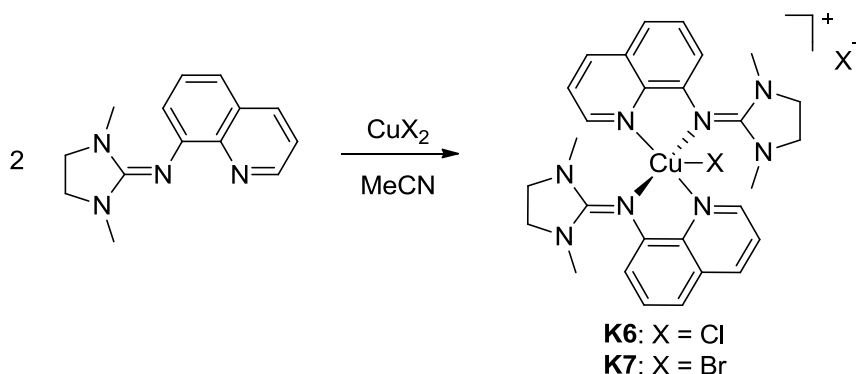
Die beiden Komplexe  $[\text{Cu}(\text{DMEGqu})_2\text{Cl}]\text{Cl}\cdot\text{MeCN}$  (**K6**) und  $[\text{Cu}(\text{DMEGqu})_2\text{Br}]\text{Br}\cdot\text{MeCN}$  (**K7**) werden analog zu Komplex **K5** durch die Umsetzung von zwei Äquivalenten DMEGqu mit den Kupfer(II)-Halogeniden  $\text{CuCl}_2$  und  $\text{CuBr}_2$  erhalten (Schema 4.5). **K6** und **K7** kristallisieren wie **K5** orthorhombisch in der Raumgruppe  $P2_12_12_1$ .

Die Raumgruppe  $P2_12_12_1$  gehört zu den Sohncke-Raumgruppen, folglich ist in allen drei Komplexen nur ein Isomer des chiralen Komplexkations enantiomerenrein im Kristall enthalten.

Ausgewählte geometrische Daten für die Komplexe **K5** bis **K7** sind in Tabelle 4.7 zusammengefasst.



Schema 4.4: Synthese des Komplexes  $[\text{Cu}(\text{TMGqu})_2\text{Cl}]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**K5**)



Schema 4.5: Synthese der Komplexe  $[\text{Cu}(\text{DMEGqu})_2\text{Cl}]\text{Cl}\cdot\text{MeCN}$  (**K6**) und  $[\text{Cu}(\text{DMEGqu})_2\text{Br}]\text{Br}\cdot\text{MeCN}$  (**K7**)

Die Komplexverbindungen **K5** bis **K7** enthalten verzerrte trigonal-bipyramidale Komplexkationen ( $\tau_5$ : 0.62 in **K5**, 0.61 in **K6**, 0.68 in **K7**), bei denen neben zwei Chelatliganden ein Halogenidoligand an das Kupferzentrum koordiniert und ein Halogenid als Gegenion fungiert. Die Komplexkationen  $[\text{Cu}(\text{TMGqu})_2\text{Cl}]^+$  (**K5**),  $[\text{Cu}(\text{DMEGqu})_2\text{Cl}]^+$  (**K6**) und  $[\text{Cu}(\text{DMEGqu})_2\text{Br}]^+$  (**K7**) sind in Abbildung 4.11 dargestellt. Die Chinolineinheiten befinden sich dabei in den axialen Positionen, und die Guanidineinheiten besetzen gemeinsam mit dem Halogenidoliganden die äquatorialen Positionen.

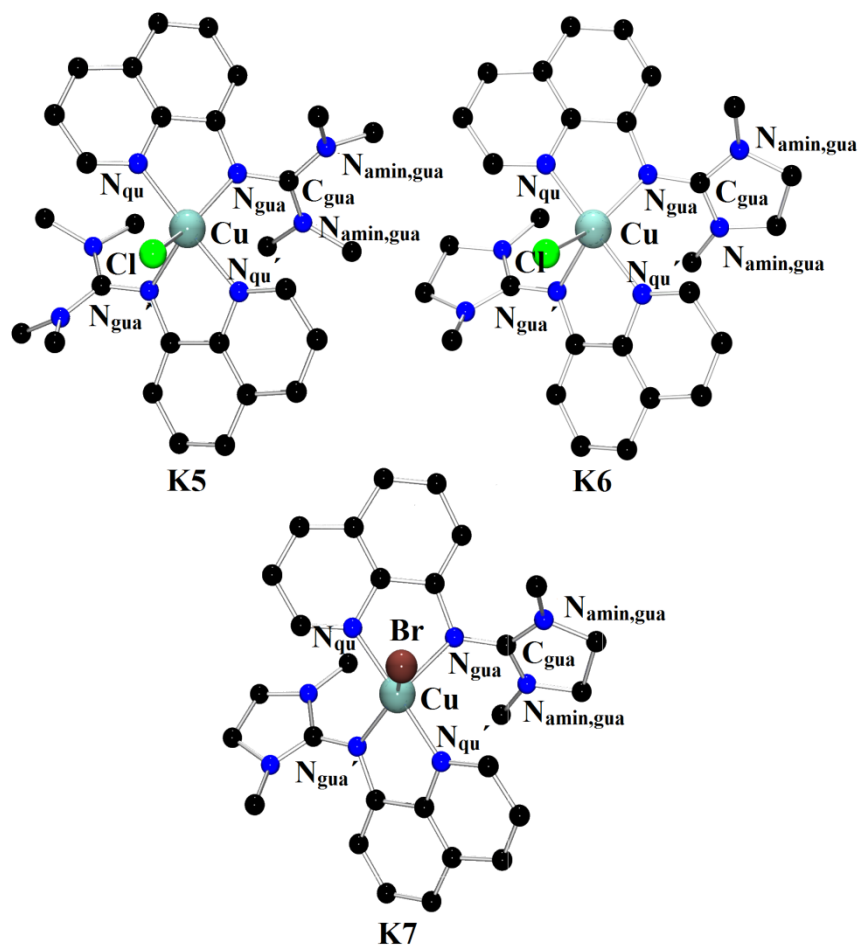


Abbildung 4.11: Molekülstrukturen der Komplexkationen  $[\text{Cu}(\text{TMGGu})_2\text{Cl}]^+$ ,  $[\text{Cu}(\text{DMEGqu})_2\text{Cl}]^+$  und  $[\text{Cu}(\text{DMEGqu})_2\text{Br}]^+$  in den Kristallen von **K5**, **K6** und **K7**

Die Verzerrung der idealen trigonal-bipyramidalen Koordinationsgeometrie äußert sich besonders in den  $N_{\text{gua}}\text{-Cu-X}$ -Bindungswinkeln. Bei diesen Winkeln ist einer deutlich kleiner ( $99.5(1)^\circ$  in **K5**,  $97.7(1)^\circ$  in **K6**,  $98.4(2)^\circ$  in **K7**) und einer deutlich größer ( $138.8(1)^\circ$  in **K5**,  $142.2(1)^\circ$  in **K6**,  $137.8(2)^\circ$  in **K7**) als der ideale Winkel von  $120^\circ$ , dabei sind diese Bindungswinkel der drei Komplexe sehr ähnlich. Die  $N_{\text{gua}}\text{-Cu-}N_{\text{gua}}'$ -Bindungswinkel der drei Komplexe liegen in einem sehr engen Bereich ( $120.0(1)\text{-}123.8(1)^\circ$ ) und weichen gar nicht oder nur geringfügig von dem idealen  $120^\circ$ -Winkel ab. Auch die Bisswinkel und  $N_{\text{qu}}\text{-Cu-}N_{\text{qu}}'$ -Bindungswinkel der drei Komplexe sind nur geringfügig unterschiedlich. Dabei liegen die Bisswinkel zwischen  $80.4(1)$  und  $81.7(1)^\circ$  und die  $N_{\text{qu}}\text{-Cu-}N_{\text{qu}}'$ -Bindungswinkel zwischen  $176.2(1)$  und  $179.0(1)^\circ$ . Bei **K5** findet man eine Verzerrung der  $N_{\text{qu}}\text{-Cu-}N_{\text{qu}}'$ -Ebene ( $\text{Cu}N_{\text{ax}}$ ) gegen die  $N_{\text{gua}}\text{-Cu-}N_{\text{gua}}'$ -Ebene ( $\text{Cu}N_{\text{eq}}$ ), dabei beträgt der  $\text{Cu}N_{\text{ax}},\text{Cu}N_{\text{eq}}$ -Ebenenwinkel  $80.7(1)^\circ$ . Diese Art der Verzerrung wird bei **K6** und **K7** mit  $\text{Cu}N_{\text{ax}},\text{Cu}N_{\text{eq}}$ -Ebenenwinkeln von  $89.3(1)$  und  $89.6(2)^\circ$  nicht gefunden. Insgesamt ist der Koordinationspolyeder von **K7** geringer verzerrt als die Koordinationspolyeder von **K5** und **K6**.

Die  $\text{Cu-}N_{\text{qu}}$ -Bindungslängen aller drei Komplexe ( $1.979(2)$ ,  $1.985(2)$  Å in **K5**;  $1.967(2)$ ,  $1.967(2)$  Å in **K6**;  $1.956(4)$ ,  $1.958(4)$  Å in **K7**) sind kleiner als die  $\text{Cu-}N_{\text{gua}}$ -Bindungslängen ( $2.133(2)$ ,  $2.029(2)$  Å in **K5**;  $2.060(2)$ ,  $2.161(2)$  Å in **K6**;  $2.052(4)$ ,  $2.125(4)$  Å in **K7**). Unter der Betrachtung, dass aus Gründen der größeren sterischen Abstoßung der axialen zu den äquatorialen Liganden die Bindungslängen zwischen dem Zentralatom und den Liganden in axialer Position größer sein müssten als die Bindungslängen zwischen dem Zentralatom und den äquatorialen Liganden,<sup>[217]</sup> sollte der umgekehrte Fall zu beobachten sein.<sup>[218,219]</sup> Die  $\text{Cu-}N_{\text{gua}}$ -Bindungslängen in **K5** sind insgesamt kleiner als die in **K6**. Die  $\text{Cu-Cl}$ -Bindungslängen sind mit  $2.375(1)$  (**K5**) und  $2.383(1)$  Å (**K6**) nur wenig unterschiedlich. Diese Beobachtungen bei den Bindungslängen zeigen, dass die Guanidineinheiten TMG und DMEG unterschiedliche Donoreigenschaften aufweisen, und deuten darauf hin, dass TMG ein stärkerer Donor ist. Um diese Annahme zu untermauern, sind jedoch weitere Studien, die sich z. B. der Dichtefunktionaltheorie (DFT) bedienen, notwendig. Erste DFT-Untersuchungen an diesen Komplexen werden in Kapitel 4.3.1 vorgestellt. Resultierend aus den unterschiedlichen van-der-Waals-Radien des Chlor- und Bromatoms ist die  $\text{Cu-Cl}$ -Bindung in **K5** ( $2.375(1)$  Å) und **K6** ( $2.383(1)$  Å) deutlich kürzer als die  $\text{Cu-Br}$ -Bindung in **K7** ( $2.593(1)$  Å).<sup>[212]</sup> Parallel dazu beobachtet man in **K7** im Vergleich zu dem analogen Chlorido-Komplex (**K6**) geringfügig kürzere  $\text{Cu-}N_{\text{gua}}$ -Bindungen ( $2.060(2)$ ,  $2.161(2)$  Å in **K6**,  $2.052(4)$ ,  $2.125(4)$  Å in **K7**). Die  $\text{Cu-}N_{\text{qu}}$ -Bindungen bleiben bei dem Wechsel des Halogenidoliganden nahezu unverändert ( $1.967(2)$ ,  $1.967(2)$  Å in **K6**,  $1.956(4)$ ,  $1.958(4)$  Å in **K7**). Folglich hat auch der

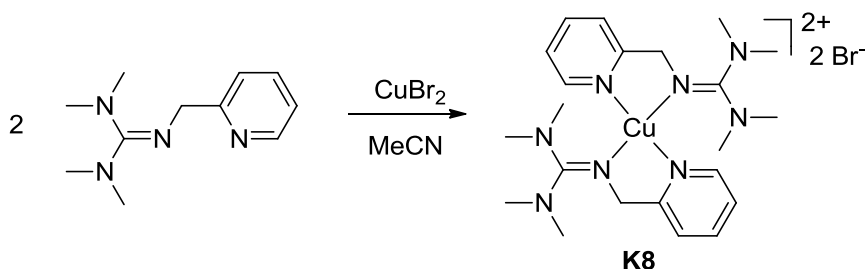
Halogenidoligand einen geringen Einfluss auf die Koordination des Liganden an das Kupferzentrum.

Die Strukturparameter  $\rho$  der drei Komplexe (0.99-1.00) verdeutlichen, dass die C-N-Doppelbindung bei allen drei Komplexen stark innerhalb der Guanidineinheit delokalisiert ist. Wie bei den Kupfer(I)-Komplexen weist der Komplex mit TMGqu (**K5**) im Vergleich zu den Komplexen mit DMEGqu (**K6** und **K7**) eine ausgeprägte Intraguanidinverdrillung auf, dabei ist der  $N_{\text{amin,gua}}C_3,C_{\text{gua}}N_3$ -Ebenenwinkel in **K5** mit  $28.9(\text{av})^\circ$  mehr als dreimal so groß wie in **K6** ( $9.3(\text{av})^\circ$ ) und **K7** ( $9.2(\text{av})^\circ$ ).

**Tabelle 4.7: Ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel [°], Ebenenwinkel [°] und Strukturparameter  $\rho$  und  $\tau_5$  der Komplexe K5 bis K7**

	<b>K5</b> [Cu(TMGu) <sub>2</sub> Cl]Cl ·H <sub>2</sub> O	<b>K6</b> [Cu(DMEGu) <sub>2</sub> Cl]Cl ·MeCN	<b>K7</b> [Cu(DMEGu) <sub>2</sub> Br]Br ·MeCN
<i>Bindungslängen [Å]</i>			
Cu-N <sub>gua</sub>	2.133(2), 2.029(2)	2.060(2), 2.161(2)	2.052(4), 2.125(4)
Cu-N <sub>qu</sub>	1.979(2), 1.985(2)	1.967(2), 1.967(2)	1.956(4), 1.958(4)
Cu-X	2.375(1)	2.383(1)	2.593(1)
<i>Bindungswinkel [°]</i>			
N <sub>gua</sub> -Cu-N <sub>qu</sub>	80.9(1), 81.7(1)	80.9(1), 80.4(1)	81.1(2), 81.2(2)
N <sub>gua</sub> -Cu-N <sub>gua'</sub>	121.7(1)	120.0(1)	123.8(2)
N <sub>qu</sub> -Cu-N <sub>qu'</sub>	176.2(1)	179.0(1)	178.7(2)
N <sub>gua</sub> -Cu-X	99.5(1), 138.8(1)	142.4(1), 97.7(1)	98.4(2), 137.8(2)
<i>Ebenenwinkel [°]</i>			
$\angle$ (CuN <sub>ax</sub> , CuN <sub>eq</sub> )	80.7(1)	89.3(1)	89.6(2)
$\angle$ (N <sub>amin,gua</sub> C <sub>3</sub> , C <sub>gua</sub> N <sub>3</sub> )	28.9(av)	9.3(av)	9.2(av)
<i>Strukturparameter <math>\rho</math> und <math>\tau</math></i>			
$\rho$	1.00	0.99	1.00
$\tau_5$	0.62	0.61	0.68

Die Umsetzung von zwei Äquivalenten des Liganden TMGpy mit  $\text{CuBr}_2$  liefert den Komplex  $[\text{Cu}(\text{TMGpy})_2](\text{Br})_2$  (**K8**) (Schema 4.6), der triklin in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  kristallisiert. **K8** weist zwei halbe Moleküle in der asymmetrischen Einheit auf, bei den Bindungslängen und Bindungswinkeln sind in Tabelle 4.8 jeweils die Mittelwerte angegeben. Abbildung 4.12 zeigt die Molekülstruktur des Komplexkations von **K8**. Der Komplex **K8** ist aufgrund der bestehenden Symmetrie achiral.



Schema 4.6: Synthese des Komplexes  $[\text{Cu}(\text{TMGpy})_2](\text{Br})_2$  (**K8**)

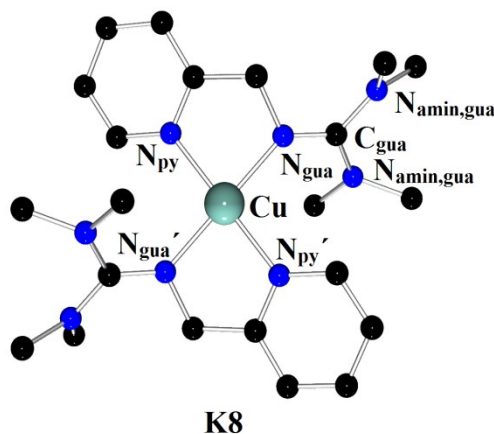


Abbildung 4.12: Molekülstruktur des Komplexkations  $[\text{Cu}(\text{TMGpy})_2]^{2+}$  in den Kristallen von **K8**

Der Komplex **K8** weist im Vergleich zu den bisher beschriebenen Kupfer(II)-Halogenidokomplexen einen ungewöhnlichen Strukturtyp auf, so tritt neben der Koordination von zwei TMGpy-Liganden keine Halogenkoordination auf. Somit liegt hier ein zweifach geladenes Kation vor und zwei Bromid-Ionen fungieren als Gegenionen. Das Kupfer(II)-Ion ist mit einer Koordinationszahl von vier eindeutig quadratisch-planar umgeben mit  $\tau_4 = 0$ ,  $\text{CuN}_2\text{CuN}_2' = 0.0(8)^\circ$  und  $\text{N}_{\text{gua}}\text{-Cu-N}_{\text{gua}'}$ - und  $\text{N}_{\text{py}}\text{-Cu-N}_{\text{py}'}$ -Bindungswinkeln von  $180.0(\text{av})^\circ$ . Eine leichte Verzerrung wird lediglich durch den Bisswinkel des Liganden ( $81.4(\text{av})^\circ$ ) angedeutet.

Die  $\text{Cu-N}_{\text{gua}}$ -Bindungslängen betragen im Mittel  $1.953(\text{av}) \text{ \AA}$  und sind insgesamt kleiner als die  $\text{Cu-N}_{\text{py}}$ -Bindungslängen ( $2.005(\text{av}) \text{ \AA}$ ).

Ein Wert von 0.97 für den Strukturparameter  $\rho$  zeigt eine moderate Ladungsdelokalisierung innerhalb der Guanidineinheit auf. Wie bei den zuvor beschriebenen Komplexen mit TMG-

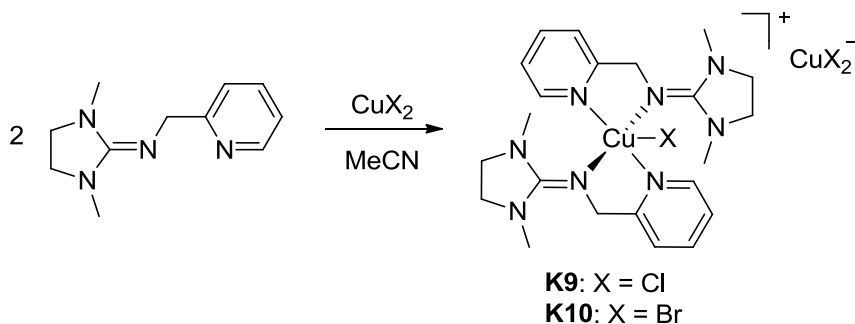
Liganden ist auch in diesem Komplex eine ausgeprägte Intraguanidinverdrillung festzustellen (32.8(av) °).

**Tabelle 4.8: Ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel [°], Ebenenwinkel [°] und Strukturparameter  $\rho$  und  $\tau_4$  des Komplexes **K8****

<b>K8</b>			
[Cu(TMGPpy) <sub>2</sub> ](Br) <sub>2</sub> <sup>a)</sup>			
Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Cu-N <sub>gua</sub>	1.953(av)	N <sub>gua</sub> -Cu-N <sub>py</sub>	81.4(av)
Cu-N <sub>py</sub>	2.005(av)	N <sub>gua</sub> -Cu-N <sub>gua'</sub>	180.0(av)
Ebenenwinkel [°]		N <sub>py</sub> -Cu-N <sub>py'</sub>	180.0(av)
∠ (CuN <sub>2</sub> , CuN <sub>2</sub> ')	0.0	Strukturparameter $\rho$	
∠ (N <sub>amin,gua</sub> C <sub>3</sub> , C <sub>gua</sub> N <sub>3</sub> )	32.8(av)	$\rho$	0.97
		$\tau_4$	0.0

<sup>a)</sup> Die Angaben sind Mittelwerte der zwei halben Moleküle, die in der asymmetrischen Einheit enthalten sind.

Die Umsetzung von zwei Äquivalenten DMEGpy mit CuCl<sub>2</sub> und CuBr<sub>2</sub> liefert die Komplexe [Cu(DMEGpy)<sub>2</sub>Cl][CuCl<sub>2</sub>] (**K9**) und [Cu(DMEGpy)<sub>2</sub>Br][CuBr<sub>2</sub>] (**K10**) (Schema 4.7). **K9** kristallisiert triklin in der Raumgruppe *P* $\bar{1}$  und **K10** monoklin in der Raumgruppe *C*2/*c*. In beiden Komplexen enthält die Elementarzelle beide Isomere der chiralen Komplexkationen. Ausgewählte geometrische Daten dieser Komplexe sind in Tabelle 4.9 aufgeführt.



**Schema 4.7: Synthese der Komplexe [Cu(DMEGpy)<sub>2</sub>Cl][CuCl<sub>2</sub>] (**K9**) und [Cu(DMEGpy)<sub>2</sub>Br][CuBr<sub>2</sub>] (**K10**)**

Die Komplexe **K9** und **K10** sind trigonal-bipyramidale von zwei DMEGpy- und einem Halogenidliganden koordinierte kationische Kupfer-Komplexe. Bei beiden Komplexen fungieren nicht Halogenid-Ionen als Gegenionen, sondern die komplexen Anionen CuCl<sub>2</sub><sup>-</sup> (**K9**) und CuBr<sub>2</sub><sup>-</sup> (**K10**), die durch Reduktion des eingesetzten Kupfer(II)-Salzes entstehen. Es ist wahrscheinlich, dass der Ligand als Reduktionsmittel fungiert. Die Beobachtung von Bromid-Ionen im ESI-MS-Spektrum und die Ergebnisse der Elementaranalyse von **K10** lassen jedoch auch auf die Entstehung von Komplexen schließen, die Halogenid-Ionen als Gegenionen aufweisen.

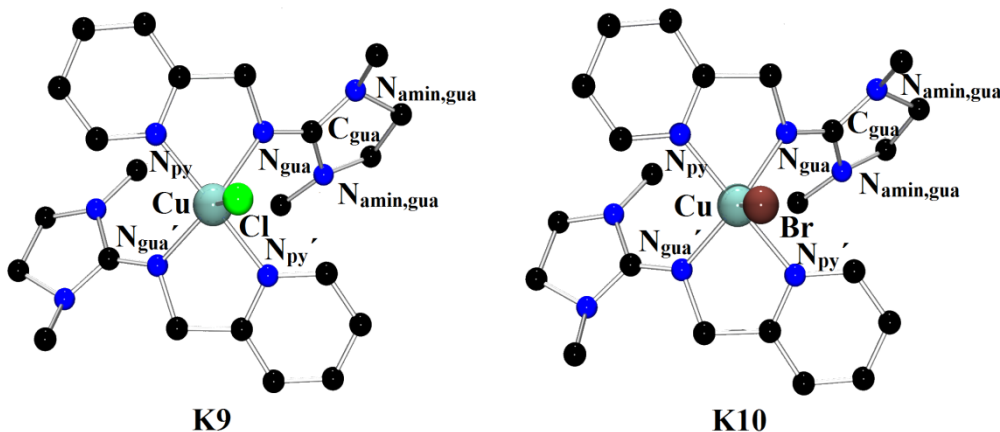


Abbildung 4.13 Molekülstruktur der Komplekationen  $[\text{Cu}(\text{DMEGpy})_2\text{Cl}]^+$  und  $[\text{Cu}(\text{DMEGpy})_2\text{Br}]^+$  in Kristallen von **K9** und **K10**

Die axialen Positionen in den trigonal-bipyramidalen Koordinationspolyedern werden von den Pyridineinheiten besetzt und die Guanidineinheiten bilden mit dem Halogenidoliganden die äquatoriale Ebene. Die Strukturparameter  $\tau_5$  (0.77 in **K9**, 0.68 in **K10**) zeigen, dass eine Verzerrung der idealen trigonal-bipyramidalen Koordinationsgeometrie vorliegt, welche besonders in der Betrachtung der äquatorialen Ebene deutlich wird. Dabei ist der Winkel  $\text{N}_{\text{gua}}\text{-Cu-N}_{\text{gua}'}$  aufgeweitet ( $132.5(1)^\circ$  in **K9**,  $136.9(2)^\circ$  in **K10**) und somit größer als die idealen  $120^\circ$ . Auch in den  $\text{N}_{\text{gua}}\text{-Cu-X}$ -Bindungswinkeln ( $125.5(1)$ ,  $102.1(1)^\circ$  in **K9**;  $104.3(1)$ ,  $118.8(1)^\circ$  in **K10**) sind teilweise hohe Abweichungen von  $120^\circ$  zu beobachten. Die  $\text{N}_{\text{py}}\text{-Cu-N}_{\text{py}'}$ -Bindungswinkel weichen dagegen mit  $178.6(1)$  (**K9**) und  $177.6(2)^\circ$  (**K10**) nur gering von dem idealen Winkel von  $180^\circ$  ab. Die Verzerrung der äquatorialen gegen die axiale Ebene, die durch die  $\text{CuN}_{\text{ax}}, \text{CuN}_{\text{eq}}$ -Ebenenwinkel verdeutlicht wird, ist bei beiden Komplexen schwach ausgeprägt ( $\angle \text{CuN}_{\text{ax}}, \text{CuN}_{\text{eq}}$ :  $85.2(1)^\circ$  in **K9**,  $84.8(1)^\circ$  in **K10**). Insgesamt weist **K10** einen etwas stärker verzerrten Koordinationspolyeder auf als **K9**.

Die  $\text{Cu-N}_{\text{gua}}$ -Bindungen in **K9** und **K10** ( $2.041(2)$ ,  $2.133(2) \text{ \AA}$  in **K9**;  $2.029(4)$ ,  $2.065(3) \text{ \AA}$  in **K10**) sind länger als die  $\text{Cu-N}_{\text{py}}$ -Bindungen ( $1.988(2)$ ,  $1.994(2) \text{ \AA}$  in **K9**;  $1.991(4)$ ,  $1.993(1) \text{ \AA}$  in **K10**). Wie bei den Komplexen **K6** und **K7** ist auch hier eine kürzere  $\text{Cu-N}$ -Bindung zu den axialen Liganden gegenüber der  $\text{Cu-N}$ -Bindungslänge zu den äquatorialen Liganden zu beobachten.<sup>[218,219]</sup> Die  $\text{Cu-N}_{\text{py}}$ -Bindungslängen der beiden Komplexe sind gleich. In den  $\text{Cu-N}_{\text{gua}}$ -Bindungslängen können hingegen Unterschiede festgestellt werden. So sind die  $\text{Cu-N}_{\text{gua}}$ -Bindungen in **K9** insgesamt länger als in **K10**. Die  $\text{Cu-Cl}$ -Bindungslänge in **K9** beträgt  $2.398(2) \text{ \AA}$ , die  $\text{Cu-Br}$ -Bindungslänge in **K10** ist mit  $2.589(1) \text{ \AA}$  erwartungsgemäß größer.

Der Strukturparameter  $\rho$  beträgt bei beiden Komplexen 0.95, womit eine geringe Ladungsdelokalisierung innerhalb der Guanidineinheiten vorliegt. Die Intraguanidinverdrillung ist wie

für die DMEG-Einheit erwartet schwach ausgeprägt mit  $N_{\text{amin, gua}}C_3, C_{\text{gua}}N_3$ -Ebenenwinkeln von 14.7(av) (**K9**) und 14.6(av) ° (**K10**).

**Tabelle 4.9: Ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel [°], Ebenenwinkel [°] und Strukturparameter  $\rho$  und  $\tau_5$  der Komplexe **K9** und **K10****

	<b>K9</b>	<b>K10</b>
	[Cu(DMEGpy) <sub>2</sub> Cl][CuCl <sub>2</sub> ]	[Cu(DMEGpy) <sub>2</sub> Br][CuBr <sub>2</sub> ]
<i>Bindungslängen [Å]</i>		
Cu-N <sub>gua</sub>	2.041(2), 2.133(2)	2.029(4), 2.065(3)
Cu-N <sub>py</sub>	1.988(2), 1.994(2)	1.991(4), 1.993(1)
Cu-X	2.398(2)	2.589(1)
<i>Bindungswinkel [°]</i>		
N <sub>gua</sub> -Cu-N <sub>py</sub>	81.3(1), 80.7(1)	81.7(2), 81.1(2)
N <sub>gua</sub> -Cu-N <sub>gua'</sub>	132.5(1)	136.9(2)
N <sub>py</sub> -Cu-N <sub>py'</sub>	178.6(1)	177.6(2)
N <sub>gua</sub> -Cu-X	125.5(1), 102.1(1)	104.3(1), 118.8(1)
<i>Ebenenwinkel [°]</i>		
∠(CuN <sub>ax</sub> , CuN <sub>eq</sub> )	85.2(1)	84.8(1)
∠(N <sub>amin, gua</sub> C <sub>3</sub> , C <sub>gua</sub> N <sub>3</sub> )	14.7(av)	14.6(av)
<i>Strukturparameter <math>\rho</math> und <math>\tau</math></i>		
$\rho$	0.95	0.95
$\tau_5$	0.77	0.68

Die Kationen der Komplexverbindungen [Cu(DMEGpy)<sub>2</sub>Cl][CuCl<sub>2</sub>] (**K9**) und [Cu(DMEGqu)<sub>2</sub>Cl]Cl·MeCN (**K6**) bzw. [Cu(DMEGpy)<sub>2</sub>Br][CuBr<sub>2</sub>] (**K10**) und [Cu(DMEGqu)<sub>2</sub>Br]Br·MeCN (**K7**) sind bis auf die Pyridineinheit des Liganden gleich, sodass der Vergleich dieser Komplexe Hinweise auf den Einfluss dieser Einheit auf die Komplexstruktur liefert. Der entscheidende Unterschied der Einheiten liegt in der Planarität: Die Chinolineinheit ist planar und besitzt im Gegensatz zur Pyridinmethyleinheit keine Flexibilität. Im Vergleich von **K9** mit **K6** können vor allem die daraus resultierenden Unterschiede in der Koordinationsgeometrie klargelegt werden. Zwar sind beide Komplexe verzerrt trigonalbipyramidal, das Maß der Verzerrung ist jedoch im Komplex mit DMEGpy (**K9**:  $\tau_5 = 0.77$ ) geringer als im Komplex mit DMEGqu (**K6**:  $\tau_5 = 0.61$ ). Die  $\tau_5$ -Werte von **K10** (0.68) und **K7** (0.68) sind gleich. Unterschiede in den Bindungswinkeln weisen jedoch auch hier auf ein unterschiedliches Maß der Verzerrungen hin. Am deutlichsten wird die Verzerrung bei der Betrachtung der Bindungswinkel zwischen den äquatorialen Liganden. Diese liegen bei den

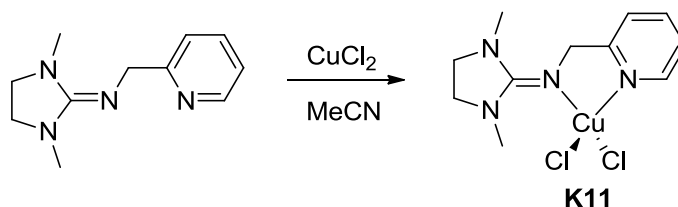
Komplexen mit DMEGpy (102.1(1)-125.5(1) °) in einem engeren Bereich als bei den Komplexen mit DMEGqu (97.7(1)-142.4(1) °).

Durch die unterschiedlichen Donoreinheiten Chinolin und Pyridin weisen die Komplexe unterschiedliche Cu-N<sub>qu/py</sub>-Bindungslängen auf, wobei die Cu-N<sub>py</sub>-Bindungen (1.988(2)-1.994(2) Å) länger sind als die Cu-N<sub>qu</sub>-Bindungen (1.956(4)-1.967(2) Å). Mit den längeren Cu-N<sub>py</sub>-Bindungen in den Komplexen beobachtet man in **K9** und **K10** insgesamt kürzere Cu-N<sub>gua</sub>-Bindungen (2.029(4)-2.133(2) Å) als in den Komplexen **K6** und **K7** (2.052(4)-2.161(2) Å). Die Cu-Cl-Bindungslängen der Chlorido-Komplexe sind kaum unterschiedlich (2.398(2) Å in **K9**, 2.383(2) Å in **K6**). Die Cu-Br-Bindungslängen in **K7** und **K10** sind mit 2.593(1) und 2.589(1) Å gleich groß.

Bei dem Vergleich zwischen den Komplexen mit DMEGpy und mit DMEGqu ist die deutlich unterschiedliche Ladungsdelokalisierung innerhalb der DMEG-Guanidineinheiten auffällig. So ist die Ladungsdelokalisierung innerhalb der Guanidineinheit in den Komplexen **K9** und **K10** ( $\rho = 0.95$ ) gering und in den Komplexen **K6** und **K7** ( $\rho = 0.99, 1.00$ ) hoch. Dieser Zusammenhang ist aus der Koordinationschemie des Zinks mit solchen Liganden bereits bekannt.<sup>[220]</sup>

Zusammenfassend kann man sagen, dass die Flexibilität der Pyridineinheit einen Einfluss auf die Geometrie des entsprechenden Koordinationspolyeders hat. Durch die unterschiedlichen Donoreigenschaften der Pyridineinheiten werden in den Komplexen zudem Unterschiede in den Cu-N-Bindungslängen beobachtet.

Durch die Umsetzung eines Äquivalents DMEGpy mit einem Äquivalent CuCl<sub>2</sub> wurde der Mono(chelat)komplex [Cu(DMEGpy)Cl<sub>2</sub>] (**K11**) erhalten (Schema 4.8). Dieser Komplex kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe *Pna*2<sub>1</sub>. Ausgewählte geometrische Daten für diesen Komplex sind in Tabelle 4.10 zusammengefasst.



Schema 4.8: Synthese des Komplexes [Cu(DMEGpy)Cl<sub>2</sub>] (**K11**)

Die Molekülstruktur des Komplexes **K11** ist in Abbildung 4.14 dargestellt. Dabei handelt es sich um einen vierfach koordinierten Komplex: neben dem zweizähligen Liganden koordinieren zwei Chloridoliganden an das Kupferzentrum.

Mit einem  $\tau_4$ -Wert von 0.49 lässt sich die Koordinationsgeometrie nicht genau auf die quadratisch-planare oder tetraedrische Geometrie festlegen. Dieses wird auch durch den Winkel zwischen der  $\text{CuN}_2$ - und  $\text{CuCl}_2$ -Ebene bestätigt ( $48.3(1)^\circ$ ). Der Bisswinkel ( $81.7(1)^\circ$ ) ist der kleinste Bindungswinkel im Koordinationspolyeder. Die  $\text{N}_{\text{gua}}\text{-Cu-Cl}$ - und  $\text{N}_{\text{py}}\text{-Cu-Cl}$ -Winkel liegen in einem breiten Bereich ( $97.2(1)$ - $152.6(1)^\circ$ ). Der  $\text{Cl-Cu-Cl}$ -Bindungswinkel beträgt  $100.8(1)^\circ$ .

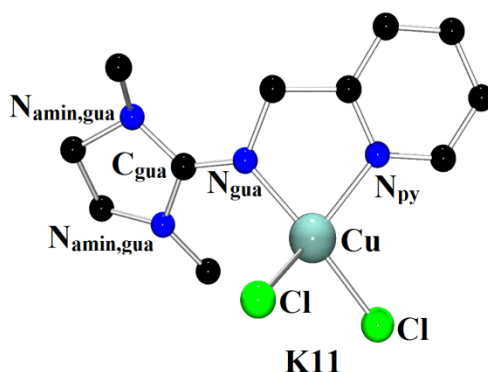


Abbildung 4.14: Molekülstruktur von  $[\text{Cu}(\text{DMEGpy})\text{Cl}_2]$  (K11) in den Kristallen

Die  $\text{Cu-N}_{\text{gua}}$ -Bindung ist mit  $1.956(3) \text{ \AA}$  deutlich kürzer als die  $\text{Cu-N}_{\text{py}}$ -Bindung, die  $2.016(3) \text{ \AA}$  beträgt. Die  $\text{Cu-Cl}$ -Bindungslängen betragen  $2.210(1)$  und  $2.243(1) \text{ \AA}$  und sind auffälligerweise unterschiedlich groß.

Der  $\rho$ -Wert von 0.95 spricht für eine geringe Ladungsdelokalisierung innerhalb der Guanidineinheit. Die Intraguanidinverdrillung ist gering ausgeprägt ( $14.8(\text{av})^\circ$ ), wie für eine DMEG-Einheit zu erwarten ist.<sup>[180]</sup>

Tabelle 4.10: Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ], -winkel [ $^\circ$ ], Ebenenwinkel [ $^\circ$ ] und Strukturparameter  $\rho$  und  $\tau_4$  des Komplexes K11

K11			
$[\text{Cu}(\text{DMEGpy})\text{Cl}_2]$			
<i>Bindungslängen [<math>\text{\AA}</math>]</i>		<i>Bindungswinkel [<math>^\circ</math>]</i>	
$\text{Cu-N}_{\text{gua}}$	1.956(3)	$\text{N}_{\text{gua}}\text{-Cu-N}_{\text{py}}$	81.7(1)
$\text{Cu-N}_{\text{py}}$	2.016(3)	$\text{N}_{\text{gua}}\text{-Cu-Cl}$	97.2(1), 152.6(1)
$\text{Cu-Cl}$	2.210(1), 2.243(1)	$\text{N}_{\text{py}}\text{-Cu-Cl}$	98.0(1), 138.5(1)
		$\text{Cl-Cu-Cl}$	100.8(1)
<i>Ebenenwinkel [<math>^\circ</math>]</i>		<i>Strukturparameter <math>\rho</math> und <math>\tau</math></i>	
$\angle (\text{CuN}_2, \text{CuN}_2')$	48.3(1)	$\rho$	0.95
$\angle (\text{N}_{\text{amin,gua}}\text{C}_3, \text{C}_{\text{gua}}\text{N}_3)$	14.8(av)	$\tau_4$	0.49

#### 4.1.5 Vergleich der Kupfer(II)-Komplexe mit literaturbekannten Komplexen

Die zum Vergleich der oben beschriebenen Kupfer(II)-Komplexe herangezogenen bekannten Komplexe  $[\text{Cu}(\text{TMGqu})_2\text{Cl}]\text{Cl}\cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$  (**V7**)<sup>[200]</sup> und  $[\text{Cu}(\text{TMGqu})_2](\text{OTf})_2$  (**V8**)<sup>[221]</sup> sind in Abbildung 4.15 dargestellt. Ausgewählte geometrische Daten für **V7** und **V8** sind in Tabelle 4.11 zusammengefasst.

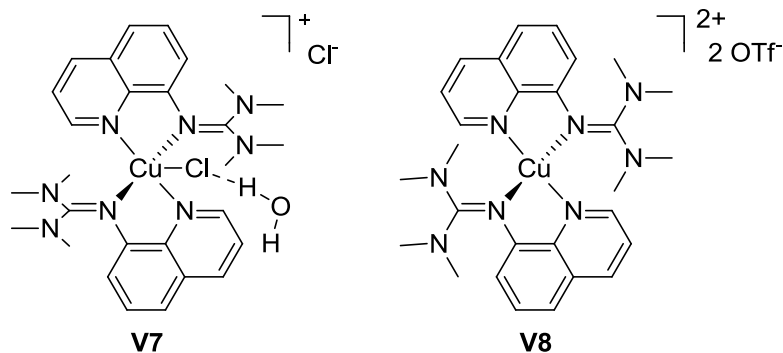


Abbildung 4.15: Vergleichskomplexe  $[\text{Cu}(\text{TMGqu})_2\text{Cl}]\text{Cl}\cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$  (**V7**)<sup>[200]</sup> und  $[\text{Cu}(\text{TMGqu})_2](\text{OTf})_2$  (**V8**)<sup>[221]</sup>

Der Komplex **V7** ist ebenso wie  $[\text{Cu}(\text{TMGqu})_2\text{Cl}]\text{Cl}\cdot \text{H}_2\text{O}$  (**K5**) ein Solvatkomplex der kationischen Einheit  $[\text{Cu}(\text{TMGqu})_2\text{Cl}]^+$  mit Chlorid als Gegenion. Der entscheidende Unterschied der beiden Komplexe liegt in der Anzahl an Wassermolekülen, die in der asymmetrischen Einheit enthalten sind. Bei **V7** sind 1.5 Moleküle Wasser enthalten, wobei ein Molekül zu dem an das Kupferzentrum gebundenen Chloridoliganden eine Wasserstoffbrückenbindung ausbildet. In **K5** ist ein Wassermolekül in der asymmetrischen Einheit vorzufinden, wobei keine Wasserstoffbrücke zur kationischen Einheit ausgebildet wird. Die vorhandene bzw. fehlende Wasserstoffbrückenbindung hat zu einer Auswirkung auf die trigonal-bipyramidale Koordinationsgeometrie des Komplexkations  $[\text{Cu}(\text{TMGqu})_2\text{Cl}]^+$ , die in **V7** ( $\tau_5 = 0.72$ ) weniger stark verzerrt ist als in **K5** ( $\tau_5 = 0.62$ ), und zu erheblichen Auswirkungen auf die Bindungssituation in der kationischen Einheit. So ist die Cu-Cl-Bindung in **V7** (2.511(2) Å) sehr viel länger als in **K5** (2.375(1) Å). Durch die schwächere Cu-Cl-Bindung beobachtet man in **V7** im Gegensatz zu **K5** verkürzte Cu-N-Bindungen (**V7**: Cu-N<sub>qu</sub>: 1.978(4), 1.982(4) Å; Cu-N<sub>gua</sub>: 2.076(4), 2.036(4) Å; **K5**: Cu-N<sub>qu</sub>: 1.979(2), 1.985(2) Å; Cu-N<sub>gua</sub>: 2.133(2), 2.029(2) Å).

Die Ladungsdelokalisierung innerhalb der TMG-Einheiten bleibt von der Wasserstoffbrückenbindung unbeeinflusst ( $\rho = 1.00$  in **K5**, 1.01 in **V7**).

Der Vergleich zwischen **V7** und **K5** verdeutlicht sehr schön, dass die Koordination eines polaren Solvatmoleküls an ein Komplexmolekül erhebliche Auswirkungen auf die Bindungsverhältnisse im Koordinationspolyeder hat.

Die vierfach koordinierten dikationischen Komplexe  $[\text{Cu}(\text{TMGpy})_2](\text{Br})_2$  (**K8**) und **V8** unterscheiden sich in Bezug auf die Pyridineinheit des Guanidin-Pyridin-Hybridliganden. Der entscheidende Unterschied zwischen diesen beiden Komplexen, der aus den unterschiedlichen Liganden resultiert, ist in der Koordinationsgeometrie vorzufinden. So weist das Dikation von **V8** eine Koordinationsgeometrie auf, die zwischen der tetraedrischen und quadratisch-planaren Geometrie liegt ( $\tau_4 = 0.40$ ;  $\angle \text{CuN}_2, \text{CuN}_2' = 42.5^\circ$ ), wohingegen **K8** eine nahezu ideal quadratisch-planare Koordinationsgeometrie aufweist ( $\tau_4 = 0.0$ ;  $\angle \text{CuN}_2, \text{CuN}_2' = 0.0^\circ$ ). Diese Tatsache ist, wie für die Komplexe **K3** und **V1** bereits aufgeführt, auf die unterschiedliche Flexibilität der Pyridineinheiten (Chinolin, Pyridinmethyl) zurückzuführen. Der Trend bei den Cu-N-Bindungslängen in diesen Komplexen ist gegensätzlich: in **V8** sind die Cu-N<sub>gua</sub>- und Cu-N<sub>qu</sub>-Bindungen im Rahmen der Messgenauigkeit nahezu gleich lang; in **K8** sind die Cu-N<sub>py</sub>-Bindungslängen hingegen deutlich größer als die Cu-N<sub>gua</sub>-Bindungslängen (**V8**: Cu-N<sub>qu</sub>: 1.975(2), 1.976(2) Å, Cu-N<sub>gua</sub>: 1.960(2), 1.964(2) Å; **K8**: Cu-N<sub>py</sub>: 2.005(av), Cu-N<sub>gua</sub>: 1.953(av) Å). Diese Beobachtung kann sowohl auf die unterschiedlichen Pyridineinheiten als auch auf die unterschiedlichen Koordinationsgeometrien der Koordinationspolyeder zurückgeführt werden.

**Tabelle 4.11:** Ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel [°], Ebenenwinkel und Strukturparameter  $\rho$  und  $\tau_4$  der Komplexe **V7**<sup>[200]</sup> und **V8**<sup>[221]</sup>

	<b>V7</b> [Cu(TMGu) <sub>2</sub> Cl]Cl· 1.5 H <sub>2</sub> O	<b>V8</b> [Cu(TMGu) <sub>2</sub> ](OTf) <sub>2</sub>
<i>Bindungslängen [Å]</i>		
Cu-N <sub>gua</sub>	2.076(4), 2.036(4)	1.960(2), 1.964(2)
Cu-N <sub>qu</sub>	1.978(4), 1.982(4)	1.975(2), 1.976(2)
Cu-X	2.511(2)	
<i>Bindungswinkel [°]</i>		
N <sub>gua</sub> -Cu-N <sub>qu</sub>	81.4(2), 81.1(2)	83.7(1), 83.5(1)
N <sub>gua</sub> -Cu-N <sub>gua</sub>	130.6(2)	154.9(1)
N <sub>qu</sub> -Cu-N <sub>qu</sub>	176.6(2)	149.4(1)
N <sub>gua</sub> -Cu-X	95.8(1), 133.5(1)	
<i>Ebenenwinkel [°]</i>		
$\angle (\text{CuN}_2, \text{CuN}_2')$	50.4	42.5
<i>Strukturfaktoren <math>\rho</math> und <math>\tau</math></i>		
$\rho$	1.01	1.00
$\tau_5$	0.72	0.40

Mit dem symmetrischen Liganden 2,2'-Bipyridin (bpy) wurden fünffach koordinierte Kupfer(II)-Komplexe der Art  $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{X}]\text{Y}$  in der Literatur beschrieben und diskutiert.<sup>[222]</sup> In diesem Abschnitt sollen die Komplexe  $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{Cl}]\text{Cl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (**V9**)<sup>[223]</sup> und  $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{Br}]\text{Br}$  (**V10**)<sup>[224]</sup> (Abbildung 4.16) mit den Komplexen **K5**, **K6**, **K7**, **K9** und **K10** (Kapitel 4.1.4) verglichen werden. Geometrische Daten der Komplexe **V9** und **V10** sind in Tabelle 4.12 angegeben.

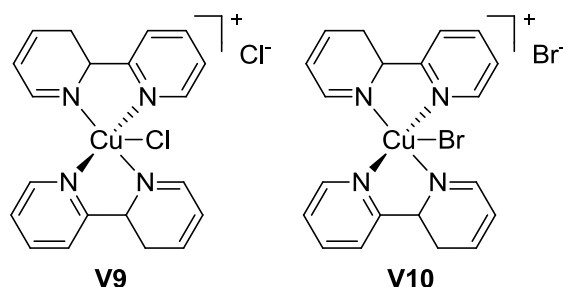


Abbildung 4.16: Vergleichskomplexe  $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{Cl}]\text{Cl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (**V9**)<sup>[223]</sup> und  $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{Br}]\text{Br}$  (**V10**)<sup>[224]</sup>

Ebenso wie die in Kapitel 4.1.4 beschriebenen Komplexe sind auch **V9** und **V10** trigonal-bipyramidale Bis(chelat)komplexe. Die  $\tau_5$ -Werte für **V9** und **V10** betragen 0.93 und 0.81 und deuten eine geringe Verzerrung des Koordinationspolyeders an. Anhand der  $\tau_5$ -Werte wird dagegen deutlich, dass die Koordinationspolyeder der Komplexe **K5** (0.62), **K6** (0.61), **K7** (0.68) **K9** (0.77) und **K10** (0.68) stärker verzerrt sind. Diese stärkere Verzerrung ist besonders in der äquatorialen Ebene vorzufinden, die durch die sterisch anspruchsvollen Guanidineinheiten und den Halogenidoliganden aufgespannt wird. Der sterische Anspruch führt zu großen  $\text{N}_{\text{gua}}\text{-Cu-X}$ -Bindungswinkeln in **K5** bis **K7** (137.8(2) bis 142.4(2) °) und großen  $\text{N}_{\text{gua}}\text{-Cu-N}_{\text{gua}}$ -Winkeln in **K9** und **K10** (132.5(1) ° in **K9**, 136.9(2) ° in **K10**). Dagegen sind die Bindungswinkel zwischen den äquatorialen Liganden besonders in **V9** nahezu ideal (118.6(3)-122.8(4) °), in **V10** liegen sie in einem engen Bereich (106.7(3)-128.6(2) °).

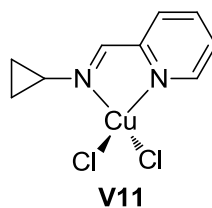
Sowohl bei den Kupfer-Guanidinkomplexen als auch bei den Vergleichskomplexen sind die Cu-N-Bindungslängen der axialen Liganden kleiner als die Bindungslängen der äquatorialen Liganden. Insgesamt können keine deutlichen Unterschiede in den Cu-N-Bindungslängen der Kupfer-Guanidin- und der Kupfer-Bipyridinkomplexe festgestellt werden. Ein Unterschied zeigt sich in den Cu-Br-Bindungslängen, die in **K7** (2.593(1) Å) und **K10** (2.589(1) Å) deutlich größer sind als die Cu-Br-Bindungslänge in **V10** (2.429(2) Å). Diese Tatsache lässt den Rückschluss zu, dass die Cu-X-Bindung durch die Koordination von Guanidinen als starke Donorliganden geschwächt wird. Bei der Cu-Cl-Bindung in den Komplexen **V9** (2.361(4) Å) und **K5** (2.375(1) Å) ist der Unterschied im Rahmen der Messgenauigkeit nicht signifikant.

Tabelle 4.12: Ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel [°] und Strukturparameter  $\tau_5$  der Komplexe **V9**<sup>[223]</sup> und **V10**<sup>[224]</sup>

	<b>V9</b> [Cu(bpy) <sub>2</sub> Cl]Cl·6 H <sub>2</sub> O	<b>V10</b> [Cu(bpy) <sub>2</sub> Br]Br
<i>Bindungslängen [Å]</i>		
Cu-N <sub>ax</sub>	1.989(10), 1.970(10)	1.977(6), 1.978(6)
Cu-N <sub>eq</sub>	2.077(10), 2.087(10)	2.075(8), 2.085(7)
Cu-Cl	2.361(4)	2.429(2)
<i>Bindungswinkel [°]</i>		
N-Cu-N	79.3(4), 79.8(4)	80.4(3), 80.3(3)
N <sub>ax</sub> -Cu-N <sub>ax</sub>	178.3(4)	177.3(3)
N <sub>eq</sub> -Cu-Cl	118.7(3), 118.6(3)	128.6(2), 124.7(2)
N <sub>eq</sub> -Cu-N <sub>eq</sub>	122.8(4)	106.7(3)
<i>Strukturparameter <math>\tau</math></i>		
$\tau_5$	0.93	0.81

Zu dem Komplex [Cu(DMEGpy)Cl<sub>2</sub>] (**K11**) wurde ein ähnlicher Komplex mit dem Liganden Cyclopropylpyridin-2-ylmethylenamin (A) in der Literatur beschrieben (**V11**, Abbildung 4.17), ausgewählte geometrische Daten von **V11** sind in Tabelle 4.13 zusammengefasst.<sup>[225]</sup> An dem Strukturparameter  $\tau_4$  (**K11**: 0.49, **V11**: 0.91) wird deutlich, dass die beiden Komplexe sehr unterschiedliche Koordinationsgeometrien aufweisen. So ist das Zentralatom in **V11** tetraedrisch koordiniert, wohingegen die Koordinationsgeometrie von **K11** zwischen quadratisch-planar und tetraedrisch anzusiedeln ist. Dies äußert sich schließlich auch in den Bindungswinkeln, die in **V11** bis auf den Bisswinkel (80.81(9) °) nicht entscheidend von dem idealen Winkel in einem Tetraeder (109.5 °) abweichen (110.24(7) bis 115.94(3) °). In **K11** hingegen beobachtet man Winkel, die deutlich kleiner sind als 109.5 ° (97.2(1) und 98.0(1) °), und welche, die größer sind (152.6(1) und 138.5(1) °). Eine mögliche Ursache für diese Beobachtung ist der höhere sterische Raumbedarf der Guanidineinheit gegenüber der Imineinheit.

Auch bei den Cu-N-Bindungslängen sind Unterschiede vorzufinden. So ist die Cu-N<sub>gua</sub>-Bindung (1.956(3) Å) deutlich kürzer als die Cu-N<sub>imin</sub>-Bindung (2.066(2) Å), was auf unterschiedliche Donoreigenschaften der Liganden hinweist. Die Cu-N<sub>py</sub>-Bindungslängen in **K11** sind kleiner und die Cu-Cl-Bindungslängen größer als in **V11** (Cu-N<sub>py</sub>: 2.016(3) Å in **K11**, 2.060(2) Å in **V11**; Cu-Cl: 2.210(1), 2.243(1) Å in **K11**, 2.202(1), 2.211(1) Å **V11**).

Abbildung 4.17: Vergleichskomplex [Cu(A)Cl<sub>2</sub>] (V11)<sup>[225]</sup>Tabelle 4.13: Ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel [°] und Strukturparameter  $\tau_4$  des Komplexes V11<sup>[225]</sup>

<b>V11</b>			
[Cu(A)Cl <sub>2</sub> ] <sup>a)</sup>			
<i>Bindungslängen [Å]</i>		<i>Bindungswinkel [°]</i>	
Cu-N <sub>imin</sub>	2.066(2)	N <sub>imin</sub> -Cu-N <sub>py</sub>	80.81(9)
Cu-N <sub>py</sub>	2.060(2)	N <sub>gua</sub> -Cu-Cl	114.61(6), 114.76(6)
Cu-Cl	2.202(1), 2.211(1)	N <sub>py</sub> -Cu-Cl	115.60(7), 110.24(7)
<i>Strukturparameter <math>\tau</math></i>		Cl-Cu-Cl	115.94(3)
$\tau_4$	0.91		

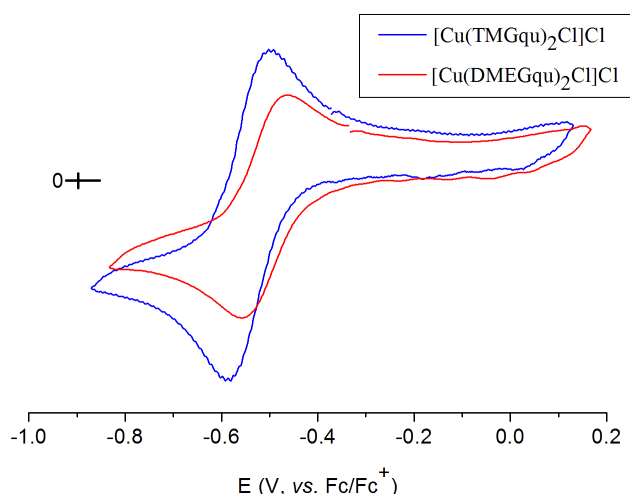
<sup>a)</sup> A = Cyclopropylpyridin-2-ylmethylamin

#### 4.1.6 Bestimmung der Redoxpotentiale von Kupfer(II)-Komplexen mittels Cyclovoltammetrie

Das Redoxpotential von Übergangsmetall-Komplexen wird maßgeblich von den Liganden beeinflusst. Mit der Untersuchung des elektrochemischen Verhaltens der Kupfer(II)-Komplexe mit den Liganden TMGqu und DMEGqu soll hier der Einfluss der Guanidineinheit auf die Redoxpotentiale des  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Redoxpaares evaluiert werden, auf Redoxübergänge der Liganden wird hier nicht eingegangen.

Die Proben wurden bei Raumtemperatur in einer Konzentration von  $1 \cdot 10^{-3}$  mol/L cyclovoltammetrisch vermessen. Es wird nur der Potentialbereich betrachtet, in dem der  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Übergang vorzufinden ist (-1 bis 0.2 V). Die bestimmten Redoxpotentiale ( $E^{\circ}$ ) beziehen sich auf Ferrocen als internem Standard. Abgebildet sind die Spektren, die mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s aufgenommen wurden. Die Einstufung der Reversibilität erfolgte nach den von R. Nicholson und I. Shain entwickelten Kriterien.<sup>[226,227]</sup>

Die Cyclovoltammogramme der Kupfer(II)-Komplexe  $[\text{Cu}(\text{TMGqu})_2\text{Cl}]\text{Cl}$  (**K5**) und  $[\text{Cu}(\text{DMEGqu})_2\text{Cl}]\text{Cl}$  (**K6**) sind in Abbildung 4.18 gezeigt. Die Komplexe zeigen einen reversiblen  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Übergang mit Peakpotentialdifferenzen von 84 (**K5**) und 90 mV (**K6**). Der Vergleich der Redoxpotentiale zeigt, dass der Komplex **K5** mit einem niedrigeren Redoxpotential von -542 mV reduzierender ist als der Komplex **K6** (-509 mV). Folglich führt eine Änderung der Guanidineinheit von TMG zu DMEG im Liganden zu einer signifikanten Änderung des Potentials des  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Redoxpaares.



**Abbildung 4.18:** Cyclovoltammogramme der Komplexe  $[\text{Cu}(\text{TMGqu})_2\text{Cl}]\text{Cl}$  (**K5**) und  $[\text{Cu}(\text{DMEGqu})_2\text{Cl}]\text{Cl}$  (**K6**) in MeCN mit TBAHFP (0.1 mol/L) als Leitsalz. Vorschubgeschwindigkeit: 100 mV/s. Elektroden: Pt-Arbeits- und Pt-Gegenelektrode, Ag/AgCl-Referenzelektrode

## 4.2 Kupfer-ATRP mit zweizähligen Guanidin-Chinolin-Hybridliganden

Zweizählige N-Donorliganden finden, wie in Kapitel 1.2.3 aufgeführt, vielfältig Anwendung in der kupferkatalysierten ATRP. Die beiden Hybridguanidinliganden TMGqu und DMEGqu haben in Vorstudien in der Styrol-ATRP ein hohes Potential gezeigt.<sup>[200]</sup> Die kinetische und mechanistische Betrachtung der ATRP mit Kupferkatalysatoren dieser geringfügig unterschiedlichen Liganden soll nicht nur die hohe Aktivität dieser Hybridguanidinliganden in der Kupfer-ATRP beleuchten, sondern auch Hinweise auf den Einfluss der Guanidineinheit auf die ATRP-Aktivität der Kupferkatalysatoren liefern. Dazu wurde mit diesen Liganden neben der Styrol-ATRP auch die ATRP von Methylmethacrylat durchgeführt. Die Polymerisation von Styrol erfolgte dabei stets in Substanz und die Polymerisation von Methylmethacrylat aufgrund der niedrigen Glasübergangstemperatur des entstehenden Polymethylmethacrylats in Lösung.<sup>[8]</sup> Da sich in zahlreichen Studien gezeigt hat, dass ein Ligand/Kupferverbindung-Verhältnis von 2/1 im Hinblick auf die Katalysatoraktivität optimal ist,<sup>[29,38]</sup> wurden die Studien hier mit Katalysatoren durchgeführt, die *in situ* aus zwei Äquivalenten Ligand und einem Äquivalent einer Kupfer(I)-Verbindung generiert wurden. Bei den Untersuchungen zur Polymerisationskinetik erfolgten die Umsatzsatzbestimmung mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie und die Bestimmung der mittleren Molmassen und der Polydispersitäten mittels Gelpermeationschromatographie (GPC). Der Umsatz bei nicht als kinetische Studie durchgeführten Polymerisationen wurde gravimetrisch aus dem erhaltenen Polymer bestimmt.

### 4.2.1 Styrol-ATRP mit Kupferkatalysatoren der Liganden TMGqu und DMEGqu

Für die ersten kinetischen Untersuchungen wurde die Styrol-ATRP in Substanz bei 130 °C durchgeführt. Kupferchlorid diente als Kupferquelle, und 1-Phenylethylchlorid (PECl) wurde als Initiator verwendet.<sup>[23,107]</sup> Als Verhältnis Styrol/Ligand/CuCl/PECl wurde 100/2/1/1 gewählt. Abbildung 4.19 zeigt die semilogarithmische Auftragung des Umsatzes gegen die Zeit für die Styrol-ATRP mit 2 TMGqu / CuCl (blau) und 2 DMEGqu / CuCl (rot). Die Polymerisation mit 2 TMGqu / CuCl verläuft sehr schnell, wobei nach 2.5 Stunden ein Umsatz von 88% erreicht wird. Die Polymerisation folgt einer Kinetik erster Ordnung, was auf eine konstante Konzentration an freien Radikalen während der gesamten Polymerisationszeit hindeutet und den lebenden Charakter der ATRP verdeutlicht. Die Geschwindigkeitskonstante der Polymerisation ( $k_{app}$ ) kann aus der Steigung des semiloga-

rithmischen Umsatz-Zeit-Diagramms zu  $2.41 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  bestimmt werden. Die Polymerisation mit 2 DMEGqu / CuCl folgt ebenfalls einer Kinetik erster Ordnung, wobei nach 2.5 Stunden ein Umsatz von 76% erreicht wird,  $k_{app}$  beträgt hier  $1.66 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Der Vergleich der Polymerisationsgeschwindigkeiten macht deutlich, dass die Änderung der Guanidineinheit von DMEG zu TMG zu einer sichtbaren Aktivitätssteigerung des Katalysators führt.

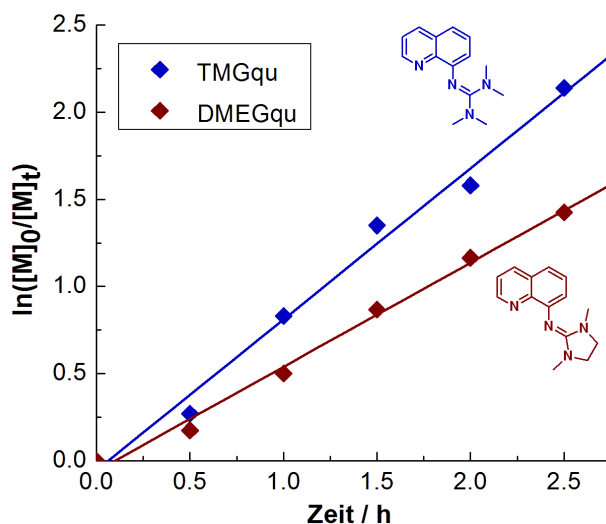


Abbildung 4.19: Semilogarithmische Auftragung des Umsatzes gegen die Zeit der Styrol-ATRP mit 2 TMGqu (blau) / 2 DMEGqu (rot) und CuCl als Katalysator und PECl als Initiator bei 130 °C. Verhältnis Styrol:Ligand:CuCl:PECl = 100:2:1:1

Bei beiden Polymerisationen steigt die mittlere Molmasse linear mit dem Umsatz (Abbildung 4.20, links; Abbildung 4.21) und weicht geringfügig von der theoretischen Molmasse ab. Aus der Steigung der Auftragung von  $M_{n,GPC}$  gegen  $M_{n,th}$  lässt sich die Initiatoreffizienz ( $f = 1/\text{Steigung}$ ) ermitteln (exemplarisch in Abbildung 4.20 rechts abgebildet).<sup>[228]</sup> Liegt der Wert der Initiatoreffizienz bei eins, erfolgt der Initiierungsprozess vollständig und ohne Nebenreaktionen. Ein niedrigerer Wert deutet auf eine unvollständige Initiierung hin, wobei weniger wachsende Polymerketten die Folge sind, die durch den Monomerüberschuss zu lang werden. Ein höherer Wert deutet auf Nebenreaktionen hin, wobei mehr wachsende Polymerketten entstehen, die kürzer werden als durch das Monomer/Initiator-Verhältnis vorgegeben ist.<sup>[228]</sup> Die Initiatoreffizienz bei der Polymerisation mit 2 TMGqu / CuCl in reinem Styrol beträgt 0.9, sodass man von einer geringfügig unvollständigen Initiierung ausgehen kann. Mit einer Initiatoreffizienz von 1.16 treten bei der ATRP mit 2 DMEGqu / CuCl in geringem Maße Nebenreaktionen auf, was zu einer geringfügig höheren Zahl an wachsenden Ketten führt. Die Polydispersität sinkt bei beiden Polymerisationen mit dem Umsatz. Dabei wird bei der ATRP mit 2 TMGqu / CuCl ein Polydispersitätswert von 1.16, und bei der ATRP mit 2 DMEGqu / CuCl ein Wert von 1.21 (Tabelle 4.14) erreicht. Folglich ist die Polymerisationskontrolle mit beiden Katalysatoren hoch.

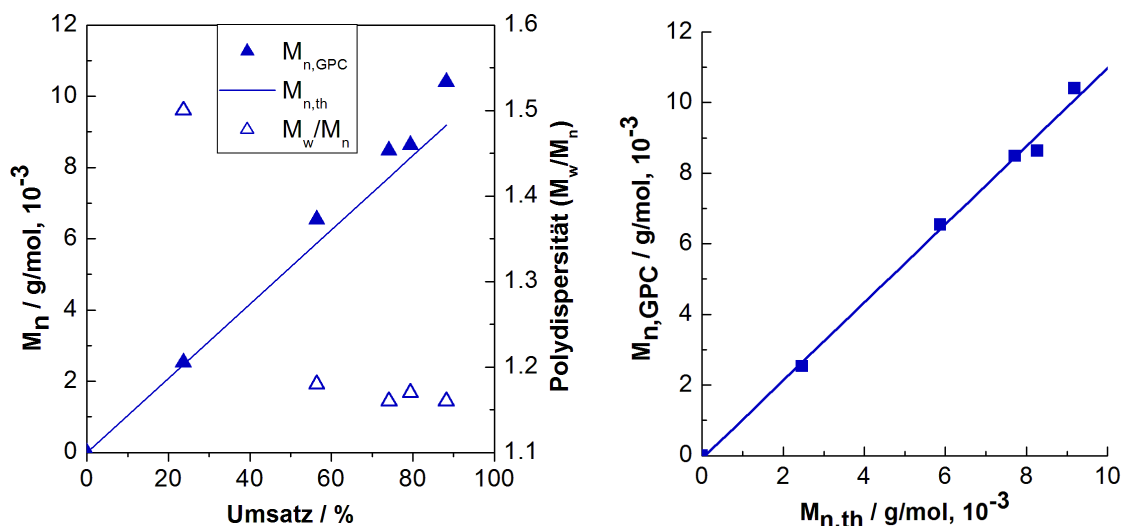


Abbildung 4.20: Links: Verlauf der mittleren Molmassen ( $M_{n,GPc}$ ), der theoretischen Molmassen ( $M_{n,th}$ ) und der Polydispersität mit dem Umsatz für die Styrol-ATRP mit 2 TMGqu und CuCl als Katalysator und PECl als Initiator bei 130 °C. Rechts: Auftragung von  $M_{n,GPc}$  gegen  $M_{n,th}$  zur Bestimmung der Initiatoreffizienz ( $f$ ). Verhältnis Styrol:TMGqu:CuCl:PECl = 100:2:1:1

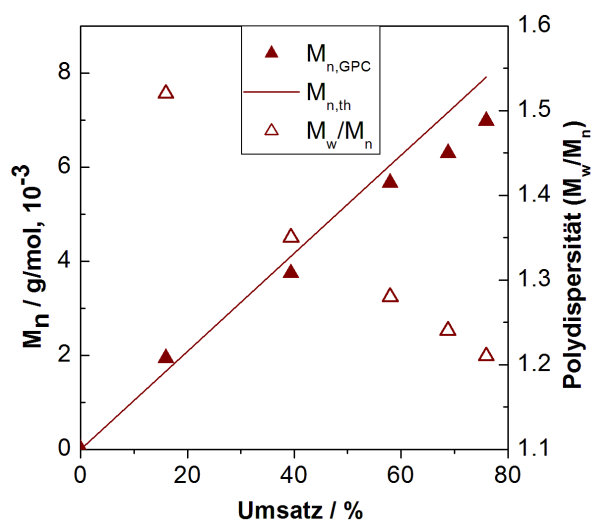


Abbildung 4.21: Verlauf der mittleren Molmassen ( $M_{n,GPc}$ ), der theoretischen Molmassen ( $M_{n,th}$ ) und der Polydispersität mit dem Umsatz für die Styrol-ATRP mit 2 DMEGqu und CuCl als Katalysator und PECl als Initiator bei 130 °C. Verhältnis Styrol:DMEGqu:CuCl:PECl = 100:2:1:1

Tabelle 4.14: Umsatz,  $M_{n,GPc}$ ,  $M_{n,th}$  und  $M_w/M_n$  für die Kinetik der Styrol-ATRP mit 2 TMGqu / CuCl bzw. 2 DMEGqu / CuCl und PECl bei 130 °C nach 1.5 und 2.5 h. Styrol:Katalysator:PECl = 100:1:1

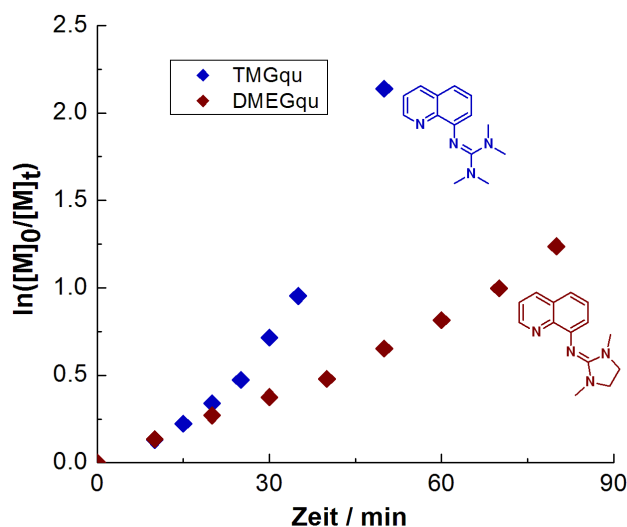
Katalysator	t [h]	Umsatz [%]	$M_{n,GPc}$ [g/mol]	$M_{n,th}$ [g/mol]	$M_w/M_n$
2 TMGqu / CuCl	1.5	74	8500	7700	1.16
2 TMGqu / CuCl	2.5	88	10400	9200	1.16
2 DMEGqu / CuCl	1.5	58	5700	6000	1.28
2 DMEGqu / CuCl	2.5	76	7000	7900	1.21

Die Arbeitsgruppe um K. Matyjaszewski hat mit dem Liganden 2,2'-Bipyridin (bpy) und CuCl als Katalysator und PEGCl als Initiator eine analoge Polymerisationsstudie durchgeführt.<sup>[23]</sup> Diese Polymerisation weist nach einer Polymerisationszeit von drei Stunden einen Umsatz von 95% auf. Dabei steigen die Molmassen linear mit dem Umsatz und es wird eine Polydispersität von 1.30 bis 1.45 beschrieben.<sup>[23]</sup> Folglich sind die hier beschriebenen Katalysatorsysteme in der ATRP nicht nur aktiver, sondern katalysieren auch eine ATRP mit einer höheren Polymerisationskontrolle.

Neben der Verwendung von Systemen auf Chlorid-Basis haben sich Systeme auf Bromid-Basis in der Literatur vor allem aufgrund der höheren Aktivität durchgesetzt.<sup>[38]</sup> Dabei ist die höhere Aktivität auf die schwächere C-Br Bindung des Initiators im Initiierungsschritt und der schlafenden Spezies im weiteren Polymerisationsverlauf zurückzuführen. Als weiterführende Aktivitätsstudie wurden die Katalysatoren der Liganden TMGqu und DMEGqu ebenfalls in Systemen auf Basis von Bromid getestet.

Die Polymerisation unter Verwendung von Kupferbromid als Kupferquelle und 1-Phenylethylbromid (PEBr) als Initiator wurde bei 110 °C durchgeführt. Das Verhältnis Styrol/Ligand/CuBr/PEBr betrug wiederum 100/2/1/1. Die Polymerisationstemperatur wurde aufgrund der höheren Aktivität des Bromidinitiators herabgesenkt.<sup>[38,107]</sup> Die semilogarithmische Auftragung des Umsatzes gegen die Zeit für die Styrolpolymerisation mit den Liganden TMGqu (blau) und DMEGqu (rot) und CuBr als Katalysator und PEBR als Initiator ist in Abbildung 4.22 im Vergleich dargestellt. Die Polymerisationen verlaufen sehr schnell, wobei bei der Polymerisation mit 2 TMGqu / CuBr nach 50 Minuten ein Umsatz von 88% erreicht wird. Die Polymerisation mit 2 DMEGqu / CuBr ist wiederum langsamer mit einem erreichten Umsatz von 71% nach 80 Minuten. Bei beiden Polymerisationen beobachtet man eine Abweichung von einer Kinetik erster Ordnung bei höheren Umsätzen. Die Abweichung bei der Polymerisation mit 2 TMGqu / CuBr tritt bereits nach 25 Minuten ein und ist viel deutlicher. Bis zu diesem Zeitpunkt beträgt die Geschwindigkeitskonstante der Polymerisation ( $k_{app}$ )  $3.13 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ; bei der Polymerisation mit 2 DMEGqu / CuBr wird bis zu einer Polymerisationszeit von 60 Minuten eine Kinetik erster Ordnung gefunden, wobei  $k_{app}$   $2.17 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  beträgt. Dieser Verlauf während der Polymerisation ist auf eine schlechte Löslichkeit der Deaktivator-Komplexe (Cu(II)-Komplexe) zurückzuführen, wodurch die Deaktivatoren dem ATRP-Gleichgewicht entzogen werden und eine niedrigere Deaktivierungsrate und damit eine höhere Radikalkonzentration die Folge sind. Durch die intensiv

dunkelrot gefärbte Polymerisationslösung konnte eine Niederschlagsbildung, die diesen Zusammenhang bestärkt, nicht visuell beobachtet werden.



**Abbildung 4.22:** Semilogarithmische Auftragung des Umsatzes gegen die Zeit der Styrol-ATRP mit 2 TMGqu (blau) / 2 DMEGqu (rot) und CuBr als Katalysator und PEBr als Initiator bei 110 °C. Verhältniss Styrol:Ligand:CuBr:PEBr = 100:2:1:1

Die Molmassen steigen linear mit dem Umsatz, weichen jedoch mit fortlaufender Polymerisation zunehmend von den theoretischen Molmassen ab. Mit Initiatoreffizienzen unter eins (mit 2 TMGqu / CuBr: 0.85; mit 2 DMEGqu / CuBr: 0.81) wird die in der Kinetik festgestellte geringe Deaktivierungsrate verdeutlicht. Die Polydispersität sinkt bei der Polymerisation mit 2 TMGqu / CuBr zunächst auf einen Wert von 1.09 und steigt nach einem Umsatz von 50% auf einen Wert von 1.17 an. Bei der Polymerisation mit 2 DMEGqu / CuBr wird ein Polydispersitätswert von 1.07 erreicht, der bereits nach einem Umsatz von 40% auf einen Wert von 1.15 ansteigt (Tabelle 4.15). Insgesamt ist die Kontrolle bei beiden Polymerisationen dennoch hoch.

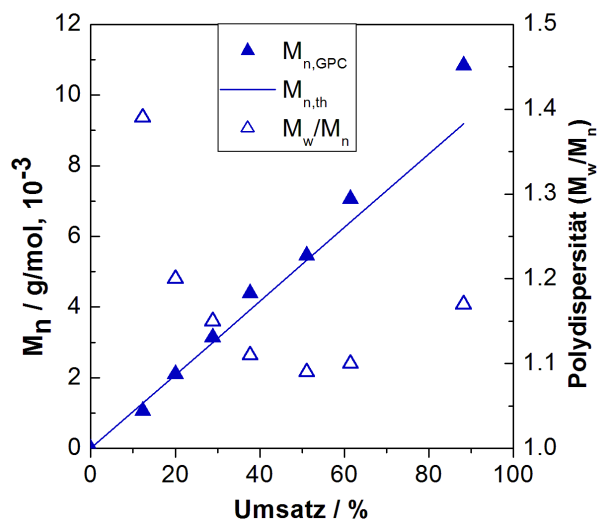


Abbildung 4.23: Verlauf der mittleren Molmassen ( $M_{n, \text{GPC}}$ ), der theoretischen Molmassen ( $M_{n, \text{th}}$ ) und der Polydispersität mit dem Umsatz für die Styrol-ATRP mit 2 TMGqu und CuBr als Katalysator und PEBr als Initiator bei 110 °C. Verhältnis Styrol:TMGqu:CuBr:PEBr = 100:2:1:1

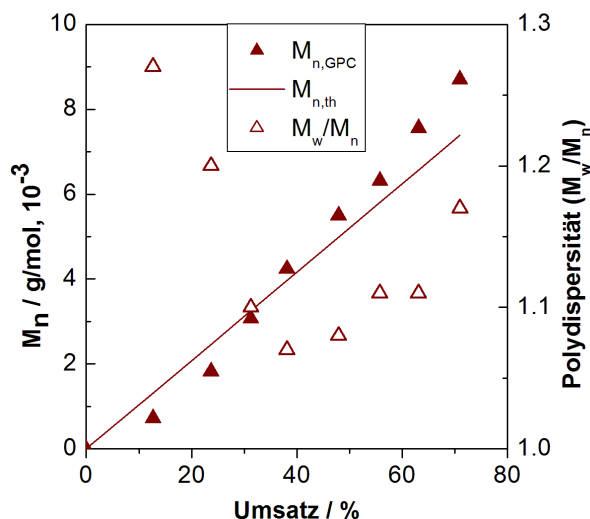


Abbildung 4.24: Verlauf der mittleren Molmassen ( $M_{n, \text{GPC}}$ ), der theoretischen Molmassen ( $M_{n, \text{th}}$ ) und der Polydispersität mit dem Umsatz für die Styrol-ATRP mit 2 DMEGqu und CuBr als Katalysator und PEBr als Initiator bei 110 °C. Verhältnis Styrol:DMEGqu:CuBr:PEBr = 100:2:1:1

Tabelle 4.15: Umsatz,  $M_{n, \text{GPC}}$ ,  $M_{n, \text{th}}$  und  $M_w/M_n$  für die Kinetik der Styrol-ATRP mit 2 TMGqu / CuBr bzw. 2 DMEGqu / CuBr und PEBr bei 110 °C nach unterschiedlichen Polymerisationszeiten. Styrol:Katalysator:PEBr= 100:1:1

Katalysator	t [min]	Umsatz [%]	$M_{n, \text{GPC}}$ [g/mol]	$M_{n, \text{th}}$ [g/mol]	$M_w/M_n$
2 TMGqu / CuBr	30	51	5500	5300	1.09
2 TMGqu / CuBr	50	88	10800	9200	1.17
2 DMEGqu / CuBr	40	38	4200	4000	1.07
2 DMEGqu / CuBr	80	71	8700	7400	1.17

Der Vergleich der Styrol-ATRP mit den Systemen auf Chlorid-Basis (CuCl und PECl) und den Systemen auf Bromid-Basis (CuBr und PEBr) zeigt entscheidende Aktivitätsunterschiede, dabei ist mit beiden Liganden die Aktivität der Bromidsysteme wie erwartet höher, was sich deutlich an den höheren  $k_{app}$ -Werten äußert. Ein Nachteil der Polymerisationen mit den Katalysatoren mit CuBr als Kupferquelle ist die schlechte Löslichkeit der jeweiligen Deaktivator-Komplexe im Polymerisationsmedium, was zu einer geringeren Deaktivierungsrate führt. Als Folge wird eine Zunahme der Menge an freien Radikalen und damit ein Verlust an Polymerisationskontrolle mit fortschreitender Polymerisation beobachtet. Trotz dieses Verlustes an Kontrolle bei hohen Umsätzen ist die ATRP mit Systemen auf Bromid-Basis mit deutlich niedrigeren Polydispersitäten insgesamt kontrollierter als die ATRP mit Systemen auf Chlorid-Basis. Demgemäß wurden für die nachfolgenden Studien mit Guanidin-Pyridin-Hybridliganden nur Systeme auf Bromid-Basis verwendet.

Die Polymerisation mit einer geringen Katalysatorkonzentration ist sowohl aus wirtschaftlichen als auch aus ökologischen Gründen erstrebenswert.<sup>[29,151]</sup> Für die Untersuchung der Aktivität der Katalysatorsysteme 2 TMGqu / CuBr und 2 DMEGqu / CuBr bei niedrigen Katalysatorkonzentrationen wurden kinetische Untersuchungen mit einem Styrol/Ligand/CuBr/Initiator-Verhältnis von 200/2/1/1 durchgeführt. Als Initiator wurde wiederum 1-Phenylethylbromid (PEBr) verwendet und die Polymerisationstemperatur betrug 110 °C. Die semilogarithmische Auftragung des Umsatzes gegen die Zeit ist für die Polymerisationen mit 2 TMGqu / CuBr (blau) und 2 DMEGqu / CuBr (rot) in Abbildung 4.25 gegenübergestellt.

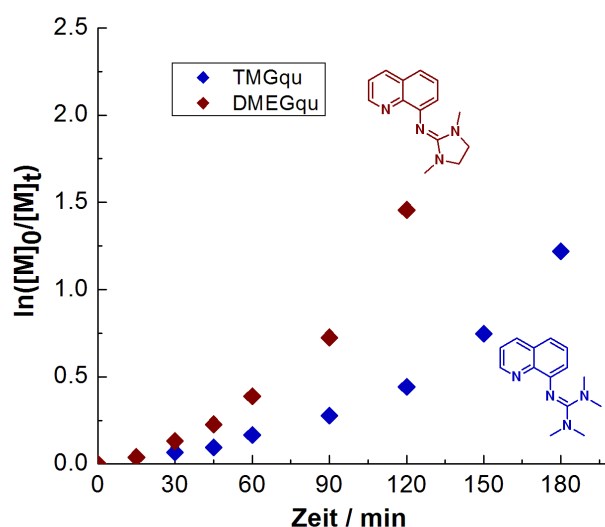


Abbildung 4.25: Semilogarithmische Auftragung des Umsatzes gegen die Zeit der Styrol-ATRP mit 2 TMGqu (blau) / 2 DMEGqu (rot) und CuBr als Katalysator und PEBr als Initiator bei 110 °C. Verhältnis Styrol:Ligand:CuBr:PEBr = 200:2:1:1

Die Kinetik der Polymerisation mit einer niedrigen Katalysatorkonzentration weist mit beiden Katalysatoren eine deutliche Abweichung von der Kinetik erster Ordnung zu höheren Umsätzen auf, weshalb  $k_{app}$  hier nicht bestimmt werden konnte. Insgesamt beträgt der Umsatz bei der Polymerisation mit 2 TMGqu / CuBr 71% nach 180 Minuten und mit 2 DMEGqu / CuBr 77% nach 120 Minuten. Folglich sind die Aktivitätsunterschiede der beiden Katalysatoren je nach Styrol/Katalysator-Verhältnis unterschiedlich. Die ATRP mit 2 TMGqu / CuBr ist bei einem Styrol/Katalysator-Verhältnis von 100/1 schneller als die ATRP mit 2 DMEGqu / CuBr, bei einem Styrol/Katalysator-Verhältnis von 200/1 ist es umgekehrt. Diese Tatsache könnte auf unterschiedliche Löslichkeiten der Kupfer(I)- bzw. Kupfer(II)-Spezies – Aktivator und Deaktivator – in der Polymerisationslösung zurückzuführen sein. Ist die Kupfer(I)-Spezies, der Aktivator, schlechter im Polymerisationsmedium löslich, führt dies zu einer verspäteten Initiierung, und damit zu zunächst niedrigen Umsätzen. Bei einer schlechten Löslichkeit der Kupfer(II)-Spezies, des Deaktivators, kommt es zu einer Erhöhung des Umsatzes dadurch, dass der Deaktivator aus dem Polymerisationsmedium ausfällt und die Deaktivierung nicht mehr erfolgt, was wiederum zu einer Erhöhung der Radikalkonzentration führt.

Bei der ATRP mit 2 TMGqu / CuBr steigen die mittleren Molmassen linear mit dem Umsatz und sind in geringem Maße kleiner als die theoretischen Molmassen, die Initiatoreffizienz beträgt  $f = 1.12$  (Abbildung 4.26). Die Polydispersität sinkt auf einen niedrigen Wert von 1.06 und bleibt bis zu einem hohen Umsatz nahezu konstant (Tabelle 4.16).

Der Verlauf der mittleren Molmasse und Polydispersität mit dem Umsatz bei der Polymerisation mit 2 DMEGqu / CuBr sind in Abbildung 4.27 dargestellt. Hier steigen die mittleren Molmassen linear mit dem Umsatz und weichen nicht von den theoretischen Molmassen ab ( $f = 1.03$ ). Mit einem Anstieg der Polydispersität (von 1.06 auf 1.14) wird hier wiederum ein Verlust an Polymerisationskontrolle nach einem Umsatz von 30% beobachtet (Tabelle 4.16), dieser kann mit einer schlechten Löslichkeit des Deaktivators, dessen Entzug aus dem Polymerisationsmedium und der daraus resultierenden geringeren Deaktivierungsrate erklärt werden.

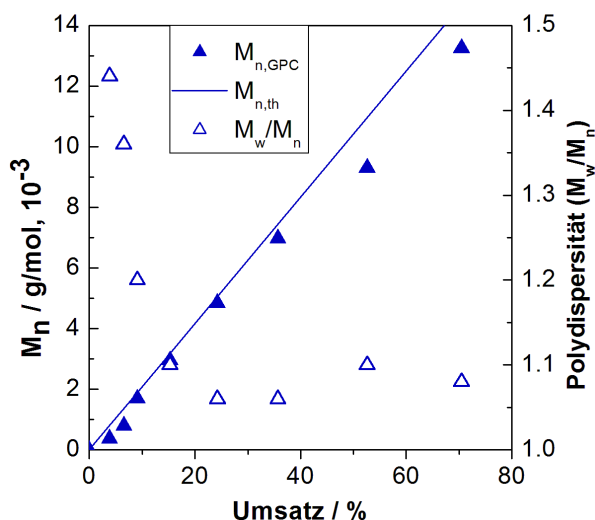


Abbildung 4.26: Verlauf der mittleren Molmassen ( $M_{n,GPC}$ ) der theoretischen Molmassen ( $M_{n,th}$ ) und der Polydispersität mit dem Umsatz für die Styrol-ATRP mit 2 TMGqu und CuBr als Katalysator und PEBr als Initiator bei 110 °C. Verhältnis Styrol:TMGqu:CuBr:PEBr = 200:2:1:1

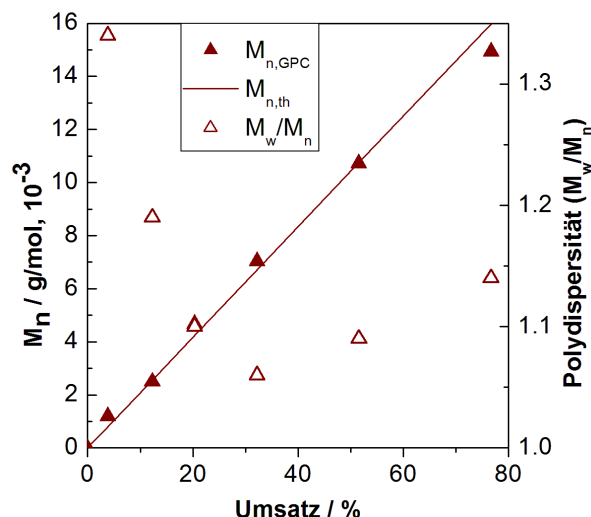


Abbildung 4.27: Verlauf der mittleren Molmassen ( $M_{n,GPC}$ ), der theoretischen Molmassen ( $M_{n,th}$ ) und der Polydispersität mit dem Umsatz für die Styrol-ATRP mit 2 DMEGqu und CuBr als Katalysator und PEBr als Initiator bei 110 °C. Verhältnis Styrol:DMEGqu:CuBr:PEBr = 200:2:1:1

Tabelle 4.16: Umsatz,  $M_{n,GPC}$ ,  $M_{n,th}$  und  $M_w/M_n$  für die Kinetik der Styrol-ATRP mit 2 TMGqu / CuBr bzw. 2 DMEGqu / CuBr und PEBr bei 110 °C nach unterschiedlichen Polymerisationszeiten. Styrol:Katalysator:PEBr = 200:1:1

Katalysator	t [min]	Umsatz [%]	$M_{n,GPC}$ [g/mol]	$M_{n,th}$ [g/mol]	$M_w/M_n$
2 TMGqu / CuBr	90	24	4900	5100	1.06
2 TMGqu / CuBr	180	71	13200	14700	1.08
2 DMEGqu / CuBr	60	32	7000	6700	1.06
2 DMEGqu / CuBr	120	77	16000	15000	1.14

### 4.2.2 Methymethacrylat-ATRP mit Kupferkatalysatoren der Liganden TMGqu und DMEGqu

Die ATRP von unterschiedlichen Monomeren weist auch bei Beibehaltung von Initiator und Katalysator ihre spezifischen Herausforderungen auf.<sup>[103]</sup> Um die vielfältige Einsetzbarkeit der Liganden TMGqu und DMEGqu im Hinblick auf die Anwendung in der kupferkatalysierten ATRP unterschiedlicher Monomere zu testen, wurde die Polymerisation von Methymethacrylat (MMA) durchgeführt. Als Initiator wurde Ethylbromoisobutyrat (EBriB) verwendet und das Verhältnis MMA/Ligand/CuBr/EBriB betrug 200/2/1/1, die Polymerisationstemperatur betrug 90 °C.<sup>[61,229]</sup> Aufgrund der niedrigen Glasübergangstemperatur von Polymethymethacrylat (PMMA) wird Methymethacrylat in Lösung polymerisiert.<sup>[229]</sup> Um zusätzlich die vollständige Lösung des Katalysators zu gewährleisten, wurde bei den kinetischen Untersuchungen als Lösungsmittel eine zum Monomervolumen äquivalente Menge eines 1/1-Gemisches von Acetonitril und Toluol verwendet. Die kinetische Phänomenologie der Methymethacrylat-Polymerisation mit den Katalysatoren 2 TMGqu / CuBr (blau) und 2 DMEGqu / CuBr (rot) ähneln sich sehr, wobei bei beiden der Umsatz mit der Zeit zunächst stärker und dann schwächer ansteigt und keine Kinetik erster Ordnung zu beobachten ist (Abbildung 4.28).

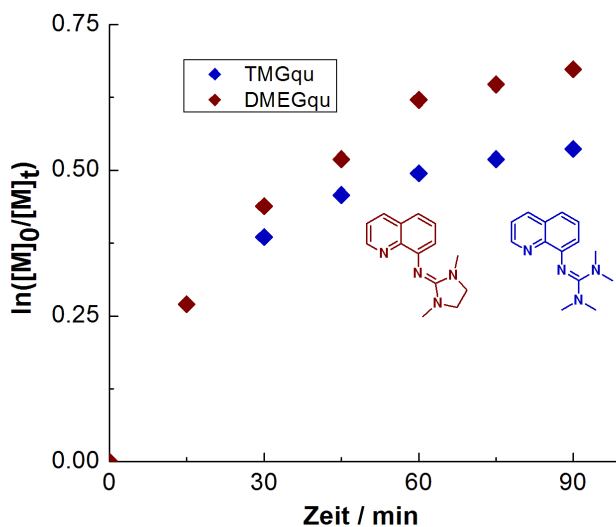
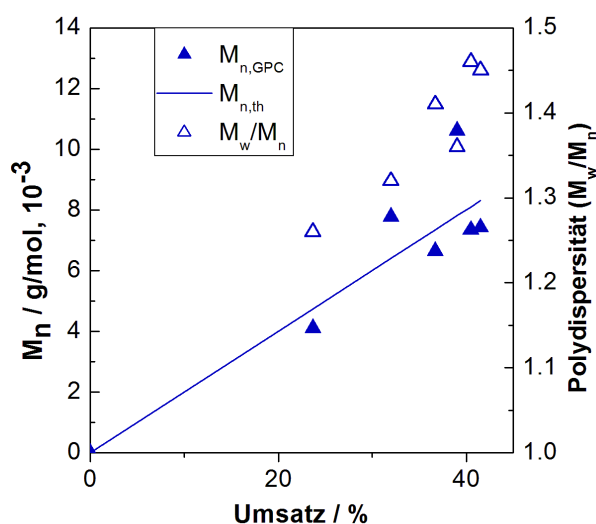


Abbildung 4.28: Semilogarithmische Auftragung des Umsatzes gegen die Zeit der Methymethacrylat-ATRP mit 2 TMGqu (blau) / 2 DMEGqu (rot) und CuBr als Katalysator und EBriB als Initiator bei 90 °C. Verhältnis Methymethacrylat:Ligand:CuBr:EBriB = 200:2:1:1, mit 2 mL MeCN + 2 mL Toluol

Bei der Polymerisation mit 2 TMGqu / CuBr steigt der Umsatz nach 52% und einer Polymerisationsdauer von 75 Minuten nur noch um einen Prozentpunkt an, sodass man davon ausgehen kann, dass nach diesem Zeitpunkt nahezu keine Polymerisation mehr stattfindet. Bei der Polymerisation mit 2 DMEGqu / CuBr steigt der Umsatz ebenfalls nach 75 Minuten nur um zwei Prozentpunkte, nachdem er einen Wert von 65% erreicht hat. Somit ist der

schließlich erreichte Umsatz bei der Polymerisation mit 2 DMEGqu / CuBr etwas höher als bei der Polymerisation mit 2 TMGqu / CuBr. Dieser Verlauf im semilogarithmischen Umsatz-Zeit-Diagramm weist darauf hin, dass die Radikalkonzentration durch Abbruchreaktionen sinkt. Diese wiederum sind Folge einer schlechten Polymerisationskontrolle. Von Methylmethacrylat ist bekannt, dass es bei der ATRP hohe Aktivierungsraten aufweist, was zu einer erhöhten Radikalkonzentration führt. In Verbindung mit einer durch den Katalysator eingestellten hohen Gleichgewichtskonstante des Atomtransfers ( $K_{ATRP}$ ) kann dies zu einer zu hohen Radikalkonzentration und damit zu einem Kontrollverlust führen.<sup>[29,230]</sup> Dieser Kontrollverlust äußert sich schließlich in Abbruchreaktionen, wodurch die beobachtete kinetische Phänomenologie gefunden wird. Dieses wurde auch anhand einiger Beispiele in der Literatur gezeigt.<sup>[111,229,230]</sup>

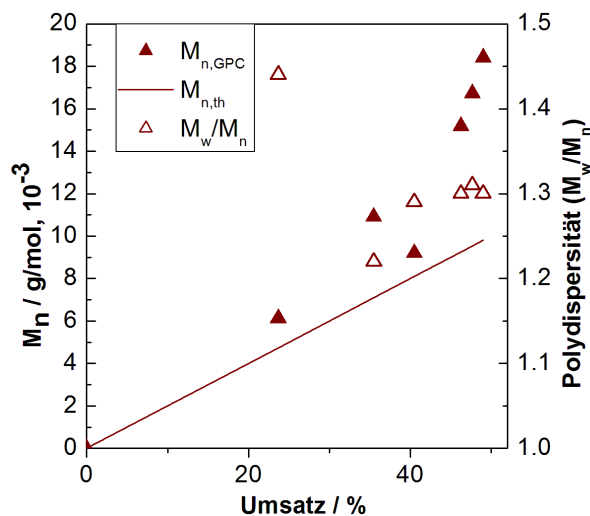
Abbildung 4.29 und 4.30 zeigen die Verläufe der mittleren und theoretischen Molmassen und der Polydispersitäten mit dem Umsatz für die in Abbildung 4.28 dargestellten Kinetiken. Die mittlere Molmasse weicht bei der Polymerisation mit 2 TMGqu / CuBr insgesamt von der theoretischen ab. Die Polydispersitäten sind zu Anfang der Polymerisation zwar gering, steigen mit fortlaufender Polymerisation jedoch an, was zusätzlich das Auftreten von Abbruchreaktionen bestätigt. Die Polydispersitäten liegen bei der Polymerisation mit 2 TMGqu / CuBr zwischen 1.26 und 1.46 und damit im Bereich für eine mäßig kontrollierte Polymerisation (Tabelle 4.17).



**Abbildung 4.29:** Verlauf der mittleren Molmassen ( $M_{n,\text{GPC}}$ ), der theoretischen Molmassen ( $M_{n,\text{th}}$ ) und der Polydispersität mit dem Umsatz für die MMA-ATRP mit TMGqu und CuBr als Katalysator und EBriB als Initiator bei 90 °C. Verhältnis MMA:TMGqu:CuBr:PEBr = 200:2:1:1, 2 mL MeCN + 2 mL Toluol.

Bei der Polymerisation mit 2 DMEGqu / CuBr sind die mittleren Molmassen deutlich höher als die theoretischen. Mit einem Anstieg der Polydispersitätswerte von 1.22 auf 1.30 wird auch hier das Auftreten von Abbruchreaktionen verdeutlicht (Tabelle 4.17). Die

Polydispersitäten liegen jedoch auch hier in einem Bereich, der eine mäßig kontrollierte ATRP anzeigt.



**Abbildung 4.30** Verlauf der mittleren Molmassen ( $M_{n,GPC}$ ), der theoretischen Molmassen ( $M_{n,th}$ ) und der Polydispersität mit dem Umsatz für die MMA-ATRP mit DMEGqu und CuBr als Katalysator und EBriB als Initiator bei 90 °C. Verhältnis MMA:DMEGqu:CuBr:PEBr = 200:2:1:1, 2 mL MeCN + 2 mL Toluol

**Tabelle 4.17:** Umsatz,  $M_{n,GPC}$ ,  $M_{n,th}$  und  $M_w/M_n$  für die Kinetik der Methylmethacrylat-ATRP mit 2 TMGqu / CuBr bzw. 2 DMEGqu / CuBr, EBiB und MeCN/Toluol bei 90 °C nach 15 und 90 min. Methylmethacrylat:Katalysator:PEBr = 200:1:1, 2 mL MeCN + 2 mL Toluol

Katalysator	t [min]	Umsatz [%]	$M_{n,GPC}$ [g/mol]	$M_{n,th}$ [g/mol]	$M_w/M_n$
2 TMGqu / CuBr	15	24	4100	4700	1.26
2 TMGqu / CuBr	90	42	8300	7400	1.45
2 DMEGqu / CuBr	15	24	6100	4700	1.44
2 DMEGqu / CuBr	90	49	18400	9800	1.30

Neben diesen kinetischen Untersuchungen wurden mit Kupferkatalysatoren des Liganden TMGqu weitere Polymerisationsstudien durchgeführt, wobei neben der Lösungsmittelmenge auch die Kupferquelle und der Initiator variiert wurden. Bei diesen Studien wurde lediglich Toluol als Lösungsmittel verwendet. Die Polymerisationstemperatur betrug wiederum 90 °C und das MMA/TMGqu/Kupferverbindung/Initiator-Verhältnis 200/2/1/1. Die Ergebnisse der mit den Katalysatoren 2 TMGqu / CuBr und 2 TMGqu / CuCl, den Initiatoren EBriB und *para*-Toluolsulfonsäurechlorid (p-TSCl)<sup>[231]</sup> und unterschiedlichen Mengen Toluol durchgeführten Polymerisationen sind in Tabelle 4.18 aufgeführt.

**Tabelle 4.18: Ergebnisse der Polymerisationen von Methylmethacrylat mit 2 TMGqu / CuBr und EBriB bzw. 2 TMGqu / CuCl und p-TSCl und unterschiedlichen Mengen Toluol bei 90 °C nach 6 Stunden.****Methylmethacrylat:Katalysator:Initiator = 200:1:1**

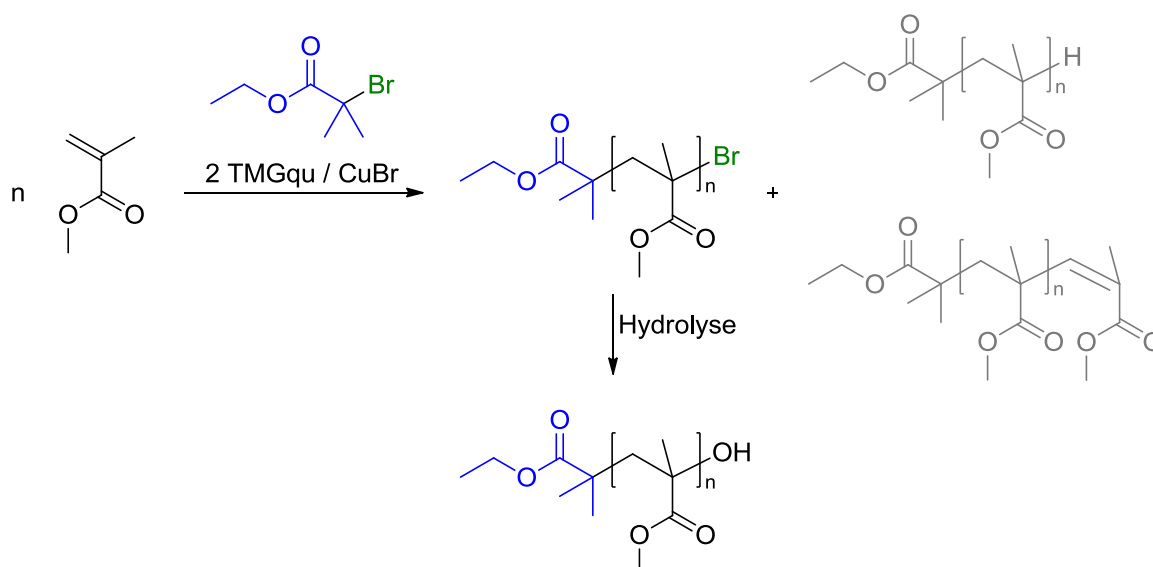
Katalysator	Initiator	Toluol [mL]	t [h]	Umsatz[% ]	$M_{n,GPC}$ [g/mol]	$M_{n,th}$ [g/mol]	$M_w/M_n$
2 TMGqu / CuBr	EBriB	4	6	78	15600	15600	1.65
2 TMGqu / CuCl	p-TSCl	4	6	42	25100	8400	1.47
2 TMGqu / CuBr	EBriB	1	6	74	12900	14800	1.23
2 TMGqu / CuCl	p-TSCl	1	6	42	13600	8400	1.22

Die Polymerisationen mit dem System auf Chlorid-Basis (2 TMGqu / CuCl, p-TSCl) wurden dabei durchgeführt, um zu sehen, ob es durch die geringere Aktivität der Katalysatoren zu einer besser kontrollierten ATRP von Methylmethacrylat kommt. Die Polymerisation mit 2 TMGqu / CuBr und EBriB in 4 mL Toluol verläuft relativ schnell, wobei nach sechs Stunden ein Umsatz von 78% erreicht wird. Die Kontrolle über die Molmasse ist bei dieser ATRP gegeben, da die mittlere Molmasse genau mit der theoretischen übereinstimmt. Die Polydispersität verdeutlicht hingegen mit 1.65 eine unkontrollierte Polymerisation. Mit dem System auf Chlorid-Basis (2 TMGqu / CuCl, p-TSCl) wird bei der MMA-ATRP in 4 mL Toluol nach sechs Stunden wie erwartet ein geringerer Umsatz (42%) erreicht. Hierbei ist die mittlere Molmasse deutlich höher als die theoretische, wonach mit einer Polydispersität von 1.47 von einer ATRP mit einer geringen Polymerisationskontrolle auszugehen ist.

Mit einer geringeren Menge an Toluol (1 mL) verlaufen die Polymerisationen mit den Systemen 2 TMGqu / CuBr, EBriB und 2 TMGqu / CuCl, p-TSCl genauso schnell wie mit der höheren Lösungsmittelmenge. Demgemäß wird mit 2 TMGqu / CuBr und EBriB ein Umsatz von 74% und mit 2 TMGqu / CuCl und p-TSCl ein Umsatz von 42% erreicht. Auch in diesem Fall ist die Kontrolle über die Molmassen bei der ATRP mit 2 TMGqu / CuBr höher, da hier die mittlere Molmasse gut mit der theoretischen übereinstimmt. Bei der ATRP mit 2 TMGqu / CuCl wird eine mittlere Molmasse des Polymers erhalten, die deutlich größer ist als die theoretische. Anhand der Polydispersitäten von 1.23 und 1.22 kann man insgesamt von einer hohen Polymerisationskontrolle bei den Polymerisationen mit 1 mL Toluol als Lösungsmittel sprechen.

Folglich ist für die ATRP von Methylmethacrylat mit den hier beschriebenen Katalysatoren die Verringerung der Menge an Toluol für die Polymerisationskontrolle erheblich von Vorteil. Es zeigt sich zudem, dass auch unter Verwendung eines weniger aktiven Katalysatorsystems keine besser kontrollierte ATRP von Methylmethacrylat katalysiert wird.

Die im Rahmen dieser Studien hergestellten Polymethylmethacrylate konnten in Kooperation mit dem Arbeitskreis von Prof. Dr. D. Kuckling von der Universität Paderborn (Jan Schier)<sup>[232]</sup> mittels einer Kopplung der Gelpermeationschromatographie (GPC) und der Elektrospray-Ionisierung-ToF-Massenspektrometrie mit Ionen-Mobilitäts-Spektrometer (ESI-IMS) bezüglich ihrer Endgruppen analysiert werden. Im Gegensatz zu Polystyrolproben eignen sich Polymethylmethacrylatproben aufgrund ihrer genügend hohen Polarität und Löslichkeit im MeOH/THF-Gemisch für ESI-IMS Untersuchungen und damit auch für die GPC-ESI-IMS. Bei der Endgruppenanalyse mittels GPC-ESI-IMS können Angaben zu der relativen Verteilung der Endgruppen gemacht werden. Diese Angaben sind möglich, da die makromolekularen Proben zum einen eng verteilt sind und zum anderen das Molekulargewicht so groß ist, dass die Änderung der vergleichsweise kleinen Endgruppe keinen nennenswerten Einfluss auf die Ionisierung der Probe besitzt. Diese Untersuchungen sind besonders im Hinblick auf nähere Aussagen zu der Polymerisationskontrolle der Methacrylat-ATRP mit den Kupferkatalysatoren des Liganden TMGqu interessant. Geht man von einem ATRP-Mechanismus aus, müssten die Polymethylmethacrylatketten, die durch die ATRP mit dem Initiator EBriB und dem Katalysator 2 TMGqu / CuBr erhalten wurden, einen Ethylisobutyrat-Rest (blau, EiB) als  $\alpha$ -Endgruppe und ein Bromatom als  $\omega$ -Endgruppe aufweisen (Schema 4.9).



**Schema 4.9:** Synthese von Polymethylmethacrylat mittels der ATRP unter Verwendung von EBriB als Initiator und 2 TMGqu / CuBr als Katalysator

Die Aufarbeitung des Polymerisationsansatzes durch Elution über Aluminiumoxid und anschließende Fällung aus Methanol kann jedoch zu einem Verlust der Br-Endgruppe durch Hydrolyse führen, wobei eine OH-Gruppe als  $\omega$ -Endgruppe entsteht. H-Atome anstatt Br-Atome als  $\omega$ -Endgruppe (grau) werden gefunden, wenn Kettenübertragung als Nebenreaktion

oder Disproportionierung als Abbruchreaktion bei der Polymerisation stattfinden. Findet die Polymerisation nach dem Mechanismus der freien radikalischen Polymerisation statt, sind sowohl die  $\alpha$ - als auch die  $\omega$ -Endgruppe H-Atome. Die Ergebnisse der Endgruppenanalysen der Polymethylmethacrylatproben, die durch die ATRP mit EBriB und 2 TMGqu / CuBr hergestellt wurden, sind in Abbildung 4.31 (mit 4 mL Toluol) und Abbildung 4.32 (mit 1 mL Toluol) graphisch dargestellt. Es zeigt sich, dass in Abhängigkeit der Molmassen bei der Polymerisation mit 2 TMGqu / CuBr und EBriB sowohl mit 4 mL Toluol als auch mit 1 mL Toluol ~60-90% der Polymerketten einen Ethylisobutyrat-Rest als  $\alpha$ -Endgruppe aufweisen. Insgesamt verdeutlicht dieses Ergebnis, dass die Polymerisation überwiegend nach dem Mechanismus der ATRP und nicht der freien radikalischen Polymerisation erfolgt. ~10-40% der Polymerketten weisen H-Atome als  $\alpha$ - und  $\omega$ -Endgruppe auf, sodass die freie radikalische Polymerisation in nicht zu vernachlässigbarem Maße auftritt. Bei beiden Polymerproben ist der Anteil an Polymerketten mit H-Atomen als  $\alpha$ - und  $\omega$ -Endgruppe bei Polymerketten mit den höchsten Molmassen am größten und bei den Polymerketten mit den kleinsten Molmassen am kleinsten. Der entscheidende Unterschied zwischen den Polymethylmethacrylatproben liegt in den  $\omega$ -Endgruppen. Bei der Polymethylmethacrylatprobe, die durch die ATRP mit 4 mL Toluol hergestellt wurde, werden keine Polymerketten mit einer Br- $\omega$ -Endgruppe gefunden, lediglich die OH-Gruppen, die bei 20-30% der Polymerketten als  $\omega$ -Endgruppen identifiziert wurden, weisen auf einen kontrollierten ATRP-Prozess hin. Ungefähr 30-60% der Polymerketten besitzen als  $\omega$ -Endgruppe ein H-Atom, was somit auf einen relativ hohen Anteil an Abbruch- und Nebenreaktionen hinweist. Auch das Polymer, das durch die ATRP mit 1 mL Toluol hergestellt wurde und durch eine schmale Molmassenverteilung eine kontrollierte ATRP aufgezeigt hat, weist bei ~30-60% der Polymerketten ein H-Atom als  $\omega$ -Endgruppe auf. Hier wird eine kontrollierte ATRP durch das Vorfinden von OH- und Br- $\omega$ -Endgruppen (insgesamt ~20-40%) belegt.

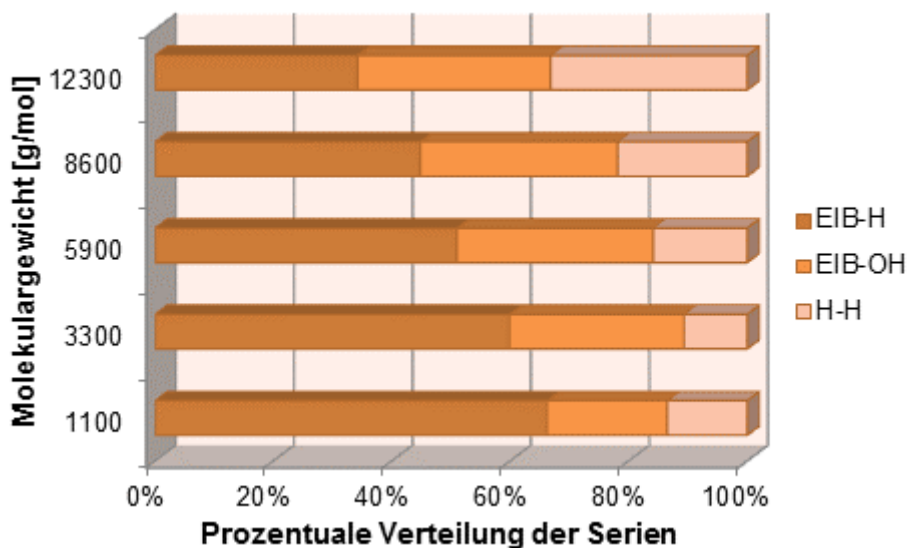


Abbildung 4.31: Ergebnis der Endgruppenanalyse mittels GPC-ESI-IMS des Polymethylmethacrylats, das durch die ATRP mit 2 TMGqu / CuBr, EBriB und 4 mL Toluol hergestellt wurde

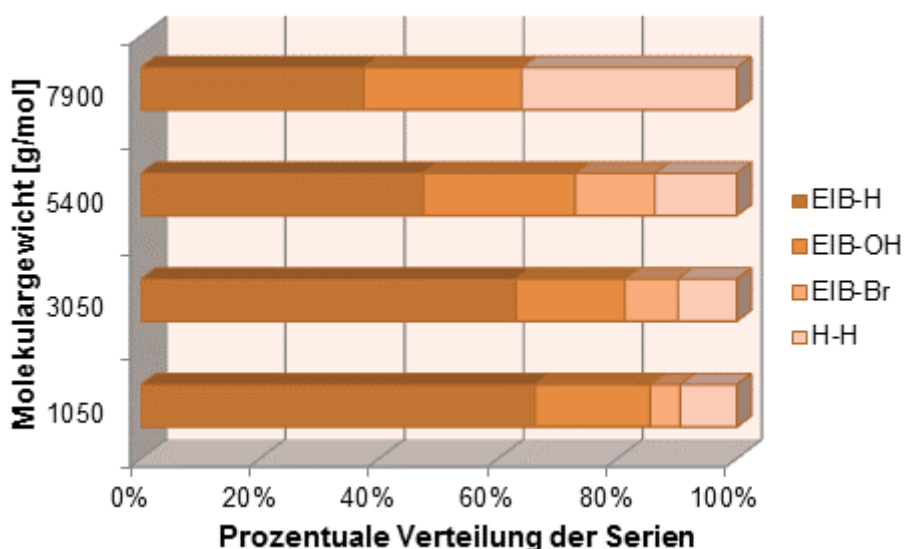
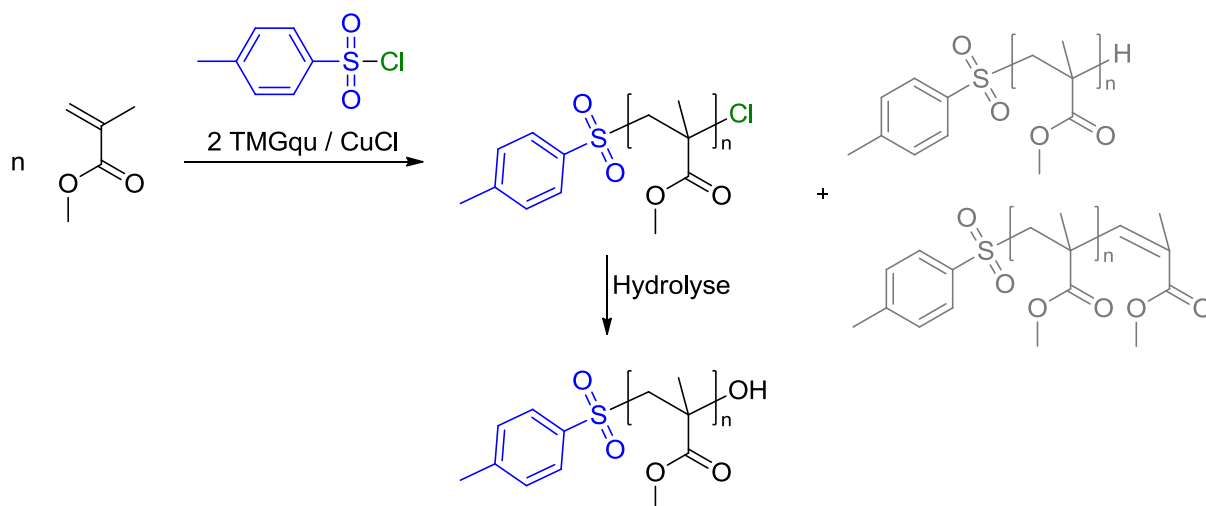


Abbildung 4.32: Ergebnis der Endgruppenanalyse mittels GPC-ESI-IMS des Polymethylmethacrylats, das durch die ATRP mit 2 TMGqu / CuBr, EBriB und 1 mL Toluol hergestellt wurde

Insgesamt wird durch die Endgruppenanalyse beider Polymethylmethacrylatproben, die durch die ATRP mit 2 TMGqu / CuBr und EBriB in Toluol (4 und 1 mL) hergestellt wurden, deutlich, dass bei der Polymerisation vermehrt Abbruchreaktionen und Kettenübertragungen als Nebenreaktionen stattfinden. Zudem tritt die freie radikalische Polymerisation als Konkurrenzreaktion auf. Es ist auffällig, dass die beiden Proben, die unterschiedlich breite Molmassenverteilungen haben, keine deutlichen Unterschiede in den Endgruppenanalysen aufweisen.

Die Ergebnisse der Endgruppenanalysen der Polymere, die unter Verwendung der Systeme auf Chlorid-Basis synthetisiert wurden, werden im Folgenden diskutiert.



**Schema 4.10: Synthese von Polymethylmethacrylat mittels der ATRP unter Verwendung von p-TSCl als Initiator und 2 TMGqu / CuCl als Katalysator**

Schema 4.10 verdeutlicht, dass ein Polymer, das unter Verwendung des Systems 2 TMGqu / CuCl und p-TSCl eine Tosylgruppe (blau, Ts) als  $\alpha$ -Endgruppe und ein Chloratom als  $\omega$ -Endgruppe besitzen müsste. Auch hier kann die Aufarbeitung des Polymers zum Verlust der  $\omega$ -Endgruppe geführt haben, was sich durch OH-Gruppen nachweisen lässt. Werden H-Atome als  $\omega$ -Endgruppen gefunden, deutet dies wie oben beschrieben darauf hin, dass bei der Polymerisation Kettenübertragung und Disproportionierung als Neben- bzw. Abbruchreaktionen auftreten. Auch hier weisen H-Atome als  $\alpha$ - und  $\omega$ -Endgruppen auf die freie radikalische Polymerisation hin, die als Konkurrenzreaktion zur ATRP auftritt.

Das Ergebnis der Endgruppenanalyse der Polymethylmethacrylatprobe, die durch die ATRP mit 2 TMGqu / CuCl, p-TSCl und 4 mL Toluol hergestellt wurde ist in Abbildung 4.33 dargestellt. Abbildung 4.34 zeigt das Ergebnis der Endgruppenanalyse des Polymers, das durch die ATRP mit 2 TMGqu / CuCl, p-TSCl und 1 mL Toluol hergestellt wurde.

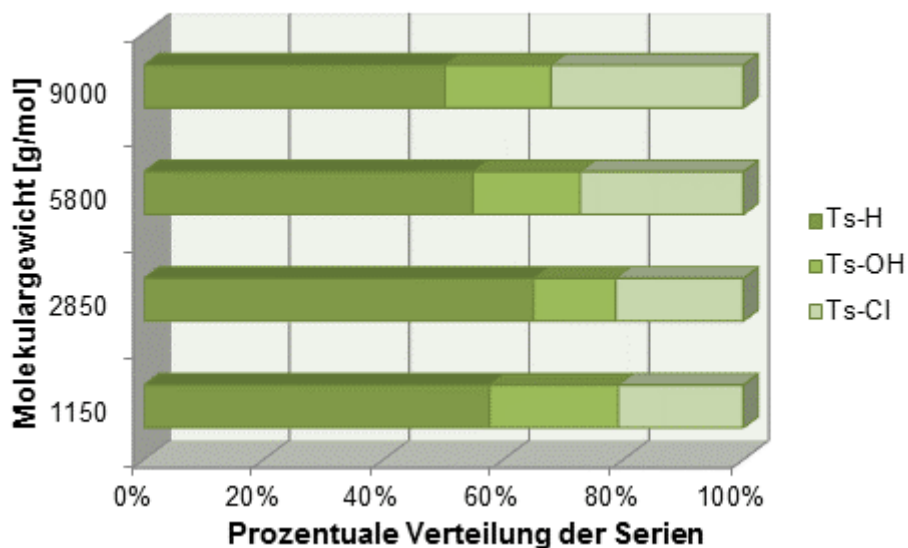


Abbildung 4.33: Ergebnis der Endgruppenanalyse mittels GPC-ESI-IMS des Polymethylmethacrylats, das durch die ATRP mit 2 TMGqu / CuCl, p-TSCl und 4 mL Toluol hergestellt wurde

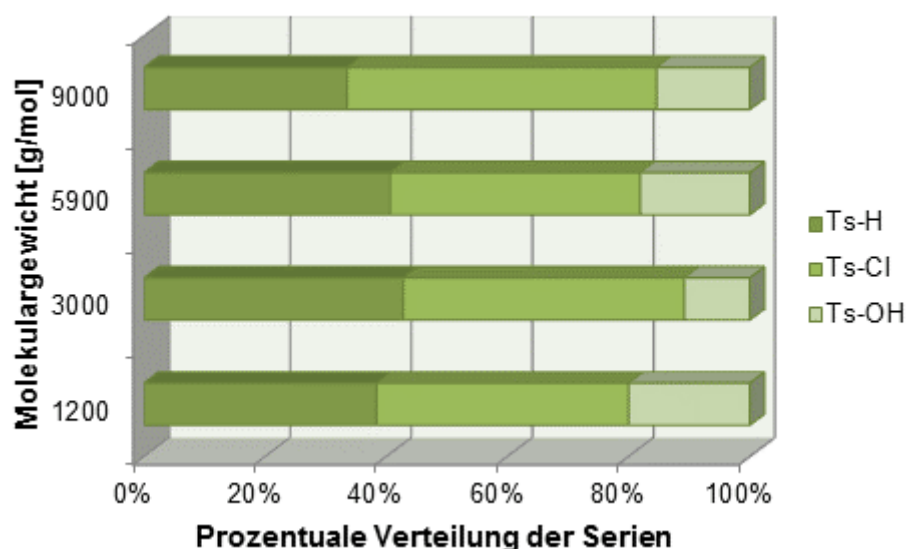


Abbildung 4.34: Ergebnis der Endgruppenanalyse mittels GPC-ESI-IMS des Polymethylmethacrylats, das durch die ATRP mit 2 TMGqu / CuCl, p-TSCl und 1 mL Toluol hergestellt wurde

Bei beiden Polymerproben kann zunächst festgestellt werden, dass die freie radikalische Polymerisation als Konkurrenzreaktion unterdrückt wird, denn es wurden keine Polymerketten mit H-Atomen als  $\alpha$ - und  $\omega$ -Endgruppen gefunden. Als  $\alpha$ -Endgruppen werden nur Tosylgruppen gefunden. Durch Unterschiede in den Anteilen der unterschiedlichen  $\omega$ -Endgruppen werden hier die unterschiedlichen Molmassenverteilungen der beiden Polymerproben deutlich. Ungefähr 60-70% der Polymerketten des Polymers (2 TMGqu / CuCl und p-TSCl in 1 mL Toluol) mit der schmalen Molmassenverteilung ( $M_w/M_n = 1.22$ ) weisen unabhängig von der Molmasse entweder eine OH-Gruppe oder ein Cl-Atom als  $\omega$ -Endgruppe auf. Dies spricht für eine kontrollierte ATRP. Ungefähr 30-40%

der Polymerketten besitzen als  $\omega$ -Endgruppe ein H-Atom und weisen auch hier auf das Auftreten von Neben- und Abbruchreaktionen hin. Die durch die ATRP mit 2 TMGqu / CuCl, p-TSCl und 4 mL Toluol hergestellte Polymerprobe hat dagegen eine breitere Molmassenverteilung ( $M_w/M_n = 1.47$ ). Dieses zeigt sich in der Endgruppenanalyse durch einen höheren Anteil (~50-60%) an Polymerketten mit H-Atomen als  $\omega$ -Endgruppe. Ungefähr ~40-50% der Polymerketten weisen Cl-Atome als  $\omega$ -Endgruppen auf und verdeutlichen eine kontrollierte ATRP.

Die Ergebnisse der beiden Endgruppenanalysen der mittels ATRP mit 2 TMGqu / CuCl und p-TSCl in 1 bzw. 4 mL Toluol hergestellten Polymethylmethacrylate zeigt vor allem, dass die freie radikalische Polymerisation als Konkurrenzreaktion unterdrückt wird. Die Ergebnisse verdeutlichen zudem, dass bei beiden Polymerisationen Abbruch- und Nebenreaktionen auftreten. Die höhere Polymerisationskontrolle bei der Polymerisation in weniger Toluol wird zusätzlich zur schmaleren Molmassenverteilung durch die Ergebnisse der Endgruppenanalyse verdeutlicht.

Die kinetischen Untersuchungen der Polymerisation von Methylmethacrylat liefern im Gegensatz zu der Styrol-ATRP mit beiden getesteten Kupferkatalysatoren (2 TMGqu / CuBr, 2 DMEGqu / CuBr) keine Ergebnisse, die eindeutig für eine kontrollierte ATRP sprechen. Die kinetische Phänomenologie spricht jeweils für eine ATRP, bei der Abbruchreaktionen die Polymerisation prägen. Die Polydispersitäten liegen zwar im Bereich für eine kontrollierte ATRP ( $< 1.5$ ) verdeutlichen durch einen Anstieg mit steigendem Umsatz jedoch auch hier das Auftreten von Abbruchreaktionen. Weiterführende Polymerisationsstudien mit den Kupferkatalysatoren 2 TMGqu / CuBr und 2 TMG / CuCl in Verbindung mit EBriB bzw. p-TSCl als Initiatoren und 4 bzw. 1 mL Toluol haben gezeigt, dass die Kupferkatalysatoren des Liganden TMGqu unter veränderten Polymerisationsbedingungen eine Aktivität in der ATRP von Methylmethacrylat aufweisen. Dabei wurde neben der relativ hohen Aktivität auch eine im Vergleich zur ATRP mit 2 mL Acetonitril und 2 mL Toluol erheblich verbesserte Polymerisationskontrolle gefunden. Dadurch, dass die Ergebnisse der Endgruppenanalyse das Auftreten von Abbruch- und Nebenreaktionen belegen, ist hier jedoch weitere Optimierungsarbeit notwendig, um eine noch höhere Polymerisationskontrolle zu erreichen.

### 4.3 Mechanistische Aspekte der ATRP mit Kupferkatalysatoren der Liganden TMGqu und DMEGqu

Die mechanistische Betrachtung von katalytischen Prozessen ist essentiell für die Entwicklung von neuen, noch aktiveren Katalysatoren.<sup>[29,103,151]</sup>

Charakteristisch für die ATRP ist wie in Kapitel 1.2.1 aufgeführt, die Gleichgewichtskonstante des Atomtransfers ( $K_{ATRP} = k_{akt}/k_{deakt}$ ), die das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstante der Aktivierung ( $k_{akt}$ ) und der Geschwindigkeitskonstante der Deaktivierung ( $k_{deakt}$ ) darstellt.<sup>[29,30]</sup> Die Kenntnis der drei Konstanten bietet somit nicht nur wichtige Einblicke in die bei der ATRP ablaufenden Prozesse, sondern ist auch entscheidend bei der Vorhersage von Katalysatoraktivitäten.<sup>[42,103]</sup>

Die Katalysatorsysteme mit TMGqu bzw. DMEGqu und CuBr haben sich in der Styrol-ATRP als sehr aktiv erwiesen. Für diese Katalysatoren wurden die Gleichgewichtskonstante des Atomtransfers und die Geschwindigkeitskonstante der Aktivierung bestimmt, zum einen, um die Aktivitätsunterschiede der auf unterschiedlichen Liganden basierenden Katalysatoren detaillierter zu untersuchen, und zum anderen, um die Kupfer-Guanidinkatalysatoren besser mit Literatursystemen vergleichen zu können.

#### 4.3.1 Bestimmung der Gleichgewichtskonstante des Atomtransfers ( $K_{ATRP}$ )

Die Gleichgewichtskonstante des Atomtransfers wurde nach der von Matyjaszewski et al. entwickelten Methode bestimmt.<sup>[42]</sup> Dabei nutzt man die unterschiedliche Absorption des Aktivators (Cu(I)-Spezies) und des Deaktivators (Cu(II)-Spezies) im sichtbaren Wellenlängenbereich. Die Aktivator- und Deaktivatorspezies, sowie das Absorptionsspektrum der beiden im sichtbaren Wellenlängenbereich sind in Abbildung 4.35 am Beispiel der Komplexe mit TMGqu gezeigt, die Probenkonzentration betrug dabei  $1 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ . Die Messungen erfolgen in Acetonitril als Lösungsmittel.

Die Injektion von PEBr als Initiator in die Kupfer(I)-Komplexlösung führt zu einem Halogentransfer und damit - bis zur Ausbildung des Gleichgewichts - zu der Entstehung der Kupfer(II)-Spezies; diese Akkumulation des Deaktivators kann man mittels UV-Vis-Spektroskopie verfolgen. Dazu wählt man eine Wellenlänge, bei der der Kupfer(I)-Komplex keine Absorption aufweist, der Kupfer(II)-Komplex hingegen eine Absorptionsbande besitzt.

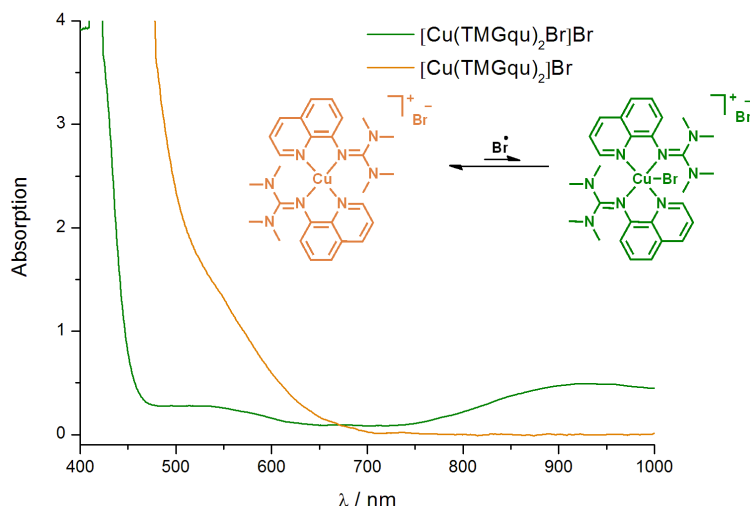


Abbildung 4.35: Absorptionsspektren der Komplexe  $[\text{Cu}(\text{TMGu})_2]\text{Br}$  und  $[\text{Cu}(\text{TMGu})_2\text{Br}]\text{Br}$  im sichtbaren Wellenlängenbereich

Für die Bestimmung von  $K_{\text{ATRP}}$  des Katalysators  $2 \text{ TMGu} / \text{CuBr}$  wird die Bande bei 935 nm herangezogen, bei dieser Wellenlänge beträgt der Extinktionskoeffizient ( $\epsilon$ ) der Cu(II)-Spezies  $437 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ; die Cu(I)-Spezies weist bei dieser Wellenlänge keine Absorption auf. Für die Bestimmung von  $K_{\text{ATRP}}$  des Katalysators  $2 \text{ DMEGu} / \text{CuBr}$  wird die Wellenlänge 945 nm ausgewählt, bei dieser besitzt die Cu(II)-Spezies eine Absorptionsbande mit einem Extinktionskoeffizienten von  $345 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

Abbildung 4.36 zeigt den Verlauf der Absorption einer Komplexlösung mit dem Liganden TMGu mit der Zeit nach Injektion von PEBr.

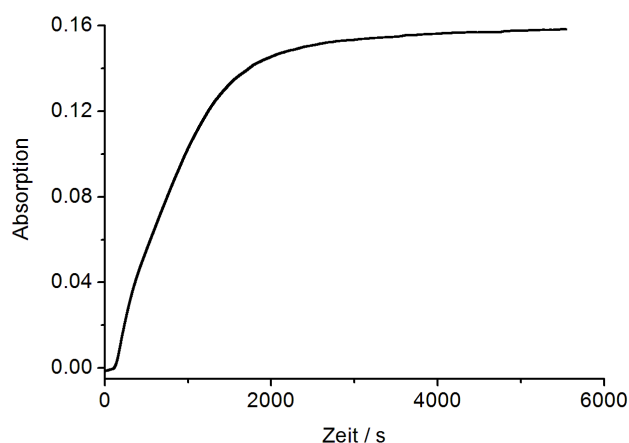


Abbildung 4.36: Auftragung der Absorption gegen die Zeit nach Injektion von  $0.005 \text{ mol/L}$  PEBr in eine MeCN-Lösung von  $0.005 \text{ mol/L}$  CuBr und  $0.01 \text{ mol/L}$  TMGu. Wellenlänge:  $935 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 437 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )

In der Literatur existieren zwei Methoden zur Herleitung von  $K_{\text{ATRP}}$ : die Auswertung nach Fischer und Fukuda<sup>[33,39,233]</sup> und eine modifizierte Methode nach Matyjaszewski.<sup>[42]</sup> Die Auswertung nach Fischer und Fukuda basiert auf dem *persistenten Radikaleffekt* (PRE) aus dem die Gleichung (4)

$$[Y] = (6k_t K_{ATRP}^2 [I]_0^2 [C]_0^2)^{1/3} t^{1/3} \quad (4)$$

abgeleitet wird, in der  $[Y]$  die Konzentration der gebildeten Cu(II)-Spezies,  $[I]_0$  und  $[C]_0$  die Ausgangskonzentrationen des Initiators und der Cu(I)-Spezies und  $k_t$  die Geschwindigkeitskonstante des Radikalabbruchs darstellen.  $[Y]$  wird dabei aus der aufgenommenen Absorption durch Dividieren durch den jeweiligen Extinktionseffizienten berechnet. Werte für  $k_t$  werden der Literatur entnommen.<sup>[40,41]</sup> Nach Fischer und Fukuda liefert die Auftragung von  $[Y]$  gegen  $t^{1/3}$  eine Gerade, aus deren Steigung  $K_{ATRP}$  berechnet werden kann (Gleichung (5)):

$$K_{ATRP} = \sqrt{\frac{\text{Steigung}^3}{6k_t [I]_0^2 [C]_0^2}} \quad (5)$$

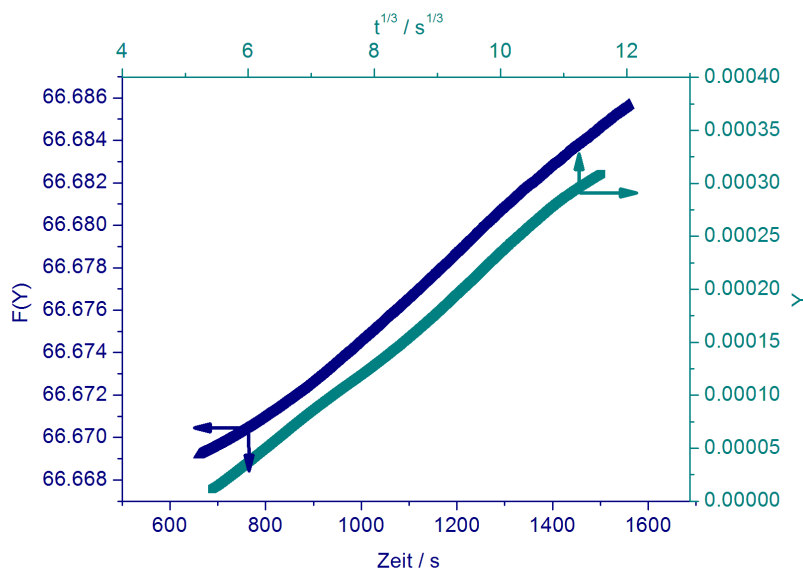
Die Auswertung nach Fischer versagt bei hohen  $K_{ATRP}$ -Werten, also wenn eine hohe Konzentration der Cu(II)-Spezies gebildet wird. Die Arbeitsgruppe um K. Matyjaszewski modifizierte auf der Basis der Betrachtungen von Fischer und Fukuda die Auswertung, die bei einer gleichen Konzentration an Cu(I)-Spezies und Initiator nach Gleichung (6)<sup>[42]</sup>

$$F([Y]) = \frac{[C]_0^2}{3([C]_0 - [Y])^3} - \frac{[C]_0}{([C]_0 - [Y])^2} + \frac{1}{[C]_0 - [Y]} = 2k_t K_{ATRP}^2 t + \frac{1}{3[C]_0} \quad (6)$$

erfolgt. Dabei ist auch hier  $[Y]$  die Konzentration der Cu(II)-Spezies,  $[C]_0$  die Ausgangskonzentration der Cu(I)-Spezies und  $k_t$  die Geschwindigkeitskonstante des Radikalabbruchs. Hier wird nach Auftragung von  $F([Y])$  gegen  $t$   $K_{ATRP}$  aus der Steigung mit Gleichung (7) berechnet:<sup>[42]</sup>

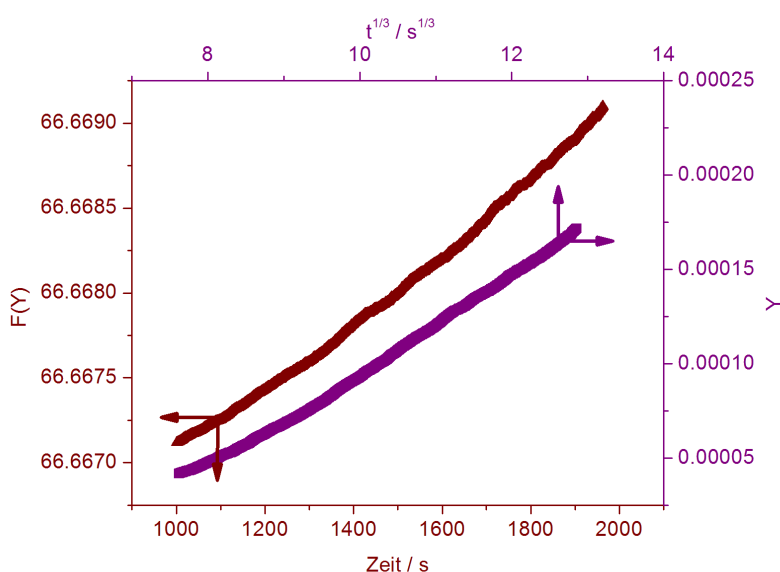
$$K_{ATRP} = \sqrt{\frac{\text{Steigung}}{2k_t}} \quad (7)$$

Die Auswertung zur Bestimmung von  $K_{ATRP}$  für das System 2 TMGqu / CuBr mit beiden Methoden ist in Abbildung 4.37 gegenübergestellt. Bei der Auftragung von  $F([Y])$  gegen die Zeit findet man einen linearen Verlauf im Zeitintervall von 700 bis 1500 Sekunden, der lineare Verlauf der Auftragung von  $[Y]$  gegen  $t^{1/3}$  ist über einen größeren Zeitbereich vorzufinden (200 bis 1500 Sekunden).



**Abbildung 4.37:** Auftragung von  $F(Y)$  gegen die Zeit (Auswertung nach Matyjaszewski, blau) und Auftragung von  $Y$  gegen  $t^{1/3}$  (Auswertung nach Fischer, Cyan) für die Bestimmung von  $K_{ATRP}$  des Systems 2 TMGqu / CuBr in MeCN bei 22 °C

Die Auswertungen der Messung zur Bestimmung von  $K_{ATRP}$  des Systems 2 DMEGqu / CuBr erfolgte analog, die Verläufe von  $F([Y])$  gegen die Zeit und  $[Y]$  gegen  $t^{1/3}$  sind denen von 2 TMGqu / CuBr sehr ähnlich. Dadurch, dass das System, wie in den kinetischen Untersuchungen deutlich wurde, langsamer ist, ist der auszuwertende Bereich bei der Bestimmung von  $K_{ATRP}$  anders als bei 2 TMGqu / CuBr. So ist bei der Auswertung nach Fischer und Fukuda erst nach 500 Sekunden und bei der Auswertung nach Matyjaszewski nach 1000 Sekunden ein linearer Verlauf zu beobachten, die Linearität ist bis zum Erreichen des Gleichgewichts (nach 2000 Sekunden) gegeben (Abbildung 4.38).



**Abbildung 4.38:** Auftragung von  $F(Y)$  gegen die Zeit (Auswertung nach Matyjaszewski, rot) und Auftragung von  $Y$  gegen  $t^{1/3}$  (Auswertung nach Fischer, pink) für die Bestimmung von  $K_{ATRP}$  des Systems 2 DMEGqu / CuBr in MeCN bei 22 °C

Die aus der Steigung berechneten  $K_{ATRP}$ -Werte der Systeme 2 TMGqu / CuBr und 2 DMEGqu / CuBr sind in Tabelle 4.19 zusammengefasst.

**Tabelle 4.19: Nach den Auswertungen von Fischer und Fukuda und Matyjaszewski berechneten Werte für  $K_{ATRP}$  der Systeme 2 TMGqu / CuBr / PEBr und 2 DMEGqu / CuBr / PEBr in MeCN bei 22 °C**

	2 TMGqu / CuBr	2 DMEGqu / CuBr
Fischer und Fukuda	$1.0 \cdot 10^{-7}$	$4.3 \cdot 10^{-8}$
Matyjaszewski	$6.0 \cdot 10^{-8}$	$2.1 \cdot 10^{-8}$

Mit den bestimmten  $K_{ATRP}$ -Werten werden die in den kinetischen Untersuchungen festgestellten Aktivitätsunterschiede der Katalysatoren mit den Liganden TMGqu und DMEGqu bestätigt: so ist der  $K_{ATRP}$ -Wert des Systems 2 TMGqu / CuBr mit beiden Auswertemethoden nahezu dreimal so groß wie der  $K_{ATRP}$ -Wert des Systems 2 DMEGqu / CuBr.

Der angestrebte Vergleich mit literaturbekannten Systemen bestätigt auch hier, dass der Ligand TMGqu in der Kupfer-ATRP aktiver ist als der aktivste zweizählige Ligand dNbpy, dessen  $K_{ATRP}$ -Wert (Auswertung nach Matyjaszewski)  $3.0 \cdot 10^{-8}$  beträgt.<sup>[103]</sup>

Neben der experimentellen Bestimmung von  $K_{ATRP}$  wurde die Dichtefunktionaltheorie verwendet, um theoretische Werte für  $K_{ATRP}$  zu erhalten. Dazu wurden nach der Durchführung von Benchmarking-Studien<sup>[234]</sup> die Bindungsdissoziationsenergien der Kupfer-Guanidin-komplexe berechnet, aus denen schließlich  $K_{ATRP}$ -Werte abgeleitet wurden.

Wie in Kapitel 1.2.1 aufgeführt wurde, ist  $K_{ATRP}$  das Produkt aus vier Teilgleichgewichten ( $K_{ET}$ ,  $K_{EA}$ ,  $K_{BD}$  und  $K_X$ ).<sup>[31]</sup> Die freie Energie der ATRP Prozesse kann durch die Gleichung (8)

$$\Delta G_{ATRP} = -RT \ln K_{ATRP} \quad (8)$$

beschrieben werden, sodass durch die Berechnung der freien Energie der ATRP relative  $K_{ATRP}$ -Werte abgeleitet werden können. Bei der gewählten Herangehensweise wird zunächst durch die Berechnung der Bindungsdissoziationsenergien der Initiatoren und der Deaktivator-Komplexe ( $\Delta G_{BDE}$  und  $K_{BDE}$ ) mit der Methode BP86<sup>[235]</sup>/def2-TZVP<sup>[236]</sup> bzw. TPSSH<sup>[237]</sup>/def2-TZVP<sup>[236]</sup> die Stärke der Halogenbindung ermittelt. Die Differenz dieser liefert dann  $\Delta G_{ATRP}$  und schließlich relative  $K_{ATRP}$ -Werte. Diese Untersuchung wurde als Weiterführung zu den Aktivitätsstudien an den Chlorid- und den Bromid-Systemen durchgeführt, die Ergebnisse der Berechnungen sind in Tabelle 4.20 und 4.21 aufgeführt.

**Tabelle 4.20: Berechnete Bindungsdissoziationsenergien (BDE) der Kupfer-Komplexe und Initiatoren**

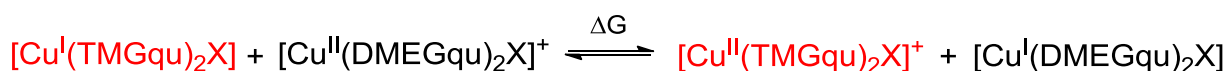
	BP86/def2-TZVP [kcal mol <sup>-1</sup> ]	TPSSh/def2-TZVP [kcal mol <sup>-1</sup> ]
[Cu(TMGu) <sub>2</sub> Cl]Cl	45.7	49.3
[Cu(DMEGu) <sub>2</sub> Cl]Cl	44.2	47.5
PECl	69.9	68.5
[Cu(TMGu) <sub>2</sub> Br]Br	36.8	40.8
[Cu(DMEGu) <sub>2</sub> Br]Br	36.7	38.5
PEBr	58.7	57.8

**Tabelle 4.21: Berechnete freie Energien des ATRP-Gleichgewichts der Kupfer-Komplexe**

	BP86/def2-TZVP [kcal mol <sup>-1</sup> ]	TPSSh/def2-TZVP [kcal mol <sup>-1</sup> ]
[Cu(TMGu) <sub>2</sub> Cl]Cl	24.3	19.2
[Cu(DMEGu) <sub>2</sub> Cl]Cl	25.6	21.0
[Cu(TMGu) <sub>2</sub> Br]Br	20.9	17.0
[Cu(DMEGu) <sub>2</sub> Br]Br	22.0	19.4

Die Ergebnisse der theoretischen Betrachtungen zeigen, dass auf Grundlage der geringeren freien Energien des ATRP-Gleichgewichts die Kupfer-Bromidokomplexe eine schwächere Cu-Halogen-Bindung aufweisen als die analogen Kupfer-Chloridokomplexe. Zudem bestätigen die DFT-Berechnungen die höheren bestimmten  $K_{ATRP}$ -Werte des Systems 2 TMGu / CuBr gegenüber 2 DMEGu / CuBr, indem sie eine schwächere Cu-Halogen-Bindung bei den Komplexen mit TMGu als Ligand im Vergleich zu den Komplexen mit DMEGu vorhersagen.

Des Weiteren wurde die freie Energie  $\Delta G_{BDE}$ , die durch die Betrachtung der in Schema 4.11 dargestellten isodesmischen Reaktion erhalten wurde, zu einer Abschätzung der Potentialunterschiede der beiden Komplexe herangezogen. Die Berechnungen mit der Methode BP86/def2-TZVP ergab eine Potentialdifferenz zwischen den Komplexen mit TMGu und DMEGu von 90 mV. Mit der Methode TPSSh<sup>[237]</sup> betrug die erhaltene Potentialdifferenz 77 mV.



**Schema 4.11: Isodesmische Reaktion der Oxidation von  $[\text{Cu}(\text{TMGu})_2\text{X}]^+$  mit  $[\text{Cu}(\text{DMEGu})_2\text{X}]^+$  und vice versa**

Die cyclovoltammetrischen Messungen lieferten eine Potentialdifferenz von 33 mV, sodass die DFT hier eine zu große Potentialdifferenz vorhersagt. Entscheidend ist jedoch die Richtung dieser Vorhersage, die mit den cyclovoltammetrischen Messungen übereinstimmt. Denn es muss berücksichtigt werden, dass die theoretische Bestimmung von Redoxpotentialen von Übergangsmetall-Komplexen noch relativ ungenau ist.<sup>[238]</sup>

### 4.3.2 Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante der Aktivierung ( $k_{akt}$ )

In Kapitel 1.2.1 sind die Methoden zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Aktivierung ( $k_{akt}$ ) aufgeführt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde zur Bestimmung von  $k_{akt}$  die Methode mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) verwendet.<sup>[55]</sup>

Bei dieser Methode unter Verwendung der GPC wird ein Makroinitiator (PS-Br) einer definierten Molmasse mit einer schmalen Molmassenverteilung verwendet, der in einer ATRP mit dem System 2 TMGqu / CuBr bzw. 2 DMEGqu / CuBr die Polymerisation von Styrol initiiert. Nach einer Kinetik erster Ordnung beobachtet man dabei eine Zunahme der neu entstehenden Polymerketten und ein Absinken der Makroinitiator-Konzentration. Um eine Addition von genügend Monomereinheiten an den Makroinitiator zu gewährleisten, wird der Makroinitiator in einer geringen Konzentration eingesetzt. Zudem wird *t*-Butylhydroperoxid (BHP) als zusätzlicher Radikalinitiator verwendet. Die ATRP wird bei 110 °C mit jeweils vier unterschiedlichen Katalysatorkonzentrationen (1, 2, 3 und 4 mmol/L) durchgeführt, dabei werden in bestimmten Zeitintervallen Proben gezogen, die mittels GPC bezüglich der Konzentration an verbleibendem Makroinitiator untersucht werden.

Die Auswertung erfolgt durch die Auftragung von  $\ln(S_0/S)$  gegen die Zeit, dabei ist  $S_0$  die Konzentration an PS-Br zum Zeitpunkt  $t = 0$  und  $S$  die Konzentration an PS-Br zum Zeitpunkt  $t$ . Somit ergibt sich für jede Konzentration eine Kinetik pseudo-erster Ordnung mit der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{1,akt}$ . Nach der Gleichung  $k_{1,akt} = k_{2,akt} \cdot [\text{Cu(I)-Komplex}]$  ergibt die Auftragung von  $k_{1,akt}$  gegen die Katalysatorkonzentration eine Gerade, deren Steigung der Geschwindigkeitskonstante der Aktivierung (hier  $k_{2,akt}$ ) entspricht. Die Auftraggungen von  $\ln(S_0/S)$  gegen die Zeit und  $k_{1,akt}$  gegen die Katalysatorkonzentration des Systems 2 TMGqu / CuBr sind in Abbildung 4.39 dargestellt. Die Geschwindigkeitskonstante der Aktivierung  $k_{2,akt}$  für das System 2 TMGqu / CuBr wurde zu  $0.55 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  bestimmt.

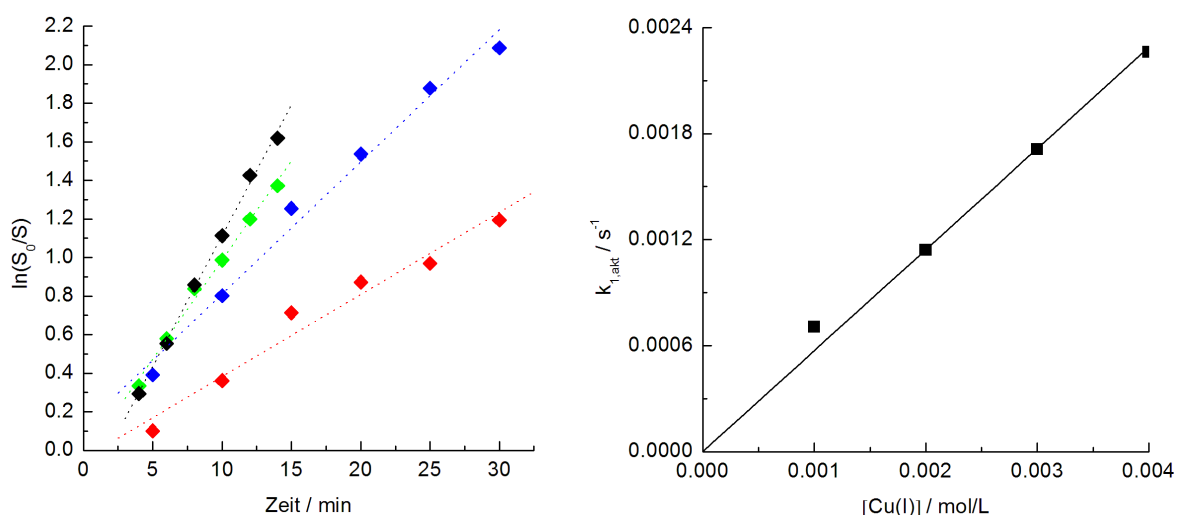


Abbildung 4.39: Links: Auftragung von  $\ln(S_0/S)$  vs.  $t$  für die Polymerisation von Styrol mit PS-Br und 2 TMGqu / CuBr bei 110 °C:  $[2 \text{ TMGqu} / \text{CuBr}]_0 = 1$  (rot), 2 (blau), 3 (grün) und 4 (schwarz) mmol/L; rechts: Auftragung von  $k_{1,akt}$  vs.  $[\text{Cu(I)} = 2 \text{ TMGqu} / \text{CuBr}]_0$ : Steigung der Geraden ergibt  $k_{2,akt} = 0.55 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (die Werte für  $k_{1,akt}$  entsprechen den Steigungen der  $\ln(S_0/S)$  vs.  $t$  Auftragungen)

Die Auftragungen von  $\ln(S_0/S)$  gegen die Zeit und  $k_{1,akt}$  gegen die Katalysatorkonzentration für die Bestimmung von  $k_{2,akt}$  des Systems 2 DMEGqu / CuBr sind in Abbildung 4.40 dargestellt. Der so bestimmte Wert von  $k_{akt}$  beträgt für das System 2 DMEGqu / CuBr  $0.42 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  und ist signifikant kleiner als der Wert des Systems 2 TMGqu / CuBr.

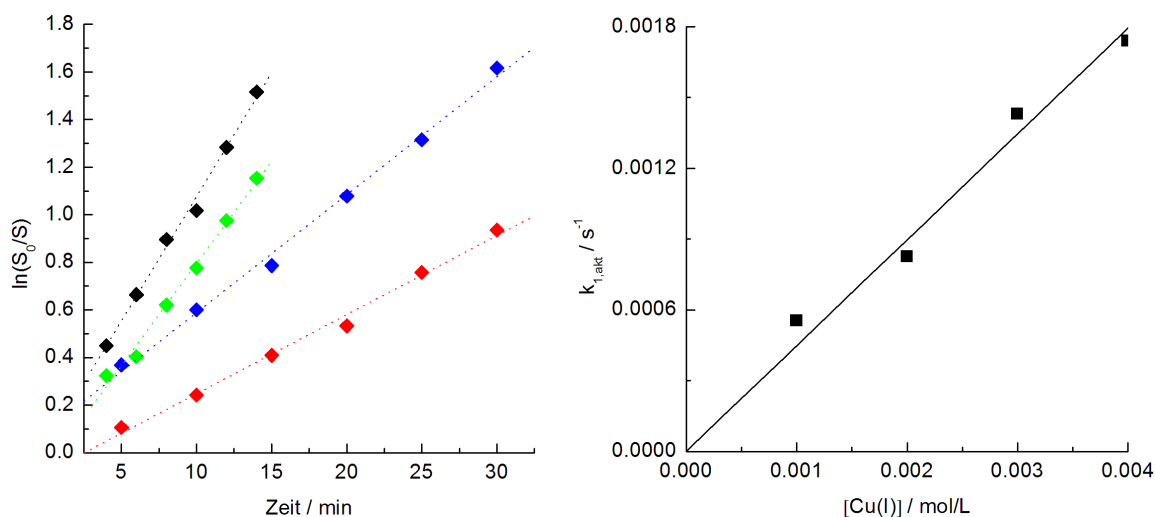


Abbildung 4.40: Links: Auftragung von  $\ln(S_0/S)$  vs.  $t$  für die Polymerisation von Styrol mit PS-Br und 2 DMEGqu / CuBr bei 110 °C:  $[2 \text{ DMEGqu} / \text{CuBr}]_0 = 1$  (rot), 2 (blau), 3 (grün) und 4 (schwarz) mmol/L; rechts: Auftragung von  $k_{1,akt}$  vs.  $[\text{Cu(I)} = 2 \text{ DMEGqu} / \text{CuBr}]_0$ : Steigung der Geraden ergibt  $k_{2,akt} = 0.42 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (die Werte für  $k_{1,akt}$  entsprechen den Steigungen der  $\ln(S_0/S)$  vs.  $t$  Auftragungen)

Der Vergleich der Katalysatoren der Liganden TMGqu und DMEGqu mit literaturbekannten Kupferkatalysatoren im Hinblick auf  $k_{akt}$  ist besonders für den Kupferkatalysator des zweizähligen Liganden dNbpy sinnvoll. Für das System 2 dNbpy / CuBr wurde nach der GPC-Methode ein  $k_{akt}$ -Wert von  $0.45 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  bestimmt,<sup>[55]</sup> das für den Katalysator des Liganden TMGqu bestimmte  $k_{akt}$  ist mit  $0.55 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  somit signifikant größer. Damit bestätigt sich auch hier die höhere Aktivität von Kupfer-Guanidinkatalysatoren gegenüber von Kupfer-Pyridinkatalysatoren in der ATRP.

#### 4.4 Styrol-ATRP mit Kupferkatalysatoren der Liganden TMGpy und DMEGpy

Die Liganden TMGpy und DMEGpy wurden mit CuBr als Kupferquelle und PEBr als Initiator auf ihre Aktivität in der Styrol-ATRP hin untersucht. Dabei wurde ein Styrol/Ligand/CuBr/PEBr-Verhältnis von 100/2/1/1 gewählt. Die Reaktionstemperatur betrug  $110 \text{ }^\circ\text{C}$ , und die in Zeitintervallen genommenen Proben wurden analog zu den oben diskutierten kinetischen Untersuchungen analysiert.

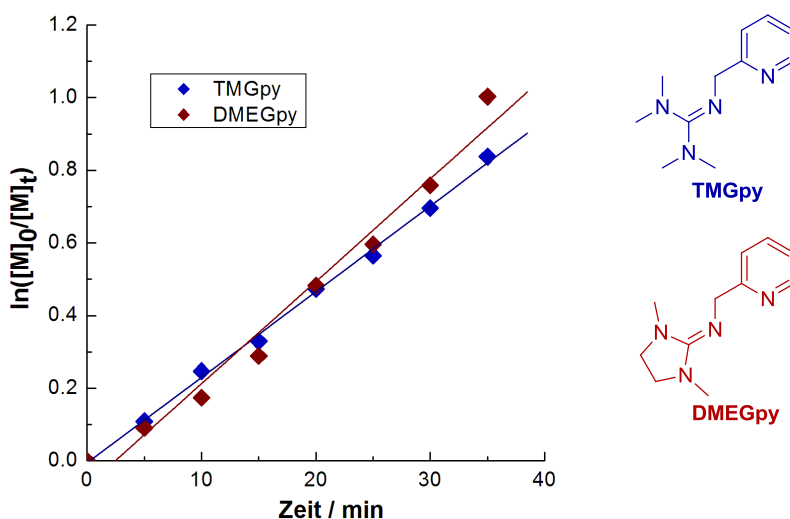


Abbildung 4.41: Semilogarithmische Auftragung des Umsatzes gegen die Zeit der Styrol-ATRP mit 2 TMGpy (blau) / 2 DMEGpy (rot) und CuBr als Katalysator und PEBr als Initiator bei  $110 \text{ }^\circ\text{C}$ . Verhältnis Styrol:Ligand:CuBr:PEBr = 100:2:1:1

Die Styrol-ATRP mit den Katalysatoren 2 TMGpy / CuBr und 2 DMEGpy / CuBr folgt einer Kinetik erster Ordnung, was eine konstante Radikalkonzentration und damit den lebenden Charakter der Polymerisation verdeutlicht (Abbildung 4.41). Nach einer Polymerisationszeit von 35 Minuten wird ein Umsatz von 57% mit 2 TMGpy / CuBr und 63% mit 2 DMEGpy / CuBr erreicht, und die Geschwindigkeitskonstanten der Polymerisation ( $k_{app}$ )

betragen  $4.20 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  (2 TMGpy / CuBr) und  $4.69 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  (2 DMEGpy / CuBr). Folglich ist nur ein geringer Aktivitätsunterschied zwischen den beiden Katalysatoren festzustellen.

Die Verläufe der mittleren Molmassen und Polydispersitäten mit dem Umsatz sind in Abbildung 4.42 und 4.43 abgebildet und teilweise in Tabelle 4.22 aufgeführt.

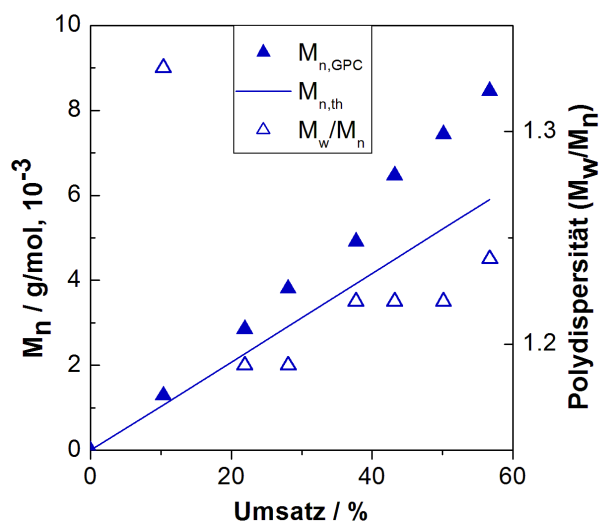


Abbildung 4.42: Verlauf der mittleren Molmassen ( $M_{n,\text{GPC}}$ ), der theoretischen Molmassen ( $M_{n,\text{th}}$ ) und der Polydispersität mit dem Umsatz für die Styrol-ATRP mit 2 TMGpy und CuBr als Katalysator und PEBr als Initiator bei 110 °C. Verhältnis Styrol:TMGpy:CuBr:PEBr = 100:2:1:1

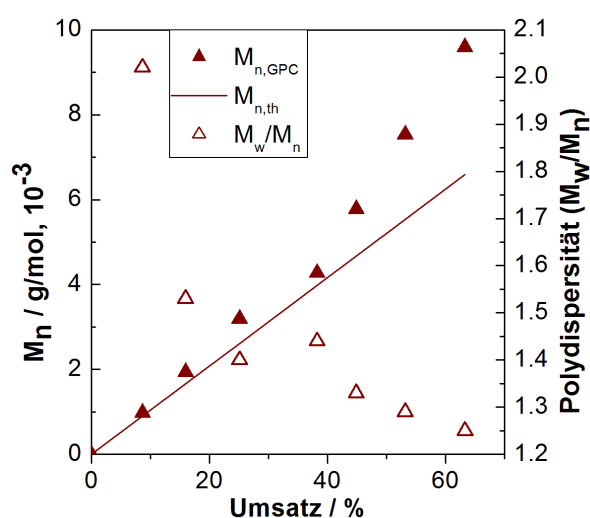


Abbildung 4.43: Verlauf der mittleren Molmassen ( $M_{n,\text{GPC}}$ ), der theoretischen Molmassen ( $M_{n,\text{th}}$ ) und der Polydispersität mit dem Umsatz für die Styrol-ATRP mit 2 DMEGpy und CuBr als Katalysator und PEBr als Initiator bei 110 °C. Verhältnis Styrol:DMEGpy:CuBr:PEBr = 100:2:1:1

Bei beiden Polymerisationen steigen die mittleren Molmassen linear mit dem Umsatz, weichen jedoch entscheidend von den theoretischen Molmassen ab, wobei die Initiatoreffizienz jeweils auf eine geringe Deaktivierungsrate hindeutet ( $f_{\text{TMGpy}} = 0.72$ ;  $f_{\text{DMEGpy}} = 0.76$ ). Die Polydispersitäten sinken bei der Polymerisation mit 2 TMGpy / CuBr auf unter 1.2 und steigen anschließend auf 1.24, was einen Verlust an Polymerisationskontrolle durch die geringe Deaktivierungsrate hindeutet. Bei der Polymerisation mit 2 DMEGpy / CuBr sinkt die

Polydispersität auf einen Wert von 1.24, wobei hier mit der Zeit kein Kontrollverlust beobachtet wird.

**Tabelle 4.22: Umsatz,  $M_{n,GPC}$ ,  $M_{n,th}$  und  $M_w/M_n$  für die Kinetik der Styrol-ATRP mit 2 TMGpy / CuBr bzw. 2 DMEGpy / CuBr und PEBr bei 110 °C nach 10 und 35 min. Styrol:Katalysator:PEBr = 100:1:1**

Katalysator	t [min]	Umsatz [%]	$M_{n,GPC}$ [g/mol]	$M_{n,th}$ [g/mol]	$M_w/M_n$
2 TMGpy / CuBr	10	22	2900	2200	1.19
2 TMGpy / CuBr	35	57	8500	4900	1.24
2 DMEGpy / CuBr	10	16	1900	1700	1.53
2 DMEGpy / CuBr	35	63	9600	6600	1.25

Insgesamt weisen die Katalysatoren 2 TMGpy / CuBr und 2 DMEGpy / CuBr eine sehr hohe Aktivität auf. Durch die Abweichung der mittleren von den theoretischen Molmassen und die relativ niedrigen Polydispersitäten ist die Polymerisationskontrolle mäßig.

Im Vergleich zur Styrol-ATRP mit den analogen Guanidin-Chinolin-Hybridliganden lässt sich feststellen, dass die Aktivität der Katalysatoren 2 TMGpy / CuBr, 2 DMEGpy / CuBr unter Berücksichtigung von  $k_{app}$  höher ist als die Aktivität der Katalysatoren 2 TMGqu / CuBr und 2 DMEGqu / CuBr. Dennoch werden bei den Polymerisationen mit 2 TMGpy / CuBr, 2 DMEGpy / CuBr und 2 TMGqu / CuBr nahezu gleich hohe Umsätze erreicht. Insgesamt weist der Katalysator 2 DMEGqu / CuBr die geringste Aktivität auf. Die ATRP mit den Katalysatoren 2 TMGqu / CuBr und 2 DMEGqu / CuBr weist hingegen im Vergleich zu der ATRP mit 2 TMGpy / CuBr und 2 DMEGpy / CuBr eine höhere Polymerisationskontrolle auf. Folglich ist das System 2 TMGqu / CuBr im Hinblick auf die Polymerisationsgeschwindigkeit und die Polymerisationskontrolle der beste Katalysator, der im Rahmen dieses Kapitels beschrieben wurde.

## 4.5 Zusammenfassung

Im ersten Teil dieses Kapitels wurden Kupfer(I)- und Kupfer(II)-Komplexe mit den Liganden TMGqu, DMEGqu, TMGpy und DMEGpy und unterschiedlichen Strukturtypen präsentiert. Unterschiede in der Koordinationsgeometrie und Donoreigenschaften der Liganden wurden dabei betrachtet. Anhand der Kupfer(II)-Komplexe mit den Liganden TMGqu und DMEGqu wurde festgestellt, dass die TMG-Guanidineinheit eine höhere Donorfähigkeit besitzt. Korrespondierend dazu wurde mittels Cyclovoltammetrie festgestellt, dass der Kupfer-Komplex mit TMGqu im Vergleich zum Komplex mit DMEGqu ein niedrigeres Redoxpotential aufweist.

Im Anschluss daran wurden die Ergebnisse der Aktivitätsstudien im Rahmen der ATRP präsentiert. Alle getesteten Katalysatoren der Liganden TMGqu und DMEGqu weisen auch bei niedrigeren Katalysatorkonzentrationen eine hohe Aktivität in der Styrol-ATRP auf. Zudem haben alle Polymerisationsstudien gezeigt, dass die ATRP mit diesen Katalysatoren eine hohe Polymerisationskontrolle aufweist. Die Aktivität der Bromid-Systeme (CuBr als Kupferquelle und PEBr als Initiator) ist nicht nur höher als die der Chlorid-Systeme (CuCl als Kupferquelle und PECl als Initiator), sondern es wird auch eine höhere Polymerisationskontrolle (Polydispersitäten  $< 1.1$ ) bei der ATRP mit Bromid-Systemen beobachtet. Insgesamt wurde festgestellt, dass die Katalysatoren des Liganden TMGqu eine höhere Aktivität aufweisen als die Katalysatoren des Liganden DMEGqu. Dabei wird kein Unterschied in der Polymerisationskontrolle beobachtet.

Die Ergebnisse der Methylmethacrylat-ATRP katalysiert durch 2 TMGqu / CuBr und 2 DMEGqu / CuBr wurden ebenfalls präsentiert. Die beiden Katalysatoren weisen eine geringe Aktivität in der Methylmethacrylat-ATRP auf, dabei deuten die kinetischen Untersuchungen auf das Auftreten von Abbruchreaktionen hin. Dennoch sind die Polydispersitäten kleiner als 1.5 und die Polymerisation somit mäßig kontrolliert. Weiterführende Polymerisationsstudien mit den Katalysatoren 2 TMGqu / CuBr und 2 TMGqu / CuCl in Toluol haben gezeigt, dass eine kontrollierte ATRP mit vergleichsweise wenig Toluol als Lösungsmittel möglich ist. In Zusammenhang mit den Ergebnissen aus der Endgruppenanalysen mittels GPC-ESI-IMS (*Prof. Dr. Kuckling, Universität Paderborn*) wurde zudem gezeigt, dass die ATRP katalysiert durch 2 TMGqu / CuCl eine relativ hohe Polymerisationskontrolle aufweist. Diese Polymerisationen zeigen, dass die Katalysatoren der Guanidin-Chinolin-Hybridliganden vielseitig in der ATRP einsetzbar sind.

Die Aktivitätsuntersuchungen wurden durch die Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten des Atomtransfers ( $K_{ATRP}$ ) und der Geschwindigkeitskonstante der Aktivierung ( $k_{akt}$ ) vervoll-

ständig. Die höhere Aktivität des Katalysators 2 TMGqu / CuBr in der Styrol-ATRP im Vergleich zu 2 DMEGqu / CuBr wurde durch höhere Werte für  $K_{ATRP}$  und  $k_{akt}$  bestätigt. Durch neue Ansätze in der Dichtefunktionaltheorie ist es zudem gelungen theoretische Werte für  $K_{ATRP}$  zu erhalten, die die praktischen Ergebnisse bestätigen. Auch der Unterschied im elektrochemischen Verhalten der Kupfer-Komplexe mit TMGqu und DMEGqu wurde mittels DFT bestätigt.

Die ganzheitliche Betrachtung der Ergebnisse der Studien mit den Liganden TMGqu und DMEGqu führt zu dem Ergebnis, dass durch eine kleine Änderung am Liganden eine deutliche Aktivitätssteigerung herbeigeführt werden kann. Entscheidend dabei ist, dass die Aktivitätssteigerung ohne einen Verlust an Polymerisationskontrolle einhergeht. Anhand der umfassenden Studien kann eine Struktur-Reaktivitäts-Beziehung aufgestellt werden: so führt eine höhere Donorstärke des Liganden zu einer höheren reduzierenden Kraft der Kupfer-Komplexe, die wiederum eine höhere Aktivität des entsprechenden Katalysators in der ATRP bedingt.

Im Vergleich zu den analogen in der Literatur oft diskutierten Liganden bpy und dNpy zeigt sich in den Polymerisationsergebnissen eine höhere Aktivität der Kupferkatalysatoren des TMGqu-Liganden. Diese höhere Aktivität wird zudem durch höhere  $K_{ATRP}$ - und  $k_{akt}$ -Werte des Katalysators 2 TMGqu / CuBr im Vergleich zum Kupferkatalysator des dNbpy-Liganden verdeutlicht.

Schließlich wurden die Aktivitätsstudien mit den Kupferkatalysatoren der Liganden TMGpy und DMEGpy präsentiert. Die Polymerisation mit diesen Katalysatoren verläuft sehr schnell, wobei zwischen den beiden Katalysatoren keine deutlichen Aktivitätsunterschiede vorzufinden sind. Die Polymerisationskontrolle ist aufgrund der im Vergleich zu den theoretischen Molmassen höheren mittleren Molmassen bei Polydispersitäten unter 1.5 mäßig.

Die Aktivität der Katalysatoren 2 TMGpy / CuBr und 2 DMEGpy / CuBr ist genauso hoch wie die Aktivität von 2 TMGqu / CuBr. Mit der höheren Polymerisationskontrolle ist der Katalysator 2 TMGqu / CuBr insgesamt der aktivste Kupfer-Guanidin-Pyridinkatalysator.

---

## 5 Kupfer-Komplexe mit zweizähligen aliphatischen Hybridguanidinen und deren Aktivität in der ATRP

---

Zweizählige aliphatische Hybridguanidinliganden, wie sie in Abbildung 5.1 beispielhaft dargestellt sind, kombinieren eine Guanidineinheit mit einer Amineinheit, die über eine aliphatische Brückeneinheit verbunden sind. Bei den hier verwendeten Hybridguanidinliganden variieren vor allem der sterische Anspruch der Substituenten am tertiären Amin und die Guanidineinheit. Die Synthese dieser Liganden ist literaturbekannt.<sup>[186,221]</sup>

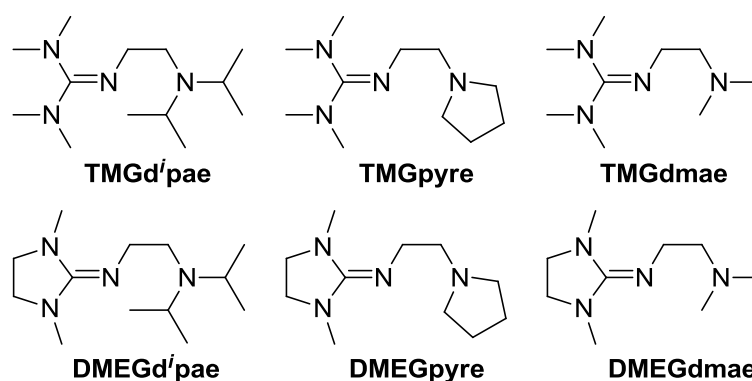


Abbildung 5.1: Zweizählige aliphatische Hybridguanidinliganden<sup>[186,221]</sup>

Der erste Teil dieses Kapitels beschäftigt sich mit der Synthese und Struktur von neuen Kupfer(I)- und Kupfer(II)-Halogenidokomplexen mit den Liganden  $N^1$ -(1,3-Dimethylimidazolidin-2-yliden)- $N^2,N^2$ -diisopropylethan-1,2-diamin (DMEGd'pae),<sup>[186,221]</sup> 1,1,3,3-Tetramethyl-2-(2-(pyrrolidin-1-yl)ethyl)guanidin (TMGpyre),<sup>[221]</sup> und  $N$ -(1,3-Dimethylimidazolidin-2-yliden)-2-(pyrrolidin-1-yl)ethanamin (DMEGpyre).<sup>[221]</sup> Bei der Diskussion der Bindungsverhältnisse in den Kupfer(I)-Komplexen werden literaturbekannte Komplexe mit dem Liganden 2-(2-Diisopropylamino)ethyl)-1,1,3,3-tetramethylguanidin (TMGd'pae)<sup>[186,221]</sup> mit einbezogen. Aufgrund der sehr unterschiedlichen Donorstärke von Guanidin und Amin liegt in diesen Komplexen eine besondere Koordination vor, die mittels Dichtefunktionaltheorie später genauer betrachtet wird.

Im Anschluss werden durchgeführte Polymerisationsstudien präsentiert. Anhand dieser Studien wird die Aktivität der Kupfer-Komplexe mit den Liganden TMGd'pae, DMEGd'pae, TMGpyre und 2-(2-(Dimethylamino)ethyl)-1,1,3,3-tetramethylguanidin (TMGdmae)<sup>[221]</sup> in der ATRP von Styrol beleuchtet. Mit dem Ziel, die Aktivität der Kupferkatalysatoren mit der

Ligandenstruktur zu korrelieren, wird dabei zunächst die Aktivität von Kupferkatalysatoren der Liganden TMGd<sup>i</sup>pae und DMEGd<sup>i</sup>pae untereinander verglichen. Im Rahmen dieser Studie wird die DFT für die Betrachtung potentieller Aktivator- und Deaktivator-Komplexe und deren strukturellen Eigenschaften herangezogen. Der Einfluss der Amineinheit des Liganden auf die katalytische Aktivität der Kupfer-Komplexe soll durch den Vergleich der Polymerisationsstudien mit Katalysatoren der Liganden TMGd<sup>i</sup>pae, TMGpyre und TMGdmae evaluiert werden. Abschließend erfolgt eine Einordnung der vorgestellten ATRP-Systeme in die Literatur.

## 5.1 Kupfer-Komplexe mit zweizähligen aliphatischen Hybridguanidinen

### 5.1.1 Struktur motive bei Kupfer(I)- und Kupfer(II)-Guanidinkomplexen

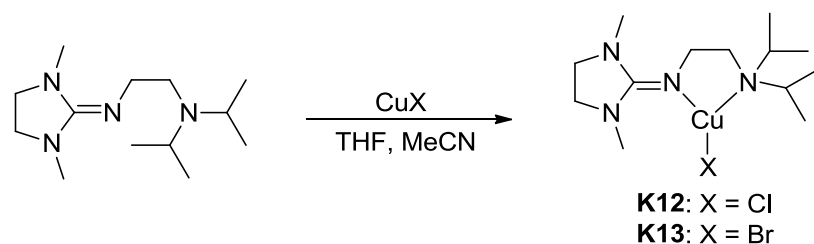
Für die Synthese von Kupfer(I)- und Kupfer(II)-Komplexen wurden die Kupferverbindungen CuCl, CuBr, CuCl<sub>2</sub> und CuBr<sub>2</sub> verwendet, die mit einem Äquivalent des Liganden in einem aprotischen Lösungsmittel umgesetzt wurden. Diese Umsetzungen liefern stets Mono(chelat)komplexe. Die Kupfer(I)-Komplexe sind folglich trigonal-planare Komplexe der Art [Cu(L)X], und die Kupfer(II)-Komplexe tetraedrische oder quadratisch-planare Komplexe der Art [Cu(L)X<sub>2</sub>].

Ebenso wie in Kapitel 4 wird hier der Strukturparameter  $\rho$  bei der Diskussion der Ladungsdelokalisierung innerhalb der Guanidineinheit herangezogen.<sup>[210]</sup>

Bei den Kupfer(II)-Komplexen dient der in Kapitel 4.1.1 eingeführte Strukturfaktor  $\tau_4$  zur Klassifizierung der Koordinationsgeometrie.<sup>[204]</sup>

### 5.1.2 Kupfer(I)-Komplexe

Mit dem Liganden DMEGd<sup>i</sup>pae wurden durch die Umsetzung mit den Kupfer(I)-Halogeniden CuCl und CuBr die Mono(chelat)komplexe [Cu(DMEGd<sup>i</sup>pae)Cl] (**K12**) und [Cu(DMEGd<sup>i</sup>pae)Br] (**K13**, Schema 5.1) erhalten. **K12** und **K13** kristallisieren monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/c$ .



Schema 5.1: Synthese der Komplexe  $[\text{Cu}(\text{DMEGd}^i\text{pae})\text{Cl}]$  (**K12**) und  $[\text{Cu}(\text{DMEGd}^i\text{pae})\text{Br}]$  (**K13**)

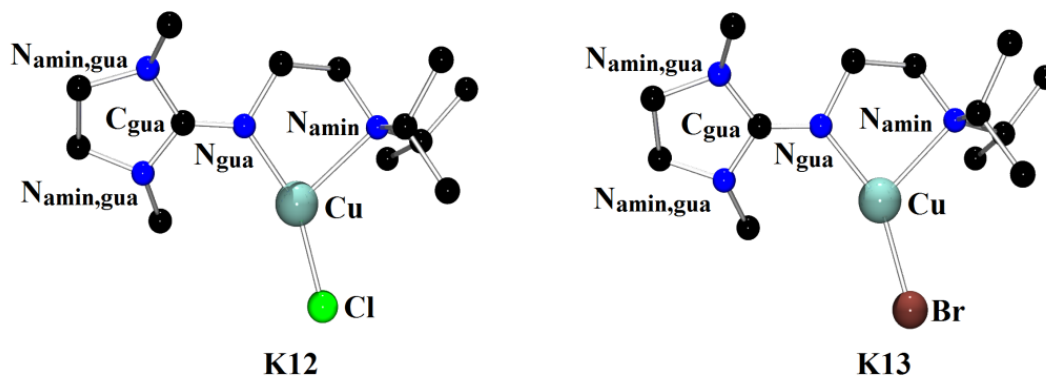


Abbildung 5.2: Molekülstrukturen von  $[\text{Cu}(\text{DMEGd}^i\text{pae})\text{Cl}]$  (**K12**) und  $[\text{Cu}(\text{DMEGd}^i\text{pae})\text{Br}]$  (**K13**) in den jeweiligen Kristallen

Zieht man für die Betrachtung und Diskussion der Koordinationsgeometrie und der Bindungsverhältnisse in den Komplexen **K12** und **K13** die bereits bekannten Komplexe  $[\text{Cu}(\text{DMEGd}^i\text{pae})\text{I}]$  (**V12**),  $[\text{Cu}(\text{TMGd}^i\text{pae})\text{Cl}]$  (**V13**),  $[\text{Cu}(\text{TMGd}^i\text{pae})\text{Br}]$  (**V14**) und  $[\text{Cu}(\text{DMEGd}^i\text{pae})\text{I}]$  (**V15**) (Abbildung 5.3) heran,<sup>[186,200,221]</sup> entsteht ein ganzheitliches Bild. Dieses Bild zeigt, welche Einflüsse die Guanidineinheit des Liganden und der Halogenidoligand auf die Struktur des Koordinationspolyeders haben. Die Tabellen 5.1 und 5.2 fassen ausgewählte geometrische Daten der Komplexe **K12**, **K13** und der Vergleichskomplexe **V12** bis **V15** zusammen.

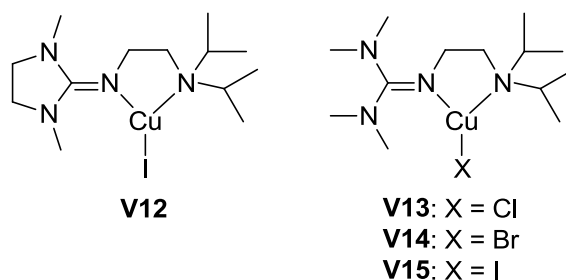


Abbildung 5.3: Vergleichskomplexe **V12**,<sup>[186,221]</sup> **V13**, **V14**<sup>[186,200]</sup> und **V15**<sup>[186,221]</sup>

In den neutralen Komplexen **K12**, **K13** und **V12** bis **V15** wird das Kupfer(I)-Ion von einem Chelatliganden und einem Halogenidoliganden verzerrt trigonal-planar koordiniert. Dabei zeigt sich sowohl in der Reihe der Halogenido-Komplexe mit  $\text{DMEGd}^i\text{pae}$  (**K12**, **K13**, **V12**) als auch mit  $\text{TMGd}^i\text{pae}$  (**V13**-**V15**) ein Trend in der Koordinationsgeometrie. Abbildung 5.4 stellt die Bindungswinkel der Komplexe gegenüber und soll diesen Trend verdeutlichen: die Chlorido-Komplexe weisen eine T-förmige Koordinationsgeometrie und die Iodido-

Komplexe eine Y-förmige Koordinationsgeometrie auf; die Koordinationsgeometrie der Bromido-Komplexe liegt zwischen diesen beiden Geometrien. Die Unterschiede in den Koordinationsgeometrien sind dabei vor allem in den N-Cu-X-Bindungswinkeln ( $N_{\text{gua}}\text{-Cu-X}$ ,  $N_{\text{amin}}\text{-Cu-X}$ ) deutlich. Die T-förmige Koordinationsgeometrie der Chlorido-Komplexe (**K12** und **V13**) äußert sich in einem weiten  $N_{\text{gua}}\text{-Cu-Cl}$ -Bindungswinkel und einem deutlich kleineren  $N_{\text{amin}}\text{-Cu-Cl}$ -Bindungswinkel. Dagegen ist der  $N_{\text{gua}}\text{-Cu-I}$ -Bindungswinkel in den Iodido-Komplexen (**V12** und **V15**) deutlich schmaler als der entsprechende  $N_{\text{gua}}\text{-Cu-Cl}$ -Bindungswinkel und der  $N_{\text{amin}}\text{-Cu-I}$ -Bindungswinkel deutlich weiter als der entsprechende  $N_{\text{amin}}\text{-Cu-Cl}$ -Bindungswinkel. In den Bromido-Komplexen (**K13** und **V14**) liegen die  $N_{\text{amin}}\text{-Cu-Br}$ -Bindungswinkel genau zwischen den Werten für die  $N_{\text{gua}}\text{-Cu-Cl}$ - bzw.  $N_{\text{gua}}\text{-Cu-I}$ -Bindungswinkel und  $N_{\text{amin}}\text{-Cu-Cl}$ - bzw.  $N_{\text{amin}}\text{-Cu-I}$ -Bindungswinkel. Die Bisswinkel liegen im Bereich von 79.1(1) bis 85.6(1) °.

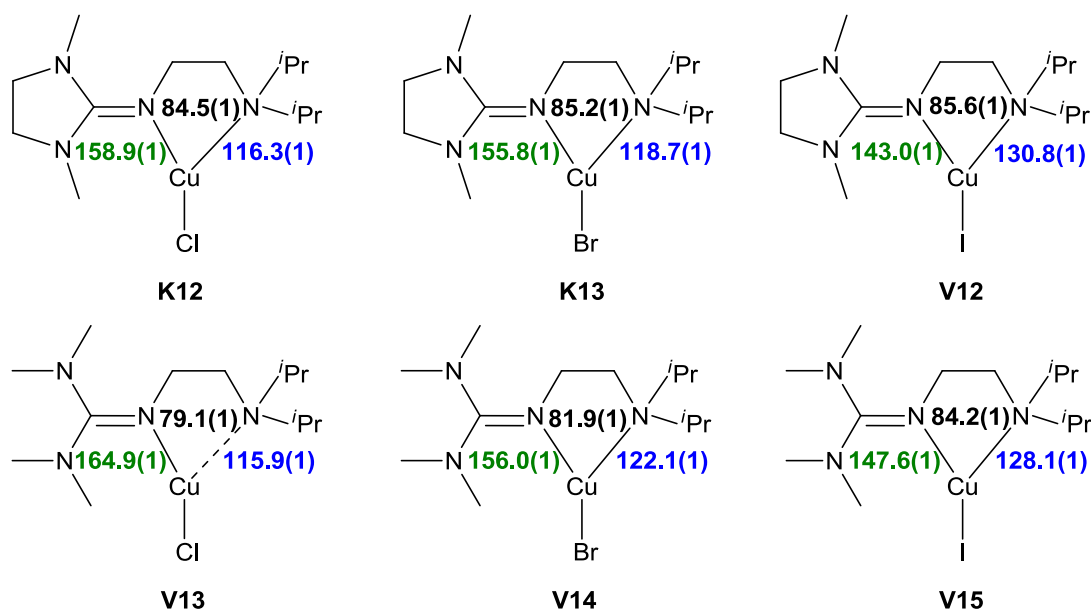


Abbildung 5.4: Schematische Darstellung der Komplexstrukturen von K12, K13, und V12 bis V15 mit Angabe der Bindungswinkel [°]. Grün:  $N_{\text{gua}}\text{-Cu-X}$ , blau:  $N_{\text{amin}}\text{-Cu-X}$ , schwarz:  $N_{\text{gua}}\text{-Cu-N}_{\text{amin}}$

In Zusammenhang mit dem Trend in der Koordinationsgeometrie zeigt sich auch in den Bindungslängen der sechs Komplexe ein Trend, der in Abbildung 5.5 verdeutlicht ist. Dabei beobachtet man zunächst in Korrespondenz zu den van-der-Waals-Radien eine Erhöhung der Cu-X-Bindungslängen (schwarz) beim Wechsel von Chlorido- zu Bromido- nach Iodidoliganden.<sup>[212]</sup> Die Cu-N<sub>gua</sub>-Bindungslängen (grün) sind in allen Komplexen kleiner als die Cu-N<sub>amin</sub>-Bindungslängen (blau), was auf den höheren  $\sigma$ -Donorcharakter der Guanidinfunktion hinweist. Sterische Einflüsse auf die Bindungslängen sind jedoch nicht auszuschließen. In der Reihe  $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Br}^- \rightarrow \text{I}^-$  beobachtet man insgesamt eine Erhöhung bei den Cu-N<sub>gua</sub>-Bindungslängen und parallel dazu eine Verringerung der Cu-N<sub>amin</sub>-Bindungslängen.

Zwischen den Komplexen mit DMEGd<sup>i</sup>pae und den Komplexen mit TMGd<sup>i</sup>pae sind ebenfalls Unterschiede in den Bindungslängen festzustellen. So sind die Cu-N<sub>gua</sub>-Bindungslängen in den Komplexen mit DMEGd<sup>i</sup>pae größer als in den Komplexen mit TMGd<sup>i</sup>pae. Diese Tatsache weist auf unterschiedliche Donoreigenschaften der Guanidineinheiten DMEG und TMG hin und lässt vermuten, dass die TMG-Einheit ein stärkerer Donor ist. Mit der schwächeren Donierung der DMEG-Guanidineinheit beobachtet man in den Komplexen mit DMEGd<sup>i</sup>pae eine stärkere Koordination der Amineinheit mit kürzeren Cu-N<sub>amin</sub>-Bindungen.

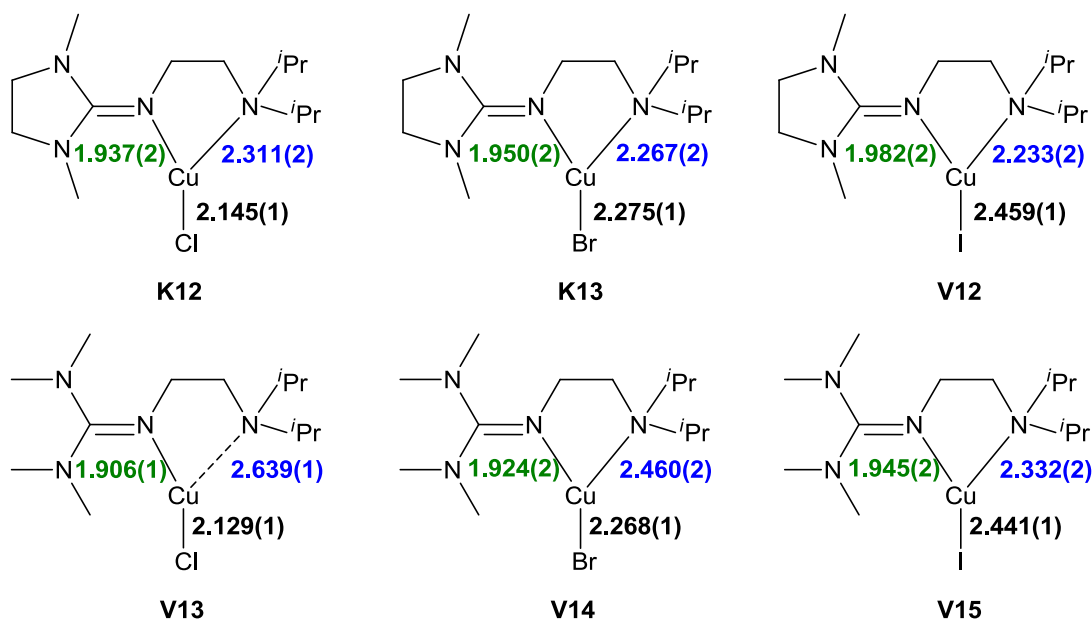


Abbildung 5.5: Schematische Darstellung der Komplexstrukturen von K12, K13, und V12 bis V15 mit Angabe der Bindungslängen [Å]. Grün: Cu-N<sub>gua</sub>, blau: Cu-N<sub>amin</sub>, schwarz: Cu-X

Die C<sub>gua</sub>-N<sub>gua</sub>-Bindungslängen (1.296(2)-1.323(2) Å) sind kleiner als die C<sub>gua</sub>-N<sub>amin,gua</sub>-Bindungslängen (1.361(av)-1.380(av) Å) und deuten auf einen hohen Doppelbindungscharakter der C<sub>gua</sub>-N<sub>gua</sub>-Bindung und eine geringe Ladungsdelokalisierung innerhalb der Guanidineinheit hin ( $\rho$ -Werte: 0.95 (K12), 0.95 (K13), 0.94 (V12), 0.97 (V13), 0.96 (V14) und 0.96 (V15)). Dabei ist die Ladungsdelokalisierung innerhalb der DMEG-Einheit geringfügig weniger stark ausgeprägt als in der TMG-Einheit. Die durch die Ethylenbrücke starre DMEG-Guanidineinheit weist zudem eine geringer ausgeprägte Intraguanidinverdrillung auf als die TMG-Guanidineinheit, was durch die Mittelwerte der N<sub>amin,gua</sub>C<sub>3</sub>,C<sub>gua</sub>N<sub>3</sub>-Ebenenwinkel verdeutlicht wird. Diese sind in den Komplexen mit DMEGd<sup>i</sup>pae deutlich kleiner (15.0(av)-16.3(av) °) als in den Komplexen mit TMGd<sup>i</sup>pae (32.7(av)-34.4(av) °).

Tabelle 5.1: Ausgewählte Bindungslängen [Å] -winkel [°], Strukturparameter  $\rho$  und Ebenenwinkel [°] der Komplexe K12, K13 und V12<sup>[186,221]</sup>

	<b>K12</b> [Cu(DMEGd <sup>i</sup> pae)Cl]	<b>K13</b> [Cu(DMEGd <sup>i</sup> pae)Br]	<b>V12</b> [Cu(DMEGd <sup>i</sup> pae)I]
<i>Bindungslängen [Å]</i>			
Cu-N <sub>gua</sub>	1.937(2)	1.950(2)	1.982(1)
Cu-N <sub>amin</sub>	2.311(2)	2.267(2)	2.233(1)
Cu-X	2.145(1)	2.275(1)	2.459(1)
<i>Bindungswinkel [°]</i>			
N <sub>gua</sub> -Cu-N <sub>amin</sub>	84.5(1)	85.2(1)	85.6(1)
N <sub>gua</sub> -Cu-X	158.9(1)	155.8(1)	143.0(1)
N <sub>amin</sub> -Cu-X	116.3(1)	118.7(1)	130.8(1)
<i>Strukturparameter <math>\rho</math></i>			
$\rho$	0.95	0.95	0.94
<i>Ebenenwinkel [°]</i>			
$\angle$ (N <sub>amin,gua</sub> C <sub>3</sub> ,C <sub>gua</sub> N <sub>3</sub> )	16.3(av)	15.9(av)	15.0(av)

Tabelle 5.2: Ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel [°], Strukturparameter  $\rho$  und Ebenenwinkel [°] der Komplexe V13 bis V15<sup>[186,200,221]</sup>

	<b>V13</b> [Cu(TMGD <sup>i</sup> pae)Cl]	<b>V14</b> [Cu(TMGD <sup>i</sup> pae)Br]	<b>V15</b> [Cu(TMGD <sup>i</sup> pae)I]
<i>Bindungslängen [Å]</i>			
Cu-N <sub>gua</sub>	1.906(1)	1.924(2)	1.945(2)
Cu-N <sub>amin</sub>	2.639(1)	2.460(2)	2.332(2)
Cu-X	2.129(1)	2.268(1)	2.441(1)
<i>Bindungswinkel [°]</i>			
N <sub>gua</sub> -Cu-N <sub>amin</sub>	79.1(1)	81.9(1)	84.2(1)
N <sub>gua</sub> -Cu-X	164.9(1)	156.0(1)	147.6(1)
N <sub>amin</sub> -Cu-X	115.9(1)	122.1(1)	128.1(1)
<i>Strukturparameter <math>\rho</math></i>			
$\rho$	0.97	0.96	0.96
<i>Ebenenwinkel [°]</i>			
$\angle$ (N <sub>amin,gua</sub> C <sub>3</sub> ,C <sub>gua</sub> N <sub>3</sub> )	32.7(av)	33.4(av)	34.4(av)



größere Cu-N<sub>amin</sub>-Bindungslänge (2.346(2) Å), und damit eine schwächere Cu-N<sub>amin</sub>-Bindung als im Bromido-Komplex (2.274(3) Å). Die Cu-N<sub>gua</sub>-Bindungslängen sind gleich groß (1.934(2) Å in **K14**, 1.936(2) Å in **K15**) und werden somit vom Halogenidoliganden nicht beeinflusst. Die Cu-N<sub>gua</sub>-Bindungslängen sind insgesamt deutlich kleiner als die Cu-N<sub>amin</sub>-Bindungslängen. Folglich ergibt sich auch hier eine Abhängigkeit zwischen der Donierung der Amineinheit und dem Halogenidoliganden. Die Cu-Cl-Bindung (2.135(1) Å) ist erwartungsgemäß kürzer als die Cu-Br-Bindung (2.262(1) Å).

Die Delokalisierung der C=N-Bindung innerhalb der Guanidineinheit ist aufgrund der geringen  $\rho$ -Werte (0.96 in **K14** und **K15**) als moderat einzustufen. Die Verdrillung innerhalb der TMG-Einheit ist in beiden Komplexen erwartungsgemäß deutlich ausgeprägt mit N<sub>amin,gua</sub>C<sub>3</sub>,C<sub>gua</sub>N<sub>3</sub>-Ebenenwinkeln von 32.4(av) (**K14**) und 32.3(av) °(**K15**).

**Tabelle 5.3:** Ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel [°], Strukturparameter  $\rho$  und Ebenenwinkel [°] der Komplexe **K14** und **K15**

	<b>K14</b>	<b>K15</b>
	[Cu(TMGPyr)Cl]	[Cu(TMGPyr)Br]
<i>Bindungslängen [Å]</i>		
Cu-N <sub>gua</sub>	1.934(2)	1.936(2)
Cu-N <sub>amin</sub>	2.346(2)	2.274(3)
Cu-X	2.135(1)	2.262(1)
<i>Bindungswinkel [°]</i>		
N <sub>gua</sub> -Cu-N <sub>amin</sub>	82.4(1)	83.4(1)
N <sub>gua</sub> -Cu-X	161.6(1)	158.2(1)
N <sub>amin</sub> -Cu-X	115.8(1)	118.1(1)
<i>Strukturparameter <math>\rho</math></i>		
$\rho$	0.96	0.96
<i>Ebenenwinkel [°]</i>		
$\angle$ (N <sub>amin,gua</sub> C <sub>3</sub> ,C <sub>gua</sub> N <sub>3</sub> )	32.4(av)	32.3(av)

Der Vergleich von **K14** und **K15** mit [Cu(TMGD<sup>i</sup>pae)Cl] (**V13**) und [Cu(TMGD<sup>i</sup>pae)Br] (**V14**) liefert Hinweise auf den Einfluss der Amineinheit auf die Struktur der Kupfer(I)-Komplexe. Die Koordinationsgeometrie der Chlorido-Komplexe (**K14** und **V13**) ist nahezu identisch, wobei der trigonal-planare Koordinationspolyeder mit einem schmalen Bisswinkel (82.4(1) ° in **K14** und 79.1(1) ° in **V13**) und einem weiten N<sub>gua</sub>-Cu-Cl-Bindungswinkel (161.6(1) ° in **K14** und 164.9(1) ° in **V13**) verzerrt ist. Diese Verzerrung ist in den Bromido-

Komplexen weniger stark ausgeprägt ( $N_{\text{gua}}\text{-Cu-}N_{\text{amin}}$ :  $83.4(1)^\circ$  in **K15**,  $81.9(1)^\circ$  in **V14**;  $N_{\text{gua}}\text{-Cu-Br}$ :  $158.2(1)^\circ$  in **K15**,  $156.0(1)^\circ$  in **V14**).

Bei den Bindungslängen der Komplexe **K14**, **K15** und **V13**, **V14** sind folgende Gemeinsamkeiten festzustellen: (i) die  $\text{Cu-}N_{\text{gua}}$ -Bindungslängen ( $1.906(1)$ - $1.936(2)$  Å) sind kleiner als die  $\text{Cu-}N_{\text{amin}}$ -Bindungslängen ( $2.262(1)$ - $2.639(1)$  Å); (ii) mit dem Wechsel  $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Br}^-$  beobachtet man eine Verringerung der  $\text{Cu-}N_{\text{amin}}$ -Bindungslänge und (iii) die  $\text{Cu-Cl}$ -Bindungslängen sind wie erwartet kleiner als die  $\text{Cu-Br}$ -Bindungslängen. Ein entscheidender Unterschied zwischen den Kupfer(I)-Komplexen mit  $\text{TMGd}^i\text{pae}$  gegenüber den Komplexen mit  $\text{TMGpyre}$  ist die  $\text{Cu-}N_{\text{amin}}$ -Bindungslänge. Dabei wird anhand dieser Bindungslängen sowohl bei den Chlorido-Komplexen **V13** und **K14** als auch bei den Bromido-Komplexen **V14** und **K15** deutlich, dass die Koordination des Diisopropylamins ( $2.639(1)$  Å in **V13** und  $2.460(2)$  Å in **V14**) sehr viel schwächer ist als die Koordination des Pyrrolidins ( $2.346(2)$  Å in **K14**,  $2.274(3)$  Å in **K15**). Zudem kann festgestellt werden, dass die mit dem Wechsel  $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Br}^-$  bei **V13** und **V14** beobachtete Erhöhung der  $\text{Cu-}N_{\text{gua}}$ -Bindungslänge bei **K14** und **K15** nicht auftritt. Die  $\text{Cu-}N_{\text{gua}}$ -Bindungslänge in **V13** ist dabei mit  $1.906(1)$  Å deutlich kleiner als in **K14** ( $1.934(2)$  Å). Bei den Komplexen **V14** und **K15** ist dieser Unterschied aufgrund der im Rahmen der Messgenauigkeit gleichen  $\text{Cu-}N_{\text{gua}}$ -Bindungslängen ( $1.924(2)$  Å in **V14**,  $1.936(2)$  Å in **K15**) nicht zu beobachten. Folglich hat der Halogenidoligand bei den Komplexen mit  $\text{TMGpyre}$  einen geringeren Einfluss auf die Bindungsverhältnisse innerhalb des Koordinationspolyeders als bei den Komplexen mit  $\text{TMGd}^i\text{pae}$ .

### 5.1.3 Beschreibung der Bindungsverhältnisse in den Kupfer(I)-Komplexen mittels Dichtefunktionaltheorie

Die ungewöhnlichen Koordinationseigenschaften der Liganden  $\text{TMGd}^i\text{pae}$  und  $\text{DMEGd}^i\text{pae}$ , die durch die Kombination eines schwachen mit einem starken Donor vorliegen und die daraus resultierenden Bindungsverhältnisse in den Komplexen können mittels Dichtefunktionaltheorie beleuchtet werden.

Für die theoretische Betrachtung der Komplexe mit Gaussian03<sup>[239]</sup> wurde die Kombination des Funktionals BP86<sup>[235]</sup> und des Basissatzes def2-TZVP<sup>[236]</sup> gewählt. Die theoretisch optimierten Komplexstrukturen sind mit einem \* gekennzeichnet. Die Bindungslängen und Bindungswinkel der optimierten Strukturen **K12\***, **K13\*** und **V12\*** sind in Tabelle 5.4, die von **V13\*** bis **V15\*** in Tabelle 5.5 zusammengefasst. Anhand der Bindungswinkel kann man feststellen, dass die Koordinationsgeometrien der theoretisch optimierten Strukturen gut mit den Strukturen im Festkörper übereinstimmen, wobei auch die bei der Diskussion der Komplexstrukturen aufgeführten Trends der Y-förmigen Geometrie der Chlorido- und der T-

förmigen Geometrie der Iodido-Komplexe sowie der dazwischen liegenden Bromido-Komplexe bestätigt werden. Auch die Bindungslängen der Cu-X- und Cu-N<sub>gua</sub>-Bindung werden von der Theorie sehr gut beschrieben. Lediglich die kritische Cu-N<sub>amin</sub>-Bindung wird noch schwächer vorhergesagt als sie im Festkörper vorgefunden wurde. Dabei sind die Cu-N<sub>amin</sub>-Bindungslängen in den optimierten Strukturen um 0.12-0.28 Å größer als in den Strukturen im Festkörper.

**Tabelle 5.4: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der mittels DFT (BP86/def2-TZVP) optimierten Strukturen K12\*, K13\* und V12\***

	<b>K12*</b>	<b>K13*</b>	<b>V12*</b>
	[Cu(DMEGd <sup>i</sup> pae)Cl]	[Cu(DMEGd <sup>i</sup> pae)Br]	[Cu(DMEGd <sup>i</sup> pae)I]
<i>Bindungslängen [Å]</i>			
Cu-N <sub>gua</sub>	1.933	1.949	1.969
Cu-N <sub>amin</sub>	2.561	2.489	2.434
Cu-X	2.133	2.277	2.454
<i>Bindungswinkel [°]</i>			
N <sub>gua</sub> -Cu-N <sub>amin</sub>	81.5	82.8	83.1
N <sub>gua</sub> -Cu-X	162.7	158.0	154.0
N <sub>amin</sub> -Cu-X	115.8	119.2	122.5

**Tabelle 5.5: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der mittels DFT (BP86/def2-TZVP) optimierten Strukturen V13\* bis V15\***

	<b>V13*</b>	<b>V14*</b>	<b>V15*</b>
	[Cu(TMgd <sup>i</sup> pae)Cl]	[Cu(TMgd <sup>i</sup> pae)Br]	[Cu(TMgd <sup>i</sup> pae)I]
<i>Bindungslängen [Å]</i>			
Cu-N <sub>gua</sub>	1.914	1.927	1.943
Cu-N <sub>amin</sub>	2.755	2.645	2.608
Cu-X	2.122	2.268	2.443
<i>Bindungswinkel [°]</i>			
N <sub>gua</sub> -Cu-N <sub>amin</sub>	77.8	79.5	79.7
N <sub>gua</sub> -Cu-X	166.9	162.3	156.6
N <sub>amin</sub> -Cu-X	115.3	118.2	123.8

Um Einblicke in die Bindungsverhältnisse in den Komplexen und den Einfluss der Guanidineinheit und des Halogenidoliganden auf die Koordination der Liganden zu erhalten, ist eine *Natural Bond Orbital* (NBO) Analyse sinnvoll, die mit derselben Methode (BP86/def2-TZVP) durchgeführt wurde. Ergebnisse dieser Analyse sind in den Tabellen 5.6 und 5.7 zusammengefasst. Die mittels NBO-Analyse erhaltenen Energien für den intramolekularen Charge-Transfer zwischen der Amineinheit und Kupfer ( $N_{\text{amin}} \rightarrow \text{Cu}$ ) sind bei den Komplexen mit DMEGd<sup>i</sup>pae (6.1 kcal/mol in **K12\***, 8.3 kcal/mol in **K13\***, 11.7 kcal/mol in **V12\***) signifikant höher als bei den Komplexen mit TMGd<sup>i</sup>pae (3.3 kcal/mol in **V13\***, 5.1 kcal/mol in **V14\***, 6.0 kcal/mol in **V15\***) und reflektieren die stärkere Koordination der Amineinheit in **K12\*** und **K13\***, die die schwächere Donierung der DMEG-Guanidineinheit kompensiert. Der Vergleich der Komplexstrukturen im Festkörper hat gezeigt, dass die Cu- $N_{\text{amin}}$ -Bindung in Abhängigkeit des Halogenidoliganden variiert. Dabei weisen die Chlorido-Komplexe eine besonders schwache und die Iodido-Komplexe eine stärkere Cu- $N_{\text{amin}}$ -Bindung auf. Die höheren Energien des Charge-Transfers zwischen der Amineinheit und dem Kupferzentrum ( $N_{\text{amin}} \rightarrow \text{Cu}$ ) in den Iodido-Komplexen (11.7 kcal/mol in **V12\***, 6.0 kcal/mol in **V15\***) im Vergleich zu den Energien in den Chlorido-Komplexen (6.1 kcal/mol in **K13\***, 3.3 kcal/mol in **V13\***) bestätigen diese Aussage.

Auch die im Festkörper festgestellte unterschiedlich hohe Delokalisierung der  $C_{\text{gua}}=N_{\text{gua}}$ -Bindung innerhalb der Guanidineinheiten TMG und DMEG kann durch die Energien des Charge-Transfers erklärt werden: in den Komplexen mit DMEGd<sup>i</sup>pae kommt es zu einer stärkeren Donierung des freien Elektronenpaares des  $N_{\text{amin,gua}}$ -Stickstoffatoms in das antibindende  $C_{\text{gua}}=N_{\text{gua}}$ -Orbital ( $\text{LP}(N_{\text{amin}}) \rightarrow \text{BD}^*_{\text{gua}}$ ).

**Tabelle 5.6: NBO Analyse des intramolekularen Charge-Transfers (BP86/def2-TZVP, Energien in kcal/mol) der Komplexe K12\*, K13\* und V12\***

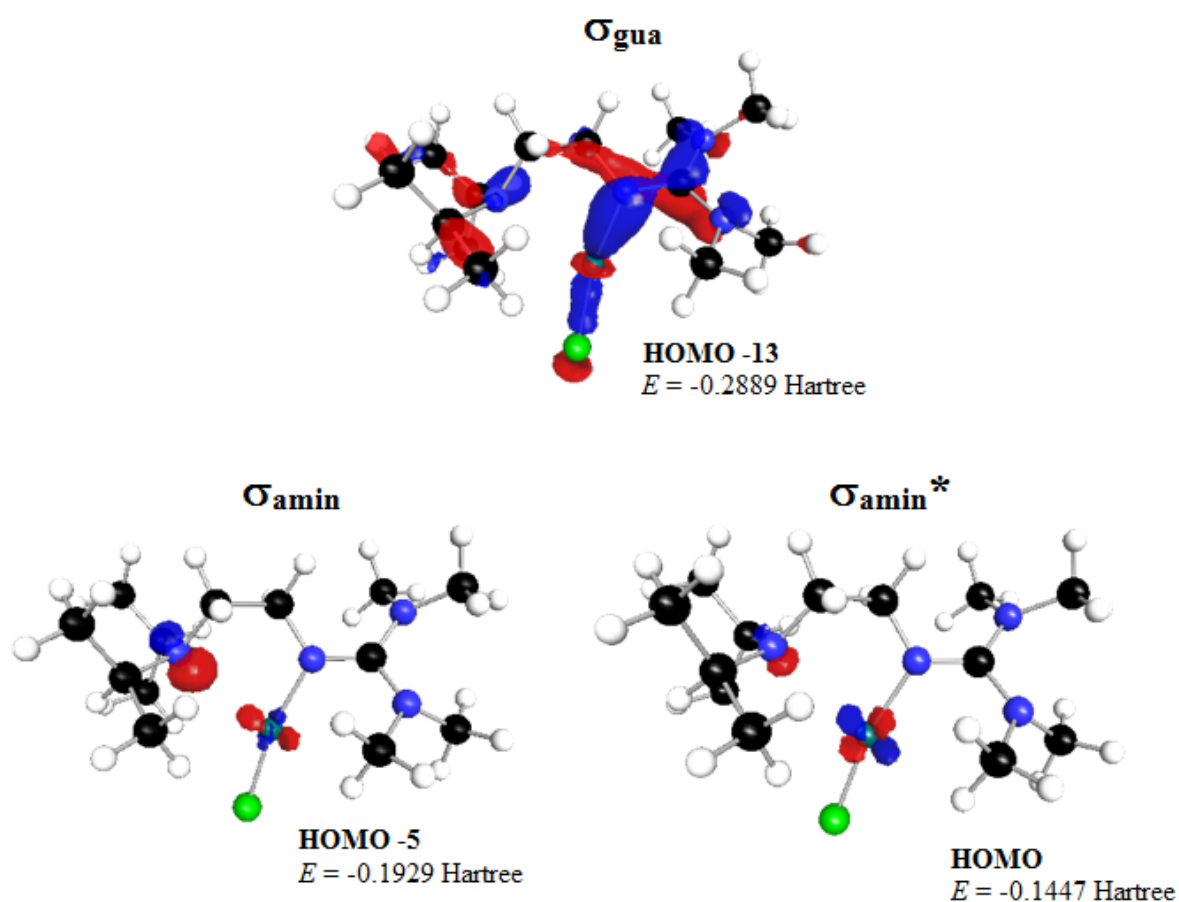
	<b>K12*</b> [Cu(DMEGd <sup>i</sup> pae)Cl]	<b>K13*</b> [Cu(DMEGd <sup>i</sup> pae)Br]	<b>V12*</b> [Cu(DMEGd <sup>i</sup> pae)I]
$N_{\text{amin}} \rightarrow \text{Cu}$	6.1	8.3	11.7
$\text{Cu}-N_{\text{gua}} \rightarrow \text{C}=\text{N}^*$	15.5	15.4	15.6
$\text{LP}(N_{\text{amin}}) \rightarrow \text{BD}^*_{\text{gua}}$	45.6	45.9	46.9
	56.6	56.8	58.6

LP: freies Elektronenpaar; BD\*: antibindendes Orbital

Tabelle 5.7: NBO Analyse des intramolekularen Charge-Transfers (BP86/def2-TZVP, Energien in kcal/mol) der Komplexe V13\* bis V15\*

	V13*	V14*	V15*
	[Cu(TM <i>Gd</i> <sup>i</sup> pae)Cl]	[Cu(TM <i>Gd</i> <sup>i</sup> pae)Br]	[Cu(TM <i>Gd</i> <sup>i</sup> pae)I]
N <sub>amin</sub> → Cu	3.3	5.1	6.0
Cu-N <sub>gua</sub> → C=N*	13.1	13.1	13.0
LP(N <sub>amin</sub> ) → BD* <sub>gua</sub>	39.8	39.4	40.5
	39.5	39.8	41.8

LP: freies Elektronenpaar; BD\*: antibindendes Orbital

Abbildung 5.7: Charakteristische Orbitale des optimierten Komplexes [Cu(TM*Gd*<sup>i</sup>pae)Cl] (V13\*), die mittels NBO-Analyse erhalten wurden (BP86/def2-TZVP)

Eine mögliche Erklärung für die schwache Cu-N<sub>amin</sub>-Bindung liefert die Betrachtung der Orbitale dieser Komplexe, die Energien der charakteristischen Orbitale von K12\* und V13\* sind in Tabelle 5.8 zusammengefasst. Abbildung 5.7 zeigt exemplarisch die charakteristischen bindenden Orbitale des Komplexes [Cu(TM*Gd*<sup>i</sup>pae)Cl] (V13\*). Dabei entspricht HOMO-13 der  $\sigma$ -N<sub>gua</sub>-Cu-Bindung und die Orbitale HOMO-5 und HOMO entsprechen der N<sub>amin</sub>-Cu-Wechselwirkung, die aus einer  $\sigma$ -N<sub>amin</sub>-Cu-Bindung und einer  $\sigma^*$ -N<sub>amin</sub>-Cu-Bindung besteht. Dadurch, dass das HOMO ein besetztes antibindendes Orbital darstellt, kommt es zu der ausgeprägt schwachen Cu-N<sub>amin</sub>-Bindung. Dagegen ist die  $\sigma$ -Bindung des Guanidins an das

Kupfer die dominierende Bindung. Die Rückbindung vom Kupfer in das Guanidin erfolgt durch einen Charge-Transfer von dem bindenden  $\sigma$ -N<sub>gua</sub>-Cu-Orbital in das antibindende Orbital der C<sub>gua</sub>=N<sub>gua</sub>-Bindung (Tabelle 5.6 und 5.7).

Der Vergleich der NBO-Analyse von **K12\*** und **V13\*** zeigt, dass die Orbitalenergien sich unterscheiden (Tabelle 5.8): zwar sind die Energien der  $\sigma$ -N<sub>gua</sub>-Cu-Orbitale gleich, die Energie des  $\pi$ -N<sub>gua</sub>-Cu-Orbitals ist bei **K12\*** mit -0.2229 Hartree jedoch höher als bei **V13\*** (-0.2314 Hartree), sodass bei **V13\*** von einer stärkeren  $\pi$ -N<sub>gua</sub>-Cu-Bindung auszugehen ist. Diese erklärt die stärkere Cu-N<sub>gua</sub>-Bindung in den Komplexen mit TMGd<sup>i</sup>pae. Die stärkere N<sub>amin</sub>-Cu-Bindung in **K12\*** im Vergleich zu **V13\*** wird durch die energetische Lage der  $\sigma$ -N<sub>amin</sub>-Cu- und  $\sigma^*$ -N<sub>amin</sub>-Cu-Orbitale verdeutlicht: das  $\sigma$ -N<sub>amin</sub>-Cu-Orbital in **V13\*** (-0.2010 Hartree) liegt energetisch deutlich tiefer als in **K12\*** (-0.1929 Hartree) und das  $\sigma^*$ -N<sub>amin</sub>-Cu-Orbital (-0.1447 Hartree) energetisch tiefer als in **K12\*** (-0.1401 Hartree).

**Tabelle 5.8: Energien der charakteristischen Molekülorbitale von K12\* und V13\* in Hartree (BP86/def2-TZVP)**

	<b>K12*</b> [Cu(DMEGd <sup>i</sup> pae)Cl]	<b>V13*</b> [Cu(TMGd <sup>i</sup> pae)Cl]
$\sigma$ -N <sub>gua</sub> -Cu-Bindung	-0.2881	-0.2889
$\pi$ -N <sub>gua</sub> -Cu-Bindung	-0.2229	-0.2314
$\sigma$ -N <sub>amin</sub> -Cu-Bindung	-0.2010	-0.1929
$\sigma^*$ -N <sub>amin</sub> -Cu-Bindung	-0.1401	-0.1447

In Übereinstimmung mit den Strukturen im Festkörper liefert der Vergleich der theoretisch optimierten Strukturen die Erkenntnis, dass in den Komplexen mit DMEGd<sup>i</sup>pae im Gegensatz zu den Komplexen mit TMGd<sup>i</sup>pae eine längere Cu-N<sub>gua</sub>-Bindung, dafür eine kürzere Cu-N<sub>amin</sub>-Bindung zu beobachten ist. Somit stützt die DFT die Annahme, dass mit der schwächeren Donierung der DMEG-Guanidineinheit eine stärkere Donierung der Amineinheit einhergeht. NBO-Analysen liefern zudem die Erklärung für die höhere Donorstärke der TMG-Einheit: den höheren  $\pi$ -Bindungscharakter.

### 5.1.4 Vergleich der Kupfer(I)-Komplexe mit bekannten Kupfer(I)-Guanidin-komplexen

Die Kombination aus einem schwachen und einem starken Donor, die in den aliphatischen Hybridguanidinliganden vorliegt, führt im Gegensatz zu Liganden mit zwei gleich starken Donoreinheiten, z. B. Bisguanidinliganden, zu völlig neuen Struktureigenschaften. Der Komplex [Cu(DMEG<sub>2e</sub>)I] (**V16**, Abbildung 5.8) mit dem Bisguanidinliganden *N*<sup>1</sup>,*N*<sup>2</sup>-Bis(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)ethan-1,2-diamin, der von Neuba et al. 2008 beschrieben wurde, soll hier für den Vergleich mit **V12** herangezogen werden.<sup>[240]</sup> Dieser Vergleich soll die aus der Ligandenstruktur resultierenden Unterschiede in den Komplexstrukturen aufzeigen. Ausgewählte geometrische Daten von **V16** sind in Tabelle 5.9 aufgeführt.

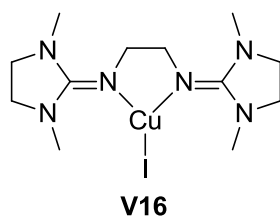


Abbildung 5.8: Vergleichskomplex [Cu(DMEG<sub>2e</sub>)I] (**V16**)<sup>[240]</sup>

Die Koordinationsgeometrie von beiden Komplexen ist sehr ähnlich, wobei beide eine Y-förmige trigonal-planare Geometrie aufweisen. Dabei ist der Bisswinkel von **V12** (85.6(1) °) mit dem Bisswinkel von **V16** (85.5(1) °) identisch. Auch die N-Cu-I-Bindungswinkel sind sehr ähnlich (143.0(1), 130.8(1) ° in **V12**; 141.2(1), 133.3(2) ° in **V16**).

In den Bindungslängen hingegen zeigen sich deutliche Unterschiede. So sind die Cu-N<sub>gua</sub>-Bindungslängen in **V16** (2.046(1), 2.029(2) Å) sehr viel kleiner als die Cu-N<sub>amin</sub>-Bindungslänge in **V12** (2.233(1) Å), jedoch deutlich größer als die Cu-N<sub>gua</sub>-Bindungslänge in **V12** (1.982(1) Å). Daraus lässt sich folgern, dass die Guanidineinheit durch eine stärkere Donierung an das Kupferzentrum die schwache Donierung der Amineinheit ausgleicht. Bei der Koordination eines Bisguanidinliganden ist das Kupferzentrum hingegen auch bei einer schwächeren Donierung der beiden Guanidineinheiten elektronisch abgesättigt.

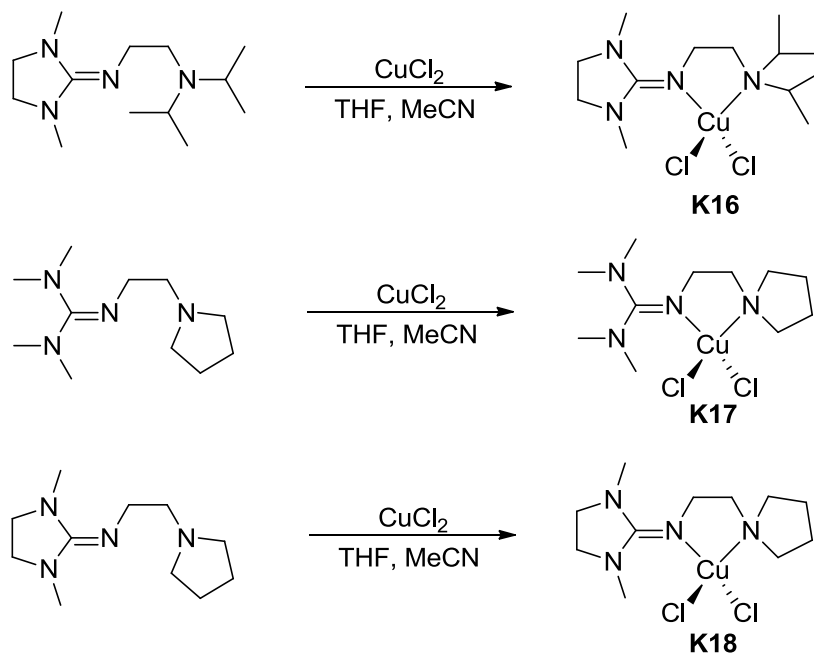
Mit einem mittleren ρ-Wert von 0.95 ist die Ladungsdelokalisierung innerhalb der Guanidineinheiten in **V16** nicht signifikant von der Ladungsdelokalisierung in **V12** (ρ = 0.94) zu unterscheiden.

Tabelle 5.9: Ausgewählte Bindungslängen [Å] -winkel [°], und Strukturparameter  $\rho$  des Komplexes V16<sup>[240]</sup>

V16			
[Cu(DMEG <sub>2</sub> e)I]			
Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Cu-N <sub>gua</sub>	2.046(1), 2.029(2)	N <sub>gua</sub> -Cu-N <sub>gua</sub>	85.5(1)
Cu-I	2.450(1)	N <sub>gua</sub> -Cu-I	133.3(1), 141.2(1)
Strukturparameter $\rho$			
$\rho$	0.95		

### 5.1.5 Kupfer(II)-Komplexe

Mit den Liganden DMEGd<sup>i</sup>pae, TMGpyre und DMEGpyre wurden durch Umsetzung mit Kupfer(II)-Chlorid die Komplexe [Cu(DMEGd<sup>i</sup>pae)Cl<sub>2</sub>] (**K16**), [Cu(TMGPyre)Cl<sub>2</sub>] (**K17**) und [Cu(DMEGpyre)Cl<sub>2</sub>] (**K18**) erhalten (Schema 5.3). **K16** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe *P2<sub>1</sub>/c*, **K17** und **K18** monoklin in der Raumgruppe *P2<sub>1</sub>/n*.



Schema 5.3: Synthese der Komplexe [Cu(DMEGd<sup>i</sup>pae)Cl<sub>2</sub>] (**K16**), [Cu(TMGPyre)Cl<sub>2</sub>] (**K17**) und [Cu(DMEGpyre)Cl<sub>2</sub>] (**K18**)

Die Molekülstrukturen von **K16** bis **K18** sind in Abbildung 5.9 dargestellt, Tabelle 5.10 präsentiert ausgewählte Bindungslängen und -winkel, sowie Ebenenwinkel und die Strukturparameter  $\rho$  und  $\tau_4$ .

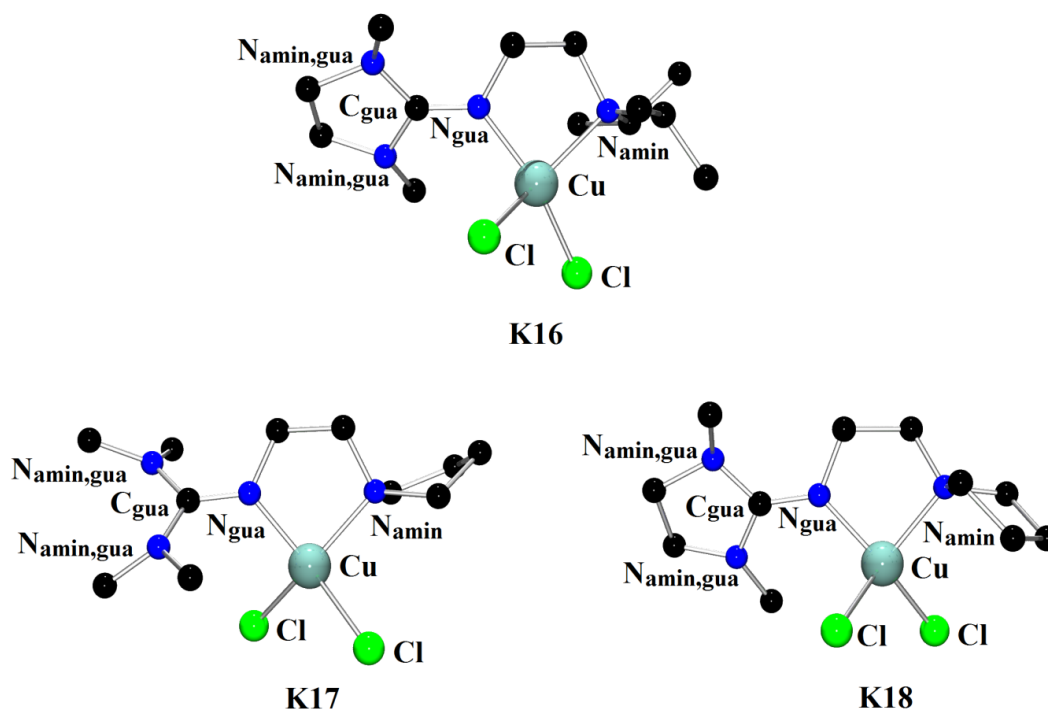


Abbildung 5.9: Molekülstrukturen von  $[\text{Cu}(\text{DMEGd}'\text{pae})\text{Cl}_2]$  (**K16**),  $[\text{Cu}(\text{TMGPyre})\text{Cl}_2]$  (**K17**) und  $[\text{Cu}(\text{DMEGPyre})\text{Cl}_2]$  (**K18**) in den jeweiligen Komplexen

Die Kupfer(II)-Komplexe **K16** bis **K18** sind Komplexe mit einer Koordinationszahl von vier, wobei neben einem Chelatliganden zwei Chloridoliganden koordinieren. In Bezug auf die Koordinationsgeometrie sind sich die Komplexe **K16** und **K17** sehr ähnlich. Bei beiden lässt sich die Koordinationsgeometrie anhand des Strukturparameters  $\tau_4$ , welcher 0.51 (**K16**) und 0.50 (**K17**) beträgt, nicht exakt auf die tetraedrische oder quadratisch-planare Koordinationsgeometrie festlegen. Auch die Winkel zwischen der N-Cu-N- und der Cl-Cu-Cl-Ebene deuten mit einem Wert von  $49.3(1)^\circ$  (**K16**) und  $49.4(1)^\circ$  (**K17**) auf eine Koordinationsgeometrie hin, die genau zwischen der tetraedrischen und der quadratisch-planaren Geometrie anzusiedeln ist. Die Bindungswinkel  $\text{N}_{\text{gua}}\text{-Cu-}\text{N}_{\text{amin}}$  ( $85.0(2)^\circ$  in **K16**,  $84.6(2)^\circ$  in **K17**),  $\text{N}_{\text{gua}}\text{-Cu-Cl}$  ( $94.5(2)$ ,  $149.5(1)^\circ$  in **K16**;  $95.1(1)$ ,  $151.8(1)^\circ$  in **K17**),  $\text{N}_{\text{amin}}\text{-Cu-Cl}$  ( $139.6(1)$ ,  $101.2(1)^\circ$  in **K16**;  $138.0(1)$ ,  $99.9(1)^\circ$  in **K17**) und Cl-Cu-Cl ( $99.3(1)^\circ$  in **K16**,  $99.5(1)^\circ$  in **K17**) weisen keine deutlichen Unterschiede auf.

Die Koordinationsgeometrie von **K18** ist verzerrt tetraedrisch, dies wird durch einen  $\tau_4$ -Wert von 0.65 und dem Winkel zwischen der N-Cu-N- und der Cl-Cu-Cl-Ebene ( $62.9(1)^\circ$ ) deutlich. Die Verzerrung äußert sich in den Bindungswinkeln ( $\text{N}_{\text{gua}}\text{-Cu-}\text{N}_{\text{amin}}$ :  $86.0(1)^\circ$ ,  $\text{N}_{\text{gua}}\text{-Cu-Cl}$ :  $99.6(1)$ ,  $140.8(1)^\circ$ ;  $\text{N}_{\text{amin}}\text{-Cu-Cl}$ :  $127.6(1)$ ,  $101.9(1)^\circ$ ; Cl-Cu-Cl:  $105.0(1)^\circ$ ).

Bei der Betrachtung der Cu-N-Bindungslängen fällt auf, dass die Cu-N<sub>amin</sub>-Bindung bei allen Kupfer(II)-Komplexen wie schon bei den Kupfer(I)-Komplexen länger ist als die Cu-N<sub>gua</sub>-Bindung. Die Cu-N<sub>gua</sub>-Bindungslänge in **K16** beträgt 1.930(3) Å, die Cu-N<sub>amin</sub>-Bindungslänge 2.121(3) Å. Die Cu-Cl-Bindungslängen liegen mit 2.225(2) und 2.253(2) Å im erwarteten Bereich. Die Cu-N<sub>amin</sub>-Bindungen in **K17** (2.062(2) Å) und **K18** (2.045(2) Å) weisen keinen deutlichen Unterschied auf. Auch bei den Cu-N<sub>gua</sub>-Bindungslängen lässt sich trotz unterschiedlicher Guanidineinheiten kein signifikanter Unterschied feststellen (1.944(2) Å in **K17**, 1.949(2) Å in **K18**). Die Cu-Cl-Bindungen sind in beiden Komplexen sehr ähnlich und betragen 2.212(1) bis 2.257(1) Å. Verglichen mit **K16** (2.121(3) Å) ist die Cu-N<sub>amin</sub>-Bindung in **K18** (2.045(2) Å) deutlich kürzer, womit die höhere Donorstärke von Pyrrolidin, die in den Kupfer(I)-Komplexen festgestellt wurde, auch hier bestätigt wird. Die Cu-N<sub>gua</sub>-Bindung in **K16** ist geringfügig kürzer als in **K18**, womit man auch bei den Kupfer(II)-Komplexen davon ausgehen kann, dass die Guanidineinheit eine schwächere Koordination der Amineinheit ausgleicht.

Die Delokalisierung der C=N-Bindung innerhalb der Guanidineinheit ist wie in den Kupfer(I)-Komplexen als mäßig bis moderat einzustufen, mit Werten von 0.95 in **K16**, 0.97 in **K17** und 0.96 in **K18**. Dabei ist die Ladungsdelokalisierung in **K16** am geringsten ausgeprägt. Die Intraguanidinverdrillung ist in der flexibleren TMG-Einheit (N<sub>amin,gua</sub>C<sub>3</sub>,C<sub>gua</sub>N<sub>3</sub>: 33.4(av)° in **K17**) geringer ausgeprägt als in der DMEG-Einheit (N<sub>amin,gua</sub>C<sub>3</sub>,C<sub>gua</sub>N<sub>3</sub>: 15.4(av)° in **K16**, 14.7(av)° in **K18**).

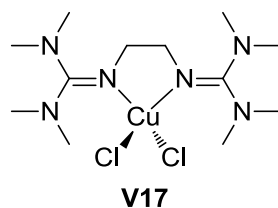
Auffällig an **K17** ist die Orientierung des Pyrrolidin-Rings im Raum, dieser steht im Gegensatz zu den Kupfer(I)-Komplexen (**K14**, **K15**) und dem Komplex mit DMEGpyre (**K18**) nach oben. Es ist naheliegend, dass ein Zusammenhang zwischen der Orientierung des Pyrrolidinrings und der Koordinationsgeometrie bzw. dem Maß der Verzerrung des Koordinationspolyeders besteht. Um dieses zu verifizieren sind jedoch weiterführende Studien notwendig, die sich quantenchemischer Rechnungen bedienen. Solche Studien wurden im Rahmen dieser Arbeit noch nicht durchgeführt und sind für die Zukunft geplant.

Tabelle 5.10: Ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel, Ebenenwinkel [°] und Strukturparameter  $\rho$  und  $\tau_4$  der Komplexe K16 bis K18

	K16 [Cu(DMEGd'pae)Cl <sub>2</sub> ]	K17 [Cu(TMGGyre)Cl <sub>2</sub> ]	K18 [Cu(DMEGGyre)Cl <sub>2</sub> ]
<i>Bindungslängen [Å]</i>			
Cu-N <sub>gua</sub>	1.930(3)	1.944(2)	1.949(2)
Cu-N <sub>amin</sub>	2.121(3)	2.062(2)	2.045(2)
Cu-Cl	2.225(2), 2.253(2)	2.224(1), 2.257(1)	2.212(1), 2.240(1)
<i>Bindungswinkel [°]</i>			
N <sub>gua</sub> -Cu-N <sub>amin</sub>	85.0(2)	84.6(1)	86.0(1)
N <sub>gua</sub> -Cu-Cl	94.5(2), 149.5(1)	95.1(1), 151.8(1)	99.6(1), 140.8(1)
N <sub>amin</sub> -Cu-Cl	139.6(1), 101.2(1)	138.0(1), 99.9(1)	127.6(1), 101.9(1)
Cl-Cu-Cl	99.3(1)	99.5(1)	105.0(1)
<i>Ebenenwinkel [°]</i>			
∠ (CuN <sub>2</sub> , CuCl <sub>2</sub> )	49.3(1)	49.4(1)	62.9(1)
∠ (N <sub>amin,gua</sub> C <sub>3</sub> , C <sub>gua</sub> N <sub>3</sub> )	15.4(av)	33.4(av)	14.7(av)
<i>Strukturparameter <math>\rho</math> und <math>\tau</math></i>			
$\rho$	0.95	0.97	0.96
$\tau_4$	0.51	0.50	0.65

### 5.1.6 Vergleich der Kupfer(II)-Komplexe mit bekannten Kupfer(II)-Guanidin-komplexen

Die Bindungsverhältnisse in den Kupfer(II)-Komplexen mit den vorgestellten aliphatischen Liganden, die eine starke und eine schwächere Donoreinheit vereinen, können mit dem bekannten Kupfer(II)-Komplex **V17** (Abbildung 5.10) verglichen werden, bei dem der Bisguanidinligand Bis(*N,N,N',N''*-tetramethylguanidino)ethan (TMG<sub>2</sub>e) zwei gleich starke Donoreinheiten aufweist.<sup>[201]</sup> Ausgewählte Bindungslängen, -winkel, Ebenenwinkel und Strukturparameter  $\rho$  und  $\tau_4$  für Komplex **V17** sind in Tabelle 5.11 zusammengefasst.

Abbildung 5.10: Vergleichskomplex [Cu(TMGG<sub>2</sub>e)Cl<sub>2</sub>] (**V17**)<sup>[201]</sup>

**Tabelle 5.11: Ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel [°], Ebenenwinkel [°] und Strukturparameter  $\rho$  und  $\tau_4$  des Komplexes V17<sup>[201]</sup>**

V17			
[Cu(TMGe) <sub>2</sub> e]Cl <sub>2</sub>			
Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Cu-N <sub>gua</sub>	1.975(1)	N <sub>gua</sub> -Cu-N <sub>gua</sub>	83.9(1)
Cu-Cl	2.258(1)	N <sub>gua</sub> -Cu-Cl	96.4(1), 146.7(1)
		Cl-Cu-Cl	108.1(1)
Ebenenwinkel [°]		Strukturparameter $\rho$ und $\tau$	
$\angle$ (CuN <sub>2</sub> , CuCl <sub>2</sub> )	45.3	$\rho$	0.96
		$\tau_4$	0.47

Im Vergleich zu den oben beschriebenen Komplexen **K16** bis **K18** weist **V17** dieselbe Koordinationsgeometrie auf, die nicht auf die tetraedrische oder quadratisch-planare festzulegen ist. Dies wird durch die Bindungswinkel, den Strukturparameter  $\tau_4$  (0.47) sowie den Winkel zwischen der N-Cu-N- und Cl-Cu-Cl-Ebene (45.3 °) bestätigt.

Interessant sind hier aber vor allem die Cu-N-Bindungslängen: die Cu-N<sub>gua</sub>-Bindungslänge in **V15** beträgt 1.975(1) Å und ist signifikant größer als die Cu-N<sub>gua</sub>-Bindungslänge und erwartungsgemäß kleiner als die Cu-N<sub>amin</sub>-Bindungslänge in den Komplexen **K16** bis **K18** (Cu-N<sub>gua</sub>: 1.930(3)-1.949(2) Å; Cu-N<sub>amin</sub>: 2.045(2)-2.121(3) Å). In den Komplexen **K16** bis **K18** beobachtet man folglich insgesamt kleinere Cu-N<sub>gua</sub>-Bindungslängen als in Komplexen, bei denen zwei Guanidineinheiten an ein Kupferzentrum koordinieren. Somit ergibt sich der Rückschluss, dass die Guanidineinheit die schwächere Donierung der Amineinheit durch eine stärkere Koordination ausgleicht.

## 5.2 Kupfer-ATRP mit zweizähligen aliphatischen Hybridguanidinen als Liganden

### 5.2.1 Styrol-ATRP mit Kupferkatalysatoren der Liganden TMGd<sup>i</sup>pae und DMEGd<sup>i</sup>pae

Nachdem sich Guanidin-Pyridin-Hybridliganden als sehr aktive Liganden in der Kupfer-ATRP erwiesen haben, liegt der Einsatz aliphatischer Hybridguanidine nahe. Dabei lag die Frage vor allem darin, ob die Kupferkatalysatoren mit aliphatischen Hybridguanidinen als Liganden durch ihre sehr guten Donoreigenschaften eine höhere katalytische Aktivität in der ATRP aufweisen als der Katalysator mit dem literaturbekannten einfachen Bisaminligand Tetramethyldiamin (TMEDA).<sup>[111]</sup> Für diese Studien zur katalytischen Aktivität wurde hier die ATRP von Styrol in Substanz mit unterschiedlichen Katalysatorsystemen durchgeführt.

Als Vorstudien wurde die Styrol-ATRP mit den Kupfer(I)verbindungen CuCl und CuBr und den Liganden TMGd<sup>i</sup>pae und DMEGd<sup>i</sup>pae als Katalysatoren untersucht. Diese wurden wie für zweizählige Liganden üblich aus zwei Äquivalenten Ligand und einem Äquivalent der Kupferverbindung *in situ* generiert.<sup>[29,38]</sup> Als Initiatoren wurden 1-Phenylethylchlorid (PECl) und -bromid (PEBr) verwendet. Das Verhältnis Styrol/Ligand/Kupferquelle/Initiator betrug stets 100/2/1/1. Der Umsatz wurde gravimetrisch bestimmt. Die Ergebnisse dieser Vorstudien sind in Tabelle 5.12 zusammengefasst.

**Tabelle 5.12: Ergebnisse der Polymerisationen von Styrol in Substanz mit Katalysatoren der Liganden TMGd<sup>i</sup>pae und DMEGd<sup>i</sup>pae und den Initiatoren PECl und PEBr bei 110 °C. Verhältnis Styrol:Katalysator:Initiator = 100:1:1**

Katalysator	Initiator	t [h]	Umsatz [%]	M <sub>n, GPC</sub> [g/mol]	M <sub>n, th</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
2 TMGd <sup>i</sup> pae / CuCl	PECl	24	98	21500	10150	1.79
2 TMGd <sup>i</sup> pae / CuBr	PEBr	3.5	>98	10350	10400	1.64
2 DMEGd <sup>i</sup> pae / CuCl	PECl	24	56	41300	5850	1.57
2 DMEGd <sup>i</sup> pae / CuBr	PEBr	3.5	93	11870	9700	1.93

Die Polymerisation mit dem Katalysator 2 TMGd<sup>i</sup>pae / CuCl und dem Initiator PECl führt nach 24 Stunden zu einem Umsatz von 98%. Die erhaltene mittlere Molmasse ist mit 21500 g/mol doppelt so hoch wie die theoretische. Diese Tatsache zusammen mit der hohen Polydispersität von 1.79 spricht für eine unkontrollierte ATRP. Erwartungsgemäß ist die Polymerisation mit dem analogen System auf Bromid-Basis (2 TMGd<sup>i</sup>pae / CuBr und PEBr) viel schneller, wobei nach 3.5 Stunden ein Umsatz von über 98% erreicht wird. In diesem Fall ist neben der hohen Aktivität in Bezug auf die Polymerisationsgeschwindigkeit auch eine

bessere Aktivität in Bezug auf die Polymerisationskontrolle zu beobachten, die sich in der mittleren Molmasse äußert, die sehr gut mit der theoretischen Molmasse übereinstimmt. Diese Übereinstimmung von  $M_{n,GPC}$  und  $M_{n,th}$  bestätigt den kontrollierten Charakter der ATRP mit dem System 2 TMGd<sup>i</sup>pae / CuBr und PEBr. Dennoch deutet die Polydispersität mit einem Wert von 1.64 auf eine schlecht kontrollierte ATRP hin.

Die Polymerisation mit dem Liganden DMEGd<sup>i</sup>pae, CuCl als Kupferquelle und PECl als Initiator führt nach 24 Stunden zu einem Umsatz von 56% und ist damit deutlich langsamer als die Polymerisation mit dem analogen Katalysator des TMG-Liganden. Die mittlere Molmasse weicht hier deutlich von der theoretischen ab, sodass mit einer Polydispersität von 1.57 von einer ATRP mit einer schlechten Kontrolle auszugehen ist. Die Polymerisation mit dem System 2 DMEGd<sup>i</sup>pae / CuBr und PEBr verläuft ebenfalls sehr schnell, wobei nach 3.5 Stunden ein Umsatz von 93% erreicht wird. Nach der Polydispersität (1.93) zu urteilen, besitzt diese Polymerisation keinen ATRP-Charakter, der sich auch in der mittleren Molmasse äußert, die deutlich von der theoretischen abweicht.

Die Aktivitätsunterschiede zwischen den Systemen auf Chlorid- und Bromid-Basis, die in Kapitel 4.2.1 mit den Guanidin-Chinolin-Hybridliganden festgestellt wurden, werden durch diese Vorstudien bestätigt. Zudem wird auch hier eine höhere Aktivität der Katalysatoren mit TMG-Liganden deutlich.

Nachdem durch die Vorstudien eine Aktivität der Kupferkatalysatoren mit den Liganden TMGd<sup>i</sup>pae und DMEGd<sup>i</sup>pae festgestellt wurde, sind kinetische Untersuchungen für genauere Aussagen in Bezug auf die Polymerisationskontrolle notwendig. Diese kinetischen Untersuchungen wurden mit dem aus den Vorstudien aktivsten System 2 TMGd<sup>i</sup>pae / CuBr und PEBr durchgeführt, wobei Styrol als Monomer verwendet wurde. Das Verhältnis Styrol/TMGd<sup>i</sup>pae/CuBr/PEBr betrug auch hier 100/2/1/1, polymerisiert wurde bei 110 °C. Dabei erfolgte die Bestimmung des Umsatzes mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie, die mittlere Molmasse und die Polydispersität wurden mittels Gelpermeationschromatographie bestimmt. Abbildung 5.11 zeigt die semilogarithmische Auftragung des Umsatzes gegen die Zeit. Die Styrol-ATRP mit 2 TMGd<sup>i</sup>pae / CuBr und PEBr verläuft sehr schnell, wobei nach 3 Stunden ein Umsatz von mehr als 98% erreicht wird. Dabei beobachtet man eine für die ATRP typische Kinetik erster Ordnung bis zu einer Polymerisationszeit von 100 Minuten und einem Umsatz von rund 70%, die Geschwindigkeitskonstante der Polymerisation beträgt bis dahin  $1.38 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Nach 100 Minuten Polymerisationsdauer beobachtet man eine Abweichung von der Kinetik erster Ordnung zu höheren Umsätzen. Solch eine Entwicklung des Umsatzes spricht für einen Anstieg der Konzentration an freien Radikalen im Verlauf der

Polymerisation und resultiert aus einer geringen Deaktivierungsrate. Diese wird durch die schlechte Löslichkeit der Kupfer(II)-Spezies und damit dessen Entzug aus dem ATRP-Gleichgewicht hervorgerufen. Eine beobachtete Verfärbung des Reaktionsgemisches von leicht gelb nach grün während der Polymerisation ist ein zusätzliches Indiz für diesen Zusammenhang.

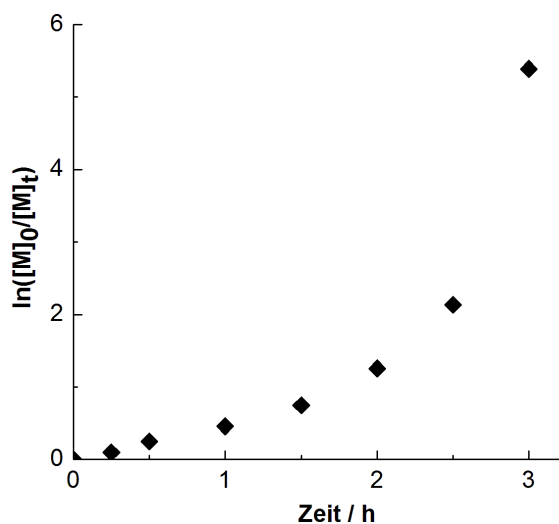


Abbildung 5.11: Semilogarithmische Auftragung des Umsatzes gegen die Zeit der Styrol-ATRP mit 2 TMGd'pae und CuBr als Katalysator und PEBr als Initiator bei 110 °C. Verhältnis Styrol:TMGd'pae:CuBr:PEBr = 100:2:1:1

Die Molmassen steigen linear mit dem Umsatz und weichen kaum von den theoretischen Molmassen ab (Abbildung 5.12), der Wert der Initiatoreffizienz ( $f = 1.0$ ) bestätigt einen vollständigen Initiierungsprozess.<sup>[228]</sup> Die Polydispersität sinkt bei der Polymerisation zunächst auf einen Wert von 1.31 und steigt anschließend wieder auf einen Wert von 1.65 an (Tabelle 5.13). Dieser Anstieg in der Polydispersität bestätigt die im semilogarithmischen Umsatz-Zeit-Diagramm festgestellte geringe Deaktivierungsrate, die zu einem Kontrollverlust führt.

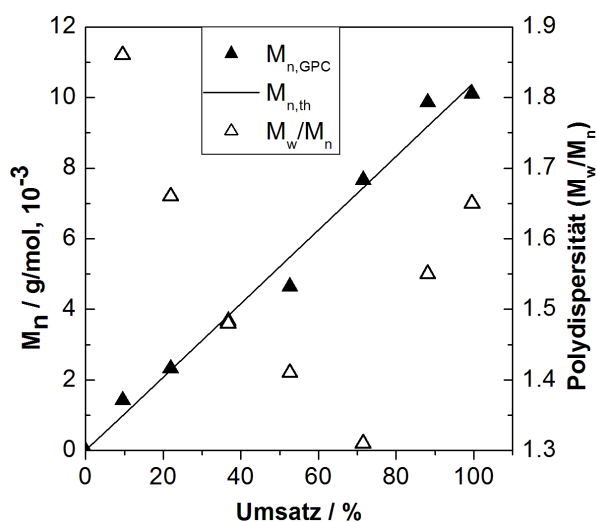


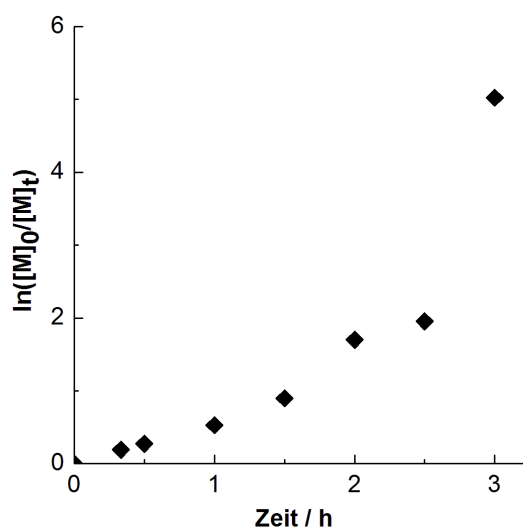
Abbildung 5.12: Verlauf der mittleren Molmassen ( $M_{n,GPC}$ ), der theoretischen Molmassen ( $M_{n,th}$ ) und der Polydispersität mit dem Umsatz für die Styrol-ATRP mit 2 TMGd'pae und CuBr als Katalysator und PEBr als Initiator bei 110 °C. Verhältnis Styrol:TMGd'pae:CuBr:PEBr = 100:2:1:1

**Tabelle 5.13: Umsatz,  $M_{n,GPC}$ ,  $M_{n,th}$  und  $M_w/M_n$  für die Kinetik der Styrol-ATRP mit 2 TMGd<sup>i</sup>pae / CuBr und PEBr bei 110 °C nach 2 und 3 h. Styrol:TMGd<sup>i</sup>pae:CuBr:PEBr = 100:2:1:1**

t [h]	Umsatz [%]	$M_{n,GPC}$ [g/mol]	$M_{n,th}$ [g/mol]	$M_w/M_n$
2	71.5	7660	7450	1.31
3	>98	10100	10400	1.65

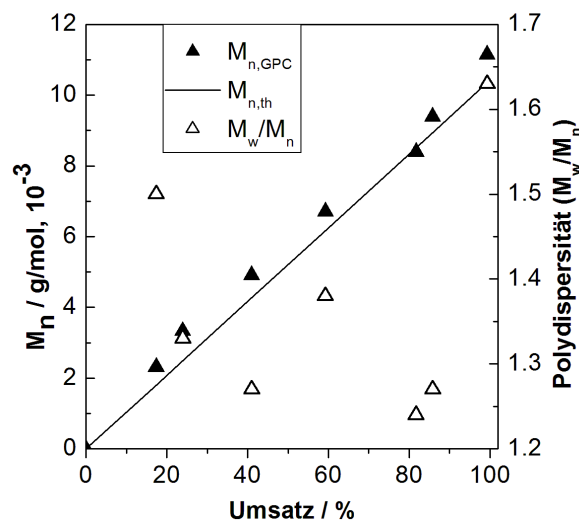
Durch den linearen Anstieg der mittleren Molmassen mit dem Umsatz, der hohen Initiatoreffizienz und der Polydispersität von 1.31 kann man von einer kontrollierten ATRP bis zu einem Umsatz von 70% sprechen. Nachdem durch die Polymerisation mit dem Katalysator 2 TMGd<sup>i</sup>pae / CuBr und dem Initiator PEBr in der Vorstudie bei einem hohen Umsatz von >98% eine ATRP aufgezeigt wurde, die unkontrolliert ist, wurde durch die kinetische Studie gezeigt, dass die ATRP bis zu einer Polymerisationszeit von 100 Minuten kontrolliert ist. Somit weist das Katalysatorsystem 2 TMGd<sup>i</sup>pae / CuBr ein hohes Potential für die Verwendung in der ATRP auf.

Weiterhin wurde eine Polymerisation durchgeführt, bei der der Katalysator sich aus dem Komplex [Cu(TMgd<sup>i</sup>pae)Br] (V14) und einem zusätzlichen Äquivalent TMGd<sup>i</sup>pae zusammensetzt, also auch eine 2:1-Stöchiometrie besitzt. Die Styrol-ATRP wurde auch hier unter Verwendung von PEBr als Initiator bei 110 °C durchgeführt. Das Styrol/[Cu(TMgd<sup>i</sup>pae)Br]/TMGd<sup>i</sup>pae/PEBr-Verhältnis betrug 100/1/1/1. Diese Polymerisation stellt ein Kontrollexperiment dafür da, ob die katalytisch aktive Spezies, die aus 2 TMGd<sup>i</sup>pae / CuBr *in situ* generiert wird, dieselbe ist wie die Spezies, die aus [Cu(TMgd<sup>i</sup>pae)Br] / TMGd<sup>i</sup>pae generiert wird. Das semilogarithmische Umsatz-Zeit-Diagramm dieser Polymerisation ist in Abbildung 5.13 abgebildet.



**Abbildung 5.13: Semilogarithmische Auftragung des Umsatzes gegen die Zeit der Styrol-ATRP mit dem Komplex [Cu(TMgd<sup>i</sup>pae)Br] (V14) und einem zusätzlichen Äquivalent Ligand als Katalysator und PEBr als Initiator bei 110 °C. Verhältnis Styrol:[Cu(TMgd<sup>i</sup>pae)Br]:TMGd<sup>i</sup>pae:PEBr = 100:1:1:1**

Die Polymerisation folgt bis zu einer Polymerisationszeit von rund 1.5 Stunden und einem Umsatz von 59% einer Kinetik erster Ordnung mit einem  $k_{app}$  von  $1.60 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , wonach eine Abweichung zu höheren Umsätzen zu beobachten ist. Dabei wird nach drei Stunden ein Umsatz von über 98% erreicht.



**Abbildung 5.14:** Verlauf der mittleren Molmassen ( $M_{n, \text{GPC}}$ ), der theoretischen Molmassen ( $M_{n, \text{th}}$ ) und der Polydispersität mit dem Umsatz für die Styrol-ATRP mit dem Komplex  $[\text{Cu}(\text{TMGd}^i\text{pae})\text{Br}]$  (V14) und einem Äquivalent  $\text{TMGd}^i\text{pae}$  als Katalysator und  $\text{PEBr}$  als Initiator bei  $110 \text{ }^\circ\text{C}$ . Verhältnis Styrol: $[\text{Cu}(\text{TMGd}^i\text{pae})\text{Br}]$ : $\text{TMGd}^i\text{pae}$ : $\text{PEBr} = 100:1:1$

Die mittleren Molmassen steigen linear mit dem Umsatz und weichen unwesentlich von den theoretischen Molmassen ab (Abbildung 5.14), was sich auch an einer Initiatoreffizienz von 0.99 zeigt. Diese bestätigt zudem eine vollständige Initiierung. Die Polydispersitäten sinken zunächst auf einen Wert von 1.24 und steigen anschließend auf einen Wert von 1.63 an (Tabelle 5.14). Somit ist die ATRP auch hier bis zu einem bestimmten Umsatz kontrolliert. Der Kontrollverlust ist wie bei der zuvor beschriebenen ATRP auf eine geringe Deaktivierungsrate durch den Entzug der Kupfer(II)-Spezies mit fortschreitender Polymerisationszeit zurückzuführen.

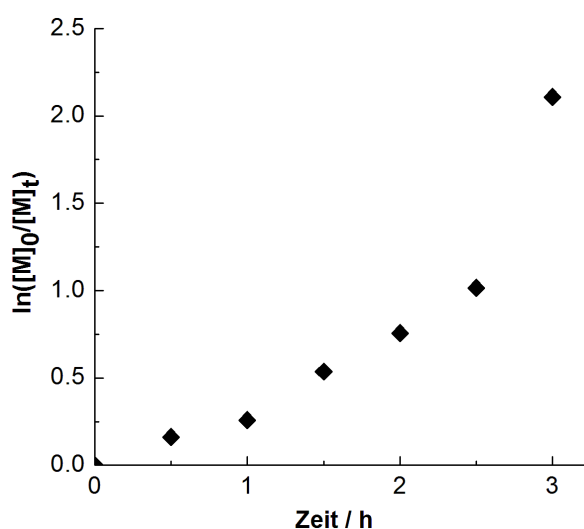
**Tabelle 5.14:** Umsatz,  $M_{n, \text{GPC}}$ ,  $M_{n, \text{th}}$  und  $M_w/M_n$  für die Kinetik der Styrol-ATRP mit  $[\text{Cu}(\text{TMGd}^i\text{pae})\text{Br}] / \text{TMGd}^i\text{pae}$  und  $\text{PEBr}$  bei  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  nach 2.5 und 3 h

t [h]	Umsatz [%]	$M_{n, \text{GPC}}$ [g/mol]	$M_{n, \text{th}}$ [g/mol]	$M_w/M_n$
2.5	82	8400	8510	1.24
3	>98	11100	10350	1.63

Vergleicht man die Kinetiken des Kontrollexperiments und der Polymerisation katalysiert durch  $2 \text{ TMGd}^i\text{pae} / \text{CuBr}$ , fällt auf, dass die kinetische Phänomenologie beider Polymerisationen gleich ist. Die Polymerisationen folgen bis zu einem bestimmten Zeitpunkt einer Kinetik erster Ordnung und besitzen sehr ähnliche  $k_{app}$ -Werte von  $1.39 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  und  $1.60 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ; bei beiden wird nach drei Stunden ein Umsatz >98% erreicht. Auch die Verläufe

der mittleren Molmassen mit dem Umsatz sowie die Initiatoreffizienzen sind gleich. Bei den Polydispersitäten ist ebenfalls kein bedeutender Unterschied festzustellen. Folglich konnte gezeigt werden, dass die katalytische Spezies, die aus zwei Äquivalenten TMGd<sup>i</sup>pae und einem Äquivalent CuBr gebildet wird, dieselbe ist wie die, die aus einem Äquivalent des Komplexes [Cu(TMgd<sup>i</sup>pae)Br] mit einem zusätzlichen Äquivalent TMGd<sup>i</sup>pae entsteht.

Nachdem der aus jeweils 2 TMGd<sup>i</sup>pae / CuBr bzw. [Cu(TMgd<sup>i</sup>pae)Br] / TMGd<sup>i</sup>pae *in situ* generierte Bis(chelat)komplexe eine gute Aktivität aufweist, wurde auch die Aktivität des Mono(chelat)komplexes [Cu(TMgd<sup>i</sup>pae)Br] (V14) untersucht. Hierbei wurde der Komplex nicht *in situ* generiert, sondern in kristalliner Form verwendet. Die semilogarithmische Auftragung des Umsatzes gegen die Zeit ist in Abbildung 5.15 gezeigt.



**Abbildung 5.15:** Semilogarithmische Auftragung des Umsatzes gegen die Zeit der Styrol-ATRP mit dem Komplex [Cu(TMgd<sup>i</sup>pae)Br] (V14) als Katalysator und PEBr als Initiator bei 110 °C. Verhältnis Styrol:[Cu(TMgd<sup>i</sup>pae)Br]:PEBr = 100:1:1

Die Polymerisation mit dem Komplex weist dieselbe kinetische Phänomenologie auf, wie die Polymerisation mit dem *in situ* generierten Katalysator 2 TMGd<sup>i</sup>pae / CuBr bzw. [Cu(TMgd<sup>i</sup>pae)Br] / TMGd<sup>i</sup>pae und PEBr. Folglich folgt die Polymerisation bis zu einem bestimmten Zeitpunkt einer Kinetik erster Ordnung, wonach eine Abweichung zu höheren Umsätzen zu beobachten ist. In diesem Fall tritt die Abweichung nach einer Polymerisationszeit von 2.5 Stunden und einem Umsatz von 64% auf, bis dahin beträgt  $k_{app}$   $1.05 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . Insgesamt wird nach 3 Stunden ein Umsatz von 88% erreicht. Die mittlere Molmasse steigt linear mit dem Umsatz und weicht in geringem Maße von der theoretischen ab (Abbildung 5.16), wobei sich eine Initiatoreffizienz von 0.91 ergibt, die eine unvollständige Initiierung andeutet. Die Polydispersität sinkt zunächst mit dem Umsatz auf einen Wert von 1.22, wonach ein Anstieg auf 1.27 zu beobachten ist (Tabelle 5.15). Die niedrigen Polydispersitäten

belegen den kontrollierten Charakter der ATRP. Auch hier korrespondiert der Anstieg der Polydispersität mit einem Kontrollverlust, der aus einer geringen Deaktivierungsrate resultiert.

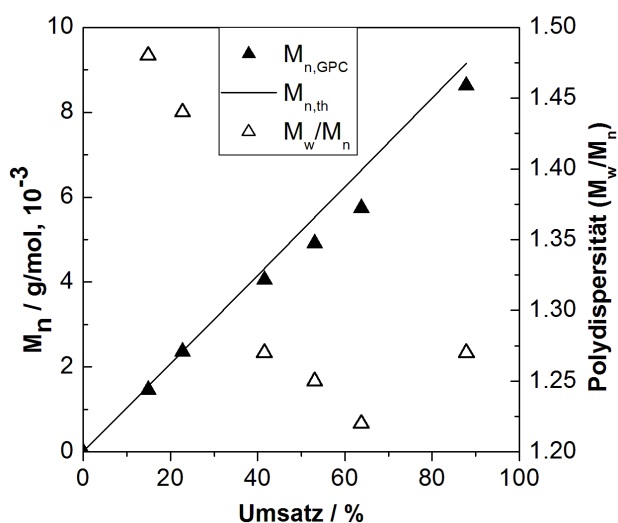


Abbildung 5.16: Verlauf der mittleren Molmassen ( $M_{n,GPC}$ ), der theoretischen Molmassen ( $M_{n,th}$ ) und der Polydispersität mit dem Umsatz für die Styrol-ATRP mit dem Komplex  $[Cu(TMgd^i pae)Br]$  (V14) als Katalysator und PEBr als Initiator bei 110 °C. Verhältnis Styrol: $[Cu(TMgd^i pae)Br]$ :PEBr = 100:1:1

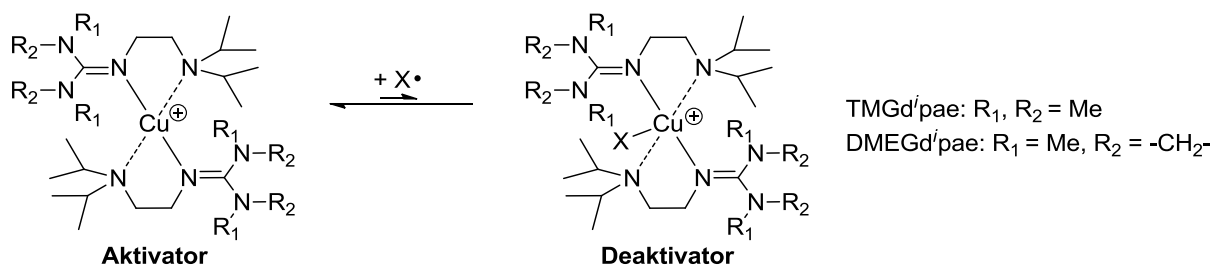
Tabelle 5.15: Umsatz,  $M_{n,GPC}$ ,  $M_{n,th}$  und  $M_w/M_n$  für die Kinetik der Styrol-ATRP mit  $[Cu(TMgd^i pae)Br]$  (V14) und PEBr bei 110 °C nach 2.5 und 3 h

t [h]	Umsatz [%]	$M_{n,GPC}$ [g/mol]	$M_{n,th}$ [g/mol]	$M_w/M_n$
2.5	63.8	5740	6640	1.22
3	87.9	8630	9150	1.27

Vergleicht man die Polymerisation mit dem Katalysatorsystem 2 TMGd<sup>i</sup>pae / CuBr mit der Polymerisation mit  $[Cu(TMgd^i pae)Br]$  als Katalysator stellt man einen Aktivitätsunterschied fest. So ist die Polymerisation mit dem Mono(chelat)komplex langsamer ( $k_{app} = 1.05 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ) als mit dem System 2 TMGd<sup>i</sup>pae / CuBr ( $k_{app} = 1.39 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  und  $1.60 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ), weist jedoch eine etwas höhere Polymerisationskontrolle mit niedrigeren Polydispersitäten auf. Diese Studie zeigt, dass die Verwendung von Mono(chelat)komplexen in zweierlei Hinsicht lohnenswert sein kann: zum einen ist sie ökonomischer und bedingt zum anderen eine etwas höhere Polymerisationskontrolle. Ein Nachteil ist die geringere Polymerisationsgeschwindigkeit.

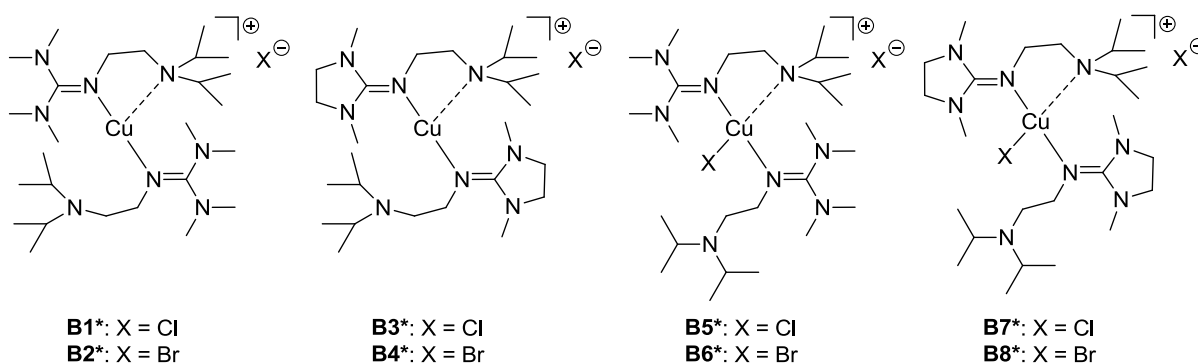
## 5.2.2 DFT-Untersuchungen an potentiellen Aktivator und Deaktivatorstrukturen

In den Untersuchungen zur Katalysatoraktivität wird der Katalysator normalerweise *in situ* aus zwei Äquivalenten Ligand und einem Äquivalent einer Kupfer(I)-Verbindung gebildet.<sup>[103,111]</sup> Ausgehend von Studien zur Katalysatorstruktur ist aus der Literatur bekannt, dass bei diesem Ligand/Kupfer(I)-Verbindung-Verhältnis ein Bis(chelat)komplex der Form  $[\text{Cu}(\text{L})_2]\text{X}$  der Aktivator-Komplex ist. Nach dem Halogentransfer weist der Deaktivator-Komplex die Form  $[\text{Cu}(\text{L})_2\text{X}]\text{X}$  auf.<sup>[102]</sup> Potentielle Aktivator- und Deaktivator-Komplexe mit den Liganden TMGd<sup>i</sup>pae und DMEGd<sup>i</sup>pae wurden ausgehend von den Strukturen, die in Schema 5.4 dargestellt sind, in Gaussian03 aufgebaut und ausgehend davon eine Strukturoptimierung unter Verwendung der DFT-Methode BP86/def2-TZVP<sup>[235,236]</sup> durchgeführt. Dabei wurden neben den Bromido-Komplexen auch die in den Polymerisationsvorstudien untersuchten Chlorido-Komplexe analysiert.



**Schema 5.4:** Potentielle Aktivator- und Deaktivatorstrukturen, die in Gaussian03 aufgebaut und mit BP86/def2-TZVP optimiert wurden

Die optimierten Strukturen (**B1\*** bis **B8\***) sind in Abbildung 5.17 schematisch dargestellt. Die Optimierung der Aktivatorstrukturen ergibt nicht wie erwartet tetraedrische Strukturen, bei denen jeweils beide Donoreinheiten der zwei Liganden an das Kupferzentrum koordinieren.



**Abbildung 5.17:** Optimierte Strukturen potentieller Aktivator- (**B1\*** bis **B4\***) und Deaktivator-Komplexe (**B5\*** bis **B8\***) als Bis(chelat)komplexe

Durch die sterisch anspruchsvollen Guanidin- und Diisopropylamin-Donoreinheiten resultiert die Strukturoptimierung in Komplexen, bei denen nur die Guanidineinheiten der beiden Liganden an das Kupferzentrum koordinieren, daneben ist eine Amineinheit sehr schwach und eine Amineinheit gar nicht an das Kupfer gebunden (Tabelle 5.16). Die Deaktivator-

Komplexe weisen neben dem koordinierten Halogenidoliganden dieselbe Koordinationsumgebung auf (Tabelle 5.17). Die DFT sagt hier somit Kupfer(I)- und Kupfer(II)-Bis(chelat)komplexe voraus, die eine labile Koordinationsumgebung aufweisen. Diese resultiert zunächst durch die schwache Donierung der Amineinheit und auch durch einen hohen sterischen Anspruch der Liganden. Der sterische Anspruch führt zudem zu einer Abschirmung des Kupferzentrums. Die Ergebnisse dieser theoretischen Studie implizieren, dass die Katalysatoren mit zwei Ligandäquivalenten den Anforderungen eines aktiven Katalysators nicht genügen. Eine der wichtigsten Anforderungen, die nicht erfüllt wird, ist dabei eine starke Koordination des Liganden an das Kupfer. Zudem muss die Koordinationsumgebung des Aktivator-Komplexes für ein Halogenatom erweiterbar sein, auch die Voraussetzungen für diese Anforderung werden durch den hohen sterischen Anspruch der Liganden eingeschränkt.<sup>[29]</sup>

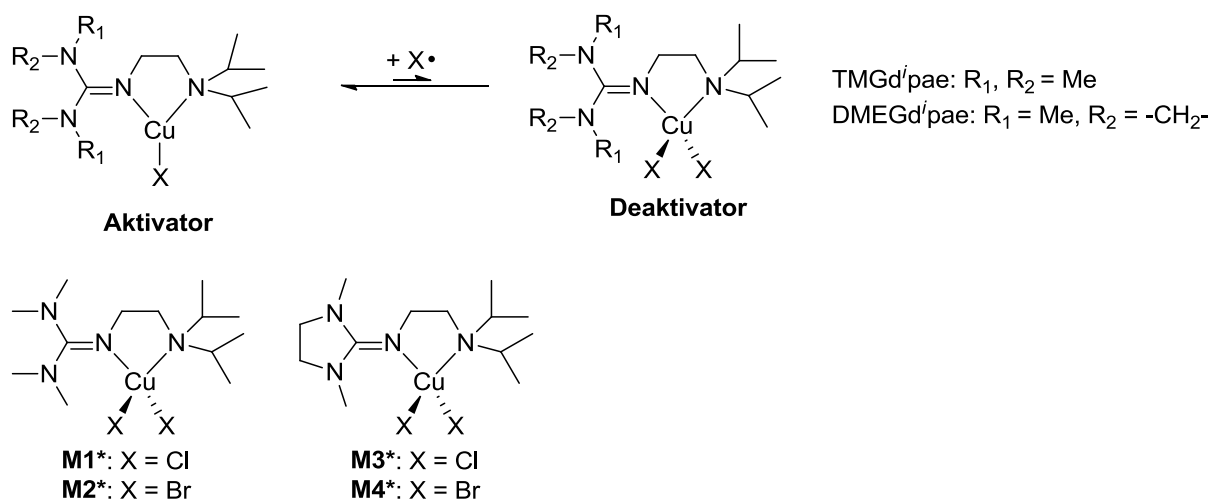
**Tabelle 5.16: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der mittels DFT (BP86/def2-TZVP) optimierten kationischen Strukturen von B1\* bis B4\***

	<b>B1*/B2*</b>	<b>B3*/B4*</b>
<i>Bindungslängen [Å]</i>		
Cu-N <sub>gua</sub>	1.917, 1.917	1.926, 1.930
Cu-N <sub>amin</sub>	2.825	2.697
<i>Bindungswinkel [°]</i>		
N <sub>gua</sub> -Cu-N <sub>amin</sub>	77.2, 110.9	78.7, 106.1
N <sub>gua</sub> -Cu-N <sub>gua</sub>	170.7	175.1

**Tabelle 5.17: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der mittels DFT (BP86/def2-TZVP) optimierten kationischen Strukturen von B5\* bis B8\***

	<b>B5*</b>	<b>B6*</b>	<b>B7*</b>	<b>B8*</b>
<i>Bindungslängen [Å]</i>				
Cu-N <sub>gua</sub>	1.998, 2.006	1.994, 1.999	1.968, 2.025	1.950, 1.993
Cu-N <sub>amin</sub>	2.378	2.423	3.016	3.310
Cu-X	2.309	2.468	2.279	2.421
<i>Bindungswinkel [°]</i>				
N <sub>gua</sub> -Cu-N <sub>amin</sub>	81.4, 106.7	81.0, 106.5	72.6, 100.0	68.6, 99.5
N <sub>gua</sub> -Cu-X	92.0, 100.9	92.0, 100.6	102.7, 108.0	105.1, 107.0
N <sub>gua</sub> -Cu-N <sub>gua</sub>	158.5	159.3	148.9	147.8

Aufgrund der überraschenden Aktivität des Mono(chelat)komplexes [Cu(TMgd<sup>i</sup>pae)Br] in der Styrol-ATRP lag die Berechnung potentieller Mono(chelat)komplexe als Aktivator- und Deaktivator-Komplexe nahe (Abbildung 5.18). Auch hier wurden sowohl Bromido- als auch Chlorido-Komplexe betrachtet. Die Optimierung der Aktivator-Komplexe wurde in Kapitel 5.1.3 beschrieben. In guter Übereinstimmung mit den kristallisierten und mittels Röntgenstrukturanalyse bestimmten Komplexstrukturen zeigte sich dabei, dass in den trigonalplanaren Koordinationspolyedern eine schwache Koordination der Amineinheit und eine starke Koordination der Guanidineinheit vorliegt. Die Optimierungen der Deaktivator-Mono(chelat)komplexe erfolgte ebenfalls mit der Methode BP86/def2-TZVP, diese Komplexe (**M1\***-**M4\***) sind schematisch in Abbildung 5.18 abgebildet. Die Bindungslängen und -winkel der optimierten Deaktivatorstrukturen sind in Tabelle 5.18 zusammengefasst.



**Abbildung 5.18:** Potentielle Aktivator- und Deaktivatorstrukturen der Mono(chelat)komplexe, die in Gaussian03 aufgebaut und mit BP86/def2-TZVP optimiert wurden

Bei den Deaktivator-Mono(chelat)komplexen koordinieren beide N-Donoreinheiten des Chelatliganden und zwei Chloridoliganden an das Kupferzentrum. Die Koordinationsgeometrie dieser Komplexe kann als verzerrt tetraedrisch beschrieben werden. Entscheidend ist, dass diese theoretische Studie wiederum die höhere Donorstärke der TMG-Einheit gegenüber der DMEG-Einheit bekräftigt.

Insgesamt weisen die Mono(chelat)komplexe im Gegensatz zu den Bis(chelat)komplexen eine starke Koordination des Liganden und eine geringere sterische Abschirmung des Kupferzentrums auf, was diese Komplexe für die ATRP attraktiv macht.

Tabelle 5.18: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der mittels DFT (BP86/def2TZVP) optimierten Strukturen M1\* bis M4\*

	M1*	M2*	M3*	M4*
<i>Bindungslängen [Å]</i>				
Cu-N <sub>gua</sub>	1.982	1.972	1.988	1.998
Cu-N <sub>amin</sub>	2.559	2.385	2.351	2.356
Cu-X	2.170, 2.223	2.342, 2.426	2.278, 2.192	2.340, 2.434
<i>Bindungswinkel [°]</i>				
N <sub>gua</sub> -Cu-N <sub>amin</sub>	80.2	83.0	84.1	84.2
N <sub>gua</sub> -Cu-X	106.9, 110.1	94.5, 144.0	98.3, 144.5	99.6, 144.9
N <sub>amin</sub> -Cu-X	96.2, 113.1	106.0, 129.0	106.7, 109.0	107.2, 110.6

Zusätzlich zu den strukturellen Untersuchungen an potentiellen Aktivator- und Deaktivatorstrukturen wurden Berechnungen der Bindungsdissoziationsenergien (BDEs) für die Cu-Cl- bzw. Cu-Br-Bindung der Deaktivator-Komplexe durchgeführt. Ziel dabei war es, die Aktivitätsunterschiede, die in den Polymerisationsstudien festgestellt wurden zu analysieren. Dabei stehen hier die Unterschiede in den BDEs der Komplexe mit den Liganden TMGd<sup>i</sup>pae und DMEGd<sup>i</sup>pae, der Chlorido- und Bromido-Komplexe, sowie der Bis- und Mono(chelat)-komplexe im Vordergrund. Die BDEs entsprechen in diesem Fall der Energie, die für den homolytischen Cu-X-Bindungsbruch notwendig ist. Diese spiegelt die Fähigkeit des Katalysators wieder, ein Halogen im Aktivierungsprozess aufzunehmen und im Deaktivierungsprozess wieder abzugeben, also den Halogentransfer im ATRP-Prozess zu gewährleisten. Mit der strukturellen Schwierigkeit der labilen Koordination bei der Optimierung der potentiellen Aktivator- und Deaktivatorstrukturen ist davon auszugehen, dass die berechneten BDEs (Tabelle 5.19) fehlerbehaftet sind, für eine grobe Betrachtung jedoch herangezogen werden können.

Die Bindungsdissoziationsenergien liegen im Bereich von 33.6 bis 45.4 kcal/mol. Die BDE des Bis(chelat)komplexes **B6\*** (33.6 kcal/mol) ist kleiner als die BDE von **B8\*** (41.8 kcal/mol) weshalb man annehmen kann, dass der korrespondierende Kupfer(I)-Komplex mit TMGd<sup>i</sup>pae (**B2\***) im Vergleich zu dem Komplex mit DMEGd<sup>i</sup>pae (**B4\***) der aktivere Katalysator sein sollte. Dieses bestätigt sich ebenfalls in den durchgeführten Polymerisationsstudien. Die höhere Aktivität der Katalysatoren auf Bromid-Basis in den Polymerisationsstudien wird durch die niedrigeren BDEs der Bromido-Komplexe im Vergleich zu den Chlorido-Komplexen sowohl bei den Bis- als auch den Mono(chelat)komplexen bestätigt.

Die zum Teil ebenfalls niedrigen BDEs der Mono(chelat)komplexe bestätigen die in den Polymerisationsstudien festgestellte Aktivität der Mono(chelat)komplexe.

**Tabelle 5.19: Berechnete Bindungsdissoziationsenergien (BP86/def2-TZVP)**

BDE [kcal/mol]			
<b>B5*</b>	43.0	<b>M1*</b>	40.9
<b>B6*</b>	33.6	<b>M2*</b>	39.0
<b>B7*</b>	40.8	<b>M3*</b>	45.4
<b>B8*</b>	41.8	<b>M4*</b>	37.1

### 5.2.3 Styrol-ATRP mit Kupferkatalysatoren des Liganden TMGpyre

Nachdem kinetische Untersuchungen ein hohes Potential des Liganden TMGd<sup>i</sup>pae aufgezeigt haben, ist die Variation der Amineinheit des Liganden und der daraus folgende Einfluss auf die Aktivität der Kupferkatalysatoren sehr interessant, da hiermit direkt die Koordination und das Redoxpotential und somit die ATRP-Aktivität beeinflusst werden. Der Ligand TMGpyre mit Pyrrolidin als Amineinheit wurde ebenfalls in der Kupfer-ATRP von Styrol untersucht. Dabei wurde CuBr als Kupferquelle und PEBr als Initiator verwendet. Dieses System auf Bromid-Basis wurde gewählt, da sich das analoge System mit dem Liganden TMGd<sup>i</sup>pae als das aktivste erwiesen hat. Das Verhältnis Styrol/Ligand/CuBr/PEBr betrug 100/2/1/1 und die Polymerisationstemperatur 110 °C.

Die semilogarithmische Auftragung des Umsatzes gegen die Zeit ist in Abbildung 5.19 gezeigt. Bis zu einer Polymerisationszeit von 90 Minuten und einem Umsatz von 60% folgt die Polymerisation einer Kinetik erster Ordnung mit einem  $k_{app}$  von  $1.58 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , wonach eine Abweichung zu höheren Umsätzen zu beobachten ist. Auch hier kann diese Abweichung mit der schlechten Löslichkeit der Kupfer(II)-Spezies erklärt werden, die mit einem Farbwechsel (von orangefarben nach grün) des Polymerisationsmediums einhergeht. Nach zwei Stunden wird ein Umsatz von 92% erreicht.

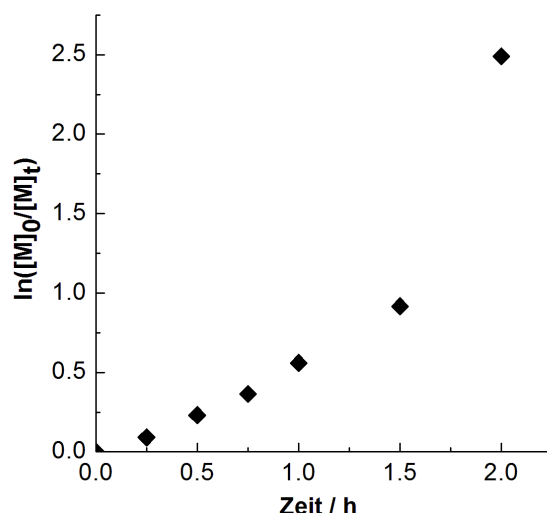


Abbildung 5.19: Semilogarithmische Auftragung des Umsatzes gegen die Zeit der Styrol-ATRP mit 2 TMGpyre und CuBr als Katalysator und PEBR als Initiator bei 110 °C. Verhältnis Styrol:TMGpyre:CuBr:PEBr = 100:2:1:1

In Abbildung 5.20 ist die Auftragung der mittleren Molmassen, der theoretischen Molmassen und der Polydispersität gegen den Umsatz abgebildet. Man beobachtet einen linearen Anstieg der mittleren Molmasse mit dem Umsatz ohne Abweichung von der theoretischen Molmasse. Die Initiierung ist vollständig ( $f = 1.0$ ). Die Polydispersität sinkt mit dem Umsatz zunächst auf einen Wert von 1.06 und steigt anschließend auf 1.1 an (Tabelle 5.20). Demnach ist die Polymerisationskontrolle sehr hoch.

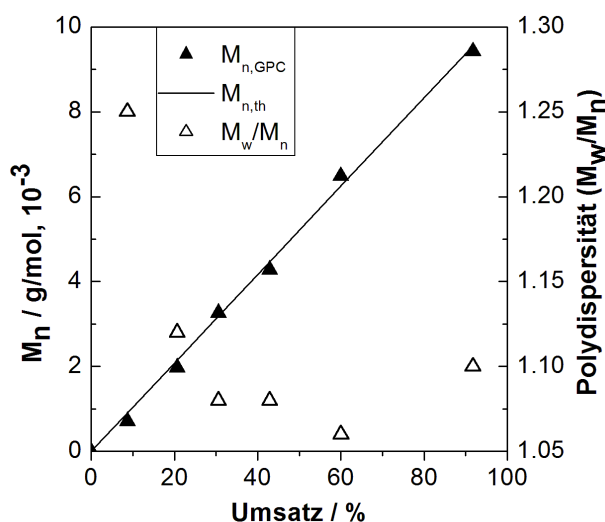


Abbildung 5.20: Verlauf der mittleren Molmassen ( $M_{n, GPC}$ ), der theoretischen Molmassen ( $M_{n, th}$ ) und der Polydispersität mit dem Umsatz für die Styrol-ATRP mit 2 TMGpyre und CuBr als Katalysator und PEBR als Initiator bei 110 °C. Verhältnis Styrol:TMGpyre:CuBr:PEBr = 100:2:1:1

Tabelle 5.20: Umsatz,  $M_{n, GPC}$ ,  $M_{n, th}$  und  $M_w/M_n$  für die Kinetik der Styrol-ATRP mit 2 TMGpyre / CuBr und PEBR bei 110 °C nach 1.5 und 2 h. Styrol:TMGpyre:CuBr:PEBr = 100:2:1:1

t [h]	Umsatz [%]	$M_{n, GPC}$ [g/mol]	$M_{n, th}$ [g/mol]	$M_w/M_n$
1.5	60	6480	6250	1.06
2	92	9420	9550	1.10

Zusammenfassend lässt sich die Aktivität von TMGpyre in der Kupfer-ATRP von Styrol als sehr hoch in Bezug auf die Polymerisationsgeschwindigkeit und vor allem in Bezug auf die Polymerisationskontrolle beurteilen.

Unter analogen Bedingungen wurde die Aktivität des Mono(chelat)komplexes, der *in situ* aus einem Äquivalent TMGpyre und einem Äquivalent CuBr generiert wird, in einer Vorstudie untersucht. Das Ergebnis dieser Polymerisation ist in Tabelle 5.21 angegeben. Nach drei Stunden Reaktionszeit wird mit dem Mono(chelat)komplex TMGpyre / CuBr ein Umsatz von 75% erreicht. Die Polymerisationskontrolle ist mit einer niedrigen Polydispersität von 1.06 und einer mittleren Molmasse, die unwesentlich von der theoretischen abweicht, sehr hoch.

**Tabelle 5.21: Ergebnisse der Polymerisation von Styrol in Substanz mit TMGpyre / CuBr und PEBr bei 110 °C und 3 h Polymerisationszeit. Verhältnis Styrol:TMGpyre:CuBr:PEBr = 100:1:1:1**

t [h]	Umsatz [%]	$M_{n,GPC}$ [g/mol]	$M_{n,th}$ [g/mol]	$M_w/M_n$
3	75	7270	7800	1.06

Wie bei der ATRP mit dem Liganden TMGd'pae ist der Mono(chelat)komplex zwar aktiv, katalysiert jedoch eine langsamere Polymerisation als der Bis(chelat)komplex. Bei den Systemen mit TMGd'pae wurde festgestellt, dass die ATRP mit dem Mono(chelat)komplex im Vergleich zu den Bis(chelat)komplexen eine höhere Polymerisationskontrolle aufweist. Die Kontrolle der ATRP mit dem Mono(chelat)komplex und dem Bis(chelat)komplex mit TMGpyre als Ligand ist hingegen gleich hoch, sodass die ATRP mit TMGpyre / CuBr keine Vorteile aufweist.

#### 5.2.4 Styrol-ATRP mit dem Kupferkatalysator des Liganden TMGdmae

Der Ligand 2-(2-(Dimethylamino)ethyl)-1,1,3,3-tetramethylguanidin (TMGdmae) weist das einfachste Substitutionsmuster an der Amineinheit auf. Die Polymerisation von Styrol mit dem Katalysatorsystem 2 TMGdmae / CuBr und dem Initiator PEBr wurde bei 110 °C durchgeführt. Das Verhältnis Styrol/TMGdmae/CuBr/PEBr betrug 100/2/1/1. Der semilogarithmische Verlauf des Umsatzes mit der Zeit ist in Abbildung 5.21 dargestellt. Die Polymerisation folgt einer Kinetik erster Ordnung, wobei nach 3 Stunden ein Umsatz von 59% erreicht wird,  $k_{app}$  beträgt  $8.55 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ .

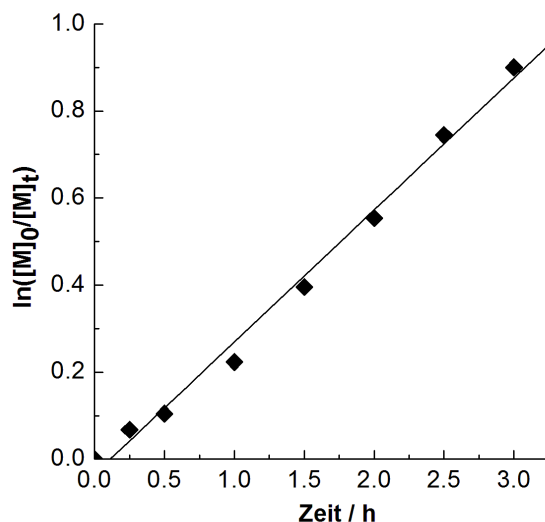


Abbildung 5.21: Semilogarithmische Auftragung des Umsatzes gegen die Zeit der Styrol-ATRP mit 2 TMGdmac und CuBr als Katalysator und PEBR als Initiator bei 110 °C. Verhältnis Styrol:TMGdmac:CuBr:PEBr = 100:2:1:1

Bei dem Verlauf der mittleren Molmasse mit dem Umsatz ist auffällig, dass sie zwar linear ansteigt, jedoch merklich von der theoretischen abweicht. Die Initiatoreffizienz ( $f = 0.81$ ) weist darauf hin, dass eine unvollständige Initiierung vorliegt. Folglich sind weniger wachsende Ketten vorhanden, die durch den Monomerüberschuss länger werden, als von dem Monomer/Initiator-Verhältnis vorgegeben ist. Die Polydispersität ist sehr niedrig mit Werten von 1.06 (Tabelle 5.22). Die Polymerisationskontrolle ist somit sehr hoch.

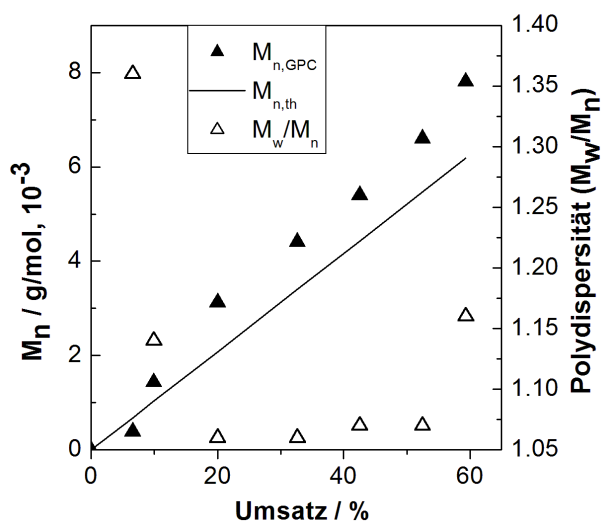


Abbildung 5.22: Verlauf der mittleren Molmassen ( $M_{n,GPC}$ ), der theoretischen Molmassen ( $M_{n,th}$ ) und der Polydispersität mit dem Umsatz für die Styrol-ATRP mit 2 TMGdmac und CuBr als Katalysator und PEBR als Initiator bei 110 °C. Verhältnis Styrol:TMGdmac:CuBr:PEBr = 100:2:1:1

Tabelle 5.22: Umsatz,  $M_{n,GPC}$ ,  $M_{n,th}$  und  $M_w/M_n$  für die Kinetik der Styrol-ATRP mit 2 TMGdmac / CuBr und PEBR bei 110 °C nach 2.5 und 3 h. Styrol:TMGdmac:CuBr:PEBr = 100:2:1:1

t [h]	Umsatz [%]	$M_{n,GPC}$ [g/mol]	$M_{n,th}$ [g/mol]	$M_w/M_n$
2.5	53	6600	5470	1.07
3	59	7810	6180	1.16

### 5.2.5 Gegenüberstellung der Polymerisationen mit Kupfer-Komplexen der Liganden TMGd<sup>i</sup>pae, TMGpyre und TMGdmae und Einordnung in die Literatur

Die Gegenüberstellung der Styrol-ATRP mit den Kupfer-Komplexen der drei aliphatischen Liganden TMGd<sup>i</sup>pae, TMGpyre und TMGdmae zeigt vor allem an den  $k_{app}$ -Werten, dass die Polymerisation mit 2 TMGpyre / CuBr am schnellsten ( $k_{app} = 1.58 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ) und die Polymerisation mit 2 TMGdmae / CuBr ( $k_{app} = 8.55 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ) am langsamsten verläuft. Bei der Polymerisation mit den Liganden 2 TMGd<sup>i</sup>pae / CuBr und 2 TMGpyre / CuBr beobachtet man eine Abweichung von der Kinetik erster Ordnung. Die Kinetik der Polymerisation mit TMGdmae ist erster Ordnung.

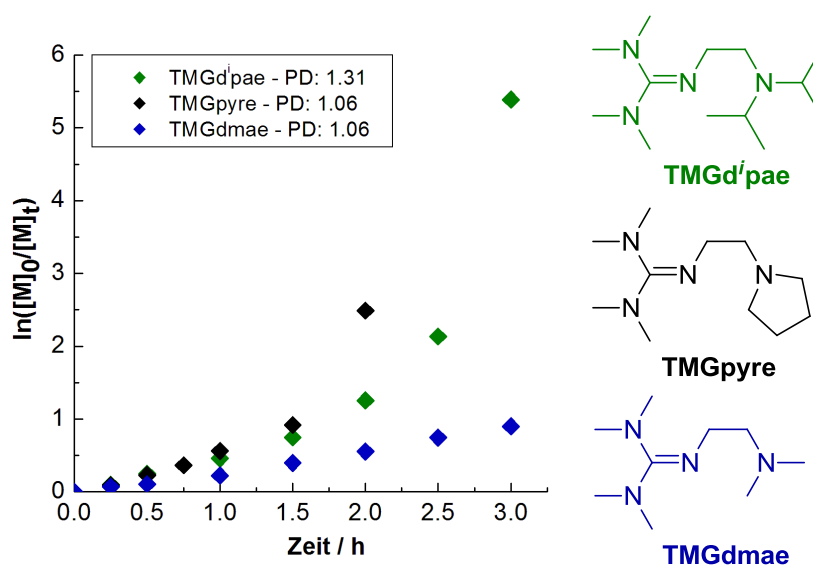


Abbildung 5.23 Semilogarithmische Auftragung des Umsatzes gegen die Zeit der Styrol-ATRP mit 2 TMGd<sup>i</sup>pae (grün), 2 TMGpyre (schwarz) und 2 TMGdmae und CuBr als Katalysator und PEBr als Initiator bei 110 °C. Verhältnis Styrol:Ligand:CuBr:PEBr = 100:2:1:1

Bezieht man die Betrachtungen zur Polymerisationskontrolle mit ein, erweist sich der Katalysator mit dem Liganden TMGpyre als nicht nur sehr aktiv in Bezug auf die Polymerisationsgeschwindigkeit, sondern auch als hochkontrolliert mit einer Polydispersität von 1.06. Die Polymerisation mit 2 TMGd<sup>i</sup>pae / CuBr als Katalysator verläuft nicht nur langsamer als die mit 2 TMGpyre / CuBr, sondern weist zudem eine niedrigere Polymerisationskontrolle ( $M_w/M_n = 1.31-1.65$ ) auf. Das Katalysatorsystem 2 TMGdmae / CuBr ist zwar am wenigsten aktiv, katalysiert jedoch eine ATRP mit einer hohen Kontrolle mit Polydispersitäten zwischen 1.06 und 1.10, auch wenn die im Vergleich zu den theoretischen Molmassen höheren mittleren Molmassen (und damit eine unvollständige Initiierung) auf Nebenreaktionen hinweisen. Unter den hier untersuchten Systemen weist somit der Katalysator 2 TMGpyre / CuBr die höchste Aktivität auf. Zusammenfassend kann man folgern, dass sich durch eine Veränderung der Amineinheit eine Aktivitätssteigerung, sowohl

bei der Polymerisationsgeschwindigkeit als auch bei der Polymerisationskontrolle herbeiführen lässt.

Im Vergleich zu dem gängigen zweizähligen Liganden TMEDA, der von der Arbeitsgruppe um Matyjaszewski ebenfalls in der Styrol-ATRP mit CuBr und PEBr bei 110 °C Polymerisationstemperatur auf seine Aktivität untersucht wurde,<sup>[111]</sup> sind die beschriebenen Liganden sowohl bezogen auf die Polymerisationsgeschwindigkeit als auch auf die Polymerisationskontrolle aktiver. Bei der Polymerisation mit TMEDA wird nach 3 Stunden ein Umsatz von rund 50% erreicht, dabei wird auch dort eine Abweichung von der Kinetik erster Ordnung beobachtet. Diese Abweichung wird mit einer Akkumulation des Deaktivator-Komplexes begründet, die durch dessen schlechte Löslichkeit hervorgerufen wird. Dass die Abweichung von der Kinetik erster Ordnung auch in den hier beschriebenen Polymerisationen von der Akkumulation und dem Entzug des Deaktivators aus dem Reaktionsmedium hervorgerufen wird, wurde durch eine Farbänderung des Polymerisationsgemisches bekräftigt.

Die Polymerisationskontrolle sinkt bei der Polymerisation mit TMEDA ebenso wie bei den hier beschriebenen Polymerisationen mit fortschreitender Polymerisation, der niedrigste Polydispersitätswert beträgt 1.3. Folglich ist die Aktivität des Katalysatorsystems mit TMEDA als Ligand in Bezug auf die Polymerisationskontrolle nicht höher als mit dem Liganden TMGd<sup>i</sup>pae, der im Vergleich zu den Liganden TMGpyre und TMGdmae die geringste Kontrolle aufweist.

### 5.3 Zusammenfassung

Mit den Liganden DMEGd<sup>i</sup>pae, TMGpyre und DMEGpyre wurden die Komplexe [Cu(DMEGd<sup>i</sup>pae)Cl] (**K12**), [Cu(DMEGd<sup>i</sup>pae)Cl] (**K13**), [Cu(TMGPpyre)Cl] (**K14**), [Cu(TMGPpyre)Br] (**K15**), [Cu(DMEGd<sup>i</sup>pae)Cl<sub>2</sub>] (**K16**), [Cu(TMGPpyre)Cl<sub>2</sub>] (**K17**) und [Cu(DMEGpyre)Cl<sub>2</sub>] (**K18**) als neue Kupfer(I)- und Kupfer(II)-Komplexe dargestellt.

Die Kombination eines starken mit einem schwachen Donor in den Liganden DMEGd<sup>i</sup>pae und TMGd<sup>i</sup>pae führt zu Kupfer(I)-Komplexen mit interessanten Bindungsverhältnissen. Mit bereits bekannten Kupfer(I)-Komplexen der Liganden DMEGd<sup>i</sup>pae und TMGd<sup>i</sup>pae wurde eine ganzheitliche Betrachtung der Einflüsse auf die Bindungsverhältnisse innerhalb der trigonal-planaren Koordinationspolyeder angestellt. Dabei wurde festgestellt, dass die Guanidineinheit und der Halogenidoligand (Cl, Br und I) einen entscheidenden Einfluss auf die Stärke der Koordination der Amineinheit und auf die Koordinationsgeometrie ausüben, dabei gilt: (i) die TMG-Guanidineinheit besitzt eine höhere Donorstärke als die DMEG-Einheit; (ii) die stärkere Donierung der TMG-Einheit führt zu einer schwächeren Cu-N<sub>amin</sub>-Bindung; (iii) die Koordination der Amineinheit ist in den Chlorido-Komplexen am schwächsten und in den Iodido-Komplexen am stärksten; (iv) die Chlorido-Komplexe weisen eine T-förmige- und die Iodido-Komplexe eine Y-förmige trigonal-planare Geometrie auf. Diese Trends in den Bindungsverhältnissen wurden durch quantenchemische Berechnungen der Charge-Transfer-Energien bestätigt. Zusätzlich wurde durch NBO-Analysen festgestellt, dass die Koordination der Guanidineinheit dominierend und die Koordination der Amineinheit aufgrund der Besetzung von σ\*-Orbitalen in der Cu-N<sub>amin</sub>-Bindung schwach ist.

Mit dem Liganden TMGPpyre wurden die Komplexe [Cu(TMGPpyre)Cl] (**K14**) und [Cu(TMGPpyre)Br] (**K15**) synthetisiert. Das Pyrrolidin als zweite Donoreinheit koordiniert deutlich stärker an das Zentralatom als die Diisopropylamineinheit der Liganden TMGd<sup>i</sup>pae und DMEGd<sup>i</sup>pae, sodass hier von einer höheren Donorstärke auszugehen ist.

Anhand der beschriebenen Kupfer(II)-Komplexe [Cu(DMEGd<sup>i</sup>pae)Cl<sub>2</sub>] (**K16**), [Cu(TMGPpyre)Cl<sub>2</sub>] (**K17**) und [Cu(DMEGpyre)Cl<sub>2</sub>] (**K18**) wurde die in den Kupfer(I)-Komplexen beobachtete höhere Donorstärke von Pyrrolidin gegenüber Diisopropylamin bestätigt.

In Polymerisationsvorstudien wurde die Aktivität der Katalysatorsysteme 2 TMGd<sup>i</sup>pae / CuCl, 2 TMGd<sup>i</sup>pae / CuBr, 2 DMEGd<sup>i</sup>pae / CuCl und 2 DMEGd<sup>i</sup>pae / CuBr in der Styrol-ATRP untersucht. Diese Vorstudien haben gezeigt, dass die Systeme auf Bromid-Basis eine höhere Aktivität in Bezug auf die Polymerisationsgeschwindigkeit aufweisen als die Systeme auf Chlorid-Basis. Die Polymerisation mit TMGd<sup>i</sup>pae verläuft dabei schneller als

die Polymerisation mit DMEGd<sup>i</sup>pae. In Korrelation mit den Erkenntnissen aus den Komplexstudien lässt sich die höhere Aktivität der Systeme mit dem Liganden TMGd<sup>i</sup>pae auf die höhere Donorstärke der Guanidineinheit zurückführen. Die Polymerisationskontrolle ist bei allen durchgeführten Polymerisationen gering mit Polydispersitäten größer als 1.5. Insgesamt weist das System 2 TMGd<sup>i</sup>pae / CuBr die höchste Aktivität auf. Kinetische Untersuchungen an diesem System zeigen, dass die Polymerisation sehr schnell verläuft und kontrolliert ( $M_w/M_n = 1.31$ ) ist. Nachdem der Bis(chelat)komplex in der Styrol-ATRP aktiv war, wurde auch die hohe Aktivität des Mono(chelat)komplexes [Cu(TMGe<sup>i</sup>pae)Br] (**V14**) durch eine kinetische Studie bestätigt. Die Polymerisation mit dem Mono(chelat)komplex verläuft dabei langsamer als mit dem Bis(chelat)komplex. Die Polymerisationskontrolle ist mit Polydispersitätswerten unter 1.3 höher als bei der Polymerisation mit dem Bis(chelat)komplex. Anhand berechneter Bindungsdissoziationsenergien von potentiellen Deaktivator-Komplexen wurden die in den Vorstudien beobachteten Aktivitätsunterschiede bestätigt und das Katalysatorsystem 2 TMGd<sup>i</sup>pae / CuBr auch theoretisch als das System mit der höchsten Aktivität identifiziert.

Mit den Liganden TMGpyre und TMGd<sup>i</sup>mae in Verbindung mit CuBr als Kupferquelle wurde die Styrol-ATRP als kinetische Studie durchgeführt. Die ATRP mit 2 TMGpyre / CuBr verläuft sehr schnell und weist eine sehr hohe Polymerisationskontrolle auf ( $M_w/M_n = 1.06$ ). Das System 2 TMGd<sup>i</sup>mae / CuBr katalysiert im Vergleich zu den anderen untersuchten Systemen die langsamste ATRP, weist mit niedrigen Polydispersitäten ( $\sim 1.06$ ) zwar eine hohe Polymerisationskontrolle auf, aber die höheren mittleren Molmassen weisen auf Nebenreaktionen hin. Insgesamt besitzt der Katalysator 2 TMGpyre / CuBr die höchste ATRP-Aktivität der hier untersuchten Katalysatorsysteme.

Die höhere Aktivität von 2 TMGpyre / CuBr gegenüber 2 TMGd<sup>i</sup>pae / CuBr ist in Zusammenhang mit den Komplexstrukturen auf die höhere Donorstärke der Amineinheit zurückzuführen.

Im Vergleich zu dem gängigen Katalysator mit dem zweizähligen aliphatischen Liganden TMEDA weist der Katalysator mit TMGpyre eine viel höhere Aktivität auf. Bemerkenswert ist zudem die sehr hohe Polymerisationskontrolle der ATRP mit dem Katalysator 2 TMGpyre / CuBr, die bei der Polymerisation mit 2 TMEDA / CuBr entscheidend geringer ist.

---

## 6 Kupfer-Komplexe mit Guanidinliganden unterschiedlicher Zähigkeit – Komplexstrukturen und Aktivität in der ATRP

---

In vorangegangenen Kapiteln wurde von der hohen Aktivität zweizähliger Guanidin-Pyridin-Hybridliganden und aliphatischer Hybridguanidinliganden in der Kupfer-ATRP berichtet. Der Schwerpunkt dieser Kapitel lag in dem Einfluss der Ligandenstruktur auf strukturelle Eigenschaften der Kupfer-Komplexe und die Aktivität in der Kupfer-ATRP. Im Vordergrund standen dabei vor allem der Einfluss der Guanidin- und der Amineinheit.

In diesem Kapitel stehen Liganden mit unterschiedlicher Zähigkeit im Mittelpunkt der Betrachtung. Dabei werden Kupfer-Komplexe der in Abbildung 6.1 dargestellten zwei- und dreizähligen Bisguanidinliganden sowie vierzähligen Guanidinliganden vorgestellt und die Aktivität der Kupferkatalysatoren mit diesen Liganden in der ATRP präsentiert. Bis auf den Liganden 2,6-Di[2*N*-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)methyl]pyridin (DMEG<sub>2</sub>dmpy), der im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert wurde, sind die Liganden *N,N'*-1,2-Phenylbis(*N,N,N',N'*-tetramethyl)guanidin (TMG<sub>2</sub>b),<sup>[241]</sup> 2,6-Di[2*N*-(1,1,3,3-tetramethylguanidino)methyl]pyridin (TMG<sub>2</sub>dmpy),<sup>[203]</sup> Methyl-di[2-(2*N*-(tetramethylguanidino))ethyl]-amin (TMG<sub>2</sub>mdea),<sup>[203,242]</sup> 2',2'-((Ethan-1,2-diylbis(methylazandiyl))bis(ethan-2,1-diyl))bis(1,1,3,3-tetramethylguanidin) (TMG<sub>2</sub>dmtrien),<sup>[243,244]</sup> 2-(2-(Bis(pyridin-2ylmethyl)amino)-ethyl)-1,1,3,3-tetramethylguanidin (TMG<sub>2</sub>uns-penp),<sup>[244]</sup> 2',2'-(((Pyridin-2ylmethyl)azandiyl)-bis(ethan-2,1-diyl))bis(1,1,3,3-tetramethylguanidin) (TMG<sub>2</sub>apme)<sup>[244]</sup> und 1,1,1-Tris{2-[*N*2-(1,1,3,3-tetramethylguanidino)]ethyl}amin (TMG<sub>3</sub>tren)<sup>[245]</sup> in der Literatur bereits beschrieben worden.

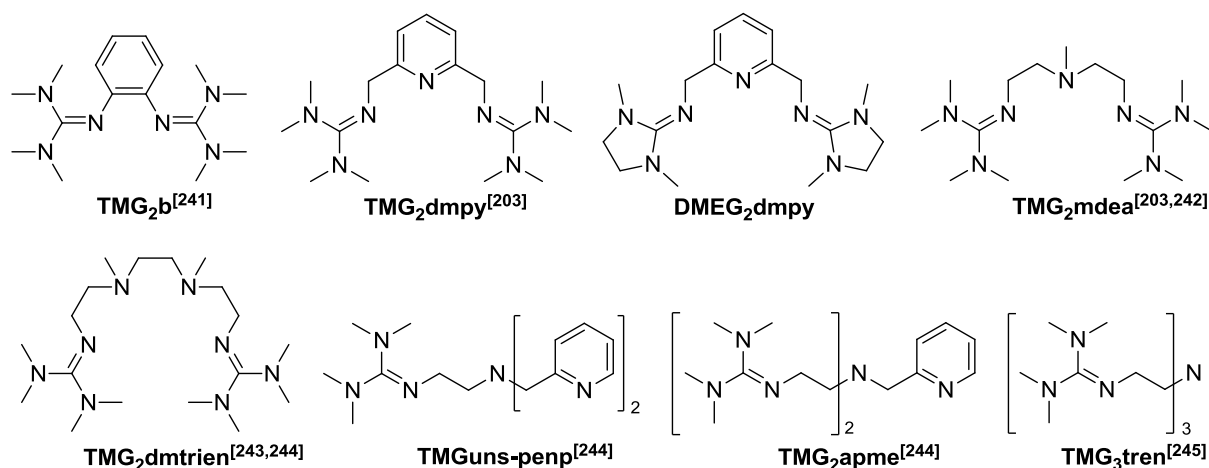


Abbildung 6.1: Guanidinliganden unterschiedlicher Zähnnigkeit und Ligandenstruktur

Nachdem die Studien in den Kapiteln 4 und 5 gezeigt haben, dass Liganden mit einer TMG-Einheit eine höhere Donorstärke und deren Kupferkatalysatoren eine höhere ATRP-Aktivität aufweisen, werden in diesem Kapitel hauptsächlich Liganden mit TMG-Einheiten verwendet. Im ersten Teilkapitel werden dabei die Ergebnisse der Kristallisations- und Aktivitätsstudien mit dem literaturbekannten Liganden TMG<sub>2</sub>b präsentiert. Der zweite Hauptteil dieses Kapitels beschäftigt sich mit den dreizähligen Liganden TMG<sub>2</sub>dmpy, DMEG<sub>2</sub>dmpy und TMG<sub>2</sub>mdea. Die vierzähligen Guanidinliganden TMG<sub>2</sub>dmtrien, TMG<sub>uns</sub>-penp, TMG<sub>2</sub>apme und TMG<sub>3</sub>tren stehen im dritten Abschnitt dieses Kapitels im Mittelpunkt.

## 6.1 Kupfer-Komplexe mit dem Bisguanidin TMG<sub>2</sub>b und deren Aktivität in der ATRP

### 6.1.1 Kupfer-Komplexe mit TMG<sub>2</sub>b

Die Umsetzung eines Äquivalents des Liganden TMG<sub>2</sub>b mit CuCl<sub>2</sub> und CuBr<sub>2</sub> in Acetonitril liefert nach Eindiffundieren von Diethylether die Komplexe [Cu(TMGe<sub>2</sub>b)Cl<sub>2</sub>] (**K19**) und [Cu(TMGe<sub>2</sub>b)Br<sub>2</sub>] (**K20**) in kristalliner Form (Schema 6.1). Bei beiden Komplexen befinden sich 1,5 Moleküle in der asymmetrischen Einheit der orthorhombischen Zelle mit der Raumgruppe *Pbcn*. Die strukturellen Parameter der Moleküle weisen dabei keine signifikanten Unterschiede auf. Für die Diskussion wird das Molekül betrachtet, das komplett in der asymmetrischen Einheit enthalten ist. Die dazugehörigen Strukturdaten sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst, die Molekülstrukturen sind in Abbildung 6.2 dargestellt.

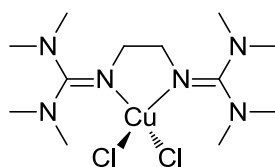


Tabelle 6.1: Ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel [°], Ebenenwinkel [°] und Strukturparameter  $\rho$  und  $\tau_4$  der Komplexe **K19** und **K20**

	<b>K19</b> [Cu(TMGe <sub>2</sub> b)Cl <sub>2</sub> ] <sup>a)</sup>	<b>K20</b> [Cu(TMGe <sub>2</sub> b)Br <sub>2</sub> ] <sup>a)</sup>
<i>Bindungslängen [Å]</i>		
Cu-N <sub>gua</sub>	1.972(2), 1.980(2)	1.959(3), 1.971(3)
Cu-X	2.231(1), 2.251(1)	2.361(1), 2.380(1)
<i>Bindungswinkel [°]</i>		
N <sub>gua</sub> -Cu-N <sub>gua</sub> '	83.5(1)	83.9(2)
N <sub>gua</sub> -Cu-X	144.2(1), 98.4(1)	141.4(1), 99.8(1)
X-Cu-X	99.9(1)	99.8(1)
<i>Ebenenwinkel [°]</i>		
∠ (CuN <sub>2</sub> ,CuX <sub>2</sub> )	49.7(1)	53.7(1)
∠ (N <sub>amin,gua</sub> C <sub>3</sub> ,C <sub>gua</sub> N <sub>3</sub> )	28.6(av)	28.6(av)
<i>Strukturparameter <math>\rho</math> und <math>\tau</math></i>		
$\rho$	1.00	1.00
$\tau_4$	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.

Der in Kapitel 5.1.5 bereits als Vergleichskomplex herangezogene literaturbekannte Komplex **V17** ist ebenfalls ein Kupfer(II)-Mono(chelat)komplex mit dem Bisguanidinliganden Bis(*N,N,N',N''*-tetramethylguanidino)ethan (TMGe<sub>2</sub>e) (Abbildung 6.3).<sup>[201]</sup> Ausgewählte geometrische Daten von **V17** sind in Tabelle 6.2 zusammengefasst.

**V17**Abbildung 6.3: Vergleichskomplex [Cu(TMGe<sub>2</sub>e)Cl<sub>2</sub>] (**V17**)<sup>[201]</sup>

Der Vergleich von **V17** mit **K19** ist bei der Frage nach dem Einfluss der Brückeneinheit auf die Koordination des Liganden und die resultierende Geometrie der Koordinationspolyeder interessant. Anhand der Winkel zwischen den Ebenen N<sub>gua</sub>-Cu-N<sub>gua</sub>' und Cl-Cu-Cl (49.7(1)° in **K19**, 45.3° in **V17**) ist die Koordinationsgeometrie beider Komplexe zwischen der tetraedrischen und der quadratisch-planaren Koordinationsgeometrie anzusiedeln. Dieses wird auch durch den Wert für  $\tau_4$  bestätigt, der in **K19** 0.51 und in **V17** 0.47 beträgt. Angedeutet durch die nahezu gleichen Werte für  $\tau_4$  sind auch die N<sub>gua</sub>-Cu-N<sub>gua</sub>'- (83.5(1)° in **K19**, 83.9(1)° in **V17**), N<sub>gua</sub>-Cu-Cl- (144.2(1), 98.4(1)° in **K19**; 146.7(1), 96.4(1)° in **V17**) und

Cl-Cu-Cl-Bindungswinkel (99.9(1) ° in **K19**, 100.8(1) ° in **V17**) gleich oder nur unwesentlich unterschiedlich.

Neben der Koordinationsgeometrie sind auch die Cu-N<sub>gua</sub>-Bindungslängen (1.972(1), 1.980(1) Å in **K19**; 1.975(1) Å in **V17**) im Rahmen der Messgenauigkeit gleich. Die Cu-Cl-Bindungslängen sind mit 2.231(1), 2.251(1) (**K19**) und 2.258(1) Å (**V17**) nur geringfügig unterschiedlich.

Die aufgeführten Ergebnisse des Vergleichs von **K19** mit **V17** lässt die Schlussfolgerung zu, dass hier die Brückeneinheit keinen Einfluss auf die Koordination des Liganden und die Geometrie des Koordinationspolyeders hat.

**Tabelle 6.2: Ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel [°], Ebenenwinkel [°] und Strukturparameter  $\rho$  und  $\tau_4$  des Komplexes V17<sup>[201]</sup>**

<b>V17</b>			
[Cu(TM <sub>G</sub> <sub>2</sub> e)Cl <sub>2</sub> ]			
<i>Bindungslängen [Å]</i>		<i>Bindungswinkel [°]</i>	
Cu-N <sub>gua</sub>	1.975(1)	N <sub>gua</sub> -Cu-N <sub>gua</sub> '	83.9(1)
Cu-Cl	2.258(1)	N <sub>gua</sub> -Cu-Cl	96.4(1), 146.7(1)
		Cl-Cu-Cl	100.8(1)
<i>Ebenenwinkel [°]</i>		<i>Strukturparameter <math>\rho</math> und <math>\tau</math></i>	
$\angle$ (CuN <sub>2</sub> , CuCl <sub>2</sub> )	45.3	$\rho$	0.96
		$\tau_4$	0.47

### 6.1.2 Styrol-ATRP mit dem Kupferkatalysator des Liganden TMG<sub>2</sub>b

Die Aktivität von TMG<sub>2</sub>b in der kupferkatalysierten Styrol-ATRP wurde mit Kupferbromid als Kupferquelle und 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/TMG<sub>2</sub>b/CuBr/PEBr-Verhältnis von 100/2/1/1 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 konstante Radikalkonzentration (Abbildung 6.4). Dabei wird nach fünf Stunden ein Umsatz von 54% erreicht und  $k_{app}$  beträgt  $4.50 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ .

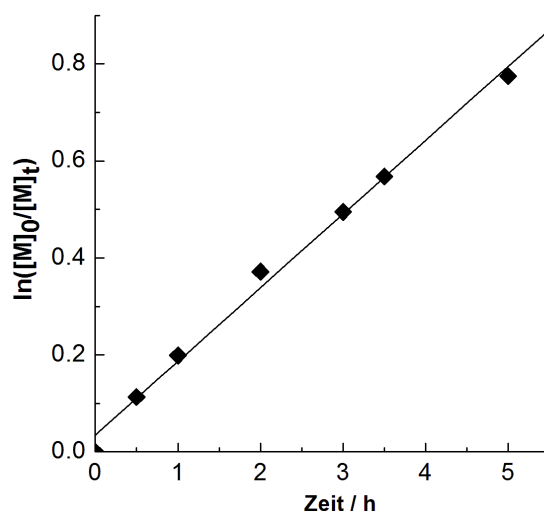


Abbildung 6.4: Semilogarithmische Auftragung des Umsatzes gegen die Zeit der Styrol-ATRP mit 2 TMG<sub>2</sub>b und CuBr als Katalysator und PEBr als Initiator bei 110 °C. Verhältnis Styrol:TMG<sub>2</sub>b:CuBr:PEBr = 100:2:1:1

Die mittlere Molmasse steigt linear mit dem Umsatz und weicht nicht von der theoretischen Molmasse ab (Abbildung 6.5). Damit resultiert eine Initiatoreffizienz von 0.99, die auf eine vollständige Initiierung und eine genügend hohe Deaktivierungsrate hindeutet.<sup>[228]</sup> Die niedrigen Polydispersitäten von  $\sim 1.08$  belegen zusätzlich die sehr hohe Polymerisationskontrolle (Tabelle 6.3).

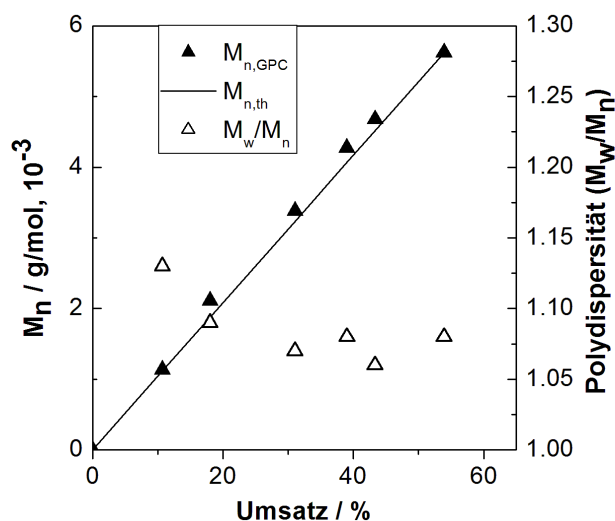


Abbildung 6.5: Verlauf der mittleren Molmassen ( $M_{n,GPC}$ ), der theoretischen Molmassen ( $M_{n,th}$ ) und der Polydispersität mit dem Umsatz für die Styrol-ATRP mit 2 TMG<sub>2</sub>b und CuBr als Katalysator und PEBr als Initiator bei 110 °C. Verhältnis Styrol:TMG<sub>2</sub>b:CuBr:PEBr = 100:2:1:1

Tabelle 6.3: Umsatz,  $M_{n,GPC}$ ,  $M_{n,th}$  und  $M_w/M_n$  für die Kinetik der Styrol-ATRP mit 2 TMG<sub>2</sub>b / CuBr und PEBr bei 110 °C nach 3.5 und 5 h. Styrol:TMG<sub>2</sub>b:CuBr:PEBr = 100:2:1:1

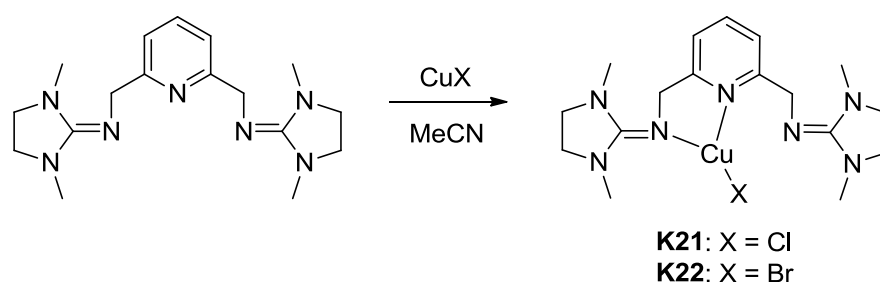
t [h]	Umsatz [%]	$M_{n,GPC}$ [g/mol]	$M_{n,th}$ [g/mol]	$M_w/M_n$
3.5	43	4680	4520	1.06
5	54	5620	5620	1.08

In Kapitel 4.5 wurde die Aktivität des Kupferkatalysators 2 TMGqu / CuBr in Verbindung mit PEBr als Initiator unter denselben Polymerisationsbedingungen, wie sie hier gewählt wurden, vorgestellt. Die Aktivität dieses Katalysators des Guanidin-Hybridliganden mit Chinolin als weitere aromatische Donoreinheit ist mit einem Umsatz von 88% nach 50 Minuten sehr hoch. Dabei ist die Polymerisation mit niedrigen Polydispersitätswerten von 1.09-1.17 und mittleren Molmassen, die kaum von den theoretischen abweichen, kontrolliert. Im Vergleich zu 2 TMGqu / CuBr weist der Katalysator 2 TMG<sub>2</sub>b / CuBr eine deutlich geringere Aktivität in Bezug auf die Polymerisationsgeschwindigkeit auf, was bei der Betrachtung der  $k_{app}$ -Werte deutlich wird. So beträgt  $k_{app}$  bei der Polymerisation mit 2 TMG<sub>2</sub>b / CuBr  $4.50 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  und ist um ein Vielfaches kleiner als das  $k_{app}$  der Polymerisation mit 2 TMGqu / CuBr ( $3.13 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ), bemerkenswert ist jedoch die sehr hohe Polymerisationskontrolle der ATRP mit 2 TMG<sub>2</sub>b / CuBr, die etwas höher ist als die Polymerisationskontrolle mit 2 TMGqu / CuBr. Tamm et al. berichtete 2008 von der ATRP-Aktivität des Kupferkatalysators mit dem Bis(imidazolidin)liganden 1,2-Bis-(1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazolidin-2-imino)-ethan (TL<sup>iPr</sup>). Dabei wurde der Komplex [Cu(TL<sup>iPr</sup>)Cl] in Verbindung mit PECl in der Styrol-ATRP mit Toluol als Lösungsmittel bei 110 °C getestet. Das Verhältnis Styrol/[Cu(TL<sup>iPr</sup>)Cl]/PECl betrug 100/1/1.<sup>[198]</sup> Nach drei Stunden wird ein Umsatz von 53% erreicht. Demgemäß weist der Katalysator [Cu(TL<sup>iPr</sup>)Cl] eine höhere Aktivität auf als 2 TMG<sub>2</sub>b / CuBr. Im Vergleich der Polymerisationskontrolle zeigt sich jedoch hier das höhere Potential des Katalysators 2 TMG<sub>2</sub>b / CuBr. So werden mit [Cu(TL<sup>iPr</sup>)Cl] Polydispersitätswerte von 1.14-1.59 und mit 2 TMG<sub>2</sub>b / CuBr deutlich niedrigere Werte (1.06-1.13) erreicht.

## 6.2 Kupfer-Komplexe mit dreizähligen Guanidinliganden und deren Aktivität in der ATRP

### 6.2.1 Kupfer-Komplexe mit DMEG<sub>2</sub>dmpy

Mit dem Liganden DMEG<sub>2</sub>dmpy wurden durch die Umsetzung mit CuCl und CuBr in Acetonitril die Komplexe [Cu(DMEG<sub>2</sub>dmpy)Cl]·1.5 MeCN (**K21**) und [Cu(DMEG<sub>2</sub>dmpy)Br]·1.5 MeCN (**K22**) kristallin erhalten (Schema 6.2). Beide Komplexe kristallisieren monoklin in der Raumgruppe *C2/c* mit 1.5 Molekülen Acetonitril in der asymmetrischen Einheit.



Schema 6.2: Synthese der Komplexe [Cu(DMEG<sub>2</sub>dmpy)Cl]·1.5 MeCN (**K21**) und [Cu(DMEG<sub>2</sub>dmpy)Br]·1.5 MeCN (**K22**)

Die Molekülstrukturen von [Cu(DMEG<sub>2</sub>dmpy)Cl] und [Cu(DMEG<sub>2</sub>dmpy)Br] in den Kristallen von **K21** und **K22** sind in Abbildung 6.6 dargestellt, die wichtigsten geometrischen Daten sind in Tabelle 6.4 zusammengefasst.

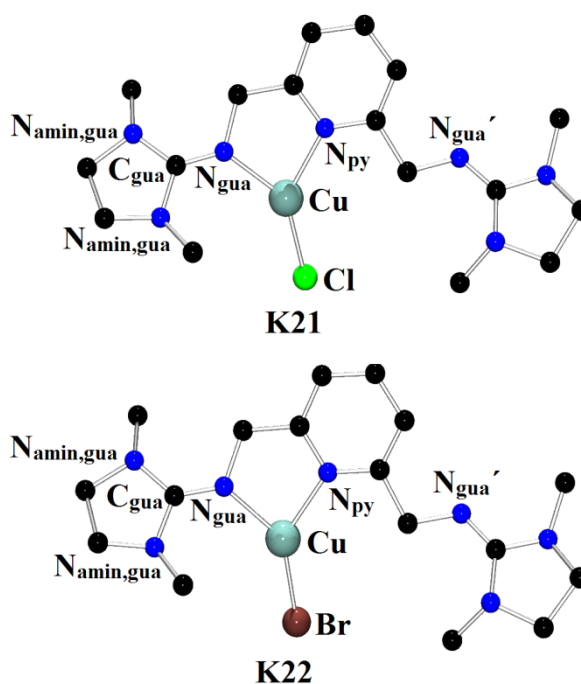


Abbildung 6.6: Molekülstrukturen von [Cu(DMEG<sub>2</sub>dmpy)Cl] und [Cu(DMEG<sub>2</sub>dmpy)Br] in Kristallen von **K21** und **K22**

In **K21** und **K22** koordiniert der Ligand DMEG<sub>2</sub>dmpy jeweils über das Pyridin-N- und ein Guanidin-N-Atom, wodurch mit der Koordination durch einen Halogenidoliganden ein dreifach koordiniertes Kupferzentrum vorliegt. Die zweite Guanidineinheit des Bisguanidins koordiniert nicht an das Kupferzentrum. Die Koordinationsgeometrie ist verzerrt trigonalplanar mit im Vergleich zum idealen Bindungswinkel von 120 ° kleinen Bisswinkeln von 83.2(2) ° (**K21**) und 83.6(2) ° (**K22**) und weiten N-Cu-X-Bindungswinkeln von 135.8(1) bis 140.3(1) °. Dabei sind alle Bindungswinkel der beiden Komplexe gleich und die Koordinationspolyeder von **K21** und **K22** folglich in gleichem Maße verzerrt.

Die Cu-N<sub>gua</sub>- und Cu-N<sub>py</sub>-Bindungslängen der beiden Komplexe sind gleich. Die Cu-N<sub>gua</sub>-Bindungslänge beträgt dabei 2.029(3) Å (**K21**) und 2.024(3) Å (**K22**) und ist gleich groß wie die Cu-N<sub>py</sub>-Bindungslänge (2.041(3) Å in **K21**, 2.032(3) Å in **K22**). Die Cu-Cl-Bindung in **K21** (2.191(1) Å) ist erwartungsgemäß kürzer als die Cu-Br-Bindung in **K22** (2.268(1) Å) und mit den unterschiedlichen van-der-Waals-Radien der Halogenatome zu begründen.<sup>[212]</sup>

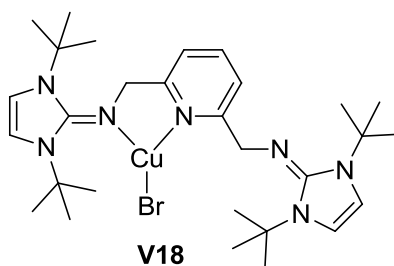
Die Ladungsdelokalisierung innerhalb der koordinierenden Guanidineinheit ist gering, was durch die niedrigen ρ-Werte (0.94 in **K21** und 0.95 in **K22**) verdeutlicht wird. Die Ladungsdelokalisierung innerhalb der freien Guanidineinheit (ρ': 0.93 in **K21**, 0.92 in **K22**) ist dabei erwartungsgemäß noch geringer. Auch in der Intraguanidinverdrillung, die charakteristisch für die DMEG-Einheit wenig ausgeprägt ist, ist ein Unterschied zwischen der koordinierenden und der freien Guanidineinheit festzustellen. So ist die Intraguanidinverdrillung der freien Guanidineinheit (18.7(av) ° in **K21** und **K22**) geringfügig stärker ausgeprägt als die Intraguanidinverdrillung der koordinierenden Guanidineinheit (15.1(av) ° in **K21** und **K22**).

Tabelle 6.4: Ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel [°], Ebenenwinkel [°] und Strukturparameter  $\rho$  der Komplexe **K21** und **K22**

	<b>K21</b> [Cu(DMEG <sub>2</sub> dmpy)Cl] ·1.5 MeCN	<b>K22</b> [Cu(DMEG <sub>2</sub> dmpy)Br] ·1.5 MeCN
<i>Bindungslängen [Å]</i>		
Cu-N <sub>gua</sub>	2.029(3)	2.024(3)
Cu-N <sub>py</sub>	2.041(3)	2.032(3)
Cu-X	2.191(1)	2.268(1)
<i>Bindungswinkel [°]</i>		
N <sub>gua</sub> -Cu-N <sub>py</sub>	83.2(2)	83.6(2)
N <sub>gua</sub> -Cu-X	140.3(1)	140.0(1)
N <sub>py</sub> -Cu-X	136.0(1)	135.8(1)
<i>Strukturparameter <math>\rho</math></i>		
$\rho$	0.94	0.95
$\rho'$ <sup>a)</sup>	0.93	0.92
$\angle$ (N <sub>amin,gua</sub> C <sub>3</sub> ,C <sub>gua</sub> N <sub>3</sub> )	15.1(av)	15.1(av)
$\angle$ (N <sub>amin,gua</sub> C <sub>3</sub> ,C <sub>gua</sub> N <sub>3</sub> )' <sup>a)</sup>	18.7(av)	18.7(av)

<sup>a)</sup> Werte für die nicht koordinierende Guanidineinheit

In der Arbeitsgruppe von Tamm wurde 2007 ein zu **K22** analoger Komplex (**V18**, Abbildung 6.7) mit dem Imidazolin-2-iminliganden 2,6-Bis[(1,3-di-*tert*-butylimidazolin-2-imino)-methyl]pyridin (TL<sup>*t*Bu</sup>) publiziert; ausgewählte geometrische Daten dieses Komplexes sind in Tabelle 6.5 aufgelistet.<sup>[246]</sup>

Abbildung 6.7: Vergleichskomplex [Cu(TL<sup>*t*Bu</sup>)Br] (**V18**)<sup>[246]</sup>

Der Imidazolin-2-iminligand TL<sup>*t*Bu</sup> koordiniert wie DMEG<sub>2</sub>dmpy über die Pyridin- und eine Imidazolin-2-imineinheit, mit Koordination eines Bromidoliganden entsteht ein trigonalplanarer Koordinationspolyeder. Die N-Cu-N- und N-Cu-Br-Bindungswinkel in **K22** und **V18** weisen keine deutlichen Unterschiede auf.

Aufgrund des unterschiedlichen Donorcharakters der DMEG-Einheit von DMEG<sub>2</sub>dmpy und der Imidazolin-2-imineinheit von TL<sup>*t*Bu</sup> beobachtet man hingegen Unterschiede in den

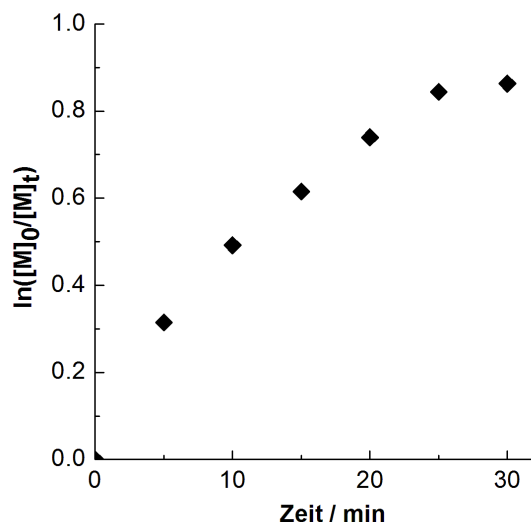
Bindungslängen. So ist die Cu-N<sub>imin</sub>-Bindung in **V18** (1.963(2) Å) kürzer als die Cu-N<sub>gua</sub>-Bindung in **K22** (2.024(3) Å). Demgegenüber ist die Cu-N<sub>py</sub>-Bindungslänge in **K22** (2.032(3) Å) kleiner als in **V18** (2.086(2) Å). Diese Beobachtungen in den Bindungslängen bekräftigen die in der Literatur beschriebene höhere Donorstärke einer Imidazolin-2-imineinheit gegenüber einer gesättigten Guanidgruppe.<sup>[247,248]</sup>

**Tabelle 6.5: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] des Komplexes V18<sup>[246]</sup>**

<b>V18</b>			
[Cu(TL <sup>tBu</sup> )Br]			
<i>Bindungslängen [Å]</i>	<i>Bindungswinkel [°]</i>		
Cu-N <sub>imin</sub>	1.963(2)	N <sub>imin</sub> -Cu-N <sub>py</sub>	83.7(1)
Cu-N <sub>py</sub>	2.086(2)	N <sub>imin</sub> -Cu-Br	142.0(1)
Cu-Br	2.275(1)	N <sub>py</sub> -Cu-Br	134.2(1)

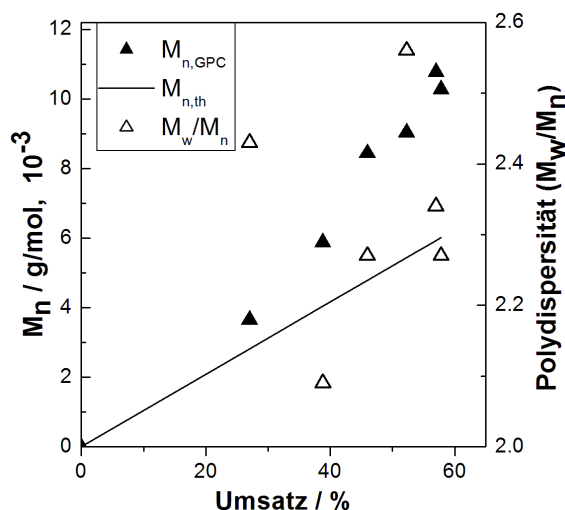
### 6.2.2 Styrol-ATRP mit den Kupferkatalysatoren der Liganden TMG<sub>2</sub>dmpy und DMEG<sub>2</sub>dmpy

Die Aktivität von TMG<sub>2</sub>dmpy wurde mit CuBr als Kupferquelle in der ATRP von Styrol untersucht. Der Katalysator wurde in Anlehnung an die aus der Literatur erwartete vierfach koordinierte Aktivatorstruktur *in situ* aus einem Äquivalent Ligand und einem Äquivalent CuBr generiert.<sup>[102,106,111,121]</sup> Bei dieser kinetischen Studie wurde PEBr als Initiator verwendet. Die Polymerisationstemperatur betrug 110 °C. Bei der Durchführung dieser Polymerisation wurde eine deutliche Farbänderung und Trübung der Reaktionslösung von orangefarben nach grün direkt nach Zugabe des Initiators beobachtet. Daraus kann man folgern, dass der Kupfer(I)-Komplex bereits bei Raumtemperatur mit dem Initiator unter Halogentransfer reagiert und die Reaktionslösung freie Radikale enthält, noch bevor die Reaktion gestartet wird. Zudem fällt die dabei entstehende Kupfer(II)-Spezies aus dem Reaktionsmedium aus. Das Ergebnis dieser kinetischen Untersuchung ist in den Abbildung 6.8 und 6.9 gezeigt. Aus dem semilogarithmischen Umsatz-Zeit-Diagramm wird zunächst deutlich, dass die Polymerisation nicht einer Kinetik erster Ordnung folgt und die Radikalkonzentration während der Polymerisation somit nicht konstant ist. Vielmehr entspricht der vorliegende Verlauf einer Polymerisation bei der Abbruchreaktionen auftreten.<sup>[26]</sup> Dabei kommt die Polymerisation nach 30 Minuten und einem Umsatz von 58% nahezu komplett zum Erliegen.



**Abbildung 6.8:** Semilogarithmische Auftragung des Umsatzes gegen die Zeit der Styrol-ATRP mit  $\text{TMG}_2\text{dmpy}$  und  $\text{CuBr}$  als Katalysator und  $\text{PEBr}$  als Initiator bei  $110\text{ }^\circ\text{C}$ . Verhältnis Styrol: $\text{TMG}_2\text{dmpy}$ : $\text{CuBr}$ : $\text{PEBr}$  = 100:1:1:1

Die mittleren Molmassen steigen zwar nahezu linear mit dem Umsatz sind jedoch erheblich größer als die theoretischen Molmassen (Abbildung 6.9). Die Initiatoreffizienz ( $f = 0.56$ ) deutet auf eine geringe Deaktivierungsrate hin. Neben der Abweichung der mittleren Molmassen von den theoretischen Molmassen sprechen auch die Polydispersitäten für eine unkontrollierte Polymerisation. Nach den Polydispersitäten ( $>2.0$ ) zu urteilen, erfolgt die Polymerisation nach dem Mechanismus der freien radikalischen Polymerisation (Tabelle 6.6)



**Abbildung 6.9:** Verlauf der mittleren Molmassen ( $M_{n,\text{GPC}}$ ), der theoretischen Molmassen ( $M_{n,\text{th}}$ ) und der Polydispersität mit dem Umsatz für die Styrol-ATRP mit  $\text{TMG}_2\text{dmpy}$  und  $\text{CuBr}$  als Katalysator und  $\text{PEBr}$  als Initiator bei  $110\text{ }^\circ\text{C}$ . Verhältnis Styrol: $\text{TMG}_2\text{dmpy}$ : $\text{CuBr}$ : $\text{PEBr}$  = 100:1:1:1

**Tabelle 6.6: Umsatz,  $M_{n, \text{GPC}}$ ,  $M_{n, \text{th}}$  und  $M_w/M_n$  für die Kinetik der Styrol-ATRP mit  $\text{TMG}_2\text{dmpy}$  /  $\text{CuBr}$  und  $\text{PEBr}$  bei 110 °C nach 20 und 30 Minuten. Styrol: $\text{TMG}_2\text{dmpy}$ : $\text{CuBr}$ : $\text{PEBr}$  = 100:1:1:1**

t [min]	Umsatz [%]	$M_{n, \text{GPC}}$ [g/mol]	$M_{n, \text{th}}$ [g/mol]	$M_w/M_n$
20	52	9030	5440	2.56
30	58	10300	6020	2.27

Die durch die langsame Deaktivierung verursachte schlechte Polymerisationskontrolle kann mit der bei der Injektion gemachten Farbänderung und Trübung erklärt werden. So impliziert die Farbänderung, dass der Kupfer(I)-Komplex (Aktivator) bereits bei Raumtemperatur mit dem Initiator unter Entstehung der Kupfer(II)-Spezies (Deaktivator) reagiert. Diese Feststellung wiederum kann mit einer hohen Halogenaffinität des Aktivator-Komplexes und einer hohen Stabilität des Deaktivator-Komplexes in Verbindung gebracht werden. Eine hohe Halogenaffinität des Aktivator-Komplexes und eine hohe Stabilität des Deaktivator-Komplexes sind maßgebliche Eigenschaften des Katalysatorsystems, die eine hohe Aktivität des Katalysators bedingen.<sup>[29,30,31]</sup> Dass die Kontrolle über die radikalische Polymerisation gering ist, resultiert aus der schlechten Löslichkeit der Kupfer(II)-Spezies und damit aus dessen Entzug aus dem Polymerisationsmedium, wodurch es zu einer ungenügenden Deaktivierung kommt. Ist die Deaktivierungsrate gering, treten vermehrt Abbruchreaktionen auf, die zur beobachteten Polymerisationskinetik führen.

Aufgrund der niedrigeren Aktivität von Systemen auf Chlorid-Basis, die auf die stärkere C-Cl-Bindung zurückzuführen ist,<sup>[27,38,103]</sup> wurde die Polymerisation mit  $\text{TMG}_2\text{dmpy}$  mit  $\text{CuCl}$  als Kupferquelle und  $\text{PECl}$  als Initiator unter der Motivation einer Verbesserung der Polymerisationskontrolle durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Studie sind in Tabelle 6.7 zusammengefasst. Da auch bei dieser Polymerisation eine Farbänderung und Trübung nach Zugabe des Initiators beobachtet wurde, ist auch hier von einer geringen Deaktivierungsrate auszugehen. Die Polymerisation mit dem System auf Chlorid-Basis verläuft ebenfalls sehr schnell (95% Umsatz nach 45 Minuten), weist jedoch nicht wie gewünscht eine verbesserte Polymerisationskontrolle auf. Die mittlere Molmasse ist auch hier viel höher als die theoretische und auch die Polydispersität weist mit einem Wert von 2.21 auf eine unkontrollierte ATRP hin. Diese Ergebnisse bestätigen die geringe Deaktivierungsrate.

**Tabelle 6.7: Ergebnisse der Styrol-Polymerisationen mit Ligand /  $\text{CuCl}$  als Katalysatorsystem und  $\text{PECl}$  als Initiator bei 110 °C. Verhältnis Styrol:Ligand: $\text{CuCl}$ : $\text{PECl}$  = 100:1:1:1**

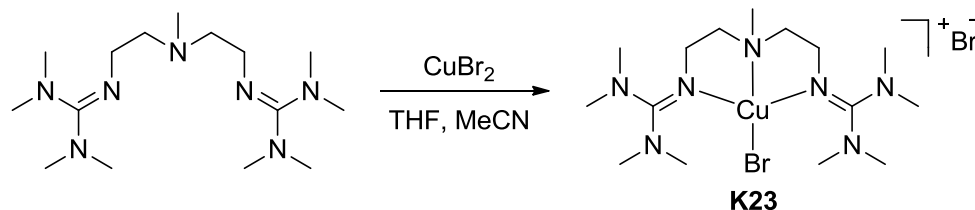
Katalysator	t [min]	Umsatz [%]	$M_{n, \text{GPC}}$ [g/mol]	$M_{n, \text{th}}$ [g/mol]	$M_w/M_n$
$\text{TMG}_2\text{dmpy}$ / $\text{CuCl}$	45	95	23260	9900	2.21
$\text{DMEG}_2\text{dmpy}$ / $\text{CuCl}$	240	>98	36300	10300	1.73

Im Rahmen dieser Aktivitätsuntersuchung des Systems  $\text{TMG}_2\text{dmpy} / \text{CuCl}$  wurde auch die Aktivität des Katalysators  $\text{DMEG}_2\text{dmpy} / \text{CuCl}$  getestet. Auch hier wurde nach Zugabe des Initiators eine Farbänderung und Trübung beobachtet. Hierbei wird nach 240 Minuten ein Umsatz über 98% erreicht, womit dieses System eine etwas geringere Aktivität aufweist als  $\text{TMG}_2\text{dmpy} / \text{CuCl}$ . Auch mit  $\text{DMEG}_2\text{dmpy} / \text{CuCl}$  ist die ATRP aufgrund einer geringen Deaktivierungsrate unkontrolliert, mit zu hohen mittleren Molmassen und einer Polydispersität deutlich über 1.5 (Tabelle 6.7). Demgemäß kann man folgern, dass sich die Guanidineinheit deutlich auf die Aktivität des entsprechenden Katalysators und nur wenig auf die Polymerisationskontrolle auswirkt.

In Kapitel 1.2.3 wurden literaturbekannte ATRP-Katalysatorsysteme mit dreizähligen Liganden vorgestellt. Darunter waren auch die Diiminopyridinliganden **31** und **33**.<sup>[48]</sup> Das Katalysatorsystem **31** /  $\text{CuBr}$  katalysiert die Styrol-Polymerisation, jedoch ist diese ebenso wie die Polymerisation mit  $\text{TMG}_2\text{dmpy} / \text{CuBr}$  unkontrolliert. Das System **33** /  $\text{CuBr}$  weist keine Aktivität in der Styrol-ATRP auf.<sup>[122]</sup> Folglich scheinen dreizählige symmetrische Diimino- bzw. Bisguanidinpyridinliganden Eigenschaften aufzuweisen, die sich negativ auf die Polymerisationskontrolle auswirken.

### 6.2.3 Kupfer-Komplex mit $\text{TMG}_2\text{mdea}$

Der Komplex  $[\text{Cu}(\text{TMG}_2\text{mdea})\text{Br}]\text{Br}$  (**K23**) entsteht durch die Umsetzung eines Äquivalents  $\text{TMG}_2\text{mdea}$  mit  $\text{CuBr}_2$  in einem Lösungsmittelgemisch aus THF und Acetonitril (Schema 6.3). Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse werden nach Eindiffundieren von Diethylether erhalten. Der Komplex kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe  $Pnma$ , dabei befindet sich in der asymmetrischen Einheit ein halbes Komplexmolekül. Die Strukturdaten sind in Tabelle 6.8 zusammengefasst.



Schema 6.3: Synthese des Komplexes  $[\text{Cu}(\text{TMG}_2\text{mdea})\text{Br}]\text{Br}$  (**K23**)

**K23** ist ein Komplexsalz, das aus dem Komplex-Kation  $[\text{Cu}(\text{TMG}_2\text{mdea})\text{Br}]^+$  und Bromid als Gegenion besteht. Die in Abbildung 6.10 dargestellte Molekülstruktur der kationischen Einheit zeigt, dass das Kupferzentrum von allen drei Donoratomen des dreizähligen  $\text{TMG}_2\text{mdea}$ -Liganden und einem Bromidoliganden koordiniert wird. Das vierfach

koordinierte Kupferzentrum weist dabei eine verzerrt quadratisch-planare Koordinationsgeometrie auf. Der  $\tau_4$ -Wert<sup>[204]</sup> beträgt 0.31.

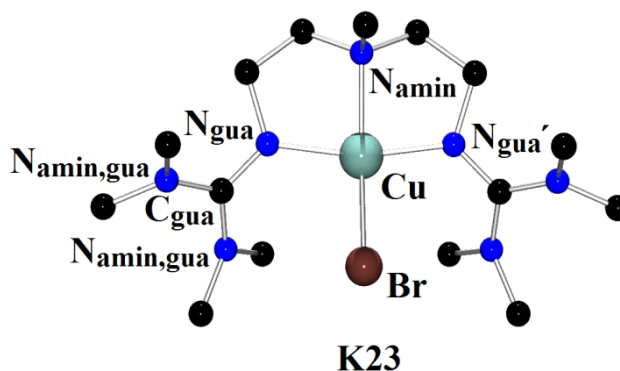


Abbildung 6.10: Molekülstruktur des Komplexkations  $[\text{Cu}(\text{TMG}_2\text{mdea})\text{Br}]^+$  in Kristallen von K23

Die vorliegende Verzerrung wird bei der Betrachtung der Seitenansicht der kationischen Einheit deutlich (Abbildung 6.11). Dabei fällt auf, dass der Bromidoligand den beiden Guanidinliganden ausweicht, indem er aus der  $\text{CuN}_3$ -Ebene herausragt, was in einem  $\text{N}_{\text{amin}}\text{-Cu-Br}$ -Bindungswinkel von  $153.8(2)^\circ$  resultiert, der deutlich kleiner ist als  $180^\circ$  in einer idealen quadratisch-planaren Geometrie. Auch der  $\text{N}_{\text{gua}}\text{-Cu-}\text{N}_{\text{gua}'}$ -Bindungswinkel weicht mit  $161.8(2)^\circ$  deutlich von dem Idealwert von  $180^\circ$  ab, dies ist mit dem hohen sterischen Anspruch der Guanidineinheiten zu begründen. Die Bisswinkel betragen  $83.2(1)^\circ$ , die  $\text{N}_{\text{gua}}\text{-Cu-Br}$ -Bindungswinkel  $98.8(1)^\circ$ .

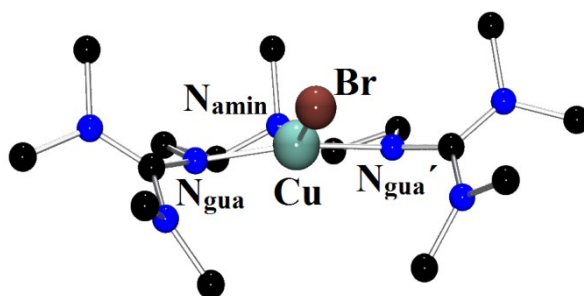


Abbildung 6.11: Seitenansicht des Komplexkations  $[\text{Cu}(\text{TMG}_2\text{mdea})\text{Br}]^+$  von K23

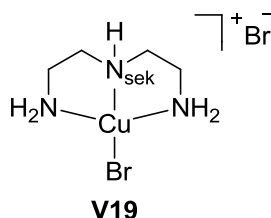
Die  $\text{Cu-N}_{\text{gua}}$ -Bindungslängen sind mit  $1.974(3) \text{ \AA}$  signifikant kleiner als die  $\text{Cu-N}_{\text{amin}}$ -Bindungslänge ( $2.022(4) \text{ \AA}$ ). Die  $\text{Cu-Br}$ -Bindungslänge beträgt  $2.377(1) \text{ \AA}$ .

Die Ladungsdelokalisierung innerhalb der Guanidineinheit ist mit einem  $\rho$ -Wert von 0.99 hoch, und man beobachtet eine ausgeprägte Intraguanidinverdrillung ( $\text{N}_{\text{amin,gua}}\text{C}_3\text{,C}_{\text{gua}}\text{N}_3$ :  $33.3(\text{av})^\circ$ ).

**Tabelle 6.8: Ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel [°], Ebenenwinkel [°] und Strukturparameter  $\rho$  und  $\tau_4$  des Komplexes **K23****

<b>K23</b>			
[Cu(TM <sub>G</sub> <sub>2</sub> mdea)Br]Br			
Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Cu-N <sub>gua</sub>	1.974(3)	N <sub>gua</sub> -Cu-N <sub>amin</sub>	83.2(1)
Cu-N <sub>amin</sub>	2.022(4)	N <sub>gua</sub> -Cu-N <sub>gua</sub>	161.8(2)
Cu-Br	2.377(1)	N <sub>gua</sub> -Cu-Br	98.8(1)
		N <sub>amin</sub> -Cu-Br	153.8(2)
Ebenenwinkel [°]		Strukturparameter $\rho$ und $\tau$	
$\angle$ (N <sub>amin,gua</sub> C <sub>3</sub> ,C <sub>gua</sub> N <sub>3</sub> )	33.3(av)	$\rho$	0.99
		$\tau_4$	0.31

Das in **K23** vorgefundene Strukturmotiv wurde auch bei der Umsetzung des Aminliganden Bis(2-aminoethyl)amin (daes) mit CuBr<sub>2</sub> unter Entstehung des Komplexes [Cu(daes)Br]Br (**V19**, Abbildung 6.12) gefunden, der in der Literatur beschrieben wurde.<sup>[249]</sup> Ausgewählte geometrische Daten für **V19** sind in Tabelle 6.9 aufgeführt. Das vierfach koordinierte Kupferzentrum in **V19** weist wie in **K23** eine verzerrt quadratisch-planare Koordinationsgeometrie auf. Dabei deuten die  $\tau_4$ -Werte der beiden Komplexe an, dass **K23** ( $\tau_4 = 0.31$ ) stärker verzerrt ist als **V19** ( $\tau_4 = 0.17$ ). Bestätigt wird das vor allem durch den N<sub>amin</sub>-Cu-Br bzw. den N<sub>sek</sub>-Cu-Br-Bindungswinkel. Dabei weicht der N<sub>amin</sub>-Cu-Br-Bindungswinkel in **K23** (153.8(2) °) deutlich, der N<sub>sek</sub>-Cu-Br-Bindungswinkel (171.7(9) °) in **V19** hingegen gering von dem Idealwert von 180 ° in einer quadratisch-planaren Koordinationsgeometrie ab. Folglich führt wie erwartet der sterische Anspruch der Guanidineinheiten zu der oben beschriebenen Orientierung des Bromidoliganden. Die restlichen Bindungswinkel der Koordinationspolyeder von **K23** und **V19** weisen keine signifikanten Unterschiede auf.

**Abbildung 6.12: Vergleichskomplex [Cu(daes)Br]Br (**V19**)<sup>[249]</sup>**

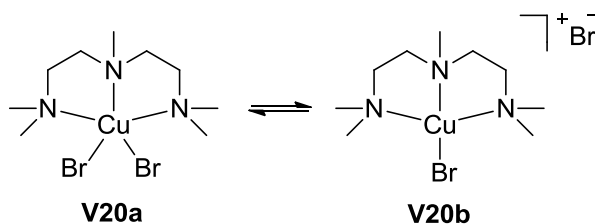
Bei den Bindungslängen von **K23** und **V19** können Unterschiede festgestellt werden, die auf die unterschiedlichen N-Donoren zurückzuführen sind. Dabei ist die Cu-N<sub>gua</sub>-Bindung in **K23** (1.974(3) Å) kürzer als die Cu-NH<sub>2</sub>-Bindung in **V19** (2.002(3) Å). Demgegenüber ist die Cu-N<sub>amin</sub>-Bindungslänge in **K23** (2.022(4) Å) größer als die Cu-N<sub>sek</sub>-Bindungslänge in **V19**

(1.977(2) Å). Die Cu-Br-Bindungslängen in **K23** (2.377(1) Å) und in **V19** (2.395(2) Å) sind nahezu gleich.

**Tabelle 6.9: Ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel [°] und Strukturparameter  $\tau_4$  des Komplexes V19<sup>[249]</sup>**

<b>V19</b>			
[Cu(daes)Br]Br			
<i>Bindungslängen [Å]</i>		<i>Bindungswinkel [°]</i>	
Cu-N <sub>sek</sub>	1.977(2)	N <sub>sek</sub> -Cu-NH <sub>2</sub>	84.1(3)
Cu-NH <sub>2</sub>	2.002(9)	NH <sub>2</sub> -Cu-NH <sub>2</sub>	163.7
Cu-Br	2.395(2)	NH <sub>2</sub> -Cu-Br	96.7(2)
<i>Strukturparameter <math>\tau</math></i>		N <sub>sek</sub> -Cu-Br	171.7(9)
$\tau_4$	0.17		

Mit dem in der ATRP bekannten dreizähligen Liganden *N,N,N',N'',N''*-Pentamethyldiethylentriamin (PMDETA) wurde anders als mit dem Guanidinliganden TMG<sub>2</sub>mdea ein fünffach koordinierter neutraler Kupfer(II)-Komplex strukturell charakterisiert, der eine quadratisch-pyramidale Koordinationsgeometrie aufweist (**V20a**, Abbildung 6.13).<sup>[250]</sup> Dieser Komplex wurde direkt aus der Reaktionslösung der ATRP von Methylmethacrylat und somit aus einem unpolaren Medium erhalten. EXAFS-Untersuchungen an diesem Komplex haben jedoch gezeigt, dass dieser neutrale Kupfer-Komplex mit der Koordinationszahl fünf in polaren Lösungsmitteln wie Methanol oder Wasser nicht die einzige Spezies ist, sondern daneben auch eine zu **K23** analoge Struktur (**V20b**, Abbildung 6.13) vorliegt.<sup>[251]</sup>



**Abbildung 6.13: Kupfer(II)-Komplexe mit dem Liganden PMDETA, die mittels Röntgenstrukturanalyse (V20a) und mittels EXAFS-Spektroskopie (V20b) charakterisiert bzw. identifiziert wurden<sup>[250,251]</sup>**

Die Studien zu der Struktur des Kupfer(II)-Bromidokomplexes mit PMDETA legen die Vermutung nahe, dass auch mit TMG<sub>2</sub>mdea in unpolaren Medien ein fünffach koordinierter Komplex vorliegen kann. Im Rahmen dieser Fragestellung sind weitere Untersuchungen zu der Struktur dieses Komplexes in unpolaren Lösungsmitteln geplant.

### 6.2.4 Styrol- und Methylmethacrylat-ATRP mit dem Kupferkatalysator des Liganden TMG<sub>2</sub>mdea

Analog zu dem dreizähligen Liganden TMG<sub>2</sub>dmpy wurde die Kinetik der Styrol-ATRP mit TMG<sub>2</sub>mdea unter Verwendung von CuBr als Kupferquelle und PEBr als Initiator betrachtet. Das Verhältnis Styrol/TMG<sub>2</sub>mdea/CuBr/PEBr betrug wiederum 100/1/1/1 und die Reaktionstemperatur 110 °C. Anders als mit TMG<sub>2</sub>dmpy wird hier nicht sofort nach Injektion des Initiators, sondern erst mit fortschreitender Polymerisation eine Farbänderung der Polymerisationslösung (von nahezu farblos nach grün) beobachtet.

Die Polymerisation folgt mit einer Geschwindigkeitskonstante der Polymerisation ( $k_{app}$ ) von  $9.38 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  bis zu einer Polymerisationszeit von 90 Minuten, wie für die ATRP erwartet, einer Kinetik erster Ordnung in Bezug auf die Monomerkonzentration (Abbildung 6.14). Anschließend ist eine Abweichung zu höheren Umsätzen zu beobachten. Nach zwei Stunden wird ein Umsatz von 68% erreicht. Analog zu der Polymerisation mit den zweizähligen Liganden TMGd'pae und TMGpyre (Kapitel 5.2) kann die Abweichung von der Kinetik erster Ordnung mit einer schlechten Löslichkeit und Akkumulation des Deaktivator-Komplexes erklärt werden, die durch einen Farbwechsel der Reaktionslösung im Verlauf der Polymerisation sichtbar wird. Diese führt zu einer geringen Deaktivierungsrate und damit zu einem Anstieg der Radikalkonzentration, die wiederum zu Abbruchreaktionen führt.

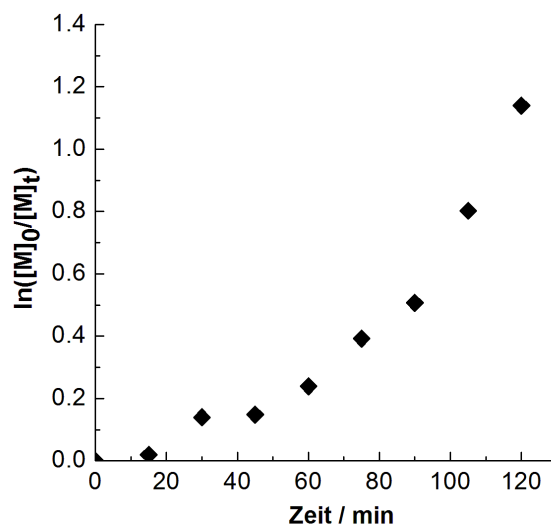
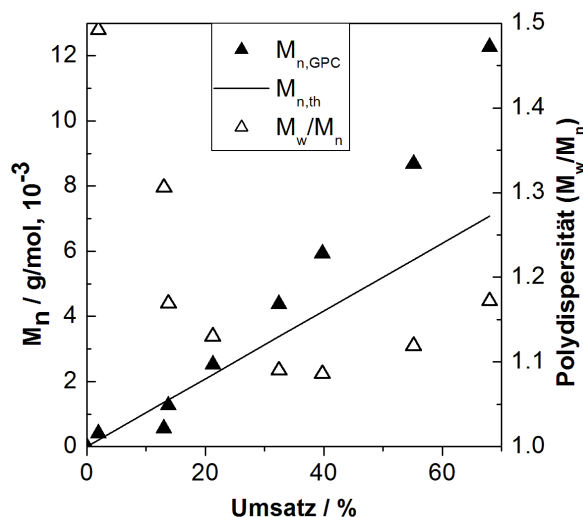


Abbildung 6.14: Semilogarithmische Auftragung des Umsatzes gegen die Zeit der Styrol-ATRP mit TMG<sub>2</sub>mdea und CuBr als Katalysator und PEBr als Initiator bei 110 °C. Verhältnis Styrol:TMG<sub>2</sub>mdea:CuBr:PEBr = 100:1:1:1

Die Auftragung der mittleren Molmassen im Vergleich zu den theoretischen Molmassen zeigt, dass die mittlere Molmasse linear mit dem Umsatz steigt, jedoch entscheidend höher ist als die theoretische Molmasse (Abbildung 6.15). Die Initiatoreffizienz bestätigt mit einem Wert von 0.59 eine langsame Deaktivierung.



**Abbildung 6.15:** Verlauf der mittleren Molmassen ( $M_{n,GPC}$ ), der theoretischen Molmassen ( $M_{n,th}$ ) und der Polydispersität mit dem Umsatz für die Styrol-ATRP mit  $TMG_2mdea$  und  $CuBr$  als Katalysator und  $PEBr$  als Initiator bei  $110\text{ }^\circ\text{C}$ . Verhältnis Styrol: $TMG_2mdea$ : $CuBr$ : $PEBr$  = 100:1:1:1

Die Polydispersität sinkt mit dem Umsatz zunächst wie erwartet auf einen Wert von 1.09 und steigt anschließend auf einen Wert von 1.17 (Tabelle 6.10). Dieses Ergebnis bei der Polydispersität deutet darauf hin, dass Nebenreaktionen mit fortschreitender Polymerisation in geringem Maße zunehmen. Insgesamt ist die Polymerisationskontrolle trotz der Abweichung der mittleren von den theoretischen Molmassen gut.

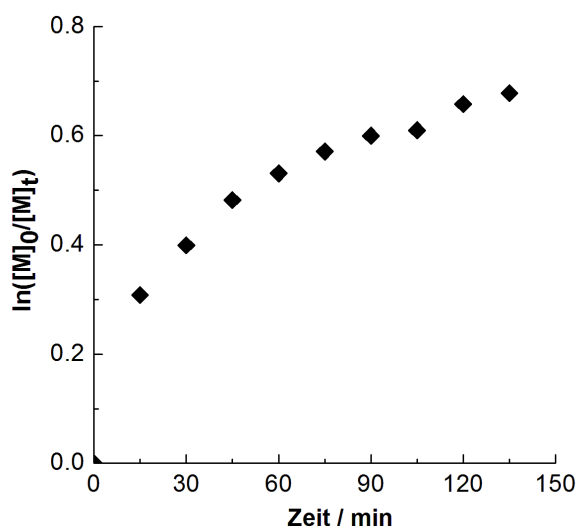
**Tabelle 6.10:** Umsatz,  $M_{n,GPC}$ ,  $M_{n,th}$  und  $M_w/M_n$  für die Kinetik der Styrol-ATRP mit  $TMG_2mdea$  /  $CuBr$  und  $PEBr$  bei  $110\text{ }^\circ\text{C}$  nach 90 und 120 Minuten. Styrol: $TMG_2mdea$ : $CuBr$ : $PEBr$  = 100:1:1:1

t [min]	Umsatz [%]	$M_{n,GPC}$ [g/mol]	$M_{n,th}$ [g/mol]	$M_w/M_n$
90	40	5930	4140	1.09
120	68	12270	7080	1.17

Der Kupferkatalysator des aliphatischen dreizähligen Liganden  $PMDETA$ , deren Kupfer(II)-Komplexe oben bereits vorgestellt wurden, wurde von Matyjaszewski et al. unter denselben Bedingungen in der ATRP untersucht wie der Kupfer-Komplex von  $TMG_2mdea$ . Der Vergleich der Aktivitäten der beiden Katalysatoren soll zeigen, ob die Aktivität des Guanidinliganden aufgrund der höheren Donorstärke wie erwartet höher ist.<sup>[103]</sup> Die ATRP von Styrol mit  $PMDETA$  folgt einer Kinetik erster Ordnung, wobei nach zwei Stunden ein Umsatz von 95% erreicht wird. Damit weist die ATRP mit  $PMDETA$  /  $CuBr$  in Bezug auf den Umsatz eine höhere Aktivität auf. Die mittlere Molmasse steigt bei der Polymerisation mit  $PMDETA$  /  $CuBr$  linear mit dem Umsatz und weicht nicht von der theoretischen Molmasse ab. Die Polydispersität sinkt zunächst auf einen Wert von 1.25 und steigt mit fortlaufender Polymerisation auf einen Wert von 1.35.<sup>[111]</sup> Folglich ist die ATRP mit  $TMG_2mdea$  /  $CuBr$  ( $M_w/M_n$  = 1.09 - 1.17) trotz der geringen Deaktivierungsrate kontrollierter

als die ATRP mit PMDETA. Insgesamt scheint sich die höhere Donorstärke des Liganden  $\text{TMG}_2\text{mdea}$  gegenüber PMDETA nicht wie erwartet positiv auf die Aktivität, sondern auf die Polymerisationskontrolle auszuwirken.

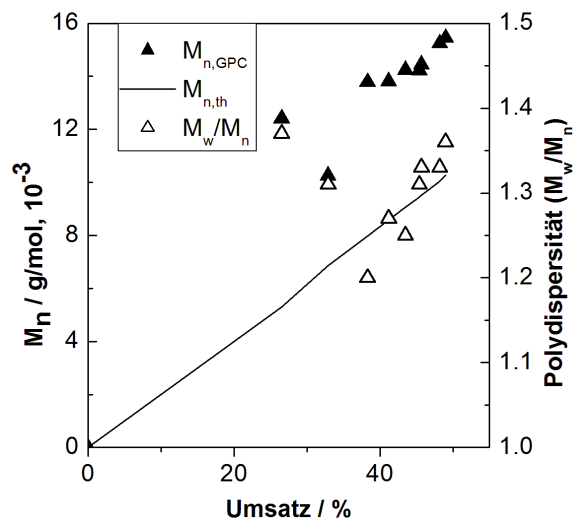
Um die Vielfältigkeit des Kupferkatalysators in Bezug auf die Anwendung in der ATRP zu untersuchen, wurde mit  $\text{TMG}_2\text{mdea} / \text{CuBr}$  auch die ATRP von Methylmethacrylat (MMA) durchgeführt. Bei der Polymerisation von Methylmethacrylat wurde das Katalysatorsystem  $\text{TMG}_2\text{mdea} / \text{CuBr}$  in Kombination mit Ethyl-2bromoisobutyrat (EBriB) als Initiator mit der zu Methylmethacrylat äquivalenten Volumenmenge Diphenylether (DPE) als Lösungsmittel verwendet.<sup>[63]</sup> Das Verhältnis der Hauptkomponenten MMA/ $\text{TMG}_2\text{mdea}$ / $\text{CuBr}$ /EBriB betrug 200/1/1/1. Polymerisiert wurde bei 90 °C.<sup>[229]</sup> Das semilogarithmische Umsatz-Zeit-Diagramm der Methylmethacrylat-ATRP ist in Abbildung 6.16 dargestellt. Die ATRP von Methylmethacrylat folgt unter den genannten Bedingungen nicht einer Kinetik erster Ordnung und weist somit keine Charakteristika der lebenden Polymerisation auf. Durch den geringen Anstieg des Umsatzes nach 60 Minuten wird deutlich, dass die Konzentration an freien Radikalen nach dieser Zeit deutlich abnimmt. Zu der Abnahme der Radikalkonzentration führen Abbruchreaktionen. Der nach 60 Minuten erreichte Umsatz von 41% steigt lediglich auf 49% nach 150 Minuten.



**Abbildung 6.16:** Semilogarithmische Auftragung des Umsatzes gegen die Zeit der Methylmethacrylat-ATRP mit  $\text{TMG}_2\text{mdea}$  und  $\text{CuBr}$  als Katalysator und EBriB als Initiator bei 90 °C. Verhältnis MMA: $\text{CuBr}$ : $\text{TMG}_2\text{mdea}$ :EBriB = 200:1:1:1, mit 4 mL Diphenylether

Die festgestellten auftretenden Terminierungsreaktionen führen dazu, dass die mittleren Molmassen höher sind als die theoretischen Molmassen, beide sind in Abbildung 6.17 gegen den Umsatz aufgetragen. Die Initiatoreffizienz ist dementsprechend gering mit einem Wert von 0.71. Die ebenfalls in Abbildung 6.17 aufgetragenen Polydispersitäten zeigen trotz der

Abbruchreaktionen mit 1.20 bis 1.37, dass die ATRP nicht ganz unkontrolliert ist (Tabelle 6.11).



**Abbildung 6.17:** Verlauf der mittleren Molmassen ( $M_{n,GPC}$ ), der theoretischen Molmassen ( $M_{n,th}$ ) und der Polydispersität mit dem Umsatz für die Methylmethacrylat-ATRP mit  $TMG_2mdea$  und  $CuBr$  als Katalysator und  $EBriB$  als Initiator bei  $90\text{ }^\circ\text{C}$ . Verhältnis  $MMA:TMG_2mdea:CuBr:EBriB = 200:1:1:1$ , mit 4 mL Diphenylether

**Tabelle 6.11:** Umsatz,  $M_{n,GPC}$ ,  $M_{n,th}$  und  $M_w/M_n$  für die Kinetik der MMA-ATRP mit  $TMG_2mdea / CuBr$  und  $EBriB$  bei  $90\text{ }^\circ\text{C}$  nach 45 und 135 Minuten

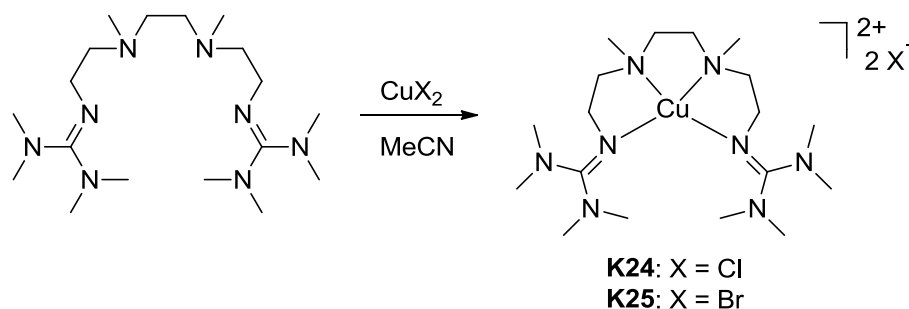
t [min]	Umsatz [%]	$M_{n,GPC}$ [g/mol]	$M_{n,th}$ [g/mol]	$M_w/M_n$
45	38	13780	7970	1.20
135	49	15450	10260	1.36

Auch bei der in der Literatur beschriebenen Methylmethacrylat-ATRP katalysiert durch  $PMDETA / CuBr$  mit  $EBriB$  als Initiator wird eine Abweichung von der Kinetik erster Ordnung beobachtet, dabei ist der Verlauf des Umsatzes in semilogarithmischen Koordinaten dem Verlauf bei der ATRP mit  $TMG_2mdea / CuBr$  sehr ähnlich. Bei der ATRP mit  $PMDETA / CuBr$  wird jedoch insgesamt ein höherer Umsatz (75%) erreicht.<sup>[111]</sup> Die Verläufe der mittleren Molmassen bei beiden Polymerisationen sind ebenfalls ähnlich. Die Polydispersitäten bei der Polymerisation mit  $TMG_2mdea / CuBr$  sind höher. Folglich weist das System  $TMG_2mdea / CuBr$  unter den genannten Bedingungen eine niedrigere Aktivität auf als  $PMDETA / CuBr$ . Diese niedrigere Aktivität ist aufgrund der höheren Donorstärke von  $TMG_2mdea$  unerwartet, kann jedoch auf die in höherem Maße auftretenden Abbruchreaktionen zurückgeführt werden.

## 6.3 Kupfer-Komplexe mit vierzähligen Guanidinliganden und deren Aktivität in der ATRP

### 6.3.1 Kupfer-Komplexe mit TMG<sub>2</sub>dmtrien

Um die Komplexe [Cu(TM<sub>G</sub><sub>2</sub>dmtrien)](Cl)<sub>2</sub>·3MeCN (**K24**) und [Cu(TM<sub>G</sub><sub>2</sub>dmtrien)](Br)<sub>2</sub>·3MeCN (**K25**) zu erhalten, wurde der Ligand TM<sub>G</sub><sub>2</sub>dmtrien in einem 1/1-Verhältnis mit CuCl<sub>2</sub> und CuBr<sub>2</sub> in Acetonitril umgesetzt (Schema 6.4). Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle werden nach Eindiffundieren von Diethylether erhalten. Der Komplex **K24** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*c*, Komplex **K25** monoklin in der Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*n*, wobei bei beiden Komplexen drei Moleküle Acetonitril in der asymmetrischen Einheit enthalten sind. Ausgewählte geometrische Daten der beiden Komplexe sind in Tabelle 6.12 zusammengefasst.



Schema 6.4: Synthese der Komplexe [Cu(TM<sub>G</sub><sub>2</sub>dmtrien)](Cl)<sub>2</sub>·3MeCN (**K24**) und [Cu(TM<sub>G</sub><sub>2</sub>dmtrien)](Br)<sub>2</sub>·3MeCN (**K25**)

In den Komplexen **K24** und **K25** wird das Kupferzentrum tetradentat vom Liganden koordiniert, zwei Halogenide fungieren als Gegenionen für die dikationische Einheit. Die beiden Komplexe sind in Bezug auf die Koordinationsgeometrie und die Bindungslängen identisch. Abbildung 6.18 zeigt exemplarisch die Komplexstruktur des Dikations [Cu(TM<sub>G</sub><sub>2</sub>dmtrien)]<sup>2+</sup> von **K25**. Die Koordinationsgeometrie ist in beiden Komplexen mit einem  $\tau_4$ -Wert von 0.36 verzerrt quadratisch-planar. Die Verzerrung wird in den Bindungswinkeln deutlich. Die Bisswinkel sind dabei mit Werten zwischen 84.9(1) und 86.6(2)° unbedeutend schmaler als die 90°, die für eine ideale quadratisch-planare Geometrie typisch sind. Der N<sub>gua</sub>-Cu-N<sub>gua</sub>'-Bindungswinkel (111.6(1)° in **K24** und **K25**) hingegen ist entscheidend weiter als 90°, was auf den sterischen Anspruch der Guanidingruppen zurückzuführen ist.

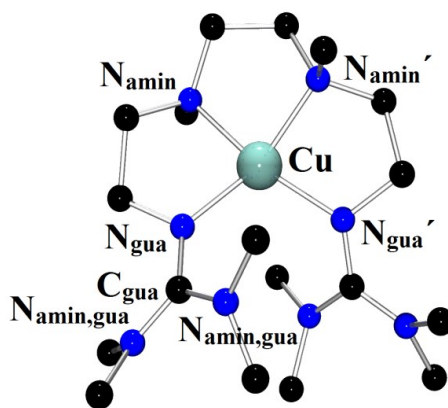


Abbildung 6.18: Molekülstruktur des Komplexkations  $[\text{Cu}(\text{TMG}_2\text{dmtrien})]^{2+}$  in Kristallen von **K25**

In beiden Komplexen ist die Cu-N<sub>gua</sub>-Bindung (1.950(3)-1.955(3) Å) deutlich kürzer als die Cu-N<sub>amin</sub>-Bindung (2.001(3)-2.045(3) Å).

Die Ladungsdelokalisierung innerhalb der Guanidineinheit ist gut mit  $\rho$ -Werten von 0.98 (**K24**) und 0.99 (**K25**), und auch die Intraguanidinverdrillung ist deutlich ausgeprägt (33.3(av) ° in **K24**, 33.4(av) ° in **K25**).

Tabelle 6.12: Ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel [°], Ebenenwinkel [°] und Strukturparameter  $\rho$  und  $\tau_4$  der Komplexe **K24** und **K25**

	<b>K24</b> [Cu(TMG <sub>2</sub> dmtrien)](Cl) <sub>2</sub> ·3MeCN	<b>K25</b> [Cu(TMG <sub>2</sub> dmtrien)](Br) <sub>2</sub> ·3MeCN
<i>Bindungslängen [Å]</i>		
Cu-N <sub>gua</sub>	1.950(2), 1.953(2)	1.950(3), 1.955(3)
Cu-N <sub>amin</sub>	2.003(2), 2.030(2)	2.001(3), 2.045(3)
<i>Bindungswinkel [°]</i>		
N <sub>gua</sub> -Cu-N <sub>amin</sub>	85.4(1), 85.1(1)	85.5(2), 84.9(1)
N <sub>gua</sub> -Cu-N <sub>gua'</sub>	111.6(1)	111.6(1)
N <sub>amin</sub> -Cu-N <sub>amin'</sub>	86.4(1)	86.6(2)
<i>Ebenenwinkel [°]</i>		
$\angle (\text{N}_{\text{amin,gua}}\text{C}_3, \text{C}_{\text{gua}}\text{N}_3)$	33.3(av)	33.4(av)
<i>Strukturparameter <math>\rho</math> und <math>\tau</math></i>		
$\rho$	0.98	0.99
$\tau_4$	0.36	0.36

Zu dem in **K24** und **K25** vorgefundenen Strukturmotiv gibt es nach aktuellem Kenntnisstand keine analogen Kupfer(II)-Komplexe mit neutralen N-Donorliganden, denn mit Kupfer(II)-halogeniden entstehen in den meisten Fällen fünffach koordinierte Komplexe, bei denen neben dem vierzähligen Liganden ein Halogenidoligand unter Bildung einer kationischen Einheit mit einem Halogenidion als Gegenion koordiniert. Dieser Strukturtyp ist in Abbildung 6.19 exemplarisch an dem strukturell charakterisierten Komplex  $[\text{Cu}(\text{HMTETA})\text{Br}]\text{Br}$  (**V21**) mit 1,1,4,7,10,10-Hexamethyltriethylentetramin (HMTETA) gezeigt.<sup>[250]</sup> Dieser Komplex ist jedoch wie **V20a** aus der Reaktionslösung der Polymerisation von Methylmethacrylat erhalten worden. Auch hierbei wäre denkbar, dass in polaren Lösungsmitteln Komplexe mit HMTETA entstehen, die eine dikationische Kupfereinheit aufweisen, so wie es in **K24** und **K25** der Fall ist.

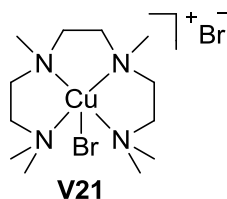


Abbildung 6.19: Strukturell charakterisierter Komplex  $[\text{Cu}(\text{HMTETA})\text{Br}]\text{Br}$  (**V21**)<sup>[250]</sup>

Betrachtet man unter der Vermutung, dass ein fünffach koordinierter Komplex möglich ist, die Struktur von **K25** in der raumfüllenden Darstellung (Abbildung 6.20), fällt auf, dass ein Bromidion zwar keine Bindung zum Kupferzentrum ausbildet, jedoch so nah an diesem ist, wie es der sterische Anspruch des Liganden zulässt. Der  $\text{Cu}\cdots\text{Br}$ -Abstand beträgt dabei 4.577(1) Å.

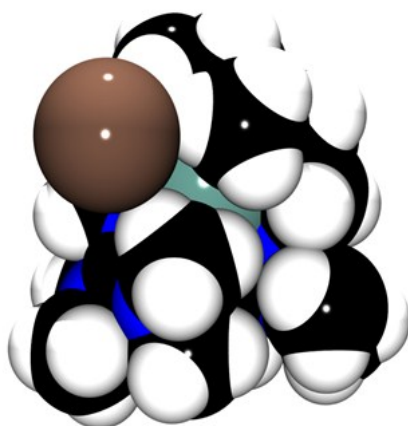
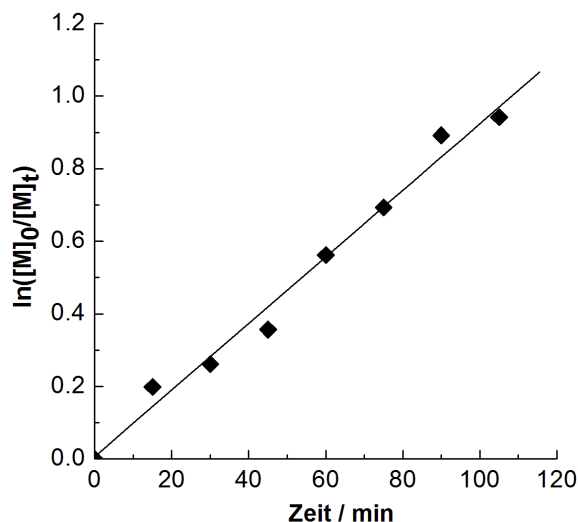


Abbildung 6.20: Raumfüllende Ansicht des Komplexations  $[\text{Cu}(\text{TMG}_2\text{dmtrien})\text{Br}]^+$  in den Kristallen von **K25**

Ungewöhnlich ist, dass eine solche Orientierung des Halogenidions in Komplex **K24** mit dem kleineren Chloridion nicht beobachtet wird. Dort beträgt der  $\text{Cu}\cdots\text{Cl}$ -Abstand 4.982(1) Å.

### 6.3.2 Styrol-ATRP mit Kupferkatalysatoren des Liganden TMG<sub>2</sub>dmtrien

Die Styrol-ATRP mit TMG<sub>2</sub>dmtrien wurde unter Verwendung von CuBr als Kupferquelle und PEBr als Initiator bei 110 °C durchgeführt. Das Verhältnis Styrol/TMG<sub>2</sub>dmtrien/CuBr/PEBr betrug 100/1/1/1. Die semilogarithmische Auftragung des Umsatzes gegen die Zeit zeigt durch die vorliegende Kinetik erster Ordnung, dass die Radikalkonzentration während der Polymerisation konstant ist (Abbildung 6.21). Nach 105 Minuten wird dabei ein Umsatz von 61% erreicht und  $k_{app}$  beträgt  $1.60 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .



**Abbildung 6.21:** Semilogarithmische Auftragung des Umsatzes gegen die Zeit der Styrol-ATRP mit TMG<sub>2</sub>dmtrien und CuBr als Katalysator und PEBr als Initiator bei 110 °C. Verhältnis Styrol:TMG<sub>2</sub>dmtrien:CuBr:PEBr = 100:1:1:1

Der durch die Kinetik festgestellte lebende Charakter der Polymerisation wird in der Betrachtung der Polydispersitäten und der mittleren Molmassen im Vergleich zu den theoretischen Molmassen durch eine geringe Polymerisationskontrolle abgewertet (Abbildung 6.22). Die mittleren Molmassen steigen zwar nahezu linear mit dem Umsatz, sind aber deutlich größer als die theoretischen Molmassen. Die deutliche Abweichung der mittleren von den theoretischen Molmassen wird durch eine Initiatoreffizienz von 0.59 quantifiziert und ist auf eine geringe Deaktivierungsrate zurückzuführen. Die Polydispersitäten sind höher als 1.6, (Tabelle 6.13) was auf einen unkontrollierten Charakter der Polymerisation hindeutet und mit der vermuteten geringen Deaktivierungsrate korrespondiert.

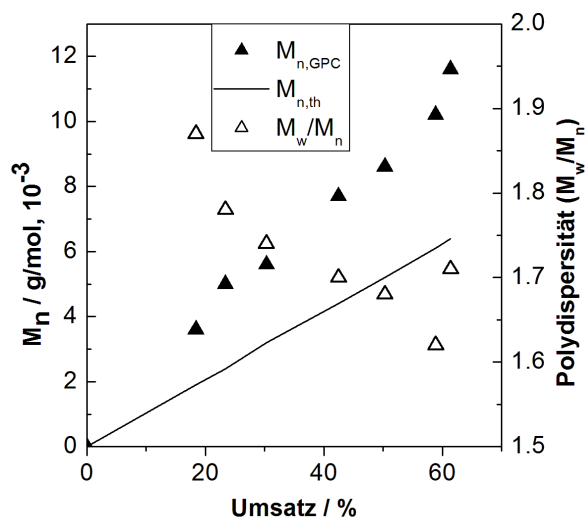


Abbildung 6.22: Verlauf der mittleren Molmassen ( $M_{n, \text{GPC}}$ ), der theoretischen Molmassen ( $M_{n, \text{th}}$ ) und der Polydispersität mit dem Umsatz für die Styrol-ATRP mit  $\text{TMG}_2\text{dmtrien}$  und  $\text{CuBr}$  als Katalysator und  $\text{PEBr}$  als Initiator bei  $110^\circ\text{C}$ . Verhältnis Styrol: $\text{TMG}_2\text{dmtrien}$ : $\text{CuBr}$ : $\text{PEBr}$  = 100:1:1:1

Tabelle 6.13: Umsatz,  $M_{n, \text{GPC}}$ ,  $M_{n, \text{th}}$  und  $M_w/M_n$  für die Kinetik der Styrol-ATRP mit  $\text{TMG}_2\text{dmtrien}$  /  $\text{CuBr}$  und  $\text{PEBr}$  bei  $110^\circ\text{C}$  nach 90 und 105 Minuten

t [min]	Umsatz [%]	$M_{n, \text{GPC}}$ [g/mol]	$M_{n, \text{th}}$ [g/mol]	$M_w/M_n$
90	59	10200	6100	1.62
105	61	11600	6400	1.71

Aufgrund des hohen sterischen Anspruchs des  $\text{TMG}_2\text{dmtrien}$ -Liganden, der in den Kupfer(II)-Komplexen eine Koordination des Halogens verhindert, sollte vertieft untersucht werden, wie das Halogen, das im Gleichgewicht übertragen wird, die Aktivität des Katalysators und die Polymerisationskontrolle der ATRP beeinflusst. Dazu wurden neben der kinetischen Untersuchung der Styrol-ATRP mit dem Katalysatorsystem  $\text{TMG}_2\text{dmtrien}$  /  $\text{CuBr}$  und dem Initiator  $\text{PEBr}$  Polymerisationsstudien mit  $\text{CuCl}$  als Kupferquelle und  $\text{PECl}$  als Initiator durchgeführt. Zudem wurde mit den Kupfersalzen  $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{BF}_4$  und  $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$  schwach-koordinierender Anionen sowohl mit dem Initiator  $\text{PECl}$  als auch mit  $\text{PEBr}$  polymerisiert, um diesen Einfluss noch weiter zu evaluieren. Die Polymerisationen wurden dabei beendet, wenn die Polymerisationslösung eine Viskosität aufwies, die ein Rühren unmöglich machte. Die Ergebnisse dieser Studien sind in Tabelle 6.14 aufgeführt.

**Tabelle 6.14: Ergebnisse der Polymerisationen von Styrol mit TMG<sub>2</sub>dmtrien mit unterschiedlichen Kupferquellen und Initiatoren bei 110 °C. Verhältnis Styrol:TMG<sub>2</sub>dmtrien:Kupferquelle:Initiator = 100:1:1:1**

Kupferquelle	Initiator	t [min]	Umsatz [%]	M <sub>n,GPC</sub> [g/mol]	M <sub>n,th</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
CuBr	PEBr	105	61	11600	6400	1.71
CuCl	PECl	180	83	7800	8600	2.12
[Cu(MeCN) <sub>4</sub> ]BF <sub>4</sub>	PECl	65	72	8200	7500	1.72
[Cu(MeCN) <sub>4</sub> ]PF <sub>6</sub>	PECl	90	93	6600	8600	1.63
[Cu(MeCN) <sub>4</sub> ]BF <sub>4</sub>	PEBr	115	72	19800	7500	1.87
[Cu(MeCN) <sub>4</sub> ]PF <sub>6</sub>	PEBr	115	72	21200	7500	1.89

Die Polymerisation mit CuCl und PECl verläuft langsamer als die Polymerisation mit CuBr und PEBr. Dabei weicht die mittlere Molmasse unwesentlich von der theoretischen ab, jedoch weist die Polydispersität mit einem Wert von 2.12 auf eine unkontrollierte Polymerisation hin. Der unkontrollierte Charakter der ATRP mit TMG<sub>2</sub>dmtrien / CuBr und PEBr als Initiator wird hingegen sowohl durch die mittlere Molmasse, die nahezu doppelt so hoch ist wie die theoretische, als auch durch einen Polydispersitätswert von 1.71 verdeutlicht. Bei den Polymerisationen, bei denen die Kupfersalze [Cu(MeCN)<sub>4</sub>]BF<sub>4</sub> und [Cu(MeCN)<sub>4</sub>]PF<sub>6</sub> in Kombination mit PECl verwendet werden, weichen die mittleren Molmassen vergleichsweise gering von den theoretischen Molmassen ab. Bei diesen Polymerisationen wird bereits nach kurzen Polymerisationsdauern ein hoher Umsatz erreicht. Dabei ist die Polymerisationskontrolle im Vergleich zur Polymerisation unter Verwendung von CuCl höher. Die Polymerisationen mit TMG<sub>2</sub>dmtrien / [Cu(MeCN)<sub>4</sub>]BF<sub>4</sub> und TMG<sub>2</sub>dmtrien / [Cu(MeCN)<sub>4</sub>]PF<sub>6</sub> in Kombination mit PEBr als Initiator liefern im Gegensatz zu den Polymerisationen mit dem Initiator PECl im Vergleich zur theoretischen Molmasse dreimal so hohe mittlere Molmassen. Die Polydispersitäten sind mit 1.87 und 1.89 kaum unterschiedlich und höher als die Polydispersitäten der analogen Polymerisationen mit PECl als Initiator.

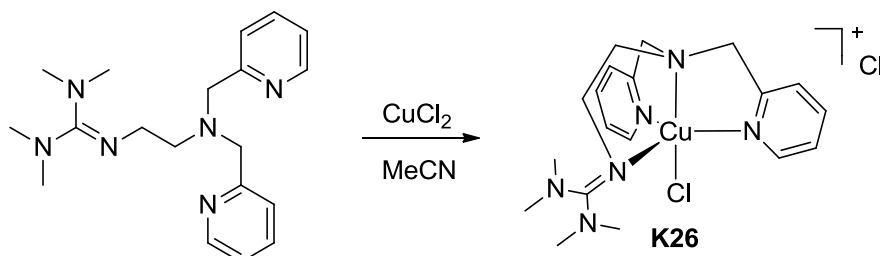
Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass mit keiner der hier verwendeten Kombination aus TMG<sub>2</sub>dmtrien / Kupferquelle und Initiator eine kontrollierte ATRP katalysiert wird. Jedoch kann wie vermutet durch die Wahl des Initiators und der Kupferverbindung eine Verbesserung der Styrol-ATRP in Bezug auf die Polymerisationskontrolle und den Umsatz herbeigeführt werden. So ist die Polymerisation unter Verwendung der Kupfersalze [Cu(MeCN)<sub>4</sub>]BF<sub>4</sub> und [Cu(MeCN)<sub>4</sub>]PF<sub>6</sub> schneller als unter Verwendung von CuBr oder CuCl, die Polymerisationskontrolle bleibt dabei bei Verwendung desselben Initiators unverändert. Der Initiator hat einen entscheidenden Einfluss auf die resultierenden

mittleren Molmassen. Bei der Verwendung von PECl als Initiator weichen die mittleren Molmassen geringfügig von den theoretischen ab. Im Gegensatz dazu sind die mittleren Molmassen bei der Polymerisation mit PEBr mindestens doppelt so groß wie die theoretischen Molmassen.

In den Kapiteln, die zweizählige Guanidin-Hybridliganden behandeln, wurde festgestellt, dass die Guanidinliganden aktiver sind als ähnliche literaturbekannte Systeme mit Aminliganden. Diese höhere Aktivität kann auf die höhere Donorstärke der Guanidinliganden zurückgeführt werden. Folglich wurde auch hier eine höhere Aktivität des Liganden TMG<sub>2</sub>dmtrien im Vergleich zu dem einfachen Aminliganden HMTETA erwartet. Mit diesem vierzähligen Liganden, der durch Matyjaszewski et al. in der Kupfer-ATRP unter analogen Bedingungen untersucht wurde wie TMG<sub>2</sub>dmtrien, wird nach zwei Stunden ein Umsatz von 90% erreicht. Die mittleren Molmassen steigen bei dieser Polymerisation linear mit dem Umsatz und die Polydispersitäten sind mit Werten zwischen 1.1 und 1.2 niedrig.<sup>[111]</sup> Hier zeigt sich somit, dass die erwartete Aktivitätssteigerung durch die Verwendung des Guanidinliganden nicht vorliegt. So ist bei der ATRP mit TMG<sub>2</sub>dmtrien / CuBr nicht nur die Polymerisationsgeschwindigkeit niedriger als bei der ATRP mit HMTETA / CuBr, sondern auch die Polymerisationskontrolle. Eine mögliche Erklärung dafür liefern die Kupfer(II)-Komplexe, die in Kapitel 6.3.1 vorgestellt wurden. Entscheidend dabei ist, dass die Kupfer(II)-Komplexe mit TMG<sub>2</sub>dmtrien keine Cu-Halogen-Bindung aufweisen. Bei der ATRP entspricht die homolytische Cu-Halogen-Bindungsbildung dem Aktivierungsprozess.<sup>[26,30]</sup> Ist diese Bindungsbildung aufgrund der Katalysatorstruktur nicht möglich, ist eine niedrige Polymerisationsrate die Folge. Da die Polymerisation im Fall der ATRP mit Kupferkatalysatoren mit TMG<sub>2</sub>dmtrien stattfindet, muss es zur Aktivierung und damit zum Halogentransfer kommen. Die Kupfer(II)-Komplexe zeigen jedoch, dass der Ligand TMG<sub>2</sub>dmtrien die Entstehung einer dikationischen Spezies ermöglicht. Es ist somit anzunehmen, dass eine heterolytische Abspaltung eines Halogenids als Nebenreaktion auftreten kann. Solch eine Nebenreaktion führt dazu, dass die Deaktivierung nicht vollständig und damit langsamer abläuft. Diese Annahme wird durch die Ergebnisse der kinetischen Studie bestätigt.

### 6.3.3 Kupfer-Komplex mit TMGuns-penp

Die Umsetzung von TMGuns-penp mit  $\text{CuCl}_2$  in Acetonitril liefert nach Eindiffundieren von Diethylether Kristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind (Schema 6.5).  $[\text{Cu}(\text{TMGuns-penp})\text{Cl}]\text{Cl}\cdot\text{MeCN}$  (**K26**) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/c$ , wobei in der asymmetrischen Einheit ein Molekül Acetonitril enthalten ist.



Schema 6.5: Synthese des Komplexes  $[\text{Cu}(\text{TMGuns-penp})\text{Cl}]\text{Cl}\cdot\text{MeCN}$  (**K26**)

Die kationische Einheit  $[\text{Cu}(\text{TMGuns-penp})\text{Cl}]^+$  von **K26** ist in Abbildung 6.23 dargestellt. Tabelle 6.15 fasst ausgewählte geometrische Daten zusammen.

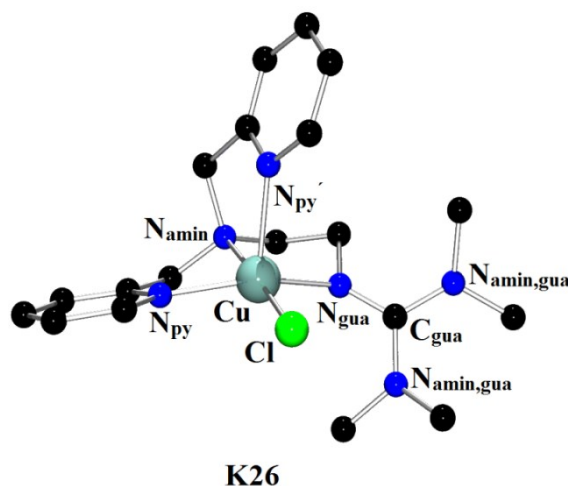


Abbildung 6.23: Molekülstruktur von  $[\text{Cu}(\text{TMGuns-penp})\text{Cl}]^+$  in den Kristallen von **K26**

Das Kupfer-Ion in **K26** wird von den vier N-Donoreinheiten des vierzähligen TMGuns-penp-Liganden und einem Chloridoliganden koordiniert. Dabei deutet der Strukturparameter  $\tau_5$  mit einem Wert von 0.38 auf eine stark verzerrt quadratisch-pyramidale Koordinationsgeometrie hin. Die apikale Position wird von einem Pyridin ( $\text{N}_{\text{py}'}$ ) besetzt, folglich befinden sich der Chloridoligand, die Guanidineinheit und ein Pyridin ( $\text{N}_{\text{py}}$ ) auf den basalen Positionen. Die sechs Bindungswinkel zwischen den basalen Liganden sind aufgrund der Ligandenstruktur unterschiedlich groß. Der  $\text{N}_{\text{amin}}\text{-Cu-Cl}$ -Bindungswinkel ist mit  $176.6(1)^\circ$  der größte Winkel; die Bisswinkel  $\text{N}_{\text{py}}\text{-Cu-N}_{\text{amin}}$  und  $\text{N}_{\text{gua}}\text{-Cu-N}_{\text{amin}}$  sind mit  $80.2(1)^\circ$  und  $83.8(1)^\circ$  die kleinsten Winkel im Koordinationspolyeder. Der apikale Ligand ( $\text{N}_{\text{py}'}$ ) schließt mit den basalen Liganden  $\text{N}_{\text{gua}}$ , Cl und  $\text{N}_{\text{py}}$  Winkel ein, die mit  $95.2(1)$  bis  $102.0(1)^\circ$  sehr ähnlich sind. Lediglich der  $\text{N}_{\text{amin}}\text{-Cu-N}_{\text{py}'}$ -Winkel ist als Bisswinkel mit  $79.9(1)^\circ$  vergleichsweise spitz.

In den meisten Koordinationsverbindungen, die eine quadratisch-pyramidale Koordinationsgeometrie aufweisen, ist die Bindung des apikalen Liganden zum Zentralatom kürzer als die Bindung der basalen Liganden.<sup>[252]</sup> Die Bindungslängen im Koordinationspolyeder von **K26** weisen auf genau entgegengesetzte Bindungsverhältnisse hin. Dabei ist die Bindung des Pyridins in apikaler Position ( $N_{py'}$ ) zum Kupfer mit 2.225(3) Å deutlich länger als die Bindung des Pyridins in basaler Position ( $N_{py}$ ), die Cu- $N_{py}$ -Bindungslänge beträgt 2.025(3) Å. Die Cu- $N_{gua}$ -Bindung ist mit 1.965(3) Å die kürzeste Cu-N-Bindung. Die Cu- $N_{amin}$ -Bindungslänge beträgt 2.083(3) Å und die Länge der Cu-Cl-Bindung 2.275(1) Å.

**Tabelle 6.15: Ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel [°], Ebenenwinkel [°] und Strukturparameter  $\rho$  und  $\tau_5$  des Komplexes **K26****

<b>K26</b>			
[Cu(TM Guns-penp)Cl]Cl·MeCN			
<i>Bindungslängen [Å]</i>		<i>Bindungswinkel [°]</i>	
Cu- $N_{gua}$	1.965(3)	$N_{gua}$ -Cu- $N_{amin}$	83.8(1)
Cu- $N_{py}$	2.025(3), 2.225(3)	$N_{py}$ -Cu- $N_{amin}$	80.2(1), 79.9(1)
Cu- $N_{amin}$	2.083(3)	$N_{py}$ -Cu- $N_{py'}$	102.0(1)
Cu-Cl	2.275(1)	$N_{py}$ -Cu- $N_{gua}$	154.0(2), 95.2(1)
<i>Ebenenwinkel [°]</i>		$N_{amin}$ -Cu-Cl	176.6(1)
$\angle (N_{amin,gua}C_3, C_{gua}N_3)$	31.0(av)	$N_{gua}$ -Cu-Cl	99.6(1)
<i>Strukturparameter <math>\rho</math> und <math>\tau</math></i>		$N_{py}$ -Cu-Cl	96.5(1), 100.0(1)
$\rho$	0.97		
$\tau_5$	0.38		

Als vierzähliger Monoguanidinligand mit einem tertiären Amin, zwei Pyridin- und einer Guanidineinheit weist TM Guns-penp eine Ligandenstruktur auf, die zwischen der Struktur des Trisguanidins 1,1,1-Tris{2-[N2-(1,1,3,3-tetramethylguanidino)]ethyl}-amin (TMG<sub>3</sub>tren) und der Struktur von Tris(2-pyridylmethyl)amin (TPMA) liegt. Neben dem tertiären Amin besitzen TMG<sub>3</sub>tren und TPMA drei gleiche Donoreinheiten. Mit beiden Liganden wurden die zu **K26** analogen Kupfer(II)-Komplexe [Cu(TM G<sub>3</sub>tren)Cl]Cl (**V22**)<sup>[182]</sup> und [Cu(TPMA)Cl]Cl (**V23**)<sup>[253,254]</sup> beschrieben, die in Abbildung 6.24 schematisch dargestellt sind. Der Vergleich von **K26**, **V22** und **V23** liefert Hinweise darauf, wie elektronische und sterische Eigenschaften des Liganden die Komplexstruktur beeinflussen, die geometrischen Daten der Vergleichskomplexe sind in Tabelle 6.16 zusammengefasst. Im Gegensatz zum quadratisch-pyramidalen Komplex **K26** sind **V22** und **V23** Komplexe mit einer nahezu idealen trigonal-bipyramidalen Koordinationsgeometrie ( $\tau_5 = 0.96$  in **V22**, 1.04 in **V23**). Eine Abweichung von der idealen trigonal-bipyramidalen Geometrie äußert sich in der axialen Verzerrung des

Kupferatoms aus der N<sub>3</sub>-Ebene der Guanidin- bzw. Pyridingruppen. Dass der Komplex **K26** entgegen den Komplexen **V22** und **V23** eine quadratisch-pyramidale Koordinationsgeometrie aufweist, ist aufgrund des geringen energetischen Unterschieds zwischen diesen Geometrien zwar nicht unerwartet,<sup>[218]</sup> dennoch ungewöhnlich. Es ist anzunehmen, dass die Präferenz der quadratisch-pyramidalen Koordinationsgeometrie in **K26** aus der unsymmetrischen Ligandenstruktur resultiert.

Aufgrund der unterschiedlichen Koordinationsgeometrien lassen sich die Vergleichskomplexe **V22** und **V23** schlecht in Bezug auf die Bindungslängen vergleichend mit **K26** betrachten.

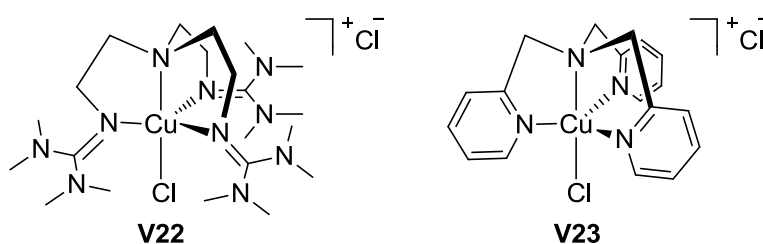


Abbildung 6.24: Vergleichskomplexe [Cu(TMGG<sub>3</sub>tren)Cl]Cl (**V22**)<sup>[182]</sup> und [Cu(TPMA)Cl]Cl (**V23**)<sup>[254]</sup>

Tabelle 6.16: Ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel [°] und Strukturparameter  $\tau_5$  der Komplexe **V22**<sup>[182]</sup> und **V23**<sup>[254]</sup>

	<b>V22</b> [Cu(TMGG <sub>3</sub> tren)Cl]Cl	<b>V23</b> [Cu(TPMA)Cl]Cl
<i>Bindungslängen [Å]</i>		
Cu-N <sub>gua/py</sub>	2.101±0.8 <sup>a)</sup>	2.076(1)
Cu-N <sub>amin</sub>	2.111(3)	2.048(1)
Cu-Cl	2.285(1)	2.237(1)
<i>Bindungswinkel [°]</i>		
N <sub>gua/py</sub> -Cu-N <sub>amin</sub>	81.9±0.3 <sup>b)</sup>	80.7(1)
N <sub>amin</sub> -Cu-Cl	178.4(1)	180.0(2)
N <sub>py/gua</sub> -Cu-N <sub>py/gua</sub> '	118.1±2.6 <sup>c)</sup>	117.5(2)
<i>Strukturparameter <math>\tau</math></i>		
$\tau_5$	0.96	1.04

<sup>a)</sup> Berechneter Mittelwert der drei Cu-N<sub>gua</sub>-Bindungslängen; <sup>b)</sup> berechneter Mittelwert der N<sub>gua</sub>-Cu-N<sub>amin</sub>-Bindungswinkel; <sup>c)</sup> berechneter Mittelwert der N<sub>gua</sub>-Cu-N<sub>gua</sub>'-Bindungswinkel

### 6.3.4 Styrol-ATRP mit den Kupferkatalysatoren der Liganden TMGuns-penp, TMG<sub>2</sub>apme und TMG<sub>3</sub>tren

Kupfer-Komplexe mit vierzähligen verbrückten Liganden wie Me<sub>6</sub>tren oder TPMA gehören zu den aktivsten Katalysatoren in der kupferkatalysierten ATRP, weil die Cu(II)-Spezies besser stabilisiert wird.<sup>[103,121,123,124]</sup> So ist auch der aktuell aktivste Ligand Tris([methoxy-2,5-dimethyl)-2-pyridyl]methyl)amin (TPMA\*), der in der kupferkatalysierten ATRP von wenig aktiven Monomeren eingesetzt wird, ein vierzähliger verbrückter Ligand. Kupferkatalysatoren mit diesem Liganden weisen eine sehr hohe  $K_{ATRP}$  ( $2 \cdot 10^{-4}$ ) auf und sind auch bei geringen Katalysatorkonzentrationen sehr aktiv.<sup>[255]</sup> Die ATRP-Aktivität von Kupferkatalysatoren mit vergleichbaren verzweigten vierzähligen Guanidinliganden soll hier betrachtet werden. Für diese Aktivitätsstudien wurden kinetische Untersuchungen der Styrol-ATRP mit den Liganden TMGuns-penp, TMG<sub>2</sub>apme und TMG<sub>3</sub>tren jeweils unter Verwendung von CuBr als Kupferquelle und PEBr als Initiator bei 110 °C durchgeführt. Das molare Verhältnis Styrol/Ligand/CuBr/PEBr betrug 100/1/1/1. Erwähnenswert ist die Tatsache, dass sich die Styrollösung, die den Katalysator enthielt, nach Zugabe des Initiators trübte und sofort grün verfärbte. Dieses konnte mit allen drei Katalysatorsystemen als Indiz für die Bildung des Kupfer(II)-Komplexes beobachtet werden.

Die Auftragung von  $\ln([M]_0/[M]_t)$  gegen die Zeit für die Polymerisationen mit den Katalysatorsystemen TMGuns-penp / CuBr (blau), TMG<sub>2</sub>apme / CuBr (grün) und TMG<sub>3</sub>tren / CuBr (schwarz) ist in Abbildung 6.25 vergleichend dargestellt. Die Styrol-ATRP mit TMGuns-penp / CuBr und TMG<sub>3</sub>tren / CuBr folgt einer Kinetik erster Ordnung, was eine konstante Konzentration an freien Radikalen während der Polymerisation belegt.  $k_{app}$  der Polymerisation mit TMGuns-penp / CuBr beträgt  $3.68 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , wobei nach 40 Minuten ein Umsatz von 59% erreicht wird; somit ist sie schneller als die Polymerisation mit TMG<sub>3</sub>tren / CuBr, bei der  $k_{app}$   $2.53 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  und der Umsatz nach 40 Minuten 42% beträgt. Das semilogarithmisch aufgetragene Umsatz-Zeit-Diagramm der Polymerisation mit TMG<sub>2</sub>apme / CuBr zeigt eine deutliche Abweichung von der Kinetik erster Ordnung. Diese Abweichung verdeutlicht, dass die Konzentration an freien Radikalen mit der Zeit sinkt. Demgemäß kommt es bei dieser Polymerisation zu Abbruchreaktionen, die als Folge einer unzureichenden Deaktivierung auftreten. Nach 30 Minuten ist keine Umsatzsteigerung mehr zu beobachten, der Umsatz beträgt nach dieser Zeit 40% und steigt danach lediglich um 1%.

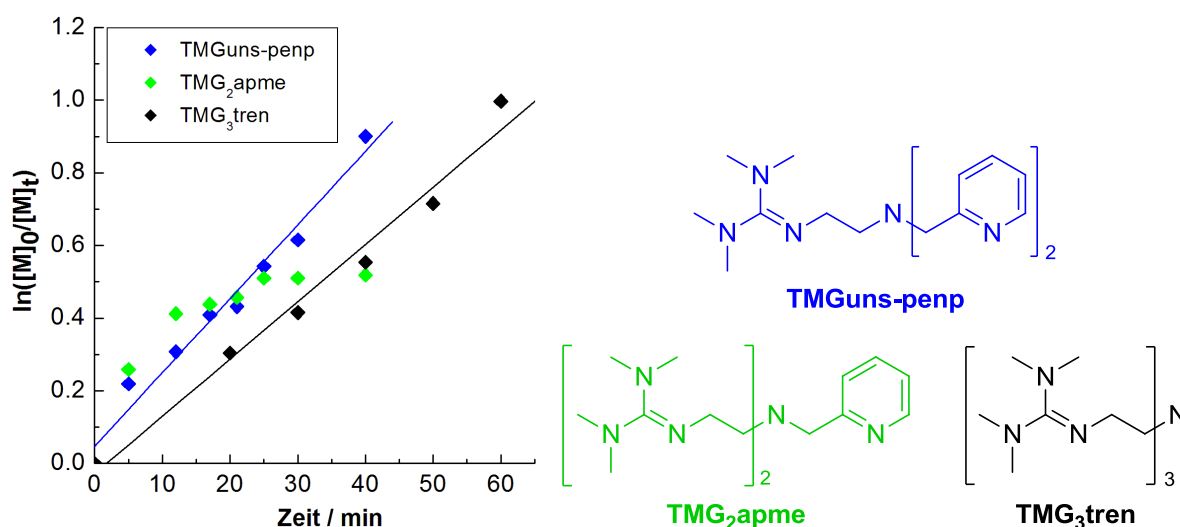


Abbildung 6.25: Semilogarithmische Auftragung des Umsatzes gegen die Zeit der Styrol-ATRP mit TMG<sub>uns</sub>-penp (blau) / TMG<sub>2</sub>apme (grün) / TMG<sub>3</sub>tren (schwarz) und CuBr als Katalysator und PEBR als Initiator bei 110 °C. Verhältniss Styrol:Ligand:CuBr:PEBr = 100:1:1:1

Nachdem die Kinetiken erster Ordnung der Polymerisation mit den Katalysatoren TMG<sub>uns</sub>-penp / CuBr und TMG<sub>3</sub>tren / CuBr einen lebenden Charakter der Polymerisation bestätigt haben, liefert die Betrachtung der dazugehörigen mittleren Molmassen und der Polydispersitäten im Verlauf mit dem Umsatz Hinweise auf die Polymerisationskontrolle dieser Polymerisationen (Abbildung 6.26 und 6.27). Die mittleren Molmassen steigen zwar linear mit dem Umsatz, sind jedoch deutlich höher als die theoretischen Molmassen. Die Initiatoreffizienzen sind demgemäß sehr niedrig mit Werten von 0.50 bei der Polymerisation mit TMG<sub>uns</sub>-penp / CuBr und 0.22 mit TMG<sub>3</sub>tren / CuBr. Diese Feststellung bei der Abweichung der mittleren Molmassen von den theoretischen Molmassen führt mit der Beobachtung einer Trübung und Farbveränderung bereits bei der Injektion des Initiators zu der Annahme, dass durch eine hohe Stabilität des Deaktivator-Komplexes und dessen schlechte Löslichkeit im Polymerisationsmedium die Deaktivierungsrate gering ist. Ein ähnlicher Zusammenhang wurde bei der ATRP mit TMG<sub>2</sub>dmpy / CuBr festgestellt. Bei der Polymerisation mit TMG<sub>uns</sub>-penp / CuBr wird dies durch die Polydispersitäten bestätigt, die untypisch für eine kontrollierte ATRP mit dem Umsatz von 1.24 auf 2.12 steigen und auf einen drastischen Verlust an Polymerisationskontrolle hinweisen (Tabelle 6.17). Folglich ist die Deaktivierung so langsam, dass eine zu hohe Konzentration an freien Radikalen zu einer unkontrollierten ATRP führt. Bei der Polymerisation mit TMG<sub>3</sub>tren steigen die Polydispersitäten zwar auch mit dem Umsatz an, liegen jedoch mit Werten zwischen 1.12 und 1.38 eindeutig im Bereich für eine kontrollierte ATRP (Tabelle 6.17). Die niedrige Initiator-effizienz steht in Kontrast zu den niedrigen Polydispersitäten.

Im Vergleich zur Polymerisation mit TMG<sub>uns</sub>-penp / CuBr katalysiert das System TMG<sub>3</sub>tren / CuBr somit zwar eine langsamere Polymerisation, weist jedoch eine höhere Polymerisationskontrolle auf.

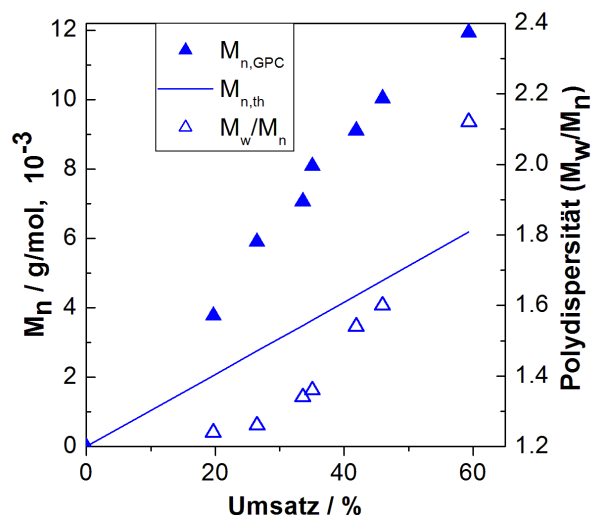


Abbildung 6.26: Verlauf der mittleren Molmassen ( $M_{n,GPc}$ ), der theoretischen Molmassen ( $M_{n,th}$ ) und der Polydispersität mit dem Umsatz für die Styrol-ATRP mit TMG<sub>uns</sub>-penp und CuBr als Katalysator und PEBr als Initiator bei 110 °C. Verhältnis Styrol:TMG<sub>uns</sub>-penp:CuBr:PEBr = 100:1:1:1

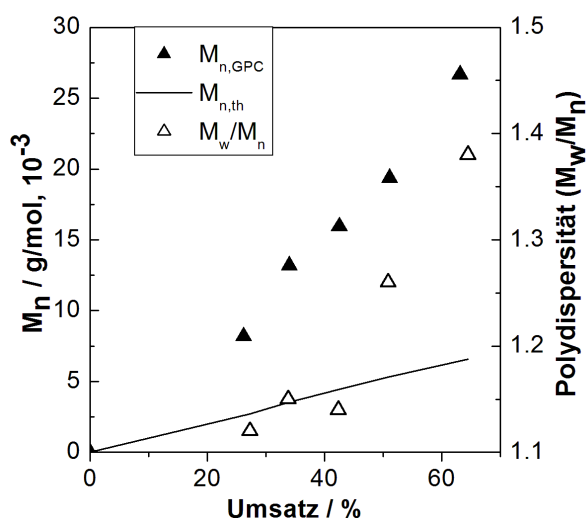


Abbildung 6.27: Verlauf der mittleren Molmassen ( $M_{n,GPc}$ ), der theoretischen Molmassen ( $M_{n,th}$ ) und der Polydispersität mit dem Umsatz für die Styrol-ATRP mit TMG<sub>3</sub>tren und CuBr als Katalysator und PEBr als Initiator bei 110 °C. Verhältnis Styrol:TMG<sub>3</sub>tren:CuBr:PEBr = 100:1:1:1

Durch die Kinetik der ATRP mit TMG<sub>2</sub>apme / CuBr wurde festgestellt, dass mit fortlaufender Polymerisation Abbruchreaktionen auftreten. Polydispersitäten über 2.0 bestätigen nicht nur diese Tatsache, sondern zeigen auch, dass die Polymerisation nach dem Mechanismus einer freien radikalischen Polymerisation abläuft (Tabelle 6.17). Auch bei dieser Polymerisation steigen die mittleren Molmassen zwar fast linear mit dem Umsatz, bestätigen jedoch auch hier durch die deutliche Abweichung von den theoretischen Molmassen eine geringe Deaktivierungsrate (Abbildung 6.28).

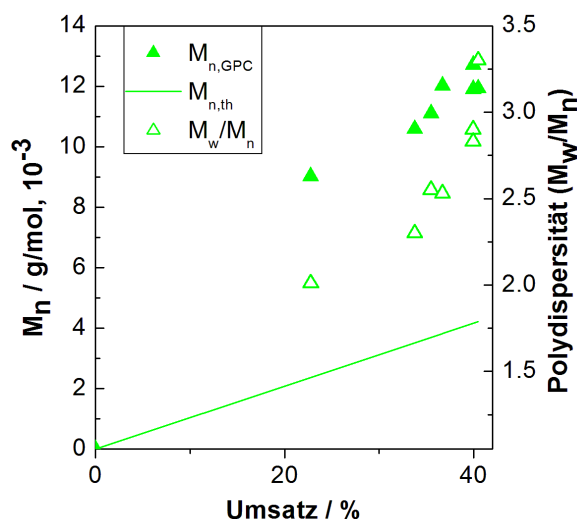


Abbildung 6.28: Verlauf der mittleren Molmassen ( $M_{n, \text{GPC}}$ ), der theoretischen Molmassen ( $M_{n, \text{th}}$ ) und der Polydispersität mit dem Umsatz für die Styrol-ATRP mit  $\text{TMG}_2\text{apme}$  und  $\text{CuBr}$  als Katalysator und  $\text{PEBr}$  als Initiator bei  $110^\circ\text{C}$ . Verhältnis Styrol: $\text{TMG}_2\text{apme}$ : $\text{CuBr}$ : $\text{PEBr}$  = 100:1:1:1

Tabelle 6.17: Umsatz,  $M_{n, \text{GPC}}$ ,  $M_{n, \text{th}}$  und  $M_w/M_n$  für die Kinetiken der Styrol-ATRP mit den Liganden  $\text{TMGuns-penp}$ ,  $\text{TMG}_2\text{apme}$  bzw.  $\text{TMG}_3\text{tren}$  und  $\text{CuBr}$  als Katalysator und  $\text{PEBr}$  als Initiator bei  $110^\circ\text{C}$ . Styrol:Ligand: $\text{CuBr}$ : $\text{PEBr}$  = 100:1:1:1

Ligand	t [min]	Umsatz [%]	$M_{n, \text{GPC}}$ [g/mol]	$M_{n, \text{th}}$ [g/mol]	$M_w/M_n$	$f^{\text{a)}$
$\text{TMGuns-penp}$	5	20	3770	2050	1.24	
$\text{TMGuns-penp}$	30	46	10030	4790	1.60	
$\text{TMGuns-penp}$	40	59	11930	6180	2.12	0.50
$\text{TMG}_2\text{apme}$	5	23	9020	2370	2.01	
$\text{TMG}_2\text{apme}$	30	40	12710	4160	2.83	
$\text{TMG}_2\text{apme}$	40	41	11930	4220	3.30	0.35
$\text{TMG}_3\text{tren}$	20	15	8190	2730	1.12	
$\text{TMG}_3\text{tren}$	40	42	15940	4430	1.14	
$\text{TMG}_3\text{tren}$	60	65	26670	6570	1.38	0.22

<sup>a)</sup>  $f$  = Initiatoreffizienz: berechnet aus der Steigung der Regressionsgeraden der Auftragung von  $M_{n, \text{GPC}}$  gegen  $M_{n, \text{th}}$  nach  $f = 1/\text{Steigung}$

Wie bereits festgestellt wurde, weist die ATRP mit den Liganden  $\text{TMGuns-penp}$  und  $\text{TMG}_3\text{tren}$  einen lebenden Charakter auf. Die Polymerisation mit  $\text{TMG}_2\text{apme}$  hingegen zeigt Charakteristika einer freien radikalischen Polymerisation. Die Polymerisationskontrolle ist bei der ATRP mit dem System  $\text{TMG}_3\text{tren} / \text{CuBr}$  am höchsten. Bemerkenswert bei diesen Systemen mit den vierzähligen Liganden ist die augenscheinlich hohe Stabilität der Deaktivator-Komplexe bzw. die hohe Halogenaffinität der Aktivator-Komplexe. Diese Katalysatoreigenschaften sind für die ATRP-Prozesse von hohem Vorteil,<sup>[26,29]</sup> sodass diese Liganden ein hohes Potential zum einen in der Polymerisation wenig aktiver Monomere

aufweisen und zum anderen auch in geringen Katalysatorkonzentrationen einsetzbar sein sollten. Dass letzteres eine Option ist, zeigen Polymerisationsstudien mit dem vierzähligen literaturbekannten Liganden Tris(2-pyridylmethyl)amin (TPMA). Die Styrol-ATRP mit diesem Liganden wurde in Kombination mit CuBr und PEBr mit einem Styrol/TPMA/CuBr/PEBr-Verhältnis von 96/0.2/0.2/1 durchgeführt. Diese Polymerisation folgt einer Kinetik erster Ordnung und weist Charakteristika einer kontrollierten Polymerisation auf. Dabei wird nach vier Stunden ein Umsatz von 80% erreicht. Die mittleren Molmassen weichen nicht von den theoretischen ab und Polydispersitäten von  $<1.1$  werden erreicht.<sup>[121]</sup> Folglich sind vor allem die Katalysatoren TMG<sub>uns</sub>-penp / CuBr und TMG<sub>3</sub>tren / CuBr zwar aktiver als der Katalysator TPMA / CuBr, besitzen jedoch eine zu niedrige Deaktivierungsrate und damit eine schlechter kontrollierte ATRP.

Unter anderen als den hier beschriebenen Bedingungen wurde TMG<sub>3</sub>tren bereits von Brar et al. in der Kupfer-ATRP verwendet.<sup>[127]</sup> Als Initiator diente Methyl-2-bromopropionat (MBP), das Verhältnis Styrol/TMG<sub>3</sub>tren/CuBr/MBP betrug in diesem Fall 200/1/1/1. Bei dieser Polymerisation wird nach 24 Stunden ein Umsatz von 55% erreicht. Zur Polymerisationskontrolle äußern sich die Autoren nicht. Die besten Polymerisationsergebnisse wurden in Ethylencarbonat-Lösung mit einem Styrol/CuBr/TMG<sub>3</sub>tren/MBP-Verhältnis von 200/0.5/0.5/1 erreicht. Die Polydispersität betrug bei dieser Studie 1.31. Ein Styrol/TMG<sub>3</sub>tren/CuBr/MBP-Verhältnis von 200/1/1/1 lieferte Polymere mit Polydispersitäten von 1.50. Die hier gewählten Polymerisationsbedingungen führen somit nicht nur zu einer schnelleren, sondern auch zu einer besser kontrollierten ATRP mit TMG<sub>3</sub>tren / CuBr als Katalysator.

Ordnet man die Ergebnisse der Polymerisationen mit den Kupfer-Komplexen der Liganden TMG<sub>uns</sub>-penp, TMG<sub>2</sub>apme und TMG<sub>3</sub>tren in die Ergebnisse bereits publizierter Polymerisationen mit TPMA und TMG<sub>3</sub>tren als Liganden ein, wird das Potential der vorgestellten vierzähligen Liganden deutlich, sodass weiterführende Studien und Optimierungsarbeiten hier als Ausblick formuliert werden können.

## 6.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden Ergebnisse der Komplex- und Aktivitätsstudien in der ATRP mit zwei-, drei- und vierzähligen Guanidinliganden präsentiert.

Mit TMG<sub>2</sub>b wurden Kupfer(II)-Komplexe eines für Bisguanidine bekannten Strukturtyps beschrieben. Die Aktivität von TMG<sub>2</sub>b in der Kupfer-ATRP von Styrol ist hoch. So hat die kinetische Untersuchung den lebenden Charakter der ATRP und eine hohe Polymerisationskontrolle mit Polydispersitäten <1.1 aufgezeigt.

Die Liganden TMG<sub>2</sub>dmpy, DMEG<sub>2</sub>dmpy und TMG<sub>2</sub>mdea gehören zu den untersuchten dreizähligen Guanidinen. Mit dem Liganden DMEG<sub>2</sub>dmpy wurden Kupfer(I)-Komplexe mit einer trigonal-planaren Koordinationsgeometrie beschrieben, wobei eine der drei Donoreinheiten nicht an der Koordination beteiligt ist. In der ATRP weisen die Liganden TMG<sub>2</sub>dmpy und DMEG<sub>2</sub>dmpy eine hohe Aktivität auf, jedoch wird keine Kontrolle über die radikalische Polymerisation erreicht, was sich in viel zu hohen mittleren Molmassen und Polydispersitäten äußert. Die Ergebnisse der kinetischen Untersuchung verdeutlichen dabei, dass die Deaktivierung langsam ist. Mit dem aliphatischen dreizähligen Guanidinliganden TMG<sub>2</sub>mdea wurde ein Kupfer(II)-Komplex erhalten, der als vierfach koordinierte kationische Einheit mit einem Halogenidion als Gegenion kristallisiert. In der ATRP von Styrol zeigt TMG<sub>2</sub>mdea in Kombination mit CuBr dieselbe kinetische Phänomenologie wie die in Kapitel 5.2 vorgestellten zweizähligen aliphatischen Hybridguanidinliganden auf. Zusätzlich zu der Abweichung von der Kinetik erster Ordnung wurden hier zu hohe mittlere Molmassen beobachtet, die auf eine langsame Deaktivierung hindeuten. Dennoch ist die ATRP kontrolliert mit Polydispersitäten von 1.09. Es wurde festgestellt, dass die ATRP mit TMG<sub>2</sub>mdea / CuBr eine höhere Polymerisationskontrolle aufweist als das bekannte Katalysatorsystem PMDETA / CuBr. Die Aktivität des Katalysatorsystems TMG<sub>2</sub>mdea / CuBr in der ATRP von Methylmethacrylat ist aufgrund auftretender Abbruchreaktionen zwar geringer als mit dem einfachen Aminliganden PMDETA, für das Potential dieses Kupferkatalysators sprechen aber die relativ niedrigeren Polydispersitäten.

Der letzte Teil dieses Kapitels hat sich mit den vierzähligen Guanidinliganden TMG<sub>2</sub>dmtrien, TMG<sub>2</sub>apme und TMG<sub>3</sub>tren beschäftigt. Dazu wurden zunächst Kupfer(II)-Komplexe mit dem Liganden TMG<sub>2</sub>dmtrien vorgestellt. Das Kupferzentrum wird tetradentat von dem Liganden koordiniert und es kommt zu keiner Koordination der Halogenide, die lediglich als Gegenionen für die dikationische Einheit fungieren. Die Ergebnisse der Polymerisationsstudie mit TMG<sub>2</sub>dmtrien / CuBr weisen zwar auf eine Polymerisation mit ATRP-Charakter hin, die Polymerisationskontrolle durch zu hohe mittlere Molmassen und

Polydispersitäten jedoch unzureichend ist. Durch Variation der Kupferquelle, aus der mit TMG<sub>2</sub>dmrien der Katalysator generiert wird, wurde gezeigt, dass die Polymerisationsgeschwindigkeit ohne ersichtliche Einbußen in der Polymerisationskontrolle gesteigert werden kann. Unter Verwendung der Kupfersalze [Cu(MeCN)<sub>4</sub>]BF<sub>4</sub> und [Cu(MeCN)<sub>4</sub>]PF<sub>6</sub> in Kombination mit dem Initiator PECl wurde die schnellste Polymerisation beobachtet. Mit [Cu(MeCN)<sub>4</sub>]BF<sub>4</sub> und [Cu(MeCN)<sub>4</sub>]PF<sub>6</sub> wurde ein deutlicher Initiatoreinfluss festgestellt. So lassen sich bei der Polymerisation mit PECl als Initiator Polymere herstellen, deren mittlere Molmassen den theoretischen entsprechen. Bei der Polymerisation mit PEBr hingegen sind die mittleren Molmassen entscheidend höher als die theoretischen.

Der mit TMG<sub>uns</sub>-penp synthetisierte Kupfer(II)-Komplex ist ein Komplex, der anders als Kupfer(II)-Komplexe mit ähnlichen tetradentaten Liganden aus der gleichen Familie (TMG<sub>3</sub>tren → TPMA) eine quadratisch-pyramidale Koordinationsgeometrie aufweist. Unter gleichen Bedingungen wurden kinetische Untersuchungen mit den drei Liganden TMG<sub>uns</sub>-penp, TMG<sub>2</sub>apme und TMG<sub>3</sub>tren durchgeführt. Bei allen drei Polymerisationen wurde eine Farbänderung der Reaktionslösung nach Zugabe des Initiators beobachtet, was auf die Bildung der Kupfer(II)-Spezies bereits bei Raumtemperatur spricht und auf eine hohe Stabilität dieser hindeutet. Trotz dieser Beobachtung wurde für die ATRP mit den Systemen TMG<sub>uns</sub>-penp / CuBr und TMG<sub>3</sub>tren / CuBr durch die vorgefundene Kinetik erster Ordnung der lebende Charakter bestätigt. Die Polymerisation mit TMG<sub>uns</sub>-penp als Ligand ist dabei schneller. Das System TMG<sub>2</sub>apme / CuBr katalysiert eine ATRP, die durch eine Abweichung von der Kinetik erster Ordnung mit fortschreitender Polymerisation das Auftreten von Abbruchreaktionen belegt. Die ATRP mit allen drei Liganden ist durch niedrige Initiatoreffizienzen geprägt. Bei der Polymerisation mit TMG<sub>uns</sub>-penp ist die Polymerisationskontrolle trotz des lebenden Charakters gering. Hohe Polydispersitäten ( $M_w/M_n > 2.0$ ) bei der ATRP mit TMG<sub>2</sub>apme deuten auf eine freie radikalische Polymerisation hin. Die ATRP mit TMG<sub>3</sub>tren weist die höchste Polymerisationskontrolle auf, mit Polydispersitätswerten unter 1.4. Zusammenfassend sind die niedrigen Polymerisationszeiten mit allen vier vorgestellten vierzähligen Liganden bemerkenswert und sprechen für den Einsatz dieser Guanidinliganden in der Kupfer-ATRP. Die festgestellte hohe Stabilität der Deaktivator-Komplexe führt unter den im Rahmen dieser Arbeit gewählten Polymerisationsbedingungen zwar zu einer geringen Kontrolle über die Molmassen und einer verringerten Polymerisationskontrolle, ist jedoch für den ATRP-Prozess von großer Bedeutung. Folglich sollte diese Eigenschaft der Deaktivator-Komplexe bei der Polymerisation deaktivierter Monomere in einer hohen Aktivität der Systeme resultieren.

---

## 7 Eisen-Guanidinkomplexe – Komplexstrukturen und erste Aktivitätsuntersuchungen in der ATRP

---

Die Koordinationschemie des Eisens mit Guanidinliganden ist im Gegensatz zu anderen Übergangsmetallen wie Kupfer oder Zink aufgrund einer geringen Anzahl an beschriebenen Komplexen nicht ausgiebig untersucht worden.<sup>[203,244,256]</sup> Im Vordergrund dieses Kapitels steht somit die Synthese neuer Eisen(II)-Komplexe mit zweizähligen Guanidin-Pyridin-Hybridliganden, aliphatischen Hybridguanidinliganden und einem Bisguanidinliganden. Die Komplexstruktur der erhaltenen Komplexe mit unterschiedlichen Strukturmotiven wird diskutiert. Von Interesse ist der Einfluss unterschiedlicher Donoreinheiten auf die Komplexstruktur. Abbildung 7.1 zeigt zweizählige Guanidinliganden, die in diesem Kapitel in die Koordinationschemie des Eisens eingeführt werden. Dabei wurden die Liganden TMGqu,<sup>[184]</sup> DMEGqu,<sup>[184]</sup> TMGpy,<sup>[184]</sup> DMEGpy,<sup>[184]</sup> TMGpyre,<sup>[221]</sup> DMEGpyre<sup>[221]</sup> und TMG<sub>2</sub>b<sup>[241]</sup> in den vorangegangenen Kapiteln bereits verwendet. 1,1,3,3-Tetraethyl-2-(chinolin-8-yl)guanidin (TEGqu)<sup>[257,258]</sup> ist ebenfalls in der Literatur bereits bekannt und wird hier erstmals für die Koordination des Eisens verwendet.

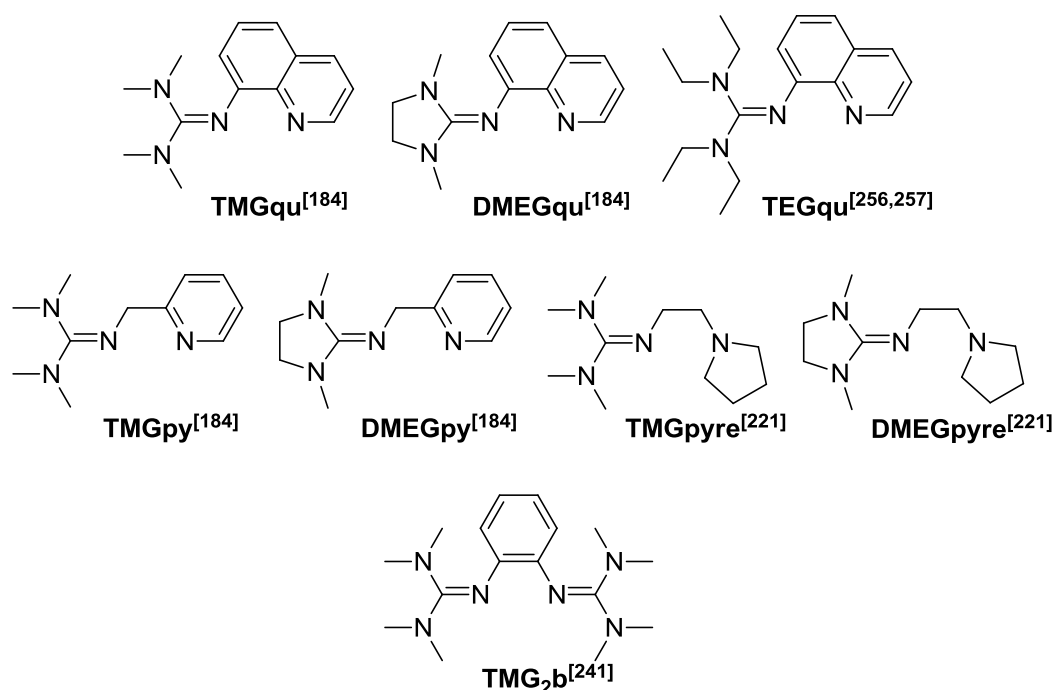


Abbildung 7.1: zweizählige Guanidinliganden

In Kapitel 1.2.4 wurden die Vorteile der eisenkatalysierten ATRP aufgeführt. Das wohl wichtigste Argument für Eisenkatalysatoren ist die im Gegensatz zu den häufig verwendeten Kupferkatalysatoren hohe Umweltverträglichkeit.

Einige der in vorangegangenen Kapiteln zu der kupferkatalysierten ATRP vorgestellten Guanidinliganden wurden im Rahmen dieser Arbeit auch in der eisenkatalysierten ATRP auf ihre Aktivität hin untersucht. Die Ergebnisse dieser Studien werden im zweiten Teil dieses Kapitels vorgestellt. Bei diesen ersten Polymerisationsstudien stand vor allem die Frage im Mittelpunkt, ob die Eisenkatalysatoren mit unterschiedlichen zwei- oder dreizähligen Guanidinliganden eine Aktivität in der ATRP aufweisen und welche ligandenabhängigen Aktivitätsunterschiede festzustellen sind. Zudem sollen Studien unter Veränderung des Ligand/Eisenquelle-Verhältnisses und der Polymerisationsbedingungen, wie z. B. der Polymerisationstemperatur und Zugabe von Lösungsmittel, Einflüsse auf die Polymerisationsgeschwindigkeit und die Polymerisationskontrolle der ATRP aufzeigen.

## 7.1 Eisen(II)-Komplexe

### 7.1.1 Struktur motive

Bei der Umsetzung zweizähliger Guanidin-Pyridin-Hybridliganden mit den Eisenhalogeniden  $\text{FeCl}_2$  oder  $\text{FeBr}_2$  ist das resultierende Strukturmotiv abhängig von dem Verhältnis des Liganden zu der Eisenverbindung. Bei der Umsetzung eines Äquivalents Ligand mit einem Äquivalent  $\text{FeCl}_2$  oder  $\text{FeBr}_2$  werden Mono(chelat)komplexe erhalten. Werden zwei Äquivalente des Liganden mit einem Äquivalent  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{FeBr}_2$  oder des ebenfalls eingesetzten Eisensalzes  $\text{Fe}(\text{OTf})_2 \cdot 2 \text{ MeCN}$  umgesetzt, werden Bis(chelat)komplexe erhalten.

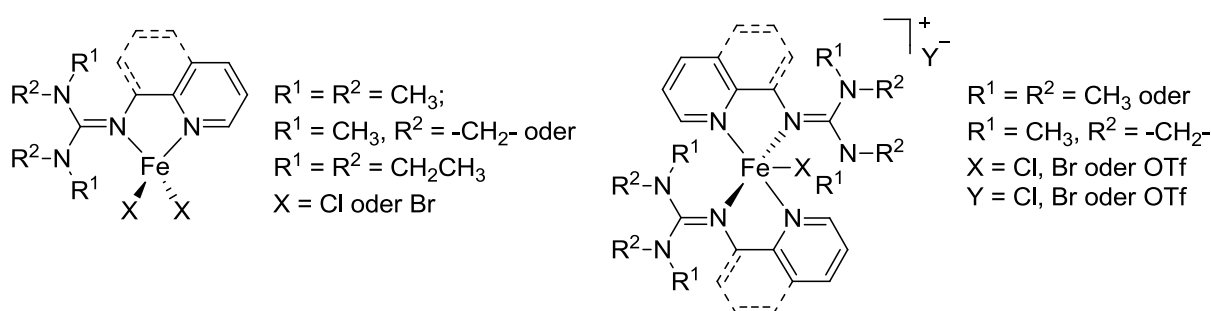


Abbildung 7.2: Struktur motive von Eisen(II)-Komplexen mit zweizähligen Guanidin-Pyridin-Hybridliganden

Mit zweizähligen aliphatischen Hybridguanidinliganden und einem Bisguanidinliganden wurden nur Mono(chelat)komplexe erhalten.

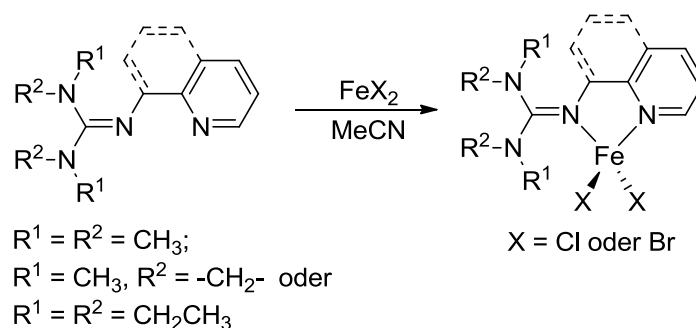
Die aus unterschiedlichen Liganden und Eisen(II)-Verbindungen erhaltenen Eisen-Guanidinkomplexe sind in Tabelle 7.1 aufgeführt.

Tabelle 7.1: Auflistung synthetisierter Eisen(II)-Guanidinkomplexe

	FeCl <sub>2</sub>	FeBr <sub>2</sub>	Fe(OTf) <sub>2</sub> ·2 MeCN
TMGqu	[Fe(TMGu)Cl <sub>2</sub> ] (K27)	[Fe(TMGu)Br <sub>2</sub> ] (K28)	[Fe(TMGu) <sub>2</sub> Cl]OTf (K34)
		[Fe(TMGu) <sub>2</sub> Br]Br ·2 MeCN (K33)	[Fe(TMGu) <sub>2</sub> OTf]OTf (K35)
DMEGqu	[Fe(DMEGqu) <sub>2</sub> Cl]Cl (K36)	[Fe(DMEGqu)Br <sub>2</sub> ] (K29)	[Fe(DMEGqu) <sub>2</sub> Cl]OTf ·MeCN (K37)
TEGqu	[Fe(TEGqu)Cl <sub>2</sub> ] (K30)	[Fe(TEGqu)Br <sub>2</sub> ] (K31)	-
DMEGpy	-	[Fe(DMEGpy)Br <sub>2</sub> ] (K32)	-
TMGpy	-	[Fe(TMGpy) <sub>2</sub> Br]Br (K38)	-
TMGpyre	-	[Fe(TMGpyre)Br <sub>2</sub> ] (K39)	-
DMEGpyre	-	[Fe(DMEGpyre)Br <sub>2</sub> ] (K40)	-
TMG <sub>2</sub> b	-	[Fe(TMG <sub>2</sub> b)Br <sub>2</sub> ] (K41)	-

### 7.1.2 Mono(chelat)komplexe mit Guanidin-Pyridin-Hybridliganden

Die Umsetzung von einem Äquivalent eines Guanidin-Pyridin-Hybridliganden mit Eisen(II)chlorid oder Eisen(II)bromid in Acetonitril liefert eine Lösung, aus der nach Eindiffundieren von Diethylether Kristalle erhalten werden, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind (Schema 7.1).



Schema 7.1: Allgemeine Synthese von Eisen(II)-Mono(chelat)komplexen mit Guanidin-Pyridin-Hybridliganden

Die Komplexe  $[\text{Fe}(\text{TMGqu})\text{Cl}_2]$  (**K27**) und  $[\text{Fe}(\text{TMGqu})\text{Br}_2]$  (**K28**) kristallisieren monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/n$  und  $[\text{Fe}(\text{DMEGqu})\text{Br}_2]$  (**K29**) triklin in der Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Die Molekülstrukturen der drei Komplexe sind in Abbildung 7.3 dargestellt, ausgewählte geometrische Daten sind in Tabelle 7.2 zusammengefasst.

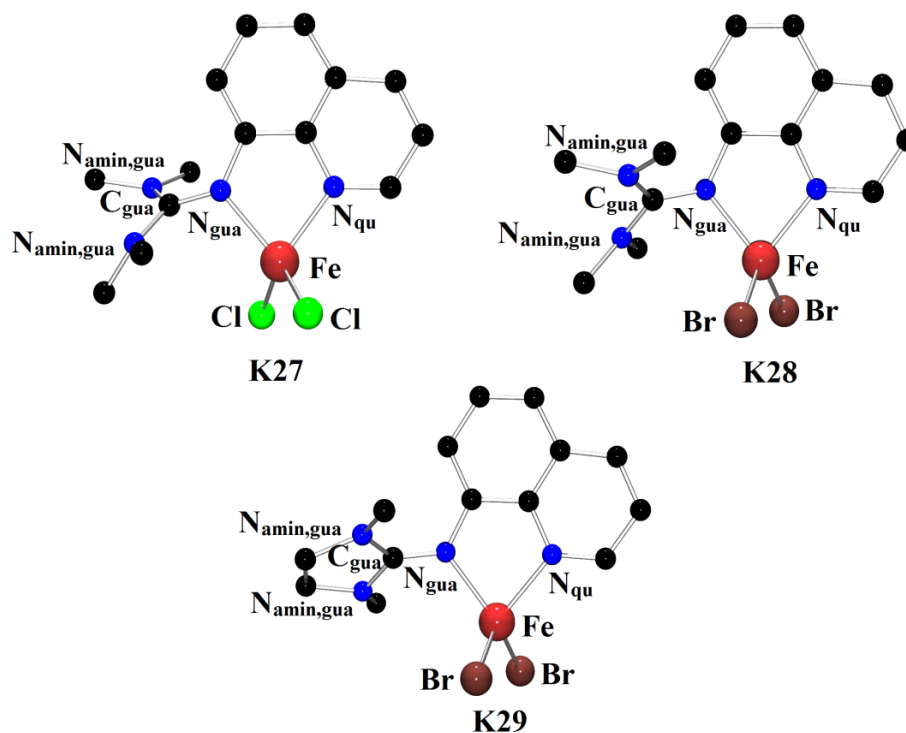


Abbildung 7.3: Molekülstrukturen von  $[\text{Fe}(\text{TMGqu})\text{Cl}_2]$  (**K27**),  $[\text{Fe}(\text{TMGqu})\text{Br}_2]$  (**K28**) und  $[\text{Fe}(\text{DMEGqu})\text{Br}_2]$  (**K29**) in den jeweiligen Kristallen

**K27** bis **K29** sind neutrale Mono(chelat)komplexe, bei denen neben einem zweizähligen Chelatliganden (TMGqu bzw. DMEGqu) zwei Halogenidoliganden koordinieren, die resultierende Koordinationsgeometrie ist verzerrt tetraedrisch. Das Maß der Verzerrung ist in allen drei Komplexen nahezu gleich, was durch die  $\tau_4$ -Werte<sup>[204]</sup> (0.83 in **K27**, 0.84 in **K28**, 0.85 in **K29**) und die Winkel zwischen der  $\text{FeN}_2$ - und der  $\text{FeX}_2$ -Ebene ( $78.8(1)^\circ$  in **K27**,  $80.6(1)^\circ$  in **K28**,  $83.2(1)^\circ$  in **K29**) verdeutlicht wird. Der Bisswinkel in allen drei Komplexen ist gleich ( $79.2(1)^\circ$  in **K27**,  $79.5(2)^\circ$  in **K28**,  $79.5(1)^\circ$  in **K29**) und ist der kleinste Bindungswinkel im Koordinationspolyeder. Auch die restlichen Bindungswinkel um das jeweilige Eisenzentrum zeigen nur geringe Unterschiede auf ( $\text{X-Fe-X}$ :  $117.9(1)$ - $118.8(1)^\circ$ ;  $\text{N-Fe-X}$ :  $104.3(1)$ - $124.3(1)^\circ$ ).

Die  $\text{Fe-N}_{\text{gua}}$ -Bindung ist in allen drei Komplexen geringfügig kürzer als die  $\text{Fe-N}_{\text{qu}}$ -Bindung, dabei sind zwischen **K27**, **K28** und **K29** keine im Rahmen der Messgenauigkeit signifikanten Unterschiede in den jeweiligen  $\text{Fe-N}$ -Bindungslängen festzustellen. Die  $\text{Fe-N}_{\text{gua}}$ -Bindungslängen betragen  $2.069(2) \text{ \AA}$  (**K27**),  $2.066(2) \text{ \AA}$  (**K28**) und  $2.075(3) \text{ \AA}$  (**K29**); die  $\text{Fe-N}_{\text{qu}}$ -Bindungslängen  $2.086(2) \text{ \AA}$  (**K27**),  $2.085(2) \text{ \AA}$  (**K28**) und  $2.096(3) \text{ \AA}$  (**K29**). Die  $\text{Fe-Br}$ -

Bindungslängen in **K28** (2.386(1), 2.402(1) Å) und **K29** (2.369(1), 2.403(1) Å) sind sehr ähnlich und wie erwartet größer als die Fe-Cl-Bindungslängen in **K27** (2.240(1), 2.252(1) Å).<sup>[212]</sup>

Die Ladungsdelokalisierung innerhalb der Guanidineinheit ist mit einem  $\rho$ -Wert von 0.99 (**K27**, **K29**) und 1.00 (**K28**) in allen drei Komplexen hoch. Der Unterschied in der Intra-guanidinverdrillung zwischen der TMG- und DMEG-Guanidineinheit, der bei Kupfer-Komplexen (Kapitel 4.1) festgestellt wurde, ist auch hier in den Eisen-Komplexen deutlich. So beträgt der  $N_{\text{amin,gua}}C_3,C_{\text{gua}}N_3$ -Ebenenwinkel in **K29** 10.8(av) ° und ist deutlich kleiner als der  $N_{\text{amin,gua}}C_3,C_{\text{gua}}N_3$ -Ebenenwinkel von 29.5(av) ° in **K27** und **K28**.

**Tabelle 7.2: Ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel [°], Ebenenwinkel [°] und Strukturparameter  $\rho$  und  $\tau_4$  der Komplexe K27 bis K28**

	<b>K27</b>	<b>K28</b>	<b>K29</b>
	[Fe(TMGu)Cl <sub>2</sub> ]	[Fe(TMGu)Br <sub>2</sub> ]	[Fe(DMEGu)Br <sub>2</sub> ]
<i>Bindungslängen [Å]</i>			
Fe-N <sub>gua</sub>	2.069(2)	2.066(2)	2.075(3)
Fe-N <sub>qu</sub>	2.086(2)	2.085(2)	2.096(3)
Fe-X	2.240(1), 2.252(1)	2.386(1), 2.402(1)	2.369(1), 2.403(1)
<i>Bindungswinkel [°]</i>			
N <sub>gua</sub> -Fe-N <sub>qu</sub>	79.2(1)	79.5(2)	79.5(1)
N <sub>gua</sub> -Fe-X	104.3(1), 124.2(1)	105.4(1), 124.3(1)	108.0(1), 122.3(1)
N <sub>qu</sub> -Fe-X	115.8(1), 108.5(1)	114.1(1), 109.6(1)	110.1(1), 113.0(1)
X-Fe-X	118.8(1)	118.0(1)	117.9(1)
<i>Ebenenwinkel [°]</i>			
∠ (FeN <sub>2</sub> ,FeX <sub>2</sub> )	78.8(1)	80.6(1)	83.2(1)
∠ (N <sub>amin,gua</sub> C <sub>3</sub> ,C <sub>gua</sub> N <sub>3</sub> )	29.5(av)	29.5(av)	10.8(av)
<i>Strukturparameter <math>\rho</math> und <math>\tau</math></i>			
$\rho$	0.99	1.00	0.99
$\tau_4$	0.83	0.84	0.85

Abbildung 7.4 zeigt die Molekülstrukturen der Komplexe  $[\text{Fe}(\text{TEGqu})\text{Cl}_2]$  (**K30**) und  $[\text{Fe}(\text{TEGqu})\text{Br}_2]$  (**K31**), die dazugehörigen geometrischen Daten sind in Tabelle 7.3 zusammengefasst. Beide Komplexe kristallisieren orthorhombisch in der Raumgruppe  $P2_12_12_1$ . Die Komplexe weisen keine Chiralität auf, wie die zu den Sohncke-Raumgruppen<sup>[208]</sup> gehörende Raumgruppe  $P2_12_12_1$  hier implizieren könnte.

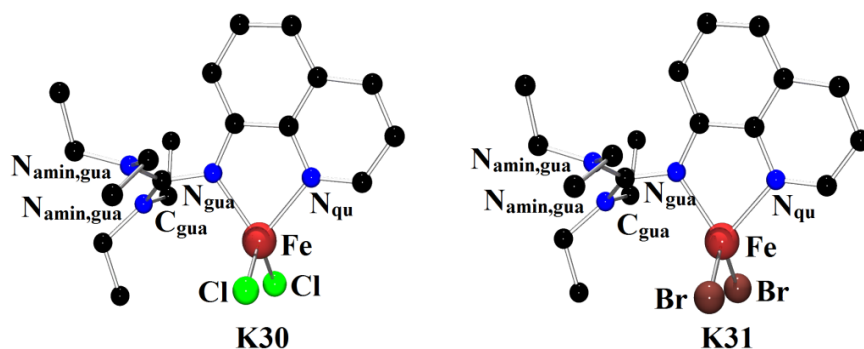


Abbildung 7.4: Molekülstrukturen von  $[\text{Fe}(\text{TEGqu})\text{Cl}_2]$  (**K30**) und  $[\text{Fe}(\text{TEGqu})\text{Br}_2]$  (**K31**) in den jeweiligen Kristallen

In **K30** und **K31** wird das Eisenzentrum von beiden N-Donoratomen des Chelatliganden und zwei Halogenidoliganden koordiniert. Der Chlorido- und der Bromidokomplex sind in Bezug auf die Koordinationsgeometrie gleich. Beide weisen eine verzerrt tetraedrische Koordinationsgeometrie mit  $\tau_4$ -Werten von 0.87 (**K30**) und 0.88 (**K31**) auf. Auch die Winkel zwischen der  $\text{FeN}_2$ - und der  $\text{FeBr}_2$ -Ebene bestätigen mit Werten von  $86.2(1)^\circ$  (**K30**) und  $85.3(1)^\circ$  (**K31**) eine verzerrt tetraedrische Koordinationsgeometrie. Die Bisswinkel haben für Guanidin-Pyridin-Hybridliganden typische Werte ( $78.8(1)^\circ$  in **K30**,  $79.3(1)^\circ$  in **K31**). Die X-Fe-X- und  $\text{N}_{\text{gua}}\text{-Fe-X}$ -Bindungswinkel beider Komplexe liegen in einem engen Bereich ( $112.0(1)$ - $119.2(1)^\circ$ ).

Wie bei den zuvor beschriebenen Komplexen ist die  $\text{Fe-N}_{\text{gua}}$ -Bindung auch in **K30** und **K31** geringfügig kürzer als die  $\text{Fe-N}_{\text{qu}}$ -Bindung ( $\text{Fe-N}_{\text{gua}}$ :  $2.064(2)$  Å in **K30**,  $2.065(3)$  Å in **K31**;  $\text{Fe-N}_{\text{qu}}$ :  $2.100(2)$  Å in **K30**,  $2.089(3)$  Å in **K31**). Auch die  $\text{Fe-Cl}$ -Bindung ( $2.238(1)$ ,  $2.249(1)$  Å) ist erwartungsgemäß kürzer als die  $\text{Fe-Br}$ -Bindung ( $2.376(1)$ ,  $2.355(1)$  Å).<sup>[212]</sup>

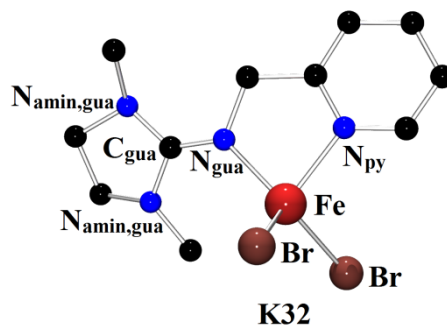
Für Komplex **K30** wurde ein  $\rho$ -Wert von 1.01, für **K31** ein Wert von 1.00 berechnet, demgemäß ist die Ladungsdelokalisierung innerhalb der TEG-Einheit sehr hoch.

Die Intraguanidinverdrillung der TEG-Einheit ist stark ausgeprägt mit  $\text{N}_{\text{amin,gua}}\text{C}_3\text{C}_{\text{gua}}\text{N}_3$ -Ebenenwinkeln von  $30.4(\text{av})$  (**K30**) und  $30.1(\text{av})^\circ$  (**K31**). Somit ist die Intraguanidinverdrillung der TEG-Einheit genauso stark ausgeprägt wie die der TMG-Einheit ( $29.5(\text{av})^\circ$  in **K27** und **K28**).

**Tabelle 7.3: Ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel [°], Ebenenwinkel [°] und Strukturparameter  $\rho$  und  $\tau_4$  der Komplexe K30 und K31**

	<b>K30</b> [Fe(TEGqu)Cl <sub>2</sub> ]	<b>K31</b> [Fe(TEGqu)Br <sub>2</sub> ]
<i>Bindungslängen [Å]</i>		
Fe-N <sub>gua</sub>	2.064(2)	2.065(3)
Fe-N <sub>qu</sub>	2.100(2)	2.089(3)
Fe-X	2.238(1), 2.249(1)	2.376(1), 2.355(1)
<i>Bindungswinkel [°]</i>		
N <sub>gua</sub> -Fe-N <sub>qu</sub>	78.8(1)	79.3(1)
N <sub>gua</sub> -Fe-X	112.0(1), 117.6(1)	113.9(1), 118.7(1)
N <sub>qu</sub> -Fe-X	117.4(1), 104.5(1)	117.7(1), 104.1(1)
X-Fe-X	119.2(1)	116.7(1)
<i>Ebenenwinkel [°]</i>		
$\angle$ (FeN <sub>2</sub> , FeX <sub>2</sub> )	86.2(1)	85.3(1)
$\angle$ (N <sub>amin,gua</sub> C <sub>3</sub> , C <sub>gua</sub> N <sub>3</sub> )	30.4(av)	30.1(av)
<i>Strukturparameter <math>\rho</math> und <math>\tau</math></i>		
$\rho$	1.01	1.00
$\tau_4$	0.87	0.88

Mit dem Liganden DMEGpy wurde durch Umsetzung mit FeBr<sub>2</sub> der Komplex [Fe(DMEGpy)Br<sub>2</sub>] (**K32**) erhalten. Dieser kristallisiert triklin in der Raumgruppe *P*<sub>1</sub>. Abbildung 7.5 zeigt die Molekülstruktur von **K32**, Tabelle 7.4 fasst wichtige geometrische Daten zusammen.

**Abbildung 7.5: Molekülstruktur von [Fe(DMEGpy)Br<sub>2</sub>] (**K32**) im Kristall**

Der Eisenkomplex **K32** besitzt eine verzerrt tetraedrische Koordinationsgeometrie. Dafür spricht neben dem Strukturparameter  $\tau_4$  (0.81) auch der Winkel zwischen der FeN<sub>2</sub>- und der FeBr<sub>2</sub>-Ebene (75.1(1)°). Der Bisswinkel ist mit 80.7(1)° der kleinste Winkel im Koordinationspolyeder. Die restlichen Bindungswinkel liegen zwischen 98.5(1) und 128.9(1)°.

Die Fe-N<sub>gua</sub>-Bindungslänge (2.062(2) Å) unterscheidet sich im Rahmen der Messgenauigkeit nicht von der Fe-N<sub>py</sub>-Bindungslänge (2.073(2) Å). Die Fe-Br-Bindungslängen betragen 2.405(1) und 2.416(1) Å.

Die Ladungsdelokalisierung innerhalb der Guanidineinheit ist gering mit einem  $\rho$ -Wert von 0.95. Die Intraguanidinverdrillung ist, typisch für die DMEG-Einheit, gering ausgeprägt (13.4(av) °).

**Tabelle 7.4: Ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel [°], Ebenenwinkel [°] und Strukturparameter  $\rho$  und  $\tau_4$  des Komplexes **K32****

<b>K32</b>			
[Fe(DMEGpy)Br <sub>2</sub> ]			
<i>Bindungslängen [Å]</i>		<i>Bindungswinkel [°]</i>	
Fe-N <sub>gua</sub>	2.062(2)	N <sub>gua</sub> -Fe-N <sub>py</sub>	80.7(1)
Fe-N <sub>py</sub>	2.073(2)	N <sub>gua</sub> -Fe-Br	112.1(1), 128.9(1)
Fe-Br	2.405(1), 2.416(1)	N <sub>py</sub> -Fe-Br	117.4(1), 98.5(1)
		Br-Fe-Br	113.1(2)
<i>Ebenenwinkel [°]</i>		<i>Strukturparameter <math>\rho</math> und <math>\tau</math></i>	
$\angle$ (FeN <sub>2</sub> , FeBr <sub>2</sub> )	75.1(1)	$\rho$	0.95
$\angle$ (N <sub>amin,gua</sub> C <sub>3</sub> , C <sub>gua</sub> N <sub>3</sub> )	13.4(av)	$\tau_4$	0.81

Die Eisen-Bromidokomplexe mit den vier Guanidin-Pyridin-Hybridliganden TMGqu, DMEGqu, TEGqu und DMEGpy sollen im Folgenden vergleichend betrachtet werden. Dabei liefern die Bindungslängen sowie die Strukturparameter  $\rho$  und  $\tau_4$  Hinweise auf den Einfluss der Guanidin- und Pyridineinheit auf die Komplexstruktur (Tabelle 7.5).

Alle Komplexe besitzen eine verzerrt tetraedrische ( $\tau_4 = 0.81$ -0.88) Geometrie, wobei der Komplex mit dem Liganden DMEGpy (**K32**) am stärksten verzerrt ist.

Die Gegenüberstellung der Bindungslängen der vier Komplexe zeigt zunächst, dass die Fe-N<sub>gua</sub>-Bindungslänge von der Guanidineinheit unabhängig ist. Die Fe-N<sub>gua</sub>-Bindungslängen liegen in einem sehr engen Bereich von 2.062(2) bis 2.075(2) Å. Auch zwischen der Fe-N<sub>qua</sub>- und der Fe-N<sub>py</sub>-Bindungslänge ist im Rahmen der Messgenauigkeit kein Unterschied festzustellen, diese liegen im Bereich von 2.073(2) bis 2.086(3) Å. Bei den Fe-Br-Bindungslängen, die 2.369(1) bis 2.416(1) Å betragen, fällt auf, dass der Komplex **K31** die im Mittel kürzeste und **K32** die längste Fe-Br-Bindung aufweist.

Innerhalb der Guanidineinheit ist die Ladungsdelokalisierung bei den Komplexen **K28**, **K29** und **K31** mit  $\rho$  Werten von 0.99 und 1.00 sehr gut. Die Ladungsdelokalisierung innerhalb der DMEG-Einheit von DMEGpy im Komplex **K32** ist hingegen gering ( $\rho = 0.95$ ). Die

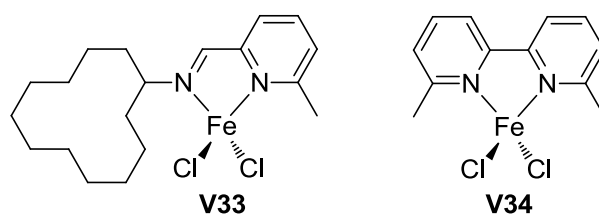
unterschiedlich hohe Ladungsdelokalisierung in Liganden mit einer Pyridinmethyl- und Liganden mit einer Chinolingruppe wurden bereits an Zink-Komplexen beschrieben.<sup>[220]</sup>

**Tabelle 7.5: Gegenüberstellung der Bindungslängen [Å] und Strukturparameter  $\rho$  und  $\tau_4$  der Eisen-Bromidokomplexe mit Guanidin-Pyridin-Hybridliganden**

	<b>K28</b>	<b>K29</b>	<b>K31</b>	<b>K32</b>
	[Fe(TMGu)Br <sub>2</sub> ]	[Fe(DMEGu)Br <sub>2</sub> ]	[Fe(TEGu)Br <sub>2</sub> ]	[Fe(DMEGpy)Br <sub>2</sub> ]
<i>Bindungslängen [Å]</i>				
Fe-N <sub>gua</sub>	2.066(2)	2.075(3)	2.065(3)	2.062(2)
Fe-N <sub>qu</sub>	2.085(2)	2.096(3)	2.089(3)	2.073(2)
Fe-Br	2.386(1), 2.402(1)	2.369(1), 2.403(1)	2.376(1), 2.355(1)	2.405(1), 2.416(1)
<i>Strukturparameter <math>\rho</math> und <math>\tau</math></i>				
$\tau_4$	0.84	0.85	0.88	0.81
$\rho$	1.00	0.99	1.00	0.95

### 7.1.3 Vergleich der Eisen-Guanidinkomplexe mit literaturbekannten Eisen(II)-Mono(chelat)komplexen

Als Vergleichskomplexe für die oben diskutierten Eisen(II)-Komplexe mit Guanidin-Pyridin-Hybridliganden sollen hier die Komplexe **V33** und **V34** aufgeführt werden. Dabei ist **V33** ein von Gibson et al. beschriebener Mono(chelat)komplex mit dem Pyridin-Iminliganden *N*-Cyclododecylimino-2-pyridin (L)<sup>[146]</sup> und **V34** ein Mono(chelat)komplex mit 6,6'-Dimethyl-2,2'-bipyridin (dmby) als Ligand.<sup>[259]</sup> Beide Komplexe weisen neben der Koordination durch den Chelatliganden zwei Chloridliganden auf (Abbildung 7.6).



**Abbildung 7.6: Vergleichskomplexe [Fe(L)Cl<sub>2</sub>] (V33)<sup>[146]</sup> und [Fe(dmby)Cl<sub>2</sub>] (V34)<sup>[259]</sup>**

In Tabelle 7.6 sind ausgewählte geometrische Daten von **V33** und **V34** sowie der oben beschriebenen Komplexe **K27** und **K30** aufgeführt.

Die vier Komplexe **V33**, **V34**, **K27** und **K30** sind verzerrt tetraedrische Komplexe, wobei die Werte des Strukturparameters  $\tau_4$  mit 0.83 bis 0.92 in einem engen Bereich liegen. Der Koordinationspolyeder von **V34** ist dabei nahezu ideal tetraedrisch ( $\tau_4 = 0.92$ ) und der von **K27** am stärksten verzerrt ( $\tau_4 = 0.83$ ).

Auch die Ähnlichkeit der Bindungswinkel weist darauf hin, dass die Koordinationspolyeder eine ähnlich verzerrte tetraedrische Geometrie aufweisen. Die vergleichsweise geringe

Verzerrung des Koordinationspolyeders von **V34** äußert sich durch Bindungswinkel, die in einem engen Bereich liegen (77.5(1)-116.4(1) °). Im Gegensatz dazu liegen die Bindungswinkel von **K27** in einem breiteren Bereich (79.2(1)-124.2(1) °).

Die Fe-N-Bindungslängen liegen zwischen 2.064(2) und 2.145(4) Å. Dabei ist die Fe-N<sub>qu</sub>-Bindung in **K27** (2.086(2) Å) und **K30** (2.100(2) Å) ähnlich lang wie die Fe-N<sub>py</sub>-Bindung in **V34** (2.109(3) Å). Auffällig ist die deutlich größere Fe-N<sub>py</sub>-Bindungslänge in **V33** (2.145(4) Å) gegenüber den Fe-N<sub>py</sub>- bzw. Fe-N<sub>qu</sub>-Bindungslängen in den Komplexen **V34**, **K27** und **K30** (2.086(2)-2.109(3) Å). Die Fe-N<sub>gua</sub>-Bindungen in **K27** und **K30** sind deutlich kürzer als die Fe-N<sub>py</sub>- und die Fe-N<sub>imin</sub>-Bindungen in **V33** und **V34**, was den unterschiedlichen Donorcharakter der Guanidin- gegenüber der Imin- und Pyridingruppe verdeutlicht. Die Fe-Cl-Bindungslängen in den Komplexen **V33** und **V34** (2.223(2)-2.231(1)) sind geringfügig kleiner als in den Komplexen **K27** und **K30** (2.238(1)-2.252(1) Å), sodass von einem Einfluss des Liganden auf die Koordination der Halogenidoliganden auszugehen ist.

**Tabelle 7.6: Gegenüberstellung ausgewählter geometrischer Daten literaturbekannter und im Rahmen dieser Arbeit synthetisierter Eisen(II)-Mono(chelat)komplexe**

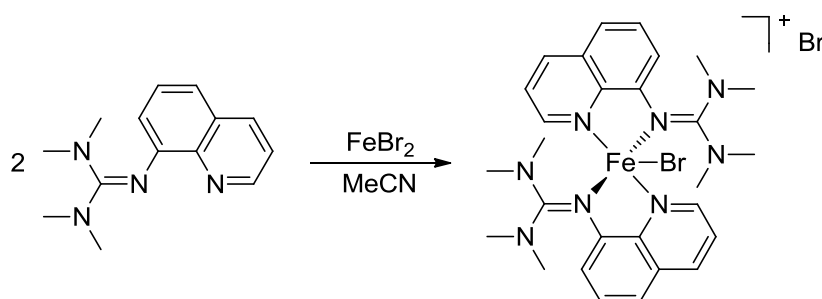
	<b>V33</b> <sup>[146]</sup>	<b>V34</b> <sup>[259]</sup>	<b>K27</b>	<b>K30</b>
	[Fe(L)Cl <sub>2</sub> ] <sup>a)</sup>	[Fe(dmby)Cl <sub>2</sub> ] <sup>b)</sup>	[Fe(TMGu)Cl <sub>2</sub> ]	[Fe(TEGu)Cl <sub>2</sub> ]
<i>Bindungslängen [Å]</i>				
Fe-N <sub>imin/gua</sub>	2.114(4)		2.069(2)	2.064(2)
Fe-N <sub>py/qu</sub>	2.145(4)	2.109(3)	2.086(2)	2.100(2)
Fe-Cl	2.223(2), 2.231(2)	2.230(1), 2.231(1)	2.240(1), 2.252(1)	2.238(1), 2.249(1)
<i>Bindungswinkel [°]</i>				
N-Fe-N	77.8(2)	77.5(1)	79.2(1)	78.8(1)
N-Fe-Cl	108.6(2)- 117.84(2)	113.5(1)- 116.4(1)	104.3(1)-124.2(1)	104.5(1)-117.6(1)
Cl-Fe-Cl	116.5(1)	115.1(1)	118.8(1)	119.2(1)
<i>Strukturparameter τ</i>				
τ <sub>4</sub>	0.89	0.92	0.83	0.87

<sup>a)</sup> L = N-Cyclododecylimino-2-pyridin; <sup>b)</sup> dmby = 6,6'-Dimethyl-2,2'-bipyridin

### 7.1.4 Bis(chelat)komplexe mit Guanidin-Pyridin-Hybridliganden

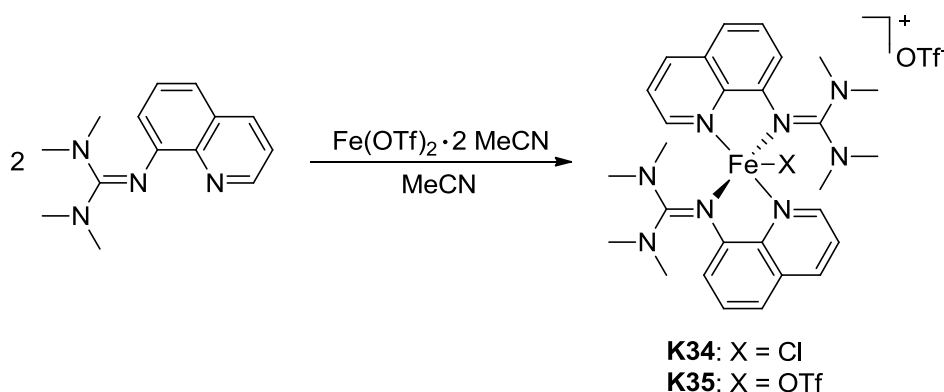
Bei der Umsetzung von zwei Äquivalenten TMGqu mit einem Äquivalent  $\text{FeBr}_2$  in Acetonitril entstehen nach Eindiffundieren von Diethylether Kristalle des Komplexes  $[\text{Fe}(\text{TMGqu})_2\text{Br}]\text{Br} \cdot 2 \text{ MeCN}$  (**K33**), die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind (Schema 7.2). Der Komplex kristallisiert triklin in der Raumgruppe  $P\bar{1}$ , wobei zwei Komplexmoleküle und vier Moleküle Acetonitril in der asymmetrischen Einheit enthalten sind. Die beiden Komplexmoleküle unterscheiden sich unwesentlich in ihren geometrischen Parametern, sodass in Tabelle 7.7 ausgewählte Strukturdaten eines Komplexmoleküls zusammengefasst sind.

Der Komplex **K33** weist axiale Chiralität auf, wobei in der Elementarzelle sowohl das  $\Lambda$ - als auch das  $\Delta$ -Isomer enthalten sind.



Schema 7.2: Synthese des Komplexes  $[\text{Fe}(\text{TMGqu})_2\text{Br}]\text{Br} \cdot 2 \text{ MeCN}$  (**K33**)

Abhängig von der TMGqu-Ligandencharge entstehen durch die Umsetzung mit  $\text{Fe}(\text{OTf})_2 \cdot 2 \text{ MeCN}$  als Eisen(II)-Salz entweder rote Kristalle des Komplexes  $[\text{Fe}(\text{TMGqu})_2\text{Cl}]\text{OTf}$  (**K34**, Schema 7.3) oder orangefarbene Kristalle des Komplexes  $[\text{Fe}(\text{TMGqu})_2\text{OTf}]\text{OTf}$  (**K35**, Schema 7.3). Dabei kann **K34** im Gegensatz zu **K35** nicht ohne weiteres resynthetisiert werden.



Schema 7.3: Synthese der Komplexe  $[\text{Fe}(\text{TMGqu})_2\text{Cl}]\text{OTf}$  (**K34**) und  $[\text{Fe}(\text{TMGqu})_2\text{OTf}]\text{OTf}$  (**K35**)

Unter Verwendung einer Ligandencharge, die zweimal anstatt einmal mit 50%iger KOH-Lösung deprotoniert wurde, erhält man dabei in jedem Fall Komplex **K35**. **K34** hingegen scheint aus der Umsetzung mit Ligandenchargen zu entstehen, die durch eine unzureichende

Behandlung mit KOH-Lösung Reste an Chlorid-Ionen enthalten. Beide Komplexe kristallisieren monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/c$ .

Analog zu **K33** weisen **K34** und **K35** axiale Chiralität auf, dabei enthält die Elementarzelle beide Isomere. Die Molekülstrukturen der kationischen Einheiten  $[\text{Fe}(\text{TMGqu})_2\text{Br}]^+$ ,  $[\text{Fe}(\text{TMGqu})_2\text{Cl}]^+$  und  $[\text{Fe}(\text{TMGqu})_2\text{OTf}]^+$  der Komplexe **K33** bis **K35** sind in Abbildung 7.7 dargestellt. Ausgewählte geometrische Daten sind in Tabelle 7.7 wiedergegeben.

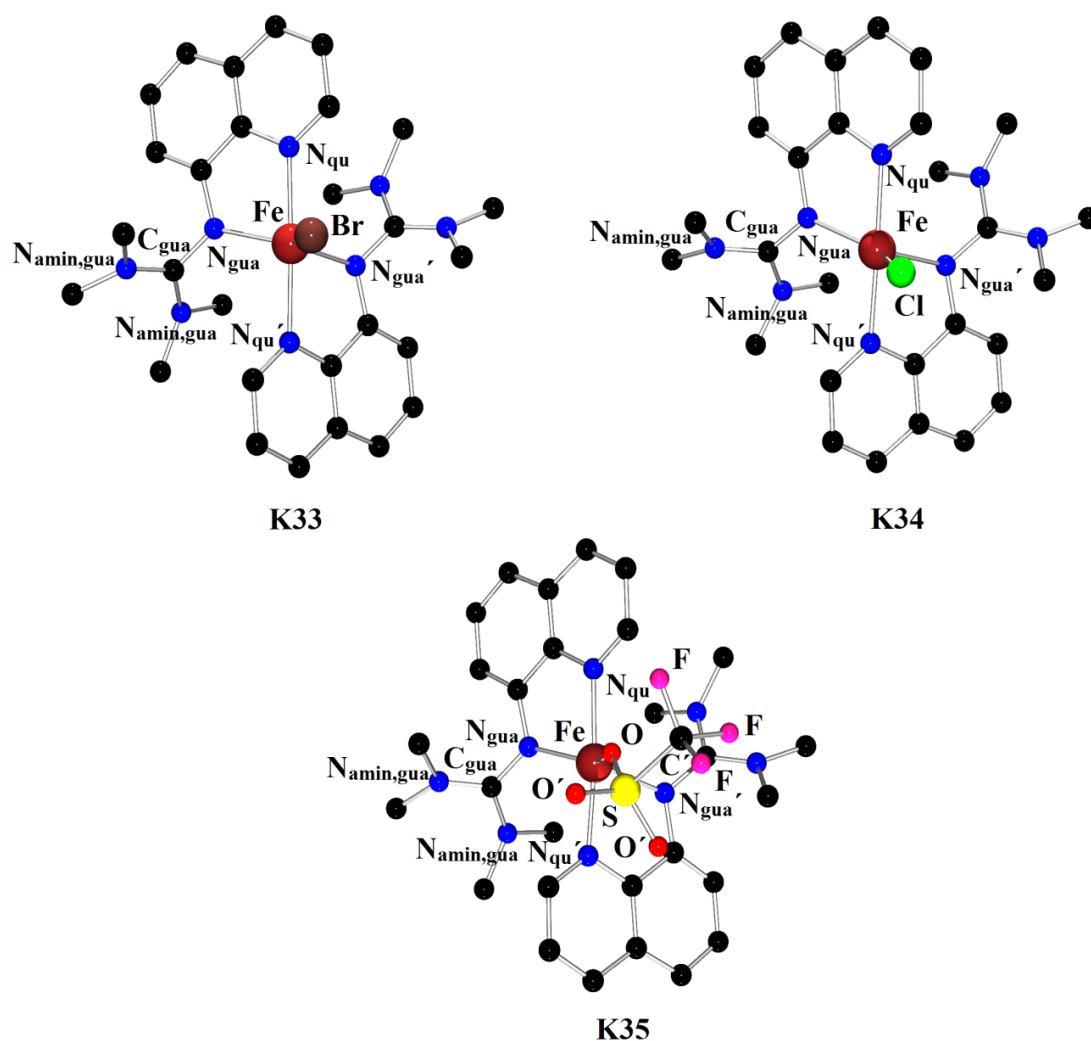


Abbildung 7.7: Molekülstrukturen der Komplexe  $[\text{Fe}(\text{TMGqu})_2\text{Br}]^+$ ,  $[\text{Fe}(\text{TMGqu})_2\text{Cl}]^+$  und  $[\text{Fe}(\text{TMGqu})_2\text{OTf}]^+$  in den Kristallen von **K33**, **K34** und **K35**

Die Komplexe **K33** bis **K35** sind Komplexsalze mit einer fünffach koordinierten kationischen Eisen(II)-Bis(chelat)einheit und Bromid (**K33**) oder Triflat (**K34** und **K35**) als Gegenion. In der kationischen Einheit koordinieren jeweils zwei TMGqu-Liganden über die beiden N-Donoren, die fünfte Koordinationsstelle besetzt in **K33** ein Bromido-, in **K34** ein Chlorido- und in **K35** ein Triflatoligand. Durch die Strukturparameter  $\tau_5^{[205]}$  wird bei **K33** eine in geringem Maße ( $\tau_5 = 0.89$ ) und bei **K34** ( $\tau_5 = 0.67$ ) und **K35** ( $\tau_5 = 0.62$ ) in hohem Maße verzerrte trigonal-bipyramidale Koordinationsgeometrie angezeigt. In der trigonalen

Bipyramide besetzen die Chinolin-N-Atome die axialen Positionen, wobei der  $N_{\text{qu}}\text{-Fe-}N_{\text{qu}}'$ -Bindungswinkel in **K33** ( $178.3(2)^\circ$ ) und **K34** ( $178.5(1)^\circ$ ) geringfügig von dem  $180^\circ$ -Winkel in einer idealen trigonal-bipyramidalen Koordinationsgeometrie abweicht. Mit einem  $N_{\text{qu}}\text{-Fe-}N_{\text{qu}}'$ -Bindungswinkel von  $170.7(2)^\circ$  äußert sich in **K35** unter anderem die Verzerrung des Koordinationspolyeders. Die äquatorialen Positionen sind durch zwei Guanidin-N-Atome und einem anionischen Liganden besetzt, im Falle von **K35** koordiniert das Triflat über ein Sauerstoffatom. Der Winkel zwischen der axialen ( $\text{Fe}N_{\text{ax}} = N_{\text{qu}}\text{Fe}N_{\text{qu}}'$ ) und der äquatorialen Ebene ( $\text{Fe}N_{\text{eq}} = N_{\text{gua}}\text{Fe}N_{\text{gua}}'$ ) liefert neben dem Strukturparameter  $\tau_5$  Hinweise auf die Verzerrung des Koordinationspolyeders. Der Winkel zwischen diesen beiden Ebenen weicht in **K33** ( $86.1(1)^\circ$ ) und **K34** ( $86.4(1)^\circ$ ) nur geringfügig von dem Idealwert von  $90^\circ$  ab. Folglich wird die Verzerrung der Koordinationspolyeder von **K33** und **K34** nicht durch eine Verzerrung der axialen gegen die äquatoriale Ebene verursacht. Im Fall von **K35** beträgt dieser Winkel  $76.0(1)^\circ$  und verdeutlicht die durch  $\tau_5$  angedeutete Verzerrung. Die Bisswinkel liegen in dem für die zweizähligen Guanidin-Pyridin-Hybridliganden erwarteten Bereich ( $77.4(2)\text{-}78.6(2)^\circ$ ). In **K33** weichen die Bindungswinkel zwischen den äquatorialen Liganden ( $N_{\text{gua}}\text{-Fe-}N_{\text{gua}}'$ :  $118.6(2)^\circ$ ;  $N_{\text{gua}}\text{-Fe-Br}$ :  $116.5(1)$ ,  $124.9(1)^\circ$ ) in geringem Maße von dem idealen Wert von  $120^\circ$  ab. In den Komplexen **K34** und **K35** hingegen wird anhand dieser Winkel die Verzerrung deutlich. Zwar ist der  $N_{\text{gua}}\text{-Fe-}N_{\text{gua}}'$ -Winkel mit  $115.6(1)^\circ$  (**K34**) und  $117.7(2)^\circ$  (**K35**) relativ nah am Idealwert, die beiden  $N_{\text{gua}}\text{-Fe-X}$ -Bindungswinkel sind jedoch mit  $135.5(1)^\circ$  (**K34**) und  $133.8(1)^\circ$  (**K35**) entweder deutlich größer oder kleiner ( $108.9(1)^\circ$  **K34**,  $108.5(1)^\circ$  **K35**) als die idealen  $120^\circ$ . Im Fall von **K35** ist diese Verzerrung mit dem hohen sterischen Anspruch des Triflatoliganden zu begründen.

Zwischen den  $\text{Fe-}N_{\text{gua}}$ - und  $\text{Fe-}N_{\text{qu}}$ -Bindungslängen der drei Komplexe gibt es keine deutlichen Unterschiede. Alle drei Komplexe weisen im Vergleich zur  $\text{Fe-}N_{\text{qu}}$ -Bindung (**K33**:  $2.136(3)$ ,  $2.150(3) \text{ \AA}$ ; **K34**:  $2.155(2)$ ,  $2.155(2) \text{ \AA}$ ; **K35**:  $2.125(3)$ ,  $2.144(3) \text{ \AA}$ ) eine kürzere  $\text{Fe-}N_{\text{gua}}$ -Bindung (**K33**:  $2.079(3)$ ,  $2.095(3) \text{ \AA}$ ; **K34**:  $2.103(2)$ ,  $2.107(2)$ ; **K35**:  $2.094(3)$ ,  $2.054(3) \text{ \AA}$ ) auf. Somit entsprechen die längeren  $\text{Fe-N}$ -Bindungen zu den axialen Liganden ( $N_{\text{qu}}$ ) gegenüber der kürzeren Bindungen zu den äquatorialen Liganden ( $N_{\text{gua}}$ ) den erwarteten Bindungslängen in einem trigonal-bipyramidalen Komplex.<sup>[252]</sup> Die  $\text{Fe-Br}$ -Bindungslänge ist mit  $2.474(1) \text{ \AA}$  (**K33**) wie erwartet größer als die  $\text{Fe-Cl}$ -Bindungslänge von  $2.338(1) \text{ \AA}$  (**K34**). Die  $\text{Fe-O}$ -Bindungslänge in **K35** beträgt  $2.080(2) \text{ \AA}$  und liegt im erwarteten Bereich.<sup>[242,244,260]</sup> Aufgrund der gleichen Guanidineinheit sind die Werte von  $\rho$  und der  $N_{\text{amin, gua}}\text{C}_3\text{,C}_{\text{gua}}\text{N}_3$ -Ebenenwinkel, der die Intraguanidinverdrillung widerspiegelt, in allen drei Komplexen gleich. Die Intraguanidinverdrillung ( $27.0(\text{av})^\circ$  in **K33**,  $28.7(\text{av})^\circ$  in **K34**,  $27.7(\text{av})^\circ$  in **K35**)

ist stark ausgeprägt. Die Ladungsdelokalisierung innerhalb der Guanidineinheit ist gemäß der  $\rho$ -Werte (1.01 in **K33**, 1.00 in **K34**, 1.00 in **K35**) sehr gut.

**Tabelle 7.7: Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ], -winkel [ $^\circ$ ], Ebenenwinkel [ $^\circ$ ] und Strukturparameter  $\rho$  und  $\tau_5$  der Komplexe **K33** bis **K35****

	<b>K33</b> [Fe(TMGu) <sub>2</sub> Br]Br · 2 MeCN <sup>a)</sup>	<b>K34</b> [Fe(TMGu) <sub>2</sub> Cl]OTf	<b>K35</b> [Fe(TMGu) <sub>2</sub> OTf]OTf
<i>Bindungslängen [<math>\text{\AA}</math>]</i>			
Fe-N <sub>gua</sub>	2.079(3), 2.095(3)	2.103(2), 2.107(2)	2.094(3), 2.054(3)
Fe-N <sub>qu</sub>	2.136 (3), 2.150(3)	2.155(2), 2.155(2)	2.125(3), 2.144(3)
Fe-X	2.474(1)	2.338(1)	2.080(2)
<i>Bindungswinkel [<math>^\circ</math>]</i>			
N <sub>gua</sub> -Fe-N <sub>qu</sub>	77.9(2), 77.4(2)	77.6(1), 77.4(1)	78.6(2), 78.3(2)
N <sub>qu</sub> -Fe-N <sub>qu</sub> '	178.3(2)	178.5(1)	170.7(2)
N <sub>gua</sub> -Fe-N <sub>gua</sub> '	118.6(2)	115.6(1)	117.7(2)
N <sub>gua</sub> -Fe-X	116.5(1), 124.9(1)	135.5(1), 108.9(1)	133.8(1), 108.5(1)
<i>Ebenenwinkel [<math>^\circ</math>]</i>			
$\angle(\text{FeN}_{\text{ax}}, \text{FeN}_{\text{eq}})$	86.1(2)	86.4(1)	76.0(1)
$\angle(\text{N}_{\text{amin, gua}}\text{C}_3, \text{C}_{\text{gua}}\text{N}_3)$	27.0(av)	28.7(av)	27.7(av)
<i>Strukturparameter <math>\rho</math> und <math>\tau</math></i>			
$\rho$	1.01	1.00	1.00
$\tau_5$	0.89	0.67	0.62

<sup>a)</sup> In der asymmetrischen Einheit sind zwei Komplexmoleküle sowie vier Moleküle MeCN enthalten. Hier sind die geometrischen Daten eines Komplexmoleküls aufgeführt.

Auch mit dem Liganden DMEGqu wurden durch Umsetzung mit FeCl<sub>2</sub> und Fe(OTf)<sub>2</sub>·2 MeCN Bis(chelat)komplexe erhalten (Schema 7.4). [Fe(DMEGqu)<sub>2</sub>Cl]Cl (**K36**) und [Fe(DMEGqu)<sub>2</sub>Cl]OTf·MeCN (**K37**) kristallisieren aus MeCN nach Eindiffundieren von Diethylether. Das Chlorid-Ion für die Entstehung von **K37** stammt wahrscheinlich wie bei **K34** aus dem Liganden. Eine Resynthese von **K37** ist nicht gelungen. **K36** kristallisiert tetragonal in der Raumgruppe  $P\bar{4}n2$ , wobei ein halbes Molekül in der asymmetrischen Einheit enthalten ist, beide Isomere des chiralen Moleküls sind in der Elementarzelle enthalten. **K37** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/c$  mit zwei Komplexmolekülen und zwei Molekülen MeCN in der asymmetrischen Einheit. Dabei sind die beiden Komplexmoleküle in diesem Fall Enantiomere des chiralen Komplexkations.



**Schema 7.4:** Synthese der Komplexe [Fe(DMEGqu)<sub>2</sub>Cl]Cl (**K36**) und [Fe(DMEGqu)<sub>2</sub>Cl]OTf·MeCN (**K37**)

Aufgrund der hohen Ähnlichkeit der kationischen Einheit von **K36** und **K37** ist die Molekülstruktur der kationischen Einheit von **K36** in Abbildung 7.8 exemplarisch abgebildet. Tabelle 7.8 fasst wichtige geometrische Daten der Komplexe **K36** und **K37** zusammen. Da die beiden in der asymmetrischen Einheit enthaltenen Komplexmoleküle keine signifikanten Unterschiede in den geometrischen Parametern aufweisen, sind im Falle von **K37** die Daten eines Komplexmoleküls aufgeführt.

In den Komplexen **K36** und **K37** bildet ein von zwei Chelatliganden und einem Chloridoliganden fünffach koordiniertes Eisenzentrum die kationische Einheit. Als Gegenion fungiert in **K36** ein Chlorid-Ion und in **K37** ein Triflat-Ion. Das Eisenzentrum ist in beiden Komplexen verzerrt trigonal-bipyramidal von den fünf Donoren umgeben, die  $\tau_5$ -Werte betragen 0.83 (**K36**) und 0.69 (**K37**). Interessant ist hier, dass die bis auf die Gegenionen gleichen Komplexe unterschiedlich verzerrte Koordinationspolyeder aufweisen. Es ist wahrscheinlich, dass Packungseffekte dafür verantwortlich sind. Die axialen Positionen werden dabei von den Chinolin-N-Donoratomen und die äquatorialen Positionen von den beiden Guanidin-N-Donoratomen und dem Chloridoliganden besetzt. Die  $N_{\text{qu}}\text{Fe}N_{\text{qu}}'$ -Ebene ( $\text{Fe}N_{\text{ax}}$ ) steht in einem 78.1(2) (**K36**) bzw. 86.8(2) °-Winkel (**K37**) zur  $N_{\text{gua}}\text{Fe}N_{\text{gua}}'$ -Ebene ( $\text{Fe}N_{\text{eq}}$ ). Die Bisswinkel sind wie erwartet mit 78.1(1) (**K36**) und 77.1(2), 78.1(2) ° (**K37**) die kleinsten Bindungswinkel im Koordinationspolyeder. Die  $N_{\text{qu}}\text{-Fe-}N_{\text{qu}}'$ -Bindungswinkel weichen mit 173.9(1) (**K36**) und 174.6(1) ° (**K37**) in geringem Maße vom Idealwert eines solchen Winkels (180 °) ab. Die  $N_{\text{gua}}\text{-Fe-}N_{\text{gua}}'$ - und  $N_{\text{gua}}\text{-Fe-Cl}$ -Bindungswinkel in **K37** ( $N_{\text{gua}}\text{-Fe-}N_{\text{gua}}'$ : 115.4(2) °;  $N_{\text{gua}}\text{-Fe-Cl}$ : 113.4(1), 133.2(1) °) weichen deutlicher von dem idealen Wert von 120 ° ab als in **K36** ( $N_{\text{gua}}\text{-Fe-}N_{\text{gua}}'$ : 124.4(1) °;  $N_{\text{gua}}\text{-Fe-Cl}$ : 117.8(1) °).

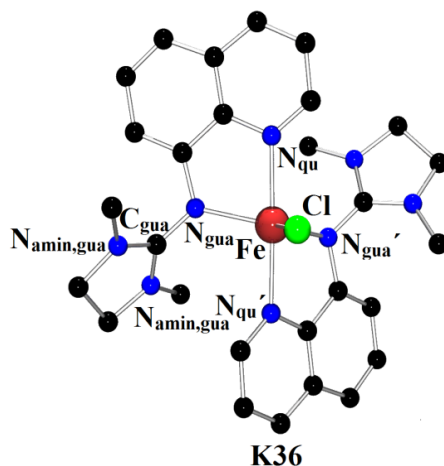


Abbildung 7.8: Molekülstruktur des Komplexkations  $[\text{Fe}(\text{DMEGqu})_2\text{Cl}]^+$  in Kristallen von **K36**

In Bezug auf die Länge der Fe-N<sub>gua</sub>-Bindung weisen die Strukturen keinen signifikanten Unterschied auf, diese beträgt in **K36** 2.087(2) Å und 2.082(3), 2.100(3) Å in **K37**. Die Fe-N<sub>qu</sub>-Bindungslängen sind wie in den Komplexen zuvor größer als die Fe-N<sub>gua</sub>-Bindungslängen. Dabei sind auch die Fe-N<sub>qu</sub>-Bindungslängen in beiden Komplexen gleich groß (2.157(2) Å **K36**; 2.163(3), 2.167(3) Å **K37**). Erstaunlich ist, dass die Fe-Cl-Bindungslängen in den Komplexen unterschiedlich sind, so beträgt die Fe-Cl-Bindungslänge in **K36** 2.267(1) Å; in **K37** ist diese mit 2.327(1) Å deutlich größer.

Wie in den zuvor beschriebenen Komplexen ist auch hier die Ladungsdelokalisierung innerhalb der Guanidineinheit sehr gut. Die  $\rho$ -Werte betragen 1.01 (**K36**) und 1.00 (**K37**). Die Intraguanidinverdrillung ist, wie für die DMEG-Gruppe bekannt, kaum ausgeprägt mit einem N<sub>amin,gua</sub>C<sub>3</sub>C<sub>gua</sub>N<sub>3</sub>-Ebenenwinkel von 5.7(av) (**K36**) und 6.1(av)° (**K37**), sodass hier eine besonders hohe Planarität der Guanidineinheit vorliegt.

**Tabelle 7.8: Ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel [°], Ebenenwinkel [°] und Strukturparameter  $\rho$  und  $\tau_5$  der Komplexe **K36** und **K37****

	<b>K36</b> [Fe(DMEGqu) <sub>2</sub> Cl]Cl <sup>a)</sup>	<b>K37</b> [Fe(DMEGqu) <sub>2</sub> Cl]OTf ·MeCN <sup>b)</sup>
<i>Bindungslängen [Å]</i>		
Fe-N <sub>gua</sub>	2.087(2)	2.100(3), 2.082(3)
Fe-N <sub>qu</sub>	2.157(2)	2.163(3), 2.167(3)
Fe-Cl	2.267(1)	2.327(1)
<i>Bindungswinkel [°]</i>		
N <sub>gua</sub> -Fe-N <sub>qu</sub>	78.1(1)	77.1(2), 78.1(2)
N <sub>qu</sub> -Fe-N <sub>qu</sub> '	173.9(1)	174.6(1)
N <sub>gua</sub> -Fe-N <sub>gua</sub> '	124.4(1)	115.4(2)
N <sub>gua</sub> -Fe-Cl	117.8(1)	113.4(1), 133.2(1)
<i>Ebenenwinkel [°]</i>		
∠ (FeN <sub>ax</sub> , FeN <sub>eq</sub> )	78.1(2)	86.8(2)
∠ (N <sub>amin,gua</sub> C <sub>3</sub> , C <sub>gua</sub> N <sub>3</sub> )	5.7(av)	6.1(av)
<i>Strukturparameter <math>\rho</math> und <math>\tau</math></i>		
$\rho$	1.01	1.00
$\tau_5$	0.83	0.69

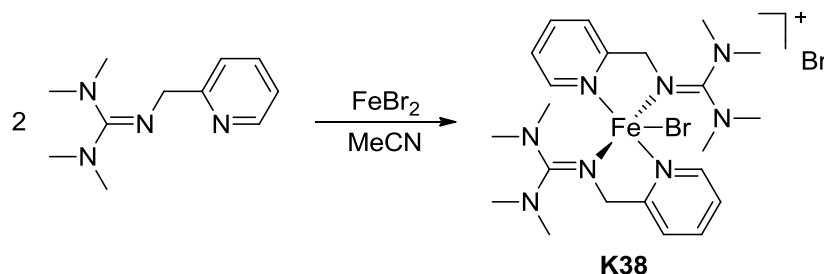
<sup>a)</sup> Die asymmetrische Einheit enthält ein halbes Komplexmolekül; <sup>b)</sup> In der asymmetrischen Einheit sind zwei Komplexmoleküle sowie zwei Moleküle MeCN enthalten. Hier sind die Strukturdaten eines Komplexmoleküls aufgeführt.

Der Vergleich des Komplexes [Fe(DMEGqu)<sub>2</sub>Cl]OTf (**K37**) mit dem analogen Komplex [Fe(TMGu)<sub>2</sub>Cl]OTf (**K34**) des Liganden TMGu liefert Hinweise auf den Einfluss der Guanidineinheit auf die Komplexstruktur solcher trigonal-bipyramidalen Koordinationspolyeder. In Bezug auf die Koordinationsgeometrie weisen die Komplexe keine deutlichen Unterschiede auf. Dieses wird an den nahezu gleichen  $\tau_5$ -Werten (0.69 in **K37**, 0.67 in **K34**) und FeN<sub>ax</sub>, FeN<sub>eq</sub>-Ebenenwinkeln (86.8(2)° in **K37**, 86.4(1)° in **K34**) deutlich. Bei den Bindungswinkeln des Eisens unterscheiden sich nur die N<sub>qu</sub>-Fe-N<sub>qu</sub>'- und N<sub>gua</sub>-Fe-Cl-Bindungswinkel der beiden Komplexe. Der N<sub>qu</sub>-Fe-N<sub>qu</sub>'-Bindungswinkel in **K37** (174.6(1)°) ist kleiner als in **K34** (178.5(1)°), dabei ist letzterer deutlich näher am Idealwert von 180°. Die N<sub>gua</sub>-Fe-Cl-Bindungswinkel in **K37** liegen mit 113.4(1) und 133.2(1)° in einem engeren Bereich als die N<sub>gua</sub>-Fe-Cl-Bindungswinkel in **K34**, die 108.9(1) und 135.5(1)° betragen. Die Bisswinkel (77.1(2)-78.1(2)°) sowie die N<sub>gua</sub>-Fe-N<sub>gua</sub>'-Bindungswinkel (115.4(2)° in **K37**, 115.6(2)° in **K34**) weisen keine Unterschiede auf.

Bei der Betrachtung der Bindungslängen können ebenfalls keine deutlichen Unterschiede festgestellt werden. In beiden Komplexen sind die Fe-N<sub>gua</sub>-Bindungslängen (2.082(3)-2.107(2) Å) deutlich kürzer als die Fe-N<sub>qu</sub>-Bindungslängen (2.155(2)-2.167(3) Å). Dabei sind die Unterschiede in den Fe-N-Bindungslängen zwischen den beiden Komplexen im Rahmen der Messgenauigkeit vernachlässigbar, dieses gilt auch für die Fe-Cl-Bindungslängen, die 2.327(1) (K37) und 2.338(1) Å (K34) betragen.

Der deutlichste Unterschied zwischen den beiden Komplexen ist wie erwartet das Maß der Intraguanidinverdrillung, die mit einem N<sub>amin,gua</sub>C<sub>3</sub>C<sub>gua</sub>N<sub>3</sub>-Ebenenwinkel von 6.1(av)° in K37 kaum und mit 28.7(av)° in K34 deutlich ausgeprägt ist. Diese Unterschiede in der Intraguanidinverdrillung können die Ursache für die Unterschiede in den Bindungswinkeln sein. Die Ladungsdelokalisierung innerhalb der DMEG- und TMG-Einheit ist gleich, wobei der ρ-Wert bei beiden Komplexen 1.00 beträgt.

Der Bis(chelat)komplex [Fe(TMGPpy)<sub>2</sub>Br]Br (K38) mit dem Liganden TMGPpy kristallisiert, wie die zuvor beschriebenen Komplexe, aus Acetonitril nach Eindiffundieren von Diethylether (Schema 7.5). Die erhaltenen Kristalle konnten mittels Röntgenstrukturanalyse analysiert werden. Das Kristallsystem ist orthorhombisch und die Raumgruppe ist P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>, womit hier ein Isomer des chiralen Moleküls enantiomerenrein im Kristall vorliegt. Die wichtigsten geometrischen Daten dieses Komplexes sind in Tabelle 7.9 aufgeführt.



Schema 7.5: Synthese des Komplexes [Fe(TMGPpy)<sub>2</sub>Br]Br (K38)

Abbildung 7.9 zeigt die Molekülstruktur des [Fe(TMGPpy)<sub>2</sub>Br]<sup>+</sup> Kations von K38, in dem Bromid als Gegenion fungiert. In diesem Kation besitzt das Eisenzentrum eine Koordinationszahl von fünf. Vier Koordinationsstellen besetzen die zwei N-Donoratome der beiden Chelatliganden, ein Bromidoligand besetzt die fünfte Koordinationsstelle.

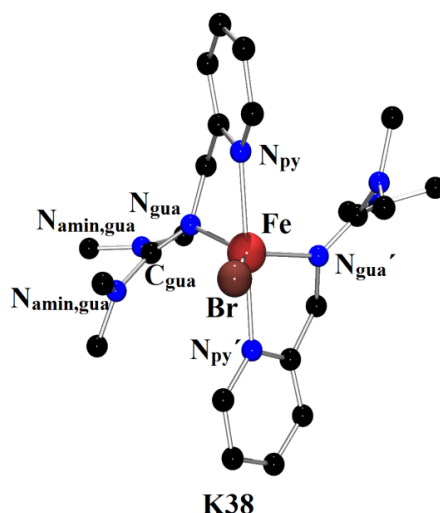


Abbildung 7.9: Molekülstruktur des Komplexkations  $[\text{Fe}(\text{TMGPpy})_2\text{Br}]^+$  in den Kristallen von **K38**

Die Koordinationsgeometrie ist verzerrt trigonal-bipyramidal mit einem  $\tau_5$ -Wert von 0.68, dabei besetzen die Pyridingruppen die axialen und die Guanidingruppen mit dem Bromidoliganden die äquatorialen Positionen. Die Verzerrung äußert sich durch einen von  $90^\circ$  abweichenden Winkel zwischen der  $\text{N}_{\text{gua}}\text{FeN}_{\text{gua}'}$ - ( $\text{FeN}_{\text{eq}}$ ) und der  $\text{N}_{\text{py}}\text{FeN}_{\text{py}'}$ -Ebene ( $\text{FeN}_{\text{ax}}$ ), der  $75.6(2)^\circ$  beträgt. Die Bisswinkel ( $76.1(1), 77.1(1)^\circ$ ) sind entscheidend kleiner als die für diesen Winkel idealen  $90^\circ$ . Der Winkel zwischen den axialen Liganden ( $\text{N}_{\text{qu}}\text{-Fe-N}_{\text{qu}'} = 173.5(2)^\circ$ ) ist der größte Bindungswinkel im Koordinationspolyeder und weicht in geringem Maße von dem idealen Winkel von  $180^\circ$  ab. Ebenfalls nicht ideal ( $120^\circ$ ) sind die Winkel zwischen den äquatorialen Liganden. Unter diesen Bindungswinkeln ist der  $\text{N}_{\text{gua}}\text{-Fe-N}_{\text{gua}'}$ -Bindungswinkel ( $97.6(2)^\circ$ ) zu spitz und die  $\text{N}_{\text{gua}}\text{-Fe-Br}$ -Winkel ( $132.5(1), 129.8(1)^\circ$ ) zu weit.

Wie bei den  $\text{Fe-N}_{\text{gua}}$ - und  $\text{Fe-N}_{\text{qu}}$ -Bindungslängen der Bis(chelat)komplexe mit den Liganden TMGqu und DMEGqu sind auch in **K38** die  $\text{Fe-N}_{\text{gua}}$ -Bindungslängen ( $2.090(3), 2.074(2) \text{ \AA}$ ) kleiner als die  $\text{Fe-N}_{\text{py}}$ -Bindungslängen ( $2.208(3), 2.215(2) \text{ \AA}$ ). Die  $\text{Fe-Br}$ -Bindungslänge beträgt  $2.471(1) \text{ \AA}$ .

Die Ladungsdelokalisierung innerhalb der Guanidineinheit ist mit einem  $\rho$ -Wert von 0.97 mäßig. Der  $\text{N}_{\text{amin,gua}}\text{C}_3\text{C}_{\text{gua}}\text{N}_3$ -Ebenenwinkel beträgt  $33.5(\text{av})^\circ$ , sodass die Intraguanidinverdrillung deutlich ausgeprägt ist.

**Tabelle 7.9: Ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel [°], Ebenenwinkel [°] und Strukturparameter  $\rho$  und  $\tau_5$  des Komplexes **K38****

<b>K38</b>			
[Fe(TMGPpy) <sub>2</sub> Br]Br			
<i>Bindungslängen [Å]</i>		<i>Bindungswinkel [°]</i>	
Fe-N <sub>gua</sub>	2.090(3), 2.074(2)	N <sub>gua</sub> -Fe-N <sub>py</sub>	76.1(1), 77.1(1)
Fe-N <sub>py</sub>	2.208(3), 2.215(3)	N <sub>py</sub> -Fe-N <sub>py</sub>	173.5(2)
Fe-Br	2.471(1)	N <sub>gua</sub> -Fe-N <sub>gua</sub>	97.6(2)
		N <sub>gua</sub> -Fe-Br	132.5(1), 129.8(1)
<i>Ebenenwinkel [°]</i>		<i>Strukturparameter <math>\rho</math> und <math>\tau</math></i>	
$\angle$ (FeN <sub>ax</sub> , FeN <sub>eq</sub> )	75.6(2)	$\rho$	0.97
$\angle$ (N <sub>amin,gua</sub> C <sub>3</sub> , C <sub>gua</sub> N <sub>3</sub> )	33.5(av)	$\tau_5$	0.68

Die Bis(chelat)komplexe [Fe(TMGPpy)<sub>2</sub>Br]Br (**K38**) und [Fe(TMGqu)<sub>2</sub>Br]Br (**K33**) unterscheiden sich nur hinsichtlich der Pyridineinheit des Liganden: **K38** besitzt dabei eine Pyridinmethylgruppe und **K33** eine Chinolingruppe. Dieser Unterschied resultiert in unterschiedlichen Strukturen, verschieden sind dabei vor allem die Verzerrung der Koordinationsgeometrie und die Fe-N<sub>py/qu</sub>-Bindungslängen. Verdeutlicht durch den Strukturparameter  $\tau_5$  ist die trigonal-bipyramidale Koordinationsgeometrie von **K38** ( $\tau_5 = 0.68$ ) stärker verzerrt als die ebenfalls trigonal-bipyramidale Geometrie von **K33** ( $\tau_5 = 0.89$ ). Neben sehr ähnlichen Bisswinkeln (76.1(1), 77.1(1)° in **K38**; 77.9(2), 77.4(2)° in **K33**) ist der N<sub>py</sub>-Fe-N<sub>py</sub>'-Bindungswinkel mit 173.5(2)° (**K38**) kleiner als der N<sub>qu</sub>-Fe-N<sub>qu</sub>'-Bindungswinkel mit 178.3(2)° (**K33**) und weicht deutlicher von dem Idealwert für einen solchen Bindungswinkel (180°) ab. Die Winkel zwischen den Liganden in äquatorialer Position liegen im Fall von **K38** in einem breiteren Bereich (97.6(2)-132.5(9)°) als bei **K33** (116.5(1)-124.9(1)°), was ebenfalls die stärkere Verzerrung des Koordinationspolyeders von **K38** aufzeigt. Schließlich bestätigt auch der Winkel zwischen der axialen Ebene (FeN<sub>ax</sub>) und der äquatorialen Ebene (FeN<sub>eq</sub>), der bei **K38** mit 75.6(2)° deutlich und bei **K33** mit 86.1(2)° in geringem Maße von dem idealen Winkel (90°) abweicht, den beschriebenen Trend in der Verzerrung der Geometrie.

Bei den Bindungslängen zeigt sich nur ein Unterschied in der Bindungslänge zwischen dem N-Donoratom der jeweiligen Pyridineinheit und dem Eisenzentrum. Dabei ist die Fe-N<sub>py</sub>-Bindungslänge mit 2.208(3) und 2.215(3) Å (**K38**) signifikant größer als die Fe-N<sub>qu</sub>-Bindungslänge, die 2.136(3) und 2.150(3) Å (**K33**) beträgt. Die Fe-N<sub>gua</sub>- (2.090(3), 2.074(2) Å in **K38**; 2.095(3), 2.079(3) Å in **K33**) und Fe-Br-Bindungslängen (2.471(1) Å in **K38**; 2.474(1) Å in **K33**) sind identisch.

### 7.1.5 Vergleich mit analogen literaturbekannten Bis(chelat)komplexen

Die literaturbekannten Eisen(II)-Bis(chelat)komplexe  $[\text{Fe}(\mathbf{3a})_2\text{Cl}][\text{FeCl}_4]$  (**V35**)<sup>[261]</sup> und  $[\text{Fe}(\mathbf{7d})_2\text{OTf}]\text{OTf}$  (**V36**)<sup>[262]</sup> mit den  $\alpha$ -Iminopyridinliganden (2,6-Diisopropylphenyl(1-pyridin-2-yl)ethyliden)amin (**3a**) und 2,6-Diisopropyl-*N*-((pyridin-2-yl)methylen)benzolamin (**7d**) sollen hier für den Vergleich mit den Eisen-Guanidinkomplexen **K34** bis **K37** herangezogen werden (Abbildung 7.10). Ausgewählte geometrische Daten dieser Komplexe sind in Tabelle 7.10 vergleichend aufgelistet.

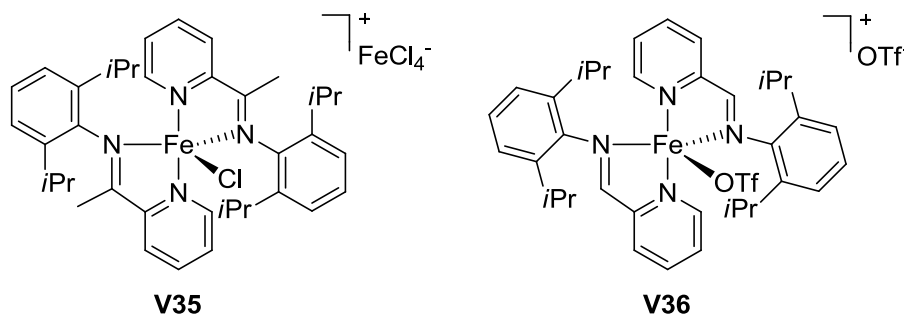


Abbildung 7.10: Vergleichskomplexe  $[\text{Fe}(\mathbf{3a})_2\text{Cl}][\text{FeCl}_4]$  (**V35**)<sup>[261]</sup> und  $[\text{Fe}(\mathbf{7d})_2\text{OTf}]\text{OTf}$  (**V36**)<sup>[262]</sup>

Die Komplexe **V35**, **V36** sowie **K34** bis **K37** sind verzerrt trigonal-bipyramidale Komplexe, bei denen neben zwei zweizähligen Chelatliganden ein Chlorido- bzw. Triflatoligand an das Eisenzentrum koordiniert. Dabei sind die Koordinationspolyeder von **V35** ( $\tau_5 = 0.58$ ) und **V36** ( $\tau_5 = 0.57$ ) durch die sterisch sehr anspruchsvollen Substituenten am Imin-N-Atom stärker verzerrt als bei den Komplexen **K34** bis **K37** ( $\tau_5 = 0.62$ - $0.83$ ). Die axialen Positionen des Koordinationspolyeders werden jeweils von Pyridin- bzw. Chinolingroupen besetzt. In den äquatorialen Positionen befinden sich die Imin- bzw. Guanidingruppen und ein anionischer Ligand (Chlorid in **V35**, **K34**, **K36** und **K37**; Triflat in **V36** und **K35**). Die starke Verzerrung in **V35** und **V36** äußert sich vor allem in den  $\text{N}_{\text{py}}\text{-Fe-N}_{\text{py}'}$ -Bindungswinkeln ( $159.5(3)$ ,  $162.7(3)^\circ$ ), die viel deutlicher von dem idealen Winkel von  $180^\circ$  abweichen als die  $\text{N}_{\text{qu}}\text{-Fe-N}_{\text{qu}'}$ -Bindungswinkel in **K34** bis **K37** ( $170.7(2)$ - $178.5(1)^\circ$ ). Bei den Komplexen **K34** bis **K37** ist hingegen die Verzerrung in der äquatorialen Ebene ausgeprägt. So liegen die Bindungswinkel zwischen den äquatorialen Liganden und dem Eisenzentrum bei diesen Komplexen in einem vergleichsweise breiten Bereich ( $108.5(1)$ - $135.5(1)^\circ$ ) und bei den Komplexen **V35** und **V36** in einem engeren Bereich ( $115.5(3)$ - $128.7(3)^\circ$ ).

Aufgrund der unterschiedlichen Donoreinheiten der Imin- gegenüber den Guanidineinheiten werden Unterschiede in den Fe-N-Bindungslängen beobachtet. Dabei sind die  $\text{Fe-N}_{\text{imin}}$ -Bindungslängen ( $2.125(8)$ - $2.170(8) \text{ \AA}$ ) insgesamt deutlich größer als die  $\text{Fe-N}_{\text{gua}}$ -Bindungslängen ( $2.054(3)$ - $2.107(2) \text{ \AA}$ ). Die  $\text{Fe-N}_{\text{py}}$ - ( $2.163(7)$ - $2.196(8) \text{ \AA}$ ) sind insgesamt geringfügig größer als die  $\text{Fe-N}_{\text{qu}}$ -Bindungslängen ( $2.125(2)$ - $2.167(3) \text{ \AA}$ ). Interessant sind

schließlich die Unterschiede in den Fe-Cl- bzw. Fe-O-Bindungslängen. Die Fe-Cl-Bindungslänge in **V35** ist mit 2.238(3) Å deutlich kleiner als in den Komplexen **K34**, **K36** und **K37** (2.267(1)-2.338(1) Å). Solch ein Unterschied zeigt sich auch bei den Komplexen **V36** und **K35**, hier ist die Fe-O-Bindungslänge in **V36** (1.969(6) Å) deutlich kleiner als in **K35** (2.080(2) Å). Daraus lässt sich folgern, dass die Koordination der Liganden einen entscheidenden Einfluss auf die Stärke der Fe-Cl- bzw. Fe-O-Bindung nimmt.

**Tabelle 7.10: Gegenüberstellung ausgewählter geometrischer Daten der Komplexe V35,<sup>[261]</sup> K34-K37 und V36<sup>[262]</sup>**

	<b>V35</b> [Fe(3a) <sub>2</sub> Cl] FeCl <sub>4</sub> <sup>a)</sup>	<b>K34, K36, K37</b> [Fe(L <sub>gua</sub> ) <sub>2</sub> Cl]Y <sup>b)</sup>	<b>V36</b> [Fe(7d) <sub>2</sub> OTf] OTf <sup>c)</sup>	<b>K35</b> [Fe(TMGu) <sub>2</sub> OTf] OTf
<i>Bindungslängen [Å]</i>				
Fe-N <sub>gua/imin</sub>	2.148(8), 2.170(8)	2.082(3)-2.107(2)	2.130(8), 2.125(8)	2.094(3), 2.054(3)
Fe-N <sub>qu/py</sub>	2.171(8), 2.196(8)	2.155(2)-2.167(3)	2.174(8), 2.163(7)	2.125(3), 2.144(3)
Fe-X	2.238(3)	2.267(1)-2.338(1)	1.969(6)	2.080(2)
<i>Bindungswinkel [°]</i>				
N <sub>gua/imin</sub> -Fe-N <sub>qu/py</sub>	74.3(3), 74.6(3)	77.1(1)-78.1(2)	77.3(3), 77.1(3)	78.6(2), 78.3(2)
N <sub>qu/py</sub> -Fe-N <sub>qu/py</sub> '	159.5(3)	173.9(1)-178.5(1)	162.7(3)	170.7(2)
N <sub>gua/imin</sub> -Fe-N <sub>gua/imin</sub> '	124.9(3)	115.4(2)-124.4(1)	128.7(3)	117.7(2)
N <sub>gua/imin</sub> -Fe-X	117.2(2), 117.8(2)	135.5(1)-108.9(1)	115.8(3), 115.5(3)	133.8(1), 108.5(1)
<i>Strukturparameter τ</i>				
τ <sub>5</sub>	0.58	0.67-0.83	0.57	0.62

<sup>a)</sup> 3a = (2,6-Diisopropylphenyl([1-pyridin-2-yl)ethyliden])amin; <sup>b)</sup> **K34**: L<sub>gua</sub> = TMGu, Y = OTf; **K36**: L<sub>gua</sub> = DMEGu, Y = Cl; **K37**: L<sub>gua</sub> = DMEGu, Y = OTf; <sup>c)</sup> 7d = 2,6-Diisopropyl-N-((pyridin-2-yl)methylen)benzolamin

Im Rahmen dieser Arbeit wurden mit Guanidin-Chinolin-Hybridliganden neben den in diesem Kapitel vorgestellten Eisen(II)-Bis(chelat)komplexen Kupfer(II)-Komplexe (Kapitel 4) beschrieben. Dabei weisen die Komplexe [Cu(TMGu)<sub>2</sub>Cl]Cl·H<sub>2</sub>O (**K5**) und [Cu(DMEGu)<sub>2</sub>Cl]Cl·MeCN (**K6**) denselben Strukturtyp auf, wie er bei den Eisen(II)-Komplexen **K34**, **K36** und **K37** vorgefunden wurde. Durch den Vergleich dieser Komplexe untereinander und mit den analogen Zink(II)- und Cobalt(II)-Komplexen [Zn(TMGu)<sub>2</sub>BF<sub>4</sub>][BF<sub>4</sub>] (**V37**)<sup>[257]</sup> und [Co(DMEGu)<sub>2</sub>Cl][CoCl<sub>4</sub>] (**V38**), die in der Literatur beschrieben wurden,<sup>[184]</sup> soll hier das Verhalten dieser Liganden in der Koordinationschemie der Übergangsmetall-Ionen Zn(II), Cu(II), Co(II) und Fe(II) betrachtet werden. Ausgewählte

geometrische Daten dieser Komplexe sind in Tabelle 7.11 gegenübergestellt. Durch die Bindungswinkel wird deutlich, dass alle Komplexe eine verzerrt trigonal-bipyramidale Koordinationsgeometrie aufweisen. In dieser besetzten die Chinolingroupen die axialen Positionen, die äquatorialen Positionen werden durch zwei Guanidineinheiten und einen anionischen Liganden besetzt.

Bei den Bindungslängen fällt vor allem auf, dass die M-N<sub>gua</sub>-Bindungslängen abhängig vom Metallzentrum entweder genauso groß, größer oder kleiner sind als die M-N<sub>qu</sub>-Bindungslängen. Diese Abhängigkeit lässt sich wie folgt ausdrücken: Zn-N<sub>gua</sub> ≈ Zn-N<sub>qu</sub>; Cu-N<sub>gua</sub> > Cu-N<sub>qu</sub>; Co-N<sub>gua</sub> < Co-N<sub>qu</sub>; Fe-N<sub>gua</sub> < Fe-N<sub>qu</sub>. Der Grund für die Unterschiede in den Bindungslängen der Cu(II)-, Co(II)- und Fe(II)-Komplexe liegt in den elektronischen Einflüssen, die bei d<sup>5</sup> bis d<sup>9</sup>-Komplexen durch die Besetzung der antibindenden Molekülorbitale eine Rolle spielen. Bei Komplexen mit Zink(II) als d<sup>10</sup>-Metallzentrum werden diese elektronischen Einflüsse durch die volle Besetzung aller bindenden und antibindenden Orbitale nahezu aufgehoben.<sup>[218,219]</sup> Die M-N<sub>qu</sub>-Bindungslängen weisen dabei folgenden Trend auf: Fe-N<sub>qu</sub> > Co-N<sub>qu</sub> > Zn-N<sub>qu</sub> > Cu-N<sub>qu</sub>. Bei den M-N<sub>gua</sub>-Bindungslängen lässt sich mit Ausnahme der Cu-N<sub>gua</sub>-Bindungslängen ebenfalls ein Trend aufstellen: Fe-N<sub>gua</sub> ≈ Co-N<sub>gua</sub> > Zn-N<sub>gua</sub>. Die Cu-N<sub>gua</sub>-Bindungslängen umfassen einen sehr breiten Bereich, weshalb sie hier nicht eingeordnet werden können. Die Ladungsdelokalisierung innerhalb der Guanidineinheiten ist in allen Komplexen sehr hoch.

**Tabelle 7.11: Gegenüberstellung ausgewählter geometrischer Daten von trigonal-bipyramidalen Komplexen mit Guanidin-Chinolin-Hybridliganden: V37,<sup>[257]</sup> K5, K6, V38,<sup>[184]</sup> K34, K36 und K37**

	<b>M = Zn(II)</b> <b>V37</b> [Zn(L <sub>gua</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> ]BF <sub>4</sub> <sup>a)</sup>	<b>M = Cu(II)</b> <b>K5, K6</b> [Cu(L <sub>gua</sub> ) <sub>2</sub> Cl] [CoCl <sub>4</sub> ] <sup>b)</sup>	<b>M = Co(II)</b> <b>V38</b> [Co(L <sub>gua</sub> ) <sub>2</sub> Cl]Cl <sup>c)</sup>	<b>M = Fe(II)</b> <b>K34, K36, K37</b> [Fe(L <sub>gua</sub> ) <sub>2</sub> Cl]Y <sup>d)</sup>
<i>Bindungslängen [Å]</i>				
M-N <sub>gua</sub>	2.031(4), 2.032(4)	2.029(2)-2.161(2)	2.045(6)	2.082(3)-2.107(2)
M-N <sub>qu</sub>	2.038(4), 2.004(4)	1.967(2)-1.988(2)	2.122(6)	2.155(3)-2.167(3)
M-BF <sub>4</sub> /Cl	2.435(3)	2.375(1)-2.381(1)	2.344(3)	2.267(1)-2.338(1)
<i>Bindungswinkel [°]</i>				
N <sub>gua</sub> -M-N <sub>qu</sub>	83.5(2), 82.0(2)	80.4(1)-81.7(1)	79.4(2)	77.1(1)-78.1(2)
N <sub>qu</sub> -M-N <sub>qu</sub> '	k.A.	176.2(1)-179.0(1)	175.9(3)	173.9(1)-178.5(1)
N <sub>gua</sub> -M-N <sub>gua</sub> '	k.A.	120.0(1)-121.7(1)	122.3(4)	115.4(2)-124.4(1)
<i>Strukturparameter ρ</i>				
ρ	1.00	1.00	1.02	1.00-1.01

<sup>a)</sup> **V37**: L<sub>gua</sub> = DMEGqu; <sup>b)</sup> im Rahmen dieser Arbeit in Kapitel 4.1.4 beschrieben. **K5**: L<sub>gua</sub> = TMGqu, **K6**: L<sub>gua</sub> = DMEGqu; <sup>c)</sup> **V38**: L<sub>gua</sub> = DMEGqu; <sup>d)</sup> **K34**: L<sub>gua</sub> = TMGqu, Y = OTf; **K36**: L<sub>gua</sub> = DMEGqu, Y = Cl; **K37**: L<sub>gua</sub> = DMEGqu, Y = OTf

Auch zu dem Eisen-Triflatokomplex  $[\text{Fe}(\text{TMGqu})_2\text{OTf}]\text{OTf}$  (**K35**) analoge Zink- und Kupfer-Komplexe wurden im Arbeitskreis Herres-Pawlis bereits beschrieben.<sup>[211,220,257]</sup> Hier sollen zwei Beispiele für den Vergleich mit **K35** herangezogen werden. Dafür sind geometrische Daten der Komplexe  $[\text{Zn}(\text{TMGqu})_2\text{OTf}]\text{OTf}$  (**V39**),<sup>[220]</sup>  $[\text{Cu}(\text{TMGqu})_2](\text{OTf})_2$  (**V40**)<sup>[201]</sup> und **K35** in Tabelle 7.12 gegenübergestellt. Die drei Komplexe weisen unterschiedliche Koordinationszahlen auf. Der Zink-Komplex ist sechsfach koordiniert, wobei neben den zwei TMGqu-Liganden ein Triflatoligand über zwei O-Atome koordiniert. Bei dem Kupfer-Komplex wird keine Koordination des Triflats beobachtet, womit ein vierfach koordiniertes Kupferzentrum vorliegt. Die Koordination des Triflatoliganden erfolgt im Eisen-Komplex über ein Sauerstoffatom, demgemäß besitzt das Eisenzentrum eine Koordinationszahl von fünf.

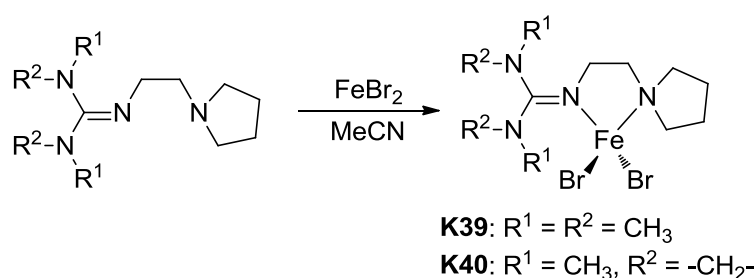
Bei den M-N-Bindungslängen ist zunächst auffällig, dass sie in dem Kupfer-Komplex (**V40**, 1.960(2)-1.976(2) Å) insgesamt am kleinsten und in dem Eisen-Komplex (**K35**, 2.054(3)-2.144(3) Å) am größten sind. Die Zn-N-Bindungslängen liegen dazwischen (**V40**, 2.011(3)-2.071(3) Å). Die M-N<sub>gua</sub>-Bindungslängen in den Komplexen **V39** und **K35** sind kleiner als die M-N<sub>qu</sub>-Bindungslängen. In **V40** sind die Cu-N<sub>gua</sub>-Bindungslängen nur in geringem Maße kleiner als die Cu-N<sub>qu</sub>-Bindungslängen. Die Zn-O-Bindungslängen (**V39**) sind sehr viel größer als die Fe-O-Bindungslänge (**K35**). Diese Tatsache kann mit der unterschiedlichen Koordination des Triflatoliganden erklärt werden, das in dem Zink-Komplex  $\eta^2$  und im Eisen-Komplex  $\eta^1$  koordiniert. Die Ladungsdelokalisierung innerhalb der Guanidineinheit ist in allen drei Komplexen gleich hoch.

**Tabelle 7.12: Gegenüberstellung ausgewählter geometrischer Daten von Triflato-Komplexen mit dem Guanidin-Chinolin-Hybridliganden TMGqu: V39,<sup>[220]</sup> V40<sup>[221]</sup> und K35**

	<b>V39</b>	<b>V40</b>	<b>K35</b>
	$[\text{Zn}(\text{TMGqu})_2\text{OTf}]\text{OTf}$	$[\text{Cu}(\text{TMGqu})_2](\text{OTf})_2$	$[\text{Fe}(\text{TMGqu})_2\text{OTf}]\text{OTf}$
<i>Bindungslängen [Å]</i>			
M-N <sub>gua</sub>	2.031(3), 2.011(3)	1.960(2), 1.964(2)	2.094(3), 2.054(3)
M-N <sub>qu</sub>	2.052(3), 2.071(3)	1.975(2), 1.976(2)	2.125(3), 2.144(3)
M-O	2.684(3), 2.698(3)		2.080(2)
<i>Bindungswinkel [°]</i>			
N <sub>gua</sub> -M-N <sub>qu</sub>	82.1(1), 81.9(1)	83.7(1), 83.5(1)	78.6(2), 78.3(2)
N <sub>qu</sub> -M-N <sub>qu</sub> '	161.3(1)	154.9(1)	170.7(2)
N <sub>gua</sub> -M-N <sub>gua</sub> '	128.0(1)	149.4(1)	117.7(2)
<i>Strukturparameter <math>\rho</math></i>			
$\rho$	1.01	1.00	1.00

### 7.1.6 Mono(chelat)komplexe mit aliphatischen Hybridguanidinliganden

Die Umsetzung der Liganden TMGpyre und DMEGpyre mit  $\text{FeBr}_2$  in MeCN liefert die Komplexe  $[\text{Fe}(\text{TMGpyre})\text{Br}_2]$  (**K39**) und  $[\text{Fe}(\text{DMEGpyre})\text{Br}_2]$  (**K40**). Dabei kristallisiert **K39** orthorhombisch in der Raumgruppe  $P2_12_12_1$  und **K40** monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/n$ . Die Strukturdaten der Komplexe sind in Tabelle 7.13 zusammengefasst. Die Raumgruppe  $P2_12_12_1$  weist wie bei den Kupfer-Komplexen, die in Kapitel 5.1.2 beschrieben wurden, darauf hin, dass ein Isomer des chiralen Moleküls enantiomerenrein im Kristall vorliegt. Dabei handelt es sich um helikale Chiralität. Bei **K40** hingegen sind in der Elementarzelle beide Isomere enthalten.



Schema 7.6: Synthese der Komplexe  $[\text{Fe}(\text{TMGpyre})\text{Br}_2]$  (**K39**) und  $[\text{Fe}(\text{DMEGpyre})\text{Br}_2]$  (**K40**)

**K39** und **K40** sind vierfach koordinierte Mono(chelat)komplexe, bei denen neben der bidentaten Koordination des Chelatliganden zwei Bromidoliganden an dem Eisenzentrum gebunden sind. Die Molekülstrukturen sind in Abbildung 7.11 abgebildet. Der  $\tau_4$ -Wert beider Komplexe ist mit 0.85 (**K39**) und 0.83 (**K40**) sehr ähnlich und zeigt eine verzerrt tetraedrische Koordinationsgeometrie auf. Auch der Winkel zwischen der  $\text{FeN}_2$ - und  $\text{FeBr}_2$ -Ebene zeigt bei beiden Komplexen ( $79.7(2)^\circ$  in **K39**,  $80.3(1)^\circ$  in **K40**) durch eine Abweichung von den in der tetraedrischen Koordinationsgeometrie typischen  $90^\circ$ , dass ein verzerrter tetraedrischer Koordinationspolyeder vorliegt. Die Bindungswinkel verdeutlichen die Verzerrung zusätzlich. So betragen die Bisswinkel  $81.2(1)^\circ$  (**K39**) und  $83.6(1)^\circ$  (**K40**) und sind kleiner als die Bindungswinkel in einem idealen Tetraeder ( $109.5^\circ$ ). Größer als  $109.5^\circ$  sind die  $\text{Br-Fe-Br}$ -Bindungswinkel, die  $117.1(1)^\circ$  (**K39**) und  $119.0(1)^\circ$  (**K40**) betragen. Bis auf einen  $\text{N}_{\text{gua}}\text{-Fe-Br}$ -Bindungswinkel ( $123.8(2)^\circ$  **K39**,  $123.7(1)^\circ$  **K40**) liegen die  $\text{N-Fe-Br}$ -Bindungswinkel zwischen  $104.4(2)^\circ$  und  $115.4(2)^\circ$  und weichen geringfügig von dem Tetraederwinkel ab. Insgesamt gibt es zwischen den beiden Strukturen keine Unterschiede in der Koordinationsgeometrie. Zur Orientierung des Pyrrolidinrings ist anzumerken, dass die Sessel-Konformation zum Eisenzentrum hin offen ist.

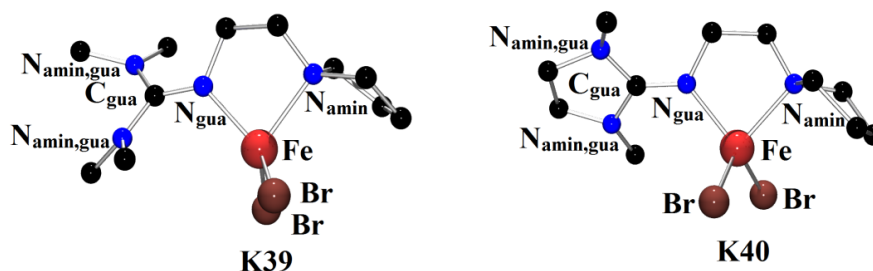


Abbildung 7.11: Molekülstrukturen von [Fe(TMGPyre)Br<sub>2</sub>] (**K39**) und [Fe(DMEGPyre)Br<sub>2</sub>] (**K40**) in den jeweiligen Kristallen

Bezüglich der Bindungslängen sind **K39** und **K40** identisch, was in der Annahme resultiert, dass ein Wechsel der Guanidineinheit keinen Einfluss auf die Bindungsverhältnisse in solchen Eisen(II)-Mono(chelat)komplexen hat. Bei den Mono(chelat)komplexen mit Pyridin-Hybridliganden wurden geringfügig größere Fe-N<sub>qu/py</sub>- als Fe-N<sub>gua</sub>-Bindungslängen beobachtet. In **K39** und **K40** ist die Fe-N<sub>gua</sub>-Bindung (2.042(6) Å **K39**, 2.051(2) Å **K40**) hingegen deutlich kürzer als die Fe-N<sub>amin</sub>-Bindung, die 2.158(5) (K39) und 2.163(2) Å (K40) beträgt.

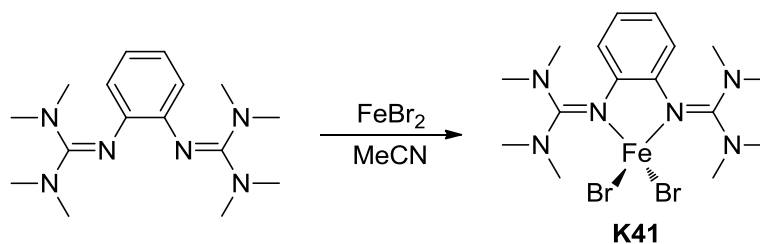
Die Ladung innerhalb der Guanidineinheit ist gut delokalisiert, wobei der  $\rho$ -Wert von **K39** 0.98 beträgt. Mit einem  $\rho$ -Wert von 0.96 in **K40** ist die Ladungsdelokalisierung innerhalb der DMEG-Einheit mäßig. In **K40** ist auch die Intraguanidinverdrillung mit einem Ebenenwinkel von 14.2(av) ° durch die starre Ethylenbrücke schwach ausgeprägt. Die starke Verdrillung der flexiblen TMG-Einheit ist durch einen Ebenenwinkel von 35.3(av) ° eindeutig zu erkennen.

**Tabelle 7.13: Ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel [°], Ebenenwinkel [°] und Strukturparameter  $\rho$  und  $\tau_4$  der Komplexe K39 und K40**

	<b>K39</b> [Fe(TMGGpyre)Br <sub>2</sub> ]	<b>K40</b> [Fe(DMEGGpyre)Br <sub>2</sub> ]
<i>Bindungslängen [Å]</i>		
Fe-N <sub>gua</sub>	2.042(6)	2.051(2)
Fe-N <sub>amin</sub>	2.158(5)	2.163(2)
Fe-Br	2.404(1), 2.407(1)	2.402(1), 2.404(1)
<i>Bindungswinkel [°]</i>		
N <sub>gua</sub> -Fe-N <sub>amin</sub>	81.2(1)	83.6(1)
N <sub>gua</sub> -Fe-Br	109.3(2), 123.8(2)	123.7(1), 105.3(1)
N <sub>amin</sub> -Fe-Br	115.4(2), 104.4(2)	106.4(1), 113.4(1)
Br-Fe-Br	117.1(1)	119.0(1)
<i>Ebenenwinkel [°]</i>		
$\angle$ (FeN <sub>2</sub> , FeBr <sub>2</sub> )	79.7(2)	80.3(1)
$\angle$ (N <sub>amin,gua</sub> C <sub>3</sub> , C <sub>gua</sub> N <sub>3</sub> )	35.3(av)	14.2(av)
<i>Strukturparameter <math>\rho</math> und <math>\tau</math></i>		
$\rho$	0.98	0.96
$\tau_4$	0.85	0.83

### 7.1.7 Eisen(II)-Mono(chelat)komplex mit einem Bisguanidinliganden

Kristalle des Komplexes [Fe(TMGG<sub>2</sub>b)Br<sub>2</sub>] (**K41**) werden durch Reaktion von TMGG<sub>2</sub>b mit FeBr<sub>2</sub> in MeCN erhalten (Schema 7.7). Der Komplex kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/n$ . Wichtige geometrische Daten von **K41** sind in Tabelle 7.14 aufgeführt.



**Schema 7.7: Synthese des Komplexes [Fe(TMGG<sub>2</sub>b)Br<sub>2</sub>](K41)**

Die zwei N-Donoratome des Bisguanidinliganden und die beiden Bromidoliganden umgeben das Eisenzentrum in einer verzerrt tetraedrischen Koordinationsgeometrie (Abbildung 7.12). Der  $\tau_4$ -Wert beträgt 0.85. Der Winkel zwischen der FeN<sub>2</sub>- und der FeBr<sub>2</sub>-Ebene beträgt 87.4(1)° und entspricht ziemlich genau dem Ebenenwinkel in einem Tetraeder. Der größte Bindungswinkel im Koordinationspolyeder ist mit 125.4(1)° der Br-Fe-Br-Winkel, der kleinste ist wie erwartet mit 80.9(1)° der Bisswinkel. Die N<sub>gua</sub>-Fe-Br-Bindungswinkel liegen

zwischen  $106.1(1)$  und  $115.4(1)^\circ$  und weichen geringfügig von dem Tetraederwinkel ( $109.5^\circ$ ) ab.

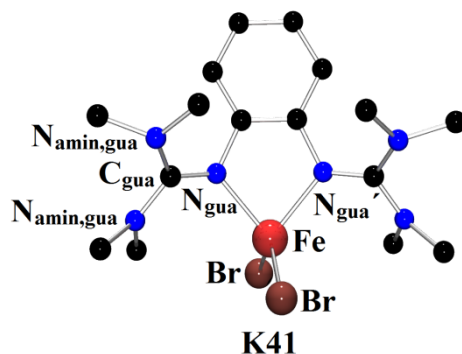


Abbildung 7.12: Molekülstruktur von  $[\text{Fe}(\text{TMG}_2\text{b})\text{Br}_2]$  (K41) in den Kristallen

Die Fe- $\text{N}_{\text{gua}}$ -Bindungslänge beträgt  $2.060(2)$  und  $2.061(2)$  Å. Die Fe-Br-Bindungslänge liegt mit  $2.413(1)$  und  $2.421(1)$  Å in dem für eine Fe-Br-Bindung typischen Bereich.

Innerhalb der Guanidineinheit ist die Ladung gut delokalisiert, was durch einen  $\rho$ -Wert von  $0.98$  deutlich wird. Die Intraguanidinverdrillung ist mit einem Ebenenwinkel von  $31.8(\text{av})^\circ$  (wie für die TMG-Einheit erwartet) stark ausgeprägt.

Tabelle 7.14: Ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel  $[\circ]$ , Ebenenwinkel  $[\circ]$  und die Strukturparameter  $\rho$  und  $\tau_4$  des Komplexes K41

K41			
$[\text{Fe}(\text{TMG}_2\text{b})\text{Br}_2]$			
<i>Bindungslängen [Å]</i>		<i>Bindungswinkel <math>[\circ]</math></i>	
Fe- $\text{N}_{\text{gua}}$	2.060(2), 2.061(2)	$\text{N}_{\text{gua}}\text{-Fe-}\text{N}_{\text{gua}'}$	80.9(1)
Fe-Br	2.413(1), 2.421(1)	$\text{N}_{\text{gua}}\text{-Fe-Br}$	115.4(1), 111.3(5), 106.1(1), 108.7(1)
		Br-Fe-Br	125.4(1)
<i>Ebenenwinkel <math>[\circ]</math></i>		<i>Strukturparameter <math>\rho</math> und <math>\tau</math></i>	
$\angle (\text{FeN}_2, \text{FeBr}_2)$	87.4(1)	$\rho$	0.98
$\angle (\text{N}_{\text{amin, gua}}\text{C}_3, \text{C}_{\text{gua}}\text{N}_3)$	31.8(av)	$\tau_4$	0.85

### 7.1.8 Vergleichende Diskussion von Eisen(II)-Mono(chelat)komplexen

Im Folgenden sollen die Komplexe **K39** und **K41** untereinander und mit einem literaturbekannten Eisen-Iminkomplex verglichen werden, dazu sind die wichtigsten geometrischen Daten dieser drei Komplexe in Tabelle 7.15 vergleichend aufgeführt.

Die Eisen(II)-Mono(chelat)komplexe mit den zweizähligen Liganden TMGpyre und TMG<sub>2</sub>b weisen in Bezug auf die Koordinationsgeometrie keine signifikanten Unterschiede auf: (i) bei beiden beträgt der  $\tau_4$ -Wert 0.85; (ii) der Bisswinkel ist ebenfalls gleich; (iii) und auch die anderen Bindungswinkel sind sehr ähnlich. Unterschiede können in den Bindungsverhältnissen festgestellt werden. Die Kombination aus einem Guanidin als starken Donor und einem Amin als schwächeren Donor führt in **K39** zu einer kurzen Fe-N<sub>gua</sub>- (2.042(6) Å) und einer langen Fe-N<sub>amin</sub>-Bindung (2.158(5) Å). In **K41** sind die beiden Guanidineinheiten gleich stark an das Eisen gebunden (2.060(2), 2.061(2) Å). Im Rahmen der Messgenauigkeit lassen sich keine Unterschiede zwischen **K39** und **K41** in den Fe-N<sub>gua</sub>- und Fe-Br-Bindungs-längen feststellen.

Auch der Eisen-Bromidokomplex mit dem Liganden *N,N'*-Di-*tert*-butylethandiimin (**V41**, Abbildung 7.13), der von O'Reilley et al. beschrieben wurde,<sup>[136]</sup> ist wie **K39** und **K41** verzerrt tetraedrisch in der Koordinationsgeometrie ( $\tau_4 = 0.87$ ).

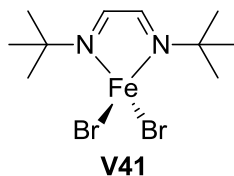


Abbildung 7.13: Vergleichskomplex [Fe(<sup>t</sup>BuN,N)Br<sub>2</sub>] (**V41**)<sup>[136]</sup>

Neben dem Wert für  $\tau_4$  sind auch die Bindungswinkel zwischen **K39**, **K41** und **V41** ähnlich groß. Interessant sind besonders die bestehenden Unterschiede in den Bindungslängen. So sind die Fe-N<sub>imin</sub>-Bindungen mit 2.118(8) und 2.105(8) Å deutlich länger als die Fe-N<sub>gua</sub>-Bindungen in **K39** und **K41** (2.042(6)-2.061(2) Å). Demgegenüber sind die Fe-Br-Bindungen (2.367(2) Å) in **V41** kürzer als in **K39** und **K41** (2.404(1)-2.421 Å). Diese Beobachtung lässt zum einen den Schluss zu, dass die Donierung des Liganden einen Einfluss auf die Stärke der Fe-Br-Bindung hat und zeigt zum anderen auf, dass die Guanidin- und die Imineinheiten unterschiedliche Donoreigenschaften aufweisen.

Tabelle 7.15: Gegenüberstellung ausgewählter geometrischer Daten der Komplexe K39, K41 und V41<sup>[136]</sup>

	<b>K39</b>	<b>K41</b>	<b>V41</b>
	[Fe(TMGPyre)Br <sub>2</sub> ]	[Fe(TMGG <sub>2</sub> b)Br <sub>2</sub> ]	[Fe( <sup>t</sup> BuN,N)Br <sub>2</sub> ] <sup>a)</sup>
<i>Bindungslängen [Å]</i>			
Fe-N <sub>imin/gua</sub>	2.042(6)	2.060(2), 2.061(2)	2.118(8), 2.105(8)
Fe-N <sub>amin</sub>	2.158(5)		
Fe-Br	2.404(1), 2.407(1)	2.413(1), 2.421(1)	2.367(2)
<i>Bindungswinkel [°]</i>			
N-Fe-N	81.2(1)	80.9(1)	78.8(3)
N-Fe-Br	109.3(2)-123.8(2)	106.1(1)-115.4(1)	113.4(1), 113.1(9)
Br-Fe-Br	117.1(1)	125.4(1)	118.5(8)
<i>Strukturparameter <math>\tau</math></i>			
$\tau_4$	0.85	0.85	0.87

<sup>a)</sup> <sup>t</sup>BuN,N = N,N'-Di-*tert*-butylethandiimin

## 7.2 Guanidine als Liganden in der eisenkatalysierten ATRP - erste Aktivitätsstudien

Nachdem die Aktivität von Kupferkatalysatoren unterschiedlicher Guanidinliganden in den vorangegangenen Kapiteln bestätigt worden ist, soll in diesem Teilkapitel die Aktivität von Eisenkatalysatoren unterschiedlicher Guanidinliganden in der ATRP von Styrol und Methylmethacrylat betrachtet werden. Die Polymerisationstemperatur bei der ATRP von Styrol ist wie in der Literatur beschrieben 110 °C oder höher<sup>[82,122,134,146]</sup> und bei der ATRP von Methylmethacrylat 90 °C.<sup>[61,122]</sup> Styrol wird meist in Substanz und Methylmethacrylat in Lösung polymerisiert. Dabei werden die Katalysatoren stets *in situ* aus der Eisenverbindung und dem Liganden generiert und die ATRP als Vorstudie bzw. als kinetische Studie durchgeführt. Bei den Vorstudien werden die angegebenen Umsätze anhand des erhaltenen gefällten Polymers gravimetrisch bestimmt. Bei der kinetischen Studie wird der Umsatz mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie bestimmt. Zur Bestimmung der mittleren Molmassen wurde die Gelpermeationschromatographie herangezogen.

### 7.2.1 Eisenkatalysierte ATRP mit Guanidin-Chinolin-Hybridliganden

Erste Aktivitätsstudien wurden unter Verwendung von zwei Äquivalenten des Liganden TMGqu und FeCl<sub>2</sub> als Eisenquelle durchgeführt, als Initiatoren wurden das aus der Kupfer-ATRP bekannte PECl und das in der Eisen-ATRP ebenfalls verwendete *para*-Toluolsulfonsäurechlorid (p-TSCI)<sup>[133,231]</sup> verwendet. Dabei wurde auch der Einfluss der Polymerisationstemperatur betrachtet. Die Ergebnisse dieser Studien sind in Tabelle 7.16 aufgeführt. Hier sei zu erwähnen, dass alle durchgeführten Polymerisationen heterogen waren, mit einem roten Niederschlag in einer rötlichen Lösung. Auch die Zugabe von Acetonitril als Lösungsmittel hat nicht zur Bildung einer homogenen Polymerisationslösung geführt. Bei den Polymerisationen mit p-TSCI verfärbte sich die Lösung in der Wärme von rot nach dunkelgrün, was auf die Entstehung einer Eisen(III)-Spezies hindeutet.

**Tabelle 7.16: Ergebnisse der Polymerisationen von Styrol mit 2 TMGqu / FeCl<sub>2</sub> oder TMGqu / FeCl<sub>2</sub> als Katalysator und PECl oder p-TSCl als Initiator. Bedingungen: Polymerisationsdauer = 24 Stunden; T = 110 oder 130 °C; Verhältnis Styrol:Katalysator:Initiator = 100:1:1**

Katalysator	Initiator	MeCN [mL]	T [°C]	Umsatz [%]	M <sub>n, GPC</sub> [g/mol]	M <sub>n, th</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
2 TMGqu / FeCl <sub>2</sub>	PECl	-	110	2	4750	210	2.16
2 TMGqu / FeCl <sub>2</sub>	PECl	-	130	63	11260	6560	2.35
2 TMGqu / FeCl <sub>2</sub>	p-TSCl	-	130	5	2030	470	1.59
2 TMGqu / FeCl <sub>2</sub>	PECl	1.1	130	33	5460	3450	3.67
2 TMGqu / FeCl <sub>2</sub>	p-TSCl	1.1	130	-	-	-	-
TMGqu / FeCl <sub>2</sub>	PECl	-	130	-	-	-	-
TMGqu / FeCl <sub>2</sub>	p-TSCl	-	130	11	1980	1150	1.43

Die Polymerisation mit einem TMGqu/FeCl<sub>2</sub>-Verhältnis von 2/1 und PECl als Initiator bei 110 °C ist mit einem Umsatz von 2% nach 24 Stunden sehr langsam. Die Polydispersität ist mit 2.16 sehr hoch und die mittlere Molmasse weicht deutlich von der theoretischen ab, folglich ist die Polymerisation unkontrolliert. Eine Erhöhung der Temperatur auf 130 °C führt mit demselben Katalysator und Initiator zu einer deutlichen Erhöhung des Umsatzes, wobei nach 24 Stunden ein Umsatz von 63% erreicht wird. Eine Verbesserung der Polymerisationskontrolle wird durch die Temperaturerhöhung nicht erreicht. Die mittlere Molmasse ist nahezu doppelt so groß wie die theoretische Molmasse. Ein Wert für die Polydispersität von 2.35 weist auf eine freie radikalische Polymerisation hin. Eine verbesserte Polymerisationskontrolle wird hingegen bei der Polymerisation unter Verwendung von p-TSCl als Initiator bei 130 °C beobachtet, dafür spricht ein Polydispersitätswert von 1.59. Die mittlere Molmasse ist höher als die theoretische Molmasse, sodass auch hier von keiner kontrollierten ATRP auszugehen ist. Auffällig ist, dass die Polymerisation mit p-TSCl als Initiator im Vergleich zur Polymerisation mit PECl entscheidend langsamer ist, wobei ein Umsatz von lediglich 5% nach 24 Stunden erreicht wird.

Die Polymerisation unter Zugabe von 1.1 mL MeCN als Lösungsmittel verläuft langsamer als die Polymerisation in Substanz. Dabei wird bei der ATRP mit PECl als Initiator nach 24 Stunden ein Umsatz von 33% erreicht. Eine Kontrolle über die radikalische Polymerisation wird nicht erreicht, was sich in einer breiten Molmassenverteilung ( $M_w/M_n = 3.67$ ) und von der theoretischen Molmasse abweichenden mittleren Molmasse äußert.

Die ATRP mit einem TMGqu/FeCl<sub>2</sub>-Verhältnis von 1/1 und PECl als Initiator weist auch nach 24 Stunden bei 130 °C keinen Umsatz auf. Mit p-TSCl als Initiator wird nach 24 Stunden ebenfalls bei 130 °C ein Umsatz von 11% erreicht. Aufgrund des relativ niedrigen Polydispersitätswerts von 1.43 und der geringen Abweichung der mittleren Molmasse von der

theoretischen kann man hier von einer kontrollierten ATRP sprechen. Diese Polymerisationskontrolle zeichnet dieses System gegenüber dem Katalysatorsystem 2 TMGqu / FeCl<sub>2</sub> aus. Es ist wahrscheinlich, dass die schlechte Kontrolle bei der ATRP katalysiert durch 2 TMGqu / FeCl<sub>2</sub> aus einem koordinativ abgesättigten Eisenzentrum des Aktivators resultiert. So weist der Aktivator ein fünffach koordiniertes Eisenzentrum auf, wobei die Liganden sterisch relativ anspruchsvoll sind. Der Halogentransfer auf solch ein Eisenzentrum wird höchstwahrscheinlich wenig favorisiert. Bei dem Mono(chelat)komplex hingegen ist der Aktivator ein vierfach koordinierter Eisen-Komplex der eine erweiterbare Koordinationssphäre aufweist. Diese ist für die in der ATRP ablaufenden Prozesse essentiell.<sup>[26,29]</sup>

Die folgenden Studien konzentrieren sich demgemäß hauptsächlich auf ein Ligand/Eisensalz-Verhältnis von 1/1.

Aufgrund der bei der Kupfer-ATRP erwähnten und nachgewiesenen höheren Aktivität von Systemen auf Bromid-Basis<sup>[38,72,107]</sup> wurde hier unter Verwendung von PEBr als Initiator die Aktivität des Katalysators TMGqu / FeBr<sub>2</sub> in der Styrol-ATRP bei 130 °C untersucht. Dabei wurde die ATRP bei einem 100/1/1 und einem 200/1/1-Verhältnis von Styrol/Katalysator/Initiator durchgeführt. Auch der Einfluss der Temperatur wurde durch eine Polymerisation bei 110 und 130 °C betrachtet. Die Ergebnisse dieser Studie sind in Tabelle 7.17 zusammengefasst.

**Tabelle 7.17: Ergebnisse der Polymerisationen von Styrol mit TMGqu / FeBr<sub>2</sub> als Katalysator und PEBr als Initiator. Bedingungen: Polymerisationsdauer = 24 Stunden, T = 110 oder 130 °C bei einem Verhältnis Styrol:Katalysator:PEBr = 100:1:1; Polymerisationsdauer = 48 Stunden, T = 130 °C bei einem Verhältnis Styrol:Katalysator:PEBr = 200:1:1**

Styrol/TMGqu/FeBr <sub>2</sub> /PEBr	t [h]	T [°C]	Umsatz [%]	M <sub>n,GPC</sub> [g/mol]	M <sub>n,th</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
100/1/1/1	24	110	-	-	-	-
100/1/1/1	24	130	24	2220	2480	1.22
200/1/1/1	48	130	11	1980	1150	1.43

Analog zu den Systemen auf Chlorid-Basis ist auch das Katalysatorsystem TMGqu / FeBr<sub>2</sub> in der Polymerisationslösung nicht vollständig gelöst und die ATRP folglich heterogen. Bei einer Polymerisationstemperatur von 110 °C beobachtet man keine ATRP-Aktivität des Katalysators. Bei 130 °C wird nach 24 Stunden ein Umsatz von 24% erreicht. Bemerkenswert ist die hohe Polymerisationskontrolle, die sich in der schmalen Molmassenverteilung (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 1.22) und der gleichen mittleren und theoretischen Molmasse äußert. Die analoge Polymerisation mit einer geringeren Katalysator- und Initiatorkonzentration

(Styrol/TMGqu/FeBr<sub>2</sub>/PEBr = 200/1/1/1) verläuft sehr langsam, wobei nach 48 Stunden nur ein Umsatz von 11% erreicht wird. Die mittlere Molmasse weicht nur geringfügig von der theoretischen ab und die Polydispersität beträgt 1.43, demgemäß ist die ATRP kontrolliert.

Um die Vielfältigkeit der Eisenkatalysatoren mit TMGqu als Ligand zu untersuchen, wurden diese auch in der ATRP von Methylmethacrylat getestet. Die Polymerisationen wurden in Toluol als Lösungsmittel bei 90 °C durchgeführt, die Polymerisationsdauer betrug 24 Stunden. Bei den Studien mit FeBr<sub>2</sub> als Eisenquelle und EBriB als Initiator wurde zunächst wiederum der Einfluss des Ligand/Eisensalz-Verhältnisses betrachtet. Zudem wurde auch die Aktivität des Systems TMGqu / FeCl<sub>2</sub> in Kombination mit dem Initiator p-TSCl untersucht. Auch bei den Polymerisationen von Methylmethacrylat ist die ATRP heterogen. Die Ergebnisse dieser Polymerisationen sind in Tabelle 7.18 aufgeführt.

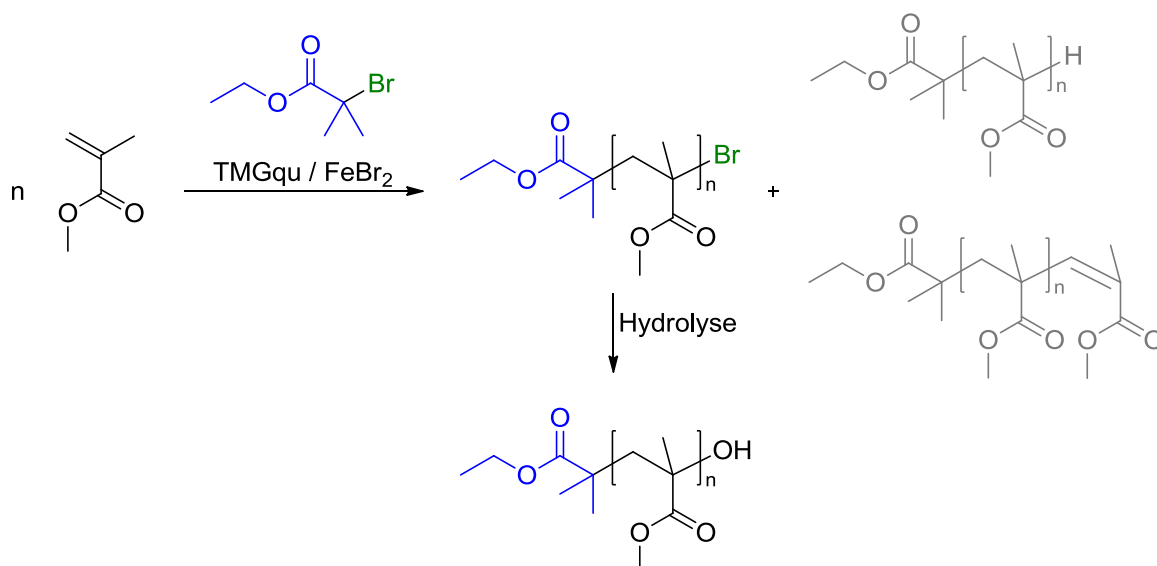
**Tabelle 7.18: Ergebnisse der Polymerisationen von Methylmethacrylat mit 2 TMGqu / FeBr<sub>2</sub>, TMGqu / FeBr<sub>2</sub> und TMGqu / FeCl<sub>2</sub> als Katalysator, EBriB bzw. p-TSCl als Initiator und Toluol als Lösungsmittel (MMA/Toluol: v/v = 2/1). Bedingungen: Polymerisationsdauer = 24 Stunden, T = 90 °C. Verhältnis Methylmethacrylat:Katalysator:Initiator = 200:1:1**

Katalysator	Initiator	Umsatz [%]	M <sub>n, GPC</sub> [g/mol]	M <sub>n, th</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
2 TMGqu / FeBr <sub>2</sub>	EBriB	-	-	-	-
TMGqu / FeBr <sub>2</sub>	EBriB	18	7880	3680	1.15
TMGqu / FeCl <sub>2</sub>	p-TSCl	13	4900	2600	1.84

Das Katalysatorsystem 2 TMGqu / FeBr<sub>2</sub> besitzt keine Aktivität in der Methylmethacrylat-ATRP. Der Komplex TMGqu / FeBr<sub>2</sub> hingegen katalysiert die ATRP von Methylmethacrylat, wobei nach 24 Stunden ein Umsatz von 18% erreicht wird. Die mittlere Molmasse von 7880 g/mol ist doppelt so groß wie die theoretische, was auf Nebenreaktionen hindeutet. Dennoch ist die Polydispersität mit 1.15 niedrig, was trotz der zu hohen mittleren Molmassen auf eine relativ hohe Polymerisationskontrolle hinweist. Mit TMGqu / FeCl<sub>2</sub> als Katalysator wird ebenfalls eine langsame Polymerisation beobachtet, bei der nach 24 Stunden ein Umsatz von 13% erreicht wird. Auch bei dieser Polymerisation ist die erhaltene mittlere Molmasse doppelt so groß wie die theoretische. Die Polydispersität deutet mit einem Wert von 1.84 auf eine unkontrollierte ATRP hin.

In Kooperation mit dem Arbeitskreis von Prof. Dr. D. Kuckling von der Universität Paderborn (durchgeführt von Jan Schier) wurde mittels einer Kopplung der Gelpermeationschromatographie (GPC) und der Elektrospray-Ionisierung-ToF-Massenspektrometrie mit Ionen-Mobilitäts-Spektrometer (ESI-IMS) eine Endgruppenanalyse der durch die eisenkatalysierte ATRP mit TMGqu als Ligand hergestellten Polymethylmethacrylate durchgeführt. Polystyrolproben sind für die GPC-ESI-IMS ungeeignet, da Polystyrol eine zu niedrige Polarität aufweist und zudem sehr schlecht im MeOH/THF-Gemisch löslich ist, das für die ESI-IMS verwendet wird. Mit dieser Methode können die Endgruppen der Polymerketten des Polymethylmethacrylats analysiert werden. Dabei können Angaben zu der relativen Verteilung der Endgruppen gemacht werden. Diese Angaben sind möglich, da die makromolekularen Proben zum einen eng verteilt sind und zum anderen das Molekulargewicht so groß ist, dass die Änderung der vergleichsweise kleinen Endgruppe keinen nennenswerten Einfluss auf die Ionisierung der Probe besitzt.

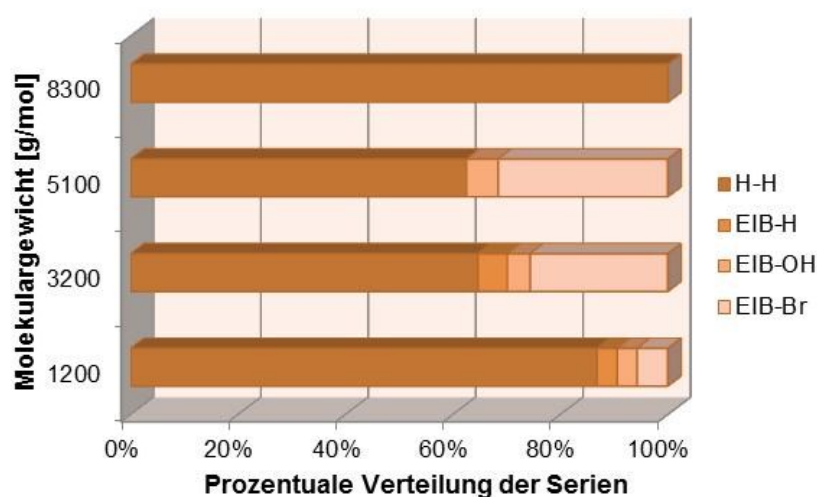
Geht man von einem ATRP-Mechanismus aus, müssten die Polymethylmethacrylatketten die durch die ATRP mit dem Initiator EBriB und dem Katalysator TMGqu / FeBr<sub>2</sub> erhalten wurden einen Ethylisobutyrat-Rest (blau, EiB) als  $\alpha$ -Endgruppe und ein Bromatom als  $\omega$ -Endgruppe aufweisen (Schema 7.8).



**Schema 7.8:** Synthese von Polymethylmethacrylat mittels der ATRP unter Verwendung von EBriB als Initiator und TMGqu / FeBr<sub>2</sub> als Katalysator

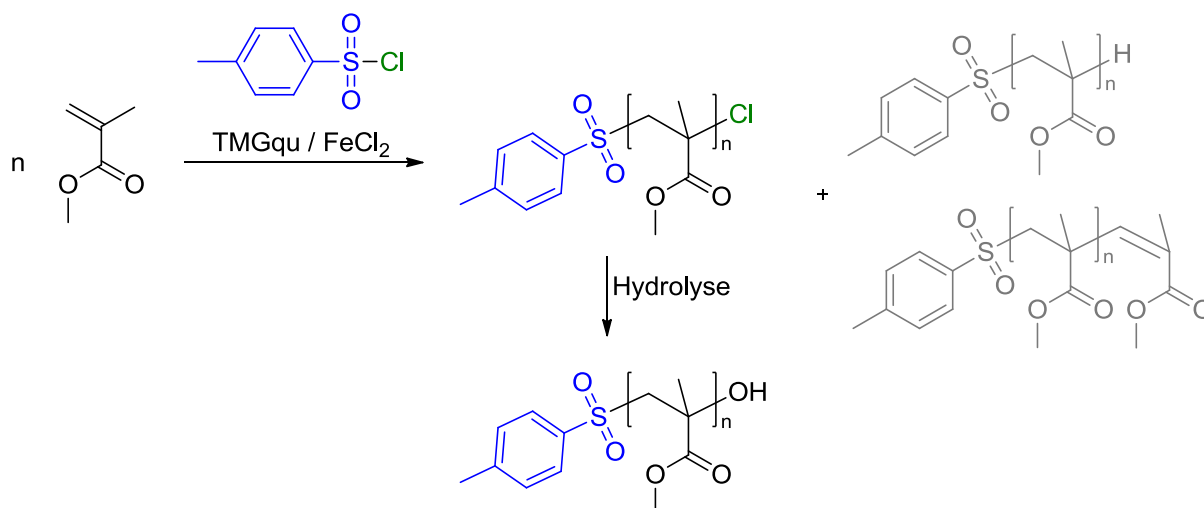
Die Aufarbeitung des Polymerisationsansatzes durch Elution über Aluminiumoxid und anschließende Fällung aus Methanol kann jedoch zu einem Verlust der Br-Endgruppe durch Hydrolyse führen, wobei eine OH-Gruppe als  $\omega$ -Endgruppe entsteht. Durch Kettenübertragung als Nebenreaktion und Disproportionierung als Abbruchreaktion bei der Polymerisation entstehen Polymere, die ein H-Atom anstatt eines Br-Atoms als  $\omega$ -Endgruppe

aufweisen (grau). Findet die Polymerisation unter dem Mechanismus der freien radikalischen Polymerisation statt sind sowohl die  $\alpha$ - als auch die  $\omega$ -Endgruppe H-Atome. Das Ergebnis der Endgruppenanalyse des Polymethylmethacrylats, das durch die ATRP mit EBriB und TMGqu / FeBr<sub>2</sub> hergestellt wurde, ist in Abbildung 7.14 graphisch dargestellt. Die Endgruppenanalyse dieses Polymers zeigt, dass die Polymerketten mit höheren Molmassen (~8300 g/mol) sowie die mit niedrigen Molmassen (~1200 g/mol) prozentual gesehen nur bzw. überwiegend H-Atome als  $\alpha$ - und  $\omega$ -Endgruppe besitzen. Ungefähr 40% der Polymerketten mit Molmassen um 5200 und 3200 g/mol enthalten als  $\alpha$ -Endgruppe den Ethylisobutyrat-Rest, was einen ATRP Mechanismus belegt. Die Mehrheit dieser Polymerketten mit EiB- $\alpha$ -Endgruppe besitzt als  $\omega$ -Endgruppe ein Bromatom. Ein kleiner Anteil weist eine hydrolysierte  $\omega$ -Endgruppe auf. Auch die auf Abbruchreaktionen hindeutende H- $\omega$ -Endgruppe wurde bei den Polymerketten mit den Molmassen 1200-5100 g/mol nachgewiesen.



**Abbildung 7.14:** Ergebnis der Endgruppenanalyse mittels GPC-ESI-IMS des Polymethylmethacrylats, das durch die ATRP mit TMGqu / FeBr<sub>2</sub> und EBriB hergestellt wurde

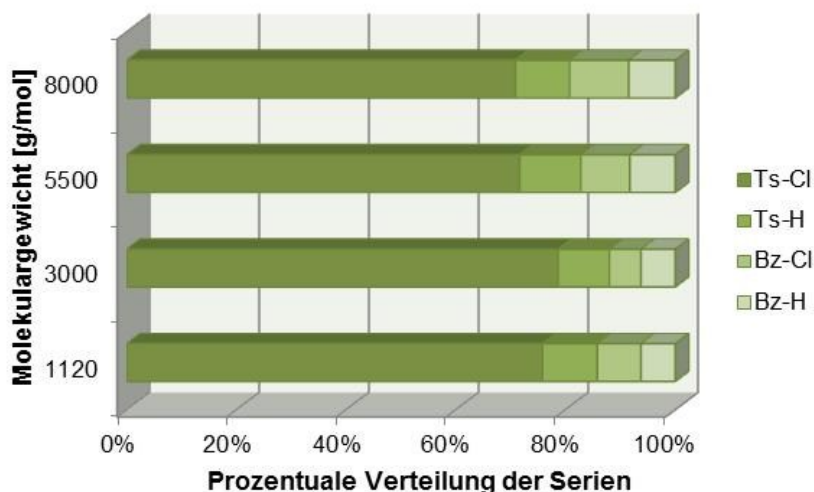
Insgesamt deuten die Ergebnisse der Endgruppenanalyse darauf hin, dass bei der ATRP mit TMGqu / FeBr<sub>2</sub> und EBriB die Polymerisation zum größten Teil nicht nach dem ATRP-Mechanismus abläuft. Diese Erkenntnis steht in Kontrast zu dem niedrigen Polydispersitätswert von 1.15.



**Schema 7.9: Synthese von Polymethylmethacrylat mittels der ATRP unter Verwendung von p-TSCl als Initiator und TMGqu / FeCl<sub>2</sub> als Katalysator**

Schema 7.9 verdeutlicht, dass das Polymer, das unter Verwendung des Initiators p-TSCl und des Katalysators TMGqu / FeCl<sub>2</sub> eine Tosylgruppe (blau, Ts) als  $\alpha$ -Endgruppe und ein Chlor-Atom als  $\omega$ -Endgruppe besitzen müsste. Auch hier kann die Aufarbeitung bei der Synthese des Polymers zum Verlust der  $\omega$ -Endgruppe geführt haben, was sich durch eine OH-Gruppe nachweisen lässt. Werden H-Atome als  $\omega$ -Endgruppe vorgefunden, deutet das wie oben beschrieben darauf hin, dass bei der Polymerisation Kettenübertragung und Disproportionierung als Neben bzw. Abbruchreaktionen auftreten. Auch hier weisen H-Atome als  $\alpha$ - und  $\omega$ -Endgruppen auf die freie radikalische Polymerisation hin, die als Konkurrenzreaktion zur ATRP auftritt.

Das Ergebnis dieser Endgruppenanalyse ist in Abbildung 7.15 graphisch dargestellt, die Abkürzung Bz bezeichnet dabei einen Sulfonylbenzol-Rest. Dieser Rest entsteht, wenn durch die ESI eine Methylgruppe von dem Tosyl-Rest abgespalten wird. Das Ergebnis dieser Endgruppenanalyse zeigt, dass die Polymerprobe mit einer mittleren Molmasse von 4900 g/mol und einer Molmassenverteilung von 1.84 unabhängig von der Molmasse Polymerketten enthält, die als  $\alpha$ -Endgruppe die Tosyl- bzw. Sulfonylbenzolgruppe aufweisen. Als  $\omega$ -Endgruppe wird in ~80% das gewünschte Cl-Atom und nur in ~20% der Fälle das auf Neben- und Abbruchreaktionen deutende H-Atom vorgefunden. Folglich kann man sicher gehen, dass bei der Polymerisation von Methylmethacrylat mit p-TSCl als Initiator und TMGqu / FeCl<sub>2</sub> als Katalysator die ATRP auftritt, die freie radikalische Polymerisation als Konkurrenzreaktion unterdrückt wird und Abbruchreaktionen minimiert sind. Die auf Hydrolyse der  $\omega$ -Endgruppe hindeutende OH-Gruppe wird gar nicht vorgefunden.



**Abbildung 7.15:** Ergebnis der Endgruppenanalyse mittels GPC-ESI-IMS des Polymethylmethacrylats, das durch die ATRP mit TMGqu / FeCl<sub>2</sub> und p-TSCl hergestellt wurde

Insgesamt hat die Endgruppenanalysen verdeutlicht, dass bei der ATRP von Methylmethacrylat mit EBriB und TMGqu / FeBr<sub>2</sub> die freie radikalische Polymerisation als Konkurrenzreaktion dominiert, was anhand der mittleren Molmasse, die deutlich von der theoretischen abweicht, jedoch der niedrigen Polydispersitätswertes nicht erwartet wurde.

Die Endgruppenanalyse des durch die ATRP von Methylmethacrylat initiiert durch p-TSCl und katalysiert durch TMGqu / FeCl<sub>2</sub> erhaltenen Polymers hat hingegen gezeigt, dass Methylmethacrylat nach dem Mechanismus der ATRP polymerisiert und Abbruchreaktionen nur in sehr geringem Maße auftreten. Die relativ hohe Polydispersität weist dennoch auf eine geringe Polymerisationskontrolle hin, die durch Veränderungen der Polymerisationsbedingungen sicherlich gesteigert werden kann. Folglich zeigen diese Ergebnisse, dass die Endgruppenanalyse bei der genauen Betrachtungen der Polymerisationskontrolle sehr hilfreich sein kann.

Neben TMGqu wurde der analoge DMEG-Ligand DMEGqu in der eisenkatalysierten ATRP verwendet, die Ergebnisse dieser Polymerisationen sind in Tabelle 7.19 zusammengefasst. Dabei betrug das Verhältnis Styrol/DMEGqu/Eisenquelle/Initiator 100/1/1/1 und die Polymerisationstemperatur 130 °C. Der Ligand DMEGqu weist sowohl in Verbindung mit FeCl<sub>2</sub>, als auch mit FeBr<sub>2</sub> keine Aktivität in der ATRP auf. Grund hierfür ist jeweils die schlechte Löslichkeit der Katalysatoren in dem Polymerisationsmedium, die sich in einer heterogenen Polymerisationslösung äußert.

Als weiterer Guanidin-Pyridin-Hybridligand wurde TMGpy in Verbindung mit FeCl<sub>2</sub> als Katalysator und p-TSCl als Initiator auf seine ATRP-Aktivität getestet. Die Ergebnisse dieser Polymerisationen sind in Tabelle 7.19 aufgeführt. Mit TMGpy / FeCl<sub>2</sub> wird bereits nach acht

Stunden ein Umsatz von 59% erreicht. In diesem Zusammenhang sei zu erwähnen, dass die Polymerisationslösung bei dieser Polymerisation nahezu homogen war im Vergleich zu den zuvor beschriebenen Polymerisationen. Dies könnte die höhere Polymerisationsgeschwindigkeit erklären. Die Polymerisationskontrolle dieser ATRP ist gering. Die mittlere Molmasse ist doppelt so groß wie die theoretische und die Polydispersität ist mit 1.89 deutlich über dem gewünschten Bereich von 1.0-1.5. Somit ist die ATRP mit TMGpy / FeCl<sub>2</sub> zwar deutlich schneller als die ATRP mit TMGqu / FeCl<sub>2</sub>, jedoch im Gegensatz zu dieser unkontrolliert. Der Ligand DMEGpy wurde aufgrund der unkontrollierten ATRP mit TMGpy / FeCl<sub>2</sub> nicht in der eisenkatalysierten ATRP getestet.

**Tabelle 7.19: Ergebnisse der Polymerisationen von Styrol mit DMEGqu / FeCl<sub>2</sub>, DMEGqu / FeCl<sub>2</sub> und TMGpy / FeCl<sub>2</sub> als Katalysator und p-TSCl bzw. PEBr als Initiator. Bedingungen: T = 130 °C bei einem Verhältnis Styrol:Katalysator:Initiator = 100:1:1**

Katalysator	Initiator	t [h]	Umsatz [%]	M <sub>n, GPC</sub> [g/mol]	M <sub>n, th</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
DMEGqu / FeCl <sub>2</sub>	p-TSCl	24	-	-	-	-
DMEGqu / FeBr <sub>2</sub>	PEBr	24	-	-	-	-
TMGpy / FeCl <sub>2</sub>	p-TSCl	8	59	13230	6110	1.89

Eisenkatalysatoren mit unterschiedlichen zweizähligen aromatischen N-Donorliganden wurden bereits durch unterschiedliche Arbeitsgruppen in der ATRP untersucht und sollen hier mit den im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Eisenkatalysatoren in Bezug auf die Aktivität verglichen werden.

Die Arbeitsgruppe von Matyjaszewski hat beispielsweise gezeigt, dass mit dem Liganden 4,4'-Bis(5-nonyl)-2,2'-bipyridin (dNbpy) und FeBr<sub>2</sub> der Katalysator 2 dNbpy / FeBr<sub>2</sub> gebildet wird, der mit PEBr als Initiator in der ATRP von Styrol aktiv ist. Bei einer Polymerisationstemperatur von 110 °C wird hier nach 21 Stunden ein Umsatz von 64% erreicht. Die Polymerisation ist kontrolliert mit einer mittleren Molmasse (6470 g/mol), die mit der theoretischen Molmasse (6840 g/mol) übereinstimmt und einem Polydispersitätswert von 1.27.<sup>[82]</sup> Folglich ist das Katalysatorsystem 2 dNbpy / FeBr<sub>2</sub> aktiver als die Katalysatorsysteme mit den Liganden TMGqu und DMEGqu. Die Polymerisationskontrolle der ATRP katalysiert durch 2 dNbpy / FeBr<sub>2</sub> und TMGqu / FeBr<sub>2</sub> ist gleich hoch. Daneben ist das Katalysatorsystem TMGpy / FeBr<sub>2</sub> zwar deutlich aktiver als 2 dNbpy / FeBr<sub>2</sub>, katalysiert jedoch im Gegensatz zu diesem eine unkontrollierte ATRP.

Gibson et al. publizierte die Ergebnisse der ATRP mit Eisenkatalysatoren unterschiedlicher Iminopyridinliganden.<sup>[136,146]</sup> Unter den untersuchten Katalysatoren erwies sich der Katalysator mit dem Liganden 2-(N-Cyclododecylamino)-6-methylpyridin (C<sub>yd,Me</sub>Impy) und

FeCl<sub>2</sub> als der aktivste in der ATRP von Styrol bei 120 °. Mit diesem Katalysator und PECl als Initiator wird nach 24 Stunden ein Umsatz von ca. 100% erreicht, dabei ist die ATRP kontrolliert mit einer Polydispersität von ~1.4 und mittleren Molmassen, die relativ gut mit den theoretischen übereinstimmen.<sup>[146]</sup> Im Vergleich zu den Katalysatoren mit TMGqu oder DMEGqu weist der Katalysator von Gibson et al. somit eine höhere Aktivität in der ATRP von Styrol auf. TMGpy / FeBr<sub>2</sub> ist im Vergleich zu <sup>Cyd,Me</sup>Impy / FeCl<sub>2</sub> zwar aktiver, die ATRP weist jedoch eine niedrigere Polymerisationskontrolle auf.

Im Zusammenhang zur Aktivität von Eisenkatalysatoren der Iminopyridinliganden in der ATRP wurde von Gibson et al. auch die Polymerisation von Methylmethacrylat betrachtet. In der ATRP von Methylmethacrylat weist <sup>Cyd,Me</sup>Impy / FeCl<sub>2</sub> in Verbindung mit p-TSCl als Initiator und Toluol als Lösungsmittel bei 80 °C ebenfalls eine hohe Aktivität auf mit einem Umsatz von ca. 100% nach 32 Stunden. Dabei ist die ATRP nur mäßig kontrolliert mit einer in geringem Maße von der theoretischen Molmasse abweichenden mittleren Molmasse und einer Polydispersität von 1.49.<sup>[146]</sup> Im Vergleich zur Aktivität von TMGqu / FeCl<sub>2</sub> ist auch hier die Aktivität des Katalysators mit dem Iminopyridinliganden (<sup>Cyd,Me</sup>Impy / FeCl<sub>2</sub>) höher. Es ist davon auszugehen, dass die Heterogenität des ATRP-Systems ein Grund für die geringe Aktivität der Katalysatorsysteme mit Guanidin-Pyridin-Hybridliganden ist.

### 7.2.2 Eisenkatalysierte ATRP mit zweizähligen aliphatischen Hybridguanidinliganden und Bisguanidinliganden

Als Vertreter der aliphatischen Hybridguanidinliganden wurde der in der Kupfer-ATRP aktivste Ligand dieser Gruppe TMGpyre in der eisenkatalysierten ATRP von Styrol bei einer Polymerisationstemperatur von 130 °C und einem Styrol/Katalysator/Initiator-Verhältnis von 100/1/1 untersucht. Die Polymerisationen mit Eisenkatalysatoren der aliphatischen Hybridguanidinliganden zeichnen sich durch eine nahezu homogene ATRP aus. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle 7.20 dargestellt.

**Tabelle 7.20: Ergebnisse der Polymerisationen von Styrol mit TMGpyre / FeCl<sub>2</sub> und TMGpyre / FeBr<sub>2</sub> als Katalysator und p-TSCl bzw. PEBr als Initiator. Bedingungen: T = 130 °C; Verhältnis Styrol:Katalysator:Initiator = 100:1:1**

Katalysator	Initiator	t [h]	Umsatz [%]	M <sub>n, GPC</sub> [g/mol]	M <sub>n, th</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
TMGpyre / FeCl <sub>2</sub>	p-TSCl	2	50	35240	5210	1.71
TMGpyre / FeBr <sub>2</sub>	PEBr	3	97	16350	10100	2.43

Mit dem Katalysator TMGpyre / FeCl<sub>2</sub> in Kombination mit p-TSCl als Initiator beträgt der Umsatz nach einer Polymerisationszeit von zwei Stunden 50%. Dabei ist die Viskosität der

Polymerisationslösung auffällig hoch, was sich schließlich in der mittleren Molmasse widerspiegelt, die mit 35240 g/mol sehr viel höher ist als die theoretische. Die Polydispersität ist mit einem Wert von 1.71 zu hoch, als dass man von einer kontrollierten ATRP sprechen könnte. Auch die ATRP, die durch TMGpyre / FeBr<sub>2</sub> katalysiert wird, ist sehr schnell mit einem Umsatz von 97% nach drei Stunden. Eine Kontrolle über die radikalische Polymerisation wird jedoch auch hier nicht erreicht, was sich in einem hohen Polydispersitätswert (2.43) und einer von der theoretischen Molmasse abweichenden mittleren Molmasse äußert.

Aufgrund der etwas höheren Polymerisationskontrolle der ATRP mit dem Katalysator TMGpyre / FeCl<sub>2</sub> und dem Initiator p-TSCl wurden die Bisguanidinliganden TMG<sub>2</sub>b, 1,2-Bis(*N,N*-dimethyl-*N,N*-ethylenguanidino)benzol (DMEG<sub>2</sub>b)<sup>[263]</sup> und *N*<sup>1</sup>,*N*<sup>2</sup>-Bis(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)ethan-1,2-diamin (DMEG<sub>2</sub>e)<sup>[264]</sup> ebenfalls in Kombination mit FeCl<sub>2</sub> als Eisenquelle und p-TSCl als Initiator in der ATRP von Styrol eingesetzt. Auch hier betrug die Temperatur 130 °C und das Styrol/Ligand/FeCl<sub>2</sub>/p-TSCl-Verhältnis 100/1/1/1. Die Ergebnisse dieser Polymerisationen sind in Tabelle 7.21 aufgeführt.

**Tabelle 7.21: Ergebnisse der Polymerisationen von Styrol mit unterschiedlichen Bisguanidinliganden und FeCl<sub>2</sub> als Katalysator und p-TSCl als Initiator. Bedingungen: T = 130 °C; Verhältnis Styrol:Katalysator:Initiator = 100:1:1**

Katalysator	t [h]	Umsatz [%]	M <sub>n, GPC</sub> [g/mol]	M <sub>n, th</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
TMG <sub>2</sub> b / FeCl <sub>2</sub>	24	30	5040	3130	2.35
DMEG <sub>2</sub> b / FeCl <sub>2</sub>	24	2	5140	210	2.26
DMEG <sub>2</sub> e / FeCl <sub>2</sub>	8	53	26180	5520	1.74

Die ATRP mit TMG<sub>2</sub>b / FeCl<sub>2</sub> ist heterogen und verläuft relativ langsam, wobei nach 24 Stunden ein Umsatz von 30% erreicht wird. Die Polydispersität von 2.35 sowie die im Vergleich zur theoretischen Molmasse zu hohe mittlere Molmasse zeigen, dass keine Kontrolle über die radikalische Polymerisation erreicht wird. Ebenfalls unkontrolliert ist die ATRP mit DMEG<sub>2</sub>b / FeCl<sub>2</sub> als Katalysator, wobei die Polydispersität 2.26 beträgt. Die mittlere Molmasse ist auch hier viel höher als die theoretische. Die Polymerisationsgeschwindigkeit der ATRP mit DMEG<sub>2</sub>b / FeCl<sub>2</sub> ist sehr niedrig, und es wird nach 24 Stunden ein Umsatz von lediglich 2% erreicht. Die Polymerisationslösung der ATRP katalysiert durch DMEG<sub>2</sub>e / FeCl<sub>2</sub> weist eine hohe Homogenität auf. Dies kann als Ursache für die höhere Aktivität von DMEG<sub>2</sub>e / FeCl<sub>2</sub> gegenüber von TMG<sub>2</sub>b / FeCl<sub>2</sub> und DMEG<sub>2</sub>b / FeCl<sub>2</sub> aufgeführt werden. Bereits nach acht Stunden wird hier ein Umsatz von 53% erreicht. Jedoch wird auch in diesem Fall keine gute Polymerisationskontrolle beobachtet. Die

mittlere Molmasse ist wiederum viel höher als die theoretische und die Polydispersität liegt mit 1.73 oberhalb des für eine ATRP erwarteten Bereichs.

Insgesamt weisen die in diesem Kapitel beschriebenen Liganden in der eisenkatalysierten ATRP zwar eine hohe Aktivität auf, jedoch ist die ATRP in allen Fällen unkontrolliert.

Von der Arbeitsgruppe von Gibson wurden die Polymerisationsstudien zur Aktivität von Eisenkatalysatoren mit  $\alpha$ -Diiminliganden beschrieben,<sup>[134,143]</sup> die den in diesem Unterkapitel beschriebenen Eisenkatalysatoren sehr ähnlich sind. Unter den von Gibson betrachteten Katalysatoren soll hier nur der aktivste für den Vergleich herangezogen werden, dieser ist eine Kombination aus dem  $\alpha$ -Diiminliganden R-N=CH-CH=N-R mit R = Cyclohexyl ( $^{Cy}[N,N]$ ) und FeCl<sub>2</sub>. Bei der Polymerisation mit dem Katalysator  $^{Cy}[N,N]$  / FeCl<sub>2</sub> und dem Initiator PECl wird bei einem Styrol/Katalysator/Initiator-Verhältnis von 200/1/1 und einer Polymerisationstemperatur von 120 °C nach acht Stunden ein Umsatz von ~100% erreicht. Dabei ist die ATRP kontrolliert, was durch die mittlere Molmasse, die gut mit der theoretischen übereinstimmt und einem niedrigen Polydispersitätswert von 1.27 deutlich wird.<sup>[134]</sup> Der Vergleich der Aktivität von  $^{Cy}[N,N]$  / FeCl<sub>2</sub> und der Aktivität der Eisenkatalysatoren mit TMGpyre, TMG<sub>2</sub>b, DMEG<sub>2</sub>b und DMEG<sub>2</sub>e zeigt, dass der von Gibson beschriebene Katalysator deutlich aktiver ist und zudem eine ATRP mit einer deutlich höheren Polymerisationskontrolle katalysiert.

### 7.2.3 Eisenkatalysierte ATRP mit dreizähligen Guanidinliganden

Als Vertreter der dreizähligen Bisguanidinliganden wurden die Liganden TMG<sub>2</sub>mdea, TMG<sub>2</sub>dmpy und DMEG<sub>2</sub>dmpy in der eisenkatalysierten ATRP von Styrol bei einer Polymerisationstemperatur von 130 °C untersucht. Dabei wurde der Katalysator aus dem dreizähligen Liganden und dem Eisensalz FeCl<sub>2</sub> oder FeBr<sub>2</sub> *in situ* in einem 1/1-Verhältnis generiert. Das Verhältnis Styrol/Katalysator/Initiator betrug 100/1/1, als Initiatoren wurden dabei je nach Eisensalz PECl oder PEBr verwendet. Die Homogenität der Polymerisationslösung war bei allen Polymerisationen hoch.

In Tabelle 7.22 sind die Ergebnisse der Polymerisationen mit TMG<sub>2</sub>mdea in Verbindung mit den Eisensalzen FeCl<sub>2</sub> und FeBr<sub>2</sub> und PECl bzw. PEBr als Initiatoren aufgeführt.

**Tabelle 7.22: Ergebnisse der Polymerisationen von Styrol mit TMG<sub>2</sub>mdea und FeCl<sub>2</sub> bzw. FeBr<sub>2</sub> als Katalysator und PECl bzw. PEBr als Initiator. Bedingungen: T = 130 °C; Polymerisationszeit = 60 Minuten; Verhältnis Styrol:Katalysator:Initiator = 100:1:1**

Eisenquelle	Initiator	Umsatz [%]	M <sub>n, GPC</sub> [g/mol]	M <sub>n, th</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
FeCl <sub>2</sub>	PECl	32	64900	3300	1.66
FeBr <sub>2</sub>	PEBr	24	51600	2000	1.69

Bei beiden Polymerisationen weist die Reaktionslösung nach einer Stunde eine hohe Viskosität auf, sodass kein Rühren mehr möglich ist. Dennoch wird nach dieser Zeit kein vollständiger Umsatz beobachtet. Der Umsatz bei der Polymerisation mit TMG<sub>2</sub>mdea / FeCl<sub>2</sub> und dem Initiator PECl beträgt 32%, bei der Polymerisation mit TMG<sub>2</sub>mdea / FeBr<sub>2</sub> und dem Initiator PEBr 24%. Die mittleren Molmassen von 64900 und 51600 g/mol sind sehr hoch, was die hohe Viskosität der Polymerisationslösung erklärt. Damit weichen sie deutlich von den theoretischen Molmassen ab. Die Polydispersität ist bei beiden Polymerisationen nahezu gleich mit Werten von 1.66 und 1.69. Diese Ergebnisse sprechen für eine ATRP mit einer geringen Polymerisationskontrolle.

Um nähere Einblicke in die ATRP mit TMG<sub>2</sub>mdea / FeBr<sub>2</sub> als Katalysator und PEBr als Initiator zu erhalten, wurde eine kinetische Untersuchung durchgeführt. Analog zu der Vorstudie wird die Polymerisation bei 130 °C und einem Styrol/Katalysator/Initiator-Verhältnis von 100/1/1 durchgeführt. Das semilogarithmische Umsatz-Zeit-Diagramm dieser Untersuchung ist in Abbildung 7.16 dargestellt. Abbildung 7.17 zeigt den dazugehörigen Verlauf der mittleren und theoretischen Molmassen sowie der Polydispersitäten mit dem Umsatz. Die Werte für die mittleren und theoretischen Molmassen und der Polydispersitäten sind zudem in Tabelle 7.23 angegeben.

Die ATRP mit TMG<sub>2</sub>mdea / FeBr<sub>2</sub> folgt einer Kinetik erster Ordnung, wobei nach einer Polymerisationszeit von 45 Minuten ein Umsatz von 57% erreicht wird.

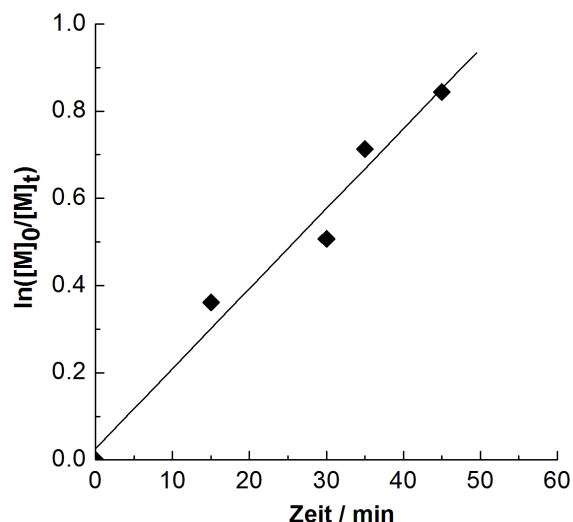


Abbildung 7.16: Semilogarithmische Auftragung des Umsatzes gegen die Zeit der Styrol-ATRP mit  $\text{TMG}_2\text{mdea}$  und  $\text{FeBr}_2$  als Katalysator und  $\text{PEBr}$  als Initiator bei  $130\text{ °C}$ . Verhältnis Styrol: $\text{TMG}_2\text{mdea}$ : $\text{FeBr}_2$ : $\text{PEBr}$  = 100:1:1:1

Die mittlere Molmasse beträgt bereits bei einem Umsatz von 30% 49300 g/mol. Anschließend steigt sie auf einen Wert von 51900 g/mol an (Tabelle 7.23). Auffällig dabei ist nicht nur die sehr starke Abweichung der mittleren Molmassen von den theoretischen, sondern auch der nichtlineare Anstieg mit dem Umsatz (Abbildung 7.17). Die sehr hohen mittleren Molmassen schon zu Beginn der Polymerisation weisen dabei auf eine freie radikalische Polymerisation hin und der geringe Anstieg im Laufe der Polymerisation spricht für Abbruchreaktionen.

Die Polydispersitäten liegen zwischen 1.51 und 1.56 und sprechen für eine ATRP mit einer mäßigen Kontrolle (Tabelle 7.23). Diese mäßige Polymerisationskontrolle ist erstaunlich nach den Ergebnissen der mittleren Molmassen, die eine viel schlechter kontrollierte ATRP vermuten lassen.

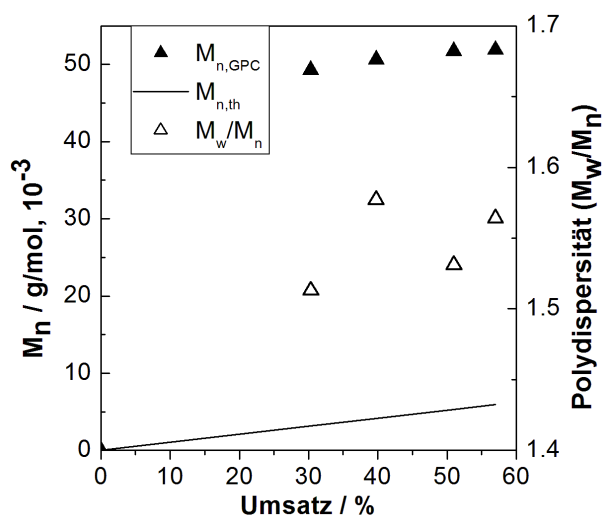


Abbildung 7.17: Verlauf der mittleren Molmassen ( $M_{n,\text{GPC}}$ ), der theoretischen Molmassen ( $M_{n,\text{th}}$ ) und der Polydispersität mit dem Umsatz für die Styrol-ATRP mit  $\text{TMG}_2\text{mdea}$  und  $\text{FeBr}_2$  als Katalysator und  $\text{PEBr}$  als Initiator bei  $130\text{ °C}$ . Verhältnis Styrol: $\text{TMG}_2\text{mdea}$ : $\text{FeBr}_2$ : $\text{PEBr}$  = 100:1:1:1

**Tabelle 7.23: Umsatz,  $M_{n, \text{GPC}}$ ,  $M_{n, \text{th}}$  und  $M_w/M_n$  für die Kinetik der Styrol-ATRP mit  $\text{TMG}_2\text{mdea}$  /  $\text{FeBr}_2$  und  $\text{PEBr}$  bei 110 °C nach 15 und 45 Minuten. Styrol: $\text{TMG}_2\text{mdea}$ : $\text{FeBr}_2$ : $\text{PEBr}$  = 100:1:1:1**

t [min]	Umsatz [%]	$M_{n, \text{GPC}}$ [g/mol]	$M_{n, \text{th}}$ [g/mol]	$M_w/M_n$
15	30	49300	3200	1.51
30	39	50600	4100	1.58
35	51	51400	5300	1.53
45	57	51900	5900	1.56

Der Eisenkatalysator mit dem bekannten Liganden  $N,N,N',N'',N''$ -Pentamethyldiethylentriamin (PMDETA) wurde von Gibson et al. in der ATRP von Styrol mit  $\text{FeCl}_2$  als Eisenquelle und dem Initiator  $\text{PECl}$  getestet.<sup>[84]</sup> Das Styrol/Katalysator/Initiator-Verhältnis betrug 200/1/1 und die Polymerisationstemperatur 120 °C. Bei dieser ATRP wird nach 24 Stunden ein Umsatz von 65% erreicht. Obwohl die mittleren Molmassen gut mit den theoretischen übereinstimmen, kann anhand einer Polydispersität von 1.62 von einer unkontrollierten ATRP ausgegangen werden. Da bei der Polymerisation katalysiert durch  $\text{TMG}_2\text{mdea}$  /  $\text{FeCl}_2$  in Verbindung mit  $\text{PECl}$  nach 60 Minuten bei einem Styrol/Katalysator/Initiator-Verhältnis von 100/1/1 und 130 °C ein Umsatz von 32% erreicht wird, ist die Aktivität im Vergleich zum Katalysator  $\text{PMDETA}$  /  $\text{FeCl}_2$  gleich hoch. Und auch in Bezug auf die Polymerisationskontrolle ist kein deutlicher Unterschied festzustellen, denn bei beiden beträgt die Polydispersität  $\sim 1.6$ .

Auch mit den Eisenkomplexen der dreizähligen Liganden  $\text{TMG}_2\text{dmpy}$  und  $\text{DMEG}_2\text{dmpy}$  wurde die Styrol-ATRP bei 130 °C durchgeführt. Der Katalysator wurde aus einem Äquivalent Ligand und einem Äquivalent Eisensalz *in situ* generiert und löste sich gut im Polymerisationsmedium. Das Verhältnis Styrol/Katalysator/Initiator betrug 100/1/1. Die Ergebnisse der Polymerisationen mit den Katalysatorsystemen  $\text{TMG}_2\text{dmpy}$  /  $\text{FeBr}_2$ ,  $\text{DMEG}_2\text{dmpy}$  /  $\text{FeBr}_2$  und  $\text{DMEG}_2\text{dmpy}$  /  $\text{FeCl}_2$  in Kombination mit den Initiatoren  $\text{PEBr}$  und  $p\text{-TSCl}$  sind in Tabelle 7.24 aufgeführt.

**Tabelle 7.24: Ergebnisse der Polymerisationen von Styrol mit Katalysatorkomplexen der Liganden  $\text{TMG}_2\text{dmpy}$  und  $\text{DMEG}_2\text{dmpy}$  und  $\text{PEBr}$  bzw.  $p\text{-TSCl}$  als Initiator. Bedingungen: T = 130 °C; Verhältnis Styrol:Katalysator:Initiator = 100:1:1**

Katalysator	Initiator	t [h]	Umsatz [%]	$M_{n, \text{GPC}}$ [g/mol]	$M_{n, \text{th}}$ [g/mol]	$M_w/M_n$
$\text{TMG}_2\text{dmpy}$ / $\text{FeBr}_2$	$\text{PEBr}$	2	72	7400	7500	2.37
$\text{DMEG}_2\text{dmpy}$ / $\text{FeBr}_2$	$\text{PEBr}$	2	52	20500	5420	1.71
$\text{DMEG}_2\text{dmpy}$ / $\text{FeCl}_2$	$p\text{-TSCl}$	6	90	34500	9370	2.00

Bei der ATRP mit DMEG<sub>2</sub>dmpy / FeCl<sub>2</sub> wurde der Initiator p-TSCl aufgrund der besseren Polymerisationsergebnisse im Vergleich zur Polymerisation mit PECl bei den Studien mit dem Liganden TMGqu vorgezogen. Die ATRP mit TMG<sub>2</sub>dmpy / FeBr<sub>2</sub> verläuft schnell, wobei nach zwei Stunden ein Umsatz von 72% erreicht wird. Trotz der guten Übereinstimmung der mittleren mit der theoretischen Molmasse wird keine Kontrolle über die radikalische Polymerisation erreicht, was aus der Polydispersität von 2.37 ersichtlich ist. Die ATRP mit DMEG<sub>2</sub>dmpy / FeBr<sub>2</sub> und PEBr verläuft langsamer. Hier wird nach zwei Stunden ein Umsatz von 52% erreicht. Die Polymerisationskontrolle ist sowohl in Bezug auf die mittleren Molmassen als auch auf die Polydispersität (1.71) gering. Auch ein Wechsel der Eisenquelle und des Initiators bringt keine Verbesserung in der Polymerisationskontrolle. So ist die ATRP mit DMEG<sub>2</sub>dmpy / FeCl<sub>2</sub> und p-TSCl ebenfalls unkontrolliert mit einer mittleren Molmasse, die viel höher ist als die theoretische und einer Polydispersität von 2.00. Der Umsatz ist mit 90% nach sechs Stunden hoch.

Der Eisenkatalysator des dreizähligen Diiminopyridinliganden 2,6-Di-[1-(octylimino)ethyl]-pyridinliganden wurde von Matyjaszewski et al. in der ATRP getestet. Dabei wurde Styrol mit diesem Liganden in Verbindung mit FeBr<sub>2</sub> als Eisenquelle und PEBr als Initiator bei einem Styrol/Katalysator/Initiator-Verhältnis von 200/1/1 und 110 °C polymerisiert.<sup>[122]</sup> Dieser Eisenkatalysator weist keine Aktivität in der ATRP auf. Folglich sind die Eisenkatalysatoren mit den Liganden TMG<sub>2</sub>dmpy und DMEG<sub>2</sub>dmpy aktiver. Die höhere Aktivität ist auf die höhere Donorstärke der Guanidinliganden im Vergleich zu Iminliganden zurückzuführen. Dass die höhere Polymerisationstemperatur für die Aktivität verantwortlich ist, kann jedoch nicht ausgeschlossen werden. Insgesamt zeichnet sich die ATRP mit den Eisenkatalysatoren der Liganden TMG<sub>2</sub>dmpy und DMEG<sub>2</sub>dmpy durch die hohe Aktivität und Homogenität aus.

#### 7.2.4 Eisenkatalysierte ATRP mit dem N,O-Guanidinliganden TMGfur

Aufgrund der Vielfältigkeit von Eisen in Bezug auf Donorliganden wurde neben reinen N-Donorliganden auch der N,O-Donorligand 2-(Furan-2-ylmethyl)-1,1,3,3-tetramethylguanidin (TMGfur) als Ligand in der eisenkatalysierten ATRP eingesetzt. Dieser Ligand wurde in einem 1/1-Verhältnis zur Eisenquelle verwendet. Dabei wurden hier die Systeme auf Chlorid- und Bromid-Basis untersucht. Das Reaktionsmedium ist bei beiden Polymerisationen nahezu homogen, wobei kein Feststoff, sondern eine zweite Phase die Inhomogenität dieses Systems ausmacht. Die Ergebnisse der durchgeführten Polymerisationen sind in Tabelle 7.25 aufgeführt.

**Tabelle 7.25: Ergebnisse der Polymerisationen von Styrol mit TMGfur / FeCl<sub>2</sub> und TMGfur / FeBr<sub>2</sub> als Katalysatoren und p-TSCl bzw. PEBr als Initiatoren. Bedingungen: T = 130 °C; Polymerisationsdauer = 24 h; Verhältnis Styrol:Katalysator:Initiator = 100:1:1**

Katalysator	Initiator	Umsatz [%]	M <sub>n, GPC</sub> [g/mol]	M <sub>n, th</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
TMGfur / FeCl <sub>2</sub>	p-TSCl	-	-	-	-
TMGfur / FeBr <sub>2</sub>	PEBr	45	5900	4700	1.17

Der Katalysator TMGfur / FeCl<sub>2</sub> weist in Verbindung mit p-TSCl als Initiator keine Aktivität auf. Die Aktivität von TMGfur / FeBr<sub>2</sub> mit PEBr als Initiator ist entscheidend höher. Hier wird nach 24 Stunden ein Umsatz von 45% erreicht. Die ATRP weist eine hohe Polymerisationskontrolle auf, wobei die mittlere Molmasse geringfügig größer ist als die theoretische Molmasse. Zudem ist die Polydispersität mit 1.17 sehr niedrig.

Die durchgeführten Vorstudien zur Aktivität von Eisenkatalysatoren mit TMGfur als Ligand zeigen das hohe Potential des Katalysators TMGfur / FeBr<sub>2</sub> in der ATRP von Styrol auf. Dieses Katalysatorsystem zeichnet sich dabei vor allem aufgrund der hohen Polymerisationskontrolle aus. Lediglich mit dem Katalysator TMGqu / FeBr<sub>2</sub> wurde eine vergleichbare Polymerisationskontrolle gefunden. Gegenüber diesem System ist TMGfur / FeBr<sub>2</sub> jedoch deutlich aktiver. Im Vergleich zu den zuvor beschriebenen Eisenkatalysatoren mit Guanidinliganden ist TMGfur / FeBr<sub>2</sub> der einzige Katalysator, der die ATRP mit einer adäquaten Polymerisationsgeschwindigkeit und hohen Polymerisationskontrolle katalysiert.

### 7.3 Zusammenfassung

Im ersten Teil dieses Kapitels wurden Eisen(II)-Halogenidokomplexe mit zweizähligen Guanidinliganden beschrieben. Die neutralen Mono(chelat)komplexe mit den Guanidin-Pyridin-Hybridliganden TMGqu, DMEGqu, TEGqu und DMEGpy sind verzerrt tetraedrische Komplexe, die keine deutlichen ligandeninduzierten Unterschiede in der Koordinationsgeometrie und den Bindungsverhältnissen der Eisen(II)-Komplexe aufweisen. Neben den Mono(chelat)komplexen wurden im Rahmen dieser Arbeit Eisen(II)-Bis(chelat)komplexe beschrieben, die ein für Eisen(II)-Komplexe mit zweizähligen Liganden seltenes Strukturmotiv aufweisen. Diese Komplexe sind fünffach koordinierte Komplexe mit einer trigonal-bipyramidalen Koordinationsgeometrie. Auch hierbei sind die Bindungsverhältnisse und die Koordinationsgeometrie der Eisen-Komplexe nahezu unabhängig von dem Guanidin-Pyridin-Hybridliganden.

Die beschriebenen Komplexe mit den Liganden TMGpyre, DMEGpyre und TMG<sub>2</sub>b sind Mono(chelat)komplexe mit einer verzerrten tetraedrischen Koordinationsgeometrie.

Die eisenkatalysierte ATRP mit unterschiedlichen Guanidinliganden wurde im zweiten Teil dieses Kapitels vorgestellt. Mit dem Guanidin-Pyridin-Hybridliganden TMGqu ist die eisenkatalysierte ATRP von Styrol bei einem Ligand/Eisensalz-Verhältnis von 2/1 unkontrolliert. Mit den Katalysatorsystemen TMGqu / FeCl<sub>2</sub> und TMGqu / FeBr<sub>2</sub> hingegen ist die ATRP kontrolliert. Diese Katalysatorsysteme weisen jedoch eine niedrige Aktivität auf. Ein Nachteil aller mit Eisenkatalysatoren der Guanidin-Pyridin-Hybridliganden durchgeführten Polymerisationsstudien ist die Heterogenität des Polymerisationsmediums, die eine schlechte Löslichkeit der Katalysatoren belegt und höchstwahrscheinlich die niedrige Aktivität bedingt. Insgesamt weist der Katalysator TMGqu / FeBr<sub>2</sub> in Kombination mit dem Initiator PEBr gegenüber weiteren untersuchten Katalysatorsystemen mit Guanidin-Pyridin-Hybridliganden das höchste Potential auf.

Die Polymerisationsstudien mit Eisenkatalysatoren unterschiedlicher zweizähliger und dreizähliger Guanidinliganden weisen zwar insgesamt eine relativ hohe Aktivität auf, katalysieren jedoch eine unkontrollierte ATRP. Dabei zeichneten sich die Eisenkatalysatoren der Liganden TMG<sub>2</sub>dmpy und DMEG<sub>2</sub>dmpy durch eine besonders hohe Aktivität und Homogenität der Polymerisationslösung aus. Der Guanidinligand TMGfur mit einer Furfuryleinheit als zweite Donoreinheit, der zum Schluss in die eisenkatalysierte ATRP eingeführt wurde, bildet mit FeBr<sub>2</sub> den aktivsten Eisenkatalysator aus, der im Rahmen dieser Arbeit vorgestellt wurde. Dabei ist vor allem die hohe Polymerisationskontrolle bemerkenswert.

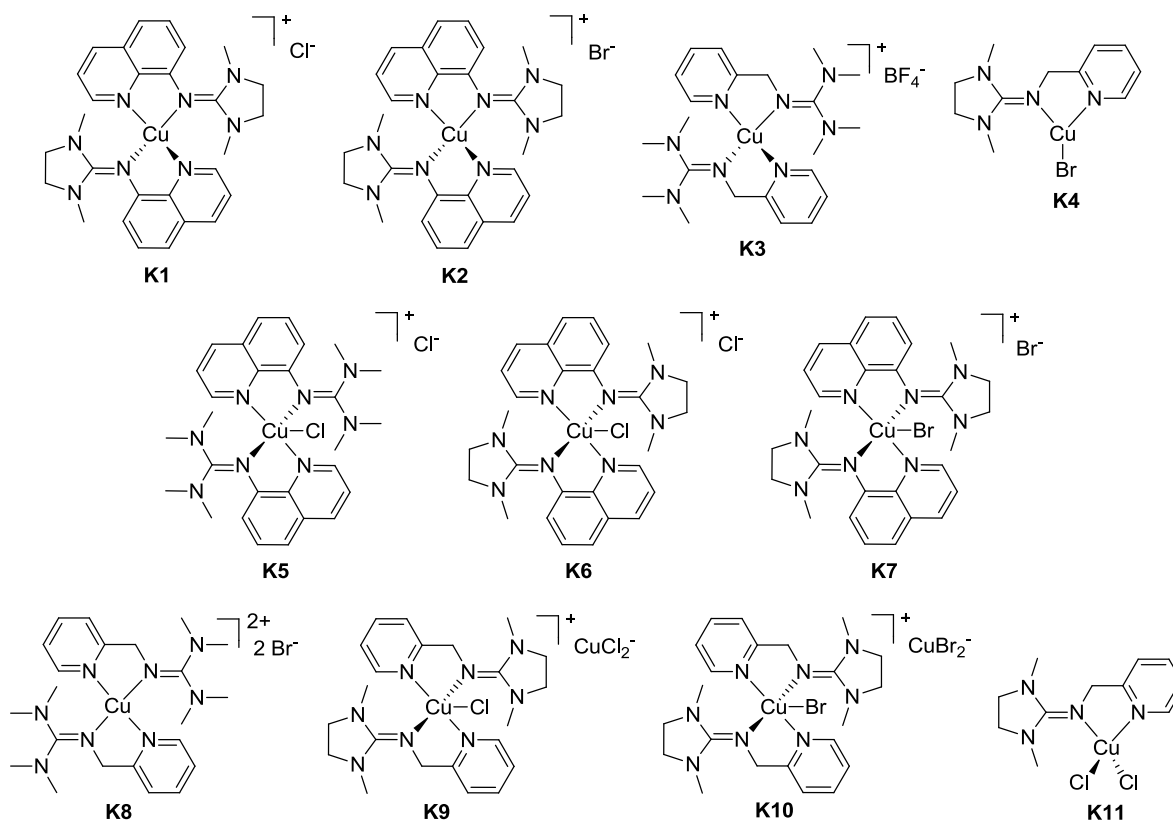
---

## 8 Zusammenfassung und Ausblick

---

Das Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung neuer Kupfer- und Eisenkatalysatoren auf Basis von Guanidinliganden. Angestrebt wurde dabei neben einer hohen katalytischen Aktivität vor allem die strukturelle Charakterisierung potentieller Aktivator- und Deaktivator-Komplexe. Eine besondere Herausforderung stellte das Aufstellen von Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen dar. Um diese Ziele zu erreichen, wurden mit strukturell unterschiedlichen Guanidinliganden zunächst Kupfer- und Eisen-Komplexe synthetisiert und mit entsprechenden Katalysatoren Aktivitätsstudien durchgeführt.

Unter Verwendung von Guanidin-Pyridin-Hybridliganden wurde der Einfluss der Guanidineinheit (TMG, DMEG) und der Pyridineinheit (Chinolin, Pyridinmethyl) auf die Komplexstrukturen der Kupfer-Komplexe und die Aktivität der Kupferkatalysatoren evaluiert. Kupfer(I)- und Kupfer(II)-Komplexe, die im Rahmen dieser Studien synthetisiert wurden, sind in Abbildung 8.1 dargestellt. Anhand dieser Komplexe wurde festgestellt, dass in Abhängigkeit von dem Liganden Komplexe mit teilweise sehr unterschiedlichen Strukturmotiven entstehen. Insgesamt hat sich dabei gezeigt, dass: (i) die TMG-Einheit eine höhere Donorstärke aufweist als die DMEG-Einheit, (ii) die Cu-N<sub>py</sub>- und Cu-N<sub>qu</sub>-Bindungslängen trotz der ähnlichen Chinolin- und Pyridinmethylgruppen unterschiedlich sind (iii) die Koordinationspolyeder der Kupfer-Komplexe mit Guanidin-Chinolin-Hybridliganden durch die hohe Planarität des Liganden stärker verzerrt sind als Komplexe mit Guanidin-Pyridinmethyl-Hybridliganden. Durch cyclovoltammetrische Messungen wurden die Redoxpotentiale von Komplexen mit TMG<sub>qu</sub> und DMEG<sub>qu</sub> bestimmt. Diese zeigen eine höhere reduzierende Kraft der Komplexe mit TMG<sub>qu</sub> auf. Das niedrigere Redoxpotential der TMG<sub>qu</sub>-Komplexe wurde mit der höheren Ligandendonorstärke in Verbindung gebracht.



**Abbildung 8.1:** Synthetisierte Kupfer(I)- und Kupfer(II)-Komplexe mit Guanidin-Pyridin-Hybridliganden

Kinetische Studien mit den Katalysatorsystemen 2 TMGqu / CuCl und 2 DMEGqu / CuCl haben zunächst eine hohe Aktivität dieser Katalysatoren in der Styrol-ATRP bestätigt. Dabei weist die ATRP mit beiden Katalysatoren eine hohe Polymerisationskontrolle auf. Entscheidend ist jedoch, dass die Aktivität der beiden in Bezug auf den Liganden geringfügig unterschiedlichen Katalysatoren bei gleichbleibender Polymerisationskontrolle unterschiedlich ist. So ist der Katalysator 2 TMGqu / CuCl deutlich aktiver als der Katalysator 2 DMEGqu / CuCl. Die im Anschluss getesteten Katalysatorsysteme auf Bromid-Basis (2 TMGqu / CuBr bzw. 2 DMEGqu / CuBr) weisen eine höhere Aktivität auf als die Katalysatoren auf Chlorid-Basis, dabei ist auch die Polymerisationskontrolle höher. Auch hier ist der Katalysator 2 TMGqu / CuBr aktiver als 2 DMEGqu / CuBr. Weiterführende Polymerisationsstudien haben zudem gezeigt, dass die entwickelten Katalysatoren auch bei niedrigen Katalysatorkonzentrationen eine hohe Aktivität aufweisen und auch die ATRP von Methylmethacrylat katalysieren. Bei der ATRP von Methylmethacrylat wurde anhand von Endgruppenanalysen eine relativ hohe Polymerisationskontrolle bewiesen und verdeutlicht, dass bei der Polymerisation katalysiert durch 2 TMGqu / CuCl in Verbindung mit dem Initiator p-TSCl fast keine Neben- und Abbruchreaktionen auftreten.

Im Anschluss an diese Polymerisationsstudien wurden für die Katalysatoren 2 TMGqu / CuBr und 2 DMEGqu / CuBr die Gleichgewichtskonstante des Atomtransfers ( $K_{ATRP}$ ) und die

Geschwindigkeitskonstante der Aktivierung ( $k_{akt}$ ) bestimmt. Beide Konstanten von 2 TMGqu / CuBr sind deutlich größer als die von 2 DMEGqu / CuBr, was die Ergebnisse der Polymerisationsstudien bestätigt. In theoretischen Studien zu  $K_{ATRP}$  wurde neben der höheren Aktivität von 2 TMGqu / CuBr gegenüber 2 DMEGqu / CuBr auch die in den Polymerisationsstudien vorgefundene höhere Aktivität der Bromid-Systeme gegenüber den Chlorid-Systemen bestätigt. Insgesamt ergibt sich somit folgende Struktur-Reaktivitäts-Beziehung: Komplexe mit Liganden, die eine höhere Donorstärke aufweisen, sind reduzierender, weisen höhere  $K_{ATRP}$ - und  $k_{akt}$ -Werte auf und sind damit aktiver in der ATRP.

Durch den Aktivitätsvergleich zwischen den hier entwickelten und literaturbekannten Katalysatoren wurde gezeigt, dass 2 TMGqu / CuBr aktiver ist als der aktivste literaturbekannte Katalysator mit einem zweizähligen Liganden (2 dNbpy / CuBr).

Die zudem in der Styrol-ATRP getesteten Katalysatoren 2 TMGpy / CuBr und 2 DMEGpy / CuBr sind zwar sehr aktiv, jedoch wird eine schlechter kontrollierte Polymerisation beobachtet als mit den Katalysatoren der Guanidin-Chinolin-Hybridliganden.

Unter Verwendung von aliphatischen Hybridguanidinliganden wurde das Verständnis des Einflusses der Amineinheit auf die Komplexstrukturen und die ATRP-Aktivität entsprechender Kupferkatalysatoren angestrebt. Mit den Liganden DMEGd<sup>i</sup>pae, TMGpyre und DMEGpyre wurden dazu die Kupfer(I)- und Kupfer(II)-Mono(chelat)komplexe **K12-K18** synthetisiert (Abbildung 8.2). Mit bereits bekannten Kupfer(I)-Komplexen mit den Liganden DMEGd<sup>i</sup>pae und TMGd<sup>i</sup>pae wurde eine ganzheitliche Betrachtung der Einflüsse der Guanidineinheit und des koordinierenden Halogenidoliganden auf die Bindungsverhältnisse innerhalb der trigonal-planaren Koordinationspolyeder angestellt. Dabei wurde festgestellt, dass: (i) die TMG-Guanidineinheit eine höhere Donorstärke besitzt als die DMEG-Einheit; (ii) die stärkere Donierung der TMG-Einheit zu einer schwächeren Cu-N<sub>amin</sub>-Bindung führt; (iii) die Koordination der Amineinheit in den Chlorido-Komplexen am schwächsten und in den Iodido-Komplexen am stärksten ist und (iv) die Chlorido-Komplexe eine T-förmige- und die Iodido-Komplexe eine Y-förmige trigonal-planare Geometrie aufweisen. Diese Trends wurden mittels DFT-Berechnungen bestätigt. Durchgeführte NBO-Analysen haben zudem gezeigt, dass die Koordination der Guanidineinheit dominierend und die Koordination der Amineinheit aufgrund der Besetzung von  $\sigma^*$ -Orbitalen in der Cu-N<sub>amin</sub>-Bindung schwach ist. Das Pyrrolidin in den Komplexen **K14**, **K15**, **K17** und **K18** als zweite Donoreinheit koordiniert deutlich stärker an das Zentralatom als die Diisopropylamineinheit der Liganden TMGd<sup>i</sup>pae und DMEGd<sup>i</sup>pae, sodass hier von einer höheren Donorstärke auszugehen ist.

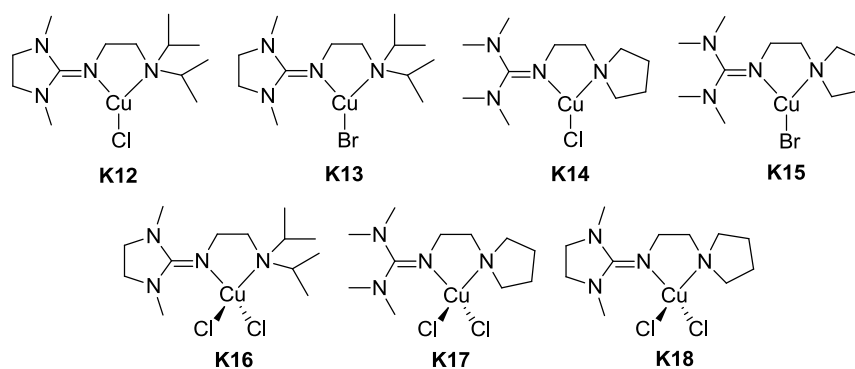


Abbildung 8.2: Synthetisierte Kupfer(I)- und Kupfer(II)-Komplexe mit aliphatischen Hybridguanidinliganden

Die Vorstudien zur Aktivität der Katalysatorsysteme  $2 \text{TMGd}^{\text{i}}\text{pae} / \text{CuCl}$ ,  $2 \text{TMGd}^{\text{i}}\text{pae} / \text{CuBr}$ ,  $2 \text{DMEGd}^{\text{i}}\text{pae} / \text{CuCl}$  und  $2 \text{DMEGd}^{\text{i}}\text{pae} / \text{CuBr}$  in der Styrol-ATRP haben folgendes ergeben: (i) die Systeme auf Bromid-Basis sind aktiver als die auf Chlorid-Basis und (ii) die Aktivität von  $2 \text{TMGd}^{\text{i}}\text{pae} / \text{CuBr}$  ist höher als von  $2 \text{DMEGd}^{\text{i}}\text{pae} / \text{CuBr}$ . Diese zuletzt beschriebene höhere Aktivität von  $2 \text{TMGd}^{\text{i}}\text{pae} / \text{CuBr}$  gegenüber von  $2 \text{DMEGd}^{\text{i}}\text{pae} / \text{CuBr}$  ist auf die höhere Donorstärke der TMG-Guanidineinheit im Vergleich zur DMEG-Einheit zurückzuführen. In der kinetischen Untersuchung mit  $2 \text{TMGd}^{\text{i}}\text{pae} / \text{CuBr}$  wurde eine kontrollierte ATRP bestätigt, jedoch wurde ein erheblicher Verlust an Polymerisationskontrolle beobachtet, der durch die schlechte Löslichkeit der Deaktivator-Komplexe im Polymerisationsmedium hervorgerufen wird. Im Rahmen der Polymerisationsstudien wurde auch die Aktivität des Mono(chelat)komplexes  $[\text{Cu}(\text{TMGd}^{\text{i}}\text{pae})\text{Br}]$  in der Styrol-ATRP untersucht. Dieser Komplex weist zwar eine geringere Aktivität auf als der Katalysatorkomplex  $2 \text{TMGd}^{\text{i}}\text{pae} / \text{CuBr}$ , jedoch ist die Polymerisationskontrolle hier höher. Berechnete potentielle Aktivator- und Deaktivator-Komplexe haben verdeutlicht, dass sich die Mono(chelat)komplexe gegenüber den Bis(chelat)komplexen vor allem durch eine geringere sterische Abschirmung des Kupferzentrums und eine stabile Koordinationsumgebung auszeichnen. Diese Argumente sind wahrscheinlich für die bessere Polymerisationskontrolle der ATRP katalysiert durch  $[\text{Cu}(\text{TMGd}^{\text{i}}\text{pae})\text{Br}]$  verantwortlich. Berechnungen der Bindungsdissoziationsenergien haben die in den Polymerisationsstudien festgestellten Aktivitätsunterschiede bestätigt und gezeigt, dass der Katalysator  $2 \text{TMGd}^{\text{i}}\text{pae} / \text{CuBr}$  am aktivsten sein sollte.

Durch kinetische Studien mit dem Katalysator des Liganden TMGpyr wurde die hohe Aktivität von  $2 \text{TMGpyr} / \text{CuBr}$  bestätigt. Dieser Katalysator zeichnet sich vor allem dadurch aus, dass die Polymerisationskontrolle bei der ATRP sehr hoch ist. Dabei ist  $2 \text{TMGpyr} / \text{CuBr}$  aktiver als  $2 \text{TMGd}^{\text{i}}\text{pae} / \text{CuBr}$ , was in Zusammenhang mit den Komplexstrukturen mit der höheren Donorstärke der Amineinheit zu erklären ist. Das

ebenfalls getestete System 2 TMGdmae / CuBr katalysiert im Vergleich zu den anderen beiden Systemen die langsamste ATRP. Dabei ist auch hier die Polymerisationskontrolle hoch. Im Vergleich zu dem literaturbekannten Katalysator mit dem zweizähligen aliphatischen Liganden TMEDA weist der Katalysator mit TMGpyre eine viel höhere Aktivität auf und katalysiert eine Polymerisation mit einer höheren Polymerisationskontrolle.

Insgesamt wurde auch in diesen Studien derselbe Zusammenhang zwischen der Donorstärke des Liganden und der Aktivität der entsprechenden Kupferkatalysatoren festgestellt, wie bei den Studien mit den Guanidin-Pyridin-Hybridliganden TMGqu und DMEGqu. Zudem zeigte sich auch hier, dass Kupferkatalysatoren mit Guanidinliganden aktiver sind als Katalysatoren mit literaturbekannten analogen Liganden.

Die Liganden TMG<sub>2</sub>b, TMG<sub>2</sub>dmpy, DMEG<sub>2</sub>dmpy, TMG<sub>2</sub>mdea, TMG<sub>2</sub>dmtrien, TMGunspenp, TMG<sub>2</sub>apme und TMG<sub>3</sub>tren sind Guanidinliganden mit einer unterschiedlichen Zähigkeit. Diese Liganden wurden in die Koordinationschemie des Kupfers eingeführt und schließlich in der kupferkatalysierten ATRP verwendet. Die im Rahmen dieser Studien synthetisierten Kupfer-Komplexe sind in Abbildung 8.3 dargestellt. Der Komplex **K26** ist aufgrund seiner quadratisch-pyramidalen Koordinationsgeometrie auffällig, da mit analogen vierzähligen Liganden in der Literatur ausschließlich trigonal-bipyramidale Komplexe beschrieben wurden.

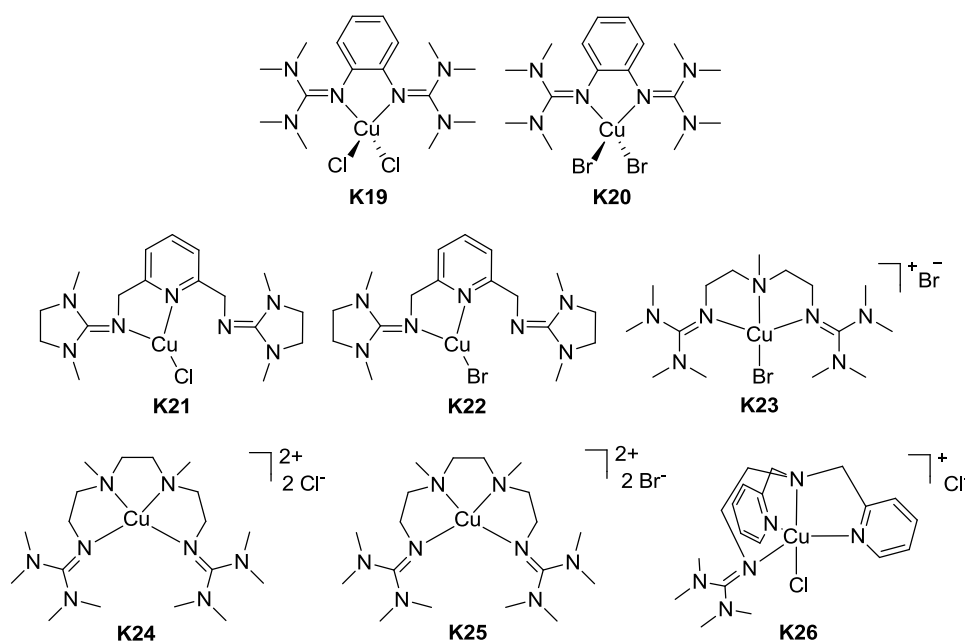


Abbildung 8.3: Synthetisierte Kupfer(I)- und Kupfer(II)-Komplexe mit Guanidinliganden unterschiedlicher Zähigkeit

Eine kinetische Untersuchung hat gezeigt, dass die ATRP mit dem Katalysator  $2 \text{TMG}_2\text{b} / \text{CuBr}$  eine sehr hohe Polymerisationskontrolle aufweist. Die Aktivität der Katalysatoren  $\text{TMG}_2\text{dmpy} / \text{CuBr}$ ,  $\text{DMEG}_2\text{dmpy} / \text{CuBr}$ ,  $\text{TMG}_2\text{mdea} / \text{CuBr}$ ,  $\text{TMG}_2\text{dmrien} / \text{CuBr}$ ,  $\text{TMGuns-penp} / \text{CuBr}$ ,  $\text{TMG}_2\text{apme} / \text{CuBr}$  und  $\text{TMG}_3\text{tren} / \text{CuBr}$  ist sehr hoch. Jedoch wird bei den Polymerisationen mit diesen Katalysatoren eine mehr oder weniger unkontrollierte ATRP gefunden. Die beobachtete Farbänderung der Reaktionslösung nach Zugabe des Initiators weist auf die Bildung der Kupfer(II)-Spezies bereits bei Raumtemperatur und auf eine hohe Stabilität dieser hin. Eine zeitgleiche Trübung verdeutlicht, dass diese Kupfer(II)-Spezies sich schlecht im Reaktionsmedium löst. In Zusammenhang mit den Ergebnissen aus den Polymerisationsstudien heißt das, dass durch die hohe Stabilität der Kupfer(II)-Spezies und dessen Entzug aus dem Polymerisationsmedium eine zu niedrige Deaktivierungsrate für die niedrige Polymerisationskontrolle verantwortlich ist. Insgesamt ist die ATRP mit den Katalysatorsystemen  $\text{TMG}_2\text{mdea} / \text{CuBr}$  und  $\text{TMG}_3\text{tren} / \text{CuBr}$  am besten kontrolliert.

Mit einer Vielzahl an im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Eisen(II)-Guanidinkomplexen (Abbildung 8.4) wurde die Koordinationschemie von Eisen mit zweizähligen Guanidinliganden näher beleuchtet.

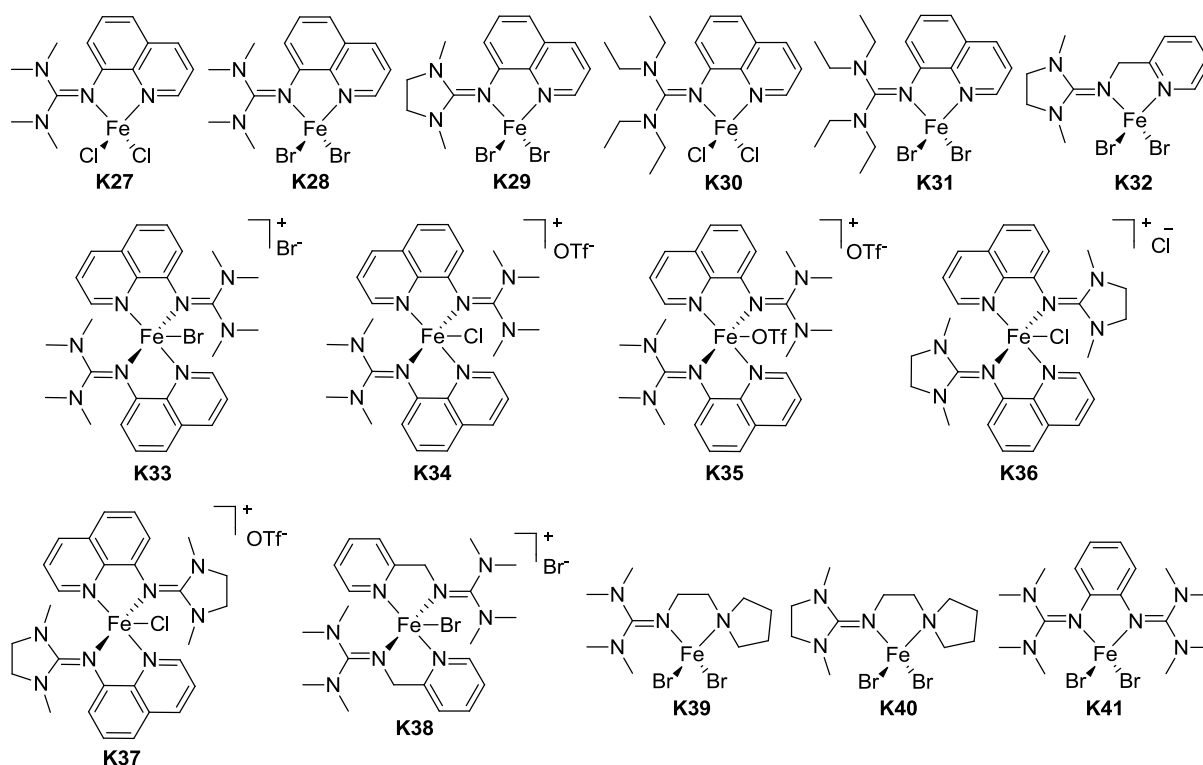


Abbildung 8.4: Synthetisierte Eisen(II)-Komplexe

Die neutralen Mono(chelat)komplexe mit Guanidin-Pyridin-Hybridliganden (**K27-K32**) sind verzerrt tetraedrische Komplexe, die keine deutlichen ligandeninduzierten Unterschiede in der Koordinationsgeometrie und den Bindungsverhältnissen der Eisen(II)-Komplexe aufweisen. Neben den Mono(chelat)komplexen wurden im Rahmen dieser Arbeit Eisen(II)-Bis(chelat)komplexe mit einer für solche Eisen(II)-Komplexe seltenen trigonal-bipyramidalen Koordinationsgeometrie beschrieben. Auch hierbei sind die Bindungsverhältnisse und die Koordinationsgeometrie der Eisen-Komplexe nahezu unabhängig von dem Guanidin-Pyridin-Hybridliganden. Die beschriebenen Komplexe mit den Liganden TMGpyre, DMEGpyre und TMG<sub>2</sub>b weisen das typische Mono(chelat)-Strukturmotiv auf.

Schließlich wurde die eisenkatalysierte ATRP mit unterschiedlichen Guanidinliganden vorgestellt. Mit dem Guanidin-Pyridin-Hybridliganden TMGqu ist die eisenkatalysierte ATRP von Styrol bei einem Ligand/Eisensalz-Verhältnis von 2/1 unkontrolliert. Mit den Katalysatorsystemen TMGqu / FeCl<sub>2</sub> und TMGqu / FeBr<sub>2</sub> hingegen ist die ATRP kontrolliert. Jedoch weisen alle untersuchten Katalysatoren mit Guanidin-Pyridin-Liganden eine niedrige Aktivität auf. Ein Nachteil all dieser Eisenkatalysatoren ist die Heterogenität des Polymerisationsmediums, die eine schlechte Löslichkeit der Katalysatoren belegt und höchstwahrscheinlich die niedrige Aktivität bedingt. Insgesamt weist der Katalysator TMGqu / FeBr<sub>2</sub> in Kombination mit dem Initiator PEBr gegenüber weiteren untersuchten Katalysatorsystemen mit Guanidin-Pyridin-Hybridliganden das höchste Potential auf. Die Polymerisationsstudien mit Eisenkatalysatoren unterschiedlicher zweizähliger und dreizähliger Guanidinliganden weisen zwar insgesamt eine relativ hohe Aktivität auf, katalysieren jedoch eine unkontrollierte ATRP.

Der zuletzt in der eisenkatalysierten ATRP untersuchte N,O-Guanidinligand TMGfur mit einer Furfuryleinheit als zweiter Donoreinheit bildet mit FeBr<sub>2</sub> den aktivsten Eisenkatalysator aus, der im Rahmen dieser Arbeit vorgestellt wurde. Dabei ist vor allem die hohe Polymerisationskontrolle bemerkenswert.

Insgesamt wurden in dieser Arbeit zahlreiche neue Kupfer- und Eisenkatalysatoren in die ATRP eingeführt. Tiefere Einblicke in die Einflüsse der Ligandenstruktur auf die katalytische Aktivität von Kupferkatalysatoren konnten in Zusammenhang mit den synthetisierten Kupfer-Komplexen erhalten werden, womit Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen aufgestellt wurden. Im Rahmen der kupferkatalysierten ATRP mit Guanidinliganden sind vor allem weitere Charakterisierungen der Katalysatoren im Hinblick auf deren Redoxpotential und deren Struktur in Lösung erstrebenswert. Bei den Kupferkatalysatoren mit mehrzähligen Liganden müssen weitere Polymerisationsstudien erfolgen, um deren hohes Potential auszuschöpfen. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Polymerisationsstudien mit Eisenkatalysatoren sind die ersten beschriebenen Aktivitätsstudien mit Guanidinen als Liganden für Eisen. Diese haben zwar das Potential von Guanidinliganden bestätigt, jedoch müssen weiterführende Studien erfolgen, um die Aktivität vollständig auszuloten und noch aktivere Eisenkatalysatoren zu entwickeln.

---

## 9 Experimenteller Teil

---

### 9.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Aufgrund der Luftempfindlichkeit der Vilsmeier-Salze, Guanidinliganden, Übergangsmetallverbindungen und Komplexe wurden diese unter Schlenkbedingungen oder in einer Glove-Box synthetisiert und unter Stickstoff- oder Argonatmosphäre gelagert. Die für die Synthesen verwendeten Lösungsmittel wurden nach Literaturvorschrift<sup>[265]</sup> getrocknet, anschließend entgast und ebenfalls unter Schutzgasatmosphäre gelagert. Alle verwendeten Chemikalien wurden von Chemikaliengroßhändlern bezogen und, sofern nicht anders im Text erläutert, ohne weitere Aufreinigung verwendet.

### 9.2 Analytische Methoden

**Einkristall-Röntgenstrukturanalyse:** Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse wurde bis auf die Komplexe **K28** und **K29** an dem Gerät Xcalibur S Diffraktometer der Firma Oxford bei 173 K durchgeführt (Mo-K $\alpha$  Strahlung,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ). Die Strukturlösung erfolgte mittels direkter Methoden (SHELXS97)<sup>[266]</sup> und sukzessiver Differenzfouriersynthesen, dabei wurden alle nicht-H-Atome anisotrop gegen F<sup>2</sup> verfeinert (SHELXL97).<sup>[267-269]</sup> Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse der Komplexe **K28** und **K29** erfolgte mit einem Gemini-E-Ultra-Diffraktometer der Firma Oxford bei 150 K (*Prof. Dr. F. Mohr, Bergische Universität Wuppertal*). Hierbei erfolgte die Strukturlösung mit dem Programm Olex2.<sup>[270]</sup>

**NMR-Spektroskopie:** Die <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren wurden mit den Kernresonanzspektrometern Varian Mercury 200, Bruker DPX 300, Bruker DRX 400 oder Bruker DRX 500 aufgenommen. Die aufgeführten chemischen Verschiebungen beziehen sich auf die  $\delta$ -Skala und sind in ppm angegeben. Die NMR-Spektren wurden bei Raumtemperatur aufgenommen. Als interner Standard diente das jeweils verwendetete deuterierte Lösungsmittel.

**Elementaranalyse:** Die Elementaranalysen wurden mit einem Leco CHNS-932 Gerät der Firma Leco durchgeführt.

**Massenspektrometrie:** Die ESI-Massenspektren wurden mit einem Thermoquest Finnigan Instrument durchgeführt (4.5 kV, 350 °C), falls nicht anders vermerkt, diente Acetonitril als mobile Phase.

**IR-Spektroskopie:** Die IR-Spektren wurden an dem IFS 28 Fourierspektrometer der Firma Bruker aufgenommen. Feststoffe wurden dabei als KBr-Pressling und flüssige Proben zwischen KBr-Platten vermessen.

**UV/Vis-Spektroskopie:** Die UV/Vis-Spektren wurden mit einem Cary50-Spektrometer aufgenommen. Für die zeitliche Verfolgung der Absorption nach Injektion eines Initiators wurden die Messungen in einer eigens angefertigten Messzelle mit Schlenkhahn unter Verwendung einer anwendungsspezifischen faseroptischen Quarz-Tauchsonde (Hellma, 1 mm) durchgeführt.

**Cyclovoltammetrie:** Cyclovoltammetrie-Messungen wurden mit einem Autolab PGSTAT 101 Potentiostaten der Firma Metrohm durchgeführt. Dabei wurden eine Pt-Gegenelektrode, eine Pt-Arbeitslektrode ( $\varnothing = 2$  mm) und eine Ag/AgCl-Referenzelektrode (Inner-Filling: gesättigte LiCl/Ethanol-Lösung) der Firma Metrohm verwendet. Die Messlösung war eine 0.1 molare Leitsalzlösung mit Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat als Leitsalz mit einer Probenkonzentration von  $1 \cdot 10^{-3}$  mol/L. Fc/Fc<sup>+</sup> diente als Referenzsystem für die Umrechnung der formalen Redoxpotentiale.

**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. 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. Als Konzentrationsdetektor diente ein Refraktionsindexdetektor (VE-3580), der ab Januar 2012 mit einem Viskositätsdetektor kombiniert wurde. Die substanzspezifische Kalibrierung erfolgte mit Polystyrolstandards der Firma Malvern.

**Dichtefunktionaltheorie (DFT):** Die im Rahmen dieser Arbeit beschriebenen DFT-Rechnungen wurden mit dem Programmpaket Gaussian 03, Revision E.01<sup>[239]</sup> oder dem Programm Turbomole<sup>[271,272]</sup> durchgeführt. Die Geometrieoptimierung der Komplexe erfolgte unter Verwendung des Hybridfunktionals TPSSH<sup>[237]</sup> und des reinen Funktionals BP86 mit def2-TZVP als Basissatz.<sup>[236]</sup>

**GPC-ESI-IMS** (Jan Schier, Arbeitsgruppe von Prof. Dr. D. Kuckling, Universität Paderborn):<sup>[232,273]</sup> Diese zur Endgruppenanalyse der Polymerproben herangezogene Methode stellt eine Kopplung der Gelpermeationschromatographie (GPC) und der Elektrospray-Ionisierung-ToF-Massenspektrometrie mit Ionen-Mobilitäts-Spektrometer (ESI-IMS) dar. Dabei wurden die GPC-Anlage „Alliance 2605“ der Firma WATERS und eine SYNAPT™-G2-HDMS™-Plattform ebenfalls der Firma WATRES gekoppelt. Zur Analyse wurde die Probe in THF (2 g/L) gelöst und zunächst mittels GPC mit einer Flussrate von 0.5 mL/min chromatographisch getrennt. Der Lösungsmittelstrom wurde nach dem Durchlauf durch die GPC-Säulen geteilt, wobei 80% in den Refraktionsindexdetektor strömten und 20% für die ESI-IMS verwendet wurden. Dazu wurde das Lösungsmittel in einem 1:1 Verhältnis mit einer Ammoniumacetat-Methanol-Lösung (5 mmol/L) gemischt und dann in den Probenkopf der ESI-IMS-Einheit online injiziert.

### 9.3 Synthese von Vilsmeier-Salzen

Die Vilsmeier-Salze *N,N,N',N'*-Tetramethylchlorformamidiniumchlorid (TMG), *N,N,N',N'*-Dimethylethylenchlorformamidiniumchlorid (DMEG) und *N,N,N',N'*-Tetraethylchlorformamidiniumchlorid (TEG) wurden entsprechend der Literaturvorschrift synthetisiert.<sup>[180,189]</sup>

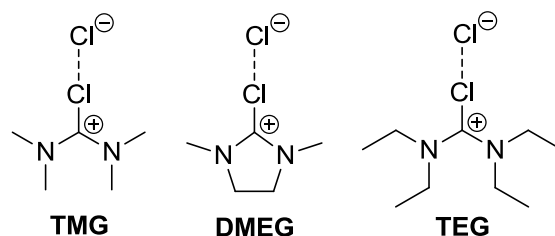


Abbildung 9.1: Verwendete Vilsmeier-Salze

*Vorsicht! Das zur Synthese der Vilsmeier-Salze verwendete Phosgen ist sehr giftig beim Einatmen. Beim Arbeiten mit Phosgen muss eine umgebungsluftunabhängige Atemschutzmaske getragen werden, zudem ist für eine angemessene Lüftung des Arbeitsbereichs zu sorgen.*

### 9.4 Verwendete Amine

Folgende für die Ligandensynthese verwendete Amine wurden von Chemikaliengroßhändlern bezogen: 8-Aminochinolin (98%, abcr), 2-(Aminomethyl)pyridin (99%, Sigma-Aldrich), 2-(Diisopropylamino)ethylamin (99%, Sigma-Aldrich), 2-(Dimethylamino)ethylamin (95%, Sigma-Aldrich), 2-(1-Pyrrolidino)ethylamin (98%, Sigma-Aldrich), o-Phenylendiamin (98%,

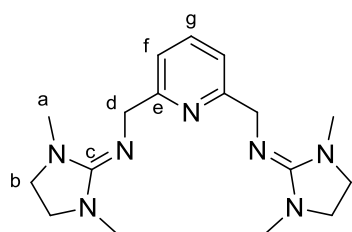
Sigma-Aldrich), 1,2-Ethandiamin (99%, Sigma-Aldrich), Tris(2-aminoethyl)amin (96%, Sigma-Aldrich), 2-Aminomethylfuran (97%, Sigma-Aldrich).

Das Amin 2,6-Bis(aminomethyl)pyridin (dmpy) wurde nach einer von A. Wittmann beschriebenen Syntheseroute dargestellt,<sup>[203]</sup> dabei sind die einzelnen Syntheseschritte ebenfalls literaturbekannt.<sup>[274,275]</sup> Die Amine *N*<sup>1</sup>-(2-Aminoethyl)-*N*<sup>1</sup>-methylethan-1,2-diamin (mdea)<sup>[276]</sup> und 3,6-Dimethyl-3,6-diazaoctan-1,8-diamin (dmtrien)<sup>[277]</sup> wurden nach Literaturvorschrift synthetisiert. Die Amine *N,N*-Bis(pyridin-2-ylmethyl)ethan-1,2-diamin (uns-penp)<sup>[278]</sup> und *N*-(2-Aminoethyl)-*N*-(pyridin-2-ylmethyl)ethan-1,2-diamin (apme)<sup>[279]</sup> wurden von Natascha Kempf aus der Arbeitsgruppe von Dr. C. Würtele von der Universität Gießen synthetisiert und zur Verfügung gestellt.

## 9.5 Synthese von Guanidinliganden

### 9.5.1 Synthese von 2,6-Di[2*N*-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)methyl]pyridin (DMEG<sub>2</sub>dmpy)

In einem 250 mL-Zweihals-Schlenkkolben versehen mit Magnetrührwerk und Rückflusskühler werden 20 mmol 2,6-Bis(aminomethyl)pyridin (2.7 g, 1 eq.) und 40 mmol der Hilfsbase Triethylamin (4.1 g, 5.6 mL, 2 eq.) in MeCN (40 mL) vorgelegt. Nachdem 40 mmol *N,N,N',N'*-Dimethylethylenchlorformamidiniumchlorid (6.8 g, 2 eq.) gelöst in MeCN (40 mL) unter Rühren und Eiskühlung zugetropft werden, wird das Reaktionsgemisch fünf Stunden zum Rückfluss erhitzt. Die abgekühlte Lösung wird mit 10 mL wässriger NaOH-Lösung (40 mmol, 1.6 g NaOH) versetzt. Das Lösungsmittel und das Triethylamin werden unter vermindertem Druck entfernt und der ölige Rest wird mit 50%iger KOH (aq., 10 mL) versetzt. Die freie Base wird mit MeCN (3 x 30 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Das Filtrat wird unter vermindertem Druck eingengt und das ölige Produkt schließlich im Hochvakuum getrocknet, wobei der cremefarbene Ligand kristallisiert. Ausbeute: 6.0 g (18 mmol, 91%).



<sup>1</sup>H-NMR (400 Hz, CDCl<sub>3</sub>, 27 °C): δ [ppm] = 2.89 (s, 12H, *a*), 3.21 (s, 8H, *b*), 4.79 (s, 4H, *d*), 7.54-7.56 (m, 2H, *f*), 7.68-7.70 (m, 1H, *g*).

<sup>13</sup>C-NMR (100 Hz, CDCl<sub>3</sub>, 27 °C): δ [ppm] = 31.85 (*a*), 33.18 (*b*), 53.25 (*d*), 118.74 (*f*), 137.25 (*g*), 158.31 (*e*), 162.33 (*c*).

IR (KBr,  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]): 3066 w (ν (CH<sub>arom</sub>)), 3024 w (ν (CH<sub>arom</sub>)), 2933 m (ν (CH<sub>aliph</sub>)), 2848 s (ν (CH<sub>aliph</sub>)), 1668 vs (ν (C=N)), 1584 s (ν (C=N)), 1574 m, 1484 m, 1452 m, 1427 m, 1383 m,

1342 *m*, 1282 *s*, 1272 *s*, 1243 *m*, 1227 *m*, 1201 *m*, 1144 *w*, 1116 *m*, 1061 *m*, 1029 *s*, 994 *m*, 964 *s*, 865 *w*, 782 *s*, 721 *m*, 708 *m*, 647 *m*, 615 *s*, 561 *w*, 531 *w*.

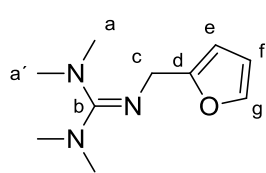
**ESI-MS** (*m/z*, (%)): 330.3 (100) [ $M^+$ : DMEG<sub>2</sub>dmpy+H<sup>+</sup>], 186.2 (18), 165.7 (50) [ $M^+$ +H<sup>+</sup>], 83.3 (19).

**Elementaranalyse:** C<sub>17</sub>H<sub>27</sub>N<sub>7</sub> (329.44 g/mol), berechnet: C 62.0, H 8.3, N 29.8; gefunden: C 58.9; H 8.0; N 28.4%.

### 9.5.2 Synthese von 1,1,3,3-Tetramethyl-2-(furan-2-ylmethyl)guanidin (TMGfur)

Dieser Ligand wurde in Zusammenarbeit mit Frau I. dos Santos Vieira entwickelt.

In einem 250 mL-Zweihals-Schlenkkolben versehen mit Magnetührwerk und Rückflusskühler werden 40 mmol 2-Aminomethylfuran (3.9 g, 3.6 mL, 1 eq.) und 40 mmol der Hilfsbase Triethylamin (4.1 g, 5.6 mL, 1 eq.) in MeCN (40 mL) vorgelegt. Eine Lösung aus 40 mmol *N,N,N',N'*-Tetramethylchlorformamidiniumchlorid (6.9 g, 1 eq.) in MeCN (40 mL) wird unter Rühren und Eiskühlung zugetropft, wonach das Reaktionsgemisch fünf Stunden zum Rückfluss erhitzt wird. Die abgekühlte Lösung wird mit 10 mL wässriger NaOH-Lösung (40 mmol, 1.6 g NaOH) versetzt. Das Lösungsmittel und das Triethylamin werden unter vermindertem Druck entfernt und der ölige Rest wird mit 50%iger KOH (aq., 10 mL) versetzt. Die freie Base wird mit MeCN (3 x 30 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Das Filtrat wird unter vermindertem Druck eingeeengt und das ölige Produkt schließlich im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 7.0 g (35.8 mmol, 90%).



**<sup>1</sup>H-NMR** (400 Hz, CDCl<sub>3</sub>, 27 °C): δ [ppm] = 2.65 (s, 6H, *a*), 2.73 (s, 6H, *a'*), 4.28 (s, 2H, *c*), 6.12-6.13 (m, 1H, *e*), 6.24-6.25 (m, 1H, *f*), 7.26 (m, 1H, *g*).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 Hz, CDCl<sub>3</sub>, 27 °C): δ [ppm] = 38.70 (*a*), 39.56 (*a'*), 47.07 (*c*), 104.54 (*e*), 109.91 (*f*), 140.56 (*g*), 157.15 (*d*), 161.34 (*b*).

**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$ [cm<sup>-1</sup>]): 3001 *m* (ν (CH<sub>arom</sub>)), 2949 *m* (ν (CH<sub>aliph</sub>)), 2817 *m* (ν (CH<sub>aliph</sub>)), 1623 *vs* (ν (C=N)), 1578 *s* (ν (C=N)), 1506 *w*, 1458 *m*, 1404 *m*, 1352 *w*, 1311 *m*, 1277 *w*, 1234 *m*, 1200 *w*, 1167 *m*, 1147 *m*, 1113 *vw*, 1070 *m*, 1020 *m*, 945 *w*, 895 *m*, 833 *w*, 756 *m*, 690 *w*, 600 *w*.

**ESI-MS** (*m/z*, (%)): 196.2 (100) [ $M^+$ : TMGfur+H<sup>+</sup>], 151.2 (53) [ $M^+$ -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 81.2 (35) [ $M^+$ -N<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>].

### 9.5.3 Resynthetisierte Guanidinliganden

Literaturbekannte Guanidinliganden, die für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Studien resynthetisiert wurden, sind in Tabelle 9.1 unter Angabe der Literaturquellen aufgeführt und in Abbildung 9.2 abgebildet.

**Tabelle 9.1. Resynthetisierte Guanidinliganden**

Ligand
1,1,3,3-Tetramethyl-2-(chinolin-8-yl)guanidin (TMGqu) <sup>[184]</sup>
<i>N</i> -(1,3-Dimethylimidazolidin-2-yliden)-chinolin-8-amin (DMEGqu) <sup>[184]</sup>
1,1,3,3-Tetraethyl-2-(chinolin-8-yl)guanidin (TEGqu) <sup>[256]</sup>
1,1,3,3-Tetramethyl-2-(pyridin-2-ylmethyl)guanidin (TMGpy) <sup>[184]</sup>
<i>N</i> -(1,3-Dimethylimidazolidin-2-yliden)-pyridin-8-amin (DMEGpy) <sup>[184]</sup>
2-(2-Diisopropylamino)ethyl-1,1,3,3-tetramethylguanidin (TMGd <sup>i</sup> pae) <sup>[186]</sup>
<i>N</i> <sup>1</sup> -(1,3-Dimethylimidazolidin-2-yliden)- <i>N</i> <sup>2</sup> , <i>N</i> <sup>2</sup> -diisopropylethan-1,2-diamin (DMEGd <sup>i</sup> pae) <sup>[186]</sup>
1,1,3,3-Tetramethyl-2-(2-(pyrrolidin-1-yl)ethyl)guanidin (TMGpyre) <sup>[221]</sup>
<i>N</i> -(1,3-Dimethylimidazolidin-2-yliden)-2-(pyrrolidin-1-yl)ethanamin (DMEGpyre) <sup>[221]</sup>
2-(2-(Dimethylamino)ethyl)-1,1,3,3-tetramethylguanidin (TMGdmae) <sup>[221]</sup>
<i>N,N'</i> -1,2-Phenylbis( <i>N,N,N',N'</i> -tetramethyl)guanidin (TMG <sub>2</sub> b) <sup>[241]</sup>
1,2-Bis( <i>N,N</i> -dimethyl- <i>N,N</i> -ethylenguanidino)benzol (DMEG <sub>2</sub> b) <sup>[263]</sup>
<i>N</i> <sup>1</sup> , <i>N</i> <sup>2</sup> -Bis(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)ethan-1,2-diamin (DMEG <sub>2</sub> e) <sup>[264]</sup>
2,6-Di[2 <i>N</i> -(1,1,3,3-tetramethylguanidino)methyl]pyridin (TMG <sub>2</sub> dmpy) <sup>[203]</sup>
Methyldi[2-(2 <i>N</i> -(tetramethylguanidino))ethyl]amin (TMG <sub>2</sub> mdea) <sup>[242]</sup>
2',2'-((Ethan-1,2-diylbis(methylazandiyl))bis(ethan-2,1-diyl))bis(1,1,3,3-tetramethylguanidin) (TMG <sub>2</sub> dmtrien) <sup>[243]</sup>
2-(2-(Bis(pyridin-2ylmethyl)amino)ethyl)-1,1,3,3-tetramethylguanidin (TMGuns-penp) <sup>[244]</sup>
2',2'-(((Pyridin-2ylmethyl)azandiyl)bis(ethan-2,1-diyl))bis(1,1,3,3-tetramethylguanidin) (TMG <sub>2</sub> apme) <sup>[244]</sup>
1,1,1-Tris{2-[ <i>N</i> 2-(1,1,3,3-tetramethylguanidino)]ethyl}amin (TMG <sub>3</sub> tren) <sup>[245]</sup>

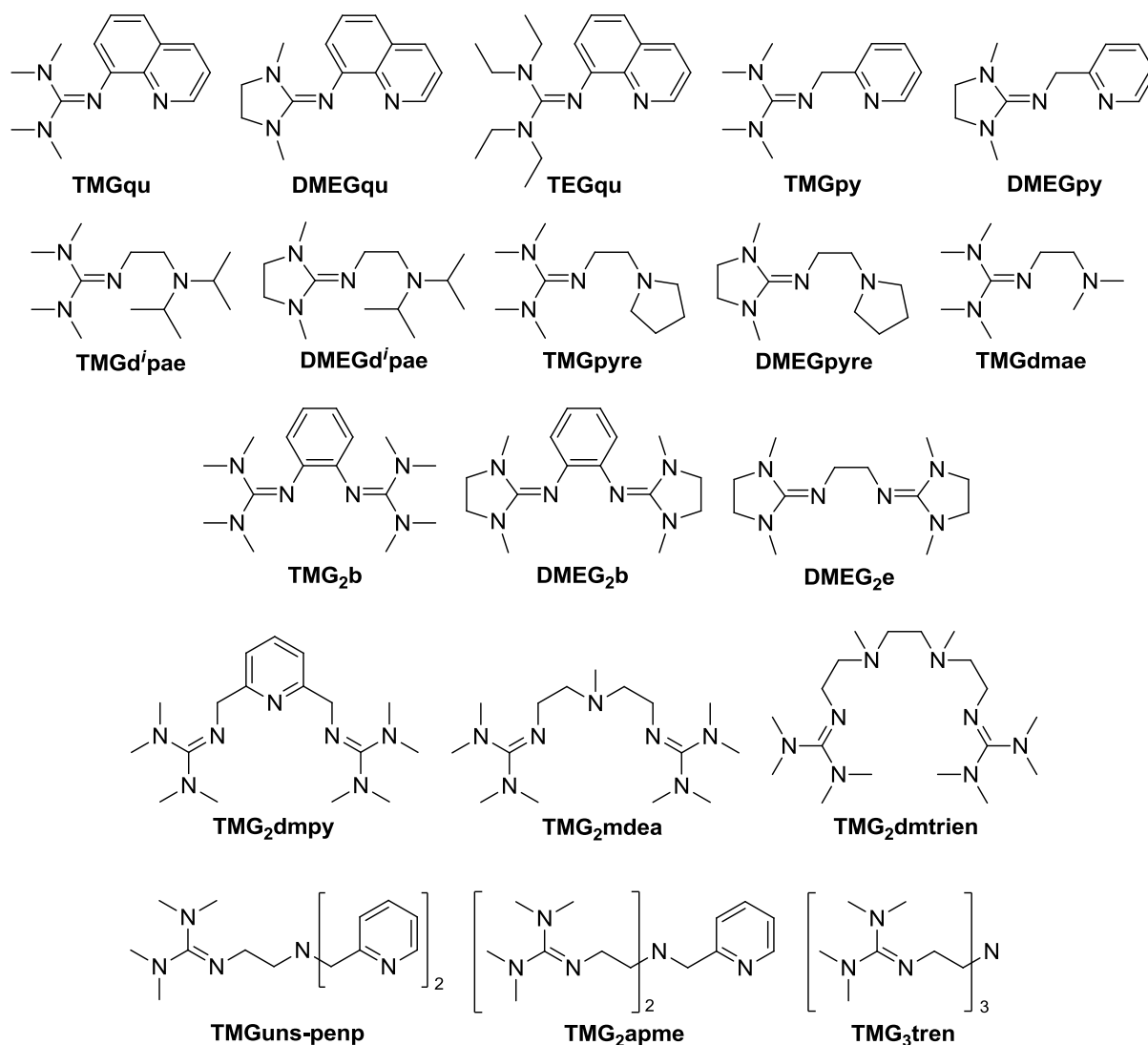


Abbildung 9.2: Resynthetisierte Guanidinliganden

## 9.6 Synthese von Übergangsmetallsalzen

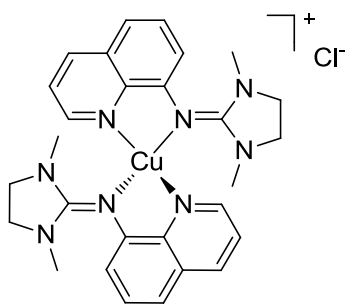
Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Kupferverbindungen  $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ ,<sup>[280]</sup>  $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{BF}_4$ <sup>[221,280]</sup> und  $\text{CuCl}$ <sup>[281,282]</sup> nach Literaturvorgaben synthetisiert. Die Darstellung der Eisensalze  $\text{FeCl}_2$ ,<sup>[283]</sup>  $\text{FeBr}_2$ <sup>[283]</sup> und  $\text{Fe}(\text{OTf})_2 \cdot 2\text{MeCN}$ <sup>[284]</sup> erfolgte ebenfalls nach bekannten Synthesemethoden. Das vom Großhandel bezogene  $\text{CuBr}$  (98%, Alfa Aesar) wurde vor Gebrauch dreimal aus Acetonitril und Diethylether umkristallisiert.  $\text{CuCl}_2$  (99%, Sigma Aldrich) und  $\text{CuBr}_2$  (99%, Sigma Aldrich) wurden vom Großhandel bezogen und ohne weitere Aufreinigung verwendet.

## 9.7 Synthese und Charakterisierung von Kupfer-Komplexen

### 9.7.1 Kupfer-Komplexe mit zweizähligen Guanidin-Pyridin-Hybridliganden

**Allgemeine Synthesevorschrift:** 1 mmol des Liganden wird in THF (1-2 mL) gelöst. Nach Zugabe von 0.5 mmol einer Kupferverbindung (CuCl, CuBr, CuCl<sub>2</sub>, CuBr<sub>2</sub>, [Cu(MeCN)<sub>4</sub>][BF<sub>4</sub>]) wird die Lösung eine halbe Stunde gerührt und anschließend im Falle einer Niederschlagsbildung erwärmt und solange mit MeCN versetzt, bis sich der Niederschlag löst. Nach langsamem Abkühlen auf Raumtemperatur und Eindiffundieren von Diethylether erhält man Kristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf die Kupferverbindung. Für die Synthese der Mono(chelat)komplexe wird 1 mmol der Kupferverbindung verwendet, auch hierbei beziehen sich die Ausbeuten auf das Kupfer.

#### [Cu(DMEGqu)<sub>2</sub>][Cl]·THF (K1)



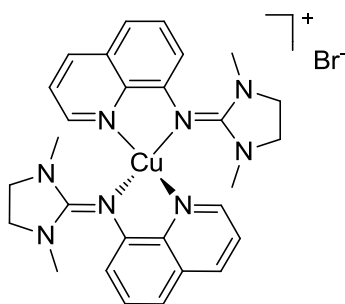
Dunkelrote Kristalle. Ausbeute: 0.303 mg (93%).

**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$ [cm<sup>-1</sup>]): 3034 *vw* ( $\nu$  (CH<sub>arom</sub>)), 2928 *m* ( $\nu$  (CH<sub>aliph</sub>)), 2870 *m* ( $\nu$  (CH<sub>aliph</sub>)), 1598 *vs* ( $\nu$  (C=N)), 1575 *vs* ( $\nu$  (C=N)), 1527 *m*, 1495 *s*, 1458 *m*, 1415 *m*, 1390 *m*, 1290 *m*, 1236 *w*, 1101 *vw*, 1065 *w*, 1023 *m*, 974 *w*, 910 *vw*, 833 *m*, 801 *w*, 771 *w*, 690 *w*, 642 *w*, 581 *vw*, 531 *vw*, 468 *vw*, 440 *vw*.

**Elementaranalyse:** C<sub>28</sub>H<sub>32</sub>N<sub>8</sub>ClCu·THF (651.71 g/mol), berechnet: C 59.0, H 6.2, N 17.2; gefunden: C 58.9; H 6.1; N 17.2%.

**ESI-MS** (m/z, (%)): 643.1 (5), 580.2 (<5) [M<sup>+</sup>: [<sup>63</sup>Cu(DMEGqu)<sub>2</sub>]<sup>37</sup>Cl<sup>+</sup>, [<sup>65</sup>Cu(DMEGqu)<sub>2</sub>]<sup>35</sup>Cl<sup>+</sup>], 578.2 (5) [M<sup>+</sup>: [<sup>63</sup>Cu(DMEGqu)<sub>2</sub>]<sup>35</sup>Cl<sup>+</sup>], 543.2 (100) [M<sup>+</sup>-Cl], 344.0 (63) [M<sup>+</sup>-Cl-DMEGqu+MeCN], 389.0 (5), 241.1 (10) [DMEGqu+H<sup>+</sup>].

#### [Cu(DMEGqu)<sub>2</sub>][Br] (K2)



Dunkelrote bis schwarze Kristalle. Ausbeute: 0.300 mg (96%).

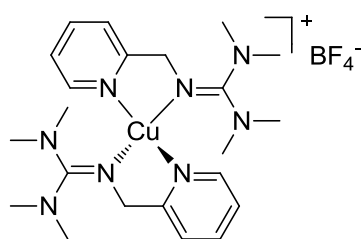
**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$ [cm<sup>-1</sup>]): 3854 *vw*, 3752 *vw*, 3736 *vw*, 3677 *vw*, 3650 *vw*, 3631 *vw*, 3422 *w* ( $\nu$  (CH<sub>arom</sub>)), 2927 *m* ( $\nu$  (CH<sub>aliph</sub>)), 2876 *m* ( $\nu$  (CH<sub>aliph</sub>)), 2814 *m* ( $\nu$  (CH<sub>aliph</sub>)), 2786 *m* ( $\nu$  (CH<sub>aliph</sub>)), 1568 *vs* ( $\nu$  (C=N)), 1536 *s* ( $\nu$  (C=N)), 1442 *m*, 1424 *m*, 1393 *m*, 1358 *m*, 1300 *w*, 1270 *m*, 1241 *m*, 1201 *vw*, 1152 *m*, 1138 *m*, 1076 *w*,

1035 *w*, 973 *w*, 923 *w*, 892 *m*, 861 *w*, 777 *w*, 670 *vw*, 638 *vw*, 598 *w*, 537 *vw*, 410 *vw*.

**Elementaranalyse:** C<sub>28</sub>H<sub>32</sub>N<sub>8</sub>BrCu (624.07 g/mol), berechnet: C 53.9; H 5.2; N 18.0;

gefunden: C 53.6; H 5.3; N 17.7%.

### [Cu(TMGPpy)<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>] (K3)



Orangerote Kristalle. Ausbeute: 0.248 mg (94%).

**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$ [cm<sup>-1</sup>]): 3068 *w* (ν (CH<sub>arom</sub>)), 2999 *w* (ν (CH<sub>arom</sub>)), 2933 *m* (ν (CH<sub>aliph</sub>)), 2888 *m* (ν (CH<sub>aliph</sub>)), 2792 *vw*, 1562 *s* (ν (C=N)), 1516 *m*, 1471 *m*, 1428 *m*, 1389 *m*, 1282 *m*, 1236 *w*, 1155 *m*, 1054 *vs* (ν (BF)), 909 *m*, 836 *vw*, 775 *m*, 722 *vw*, 621

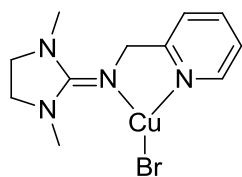
*vw*, 588 *vw*, 522 *w*, 481 *vw*, 431 *vw*.

**Elementaranalyse:** C<sub>22</sub>H<sub>36</sub>N<sub>8</sub>BF<sub>4</sub>Cu (562.94 g/mol), berechnet: C 46.9; H 6.5; N 19.9; gefunden: C 46.8; H 6.5; N 19.9%.

**ESI(+)-MS** (m/z, (%)): 477.2 (48) [M<sup>+</sup>: [<sup>65</sup>Cu(TMGPpy)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>], 475.2 (100) [M<sup>+</sup>: [<sup>63</sup>Cu(TMGPpy)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>], 460.2 (14) [M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>], 286.0 (10), 207.1 (46) [TMGPpy+H<sup>+</sup>].

**ESI(-)-MS** (m/z, (%)): 381.1 (7), 87.2 (100) [BF<sub>4</sub><sup>-</sup>].

### [Cu(DMEGpy)Br] (K4)



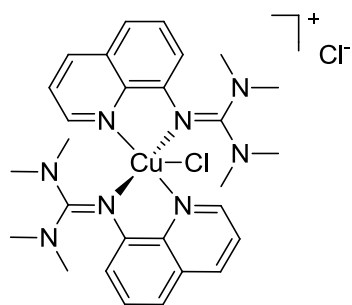
Gelbe Kristalle. Ausbeute: 0.296 g (85%).

**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$ [cm<sup>-1</sup>]): 3039 *w* (ν (CH<sub>arom</sub>)), 3007 *w* (ν (CH<sub>arom</sub>)), 2927 *w* (ν (CH<sub>aliph</sub>)), 2796 *w* (ν (CH<sub>aliph</sub>)), 1558 *vs* (ν (C=N)), 1521 *vs* (ν (C=N)), 1500 *s*, 1466 *s*, 1416 *s*, 1402 *s*, 1394 *s*, 1384 *s*, 1374 *s*, 1335 *m*, 1270 *w*,

1234 *m*, 1161 *m*, 1138 *m*, 1101 *m*, 1018 *m*, 924 *w*, 831 *s*, 814 *m*, 783 *vs*, 754 *m*, 698 *m*, 654 *w*, 629 *m*, 582 *w*, 544 *w*, 476 *w*, 435 *w*.

**Elementaranalyse:** C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>BrCu·1/4 MeCN (357.98 g/mol), berechnet: C 38.6; H 4.7; N 16.6; gefunden: C 38.6; H 4.9; N 16.5%.

### [Cu(TMGGqu)<sub>2</sub>Cl]Cl·H<sub>2</sub>O (K5)



Braune Kristalle. Ausbeute: 0.278 mg (80%).

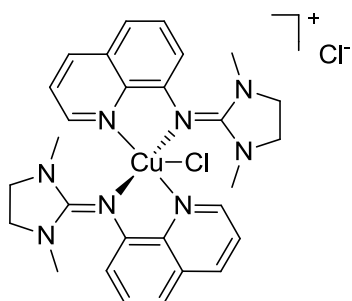
**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$ [cm<sup>-1</sup>]): 3005 *vw* (ν (CH<sub>arom</sub>)), 2925 *vw* (ν (CH<sub>arom</sub>)), 2869 *vw* (ν (CH<sub>aliph</sub>)), 2794 *vw* (ν (CH<sub>aliph</sub>)), 1571 *s* (ν (C=N)), 1523 *vs* (ν (C=N)), 1500 *vs*, 1467 *vs*, 1421 *s*, 1402 *vs*, 1376 *s*, 1328 *m*, 1278 *vw*, 1228 *w*, 1166 *w*, 1105 *w*, 1066 *vw*, 1022 *w*, 906 *vw*, 838 *m*, 788 *m*, 775 *w*, 700 *w*, 632 *vw*, 588 *vw*, 541 *vw*,

474 *vw*, 453 *vw*.

**Elementaranalyse:** C<sub>28</sub>H<sub>36</sub>N<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>Cu·H<sub>2</sub>O (637.11 g/mol), berechnet: C 52.7; H 6.0; N 17.6; gefunden: C 52.6; H 6.1; N 17.6%.

**ESI-MS** (m/z, (%)): 584.2 (75) [ $M^+$ :  $[^{63}\text{Cu}(\text{TMGqu})_2^{37}\text{Cl}]^+$ ,  $[^{65}\text{Cu}(\text{TMGqu})_2^{35}\text{Cl}]^+$ ], 582.2 (95) [ $M^+$ :  $[^{63}\text{Cu}(\text{TMGqu})_2^{35}\text{Cl}]^+$ ], 547.2 (13) [ $M^+-\text{Cl}$ ], 340.0 (100) [ $M^+-\text{TMGqu}$ ], 242.1 (40) [ $\text{TMGqu}^+$ ], 198.0 (35) [ $\text{TMGqu}^+-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ].

**[Cu(DMEGqu)<sub>2</sub>Cl]Cl·MeCN (K6)**



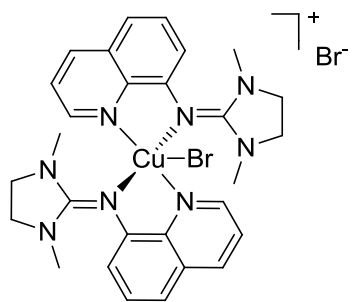
Braune Kristalle. Ausbeute: 0.279 mg (85%).

**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]$ ): 3030 *vw* (*v* ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ )), 2919 *w* (*v* ( $\text{CH}_{\text{aliph}}$ )), 2873 *vw* (*v* ( $\text{CH}_{\text{aliph}}$ )), 2792 *vw* (*v* ( $\text{CH}_{\text{aliph}}$ )), 1556 *vs* (*v* ( $\text{C}=\text{N}$ )), 1500 *s*, 1485 *m*, 1416 *m*, 1390 *m*, 1325 *m*, 1294 *m*, 1234 *w*, 1105 *w*, 1078 *vw*, 1024 *m*, 976 *w*, 917 *vw*, 839 *m*, 802 *w*, 777 *m*, 775 *m*, 696 *w*, 642 *w*, 586 *w*, 530 *w*, 465 *w*.

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{N}_8\text{Cl}_2\text{Cu}\cdot\text{MeCN}$  (656.11 g/mol), berechnet: C 54.9; H 5.4; N 19.2; gefunden: C 55.0; H 5.4; N 19.4%.

**ESI-MS** (m/z, (%)): 543.2 (<5) [ $M^+$ :  $[\text{Cu}(\text{DMEGqu})_2\text{Cl}]^+-\text{Cl}$ ], 241.1 (100) [ $\text{DMEGqu}+\text{H}^+$ ].

**[Cu(DMEGqu)<sub>2</sub>Br]Br·MeCN (K7)**



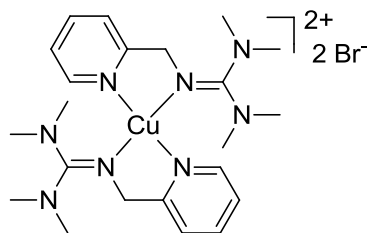
Braune Kristalle. Ausbeute: 0.279 mg (75%).

**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]$ ): 3034 *w* (*v* ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ )), 2987 *w* (*v* ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ )), 2925 *m* (*v* ( $\text{CH}_{\text{aliph}}$ )), 2857 *m* (*v* ( $\text{CH}_{\text{aliph}}$ )), 2799 *w* (*v* ( $\text{CH}_{\text{aliph}}$ )), 1540 *vs* (*v* ( $\text{C}=\text{N}$ )), 1493 *m*, 1459 *m*, 1422 *m*, 1396 *s*, 1340 *w*, 1275 *w*, 1232 *m*, 1155 *m*, 1099 *w*, 1061 *w*, 1014 *m*, 926 *vw*, 900 *w*, 829 *s*, 804 *m*, 784 *m*, 751 *m*, 649 *w*, 653 *m*, 631 *m*, 586 *w*, 540

*w*, 467 *w*, 440 *w*.

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{30}\text{H}_{35}\text{N}_9\text{Br}_2\text{Cu}\cdot\text{MeCN}$  (745.01 g/mol), berechnet: C 48.4; H 4.7; N 16.9; gefunden: C 48.1; H 4.8; N 16.7%.

**ESI-MS** (DCM, m/z, (%)): 624.1 (7) [ $M^+$ :  $[^{63}\text{Cu}(\text{DMEGqu})_2^{81}\text{Br}]^+$ ,  $[^{65}\text{Cu}(\text{DMEGqu})_2^{79}\text{Br}]^+$ ], 622.1 (5) [ $M^+$ :  $[^{63}\text{Cu}(\text{DMEGqu})_2^{79}\text{Br}]^+$ ], 543.2 (40) [ $M^+-\text{Br}$ ], 344.0 (10) [ $M^+-\text{Br}-\text{DMEGqu}+\text{MeCN}$ ], 321.0 (10), 241 (100) [ $\text{DMEGqu}+\text{H}^+$ ].

**[Cu(TMGPpy)<sub>2</sub>](Br)<sub>2</sub> (K8)**

Braune Kristalle. Ausbeute: 0.261 g (82%).

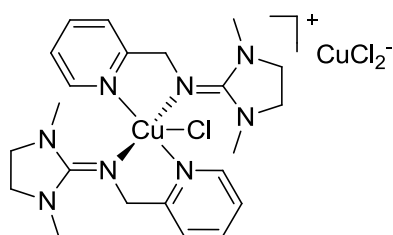
**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$ [cm<sup>-1</sup>]): 3002 *vw* ( $\nu$  (CH<sub>arom</sub>)), 2882 *w* ( $\nu$  (CH<sub>aliph</sub>)), 2803 *vw* ( $\nu$  (CH<sub>aliph</sub>)), 1536 *s* ( $\nu$  (C=N)), 1475 *m*, 1429 *m*, 1396 *s*, 1363 *m*, 1283 *w*, 1233 *m*, 1161 *m*, 1148 *m*, 1106 *w*, 1070 *m*, 1050 *m*, 1027 *m*, 987 *w*, 907 *w*, 845 *w*, 773 *s*, 721 *m*, 656 *w*,

619 *w*, 590 *w*, 557 *w*.

**Elementaranalyse:** C<sub>22</sub>H<sub>36</sub>N<sub>8</sub>Br<sub>2</sub>Cu (635.95 g/mol), berechnet: C 41.6; H 5.7; N 17.6; gefunden: C 41.5, H 5.8, N 17.6%.

**ESI(+)-MS** (*m/z*, (%)): 238.6 (5) [M<sup>2+</sup>: [<sup>65</sup>Cu(TMGPpy)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>], 237.6 (10) [M<sup>2+</sup>: [<sup>63</sup>Cu(TMGPpy)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>], 207.1 (100) [TMGPpy+H<sup>+</sup>], 162.1 (55) [TMGPpy<sup>+</sup>-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].

**ESI(-)-MS** (*m/z*, (%)): 367.0 (5), 311.7 (10), 222.8 (25) [CuBr<sub>2</sub><sup>-</sup>], 169.9 (30), 81.2 (100) [Br<sup>-</sup>].

**[Cu(DMEGpy)<sub>2</sub>Cl][CuCl<sub>2</sub>] (K9)**

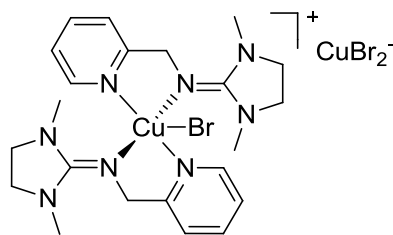
Gelbgrüne Kristalle. Ausbeute: 0.353 mg (55%).

**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$ [cm<sup>-1</sup>]): 2924 *w* ( $\nu$  (CH<sub>arom</sub>)), 2877 *w* ( $\nu$  (CH<sub>aliph</sub>)), 1589 *vs* ( $\nu$  (C=N)), 1570 *s* ( $\nu$  (C=N)), 1508 *w*, 1479 *m*, 1435 *m*, 1400 *m*, 1358 *w*, 1294 *m*, 1281 *m*, 1230 *w*, 1107 *vw*, 1072 *w*, 1032 *w*, 964 *w*, 866 *vw*, 791 *w*, 771 *w*, 752 *w*, 656 *vw*, 627

*vw*, 577 *vw*, 550 *vw*, 482 *vw*.

**Elementaranalyse:** C<sub>22</sub>H<sub>32</sub>N<sub>8</sub>Cl<sub>3</sub>Cu<sub>2</sub> (641.99 g/mol), berechnet: C 41.2; H 5.02; N 17.5; gefunden: C 40.6; H 5.1; N 17.2%.

**ESI-MS** (DCM, *m/z*, (%)): 544.1 (10) [2 DMEGpy+H<sup>+</sup>+CuCl<sub>2</sub><sup>-</sup>], 508.1 (<5) [M<sup>+</sup>: [<sup>63</sup>Cu(DMEGpy)<sub>2</sub><sup>37</sup>Cl]<sup>+</sup>, [<sup>65</sup>Cu(DMEGpy)<sub>2</sub><sup>35</sup>Cl]<sup>+</sup>], 506.1 (5) [M<sup>+</sup>: [<sup>63</sup>Cu(DMEGpy)<sub>2</sub><sup>35</sup>Cl]<sup>+</sup>], 445.2 (16) [2 DMEGpy+2 H<sup>+</sup>+Cl<sup>-</sup>], 205.1 (100) [DMEGpy+H<sup>+</sup>].

**[Cu(DMEGpy)<sub>2</sub>Br][CuBr<sub>2</sub>] (K10)**

Grüne Kristalle. Ausbeute: 0.504 mg (65%).

**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$ [cm<sup>-1</sup>]): 3041 *vw* ( $\nu$  (CH<sub>arom</sub>)), 2937 *w* ( $\nu$  (CH<sub>aliph</sub>)), 2875 *w* ( $\nu$  (CH<sub>aliph</sub>)), 1593 *vs* ( $\nu$  (C=N)), 1567 *s* ( $\nu$  (C=N)), 1508 *w*, 1477 *m*, 1433 *m*, 1400 *m*, 1388 *w*, 1363 *m*, 1290 *m*, 1281 *vw*, 1232 *m*, 1151 *w*, 1108 *w*, 1076 *w*, 1056 *w*,

1036 *m*, 964 *m*, 895 *vw*, 864 *w*, 789 *m*, 777 *m*, 723 *m*, 650 *w*, 627 *w*, 581 *w*, 555 *w*, 478 *w*, 434 *w*.

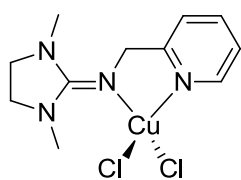
**Elementaranalyse:** C<sub>22</sub>H<sub>32</sub>N<sub>8</sub>Br<sub>3</sub>Cu<sub>2</sub> (775.37 g/mol), berechnet: C 34.1, H 4.2, N 14.5;

gefunden: C 40.5, H 5.2, N 16.9%. Berechnet man mit ein, dass nur zu einem Sechstel der Komplex  $[\text{Cu}(\text{DMEGpy})_2\text{Br}][\text{CuBr}_2]$  (**K10**) und hauptsächlich der Komplex  $[\text{Cu}(\text{DMEGpy})_2\text{Br}]\text{Br}$  entsteht (berechnet: C 40.5, H 4.9, N 17.2%), wird die gefundene Elementaranalyse bestätigt.

**ESI(+)-MS** (MeOH, m/z, (%)): 677.1 (5), 552.1 (<5) [ $\text{M}^+$ :  $[\text{Cu}(\text{DMEGpy})_2\text{Br}]^+$ ], 205.1 (100) [ $\text{DMEGpy}+\text{H}^+$ ].

**ESI(-)-MS** (MeOH, m/z, (%)): 222.8 (50) [ $\text{CuBr}_2^-$ ], 81.2 (100) [ $\text{Br}^-$ ]. Im Einklang mit der Elementaranalyse werden hier neben dem komplexen Anion  $\text{CuBr}_2^-$  in hohen Anteilen auch  $\text{Br}^-$  gefunden.

### **$[\text{Cu}(\text{DMEGpy})\text{Cl}_2]$ (**K11**)**



Grüne Kristalle. Ausbeute: 0.315 g (93%).

**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]$ ): 2948 *vw* ( $\nu$  ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ )), 2877 *w* ( $\nu$  ( $\text{CH}_{\text{aliph}}$ )), 1589 *vs* ( $\nu$  ( $\text{C}=\text{N}$ )), 1570 *s* ( $\nu$  ( $\text{C}=\text{N}$ )), 1508 *w*, 1479 *m*, 1435 *m*, 1400 *m*, 1358 *w*, 1294 *m*, 1281 *m*, 1230 *w*, 1107 *vw*, 1072 *w*, 1032 *w*, 964 *w*, 866 *vw*, 791

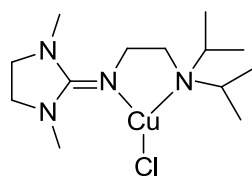
*w*, 771 *w*, 752 *w*, 656 *vw*, 627 *vw*, 577 *vw*, 550 *vw*, 482 *vw*.

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{Cu}$  (338.72 g/mol), berechnet: C 39.0, H 4.8, N 16.5; gefunden: C 39.2, H 4.7, N 16.7%.

## 9.7.2 Kupfer-Komplexe mit zweizähligen aliphatischen Hybridguanidinliganden

**Allgemeine Synthesevorschrift:** Zu einer Lösung aus 1 mmol des Liganden in THF (1-2 mL) wird unter Rühren die Kupferverbindung ( $\text{CuCl}$ ,  $\text{CuBr}$  oder  $\text{CuCl}_2$ ) gelöst in MeCN (1-2 mL) getropft. Aus der Lösung erhält man nach Eindiffundieren von Diethylether Kristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

### **$[\text{Cu}(\text{DMEGd}^i\text{pae})\text{Cl}]$ (**K12**)**



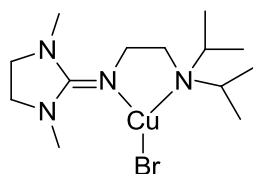
Farblose Kristalle. Ausbeute: 0.220 g (65%).

**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]$ ): 3854 *vw*, 3752 *vw*, 3736 *vw*, 3712 *vw*, 3677 *vw*, 3650 *vw*, 3629 *vw*, 3568 *vw*, 2971 *m* ( $\nu$  ( $\text{CH}_{\text{aliph}}$ )), 2934 *m* ( $\nu$  ( $\text{CH}_{\text{aliph}}$ )), 2873 *m* ( $\nu$  ( $\text{CH}_{\text{aliph}}$ )), 2711 *vw*, 1736 *vw*, 1718 *vw*, 1602 *vs* ( $\nu$  ( $\text{C}=\text{N}$ )), 1499 *m*,

1459 *m*, 1428 *m*, 1400 *m*, 1354 *m*, 1292 *m*, 1266 *m*, 1195 *m*, 1175 *m*, 1126 *m*, 1092 *w*, 1043 *m*, 1002 *vw*, 973 *m*, 944 *vw*, 904 *m*, 783 *w*, 728 *m*, 684 *w*, 645 *w*, 608 *m*, 563 *w*, 464 *vw*.

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{ClCuN}_4$  (339.38 g/mol), berechnet: C 46.0; H 8.3; N 16.5; gefunden: C 46.2; H 8.4; N 16.1%.

### **$[\text{Cu}(\text{DMEGd}^i\text{pae})\text{Br}]$ (**K13**)**



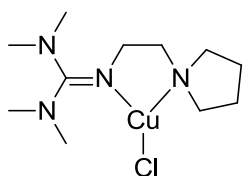
Farblose Kristalle. Ausbeute: 0.208 g (70%).

**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$ [cm<sup>-1</sup>]): 3905 *vw*, 3854 *vw*, 3840 *vw*, 3802 *vw*, 3752 *vw*, 3736 *vw*, 3712 *vw*, 3677 *vw*, 3650 *vw*, 3629 *vw*, 3568 *vw*, 3187 *vw*, 2970 *s* (v (CH<sub>aliph</sub>)), 2934 *m* (v (CH<sub>aliph</sub>)), 2871 *m* (v (CH<sub>aliph</sub>)), 2711 *vw*, 2629 *vw*,

2367 *vw*, 2332 *vw*, 1871 *vw*, 1793 *vw*, 1774 *vw*, 1736 *vw*, 1602 *vs* (v (C=N)), 1498 *m*, 1460 *m*, 1427 *m*, 1399 *m*, 1352 *m*, 1292 *s*, 1268 *m*, 1194 *m*, 1173 *m*, 1125 *m*, 1090 *m*, 1042 *m*, 1000 *w*, 971 *m*, 941 *w*, 905 *m*, 782 *w*, 728 *w*, 683 *m*, 644 *m*, 608 *m*, 536 *w*, 462 *w*.

**Elementaranalyse:** C<sub>13</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>BrCu (383.84 g/mol), berechnet: C 40.7; H 7.4; N 14.6; gefunden: C 40.7; H 7.5; N 14.6%.

### [Cu(TMGPpyre)Cl] (K14)

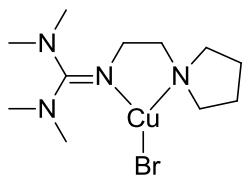


Farblose Kristalle. Ausbeute: 0.227 g (73%).

**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$ [cm<sup>-1</sup>]): 2937 *m* (v (CH<sub>aliph</sub>)), 2872 *m* (v (CH<sub>aliph</sub>)), 2819 *m* (v (CH<sub>aliph</sub>)), 2786 *m* (v (CH<sub>aliph</sub>)), 1613 *vs* (v (C=N)), 1578 *vs* (v (C=N)), 1504 *m*, 1454 *m*, 1442 *m*, 1433 *m*, 1414 *m*, 1402 *s*, 1353 *m*, 1318 *m*,

1280 *m*, 1234 *m*, 1204 *m*, 1154 *m*, 1119 *w*, 1065 *m*, 1014 *m*, 952 *w*, 926 *w*, 911 *m*, 890 *w*, 808 *m*, 781 *s*, 755 *s*, 638 *w*, 626 *vw*, 605 *m*.

### [Cu(TMGPpyre)Br] (K15)



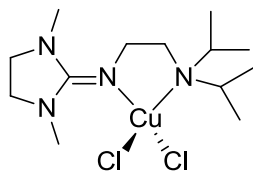
Farblose Kristalle. Ausbeute: 0.267 g (75%).

**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$ [cm<sup>-1</sup>]): 2927 *m* (v (CH<sub>aliph</sub>)), 2876 *m* (v (CH<sub>aliph</sub>)), 2814 *m* (v (CH<sub>aliph</sub>)), 2786 *m* (v (CH<sub>aliph</sub>)), 1568 *vs* (v (C=N)), 1536 *s*, 1442 *m*, 1424 *m*, 1393 *m*, 1358 *m*, 1300 *w*, 1270 *m*, 1241 *m*, 1201 *vw*, 1152 *m*, 1138 *m*,

1076 *w*, 1035 *w*, 973 *w*, 923 *w*, 892 *m*, 861 *w*, 777 *w*, 670 *vw*, 638 *vw*, 598 *w*, 537 *vw*, 410 *vw*.

**Elementaranalyse:** C<sub>11</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>BrCu (355.79 g/mol), berechnet: C 37.1; H 6.8; N 15.8; gefunden: C 37.4; H 6.8; N 15.8%.

### [Cu(DMEGd'pae)Cl<sub>2</sub>] (K16)

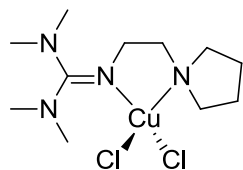


Grüne Kristalle. Ausbeute: 0.199 g (53%).

**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$ [cm<sup>-1</sup>]): 2694 *m* (v (CH<sub>aliph</sub>)), 2891 *w* (v (CH<sub>aliph</sub>)), 1635 (v (C=N))*s*, 1593 *vs* (v (C=N)), 1510 *m*, 1462 *w*, 1425 *m*, 1404 *m*, 1369 *w*, 1294 *m*, 1184 *w*, 1136 *w*, 1093 *w*, 1032 *w*, 978 *w*, 908 *w*, 931 *vw*, 783

*vw*, 729 *w*, 644 *vw*, 609 *vw*, 521 *vw*, 461 *vw*.

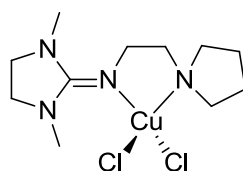
**Elementaranalyse:** C<sub>13</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>Cu (374.83 g/mol), berechnet: C 41.7, H 7.5, N 15.0; gefunden C 41.9, H 7.7, N 14.7%.

**[Cu(TMGPyre)Cl<sub>2</sub>] (K17)**

Grüne Kristalle. Ausbeute: 0.198 g (57%).

**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$ [cm<sup>-1</sup>]): 2931 *m* (v (CH<sub>aliph</sub>)), 2877 *m* (v (CH<sub>aliph</sub>)), 2800 *w* (v (CH<sub>aliph</sub>)), 1557 *vs* (v (C=N)), 1476 *m*, 1463 *m*, 1450 *m*, 1426 *m*, 1401 *m*, 1351 *w*, 1234 *w*, 1164 *m*, 1162 *w*, 1090 *w*, 1067 *w*, 1035 *w*, 967 *vw*, 944 *w*, 932 *vw*, 899 *vw*, 797 *vw*, 760 *w*, 586 *vw*, 553 *vw*, 414 *vw*.

**Elementaranalyse:** C<sub>11</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>Cu (346.78 g/mol), berechnet: C 38.1; H 7.0; N 16.2; gefunden: C 38.0; H 6.6; N 15.8%.

**[Cu(DMEGPyre)Cl<sub>2</sub>] (K15)**

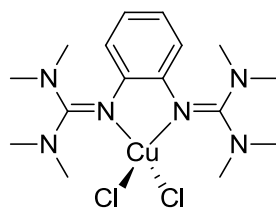
Braune Kristalle. Ausbeute: 0.207 g (60%).

**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$ [cm<sup>-1</sup>]): 2974 *m* (v (CH<sub>aliph</sub>)), 2965 *m* (v (CH<sub>aliph</sub>)), 2910 *m* (v (CH<sub>aliph</sub>)), 2850 *m* (v (CH<sub>aliph</sub>)), 1589 *vs* (v (C=N)), 1510 *m*, 1483 *w*, 1458 *m*, 1421 *m*, 1402 *m*, 1383 *m*, 1346 *m*, 1298 *s*, 1271 *m*, 1232 *m*, 1211 *w*, 1111 *m*, 1038 *m*, 1005 *w*, 962 *w*, 920 *m*, 787 *w*, 727 *m*, 648 *w*, 598 *w*, 530 *w*, 505 *w*, 453 *w*.

**Elementaranalyse:** C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>Cu (344.77 g/mol), berechnet: C 38.3; H 6.4; N 16.3; gefunden: C 38.1; H 6.7; N 16.1%.

**9.7.3 Kupfer-Komplexe mit zweizähligen Bisguanidinliganden**

**Allgemeine Synthesevorschrift:** Zu einer Lösung aus 1 mmol des Liganden in MeCN (1-2 mL) wird unter Rühren 1 mmol der Kupferverbindungen (CuCl<sub>2</sub> oder CuBr<sub>2</sub>) gelöst in MeCN (5 mL) getropft und ggf. erwärmt. Aus der intensiv grünen Lösung erhält man nach Abkühlen und Eindiffundieren von Diethylether Kristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

**[Cu(TMGP<sub>2</sub>b)Cl<sub>2</sub>] (K19)**

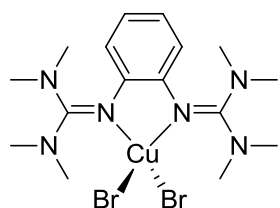
Schwarze Kristalle. Ausbeute: 0.351 g (80%).

**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$ [cm<sup>-1</sup>]): 3001 *w* (v (CH<sub>arom</sub>)), 2947 *w* (v (CH<sub>arom</sub>)), 2927 *w* (v (CH<sub>aliph</sub>)), 2883 *w* (v (CH<sub>aliph</sub>)), 2792 *vw* (v (CH<sub>aliph</sub>)), 1564 *s* (v (C=N)), 1518 *s* (v (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 *w*.

**Elementaranalyse:** C<sub>16</sub>H<sub>28</sub>N<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>Cu (438.88 g/mol), berechnet: C 43.8; H 6.4; N 19.2;

gefunden: C 44.1; H 6.8; N 19.5%.

### [Cu(TM<sub>G</sub><sub>2</sub>b)Br<sub>2</sub>] (K20)



Braune Kristalle. Ausbeute: 0.443 mg (84%).

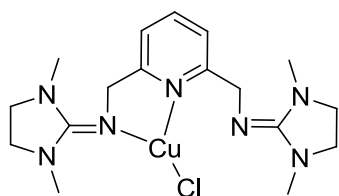
**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$ [cm<sup>-1</sup>]): 2999 *vw* (*v* (CH<sub>arom</sub>)), 2945 *w* (*v* (CH<sub>arom</sub>)), 2927 *w* (*v* (CH<sub>aliph</sub>)), 2882 *w* (*v* (CH<sub>aliph</sub>)), 2792 *vw* (*v* (CH<sub>aliph</sub>)), 1563 *s* (*v* (C=N)), 1516 *s* (*v* (C=N)), 1482 *m*, 1457 *w*, 1399 *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 *vw*.

**Elementaranalyse:** C<sub>16</sub>H<sub>28</sub>N<sub>6</sub>Br<sub>2</sub>Cu (527.80 g/mol), berechnet: C 36.4; H 5.4; N 15.9; gefunden: C 36.4; H 5.4; N 15.9%.

## 9.7.4 Kupfer-Komplexe mit mehrzähligen Guanidinliganden

**Allgemeine Synthesevorschrift:** Eine Mischung aus 1 mmol des Liganden und 1 mmol einer Kupferverbindung (CuCl, CuBr, CuCl<sub>2</sub>, CuBr<sub>2</sub>) wird in THF (1-2 mL) und MeCN (5 mL) gelöst und unter Rühren erwärmt. Nach Abkühlen und Eindiffundieren von Diethylether werden Kristalle erhalten, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

### [Cu(DMEG<sub>2</sub>dmpy)Cl]·1.5 MeCN (K21)

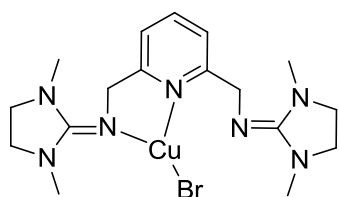


Gelbe Kristalle. Ausbeute: 0.377 g (77%).

**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$ [cm<sup>-1</sup>]): 2936 *w* (*v* (CH<sub>arom</sub>)), 2845 *m* (*v* (CH<sub>aliph</sub>)), 2367 *vw* (*v* (CH<sub>aliph</sub>)), 2345 *vw*, 2252 *vw*, 1870 *vw*, 1831 *vw*, 1774 *vw*, 1736 *vw*, 1664 *vs* (*v* (C=N)), 1614 *vs* (*v* (C=N)), 1571 *m*, 1490 *m*, 1458 *m*, 1490 *m*, 1458 *m*, 1418 *m*, 1388 *m*, 1327 *w*, 1268 *m*, 1120 *vw*, 1070 *w*, 1027 *w*, 962 *w*, 857 *vw*, 789 *w*, 721 *w*, 648 *vw*, 616 *vw*, 577 *vw*.

**Elementaranalyse:** C<sub>17</sub>H<sub>27</sub>N<sub>6</sub>ClCu·MeCN (469.49 g/mol), berechnet: C 48.6; H 6.4; N 23.9; gefunden: C 48.9; H 6.5; N 24.2%.

### [Cu(DMEG<sub>2</sub>dmpy)Br] 1.5 MeCN (K22)



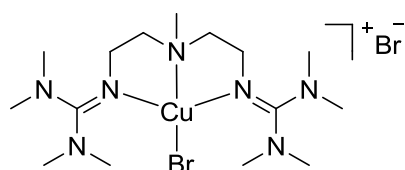
Gelbe Kristalle. Ausbeute: 0.401 g (75 %).

**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$ [cm<sup>-1</sup>]): 2939 *m* (*v* (CH<sub>arom</sub>)), 2850 *s* (*v* (CH<sub>aliph</sub>)), 1666 *vs* (*v* (C=N)), 1621 *vs* (*v* (C=N)), 1570 *s*, 1490 *m*, 1459 *m*, 1415 *m*, 1387 *m*, 1327 *m*, 1268 *m*, 1119 *w*, 1070 *m*, 1027 *m*, 964 *m*, 906 *vw*, 861 *w*, 793 *m*, 722 *m*, 649 *m*, 615 *m*, 575 *w*.

**Elementaranalyse:** C<sub>17</sub>H<sub>27</sub>N<sub>7</sub>BrCu (472.89 g/mol), berechnet: C 43.2; H 5.8; N 20.7;

gefunden: C 43.5; H 5.8; N 21.0%.

**[Cu(TM<sub>G</sub><sub>2</sub>mdea)Br]Br (K23)**



Blaue Kristalle. Ausbeute: 0.322 g (60%).

**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$ [cm<sup>-1</sup>]): 2998 *w* (v (CH<sub>aliph</sub>)), 2939 *m* (v (CH<sub>aliph</sub>)), 2916 *m* (v (CH<sub>aliph</sub>)), 2870 *m* (v (CH<sub>aliph</sub>)), 2802 *w* (v (CH<sub>aliph</sub>)), 1567 *vs* (v (C=N)), 1538 *vs* (v (C=N)), 1478 *m*,

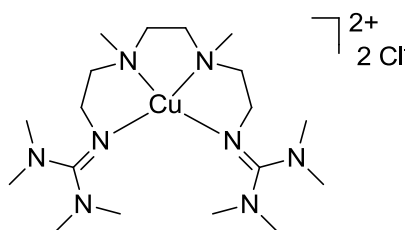
1422 *s*, 1400 *s*, 1346 *m*, 1332 *m*, 1260 *w*, 1234 *m*, 1169 *m*, 1156 *m*, 1124 *m*, 1076 *m*, 1039 *m*, 972 *w*, 931 *w*, 899 *m*, 788 *m*, 768 *w*, 730 *vw*, 595 *vw*, 571 *w*, 531 *w*, 464 *vw*.

**Elementaranalyse:** C<sub>15</sub>H<sub>35</sub>N<sub>7</sub>Br<sub>2</sub>Cu·1/4 THF·1/4 MeCN (595.92 g/mol), berechnet: C 35.1; H 6.7; N 18.0; gefunden: C 35.1; H 6.7; N 18.1%.

**ESI(+)-MS** (m/z, (%)): 503.1 (20), 457.0 (90) [M<sup>+</sup>: [<sup>63</sup>Cu(TM<sub>G</sub><sub>2</sub>mdea)<sup>81</sup>Br]<sup>+</sup>, [<sup>65</sup>Cu(TM<sub>G</sub><sub>2</sub>mdea)<sup>79</sup>Br]<sup>+</sup>], 455.1 (55) [M<sup>+</sup>: [<sup>63</sup>Cu(TM<sub>G</sub><sub>2</sub>mdea)<sup>79</sup>Br]<sup>+</sup>], 411.2 (20), 214.2 (55), 157.7 [TM<sub>G</sub><sub>2</sub>mdea+2H<sup>+</sup>].

**ESI(-)-MS** (m/z, (%)): 222.8 (100) [CuBr<sub>2</sub><sup>-</sup>], 81.2 (85) [Br<sup>-</sup>].

**[Cu(TM<sub>G</sub><sub>2</sub>dmtrien)](Cl)<sub>2</sub>·3 MeCN (K24)**



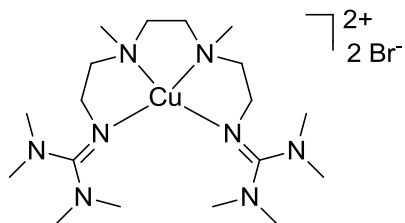
Dunkel grüne Kristalle. Ausbeute: 0.314 g (50%).

**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$ [cm<sup>-1</sup>]): 2931 *m* (v (CH<sub>aliph</sub>)), 2914 *m* (v (CH<sub>aliph</sub>)), 2877 *m* (v (CH<sub>aliph</sub>)), 1618 *m* (v (CH<sub>aliph</sub>)), 1560 *vs* (v (C=N)), 1545 *vs* (v (C=N)), 1475 *m*, 1427 *m*, 1398 *s*, 1369 *w*, 1348 *m*, 1261 *w*, 1227 *w*, 1161 *m*, 1142 *m*, 1103 *m*,

1074 *w*, 1040 *m*, 974 *w*, 903 *w*, 887 *w*, 768 *m*.

**Elementaranalyse:** C<sub>18</sub>H<sub>42</sub>N<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>Cu·3 MeCN (628.20 g/mol), berechnet: C 45.9, H 8.2, N 24.5%; gefunden: C 45.7, H 8.5, N 24.2%.

**[Cu(TM<sub>G</sub><sub>2</sub>dmtrien)](Br)<sub>2</sub>·3 MeCN (K25)**

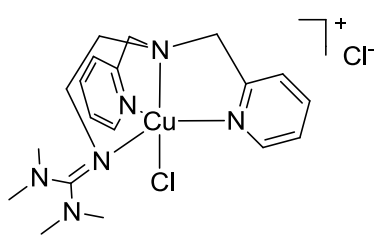


Dunkelgrüne Kristalle. Ausbeute: 0.286 g (40%).

**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$ [cm<sup>-1</sup>]): 2962 *m* (v (CH<sub>aliph</sub>)), 2904 *m* (v (CH<sub>aliph</sub>)), 2370 *vw* (v (CH<sub>aliph</sub>)), 1871 *vw* (v (CH<sub>aliph</sub>)), 1846 *vw* (v (CH<sub>aliph</sub>)), 1772 *vw*, 1751 *vw*, 1618 *vw*, 1560 *vs* (v (C=N)), 1473 *m*, 1400 *m*, 1344 *w*, 1296 *w*, 1261 *s*, 1163 *m*,

1099 *s*, 1038 *s*, 918 *s*, 864 *w*, 804 *vs*, 661 *w*, 590 *w*, 577 *w*, 501 *w*.

**Elementaranalyse:** C<sub>18</sub>H<sub>42</sub>N<sub>8</sub>Br<sub>2</sub>Cu·3 MeCN (717.12 g/mol), berechnet: C 40.2, H 7.2, N 21.5%; gefunden: C 40.5, H 7.3, N 21.3%.

**[Cu(TM Guns-penp)Cl]Cl·MeCN (K26)**

Grüne Kristalle. Ausbeute: 0.410 g (80%).

**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$ [cm<sup>-1</sup>]): 3067 *vw* (v (CH<sub>arom</sub>)), 2927 *w* (v (CH<sub>aliph</sub>)), 2906 *w* (v (CH<sub>aliph</sub>)), 2864 *w* (v (CH<sub>aliph</sub>)), 2798 *vw* (v (CH<sub>aliph</sub>)), 1602 *m*, 1560 *vs* (v (C=N)), 1475 *m*, 1448 *m*, 1423 *m*, 1394 *m*, 1342 *w*, 1288 *w*, 1255 *w*, 1233 *w*, 1164 *m*, 1102 *w*,

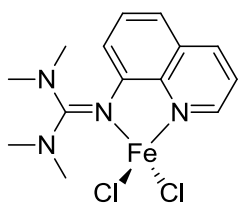
1076 *w*, 1031 *w*, 1011 *w*, 972 *vw*, 951 *w*, 894 *w*, 823 *w*, 771 *m*, 729 *vw*, 657 *vw*, 563 *vw*, 517 *vw*, 482 *vw*, 420 *vw*.

**Elementaranalyse:** C<sub>21</sub>H<sub>31</sub>N<sub>7</sub>Cl<sub>2</sub>Cu·MeCN (515.97 g/mol), berechnet: C 48.9; H 6.1; N 19.0; gefunden: C 48.5; H 6.0; N 18.7%.

**ESI-MS** (m/z, (%)): 440.1 (70) [M<sup>+</sup>: [<sup>63</sup>Cu(TM Guns-penp)<sup>37</sup>Cl]<sup>+</sup>, [<sup>65</sup>Cu(TM Guns-penp)<sup>35</sup>Cl]<sup>+</sup>], 438.1 (75) [M<sup>+</sup>: [<sup>63</sup>Cu(TM Guns-penp)<sup>35</sup>Cl]<sup>+</sup>], 429.1 (100) [M<sup>+</sup>-Cl+MeCN-CH<sub>3</sub>].

**9.8 Synthese und Charakterisierung von Eisen-Komplexen****9.8.1 Eisen-Komplexe mit Guanidin-Pyridin-Hybridliganden**

**Allgemeine Synthesevorschrift:** 1 mmol des Liganden gelöst in THF (1-2 mL) und 1 mmol einer Eisenverbindung (FeCl<sub>2</sub>, FeBr<sub>2</sub>) gelöst in MeCN (5 mL) werden zusammen gegeben. Aus der entstehenden Lösung bilden sich nach kurzer Zeit Kristalle. Sind die Kristalle zu fein, werden sie in der Wärme und ggf. durch Zugabe von MeCN wieder gelöst. Nach Abkühlen und Eindiffundieren von Diethylether werden Kristalle erhalten, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. Die Synthese von Bis(chelat)komplexen erfolgt analog, wobei anstatt 1 mmol 0.5 mmol der Eisenverbindung eingesetzt werden. Die Ausbeute bei diesen Komplexen bezieht sich jeweils auf das Eisen.

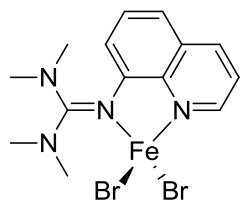
**[Fe(TM Gqu)Cl<sub>2</sub>] (K27)**

Rote Kristalle. Ausbeute: 0.306 g (83%).

**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$ [cm<sup>-1</sup>]): 3040 *w* (v (CH<sub>arom</sub>)), 3007 *w* (v (CH<sub>arom</sub>)), 2949 *m* (v (CH<sub>aliph</sub>)), 2895 *w* (v (CH<sub>aliph</sub>)), 2797 *w* (v (CH<sub>aliph</sub>)), 1558 *vs* (v (C=N)), 1522 *vs* (v (C=N)), 1502 *s*, 1467 *s*, 1416 *s*, 1384 *s*, 1335 *m*, 1272 *w*, 1236

*m*, 1162 *m*, 1136 *m*, 1101 *m*, 1063 *w*, 1018 *s*, 924 *w*, 892 *vw*, 830 *s*, 815 *m*, 784 *s*, 755 *m*, 701 *m*, 654 *w*, 631 *w*, 582 *w*, 543 *w*, 477 *w*, 436 *w*.

**Elementaranalyse:** C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>Fe (369.07 g/mol), berechnet: C 45.6; H 4.9; N 15.2; gefunden: C 45.7; H 5.0; N 15.3%.

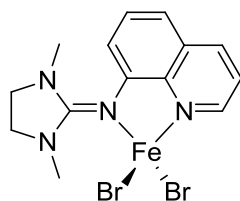
**[Fe(TMGu)Br<sub>2</sub>] (K28)**

Rote Kristalle. Ausbeute: 0.357 g (78%).

**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$ [cm<sup>-1</sup>]): 3039 *w* (ν (CH<sub>arom</sub>)), 3008 *w* (ν (CH<sub>arom</sub>)), 2947 *m* (ν (CH<sub>aliph</sub>)), 2890 *w* (ν (CH<sub>aliph</sub>)), 2796 *w* (ν (CH<sub>aliph</sub>)), 1561 *s* (ν (C=N)), 1522 *s*, 1500 *s*, 1466 *m*, 1451 *m*, 1377 *m*, 1333 *m*, 1271 *w*, 1234 *m*, 1162 *s*, 1137 *m*, 1101 *m*, 1063 *m*, 1018 *s*, 923 *w*, 892 *w*, 832 *vs*, 815 *s*, 784 *vs*, 755 *s*, 698 *m*, 654 *w*, 629 *m*, 582 *w*, 543 *w*, 477 *w*, 436 *w*.

**Elementaranalyse:** C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>Fe (457.99 g/mol), berechnet: C 36.7; H 4.0; N 12.2; gefunden: C 36.9; H 3.9; N 12.3%.

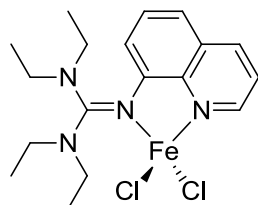
**ESI-MS** (m/z, (%)): 243.2 (50) [TMGu+H<sup>+</sup>], 198.2 (100) [TMGu<sup>+</sup>-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].

**[Fe(DMEGu)Br<sub>2</sub>] (K29)**

Rote Kristalle. Ausbeute: 0.342 g (75%).

**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$ [cm<sup>-1</sup>]): 3036 *vw* (ν (CH<sub>arom</sub>)), 2922 *w* (ν (CH<sub>aliph</sub>)), 2879 *m* (ν (CH<sub>aliph</sub>)), 2794 *vw* (ν (CH<sub>aliph</sub>)), 1549 *vs* (ν (C=N)), 1500 *s*, 1468 *s*, 1409 *m*, 1390 *m*, 1323 *m*, 1295 *m*, 1295 *m*, 1239 *m*, 1201 *w*, 1166 *vw*, 1137 *vw*, 1102 *m*, 1025 *m*, 976 *m*, 908 *vw*, 825 *m*, 778 *s*, 692 *w*, 663 *vw*, 636 *m*, 609 *vw*, 579 *m*, 535 *w*, 472 *m*.

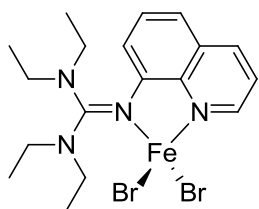
**Elementaranalyse:** C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>Fe (455.98 g/mol), berechnet: C 36.9; H 3.5; N 12.3; gefunden: C 37.1; H 3.6; N 12.4%.

**[Fe(TEGu)Cl<sub>2</sub>] (K30)**

Rote Kristalle. Ausbeute: 0.327 g (77%).

**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$ [cm<sup>-1</sup>]): 3046 *w* (ν (CH<sub>arom</sub>)), 2974 *m* (ν (CH<sub>aliph</sub>)), 2933 *w* (ν (CH<sub>aliph</sub>)), 2871 *w* (ν (CH<sub>aliph</sub>)), 1578 *m* (ν (C=N)), 1527 *s*, 1498 *vs*, 1487 *vs*, 1462 *vs*, 1437 *vs*, 1378 *s*, 1347 *s*, 1333 *m*, 1292 *m*, 1205 *m*, 1146 *w*, 1107 *m*, 1090 *m*, 1077 *m*, 1052 *m*, 1034 *m*, 1008 *w*, 973 *w*, 941 *w*, 903 *vw*, 860 *w*, 834 *m*, 788 *m*, 765 *m*, 732 *m*, 690 *m*, 630 *w*, 588 *w*, 548 *w*, 531 *w*, 507 *w*, 467 *w*, 438 *w*.

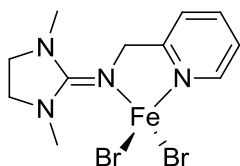
**Elementaranalyse:** C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>Fe·1/4 H<sub>2</sub>O (429.69 g/mol), berechnet: C 50.3; H 6.2; N 13.0; gefunden: C 50.3; H 6.2; N 13.0%.

**[Fe(TEGqu)Br<sub>2</sub>] (K31)**

Braune Kristalle. Ausbeute: 0.380 g (74%).

**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$ [cm<sup>-1</sup>]): 3046 *m* (ν (CH<sub>arom</sub>)), 2975 *m* (ν (CH<sub>aliph</sub>)), 2935 *m* (ν (CH<sub>aliph</sub>)), 2891 *w* (ν (CH<sub>aliph</sub>)), 2872 *w* (ν (CH<sub>aliph</sub>)), 1578 *m* (ν (C=N)), 1527 *vs*, 1498 *vs*, 1487 *vs*, 1463 *s*, 1439 *s*, 1377 *m*, 1347 *s*, 1333 *m*, 1293 *m*, 1239 *vw*, 1205 *m*, 1146 *m*, 1108 *m*, 1090 *m*, 1076 *m*, 1067 *m*, 1051 *m*, 1034 *m*, 1005 *w*, 973 *w*, 942 *w*, 901 *vw*, 860 *w*, 834 *s*, 789 *m*, 766 *s*, 732 *m*, 689 *m*, 648 *w*, 630 *m*, 588 *w*, 548 *w*, 530 *w*, 507 *w*, 460 *w*, 437 *w*.

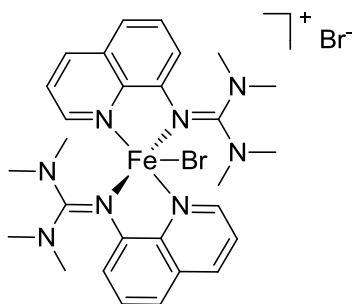
**Elementaranalyse:** C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>Fe (514.10 g/mol), berechnet: C 42.1; H 5.1; N 10.9; gefunden: C 42.2; H 5.0; N 10.8%.

**[Fe(DMEGpy)Br<sub>2</sub>] (K32)**

Farblose Kristalle. Ausbeute: 0.273 g (65%).

**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$ [cm<sup>-1</sup>]): 3065 *w* (ν (CH<sub>arom</sub>)), 2940 *w* (ν (CH<sub>aliph</sub>)), 2889 *w* (ν (CH<sub>aliph</sub>)), 2858 *w* (ν (CH<sub>aliph</sub>)), 1634 *m*, 1587 *vs* (ν (C=N)), 1567 *s* (ν (C=N)), 1504 *m*, 1486 *m*, 1440 *m*, 1422 *m*, 1400 *m*, 1360 *m*, 1283 *m*, 1217 *w*, 1160 *w*, 1106 *w*, 1076 *w*, 1035 *m*, 968 *w*, 868 *vw*, 789 *m*, 761 *m*, 728 *m*, 647 *w*, 581 *w*, 554 *vw*, 471 *w*, 414 *w*.

**Elementaranalyse:** C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>Fe (419.95 g/mol), berechnet: C 31.5; H 3.8; N 13.3; gefunden: C 31.3; H 3.8; N 12.9%.

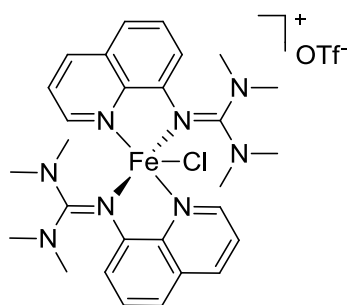
**[Fe(TMGu)<sub>2</sub>Br]Br·2 MeCN (K33)**

Rote Kristalle. Ausbeute: 0.235 g (60%).

**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$ [cm<sup>-1</sup>]): 3039 *vw* (ν (CH<sub>arom</sub>)), 3001 *vw* (ν (CH<sub>arom</sub>)), 2931 *w* (ν (CH<sub>aliph</sub>)), 2870 *w* (ν (CH<sub>aliph</sub>)), 2795 *vw* (ν (CH<sub>aliph</sub>)), 1574 *vs* (ν (C=N)), 1518 *s*, 1499 *m*, 1466 *m*, 1421 *m*, 1400 *s*, 1376 *m*, 1324 *m*, 1274 *w*, 1228 *m*, 1166 *m*, 1099 *m*, 1066 *m*, 1020 *m*, 915 *w*, 897 *w*, 825 *m*, 793 *m*, 755 *m*, 694 *m*, 649 *w*, 626 *w*, 585 *w*, 539 *w*, 480 *w*, 441 *w*.

**Elementaranalyse:** C<sub>28</sub>H<sub>32</sub>N<sub>8</sub>Br<sub>2</sub>Fe·1/2 MeCN (720.82 g/mol), berechnet: C 48.3; H 5.2; N 16.5; gefunden: C 48.0; H 5.5; N 16.6%.

**ESI-MS** (m/z, (%)): 619.1 (<5) [M<sup>+</sup>: [Fe(TMGu)<sub>2</sub>Br]<sup>+</sup>], 243.1 (100) [TMGu+H<sup>+</sup>], 198.0 (15) [TMGu<sup>+</sup>-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].

**[Fe(TMGu)<sub>2</sub>Cl]OTf (K34)**

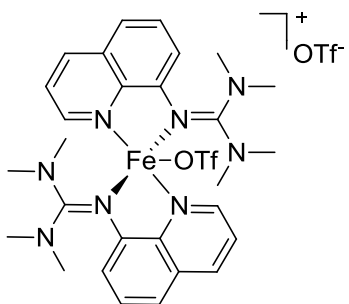
Dieser Komplex entsteht bei der Umsetzung von 1 mmol TMGu mit 0.5 mmol Fe(OTf)<sub>2</sub>·2 MeCN. Das Chlorid-Ion stammt als Verunreinigung aus dem Liganden.

Rote Kristalle. Ausbeute: 0.163 mg (45%).

**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$ [cm<sup>-1</sup>]): 3049 *vw* ( $\nu$  (CH<sub>arom</sub>)), 3011 *vw* ( $\nu$  (CH<sub>arom</sub>)), 2934 *vw* ( $\nu$  (CH<sub>aliph</sub>)), 2873 *vw* ( $\nu$  (CH<sub>aliph</sub>)), 2795 *vw* ( $\nu$  (CH<sub>aliph</sub>)), 1566 *m* ( $\nu$  (C=N)), 1557 *m* ( $\nu$  (C=N)), 1515 *m*, 1499 *m*, 1466 *m*, 1421 *m*, 1399 *s*, 1385 *m*, 1325 *m*, 1260 *vs* ( $\nu$  (OTf)), 1232 *m*, 1222 *m*, 1139 *s* ( $\nu$  (OTf)), 1098 *m*, 1066 *w*, 1030 *s* ( $\nu$  (OTf)), 1018 *m*, 919 *w*, 898 *w*, 830 *m*, 816 *m*, 805 *m*, 788 *m*, 751 *m*, 696 *m*, 651 *w*, 636 *s*, 572 *m*, 540 *w*, 517 *m*.

**Elementaranalyse:** C<sub>29</sub>H<sub>36</sub>N<sub>8</sub>ClF<sub>3</sub>FeO<sub>3</sub>S (725.02 g/mol), berechnet: C 48.0; H 5.0; N 15.5; gefunden: C 47.9; H 5.0; N 15.5%.

**ESI-MS** (*m/z*, (%)): 577.2 (10) [M<sup>+</sup>: [Fe(TMGu)<sub>2</sub><sup>37</sup>Cl]<sup>+</sup>], 575.2 (35) [M<sup>+</sup>: [Fe(TMGu)<sub>2</sub><sup>35</sup>Cl]<sup>+</sup>], 243.1 (100) [TMGu+H<sup>+</sup>], 198.0 (15) [TMGu<sup>+</sup>-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].

**[Fe(TMGu)<sub>2</sub>OTf]OTf (K35)**

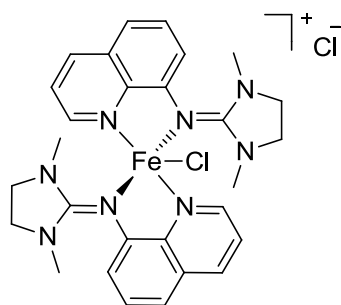
Rote Kristalle. Ausbeute: 0.243 mg (58%).

**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$ [cm<sup>-1</sup>]): 3067 *vw* ( $\nu$  (CH<sub>arom</sub>)), 3011 *vw* ( $\nu$  (CH<sub>arom</sub>)), 2943 *vw* ( $\nu$  (CH<sub>aliph</sub>)), 2900 *vw* ( $\nu$  (CH<sub>aliph</sub>)), 2869 *vw* ( $\nu$  (CH<sub>aliph</sub>)), 2798 *vw* ( $\nu$  (CH<sub>aliph</sub>)), 1556 *m* ( $\nu$  (C=N)), 1520 *m*, 1502 *m*, 1464 *m*, 1422 *m*, 1399 *s*, 1326 *m*, 1302 *m*, 1276 *s*, 1243 *s*, 1220 *vs* ( $\nu$  (OTf)), 1158 *vs* ( $\nu$  (OTf)), 1099 *m*, 1065 *m*, 1025 *vs* ( $\nu$  (OTf)), 921 *w*, 900 *w*, 834 *m*, 821 *m*, 806 *m*, 792 *m*, 769 *m*, 755 *m*, 697 *m*, 632 *vs*, 571 *m*, 540 *m*, 515 *s*.

**Elementaranalyse:** C<sub>30</sub>H<sub>34</sub>N<sub>8</sub>F<sub>6</sub>FeO<sub>6</sub>S<sub>2</sub> (838.64 g/mol), berechnet: C 43.0; H 4.3; N 13.4; gefunden: C 43.0; H 4.6; N 13.5%.

**ESI(+)-MS** (*m/z*, (%)): 689.2 (<5) [M<sup>+</sup>: [Fe(TMGu)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>]<sup>+</sup>], 243.1 [TMGu+H<sup>+</sup>] (100), 229.1 (10), 198.1 (45) [TMGu-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+H<sup>+</sup>].

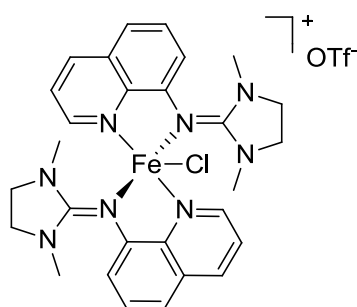
**ESI(-)-MS** (*m/z*, (%)): 541.0 (10), 149.1 (100) [SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub><sup>-</sup>], 80.2 (7) [SO<sub>3</sub><sup>-</sup>].

**[Fe(DMEGqu)<sub>2</sub>Cl]Cl (K36)**

Rote Kristalle. Ausbeute: 0.213 g (70%).

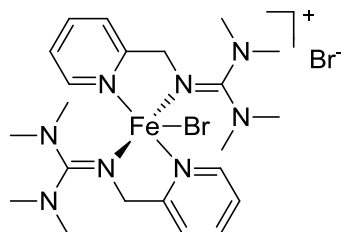
**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$ [cm<sup>-1</sup>]): 3039 *vw* (*v* (CH<sub>arom</sub>)), 2954 *w* (*v* (CH<sub>aliph</sub>)), 2927 *w* (*v* (CH<sub>aliph</sub>)), 2890 *w* (*v* (CH<sub>aliph</sub>)), 2794 *vw* (*v* (CH<sub>aliph</sub>)), 1568 *vs* (*v* (C=N)), 1500 *s*, 1465 *m*, 1409 *m*, 1387 *vs*, 1321 *m*, 1296 *m*, 1234 *m*, 1211 *w*, 1169 *vw*, 1136 *vw*, 1101 *w*, 1024 *m*, 974 *w*, 888 *m*, 827 *m*, 804 *w*, 791 *m*, 752 *m*, 687 *w*, 640 *vw*, 579 *w*,

534 *vw*, 476 *vw*.

**[Fe(DMEGqu)<sub>2</sub>Cl]OTf·MeCN (K37)**

Rote Kristalle. Ausbeute: 0.018 g (5%).

Dieser Komplex entsteht bei der Umsetzung von 1 mmol DMEGqu mit 0.5 mmol Fe(OTf)<sub>2</sub>·2 MeCN in einer geringen Ausbeute. Da keine Resynthese gelungen ist, konnte dieser Komplex außer mittels Röntgenstrukturanalyse nicht weiter analysiert werden.

**[Fe(TMGPpy)<sub>2</sub>Br]Br (K38)**

Gelbe Kristalle. Ausbeute: 0.333 g (53%).

**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$ [cm<sup>-1</sup>]): 3061 *w* (*v* (CH<sub>arom</sub>)), 3012 *w* (*v* (CH<sub>arom</sub>)), 2942 *w* (*v* (CH<sub>aliph</sub>)), 2873 *w* (*v* (CH<sub>aliph</sub>)), 1620 *m*, 1603 *m*, 1542 *vs* (*v* (C=N)), 1475 *m*, 1435 *m*, 1395 *m*, 1367 *m*, 1290 *w*, 1233 *w*, 1159 *m*, 1111 *vw*, 1067 *w*, 1011 *w*, 912 *w*, 855 *vw*, 795 *w*, 775 *m*,

726 *vw*, 642 *vw*, 617 *vw*, 576 *vw*, 482 *vw*, 417 *w*.

**Elementaranalyse:** C<sub>22</sub>H<sub>36</sub>N<sub>8</sub>Br<sub>2</sub>Fe (628.26 g/mol), berechnet: C 42.1; H 5.8; N 17.8; gefunden: C 41.7; H 5.8; N 17.7%.

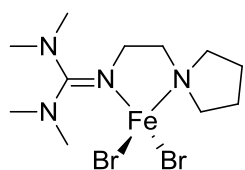
**ESI(+)-MS** (*m/z*, (%)): 495.2 (9) [2TMGPpy+2H<sup>+</sup>+<sup>81</sup>Br<sup>-</sup>], 493.2 (10) [2TMGPpy+2H<sup>+</sup>+<sup>79</sup>Br<sup>-</sup>], 207.1 (100) [TMGPpy+H<sup>+</sup>], 162.1 (88) [TMGPpy<sup>+</sup>-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].

**ESI(-)-MS** (*m/z*, (%)): 81.2 (100) [Br<sup>-</sup>].

### 9.8.2 Eisen-Komplexe mit den aliphatischen Hybridguanidinliganden TMGpyre und DMEGpyre und dem Bisguanidinliganden TMG<sub>2</sub>b

**Allgemeine Synthesevorschrift:** 1 mmol des Liganden gelöst in MeCN (1-2 mL) und 1 mmol FeBr<sub>2</sub> ebenfalls gelöst in MeCN (5 mL) werden zusammen gegeben. Aus der Lösung bilden sich nach kurzer Zeit Kristalle. Sind die Kristalle zu fein, werden sie in der Wärme und ggf. durch Zugabe von MeCN wieder gelöst. Nach Abkühlen und Eindiffundieren von Diethylether werden Kristalle erhalten, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

#### [Fe(TMGPpyre)Br<sub>2</sub>] (K39)



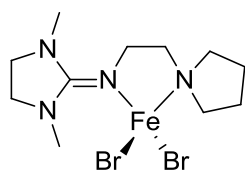
Farblose Kristalle. Ausbeute: 0.240 g (56%).

**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$ [cm<sup>-1</sup>]): 2956 *m* (ν (CH<sub>aliph</sub>)), 2734 *m* (ν (CH<sub>aliph</sub>)), 1618 *vs* (ν (C=N)), 1575 *vs* (ν (C=N)), 1505 *w*, 1453 *m*, 1438 *m*, 1420 *m*, 1404 *vs*, 1310 *w*, 1299 *w*, 1233 *m*, 1195 *w*, 1168 *m*, 1149 *w*, 1113 *w*, 1071 *m*, 999

*w*, 952 *vw*, 932 *vw*, 899 *m*, 820 *w*, 741 *w*, 642 *m*, 524 *vw*.

**Elementaranalyse:** C<sub>11</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>Fe (428.01 g/mol), berechnet: C 30.9; H 5.7; N 13.1; gefunden: C 22.6; H 4.4; N 9.4%. Dieser Komplex ist sehr hygroskopisch und weist eine hohe Luftempfindlichkeit auf. Folglich ist davon auszugehen, dass er während der Durchführung der Elementaranalyse mit der Umgebungsluft reagiert und es deshalb zu der beobachteten Abweichung kommt.

#### [Fe(DMEGpyre)Br<sub>2</sub>] (K40)

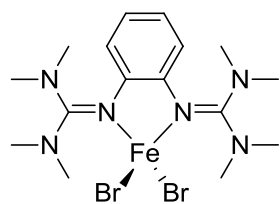


Farblose Kristalle. Ausbeute: 0.222 g (52%).

**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$ [cm<sup>-1</sup>]): 2967 *m* (ν (CH<sub>aliph</sub>)), 2946 *m* (ν (CH<sub>aliph</sub>)), 2875 *m* (ν (CH<sub>aliph</sub>)), 2850 *m* (ν (CH<sub>aliph</sub>)), 1632 *s* (ν (C=N)), 1592 *vs* (ν (C=N)), 1500 *m*, 1487 *m*, 1455 *m*, 1425 *m*, 1400 *m*, 1381 *m*, 1358 *m*, 1340 *m*,

1292 *m*, 1261 *m*, 1197 *w*, 1110 *m*, 1077 *m*, 1050 *w*, 1033 *m*, 981 *w*, 964 *w*, 908 *w*, 858 *vw*, 773 *w*, 732 *w*, 698 *w*, 649 *m*, 607 *m*, 529 *vw*.

**Elementaranalyse:** C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>Fe (426.00 g/mol), berechnet: C 31.0; H 5.2; N 13.2; gefunden: C 31.0; H 5.3; N 13.3%.

**[Fe(TM<sub>G</sub><sub>2</sub>b)Br<sub>2</sub>] (K41)**

Farblose Kristalle. Ausbeute: 0.286 g (55%).

**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$ [cm<sup>-1</sup>]): 3007 *vw* ( $\nu$  (CH<sub>arom</sub>)), 2930 *w* ( $\nu$  (CH<sub>aliph</sub>)), 2875 *w* ( $\nu$  (CH<sub>aliph</sub>)), 2795 *w* ( $\nu$  (CH<sub>aliph</sub>)), 1539 *s* ( $\nu$  (C=N)), 1519 *vs* ( $\nu$  (C=N)), 1480 *s*, 1460 *m*, 1446 *m*, 1416 *s*, 1405 *s*, 1394 *vs*, 1335 *m*, 1287 *m*, 1268 *m*, 1208 *m*, 1157 *m*, 1142 *m*, 1107 *m*, 1064 *m*, 1031 *s*, 946 *w*, 931 *m*, 867 *w*, 836 *m*, 817 *m*, 798 *m*, 769 *s*, 747 *m*, 707 *m*, 636 *m*, 624 *w*, 565 *m*, 508 *m*.

**Elementaranalyse:** C<sub>16</sub>H<sub>28</sub>N<sub>6</sub>Br<sub>2</sub>Fe (520.11 g/mol), berechnet: C 37.0; H 5.4; N 16.2; gefunden: C 36.8; H 5.4; N 16.1%.

**ESI(+)-MS** (*m/z*, (%)): 385.1 (15) [TM<sub>G</sub><sub>2</sub>b+2H<sup>+</sup>+<sup>81</sup>Br<sup>-</sup>], 385.1 (15) [TM<sub>G</sub><sub>2</sub>b+2H<sup>+</sup>+<sup>79</sup>Br<sup>-</sup>], 305.2 (100) [TM<sub>G</sub><sub>2</sub>b+H<sup>+</sup>], 162.1 (88) [TM<sub>G</sub><sub>2</sub>b<sup>+</sup>-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].

**ESI(-)-MS** (*m/z*, (%)): 311.5(16), 222.7(20), 81.1 (100) [Br<sup>-</sup>].

## 9.9 Atomtransfer-Radikalpolymerisation

Die für die Polymerisationsstudien verwendeten, vom Großhändler bezogenen Monomere Styrol ( $\geq 99\%$ , Sigma Aldrich) und Methylmethacrylat (99%, Alfa Aesar) enthalten Stabilisatoren (4-*tert*-Butylcatechol bei Styrol und *p*-Methoxyphenol bei Methylmethacrylat), vor Gebrauch müssen die Monomere folglich destabilisiert werden. Dieses geschieht durch Elution über Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aktiv 90 neutral wobei die ersten Milliliter verworfen werden. Die destabilisierten Monomere werden anschließend entgast und können ungefähr einen Monat bei -8 °C gelagert werden.

### 9.9.1 Polymerisation als Vorstudie

Für die als Vorstudie durchgeführten Polymerisationen werden zunächst die Übergangsmetallverbindung und der Ligand in einen Schlenk-Kolben mit Magnetrührwerk gewogen, dieser wird mit einem Septum verschlossen und durch drei Vakuum-Argon-Zyklen entgast. Anschließend wird das Monomer und ggf. Lösungsmittel über das Septum hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird durch drei Freeze-Pump-Thaw-Zyklen entgast und der Initiator (PECl, PEBr oder EBriB) mit einer Mikroliterspritze über das Septum hinzugegeben. Bei Polymerisationen mit dem Initiator *p*-TSCl muss dieser zusammen mit der Übergangsmetallverbindung und dem Liganden zu Anfang in den Polymerisationskolben gewogen werden. Das Reaktionsgemisch wird in einem Ölbad bei der gewünschten Temperatur polymerisiert. Nach der entsprechenden Reaktionszeit wird die Polymerisation durch Einfrieren mit flüssigem Stickstoff gestoppt. Die aufgetaute Polymerisationslösung

wird in etwas THF aufgenommen und mit THF (150 mL) über eine Säule mit neutralem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  eluiert (Säulengröße: ca. 4 cm im Durchmesser und 5 cm hoch), um den Übergangsmetall-Komplex zu entfernen. Die Lösung wird unter vermindertem Druck eingeeengt. Der verbleibende ölige Rest wird in etwas THF (2-5 mL) aufgenommen und anschließend in eisgekühltes Methanol (150 mL) getropft, wobei das Polymer in Form farbloser Flocken ausfällt. Das gefällte Polymer wird abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet. Die Bestimmung der Ausbeute erfolgt gravimetrisch, die GPC dient zur Bestimmung der Molmassenverteilung und der mittleren Molmassen.

### 9.9.2 Polymerisationskinetik

Für die Durchführung einer Polymerisationskinetik werden zunächst die Übergangsmetall-Verbindung und der Ligand in einen Schlenkkolben mit Magnetrührwerk gewogen, dieser wird mit einem Septum verschlossen und durch drei Vakuum-Argon-Zyklen entgast. Anschließend wird das Monomer und ggf. Lösungsmittel über das Septum hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird durch drei Freeze-Pump-Thaw-Zyklen entgast und der Initiator mit einer Mikroliterspritze hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird in einem Ölbad bei der gewünschten Temperatur polymerisiert. In entsprechenden Zeitintervallen werden mit einer Spritze Proben (0.1 mL) gezogen. An Hand eines  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums der Probe (ein Tropfen) in  $\text{CDCl}_3$  wird der Umsatz bestimmt. Der Rest der Probe wird für die Bestimmung der Molmassenverteilungen mittels GPC verwendet. Dafür wird die Probe zuvor in 1.5 mL THF gelöst und über eine kleine Säule aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  eluiert.

Alle im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Polymerisationen wiesen die in Tabelle 9.2 aufgeführten Molverhältnisse auf. Dabei sind auch die gewählten Polymerisationstemperaturen angegeben.

Tabelle 9.2: Molverhältnisse der durchgeführten Polymerisationen

Polymerisationssystem	Verhältnis	T [°C]
Styrol/Katalysator/Initiator	19 mmol/0.19 mmol/0.19 mmol	110 oder 130
In Substanz	8.64 molL <sup>-1</sup> /0.086 molL <sup>-1</sup> /0.086 molL <sup>-1</sup>	
Styrol/Katalysator/Initiator	38 mmol/0.19 mmol/0.19 mmol	110 oder 130
In Substanz	8.64 molL <sup>-1</sup> /0.043 molL <sup>-1</sup> /0.043 molL <sup>-1</sup>	
Methylmethacrylat/Katalysator/Initiator	38 mmol/0.19 mmol/0.19 mmol	90
In 4 mL Lösungsmittel	4.75 molL <sup>-1</sup> /0.024 molL <sup>-1</sup> /0.024 molL <sup>-1</sup>	
In 2 mL Lösungsmittel	6.33 molL <sup>-1</sup> /0.032 molL <sup>-1</sup> /0.032 molL <sup>-1</sup>	
In 1 mL Lösungsmittel	7.60 molL <sup>-1</sup> /0.038 molL <sup>-1</sup> /0.038 molL <sup>-1</sup>	

Die Mengen an Initiatoren, Übergangsmetallverbindungen und Liganden, die für die Polymerisationen verwendet wurden sind in den Tabellen 9.3 bis 9.5 abgebenen.

Tabelle 9.3: für die Polymerisationen eingesetzte Mengen an Initiatoren

Initiator	Menge <sup>a)</sup>
PECl	26.7 mg, 25 µL
PEBr	35.2 mg, 26 µL
EBriB	37.1 mg, 28 µL
p-TSCl	36.2 mg

a) entspricht jeweils 0.19 mmol

Tabelle 9.4: für die Polymerisationen eingesetzte Mengen an Übergangsverbindungen

Übergangsmetallverbindung	Menge [mg] <sup>a)</sup>
CuCl	18.8
CuBr	27.3
[Cu(MeCN) <sub>4</sub> ]BF <sub>4</sub>	59.8
[Cu(MeCN) <sub>4</sub> ]PF <sub>6</sub>	70.8
FeCl <sub>2</sub>	24.1
FeBr <sub>2</sub>	41.1

a) entspricht jeweils 0.19 mmol

Tabelle 9.5: für die Polymerisationen eingesetzte Mengen an Liganden

Ligand	Menge [mg]		Ligand	Menge [mg]
	0.38 mmol	0.19 mmol		
TMGqu	92.1	46.1	DMEG <sub>2</sub> b	50.1
DMEGqu	91.3	45.7	DMEG <sub>2</sub> e	47.9
TMGpy	78.4	39.2	TMG <sub>2</sub> dmpy	63.4
DMEGpy	77.6	38.8	DMEG <sub>2</sub> dmpy	62.6
TMGd <sup>i</sup> pae	92.2	46.1	TMG <sub>2</sub> mdea	59.6
DMEGd <sup>i</sup> pae	91.4	-	TMG <sub>2</sub> dmrien	70.4
TMGpyre	80.8	40.4	TMGuns-penp	64.6
TMGdmae	70.8	-	TMG <sub>2</sub> apme	74.2
TMG <sub>2</sub> b	115.8	57.4	TMG <sub>3</sub> tren	93.7
			TMGfur	37.1

### 9.9.3 Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante der Aktivierung ( $k_{akt}$ )

**Herstellung des Makroinitiators (PS-Br):** Für die Herstellung eines Polystyrol-Makroinitiators mit einer mittleren Molmasse von 1400 g/mol und einer Polydispersität von 1.17 wird die ATRP von Styrol analog der in Kapitel 9.9.1 beschriebenen Vorschrift durchgeführt. Als Ligand wird dabei TMGqu, als Kupferquelle CuBr und als Initiator Phenylethylbromid (PEBr) verwendet. Das Verhältnis Styrol:TMGqu:CuBr:PEBr beträgt 100:2:1:1, wobei ein Reaktionsansatz mit 190 mmol Styrol (19.8 g, 21.7 mL), 1.9 mmol CuBr (0.273 g), 3.8 mmol TMGqu (0.921 g) und 1.9 mmol PEBR (0.352 g, 0.259 mL) gewählt wird. Die Polymerisationstemperatur beträgt 110 °C und die Polymerisationsdauer 15 Minuten. Nachdem die Polymerisation durch Einfrieren gestoppt wurde, wird die Polymerisationslösung in etwas THF (ca. 5 mL) aufgenommen und mit THF (300 mL) über eine Säule aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eluiert (Säulengröße: ca. 4 cm Durchmesser und 10 cm Höhe). Die Lösung wird unter vermindertem Druck eingengt und die Polymerlösung mit etwas THF (ca. 5 mL) versetzt und in eisgekühltem Methanol (400 mL) gefällt. Das gefällte Polymer wird abgenutscht und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 1.3 g (7%);  $M_{n, GPC} = 1400$  g/mol,  $M_w/M_n = 1.17$ .

**Kinetiken für die Bestimmung von  $k_{akt}$ :** Für die Bestimmung von  $k_{akt}$  werden vier kinetische Studien mit unterschiedlichen Katalysatorkonzentrationen durchgeführt. Für eine solche kinetische Untersuchung wird zunächst CuBr und der Ligand in einem Schlenkkolben mit Magnetrührer vorgelegt. Dieser wird mit einem Septum verschlossen und durch drei Vakuum-Argon-Zyklen entgast. Anschließend werden 4 mL einer Styrollösung (Stammlösung: 0.7

mol, 72.8 g, 80 mL) mit einer Spritze zugegeben. Diese Styrollösung enthält 20 mmol/L frisch destilliertes *tert*-Butylhydroperoxid (BHP, 1.8 g/L; in Stammlösung: 144.2 mg, 160  $\mu$ L) und 12 mmol/L PS-Br (16.8 g/L; in Stammlösung: 1.3 g). Nach der Zugabe der Styrollösung wird das Reaktionsgemisch durch drei Freeze-Pump-Thaw-Zyklen entgast und bei 110 °C polymerisiert. In unterschiedlichen Zeitintervallen werden mit der Spritze Proben (0.1 mL) für die GPC-Analyse gezogen. Die Katalysatorkonzentrationen betragen 1.0 (0.6 mg CuBr; 1.9 mg TMGqu/1.9 mg DMEGqu), 2.0 (1.2 mg CuBr; 3.9 mg TMGqu/3.8 mg DMEGqu), 3.0 (1.7 mg CuBr; 5.8 mg TMGqu/5.8 mg DMEGqu) und 4.0 mmol/L (2.3 mg CuBr; 7.8 mg TMGqu/7.7 mg DMEGqu). Bei Katalysatorkonzentrationen von 1.0 und 2.0 mmol/L werden dabei nach 5, 10, 15, 20, 25 und 30 Minuten und bei Katalysatorkonzentrationen von 3.0 und 4.0 mmol/L nach 4, 6, 8, 10, 12 und 14 Minuten Proben gezogen.

#### 9.9.4 Bestimmung der Gleichgewichtskonstante des Atomtransfers ( $K_{ATRP}$ )

Die Bestimmung der Gleichgewichtskonstante des Atomtransfers erfolgt mittels UV-Vis-Spektroskopie. Für die zeitliche Verfolgung der Absorption dient dabei eine faseroptische Quarz-Tauchsonde, die an eine speziell angefertigte Messzelle mit Schlenk-Hahn und Septum versehen mit einem Magnetrührer gasdicht geschraubt wird. Zur Messvorbereitung wird diese Messzelle durch fünf Vakuum-Argon-Zyklen entgast. Anschließend werden in einer Glove-Box 10 mL einer Acetonitril-Lösung mit 0.05 mmol CuBr (7.2 mg) und 0.1 mmol des Liganden (24.2 mg TMGqu; 24.0 mg DMEGqu) hergestellt und mit einer gasdichten Spritze in die Messzelle überführt. Vor Beginn der Messung wird die Absorption bei der entsprechenden Wellenlänge (935 nm für TMGqu:  $\epsilon_{935} = 437 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ; 945 nm für DMEGqu:  $\epsilon_{945} = 345 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) auf Null gestellt. Kurz nach Beginn der Messung werden unter Rühren 6-10  $\mu$ L ( $\sim$ 0.05 mmol) PEBr mit einer Mikroliterspritze in die Lösung injiziert, wonach man einen Anstieg der Absorption beobachten kann. Nach 90 Minuten wird die Messung beendet. Nachdem die Absorption in die Konzentration an Kupfer(II)-Komplex umgerechnet wird, erfolgt die Auswertung nach Literaturmethoden.<sup>[42]</sup>



---

## Literaturverzeichnis

---

- [1] A. Hädener, H. Kaufmann, *Grundlagen der Organischen Chemie*, Birkhäuser Verlag, Basel, **2006**.
- [2] H.-G. Elias, *Makromoleküle, Band 3*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [3] H.-G. Elias, *Polymere von Monomeren und Makromolekülen zu Werkstoffen*, UTB, Stuttgart, **1996**.
- [4] B. Tietke, *Makromolekulare Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [5] O. Schwarz, F.-W. Ebeling, H. Huberth, H. Schirber, N. Schlör, *Kunststoffkunde: Aufbau, Eigenschaften, Verarbeitung, Anwendungen der Thermoplaste, Duroplaste und Elastomere*, Vogel, Würzburg, **2005**.
- [6] D. V. Rosanto, D. V. Rosanto, *Reinforced Plastics Handbook*, Elsevier, Oxford, **2004**.
- [7] N. Mills, *Plastics: Microstructure and Engineering Applications*, Elsevier, Oxford, **2005**.
- [8] B. Carlowitz, *Kunststoff-Tabellen*, Hanser, München, **1995**.
- [9] P. Elsner, P. Eyerer, T. Hirth, H. Domininghaus, *Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften*, Springer, Berlin und Heidelberg, **2005**.
- [10] M. Buback, A. M. van Herk, *Radical Polymerisation: Kinetics and Mechanism*, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
- [11] A. H. E. Müller, K. Matyjaszewski, *Controlled and Living Polymerization: From Mechanism to Application*, Wiley-VCH, Weinheim, **2009**.
- [12] K. Matyjaszewski, *Overview. Fundamentals of Controlled / "Living" Radical Polymerization*, ACS Symposium Series, Am. Chem. Soc. **1998**.
- [13] K. Matyjaszewski, *Controlled/Living Radical Polymerization. Progress in ATRP, NMP, and RAFT*, ACS Symposium Series, Am. Chem. Soc. **2000**.
- [14] T. Fukuda, T. Terauchi, A. Goto, K. Ohno, Y. Tsujii, T. Miyamoto, *Macromolecules* **1996**, 29, 6393.
- [15] C. G. Wetter, *Der „Persistent Radical Effect“ in der organischen Synthese und in der Polymerchemie*, Cuvillier Verlag, Göttingen, **2004**.
- [16] H. Fischer, *J. Polym. Sci. A, Polym. Chem.* **1999**, 37, 1885.
- [17] C. J. Hawker, A.W. Bosman, E. Harth, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 3661.

- [18] J. Chiefari, Y. K. Chong, F. Ercole, J. Kristina, J. Jeffery, T. P. T. Le, R. T. A. Mayadunne, G. F. Meijs, C. L. Moad, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Macromolecules* **1998**, *31*, 5559.
- [19] G. Moad, J. Chiefari, Y. K. Chong, J. Krstina, R. T. H. Mayadunne, A. Postma, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Polym. Int.* **2000**, *49*, 993.
- [20] S. Garnier, A. Laschewski, *Macromolecules* **2005**, *38*, 7580.
- [21] C. Barner-Kowollik, *Handbook of RAFT Polymerization*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [22] K. Matyjaszewski, *Controlled/Living Radical Polymerization: From Synthesis to Materials*, ACS Symposium Series, Am. Chem. Soc. **2006**.
- [23] J.-S. Wang, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5614.
- [24] K. Mato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Macromolecules* **1995**, *28*, 1721.
- [25] D. P. Curran, *Comprehensive Organic Synthesis*, Pergamon, New York, **1992**.
- [26] K. Matyjaszewski, T. P. Davis, *Handbook of Radical Polymerization*, Wiley-Interscience, Hoboken, **2002**.
- [27] C. Y. Lin, M. L. Coote, A. Gennaro, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12762.
- [28] A. A. Isse, A. Gennaro, C. Y. Lin, J. L. Hodgson, M. L. Coote, T. J. Guliashvili, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 6254.
- [29] J. Xia, K. Matyjaszewski, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2921.
- [30] K. Matyjaszewski, *Controlled/Living Radical Polymerization. Progress in ATRP*, ACS Symposium Series, Am. Chem. Soc. **2009**.
- [31] W. A. Braunecker, N. V. Tsarevsky, A. Gennaro, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2009**, *42*, 6348.
- [32] N. V. Tsarevsky, K. Matyjaszewski, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2270.
- [33] H. Fischer, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3581.
- [34] H. Fischer, *Macromolecules* **1997**, *30*, 5666.
- [35] D. Greszta, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1996**, *29*, 7661.
- [36] K. Matyjaszewski, *Macromol. Symp.* **1996**, *111*, 47.
- [37] G. Litvinenko, A. H. E. Müller, *Macromolecules* **1997**, *30*, 1253.
- [38] K. Matyjaszewski, T. E. Patten, J. Xia, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 674.
- [39] A. Goto, T. Fukuda, *Prog. Polym. Sci.* **2004**, *29*, 329.
- [40] H. Fischer, P. Henning, *Acc. Chem. Res.* **1987**, *20*, 200.

- [41] H. Fischer, L. Radon, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1380; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1340.
- [42] W. Tang, N. V. Tsarevsky, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1598.
- [43] A. L. J. Beckwith, V. W. Bowry, K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4983.
- [44] A. L. J. Beckwith, V. W. Bowry, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 1632.
- [45] J. Chateaufneuf, J. Luszyk, K. U. Ingold, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 1629.
- [46] J. Gromada, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2002**, *35*, 6167.
- [47] K. Matyjaszewski, H.-J. Paik, P. Zhou, S. J. Diamanti, *Macromolecules* **2001**, *34*, 5125.
- [48] K. Matyjaszewski, B. Göbelt, H.-J. Paik, C. P. Horwitz, *Macromolecules* **2001**, *34*, 430.
- [49] W. Tang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2006**, *39*, 4953.
- [50] W. Tang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2007**, *40*, 1858.
- [51] A. K. Nanda, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2003**, *36*, 8222.
- [52] A. K. Nanda, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2003**, *36*, 1487.
- [53] T. Pintauer, P. Zhou, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8196.
- [54] G. Chambard, B. Klumpermann, A. L. German, *Macromolecules* **2000**, *33*, 4417.
- [55] K. Ohno, A. Goto, T. Fukuda, J. Xia, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1998**, *31*, 2699.
- [56] T. Pintauer, W. Braunecker, E. Collange, R. Poli, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2004**, *37*, 2679.
- [57] F. Seeliger, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2009**, *42*, 6050.
- [58] C.-H. Peng, J. Kong, F. Seeliger, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2011**, *44*, 7546.
- [59] S. W. Skene, J. C. Scaiano, N. A. Listigovers, P. M. Kazmaier, M. K. Georges, *Macromolecules* **2000**, *33*, 5065.
- [60] J. Qui, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1997**, *30*, 5643.
- [61] J.-L. Wang, T. Grimaud, D. A. Shipp, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1998**, *31*, 1527.
- [62] K. A. Davis, H.-J. Paik, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1999**, *32*, 1767.
- [63] H. Mori, A. H. E. Müller, *Prog. Polym. Sci.* **2003**, *28*, 1403.
- [64] M. Teodorescu, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1999**, *32*, 4826.
- [65] D. Neugebauer, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2003**, *36*, 2598.
- [66] K. Matyjaszewski, S. M. Jo, H.-J. Paik, S. G. Gaynor, *Macromolecules* **1997**, *30*, 6398.

- [67] T. E. Patten, K. Matyjaszewski, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 901.
- [68] K. Matyjaszewski, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3095.
- [69] M. Ouchi, T. Terashima, M. Sawamoto, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 4963.
- [70] F. di Lena, K. Matyjaszewski, *Prog. Polym. Sci.* **2010**, *35*, 959.
- [71] K. Davis, J. O'Malley, H.-J. Paik, K. Matyjaszewski, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **1997**, *38*, 687.
- [72] N. V. Tsarevsky, W. A. Braunecker, K. Matyjaszewski, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 3212.
- [73] W. A. Braunecker, T. Pintauer, N. V. Tsarevsky, G. Kickelbick, K. Matyjaszewski, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 916.
- [74] W. A. Braunecker, N. V. Tsarevsky, T. Pintauer, R. R. Gil, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2005**, *38*, 4081.
- [75] Y. A. Kabachii, S. Y. Kochev, L. M. Bronstein, I. B. Blagodatskikh, P. M. Valetsky, *Polymer Bulletin* **2003**, *50*, 271.
- [76] J. A. M. Brandts, P. van de Geijn, E. E. van Faassen, J. Boersma, G. van Koten, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *584*, 246.
- [77] S. Maria, F. Stoffelbach, J. Mata, J.-C. Daran, P. Richard, R. Poli, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5946.
- [78] E. Le Grogne, J. Claverie, R. Poli, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9513.
- [79] K. Kotani, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules* **1999**, *32*, 2420.
- [80] H. Uegaki, Y. Kotani, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *ACS Symp. Ser.* **2000**, *760*, 196.
- [81] Y. Kotani, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules* **1999**, *32*, 6877.
- [82] K. Matyjaszewski, M. Wei, J. Xia, N. E. McDermott, *Macromolecules* **1997**, *30*, 8161.
- [83] T. Ando, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules* **1997**, *30*, 4507.
- [84] R. K. O'Reilly, V. C. Gibson, A. J. P. White, D. J. Williams, *Polyhedron* **2004**, *23*, 2921.
- [85] M. Teodorescu, S. G. Gaynor, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2000**, *33*, 2335.
- [86] M. Ishio, M. Katsube, M. Ouchi, M. Sawamoto, Y. Inoue, *Macromolecules* **2009**, *42*, 188.
- [87] Y. Wang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2010**, *43*, 4003.
- [88] F. Simal, A. Demonceau, A. F. Noels, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 559; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 538.
- [89] M. Kamigaito, Y. Watanabe, T. Ando, M. Sawamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9994.

- [90] M. Haas, E. Solari, Q. T. Nguyen, S. Gautier, R. Scopelliti, K. Severin, *Adv. Synth. Cat.* **2006**, *348*, 439.
- [91] W. A. Braunecker, Y. Itami, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2005**, *38*, 9402.
- [92] W. A. Braunecker, W. C. Brown, B. C. Morelli, W. Tang, R. Poli, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2007**, *40*, 8576.
- [93] V. Percec, B. Barboiu, A. Neumann, J. C. Ronda, M. Zhao, *Macromolecules* **1996**, *29*, 3665.
- [94] G. Moineau, C. Granel, P. Dubois, R. Jérôme, P. Teyssié, *Macromolecules* **1998**, *31*, 542.
- [95] B. Wang, Y. Zhuang, X. Luo, S. Xu, X. Zhou, *Macromolecules* **2003**, *36*, 9684.
- [96] C. Granel, P. Dubois, R. Jérôme, P. Teyssié, *Macromolecules* **1996**, *29*, 8576.
- [97] H. Uegaki, Y. Kotani, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules* **1997**, *30*, 2249.
- [98] H. Uegaki, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *J. Polym. Sci. A, Polym. Chem.* **1999**, *37*, 3003.
- [99] G. Moineau, M. Minet, P. Dubois, P. Teyssié, T. Senninger, R. Jérôme, *Macromolecules* **1999**, *32*, 27.
- [100] T. E. Patten, J. Xia, T. Abernathy, K. Matyjaszewski, *Science* **1996**, *272*, 866.
- [101] P. Lecomte, I. Drapier, P. Dubois, P. Teyssié, R. Jérôme, *Macromolecules* **1997**, *30*, 7631.
- [102] T. Pintauer, K. Matyjaszewski, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1155.
- [103] W. Tang, Y. Kwak, W. Braunecker, N. V. Tsarevski, M. L. Coote, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10702.
- [104] K. Matyjaszewski, M. Wei, J. Xia, S. G. Gaynor, *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199*, 2289.
- [105] K. Davis, J. O'Malley, H.-J. Paik, K. Matyjaszewski, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **2008**, *38*, 687.
- [106] T. Pintauer, K. Matyjaszewski, *Structural and Mechanistic Aspects of Copper Catalyzed Atom Transfer Radical Polymerization*, in *Topics in Organometallic Chemistry* **2009**, *26*, 221.
- [107] J.-S. Wang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1995**, *28*, 7901.
- [108] J. Xia, T. Johnson, S. G. Gaynor, K. Matyjaszewski, J. DeSimone, *Macromolecules* **1999**, *32*, 4802.
- [109] M. Desterac, J. M. Bessiere, B. Boutevin, *Macromol. Rapid Commun.* **1997**, *18*, 967.
- [110] G. L. Cheng, C. P. Hu, S. K. Ying, *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, *20*, 303.

- [111] J. Xia, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1997**, *30*, 7697.
- [112] J. Xia, X. Zhang, K. Matyjaszewski, *ACS Symp. Ser.* **2000**, *760*, 207.
- [113] G. M. DiRenzo, M. Messerschmidt, R. Mülhaupt, *Macromol. Rapid Commun.* **1998**, *19*, 381.
- [114] D. M. Haddleton, C. B. Jasieczek, M. J. Hannon, A. J. Shooter, *Macromolecules* **1997**, *30*, 2190.
- [115] A. J. Amass, C. A. Wyres, E. Colclough, I. M. Hohn, *Polymer* **1999**, *41*, 1697.
- [116] A. J. Clark, G. M. Battle, A. M. Heming, D. M. Haddleton, G. H. Wongtap, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 3807.
- [117] D. M. Haddleton, D. J. Duncalf, D. Kukulj, M. C. Crossman, S. G. Jackson, S. A. F. Bon, A. J. Clark, A. J. Shooter, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1799.
- [118] A. J. Clark, D. J. Duncalf, R. P. Filik, D. M. Haddleton, A. Bridge, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 2003.
- [119] J. Xia, X. Zhang, K. Matyjaszewski, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1999**, *80*, 453.
- [120] G. Kickelbick, K. Matyjaszewski, *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, *20*, 341.
- [121] J. Xia, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1999**, *32*, 2434.
- [122] B. Göbelt, K. Matyjaszewski, *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 1619.
- [123] J. Xia, S. G. Gaynor, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1998**, *31*, 5958.
- [124] J. Xia, X. Zhang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1999**, *32*, 3531.
- [125] J. Gromada, J. Spanswick, K. Matyjaszewski, *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, *205*, 551.
- [126] Y. Inoue, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2004**, *37*, 4014.
- [127] A. S. Brar, S. Kaur, *J. Polym. Sci. A, Polym. Chem.* **2005**, *43*, 5906.
- [128] Y. Yamamura, K. Matyjaszewski, *J. Polym. Sci. A, Polym. Chem.* **2008**, *46*, 2015.
- [129] J. T. Rademacher, M. Braun, M. E. Pallack, W. J. Brittain, W. J. Simonsick Jr., *Macromolecules* **2000**, *33*, 284.
- [130] N. V. Tsarevsky, W. A. Braunecker, W. Tang, S. J. Brooks, K. Matyjaszewski, G. R. Weisman, E. H. Wong, *J. Mol. Catal. A, Chem.* **2006**, *257*, 132.
- [131] J. Qiu, K. Matyjaszewski, L. Thonin, C. Amatore, *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 1625.
- [132] S. Enthaler, K. Junge, M. Beller, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3363; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3317.
- [133] G. Wang, X. Zhu, J. Zhu, Z. Cheng, *J. Polym. Sci. A, Polym. Chem.* **2006**, *44*, 483.
- [134] V. C. Gibson, R. K. O'Reilly, W. Reed, D. F. Wass, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Commun.* **2002**, 1850.

- [135] V. C. Gibson, R. K. O'Reilly, D. F. Wass, A. J. P. White, D. J. Williams, *Macromolecules* **2003**, *36*, 2591.
- [136] R. K. O'Reilly, M. P. Shaver, V. C. Gibson, A. J. P. White, *Macromolecules* **2007**, *40*, 7441.
- [137] M. P. Shaver, L. E. N. Allen, V. C. Gibson, *Organometallics* **2007**, *26*, 4725.
- [138] L. E. N. Allen, M. R. Perry, M. P. Shaver, *Prog. Polym. Sci.* **2012**, *37*, 127.
- [139] K. M. Smith, W. S. Neil, A. S. Abd-El-Aziz, *Macromol. Chem. Phys.* **2010**, *211*, 10.
- [140] M. Hurtgen, C. Detrembleur, C. Jérôme, *Polymer Rev.* **2011**, *51*, 187.
- [141] A. Gridnev, *J. Polym. Sci. A, Polym. Chem.* **2000**, *37*, 1753.
- [142] A. Gridnev, D. Ittel, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3611.
- [143] L. E. N. Allen, M. P. Shaver, A. J. P. White, V. C. Gibson, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 8963.
- [144] M. P. Shaver, L. E. N. Allen, H. S. Rzepa, V. C. Gibson, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1263; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1241.
- [145] M. P. Johansson, M. Swart, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 8419.
- [146] V. C. Gibson, R. K. O'Reilly, D. F. Wass, A. J. P. White, D. J. Williams, *Dalton Trans.* **2003**, 2824.
- [147] R. Ferro, S. Milione, V. Bertolasi, C. Capacchione, A. Grassi, *Macromolecules* **2007**, *40*, 8544.
- [148] S. Niibayashi, H. Hayakawa, R.-H. Jin, H. Nagashima, *Chem. Commun.* **2007**, 1855.
- [149] M. Kawamura, Y. Sunada, H. Kai, N. Koike, A. Hamada, H. Hayakawa, R.-H. Jin, H. Nagashima, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 2086.
- [150] K. Ibrahim, K. Yliheikkilä, A. Abu-Surrah, B. Löfgren, K. Lappalainen, M. Leskelä, T. Repo, J. Sepälä, *Eur. Polym. J.* **2004**, *40*, 1095.
- [151] K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2012**, *45*, 4015.
- [152] M. Destarac, *Macromol. React. Eng.* **2010**, *4*, 165.
- [153] W. A. Braunecker, K. Matyjaszewski, *J. Mol. Cat. A, Chem.* **2006**, *254*, 155.
- [154] J. Xia, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1999**, *32*, 5199.
- [155] K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1998**, *31*, 4710.
- [156] A. E. Acar, M. B. Bagci, L. J. Mathias, *Macromolecules* **2000**, *33*, 7700.
- [157] G. Moineau, P. Dubois, R. Jérôme, T. Senninger, P. Teyssié, *Macromolecules* **1998**, *31*, 545.
- [158] X.-P. Chen, K. Y. Qiu, *Polym. Int.* **2000**, *49*, 1529.
- [159] J. Gromada, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2001**, *34*, 7664.

- [160] K. Min, W. Jakubowski, K. Matyjaszewski, *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27*, 594.
- [161] H. Tang, M. Radosz, Y. Shen, *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27*, 1127.
- [162] K. Min, H. Gao, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3825.
- [163] W. Jakubowski, K. Min, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2006**, *39*, 39.
- [164] W. Jakubowski, K. Matyjaszewski, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4594; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4482.
- [165] K. Min, H. Gao, K. Matyjaszewski, *Macromolecules*. **2007**, *40*, 1789.
- [166] K. Matyjaszewski, W. Jakubowski, K. Min, W. Tang, J. Huang, W. A. Braunecker, N. V. Tsarevsky, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, *103*, 15309.
- [167] A. Plichta, W. Li, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2009**, *42*, 2330.
- [168] L. Zhang, J. Miao, Z. Cheng, X. Zhu, *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31*, 275.
- [169] P. W. N. M. van Leeuwen, *Homogenous Catalysis Understanding the ART*, Kluwer Academic Press, Dordrecht, **2004**.
- [170] A. Behr, P. Neubert, *Applied Homogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2012**.
- [171] A. Togni, L. M. Venanzi, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 517; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 497.
- [172] S. Patai, *The Chemistry of amidines and imidates*, Wiley, Chichester, **1991**.
- [173] J. Sundermeyer, V. Raab, E. Gautchenova, U. Garrelts, N. Abacilar, K. Harms, *The Chemistry of Superbasic Guanidines in Activating Unreactive Substrates - The Role of Secondary Interactions*, Wiley-VCH, Weinheim, **2009**.
- [174] R. Longhi, R. S. Drago, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 11.
- [175] S. Pohl, M. Harmjanz, W. Schneider, G. Saak, G. Henkel, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3473.
- [176] H. Wittmann, A. Schorm, J. Sundermann, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **2000**, *626*, 1583.
- [177] W. Kantlehner, E. Haug, W. W. Mergen, P. Speh, T. Maier, J. J. Kapassakalidis, H.-J. Bräuner, H. Hagen, *Liebigs Ann. Chem.* **1984**, *1*, 108.
- [178] A. Peters, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 5907.
- [179] S. Pohl, M. Harmjanz, J. Schneider, W. Saak, G. Henkel, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *311*, 106.
- [180] S. Herres-Pawlis, A. Neuba, O. Seewald, T. Seshadri, H. Egold, U. Flörke, G. Henkel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 4879.
- [181] V. Raab, J. Kipke, R. M. Gschwind, J. Sundermeyer, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1682.
- [182] V. Raab, J. Kipke, O. Burghaus, J. Sundemeyer, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6964.

- [183] A. Maronna, E. Bindewald, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 1302.
- [184] A. Hoffmann, J. Börner, U. Flörke, S. Herres-Pawlis, *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 1185.
- [185] R. Wortmann, A. Hoffmann, J. Börner, R. Haase, U. Flörke, S. Herres-Pawlis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 64.
- [186] 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.* **2010**, 2367.
- [187] I. dos Santos Vieira, S. Herres-Pawlis, *Z. Naturforsch.* **2012**, *67B*, 320.
- [188] P. J. Bailey, S. Pace, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *214*, 91.
- [189] S. Herres-Pawlis, Dissertation, Universität Paderborn, **2004**.
- [190] O. Bienemann, A. Hoffmann, S. Herres-Pawlis, *Rev. Inorg. Chem.* **2011**, *31*, 83.
- [191] 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.* **2008**, *120*, 88; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 82.
- [192] E. Gaoutchenova, Dissertation, Universität Marburg, **2006**.
- [193] 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.
- [194] J. England, M. Martinho, E. R. Farquhar, J. R. Frisch, E. L. Bominaar, E. Münck, L. Que Jr., *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3676; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3622.
- [195] D. Janardanan, Y. Wang, P. Schyman, L. Que Jr., S. Shaik, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 3414; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3342.
- [196] I. dos Santos Vieira, S. Herres-Pawlis, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 765.
- [197] R. Wortmann, U. Flörke, B. Sarkar, U. Maheshwari, G. Gescheidt, S. Herres-Pawlis, G. Henkel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 121.
- [198] D. Petrovic, L. M. R. Hill, P. G. Jones, W. B. Tolman, M. Tamm, *Dalton Trans.* **2008**, 887.
- [199] S. H. Oakley, M. P. Coles, P. B. Hitchcock, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 3154.
- [200] O. Bienemann, Masterarbeit, Universität Paderborn, **2009**.
- [201] O. Bienemann, R. Haase, U. Flörke, A. Döring, D. Kuckling, S. Herres-Pawlis, *Z. Naturforsch.* **2010**, *65b*, 798.
- [202] N. Foroughifar, K. T. Leffek, Y. Gu Lee, *Can. J. Chem.* **1993**, *71*, 164.
- [203] H. Wittmann, Dissertation, Universität Marburg, **2000**.
- [204] L. Yang, D. R. Powell, R. P. Houser, *Dalton Trans.* **2007**, 955.

- [205] A. W. Addison, T. Nageswara Rao, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1349.
- [206] R. S. Cahn, C. Ingold, V. Prelog, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 413; *Angew. Chem.* **1966**, *5*, 385.
- [207] A. von Zelewsky, *Stereochemistry of Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, Chichester, **1996**.
- [208] L. Sohncke, *Entwicklung einer Theorie der Kristallstruktur*, Braun, Leipzig, **1879**.
- [209] D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, 93<sup>rd</sup> Edition, CRC Press, Boca Raton, **2012**.
- [210] V. Raab, K. Harms, J. Sundermeyer, B. Kovacevic, Z.B. Maksic, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 8790.
- [211] R. Haase, Masterarbeit, Universität Paderborn, **2006**.
- [212] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441.
- [213] M. Munakata, S. Kitagawa, A. Asahara, H. Masuda, *Bull. Chem. Jpn.* **1987**, *60*, 1927.
- [214] P. J. Burke, K. Henrick, D. R. McMillin, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1881.
- [215] J. Lad, S. Harrisson, G. Mantovani, D. M. Haddleton, *Dalton Trans.* **2003**, 4175.
- [216] W. Massa, S. Dehghanpour, K. Jahani, *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 2872.
- [217] L. Kepert, *Inorganic Stereochemistry*, Springer-Verlag, Berlin, **1982**.
- [218] J. R. Gispert, *Coordination Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [219] A. R. Rossi, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.*, **1975**, *14*, 365.
- [220] J. Börner, U. Flörke, K. Huber, A. Döring, D. Kuckling, S. Herres-Pawlis, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 2362.
- [221] R. Haase, Dissertation, Universität Paderborn **2010**.
- [222] C. O'Sullivan, G. Murphy, B. Murphy, B. Hathaway, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1835.
- [223] F. S. Stephens, P. A. Tucker, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 2293.
- [224] M. A. Khan, D. G. Tucker, *Acta Cryst.* **1981**, *B37*, 1409.
- [225] J.-Y. Miao, *Acta Cryst.* **2005**, *E61*, m1981.
- [226] R. Nicholson, I. Shain, *Anal. Chem.* **1964**, *36*, 706.
- [227] R. Nicholson, I. Shain, *Anal. Chem.* **1965**, *37*, 178.
- [228] R. Poli, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5180; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 5058.
- [229] A. Mittal, S. Sivaram, *J. Polym. Sci. A, Polym. Chem.* **2005**, *43*, 4996.
- [230] J. Queffelec, S. G. Gaynor, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2000**, *33*, 8629.
- [231] V. Reces, B. Barboin, T. K. Bera, M. van der Sluit, R. B. Grubbs, J. M. J. Fréchet, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 4776.

- [232] J. Schier, Masterarbeit, Universität Paderborn, **2012**.
- [233] H. Zhang, B. Klumperman, W. Ming, H. Fischer, R. van Linde, *Macromolecules* **2001**, *34*, 6169.
- [234] A. Jesser, S. Binder, U. Flörke, M. Gnida, A. Goos, R. Haase, A. Hoffmann, B. Lebsanft, W. Meyer-Klaucke, M. Rübhausen, I. dos Santos Vieira, S. Herres-Pawlis, *eingereicht*.
- [235] J. P. Perdew, *Phys. Rev.* **1986**, *B33*, 8822; *Phys. Rev.* **1986**, *B34*, 7406.
- [236] A. D. Becke, *Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [237] J. M. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 146401.
- [238] C. J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models (2<sup>nd</sup> Edition)*, John Wiley & Sons, Chichester, **2004**.
- [239] Gaussian 03, Revision E.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.
- [240] A. Neuba, R. Haase, M. Bernard, U. Flörke, S. Herres-Pawlis, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **2008**, *634*, 2511.
- [241] M. Kawahata, K. Yamaguchi, T. Ito, T. Ishikawa, *Acta Cryst.* **2006**, *E62*, o3301.
- [242] J. England, Y. Guo, K. M. Van Hoven, M. A. Cranswick, G. T. Rohde, E. L. Bominaar, E. Münck, L. Que, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11880.
- [243] O. Bienemann, A.-K. Froin, I. dos Santos Vieira, R. Wortmann, A. Hoffmann, S. Herres-Pawlis, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **2012**, *638*, 1683.
- [244] R. Wortmann, Dissertation, Universität Paderborn, **2011**.

- [245] H. Wittmann, V. Raab, A. Schorm, J. Plackmeyer, J. Sundermeyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1937.
- [246] D. Petrovic, T. Bannenberg, S. Randoll, P. G. Jones, M. Tamm, *Dalton Trans.* **2007**, 2812.
- [247] T. Glöge, D. Petrovic, C. G. Hrib, C. Danilinc, E. Herdtweck, P. G. Jones, M. Tamm, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **2010**, 636, 2303.
- [248] M. Tamm, D. Petrovic, S. Randoll, S. Beer, T. Bannenberg, P. G. Jones, J. Grunenberg, *Org. Biomol. Chem.* **2007**, 5, 523.
- [249] J. C. A. Boeyens, S. M. Dobson, R. C. M. Mboweni, *Acta Cryst.* **1991**, C47, 186.
- [250] G. Kickelbick, T. Pintauer, K. Matyjaszewski, *New J. Chem.* **2002**, 26, 462.
- [251] T. Pintauer, U. Reinöhl, M. Feth, H. Bertagnolli, K. Matyjaszewski, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2082.
- [252] A. F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [253] K. D. Karlin, J. C. Hayes, S. Juen, J. P. Hutchinson, J. Zubieta, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 4106.
- [254] W. T. Eckenhoff, T. Pintauer, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 5844.
- [255] K. Schröder, R. T. Mathers, J. Buback, D. Konkolewicz, A. J. D. Magenau, K. Matyjaszewski, *ACS Macro Lett.* **2012**, 1, 1037.
- [256] E. Akin, Dissertation, Universität Paderborn, **2010**.
- [257] J. Börner, Dissertation, Universität Paderborn, **2009**.
- [258] J. Börner, I. dos Santos Vieira, M. D. Jones, A. Döring, D. Kuckling, U. Flörke, S. Herres-Pawlis, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 4441.
- [259] B. C. K. Chan, M. C. Baird, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, 357, 2776.
- [260] G. J. Britovsek, J. England, A. J. P. White, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 8125.
- [261] K. Nienkemper, V. V. Kotov, G. Kehr, G. Erker, R. Fröhlich, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 366.
- [262] P. Shejwalkar, N. P. Rath, E. B. Bauer, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 7617.
- [263] P. Roquette, C. König, O. Hübner, E. Kaifer, M. Enders, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 4770.
- [264] S. Herres-Pawlis, R. Haase, E. Akin, U. Flörke, G. Henkel, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **2008**, 634, 295.
- [265] K. Schwetlick, *Organikum: Organisch – chemisches Grundpraktikum*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.

- [266] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **1990**, *A46*, 467.
- [267] G. M. Sheldrick, *SHELXL*, Universität Göttingen, Göttingen, **1997**.
- [268] G. M. Sheldrick, *International Tables for X-ray Crystallography*, Kluwer Academic: Dordrecht, The Netherlands, **1997**.
- [269] G. M. Sheldrick, *SHELXTL Release 5.1*, Software Reference Manual, Bruker AXS: Madison, Wisconsin, **1997**.
- [270] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Cryst.* **2009**, *42*, 339.
- [271] TURBOMOLE V6.1, Universität Karlsruhe und Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Turbomole GmbH (seit 2007), **2009**.
- [272] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *242*, 652.
- [273] <http://chemie.uni-paderborn.de/en/research/oc/ak-kuckling/ausstattung/>, Stand: 20.11.2012.
- [274] M. Newcomb, J. M. Timko, D. M. Walba, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6392.
- [275] H. Scheytza, O. Rademacher, H.-U. Reißig, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 2373.
- [276] J. Sienkiewicz, E. Goss, A. Stanczak, *Pol. J. Chem.* **1990**, *64*, 70.
- [277] J. Cai, J. Myrczek, H. Chun, I. Bernal, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 4155.
- [278] M. Schatz, M. Leibold, S. P. Foxon, M. Weitzer, F. W. Heinemann, F. Hampel, O. Walter, S. Schindler, *Dalton Trans.* **2003**, 1480.
- [279] D. Utz, S. Kisslinger, F. Hampel, S. Schindler, *J. Inorg. Biochem.* **2008**, *102*, 1236.
- [280] G. J. Kubas, *Inorg. Synth.* **1979**, *19*, 60.
- [281] G. Brauer, *Handbuch der anorganischen Chemie, Kupfer, Teil B*, Verlag Chemie, Weinheim, **1958**.
- [282] R. Keller, H. Wycoff, *Inorg. Synth.* **1946**, *2*, 1.
- [283] B. Heyn, B. Hipler, *Anorganische Synthesechemie: Ein integriertes Praktikum*, Springer-Verlag, Berlin, **1990**.
- [284] K. S. Hagen, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5867.



## Anhang

Tabelle A1: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Komplexe K1, K2 und K3

Verbindung	K1	K2	K3
	[Cu(DMEGqu) <sub>2</sub> ]Cl·THF	[Cu(DMEGqu) <sub>2</sub> ]Br	[Cu(TMGPpy) <sub>2</sub> ]BF <sub>4</sub>
Identifikationscode	1229	1515	1791
Summenformel	C <sub>32</sub> H <sub>40</sub> ClCuN <sub>8</sub> O	C <sub>28</sub> H <sub>32</sub> BrCuN <sub>8</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>36</sub> BCuF <sub>4</sub> N <sub>8</sub>
Molare Masse [g/mol]	651.71	624.07	562.94
Temperatur [K]	173(2)	173(2)	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Orthorhombisch	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	<i>Cc</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
Gitterkonstanten	a = 8.394(1) b = 18.336(1) c = 20.450(2) α = 90 β = 90 γ = 90	a = 14.447(1) b = 8.455(1) c = 21.960(2) α = 90 β = 95.7(1) γ = 90	a = 10.263(1) b = 13.813(1) c = 19.350(1) α = 90 β = 94.2(1) γ = 90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	3147.4(3)	2669.0(3)	2735.6(3)
Formeleinheiten pro Zelle ( <i>Z</i> )	4	4	4
Dichte (berechnet [mg/m <sup>3</sup> ])	1.375	1.553	1.367
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.818	2.350	0.852
F(000)	1368	1280	1176
Kristallgröße [mm]	0.43 x 0.17 x 0.15	0.33 x 0.19 x 0.18	0.23 x 0.17 x 0.10
θ-Messbereich [°]	2.22 bis 25.50	2.79 bis 25.49	1.99 bis 25.50
Indexbereich	-10 ≤ h ≤ 10 -21 ≤ k ≤ 22 -19 ≤ l ≤ 24	-16 ≤ h ≤ 17 -9 ≤ k ≤ 10 -26 ≤ l ≤ 26	-12 ≤ h ≤ 11 -16 ≤ k ≤ 16 -23 ≤ l ≤ 23
Gemessene Reflexe	12121	8027	16503
Unabhängige Reflexe / R <sub>int</sub>	5529 / 0.0353	4447 / 0.0256	5082 / 0.0493
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Max. und Min.)	1.0000 und 0.88094	1.0000 und 0.85547	1.0000 und 0.84528
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F <sup>2</sup>	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F <sup>2</sup>	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F <sup>2</sup>
Daten / Restraints / Variablen	5529 / 0 / 392	4447 / 2 / 348	5082 / 0 / 329
Goodness-of-fit für F <sup>2</sup>	0.809	0.923	0.805
R <sub>1</sub> -Wert [I > 2σ(I)]	0.0327	0.0261	0.0350
wR <sub>2</sub> -Werte (sämtl. Daten)	0.0433	0.0442	0.0704
Restelektronendichte (Max. und Min.) [e.Å <sup>-3</sup> ]	0.432 und -0.298	0.398 und -0.280	0.612 und -0.323

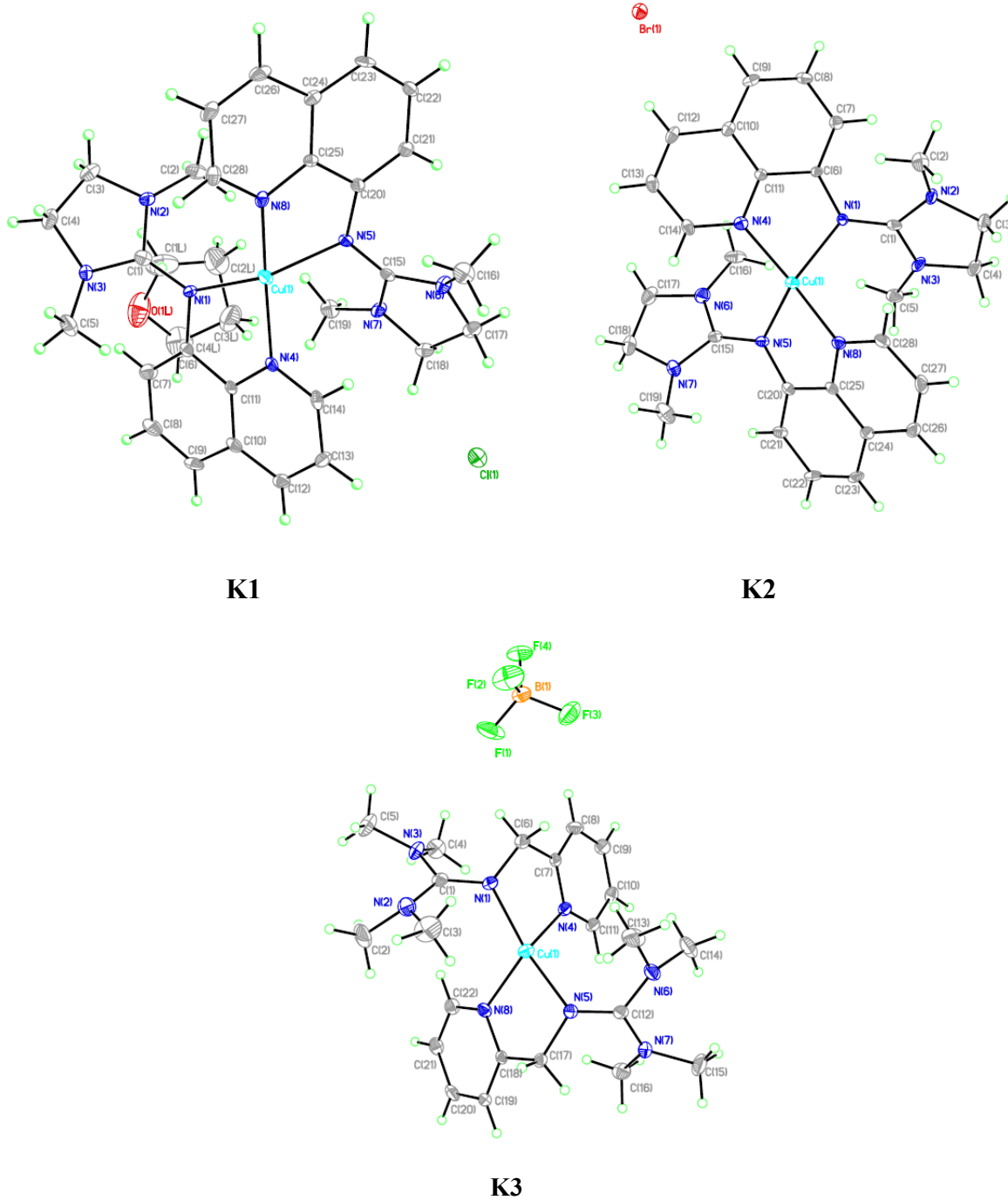
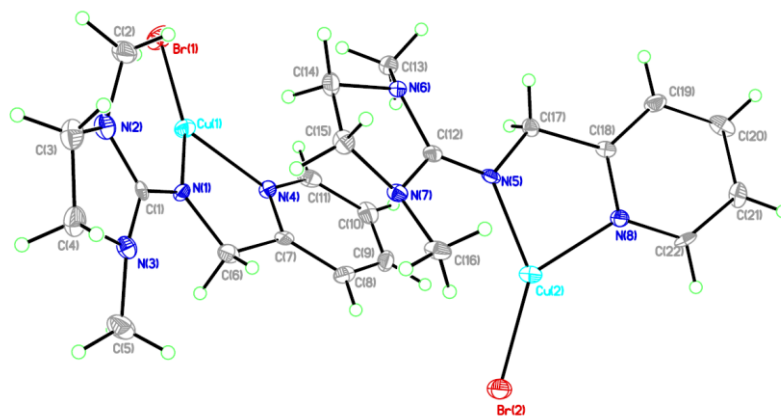


Abbildung A1: Molekülstrukturen von [Cu(DMEGqu)<sub>2</sub>]Cl·THF (K1), [Cu(DMEGqu)<sub>2</sub>]Br (K2) und [Cu(TMGPpy)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub> (K3). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

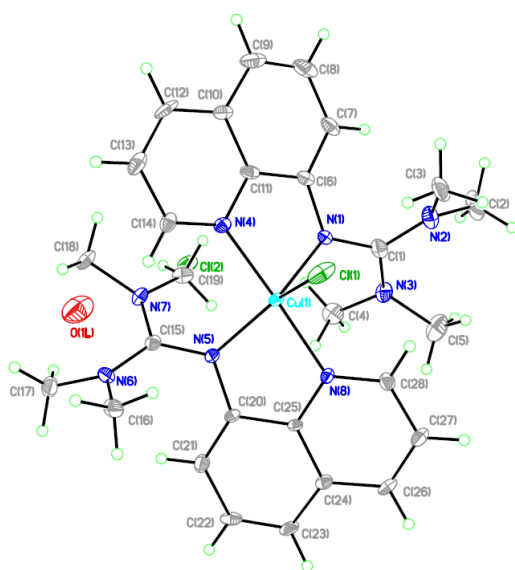
Tabelle A2: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Komplexe K4, K5 und K6

Verbindung	K4 [Cu(DMEGpy)Br]	K5 [Cu(TMGu) <sub>2</sub> Cl]Cl ·H <sub>2</sub> O <sup>a)</sup>	K6 [Cu(DMEGqu) <sub>2</sub> Cl]Cl ·MeCN
Identifikationscode	1703	2174	a1292
Summenformel	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> BrCuN <sub>4</sub>	C <sub>28</sub> H <sub>36</sub> Cl <sub>2</sub> CuN <sub>8</sub> O <sub>0.81</sub>	C <sub>30</sub> H <sub>35</sub> Cl <sub>2</sub> CuN <sub>9</sub>
Molare Masse [g/mol]	347.73	632.05	656.11
Temperatur [K]	173(2)	173(2)	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Orthorhombisch	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
Gitterkonstanten	a = 13.972(1) b = 8.013(1) c = 23.586(2) α = 90 β = 99.1(1) γ = 90	a = 13.124(1) b = 14.710(1) c = 15.632(1) α = 90 β = 90 γ = 90	a = 8.610(1) b = 17.926(1) c = 19.554(1) α = 90 β = 90 γ = 90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	2607.5(3)	3017.6(2)	3018.1(2)
Formeleinheiten pro Zelle (Z)	8	4	4
Dichte (berechnet [mg/m <sup>3</sup> ])	1.772	1.391	1.444
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	4.723	0.936	0.938
F(000)	1392	1318	1364
Kristallgröße [mm]	0.24 x 0.07 x 0.06	0.24 x 0.14 x 0.10	0.32 x 0.19 x 0.14
θ-Messbereich [°]	2.10 bis 25.50	2.03 bis 25.50	2.27 bis 25.50
Indexbereich	-16 ≤ h ≤ 16 -9 ≤ k ≤ 9 -28 ≤ l ≤ 28	-15 ≤ h ≤ 15 -17 ≤ k ≤ 17 -18 ≤ l ≤ 18	-10 ≤ h ≤ 10 -19 ≤ k ≤ 21 -23 ≤ l ≤ 23
Gemessene Reflexe	20124	24483	19132
Unabhängige Reflexe / R <sub>int</sub>	4842 / 0.0655	5607 / 0.0543	5616 / 0.0374
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Max. und Min.)	1.0000 und 0.63481	1.0000 und 0.69874	1.0000 und 0.91243
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F <sup>2</sup>	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F <sup>2</sup>	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F <sup>2</sup>
Daten / Restraints / Variablen	4842 / 0 / 311	5607 / 0 / 370	5616 / 0 / 384
Goodness-of-fit für F <sup>2</sup>	0.830	0.853	0.916
R <sub>1</sub> -Wert [I > 2σ(I)]	0.0353	0.0329	0.0276
wR <sub>2</sub> -Werte (sämtl. Daten)	0.0443	0.0569	0.0510
Restelektronendichte (Max. und Min.) [e.Å <sup>-3</sup> ]	0.923 und -0.659	0.830 und -0.343	0.438 und -0.354

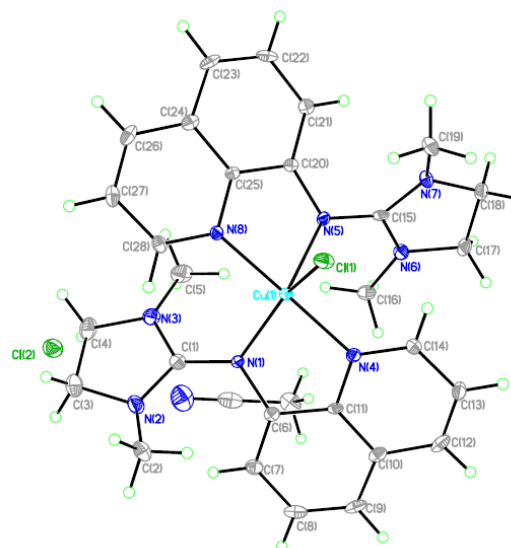
<sup>a)</sup> die Wasserstoffatome des Wassermoleküls konnten nicht gefunden werden



K4



K5



K6

Abbildung A2: Molekülstrukturen von [Cu(DMEGpy)Br] (K4), [Cu(TMGu)<sub>2</sub>Cl]Cl·H<sub>2</sub>O (K5) und [Cu(DMEGqu)<sub>2</sub>Cl]Cl·MeCN (K6). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle A3: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Komplexe K7, K8 und K9

Verbindung	K7	K8	K9
	[Cu(DMEGqu) <sub>2</sub> Br]Br ·MeCN	[Cu(TMGPpy) <sub>2</sub> ](Br) <sub>2</sub>	[Cu(DMEGpy) <sub>2</sub> Cl][CuCl <sub>2</sub> ]
Identifikationscode	1334	1989	1780
Summenformel	C <sub>30</sub> H <sub>35</sub> Br <sub>2</sub> CuN <sub>9</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>36</sub> Br <sub>2</sub> CuN <sub>8</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>32</sub> Cl <sub>3</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>8</sub>
Molare Masse [g/mol]	745.0	636.0	641.99
Temperatur [K]	173(2)	173(2)	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Orthorhombisch	Triklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
Gitterkonstanten	a = 8.756(1) b = 18.008(1) c = 19.882(1) $\alpha$ = 90 $\beta$ = 90 $\gamma$ = 90	a = 9.017(1) b = 9.982(1) c = 14.875(1) $\alpha$ = 77.4(1) $\beta$ = 86.6(1) $\gamma$ = 87.4(1)	a = 11.265(1) b = 11.777(1) c = 12.135(1) $\alpha$ = 114.5(1) $\beta$ = 104.1(1) $\gamma$ = 99.6(1)
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	3134.8(3)	1303.4(2)	1354.0(2)
Formeleinheiten pro Zelle (Z)	4	2	2
Dichte (berechnet [mg/m <sup>3</sup> ])	1.579	1.620	1.575
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	3.282	3.930	1.894
F(000)	1508	646	658
Kristallgröße [mm]	0.26 x 0.17 x 0.06	0.25 x 0.12 x 0.09	0.25 x 0.13 x 0.12
$\theta$ -Messbereich [°]	2.05 bis 25.50	2.25 bis 25.50	1.97 bis 25.50
Indexbereich	-8 ≤ h ≤ 10 -20 ≤ k ≤ 21 -24 ≤ l ≤ 24	-10 ≤ h ≤ 10 -12 ≤ k ≤ 11 -18 ≤ l ≤ 17	-13 ≤ h ≤ 13 -14 ≤ k ≤ 14 -14 ≤ k ≤ 14
Gemessene Reflexe	13711	11081	13335
Unabhängige Reflexe / R <sub>int</sub>	5753 / 0.0450	4817 / 0.0443	5037 / 0.0344
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Max. und Min.)	1.0000 und 0.76672	1.0000 und 0.73446	1.0000 und 0.91329
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F <sup>2</sup>	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F <sup>2</sup>	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F <sup>2</sup>
Daten / Restraints / Variablen	5753 / 12 (ISOR) / 384	4817 / 0 / 309	5037 / 0 / 323
Goodness-of-fit für F <sup>2</sup>	0.871	1.188	0.893
R <sub>1</sub> -Wert [I > 2σ(I)]	0.0386	0.0544	0.0301
wR <sub>2</sub> -Werte (sämtl. Daten)	0.0704	0.1783	0.0631
Restelektronendichte (Max. und Min.) [e.Å <sup>-3</sup> ]	1.056 <sup>a)</sup> und -0.447	1.378 <sup>b)</sup> und -0.699	0.332 und -0.535

<sup>a)</sup> die Restelektronendichte befindet sich im Raum; <sup>b)</sup> die Restelektronendichte ist am Cu(1)-Atom lokalisiert.

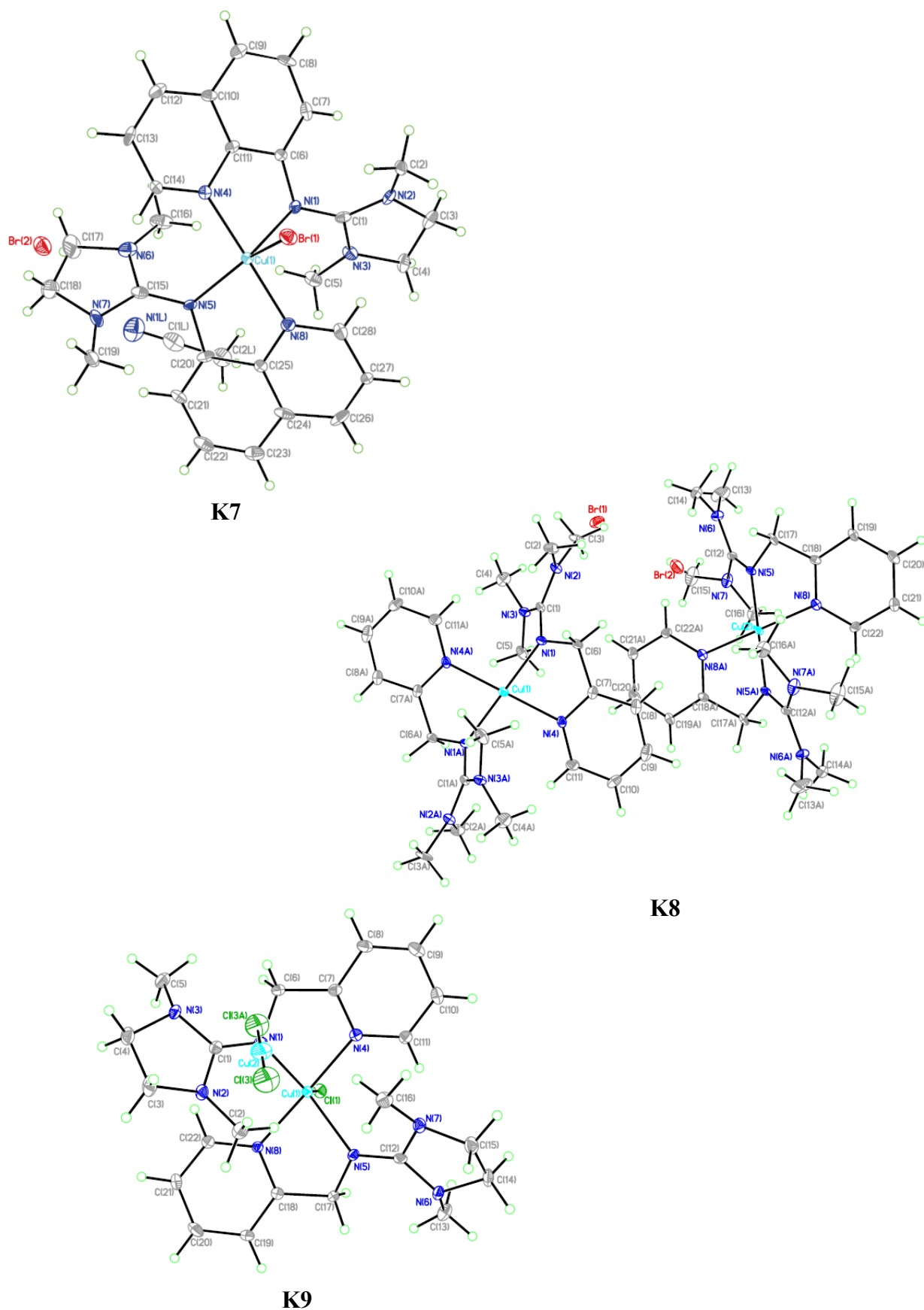


Abbildung A3: Molekülstrukturen von  $[\text{Cu}(\text{DMEGqu})_2\text{Br}]\text{Br}\cdot\text{MeCN}$  (K7),  $[\text{Cu}(\text{TMGpy})_2](\text{Br})_2$  (K8) und  $[\text{Cu}(\text{DMEGpy})_2\text{Cl}][\text{CuCl}_2]$  (K9). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle A4: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Komplexe K10, K11 und K12

Verbindung	K10	K11	K12
	[Cu(DMEGpy) <sub>2</sub> Br][CuBr <sub>2</sub> ]	[Cu(DMEGpy)Cl <sub>2</sub> ]	[Cu(DMEGd <sup>4</sup> pae)Cl]
Identifikationscode	1581	2055	a1145
Summenformel	C <sub>22</sub> H <sub>32</sub> Br <sub>3</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>8</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>2</sub> CuN <sub>4</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub> ClCuN <sub>4</sub>
Molare Masse [g/mol]	775.37	338.72	339.38
Temperatur [K]	173(2)	173(2)	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Orthorhombisch	Monoklin
Raumgruppe	C2/c	Pna2 <sub>1</sub>	P2 <sub>1</sub> /c
Gitterkonstanten	a = 22.783(2) b = 11.613(1) c = 22.834(3) α = 90 β = 113.6(2) γ = 90	a = 8.783(1) b = 10.793(1) c = 14.605(1) α = 90 β = 90 γ = 90	a = 11.465(1) b = 9.394(1) c = 15.581(1) α = 90 β = 107.8(1) γ = 90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	5536.4(10)	1384.5(2)	1597.4(2)
Formeleinheiten pro Zelle (Z)	8	4	4
Dichte (berechnet [mg/m <sup>3</sup> ])	1.860	1.625	1.411
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	5.894	1.950	1.528
F(000)	3064	692	720
Kristallgröße [mm]	0.22 x 0.11 x 0.07	0.13 x 0.09 x 0.04	0.41 x 0.11 x 0.04
θ-Messbereich [°]	2.13 bis 25.50	2.35 bis 25.49	2.57 bis 25.50
Indexbereich	-27 ≤ h ≤ 27 -14 ≤ k ≤ 12 -26 ≤ l ≤ 27	-10 ≤ h ≤ 10 -13 ≤ k ≤ 13 -17 ≤ l ≤ 17	-13 ≤ h ≤ 13 -11 ≤ k ≤ 10 -18 ≤ l ≤ 18
Gemessene Reflexe	15612	12453	11692
Unabhängige Reflexe / R <sub>int</sub>	5159 / 0.0532	2562 / 0.0491	2968 / 0.0440
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	Semiempirisch über Symmetrieäquiva- lente	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Max. und Min.)	1.0000 und 0.77982	1.0000 und 0.86294	1.0000 und 0.98579
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F <sup>2</sup>	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F <sup>2</sup>	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F <sup>2</sup>
Daten / Restraints / Variablen	5159 / 0 / 320	2562 / 1 / 165	2968 / 0 / 178
Goodness-of-fit für F <sup>2</sup>	0.854	0.893	0.842
R <sub>1</sub> -Wert [I > 2σ(I)]	0.0338	0.0251	0.0276
wR <sub>2</sub> -Werte (sämtl. Daten)	0.0513	0.0415	0.0491
Restelektronendichte (Max. und Min.) [e.Å <sup>-3</sup> ]	0.957 und -0.803	0.502 und -0.277	0.332 und -0.348

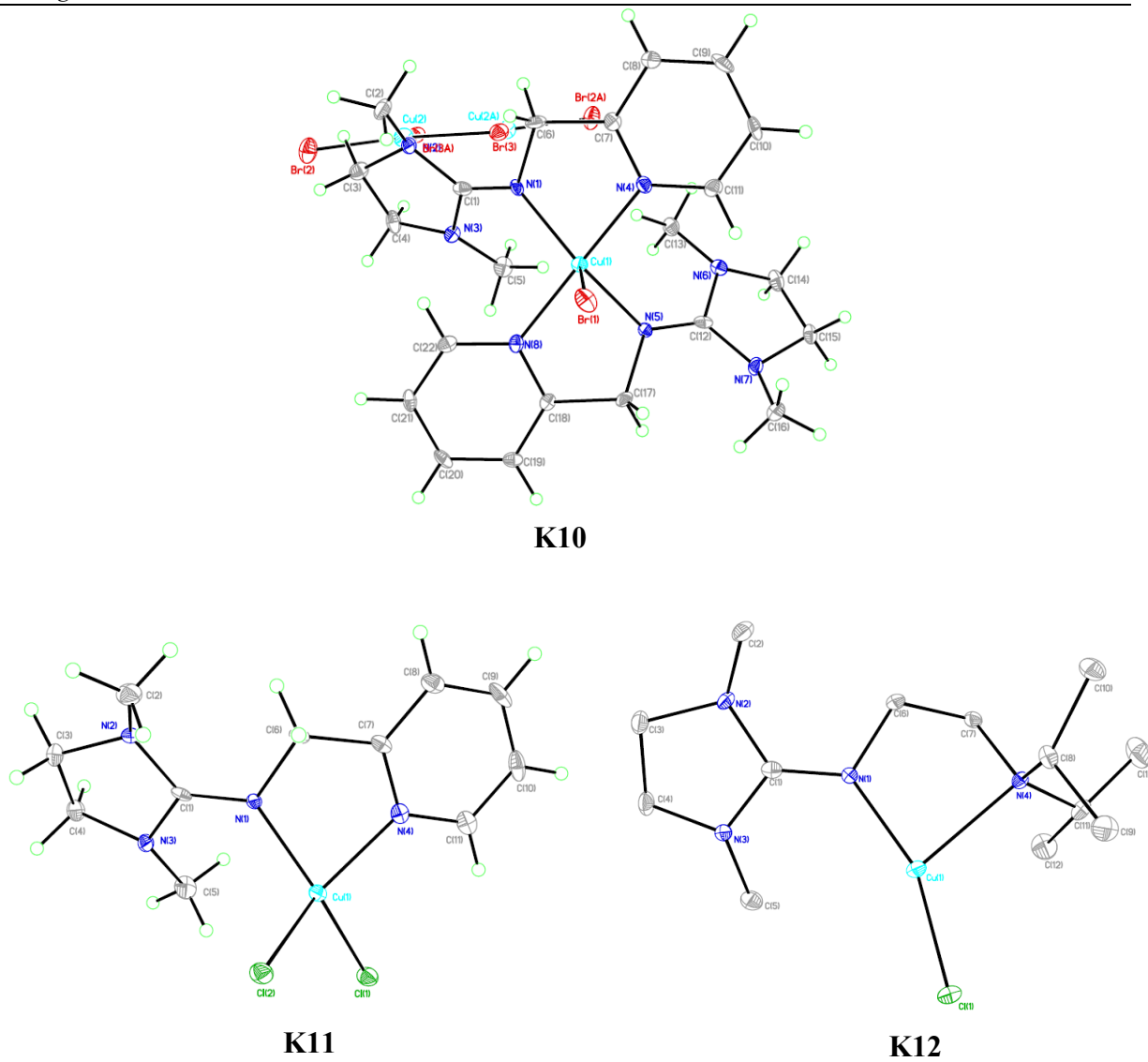
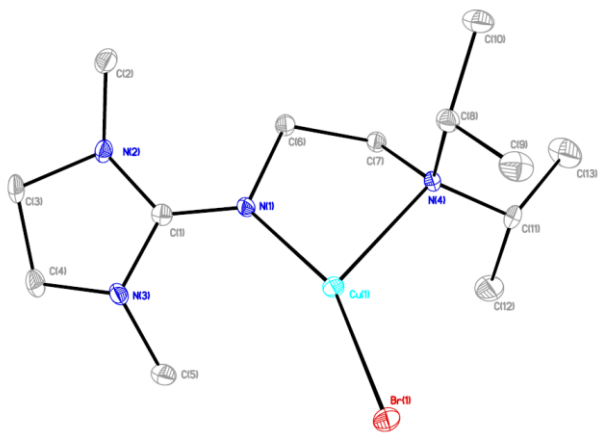


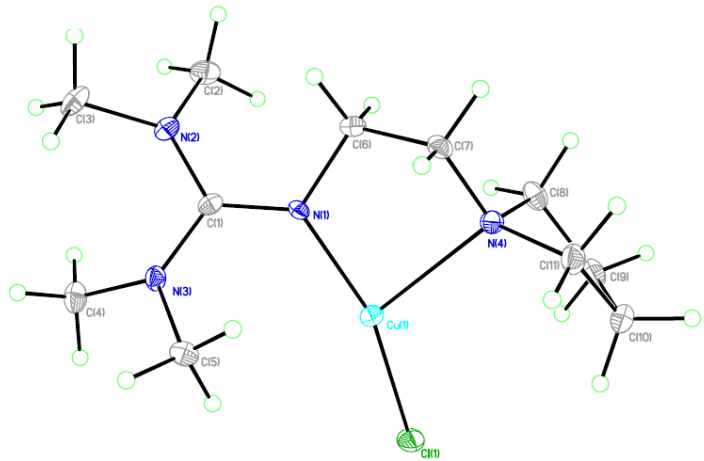
Abbildung A4: Molekülstrukturen von  $[\text{Cu}(\text{DMEGpy})_2\text{Br}][\text{CuBr}_2]$  (K10),  $[\text{Cu}(\text{DMEGpy})\text{Cl}_2]$  (K11) und  $[\text{Cu}(\text{DMEGd'pae})\text{Cl}]$  (K12). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle A5: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Komplexe K13, K14 und K15

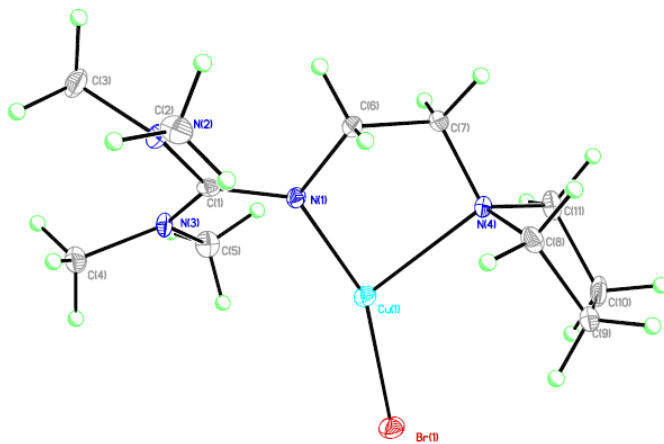
Verbindung	K13	K14	K15
	[Cu(DMEGd'pae)Br]	[Cu(TMGPpyr)Cl]	[Cu(TMGPpyr)Br]
Identifikationscode	a1109	1490	a1209
Summenformel	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub> BrCuN <sub>4</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub> ClCuN <sub>4</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub> BrCuN <sub>4</sub>
Molare Masse [g/mol]	383.84	311.33	355.79
Temperatur [K]	173(2)	173(2)	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Orthorhombisch	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
Gitterkonstanten	a = 11.689(1) b = 9.485(1) c = 15.497(1) α = 90 β = 107.1(1) γ = 90	a = 8.035(1) b = 12.268(1) c = 14.802(1) α = 90 β = 90 γ = 90	a = 8.056(1) b = 12.228(1) c = 15.001(1) α = 90 β = 90 γ = 90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	1642.1(2)	1459.1(2)	1477.7(2)
Formeleinheiten pro Zelle (Z)	4	4	4
Dichte (berechnet [mg/m <sup>3</sup> ])	1.553	1.417	1.599
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	3.757	1.666	4.169
F(000)	792	656	728
Kristallgröße [mm]	0.46 x 0.38 x 0.18	0.34 x 0.23 x 0.11	0.36 x 0.17 x 0.16
θ-Messbereich [°]	2.55 bis 25.50	2.16 bis 25.50	2.15 bis 25.50
Indexbereich	-14 ≤ h ≤ 14 -11 ≤ k ≤ 11 -18 ≤ l ≤ 18	-9 ≤ h ≤ 9 -13 ≤ k ≤ 14 -17 ≤ l ≤ 17	-9 ≤ h ≤ 8 -14 ≤ k ≤ 14 -18 ≤ l ≤ 18
Gemessene Reflexe	11419	7433	6951
Unabhängige Reflexe / R <sub>int</sub>	3054 / 0.0293	2607 / 0.0392	2743 / 0.0306
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Max. und Min.)	1.0000 und 0.57596	1.0000 und 0.77262	1.0000 und 0.70706
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F <sup>2</sup>	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F <sup>2</sup>	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F <sup>2</sup>
Daten / Restraints / Variablen	3054 / 0 / 175	2607 / 0 / 159	2743 / 0 / 159
Goodness-of-fit für F <sup>2</sup>	0.939	0.861	0.862
R <sub>1</sub> -Wert [I > 2σ(I)]	0.0240	0.0254	0.0261
wR <sub>2</sub> -Werte (sämtl. Daten)	0.0537	0.0447	0.0394
Restelektronendichte (Max. und Min.) [e.Å <sup>-3</sup> ]	0.354 und -0.408	0.237 und -0.247	0.331 und -0.468



**K13**



**K14**



**K15**

Abbildung A5: Molekülstrukturen von [Cu(DMEGd'pae)Br] (K13), [Cu(TMGPyre)Cl] (K14) und [Cu(TMGPyre)Br] (K15). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle A6: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Komplexe K16, K17 und K18

Verbindung	K16 [Cu(DMEGd'pae)Cl <sub>2</sub> ]	K17 [Cu(TMGPpyre)Cl <sub>2</sub> ]	K18 [Cu(DMEGpyre)Cl <sub>2</sub> ]
Identifikationscode	1173	1884	a1473
Summenformel	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub> Cl <sub>2</sub> CuN <sub>4</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub> Cl <sub>2</sub> CuN <sub>4</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> Cl <sub>2</sub> CuN <sub>4</sub>
Molare Masse [g/mol]	374.83	346.78	344.77
Temperatur [K]	173(2)	173(2)	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
Gitterkonstanten	a = 10.283(2) b = 11.574(2) c = 14.806(2) α = 90 β = 102.8(2) γ = 90	a = 7.271(1) b = 14.032(1) c = 15.039(1) α = 90 β = 95.0(1) γ = 90	a = 10.111(1) b = 13.710(1) c = 11.003(1) α = 90 β = 106.4(1) γ = 90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	1718.2(4)	1528.6(1)	1463.5(2)
Formeleinheiten pro Zelle (Z)	4	4	4
Dichte (berechnet [mg/m <sup>3</sup> ])	1.449	1.507	1.565
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	1.579	1.768	1.846
F(000)	788	727	716
Kristallgröße [mm]	0.24 x 0.14 x 0.01	0.30 x 0.17 x 0.13	0.24 x 0.19 x 0.10
θ-Messbereich [°]	2.03 bis 25.50	1.99 bis 25.50	2.42 bis 25.50
Indexbereich	-12 ≤ h ≤ 12 -14 ≤ k ≤ 14 -17 ≤ l ≤ 17	-8 ≤ h ≤ 8 -16 ≤ k ≤ 16 -17 ≤ l ≤ 18	-12 ≤ h ≤ 12 -16 ≤ k ≤ 16 -13 ≤ l ≤ 13
Gemessene Reflexe	11209	13164	8788
Unabhängige Reflexe / R <sub>int</sub>	3158 / 0.0921	2836 / 0.0388	2739 / 0.0387
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Max. und Min.)	1.0000 und 0.74675	1.0000 und 0.82456	1.0000 und 0.92278
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F <sup>2</sup>	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F <sup>2</sup>	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F <sup>2</sup>
Daten / Restraints / Variablen	3158 / 0 / 187	2836 / 0 / 167	2739 / 0 / 165
Goodness-of-fit für F <sup>2</sup>	0.667	0.898	0.889
R <sub>1</sub> -Wert [I > 2σ(I)]	0.0417	0.0239	0.0257
wR <sub>2</sub> -Werte (sämtl. Daten)	0.0618	0.0572	0.0518
Restelektronendichte (Max. und Min.) [e.Å <sup>-3</sup> ]	0.507 und -0.465	0.318 und -0.206	0.316 und -0.298

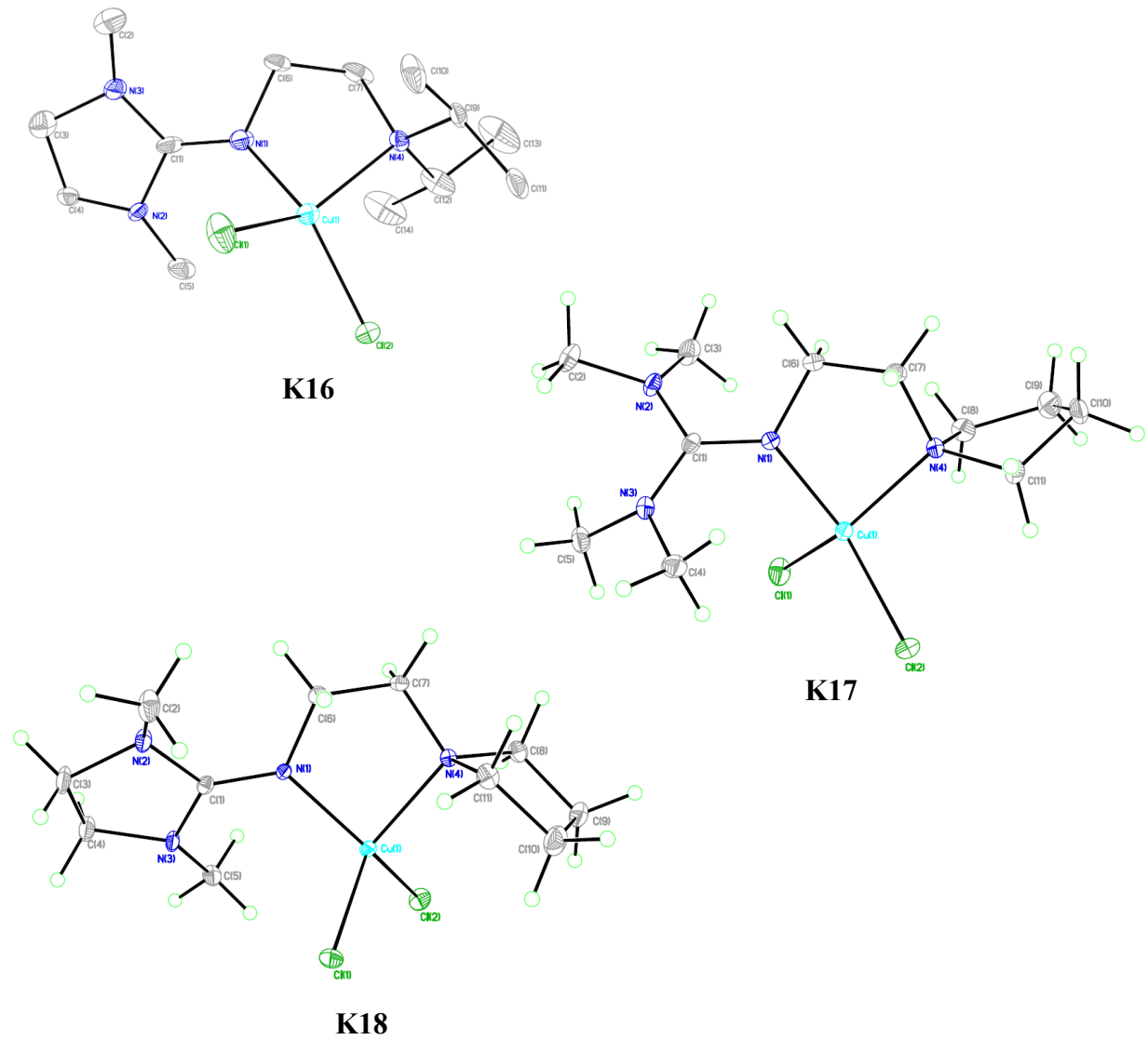


Abbildung A6: Molekülstrukturen von  $[\text{Cu}(\text{DMEGd}'\text{pae})\text{Cl}_2]$  (K16),  $[\text{Cu}(\text{TMGPyr})\text{Cl}_2]$  (K17) und  $[\text{Cu}(\text{DMEGpyr})\text{Cl}_2]$  (K18). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle A7: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Komplexe K19, K20 und K21

Verbindung	K19 [Cu(TMG <sub>2</sub> b)Cl <sub>2</sub> ]	K20 [Cu(TMG <sub>2</sub> b)Br <sub>2</sub> ]	K21 [Cu(DMEG <sub>2</sub> dmpy)Cl] ·1.5 MeCN
Identifikationscode	1761	1817	1296
Summenformel	C <sub>16</sub> H <sub>28</sub> Cl <sub>2</sub> CuN <sub>6</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>28</sub> Br <sub>2</sub> CuN <sub>6</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>31.5</sub> ClCuN <sub>8.5</sub>
Molare Masse [g/mol]	438.88	527.80	490.0
Temperatur [K]	173(2)	173(2)	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Orthorhombisch	Orthorhombisch	Monoklin
Raumgruppe	<i>Pbcn</i>	<i>Pbcn</i>	<i>C2/c</i>
Gitterkonstanten	a = 31.417(2) b = 13.774(1) c = 14.288(1) α = 90 β = 90 γ = 90	a = 32.043(2) b = 13.667(1) c = 14.446(1) α = 90 β = 90 γ = 90	a = 24.801(2) b = 7.573(1) c = 26.027(2) α = 90 β = 105.5(1) γ = 90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	6183.1(4)	6326.5(7)	4710.8(4)
Formeleinheiten pro Zelle (Z)	12	12	8
Dichte (berechnet [mg/m <sup>3</sup> ])	1.414	1.662	1.382
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	1.330	4.837	1.066
F(000)	2748	3180	2056
Kristallgröße [mm]	0.39 x 0.18 x 0.14	0.26 x 0.13 x 0.02	0.25 x 0.21 x 0.04
θ-Messbereich [°]	2.15 bis 25.50	2.15 bis 25.50	2.02 bis 25.50
Indexbereich	-38 ≤ h ≤ 38 -16 ≤ k ≤ 16 -16 ≤ l ≤ 17	-38 ≤ h ≤ 35 -16 ≤ k ≤ 16 -17 ≤ l ≤ 11	-30 ≤ h ≤ 30 -9 ≤ k ≤ 9 -31 ≤ l ≤ 31
Gemessene Reflexe	30538	21680	19288
Unabhängige Reflexe / R <sub>int</sub>	5752 / 0.0494	5870 / 0.0779	4384 / 0.0407
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Max. und Min.)	1.0000 und 0.86246	1.0000 und 0.43569	1.0000 und 0.85042
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F <sup>2</sup>	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F <sup>2</sup>	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F <sup>2</sup>
Daten / Restraints / Variablen	5752 / 0 / 351	5870 / 18 (ISOR) / 351	4384 / 0 / 281
Goodness-of-fit für F <sup>2</sup>	0.840	0.656	1.013
R <sub>1</sub> -Wert [I > 2σ(I)]	0.0291	0.0333	0.0457
wR <sub>2</sub> -Werte (sämtl. Daten)	0.0603	0.0503	0.1424
Restelektronendichte (Max. und Min.) [e.Å <sup>-3</sup> ]	0.447 und -0.447	0.489 und -0.525	1.154 <sup>a)</sup> und -0.802

<sup>a)</sup> die Restelektronendichte ist am Cl(1)-Atom lokalisiert

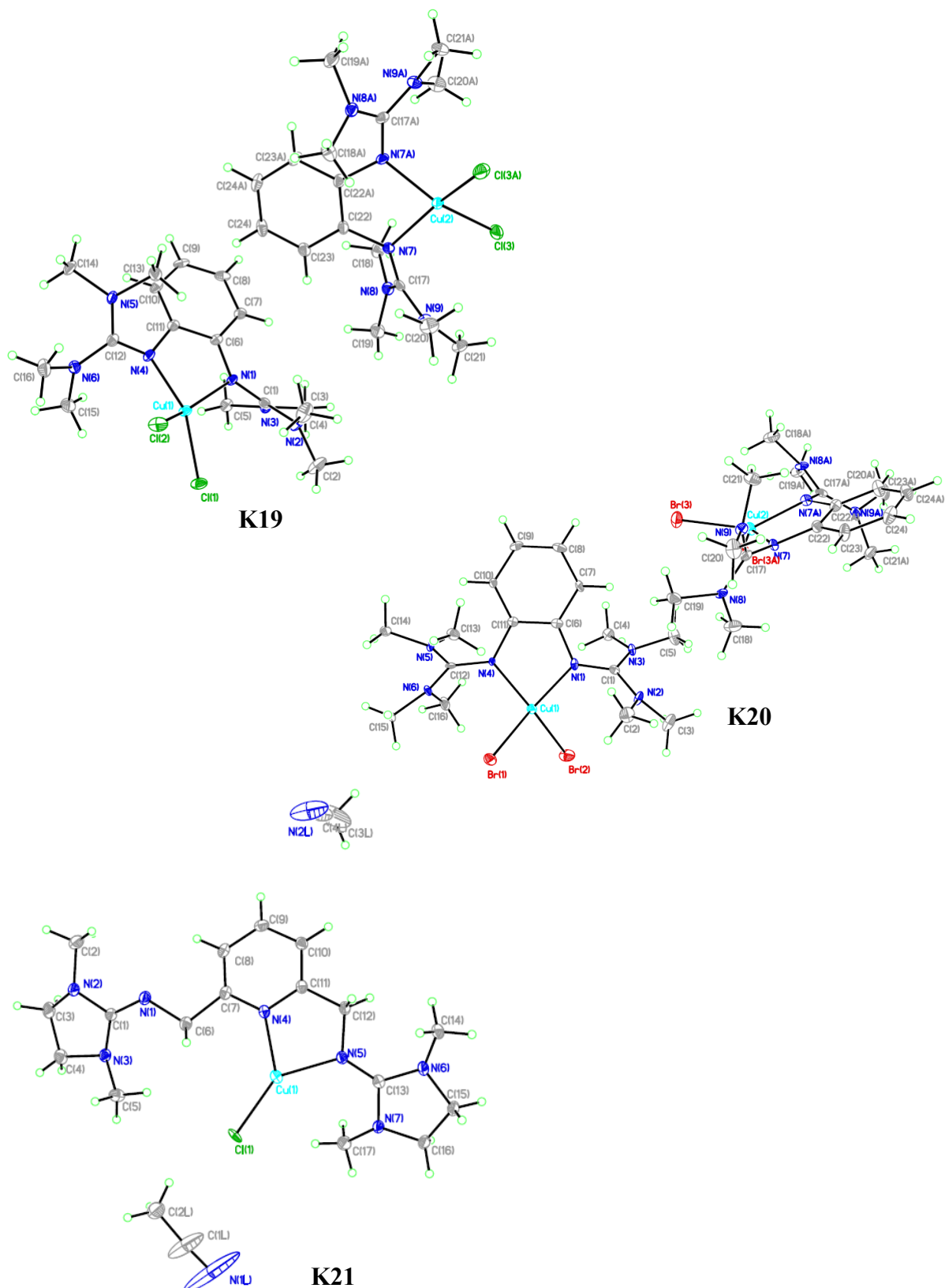
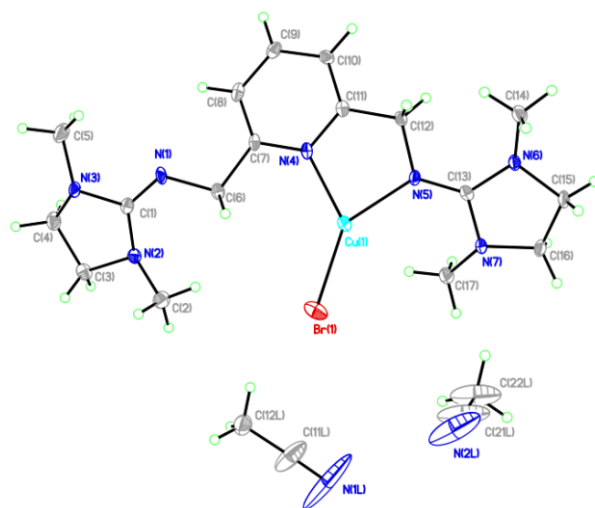


Abbildung A7: Molekülstrukturen von  $[\text{Cu}(\text{TMG}_2\text{b})\text{Cl}_2]$  (K19),  $[\text{Cu}(\text{TMG}_2\text{b})\text{Br}_2]$  (K20) und  $[\text{Cu}(\text{DMEG}_2\text{dmpy})\text{Cl}] \cdot 1.5 \text{ MeCN}$  (K21). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

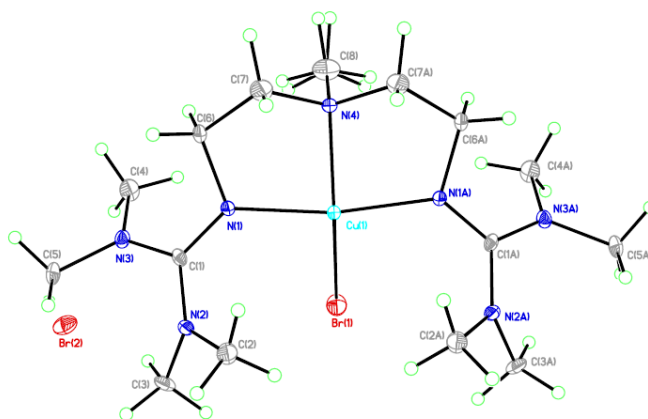
Tabelle A8: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Komplexe K22, K23 und K24

Verbindung	K22	K23	K24
	[Cu(DMEG <sub>2</sub> dmpy)Br]·1.5 MeCN	[Cu(TMGe <sub>2</sub> mdea)Br]Br	[Cu(TMGe <sub>2</sub> dmtrien)](Cl) <sub>2</sub> ·3 MeCN
Identifikationscode	a0974	1907	a1567
Summenformel	C <sub>20</sub> H <sub>31.5</sub> BrCuN <sub>8.5</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>35</sub> Br <sub>2</sub> CuN <sub>7</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>51</sub> Cl <sub>2</sub> CuN <sub>11</sub>
Molare Masse [g/mol]	534.49	536.9	628.20
Temperatur [K]	173(2)	173(2)	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Orthorhombisch	Monoklin
Raumgruppe	<i>C2/c</i>	<i>Pnma</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>
Gitterkonstanten	a = 24.780(2) b = 7.604(1) c = 26.182(1) α = 90 β = 105.5(1) γ = 90	a = 11.229(1) b = 22.854(1) c = 8.481(1) α = 90 β = 90 γ = 90	a = 14.318(1) b = 10.942(1) c = 22.185(2) α = 90 β = 110.7(1) γ = 90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	4753.2(5)	2176.5(2)	3251.1(3)
Formeleinheiten pro Zelle (Z)	8	4	4
Dichte (berechnet [mg/m <sup>3</sup> ])	1.494	1.638	1.283
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	2.625	4.689	0.869
F(000)	2200	1092	1340
Kristallgröße [mm]	0.39 x 0.14 x 0.08	0.23 x 0.20 x 0.01	0.40 x 0.31 x 0.15
θ-Messbereich [°]	2.64 bis 25.50	2.56 bis 25.50	2.38 bis 25.50
Indexbereich	-30 ≤ h ≤ 29 -9 ≤ k ≤ 9 -31 ≤ l ≤ 31	-13 ≤ h ≤ 13 -27 ≤ k ≤ 27 -10 ≤ l ≤ 10	-16 ≤ h ≤ 17 -13 ≤ k ≤ 13 -26 ≤ l ≤ 26
Gemessene Reflexe	19935	19016	22402
Unabhängige Reflexe / R <sub>int</sub>	4429 / 0.0569	2081 / 0.0655	6051 / 0.0365
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Max. und Min.)	1.0000 und 0.68444	1.0000 und 0.58005	1.0000 und 0.91157
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F <sup>2</sup>	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F <sup>2</sup>	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F <sup>2</sup>
Daten / Restraints / Variablen	4429 / 0 / 279	2081 / 0 / 125	6051 / 0 / 356
Goodness-of-fit für F <sup>2</sup>	0.869	0.894	0.906
R <sub>1</sub> -Wert [I > 2σ(I)]	0.0387	0.0326	0.0278
wR <sub>2</sub> -Werte (sämtl. Daten)	0.0874	0.0818	0.0590
Restelektronendichte (Max. und Min.) [e.Å <sup>-3</sup> ]	0.468 und -0.580	1.065 <sup>a)</sup> und -0.658	0.343 und -0.381

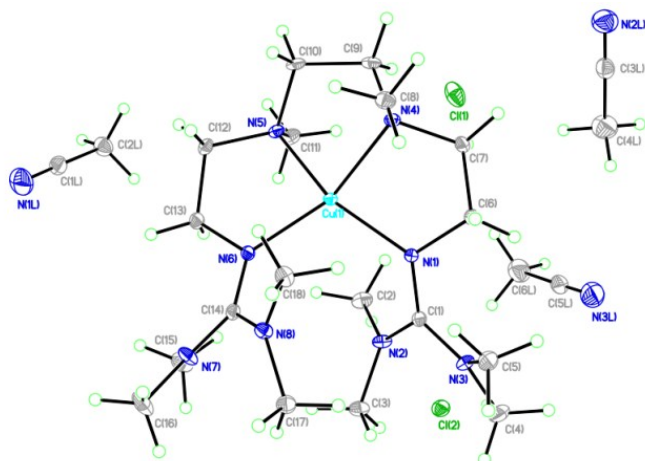
<sup>a)</sup> die Restelektronendichte befindet sich im Raum



K22



K23



K24

Abbildung A8: Molekülstrukturen von  $[\text{Cu}(\text{DMEG}_2\text{dmpy})\text{Br}] \cdot 1.5 \text{ MeCN}$  (K22),  $[\text{Cu}(\text{TMG}_2\text{mdea})\text{Br}]\text{Br}$  (K23) und  $[\text{Cu}(\text{TMG}_2\text{dmrien})(\text{Cl})_2] \cdot 3 \text{ MeCN}$  (K24). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle A9: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Komplexe K25 und K26

Verbindung	K25	K26
	[Cu(TM <sub>G</sub> dmrien)](Br) <sub>2</sub> · 3 MeCN	[Cu(TM <sub>G</sub> uns-pen)Cl]Cl · MeCN
Identifikationscode	1512	1838
Summenformel	C <sub>24</sub> H <sub>51</sub> Br <sub>2</sub> CuN <sub>11</sub>	C <sub>21</sub> H <sub>31</sub> Cl <sub>2</sub> CuN <sub>7</sub>
Molare Masse [g/mol]	717.12	515.97
Temperatur [K]	173(2)	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
Gitterkonstanten	a = 14.262(1) b = 11.037(1) c = 22.236(2) α = 90 β = 106.4(1) γ = 90	a = 13.985(2) b = 14.506(2) c = 11.934(1) α = 90 β = 90.1(1) γ = 90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	3357.0(4)	2421.1(4)
Formeleinheiten pro Zelle (Z)	4	4
Dichte (berechnet [mg/m <sup>3</sup> ])	1.419	1.416
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	3.063	1.146
F(000)	1484	1076
Kristallgröße [mm]	0.17 x 0.14 x 0.10	0.20 x 0.10 x 0.03
θ-Messbereich [°]	2.08 bis 25.50	2.02 bis 25.50
Indexbereich	-16 ≤ h ≤ 17 -13 ≤ k ≤ 13 -26 ≤ l ≤ 26	-16 ≤ h ≤ 13 -17 ≤ k ≤ 17 -14 ≤ l ≤ 14
Gemessene Reflexe	20554	10147
Unabhängige Reflexe / R <sub>int</sub>	6193 / 0.0598	4362 / 0.0681
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Max. und Min.)	1.0000 und 0.85835	1.0000 und 0.85111
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F <sup>2</sup>	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F <sup>2</sup>
Daten / Restraints / Variablen	6193 / 0 / 356	4362 / 6 (ISOR) / 285
Goodness-of-fit für F <sup>2</sup>	0.720	0.603
R <sub>1</sub> -Wert [I > 2σ(I)]	0.0328	0.0372
wR <sub>2</sub> -Werte (sämtl. Daten)	0.0534	0.0542
Restelektronendichte (Max. und Min.) [e.Å <sup>-3</sup> ]	0.564 und -0.483	0.433 und -0.397

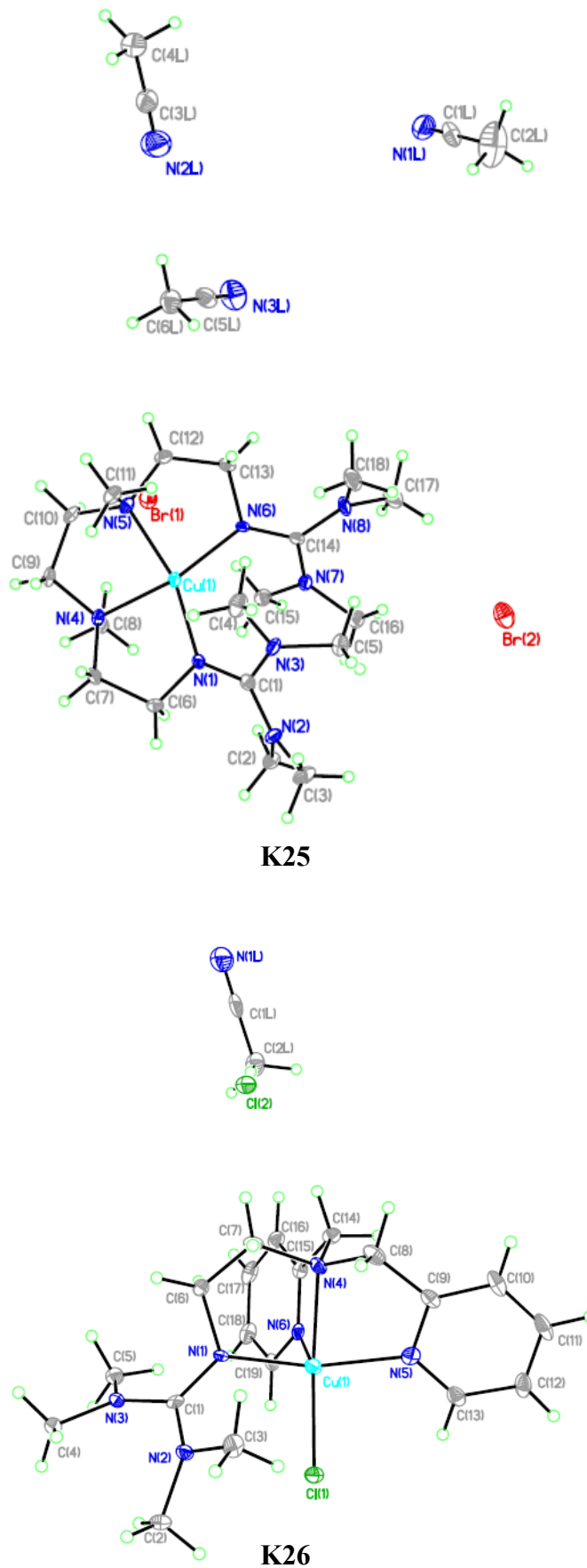


Abbildung A9: Molekülstrukturen von  $[\text{Cu}(\text{TMG}_2\text{dmtrien})](\text{Br})_2 \cdot 3 \text{ MeCN}$  (K25) und  $[\text{Cu}(\text{TMG}_2\text{uns-penp})\text{Cl}]\text{Cl} \cdot \text{MeCN}$  (K26). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle A10: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Komplexe K27, K28 und K29

Verbindung	K27	K28 <sup>a)</sup>	K29 <sup>a)</sup>
	[Fe(TMGu)Cl <sub>2</sub> ]	[Fe(TMGu)Br <sub>2</sub> ]	[Fe(DMEGu)Br <sub>2</sub> ]
Identifikationscode	a1140	DoK5	DobquFe1
Summenformel	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> FeN <sub>4</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> Br <sub>2</sub> FeN <sub>4</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> Br <sub>2</sub> FeN <sub>4</sub>
Molare Masse [g/mol]	369.07	457.99	455.98
Temperatur [K]	173(2)	150	150
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.7107	0.7107
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
Gitterkonstanten	a = 7.962(1) b = 14.530(1) c = 14.116(1) $\alpha$ = 90 $\beta$ = 100.8(1) $\gamma$ = 90	a = 8.226(1) b = 14.744(1) c = 14.273(1) $\alpha$ = 90 $\beta$ = 101.3(1) $\gamma$ = 90	a = 7.648(1) b = 8.150(1) c = 13.211(1) $\alpha$ = 92.0(1) $\beta$ = 90.9(1) $\gamma$ = 100.8(1)
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	1604.0(2)	1697.7(1)	808.0(1)
Formeleinheiten pro Zelle (Z)	4	4	2
Dichte (berechnet [mg/m <sup>-3</sup> ])	1.528	1.792	1.874
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	1.271	5.594	5.876
F(000)	760	904	448
Kristallgröße [mm]	0.20 x 0.18 x 0.16	0.15 x 0.15 x 0.10	0.15 x 0.09 x 0.06
$\theta$ -Messbereich [°]	2.60 bis 25.50	2.99 bis 32.81	2.93 bis 32.83
Indexbereich	-9 ≤ h ≤ 9 -17 ≤ k ≤ 17 -16 ≤ l ≤ 17	-12 ≤ h ≤ 12 -16 ≤ k ≤ 21 -13 ≤ l ≤ 21	-11 ≤ h ≤ 11 -12 ≤ k ≤ 12 -18 ≤ l ≤ 19
Gemessene Reflexe	11066	9628	9450
Unabhängige Reflexe / R <sub>int</sub>	2984 / 0.0389	4880 / 0.0324	5243 / 0.0540
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Max. und Min.)	1.0000 und 0.93601	1.0000 und 0.86246	1.0000 und 0.43569
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F <sup>2</sup>	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F <sup>2</sup>	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F <sup>2</sup>
Daten / Restraints / Variablen	2984 / 0 / 190	4880 / 0 / 194	5243 / 0 / 192
Goodness-of-fit für F <sup>2</sup>	0.894	0.951	1.013
R <sub>1</sub> -Wert [I > 2σ(I)]	0.0301	0.0354	0.0515
wR <sub>2</sub> -Werte (sämtl. Daten)	0.0652	0.0715	0.1586
Restelektronendichte (Max. und Min.) [e.Å <sup>-3</sup> ]	0.378 und -0.313	0.912 und -0.727	1.512 <sup>b)</sup> und -1.958

<sup>a)</sup> durchgeführt und gelöst von Prof. Dr. F. Mohr (Bergische Universität Wuppertal); <sup>b)</sup> die Restelektronendichte ist am Fe(1)-Atom lokalisiert

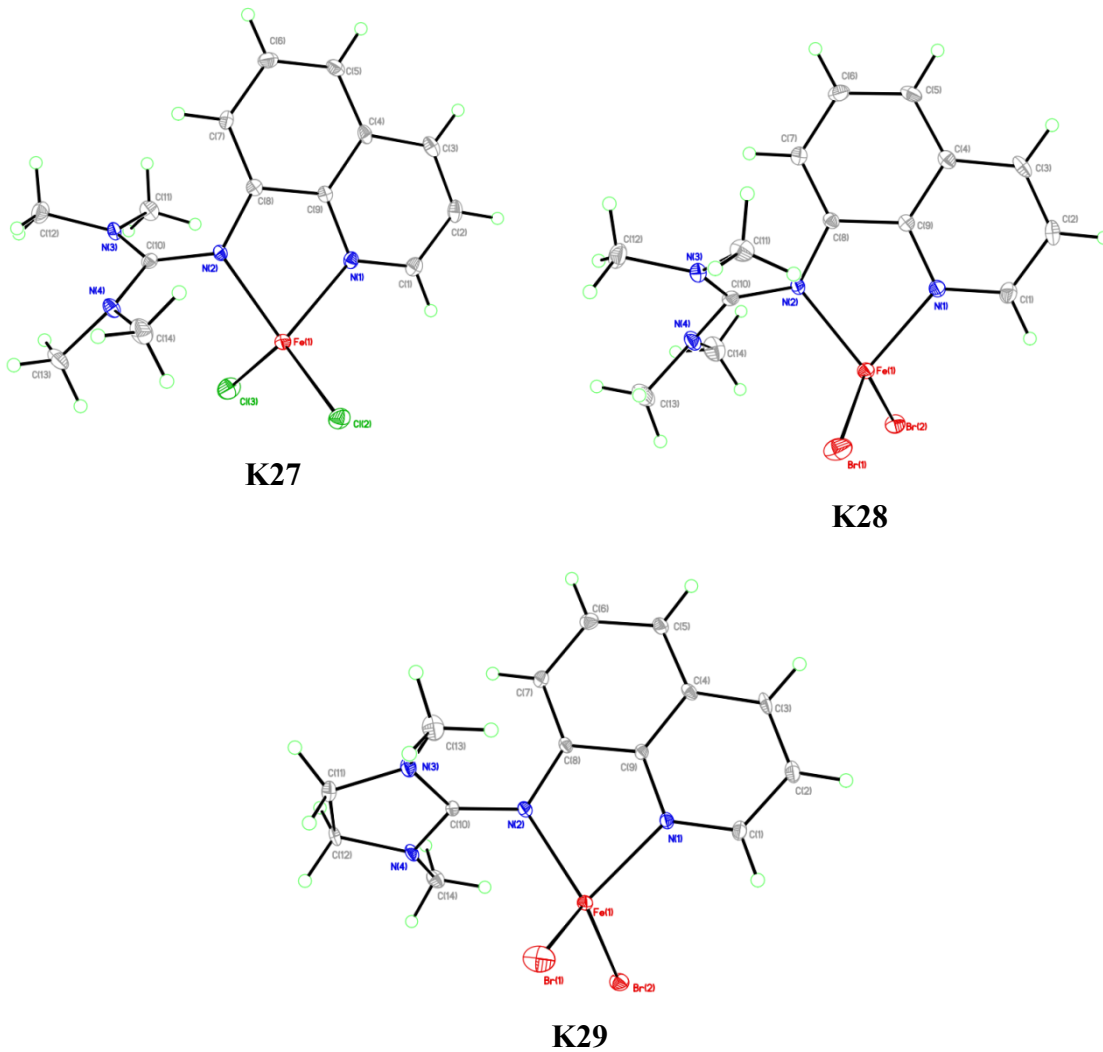


Abbildung A10: Molekülstrukturen von  $[\text{Fe}(\text{TMGu})\text{Cl}_2]$  (K27),  $[\text{Fe}(\text{TMGu})\text{Br}_2]$  (K28) und  $[\text{Fe}(\text{DMEGu})\text{Br}_2]$  (K29). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle A11: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Komplexe K30, K31 und K32

Verbindung	K30 [Fe(TEGqu)Cl <sub>2</sub> ]	K31 [Fe(TEGqu)Br <sub>2</sub> ]	K32 [Fe(DMEGpy)Br <sub>2</sub> ]
Identifikationscode	1243	a1295	a1624
Summenformel	C <sub>18</sub> H <sub>26</sub> Cl <sub>2</sub> FeN <sub>4</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>26</sub> Br <sub>2</sub> FeN <sub>4</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> Br <sub>2</sub> FeN <sub>4</sub>
Molare Masse [g/mol]	425.18	514.10	419.95
Temperatur [K]	173(2)	173(2)	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Orthorhombisch	Orthorhombisch	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> $\bar{1}$
Gitterkonstanten	a = 10.041(1) b = 11.816(1) c = 17.078(1) $\alpha$ = 90 $\beta$ = 90 $\gamma$ = 90	a = 10.159(1) b = 11.959(1) c = 17.245(1) $\alpha$ = 90 $\beta$ = 90 $\gamma$ = 90	a = 8.541(1) b = 9.480(1) c = 9.578(1) $\alpha$ = 78.2(1) $\beta$ = 74.4(1) $\gamma$ = 75.0(1)
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	2026.1(2)	2095.1(2)	713.8(1)
Formeleinheiten pro Zelle (Z)	4	4	2
Dichte (berechnet [mg/m <sup>-3</sup> ])	1.394	1.630	1.954
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	1.016	4.542	6.642
F(000)	888	1032	412
Kristallgröße [mm]	0.23 x 0.22 x 0.17	0.22 x 0.13 x 0.10	0.33 x 0.32 x 0.15
$\theta$ -Messbereich [°]	2.10 bis 25.49	2.33 bis 25.50	2.23 bis 25.50
Indexbereich	-12 ≤ h ≤ 11 -14 ≤ k ≤ 14 -17 ≤ l ≤ 20	-12 ≤ h ≤ 11 -14 ≤ k ≤ 14 -20 ≤ l ≤ 17	-10 ≤ h ≤ 10 -11 ≤ k ≤ 11 -11 ≤ l ≤ 11
Gemessene Reflexe	10219	9493	6854
Unabhängige Reflexe / R <sub>int</sub>	3739 / 0.0355	3876 / 0.0346	2669 / 0.0252
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Max. und Min.)	1.0000 und 0.72538	1.0000 und 0.91347	1.0000 und 0.31668
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F <sup>2</sup>	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F <sup>2</sup>	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F <sup>2</sup>
Daten / Restraints / Variablen	3739 / 0 / 226	3876 / 6 (ISOR) / 226	2669 / 0 / 165
Goodness-of-fit für F <sup>2</sup>	0.890	0.882	0.928
R <sub>1</sub> -Wert [I > 2σ(I)]	0.0278	0.0306	0.0221
wR <sub>2</sub> -Werte (sämtl. Daten)	0.0491	0.0625	0.0477
Restelektronendichte (Max. und Min.) [e.Å <sup>-3</sup> ]	0.337 und -0.329	0.571 und -0.601	0.382 und -0.457

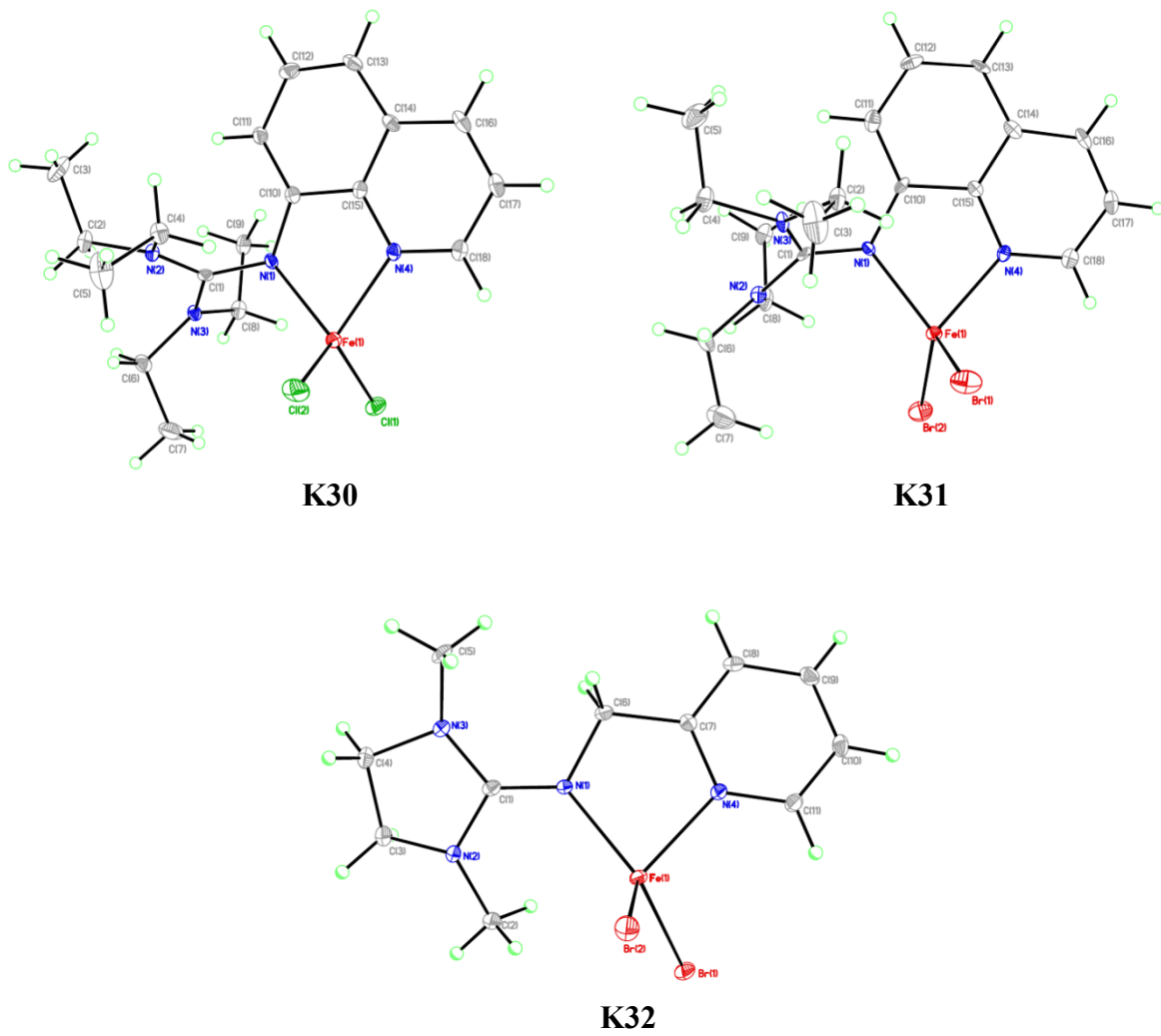


Abbildung A11: Molekülstrukturen von  $[\text{Fe}(\text{TEGqu})\text{Cl}_2]$  (K30),  $[\text{Fe}(\text{TEGqu})\text{Br}_2]$  (K31) und  $[\text{Fe}(\text{DMEGpy})\text{Br}_2]$  (K32). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle A.12: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Komplexe K33, K34 und K35

Verbindung	K33	K34	K35
	[Fe(TMGu) <sub>2</sub> Br]Br · 2 MeCN	[Fe(TMGu) <sub>2</sub> Cl]OTf	[Fe(TMGu) <sub>2</sub> OTf]OTf
Identifikationscode	1489	2040	2135
Summenformel	C <sub>32</sub> H <sub>42</sub> Br <sub>2</sub> FeN <sub>10</sub>	C <sub>29</sub> H <sub>36</sub> ClF <sub>3</sub> FeN <sub>8</sub> O <sub>3</sub> S	C <sub>30</sub> H <sub>36</sub> F <sub>6</sub> FeN <sub>8</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub>
Molare Masse [g/mol]	782.43	725.02	838.64
Temperatur [K]	173(2)	173(2)	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Triklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
Gitterkonstanten	a = 11.167(1) b = 14.918(1) c = 22.577(1) $\alpha$ = 98.6(1) $\beta$ = 99.9(1) $\gamma$ = 101.4(1)	a = 17.688(1) b = 8.951(1) c = 23.119(1) $\alpha$ = 90 $\beta$ = 115.9(1) $\gamma$ = 90	a = 17.584(2) b = 9.477(1) c = 22.718(1) $\alpha$ = 90 $\beta$ = 107.2(1) $\gamma$ = 90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	3565.6(2)	3293.8(2)	3617.3(6)
Formeleinheiten pro Zelle (Z)	4	4	4
Dichte (berechnet [mg/m <sup>3</sup> ])	1.458	1.462	1.540
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	2.701	0.664	0.617
F(000)	1600	1504	1728
Kristallgröße [mm]	0.45 x 0.36 x 0.26	0.46 x 0.32 x 0.24	0.46 x 0.32 x 0.24
$\theta$ -Messbereich [°]	2.10 bis 25.50	2.45 bis 25.50	1.88 bis 25.50
Indexbereich	-13 ≤ h ≤ 13 -18 ≤ k ≤ 18 -27 ≤ l ≤ 26	-21 ≤ h ≤ 21 -10 ≤ k ≤ 10 -28 ≤ l ≤ 28	-21 ≤ h ≤ 20 -11 ≤ k ≤ 11 -27 ≤ l ≤ 27
Gemessene Reflexe	33655	36326	22508
Unabhängige Reflexe / R <sub>int</sub>	13129 / 0.0427	6108 / 0.0354	6686 / 0.1065
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Max. und Min.)	1.0000 und 0.68870	1.0000 und 0.88379	1.0000 und 0.85636
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F <sup>2</sup>	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F <sup>2</sup>	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F <sup>2</sup>
Daten / Restraints / Variablen	13129 / 0 / 831	6108 / 0 / 456	6686 / 6 (ISOR) / 486
Goodness-of-fit für F <sup>2</sup>	0.860	1.133	0.650
R <sub>1</sub> -Wert [I > 2σ(I)]	0.0399	0.0409	0.0436
wR <sub>2</sub> -Werte (sämtl. Daten)	0.0918	0.1256	0.0658
Restelektronendichte (Max. und Min.) [e.Å <sup>-3</sup> ]	0.694 und -1.094	1.019 <sup>a)</sup> und -0.892	0.427 und -0.297

<sup>a)</sup> die Restelektronendichte ist an einem Triflat-Ion lokalisiert

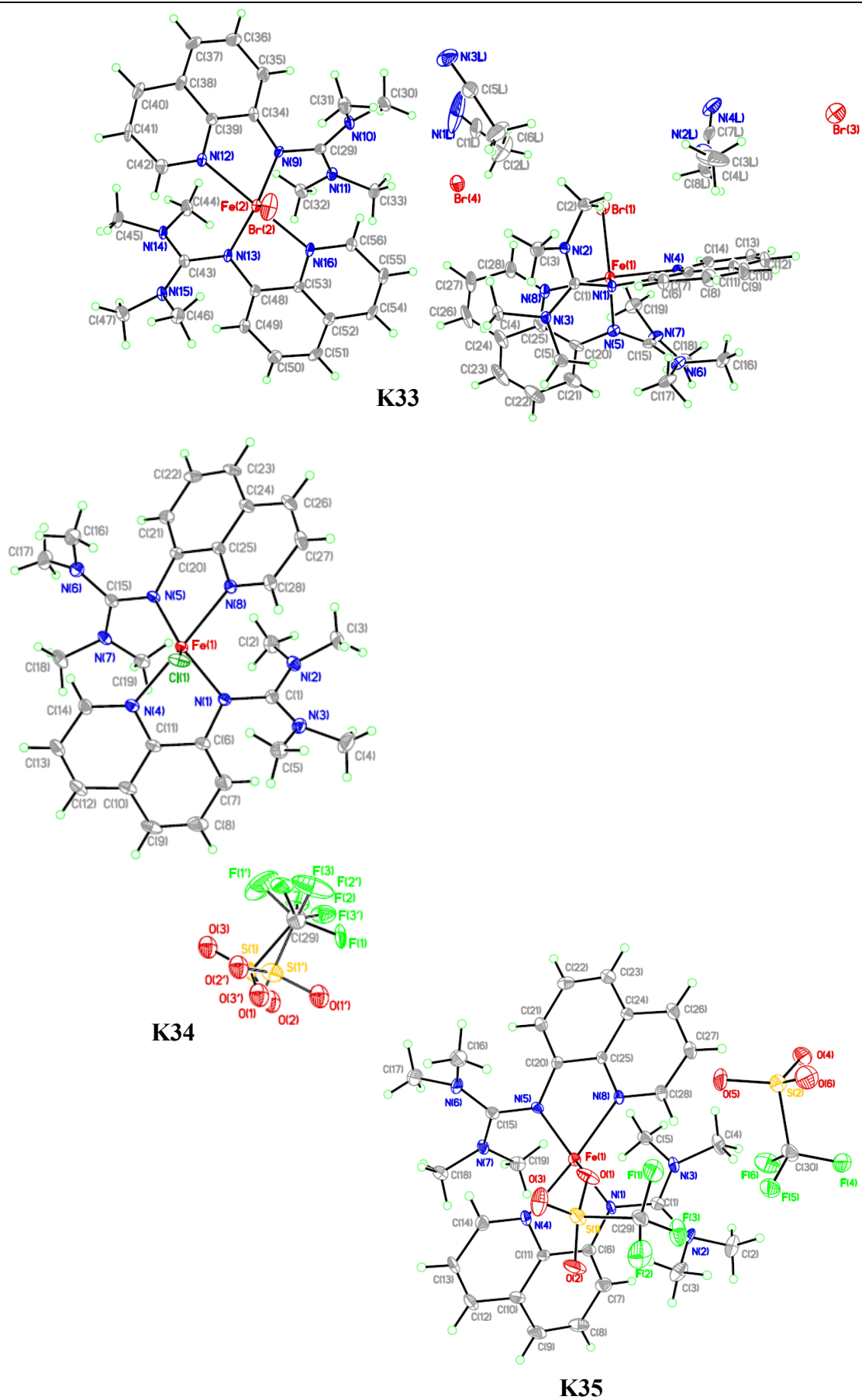


Abbildung A12: Molekülstrukturen von  $[\text{Fe}(\text{TMGu})_2\text{Br}]\text{Br} \cdot 2 \text{ MeCN}$  (K33),  $[\text{Fe}(\text{TMGu})_2\text{Cl}]\text{OTf}$  (K34) und  $[\text{Fe}(\text{TMGu})_2\text{OTf}]\text{OTf}$  (K35). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle A.13: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Komplexe K36, K37 und K38

Verbindung	K36 [Fe(DMEGqu) <sub>2</sub> Cl]Cl	K37 [Fe(DMEGqu) <sub>2</sub> Cl]OTf ·MeCN	K38 [Fe(TMGPpy) <sub>2</sub> Br]Br
Identifikationscode	1392	2123	1959
Summenformel	C <sub>28</sub> H <sub>32</sub> Cl <sub>2</sub> FeN <sub>8</sub>	C <sub>31</sub> H <sub>35</sub> ClF <sub>3</sub> FeN <sub>9</sub> O <sub>3</sub> S	C <sub>22</sub> H <sub>36</sub> Br <sub>2</sub> FeN <sub>8</sub>
Molare Masse [g/mol]	607.37	762.04	628.26
Temperatur [K]	173(2)	173(2)	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Tetragonal	Monoklin	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{4}$ <i>n</i> 2	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
Gitterkonstanten	a = 15.029(1) b = 15.029(1) c = 12.430(1) $\alpha$ = 90 $\beta$ = 90 $\gamma$ = 90	a = 8.756(1) b = 26.821(1) c = 29.459(1) $\alpha$ = 90 $\beta$ = 91.4(1) $\gamma$ = 90	a = 13.020(1) b = 13.910(1) c = 15.237(1) $\alpha$ = 90 $\beta$ = 90 $\gamma$ = 90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	2807.4(2)	6915.7(4)	2759.6(3)
Formeleinheiten pro Zelle (Z)	4	8	4
Dichte (berechnet [mg/m <sup>3</sup> ])	1.437	1.464	1.512
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.762	0.637	3.468
F(000)	1264	3152	1280
Kristallgröße [mm]	0.30 x 0.28 x 0.16	0.32 x 0.16 x 0.13	0.21 x 0.18 x 0.12
$\theta$ -Messbereich [°]	2.52 bis 25.49	2.05 bis 25.50	2.06 bis 25.50
Indexbereich	-18 ≤ h ≤ 18 -18 ≤ k ≤ 17 -14 ≤ l ≤ 15	-9 ≤ h ≤ 10 -31 ≤ k ≤ 32 -35 ≤ l ≤ 28	-15 ≤ h ≤ 15 -16 ≤ k ≤ 16 -18 ≤ l ≤ 18
Gemessene Reflexe	13617	50817	15628
Unabhängige Reflexe / R <sub>int</sub>	2622 / 0.0397	12864 / 0.0696	5121 / 0.0632
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Max. und Min.)	1.0000 und 0.81915	1.0000 und 0.89403	1.0000 und 0.81045
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F <sup>2</sup>	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F <sup>2</sup>	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F <sup>2</sup>
Daten / Restraints / Variablen	2622 / 0 / 180	12864 / 6 (ISOR) / 893	5121 / 0 / 306
Goodness-of-fit für F <sup>2</sup>	0.851	0.841	0.624
R <sub>1</sub> -Wert [I > 2σ(I)]	0.0249	0.0534	0.0298
wR <sub>2</sub> -Werte (sämtl. Daten)	0.0471	0.1205	0.0400
Restelektronendichte (Max. und Min.) [e.Å <sup>-3</sup> ]	0.194 und -0.233	2.656 <sup>a)</sup> und -1.028	0.381 und -0.321

<sup>a)</sup> die Restelektronendichte ist an einem Triflat-Ion lokalisiert

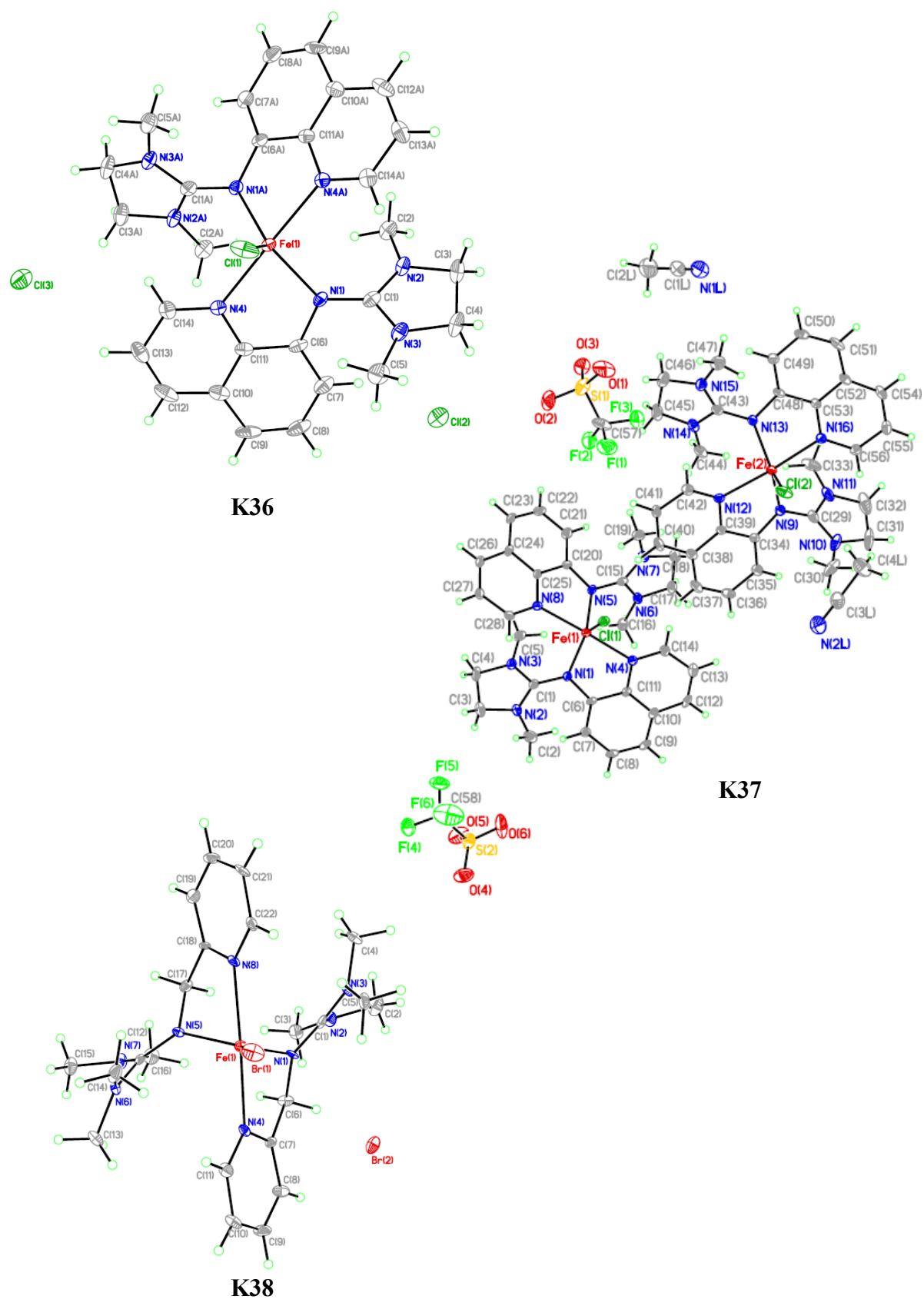
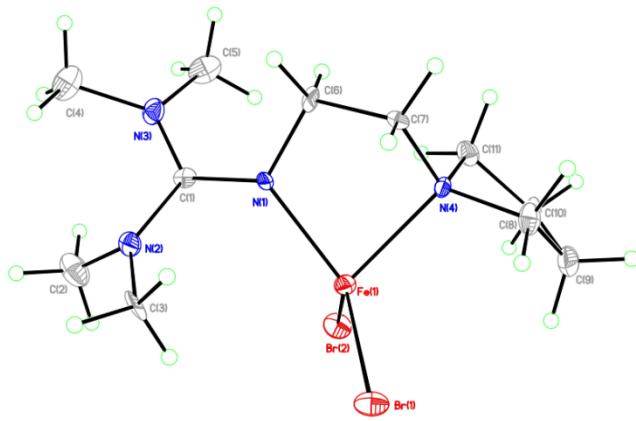


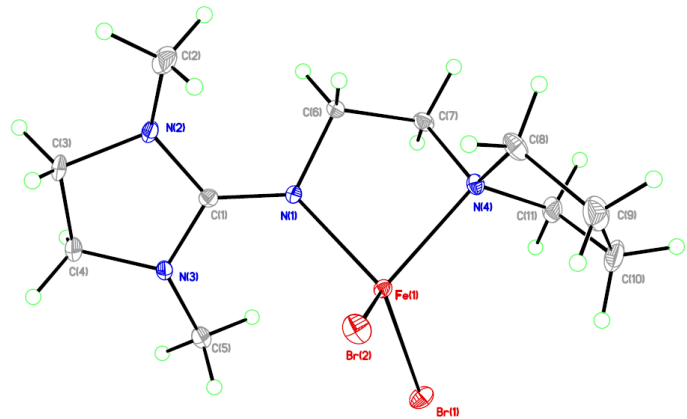
Abbildung A13: Molekülstrukturen von  $[\text{Fe}(\text{DMEGqu})_2\text{Cl}]\text{Cl}$  (K36),  $[\text{Fe}(\text{DMEGqu})_2\text{Cl}]\text{OTf}\cdot\text{MeCN}$  (K37) und  $[\text{Fe}(\text{TMGpy})_2\text{Br}]\text{Br}$  (K38). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle A.14: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Komplexe K39, K40 und K41

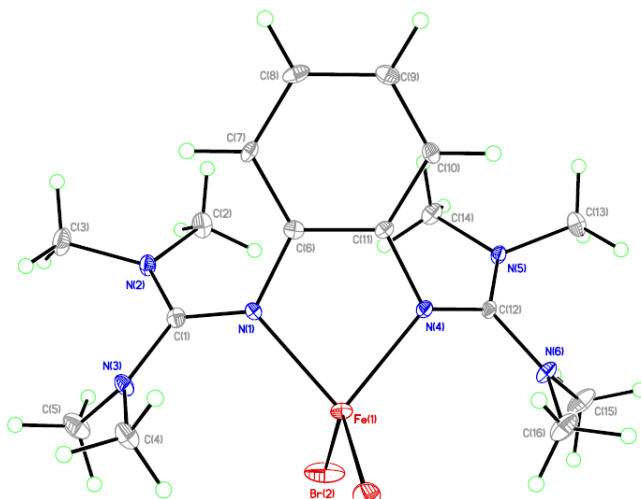
Verbindung	K39	K40	K41
	[Fe(TMGPyre)Br <sub>2</sub> ]	[Fe(DMEGPyre)Br <sub>2</sub> ]	[Fe(TMGP <sub>2</sub> b)Br <sub>2</sub> ]
Identifikationscode	1241	2124	1811
Summenformel	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub> Br <sub>2</sub> FeN <sub>4</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> Br <sub>2</sub> FeN <sub>4</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>28</sub> Br <sub>2</sub> FeN <sub>6</sub>
Molare Masse [g/mol]	428.01	426.00	520.11
Temperatur [K]	173(2)	173(2)	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Orthorhombisch	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
Gitterkonstanten	a = 8.227(1) b = 13.538(2) c = 15.153(2) α = 90 β = 90 γ = 90	a = 10.124(1) b = 15.440(1) c = 10.814(1) α = 90 β = 109.3(1) γ = 90	a = 14.329(1) b = 10.855(1) c = 14.587(1) α = 90 β = 112.0(1) γ = 90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	1687.6(3)	1595.1(1)	2103.5(2)
Formeleinheiten pro Zelle (Z)	4	4	4
Dichte (berechnet [mg/m <sup>3</sup> ])	1.685	1.774	1.642
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	5.620	5.945	4.528
F(000)	856	848	1048
Kristallgröße [mm]	0.11 x 0.07 x 0.02	0.40 x 0.28 x 0.24	0.41 x 0.38 x 0.31
θ-Messbereich [°]	2.69 bis 25.48	2.39 bis 25.50	2.41 bis 25.50
Indexbereich	-8 ≤ h ≤ 9 -14 ≤ k ≤ 16 -18 ≤ l ≤ 18	-12 ≤ h ≤ 12 -18 ≤ k ≤ 18 -13 ≤ l ≤ 13	-17 ≤ h ≤ 17 -13 ≤ k ≤ 12 -17 ≤ l ≤ 17
Gemessene Reflexe	6754	18033	12644
Unabhängige Reflexe / R <sub>int</sub>	2991 / 0.0702	2968 / 0.0393	3892 / 0.0319
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Max. und Min.)	1.0000 und 0.59727	1.0000 und 0.69808	1.0000 und 0.76247
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F <sup>2</sup>	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F <sup>2</sup>	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F <sup>2</sup>
Daten / Restraints / Variablen	2991 / 6 (ISOR) / 167	2968 / 0 / 165	3892 / 0 / 234
Goodness-of-fit für F <sup>2</sup>	0.430	0.950	0.853
R <sub>1</sub> -Wert [I > 2σ(I)]	0.0316	0.0227	0.0239
wR <sub>2</sub> -Werte (sämtl. Daten)	0.0671	0.0500	0.0410
Restelektronendichte (Max. und Min.) [e.Å <sup>-3</sup> ]	0.384 und -0.327	0.340 und -0.517	0.431 und -0.508



**K39**



**K40**



**K41**

Abbildung A14: Molekülstrukturen von  $[\text{Fe}(\text{TMGPyre})\text{Br}_2]$  (K39),  $[\text{Fe}(\text{DMEGPyre})\text{Br}_2]$  (K40) und  $[\text{Fe}(\text{TMG}_2\text{b})\text{Br}_2]$  (K41). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

## Veröffentlichungen

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

O. Bienemann, R. Haase, U. Flörke, A. Döring, D. Kuckling, S. Herres-Pawlis, *Z. Naturforsch.* **2010**, *65b*, 798-806.

„Synthesis and Application of New Guanidine Copper Complexes in Atom Transfer Radical Polymerisation“

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**, 2367-2379.

„(Guanidine)copper complexes: structural variety and application in bioinorganic chemistry and catalysis“

O. Bienemann, A. Hoffmann, S. Herres-Pawlis, *Rev. Inorg. Chem.* **2011**, *31*, 83-108.

“Structural Aspects of Copper-Mediated Atom Transfer Radical Polymerization with a Novel Tetradentate Bisguanidine Ligand”

O. Bienemann, A.-K. Froin, I. dos Santos Vieira, R. Wortmann, A. Hoffmann, S. Herres-Pawlis, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **2012**, *638*, 1683-1690.

## Konferenzbeiträge

- Vorträge**
- „Neue hochaktive Kupfer-Guanidin-Komplexe in der Atomtransfer-Radikalpolymerisations-Katalyse (ATRP)“, 10 minütiger Posterappetizer, Junges Chemie Symposium Ruhr, Bochum, **2010**
  - „Kupfer-katalysierte Atomtransfer-Radikalpolymerisation mit Guanidin-Liganden – was verraten uns die Komplexe?“, Tag der Chemie, Dortmund, **2011**
  - „Von Strukturen zur Reaktivität: Neue Einsichten zur Kupfer-katalysierten Atomtransfer-Radikalpolymerisation mit Guanidinliganden“, 7. Koordinationschemietreffen, Stuttgart, **2011**
  - „Copper Guanidine Complexes in Catalysis - how Structure Correlates with Activity“, Stipendiatentreffen des Fonds der Chemischen Industrie, Dortmund, **2011**
  - „Hybrid Guanidine Complexes in ATRP - A Study of Activity and Catalyst Structures“, 11<sup>th</sup> Chemistry Conference for Young Scientists, Blankenberge, Belgien, **2012**
  - „Copper Guanidine Complexes in Catalysis - how Structure Correlates with Activity“, 14<sup>th</sup> JCF-Frühjahrssymposium, Rostock, **2012**
- Poster**
- „Neue hochaktive Kupfer-Guanidin-Komplexe in der Atomtransfer-Radikalpolymerisations-Katalyse (ATRP)“, Junges Chemie Symposium Ruhr, Bochum, **2010**
  - „CuCl / 2TMGqu als erstes vollständig untersuchtes Katalysator-System der ATRP“, 6. Koordinationschemietreffen, Mainz, **2010**
  - „Neue hochaktive Kupfer-Guanidin-Komplexe in der Atomtransfer-Radikalpolymerisations-Katalyse (ATRP)“, Tag der Chemie, Dortmund, **2010**
  - “First completely characterized redox pair of an ATRP system”, Vortragstagung der Wöhlervereinigung, Freiburg, **2010**
  - “Hybrid Guanidines – Versatile Ligands in the Transition Metal Catalysed Atom Transfer Radical Polymerisation”, 5<sup>th</sup> EuChEMS NLigands Conference, Granada, Spanien, **2011**
  - “Copper- and Iron-mediated Atom Transfer Radical Polymerisation”, Junges Chemie Symposium Ruhr, Essen, **2011**, Posterpreis
  - „Kupfer-Guanidin-Komplexe in der ATRP: Aktivitätssteigerung und Validierung des Struktureinflusses“, 8. Koordinationschemietreffen, Dortmund, **2012**
  - “Hybrid Guanidine Ligands – Correlation of Ligand Structure with Catalytic Activity in ATRP”, Vortragstagung der Wöhlervereinigung, Göttingen, **2012**

## **Erklärung**

Ich erkläre hiermit, dass die vorliegende Arbeit von mir selbständig ausgeführt und verfasst wurde. Andere als die aufgeführten Quellen und Hilfsmittel wurden nicht verwendet.

Dortmund, 21. Februar 2013

Olga Bienemann