

Hochverzweigte Polyphenylene aus AB₂, (AB₂ + AB) und (A₂ + B₃) Monomeren – Synthese und NMR-Untersuchungen zu Struktur und Dynamik

New hyperbranched polyphenylenes were synthesised from AB₂, (AB₂ + AB) and (A₂ + B₃) monomers via Diels-Alder addition with subsequent decarbonylation. The polymers are based on hexaphenylbenzene units which are linked in different positions and functionalised by cyclopentadienone (A) and/or ethine groups (B) depending on the monomer ratio. All branched products show high thermal stability and good solubility in common organic solvents such as chloroform or toluene.

Due to their structural uniformity – besides some remaining A- and B-groups the polymer structure consists only of differently linked phenyl groups – the structural characterisation of these polymers presents a challenge. The broad and overlapping ¹H and ¹³C NMR spectra of the hyperbranched polyphenylenes were studied by combination of 1D and 2D NMR techniques and analysed with the help of appropriate model compounds representing the characteristic substructures of these polymers. The signal assignments achieved allow to substantiate the different hyperbranched polyphenylene structures. Furthermore, dynamic processes slow on the NMR time scale due to steric constraints were investigated and proven by exchange spectroscopy (EXSY) and variable-temperature experiments.

1 Einleitung

Polyphenylene, d.h. durch kovalent verknüpfte Benzenringe gebildete Polymere, sind seit 50 Jahren Gegenstand intensiver wissenschaftlicher Forschung [1]. Die unterschiedlichen Möglichkeiten der Verknüpfung von Benzenringen resultieren in einer Vielfalt homologer Polyphenylene mit linearen, flächigen oder räumlichen Strukturen, die meist durch hohe thermische und chemische Stabilität charakterisiert sind. Eine interessante Eigenschaft einiger linearer Polyphenylene ist ihre auf π -Konjugation der aromatischen Ringe beruhende elektrische Leitfähigkeit.

In den letzten zehn Jahren hat das Interesse an dendritischen Polyphenylenen rasant zugenommen [1, 2]. Im Unterschied zu linearen Polyphenylenen bilden diese verzweigte und dicht gepackte dreidimensionale Strukturen aus, die auf einer hoch geordneten (Polyphenylen-Dendrimere) oder eher statistischen (hochverzweigte Polyphenylene) Verknüpfung der aromatischen Ringe basieren. Polyphenylen-Dendrimere sind Nanostrukturen mit definierter Struktur und Größe, die einerseits als Modellsubstanzen zum tieferen Verständnis der Eigenschaften polyaromatischer Systeme beitragen, und andererseits als organische Nanomaterialien eine Vielzahl potentieller und heute schon relevanter Anwendungsgebiete haben [3]. Hochverzweigte Polyphenylene sind von geringerer struktureller Definiertheit aber synthetisch einfacher zugänglich und daher meist in größeren Mengen verfügbar. Da sie aufgrund nicht-planarer Anordnung der Phenyleneinheiten keine elektrische Leitfähigkeit aufweisen, andererseits aber von hoher thermischer und chemischer Stabilität sind und eine geringe Feuchtigkeitsaufnahme zeigen, sind sie potentielle Kandidaten für Isolationsmaterialien in der Mikroelektronik. Diese Eigenschaften waren praktischer Ausgangspunkt für die hier vorgestellten Arbeiten.

Keywords

hyperbranched polyphenylenes
AB₂, (AB₂+AB) and (A₂+B₃) method
thermostability
¹H and ¹³C NMR spectroscopy
structure
hindered rotations

Bearbeiter

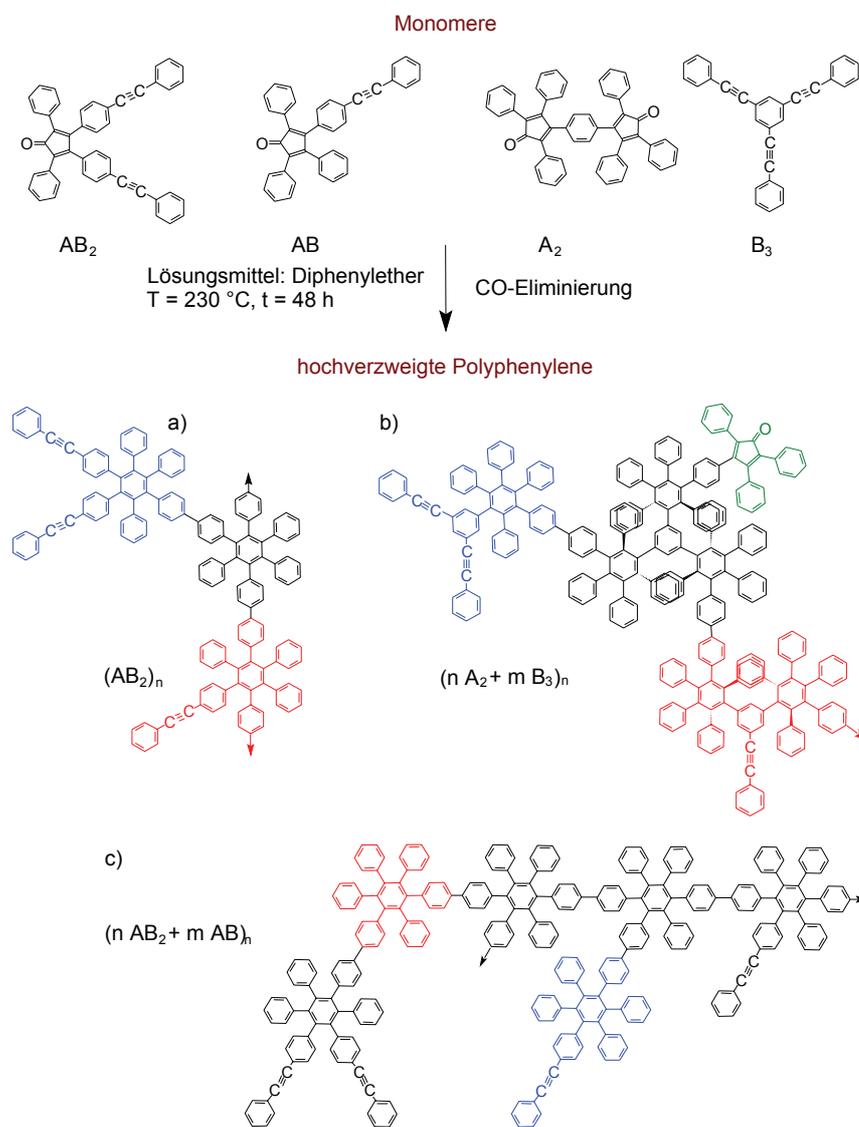
H. Komber (NMR)
K. Stumpe (Synthese)
D. Voigt
L. Häußler
B. Voit

Förderer

Europäische Union, Network of
Excellence NANOFUN-POLY

Ziel war es, aufbauend auf einem von Morgenroth und Müllen publizierten Syntheseansatz, durch Diels-Alder-Cycloaddition von aromatischen Monomeren mit Cyclopentadienon-Gruppen (A-Funktionalität) und Alkin-Gruppen (B-Funktionalität) hochverzweigte Polyphenylene zu synthetisieren [4]. Strukturelle Variabilität wurde durch Verwendung unterschiedlicher Synthesestrategien angestrebt. So wurden Monomere verwendet, bei denen die Funktionalitäten A und B entweder in einem Monomer (AB_2 -Monomer) oder in unterschiedlichen Monomeren (A_2 - und B_3 -Monomer) lokalisiert sind. Eine Auflockerung der auf AB_2 -Monomeren basierenden verzweigten Struktur durch zusätzliche lineare Einheiten, eingeführt durch AB-Monomere, war eine dritte Synthesestrategie (Schema 1).

Da die Polymere, mit Ausnahme verbleibender A- und B-Funktionalitäten, nur aus verschiedenen verknüpften Phenylringen bestehen, stellen sie hinsichtlich einer Strukturcharakterisierung eine Herausforderung dar. Ausgehend von Untersuchungen an Modellverbindungen wurden mittels verschiedener 1D und 2D 1H - und ^{13}C -NMR-Methoden sowohl die Strukturen als auch dynamische Prozesse der drei hochverzweigten Polyphenylene untersucht.



Schema 1:
Strukturen der AB_2 -, AB -, A_2 - und B_3 -Monomere,
Reaktionsbedingungen und
Strukturen der hochverzweigten
Polymere aus
a) AB_2 -Monomeren (blau: terminale
 aB_2 -Einheit, rot: lineare aBb -Einheit,
schwarz: dendritische ab_2 -Einheit),
b) $(A_2 + B_3)$ -Monomeren (blau:
terminale B_2b -Einheit, rot: lineare
 Bb_2 -Einheit, schwarz: dendritische
 b_3 -Einheit, grün: unreaktierte A-
Gruppe) und
c) $(AB_2 + AB)$ -Monomeren
(schwarz: aB_2 -, aBb - und ab_2 -
Einheiten aus AB_2 -Monomeren,
blau: terminale aB -Einheit und rot:
lineare ab -Einheit aus AB -
Monomeren).

2 Synthese [5]

Die Diels-Alder Reaktion, eine [2 + 4]-Cycloadditionsreaktion, wurde als Polymerisationsreaktion gewählt, wobei hier eine Alkin- und eine Cyclopentadienon-Gruppe über einen bicyclischen Übergangszustand mit anschließender Eliminierung von Kohlenmonoxid einen Phenylring bilden. Die Struktur der Monomere führt zu Hexaphenylbenzen-Einheiten als Basisstruktur des Polymers. Ihre Verknüpfung ist abhängig von der Monomerstruktur und der Stereochemie des Diels-Alder-Adduktes.

Da die Monomere kommerziell nicht verfügbar waren, wurden diese in optimierten Mehrstufensynthesen dargestellt, wobei 1,4-Dijodbenzen, Styren, Phenylethin und 1,3-Diphenylaceton als wichtigste Edukte verwendet wurden. Die drei Polymertypen wurden dann, ausgehend vom AB_2 -Monomer bzw. von Monomergemischen unterschiedlicher Zusammensetzung, unter analogen Bedingungen (Lösungsmittel: Diphenylether, 230 °C, Reaktionszeit mind. 48 h) synthetisiert. Die in guten Ausbeuten entstehenden Polymere sind z.B. in Chloroform, Toluol und Tetrahydrofuran löslich.

Differential-Scanning-Calorimetry-Messungen (DSC) zeigten im Temperaturbereich von 30 bis 360 °C keinen Glasübergang, was auf eine hohe Steifigkeit der Polymerstruktur hinweist. Die Temperaturbeständigkeit der Polymere ist hoch, wie ein Vergleich der Thermogramme eines AB_2 -Polymers und eines $(A_2 + B_3)$ -Polymers mit Alkin-Terminierung zeigt (blaue und rote Kurven in Abb. 1). Die Temperaturen, bei denen 1 % Gewichtsverlust auftritt ($T_{1\%}$), liegen generell bei > 320 °C und $T_{10\%}$ ist > 550 °C. Beide Werte reduzieren sich deutlich, wenn die $(A_2 + B_3)$ -Polymere eine Vielzahl thermisch sensiblerer Cyclopentadienon-Endgruppen besitzen (grüne Kurve in Abb. 1).

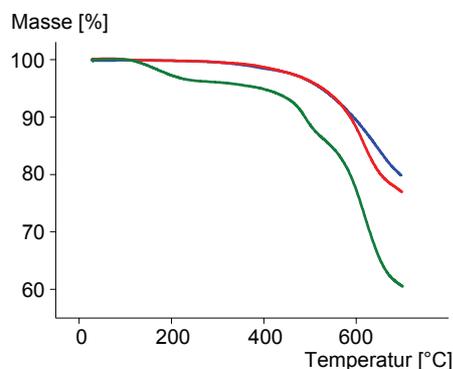


Abb. 1:
Thermogramme eines AB_2 -Polymers (blau: $M_w = 47.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), eines vorwiegend phenylethin-terminierten $(A_2 + B_3)$ -Polymers (rot: $M_w = 50.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) und eines vorwiegend cyclopentadienon-terminierten $(A_2 + B_3)$ -Polymers (grün: $M_w = 6.900 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Die Polymerisation des AB_2 -Monomers führte zu Produkten, für die mittels Lichtstreuung gewichtsmittlere Molmassen (M_w) von 50.000 bis 200.000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ bestimmt wurden. Durch längere Reaktionszeiten konnte M_w bis auf 660.000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ erhöht werden. Bei Copolymerisation mit AB -Monomer wurde mit zunehmenden AB -Anteil eine Verringerung von M_w beobachtet (74.000 bzw. 20.000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ für $AB_2:AB = 3$ bzw. 1). M_w/M_n , bestimmt mittels RI-Detektion, nimmt mit zunehmender Molmasse und damit zunehmendem Polymerisationsgrad drastisch zu – ein für hochverzweigte Polymere charakteristisches Verhalten. Beide Werte, M_w und M_w/M_n , werden bei den $(A_2 + B_3)$ -Polymeren stark vom molaren Verhältnis beider Monomere beeinflusst. 1:1 bzw. 3:2-Verhältnisse führten zu weitgehend alkin-terminierten Produkten mit $M_w = 27.000$ bis $68.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($M_w/M_n = 2.2$ - 3.9). A_2 -Überschuss reduziert die Molmassen signifikant ($M_w < 7.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) und führt zu Produkten mit Cyclopentadienon-Endgruppen.

3 Struktur [5, 6]

Aufgrund der Substitution der reagierenden Gruppen - Tetraphenylsubstitution des Cyclopentadienons (A) und Diphenylsubstitution der Ethingruppe (B) - ist Hexaphenylbenzen das charakteristische Strukturelement aller drei Polymere (Schema 1). Die Verknüpfung der Hexaphenylbenzen-Einheiten erfolgt direkt über unterschiedliche terminale Phenylringe oder z.T. über 1,3,5-trisubstituierte Benzeneinheiten. Damit zeichnet sich die Hauptkettenstruktur durch eine hohe Uniformität aus. In den ^1H -NMR-Spektren werden daher nur Signale aromatischer Protonen beobachtet und auch die ^{13}C -NMR-Spektren werden von Signalen aromatischer Kohlenstoffe dominiert. Die funktionellen Gruppen sind hier jedoch anhand der Ethin-Signale (B) bzw. des Signals des Ketokohlenstoffes (A) nachweisbar. Ziel der NMR-Untersuchungen war es, den qualitativen Nachweis der erwarteten Polymerstrukturen zu erbringen und möglichst auch eine Quantifizierung der für hochverzweigte Polymere charakteristischen terminalen ($a\text{B}_2$ bzw. B_2b), linearen ($a\text{Bb}$ bzw. Bb_2) und dendritischen (ab_2 bzw. b_3) Einheiten durchzuführen. Für die Interpretation der Polymerspektren waren umfangreiche Untersuchungen an Modellschubstanzen notwendig.

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der AB_2 - und $(\text{AB}_2 + \text{AB})$ -Polymere sind erwartungsgemäß sehr ähnlich (Abb. 2). Die Hauptketten-signale der AB_2 -Polymere (a-g) zeigen eine signifikante Linienverbreiterung, was auf behinderte Bewegungsprozesse hinweist. Eine Auflockerung der hochverzweigten Struktur durch zusätzliche lineare Einheiten ($\text{AB}_2 + \text{AB}$) verringert die Kettensteifigkeit und führt zu einer Verringerung der Signalbreite.

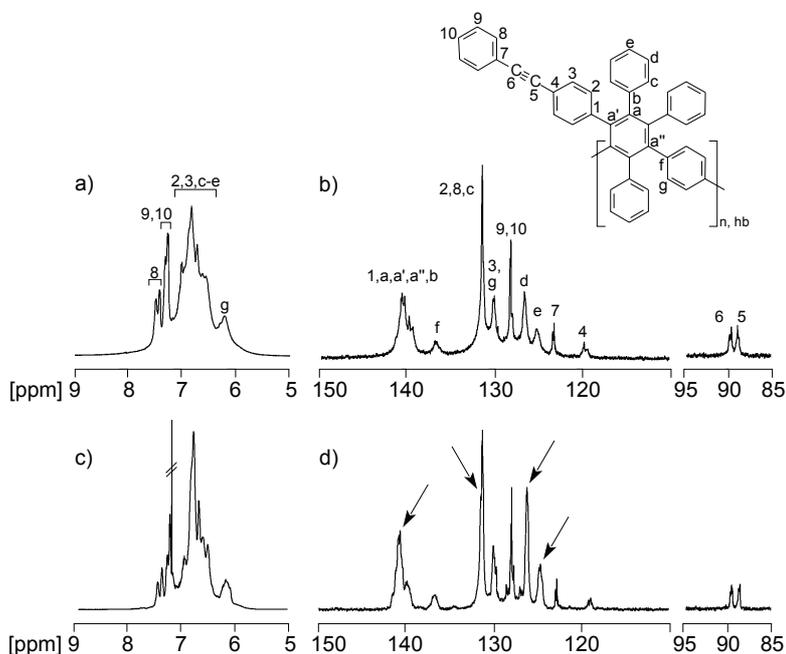


Abb. 2:
500 MHz- ^1H -NMR (a, c) und 125 MHz- ^{13}C -NMR-Spektren (b, d) eines hochverzweigten AB_2 -Polymers (oben) und eines hochverzweigten $(\text{AB}_2 + \text{AB})$ -Polymers (unten, $\text{AB}_2:\text{AB} = 1:1$). Lösungsmittel: CDCl_3 .

Durch den Vergleich mit NMR-Daten von Modellverbindungen und durch Inkrementberechnungen konnten die Signale bzw. Signalbereiche zugeordnet werden. Während die ^1H -NMR-Spektren von geringer Aussagekraft sind (Abb. 2a, c), bestätigen die ^{13}C -NMR-Spektren eindeutig die Struktur der Polyphenylene. In Übereinstimmung mit den hohen Molmassen der Polymere ist das Carbonylsignal der fokalen A-Gruppe nicht detektierbar,

wohingegen die beiden Signale der Ethinfunktionalität B eine zusätzliche Aufspaltung in jeweils zwei Signale für lineare und terminale Einheiten zeigen (Abb. 2b, d). Diese beiden Signale sind von vergleichbarer Intensität, was auf einen statistischen Verlauf der Polymerisation hinweist. Eine Quantifizierung der drei Substrukturen (terminal, linear, dendritisch) war jedoch nicht möglich. Dies gilt auch für die (AB₂ + AB)-Polymere, wobei hier aber der Einbau von Struktureinheiten mit zusätzlichen monosubstituierten Phenylringen zur Intensitätserhöhung der Signale b-e führt (Pfeile in Abb. 2d).

Die hochverzweigten (A₂ + B₃)-Polymere zeigen komplexe NMR-Spektren, die wesentlich vom Verhältnis der beiden Monomere im Reaktionsgemisch bzw. im Polymer beeinflusst werden (Abb. 3).

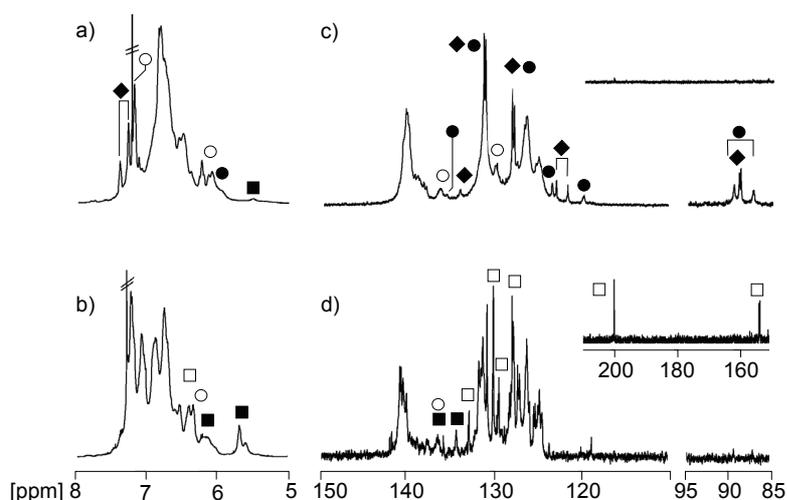


Abb. 3:
500 MHz-¹H-NMR (a, c) und 125 MHz-¹³C-NMR-Spektren (b, d) von hochverzweigten (A₂ + B₃)-Polymeren synthetisiert mit A₂:B₃-Molverhältnissen von 1:1 (oben) und 3:2 (unten). Die Symbole kennzeichnen charakteristische Signale für terminale Aa- (□) und lineare a₂-Einheiten (○) aus dem A₂-Monomer und terminale B₂b- (◆), lineare Bb₂- (●) und dendritische b₃-Einheiten (■) aus dem B₃-Monomer. Lösungsmittel: CDCl₃.

Gemeinsames Strukturelement aller Produkte sind aus dem B₃-Monomer stammende 1,3,5-trisubstituierte Benzenringe, die Zentren terminaler (B₂b), linearer (Bb₂) oder dendritischer Einheiten (b₃) darstellen. Die linearen Einheiten weisen zwei, die dendritischen Einheiten drei an einen solchen Benzenring gebundene Pentaphenylbenzen-Einheiten auf (Abb. 4).

Durch eine vollständige Analyse der ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren der Modellverbindungen **1** und **2**, des homologen Monopentaphenylderivates sowie von 1,4-Di(pentaphenylphenyl)benzen als Modell der a₂-Substruktur konnte ein Satz von strukturabhängigen NMR-Daten erstellt werden, auf dessen Grundlage eine Interpretation der komplexen ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von (A₂ + B₃)-Polyphenylenen erfolgte. Dabei zeigte sich, dass aufgrund der im Vergleich zu den beiden bisher besprochenen Systemen größeren strukturellen Variabilität einerseits und einer ausgeprägten Signalüberlagerung andererseits eine Zuordnung aller Signale nicht möglich ist. Gleichwohl konnten Signale identifiziert werden, die für die Funktionalitäten A und B bzw. die Substrukturen B₂b und Bb₂ charakteristisch sind (Abb. 3) und über deren Quantifizierung Aussagen zur Polymerstruktur möglich waren. Tabelle 1 gibt für verschiedene (A₂ + B₃)-Polyphenylene experimentell bestimmte A:B- und B₂b:Bb₂-Verhältnisse und M_w- sowie T_{10%}-Werte an. Wie schon erwähnt, beeinflusst ein Überschuss an A-Gruppen sowohl die Molmassen als auch die thermische Beständigkeit der Polymere negativ. Vergleicht man die A:B- und B₂b:Bb₂-Verhältnisse mit theoretischen Berechnungen für (A₂ + B₃)-Systeme gleicher Zusammensetzung [7], so zeigt sich ein erhöhter Anteil an linearen Einheiten, was wir auf eine aus sterischen Gründen verringerte Reaktivität der dritten B-Gruppe

zurückführen. Dies erklärt, dass auch bei Umsätzen, die über dem kritischen Gelpunkt der Systeme lagen, keine Gelbildung beobachtet wurde.

	A ₂ :B ₃	M _w [g·mol ⁻¹] (Lichtstreuung)	T _{10%} [K]	Verhältnis von	
				A:B	B ₂ b:Bb ₂
a	1:1	50.000	587	0,03	32:68
b	1:1	37.000	560	0,02	25:75
c	1:1	27.000	576	nur B	32:68
d	3:2	28.000	557	0,65	nur Bb ₂
e	3:2	68.000	595	0,35	5:95
f	2:1	2.500	550	1,6	5:95
g	3:1	6.900	489	3,9	nur Bb ₂

Tab. 1:
Ausgewählte Eigenschaften und
Strukturparameter für (A₂ + B₃)-
Polyphenylene

4 Dynamik [6, 8]

Die Analyse der ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren der Modellverbindungen **1** und **2** zeigte, dass in beiden Verbindungen *langsame* Bewegungen stattfinden, deren Grenzzustände NMR-spektroskopisch unterschieden werden können.

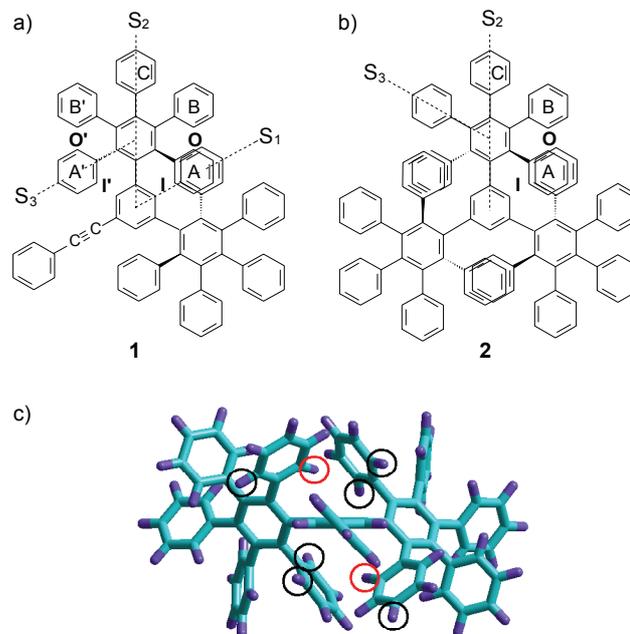


Abb. 4:
Strukturen von Modellverbindungen
für lineare (**1**) und dendritische
Substrukturen (**2**) in den
hochverzweigten (A₂ + B₃)-Poly-
phenylenen. S₁-S₃ bezeichnen
einige Rotationsachsen, I, I', O und
O' bezeichnen ortho-Protonen der
Phenylringe A und A'. Im Molekül-
modell von **1** (c) sind diese Proto-
nen gekennzeichnet; rot: I, schwarz:
O, O' und I'.

Aufgrund der ineinandergreifenden voluminösen Pentaphenylphenylgruppen dieser Verbindungen, die den hinsichtlich ihrer Moleküldynamik intensiv untersuchten Albatros- (**1**) bzw. Propeller-Molekülen (**2**) zuzuordnen sind [9, 10], ist dies nicht überraschend (Abb. 4). Es galt die Frage zu beantworten, welche Rotationen beobachtet werden können, mit welchen Geschwindigkeiten diese ablaufen und ob ähnliche Prozesse auch in den hochverzweigten Polyphenylenen nachweisbar sind.

Durch Variation der Temperatur können dynamische Prozesse in ihrer Geschwindigkeit beeinflusst werden, was sich in NMR-Spektren widerspiegeln kann – für langsame Prozesse sind oft die Grenzzustände nachweisbar. Langsam im Sinne der NMR-Spektroskopie an Lösungen sind meist Prozesse (z.B. Rotationen und Umlagerungen) mit Geschwindigkeitskonstanten < 1 kHz.

Abb. 5 zeigt, dass man bei -93°C vier unterschiedliche ortho-Protonen für die Phenylringe A und A' von **1** unterscheiden kann.

Offensichtlich sind die Rotationen um die Achsen S_2 und S_3 bei dieser Temperatur *langsam* – im Falle eines schnellen Austausches der Protonen-Positionen wäre nur ein Signal beobachtbar (§ in Abb. 5). Bemerkenswert ist auch, dass eines dieser Protonensignale (I) stark hochfeldverschoben ist. Dies ist damit erklärbar, dass dieses Proton sich oberhalb der Ebene eines benachbarten Phenylringes und damit im abschirmenden Teil von dessen Anisotropiekegel befindet (rote Kreise in Abb. 4c), d.h. in einer sehr definierten Umgebung.

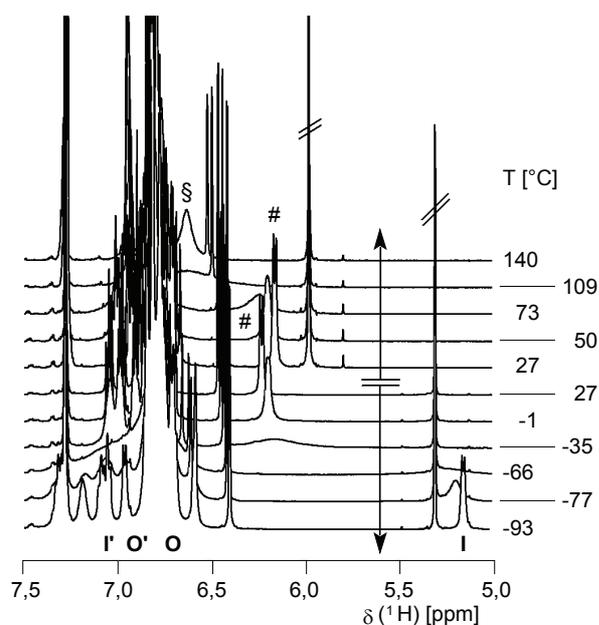


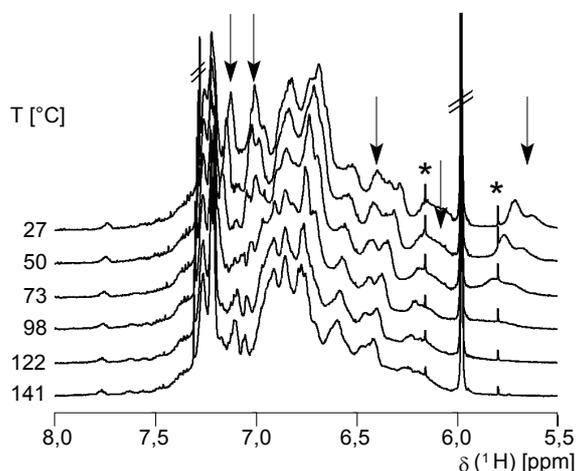
Abb. 5:
Temperaturabhängige 500 MHz- ^1H -NMR-Spektren von **1** in CD_2Cl_2 (unten; $T \leq 27^\circ\text{C}$) und $\text{CDCl}_2\text{CDCl}_2$ (oben; $T \geq 27^\circ\text{C}$). I, I', O und O' - vier ortho-Protonen bei langsamem Austausch; # Hochfeldsignal nach **1**. Koaleszenz (I = I', schnelle Drehung um S_2) und § - Signal bei schneller Drehung um S_2 und S_3 (I = I' = O = O').

Beschleunigt man einen *langsamen* Prozess, so sind bei der Koaleszenztemperatur (T_c) die beiden Grenzzustände anhand ihrer Signale nicht mehr unterscheidbar und werden zu einem gemeinsamen Signal (# in Abb. 5 für I und I': $-66 < T_c < -1^\circ\text{C}$). Durch *Exchange Spectroscopy* (EXSY) konnten die sich im langsamen Austausch befindlichen Protonen verifiziert werden. Die temperaturabhängigen Messungen an **1** und **2** zusammenfassend konnten folgende Prozesse NMR-spektroskopisch unterschieden werden:

- Für **1** wurde bei $T_c = -54^\circ\text{C}$ eine Austauschgeschwindigkeit von 2 kHz bestimmt ($\Delta G_c^\ddagger = 39,2 \text{ kJ/mol}$). Die Detektierbarkeit dieser schnellen Bewegung war nur aufgrund der ungewöhnlichen Hochfeldverschiebung des Signals für Position I möglich. Es handelt sich dabei um eine korrelierte 60° -Drehung der beiden Pentaphenylphenylsubstituenten um die S_2 -Achse (Abb. 4).
- Die Rotation der Phenylringe A und A' (Rotationsachse S_3) ist in beiden Verbindungen bei Raumtemperatur langsam. Die freien Aktivierungsenergien ΔG_c^\ddagger sind für beiden Verbindungen ähnlich und betragen 70 bis $75 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, was Rotationsgeschwindigkeiten von 200 bis 250 Hz bei etwa 75°C entspricht.

Ausgehend von diesen Modelluntersuchungen war eine Interpretation der auch in den temperaturabhängigen Spektren von $(A_2 + B_3)$ -Polyphenylenen beobachteten Signalveränderungen möglich (Abb. 6). Basierend auf den NMR-Daten der Modellverbindungen konnten die sich verändernden Signale den ortho-Protonen der den A/A'-Phenylringen in **1** und **2** analogen Phenylringe in den B_2b - und Bb_2 -Substrukturen der Polymere zugeordnet

Abb. 6:
Temperaturabhängige 500 MHz-¹H-NMR-Spektren eines hochverzweigten (A₂ + B₃)-Polyphenylens. Pfeile verweisen auf sich ändernde Signalbereiche. (Lösungsmittel: CDCl₂CDCl₂)



Aus temperaturabhängigen NMR-Messungen an den hochverzweigten AB₂- und (AB₂ + AB)-Polyphenylenen konnten keine Rückschlüsse über dynamische Prozesse gezogen werden.

5 Zusammenfassung

Thermisch stabile hochverzweigte Polyphenylene wurden durch Diels-Alder-Cycloaddition aus drei verschiedenen Monomersystemen synthetisiert. Ihre Struktur wurde mittels NMR-Spektroskopie charakterisiert und, basierend auf Untersuchungen an Modellverbindungen, Phenylringrotationen als langsame dynamische Prozesse identifiziert.

Literatur

- [1] A.J. Berresheim, M. Müller, K. Müllen: Chem. Rev. 99 (1999), S. 1747-1785
- [2] U.W. Wiesler, T. Weil, K. Müllen: Top. Curr. Chem. 212 (2001), S. 1-40
- [3] A.C. Grimsdale, K. Müllen: Angew. Chem. 117 (2005), S. 5732-5772
- [4] F. Morgenroth, K. Müllen: Tetrahedron 53 (1997), S. 15349-15366
- [5] K. Stumpe, H. Komber, B. Voit: Macromol. Chem. Phys. 207 (2006), S. 1825-1833
- [6] H. Komber, K. Stumpe, B. Voit: Macromol. Chem. Phys. 207 (2006), S. 1814-1824
- [7] D. Schmaljohann, B. Voit: Macromol. Theory Simul. 12 (2003), S. 679-689
- [8] H. Komber, K. Stumpe, B. Voit: Tetrahedron Lett. 48 (2007), S. 2655-2659
- [9] S. Brydges, L.E. Harrington, M.J. McGlinchey: Coord. Chem. Rev. 233 (2002), S. 75-105
- [10] L. Tong, D.M. Ho, N.J. Vogelaar, C.E. Schutt, R.A. Pascal: J. Am. Chem. Soc. 119 (1997), S. 7291-7302