

# Polyferrocenylsilan-basierte Polymersysteme

Vasilios Bellas und Matthias Rehahn\*

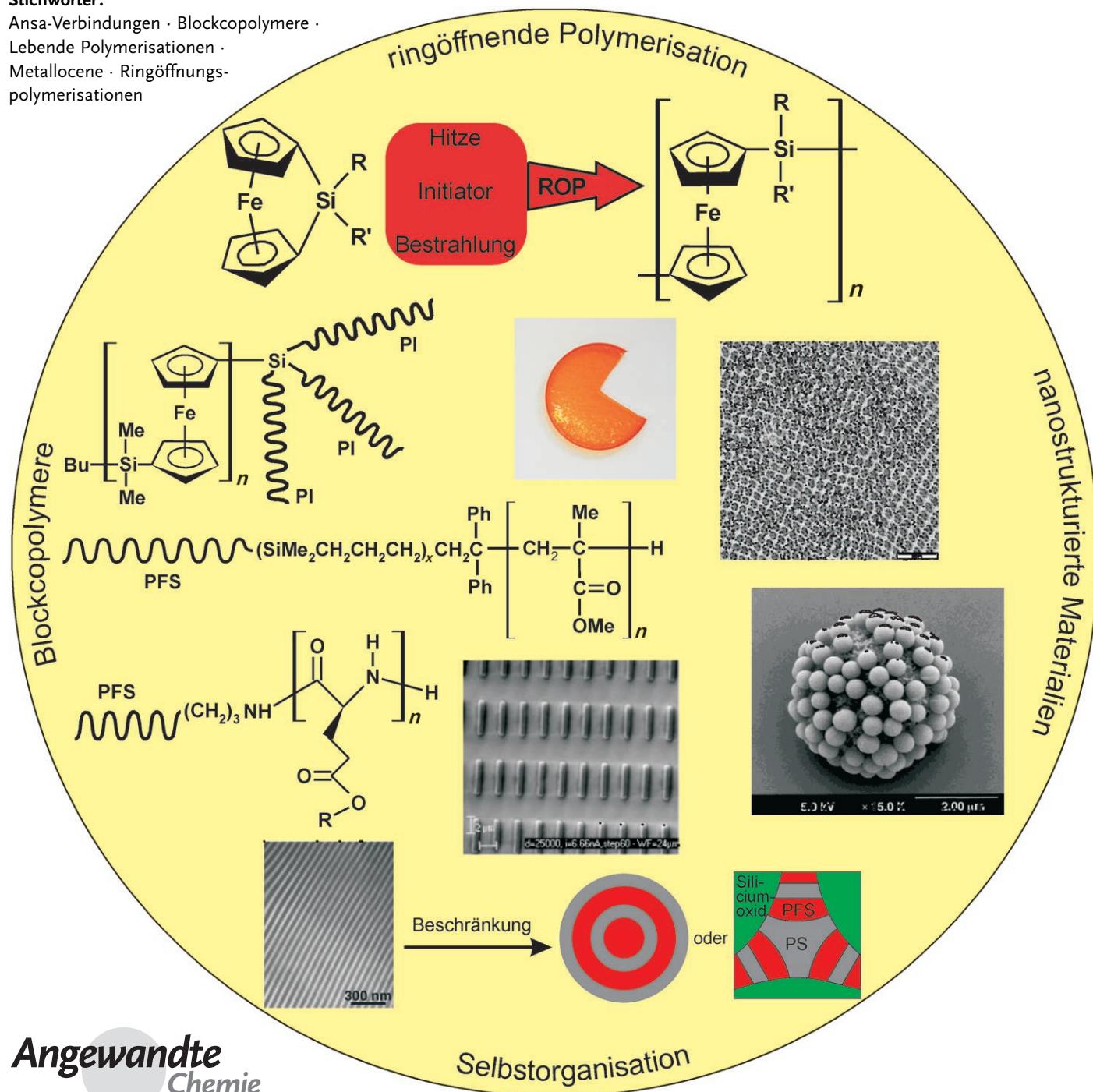
**Stichwörter:**

Ansa-Verbindungen · Blockcopomere ·

Lebende Polymerisationen ·

Metallocene · Ringöffnungs-

polymerisationen



**M**etallocopolymeren haben sich in den letzten Jahrzehnten zu einem ergiebigen Forschungsgebiet entwickelt. Besonders die Polyferrocenylsilane (PFS)-Chemie hat sich dabei rasant entwickelt. Nach Entdeckung der thermischen Ringöffnungspolymerisation (ROP) von Sila[1]ferrocenophanen konnten Polyferrocenylsilane bald auch durch anionische, kationische, übergangsmetallkatalysierte und photolytische anionische ROP zugänglich gemacht werden. Hiervon ausgehend wurden unterschiedlichste weiterführende Synthesestrategien ausgearbeitet, die Zugang zu einer breiten Palette an Copolymeren, Polyelektrolyten und nanostrukturierten Materialien eröffnen. Die physikalischen Eigenschaften PFS-basierter Polymere sowie die mit ihnen realisierbaren Funktionen wurden erforscht und können jetzt in technischen Anwendungen genutzt werden.

## 1. Einleitung – ein Rückblick

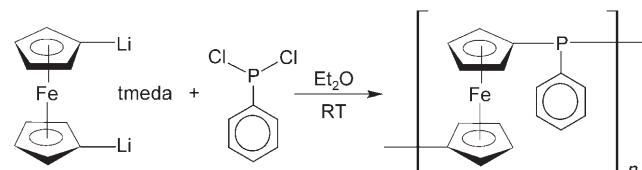
Zahlreiche Bücher und Übersichtsartikel befassen sich mit metallorganischen Polymeren<sup>[1]</sup> und machen deutlich, dass es in den modernen Polymerwissenschaften lebhafte Forschungsaktivitäten insbesondere zu Materialien auf der Basis von Polyferrocenylsilanen (PFS) gibt.<sup>[2]</sup> Die Intention dieses Aufsatzes ist, die hierzu bereits erschienenen Übersichtsartikel zusammenzufassen und sie durch Herausarbeiten der jüngst erreichen Fortschritte sowie des enormen Potenzials PFS-basierter Polymerstrukturen zu ergänzen. Während es beispielsweise zur konventionellen Ringöffnungspolymerisation (ROP) von Ferrocenophanen (FCPs) eine Fülle von Berichten gibt, kennt man für verwandte Ansa-Komplexe erst wenige Beispiele. Die Strukturparameter, die grundsätzlich den ROP-Prozess von Ansa-Komplexen bestimmen, sollen hier kurz diskutiert werden. Dieser Aufsatz ergänzt den Aufsatz von Manners et al. in diesem Heft, der gespannte Metallocenophane und verwandte metallorganische Ringverbindungen unter besonderer Berücksichtigung kleiner Moleküle behandelt.<sup>[3]</sup>

Der Startschuss für das Forschungsgebiet der metallhalogenen Polymere war die radikalische Polymerisation von Vinylferrocen bei DuPont im Jahr 1955.<sup>[4]</sup> Während der folgenden Jahrzehnte war ein beeindruckender Fortschritt im Bereich der Metallocopolymeren zu verzeichnen. Der Schwerpunkt lag dabei allerdings eher auf der Synthese nur als oligomer einzuordnender Verbindungen, von denen die meisten wiederum auf Metallocenen basierten. In den frühen 1980er Jahren beschrieben dann Seyforth und Mitarbeiter<sup>[5]</sup> erstmals die Herstellung von wirklich hochmolekularen Ferrocenylphenylphosphanen ( $M_w$  bis zu 161 kDa). Diese wurden unter speziellen Bedingungen durch Reaktion von  $\text{PPh}_3\text{Cl}_2$  mit 1,1'-Dilithioferrocen erhalten (Schema 1).

Solch hohe Molmassen sind sehr ungewöhnlich für Polykondensationsen, da Schrittgewachstumsprozesse wegen der Erfordernis höchster Monomerreinheit, präziser Äquivalenz der funktionellen Gruppen und faktisch vollständigen Umsatzes nur bedingt dazu geeignet sind, hohe Polymerisationsgrade zu erzielen. Allerdings wurden seinerzeit keine Er-

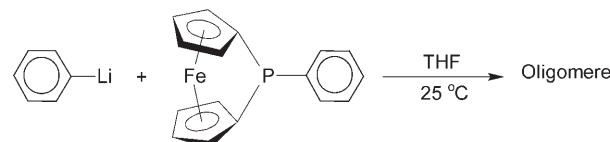
## Aus dem Inhalt

|   |      |
|---|------|
| 1. Einleitung – ein Rückblick                               | 5175 |
| 2. Ringöffnungspolymerisation                               | 5176 |
| 3. Synthese von Copolymeren – makromolekulare Architekturen | 5183 |
| 4. Selbstorganisation                                       | 5187 |
| 5. Strukturierbare Polyferrocenylsilane                     | 5189 |
| 6. Physikalische Eigenschaften und mögliche Anwendungen     | 5190 |
| 7. Zusammenfassung und Ausblick                             | 5192 |



**Schema 1.** Synthese von Polyferrocenylphenylphosphan; tmeda = *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin.

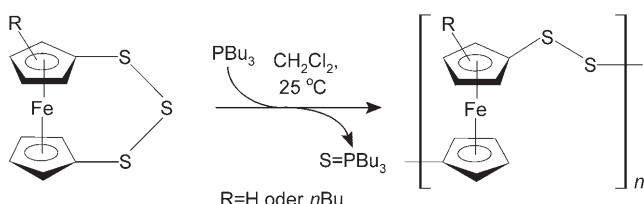
klärungen für diesen überraschenden Befund geliefert. Insbesondere wurde nicht diskutiert, dass es möglicherweise zu einer In-situ-Bildung von phosphorverbrückten [1]FCPs, gefolgt von einer  $[\text{fcLi}_2^{2-}/\text{tmeda}]$ -initiierten anionischen Polymerisation gekommen sein könnte (fc = 1,1'-Ferrocendiyl). In der gleichen Arbeit wurde aber berichtet, dass unabhängig von der Konzentration des anionischen Initiators nur lineare Oligomere isoliert wurden, wenn man das phosphorverbrückte [1]FCP in THF-Lösung mit Phenyllithium umsetzte (Schema 2).



**Schema 2.** Versuche zur anionischen ROP von [1]Ferrocenylphenylphosphan.

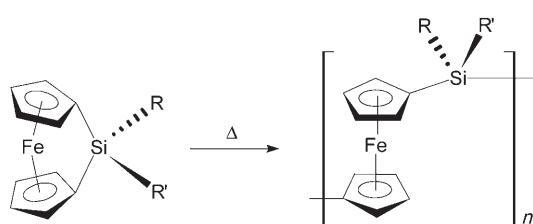
[\*] Dr. V. Bellas, Prof. Dr. M. Rehahn  
Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie  
Technische Universität Darmstadt  
Petersenstraße 22, 64287 Darmstadt (Deutschland)  
Fax: (+49) 6151-16-4670  
E-Mail: mrehahn@dki.tu-darmstadt.de

Die Erfolglosigkeit der anionischen ROP wurde damals mit sterischen Effekten oder Unlöslichkeit begründet. Möglicherweise aufgrund dieser Erklärung ließen ernsthafte Untersuchungen zur Synthese verwandter Strukturen danach fast zehn Jahre lang auf sich warten. Dies änderte sich erst, als Rauchfuss und Brandt eine Synthese von Polyferrocenylenpersulfiden publizierten, die aus dem ungespannten Tri-thia[3]ferrocenophan über eine auf Atomabstraktion basierende ROP gebildet wurden.<sup>[6]</sup> In Gegenwart eines Äquivalents  $n\text{Bu}_3\text{P}$  erfolgt hierbei Eliminierung eines Schwefelatoms pro Monomereinheit (Schema 3).



**Schema 3.** Synthese von Polyferrocenylenpersulfiden.

Die Synthese von hochmolekularem PFS durch thermische ROP siliciumverbrückter [1]FCPs war dann ein weiterer Meilenstein in der Geschichte der metallorganischen Polymere (Schema 4). Der erste Bericht über diesen bedeutenden



**Schema 4.** Thermische ROP von Sila[1]ferrocenophanen.

Fortschritt wurde 1992 von Manners et al. publiziert; einige Monate später wurden ähnliche Ergebnisse von Pannell et al. beschrieben.<sup>[7]</sup> Die Arbeitsgruppe von Manners hatte sich anfänglich für das ROP-Verhalten disilanverbrückter [2]FCPs interessiert, wobei sich aber herausstellte, dass diese keine ausgeprägte Tendenz zur thermischen ROP aufwiesen.<sup>[8]</sup> Daher wurde versucht, die angestrebten Strukturen



Vasilios Bellas, geboren 1976 in Athen, Griechenland, erwarb seine Abschlüsse in Chemie und Polymerwissenschaften an den Universitäten von Ioannina bzw. Athen. Er promovierte am NCSR „Demokritos“ mit einer Studie zu silsesquioxanbasierten Resistmaterialien, die für Hochauflösungslithographie einsetzbar sind. Seit November 2004 arbeitet er als Postdoktorand bei Prof. M. Rehahn an der Technischen Universität Darmstadt. Seine Forschungsinteressen liegen derzeit auf dem Gebiet der Synthese von definierten PFS-Blockcopolymeren mit komplexen Architekturen.

durch Wurtz-Kupplung von  $[\text{fc}(\text{SiMe}_2\text{Cl})_2]$  aufzubauen. Allerdings lieferte die Umsetzung von  $[\text{fcLi}_{2/3}\text{tmeda}]$  mit zwei Äquivalenten  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  nicht das erwartete, disubstituierte Ferrocenderivat, sondern ein orangefarbenes Polymer. Bei dessen Analyse wurde ein 1:1-Verhältnis von Ferrocen- und  $\text{SiMe}_2$ -Einheiten festgestellt, in klarem Widerspruch zu dem aus der Stöchiometrie der Reaktanten erwarteten 1:2-Verhältnis. Da zudem die Molmasse deutlich über 300 kDa lag, wurde vermutet, dass eine Kettenwachstumsreaktion abgelaufen war und dass diese als ROP eines in situ gebildeten Dimethylsila[1]ferrocenophans erfolgt sein könnte. Diese Vermutung bestätigte sich bei der Umsetzung äquimolarer Mengen von  $[\text{fcLi}_{2/3}\text{tmeda}]$  und  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$ . Hierbei wurde das gespannte [1]FCP isoliert. Anschließendes Erhitzen auf 130 °C führte wieder zu dem bernsteinfarbenen Feststoff, der anschließend als PFS identifiziert wurde.

## 2. Ringöffnungspolymerisation

### 2.1. Die besondere Bedeutung der Ringöffnungspolymerisation

Viele interessante Polymereigenschaften treten erst dann hervor, wenn das Molekulargewicht der Materialien einen bestimmten Mindestwert überschreitet. Hierfür sind besonders leistungsfähige Synthesewege erforderlich, denn nur mit ihnen können die notwendigen Kettenlängen realisiert werden – konventionelle Polykondensationsrouten versagen dabei hingegen meist. Dies liegt in der Schwierigkeit begründet, sowohl hohe Reinheitsgrade der reaktiven metallorganischen Spezies wie auch die präzise Stöchiometrie der funktionellen Gruppen sicherzustellen. Daher verlaufen Polykondensationen üblicherweise nicht ausreichend vollständig, und es bilden sich überwiegend kurzkettige Makromoleküle.

Vor diesem Hintergrund ist es bemerkenswert, dass die ersten Versuche zur PFS-Synthese, die alle über Polykondensationsrouten verliefen, bereits in den 1960er Jahren patentiert wurden.<sup>[9]</sup> Zwei Wege wurden dabei beschritten: Der erste verlief über die Kondensation von  $\text{FeCl}_2$  mit  $\text{Li}_2[(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{SiMe}_2]$ , der zweite über die Umsetzung von 1,1'-Dilithioferrocen mit  $\text{R}_2\text{SiCl}_2$  ( $\text{R} = \text{Me}$  oder  $\text{Ph}$ ). Erwartungsgemäß lieferten beide Methoden eher niedermolekulare Produkte. Später wurde die gleiche Strategie dann auch auf die Synthese von Polyferrocenylstannanen angewendet,



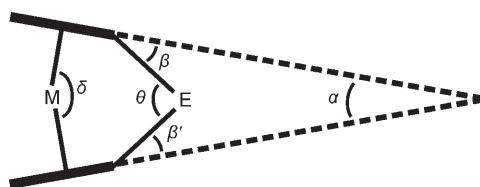
Matthias Rehahn, geboren 1961 in Frankfurt am Main, studierte Chemie an der Universität Mainz. Seine Doktorarbeit führte er am Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Mainz, durch. Nach einem Forschungsaufenthalt an der ETH Zürich habilitierte er an der Universität Karlsruhe. Seit 1999 ist er Professor an der Technischen Universität Darmstadt und Leiter des Deutschen Kunststoff-Instituts (DKI). Gegenwärtige Forschungsfelder umfassen ionische und übergangsmetallkatalysierte Polymerisationen, funktionelle Polymere für die Optoelektronik und Polyelektrolyte.

indem 1,1'-Dilithioferrocen mit  $R_2SnCl_2$  ( $R = Me, Et, nBu$  oder  $Ph$ ) umgesetzt wurde.<sup>[10]</sup>

Demgegenüber ermöglichen Kettenwachstumsprozesse die Synthese sehr hochmolekularer Polymere selbst bei nur geringen Monomerumsätzen; Grund ist die hohe Reaktivität der wachsenden Spezies. Entsprechend sind auch ROP-Reaktionen grundsätzlich ein effizienter Zugang zu hochmolekularen Polymeren, da sie nach einem Kettenwachstumsmechanismus erfolgen. ROP wird bereits erfolgreich für die Synthese einer Vielzahl von anorganischen Polymeren wie Polycarbosilanen, Polysiloxanen, Polysilananen, Polysilazananen und Polyphosphazenen eingesetzt.<sup>[11]</sup> Zum Polymerisationsverhalten metallhaltiger Ringe wurden hingegen nur wenige Untersuchungen durchgeführt, obwohl es gerade hiervon eine Fülle gibt. Die ersten Berichte zur ROP-Synthese von Polymeren mit Übergangsmetallen im Rückgrat wurden 1989 von Roesky und Lücke publiziert. Sie blieben bis zur Entdeckung der polymerisierbaren FCPs die einzigen ihrer Art.<sup>[12]</sup> Roesky und Lücke synthetisierten in siedendem Xylool die Polymere  $\left[\{(C_5Me_5)TaN(Cl)\}_n\right]$  und  $\left[\{-N=MCl_3-N=P(Ph_2)-N=P(Ph_2)-\}_n\right]$  aus dem entsprechenden cyclischen Metallnitrid bzw. Metallocenophan ( $M = Mo$  oder  $W$ ).

## 2.2. Das Verhalten von Ansa-Verbindungen bei der Ringöffnungspolymerisation

Die Abweichung der beiden Ringe einer Sandwichstruktur von der spannungsfreien, ideal coplanaren Anordnung kann mithilfe der Winkel  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\theta$  und  $\delta$  beschrieben werden (Abbildung 1). [1]Metallocenophane mit großem Dieder-



**Abbildung 1.** Gebräuchlicher Satz von Winkeln zur Beschreibung der [1]Metallocenophane; Details siehe Text. E=verbrückende Einheit.

winkel (Neigungswinkel  $\alpha$ ) zwischen den beiden Cyclopentadienyl(Cp)-Ringen sind hoch gespannt und zeigen ein starkes Bestreben, die Ringspannung durch ROP-Reaktionen abzubauen. In diesen Ansa-Komplexen führt die Verbindung zwischen den beiden Kohlenstoffringen nicht nur zu einer substantiellen Abweichung von der Coplanarität – vielmehr tendieren die Metalle dazu, sich näher an den *ipso*-Kohlenstoffatomen zu befinden, wodurch die den *ipso*-Kohlenstoffen gegenüberliegende C-C-Bindung verkürzt ist. Auch der Winkel  $\theta$  am verbrückenden Atom E ist deutlich kleiner als im Fall eines ideal hybridisierten Atoms.

Im UV/Vis-Spektrum gespannter FCPs ist die Absorptionsbande im langwelligen Bereich rotverschoben, und ihr Absorptionskoeffizient steigt mit zunehmendem Neigungswinkel der Ringe. In den meisten Fällen ist zudem in den  $^{13}C$ -NMR-Spektren der [1]FCPs für das *ipso*-Kohlenstoffatom, an dem das verbrückende Atom gebunden ist, eine beachtli-

che Hochfeldverschiebung zu beobachten. Dies dokumentiert die von der verbrückenden Einheit bewirkte Abweichung von der planaren Struktur. Es ist auch möglich, das Ausmaß der Hochfeldverschiebung, das in einer Serie ähnlicher Verbindungen festzustellen ist, als Maß für die in einem System vorhandene Gesamtspannung zu betrachten. Entsprechend führt der Verlust an Ringspannung im Zuge des ROP-Prozesses zu einer Tieffeldverschiebung der Signale des *ipso*-Kohlenstoffatoms.

Dichtefunktionalrechnungen zeigen, dass der Neigungswinkel  $\alpha$  eine Schlüsselrolle bei der Polymerisierbarkeit eines FCP durch ROP spielt.<sup>[13]</sup> Entsprechend ist die Energie, die zum Verkippen der Cp-Ringe benötigt wird, dem experimentell bestimmten Wert von  $\Delta H_{ROP}$  sehr ähnlich. Dies lässt darauf schließen, dass die Ringneigung der wichtigste Parameter zur Bestimmung der thermodynamischen Tendenz eines Ringes zur Polymerisation ist. Durch die Verkippung werden die Grenzorbitalenergien der Metallocene angehoben, und die Symmetrie wird von  $D_{5h}$  auf  $C_{2v}$  herabgesetzt. Auch nimmt die HOMO-LUMO-Energielücke mit steigendem Neigungswinkel ab und wird zusätzlich durch die Art des verbrückenden Elements leicht verändert. Dimethylsila[1]ferrocenophan hat ein niedrig liegendes leeres, partiell am *ipso*-Kohlenstoffatom lokalisiertes Orbital, das eine mögliche Position für den nucleophilen Angriff während des ROP-Prozesses darstellt.

Auch FCPs mit methylierten Cp-Ringen wurden bereits polymerisiert. Der Neigungswinkel für die dimethylierte Spezies  $[(\eta^5-C_5H_3Me)_2FeSiMe_2]$  beträgt  $18.6(3)^\circ$ , für das permethylierte Derivat  $[(\eta^5-C_5Me_4)_2FeSiMe_2]$  dagegen  $16.1(3)^\circ$ .<sup>[14]</sup> Der Vergleich dieser Werte mit denen der nicht-methylierten Analoga macht deutlich, dass der Neigungswinkel mit steigender Ringmethylierung signifikant abnimmt. Während die Temperatur, bei der die thermische ROP einsetzt, bei Erhöhung des Methylierungsgrades ansteigt, wird die entsprechende Enthalpie  $\Delta H_{ROP}$  hiervom nicht wesentlich beeinflusst. Dies geht aus Messungen mithilfe dynamischer Differenzkalorimetrie (differential scanning calorimetry, DSC) hervor.<sup>[15]</sup>

Da die  $d^6$ -Ferroceneinheit nur eine geringe Bereitschaft zur Verkippung zeigt, resultiert hier bei der Bildung des Ansa-Ringes eine beträchtliche Spannungsenergie. Dies äußert sich auch in der größeren Abweichung von der Planarität an den *ipso*-Kohlenstoffatomen. Ansa-Metallocene früher Übergangsmetalle sind thermisch stabiler und weniger anfällig gegen einen Bruch der Ansa-Brücke als FCPs.<sup>[16]</sup> Generell führt eine längere Brücke zu einer weniger gestörten Geometrie.

Daher ist der Neigungswinkel immer auch dann vergrößert, wenn ein Siliciumatom durch Bor ersetzt wird, wohingegen der Ersatz durch Ge oder Sn zu einem kleineren Neigungswinkel führt. Die Einführung eines Paars vicinaler Ansa-Brücken erhöht wiederum die Spannung im Molekül. Dies ist z.B. bei bis(disilan)verbrückten [2][2]Metallocenophanen ( $M = Fe$  oder  $Ru$ ) der Fall. Sterische und elektronische Effekte beeinflussen ebenfalls den Ablauf des ROP-Prozesses. In vielen Fällen wurde der thermische ROP-Prozess mit DSC verfolgt, um die ROP-Enthalpie (Tabelle 1) und die Temperatur des Einsetzens der ROP zu bestimmen.

**Tabelle 1:** Spannungsenergien [ $\text{kJ mol}^{-1}$ ] von [1]FCPs.

| Ansa-Brücke                          | $-\Delta H_{\text{ROP}}$ | Ansa-Brücke                         | $-\Delta H_{\text{ROP}}$ | Ansa-Brücke              | $-\Delta H_{\text{ROP}}$ |
|--------------------------------------|--------------------------|-------------------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| SiMe <sub>2</sub>                    | 80                       | S                                   | 130                      | SntBu <sub>2</sub>       | 36                       |
| SiPh <sub>2</sub>                    | 60                       | Se                                  | 110                      | PPh                      | 68                       |
| B=N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 95                       | Sn(Mes) <sub>2</sub> <sup>[a]</sup> | 18                       | (-)P(bor) <sup>[a]</sup> | 81                       |
| (-)P(men) <sup>[a]</sup>             | 83                       |                                     |                          |                          |                          |

[a] Mes = 2,4,6-Trimethylphenyl, bor = Bornyl, men = Menthyl.

In anderen Fällen überlagert der Schmelzübergang des Monomers (scharfer endothermer Übergang) den ROP-Prozess (breiter exothermer Übergang). In diesen Fällen kann es zu einer Unterschätzung des  $\Delta H_{\text{ROP}}$ -Wertes kommen. Beispiele für in thermischer ROP reaktive wie auch einer solchen Reaktion nicht zugängliche FCPs sind in den Tabellen 2–6 zusammengefasst.

**Tabelle 2:** Durch thermische ROP polymerisierbare Sila[1]ferrocenophane.

| Ansa-Brücke          | $\alpha$ [°]              | Ansa-Brücke  | $\alpha$ [°]              |
|----------------------|---------------------------|--|---------------------------|
| Si(OMe) <sub>2</sub> | 18.6(1) <sup>[17]</sup>   | Si(C=CPh) <sub>2</sub>   | 19.23(12) <sup>[25]</sup> |
| SiMe <sub>2</sub>    | 20.8(5) <sup>[18]</sup>   | SiMe(C=CPh)  | 20.53(14) <sup>[25]</sup> |
| SiCl <sub>2</sub>    | 19.2(4) <sup>[19]</sup>   | SiMePh   | 21.0(2) <sup>[26]</sup>   |
| Sifc <sub>2</sub>    | 20–22 <sup>[20]</sup>     | Si(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> <sup>[a]</sup>   | 20.61(8) <sup>[27]</sup>  |
| SifcMe               | 21.3 <sup>[21]</sup>      | Si(fc) <sup>[a]</sup>  | 19.4(2) <sup>[27]</sup>   |
| SiH <sub>2</sub>     | 19.1(1) <sup>[22]</sup>   | SiMe( <i>o</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub> ) <sup>[b]</sup>                            | 21.27(1) <sup>[28]</sup>  |
| SiPh <sub>2</sub>    | 19.2 <sup>[23]</sup>      | Si(OtBu) <sub>2</sub>  | 20.3 <sup>[29]</sup>      |
| SiMeCl               | 19.37(32) <sup>[24]</sup> | SiMeN{[(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SiMe <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> SiMe <sub>2</sub> ]} <sub>2</sub> | 21.0(2) <sup>[30]</sup>   |

[a] Spirocyclisch. [b] Pentakoordiniert.

**Tabelle 3:** Durch thermische ROP polymerisierbare FCPs.

| Ansa-Verbindung  | $\alpha$ [°]                                       |
|--|--|
| [Fe( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>                   | 21.6(4) <sup>[31]</sup>                            |
| [Fe( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Se] <sub>2</sub>   | 26.4(2) <sup>[32]</sup>                            |
| [Fe( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S] <sub>2</sub>  | 31.05(10) <sup>[33]</sup>                          |
| [Fe( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> B=NiPr <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>                               | 31.0(2) und 31.4(2) <sup>[a]</sup> <sup>[33]</sup> |
| [Fe( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> B=N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>              | 32.4(2) <sup>[b]</sup> <sup>[34]</sup>             |
| [( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> )Fe( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub> )CH <sub>2</sub> PPh] <sub>2</sub>  | 14.8(3) und 15.0(4) <sup>[a]</sup> <sup>[35]</sup> |
| [( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> )Fe( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub> )CH <sub>2</sub> PMes] <sub>2</sub> | 18.1(2) und 18.3(2) <sup>[a]</sup> <sup>[35]</sup> |
| [Fe( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> tBu) <sub>2</sub> SiPh <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>                              | 18.81 <sup>[36]</sup>                              |
| [( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> )Fe( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub> )CH <sub>2</sub> S] <sub>2</sub>    | 18.5(1) <sup>[35]</sup>                            |

[a] Zwei unabhängige Moleküle in der Elementarzelle. [b] Der größte berichtete Wert.

Hoch metallierte Sila[1]ferrocenophane sind weder der thermischen noch der übergangsmetallkatalysierten ROP zugänglich, obwohl sie große Neigungswinkel aufweisen; der Grund mag eine sterische Hinderung sein. Versuche zur anionischen ROP mit BuLi führten zum Zerfall der Cluster. Einige Beispiele phosphorverbrückter [1]FCPs werden in Tabelle 7 vorgestellt. Das phosphoniumverbrückte Derivat [Fe( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>P(Ph)(Me)]<sup>+</sup>(OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sup>-</sup> weist einen Neigungswinkel von 24.4(5)<sup>°</sup> auf und reagiert sowohl in thermischer wie in PtCl<sub>2</sub>-katalysierter ROP.<sup>[57]</sup> Thermische ROP wurde auch für chirale (–)menthylphospho- und (–)bornyl-

**Tabelle 4:** Durch ROP polymerisierbare Ge- und Sn-verbrückte FCPs.

| Ansa-Brücke   | $\alpha$ [°]  |
|---|---|
| GePhCl  | 18.4 <sup>[37]</sup>  |
| GeMe <sub>2</sub>   | 19.0(9) <sup>[38]</sup>                                     |
| GePh <sub>2</sub>   | 16.6 <sup>[39]</sup>  |
| GeMe <sub>2</sub> GeMe <sub>2</sub>                             | 3.94 <sup>[a]</sup> <sup>[40]</sup>                         |
| Sn(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Pr <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 14.7 <sup>[41]</sup>  |
| SntBu <sub>2</sub>  | 14.1(2) <sup>[42]</sup>                                     |
| SnMes <sub>2</sub>  | 14.5(2), 15.3(2) und 15.7(3) <sup>[b]</sup> <sup>[43]</sup> |

[a] Die digermaniumverbrückte Verbindung hat erwartungsgemäß einen kleineren Neigungswinkel als die CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- und SiMe<sub>3</sub>SiMe<sub>3</sub>-verbrückten FCPs. Entsprechend ist sie beständig gegen thermische und anionische ROP. Unter milden Bedingungen in Gegenwart von Pd<sup>II</sup>- oder Pt<sup>II</sup>-Komplexen geht die Ge-Ge-Bindung aber leicht oxidative Additionen ein. Dies führt in guten Ausbeuten zu hochmolekularen Polymeren. In diesem Fall ist der ROP-Prozess vorwiegend entropiegetrieben: Wenn das Monomer in die makromolekulare Kette eingebunden wird, nehmen die Freiheitsgrade zu – vergleichbar mit der ROP von Octamethylcyclotetrasiloxan.

[b] Drei unabhängige Moleküle in der Elementarzelle.

**Tabelle 5:** FCPs, die gegen thermische ROP beständig sind.

| Ansa-Verbindung  | $\alpha$ [°]                                   |
|--|--|
| [Fe( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SiMe <sub>2</sub> fcSiMe <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>   | 4.9(3) <sup>[44]</sup>                         |
| [Fe( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SiMe <sub>2</sub> SiMe <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>   | 4.19(2) <sup>[18]</sup>                        |
| [Fe( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SiR <sub>2</sub> OSiR <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> , R = Me oder Ph   | 2.5(12) <sup>[45]</sup>                        |
| [Fe( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SiMe <sub>2</sub> (OSiMe <sub>2</sub> ) <sub>x</sub> ] <sub>2</sub> , x = 2 oder 3                                 | 1.5(5) <sup>[45]</sup>                         |
| [Fe( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Pt(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiMe <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>  | 11.6(3) <sup>[47]</sup>                        |
| [Fe( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiMe <sub>2</sub> SiMe <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>   | 5.9(6) <sup>[48]</sup>                         |
| [Fe( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Ge(C <sub>6</sub> Me <sub>4</sub> )] <sub>2</sub>  | 18.9 <sup>[51]</sup>                           |
| [(SiMe <sub>2</sub> SiMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Fe( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>   | 7.2(3) <sup>[b]</sup> <sup>[46]</sup>          |
| [( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> )Fe( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub> )CH <sub>2</sub> P(Ph)(Me)] <sup>+</sup> CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | 11.4(7) <sup>[58]</sup>                        |
| [( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> )Fe( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub> )CH <sub>2</sub> SiMe <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>                                     | 11.8(1) <sup>[58]</sup>                        |
| rac-[Fe( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> Me <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> SiMe <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>  | 13.0 und 13.8 <sup>[c,d]</sup> <sup>[49]</sup> |
| [Fe( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Si(OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -p-NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>                                 | 18.6(2) <sup>[d]</sup> <sup>[17a]</sup>        |
| [Fe( $\eta^5$ -C <sub>9</sub> Me <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> )SiMe <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>                                       | 17.2 <sup>[50d]</sup>                          |
| [( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> )Fe( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub> )CH <sub>2</sub> GePh <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>                                     | 11.81(5) <sup>[52]</sup>                       |
| [( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> )Fe( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub> )CH <sub>2</sub> GeMe <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>                                     | 10.99(2) <sup>[52]</sup>                       |
| [( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> )Fe( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub> )CH <sub>2</sub> SnBu <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>                                     | 6.64(2) <sup>[52]</sup>                        |
| [( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> )Fe( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub> )CH <sub>2</sub> SnMes <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>                                    | 7.1(1) <sup>[52]</sup>                         |
| [( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> )Fe( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub> )CH <sub>2</sub> SnMe <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>                                     | 7.5(1) <sup>[52]</sup>                         |
| [( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> )Fe( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub> )CH <sub>2</sub> ZrCp <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>                                     | -5.5(2) <sup>[e]</sup> <sup>[53]</sup>         |

[a] Einführung einer sperrigen SiMe<sub>3</sub>-Gruppe pro Cp-Ring vergrößert den Neigungswinkel. [b] Sogar das noch mehr gespannte, an zwei benachbarten Positionen bis(disilan)verbrückte [2][2]FCP ist beständig. [c] Zwei unabhängige Moleküle in der Elementarzelle. [d] Die Nitro- und die Hexamethylindenylide zersetzen sich bei erhöhter Temperatur. Auch die Polymerisation von [Fe( $\eta^5$ -C<sub>9</sub>Me<sub>6</sub>)<sub>2</sub>( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)SiMe<sub>2</sub>]<sub>2</sub> mit PtCl<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, RT) blieb erfolglos. [e] Der negative Wert bedeutet eine Neigung fort von der C-Zr-Brücke.

phosphaverbrückte [1]FCPs beschrieben. Der erste Komplex hat einen besonders großen Neigungswinkel von  $\alpha = 27.43$ .<sup>[58]</sup> Ruthenocenophane haben wegen der Größe des Rutheniumatoms größere Neigungswinkel als die analogen Eisenverbindungen (Tabelle 8).

Nicht erfolgreich waren Versuche zur übergangsmetallkatalysierten ROP von (in benachbarten Positionen) zweifach siliciumverbrückten [1][1]Zirconocenophanen wie [(SiMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Zr(NEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> und [(SiMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>].<sup>[66]</sup> Anders als Ferrocenverbindungen sind Zirconocenkomplexe inhärent deformiert. Daher wird hier der ef-

**Tabelle 6:** Metallierte Sila[1]ferrocenophane, die gegen ROP beständig sind.

| Ansa-Brücke   | $\alpha$ [°]              |
|---|---------------------------|
| SiMe{Co <sub>2</sub> (CO) <sub>6</sub> C <sub>2</sub> Ph}                 | 19.09(21) <sup>[54]</sup> |
| SiMe{Co <sub>2</sub> (CO) <sub>6</sub> C <sub>2</sub> nBu}                | 19.51(19) <sup>[54]</sup> |
| Si{Co <sub>2</sub> (CO) <sub>6</sub> C <sub>2</sub> nBu} <sub>2</sub>     | 19.87(22) <sup>[54]</sup> |
| SiMe{Mo <sub>2</sub> Cp <sub>2</sub> (CO) <sub>4</sub> C <sub>2</sub> Ph} | 20.93(20) <sup>[54]</sup> |
| SiMeCo(CO) <sub>4</sub>   | 19.98(5) <sup>[55]</sup>  |
| SiMe{Ni <sub>2</sub> (Cp) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> Ph}                 | 21.21(21) <sup>[56]</sup> |
| SiMe{Ni(dppe)C <sub>2</sub> Ph} <sup>[a]</sup>                            | 20.38(10) <sup>[54]</sup> |
| SiMe{Ni(dmpe)C <sub>2</sub> Ph} <sup>[a]</sup>                            | 19.90(13) <sup>[54]</sup> |

[a] dmpe = 1,2-Bis(dimethylphosphanyl)ethan, dppe = Ethan-1,2-diylbis(diphenylphosphinan).

**Tabelle 7:** Durch thermische ROP polymerisierbare Phosphaferrocenophane.

| Ansa-Verbindung   | $\alpha$ [°]               |
|---|----------------------------|
| [Fe( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> PPh]                                    | 27.0(1) <sup>[59]</sup>    |
| [Fe( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> (SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]PPh]                | 27.5(6) <sup>[a][60]</sup> |
| [Fe( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> (SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]P(S)Ph]             | 25.3(3) <sup>[60]</sup>    |
| [Fe( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> P(p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> tBu)] | 26.9(3) <sup>[61]</sup>    |
| [Fe( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> P(Ph)·BH <sub>3</sub> ]                 | 24.38(10) <sup>[62]</sup>  |
| [Fe( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> P(Ph)·BCl <sub>3</sub> ]                | 25.01(4) <sup>[62]</sup>   |

[a] Anbindung sterisch anspruchsvoller SiMe<sub>3</sub>-Substituenten an die Cp-Ringe führt weitere Ringspannung ein, wie dies z. B. bei der SiMe<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>-Brücke der Fall ist.

**Tabelle 8:** ROP-Verhalten von Ruthenocenophanen.

| Ansa-Verbindung  | $\alpha$ [°] <sup>[a]</sup>  | ROP-Verhalten |
|--|--|---------------|
| [Ru( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SiMe <sub>2</sub> SiMe <sub>2</sub> ]                | 7.8(5) [+3.6] <sup>[63]</sup>                                      | unreaktiv     |
| [SiMe <sub>2</sub> SiMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Ru( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] | 12.9(2) [+5.7] <sup>[63]</sup>                                     | unreaktiv     |
| [Ru( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ]                    | 29.6(5) [+8.0] <sup>[64]</sup>                                     | reakтив       |
| [Ru( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Zr(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> tBu) <sub>2</sub> ] | 10.4 [+4.4] <sup>[65]</sup>  | unreaktiv     |
| [Ru( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SnMes <sub>2</sub> ]                                 | 20.9(3), 20.2(3) und 20.8(4) <sup>[b]</sup> [+5.5] <sup>[65]</sup> | reakтив       |

[a] Der Wert in Klammern entspricht der Abweichung vom FCP-Analogon. [b] Drei unabhängige Moleküle in der Elementarzelle.

effektive Neigungswinkel  $\alpha'$  (d. h. die Abweichung vom Neigungswinkel der nichtverbrückten Spezies) verwendet, um die Struktur zu beschreiben. Die effektiven Neigungswinkel für die beiden oben genannten Verbindungen betragen 18.9 bzw. 15.4°. Auch Versuche zur anionischen oder thermischen ROP der Germolyverbindung [Fe( $\eta^5$ -GeC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] schlugen fehl.<sup>[67]</sup>

Kohlenstoffverbrückte FCPs konnten hingegen durch Übergangsmetallkatalysierte ringöffnende Metathesepolymerisation (ROMP) polymerisiert werden. Hinsichtlich der Neigungswinkel (Tabelle 9) ist bemerkenswert, dass die ROMP sogar dann erfolgt, wenn die Cp-Ringe scheinbar planar und parallel zueinander sind, wie im Fall der C(tBu)=CH-CH=CH-Brücke. In diesen Fällen resultiert die Triebkraft der Reaktion aus der erheblichen Spannung der Bindungswinkel in der Brücke, die durch den beträchtlichen sterischen Anspruch der verbrückenden Einheiten entsteht.

**Tabelle 9:** Durch ROMP polymerisierbare FCPs.

| Ansa-Brücke           | Neigungswinkel $\alpha$ [°]       |
|-----------------------|-----------------------------------|
| CH=CH                 | 22.6 <sup>[68]</sup>              |
| C(OMe)=CH-CH=CH       | 7.16 und 11.07 <sup>[a][69]</sup> |
| CH=CH-CH=CH           | 6.7 <sup>[69]</sup>               |
| C(tBu)=CH-CH=CH       | ca. 0 <sup>[70]</sup>             |
| C(Ph)=CH-CH=CH        | 8.2 <sup>[71]</sup>               |
| C(Mes)=CH-CH=CH       | 10.2 <sup>[71]</sup>              |
| CH=CH-CH <sub>2</sub> | 11.3 <sup>[72]</sup>              |

[a] Zwei unabhängige Moleküle in der Elementarzelle.

Wie bereits erwähnt, nutzten Rauchfuss und Mitarbeiter zur Herstellung von Polyferrocenylpersulfiden aus [( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>R)<sub>2</sub>FeS<sub>3</sub>] (R = tBu oder H) die schwefelabstrahierende Wirkung von nBu<sub>3</sub>P. Die NMR-spektroskopische Analyse des durch ROP aus dem analogen S-Se-S-verbrückten Derivat erhaltenen Produktes offenbarte, dass das Selen aus dem Monomer abstrahiert wurde. Demnach basiert dieser ROP-Mechanismus auf der Eliminierung des zentralen Atoms der Brücke und nicht auf dem Abbau einer Ringspannung.<sup>[73]</sup> Unter Nutzung des gleichen Prinzips wurden polymere Netzwerke aus bis(trithia)verbrückten [3][3]FCPs gebildet.<sup>[74]</sup> Schließlich führte auch die Selenabspaltung aus [nBuFcSe<sub>3</sub>] zu Polymeren mit allerdings nur moderatem Molekulargewicht und hoher Polydispersität.<sup>[75]</sup>

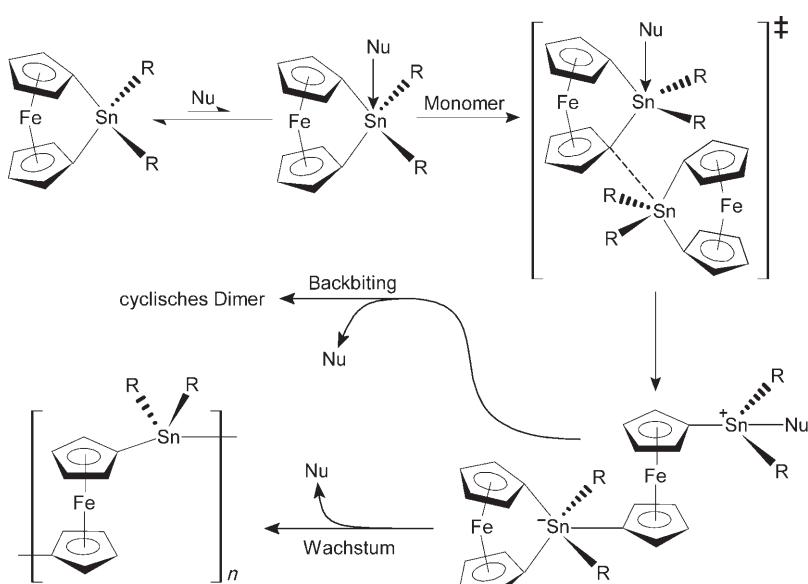
Über die recht zahlreichen Berichte zur ROP von Metallocenophanen hinaus gibt es nur wenige analoge Studien zu verwandten Ansa-Komplexen. Ein bemerkenswertes Beispiel ist die ROP des Dimethylsila[1]chromarenophans, das einen Neigungswinkel von 16.6(3)° aufweist.<sup>[76]</sup> Alleine zeigt dieses Monomer keine Tendenz zur thermischen oder anionischen ROP, es kann jedoch durch diese beiden Methoden mit [fcSiMe<sub>2</sub>] copolymerisiert werden. Dabei entstehen niedermolekulare statistische Heterodimetallicopolymere, in denen der Chromarenophan-Anteil 38% nicht übersteigt. Die Unfähigkeit dieses Monomers, alleine thermische ROP einzugehen, wurde mit der geringen Chrom-Aren-Bindungsenergie erklärt. Diese bewirkt, dass sich bei erhöhter Temperatur ausschließlich ein Cr-Spiegel bildet. Auch Versuche zur thermischen ROP von Bora[1]chromarenophanen führten zu deren Zersetzung und Abscheiden von metallischem Chrom.<sup>[77]</sup> Übergangsmetallkatalysierte ROP von SiRR'-verbrückten (R = Me, R' = Me oder Et) Chromarenophanen in Gegenwart von Karstedt-Katalysator gelang dagegen bei Raumtemperatur problemlos.<sup>[76b]</sup> Erste Befunde lassen darauf schließen, dass auch [{(η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)Mn(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)}SiPr<sub>2</sub>] eine ROP eingeht.<sup>[78]</sup>

Ansa-Cycloheptatrienyl-Cyclopentadienyl-Komplexe wurden ebenfalls untersucht. Das Diphenylsila[1]trocaceno-phan [{(η<sup>7</sup>-C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>)V(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)}SiPh<sub>2</sub>] ist gespannt ( $\alpha$  = 17.3°), thermisch jedoch relativ robust, weshalb seine Polymerisation nicht gelingt.<sup>[79]</sup> Eine DSC-Studie an [{(η<sup>7</sup>-C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>)Ti(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)}SiMe<sub>2</sub>] ( $\alpha$  = 24.1°) zeigt die Bildung von uneinheitlichem Poly(troticenyldimethylsilan), das alle möglichen Cp-Si-Cp-, Cht-Si-Cht- und Cp-Si-Cht-Verknüpfungen enthält (Cht = Cycloheptatrienyl).<sup>[80]</sup> Anders als bei der thermisch induzierten ROP wurde in Gegenwart katalytischer Mengen des [Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>]-verbrückten Trocienophans eine re-

gioreguläre Oligomerisation erreicht, wobei sich eine Struktur bildete, die ausschließlich Cp-Si-Cht-Sequenzen enthielt.<sup>[81]</sup> Das Dimethylsila[1]trochocenophan  $\{[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)]\text{SiMe}_2\}$  ( $\alpha = 15.6^\circ$ ) geht in Gegenwart von Karstedt-Katalysator eine ROP ein; bei hohen Umsätzen entsteht dabei ein niedermolekulares Polymer.<sup>[82]</sup> Versuche zur Copolymerisation mit Dimethyl- oder Methylphenylsila[1]ferrocenophan ergaben die entsprechenden PFS-Homopolymere. Auch die photolytische ROP war erfolglos.

## 2.3. ROP-Methoden

Thermische ROP in Lösung oder Masse (Schmelze) liefert bei erhöhten Temperaturen hochmolekulare Polymere mit beträchtlichen Polydispersitäten. Da diese Methode relativ tolerant gegen funktionelle Gruppen ist, konnte hierfür eine Vielzahl gespannter Monomere eingesetzt werden. Um einen Einblick in den Mechanismus der thermischen ROP von siliciumverbrückten [1]FSPs zu erhalten, polymerisierten Pudelski et al. Monomere mit unsymmetrisch methylierten Cp-Ringen.<sup>[83]</sup> Die Reaktion erfolgt demnach über eine nichtselektive Spaltung von Si-Cp<sup>H</sup>- und Si-Cp<sup>Me</sup>-Bindungen. Dies ergab sich aus <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischen Analysen der Mikrostruktur, Cyclovoltammetrie und EPR-Daten oxiderter Produkte (Schema 5). Die Natur der wachsenden Spezies ist nicht genau bekannt; ein carbanionischer Mechanismus ist aber ausgeschlossen, da auch die ROP von Monomeren, die Chlorsilylgruppen tragen, hochmolekulare Produkte ergibt. Auffällig ist, dass die thermische ROP von Monomeren mit Chlorpropylgruppen nur Polymere mit moderatem Molekulargewicht ergibt. Da solche Chlorpropylgruppen dafür bekannt sind, als Radikalüberträger zu wirken, sollte ein Mechanismus unter Beteiligung von Radikalen nicht von der Hand gewiesen werden. Zur endgültigen Aufklärung des



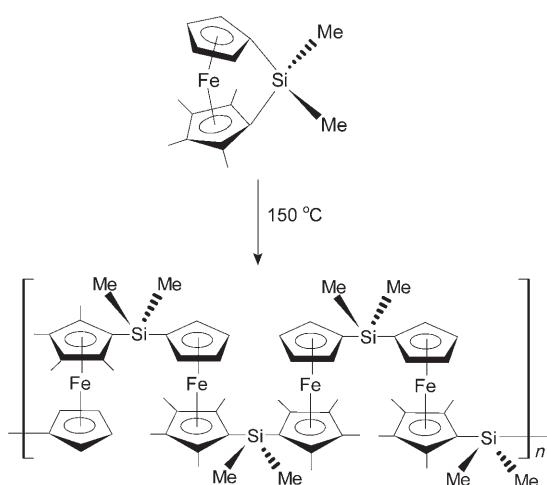
**Schema 6.** Nucleophil-assistierte ROP von zinnverbrückten [1]FCPs bei Raumtemperatur.

Mechanismus der thermischen ROP sind noch weitere Studien erforderlich.

Im Fall der Lösungs-ROP von zinnverbrückten [1]FCPs wurde ein heterolytischer Mechanismus vorgeschlagen, der auf einer Initiierung durch Spuren nucleophiler Verunreinigungen beruht (Schema 6).<sup>[84]</sup> Es ist auffällig, dass der ROP-Prozess durch Amin-Nucleophile enorm beschleunigt wird. Die dimethylgermyl- und dichlorsilylverbrückten Analoga gehen in Gegenwart von Pyridin ebenfalls eine ROP ein, wohingegen sich das Dimethylsilylderivat als beständig erweist. Die Geschwindigkeit des ROP-Prozesses ist mit der Stabilisierung des pentakoordinierten Intermediates verknüpft, die durch sterische Effekte und die Elektrophilie des verbrückenden Atoms stark beeinflusst wird.

Der erste Bericht zur lebenden carbanionischen ROP erschien 1994: Hier konnten Polyferrocenylsilane mit vorherrschendem Molekulargewicht und engen Molekulargewichtsverteilungen synthetisiert werden.<sup>[85]</sup> Auch weil die thermische ROP es nicht vermag, Material höherer molekularer Einheitlichkeit zu liefern, kommt der Forschung zur lebenden carbanionischen ROP besondere Bedeutung zu. Wichtig ist zudem, dass diese Methode auch Zugang zu vielfältigen neuen Copolymeren mit definierter Struktur bietet. Voraussetzung ist allerdings, dass in den Monomeren nur funktionelle Gruppen vorhanden sind, die inert gegen Carbanionen sind. Darüber hinaus ist eine sorgfältige Reinigung der Reagentien erforderlich, um einen vorzeitigen Kettenabbruch zu vermeiden. Der Mechanismus basiert auf einem Cp-Si-Bindungsbruch. Dies konnte anhand der Struktur von Oligomeren nachgewiesen werden, die entweder durch ferrocenyllithium- oder dilithioferroceninitiierte ROP erhalten wurden.<sup>[86]</sup>

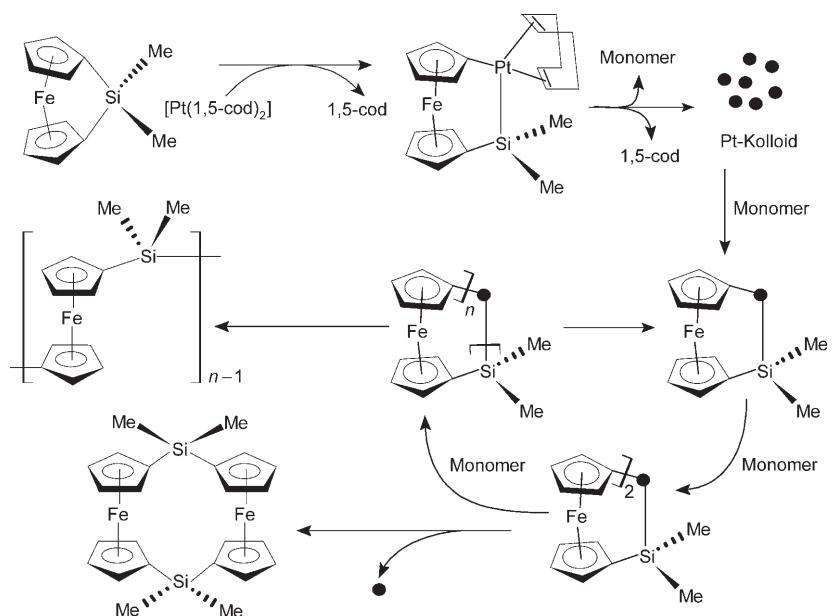
1995 beschrieben zwei Arbeitsgruppen unabhängig voneinander die Übergangsmetallkatalysierte ROP von Sila- und Germaferrocenophanen.<sup>[87]</sup> Verschiedene Platin- ( $\text{Pt}^0$ ,  $\text{Pt}^{II}$ ), Palladium- ( $\text{Pd}^0$ ,  $\text{Pd}^{II}$ ) und Rhodium-Komplexe ( $\text{Rh}^I$ ) katalysieren die ROP in Lösung schon bei Raumtemperatur und



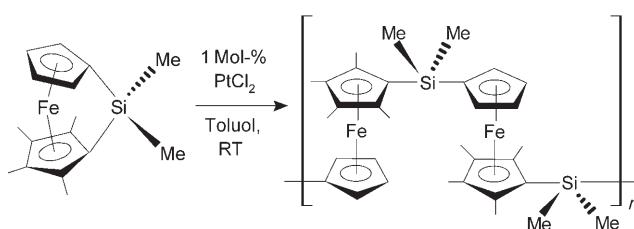
**Schema 5.** Synthese von amorphem PFS über thermische ROP.

führen zu hochmolekularen Polymeren. Dieses bequeme Verfahren erfordert verglichen mit der lebenden anionischen ROP keine besonderen Substanzreinheiten und erfolgt zudem – anders als bei der thermischen ROP, wo oft hohe Polymerisationstemperaturen benötigt werden – unter milden Bedingungen. Die übergangsmetallkatalysierte ROP erschließt damit viele Monomere, die sich beim Versuch einer thermischen ROP zersetzen würden. Über diese Route konnte ein kristallines Material mit regioregulärer Mikrostruktur aus einem FCP erhalten werden, das zwei unterschiedlich methylierte Cp-Ringe aufwies (Schema 7). Bei der analogen thermischen ROP wird hingegen ein amorphes Polymer erhalten. Übergangsmetallkatalysiert erfolgt die ROP damit ausschließlich über selektive Si-Cp<sup>H</sup>-Bindungsspaltung. Die Si-Cp<sup>Me</sup>-Bindung ist dagegen beständig gegen PtCl<sub>2</sub>-katalysierte ROP, wie auch aus dem Versagen der ROP bei  $[(\eta^5\text{C}_5\text{Me}_4)_2\text{FeSiMe}_2]$  unter diesen Bedingungen geschlossen werden kann.<sup>[88]</sup>

Phosphor(III)verbrückte [1]FCPs sind übergangsmetallkatalysierter ROP nicht zugänglich,



**Schema 8.** Vorgeschlagener Mechanismus der übergangsmetallkatalysierten ROP von  $[\text{fcSiMe}_2]$ ; cod = Cyclooctadien.



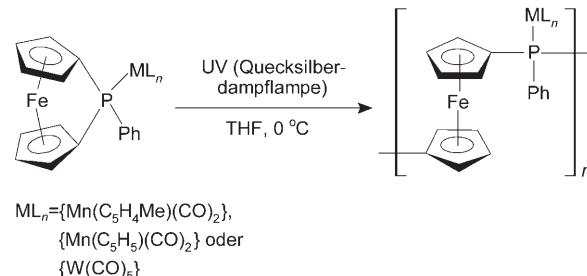
**Schema 7.** Synthese von regioregulärem PFS durch PtCl<sub>2</sub>-katalysierte ROP.

vermutlich wegen der Bindung des freien Elektronenpaares am Phosphoratom an das Metallzentrum des Katalysators. Auch gibt es bis heute keine erfolgreiche organolithiuminitiierte oder übergangsmetallkatalysierte ROP von zinnverbrückten [1]FCPs.

Man hatte zunächst angenommen, dass die übergangsmetallkatalysierte ROP als homogene Reaktion abläuft<sup>[89]</sup> – spätere Studien deuteten aber auf eine heterogene Katalyse mit kolloidalem Metall als hauptsächlich aktivem Katalysator hin (Schema 8).<sup>[90]</sup> Das entstehende Platinasila[2]ferrocenophan wirkt offenbar nur als Prækatalysator. Der heterogene Mechanismus wurde durch Endgruppenanalyse des isolierten Polymers  $[(\text{Fe}(\eta^5\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{SiMePh})_n]$  gestützt. Diese ergab, dass das Dimethylsilylferrocenophan-Fragment des Prækatalysators nicht in das wachsende Polymer eingebunden wird. Diese Beobachtung wurde zusätzlich durch Einsatz von  $[\text{Fe}(\eta^5\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Pt}(1,5\text{-cod})\text{SntBu}_2]$  als Prækatalysator untermauert. Darüber hinaus wurde eine signifikante Verzögerung in Gegenwart von Quecksilber beobachtet, einem bekannten Inhibitor für heterogen katalysierte Reaktionen. Da aber keine Inhibitoren für homogene Reaktionen zum Vergleich getestet wurden, um zu prüfen, ob es auch bei deren Einsatz zu signifikanten Verzögerungen kommt, lässt sich die Co-

existenz von homogenen Katalysereaktionen nicht völlig ausschließen.

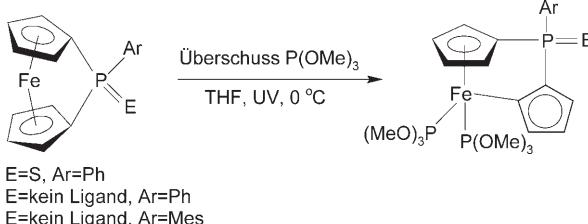
Im Jahr 2000 wurde die erste photolytische ROP publiziert.<sup>[91]</sup> Die verwendeten Monomere waren die phosphorverbrückten und über das Phosphorzentrum mit einem weiteren metallorganischen Fragment koordinierten [1]FCPs  $[\text{Fe}(\eta^5\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{P}(\text{Ph})\text{X}]$  ( $\text{X} = \{\text{Mn}(\eta^5\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\}, \{\text{Mn}(\eta^5\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})(\text{CO})_2\}$  oder  $\{\text{W}(\text{CO})_5\}$ ; Schema 9). Das Monomer  $[\text{Fe}(\eta^5\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{P}(\text{Ph})\text{W}(\text{CO})_5]$  hat einen Neigungswinkel von 25.6°. Da das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des hieraus hergestellten Polymers nur ein einziges scharfes Signal aufweist, wurde gefolgert, dass der ROP-Prozess vollständig regioselektiv verläuft. Chlorfreie Donorsolventien (THF, Acetonitril) fördern die Regioselektivität, wohingegen unpolare und chlorierte zu komplizierten  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren führen. Dies ist der einzige Bericht über die ROP eines metallierten FCP. Ein beträchtlicher Vorteil dieser Methode ist die definierte Konstitution des erhaltenen Polymers, das hier in jeder Wiederholungseinheit eine Seitengruppe aufweist. Andere Strategien, bei denen die metallorganischen Fragmente erst durch Funktionalisierung der fertigen Polymere eingeführt werden, führen hingegen oft nur zu unvollständiger Umset-



**Schema 9.** ROP von Phospha[1]ferrocenophanen unter breitbandiger UV-Bestrahlung.

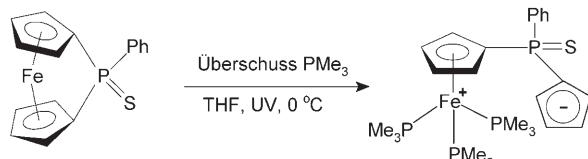
zung.<sup>[56]</sup> Thermische und übergangsmetallkatalysierte ROP der metallierten Monomere war hingegen erfolglos. Katalytische Mengen an *n*BuLi initiierten die anionische ROP zu den Mn-Derivaten; ein entsprechendes Experiment für die W-Verbindung fehlt bislang.

Zur Aufklärung des photolytischen ROP-Mechanismus wurden Phospha[1]ferrocenophane in Gegenwart eines großen Überschusses an P(OMe)<sub>3</sub> mit UV-Licht bestrahlt (Schema 10).<sup>[92]</sup> Die Molekülstruktur der Produkte wurde röntgenkristallographisch bestimmt, wobei eine  $\eta^5 \rightarrow \eta^1$ -hap-



**Schema 10.** Photolyse von FCPs in Gegenwart von P(OMe)<sub>3</sub>.

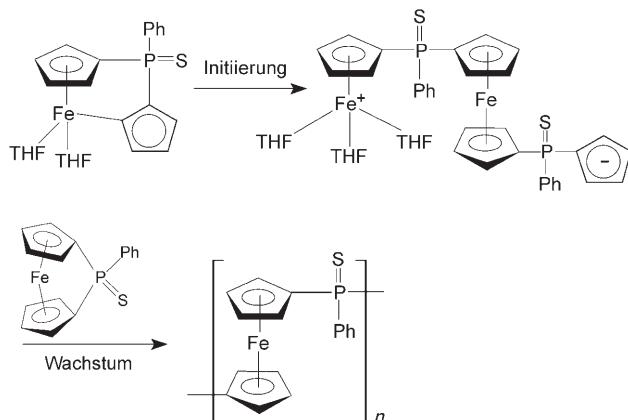
totrope Verschiebung gefunden wurde. Erhitzen dieses Intermediates führte anschließend zu einem Polymer. Dies zeigt, dass hier in der Tat die strukturellen Voraussetzungen für eine ROP gegeben sind. Bei Ersatz von P(OMe)<sub>3</sub> durch das stärker koordinierende PMe<sub>3</sub> dissozierte der  $\eta^1$ -Cp-Ring vollständig vom Eisenzentrum ab und wurde an das Phosphoratom gebunden (Schema 11).



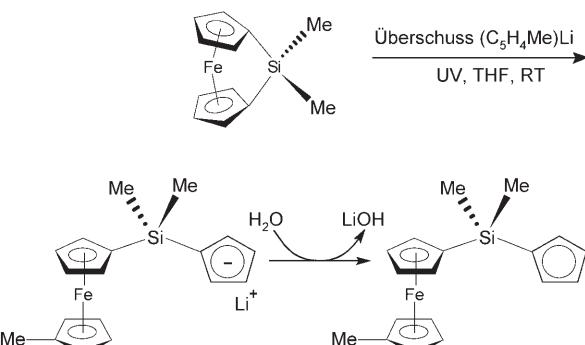
**Schema 11.** Photolyse von FCPs in Gegenwart von PMe<sub>3</sub>.

Diese Befunde stützen einen Mechanismus, nach dem zunächst reaktive Intermediate gebildet werden, die anschließend mit verbliebenem Monomer reagieren, wodurch die ROP voranschreitet (Schema 12). Kürzlich wurde gefunden, dass die photolytisch induzierten haptotropen Verschiebungen bei Erhitzen reversibel sind.<sup>[93]</sup> Hierdurch motiviert, wurde auch die photolytische lebende carbanionische ROP von [fcSiMe<sub>2</sub>] untersucht.<sup>[94]</sup> Erste Befunde zeigen, dass weder (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Me)Li noch breitbandige UV-Bestrahlung ( $\lambda > 300$  nm) alleine eine Ringöffnung dieses Monomers verursachen. In Gegenwart von UV-Licht reagiert das Monomer hingegen mit (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>R)Li (R = Me oder H) unter Fe-Cp-Bindungsbruch (Schema 13).

Die UV-Bestrahlung schwächt die schon vorher recht schwache Fe-Cp-Bindung des hoch gespannten [fcSiMe<sub>2</sub>] weiter und erleichtert damit den nucleophilen Angriff auf das Eisenzentrum. Unter sonst gleichen Bedingungen, jedoch höheren Monomerkonzentrationen, werden kürzerkettige



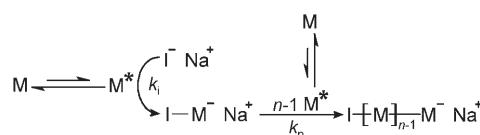
**Schema 12.** Vorgeschlagener Mechanismus für die photolytische ROP von Phospha[1]ferrocenophanen.



**Schema 13.** Ringöffnung von [fcSiMe<sub>2</sub>] bei UV-Bestrahlung.

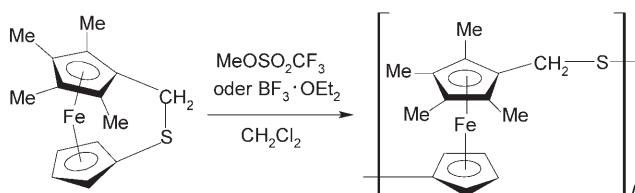
Polymere mit Polydispersitäten zwischen 1.18 und 1.35 gebildet. Lebende photolytische carbanionische ROP wurde unter Verwendung von (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Na als Initiator erreicht. Kinetische Studien zeigen eine Retardation bei zunehmender Temperatur. Dieser Befund liefert mechanistische Einblicke (Schema 14):<sup>[95]</sup> Durch die Bestrahlung werden einige Monomere (M) in den photoangeregten Zustand (M\*) überführt. Das angeregte Monomer M\*, das möglicherweise solvatisiert ist, reagiert dann mit dem Initiator (I, Geschwindigkeitskonstante  $k_i$ ) und bildet ein ringgeöffnetes Addukt. Dieses wiederum geht in Gegenwart von angeregtem Monomer M\* ein Kettenwachstum ein (Geschwindigkeitskonstante  $k_p$ ). Bei höheren Temperaturen ist zu erwarten, dass sich das Gleichgewicht zwischen M und M\* zugunsten des Grundzustand-Monomers verschiebt, was den ROP-Prozess negativ beeinflusst.

Die erste kationische ROP eines metallhaltigen Rings gelang 1998 und bestand in der Polymerisation eines ge-



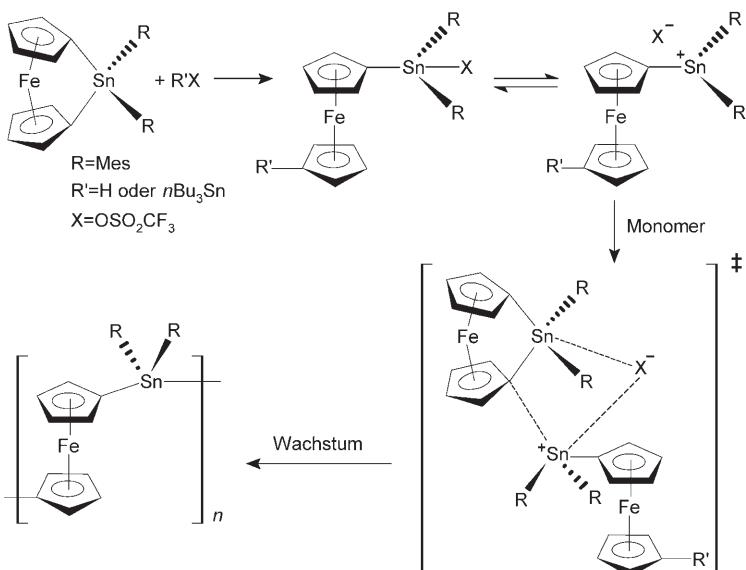
**Schema 14.** Vorgeschlagener Mechanismus für die photolytische lebende ROP; M = Monomer, I = Initiator.

spannten Carbathio[2]ferrocenophans (Schema 15).<sup>[96]</sup> Der vorgeschlagene Mechanismus ist in Schema 16 dargestellt. Die kationische ROP von Stanna[1]ferrocenophan hingegen wurde auf der Basis des in Schema 17 gezeigten Mechanismus erklärt.<sup>[97]</sup> Kürzlich wurde auch die kationische ROP eines cyclischen, pentakoordinierten Sila[1]ferrocenophans be-

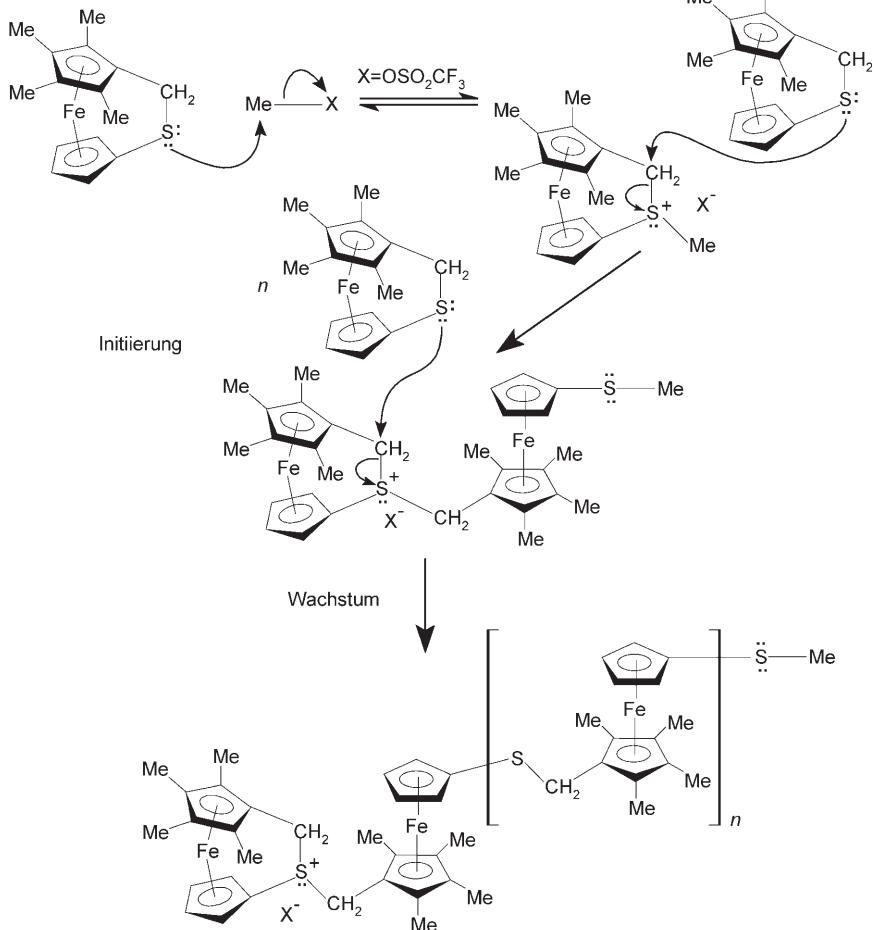


**Schema 15.** Kationische ROP von Carbathio[2]ferrocenophan.

schrieben (Schema 18).<sup>[98]</sup> Festkörper-ROP von symmetrisch substituierten Sila[1]ferrocenophanen unter  $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$ -Bestrahlung ergibt hochmolekulare Polymere mit Eigenschaften, die denen von Materialien aus der thermischen ROP ähnlich sind.<sup>[99]</sup> Die thermische ROP von unsymmetrisch substituiert-



**Schema 17.** Vorgeschlagener Mechanismus der kationischen ROP von Stanna[1]ferrocenophanen.



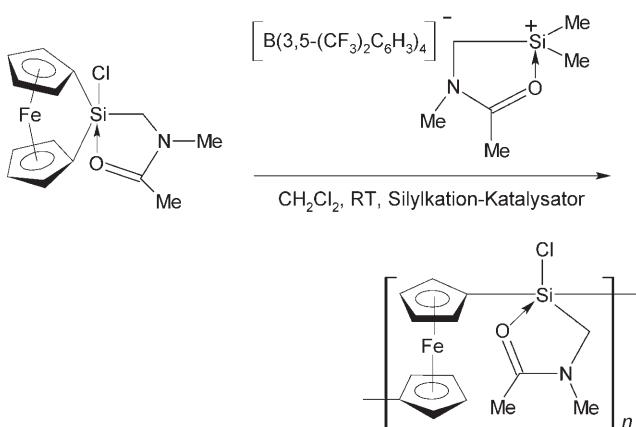
**Schema 16.** Vorgeschlagener Mechanismus der kationischen ROP von Carbathio[2]ferrocenophan.

ten Monomeren erzeugt amorphe Polymere, während die  $\gamma$ -induzierte ROP stereoreguläres Material liefert.

### 3. Synthese von Copolymeren – makromolekulare Architekturen

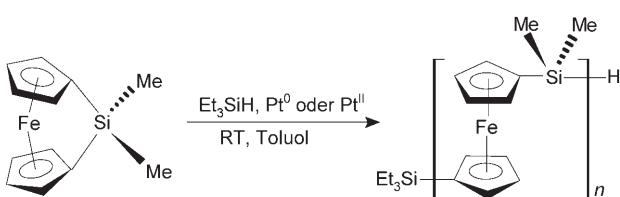
Statistische Copolymeren wurden durch thermische Ringöffnungscopolymerisation von  $[\text{fcSiMe}_2]$  mit Cyclo-tetrasilananen<sup>[100]</sup> und Dialkylgerma-[1]ferrocenophanen<sup>[101]</sup> erhalten. Thermische wie  $\text{PtCl}_2$ -katalysierte Copolymerisation von  $[\text{fcGeMe}_2]$  und  $[\text{fcSiMe}_2]$  ergaben Copolymeren mit einer monomodalen Molekulargewichtsverteilung.<sup>[102]</sup> Übergangsmetall-katalysierte Copolymerisation von  $[\text{fcSiMe}_2]$  mit Benzosilacyclobutan oder Tetramethyldisilacyclobutan führte ebenfalls zur Bildung von statistischen Copolymeren. In allen Fällen war die Zusammensetzung der Copolymeren identisch mit dem Verhältnis der eingesetzten Monomere. Eine thermische Copolymerisation bei  $150^\circ\text{C}$  ergab dagegen FCP-reiche Materialien.<sup>[103]</sup> Später wurden ähnliche Copolymeren durch  $[\text{Rh}(1,5\text{-cod})_2]\text{OTf}$ -katalysierte Copolymerisation erhalten.<sup>[104]</sup>

Übergangsmetallkatalysierte ROP in Gegenwart unterschiedlicher



**Schema 18.** Kationische ROP von Sila[1]ferrocenophanen.

Mengen  $\text{Et}_3\text{SiH}$  ermöglichen bequem die Kontrolle des Molekulargewichts über einen Bereich von  $M_n = 2000$  bis 45000, wobei die Polydispersitätsindices im Bereich von 1.1 bis 2.3 liegen (Schema 19).<sup>[105]</sup> Der beobachtete  $M_n$ -Wert ist höher



**Schema 19.** Kontrollierte Synthese von PFS durch Pt-katalysierte ROP in Gegenwart von  $\text{Et}_3\text{SiH}$ .

als aufgrund des Einsatzverhältnisses Monomer/ $\text{Et}_3\text{SiH}$  erwartet. Dies bedeutet, dass  $[\text{fcSiMe}_2]$  reaktiver gegen das katalytisch aktive Metallzentrum ist als  $\text{Et}_3\text{SiH}$ . Anscheinend konkurriert die oxidative Addition der Si-H-Gruppe an die katalytisch aktive Spezies mit der Addition der gespannten Si-Cp-Bindung des Monomers. Während des Kettenwachstums nimmt die Konzentration an Monomer ab. Das  $\text{Et}_3\text{SiH}$  wird erst jetzt effektiv an den wachsenden Metallomakrocyclus addiert, wobei es als terminierendes Agens die Bildung telecheler Polymere bewirkt. Später wurde gefunden, dass funktionalisierte Silane reaktivere Abspangagentien sind als  $\text{Et}_3\text{SiH}$ . Sie ermöglichen eine Molekulargewichtskontrolle im Bereich niedrigerer Molekulargewichte.<sup>[106]</sup> Die Reaktivität scheint dabei von der Elektronegativität und dem sterischen Anspruch der Substituenten am Siliciumatom abzuhängen.

Es wurde versucht, diese Methode auch auf andere Si-H-Substrate zu erweitern. Dies würde Zugang zu Copolymeren mit Block-, Ppropf- und Sternarchitekturen eröffnen. Das Verfahren muss allerdings weiter optimiert

werden, um eine Ppropfung auch von echten Polymerketten zu erreichen, und nicht nur von kurzen Kettenstücken, wie sie bisher verwendet wurden. Auch cyclisches PFS wurde bereits beschrieben. Seine Synthese erfolgt durch übergangsmetall-katalysierte ROP von  $[\text{fcSiMe}_2]$  in Gegenwart von  $\text{BH}_3\text{-THF}$  als Cokatalysator.<sup>[107]</sup>

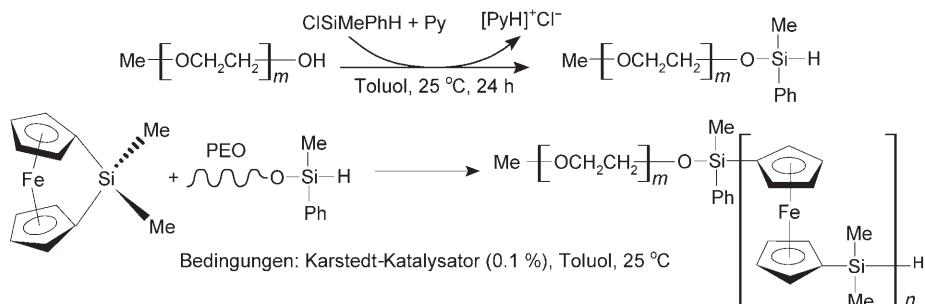
### 3.1. Blockcopolymer

Das erste Blockcopolymer wurde 1994 durch sequenzielle lebende anionische ROP von  $[\text{fcSiMe}_2]$  und Hexamethylcyclotrisiloxan synthetisiert.<sup>[108]</sup> Später wurde dieses Konzept für die Synthese von weiteren Co- und Terpolymeren genutzt:<sup>[109]</sup> Zum Beispiel wurde PDMS-*b*-PFS-*b*-PS-*b*-PFS-*b*-PDMS unter Verwendung eines difunktionellen Initiators hergestellt, PS-*b*-PFS-*b*-PDMS-*b*-PFS-*b*-PS hingegen über Kupplung mit  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  (PDMS = Poly(dimethylsiloxan), PS = Polystyrol).

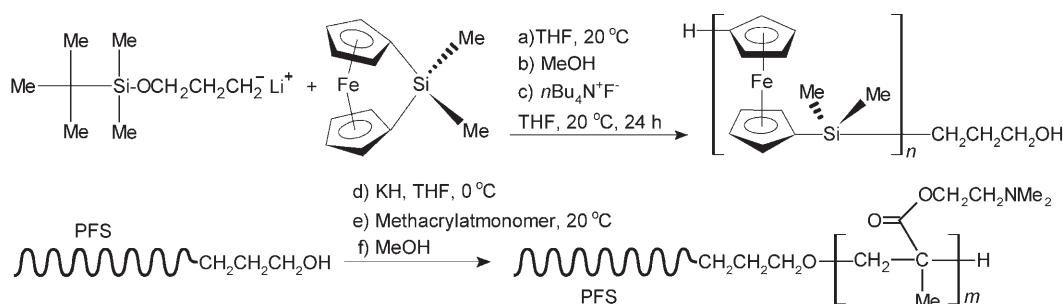
Die Synthese eines wasserlöslichen amphiphilen metallorganischen Blockcopolymer gelang ausgehend von hydroxytelechellem Polyethylenoxid (PEO).<sup>[110]</sup> Der erste Schritt bestand hierbei in der Einführung einer terminalen Si-H-Gruppe durch Kondensation der  $\omega$ -Hydroxyvorstufe mit Chlormethylphenylsilan (Schema 20). Umsetzung des  $\omega$ -Hydrosilyl-PEO mit  $[\text{fcSiMe}_2]$  in Gegenwart von Karstedt-Katalysator lieferte anschließend das Diblockcopolymer. Ein amphiphiles metallosupramolekulares Copolymer PFS-*b*-PEO wurde auch über einen Vielstufenprozess hergestellt, der auf Terpyridin-Chemie basiert.<sup>[111]</sup>

Ein zweistufiges Verfahren kam für die Synthese von Oligoferrocenylsilan-*b*-poly[2-(*N,N*-dimethylamino)ethylmethacrylat] zum Einsatz (Schema 21):<sup>[112]</sup> Zunächst erfolgte die anionische ROP von  $[\text{fcSiMe}_2]$  in Gegenwart von (*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-1-propyllithium. Anschließend wurde die Hydroxygruppe durch Hydrolyse der Schutzgruppe mit Hilfe von  $n\text{Bu}_4\text{N}^+\text{F}^-$  gebildet. Nachfolgendes Umsetzen mit Kaliumhydrid erzeugte ein lebendes Kettenende, das dazu geeignet war, die anionische Polymerisation des Methacrylmonomers zu starten.

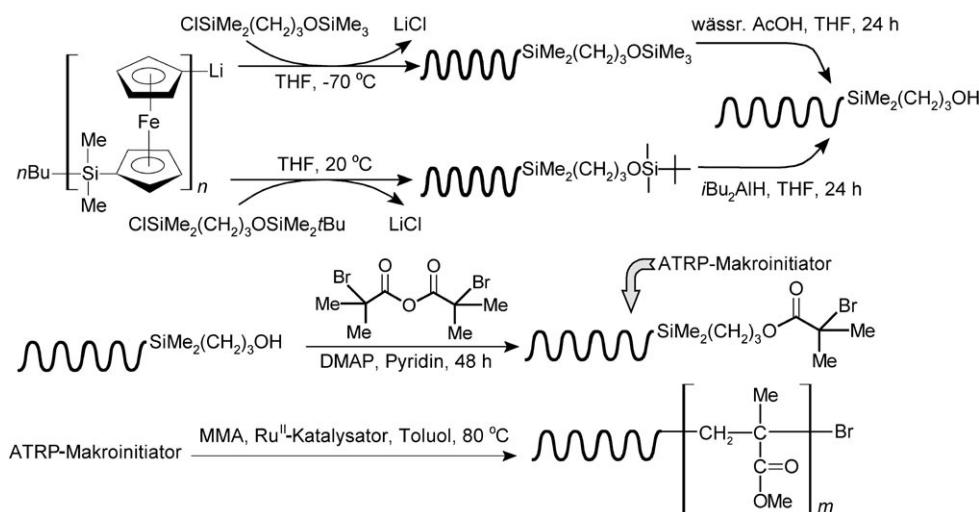
Hochmolekulares asymmetrisches PFS-*b*-Polymethylmethacrylat wurde durch Kombination lebender anionischer ROP und radikalischer Polymerisation unter Atomtransfer (ATRP) erhalten (Schema 22).<sup>[113]</sup> Im ersten Schritt wurde durch Afbauen der lebenden Kettenenden mit funktionalisierten Chlorsilanen  $\text{Me}_3\text{SiO}^-$  oder  $t\text{BuMe}_2\text{SiO}^-$  funk-



**Schema 20.** Synthese von PEO-*b*-PFS.



**Scheme 21.** Synthese von Oligoferrocenylsilan-*b*-poly[2-(*N,N*-dimethylamino)ethylmethacrylat].



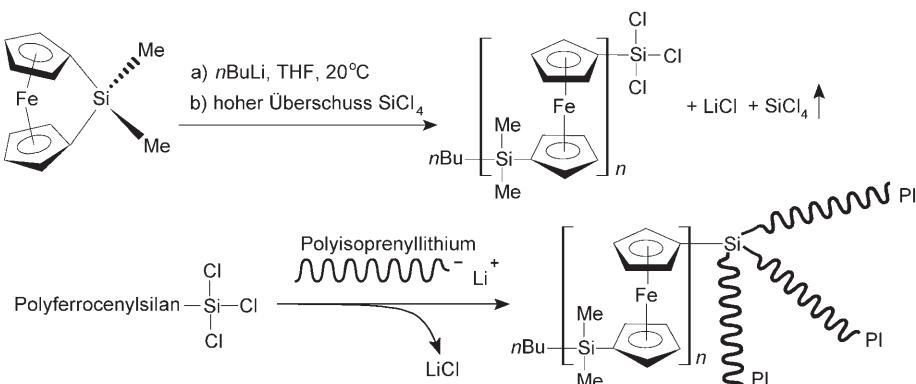
**Scheme 22.** Synthese von PFS-*b*-PMMA; MMA = Methylmethacrylat, DMAP = 4-Dimethylaminopyridin.

tionalisiertes PFS hergestellt; im ersten Fall erfolgte dies bei tiefen Temperaturen, bei denen der nucleophile Angriff der lebenden Ketten auf die Trimethylsilylether-Einheiten gehindert ist. Anschließend wurden die labilen Schutzgruppen unter relativ milden Bedingungen hydrolysiert, was gewährleistete, dass keine Kettenspaltung im PFS-Block stattfand. Der Versuch der Schutzgruppenentfernung mit *n*Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>F<sup>-</sup> führte hingegen zu partiellem Kettenabbau. Anschließende Acetylierung mit 2-Bromisobuttersäureanhydrid ergab den ATRP-Makroinitiator, der anschließend in Gegenwart eines rutheniumbasierten Katalysators das MMA unter Erhalt der Diblockcopolymere aufwachsen ließ.

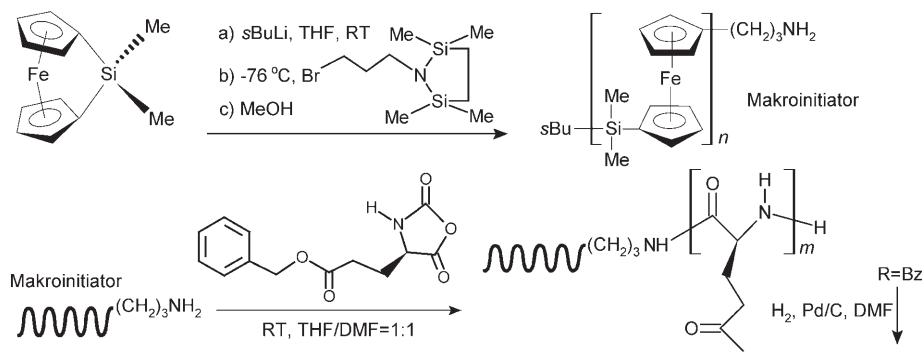
Das Heteroarm-Sternkopolymer (**PFS**)-(**PI**)<sub>3</sub> wurde mithilfe einer kontrollierten Chlorsilan-Verknüpfung synthetisiert (Schema 23).<sup>[114]</sup> Im ersten Schritt wurde eine verdünnte Lösung des lebenden PFS-Blocks tropfenweise zu einem großen Überschuss an Tetrachlorsilan gegeben. Dies stellte sicher, dass selektiv nur eine Polymerkette auf dem Kupplungsagens aufgefropft wurde. Nach quantitativem Entfernen des SiCl<sub>4</sub>-Überschusses wurde die trichlorsilylterminierte Vorstufe mit einem Überschuss an Polyisoprenyllithium

umgesetzt. Diese Reaktion führte zu vollständiger Substitution der verbliebenen Chloratome.

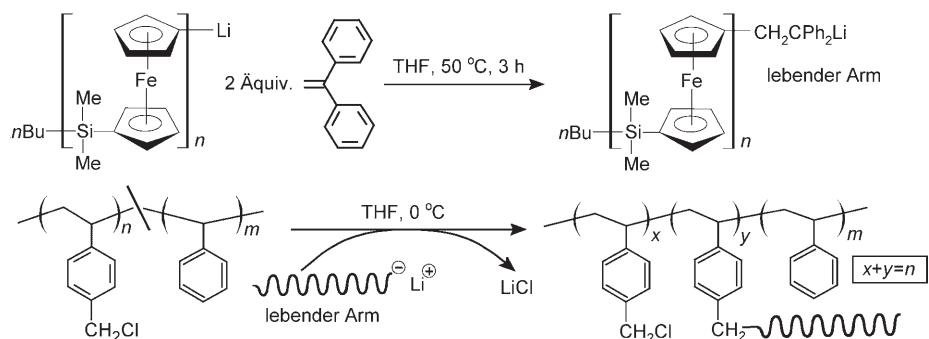
Eine Zweischrittmethode wurde für die Synthese von PFS-*b*-Poly(γ-benzyl-L-glutamat) genutzt (Schema 24). Dazu wurden im ersten Schritt lebende PFS-Ketten bei niedriger Temperatur mit einem fünffachen Überschuss an 1-(3-Brompropyl)-2,2,5,5-tetramethyl-1-aza-2,5-disilacyclopentan umgesetzt.<sup>[115]</sup> Fällung in Methanol ergab eine dreikomponentige Polymermischung, die aus dem aminotrichelchen metallorganischen Block, seinem nichtfunktionalisierten Gegenstück und einer signifikanten Menge des entsprechenden Dimers bestand. Da die Schutzgruppe labil gegen Methanol ist, erreichte man bereits beim Ausfällen eine vollständige Entschützung. Die aminotrichelchen Ketten, die durch Säulenchromatographie über Kieselgel isoliert wurden, fungierten anschließend als Makroinitiatoren für die ROP des α-Aminosäure-*N*-carboxyanhydrids. Die resultierenden Copolymeren zeigen in Substanz thermotrop-flüssigkristallines Phasenverhalten und in Toluol thermoreversible Gelierung unter



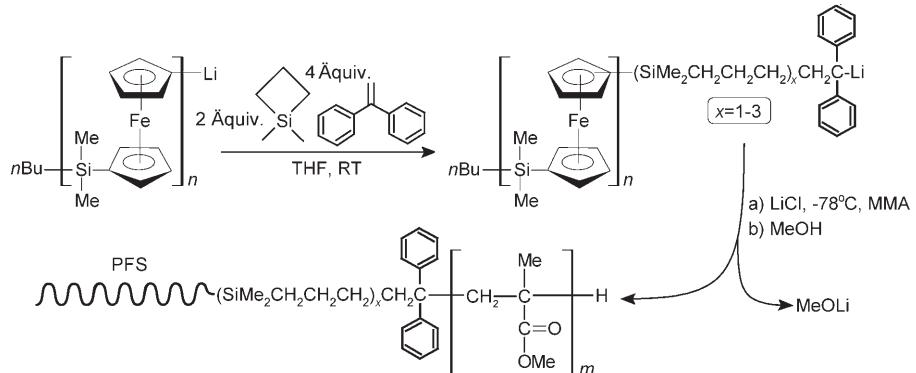
**Scheme 23.** Synthese eines Heteroarm-Sternkopolymers; PI = Polyisopren.



**Schema 24.** Synthese von PFS-*b*-Poly(γ-benzyl-L-glutamat); Bz = Benzyl.



**Schema 25.** Synthese von Poly[styrol-*co*-(4-chlormethylstyrol)]-g-ferrocenyldimethylsilan.



**Schema 26.** Synthese von hochmolekulaarem PFS-*b*-PMMA.

Bildung von Nanobändern.<sup>[116]</sup> Hydrierung des Polypeptidblockes mit H<sub>2</sub>/Pd ergab amphiphile PFS-*b*-Poly(L-glutaminsäure).

Pfropfcopolymere wurden durch Pfropfen von lebendem PFS auf Poly[styrol-*co*-(4-chlormethylstyrol)] hergestellt (Schema 25).<sup>[117]</sup> Die direkte Reaktion von Polysilaferrocenyllithium mit dem makromolekularen, multifunktionellen Verknüpfungsgens war jedoch erfolglos – hier bildete sich in Gegenwart katalytischer Mengen CsI ein unlösliches Produkt. Ursache ist vermutlich eine Vernetzung durch Lithium-Halogen-Austausch und/oder Einelektronentransfer, gefolgt von intermolekularen nucleophilen Substitutionsreaktionen. Die Unterdrückung dieser Nebenreaktionen gelang durch

Abfangen des lebenden Armes mit 1,1-Diphenylethylen (DPE). Diese Abfangreaktion erfolgte gemäß <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie quantitativ. Allerdings offenbarten MALDI-TOF-MS-Studien später eine unvollständige Umsetzung.<sup>[118]</sup>

Definierte, hochmolekulare PFS-*b*-PMMA-Blockcopolymere wurden auch durch ausschließlich lebende anionische Polymerisation synthetisiert (Schema 26).<sup>[119]</sup> Die konventionelle sequenzielle Additionstechnik versagte in diesem Fall beim Versuch der Herstellung des Copolymers wegen eines vorzeitigen Kettenabbruchs. Es stellte sich heraus, dass Polysilaferrocenyllithium selbst bei -78 °C und in Gegenwart eines zehnfachen Überschusses an LiCl mit der Carbonylgruppe von MMA reagiert, was zur quantitativen Bildung von vinylketonfunktionalisierten Ketten führt. Um dieses Problem zu umgehen, wurde versucht, die lebenden Kettenenden zunächst mit DPE umzusetzen, um ihre Reaktivität vor der Polymerisation von MMA zu verringern. Da auch diese direkte Abfangreaktion nur einen unvollständigem Umsatz ergab, wurde die Reaktionsmischung nacheinander mit DPE und 1,1-Dimethylsilacyclotan (DMSB) versetzt, um eine beschleunigte Modifizierung der Kettenenden zu erreichen. Das so gebildete, sterisch sehr anspruchsvolle DPE-Carbanion fungierte anschließend als Makroinitiator für die Polymerisation von MMA bei -78 °C. Pentablock-Terpolymeren PMMA-*b*-PFS-*b*-PS-*b*-PFS-*b*-PMMA wurden ebenfalls mit dieser Strategie unter Verwendung von Lithiumnaphthalid als difunktionelles Initiator synthetisiert.<sup>[120]</sup>

Linear-dendritische Diblockcopolymere wurden durch Pfropfen von lebendem PFS auf die Benzylchloridgruppen von Polybenzyletherdendriten erster und zweiter Generation synthetisiert.<sup>[121]</sup> Polyferrocenylphenylphosphan(PFP-)-Blockcopolymeren (PFP-*b*-PDMS, PFP-*b*-PFS, PS-

*b*-PFP und PI-*b*-PFP) wurden ebenfalls durch sequenzielle lebende anionische Polymerisation synthetisiert.<sup>[122]</sup> Der metallorganische Block enthält hier koordinierende Atome, die sich für eine weitere Funktionalisierung eignen. Die Reaktion von PFP-*b*-PDMS mit [Pd(1,5-cod)Cl<sub>2</sub>] oder [Fe(CO)<sub>4</sub>(thf)] führte entsprechend zu partieller Koordination von PdCl<sub>2</sub> bzw. {Fe(CO)<sub>4</sub>}.<sup>[123]</sup>

### 3.2. Chemische Modifizierung

Prä- und Postpolymerisationsstrategien wurden bereits zur Synthese von chemisch modifizierten PFS-Materialien

genutzt.<sup>[124]</sup> Generell sollten dabei wegen der Empfindlichkeit von PFS gegen Kettenbruch drastische Reaktionsbedingungen vermieden werden. PFS mit olefinischen Seitengruppen konnte durch Hydrosilylierung quantitativ funktionalisiert werden.<sup>[125]</sup> Dagegen misslang der Versuch, bereits das Monomer zu hydrosilylieren. Hydrosilylierung wurde auch für die Synthese von kalamitisch-thermotropen seitenkettenflüssigkristallinen Polymeren genutzt.<sup>[126]</sup>

Tetrapeptidsegmente Gly-Ala-Gly-Ala wurden auf  $\omega$ -aminoterminiertes PFS sowie auf PFS mit seitenständigen Aminogruppen gepropft, was zu telechelikern bzw. seitenkettenfunktionalisiertem PFS führte.<sup>[127]</sup> Die Fähigkeit der Tetrapeptidsequenz zur Bildung antiparalleler  $\beta$ -Faltblattstrukturen blieb auch in den Metallocopolymer-Peptid-Konjugaten erhalten, und es erfolgte eine Phasentrennung.

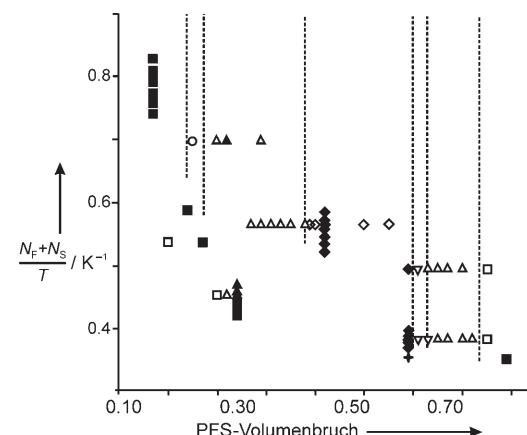
Über das erste hydrophile und wasserlösliche hochmolekulare PFS wurde im Jahr 2000 berichtet.<sup>[128]</sup> Die Synthesemethoden bestanden aus ROP des Si(OR)<sub>2</sub>-verbrückten Monomers ( $R = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$ ) in Gegenwart von Karstedt-Katalysator sowie der Umsetzung von Polyferrocenylchlormethyldisilan mit  $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  oder Oligoethylenglycolmonomethylether. Quaternisierung der Dimethylaminogruppen ergab die entsprechenden kationischen Polyelektrolyte. Später wurden verschiedene weitere anionische und kationische Polyelektrolyte entwickelt.<sup>[129]</sup> Es konnte gezeigt werden, dass kationisches PFS ein effizientes DNA-Kondensations- und -Transfektionsagens ist.<sup>[129h]</sup> Redoxkontrollierte Permeabilität und Quellbarkeit von Mikrokapseln, deren Wände aus einem Kompositmaterial bestehen, wurde unter Nutzung von PFS-Polyelektrolyten erreicht.<sup>[129i]</sup> Des Weiteren wurde demonstriert, dass sich kationische und anionische wasserlösliche PFS-Polyelektrolyte Schicht für Schicht auf vorbehandelten Au-, Si- und Quarz-Substraten unter Bildung elektrostatischer Übergitter organisieren lassen.<sup>[130]</sup>

#### 4. Selbstorganisation

##### 4.1. PFS-Blockcopolymeren im Festkörper

Der Löslichkeitsparameter – einfacherster numerischer Wert zur Beschreibung des Löslichkeitsverhaltens eines Polymers, abgeleitet von der Kohäsionsenergiendichte und damit von der (bei Polymeren hypothetischen) Verdampfungswärme – des linearen Poly(ferrocenyldimethylsilans) (PFMS) wurde durch Quellungsmessungen zu  $\delta = 18.7(7)$  MPa<sup>1/2</sup> bestimmt.<sup>[131]</sup> Dieser Wert zeigt, dass PFMS mit vielen Polymeren unmischbar ist, weshalb eine Vielzahl von mikrophasenseparierten Morphologien für die jeweiligen Blockcopolymeren erwartet wird.<sup>[132]</sup> Für die transmissionselektronenmikroskopische (TEM)-Charakterisierung ist dabei keine Kontrastierung notwendig: Die Streukraft der eisenhaltigen metallorganischen Domänen ist viel größer als die von Domänen üblicher organischer Polymere und sichert damit einen hinreichenden Kontrast für die TEM-Aufnahmen. So erscheinen in Hellfeld-TEM-Bildern die PFS-Bereiche schwarz, während z.B. die PS-Bereiche hell sind. TEM-, Kleinwinkelröntgenstreuung(SAXS)- und Rheologieexpéri-

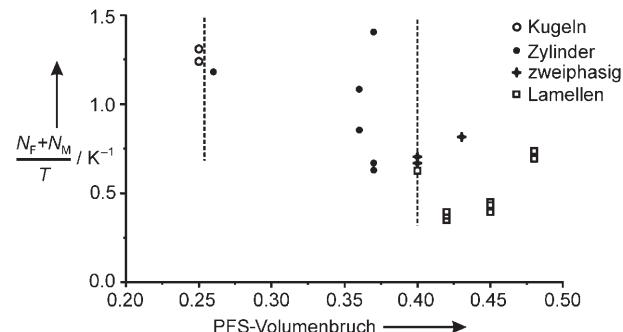
mente an reinem PS-*b*-PFS sowie an seinen Blends mit den Basishomopolymeren ermöglichen die Erstellung eines Phasendiagramms (Abbildung 2).<sup>[133]</sup>



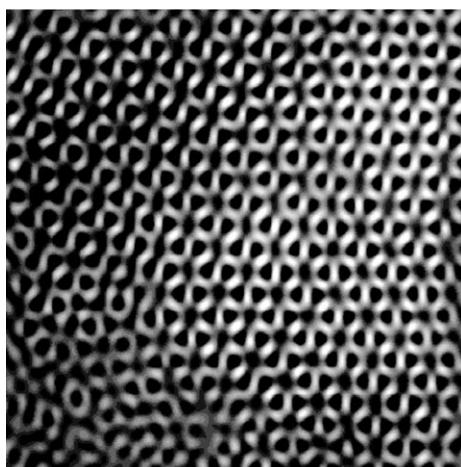
**Abbildung 2.** Phasendiagramm von PS-*b*-PFMS-Diblock/Homopolymer-Blends. y-Achse:  $N_F + N_S / K^{-1}$ ; x-Achse: Gesamtvolumenbruch des PFS. -----: Phasengrenzen zwischen unterschiedlichen geordneten Morphologien (Symbole: ◆ Lamellen, ▲ hexagonal gepackte Zylinder, ▽ doppelt gyroidisch, ● kubisch-raumzentriert geordnete Kugeln, ■ gestörte, + perforierte Lamellen). Reine Diblocke bzw. Blends sind als gefüllte bzw. leere Symbole gekennzeichnet.

Auch das Mikrophasenverhalten von PMMA-*b*-PFMS unterschiedlicher Zusammensetzung (Volumenbruch  $\phi_{\text{PFS}} = 0.25\text{--}0.48$ ) wurde durch TEM untersucht (Abbildung 3).<sup>[134]</sup> Zunächst konnte keine Gyroidmorphologie beobachtet werden. Dies wie auch das sonstige Verhalten von PMMA-*b*-PFMS ließen den Schluss zu, dass PFMS mit PMMA hochgradig unverträglich ist, also ein System im Bereich starker Segregation darstellt. Später konnte dennoch eine bikontinuierliche Gyroidmorphologie erzeugt werden, nämlich nach Herstellung eines Polymerblends aus niedermolekularem PMMA-*b*-PFMS mit einer geringen Menge (6 Vol.-%) PMMA-Homopolymer (Abbildung 4).<sup>[135]</sup>

Die Mikrophasensegregation eines asymmetrischen PFMS-*b*-PDMS ( $\phi_{\text{PDMS}} = 0.20$ ) in Masse wurde durch SAXS, Hellfeld-TEM, hochauflösende Dunkelfeld-Scanning-TEM

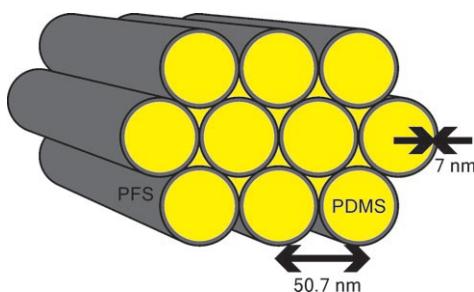


**Abbildung 3.** PMMA-*b*-PFMS-Phasendiagramm. y-Achse:  $N_F + N_M / K^{-1}$ ; x-Achse: PFS-Volumenbruch. -----: Phasengrenzen zwischen Kugel- und Zylindermorphologie ( $\phi_F \approx 0.25$ ) sowie zwischen zylindrischer und lamellarer Morphologie ( $\phi_F \approx 0.40$ ).



**Abbildung 4.** TEM-Bild eines Blends (Gesamt- $\phi_{\text{PFMS}} = 0.39$ ), erhalten aus PMMA-*b*-PFMS ( $\phi_{\text{PFMS}} = 0.45$ ,  $M_n = 27.1 \text{ kDa}$ ) und 6 Vol.-% PMMA-Homopolymer ( $M_n = 9.6 \text{ kDa}$ ). Tempern bei  $190^\circ\text{C}$  ergab die Gyroid-morphologie. Wiedergabe mit Genehmigung von Lit. [135]. Copyright 2004 American Chemical Society.

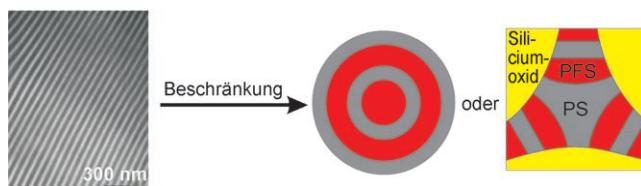
und Elektronenverlustspektroskopie untersucht.<sup>[136]</sup> Die Gegenwart von Eisen im PFS-Block macht hier die Auswertung der SAXS-Daten komplizierter, da es nach Absorption der  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung fluoresziert. Verwendung von  $\text{Co}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung verhindert die Eisenfluoreszenz. Die Befunde sprechen für eine ungewöhnliche Morphologie von konzentrischen Zylindern in einer PDMS-Matrix (Abbildung 5).



**Abbildung 5.** Volumenmorphologie eines hoch asymmetrischen PFMS-*b*-PDMS.

Das Verhalten eines amorphen PS-*b*-Polyferrocenylethylmethyldisilans ( $\phi_{\text{PS}} = 0.48$ ) unter periodischer, starker dreidimensionaler Größenbeschränkung (Confinement) wurde mit TEM und energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) untersucht.<sup>[137]</sup> Das Copolymer, das in der Volumenphase wohldefinierte Lamellen bildet, wurde in zwei verschiedenen Templayen zur Selbstorganisation gebracht. In einem Fall wurde das Copolymer gezwungen, kugelförmige Hohlräume zu besetzen. Die starke Krümmung dieses Templayen führte zum Einrollen der Lamellen und zur Bildung konzentrischer Schalen. Im anderen Fall bestand das Templay aus geordneten harten Kugeln, und das Copolymer hatte die verbliebenen Luftzwischenräume zu füllen. Wegen der starken räumlichen Beschränkung, die durch die dicht gepackten Siliciumoxidkugeln bewirkt wurde, orientierten sich die La-

mellen senkrecht zu den Kugeloberflächen. Die periodische Struktur des Templayen zwang die Lamellen auch hier zur Krümmung, Verzweigung und Verbindung, und wieder resultierte eine Phase, die der Topologie der Hohlräume folgte. Es wird deutlich, dass sich unter dem Einfluss einer starken dreidimensionalen Größenbeschränkung sowohl die Struktur wie auch die Dicke der Lamellen gegenüber dem Gleichgewichts-Volumenzustand verändern (Abbildung 6).



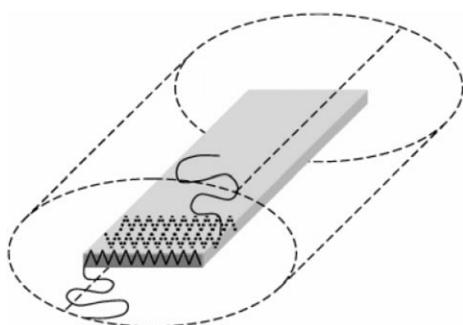
**Abbildung 6.** Morphologie eines amorphen PS-*b*-Polyferrocenylethylmethyldisilans unter periodischer, starker dreidimensionaler Größenbeschränkung. Wiedergabe mit Genehmigung von Lit. [137]. Copyright 2005 American Chemical Society.

Eine großflächige Ordnung in dünnen Filmen aus PI-*b*-PFMS wurde bei Raumtemperatur durch Einführung eines geringen Prozentsatzes von Ferrocenylethylmethyleinheiten in den metallorganischen Block erreicht. Dadurch wird die Kristallisation des PFMS wirkungsvoll unterdrückt.<sup>[138]</sup>

## 4.2. PFS-Blockcopolymer in selektiven Lösungsmitteln

PFS-haltige Blockcopolymer organisieren sich bei Kontakt mit selektiven Lösungsmitteln zu Micellen.<sup>[139]</sup> In den meisten Fällen wird dabei die Morphologie durch die Kristallisation des PFMS-Blockes beherrscht.<sup>[140]</sup> So wurden metallorganische Nanoröhrchen durch Selbstorganisation von hoch asymmetrischem PFMS-*b*-PDMS in *n*-Hexan und *n*-Decan hergestellt.<sup>[141]</sup> Zeit- und temperaturabhängige Untersuchungen zeigten, dass je nach den Bedingungen der Probenpräparation zunächst eine Vielzahl von Morphologien entsteht. Die meisten lagern sich aber später unter Bildung von Nanoröhrchen um. Die TEM-Analyse legte nahe, dass die gebildeten Micellen hohl sind. Die Tatsache, dass *n*-Butylferrocen und  $\text{Pb}(\text{nBu}_4)_4$  eingeschlossen werden konnten, bestätigte die Gegenwart einer Kavität innerhalb der Röhrchen. Die PFMS-Blöcke aggregieren und kristallisieren demnach in Form einer Schale mit einem Hohlräum in der Mitte des Röhrchens, die PDMS-Blöcke bilden die Korona. Es wurde ein Modell vorgeschlagen, das eine bandartige Monoschicht ausgestreckter PFS-Ketten annimmt, die über sich selbst zurückfalten. Die PDMS-Koronaketten ragen dabei aus den Ecken des Bandes heraus (Abbildung 7). Die bei Raumtemperatur in *n*-Decan gebildeten Nanoröhrchen lagern sich bei Erhitzen auf  $50^\circ\text{C}$  und Alterung reversibel unter Bildung kurzer kompakter Stäbchen um.<sup>[142]</sup> Dieser reversible Übergang belegt die dynamische Natur der selbstorganisierten Strukturen und demonstriert, dass Röhrchen wie Stäbchen Gleichgewichtsstrukturen entsprechen.

Selbstorganisation und Schalenvernetzung von PFS-*b*-PMVS (PMVS: Polymethylvinylsiloxan) führt zu stabilen



**Abbildung 7.** Vorgeschlagenes Modell für die PFMS-*b*-PDMS-Selbstorganisation in *n*-Decan. Die PFMS-Ketten haben entsprechend ihrer Struktur im kristallinen Homopolymer eine Zickzackstruktur mit 6.4 Å Abstand zwischen den Eisenatomen benachbarter Ketten. Die PFMS-Ketten sind senkrecht zur Längsachse des Bandes ausgestreckt. Die gepunktete Linie um die Struktur stellt den Raum dar, der durch die PDMS-Korona besetzt wird. Wiedergabe mit Genehmigung von Lit. [141d]. Copyright 2005 American Chemical Society.

metallorganischen Nanoröhren mit Redoxaktivität und einstellbarer Quellbarkeit.<sup>[143]</sup> Diese in der Schale vernetzten Nanoröhren wurden für die redoxinduzierte Synthese und Verkapselung von Metallnanopartikeln genutzt.<sup>[144]</sup> Darüber hinaus wurden durch Vernetzen der Schale von zylindrischen PI-*b*-PFS-Micellen stabile metallorganische Zylinder mit schaltbarer Quellbarkeit geschaffen.<sup>[145]</sup> Es zeigte sich, dass die Gegenwart einer vernetzten Korona die pyrolyseinduzierte Bildung von zylindrischen keramischen Objekten ermöglicht, die Anordnungen von Eisennanoclustern mit einstellbaren Größen und Abständen aufweisen. Zusätzlich gelang mikrofluidisch die Ausrichtung und Musterbildung der vernetzten Zylinder.

## 5. Strukturierbare Polyferrocenylsilane

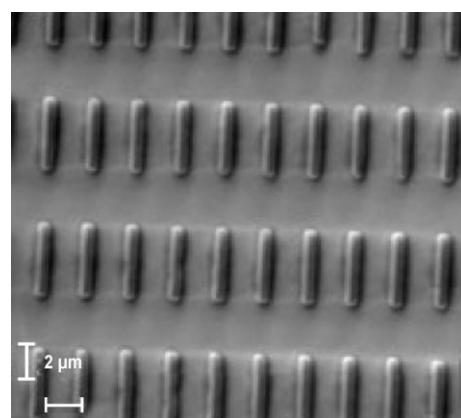
### 5.1. Mikrostrukturierung von Homopolymeren und statistischen Copolymeren

PFS ist, verglichen mit organischen Polymeren, recht beständig gegen reaktives Ionenätzen (RIE). Zunächst wurden mithilfe verschiedener Softlithographietechniken großflächige PFS-Muster hergestellt, die sich anschließend durch RIE auf das darunter liegende Substrat übertragen lassen. Eine schützende Oxidschicht wirkte als Maske und eröffnete den Zugang zu Strukturen mit hohem Seitenverhältnis.<sup>[146]</sup> Auf ähnliche Weise wurde durch Plasma- und Pyrolysebehandlung eine zweidimensionale Anordnung ferromagnetischer Fe/Co-Nanopartikelringe aus einer mit Cobaltclustern hoch metallisierten PFS-Vorstufe gebildet.<sup>[147]</sup> Magnetisch schaltbare keramische Objekte wurden auch durch Pyrolyse freistehender vernetzter PFS-Filme hergestellt, die zuvor durch Mikroformgebungsverfahren erhalten worden waren.<sup>[148]</sup>

Hoch geordnete, konzentrische Ringmuster von PFS auf Si-Substrat wurden durch Aufbringen von Polymerlösungstropfen in eingeschränkter Geometrie und anschließendes Verdampfen des Lösungsmittels gebildet.<sup>[149]</sup> Nachfolgende

Pyrolyse bei 1000 °C erzeugte magnetische Keramikringe, die α-Fe-Kristallite in einer SiC/C-Matrix eingebettet enthielten.

Polyferrocenylsilane mit seitengünstigen Methacrylates trennen wurden als Negativ-Photolacke (negative photoresists) verwendet,<sup>[150]</sup> und ein PFS mit Metallcarbonyleinheiten fand sogar bereits Einsatz als Negativ-Photolack für die Photo- und Elektronenstrahl-Lithographie (Abbildung 8).<sup>[151]</sup> Die Hauptnachteile dieser lithographischen Methoden sind die geringe Auflösung und die Entwicklung aus organischen Lösungsmitteln. Die strukturierten Muster können entweder durch Pyrolyse oder durch RIE in einem sekundären Magnetfeld in magnetische Keramiken überführt werden.<sup>[152]</sup>

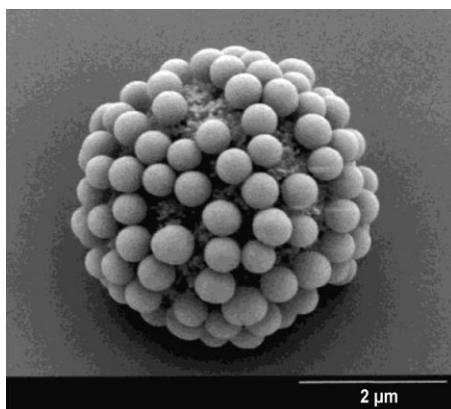


**Abbildung 8.** Rasterelektronenmikroskopie (SEM)-Bild von Strukturen, die durch Elektronenstrahlolithographie aus mit Cobaltclustern funktionalisiertem PFS erhalten wurden. Wiedergabe mit Genehmigung von Lit. [151b].

Einstellbare mikrozelluläre Morphologien lassen sich erhalten, wenn PFS-basierte Polymere überkritischem Kohlendioxid ausgesetzt werden.<sup>[153]</sup> Durch geschickte Auswahl der Präparationsbedingungen können dabei oberflächenfixierte Polymerschäume mit Zellgrößen im Submikrometerbereich generiert werden.

Pt<sup>0</sup>-katalysierte Copolymerisation von [fcSiMe<sub>2</sub>] mit dem spirocyclischen Vernetzungsmittel [fcSi(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] liefert unter milden Bedingungen PFS-Mikrokugeln.<sup>[154]</sup> Die chemische Oxidation dieser Mikrokugeln führt zu positiv geladenen Partikeln, die eine elektrostatisch getriebene Selbstorganisation mit negativ geladenen Siliciumoxidmikrokugeln eingehen, wobei sich Kern-Korona-Kompositpartikel bilden (Abbildung 9). Durch Pyrolyse werden diese Mikrokugeln unter Form erhalten in magnetisch schaltbare Keramikobjekte überführt, die an der Luft-Wasser-Grenzfläche unter dem Einfluss eines externen Magnetfeldes als geordnete zweidimensionale Strukturen organisiert werden können.

Die Herstellung von Mehrfachschichtfilmen gelang durch Schicht-für-Schicht-Abscheidung von PFS-basierten Polyelektrolyten.<sup>[155]</sup> Kationische und anionische Polyelektrolyte wurden elektrostatisch auf einer Vielzahl von Substraten wie Quarz, Silicium, Gold und hydrophil/hydrophob strukturierter Oberflächen abgeschieden.



**Abbildung 9.** SEM-Bild von negativ geladenen Siliciumoxidmikrokugeln, elektrostatisch auf der Oberfläche von positiv geladenen PFS-Partikeln gebunden. Wiedergabe mit Genehmigung von Lit. [154b]. Copyright 2002 American Chemical Society.

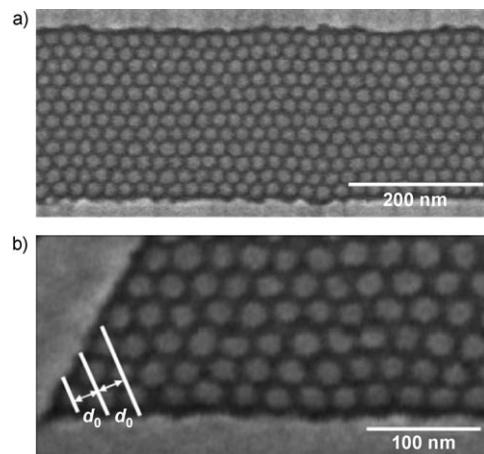
## 5.2. PFS-unterstützte Blockcopolymer-Nanostrukturierung

Verschiedene Nanostrukturierungstechniken wurden auf PFS-Blockcopolymeren angewendet. Selbstorganisierte dünne PI-*b*-PFS-[<sup>[156]</sup>] und PS-*b*-PFS-Filme[<sup>[157]</sup>] auf Siliciumsubstrat wurden für durch RIE bzw. Pyrolyse induzierte Einschritt lithographie genutzt. Bemerkenswert ist dabei, dass die erstgenannten metallorganischen Domänen ihre ursprüngliche Struktur beibehalten und auch keine Änderung der Domänenabstände erfolgt.

Mithilfe der Blockcopolymerolithographie gelang die großflächige Anordnung magnetischer Cobaltpunkte mit hoher Dichte.<sup>[158]</sup> Ein PS-*b*-PFS-Copolymer organisiert sich dazu selbst unter Bildung von PFS-Kugeln, die in einer PS-Matrix eingebettet sind. Sie fungieren dabei als Templat für die nachfolgenden Ätzschritte auf einem vielschichtigen Substrat.

Die Graphoepitaxie (eine Technik, die künstlich erzeugte Oberflächenreliefs nutzt, um in dünnen Filmen kristallographische Orientierungen zu induzieren) wurde für die Strukturierung eines PS-*b*-PFS-Copolymers mit  $\phi_{\text{PFS}} = 0.20$  und sphärischer Gleichgewichtsmorphologie im Volumen genutzt.<sup>[159]</sup> Das Copolymer verhält sich elastisch und kann sich verschiedenen Hohlräumgrößen anpassen. Dies führt zu PFS-Kugelanordnungen mit einstellbaren Reihenabständen, die von der Kommensurabilität der Hohlräume und der Korngröße des Copolymers abhängen. Die geordneten Domänenmuster wurden durch einen CHF<sub>3</sub>-RIE-Prozess auf das darunter liegende Siliciumoxidsubstrat übertragen. Unter optimierten Bedingungen der Selbstorganisation im Templat findet man eine ausgezeichnete Erkennung der vorgegebenen Muster (Abbildung 10).<sup>[160]</sup>

Ein modifiziertes Softlithographieverfahren wurde angewendet, um Submikrometerstrukturen von PS-*b*-PFS auf einem Siliciumwafer zu erzeugen. Dazu wurden elastomere „Stempel“ in die auf den Wafers aufgebrachten Lösungen des Copolymers gedrückt.<sup>[161]</sup> Nach Entfernen des Stempels vom Substrat wurde die Probe getempert und anschließend in einem Sauerstoffplasma behandelt. Auf diese Weise konnten linear angeordnete keramische Kugeln erhalten werden.



**Abbildung 10.** SEM-Bilder von PS-*b*-PFS-Domänen in a) einem eindimensionalen Templat, in dem sich eine geordnete Anordnung von PFS-Kugeln bildet, und b) in einem zweidimensionalen Templat. In (b) sind die Domänenpositionen mit hoher Genauigkeit an dem scharfen 60°-Winkel zu erkennen. Wiedergabe mit Genehmigung von Lit. [160a].

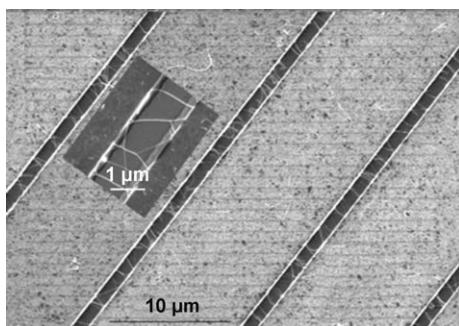
Die Herstellung orientierter keramischer Nanolinien gelang durch einen vielstufigen Prozess unter Einsatz zylindrischer Micellen von PFS-*b*-PDMS oder PFS-*b*-PI, die einen PFS-Kern aufwiesen.<sup>[162]</sup> Die Micellen bildeten sich in Hexan und wurden anschließend als Schicht auf ein gerilltes Substrat aufgebracht, das zuvor durch Elektronenstrahlolithographie mit PMMA gebildet worden war. Die Abscheidung der Micellen in den Rillen basiert auf Kapillarkräften. Entfernung des PMMA und nachfolgende Plasmabehandlung führen schließlich zu den orientierten keramischen Nanolinien.

PS-*b*-PFS kann zwar selbst nicht an der Luft-Wasser-Grenzfläche gespreitet werden, weil beide Komponenten hydrophob sind, es können aber Langmuir-Blodgett-Filme gebildet werden, wenn ein Polymerblend aus symmetrischem PS-*b*-PFS mit PS-*b*-P2VP [P2VP = Poly(2-vinylpyridin)] hergestellt wird.<sup>[163]</sup>

PFS-Blockcopolymeren wurden auch als Katalysatorvorstufen für templatgesteuertes Wachstum von Kohlenstoffnanoröhrchen (CN) genutzt.<sup>[164]</sup> Selbstorganisierte PFS-Domänen werden dazu in geordnete Eisen-Nanopartikel mit enger Größenverteilung umgewandelt. Diese ermöglichen die Herstellung von qualitativ hochwertigen einwandigen CNs (SWCNs).<sup>[165]</sup> Wichtig dabei ist, dass Katalysatormuster gut mit konventionellen Halbleiterverarbeitungstechniken erzeugt werden können. SWCNs wachsen über sehr große Flächen auf lithographisch vordefinierten Plätzen (Abbildung 11). Nach diesem Verfahren wurden Feldeffekt-Transistoren auf der Basis hochreiner SWCN-Kanäle hergestellt.<sup>[166]</sup>

## 6. Physikalische Eigenschaften und mögliche Anwendungen

Die Charakterisierung von PFMS-Lösungen in THF ergab, dass dieses Polymer in THF eine kompaktere statistische Knäuelkonformation einnimmt als beispielsweise PS.<sup>[167]</sup>



**Abbildung 11.** SEM-Bild von SWCNs an vordefinierten Plätzen. Wiedergabe mit Genehmigung von Lit. [165c]. Copyright 2006 American Chemical Society.

PFS kann zu Filmen, Formteilen und Fasern verarbeitet werden, wobei konventionelle Polymerverarbeitungstechniken zum Einsatz kommen.<sup>[168]</sup> ROP innerhalb verschiedener Template liefert nanostrukturierte Materialien.<sup>[169]</sup> Langmuir-Blodgett-Monoschichten und Filme von Polyferrocenylmethylstearylsilan wurden ebenfalls beschrieben.<sup>[170]</sup>

PFMS, das mit Abstand meistbeschriebene Polyferrocenylsilan, ist ein bernsteinfarbener Thermoplast mit einem Wert der Glasübergangstemperatur  $T_g$  von 33 °C und einem Schmelzübergang  $T_m$  im Bereich von 122–145 °C. Die  $T_g$ -Werte folgen der Gleichung  $T_g = T_{g,\infty} - KM_n^{-2/3}$  ( $T_{g,\infty}$  = Glasübergangstemperatur bei unendlicher Kettenlänge). Sie erreichen ihr Maximum bei einer Länge von ungefähr 90 Wiederholungseinheiten. Die unterschiedlichen  $T_m$ -Werte resultieren aus dem Auftreten von verschiedenen großen Kristalliten, die bei geringfügig verschiedenen Temperaturen schmelzen.<sup>[171]</sup> Während ein ähnliches Schmelzverhalten auch bei den symmetrisch substituierten Derivaten mit kurzen *n*-Alkylketten ( $C_2$ – $C_5$ ) auftritt, ist das *n*-hexylsubstituierte Derivat amorph. Daten zu thermischen Übergängen für verschiedene Seitengruppen am Siliciumatom sind in den Tabellen 10 und 11 aufgelistet.<sup>[172]</sup> Die Kristallisationskinetik von PFMS weist auf ein dreidimensional sphärolitisches Wachstum und eine unverzögerte Nukleation (Keimbildung) hin.<sup>[173]</sup>

Ein Einblick in die möglichen Konformationen von PFMS-Ketten im Festkörper wurde durch Einkristall-Röntgenbeugung an definierten Oligomeren sowie Molekülmechanikrechnungen erhalten.<sup>[174]</sup> Diese Studien legen eine parallele Packung von *trans*-planaren Zickzackpolymerketten nahe (Abbildung 12). Röntgenbeugung an Filmen und Fasern deutet auf die Koexistenz einer dreidimensionalen monoklinen kristallinen Polymerphase und einer zweidimensionalen Mesophase mit hexagonaler oder tetragonaler Packung der Ketten hin.<sup>[175]</sup> PFMS ist konformativ viel flexibler als Polyvinylferrocen, das einen hohen  $T_g$ -Wert aufweist. Dies ist vermutlich die Folge der Möglichkeit des Eisenatoms jeder Ferroceneinheit, wie ein frei rotierbares „molekulares Kugelgelenk“ zu wirken.

Die Bewegungen PFS-basierter Polymere wurden bei verschiedenen Temperaturen durch Festkörper-<sup>2</sup>H-NMR-Spektroskopie untersucht.<sup>[176]</sup> Die Ferroceneinheiten sind dabei im Fall der Dimethyl- und Dimethoxyderivate statisch

**Tabelle 10:** Thermische Übergänge für  $\{[(C_5H_4)_2FeSiR_2]_n\}$ -Homopolymere.

| R  | $T_g$ ( $T_m$ ) [°C] |
|--|----------------------|
| H  | 16 (165)             |
| Me   | 33 (122–145)         |
| Et   | 22 (91, 108)         |
| <i>n</i> Pr  | 24 (98)              |
| <i>n</i> Bu  | 3 (116, 129, 134)    |
| <i>n</i> Pen   | –11 (80–105)         |
| <i>n</i> Hex   | –26                  |
| OMe  | 19 (80–103)          |
| OEt  | 0                    |
| OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>                                 | 16                   |
| OnBu   | –43                  |
| OHex   | –51                  |
| O(CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> CH <sub>3</sub>                | (–30)                |
| O(CH <sub>2</sub> ) <sub>17</sub> CH <sub>3</sub>                | (32)                 |
| OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                                   | 54                   |
| Cl   | 29 (156, 185)        |
| CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>                 | –31                  |
| (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> | –53                  |
| OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>p</i> -tBu                   | 89                   |
| OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>p</i> -Ph                    | 97                   |

**Tabelle 11:** Thermische Übergänge für  $\{[(C_5H_4)_2FeSiMeR]_n\}$ -Homopolymere.

| R   | $T_g$ ( $T_m$ ) [°C] |
|---|----------------------|
| H   | 9 (87, 102)          |
| Et  | 15                   |
| CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>                               | 59                   |
| CH=CH <sub>2</sub>  | 28                   |
| <i>n</i> -C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>                                     | 1 (16)               |
| Ph  | 90                   |
| Ferrocenyl  | 99                   |
| 5-Norbornyl   | 81                   |
| Cl  | 59                   |
| (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NEtPh   | 26                   |
| (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>p</i> -OMe | 62                   |
| (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -N-Carbazol                                   | 68                   |
| (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Cl  | 38                   |
| (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> I   | 45                   |
| (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Br  | 41                   |
| CH <sub>2</sub> Cl  | 25                   |
| (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl  | 14                   |
| OCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>   | 8                    |
| CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>  | 7                    |
| CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SiEt <sub>3</sub>                             | –8                   |



**Abbildung 12.** Blick auf die Kristallpackung des Pentameranalogons von PFMS parallel zur [011]-Ebene. Drei Paare von Molekülen sind dargestellt. Die terminalen Ferrocenylgruppen sind in entgegengesetzte Richtungen gedreht und stehen senkrecht zu den inneren, *trans*-planaren Zickzackeinheiten. Die Periodizität entlang der makromolekularen Achse ist 13.9 Å. Wiedergabe mit Genehmigung von Lit. [86]. Copyright 1996 American Chemical Society.

auf der NMR-Zeitskala, im Fall des Dihydroxy-Derivats hingegen sehr mobil oberhalb der Raumtemperatur. Festkörper-<sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie zeigt, dass die Hauptketten des Dimethyl- und Di-n-butyl-derivates in ihren kristallinen Gittern relativ starr sind, auch wenn im zweiten Fall Librationsbewegungen (gehinderte Kipp- und Rotationsbewegungen der gekoppelten Ferrocenylgruppen) möglich sind; die n-Butylseitenketten weisen kaum Ordnung auf.<sup>[177]</sup>

Einzelmolekülmikroskopie ergab, dass die Dimethyl- und die Methylphenylderivate in ihrer nativen Form ähnliche Elastizitäten zeigen, obwohl sie unterschiedliche Seitengruppen tragen. Nach einer Oxidation weisen jedoch letztere aufgrund sterischer Effekte eine größere enthalpische Elastizität auf.<sup>[178]</sup> Auch können mithilfe eines externen chemischen oder elektrochemischen Stimulus reversibel Elastizitätsänderungen individueller PFS-Ketten auf den Oberflächen verursacht werden. Dies legt den Gedanken nahe, solche Materialien als redoxgetriebene Einzelmakromolekülmotoren zu nutzen. Im Bereich geringer Kräfte war die Entropielastizität für neutrale PFMS-Ketten (Kuhn-Länge ca. 0.40 nm) größer als für die oxidierten Ketten (ca. 0.65 nm).<sup>[179]</sup>

Einer quasistatischen mechanischen Analyse zufolge hat PFMS fast isotrope Eigenschaften.<sup>[180]</sup> Studien zu den optischen Eigenschaften verschiedener über ROP zugänglicher Polymetallocene zeigten außergewöhnlich hohe Brechungsindices bei gleichzeitig relativ geringer optischer Dispersion.<sup>[181]</sup> PFS-basierte Polymere sind ein geeignetes Material zur Beschichtung optischer Gradientenfasern und nachfolgenden Messung von umgebungsbedingten Änderungen des Brechungsindex.<sup>[182]</sup>

Das Auftreten zweier reversibler Oxidationsprozesse in der Cyclovoltammetrie ist das Zeichen für eine schrittweise Oxidation der elektroaktiven Zentren. Die erste Oxidation erfolgt als Konsequenz der Wechselwirkungen der Eisenatome entlang der Ketten nur an jedem zweiten Eisenzentrum: Ist ein Eisenzentrum oxidiert, sind die benachbarten schwerer und somit erst bei höherem Potential oxidierbar. Das Resultat ist das Auftreten des zweiten Oxidationsprozesses (Schema 27). Im Unterschied dazu findet man bei Polyvinylferrocen nur einen einzigen Oxidationsprozess.<sup>[183]</sup> Elektro-

chemische Studien wurden auch an Polymerfilmen durchgeführt, die auf Elektroden aus glasartigem Kohlenstoff<sup>[184]</sup> abgeschieden waren, sowie an PFS-Monoschichten,<sup>[185]</sup> die auf Goldoberflächen verankert waren.

Da die Oxidation von PFS von einem Farbwechsel von Bernsteinfarbe zu Grünblau begleitet ist, haben solche Materialien ein reversibles elektrochromes Verhalten. Die Leitfähigkeit der PFS-Materialien, die zunächst Isolatoren sind ( $\sigma \approx 10^{-14} \text{ S cm}^{-1}$ ), kann durch oxidative Dotierung kontrolliert um einige Größenordnungen bis hin zu Werten typischer Halbleiter ( $\sigma \approx 10^{-8} \text{--} 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ ) erhöht werden.<sup>[186]</sup> Die chemische Oxidation führt allerdings auch in deutlichem Umfang zu PFS-Kettenspaltung.<sup>[187]</sup> Ihre Halbleitereigenschaften machen diese Polymere zu exzellenten Kandidaten für Schutzbeschichtungen zur Ladungsableitung.<sup>[188]</sup> Photooxidation von amorphen dünnen Filmen aus Polyferrocenyl-methylphenylsilan in Gegenwart von Chloroform und UV-Licht führt zu einem signifikanten Anstieg der Leitfähigkeit. Dieser Effekt ist möglicherweise anwendbar auf Festkörperphotoleiter- und Festkörperphotovoltaik-Bauteile.<sup>[189]</sup>

Kontrolliertes Vernetzen von PFS ergibt redoxaktive, lösungsmittelquellbare Gele, die möglicherweise als elektrochemische Aktuatoren oder Schalter anwendbar sind. Das Quellen dieser Gele in organischen Lösungsmitteln hängt vom Grad der Oxidation der Eisenzentren ab, was die Entwicklung von planaren photonischen Kolloidkristallbauteilen ermöglicht, in denen Siliciumoxidmikrokugeln periodisch in einer vernetzten PFS-Matrix angeordnet sind.<sup>[190]</sup>

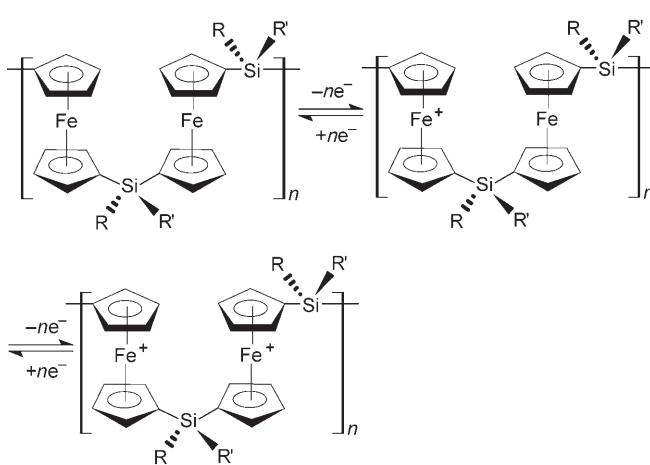
Photolumineszenzstudien an Kompositmaterialien aus CdSe-Nanokristallen und einem  $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{FeX}\}_n$ -Polymer (X = SiMePh, PPh oder P(Ph)=S) ergaben, dass dieses Polymer das Löschen der Bandkanten-Photolumineszenz der Quantenpunkte sowohl in Lösung wie auch im Film verursacht.<sup>[191]</sup> Darüber hinaus löscht PFMS in Toluol-Lösung effizient die Phosphoreszenz von Platinocetaethylporphyrin.<sup>[192]</sup> Schließlich können die optischen Eigenschaften von photischen Kolloidkristallen durch Polyelektrolyt-Mehrfachschichten eingestellt werden.<sup>[193]</sup>

## 7. Zusammenfassung und Ausblick

Es ist durchaus zu erwarten, dass PFS-basierte Materialien bald kommerzielle Anwendung finden und eine wichtige Rolle in Zukunftstechnologien spielen werden. Dies sollte insbesondere für die Bereiche der Nanotechnologie und Nanostrukturierung gelten. Es ist nämlich kaum möglich, ein anderes polymeres Material mit einer solchen Vielfalt an außergewöhnlichen Eigenschaften zu finden.

Ungeachtet dessen sind PFS-Materialien immer noch in der Frühphase ihrer Entwicklung. Gegenwärtig machen vor allem die mehrstufigen Syntheseverfahren, die noch zur Herstellung erforderlich sind, sowie der Mangel an kommerziell verfügbaren Monomeren eine breitere Anwendung unrealistisch: Der Preis hierfür ist noch deutlich zu hoch.

Die fortgesetzte Aufklärung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen der PFS-Copolymere wird das Design noch komplexerer PFS-basierter Materialien mit exakt bestimmten Eigenschaften ermöglichen. Dabei gilt es, die Synergi-



Schema 27. Stufenweiser Fe<sup>II</sup>/Fe<sup>III</sup>-Redoxprozess von PFS.

en der unterschiedlichen Bausteine zu nutzen. Allerdings ist diese Zielsetzung sehr darauf angewiesen, dass leistungsfähige und vielseitige Synthesemethoden entwickelt werden, die den Zugang zu definierten PFS-basierten Copolymeren mit den erforderlichen funktionellen Gruppen eröffnen. Insbesondere die Instabilität des PFS-Rückgrates gegen eine Kettensspaltung sollte stärker in den Blickpunkt rücken, und entsprechend sollten milder Bedingungen für die Funktionalisierung am fertigen Polymer entwickelt werden. Bisher sind diese Aspekte alle nur andeutungsweise thematisiert worden. Damit bleibt es schwierig, chemische Modifizierungen vorzunehmen, und es bieten sich nur eingeschränkte Möglichkeiten für die Kombination verschiedener chemischer Prinzipien, die oft erst den Aufbau hierarchischer Strukturen ermöglichen. Die Entwicklung ausgeklügelter PFS-Strukturen bleibt damit weiterhin ein anspruchsvolles Ziel, bietet aber auch enormes Potenzial für das Verständnis, das Maßschneidern und die Optimierung aller denkbaren Eigenschaften.

Eingegangen am 27. Oktober 2006

- [1] a) I. Manners, *Synthetic Metal-Containing Polymers*, VCH, Weinheim, **2004**; b) A. S. Abd-El-Aziz, *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, 23, 995.
- [2] a) K. Kulbaba, I. Manners, *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, 22, 711; b) I. Korczagin, R. G. H. Lammertink, M. A. Hempenius, S. Golze, G. J. Vancso, *Adv. Polym. Sci.* **2006**, 200, 91.
- [3] D. E. Herbert, U. F. J. Mayer, I. Manners, *Angew. Chem.*, **2007**, 119, 5152; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 5060.
- [4] F. S. Arimoto, A. C. Haven, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 6295.
- [5] H. P. Withers, D. Seyferth, J. D. Fellmann, P. E. Garrou, S. Martin, *Organometallics* **1982**, 1, 1283.
- [6] P. F. Brandt, T. B. Rauchfuss, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1926.
- [7] a) D. A. Foucher, B. Z. Tang, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 6246; b) M. T. Nguyen, A. F. Diaz, V. V. Dement'ev, K. H. Pannell, *Chem. Mater.* **1993**, 5, 1389.
- [8] I. Manners, *Can. J. Chem.* **1998**, 76, 371.
- [9] a) H. Rosenberg, M. D. Rausch, US 3060215, **1962**; b) H. Rosenberg (US Air Force), US 3426053, **1969**.
- [10] a) A. G. Osborne, R. H. Whiteley, R. E. Meads, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 193, 345; b) D. Seyferth, H. P. Withers, *Organometallics* **1982**, 1, 1275.
- [11] M. Rehahn, *Acta Polym.* **1998**, 49, 201.
- [12] a) H. W. Roesky, M. Lücke, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 748; b) H. W. Roesky, M. Lücke, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 480; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 493.
- [13] S. Barlow, M. J. Drewitt, T. Dijkstra, J. C. Green, D. O'Hare, C. Whittingham, H. H. Wynn, D. P. Gates, I. Manners, J. M. Nelson, J. K. Pudelski, *Organometallics* **1998**, 17, 2113.
- [14] J. K. Pudelski, D. A. Foucher, C. H. Honeyman, A. J. Lough, I. Manners, S. Barlow, D. O'Hare, *Organometallics* **1995**, 14, 2470.
- [15] J. K. Pudelski, D. A. Foucher, C. H. Honeyman, P. M. Macdonald, I. Manners, D. O'Hare, *Macromolecules* **1996**, 29, 1894.
- [16] a) J. C. Green, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 263; b) P. J. Shapiro, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 231, 67.
- [17] a) P. Nguyen, G. Stojcevic, K. Kulbaba, M. J. MacLachlan, X.-H. Liu, A. J. Lough, I. Manners, *Macromolecules* **1998**, 31, 5977; b) P. Nguyen, A. J. Lough, I. Manners, *Macromol. Rapid Commun.* **1997**, 18, 953.
- [18] W. Finckh, B.-Z. Tang, D. A. Foucher, D. B. Zamble, R. Ziembinski, A. Lough, I. Manners, *Organometallics* **1993**, 12, 823.
- [19] a) D. L. Zechel, K. C. Hultzsch, R. Rulkens, D.; Balaishis, Y. Ni, J. K. Pudelski, A. J. Lough, I. Manners, *Organometallics* **1996**, 15, 1972; b) G. Calleja, F. Carre, G. Cerveau, P. Labbe, L. Coche-Guerente, *Organometallics* **2001**, 20, 4211.
- [20] M. J. MacLachlan, J. Zheng, K. Thieme, A. J. Lough, I. Manners, C. Mordas, R. LeSuer, W. E. Geiger, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, *Polyhedron* **2000**, 19, 275.
- [21] K. H. Pannell, V. V. Dementiev, H. Li, F. Cervantes-Lee, M. T. Nguyen, A. F. Diaz, *Organometallics* **1994**, 13, 3644.
- [22] J. K. Pudelski, R. Rulkens, D. A. Foucher, A. J. Lough, P. M. Macdonald, I. Manners, *Macromolecules* **1995**, 28, 7301.
- [23] H. Stoeckli-Evans, A. G. Osborne, R. H. Whiteley, *Helv. Chim. Acta* **1976**, 59, 2402.
- [24] W. Y. Chan, A. J. Lough, I. Manners, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2005**, 61, m375.
- [25] A. Berenbaum, A. J. Lough, I. Manners, *Organometallics* **2002**, 21, 4415.
- [26] D. A. Foucher, A. J. Lough, I. Manners, J. Rasburn, J. G. Vancso, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1995**, 51, 580.
- [27] M. J. MacLachlan, A. J. Lough, I. Manners, *Macromolecules* **1996**, 29, 8562.
- [28] F. Jäkle, E. Vejzovic, K. N. Power-Billard, M. J. MacLachlan, A. J. Lough, I. Manners, *Organometallics* **2000**, 19, 2826.
- [29] a) G. Calleja, F. Carre, G. Cerveau, R. J. P. Corriu, *C. R. Acad. Sci. Paris Ser. IIc* **1998**, 1, 285; b) G. Calléja, G. Cerveau, R. J. P. Corriu, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 621, 46.
- [30] Z. Wang, A. Lough, I. Manners, *Macromolecules* **2002**, 35, 7669.
- [31] a) J. M. Nelson, H. Rengel, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 7035; b) J. M. Nelson, P. Nguyen, R. Petersen, H. Rengel, P. M. Macdonald, A. J. Lough, I. Manners, N. P. Raju, J. E. Greedan, S. Barlow, D. O'Hare, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 573.
- [32] R. Rulkens, D. P. Gates, D. Balaishis, J. K. Pudelski, D. F. McIntosh, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 10976.
- [33] A. Berenbaum, H. Braunschweig, R. Dirk, U. Englert, J. C. Green, F. Jäkle, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 5765.
- [34] H. Braunschweig, R. Dirk, M. Müller, P. Nguyen, R. Resendes, D. P. Gates, I. Manners, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2433; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2338.
- [35] R. Resendes, J. M. Nelson, A. Fischer, F. Jäkle, A. Bartole, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 2116.
- [36] G. Masson, P. Beyer, P. W. Cyr, A. J. Lough, I. Manners, *Macromolecules* **2006**, 39, 3720.
- [37] M. Castruita, F. Cervantes-Lee, J. S. Mahmoud, Y. Zhang, K. H. Pannell, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 637, 664.
- [38] a) D. A. Foucher, M. Edwards, R. A. Burrow, A. J. Lough, I. Manners, *Organometallics* **1994**, 13, 4959; b) D. A. Foucher, I. Manners, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1993**, 14, 63.
- [39] H. Stoeckli-Evans, A. G. Osborne, R. H. Whiteley, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 194, 91.
- [40] K. Mochida, N. Shibayama, M. Goto, *Chem. Lett.* **1998**, 339.
- [41] H. K. Sharma, F. Cervantes-Lee, J. S. Mahmoud, K. H. Pannell, *Organometallics* **1999**, 18, 399.
- [42] R. Rulkens, A. J. Lough, I. Manners, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1929; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1805.
- [43] F. Jäkle, R. Rulkens, G. Zech, D. A. Foucher, A. J. Lough, I. Manners, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 2117.
- [44] D. L. Zechel, D. A. Foucher, J. K. Pudelski, G. P. A. Yap, A. L. Rheingold, I. Manners, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 1893.
- [45] C. Angelakos, D. B. Zamble, D. A. Foucher, A. J. Lough, I. Manners, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 1709.
- [46] P. Jutzi, R. Krallmann, G. Wolf, B. Neumann, H.-G. Stamm, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 2391.
- [47] J. B. Sheridan, A. J. Lough, I. Manners, *Organometallics* **1996**, 15, 2195.

- [48] T. J. Peckham, D. A. Foucher, A. J. Lough, I. Manners, *Can. J. Chem.* **1995**, *73*, 2069.
- [49] F. Martinez-Alfás, S. Barlow, J. S. Tudor, D. O'Hare, R. T. Perry, J. M. Nelson, I. Manners, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *528*, 47.
- [50] J. Tudor, S. Barlow, B. R. Payne, D. O'Hare, P. Nguyen, C. E. B. Evans, I. Manners, *Organometallics* **1999**, *18*, 2281.
- [51] S. Zürcher, V. Gramlich, A. Togni, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *291*, 355.
- [52] A. Bartole-Scott, R. Resendes, F. Jäkle, A. J. Lough, I. Manners, *Organometallics* **2004**, *23*, 6116.
- [53] A. Bartole-Scott, A. J. Lough, I. Manners, *Polyhedron* **2006**, *25*, 429.
- [54] W. C. Chan, A. Berenbaum, S. B. Clendenning, A. J. Lough, I. Manners, *Organometallics* **2003**, *22*, 3796.
- [55] A. Berenbaum, F. Jäkle, A. J. Lough, I. Manners, *Organometallics* **2001**, *20*, 834.
- [56] W. Y. Chan, S. B. Clendenning, A. Berenbaum, A. J. Lough, S. Aouba, H. E. Ruda, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1765.
- [57] T. J. Peckham, A. J. Lough, I. Manners, *Organometallics* **1999**, *18*, 1030.
- [58] H. Brunner, J. Klankermayer, M. Zabel, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *601*, 211.
- [59] I. R. Butler, W. R. Cullen, F. W. B. Einstein, S. J. Rettig, A. J. Willis, *Organometallics* **1983**, *2*, 128.
- [60] C. H. Honeyman, D. A. Foucher, F. Y. Dahmen, R. Rulkens, A. J. Lough, I. Manners, *Organometallics* **1995**, *14*, 5503.
- [61] P. W. Cyr, A. J. Lough, I. Manners, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2005**, *61*, 457.
- [62] C. E. B. Evans, A. J. Lough, H. Grondy, I. Manners, *New J. Chem.* **2000**, *24*, 447.
- [63] J. M. Nelson, A. J. Lough, I. Manners, *Organometallics* **1994**, *13*, 3703.
- [64] J. M. Nelson, A. J. Lough, I. Manners, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1019; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 989.
- [65] U. Vogel, A. J. Lough, I. Manners, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3383; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3321.
- [66] T. J. Peckham, P. Nguyen, S. C. Bourke, Q. Wang, D. G. Harrison, P. Zoricak, C. Russell, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, A. J. Lough, I. Manners, *Organometallics* **2001**, *20*, 3035.
- [67] W. P. Freeman, J. M. Dysard, T. D. Tilley, A. L. Rheingold, *Organometallics* **2002**, *21*, 1734.
- [68] a) M. A. Buretea, T. D. Tilley, *Organometallics* **1997**, *16*, 1507; b) V. K. Aggarwal, D. Jones, M. L. Turner, H. Adams, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *524*, 263.
- [69] C. E. Stanton, T. R. Lee, R. H. Grubbs, N. S. Lewis, J. K. Pudelski, M. R. Callstrom, M. S. Erickson, M. L. McLaughlin, *Macromolecules* **1995**, *28*, 8713.
- [70] a) R. W. Heo, F. B. Somoza, T. R. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1621; b) R. W. Heo, J.-S. Park, J. T. Goodson, G. C. Claudio, M. Takenaga, T. A. Albright, T. R. Lee, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 7225.
- [71] R. W. Heo, J.-S. Park, T. R. Lee, *Macromolecules* **2005**, *38*, 2564.
- [72] C. Arisandy, A. R. Cowley, S. Barlow, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 775.
- [73] D. L. Compton, T. B. Rauchfuss, *Organometallics* **1994**, *13*, 4367.
- [74] C. P. Galloway, T. B. Rauchfuss, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1407; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1319.
- [75] D. L. Compton, P. F. Brandt, T. B. Rauchfuss, D. F. Rosenbaum, C. F. Zukoski, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 2342.
- [76] a) K. C. Hultzsch, J. M. Nelson, A. J. Lough, I. Manners, *Organometallics* **1995**, *14*, 5496; b) A. Berenbaum, I. Manners, *Dalton Trans.* **2004**, 2057.
- [77] H. Braunschweig, M. Homberger, C. Hu, X. Zheng, E. Gullo, G. Clentsmith, M. Lutz, *Organometallics* **2004**, *23*, 1968.
- [78] H. Braunschweig, T. Kupfer, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1655; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1630.
- [79] C. Elschenbroich, F. Paganelli, M. Nowotny, B. Neumüller, O. Burghaus, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1599.
- [80] M. Tamm, A. Kunst, T. Bannenberg, E. Herdtweck, P. Sirsch, C. J. Elsevier, J. M. Ernsting, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5646; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5530.
- [81] M. Tamm, A. Kunst, E. Herdtweck, *Chem. Commun.* **2005**, 1729.
- [82] A. Bartole-Scott, H. Braunschweig, T. Kupfer, M. Lutz, I. Manners, T. Nguyen, K. Radacki, F. Seeler, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1266.
- [83] a) J. K. Pudelski, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7265; b) J. K. Pudelski, D. A. Foucher, C. H. Honeyman, P. M. Macdonald, I. Manners, D. O'Hare, *Macromolecules* **1996**, *29*, 1894.
- [84] F. Jäkle, R. Rulkens, G. Zech, J. A. Massey, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4231.
- [85] R. Rulkens, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 797.
- [86] R. Rulkens, A. J. Lough, I. Manners, S. R. Lovelace, C. Grant, W. E. Geiger, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12683.
- [87] a) Y. Ni, R. Rulkens, J. K. Pudelski, I. Manners, *Macromol. Rapid Commun.* **1995**, *16*, 637; b) N. P. Reddy, H. Yamashita, M. Tanaka, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2263.
- [88] P. Gómez-Elipe, P. M. Macdonald, I. Manners, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 780; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 762.
- [89] J. B. Sheridan, K. Temple, A. J. Lough, I. Manners, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 711.
- [90] K. Temple, F. Jäkle, J. B. Sheridan, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1355.
- [91] a) T. Mizuta, M. Onishi, K. Miyoshi, *Organometallics* **2000**, *19*, 5005; b) T. Mizuta, Y. Imamura, K. Miyoshi, H. Yorimitsu, K. Oshima, *Organometallics* **2005**, *24*, 990.
- [92] T. Mizuta, Y. Imamura, K. Miyoshi, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2068.
- [93] M. Tanabe, S. C. Bourke, D. E. Herbert, A. J. Lough, I. Manners, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6036; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5886.
- [94] M. Tanabe, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11434.
- [95] M. Tanabe, G. W. M. Vandermeulen, W. Y. Chan, P. W. Cyr, L. Vanderark, D. A. Rider, I. Manners, *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 467.
- [96] R. Resendes, P. Nguyen, A. J. Lough, I. Manners, *Chem. Commun.* **1998**, 1001.
- [97] T. Baumgartner, F. Jäkle, R. Rulkens, G. Zech, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10062.
- [98] Y. Hatanaka, S. Okada, T. Minami, M. Goto, K. Shimada, *Organometallics* **2005**, *24*, 1053.
- [99] a) J. Rasburn, R. Petersen, T. Jahr, R. Rulkens, I. Manners, J. G. Vancso, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 871; b) J. Rasburn, D. A. Foucher, W. F. Reynolds, I. Manners, J. G. Vancso, *Chem. Commun.* **1998**, 843.
- [100] a) E. Fossum, K. Matyjaszewsky, R. Rulkens, I. Manners, *Macromolecules* **1995**, *28*, 401; b) R. Rulkens, R. Resendes, A. Varma, I. Manners, K. Muti, E. Fossum, P. Miller, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1997**, *30*, 8165.
- [101] R. N. Kapoor, G. Crawford, J. Mahmoud, V. V. Dementiev, M. T. Nguyen, A. F. Diaz, K. H. Pannell, *Organometallics* **1995**, *14*, 4944.
- [102] T. J. Peckham, J. A. Massey, M. Edwards, I. Manners, D. A. Foucher, *Macromolecules* **1996**, *29*, 2396.
- [103] J. B. Sheridan, P. Gómez-Elipe, I. Manners, *Macromol. Rapid Commun.* **1996**, *17*, 319.
- [104] K. Temple, S. Dziadek, I. Manners, *Organometallics* **2002**, *21*, 4377.
- [105] P. Gómez-Elipe, R. Resendes, P. M. Macdonald, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8348.

- [106] A. Bartole-Scott, R. Resendes, I. Manners, *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, *204*, 1259.
- [107] K. Temple, A. J. Lough, J. B. Sheridan, I. Manners, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 2799.
- [108] R. Rulkens, Y. Ni, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 12121.
- [109] Y. Ni, R. Rulkens, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4102.
- [110] R. Resendes, J. Massey, H. Dorn, M. A. Winnik, I. Manners, *Macromolecules* **2000**, *33*, 8.
- [111] J.-F. Gohy, B. G. G. Lohmeijer, A. Alexeev, X.-S. Wang, I. Manners, M. A. Winnik, U. S. Schubert, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4315.
- [112] a) X. Wang, M. A. Winnik, I. Manners, *Macromolecules* **2005**, *38*, 1928; b) X. S. Wang, M. A. Winnik, I. Manners, *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, *23*, 210.
- [113] I. Korczagin, M. A. Hempenius, G. J. Vancso, *Macromolecules* **2004**, *37*, 1686.
- [114] X. S. Wang, M. A. Winnik, I. Manners, *Macromol. Rapid Commun.* **2003**, *24*, 403.
- [115] K. T. Kim, G. W. M. Vandermeulen, M. A. Winnik, I. Manners, *Macromolecules* **2005**, *38*, 4958.
- [116] K. T. Kim, C. Park, G. W. M. Vandermeulen, D. A. Rider, C. Kim, M. A. Winnik, I. Manners, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 8178; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7964.
- [117] K. N. Power-Billard, P. Wieland, M. Schafer, O. Nuyken, I. Manners, *Macromolecules* **2004**, *37*, 2090.
- [118] C. Kloninger, Dissertation, TU Darmstadt, **2004**.
- [119] C. Kloninger, M. Rehahn, *Macromolecules* **2004**, *37*, 1720.
- [120] U. Datta, M. Rehahn, *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, *25*, 1615.
- [121] a) T. Chen, L. Wang, G. Jiang, J. Wang, X. Wang, J. Zhou, W. Wang, *Eur. Polym. J.* **2006**, *42*, 687; b) T. Chen, L. Wang, G. Jiang, J. Wang, X. Wang, J. Zhou, J. Wang, C. Chen, W. Wang, H. Gao, *J. Electroanal. Chem.* **2006**, *586*, 122.
- [122] a) C. H. Honeyman, T. J. Peckham, J. A. Massey, I. Manners, *Chem. Commun.* **1996**, 2589; b) L. Cao, M. Winnik, I. Manners, *J. Inorg. Organomet. Polym.* **1998**, *8*, 215.
- [123] T. J. Peckham, J. A. Massey, C. H. Honeyman, I. Manners, *Macromolecules* **1999**, *32*, 2830.
- [124] a) Y.-Y. Liu, X. Zhang, H.-D. Tang, T.-J. Wang, J.-G. Qin, D.-Y. Liu, S.-J. Li, C. Ye, *Chin. J. Chem.* **2002**, *20*, 1199; b) K. T. Kim, J. Han, C. Y. Ryu, F. C. Sun, S. S. Sheiko, M. A. Winnik, I. Manners, *Macromolecules* **2006**, *39*, 7922; c) D. Zhao, B. Ren, S. Liu, X. Liu, Z. Tong, *Chem. Commun.* **2006**, 779.
- [125] S. Hilf, P. W. Cyr, D. A. Rider, I. Manners, T. Ishida, Y. Chujo, *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, *26*, 950.
- [126] a) X.-L. Liu, D. W. Bruce, I. Manners, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *548*, 49; b) X.-L. Liu, D. W. Bruce, I. Manners, *Chem. Commun.* **1997**, 289.
- [127] G. W. M. Vandermeulen, K. T. Kim, Z. Wang, I. Manners, *Biomacromolecules* **2006**, *7*, 1005.
- [128] K. N. Power-Billard, I. Manners, *Macromolecules* **2000**, *33*, 26.
- [129] a) K. N. Power-Billard, T. J. Peckham, A. Butt, F. Jäkle, I. Manners, *J. Inorg. Organomet. Polym.* **2000**, *10*, 159; b) M. A. Hempenius, N. S. Robins, R. G. H. Lammertink, G. J. Vancso, *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 30; c) K. N. Power-Billard, I. Manners, *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, *23*, 607; d) F. Jäkle, Z. Wang, I. Manners, *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21*, 1291; e) M. A. Hempenius, G. J. Vancso, *Macromolecules* **2002**, *35*, 2445; f) M. A. Hempenius, F. F. Brito, G. J. Vancso, *Macromolecules* **2003**, *36*, 6683; g) Z. Wang, A. Lough, I. Manners, *Macromolecules* **2002**, *35*, 7669; h) Z. Y. Zhong, C. Lin, Y. Ma, M. A. Hempenius, M. C. Lok, M. M. Fretz, J. F. J. Engbersen, G. J. Vancso, W. E. Hennink, J. Feijen, *J. Controlled Release* **2006**, *116*, e81; i) Y. Ma, W. Dong, M. A. Hempenius, H. Möhwald, G. J. Vancso, *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 724.
- [130] a) M. Ginzburg, J. Galloro, F. Jäkle, K. N. Power-Billard, S. Yang, I. Sokolov, C. N. C. Lam, A. W. Neumann, I. Manners, G. A. Ozin, *Langmuir* **2000**, *16*, 9609; b) J. Halfyard, J. Galloro, M. Ginzburg, Z. Wang, N. Coombs, I. Manners, G. A. Ozin, *Chem. Commun.* **2002**, 1746.
- [131] K. Kulbaba, M. J. MacLachlan, C. E. B. Evans, I. Manners, *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 1768.
- [132] a) K. Temple, J. A. Massey, Z. Chen, N. Vaidya, A. Berenbaum, M. D. Foster, I. Manners, *J. Inorg. Organomet. Polym.* **1999**, *9*, 189; b) W. Li, N. Sheller, M. D. Foster, D. Balaishis, I. Manners, B. Annäs, J.-S. Lin, *Polymer* **2000**, *41*, 719; c) R. G. H. Lammertink, D. J. Versteeg, M. A. Hempenius, G. J. Vancso, *J. Polym. Sci. Part A* **1998**, *36*, 2147; d) H. B. Eitouni, N. P. Balsara, H. Hahn, J. A. Pople, M. A. Hempenius, *Macromolecules* **2002**, *35*, 7765; e) H. B. Eitouni, N. P. Balsara, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7446; f) R. G. H. Lammertink, M. A. Hempenius, G. J. Vancso, *Langmuir* **2000**, *16*, 6245; g) R. G. H. Lammertink, M. A. Hempenius, G. J. Vancso, K. Shin, M. H. Raifovich, J. Sokolov, *Macromolecules* **2001**, *34*, 942; h) D. A. Rider, K. N. Power-Billard, K. A. Cavicchi, T. P. Russell, I. Manners, *Macromolecules* **2005**, *38*, 6931; i) U. Datta, Dissertation, TU Darmstadt, **2005**.
- [133] R. G. H. Lammertink, M. A. Hempenius, E. L. Thomas, G. J. Vancso, *J. Polym. Sci. Part B* **1999**, *37*, 1009.
- [134] C. Kloninger, D. Knecht, M. Rehahn, *Polymer* **2004**, *45*, 8323.
- [135] C. Kloninger, M. Rehahn, *Macromolecules* **2004**, *37*, 8319.
- [136] J. Raez, Y. Zhang, L. Cao, S. Petrov, K. Erlacher, U. Wiesner, I. Manners, M. A. Winnik, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6010.
- [137] A. C. Arsenault, D. A. Rider, N. Tetreault, J. I.-L. Chen, N. Coombs, G. A. Ozin, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9954.
- [138] M. Roerdink, M. A. Hempenius, G. J. Vancso, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 1275.
- [139] a) T. Chen, L. Wang, G. Jiang, J. Wang, J. Zhou, *Polymer* **2005**, *46*, 5773; b) T. Chen, L. Wang, G. Jiang, J. Wang, X. J. Wang, J. Zhou, W. Wang, H. Gao, *Polymer* **2005**, *46*, 7585; c) L. Cao, I. Manners, M. A. Winnik, *Macromolecules* **2002**, *35*, 8258; d) K. N. Power-Billard, R. J. Spontak, I. Manners, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1280; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1260; e) D. J. Frankowski, J. Raez, I. Manners, M. A. Winnik, S. A. Khan, R. J. Spontak, *Langmuir* **2004**, *20*, 9304; f) I. Korczagin, M. A. Hempenius, R. G. Fokkink, M. A. C. Stuart, M. Al-Hussein, P. H. H. Bomans, P. M. Frederik, G. J. Vancso, *Macromolecules* **2006**, *39*, 2306; g) L. Cao, J. A. Massey, T. J. Peckham, M. A. Winnik, I. Manners, *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 2947.
- [140] a) J. Massey, K. N. Power, I. Manners, M. A. Winnik, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9533; b) J. A. Massey, K. Temple, L. Cao, Y. Rharbi, J. Raez, M. A. Winnik, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11577; c) R. Resendes, J. Massey, H. Dorn, K. N. Power, M. A. Winnik, I. Manners, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2738; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2570; d) R. Resendes, J. A. Massey, K. Temple, L. Cao, K. N. Power-Billard, M. A. Winnik, I. Manners, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2414; e) X. S. Wang, M. A. Winnik, I. Manners, *Macromolecules* **2002**, *35*, 9146.
- [141] a) J. Raez, R. Barjorvanu, J. A. Massey, M. A. Winnik, I. Manners, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4020; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3862; b) J. Raez, I. Manners, M. A. Winnik, *Langmuir* **2002**, *18*, 7229; c) J. Raez, I. Manners, M. A. Winnik, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10381; d) G. Guérin, J. Raez, I. Manners, M. A. Winnik, *Macromolecules* **2005**, *38*, 7819.
- [142] J. Raez, J. P. Tomba, I. Manners, M. A. Winnik, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9546.
- [143] X. Wang, M. A. Winnik, I. Manners, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3789; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3703.
- [144] X.-S. Wang, H. Wang, N. Coombs, M. A. Winnik, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8924.

- [145] X. S. Wang, A. Arsenault, G. A. Ozin, M. A. Winnik, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12686.
- [146] a) R. G. H. Lammertink, M. A. Hempenius, V. Z.-H. Chan, E. L. Thomas, G. J. Vancso, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 429; b) I. Korczagin, S. Golze, M. A. Hempenius, G. J. Vancso, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 3663.
- [147] S. B. Clendenning, S. Fournier-Bidoz, A. Pietrangelo, G. Yang, S. Han, P. M. Brodersen, C. M. Yip, Z.-H. Lu, G. A. Ozin, I. Manners, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 1686.
- [148] M. Ginzburg, M. J. MacLachlan, S. M. Yang, N. Coombs, T. W. Coyle, N. P. Raju, J. E. Greedan, R. H. Herber, G. A. Ozin, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2625.
- [149] S. W. Hong, J. Xu, J. Xia, Z. Lin, F. Qiu, Y. Yang, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 6223.
- [150] a) P. W. Cyr, D. A. Rider, K. Kulbaba, I. Manners, *Macromolecules* **2004**, *37*, 3959; b) J. Wang, L. Wang, X. Wang, T. Chen, H. Yu, W. Wang, C. Wang, *Mater. Lett.* **2006**, *60*, 1416.
- [151] a) A. Y. Cheng, S. B. Clendenning, G. Yang, Z.-H. Lu, C. M. Yip, I. Manners, *Chem. Commun.* **2004**, 780; b) S. B. Clendenning, S. Aouba, M. S. Rayat, D. Grozea, J. B. Sorge, P. M. Brodersen, R. N. S. Sodhi, Z.-H. Lu, C. M. Yip, M. R. Freeman, H. E. Ruda, I. Manners, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 215.
- [152] a) S. B. Clendenning, S. Han, N. Coombs, C. Paquet, M. S. Rayat, D. Grozea, P. M. Brodersen, R. N. S. Sodhi, C. M. Yip, Z.-H. Lu, I. Manners, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 291; b) B. Z. Tang, R. Petersen, D. A. Foucher, A. Lough, N. Coombs, R. Sodhi, I. Manners, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 523; c) R. Petersen, D. A. Foucher, B. Z. Tang, A. Lough, N. P. Raju, J. E. Greedan, I. Manners, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 2045; d) A. Berenbaum, M. Ginzburg-Margau, N. Coombs, A. J. Lough, A. Safa-Sefat, J. E. Greedan, G. A. Ozin, I. Manners, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 51; e) K. Liu, S. B. Clendenning, L. Fribe, W. Y. Chan, X. Zhu, M. R. Freeman, G. C. Yang, C. M. Yip, D. Grozea, Z. Lu, I. Manners, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 2591.
- [153] D. J. Frankowski, S. Fournier-Bidoz, I. Manners, G. A. Ozin, S. A. Khan, R. J. Spontak, *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, *205*, 2398.
- [154] a) K. Kulbaba, R. Resendes, A. Cheng, A. Bartole, A. Safa-Sefat, N. Coombs, H. D. H. Stöver, J. E. Greedan, G. A. Ozin, I. Manners, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 732; b) K. Kulbaba, A. Cheng, A. Bartole, S. Greenberg, R. Resendes, N. Coombs, A. Safa-Sefat, J. E. Greedan, H. D. H. Stöver, G. A. Ozin, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12522.
- [155] M. A. Hempenius, N. S. Robins, M. Péter, E. S. Kooij, G. J. Vancso, *Langmuir* **2002**, *18*, 7629.
- [156] R. G. H. Lammertink, M. A. Hempenius, J. E. Van den Enk, V. Z.-H. Chan, E. L. Thomas, G. J. Vancso, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 98.
- [157] K. Temple, K. Kulbaba, K. N. Power-Billard, I. Manners, K. A. Leach, T. Xu, T. P. Russell, C. J. Hawker, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 297.
- [158] a) J. Y. Cheng, C. A. Ross, E. L. Thomas, H. I. Smith, R. G. H. Lammertink, G. J. Vancso, *IEEE Trans. Magn.* **2002**, *38*, 2541; b) J. Y. Cheng, C. A. Ross, V. Z.-H. Chan, E. L. Thomas, R. G. H. Lammertink, G. J. Vancso, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1174.
- [159] a) J. Y. Cheng, C. A. Ross, E. L. Thomas, H. I. Smith, G. J. Vancso, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81*, 3657; b) J. Y. Cheng, C. A. Ross, E. L. Thomas, H. I. Smith, G. J. Vancso, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1599.
- [160] a) J. Y. Cheng, F. Zhang, H. I. Smith, G. J. Vancso, C. A. Ross, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 597; b) J. Y. Cheng, A. M. Mayes, C. A. Ross, *Nat. Mater.* **2004**, *3*, 823.
- [161] T. Deng, Y. Ha, J. Cheng, C. A. Ross, E. L. Thomas, *Langmuir* **2002**, *18*, 6719.
- [162] a) J. A. Massey, M. A. Winnik, I. Manners, V. Z.-H. Chan, J. M. Ostermann, R. Enchelmaier, J. P. Spatz, M. Möller, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3147; b) L. Cao, J. A. Massey, M. A. Winnik, I. Manners, S. Riethmüller, F. Banhart, M. Möller, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 271.
- [163] Y.-S. Seo, K. S. Kim, A. Galambos, R. G. H. Lammertink, G. J. Vancso, J. Sokolov, M. Rafailovich, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 483.
- [164] C. Hinderling, Y. Keles, T. Stockli, H. E. Kanpp, T. de los Arocs, P. Olehafen, T. Korczagin, M. A. Hempenius, G. J. Vancso, R. L. Pugin, H. Heinzelmann, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 876.
- [165] a) S. Lastella, Y. J. Jung, H. C. Yang, R. Vajtai, P. M. Ajayan, C. Y. Ryu, D. A. Rider, I. Manners, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 1791; b) J. Q. Lu, T. E. Kopley, N. Moll, D. Roitman, D. Chamberlin, Q. Fu, J. Liu, T. P. Russell, D. A. Rider, I. Manners, M. A. Winnik, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 2227; c) J. Lu, T. Kopley, D. Dutton, J. Liu, C. Qian, H. Son, M. Dresselhaus, J. Kong, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 10585; d) J. Q. Lu, D. A. Rider, E. Onyegam, H. Wang, M. A. Winnik, I. Manners, Q. Cheng, Q. Fu, J. Liu, *Langmuir* **2006**, *22*, 5174.
- [166] S. Lastella, G. Mallick, R. Woo, S. P. Karna, D. A. Rider, I. Manners, Y. J. Jung, C. Y. Ryu, P. M. Ajayan, *J. Appl. Phys.* **2006**, *99*, 024302.
- [167] J. A. Massey, K. Kulbaba, M. A. Winnik, I. Manners, *J. Polym. Sci. Part B* **2000**, *38*, 3032.
- [168] a) M. J. MacLachlan, M. Ginzburg, N. Coombs, T. W. Coyle, N. P. Raju, J. E. Greedan, G. A. Ozin, I. Manners, *Science* **2000**, *287*, 1460; b) Z. Chen, M. D. Foster, W. Zhou, H. Fong, D. H. Reneker, R. Resendes, I. Manners, *Macromolecules* **2001**, *34*, 6156.
- [169] a) M. Ginzburg-Margau, S. Fournier-Bidoz, N. Coombs, G. A. Ozin, I. Manners, *Chem. Commun.* **2002**, 3022; b) S. O'Brien, J. Tudor, S. Barlow, M. J. Drewitt, S. J. Heyes, D. O'Hare, *Chem. Commun.* **1997**, 641; c) S. O'Brien, J. M. Keates, S. Barlow, M. J. Drewitt, B. R. Payne, D. O'Hare, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 4088; d) J. Galloro, M. Ginzburg, H. Míguez, S. M. Yang, N. Coombs, A. Safa-Sefat, J. E. Greedan, I. Manners, G. A. Ozin, *Adv. Funct. Mater.* **2002**, *12*, 382; e) M. J. MacLachlan, M. Ginzburg, N. Coombs, N. P. Raju, J. E. Greedan, G. A. Ozin, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3878; f) M. J. MacLachlan, P. Aroca, N. Coombs, I. Manners, G. A. Ozin, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 144; g) P. Ferreira, I. S. Gonçalves, F. Mosselmans, M. Pillinger, J. Rocha, A. Thursfield, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, *97*; h) C. J. Miller, D. O'Hare, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 5070.
- [170] H. Yim, M. D. Foster, D. Balaishis, I. Manners, *Langmuir* **1998**, *14*, 3921.
- [171] R. G. H. Lammertink, M. A. Hempenius, I. Manners, G. J. Vancso, *Macromolecules* **1998**, *31*, 795.
- [172] a) D. Foucher, R. Ziembinski, R. Petersen, J. Pudelski, M. Edwards, Y. Ni, J. Massey, C. R. Jaeger, G. J. Vancso, I. Manners, *Macromolecules* **1994**, *27*, 3992; b) H. Tang, Y. Liu, X. Chen, J. Qin, M. Inokuchi, M. Kinoshita, X. Jin, Z. Wang, B. Xu, *Macromolecules* **2004**, *37*, 9785; c) D. A. Foucher, R. Ziembinski, B. Z. Tang, P. M. Macdonald, J. Massey, C. R. Jaeger, G. J. Vancso, I. Manners, *Macromolecules* **1993**, *26*, 2878.
- [173] R. G. H. Lammertink, M. A. Hempenius, G. J. Vancso, *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199*, 2141.
- [174] S. Barlow, A. L. Rohl, S. Shi, C. M. Freeman, D. O'Hare, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7578.
- [175] V. S. Papkov, M. V. Gerasimov, I. I. Dubovik, S. Sharma, V. V. Dementiev, K. H. Pannell, *Macromolecules* **2000**, *33*, 7107.
- [176] a) K. Kulbaba, P. M. Macdonald, I. Manners, *Macromolecules* **1999**, *32*, 1321; b) K. Kulbaba, I. Manners, P. M. Macdonald, *Macromolecules* **2002**, *35*, 10014.
- [177] J. Rasburn, F. Seker, K. Kulbaba, P. G. Klein, I. Manners, G. J. Vancso, P. M. Macdonald, *Macromolecules* **2001**, *34*, 2884.
- [178] W. Q. Shi, S. X. Cui, C. Wang, L. Y. Wang, X. Zhang, X. J. Wang, L. Wang, *Macromolecules* **2004**, *37*, 1839.

- [179] a) S. Zou, M. A. Hempenius, H. Schönherr, G. J. Vancso, *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27*, 103; b) S. Zou, I. Korczagin, M. A. Hempenius, H. Schönherr, G. J. Vancso, *Polymer* **2006**, *47*, 2483.
- [180] C. W. Smith, K. H. Tan, K. E. Evans, R. Resendes, A. Bartole-Scott, I. Manners, *J. Polym. Sci. Part B* **2005**, *43*, 2280.
- [181] a) C. Paquet, P. W. Cyr, E. Kumacheva, I. Manners, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 5205; b) C. Paquet, P. W. Cyr, E. Kumacheva, I. Manners, *Chem. Commun.* **2004**, 234.
- [182] a) K. H. Pannell, J. Robillard (Univ Texas), US 5472786, **1995**; b) L. I. Espada, M. Shadaram, J. Robillard, K. H. Pannell, *J. Inorg. Organomet. Polym.* **2000**, *10*, 169.
- [183] a) D. A. Foucher, C. H. Honeyman, J. M. Nelson, B. Z. Tang, I. Manners, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1843; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1709; b) M. T. Nguyen, A. F. Diaz, V. V. Dement'ev, K. H. Pannell, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 952; c) X. J. Wang, L. Wang, J. J. Wang, *J. Polym. Sci. Part B* **2004**, *42*, 2245.
- [184] a) X. J. Wang, L. Wang, J. J. Wang, T. Chen, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 5627; b) T. Chen, L. Wang, G. Jiang, J. Wang, X. Dong, X. Wang, J. Zhou, C. Wang, W. Wang, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 4624.
- [185] a) M. Péter, R. G. H. Lammertink, M. A. Hempenius, M. van Os, M. W. J. Beulen, D. N. Reinhoudt, W. Knoll, G. J. Vancso, *Chem. Commun.* **1999**, 359; b) M. Péter, M. A. Hempenius, E. S. Kooij, T. A. Jenkins, S. J. Roser, W. Knoll, G. J. Vancso, *Langmuir* **2004**, *20*, 891; c) S. Zou, Y. J. Ma, M. A. Hempenius, H. Schönherr, G. J. Vancso, *Langmuir* **2004**, *20*, 6278; d) M. Péter, R. G. H. Lammertink, M. A. Hempenius, G. J. Vancso, *Langmuir* **2005**, *21*, 5115.
- [186] a) L. Bakueva, E. H. Sargent, R. Resendes, A. Bartole, I. Manners, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2001**, *12*, 21; b) L. Espada, K. H. Pannell, V. Papkov, L. Leites, S. Bukalov, I. Sudzalev, M. Tanaka, T. Hayashi, *Organometallics* **2002**, *21*, 3758; c) K. H. Pannell, V. I. Imshennik, Yu. V. Maksimov, M. N. Il'ina, H. K. Sharma, V. S. Papkov, I. P. Suzdalev, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 1844; d) L. Wang, X. J. Wang, J. Pan, L. X. Feng, *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *86*, 3508.
- [187] M. I. Giannotti, H. Lv, Y. Ma, M. P. Steenvoorden, A. R. Overweg, M. Roerdink, M. A. Hempenius, G. J. Vancso, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2006**, *15*, 527.
- [188] a) R. Resendes, A. Berenbaum, G. Stojovic, F. Jäkle, A. Bartole, F. Zamanian, G. Dubois, C. Hersom, K. Balmain, I. Manners, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 327; b) I. Manners, K. G. Balmain, C. H. Hersom (CT Res. Earth & Space Tech), US 6361869, **2002**; c) A. Bartole-Scott, A. Berenbaum, R. Resendes, I. Manners, G. Dubois, K. G. Balmain, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2006**, *15*, 485.
- [189] a) P. W. Cyr, M. Tzolov, I. Manners, E. H. Sargent, *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, *204*, 915; b) M. Tzolov, P. W. Cyr, E. H. Sargent, I. Manners, *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 1990; c) P. W. Cyr, E. J. D. Klem, E. H. Sargent, I. Manners, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 5770.
- [190] a) A. C. Arsenault, H. Miguez, V. Kitaev, G. A. Ozin, I. Manners, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 503; b) A. Arsenault, H. Miguez, G. A. Ozin, I. Manners, WO 2004034134, **2004**; c) A. C. Arsenault, V. Kitaev, I. Manners, G. A. Ozin, A. Mihi, H. Miguez, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 133.
- [191] P. W. Cyr, M. Tzolov, M. A. Hines, I. Manners, E. H. Sargent, G. D. Scholes, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 2213.
- [192] J. Yang, P. W. Cyr, Y. S. Wang, R. Soong, P. M. Macdonald, L. S. Chen, I. Manners, M. A. Winnik, *Photochem. Photobiol.* **2006**, *82*, 262.
- [193] a) A. C. Arsenault, J. Halfyard, Z. Wang, V. Kitaev, G. A. Ozin, I. Manners, A. Mihi, H. Miguez, *Langmuir* **2005**, *21*, 499; b) F. Fleischhaker, A. C. Arsenault, Z. Wang, V. Kitaev, F. C. Peiris, G. von Freymann, I. Manners, R. Zentel, G. A. Ozin, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2455.