

# Alternierende Copolymerisation durch einen Grubbs-Initiator mit einem unsymmetrischen chiralen N-heterocyclischen Carbenliganden\*\*

Kati Vehlow, Dongren Wang, Michael R. Buchmeiser\* und Siegfried Blechert\*

Es gibt bisher nur wenige Beispiele für die Synthese alternierender Copolymeren durch Metathesecopolymerisationen.<sup>[1-7]</sup> 2005 haben Chen et al. auf der Grundlage mechanistischer Überlegungen die gezielte Entwicklung eines ROMP-Katalysators (ringöffnende Metathesepolymerisation) für sequenzselektive Copolymerisationen beschrieben.<sup>[8,9]</sup> Wir berichten hier ein anderes System zur Herstellung alternierender Copolymeren, das Grubbs-Initiatoren mit einem unsymmetrischen chiralen N-heterocyclischen Carbenliganden (NHC-Liganden) verwendet.

Im Rahmen unserer Forschungen über Ruthenium-Metathesekatalysatoren mit gesättigten unsymmetrischen NHC-Liganden<sup>[10,11]</sup> wurde der Initiator **1** aus  $[\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2(\text{CHPh})]$  und 1-Mesityl-3-((1'R)-1-phenylethyl)-4,5-dihydroimidazolium-tetrafluoroborat in 90 % Ausbeute hergestellt. Dieser Initiator wurde in der Copolymerisation von Norbornen (NBE) und Cycloocten (COE) mit einer Stöchiometrie **1**/NBE/COE von 1:2000:100000 eingesetzt. Die kinetischen Daten der Reaktion in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  belegten, dass NBE in weniger als 15 min vollständig umgesetzt wurde. Der Abbruch der Copolymerisation nach 60 min lieferte ein nahezu perfekt alternierendes Copolymer von NBE und COE, das jedoch in Standardlösungsmitteln wie  $\text{CHCl}_3$  nur teilweise löslich war. Die lösliche Fraktion wies allerdings eine unimodale Molekulargewichtsverteilung auf ( $\text{PDI} = 2.19$ ), und es wurde ein Molekulargewicht von  $M_n = 40\,400 \text{ g mol}^{-1}$  gefunden. Längere Reaktionszeiten führten zur Bildung signifikanter Mengen eines homopolymeren Poly(COE)-Blocks, der auf das Copolymer aufgepropft wird. Dieser Homopolymerblock ist NMR-spektroskopisch leicht zu identifizieren.

Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des alternierenden Copolymeren (97 % alternierende Einheiten im Bereich von 128–136 ppm)

ist in Abbildung 1 wiedergegeben. Es werden fast keine Signale für Poly(NBE) oder Poly(COE) detektiert.<sup>[2,12]</sup> Die Signale des alternierenden Copolymers erscheinen bei  $\delta = 135.0$

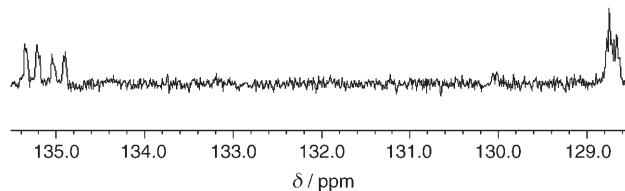


Abbildung 1.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Poly(NBE-*alt*-COE)<sub>*n*</sub>, hergestellt mit dem Initiator **1**.

und 128.5 ppm. Die erste Signalgruppe im Bereich von  $\delta = 135.0$  ppm wird dem  $\text{C}=\text{CCH}_2$ -Kohlenstoff zugeordnet und besteht aus acht Einzelsignalen bei  $\delta = 135.28, 135.26, 135.14, 135.00, 134.98, 134.95, 134.83$  und  $134.80$  ppm, die wir, ohne weitere Spezifizierung, den Triaden *ccc*, *tcc*, *ctc*, *cct*, *ttc*, *tct*, *ctt* und *ttt* zuordnen. Die Tatsache, dass die acht Signale mit etwa gleicher Intensität erscheinen, weist auf einen *cis*-Anteil von ca. 50 % hin, was im Einklang mit den Befunden aus den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren ist. Diese zeigen Signale von *cis*- und *trans*-Doppelbindungen bei  $\delta = 5.36$  und  $5.28$  ppm im Verhältnis 1:1. Ein derartig hoher *cis*-Anteil ist für Grubbs-Initiatoren ungewöhnlich – die meisten Polymere, die mit Initiatoren dieses Typs hergestellt werden, weisen ein *cis:trans*-Verhältnis von ca. 25:75 auf. Die weniger gut aufgelösten Signale bei 128.5 ppm werden dem  $\text{C}=\text{CCH}_2$ -Kohlenstoff zugeordnet und entsprechen den oben genannten acht Triaden. DSC-Messungen (Differenzkalorimetrie) des alternierenden Copolymers belegen einen einzigen Glasübergang bei  $T_g = -50.9^\circ\text{C}$  ( $\Delta c_p = 0.32 \text{ J g}^{-1}$ ), der zwischen den Glasübergängen von Poly(COE) ( $-78^\circ\text{C}$ , 50 % *trans*)<sup>[13]</sup> und verschiedenen Poly(NBEs) (40–64°C) liegt.<sup>[14]</sup>

Als nächstes haben wir die Initiatoreffizienz von **1** untersucht. Es ist bekannt, dass Grubbs-II-Initiatoren, die einen NHC- und einen Phosphanliganden tragen, wegen eines ungünstigen Verhältnisses der Geschwindigkeitskonstanten von Initiation ( $k_i$ ) zu Polymerisation ( $k_p$ ) nur niedrige Initiatoreffizienzen aufweisen.<sup>[15,16]</sup> Die  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion des Initiators **1** mit jeweils nur einem der Monomere, d.h. mit NBE oder COE, in einem Verhältnis von 1:5 ergab in der Tat schlechte Initiatoreffizienzen von 1 % bzw. 3.8 %. Wir synthetisierten deshalb in Analogie zum bekannten Komplex  $[\text{RuCl}_2(\text{Py})_2(\text{IMesH}_2)(\text{CHPh})]$  ( $\text{IMesH}_2 = 1,3\text{-Dimesitylimidazolidin-2-yliden}$ ) das

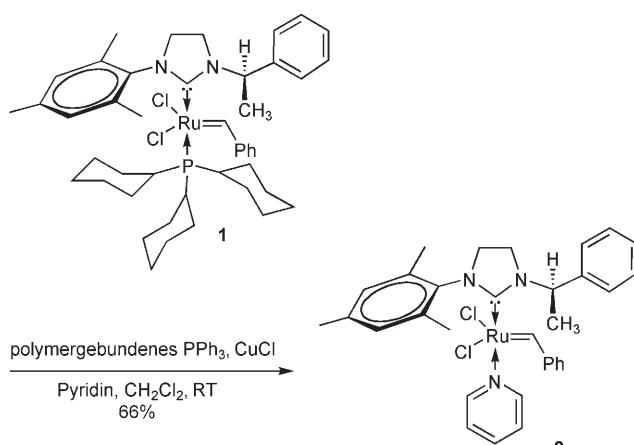
[\*] Dr. K. Vehlow, Prof. Dr. S. Blechert  
Institut für Chemie, Technische Universität Berlin  
Straße des 17. Juni 135, 10623 Berlin (Deutschland)  
Fax: (+49) 30-314-29745  
E-Mail: blechert@chem.tu-berlin.de

Dr. D. Wang, Prof. Dr. M. R. Buchmeiser  
Leibniz-Institut für Oberflächenmodifizierung e.V. (IOM)  
Permoserstraße 15, 04318 Leipzig (Deutschland)  
Fax: (+49) 341-235-2584  
E-Mail: michael.buchmeiser@iom-leipzig.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch den Exzellenzcluster „Unifying Concepts in Catalysis“ (koordiniert durch die TU Berlin) und die Deutsche Forschungsgemeinschaft (Projekt BU 2174/2-1) unterstützt.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

Monopyridin-Addukt von **1**,  $[\text{RuCl}_2(\text{Py})(1\text{-Mesetyl-3-((1'R)-1-phenylethyl)-4,5-dihydroimidazolin-2-yliden})(\text{CHPh})]$  (**2**), durch Umsetzung von **1** mit einem Überschuss an Pyridin (Schema 1). Wegen der hohen Löslichkeit von **2** in einer



**Schema 1.** Synthese des Monopyridin-Addukts **2**.

Vielzahl organischer Lösungsmittel blieben die Versuche zur Reinigung des Produkts durch Kristallisation erfolglos. Um **2** in reiner Form zu erhalten, musste das freigesetzte  $\text{PCy}_3$  mit  $\text{Cu}^{1+}$ -beladenem polymergebundenem Triphenylphosphoran aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden. Die Beobachtung, dass nur ein einziger Pyridinligand an den Katalysator koordiniert, weist auf einen erheblichen sterischen Anspruch des NHC-Liganden hin und ist für mechanistische Überlegungen relevant.<sup>[17]</sup>

Der modifizierte Katalysator **2** ergab sowohl mit NBE als auch mit COE erheblich verbesserte Initiatoreffizienzen von 21.3% bzw. 88.4%. Mit NBE als Monomer wurden im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum Dubletts beobachtet, die eindeutig den Insertionsproduktion zugeordnet werden können ( $\delta = 18.37$  und 18.32 ppm mit  $^3J = 8.3$  Hz), während für das Monomer COE ein deutliches Triplet bei  $\delta = 18.79$  (t,  $^3J = 5.0$  Hz) beobachtet wird. Da die Geschwindigkeitskonstanten sowohl der Initiation als auch der Polymerisation für beide Monomere gegenüber **1** verändert wurden, war nun ein Verhältnis von 1:2000:100 000 (**2**/NBE/COE) notwendig, um perfekt alternierendes Copolymer zu erhalten. Das Polymer, das mit diesem Verhältnis bei Abbruch nach weniger als einer Minute erhalten wurde, zeigte ein  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum identisch mit dem in Abbildung 1, war allerdings in  $\text{CHCl}_3$  vollständig löslich. GPC-Untersuchungen (Gelpermeationschromatographie) belegten eine unimodale Verteilung mit einem PDI von 1.59 bei einem  $M_n$  von 142 400 g mol<sup>-1</sup>. Der  $M_n$ -Wert liegt deutlich unter dem theoretischen Wert von  $M_n = 388 000$ . Dieser Umstand und die Tatsache, dass die gesamten 2000 Äquivalente NBE (sowie 2000 Äquivalente COE) unter Bildung eines nahezu perfekt alternierenden Copolymeris verbraucht wurden, legen nahe, dass eine nicht zu vernachlässigende Kettenübertragung auftritt. Eine Hydrierung des alternierenden Copolymers führt zu Poly(Cyclopenten-*alt*-Ethylen)<sub>n</sub>, das auch durch Ziegler-Polymerisation von Cyclopenten (1,3-Insertion) mit fünf aufeinander folgenden

Ethylen-Insertionen zugänglich wäre. Dieses Ergebnis könnte als ein Ansatzpunkt für die Synthese derartiger Polymere dienen.

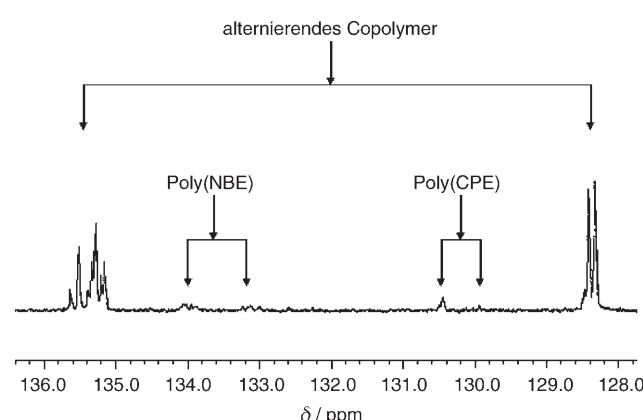
Als nächstes untersuchten wir, ob das Konzept der alternierenden Copolymerisation auf die Monomere NBE und COE beschränkt ist oder einen allgemeineren Anwendungsbereich hat. Eine naheliegende Interpretation wäre nämlich, dass mit dem hochreaktiven, aber sterisch anspruchsvollen NBE und dem weniger reaktiven, aber flexibleren COE ein „perfektes Paar“ eingesetzt wurde. Aus diesem Grund haben wir die Copolymerisation mehrerer funktionalisierter Monomere mit jeweils NBE und COE untersucht. Eine Zusammenfassung der Copolymerisate ist in Tabelle 1 gegeben.

**Tabelle 1:** Zusammenfassung der hergestellten Copolymerisate.

$\text{M}^1$	$\text{M}^2$	Verhältnis	Initiator	alternierende Diaden ( $\text{M}^1\text{-M}^2$ )
COE	NBE	50:1	<b>1</b>	97
COE	NBE	50:1	<b>2</b>	97
NBE	CPE	1:7	<b>2</b>	90
<b>3</b>	NBE	5:1	<b>2</b>	74
<b>4</b>	NBE	1:1	<b>1</b>	72
<b>5</b>	NBE	1:1	<b>1</b>	60
<b>6</b>	NBE	1:1	<b>1</b>	49
<b>5</b>	COE	1:1	<b>1</b>	48
<b>6</b>	COE	1:1	<b>1</b>	9

3: *endo,endo*-N,N-(Norborn-5-en-2,3-dicarbimido)-L-valinethylester; 4: Octa-1,4-dienoxid; 5: *endo,endo*-N-Methyl-7-oxanorborn-5-en-2,3-dicarboximid; 6: *exo,exo*-N-Methylnorborn-5-en-2,3-dicarboximid.

Tatsächlich gelang auch die Copolymerisation von NBE mit Cyclopenten (CPE) unter Verwendung des Initiators **2**. Ein NBE/CPE-Verhältnis von nur 1:7 führte zu einem Copolymer mit ca. 90% alternierenden Einheiten – ein Wert, der zuvor nicht erreicht worden war (Tabelle 1 und Abbildung 2).<sup>[4]</sup> Dieser Befund ist von besonderem Interesse, da CPE nur eine geringe Neigung aufweist, ROMP-Reaktionen einzugehen,<sup>[18]</sup> und die Homopolymerisation von CPE durch konkurrierende Ringschlussmetathese häufig niedermolekulare Polymere liefert.<sup>[19]</sup> Auch das NBE-CPE-Copolymer weist laut DSC-



**Abbildung 2.**  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von Poly(NBE-*alt*-CPE)<sub>n</sub> (90% alternierend), hergestellt mit dem Initiator **2**.

Messungen nur einen einzigen Glasübergang bei  $T_g = -37.7^\circ\text{C}$  ( $\Delta c_p = 0.31 \text{ J g}^{-1}$ ) auf. Eine Hydrierung dieses Polymers ergab ein gesättigtes Kohlenwasserstoffpolymer, dessen Wiederholeinheit aus CPE (1,3-Insertion) gefolgt von einer ungeraden Zahl (7) Methyleneneinheiten besteht. Die Synthese eines solchen Polymers ist mit anderen Polymerisationsmethoden nicht realisierbar.

In weiteren Studien wurde versucht, Einblicke in den Mechanismus der alternierenden Copolymerisation zu erhalten. Eine einfache Erklärung für die alternierende Copolymerisation von NBE und COE mit den Initiatoren **1** oder **2** wäre, dass die unterschiedliche Reaktivität beider Monomere und der große Überschuss an COE die statistische Wahrscheinlichkeit für die Insertion von COE begünstigen. Solche Umstände würden allerdings eher zur Bildung eines Gradientenblockcopolymers als zur Bildung eines alternierenden Copolymers führen. Auch die Betrachtung der verfügbaren kinetischen Parameter ergibt, dass eine solche Argumentation nicht korrekt sein kann. Während bei der Copolymerisation von NBE mit COE unter Verwendung des Initiators **2** in weniger als einer Minute NBE (2000 Äquivalente bezogen auf **2**) vollständig verbraucht wird, benötigt man für die Homopolymerisation von nur zehn Äquivalenten NBE mit **2** mehrere Minuten.

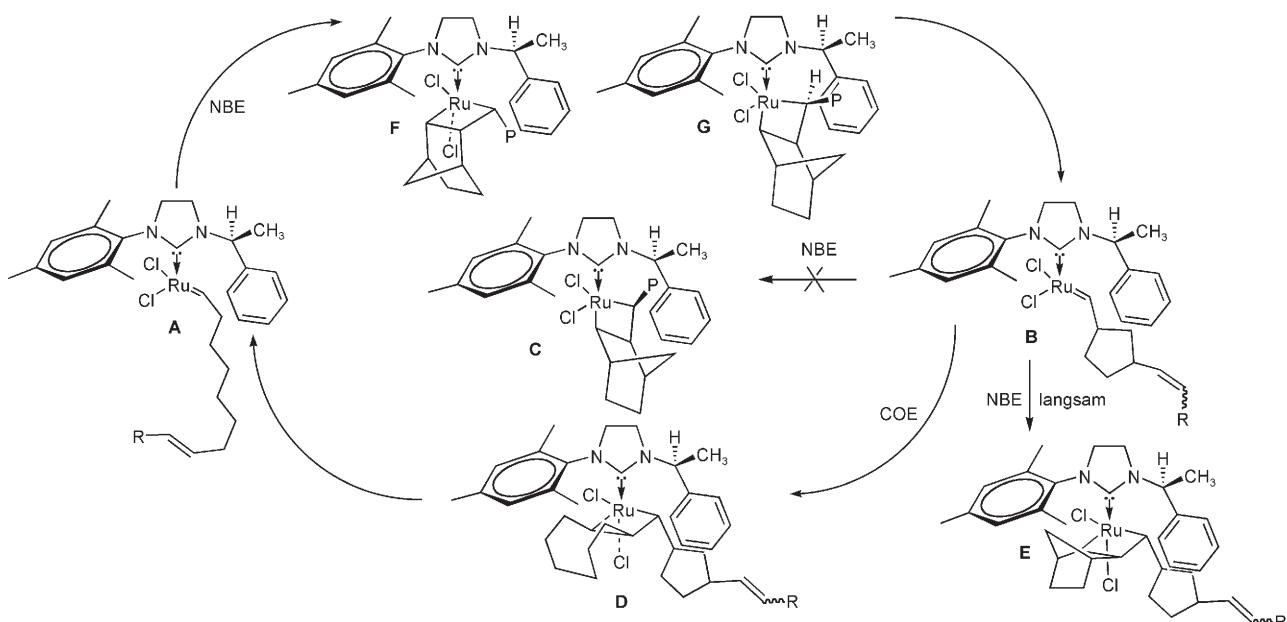
Diese Befunde weisen eindeutig darauf hin, dass die Insertion eines NBE-Monomers in einen Rutheniumkomplex **1** oder **2** stark begünstigt ist, wenn zuvor COE inseriert wurde. Hamilton et al. führten die alternierende Copolymerisation von NBE mit COE durch  $\text{RuCl}_3$  mit einem Überschuss Phenol auf einen Lösungsmittelkäfigeffekt zurück.<sup>[2]</sup> In unserem Falle wurde allerdings das aprotische  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  verwendet, sodass eine andere Erklärung gesucht werden musste. Wir haben deshalb temperaturabhängige NMR-spektrometrische Experimente zur Bestimmung der Koaleszenztemperatur  $T_c$  für das Alkylen-Proton in **1** durchgeführt, die eine Abschätzung der Geschwindigkeitskonstanten der Rotation des NHC-Liganden  $k_{\text{rot}}$  ermöglicht.  $T_c$  wurde aus temperaturabhängigen NMR-spektroskopischen Messungen mit einem Inkrement von  $1^\circ\text{C}$  ermittelt. Bei  $T = T_c = 2^\circ\text{C}$ , wurde  $k_{\text{rot}}$  zu  $67 \text{ s}^{-1}$  bestimmt, was einer Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{rot}}(22^\circ\text{C}) \approx 2.7 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$  mit  $k_{\text{rot}}(2^\circ\text{C}) = \delta\nu\pi/\sqrt{2}$  ( $\delta\nu$  = Differenz der chemischen Verschiebungen gemessen bei  $T < T_c$ )<sup>[20]</sup> entspricht. Ein ähnliches Resultat,  $k_{\text{rot}}(22^\circ\text{C}) \approx 2.4 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$ , wurde aus der Beziehung  $k_{\text{rot}} = \pi(\delta\nu)^2/2\Delta\nu$  erhalten, in der  $\Delta\nu$  den Unterschied der Linienbreite bei halber Signalhöhe für  $T = T_c$  und  $T \gg T_c$  darstellt. In Anbetracht der verschiedenen Faktoren, die sowohl die Linienbreite bei Halbwertshöhe als auch  $\delta\nu$  beeinflussen, erscheint ein Mittelwert für  $k_{\text{rot}}$  von  $2.6 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$  bei  $T = 22^\circ\text{C}$  als gute Näherung. Als nächstes wurden die Geschwindigkeitskonstanten für die Homopolymerisation von NBE und COE mit **1** als Initiator bestimmt. (Die Polymerisation mit dem Initiator **2** verlief zu schnell für diese Untersuchungen.) Die Homopolymerisation von NBE folgte eindeutig einer Kinetik pseudoechter Ordnung mit  $k_{\text{p(homo-NBE)}} = 2540 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Demgegenüber war die Homopolymerisation von COE langsam und durch eine Zunahme der Initiatoreffizienz mit der Zeit charakterisiert. Diese Steigerung war zumindest im beobachteten Zeitraum (2 h) linear, was zu dem kinetischen Ausdruck

$[\text{COE}] = [\text{COE}]_0 e(-k_{\text{p(homo-COE)}}kt^2/2)$  mit  $k = ([I]_0 \text{ Initiatoreffizienz})$  führt. Für die Geschwindigkeitskonstante ergibt sich daraus  $k_{\text{p(homo-COE)}} = 8.3 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Dieser Wert ist auch in Übereinstimmung mit  $k_{\text{p(homo-COE)}} = 9.2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  unter der Annahme einer Initiatoreffizienz von 15% ( $T = 22^\circ\text{C}$ ). Die niedrigeren Werte für  $k_{\text{p(homo-COE)}}$  im Vergleich zu  $k_{\text{p(homo-NBE)}}$  sind sicher auf die geringere Ringspannung von COE zurückzuführen. Hingegen ist bei der Copolymerisation von NBE mit COE die effektive („scheinbare“) Geschwindigkeitskonstante für die Polymerisation von NBE,  $k_{\text{p,app(copol-NBE)}}$ , auf  $42600 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  drastisch erhöht, während die Konstante für COE,  $k_{\text{p,app(copol-COE)}}$ , mit  $23 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  nur unwesentlich höher ausfällt. Diese Resultate belegen eindeutig, dass die Insertion von COE durch die Anwesenheit von NBE, d.h. durch einen NBE/Initiator-Terminus, beschleunigt wird. Noch drastischer beschleunigt umgekehrt die Anwesenheit von COE die Insertion von NBE, sodass ein COE/Initiator-Terminus anzunehmen ist.

Es muss also einen Mechanismus geben, der dazu führt dass die NBE-Insertion in einen COE/Initiator-Terminus und umgekehrt gegenüber der Homopolymerisation der Monomere bevorzugt ist. Eine Betrachtung der möglichen Reaktionspfade liefert einige interessante mechanistische Einblicke. In einem ersten Schritt dissoziert  $\text{PCy}_3$  vom Komplex **1** unter Bildung eines 14-Elektronen-Intermediats. Addition eines Olefins (COE oder NBE), Bildung des Ruthenacyclobutans und Insertion ergibt die entsprechenden Insertionsprodukte **A** (mit COE) und **B** (mit NBE) (Schema 2). Wie zu erwarten, übt der rotationsfähige NHC-Ligand erhebliche sterische Abstößungen sowohl auf das wachsende Polymer als auch auf ein entstehendes Metallacyclobutan aus, wenn dieses Ruthenacyclobutan *trans* zum NHC-Liganden (Struktur **C**) steht. Eine Möglichkeit zur Koordination eines zweiten NBE-Monomers besteht in einer Koordination side-on zum NHC (Struktur **E**). Dies dürfte aber energetisch weniger begünstigt sein, sodass die Weiterreaktion langsamer wird. Gleichermaßen gilt für die Insertion von COE in **B** unter Bildung von **A** (über Struktur **D**): Erneut wäre eine Side-on-Koordination des Ruthenacyclobutans zum NHC denkbar, die Weiterreaktion würde aber ebenfalls nur langsam ablaufen. Die nun gebildete Struktur **A** hingegen kann in das reaktivere NBE an der Unterseite oder side-on zum NHC koordinieren (Strukturen **F** und **G**), inserieren, da der sterische Anspruch des COE-Terminus bei der Bildung der Polymerkette **P** geringer ist als der eines NBE-Terminus.

Somit ist die sterische Wechselwirkung der 2-Phenethylgruppe mit dem NBE/Initiator-Terminus ausschlaggebend für die Selektivität, da die NHC-Rotation vergleichsweise schnell abläuft. Da aber  $k_{\text{p(homo-COE)}} < k_{\text{p(NBE-alt-COE)}} < k_{\text{p(homo-NBE)}}$  gilt, verläuft die Homopolymerisation von NBE mit annehmbarer Reaktionszeit, während die Homopolymerisation von COE Stunden dauert. Die Gesamtsequenz  $[\mathbf{B} \rightarrow \mathbf{D} \rightarrow \mathbf{A} \rightarrow \mathbf{F}, \mathbf{G}]$ , führt letztlich zur Bildung des alternierenden Copolymers. Weniger reaktive, d.h. sterisch anspruchsvollere NBE-Derivate wie **3**, **5** und **6** (Tabelle 1) ermöglichen es sogar, die Copolymerisation mit Monomeren-Verhältnissen von 1:5 oder 1:1 durchzuführen.

Die angeführten Argumente gelten unter der Annahme, dass die für **1** angenommene Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{rot}}$



**Schema 2.** Angenommener Reaktionspfad für die alternierende ROMP von NBE und COE.

sich in ihrer Größenordnung nicht von  $k'_{\text{rot}}$  und  $k''_{\text{rot}}$  (für die 14-Elektronen-Spezies  $[\text{RuCl}_2(\text{NHC})(\text{CHR})]$  bzw. die 16-Elektronen-Spezies  $[\text{RuCl}_2(\text{NHC})(\text{CHR})(\text{Alken})]$ ) (**1'**), bei denen der Phosphoranligand durch ein  $\eta^2$ -koordiniertes Alken (NBE oder COE) ersetzt wurde) unterscheidet.

Zusammenfassend röhrt die Selektivität der Copolymerisation einzig von der sterischen Wechselwirkung des 1-Phenylethylsubstituenten am Stickstoffatom des NHC-Liganden mit der wachsenden Polymerkette her (adäquate Werte für  $k_{\text{rot}}$ ,  $k_{\text{p,app(copol-NBE)}}$  und  $k_{\text{p,app(copol-COE)}}$  vorausgesetzt). Side-on zum NHC positionierte Ruthenacyclobutane spielen hierbei eine Schlüsselrolle. Wenn ein solcher sterischer Anspruch tatsächlich ausschlaggebend ist, müsste auch  $[\text{RuCl}_2(\text{Py})(1,3\text{-Dimesityl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin-2-yliden})(\text{CHPh})]^{[17,21]}$  (**7**), das einen sechsgliedrigen NHC-Liganden enthält, zumindest einige alternierende Diaden in der Copolymerisation von NBE und COE zeigen, da die Mesitylgruppen eine stärkere abstoßende Wechselwirkung mit dem wachsenden Polymer erfahren sollten als die Mesitylgruppen am fünfgliedrigen NHC-Liganden. Tatsächlich wurden 13% alternierende Diaden in Poly(NBE-*co*-COE)<sub>n</sub> gefunden, wenn ein Verhältnis von 1:2000:100 000 für **7**/NBE/COE eingesetzt wurde, während der Grubbs-Katalysator der zweiten Generation  $[\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)(\text{IMesH}_2)(\text{CHPh})]$  unter diesen Bedingungen nur 8% alternierende Diaden lieferte.

Derzeitige Studien gelten der Verallgemeinerung des Konzepts durch Verwendung anderer Initiatoren und der Anwendung in Reaktionen wie Olefin-Kreuzmetathesen, Enin-Metathesen und Cyclopolymerisationen.

Eingegangen am 17. Oktober 2007  
Online veröffentlicht am 15. Februar 2008

**Stichwörter:** Copolymerisation · Cycloocten · Metathesepolymerisation · Norbornen · Ruthenium

- [1] Z. Wu, R. H. Grubbs, *Macromolecules* **1995**, *28*, 3502–3508.
- [2] S. Al Samak, A. G. Carvill, J. G. Hamilton, J. J. Rooney, J. M. Thompson, *Chem. Commun.* **1997**, 2057–2058.
- [3] T.-L. Choi, I. M. Rutenberg, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3995–3997; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3839–3841.
- [4] V. Amir-Ebrahimi, J. J. Rooney, *J. Mol. Catal. A* **2004**, *208*, 115–121.
- [5] M. F. Ilker, E. B. Coughlin, *Macromolecules* **2002**, *35*, 54–58.
- [6] M. R. Buchmeiser, R. R. Schrock, *Macromolecules* **1995**, *28*, 6642–6649.
- [7] B. Al Samak, V. Amir-Ebrahimi, D. G. Corry, J. G. Hamilton, S. Rigby, J. J. Rooney, J. M. Thompson, *J. Mol. Catal. A* **2000**, *160*, 13–21.
- [8] M. Bornand, P. Chen, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 8123–8125; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7909–7911.
- [9] M. Bornand, S. Torker, P. Chen, *Organometallics* **2007**, *26*, 3585–3596.
- [10] K. Vehlow, S. Maechling, S. Blechert, *Organometallics* **2006**, *25*, 25–28.
- [11] K. Vehlow, S. Gessler, S. Blechert, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8228–8231; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8082–8085.
- [12] S. Cetinkaya, S. Karabulut, Y. Imamoglu, *Eur. Polym. J.* **2005**, *41*, 467–474.
- [13] W. A. Schneider, M. F. Müller, *Macromol. Chem. Phys.* **1988**, *189*, 2823–2837.
- [14] B. R. Maughon, M. Weck, B. Mohr, R. H. Grubbs, *Macromolecules* **1997**, *30*, 257–265.
- [15] M. S. Sanford, M. Ulman, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 749–750.
- [16] M. S. Sanford, J. A. Love, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6543–6554.
- [17] D. Wang, L. Yang, U. Decker, M. Findeisen, M. R. Buchmeiser, *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, *26*, 1757–1762.
- [18] K. J. Ivin, J. C. Mol, *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*, Academic Press, San Diego, **1997**.
- [19] L.-B. W. Lee, R. A. Register, *Polymer* **2004**, *45*, 6479–6485.
- [20] H. Kessler, *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 237–253; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, *9*, 219–235.
- [21] L. Yang, M. Mayr, K. Wurst, M. R. Buchmeiser, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 5761–5770.