

Kationische Ru^{II}-Komplexe mit N-heterocyclischem Carbenliganden für die UV-induzierte ringöffnende Metathesepolymerisation**

Dongren Wang, Klaus Wurst, Wolfgang Knolle, Ulrich Decker, Lutz Prager, Sergej Naumov und Michael R. Buchmeiser*

Die Metathese im Allgemeinen und die ringöffnende Metathesepolymerisation (ROMP) im Besonderen sind heute aus der Chemie und den Materialwissenschaften nicht mehr wegzudenken.^[1–4] Die ROMP wird heutzutage besonders mit zwei Klassen von definierten Metallalkyliden-Initiatoren in Verbindung gebracht: den Schrock-Initiatoren auf Mo-Basis und den Grubbs-Initiatoren auf Ru-Basis.^[5,6] Beide Klassen von Initiatoren werden noch immer intensiv weiterentwickelt.^[3,7–19] Die meisten Initiatoren vom Grubbs-Typ arbeiten bei Raumtemperatur oder benötigen für optimale Ergebnisse nur ein leichtes Erwärmen der Reaktionslösung.

In letzter Zeit finden sich immer mehr Berichte über latente Metathesekatalysatoren.^[20–22] Solche Präkatalysatoren sind besonders für technische ROMP-Anwendungen von Interesse, denn sie ermöglichen das Vormischen bestimmter Katalysator-Monomer-Mischungen und deren Aufbewahrung über einen längeren Zeitraum auch bei erhöhten Temperaturen (typischerweise bis 45 °C). Ebenso wichtig ist, dass diese Mischungen vor der Polymerisation bzw. vor dem Aushärten in eine entsprechende Form gebracht bzw. strukturiert werden können. In letzter Zeit wurden zahlreiche Präkatalysatoren vom Grubbs-Typ vorgestellt, allerdings erfolgte ihre Aktivierung ausschließlich thermisch – Anwendungen zur Oberflächenmodifizierung und -funktionalisierung erfordern hingegen oft UV-aktivierbare Präkatalysatoren. Nur wenige solche Systeme wurden bis dato vorgestellt.

Die ersten photoaktivierbaren Schrock-Systeme auf Wolfram-Basis^[23] sowie diverse Ru-Aren- und Os-Aren-Komplexe der allgemeinen Formel $[M(p\text{-cymol})\text{Cl}_2(\text{PR}_3)]$ ($M = \text{Ru, Os}$; $R = \text{Cyclohexyl}$ etc.)^[24] wurden von van der

Schaaf et al. vorgestellt. Dieselben Autoren untersuchten auch die photoinduzierte Polymerisation funktionalisierter Norbornene und 7-Oxanorbornene mit $[\text{Ru}(\text{Solvans})_n\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Tosylat, Trifluormethansulfonat}$) sowie mit Ru^{II}-Halbsandwich- und Ru^{II}-Sandwichkomplexen.^[25,26] Noels et al. berichteten über die Verwendung von $[\text{RuCl}_2(p\text{-cymol})\text{(IMes)}]$ ($\text{IMes} = 1,3\text{-Dimesitylimidazol-2-yliden}$) bei der photoinduzierten ROMP von Cycloocten.^[27] Einige dieser Verbindungen wurden auch in Ringschlussmetathesen eingesetzt.^[28]

Die meisten bekannten Systeme haben jedoch einige signifikante Nachteile: So zeigen sie entweder eine niedrige Aktivität, was zu geringen Polymerausbeuten (< 30 %) bei photochemisch initiierten Prozessen führt, oder die zum Start der ROMP notwendige Anregungswellenlänge beträgt $\geq 360 \text{ nm}$.^[29] Im letztgenannten Fall ist die thermische Stabilität der Initiatoren generell schlecht,^[30] was ihrer Verwendung in der Photo-ROMP entgegensteht. So ist keines der bislang vorgestellten Systeme bei Raumtemperatur oder darüber vollständig thermisch stabil und erfüllt damit die Anforderungen an einen wirklichen latenten Photokatalysator. Hier berichten wir über die Entwicklung thermisch stabiler, durch UV-Bestrahlung aktivierbarer Präkatalysatoren für die ROMP sowie über ihre Anwendung zur Oberflächenfunktionalisierung.

Wir begannen unsere Untersuchungen mit den Komplexen $[(\text{Ru}(t\text{BuCN})_4(\text{CF}_3\text{CO}_2)(\text{IMesH}_2)]^+\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ (**PI-1**) und $[(\text{Ru}(t\text{BuCN})_4(\text{CF}_3\text{CO}_2)(\text{IMes})]^+\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ (**PI-2**). Die beiden Verbindungen wurden aus $[\text{Ru}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2(p\text{-cymol})(\text{L})]$ ^[31,32] ($\text{L} = \text{IMes}$ bzw. $\text{IMesH}_2 = 1,3\text{-Dimesityl-4,5-dihydroimidazolin-2-yliden}$) durch Reaktion mit einem Überschuss an *t*BuCN hergestellt. **PI-1** und **PI-2** können an Luft gehandhabt werden. Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren zeigen Signale eines N-heterocyclischen Carbens (NHC), zweier nicht äquivalenter Trifluoracetatgruppen und von vier *t*BuCN-Liganden, was auf einen kationischen Ru^{II}-Komplex schließen lässt. Die Strukturen von **PI-1** und **PI-2** wurden röntgenkristallographisch aufgeklärt; die Struktur von **PI-1** ist in Abbildung 1 gezeigt (siehe auch die Hintergrundinformationen).

Weder **PI-1** noch **PI-2** ergaben einen Umsatz der Monomere **3–8** (Schema 1) bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von 24 Stunden. Unter Lichtausschluss reagierte nicht einmal das hochreaktive (destillierte) Dicyclopentadien (**4**) mit **PI-1** oder **PI-2**, auch nicht bei Raumtemperatur oder darüber ($RT < T < 45^\circ\text{C}$). Wurde eine Mischung von **8** mit **PI-1** oder **PI-2** in 1,2-Dichlorethan auf 60°C erwärmt, bildeten sich $\ll 10\%$ Polymer innerhalb von 24 Stunden. Wurden hingegen Mischungen von **PI-1** oder **PI-2** mit diesen Monomeren z. B. in Chloroform mit Licht der Wellenlänge 308 nm

[*] Dr. D. Wang, Dr. W. Knolle, Dr. U. Decker, Dr. L. Prager, Dr. S. Naumov, 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
Homepage: <http://www.iom-leipzig.de>

Dr. K. Wurst
Institut für Allgemeine Anorganische und Theoretische Chemie
Universität Innsbruck, Innrain 52a, 6020 Innsbruck (Österreich)

Prof. Dr. M. R. Buchmeiser
Institut für Technische Chemie
Universität Leipzig, Linnéstraße 3, 04103 Leipzig (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Projekt BU 2174/2-1), der Bundesrepublik Deutschland und dem Freistaat Sachsen unterstützt.

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

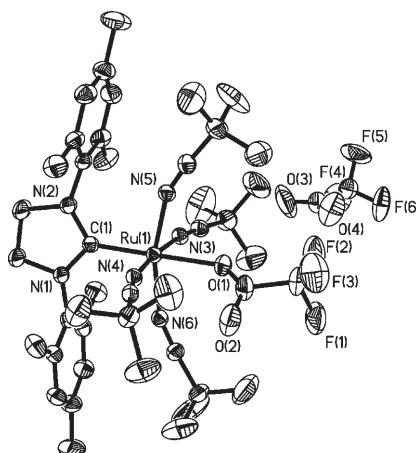
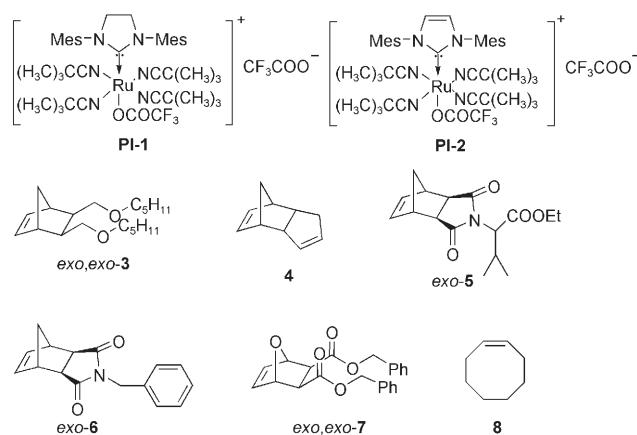


Abbildung 1. Struktur von **PI-1**. Schwingungsellipsoide bei 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.



Schema 1. Struktur der Photoinitiatoren **PI-1** und **PI-2** sowie der Monomere **3–8**.

bei Raumtemperatur bestrahlt, entstanden die gewünschten Polymere in Ausbeuten von <5 bis 99 % (Tabelle 1).

Wurde die Energie des Lichts durch Verwendung von Hg-UV-Licht der Wellenlänge 254 nm erhöht, konnten hohe, meist quantitative Polymerausbeuten erzielt werden (Tabelle 1). Die Molekulargewichte der so erhaltenen Polymere lagen bei 4.0×10^4 – 2.1×10^5 g mol $^{-1}$, die Polydispersitätsindizes bei $1.2 < \text{PDI} < 4.53$. Auch die funktionalisierten Monomere **5–7** ließen sich, besonders bei Verwendung von **PI-1**, in hohen Ausbeuten polymerisieren. Die Initiierungseffizienzen waren mit beiden Photoinitiatoren niedrig, besonders für die nicht funktionalisierten Monomere **4** und **8**. Die vergleichsweise niedrigen Molekulargewichte von Poly(**8**), die mit **PI-1** und **PI-2** erzielt wurden, lassen sich auf Kettentransferreaktionen zurückführen. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der Polymere bestätigen klar die ROMP-abgeleitete Struktur aller Polymere (siehe auch die Hintergrundinformationen). Der *cis*-Gehalt von Poly(**3**) und Poly(**5–7**) ist sehr ähnlich zu dem der Polymere, die mit $[\text{Ru}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2(\text{CHPh})(\text{IMesH}_2)(\text{PCy}_3)]$ hergestellt wurden^[17] (Tabelle 1). Dies könnte ein Hinweis auf zumindest ähnliche propagierende Spezies sein.

Wie erwartet bildete sich bei der Polymerisation von **4** ein vernetztes Material. Wir waren zwar nicht in der Lage, die

Tabelle 1: Ergebnisse der Polymerisation der Monomere **3–8** mit **PI-1** und **PI-2**.

PI	Monomer	Ausbeute ^[a]		$M_n/\text{PDI}^{\text{[a]}}$	<i>cis/cis</i> ^[c] [%]
		308 nm	254 nm		
1	3	40 ^[b]	95 ^[b]	$4.8 \times 10^5/1.8$	61/51 ^[c]
1	4	82	99	–	–
1	5	69	85	$2.1 \times 10^5/1.9$	53/53 ^[c]
1	6	90	92	$8.8 \times 10^5/1.92$	52/53 ^[c]
1	7	<5 ^[b]	90	$2.6 \times 10^5/3.7$	49/52 ^[c]
1	8	33 ^[b]	99 ^[b]	$4.0 \times 10^4/1.2$	–
2	3	41 ^[b]	92 ^[b]	–	61
2	4	>99	99	–	–
2	5	61	67	$4.4 \times 10^5/2.45$	51
2	6	91	90	$8.8 \times 10^5/2.0$	48
2	7	<5 ^[b]	86	$4.5 \times 10^5/4.53$	43
2	8	21 ^[b]	>99 ^[b]	$4.9 \times 10^4/1.8$	–

[a] In 5 mL CDCl_3 , Monomer/Initiator 200:1, 30°C, 1 h, Ausbeute an isoliertem Produkt in %. [b] In 5 mL CDCl_3 , Monomer/Initiator 200:1, 30°C, 1 h, Ausbeute ^1H -NMR-spektroskopisch bestimmt. [c] Mit $[\text{Ru}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2(\text{CHPh})(\text{IMesH}_2)(\text{PCy}_3)]$ erzielter *cis*-Gehalt.

propagierende Ru-Carben-Spezies zu identifizieren, NMR-Daten der Polymere und quantenchemische Rechnungen^[32] lieferten jedoch starke Hinweise auf die Bildung von Ru^{IV} -Grubbs-Initiatoren sowohl aus **PI-1** wie auch aus **PI-2**. Die beiden Komplexe zeigen eine unterschiedliche Reaktivität, z. B. bei der Photopolymerisation von **5**. So ist **PI-1** mit dem IMesH_2 -Liganden deutlich reaktiver als **PI-2** mit dem IMes -Liganden. Dieser Befund ist in Einklang mit Berichten über eine erhöhte Reaktivität von IMesH_2 -basierten Grubbs-Initiatoren gegenüber IMes -basierten.^[33]

Anschließend wendeten wir uns der Frage zu, ob sich unsere Prækatalysatoren auch für einen Oberflächenmodifizierungsprozess einsetzen lassen. Dazu beschichteten wir Glasplatten mit einer Mischung aus **PI-1** und **4**, bedeckten die Schicht mit einer Maske und bestrahlten die Oberfläche eine Minute lang. Nach Entfernung von Maske und nicht umgesetztem Monomer wurden vollständig transparente Poly(dicyclopentadien)-Schichten erhalten (Abbildung 2). Für die Poly(dicyclopentadien)-Schicht wurden typische Wasserkontaktwinkel von 95.5° gefunden, während die ursprüngliche Glasoberfläche durch Wasserkontaktwinkel von 50.7° gekennzeichnet war.



Abbildung 2. Mithilfe von **PI-1** hergestellte Poly(**4**)-Beschichtung auf Glas.

Wie bereits berichtet,^[32] erfordert die Bildung ROMP-aktiver Ru-Alkylidene eine H-Verschiebung an der C1=C2-Doppelbindung des Alken- π -Komplexes von C1 nach C2. Auf der Basis quantenchemischer Rechnungen (B3LYP/LACVP*-Niveau und zeitabhängige DFT, Jaguar-7.0-Programm;^[34] siehe auch die Hintergrundinformationen) kann der folgende Mechanismus vorgeschlagen werden: Die Ab-

spaltung eines *t*BuCN-Liganden in **PI-2** erfolgt grundsätzlich leicht (Dissoziationsenergie $E_{\text{diss}} = 12 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\Delta G = -4 \text{ kcal mol}^{-1}$), während die Abspaltung des CF_3CO_2 -Liganden nicht möglich ist ($E_{\text{diss}} = 160 \text{ kcal mol}^{-1}$). Im nächsten Schritt kann entweder die Abspaltung eines zweiten *t*BuCN-Liganden oder die Addition eines Monomers unter Bildung des entsprechenden π -Komplexes erwartet werden. Die Abspaltung eines zweiten *t*BuCN-Liganden ist jedoch stark endotherm (ca. 29 kcal mol^{-1} , $\Delta G = 15 \text{ kcal mol}^{-1}$), weshalb dieser Prozess nicht ohne Energiezufuhr abläuft. Auch die Bildung des π -Komplexes mit dem Monomer ist endotherm ($\Delta H = 6 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\Delta G = 20 \text{ kcal mol}^{-1}$). Die Analyse der elektronischen Struktur von $[\text{Ru}(\text{IMes})(\text{CF}_3\text{CO}_2)(\text{tBuCN})_3]^+$ zeigt jedoch, dass die Elektronenverteilung im LUMO einen stark antibindenden Charakter zwischen dem Ru-Zentrum und dem N-Atom des *t*BuCN-Liganden aufweist. Dies führt zu einer Schwächung der Ru-N-Bindung im angeregten (Triplet-)Zustand. Somit kann in Übereinstimmung mit den Experimenten die notwendige zusätzliche Energie für die Abspaltung des zweiten *t*BuCN-Liganden nur durch eine Anregung des Ru-Komplexes mit hochenergetischem UV-Licht erreicht werden. Diese Abspaltung ist reversibel in der Abwesenheit von Monomer (siehe unten); ist Monomer zugegen, bildet sich jedoch mit diesem ein stabiler π -Komplex, der sich über eine 1,2-H-Verschiebung innerhalb der C=C-Doppelbindung des Monomers in ein Ru-Alkyldien umlängert.^[32]

Diese Rechnungen wurden durch Laserpuls- und Stationäre-Photolyse-Experimente gestützt, mit denen die Primärschritte der Photoaktivierung von **PI-1** untersucht wurden. Zu diesem Zweck wurden Lösungen von **PI-1** in 1,2-Dichlorehan mit einem Laserpuls aktiviert. Unmittelbar nach dem Laserpuls sind im zeitaufgelösten Spektrum bei 200 ns das Ausbleichen der Muttersubstanz sowie eine schwache neue Absorptionsbande bei 400 nm zu erkennen, die noch nicht endgültig zugeordnet werden konnte (Abbildung 3, ◆). Im Spektrum gibt es keinen Hinweis auf einen langlebigen Tripletzustand, sodass eine schnelle Spaltung entweder aus dem angeregten Singletzustand, einem höher angeregten Trip-

lettzustand oder einem dissoziativen Ligandenfeld-Zustand wird. Die aus den quantenchemischen Rechnungen abgeleitete Möglichkeit eines kurzebigen Tripletzustands unterhalb des zeitlichen Auflösungsvermögens der Laserphotolyse-Apparatur ($\tau < 1 \text{ ns}$) kann jedoch nicht ausgeschlossen werden.

Die verzögerte Bildung einer neuen Bande im Bereich von 280–310 nm mit einer schwach ausgeprägten Schulter bei 350 nm (Abbildung 3, Spektren für $t \geq 1.5 \mu\text{s}$ und linker Einschub), die im zugänglichen Zeitfenster der Laserphotolyse (Submillisekundenbereich) nicht wieder verschwindet, kann der Bildung der (meta)stabilen (μ -Carboxylato-)Spezies $[\text{Ru}(\text{tBuCN})_3(\text{CF}_3\text{CO}_2)(\text{IMesH}_2)]^+ \text{CF}_3\text{CO}_2^-$ zugeordnet werden. Die Anregung mit 266 und 308 nm erbrachte vergleichbare Befunde hinsichtlich der Polymerstruktur und folglich auch des Mechanismus. Der photochemische Reaktionsweg ist somit unabhängig von der Einstrahlung in die Hauptbande (266 nm) oder die niederenergetische Schulter (308 nm) von **PI-1**. Des Weiteren gibt es bei Messungen in luftgesättigten Lösungen keine signifikanten Unterschiede in der Kinetik oder den transienten Spektren, was das Fehlen eines langlebigen Tripletzustandes bestätigt, der durch O_2 schnell zu löschen wäre. Wenn die Lösung mit Monomer versetzt wird, erhält man die gleichen Ergebnisse innerhalb der ersten 200 μs nach dem Laserpuls, d.h., die primären Reaktionsschritte sind auf den Prækatalysator selbst beschränkt, und eine assoziative Koordination mit dem Monomer kann ausgeschlossen werden.

Verfolgt man die Absorptionsänderungen einer **PI-1**-Lösung in Abwesenheit von Monomer auf einer größeren Zeitskala mithilfe der UV/Vis-Spektroskopie (100 ms Auflösung), kann ein Transient mit einer Lebensdauer von mehreren Sekunden identifiziert werden. Das Spektrum dieses Transienten hat eine Hauptbande bei 290–300 nm sowie eine Schulter bei 350 nm und passt sehr gut zu dem Spektrum, das am Ende der Laserpulsexperimente gemessen wurde (Abbildung 3, 150 μs). Die weitere zeitliche Entwicklung dieses Spektrums ist durch eine leichte Rotverschiebung gekennzeichnet (Maxima jetzt bei 310 und 370 nm). Dieses Spektrum kann wiederum der (meta)stabilen (μ -Carboxylato-)Spezies $[\text{Ru}(\text{tBuCN})_3(\text{CF}_3\text{CO}_2)(\text{IMesH}_2)]^+ \text{CF}_3\text{CO}_2^-$ zugeordnet werden. In Lösungen, die zusätzlich Monomer enthalten, wird eine komplett neue Bande bei 400 nm beobachtet, deren Intensität auch nach dem Ende der Bestrahlung zunimmt, und die sich auch bildet, wenn das Monomer erst nach dem Ende der Bestrahlung der **PI-1**-Lösung zugegeben wird. Überraschenderweise findet man eine grundsätzlich ähnliche 400-nm-Bande (Abbildung 3, rechter Einschub) für unterschiedliche Monomere wie Cycloocten (**8**) und Monomer **6**, die sehr wahrscheinlich dem Katalysator-Monomer-Komplex zuzuordnen ist.

In NMR-Spektren von Lösungen des Prækatalysators **PI-1** nach sukzessiver photolytischer Bestrahlung zeigte sich schon bei geringen Dosen (2.2 mW cm^{-2} , 1 min, 308 nm) eine Veränderung der Signale von koordinativ gebundenem *t*BuCN sowie die lineare Zunahme der Signale von freiem *t*BuCN (siehe auch Hintergrundinformationen). Zeitgleich nahmen die Intensitäten der NMR-Signale von **PI-1** ab, und neue Signale wurden beobachtet. Diese konnten klar $[\text{Ru}$

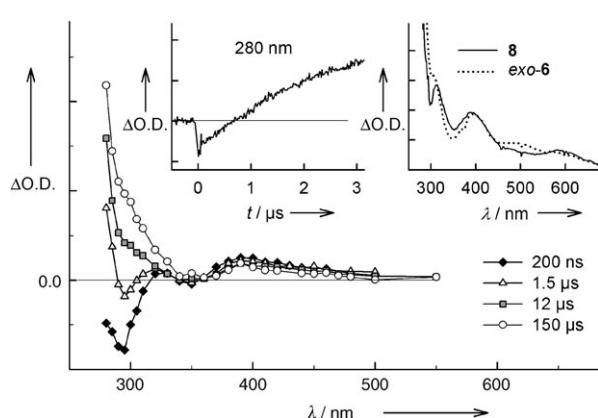
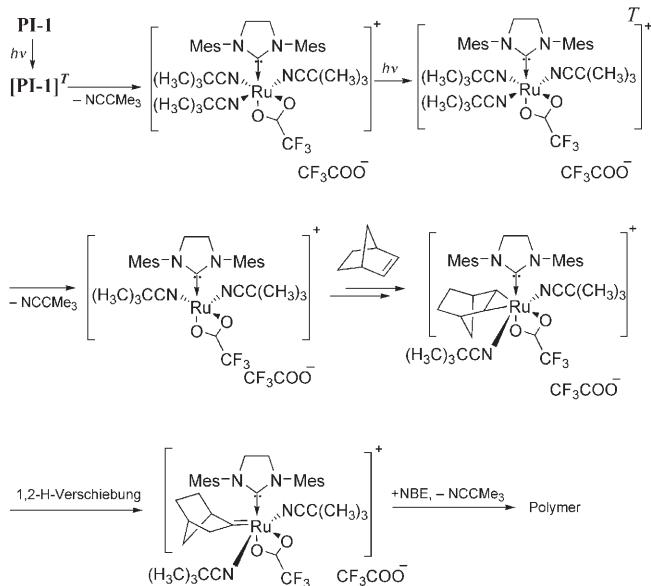


Abbildung 3. Laserpulsphotolyse einer N_2 -gesättigten $2 \times 10^{-4} \text{ M}$ Lösung von **PI-1** in 1,2-Dichlorehan (die Zeiten nach dem Laserpuls sind angegeben; O.D. = optische Dichte). Einschübe: Bildung eines metastabilen Transienten (links); Spektren der Lösungen von **PI-1** und **8** oder **6** fünf Minuten nach der Bestrahlung (rechts).

$(t\text{BuCN})_3(\text{CF}_3\text{CO}_2)(\text{IMesH}_2)]^+$ ($\delta_{\text{N-C-N}} = 215.0$ ppm, $\delta_{\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}} = 53.1$ ppm) zugeordnet werden. Die Quantifizierung dieser Signale bestätigt die quantenchemischen Rechnungen und spricht in der Tat für die Abspaltung von nur einem $t\text{BuCN}$ -Liganden nach Bestrahlung sowie die Bildung einer (μ -Carboxylato-)Spezies $[\text{Ru}(t\text{BuCN})_3(\text{CF}_3\text{CO}_2)(\text{IMesH}_2)]^+$ in der Abwesenheit von Monomer. Eine nachfolgende Photolyse dieser Spezies in der Gegenwart von Monomer führt schließlich zur Bildung des aktiven Ru^{IV} -Alkyliden-Komplexes, möglicherweise $[\text{Ru}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2(\text{CHR})(\text{IMesH}_2)\text{L}]$ ($\text{L} = t\text{BuCN}$, Monomer; Schema 2).



Schema 2. Reaktionskaskade zur Bildung der ROMP-aktiven Spezies. NBE = Norbornen, T = Tripletzustand.

Wir haben neue, selektiv durch UV-Licht aktivierbare, kationische Präkatalysatoren auf Ru-Basis mit sehr hoher ROMP-Aktivität entwickelt und einige Schlüsselschritte der Initiierung durchleuchtet. Schwerpunkt unserer gegenwärtigen Arbeiten ist die Herstellung von Systemen mit verbesserten Initiierungseffizienz.

Eingegangen am 13. November 2007
Online veröffentlicht am 12. März 2008

Stichwörter: Carbenliganden · Metathese · Oberflächenchemie · Photochemie · Polymerisation

- [1] R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3845–3850; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3760–3765.
- [2] R. R. Schrock, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3832–3844; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3748–3759.
- [3] R. R. Schrock, C. Czekelius, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 55–77.

- [4] Y. Chauvin, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3824–3831; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3740–3747.
- [5] R. H. Grubbs, *Handbook of Metathesis*, Vol. 1–3, 1. Aufl. (Hrsg.: R. H. Grubbs), Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [6] „The Discovery and Development of High-Oxidation State Mo and W Imido Alkylidene Complexes for Alkene Metathesis“: R. R. Schrock in *Handbook of Metathesis*, Vol. 1, 1. Aufl. (Hrsg.: R. H. Grubbs), Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [7] S. Arndt, R. R. Schrock, P. Müller, *Organometallics* **2007**, *26*, 1279–1290.
- [8] R. Singh, C. Czekelius, R. R. Schrock, P. Müller, A. H. Hoveyda, *Organometallics* **2007**, *26*, 2528–2539.
- [9] Z. J. Tontzich, A. J. Jiang, R. R. Schrock, P. Müller, *Organometallics* **2007**, *26*, 3771–3783.
- [10] S. H. Hong, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3508–3509.
- [11] J. P. Gallivan, J. P. Jordan, R. H. Grubbs, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 2577–2580.
- [12] J. M. Berlin, S. D. Goldberg, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 7753–7757; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7591–7595.
- [13] G. C. Vougioukalakis, R. H. Grubbs, *Organometallics* **2007**, *26*, 2469–2472.
- [14] J. P. Jordan, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5244–5247; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5152–5155.
- [15] J. S. M. Samec, R. H. Grubbs, *Chem. Commun.* **2007**, 2826–2828.
- [16] L. Yang, M. Mayr, K. Wurst, M. R. Buchmeiser, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 5761–5770.
- [17] T. S. Halbach, S. Mix, D. Fischer, S. Maechling, J. O. Krause, C. Sievers, S. Blechert, O. Nuyken, M. R. Buchmeiser, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 4687–4694.
- [18] N. Buschmann, H. Wakamatsu, S. Blechert, *Synlett* **2004**, 667–670.
- [19] K. Vehlow, S. Maechling, S. Blechert, *Organometallics* **2006**, *25*, 25–28.
- [20] T. Ung, A. Hejl, R. H. Grubbs, Y. Schrödi, *Organometallics* **2004**, *23*, 5399–5401.
- [21] C. Slugovc, D. Burtscher, F. Stelzer, K. Mereiter, *Organometallics* **2005**, *24*, 2255–2258.
- [22] A. Hejl, M. W. Day, R. H. Grubbs, *Organometallics* **2006**, *25*, 6149–6154.
- [23] P. A. van der Schaaf, A. Hafner, A. Mühlbach, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1974–1977; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1845–1847.
- [24] A. Hafner, A. Mühlbach, P. A. van der Schaaf, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2213–2216; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2121–2123.
- [25] A. Hafner, P. van der Schaaf, A. Mühlbach, P. Bernhard, U. Schaedeli, T. Karlen, A. Ludi, *Prog. Org. Coat.* **1997**, *32*, 89–96.
- [26] T. Karlen, A. Mühlbach, P. Bernhard, C. Pharsa, *J. Polym. Sci. Part A* **1995**, *33*, 1665–1674.
- [27] L. Delaude, M. Szypa, A. Demonceau, A. F. Noels, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 749–756.
- [28] A. Fürstner, L. Ackermann, *Chem. Commun.* **1999**, 95–96.
- [29] B. Gita, G. Sundararajan, *J. Mol. Catal. A* **1997**, *115*, 79–84.
- [30] C. Lo, R. Cariou, C. Fischmeister, P. H. Dixneuf, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 546–550.
- [31] Y. Zhang, D. Wang, P. Lönnecke, T. Scherzer, M. R. Buchmeiser, *Macromol. Symp.* **2006**, *236*, 30–37.
- [32] M. R. Buchmeiser, D. Wang, Y. Zhang, S. Naumov, K. Wurst, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 3988–4000.
- [33] C. W. Bielawski, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3025–3028; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2903–2906.
- [34] Jaguar 7.0; Schrödinger LLC, New York, **2005**.