

# Ex uno plures („aus Einem Vieles“): Konzepte zur Erweiterung des Polyolefin-Repertoires durch reversiblen Gruppentransfer

Lawrence R. Sita\*

Homogene Katalyse · Koordinationspolymerisation ·  
Lebende Polymerisation · Polyolefine

**D**as Gebiet der Polyolefine, die mit homogenen, löslichen Katalysatoren durch Koordinationspolymerisation von Ethen und 1-Alkenen hergestellt werden, wird heute als ausgereift betrachtet. Mit diesem Status ist der allgemeine Eindruck verbunden, dass inzwischen jede gewünschte stereochemische Mikrostruktur oder Copolymerzusammensetzung durch iterative Derivatisierung eines ursprünglichen Moleküldesigns routinemäßig und mit hoher Zuverlässigkeit erhältlich ist. Dieses „Ein-Katalysator-ein-Material“-Konzept ist aber in sich selbstbeschränkend, weil die Zahl der Molekülstrukturen, die synthetisiert und verwendet werden können, begrenzt ist. Vor kurzem eingeführte Reaktionen mit nicht-terminierenden, reversiblen Gruppentransferprozessen, die mit der Kettenfortpflanzung konkurrieren, bilden indes die Basis für neuartige „Ein-Katalysator-viele-Materialien“-Konzepte, die das Potenzial haben, die Bandbreite von Polyolefinmaterialien für das 21. Jahrhundert enorm zu vergrößern.

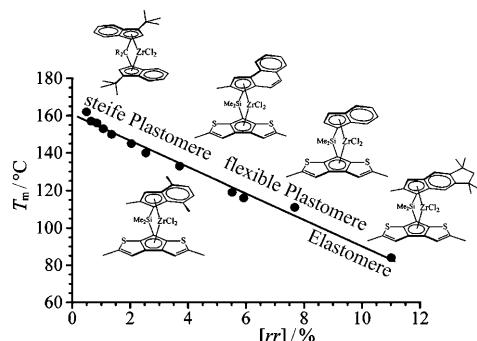
## 1. Einleitung

Die weltweite Produktion von Kunststoffen auf Polyolefinbasis hat inzwischen die Grenze von 110 Millionen Tonnen pro Jahr überschritten und wird in der nächsten Zeit voraussichtlich um 5–7 % jährlich zunehmen. Diese Zahl demonstriert eindrucksvoll die gewaltige Menge an künstlichen Materialien, von denen die moderne Gesellschaft inzwischen vollständig abhängt.<sup>[1]</sup> Insofern ist unzweifelhaft, dass die Entdeckung und spätere Kommerzialisierung der Ziegler-Natta (ZN)-Katalysatoren für die Polymerisation von Ethen, Propen und höheren 1-Alkenen eine wissenschaftliche Großtat war, deren Wert den Errungenschaften gleichkommt, nach denen die Steinzeit, die Bronzezeit und die Eisenzeit benannt wurden.<sup>[2]</sup> Vor diesem Hintergrund ist es daher erüchtigend festzustellen, dass wir auch nach mehr als 50 Jahren weltweit intensiver akademischer und industrieller For-

schung gerade erst begonnen haben, die gewaltige Komplexität von Struktur, Zusammensetzung und Aufbau der Polyolefine zu verstehen. Weitere bedeutende Fortschritte bei der Suche nach neuen ZN-Katalysatoren und Polyolefinmaterialien erfordern allerdings neue Strategien, um die Entdeckungsprozesse zu steuern. Zudem führte die äußerst erfolgreiche Entwicklung der homogenen, löslichen Koordinationskatalysatoren, die mit hoher Zuverlässigkeit vielfältige Stereomikrostrukturen und Copolymerzusammensetzungen von Polyolefinen liefern können, zur Etablierung eines „Ein-Katalysator-ein-Material“-Konzepts als der de facto vorherrschenden Strategie bei der Suche nach neuen Polyolefinmaterialien.<sup>[3]</sup> Die Einführung der kombinatorischen Methodik und des robotergesteuerten Hochdurchsatz-Screenings zur raschen und effizienten Untersuchung von Tausenden potenzieller neuer homogener Katalysatoren bei gleichzeitiger Optimierung der Reaktionsparameter haben zu einer weiteren Festigung dieser Position beigetragen.<sup>[4]</sup> In Wirklichkeit ist aber das alleinige Vertrauen auf diese Strategie selbstbeschränkend, und trotz aller bisher erbrachten Ergebnisse werden naturgemäß Lücken bezüglich der Zusammensetzung und der Struktur von Polyolefinen existieren, weil der Pool an Molekülstrukturen für realistisch synthetisierbare und verwendbare Katalysatoren begrenzt ist. Als anschauliches Beispiel zeigt Abbildung 1 den Zusammenhang zwischen Struktur und Eigenschaft für einige vorwiegend isotaktische Polypropen (PP)-Materialien mit unterschiedlichen Anteilen stereodefekter *rr*-Triaden, die das Ergebnis unterschiedlicher Stereoselektivitäten bei der enantiofacialen Alkenkomplexierung und dem mitgeführten Ket-

[\*] Prof. L. R. Sita

Department of Chemistry and Biochemistry, University of Maryland, College Park, MD 20742 (USA)  
Fax: (+1) 301-314-9121  
E-Mail: lsita@umd.edu



**Abbildung 1.** Klassifizierung isotaktischer PP-Proben als steif-plastische Materialien, flexibel-plastische Materialien und thermoplastische Elastomere in Abhängigkeit von der Schmelztemperatur und der Konzentration an rr-Defekten der Stereoregularität. Wiedergabe mit Genehmigung nach Lit. [5].

tenwachstum durch Insertion sind. Diese Reaktionen werden durch eine Reihe nahe verwandter *ansa*-verbrückter einzentriger Metallocenkatalysatoren vermittelt, von denen einige in Abbildung 1 gezeigt sind.<sup>[5,6]</sup> Wie aus Abbildung 1 hervorgeht, lässt sich durch einfache Steigerung des Anteils an eingebauten Stereodefekten eine Verringerung der Kristallinität und eine Verbesserung der Elastizität erreichen, sodass PP-Materialien mehrerer Güteklassen mit unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften, die von steifen Kunststoffen über halbkristalline flexible Kunststoffe bis zu thermoplastischen Elastomeren reichen, mit einem einzigen Reaktionsprozess zugänglich sind, auch wenn dieser mehrere verschiedene Katalysatoren nutzt. Diese von De Rosa und Resconi durchgeführte Studie<sup>[5]</sup> demonstriert eindrucksvoll den derzeitigen Kenntnisstand über konfigurativ gespannte, *ansa*-verbrückte Metallocenkatalysatoren, die Mechanismen der Kettenfortpflanzung und die Zusammenhänge zwischen den Symmetrieeigenschaften der aktiven, propagierenden Spezies und der resultierenden stereochemischen Polyolefinmikrostruktur.<sup>[3]</sup> Außerdem geht aus Abbildung 1 hervor, dass kein Kontinuum aus Katalysatoren und PP-Materialien über den gesamten Übergangsbereich an Eigenschaften existiert, und es erscheint bei genauer Durchsicht der bisher verwendeten Katalysatorstrukturen auch nicht wahrscheinlich, dass viele

neue Strukturen ohne weiteres identifiziert und synthetisiert werden können, um die Lücken zu schließen.

Mit der Identifizierung *hoch effizienter und reversibler bimolekulare Gruppentransferprozesse* wurden vor kurzem neue fundamentale Entdeckungen gemacht. Diese Prozesse konkurrieren mit der Kettenfortpflanzung in einer Art und Weise, die erhebliche Auswirkungen auf die Polyolefinstruktur, die Zusammensetzung des Copolymers und die Molekulargewichtsindizes einschließlich der Polydispersität haben kann. Noch wichtiger ist, dass sich die Geschwindigkeiten dieser dynamischen Reaktionen zweiter Ordnung relativ zur Kettenfortpflanzung *pseudo*-erster Ordnung in Gegenwart eines Monomerüberschusses durch einen hohen Feinkörnigkeitsgrad extern kontrollieren lassen, sodass ein Beinahmekontinuum aus verschiedenen Polyolefinklassen mit unzähligen Varianten in einem einzigen Reaktionsvorgang und mit nur einem Katalysator durch unterschiedliche Anwendungen hergestellt werden kann.<sup>[7]</sup> Von Interesse war ferner die Einführung des schnellen und reversiblen (Polymethylgruppen)-Kettentransfers zwischen aktiven Übergangsmetallzentren und Hauptgruppenmetallalkylen. Diese können entweder als Mittel für einen Ortswechsel der Kette („chain-shuttling“) dienen, wenn zwei Arten einzentriger Koordinationskatalysatoren mit verschiedenen Comonomerspezifitäten verwendet werden,<sup>[8]</sup> oder als „Surrogat“ von Kettenwachstumspositionen, die die Kette in allen praktischen Anwendungen mit der gleichen Geschwindigkeit fortzupflanzen scheinen wie die aktiven Übergangsmetallspezies.<sup>[9–13]</sup> Diese Anwendungsform des reversiblen Gruppentransfers, bei der mehrere Äquivalente eines relativ billigen Hauptgruppenmetallalkyls eingesetzt werden, kann zudem eine realistische Umgehungslösung für die großtechnische Produktion von „Präzisionspolyolefinen“ durch lebende ZN-Polymerisationen bieten, da ansonsten die Polymerausbeute dadurch gedeckelt ist, dass nur eine Polymerkette pro Metallatom entsteht.<sup>[13–15]</sup> Auch wenn diese Ergebnisse sicherlich erst der Anfang sind, bilden sie insgesamt die Basis für neue „Ein-Katalysator-viele-Materialien“-Konzepte, die nächste logische Schritte auf dem Weg zur Weiterentwicklung von Polyolefinen sind. Dieser Kurzaufsatz soll eine kurze Zusammenfassung und einen Ausblick über die Einführung und Steuerung von dynamischen bimolekularen Gruppentransferprozessen bei der Koordinationspolymerisation von Ethen, Propen und 1-Alkenen geben. Für weiterführende Informationen sei auf mehrere ausgezeichnete Übersichten zur Entwicklung von homogenen Koordinationskatalysatoren<sup>[3]</sup> und von Katalysatoren für lebende ZN-Polymerisationen<sup>[14]</sup> sowie zum Stand der Technik bei neuen, mit diesen Katalysatoren hergestellten Präzisionsolefinen<sup>[15]</sup> verwiesen.



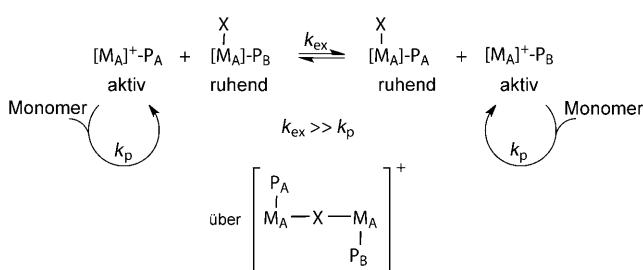
Lawrence Sita studierte Chemie an der Carnegie Mellon University (B.S. 1981) und promovierte 1985 am Massachusetts Institute of Technology bei Satoru Masamune. Nach Postdoc-Studien bei Richard Schrock und akademischen Positionen an der Carnegie Mellon University, dem California Institute of Technology und der University of Chicago wurde er 1999 als Professor für Chemie an die University of Maryland, College Park, berufen. Seine Forschungsinteressen gelten der molekularen Elektronik sowie der Organometall-, Polymer- und Oberflächenchemie und speziell der Entwicklung von Katalysatoren für die stereoselektive Koordinationspolymerisation und die Reduktion von elementarem Stickstoff.

## 2. Lebende degenerative Gruppentransfer-Koordinationspolymerisation

### 2.1. Programmierbarer Einbau von Stereodefekten

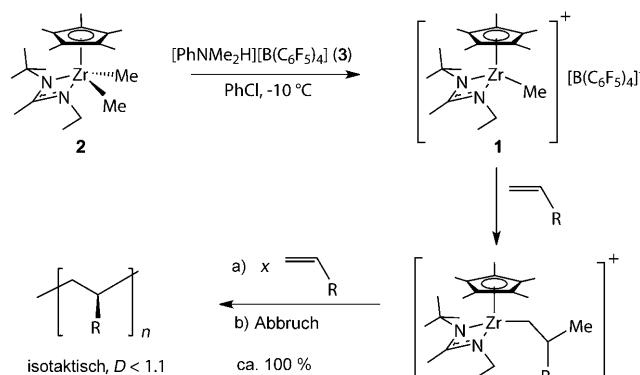
Sita und Mitarbeiter<sup>[16]</sup> schlugen einen Mechanismus der lebenden degenerativen Gruppentransfer-Koordinationspolymerisation vor und konnten diesen dann experimentell

nachweisen (Schema 1). Demnach erfolgt zwischen zwei Populationen von Übergangsmetallspezies, die bezüglich des Kettenwachstums aus „aktiven“ Fortpflanzungszentren und



**Schema 1.** Allgemeiner Mechanismus der degenerativen Gruppentransfer-Koordinationspolymerisation.  $M_A$  ist ein Übergangsmetallzentrum, das das Kettenwachstum vermittelt, wenn es nicht an die übertragbare Gruppe  $X$  ( $= \text{Me}$  oder  $\text{Cl}$ ) komplexiert ist;  $P_A$  und  $P_B$  sind die zugehörigen Polymergruppen mit den Kettenlängen A bzw. B. Man beachte die Abwesenheit eines Polymergruppenaustauschs bei diesem Mechanismus.

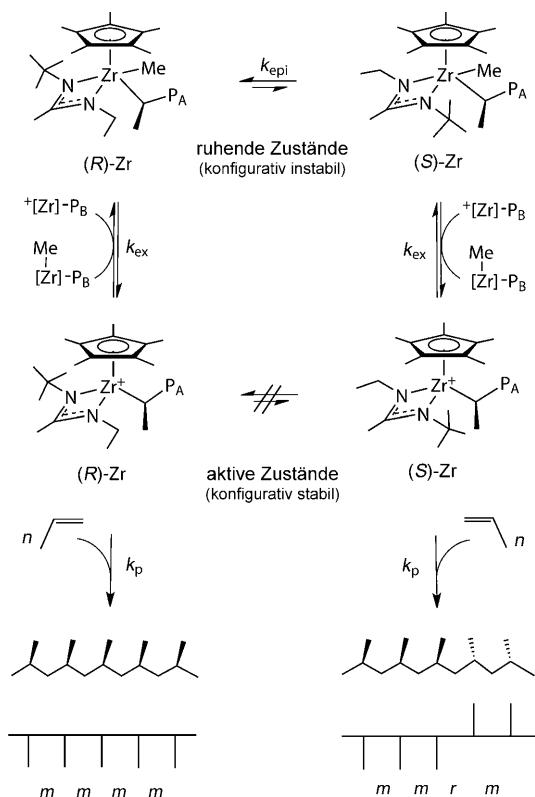
„ruhenden“ Zentren bestehen, ein reversibler Austausch über einen raschen (Nichtpolymeryl)-Gruppentransfer, insbesondere mit  $X = \text{Me}$  oder  $\text{Cl}$ . Dieser Vorschlag baut auf einem früheren Bericht auf, wonach das  $C_1$ -symmetrische kationische Monocyclopentadienylzirconiumamidinat  $[\text{Cp}^*\text{ZrMe}\{\text{N}(i\text{Bu})\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Et})\}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  ( $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ ) (**1**), das durch protolytische Monodemethylierung von neutralem  $[\text{Cp}^*\text{ZrMe}_2\{\text{N}(i\text{Bu})\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Et})\}]$  (**2**) mit der *stöchiometrischen* Menge des Borats  $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  (**3**) hergestellt wurde, die hoch stereoselektive (isotaktische) lebende ZN-Polymerisation von 1-Alkenen und nichtkonjugierten  $\alpha,\omega$ -Dienen aktiv katalysieren kann (Schema 2).<sup>[17]</sup> Die Überprüfung des vorgeschlagenen Mechanismus (siehe Schema 1) erfordert demnach einfach die Verwendung einer *substoichiometrischen* Menge des Borat-Cokatalysators **3** zur Aktivierung von **2** (d.h.,  $[\mathbf{2}]_0/[\mathbf{3}]_0 > 1.0$ ), sodass eine bekannte feste Anzahl metallgebundener Methylgruppen nach den ersten wenigen 1-Alkeninsertionen (d.h. nach vollständiger Initiierung von **1**) übrig bleibt. Von Bedeutung ist hierbei, dass diese



**Schema 2.** Bildung des  $C_1$ -symmetrischen Katalysators **1** und seine Verwendung in der hoch stereoselektiven (stereospezifischen) lebenden ZN-Polymerisation von 1-Alkenen.

Methylgruppen auf der Basis der mechanistischen Vorgaben in Schema 1 keinesfalls an einer Kettenfortpflanzung beteiligt sein können, sondern vielmehr frei an einem raschen und reversiblen bimolekularen Gruppentransfer zwischen den kationischen (aktiven) und den neutralen (ruhenden) Metallzentren teilnehmen. Wenn kein irreversibler Kettenabbruch stattfindet und die Geschwindigkeitskonstante für den Gruppenaustausch wesentlich größer ist als für die Kettenfortpflanzung, d.h.,  $k_{\text{ex}} \gg k_p$ , dann ist die durch  $D$  ( $= M_w/M_n$ )  $\approx 1 + (k_p/k_{\text{ex}})$  definierte Polydispersität des Molekulargewichts<sup>[18]</sup> für die erhaltenen Polyolefine sehr eng, und der mittlere Polymerisationsgrad,  $X_n$ , ist einfach umgekehrt proportional zur Anfangskonzentration des Präkatalysators **2**, der für eine bestimmte Monomermenge eingesetzt wird und unabhängig von der Anfangsmenge des verwendeten Borat-Cokatalysators **3** ist, solange  $[\mathbf{3}]_0 \neq 0$  gilt.<sup>[16]</sup> Eine weitere Konsequenz dieser Gesamtbedingungen ist, dass der teure Borat-Cokatalysator entgegen den Erwartungen tatsächlich nur in einer kleinen substöchiometrischen Menge benötigt wird, um durch lebende ZN-Polymerisation zu Präzisionsolefinen zu gelangen (siehe unten).

Eine Besonderheit des in Schema 1 vorgeschlagenen Mechanismus für den reversiblen degenerativen Gruppentransfer ist, dass kein deutliches Anzeichen für die Existenz der reversiblen Gruppentransferreaktion hervortreten sollte, solange die Geschwindigkeit für den Gruppentransferaustausch,  $\nu_{\text{ex}}$ , wesentlich größer ist als die Geschwindigkeit der Kettenfortpflanzung,  $\nu_p$  (d.h.,  $\nu_{\text{ex}} \gg \nu_p$ ). Allerdings wiesen im Fall der lebenden degenerativen Methylgruppentransfer-Koordinationspolymerisation mit dem  $C_1$ -symmetrischen Präkatalysator **2** die stereochemischen Mikrostrukturen der erhaltenen PP-Materialien eine deutlich höhere Häufigkeit an stereodefekten *mmrm*-Pentaden auf<sup>[19]</sup> als bei der hoch stereoselektiven (isotaktischen, *mmmm*) Kettenfortpflanzung, die bei vollständiger Aktivierung von **2** durch den Cokatalysator **3** stattfindet.<sup>[7, 16a, 17a]</sup> Dieser Verlust an stereochemischer Integrität bei der substöchiometrischen Aktivierung wurde auf die spektroskopisch nachgewiesenen Unterschiede der konfigurativen Stabilität zwischen den kationischen (aktiven) Metallzentren und den neutralen (ruhenden) Methyl-/Polymeryl-Metallzentren zurückgeführt (Schema 3). Während insbesondere die aktiven propagierenden Metallzentren über die gesamte Polymerisationszeit konfigurativ stabil bleiben, sind die ruhenden Metallzentren konfigurativ instabil gegenüber einer metallzentrierten Epimerisierung, die mit einer sehr kleinen Energieschwelle verbunden ist. Demzufolge ist die Geschwindigkeit der konfigurativen Epimerisierung von ruhenden Positionen,  $\nu_{\text{epi}}$ , größer als die des Methylgruppentransfers und sehr viel größer als die der Kettenfortpflanzung ( $\nu_{\text{epi}} > \nu_{\text{ex}} \gg \nu_p$ ). In der Praxis bedeutet dies, dass die Häufigkeit des Einbaus von stereodefekten *mmrm*-Pentaden in die stereochemische Polyolefinmikrostruktur direkt proportional zur Konzentration der ruhenden Metallzentren ist, die eine Epimerisierung eingehen. Für diese Annahme sprechen auch die Daten in Abbildung 2, wonach sich sehr viele neue stereochemische PP-Sorten mit sehr engen Polydispersitäten, die von steifen Kunststoffen über halbkristalline flexible Kunststoffe bis zu amorphen Materialien reichen, auf programmierte Weise herstellen lassen, indem

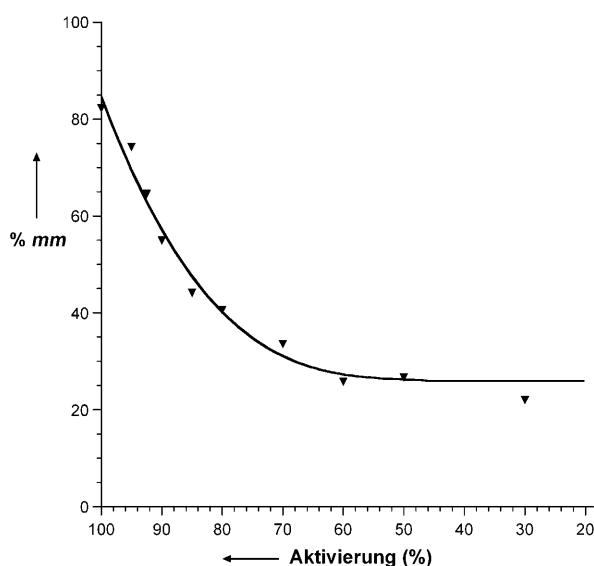


**Schema 3.** Mechanismus für den Einbau von Stereodefekten unter den Bedingungen des lebenden degenerativen Methylgruppentransfers.  $P_A$  und  $P_B$  sind wachsende Polymerketten,  $m$  und  $r$  stehen für die stereochemischen Beziehungen *meso* bzw. *racemisch* (*rac*) zwischen benachbarten Stereozentren des Polymergerüsts.<sup>[19]</sup> Die gezeigten relativen und absoluten Konfigurationen der Metallzentren und der Polymerketten dienen lediglich der Anschauung. Man beachte die Abwesenheit eines Polymethylgruppenaustauschs bei diesem Mechanismus.

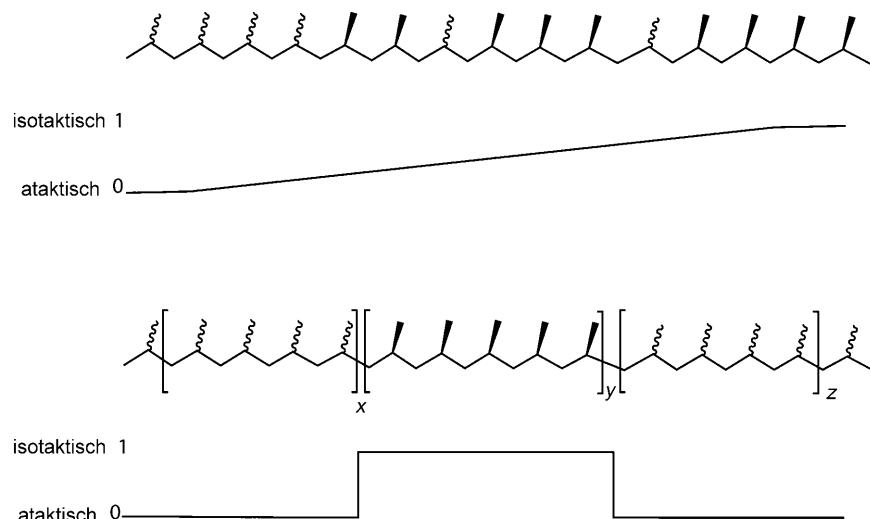
durch einfaches Anpassen des Anfangsniveaus der substöchiometrischen Aktivierung von **2** durch **3** kontrolliert Steodefekte eingebaut werden.<sup>[7a]</sup> Berücksichtigt man nun, dass die weitere Feinabstimmung einer bestimmten Mikrostruktur erreicht werden kann, indem man einfach das Lösungsmittelvolumen und damit die absoluten Konzentrationen aktiver und ruhender Spezies verändert, ist es vorstellbar, rasch ein Beinahmekontinuum (durchgezogene Linie in Abbildung 2) aus PP-Mikrostrukturen mit variierenden eingebrachten Steodefekten mit nur einem Katalysator herzustellen. Verglichen mit den erheblichen Syntheseanstrengungen, die ein „Ein-Katalysator-ein-Material“-Ansatz erfordert würde, verleiht die Leichtigkeit, mit der sich das Kontinuum aus Polyolefinklassen herstellen lässt, dem „Ein-Katalysator-viele-Materialien“-Konzept, das auf der externen Steuerung von dynamischen bimolekularen Prozessen basiert, ein ganz beträchtliches Potenzial.

## 2.2. Diskrete, isotaktisch-ataktische stereogradiente Polyolefine

Ein besonders interessanter Aspekt der lebenden degenerativen Methylgruppentransfer-Koordinationspolymerisation gemäß Schema 1 und 3 ist die Fähigkeit, die Häufigkeit des Einbaus von Steodefekten als Funktion der Zeit extern zu steuern und auf vielfältige Art direkt zu verändern, sodass eine große Bandbreite zuvor unbekannter Polyolefinmikrostrukturen zugänglich wird. So wurde bei Anwendung eines linear abnehmenden Gradienten ruhender Positionen, ausgehend von 60 % Anfangsaktivierung des Präkatalysators **2**, durch kontinuierliche Zugabe eines ganzen stöchiometrischen Äquivalents des Borat-Cokatalysators **3** das erste ataktisch-isotaktische stereogradiente PP-Material mit enger Polydispersität und der in Schema 4 (oben) graphisch dargestellten stereochemischen Mikrostruktur erhalten.<sup>[7a]</sup> Bemerkenswerterweise war dieses stereogradiente PP-Material stereochemisch homogen, wie  $^{13}\text{C}$ -NMR-Differenzspektren aliquoter Proben zeigten, die in bestimmten Zeitintervallen im Verlauf des Kettenwachstums entnommen wurden. Außerdem muss erwähnt werden, dass Berichte über stereogradiente Mikrostrukturen äußerst selten sind.<sup>[7a, 20]</sup> Im vorliegenden Fall lassen sich stereogradiente Polyolefine nur durch lebende ZN-Polymerisation wie den Kettentransfer herstellen; ein irreversibler Kettenabbruch wie in nicht-lebenden Systemen würde zu stereochemischer Heterogenität im isolierten Endprodukt führen. Letztendlich kann durch Programmieren verschiedener Neigungsprofile, wozu auch eine „Richtungsumkehr“ der Neigung durch selektive Methylierung der kationischen aktiven Positionen (siehe unten) gehört, und durch externe Zeitkontrolle über die lebende degenerative Methylgruppentransfer-Koordinationspolymerisation eine unbegrenzte Vielfalt neuer stereogradienter Polyolefinmaterialien konzipiert und synthetisiert werden, und – noch einmal sei es gesagt – das alles mit nur einem Katalysator!



**Abbildung 2.** mm-Anteil in % (am Triadengehalt laut  $^{13}\text{C}$ -NMR-Analyse der Steodefekte) von vorwiegend isotaktischen PP-Materialien als Funktion der Aktivierung (in %) des Präkatalysators **2** durch den Borat-Cokatalysator **3** unter identischen Polymerisationsbedingungen. Wiedergabe mit Genehmigung nach Lit. [7a].



**Schema 4.** Zusammensetzung programmierten diskreter stereochemischer Mikrostrukturen von ataktisch-isotaktischem stereogradiertem PP (oben) und ataktisch-isotaktisch-ataktischem Stereoblock-PP (unten).

### 2.3. Diskrete isotaktisch-ataktische Stereoblockpolyolefine

Die Synthese von diskreten isotaktisch-ataktischen Stereoblockpolyolefinen mit wohldefinierten Blockverknüpfungen und einstellbaren Blocklängen und Blockarchitekturen kann durch abwechselndes „Ein-“ und „Ausschalten“ des lebenden degenerativen Methylgruppentransfers als Funktion der Zeit auf programmierte binäre Weise erfolgen, indem kationische aktive Positionen partiell methyliert bzw. neutrale ruhende Positionen vollständig demethyliert werden, wie die schematische Darstellung des Konzentrationsprofils für die ruhenden Positionen zeigt (Schema 4, unten).<sup>[7b]</sup> Auf diese Weise wurde erstmals eine Klasse diskreter, stereochemisch homogener ataktisch-isotaktischer Stereoblock-PP-Materialien mit engen Polydispersitäten hergestellt. Diese Polymere besitzen erwünschte Elastomereigenschaften, die von der spezifischen Stereoblockarchitektur (d.h. Diblock, Triblock oder Tetrablock) abhängen. Beispielsweise betrug die Bruchdehnung eines frisch hergestellten 30-20-30-20 ataktisch-isotaktisch-ataktisch-isotaktischen Tetrablock-Stereoblock-Polypropylens ( $M_n = 172\,400$  Da;  $D = 1.19$ ) 1227 % bei einer Rückformung von 91 % nach dem Bruch. Dieses Material erwies sich aber nach einem ersten dehnungsinduzierten Tempern als außerordentliches Elastomer, das bei nachfolgenden Spannungs-Dehnungs-Zyklen mit einer Maximaldehnung von 250 % keine irreversible Verformung zeigte. Die höchste Bruchdehnung von 1530 % mit einer Rückformung von 70 % nach dem Bruch hatte allerdings ein frisch hergestelltes 30-40-30 ataktisch-isotaktisch-ataktisches Triblock-Stereoblock-Polypropylen ( $M_n = 167\,500$  Da,  $D = 1.19$ ). Damit existiert nun zweifellos das Potenzial, mit dem selben Katalysator eine unbegrenzte Vielfalt von Stereoblockarchitekturen zu entwickeln und zu synthetisieren, darunter auch solche, in denen sich die Architektur der stereo-modulierten Blockmikrostruktur und die Architektur von Blockcopolymer-Polyolefinen aus zwei oder mehr sequenziell polymerisierten Monomeren überlagern. Anders gesagt steigt

die Zahl der drei möglichen regiochemischen Permutationen eines ABC-Triblockcopolymers (ABC, BAC, ACB) durch den Einbau der ataktisch-isotaktischen Stereomodulation in die Mikrostruktur jedes Blocks nun drastisch auf 24 mögliche regio-stereochemische Permutationen [d.h. (i-A)(i-B)(i-C), (i-A)(i-B)(a-C), (i-A)(a-B)(i-C), (a-A)(i-B)(i-C), ..., (a-A)(a-C)(a-B)].

### 2.4. Degenerativer Chloridgruppentransfer

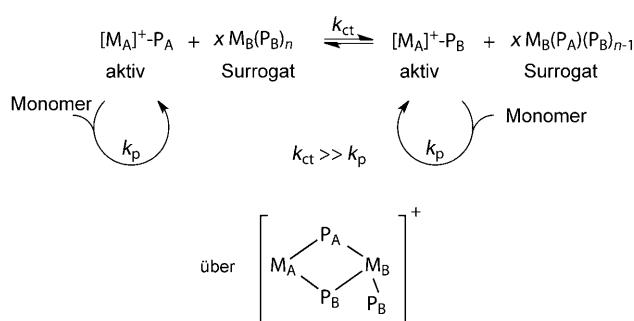
Bei den obigen Beispielen für die lebende degenerative Methylgruppentransfer-Koordinationspolymerisation wurde die intrinsische konfigurative Instabilität der ruhenden Metallzentren genutzt, um eine größere Bandbreite stereochemischer Polyolefinmikrostrukturen mit technologisch vielversprechenden physikalischen Eigenschaften zu erhalten. Interessant sind aber auch Vermutungen darüber, ob die unvollständige Aktivierung anderer bekannter Klassen von Übergangsmetall-Präkatalysatoren durch Hauptgruppenelement-Cokatalysatoren zu einer unvorhersehbaren Abnahme der Stereoselektivität im Verlauf von lebenden oder nicht-lebenden Koordinationspolymerisationen führen könnte, bei denen ähnliche degenerative Gruppentransferprozesse und konfigurative Instabilitäten der Metallzentren wirksam sein könnten. Wenn aber die aktiven und die ruhenden Positionen über die gesamte Polymerisationszeit konfigurativ stabil sind, könnte die reversible Inaktivierung über den Mechanismus des degenerativen Gruppentransfers (Schema 1) genutzt werden, um die benötigte Menge an einem teuren Hauptgruppenelement-Cokatalysator drastisch zu verringern – ohne Folgen für das gewünschte Maß an Stereokontrolle. Hierzu wurde das Konzept der lebenden degenerativen Gruppentransfer-Koordinationspolymerisation erfolgreich auf den raschen und reversiblen Chloridtransfer übertragen ( $X = Cl$  in Schema 1).<sup>[16b]</sup> Nach substöchiometrischer Aktivierung des eng verwandten Analogons  $[Cp^*Zr(Cl)(iBu)\{N-(tBu)C(Me)N(Et)\}]$  (4) durch chemoselektive Chloridabspaltung mit dem Borat-Cokatalysator  $[Et_3Si][B(C_6F_5)_4]$ <sup>[21]</sup> konnte die lebende degenerative Chloridgruppentransfer-Koordinationspolymerisation von 1-Alkenen stereospezifisch durchgeführt werden. Auch hier beruht der Erfolg des stereospezifischen Prozesses auf dem Umstand, dass nun sowohl die kationischen (aktiven) als auch die neutralen (ruhenden) Chlor- und Polymethyl-substituierten Metallpositionen während der Kettenfortpflanzung konfigurativ stabil sind. Interessant ist ferner, dass selbst bei Verwendung von nur 50 % der stöchiometrisch benötigten Menge des Hauptgruppenelement-Cokatalysators die Stereospezifität gleich hoch bleibt.

Insgesamt ist es äußerst bemerkenswert, dass eine so große und scheinbar unbegrenzte Reihe neuer stereochemischer Polyolefinmikrostrukturen nun routinemäßig mit einem einzigen Katalysator zugänglich ist, indem die konfigurative Instabilität (für  $X = Me$ ) oder Stabilität (für  $X = Cl$ ) von ruhenden Positionen genutzt wird, die an der lebenden dege-

nerativen Gruppentransfer-Koordinationspolymerisation von 1-Alkenen gemäß Schema 1 beteiligt sind.

### 3. Reversible Kettentransfer-Koordinationspolymerisation

Auch wenn die lebende degenerative Gruppentransfer-Koordinationspolymerisation den Zugang zu einem größeren Spektrum von Polyolefinmaterialien ermöglicht und die mit den teuren Hauptgruppenelement-Cokatalysatoren verbundene Kostenlast senkt – zwei wichtige Aspekte bei Kommerzialisierungsversuchen –, muss noch die entscheidende Einschränkung „eine Polymerkette pro aktives Metallatom“ für einen lebenden Prozess berücksichtigt werden. Diesbezüglich kann die Einführung eines ganz anderen reversiblen Gruppentransferprozesses in die lebende ZN-Polymerisation eine Lösung bieten.<sup>[13]</sup> Im einzelnen ist die in Schema 5 ge-



**Schema 5.** Reversible koordinative Kettentransfer-Polymerisation von Ethen und 1-Alkenen.  $M_A$  ist ein aktives propagierendes Übergangsmetallzentrum, und  $M_B$  ist eine inaktive Hauptgruppenmetallalkyl-/Polymeryl-Spezies, wobei  $n$  die Zahl äquivalenter Alkyl-/Polymerylsubstituenten angibt.  $P_A$  und  $P_B$  sind Polymerylgruppen mit den Kettenlängen A bzw. B.

zeigte koordinative Kettentransfer(CCT)-Polymerisation mit einem nicht-terminierenden, reversiblen Polymerylgruppentransfer zwischen aktiven Übergangsmetallzentren, die die Kette fortpflanzen, und kettenwachstumsinaktiven „Surrogat“-Hauptgruppenmetallalkylpositionen verbinden.<sup>[9–13]</sup> Nach diesem Schema können die inaktiven Metallpositionen nicht als „ruhend“ eingeordnet werden, weil es keinen Mechanismus gibt, über den sie jemals in das direkte Kettenwachstum durch Alkeninsertion in eine Metall-Kohlenstoff-Bindung eingreifen können. Wenn die Geschwindigkeiten für den Vorwärts- und Rückwärtskettentransfer,  $v_{ct}$ , jedoch wesentlich größer sind als die Geschwindigkeit der Kettenfortpflanzung,  $v_p$  (d.h.,  $v_{ct} \gg v_p$ ), dann scheinen die aktiven und die Surrogatmetallspezies die Kette mit der gleichen Geschwindigkeit fortzupflanzen. Unter diesen Bedingungen ist  $X_n$  für eine gegebene Menge an verbrauchtem Monomer umgekehrt proportional zur Gesamtpopulation anfangs vorhandener aktiver Übergangsmetallspezies und Surrogat-Hauptgruppenmetallalkylspezies, d.h.  $X_n = [\text{Monomer}]_0 / \{[\text{aktiv}]_0 + [\text{Surrogat}]_0\}$ . Verläuft die koordinative Kettentransferpolymerisation zudem lebend und ohne irreversiblen

Kettenabbruch infolge von  $\beta$ -Wasserstofftransfers, dann ist die Polydispersität der Polyolefinprodukte wieder durch  $D \approx 1 + (k_p/k_{ct})$  gegeben.<sup>[18]</sup> Wenn schließlich jede der anfangs vorliegenden Surrogat-Hauptgruppenmetallalkylpositionen mehrere äquivalente Alkylgruppen besitzt, die in gleicher Weise für einen Austausch zur Verfügung stehen, dann lässt sich basierend auf der Gesamtmenge  $x$  des zunächst eingesetzten Surrogat-Hauptgruppenmetallalkyls (relativ zum Übergangsmetallkatalysator) und der Zahl  $n$  äquivalenter Alkylgruppen, die sich an einem reversiblen Kettentransfer gemäß Schema 5 beteiligen können, die Ausbeute an polymerem Endprodukt beträchtlich steigern.

Die Anwendung von Hauptgruppenmetallalkylen wie Diethylzink ( $ZnEt_2$ ) als effektive Kettentransferreagentien zur Steuerung der Polyolefinmolekulargewichte während der ZN-Polymerisation von 1-Alkenen ist gut bekannt.<sup>[22]</sup> Eingehende Untersuchungen haben zudem ergeben, dass der Kettentransfer von Polymerylgruppen zwischen aktiven Fortpflanzungszentren und Hauptgruppenmetallalkylen reversibel sein kann.<sup>[23]</sup> Tatsächlich kann der dynamische Kettentransfer zur Bildung von isotaktisch-ataktischen Stereoblock-Polypropylenkomponenten in stereochemisch heterogenen Produktgemischen führen, wenn zwei Übergangsmetallkatalysatoren mit verschiedenen Stereospezifitäten gleichzeitig für die Polymerisation von Propen in Gegenwart von Hauptgruppenmetallalkyl-Cokatalysatoren eingesetzt werden.<sup>[23a,c–e]</sup>

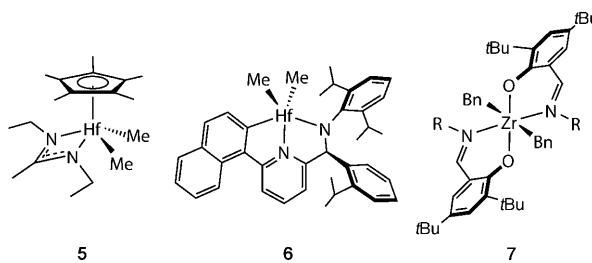
Eingehende Untersuchungen der entsprechend Schema 5 verlaufenden koordinativen Kettentransferpolymerisation stammen aus neuerer Zeit. Dabei ist allerdings entscheidend, dass sich erfolgreiche Nachweise der koordinativen Kettentransferpolymerisation von 1-Alkenen bis vor kurzem auf die kontrollierte *Oligomerisation* von Ethen beschränkten, deren pseudo-lebender Charakter auf die Stabilität der Polymerylgruppen an den Surrogat-Hauptgruppenmetallzentren zurückzuführen ist, die weniger zu Kettenabbrüchen durch  $\beta$ -Wasserstofftransfers auf das Metall oder das Monomer neigen.<sup>[9–12]</sup> In Tabelle 1 sind diese Untersuchungen sowie Angaben zu einigen bisher verwendeten Prækatalysatoren, Cokatalysatoren und Hauptgruppenmetall-Kettentransferreagentien zusammengefasst.<sup>[11c,12b]</sup>

Im Zusammenhang mit der Einführung einer echten lebenden koordinativen Kettentransferpolymerisation für ein gegebenes 1-Alken haben frühere Untersuchungen an nicht-lebenden Systemen auf die beträchtlichen Schwierigkeiten verwiesen, die mit der Erkennung der richtigen Kombinationen aus Prækatalysator, Cokatalysator, Kettentransferreagens und den für einen effektiven reversiblen Kettentransfer gemäß Schema 5 erforderlichen Polymerisationsbedingungen verbunden sind.<sup>[8a,11c]</sup> Es gab nur wenige, aber aussichtsreiche Versuche, die koordinative Kettentransferpolymerisation auch auf Propen und höhere Alkene anzuwenden.<sup>[23h,i]</sup> Anfang 2008 beschrieben Sita et al.<sup>[13]</sup> das erste definitive Beispiel für die lebende koordinative Kettentransferpolymerisation von Propen, bei der ein großer Molekulargewichtsbereich ataktischer Polypropylenmaterialien mit äußerst engen Polydispersitäten durch Umsetzung mit dem Hafniumkomplex  $[Cp^*HfMe_2\{N(Et)C(Me)N(Et)\}]$  (5) (Schema 6) als Prækatalysator und dem Borat-Cokatalysator 3 in Gegenwart

**Tabelle 1:** Präkatalysatoren für die koordinative Kettentransferoligomerisation von Ethen.

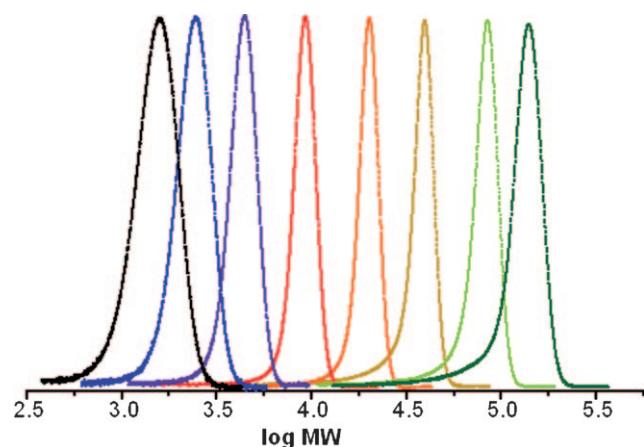
Präkatalysator	Lit.	Cokatalysator	Hauptgruppenmetallalkyl
	[9]	$[\text{Li}(\text{OEt}_2)_2]^+$	–
	[10d]	–	$\text{AlEt}_3$
	[11]	MAO <sup>[a]</sup>	$\text{ZnEt}_2$
	[12a]	$[\text{R}_2\text{NMeH}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	$(i\text{Bu}_2\text{Al})_2\text{O}$

[a] MAO = Methylaluminoxan.



**Schema 6.** Präkatalysatoren für die lebende koordinative Kettentransferpolymerisation von Ethen, Propen und 1-Alkenen (**5**)<sup>[13]</sup> und die Chain-shuttling-Copolymerisation von Ethen und 1-Octen (**6** und **7**).<sup>[8]</sup>

wechselnder Äquivalente des Surrogat-Hauptgruppenmetallalkyls  $\text{ZnEt}_2$  hergestellt werden konnte. Wie Abbildung 3 zeigt, findet tatsächlich ein hoch effizienter und reversibler Polymerylgruppentransfer entsprechend Schema 5 statt. Ein weiteres wichtiges Ergebnis dieser Untersuchung ist, dass die koordinative Kettentransferpolymerisation mit nur fünf Moläquivalenten  $\text{ZnEt}_2$  genauso effizient ist wie mit mehreren hundert Äquivalenten (Abbildung 3).<sup>[13]</sup> Ein so großer Bereich exakter Molekulargewichtskontrolle bei der koordinativen Kettentransferpolymerisation war zuvor nicht bekannt. Schließlich ging diese Studie auch auf die Frage ein, ob die Herstellung von Polyolefinen in größerem Maßstab über einen lebenden Prozess mit einer signifikanten Verrin-

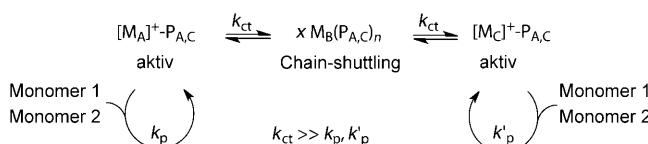


**Abbildung 3.** Molekulargewichtsverteilungen ataktischer PP-Proben, die unter den Bedingungen des lebenden koordinativen Kettentransfers mit **5** als Präkatalysator, **3** als Cokatalysator und  $\text{ZnEt}_2$  als Hauptgruppenmetallalkyl erhalten wurden. Die D-Werte für die ersten sieben Proben (von links nach rechts) liegen unter 1.1, für die letzte Probe beträgt der Wert 1.15. Die ersten sechs Proben wurden unter identischen Bedingungen mit abnehmenden Äquivalenten  $\text{ZnEt}_2$  relativ zu **5** hergestellt: 200, 100, 50, 20, 10, 5. Wiedergabe mit Genehmigung nach Lit. [13a].

gerung der benötigten Menge an einem Übergangsmetall-Präkatalysator gelingen kann. Tatsächlich konnten durch lebende koordinative Kettentransferpolymerisation auf der Basis des genannten Systems 60 g eines bestimmten oligomeren ataktischen Polypropylens mit  $M_n = 920$  Da ( $D = 1.10$ ) hergestellt werden, wobei die verwendete Menge an **5** um 99% gegenüber der Menge verringert wurde, die ohne einen reversiblen Kettentransfer benötigt wird.

#### 4. „Chain-Shuttling“-Koordinationspolymerisation

2006 beschrieben Arriola et al.<sup>[8a]</sup> bei Dow Chemical die Verwendung von  $\text{ZnEt}_2$  als effizientes „Chain-shuttling“-Reagens (CSA), das in einem kontinuierlichen Copolymerisationsprozess von Ethen und 1-Octen den Polymerylgruppentransfer zwischen zwei aktiven, aus den Präkatalysatoren **6** und **7** (siehe Schema 6) stammenden Übergangsmetallpositionen vermittelt. Wissenschaftliche und kommerzielle Bedeutung hat hierbei der Umstand, dass der in Schema 7 dargestellte Chain-Shuttling-Prozess die Möglichkeit zur Herstellung von Multiblockmaterialien wie Poly(ethen-*co*-1-octen) bietet, weil die beiden Arten aktiver Fortpflanzungszentren über unterschiedliche Fähigkeiten zum Einbau des 1-



**Schema 7.** Koordinative „Chain-shuttling“-Copolymerisation von Ethen und 1-Octen.  $\text{P}_A$  und  $\text{P}_C$  sind Polymerylgruppen mit unterschiedlichen Poly(ethen-*co*-1-octen)-Zusammensetzungen.<sup>[8]</sup>

Alkens verfügen. Nachdem zunächst in einer bestimmten Zeitspanne das Kettenwachstum mit geringem Einbau des Comonomers am aktiven Zentrum des Präkatalysators **6** stattgefunden hat, kann durch Ketten-Shuttling dieser Polymerylgruppe über das Hauptgruppenmetallalkyl-CSA zum aktiven Zentrum des Präkatalysators **7** und nach Wiederaufnahme des Kettenwachstums mit hohem Einbau des Comonomers eine Blockstruktur erhalten werden. Die mehrmalige reversible Wiederholung dieses Prozesses während der Polymerisation sorgt dafür, dass in das Polyolefinprodukt eine Multiblockarchitektur eingelagert ist. Anders als bei der bimodalen Verteilung, die ohne Chain-Shuttling-Reagens erhalten wird, sind *unimodale* Molekulargewichtsverteilungen für Poly(ethen-*co*-1-octen)-Materialien sichergestellt, weil die Chain-Shuttling-Geschwindigkeiten sehr stark mit der Kettenfortpflanzung über jedes der beiden aktiven Metallzentren konkurrieren.<sup>[8c]</sup> Schließlich belegt eine neuere Arbeit das kommerzielle Potenzial des reversiblen Chain-Shuttling für die Produktion von Polyolefin-Blockcopolymeren in größerem Maßstab. Hierfür verwendete die Arbeitsgruppe bei Dow Chemical nur den aus **6** erhaltenen Katalysator und ZnEt<sub>2</sub> als CSA in einem kontinuierlichen dualen Tandemreaktorprozess, mit dem verschiedene Poly(ethen-*co*-1-octen)-Blockzusammensetzungen aus unterschiedlichen Monomeranteilen in jedem Reaktor hergestellt wurden.<sup>[8b]</sup> Bei dieser kontinuierlichen Arbeitsweise mit nur einem Katalysator ist entscheidend, dass das CSA als temporärer „Platzhalter“ für die Polymerylketten während des Transports vom ersten zum zweiten Reaktor wirkt, wo das aktive Kettenwachstum durch Zugabe von weiterem Präkatalysator **6** wieder aufgenommen wird. Mit Blick auf das „Ein-Katalysator-viele-Materialien“-Konzept hat die Chain-Shuttling-Polymerisation mit zwei verschiedenen Katalysatoren sicherlich das Potenzial, neue Strukturen und Zusammensetzungen von Polyolefinen zu liefern, die über die herkömmlicheren „Ein-Katalysator-ein-Material“-Strategien nicht zugänglich sind.

## 5. Ausblick

Nach Jahrzehnten intensiver weltweiter Forschungen wird das Gebiet der homogenen einzentrischen Katalysatoren für die Alkenpolymerisation als „ausgereift“ betrachtet.<sup>[24]</sup> Auch wenn diese Bezeichnung vielleicht impliziert, dass es nur noch wenig Neues zu entdecken gibt, ist es in Wirklichkeit der Vorteil einer solchen Reife, dass kühne neue Richtungen vorgeschlagen und verfolgt werden können. Die Identifizierung und Nutzbarmachung von dynamischen bimolekularen Prozessen, die mit der Kettenfortpflanzung konkurrieren, können die Basis neuer „Ein-Katalysator-viele-Materialien“-Konzepte zur weiteren Entdeckung und Entwicklung von Polyolefinen bilden. Darüber hinaus ergibt sich die Perspektive, die Mechanismen, nach denen sich Präzisionsolefine unter lebenden Bedingungen herstellen lassen, kommerziell zu verwirklichen. Bezeichnenderweise lassen sich alle diese bis heute betrachteten bimolekularen Prozesse auf neue Koordinationskatalysatoren übertragen, die unterschiedliche Fähigkeiten im Hinblick auf die Struktur und die Zusam-

mensetzung von Polyolefinen haben, und hierbei werden sich wahrscheinlich Hochdurchsatz-Screeningmethoden als hilfreich für die rasche Untersuchung und Optimierung von Reaktionsparametern erweisen. Mit zunehmender Verfügbarkeit dieser Methoden und der technischen Ausstattung zur Unterstützung akademischer und industrieller Forschungsbestrebungen scheinen die Aussichten für die weitere Entwicklung des „Ein-Katalysator-viele-Materialien“-Konzepts gesichert zu sein. In dieser Hinsicht ist der Reifegrad, den das Gebiet der durch Koordinationspolymerisation von 1-Alkenen erhaltenen Polyolefine erreicht hat, der des „mittleren Alters“, und es steht noch ein langes Leben mit vielzähligen neuen Entdeckungen bevor.

*Ich danke der National Science Foundation (CHE-061794) für die Unterstützung sowie allen aktuellen und früheren Mitarbeitern, die zu den hier beschriebenen Forschungen beigetragen haben.*

Eingegangen am 5. Juni 2008

Online veröffentlicht am 29. Dezember 2008

Übersetzt von Dr. Kathrin-M. Roy, Langenfeld

- [1] a) A. Peacock, *Handbook of Polyethylene*, Marcel Dekker, Basel, **2000**; b) *Polypropylene Handbook*, 2. Aufl. (Hrsg.: N. Pasquini), Carl Hanser, München, **2005**; c) H. Knuutila, A. Lehtinen, A. Nummila-Pakarinen, *Adv. Polym. Sci.* **2004**, *169*, 13–27.
- [2] Einer Überschlagsrechnung zufolge würde das Volumen des 2005 produzierten Polyethylens (PE) und Polypropylens (PP) (ca. 110 Millionen Tonnen) ausreichen, um jedes Jahr 44 Polyolefinpyramiden mit der Größe der Cheops-Pyramide in Gizeh zu errichten; siehe: J. R. Severn, J. C. Chadwick, R. Duchateau, N. Friederichs, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 4073–4147.
- [3] a) H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mühlaupt, B. Rieger, R. M. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1255–1283; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1143–1170; b) G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, D. F. Wass, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 448–468; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 428–447; c) Sonderausgabe: *Chem. Rev.* **2000**, *100* (Hrsg.: J. A. Gladysz) (Frontiers of Metal-Catalyzed Polymerization); d) V. C. Gibson, S. K. Spitzmesser, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 283–315; e) V. Busico, R. Cipullo, R. Pellecchia, S. Ronca, G. Roviello, G. Talarico, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, *103*, 15321–15326; f) *Stereoselective Polymerization with Single-Site Catalysts* (Hrsg.: L. S. Baugh, J. M. Canich), CRC, New York, **2008**.
- [4] Siehe beispielsweise: a) T. R. Boussie, G. M. Diamond, C. Goh, K. A. Hall, A. M. LaPointe, M. K. Leclerc, C. Lund, V. Murphy, J. A. W. Shoemaker, U. Tracht, H. Turner, J. Zhang, T. Uno, R. K. Rosen, J. C. Stevens, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4306–4317; b) T. R. Boussie, G. M. Diamond, C. Goh, K. A. Hall, A. M. LaPointe, M. K. Leclerc, V. Murphy, J. A. W. Shoemaker, H. Turner, R. K. Rosen, J. C. Stevens, F. Alfano, V. Busico, R. Cipullo, G. Talarico, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3356–3361; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3278–3283.
- [5] C. De Rosa, F. Auriemma, A. Di Capua, L. Resconi, S. Guidotti, I. Camurati, I. E. Nifant'ev, I. P. Laishevsev, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 17040–17049.
- [6] a) I. E. Nifant'ev, I. Laishevsev, P. V. Ivchenko, I. A. Kashulin, S. Guidotti, F. Piemontesi, I. Camurati, L. Resconi, P. A. Klusener, J. J. H. Rijsemus, K. P. de Kloe, F. M. Korndorffer, *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, *205*, 2275–2291; b) L. Resconi, S. Guidotti, I. Camurati, R. Frabetti, F. Focante, I. E. Nifant'ev, I. P. Laishevsev, *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, *206*, 1405–1438.

- [7] a) M. B. Harney, Y. Zhang, L. R. Sita, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6286–6290; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6140–6144; b) M. B. Harney, Y. Zhang, L. R. Sita, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2460–2464; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2400–2404.
- [8] a) D. J. Arriola, E. M. Carnahan, P. D. Hustad, R. L. Kuhlman, T. T. Wenzel, *Science* **2006**, *312*, 714–719; b) P. D. Hustad, R. L. Kuhlman, D. J. Arriola, E. M. Carnahan, T. T. Wenzel, *Macromolecules* **2007**, *40*, 7061–7064; c) P. D. Hustad, R. L. Kuhlman, E. M. Carnahan, T. T. Wenzel, *Macromolecules* **2008**, *41*, 4081–4089.
- [9] a) J. F. Pelletier, A. Mortreux, X. Olonde, K. Bujadoux, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1980–1982; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1854–1856; b) T. Chenal, X. Olonde, J. F. Pelletier, K. Bujadoux, A. Mortreux, *Polymer* **2007**, *48*, 1844–1856.
- [10] a) J. S. Rogers, G. C. Bazan, *Chem. Commun.* **2000**, 1209–1210; b) G. C. Bazan, J. S. Rogers, C. C. Fang, *Organometallics* **2001**, *20*, 2059–2064; c) M. Ganesan, F. P. Gabbaï, *Organometallics* **2004**, *23*, 4608–4613; d) M. Ganesan, F. P. Gabbaï, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2313–2316; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2263–2266; e) M. Ganesan, F. P. Gabbaï, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5145–5149.
- [11] a) G. J. P. Britovsek, S. A. Cohen, V. C. Gibson, P. J. Maddox, M. van Meurs, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 507–509; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 489–491; b) G. J. P. Britovsek, S. A. Cohen, V. C. Gibson, M. van Meurs, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10701–10712; c) M. van Meurs, G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, S. A. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9913–9923.
- [12] a) W. P. Kretschmer, A. Meetsma, B. Hessen, T. Schmalz, S. Qayyum, R. Kempe, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 8869–8978; b) R. Kempe, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 2764–2773.
- [13] a) W. Zhang, L. R. Sita, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 442–443; b) W. Zhang, J. Wei, L. R. Sita, *Macromolecules* **2008**, *41*, 7829–7833.
- [14] G. W. Coates, P. D. Hustad, S. Reinartz, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2340–2361; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2236–2257.
- [15] a) G. J. Domski, J. M. Rose, G. W. Coates, A. D. Bolig, M. Brookhart, *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 30–92; b) K. Nomura, J. Liu, S. Padmanabhan, B. Kitayanan, *J. Mol. Catal. A* **2007**, *267*, 1–29.
- [16] a) Y. Zhang, R. J. Keaton, L. R. Sita, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9062–9069; b) Y. Zhang, L. R. Sita, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7776–7777; c) D. A. Kissounko, Y. Zhang, M. B. Harney, L. R. Sita, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 426–432; d) W. Zhang, L. R. Sita, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 439–447.
- [17] a) K. C. Jayaratne, L. R. Sita, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 958–959; b) K. C. Jayaratne, R. J. Keaton, D. A. Henningsen, L. R. Sita, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10490–10491; c) R. J. Keaton, K. C. Jayaratne, D. A. Henningsen, L. A. Koterwas, L. R. Sita, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6197–6198.
- [18] a) A. H. E. Müller, R. Zhuang, D. Yan, G. Litvinenko, *Macromolecules* **1999**, *32*, 2071–2074; b) A. H. E. Müller, D. Yan, G. Litvinenko, R. Zhuang, H. Dong, *Macromolecules* **2001**, *34*, 402–408.
- [19] V. Busico, R. Cipullo, *Prog. Polym. Sci.* **2001**, *26*, 443–533.
- [20] a) M. A. Buesa, V. Zhang, *Macromol. Symp.* **1995**, *95*, 287–292; b) Y. Miura, T. Shibata, K. Satoh, M. Kamigaito, Y. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16026–16027.
- [21] J. B. Lambert, S. Zhang, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 383–384.
- [22] Siehe z. B.: a) E. Agouri, C. Parlant, P. Mornet, J. Rideau, J. F. Teitgen, *Makromol. Chem.* **1970**, *137*, 229–243; b) T. Shiono, K. Yoshida, K. Soga, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1990**, *56*, 285–299; c) T. Shiono, H. Kurosawa, K. Soga, *Makromol. Chem.* **1992**, *193*, 2751–2761; d) N. N. Bhrianin, H. H. Brintzinger, D. Ruchatz, G. Fink, *Macromolecules* **2005**, *38*, 2056–2063; e) S. G. M. Pépin, J. R. Severn, C. E. Koning, J. C. Chadwick, *Macromol. Chem. Phys.* **2006**, *207*, 50–56, zit. Lit.
- [23] a) J. C. W. Chien, Y. Iwamoto, M. D. Rausch, W. Wedler, H. H. Winter, *Macromolecules* **1997**, *30*, 3447–3458; b) N. Naga, K. Mizunuma, *Polymer* **1998**, *39*, 5059–5067; c) J. C. W. Chien, Y. Iwamoto, M. D. Rausch, *J. Polym. Sci. Part A* **1999**, *37*, 2439–2445; d) C. Przybyla, G. Fink, *Acta Polym.* **1999**, *50*, 77–83; e) S. Lieber, H. H. Brintzinger, *Macromolecules* **2000**, *33*, 9192–9199; f) B. Quevedo-Sánchez, J. F. Nimmons, E. B. Coughlin, M. A. Henson, *Macromolecules* **2006**, *39*, 4306–4316; g) S. Hild, C. Cobzaru, C. Troll, B. Rieger, *Macromol. Chem. Phys.* **2006**, *207*, 665–683; h) A. Tynys, J. L. Eilertsen, J. V. Seppälä, E. Rytter, *J. Polym. Sci. Part A* **2007**, *45*, 1364–1376; i) F. Alfano, H. W. Boone, V. Busico, R. Cipullo, J. C. Stevens, *Macromolecules* **2007**, *40*, 7736–7738; j) siehe auch: K. Jayaratne, L. R. Sita, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10754–10755.
- [24] Zu einem eloquenten Kommentar siehe: V. Busico, *Macromol. Chem. Phys.* **2007**, *208*, 26–29.