

# Externe Regulation kontrollierter Polymerisationen

Frank A. Leibfarth, Kaila M. Mattson, Brett P. Fors, Hazel A. Collins und Craig J. Hawker\*

Externe Regulation · Funktionelle Polymere · Katalyse ·

Polymerisationen · Zeitliche Kontrolle

**D**urch Fortschritte bei Verfahren zur kontrollierten Polymerisation und die Entwicklung verlässlicher Postfunktionalisierungsmethoden stehen Chemikern heute Werkzeuge zur Verfügung, um Materialien nahezu jeglicher Art und Architektur herzustellen. Viele wichtige Herausforderungen in den Materialwissenschaften verlangen jedoch nicht nur die Herstellung funktioneller Polymere, sondern darüber hinaus auch einen gezielten Zugang zu spezifischen Eigenschaften dieser Materialien. Eine beeindruckende zeitliche und räumliche Polymerisationskontrolle beobachten wir in der Natur, wo die Bildung von Proteinen, Nukleinsäuren und Polysacchariden zur Regulation von Mehrkomponentensystemen beiträgt und die Homöostase aufrechterhält. Hier geben wir einen Überblick über vorhandene Strategien zur zeitlichen Kontrolle von Polymerisationen durch externe Stimuli, wie z. B. chemische Reagentien, elektrische Spannung, Licht und mechanische Kraft. Neueste Arbeiten veranschaulichen das beträchtliche Potential dieses noch jungen Gebiets und liefern einen Satz von Kriterien für zukünftige Strategien zur Regulation kontrollierter Polymerisationen.

## 1. Einleitung

Die fundiertesten Entwicklungen in der modernen Polymerchemie sind aus einer Kombination von Techniken zur kontrollierten Polymerisation und präzisen Funktionalisierung von Polymeren hervorgegangen. Diese „duale“ Strategie hat hochentwickelte Materialien mit Anwendungen in der Mikroelektronik, der Biotechnologie, im Energiesektor und im Militärbereich hervorgebracht, und wird dies auch in der Zukunft weiter tun. Beginnend vor fast zwei Jahrzehnten, ebnete die Einführung von Methoden der kontrollierten radikalischen Polymerisation (CRP)<sup>[1-3]</sup> den Weg zum rationalen Design von Polymeren mit vorhersagbaren Molekülen.

[\*] F. A. Leibfarth, K. M. Mattson, Dr. B. P. Fors, Dr. H. A. Collins, Prof. Dr. C. J. Hawker  
Dept. of Chemistry & Biochemistry, Materials, and Materials Research Laboratory  
University of California Santa Barbara  
MRL, MC 5121, Santa Barbara, CA 93106 (USA)  
E-Mail: hawker@mrl.ucsb.edu  
Homepage: <http://hawkergroup.mrl.ucsb.edu/>

gewichteten und engen Polydispersitäten, wie sie klassisch nur durch ionische Mechanismen zugänglich waren. CRP-Ansätze haben den Vorteil, viele funktionelle Gruppen zu tolerieren, sodass ein breiter Bereich von Monomeren eingesetzt werden kann. Damit bieten diese Methoden einen sehr leichten Zugang zu Copolymeren und sind in der Praxis einfach auszuführen.

Diese Techniken, sowie auch wichtige Varianten wie die organokatalytische Ringöffnungspolymerisation,<sup>[4]</sup> die Chain-Walking-Koordinationspolymerisation<sup>[5]</sup> und die Ringöffnungs metathesepolymerisation,<sup>[6]</sup> sind inzwischen gut etablierte Verfahren zur Herstellung wohldefinierter Polymere mit gezielter Steuerung der Identität und Platzierung funktioneller Gruppen und der Polymerarchitektur. Zudem haben Materialwissenschaftler durch die zunehmende Verschmelzung organischer Synthesemethoden mit der Polymerchemie<sup>[7]</sup> nun eine Reihe von verlässlichen Methoden zur Postfunktionalisierung dieser Polymermaterialien zur Verfügung, vor allem durch die Anwendung der robusten, effizienten und orthogonalen Klickchemie.<sup>[8]</sup>

In Anbetracht dieser leistungsfähigen Methoden zur Synthese von Polymeren mit nahezu unendlicher Vielfalt, Architektur und Funktionalität stellt sich die Frage, welche fundamentalen Innovationen Polymerchemiker überhaupt noch beisteuern können, um zur Lösung der großen Herausforderungen<sup>[9]</sup> in den Materialwissenschaften beizutragen. Inspiration hierzu bietet uns die Natur; so verlassen unsere Synthesemethoden im Vergleich zum Ribosom, das in der Lage ist, fehlerlose Polymere außerordentlich hoher Mole-

kulargewichte herzustellen, die zu vorprogrammierten Sekundär-, Tertiär- und Quartärstrukturen falten. Der vielleicht eindrucksvollste Teil dieses Syntheseapparats ist jedoch die Fähigkeit unseres Körpers, eine zeitliche und räumliche Kontrolle über diese Polymerisationen zu bewerkstelligen. Zum Beispiel werden Initiation, Kettenwachstum und Ver-



Frank Leibfarth (links) studierte Chemie und Physik an der University of South Dakota (B.S. 2008) und promoviert zurzeit mit NSF- und NDSEG-Stipendien bei Craig J. Hawker an der University of California. Seine Studien, für die er 2012 mit dem DSM Polymer Technology Award ausgezeichnet wurde, umfassen die Entwicklung von funktionellen makromolekularen und supramolekularen Systemen mittels hochentwickelter Synthesestrategien.

Hazel A. Collins (zweite von links) promovierte 2008 bei Professor Harry L. Anderson an der Oxford University (UK) über Zwei-Photonen-Farbstoffe für die photodynamische Therapie. Anschließend leitete sie ein Spin-out-Unternehmen, das sich mit der Entwicklung von Polymermembranen für Brennstoffzellen befasste, und schloss sich 2012 als Assistant Director für Technologie dem Dow Materials Institute an. Ihre Forschungen gelten der Entwicklung neuartiger Materialien an der Schnittstelle von organischer und Polymerchemie.

Craig J. Hawker (Mitte) studierte in Queensland (BSc 1984), promovierte in Cambridge (UK, 1988) und absolvierte ein Postdoktorat bei Professor Jean M. J. Fréchet in Cornell (1988–1990). 2005 wechselte er an das IBM Almaden Research Center an der University of California, Santa Barbara, wo er den Alan and Ruth Heeger Chair of Interdisciplinary Science innehat. Er ist außerdem Leiter des Materials Research Laboratory, Gründungsdirektor des Dow Materials Institute und Gastprofessor an der King Fahd University of Petroleum and Minerals. Seine Forschungen gelten der Polymerchemie und Nanotechnologie. Zu seinen Auszeichnungen gehören der 2013 ACS Award in Polymer Chemistry.

Kaila Mattson (zweiter von rechts), geboren und aufgewachsen in Hartland, Wisconsin, studierte Chemie an der University of South Alabama (B.S. 2011) und promoviert zurzeit bei Professor Craig J. Hawker an der University of California (NSF Graduate Research Fellow). Ihre Forschungen gelten der Entwicklung von Designprinzipien für die Synthese neuer Materialien, einschließlich Kohlenstofffasern und Unterwasserklebstoffen.

Brett P. Fors (rechts), geboren in Polson, Montana, studierte Chemie an der Montana State University (B.S., 2006) und promovierte 2011 am Massachusetts Institute of Technology bei Professor Stephen L. Buchwald über die Entwicklung von Pd-Katalysatoren für C–N-Kreuzkupplungen. Zurzeit absolviert er ein Postdoktorat (Elings Fellow) bei Professor Craig J. Hawker an der University of California, Santa Barbara, wo er sich mit neuen, durch Licht regulierbaren Polymerisationstechniken befasst.

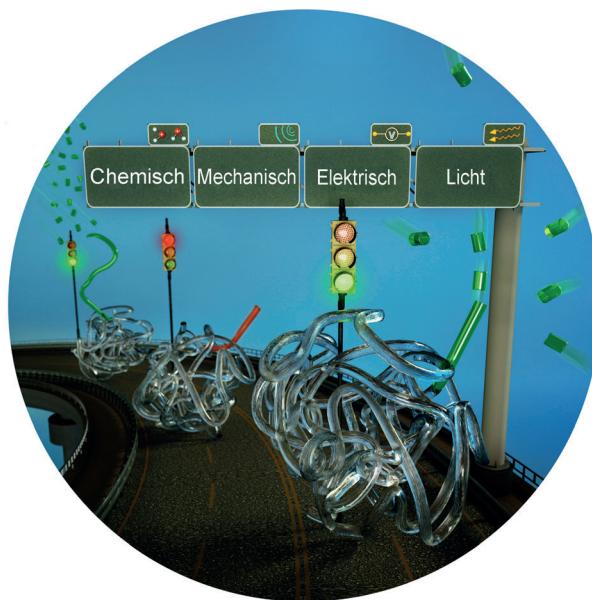
netzung des Actins, der wichtigsten Komponente der Zelle für mechanische Stabilität und gerichtete Bewegung, von über 100 Hilfsproteinen reguliert, die eine präzise Kontrolle über eine Vielzahl von Prozessen wie Membranpermeabilität, Zellreplikation und Zellmotilität bieten.<sup>[10]</sup>

Das Nachahmen jener räumlichen und zeitlichen Polymerisationskontrolle, wie sie von natürlichen Systemen erreicht wird, ist eine gewaltige Herausforderung für Polymerchemiker. Das Potential einer solchen Technologie versteht sich von selbst, man denke nur an die unzähligen Anwendungen einer (irreversiblen) zeitlichen Kontrolle über die Polymerinitiation. Diese scheinbar einfache Entwicklung hat milliardenschwere Industrien für Materialien wie Beschichtungen, Duoplaste, Schäume und Klebstoffe hervorgebracht. Auch hat diese Technologie ihren Weg in die Herstellung hochentwickelter Materialien wie photoheilende Dentalharze und in komplexe chipbasierte photolithographische Fertigungsprozesse gefunden.<sup>[11]</sup>

Eine reversible, *in situ* durchgeführte Polymerinitiation und -termination würde auf bereits verwirklichten Techniken der lebenden Polymerisation und der Postfunktionalisierung aufbauen und neue, innovative Anwendungen durch externe Kontrolle der Viskosität, der mechanischen Eigenschaften, der Struktur und der Funktion von Makromolekülen einführen. Die Entwicklung einer solchen Chemie würde es erlauben, funktionelle Einheiten in programmiertter Weise an diskreten Positionen entlang der Polymerkette anzubringen. Damit stünde die Möglichkeit zur Verfügung, die Sekundärwechselwirkungen von Polymerketten durch präzise Modifizierung ihrer Primärstruktur fein abzustimmen. Ferner hätte eine Verknüpfung räumlich und zeitlich kontrollierter Polymerisationen mit Konzepten wie Templating und Kompartimentalisierung das Potential, Mehrkomponentensysteme zu erschaffen, in denen zahlreiche Funktionen und/oder Reaktionen extern adressiert werden können, mit dem ultimatischen Ziel der Erschaffung vollständig selbstregulierender Systeme.

Mit dem Ziel, einen Satz von Kriterien für zukünftige Arbeiten auf diesem Gebiet zu erstellen, wollen wir in diesem Kurzaufsatz Prozesse betrachten, mit denen durch Reagenzienzusatz, elektrische Spannung, Licht oder mechanische Kraft Polymerisationen reversibel an- und ausgeschaltet werden können (Abbildung 1). In einem idealen System sollte die propagierende Polymerkette rasch zwischen einem aktiven und einem inaktiven Zustand geschaltet werden können und vollständig reversibel unter externer Stimulation sein. Darüber hinaus sollte der aktive Zustand die Eigenschaften einer lebenden Polymerisation aufweisen (geringste Kettenabbrüche und/oder Kettentransfers, linearer Anstieg des Molekulargewichts mit dem Umsatz und niedrige Polymerdispersität), das Schalten sollte nicht die Polymerisationsgeschwindigkeit beeinflussen, und das System sollte eine Vielfalt von Monomeren und funktionellen Gruppen tolerieren.

Die praktische Verwirklichung des Potentials einer räumlichen und zeitlichen Kontrolle der Polymerisation wird Expertise aus vielen klassischen chemischen Disziplinen benötigen, einschließlich der metallorganischen Chemie, der organischen Synthese, der Katalyse und der Polymerchemie. Das Nachahmen der von natürlichen Systemen realisierten



**Abbildung 1.** Zeitlich kontrollierte Polymerisationen können durch verschiedene Stimuli reguliert werden, um damit Polymerisationen reversibel zu starten und anzuhalten.

räumlichen und zeitlichen Polymerisationskontrolle bietet die Perspektive einer dynamisch gesteuerten Materialsynthese, die nicht nur Materialien mit verbesserten Eigenschaften zugänglich macht, sondern darüber hinaus neue Anwendungen für funktionelle Materialien erschließt.

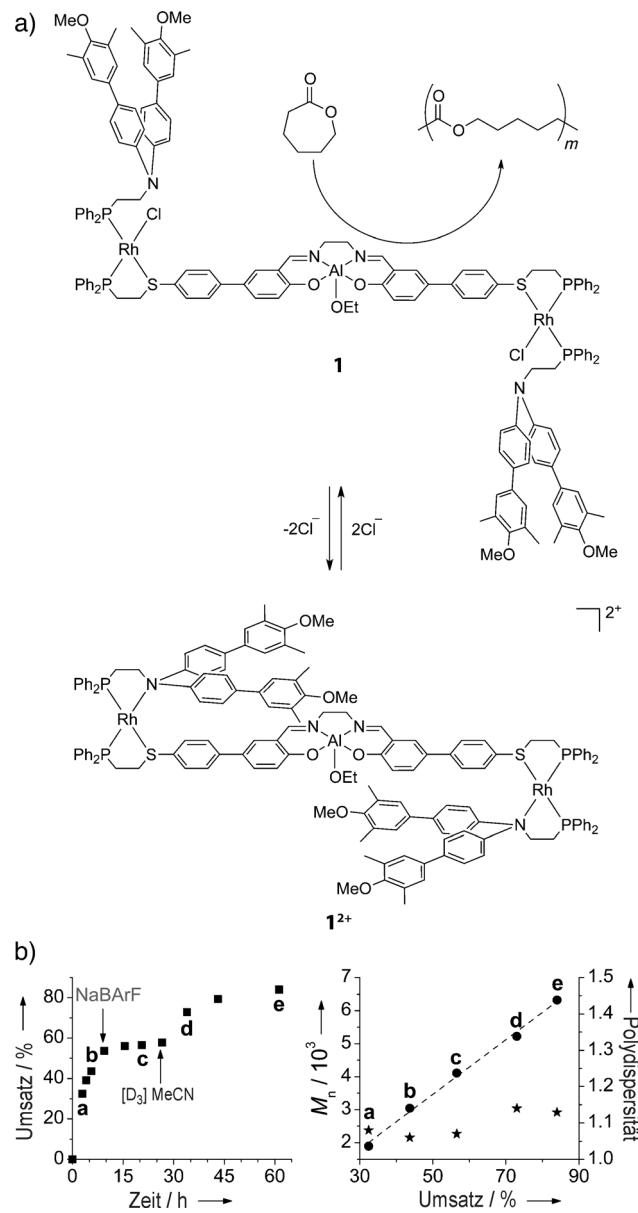
## 2. Spezifische externe Stimuli

## 2.1. Allosterische Kontrolle

Biologen haben lange darüber geforscht, wie lebende Systeme ihre reversible Kontrolle über die Synthese von Biopolymeren wie Polypeptiden, Polynukleotiden und Polysacchariden ausüben. Zum Beispiel erniedrigt die Bildung von mehrfach verzweigtem Polysaccharidglycogen aus Glucose den Blutglucosespiegel nach der Nahrungsaufnahme, wodurch Energie für Hungerphasen gespeichert wird. Das komplexe Kontrollsysteem der Glycogenbildung ist lebenswichtig, um die Vergiftung peripherer Gewebe bei längerer Überzuckerung oder bei Bewusstlosigkeit infolge von Unterzuckerung zu verhindern. Seit über 50 Jahren weiß man, dass Insulin die Glycogen-Synthase (das Enzym, welches das Glycogenpolymer verlängert) reguliert, der molekulare Mechanismus dieses Vorgangs blieb aber trotz intensiver Forschung kontrovers. Erst kürzlich konnte durch gentechnische Methoden schlüssig gezeigt werden, dass der hauptsächliche Mechanismus für die Aktivierung der Glycogen-Synthase die allosterische Bindung von Glucose-6-phosphat ist, dessen Bildung durch Insulin stimuliert wird.<sup>[12]</sup>

In der Natur ist die allosterische Kontrolle der Katalysatoraktivität durch die reversible Bindung eines Effektors an eine Stelle weit entfernt vom katalytisch aktiven Zentrum einer der zentralen Regulationsmechanismen von Enzymen. Die bekanntesten Beispiele synthetischer allosterischer Sys-

temen basieren auf Dimetallkatalysatoren, bei denen die Bindung des Effektors den Abstand zwischen zwei Metallzentren verändert und so die Reaktionsgeschwindigkeit modifiziert.<sup>[13–15]</sup> 2010 beschrieben Mirkin und Mitarbeiter das erste Beispiel für die allosterische Kontrolle eines Polymerisationskatalysators mithilfe ihres Ansatzes der schwachen Molekülbrücke (WLA; weak-link approach).<sup>[16]</sup> Die dreiteilige Architektur beruht auf einem  $\text{Al}^{\text{III}}$ -Salen-Polymerisationskatalysator, der über  $\text{Rh}^{\text{I}}$ -Komplexe mit aromatischen Gruppen verbunden ist (Abbildung 2). Die „offene“ Form (**1**) polymerisiert  $\epsilon$ -Caprolacton und erzielt eine vollständige Umwandlung nach 40 h bei 90 °C mit guter Kontrolle des



**Abbildung 2.** Der dreiteilige Komplex reguliert auf allosterische Weise die Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolacton, indem er zwischen der aktiven, „offenen“ Form 1 und der inaktiven, „geschlossenen“ Form  $1^{2+}$  reversibel schaltet. Die Produktbildung wurde durch  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und Gelpermeationschromatographie (GPC) zeitlich verfolgt. (Abdruck von Teil (b) mit Genehmigung aus Lit. [16]; Copyright AAAS.)

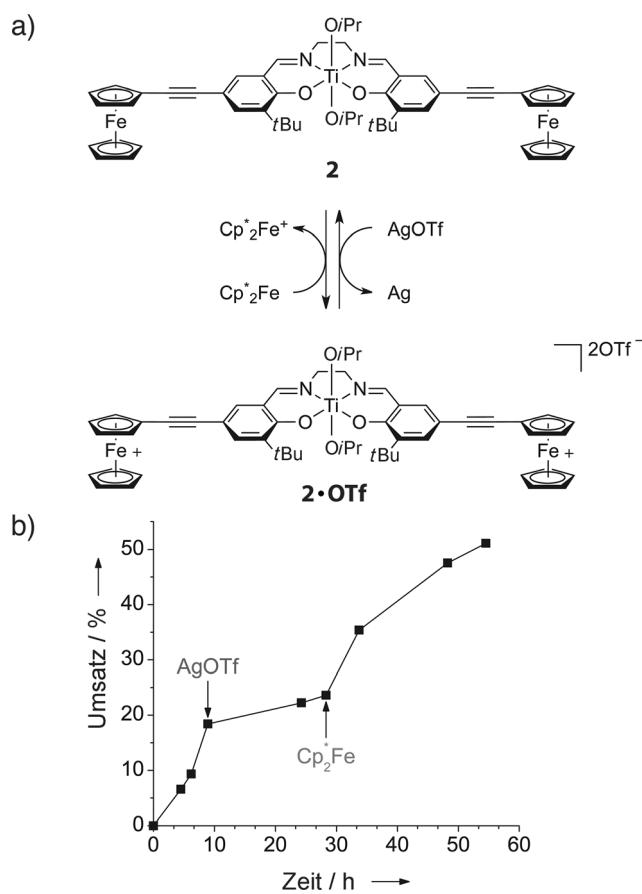
Molekulargewichts (PDI 1.10–1.20). Allerdings kann der Katalysator durch Zugabe von zwei Äquivalenten  $\text{NaBArF}$  ( $\text{BArF} = \text{Tetrakis}[3,5\text{-trifluormethylphenyl}]$ borat) oder  $\text{LiB}(\text{C}_6\text{F}_5)\cdot 4\text{Et}_2\text{O}$  vollständig deaktiviert werden. Das Additiv abstrahiert  $\text{Cl}^-$  vom  $\text{Rh}^1$ -Zentrum und wandelt den Komplex innerhalb von 20 min in seine „geschlossene“ Form (**1<sup>2+</sup>**) um. Der „geschlossene“ Komplex ist als Polymerisationskatalysator weitgehend inaktiv, weil sich die aromatischen Gruppen durch  $\pi$ -Stapelung ober- und unterhalb des Al-Salen-Komplexes anordnen und so den Zugang zum aktiven Zentrum blockieren. Es sollte erwähnt werden, dass sich der inaktive Zustand mit der Zeit in die aktive Form zurückverwandelt (ca. 7 % Umwandlung nach 100 h). Des Weiteren bleibt die lineare Abhängigkeit des Molekulargewichts ( $M_n$ ) vom Prozentsatz der Umwandlung nach dem Schließen und erneuten Öffnen der Struktur erhalten, was bestätigt, dass die Aktivität des Katalysators durch die allosterische Regulation nicht beeinträchtigt wird.

Diese Studie demonstriert die Tragfähigkeit des Konzepts der allosterischen Regulation. Durch sorgfältige Wahl des Katalysatorsystems, der blockierenden Gruppen und der allosterischen Effektoren können auch andere Polymerisationsprozesse kontrolliert werden, und eine Verwendung anderer Metalle als Rhodium könnte die allgemeine Anwendbarkeit dieses allosterischen Systems weiter befördern. Viele andere Architekturen, einschließlich supramolekularer Anordnungen, können ebenfalls für eine allosterische Regulation empfänglich sein. Ein noch eindrucksvolleres Ziel wäre die Verwendung kleiner Moleküle als allosterische Effektoren, die natürliche, selbstregulierende allosterische Systeme durch Rückkopplung mit Produktpolymeren oder Vorauskopplung mit Monomer oder Oligomersubstraten nachahmen.

## 2.2. Chemische Kontrolle

Neben der allosterischen Regulation, die auf der Bindung eines externen Effektors beruht, können auch reversible chemische Reaktionen eine zeitliche Kontrolle über die Polymerisation erlauben. Als erstes wurden redoxaktive Systeme genutzt, und eine Vielzahl von Polymerisationskatalysatoren wurde zum reversiblen Schalten zwischen zwei stabilen Oxidationszuständen mit unterschiedlichen katalytischen Effizienzen eingesetzt.<sup>[17–19]</sup>

Der erste redoxmodulierte Polymerisationskatalysator wurde 2006 durch Gibson, Long und Mitarbeiter beschrieben. Es handelt sich um einen  $\text{Ti}^{IV}$ -Salen-Komplex (**2**), in dem der Ligand symmetrisch von zwei Ferrocengruppen flankiert ist (Abbildung 3).<sup>[17]</sup> Die Ferrocengruppe wurde als redoxaktiver Schalter gewählt, weil es eine hoch reversible Redoxgruppe ist und ihre chemischen und elektronischen Eigenschaften gut verstanden sind. Obwohl sich die Ferroceneinheiten in einem gewissen Abstand zum katalytischen Metallzentrum befinden, katalysiert die neutrale Form des Komplexes, **2**, die Ringöffnungspolymerisation von *rac*-Lactid 30-mal schneller als die oxidierte Form **2-OTf**. Dies demonstriert, dass der Ligand einen elektronischen Effekt an das Metall weitergibt, ein Befund, der auch bei anderen Ti-Salen-Komplexen mit elektronenziehenden Gruppen beobachtet wurde.<sup>[20]</sup> Sowohl



**Abbildung 3.** Zeitlicher Verlauf des Umsatzes für die Polymerisation von *rac*-Lactid unter Redoxschaltung zwischen der neutralen, aktiven Form **2** und der weniger aktiven, oxidierten Spezies **2-OTf**. (Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [17]. Copyright 2006 American Chemical Society.)

**2** als auch **2-OTf** erzeugen eine einzelne ataktische Kette pro Metallzentrum, und die entstehenden Polymere haben Polydispersitäten unter 1.20, was eine gut kontrollierte Propagation belegt.

Die reversible Redoxkontrolle der *rac*-Lactid-Polymerisation gelang durch Zusatz von zwei Äquivalenten des Ein-Elektronen-Oxidationsmittels  $\text{AgOTf}$ , das die Polymerisation deutlich verlangsamt. Anschließende Zugabe von zwei Äquivalenten des Ein-Elektronen-Reduktionsmittels  $\text{Cp}_2^*\text{Fe}$  stellte die Aktivität des ursprünglichen Katalysators nahezu vollständig wieder her ( $k_{app} = 4.98 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ , vgl.  $k_{app} = 4.73 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  vor der Oxidation; Abbildung 3).<sup>[17]</sup> Allerdings kann die Polymerisation durch die Oxidation nicht vollständig gehalten werden, da sowohl die neutrale (**2**) als auch die oxidierte Form (**2-OTf**) des Ti-Salen-Komplexes *rac*-Lactid polymerisiert.

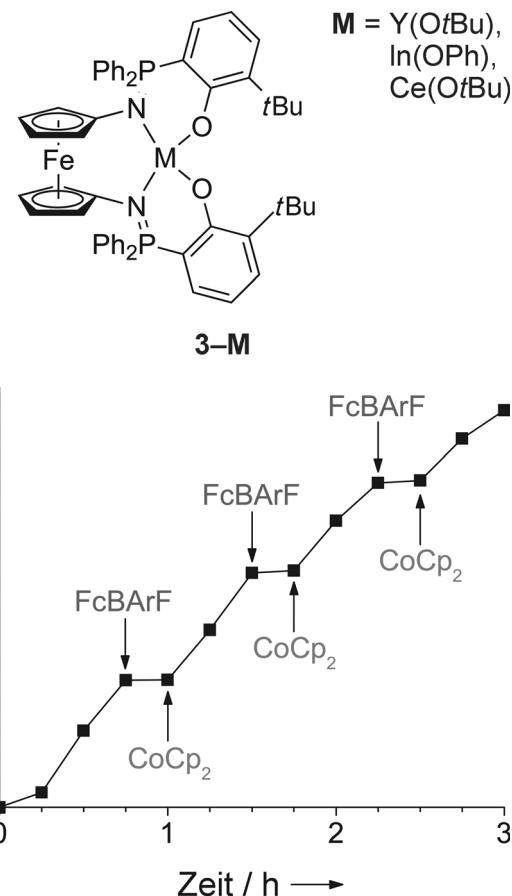
Mit dem Ziel, eine größere Redoxkontrolle zu entwickeln, untersuchten Diaconescu und Mitarbeiter eine Serie von Lactid-Polymerisationskatalysatoren basierend auf dem redoxaktiven Phosfen-Liganden **3-M**.<sup>[18,19]</sup> Ähnlich wie **2** enthält auch der Phosfen-Ligand eine Ferrocengruppe. Je nachdem, ob Yttrium,<sup>[18]</sup> Indium<sup>[18]</sup> oder Cer<sup>[19]</sup> als katalytisch aktives Zentrum fungieren, wird entweder der Ferrocen-Ligand oder das aktive Metallzentrum beim Zusatz des oxi-

dierenden Reagens Ferroceniumtetrakis(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)borat (FcBArF) oxidiert. Die anschließende Reduktion durch  $\text{CoCp}_2$  überführt den Katalysator wieder in seinen ursprünglichen Zustand.

Im Fall des Yttrium-*tert*-butoxid-Phosphenkomplexes **3-Y·BArF** <sup>[18]</sup> erzeugt die Reaktion mit einem Äquivalent FcBArF binnen Minuten die oxidierte Form **3-Y·BArF**. XANES (Röntgenabsorptions-Nähkantenstruktur) und Mößbauer-Spektroskopie weisen darauf hin, dass Ferrocen die redoxaktive Gruppe ist. Die relativen Polymerisationseffizienzen der beiden Formen wurden bei Raumtemperatur in Gegenwart von 100 Äquivalenten L-Lactid in THF verglichen. Während der neutrale Komplex 74% Umsatz in 3 h erreichte, wurde mit der oxidierten Form keine Umsetzung beobachtet. Die Inaktivität der oxidierten Form ermöglichte ein Anhalten der Polymerisation durch den Zusatz von FcBArF. Durch den Zusatz von 1 Äquivalent des Reduktionsmittels  $\text{CoCp}_2$  konnte der oxidierte Komplex innerhalb von Minuten wieder in seine neutrale Form zurückverwandelt werden. Die Polymerisation lief mit gleicher Geschwindigkeit wie vor der Oxidation weiter, und der PDI des Produkts lag unter 1.06, was bedeutet, dass die Polymerisation während des Umschaltens kontrolliert blieb. Drei aufeinanderfolgende Zyklen von Oxidation und Reduktion konnten durchgeführt werden (Abbildung 4), was nochmals veranschaulicht, wie durch die sorgfältige Wahl des externen Oxidations- und Reduktionsmittels eine kontrollierte Polymerisation reversibel an- und ausgeschaltet werden kann.

Eine faszinierende Eigenschaft dieses Systems ist, dass beträchtliche Veränderungen des Polymerisationsverhaltens beobachtet werden, wenn im Phosphenkomplex das Yttrium-*tert*-butoxid gegen Indiumphenoxid ausgetauscht wird.<sup>[18]</sup> Mößbauer-Spektroskopie ergab abermals, dass die Ferrocengruppe die redoxaktive Spezies ist. Sowohl das neutrale **3-In** als auch die oxidierte Form **3-In·BArF** polymerisieren L-Lactid oder  $\epsilon$ -Caprolacton nur langsam. In der Polymerisation von Trimethylencarbonat war das oxidierte **3-In·BArF** die aktiver Spezies und erreichte 49% Umsatz in 24 h (im Vergleich zu 2% Umsatz durch **3-In**). Anders als beim Yttriumkomplex führte ein Erhöhen der elektronenziehenden Eigenschaften des Liganden durch Oxidation des Ferrocens zu einem Anstieg der Polymerisationsgeschwindigkeit. Das gegensätzliche Umschaltverhalten der Yttrium- und Indiumkomplexe demonstriert auf eindrucksvolle Weise das Ausmaß an Regulation, das in diesen chemisch kontrollierten Systemen über die Redoxaktivität der Ferrocengruppe erreicht werden kann.

Diaconescu und Mitarbeiter stellten außerdem eine  $\text{Ce}^{III}$ -Salen-Spezies her, die in der Umsetzung von L-Lactid ungefähr achtmal langsamer war als der analoge Phosphenkomplex, bei geringfügig höherem PDI (1.34 bei 93% Umsatz).<sup>[19]</sup> Der  $\text{Ce}^{IV}$ -Salen-Komplex, der durch Oxidation mit FcBArF erzeugt wurde, war ebenfalls inaktiv in der Polymerisation von L-Lactid, sodass eine reversible, in situ durchführbare Redoxkontrolle der Polymerisation gelang. Die Aktivität vor und nach der Oxidation/Reduktion war nahezu gleich ( $k_{app} = 1.96 \times 10^{-2}$ ;  $1.73 \times 10^{-2}$ ), allerdings war der PDI des Produkt-polymer (1.73 bei 90% Umsatz) dann höher, wenn der Oxidationszustand des Cers nicht verändert wurde, was auf



**Abbildung 4.** Redoxaktive Polymerisationskatalysatoren auf der Basis von Phosphen **3** [ $\text{M} = \text{Y}(\text{OtBu})$ ,  $\text{In}(\text{OPh})$  oder  $\text{Ce}(\text{OtBu})$ ]. Zeitlicher Verlauf des Umsatzes der kontrollierten Polymerisation von L-Lactid mit [ $\text{M} = \text{Y}(\text{OtBu})$ ]. Das System wurde durch Oxidation mit FcBArF und Reduktion mit  $\text{CoCp}_2$  dreimal in situ geschaltet. (Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [18]. Copyright 2011 American Chemical Society.)

einen gewissen Verlust an Polymerisationskontrolle durch das Redoxschalten hindeutet. Die Cer-Phosphen- und Cer-Salen-Komplexe demonstrieren, dass der Ligand auch dann eine entscheidende Komponente des Systems ist und einen ausgeprägten Einfluss auf die katalytische Aktivität hat, wenn er nicht direkt an der Redoxreaktion des Metalls teilnimmt.

Diese Ergebnisse demonstrieren, dass die externe chemische Modulation eine effektive Methode zur Regulierung von Ringöffnungspolymerisationen in situ ist. Eine der wichtigsten Erkenntnisse dieser Studien ist die eindeutige Korrelation zwischen Katalysatordesign und -aktivität. Die Einführung eines hoch reversiblen Redoxschalters, wie z.B. Ferrocen, in den Liganden ermöglicht das reversible Schalten zwischen zwei stabilen Oxidationszuständen, während die Art des Metallzentrum ebenfalls eine wichtige Rolle spielt. Die Entwicklung neuer Systeme bietet Perspektiven für eine effektive Polymerisationskontrolle über die Wahl des Katalysatorsystems, des Oxidations- und Reduktionsmittels und des Monomers. Zukünftige Studien werden unter anderem der Erforschung von Lanthanoiden als redoxaktivem Metall gelten. In diesem Fall trägt die 4f-Valenzschale nur geringfügig zur Bindung bei, und der Wechsel des Redoxzustands hat,

anders als bei Übergangsmetallen, einen hauptsächlich elektrostatischen Einfluss auf die Koordinationssphäre des Komplexes.

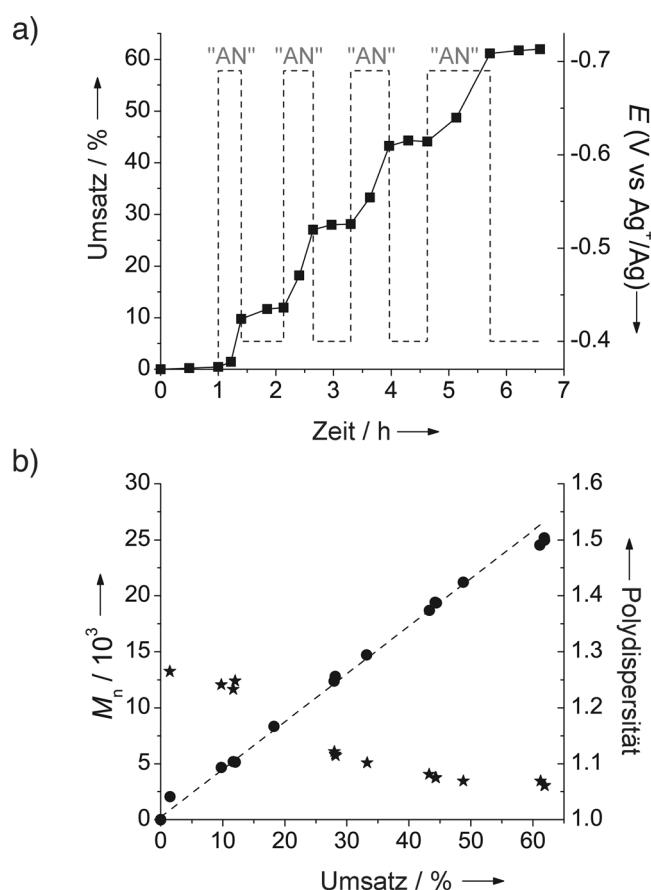
### 2.3. Elektrochemische Kontrolle

Die Verwendung elektrochemischer Stimuli bietet eine Reihe von Vorteilen für die Polymerisationskontrolle, z.B. Verträglichkeit mit funktionellen Gruppen und leicht justierbare Parameter zur Einstellung der Polymerisationsgeschwindigkeit. Andere Vorteile sind die Orthogonalität zwischen elektrochemischen Bedingungen und vielen verbreiteten Polymerisationsstrategien, z.B. radikalischen Prozessen, und die einfache Automatisierung elektrochemischer Zellen.

Matyjaszewski und Mitarbeiter berichteten kürzlich über die erste elektrochemisch vermittelte kontrollierte radikalische Polymerisation.<sup>[21]</sup> Der beschriebene Prozess basiert auf einer Atomtransferradikalpolymerisation (ATRP), die eine reversible Oxidation einer katalytischen Cu<sup>I</sup>-Spezies zur Bildung eines Alkyradikals beinhaltet. Die anschließende Reduktion der Cu<sup>II</sup>-Spezies regeneriert Cu<sup>I</sup> und bricht das Wachstum der Polymerkette ab. Ein solcher Mechanismus ist für eine elektrochemische Kontrolle ideal geeignet,<sup>[22]</sup> da das System anfänglich mit einer katalytischen Menge des luftstabilen Cu<sup>II</sup> beladen werden kann. Die Anwendung eines kathodischen Stroms reduziert dann den Katalysator zum aktiven Cu<sup>I</sup>, der die Polymerisation startet. Die erneute Oxidation des Komplexes durch einen anodischen Strom ergibt die katalytisch inaktive Cu<sup>II</sup>-Spezies und hält die weitere Polymerbildung an.

Der resultierende elektrochemische Prozess ist effizient: Die Anwendung eines kathodischen Stroms auf ein System bestehend aus Initiator, Monomer, einem Aminliganden und Cu<sup>II</sup> ergibt 80 % Monomerumsatz in nur 2 h.<sup>[21]</sup> Die Polymerisation zeigte all die Merkmale eines lebenden Prozesses, einschließlich einer linearen Beziehung zwischen  $M_n$  und dem Umsatz, einer guten Übereinstimmung zwischen theoretischen und erhaltenen Molekulargewichten und einem niedrigen PDI. Darüber hinaus änderte sich die Polymerisationsgeschwindigkeit mit der angelegten Spannung. Negativere Potentiale erhöhten die Polymerisationsgeschwindigkeit, während zugleich die Merkmale einer lebenden Polymerisation beibehalten blieben. Die Leistungsfähigkeit der elektrochemisch vermittelten ATRP (eATRP) zeigt sich am eindrucksvollsten in der zeitlichen Kontrolle der Polymerisation. So gelingt durch Kreisführung des Potentials das Umschalten zwischen der Bildung von Cu<sup>I</sup> an der Elektrode (Polymerisation) und der Bildung von Cu<sup>II</sup> (keine Polymerisation) (Abbildung 5).

Die eATRP erfüllt viele der Kriterien eines idealen Systems für die zeitliche Polymerisationskontrolle. Der Prozess schaltet effizient und reversibel zwischen einem aktiven und einem inaktiven Zustand, besitzt im aktiven Zustand die Merkmale einer lebenden Polymerisation und sollte auf eine breite Vielfalt von Monomeren anwendbar sein – obgleich bisher nur über die Polymerisation von Acrylaten und Methacrylaten berichtet wurde.<sup>[21,23]</sup> Herausforderungen für die Zukunft beinhalten eine Verbesserung der langsamen An-



**Abbildung 5.** a) Zeitliche Kontrolle einer eATRP durch An- und Ausschalten der Polymerisation in Antwort auf die angelegte Spannung. b) Das System behält bei der Umschaltprozedur die Merkmale einer lebenden Polymerisation bei. (Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [21]; Copyright AAAS.)

sprechzeit der Deaktivierung der Polymerisation; das beschriebene System benötigt 20 min, bis nach Spannungsänderung die Polymerisation vollständig anhält. Ferner ist die Arbeitsweise des gegenwärtigen System auf eine elektrochemische Zelle beschränkt, sodass bei der Aufskalierung von Reaktionen Probleme im Zusammenhang mit dem Stofftransport zur Arbeitselektrode zu erwarten sind. Dies erschwert das Herstellen einer zugleich zeitlichen und räumlichen Kontrolle der Polymerisation.

### 2.4. Photochemische Kontrolle

Von den verschiedenen Stimuli, die zur Kontrolle der reversiblen Aktivierung und Deaktivierung von Polymerisationen eingesetzt werden, bieten die inhärenten Eigenschaften des Lichts die meisten der erforderlichen Merkmale eines idealen Systems. Licht ist ein nichtinvasives „Reagens“, das die Möglichkeit zur sowohl räumlichen als auch zeitlichen Kontrolle der Polymerisation bietet. Zusätzlich zum reinen An- und Ausschalten der Polymerisation ermöglicht die Anwendung von Licht auch die präzise Steuerung der Reaktionskinetik durch die Modulation der Strahlungsintensität.

Die bekannten Vorteile von Licht als Stimulus zeigen sich in vielen praktischen und wichtigen Prozessen, wie z. B. der UV-Photoheilung oder der Photolithographie, beides Techniken, die aus photoinitierten radikalischen und kationischen Polymerisationen hervorgegangen sind.<sup>[24]</sup> Der gute Kenntnisstand im Bereich photochemischer Prozesse trägt sicher ebenfalls zum Anwendungspotential photochemisch kontrollierter Polymerisationen bei. Gegenwärtige Ansätze haben jedoch die fundamentale Einschränkung, dass die Bestrahlung mit Licht lediglich für den Initiationsschritt des Polymerisationsprozesses genutzt wird. Erste Strategien, die über diesen einfachen Prozess hinausgehen, umfassen die Verwendung von Licht zur Aktivierung des Monomers,<sup>[25,26]</sup> des Polymerkettenendes<sup>[27]</sup> und eines Katalysators.<sup>[28]</sup>

Manners und Mitarbeiter berichteten über kontrollierte anionische Polymerisationen durch Monomer-Aktivierung. Schlüsselkomponente des Prozesses war ein Si-verbrücktes Ferrocenophan-Monomer (Abbildung 6).<sup>[25,26]</sup> Die Bestrahl-

ist diese Strategie der photochemischen Monomer-Aktivierung vielversprechend, und die Entwicklung anderer aktiverbarer Monomere ist eine klare Perspektive für zukünftige Forschungen.

Die Photoaktivierung des Polymerkettenendes ist ein präparativ einfacherer Ansatz. Lichtempfindliche Alkoxyamine für die Nitroxid-vermittelte radikalische Polymerisation,<sup>[29–32]</sup> Iniferter (Initiator-Transferreagens-Abbruchreagens)<sup>[33]</sup> und Dissoziations/Kombinations(DC)-Reagentien<sup>[34]</sup> wurden als mögliche Mittel zur Kontrolle radikalischer Polymerisationen entwickelt. Lichtaktivierte Alkoxyamine sind dabei zwar vielversprechend, erbrachten bisher aber kein System für kontrollierte Polymerisationen. Ein verwandtes System, das ebenfalls erhebliches Potenzial besitzt, ist die Photolyse von Organotellur-funktionalisierten Polymeren, obwohl bisher keine dynamischen Eigenschaften beschrieben wurden.<sup>[35,36]</sup>

Iniferter- und DC-Polymerisationen, die ursprünglich von Otsu<sup>[33]</sup> und Braun<sup>[34]</sup> erforscht wurden, beruhen auf der homolytischen Spaltung eines Initiators in zwei Radikalspezies bei der Bestrahlung mit UV-Licht (Abbildung 7). In diesem

### Ketteninitiierung

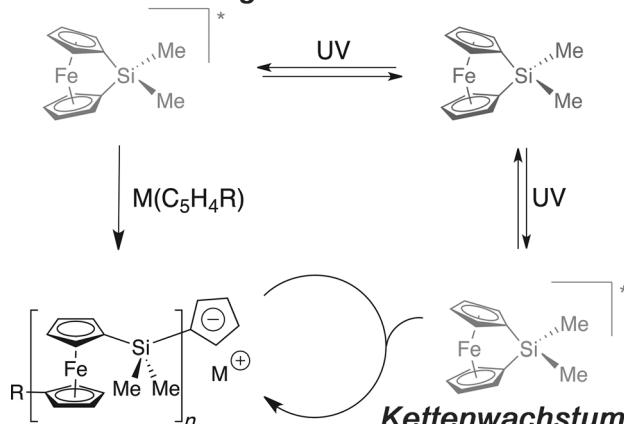
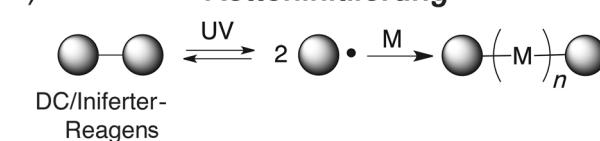


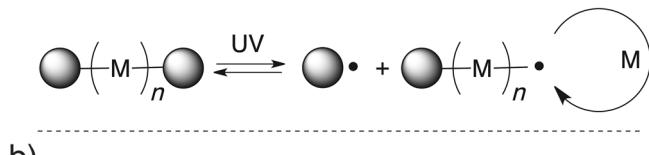
Abbildung 6. Monomeraktivierung: anionische Polymerisation von Si-verbrückten Ferrocenophanen, vermittelt durch Anregung der Monomere mit UV-Licht.

lung dieses cyclischen Monomers mit UV-Licht induziert einen angeregten Zustand, in dem die Fe-Cyclopentadienyl(Cp)-Bindung selektiv geschwächt ist, sodass ein Cp-Ligand durch einen schwachen nukleophilen Initiator (NaCp) verdrängt werden kann. Dieser Initiationsvorgang erzeugt ein anionisches Cp-Kettenende, das dann durch Bindung weiterer angeregter Monomere propagieren kann. Das Kettenwachstum setzt sich fort, solange die cyclischen Monomere durch kontinuierliche Bestrahlung angeregt werden. Wird die Bestrahlung abgeschaltet, hält die Polymerisation an. Die Polymerisation läuft auf kontrollierte Weise ab und zeigt die Merkmale eines lebenden Systems. Die gebildeten Polymere sind wohldefiniert ( $PDI > 1.10$ ), und die theoretischen Molekulargewichte stimmen mit den experimentellen Beobachtungen überein. Diese ausgezeichnete Kontrolle ermöglichte ferner die Synthese von Blockcopolymeren. Die dynamische Kontrolle und wohldefinierte Polymerisation machen diese Polymerisation zu einem nahezu idealen System; eine Einschränkung besteht jedoch darin, dass der Prozess auf spezielle gespannte Ferrocen-Monomere beschränkt ist. Dennoch

### Ketteninitiierung



### Kettenwachstum



### b)

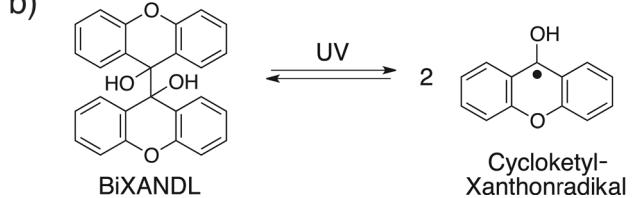


Abbildung 7. Kettenaktivierung: a) allgemeiner Mechanismus der DC-Polymerisation ( $M = \text{Monomer}$ ); b) das DC-Reagens BiXANDL und seine lichtvermittelte Fragmentierung zur Bildung von Cycloketylxanthonradikalen.

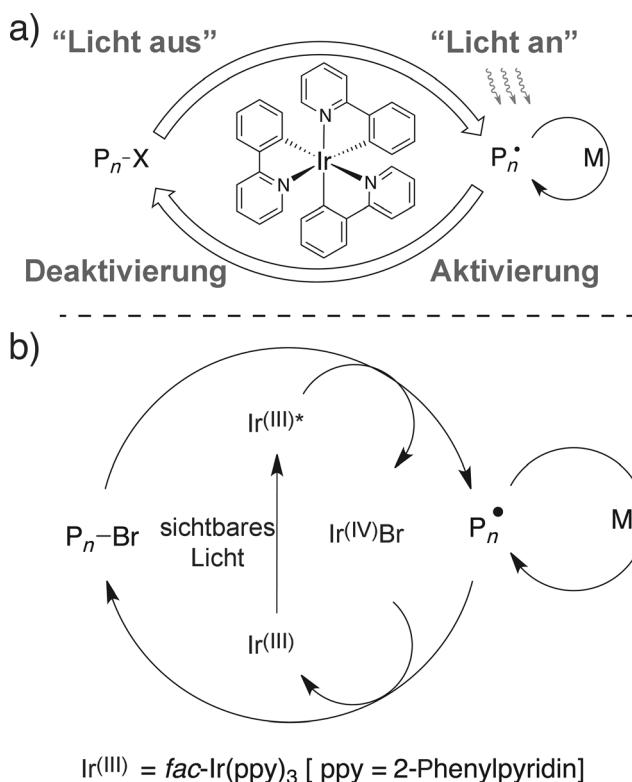
System initiiert das eine Radikal die Polymerisation, während das zweite als reversibles Abbruchreagens wirkt und das inaktive Polymer erzeugt. Im Idealfall würde die fortgesetzte Bestrahlung mit UV-Licht das Kettenende homolytisch spalten, sodass ein kontinuierliches Kettenwachstum erfolgen kann. Dieses reversible System aus Homolyse und Kettenabbruch liefert in der Summe einen photokontrollierten Polymerisationsprozess. Das erfolgreichste System basierend auf diesem Konzept wurde von Yang und Mitarbeitern mit dem DC-Reagens 9,9'-Bixanthen-9,9'-diol (BiXANDL) beschrieben.<sup>[27]</sup> Unter UV-Bestrahlung fragmentiert BiXANDL in zwei Cycloketylxanthon-Radikale. Diese stabilisierten, aber reaktiven Radikale sind in der Lage, die Polymerisation

effizient zu initiieren sowie auch das Kettenende reversibel abzubrechen. Für die Polymerisation von Acrylaten, Methacrylaten und styrolischen Monomeren wurden moderat kontrollierte Molekulargewichte und PDIs (1.25–1.82) beobachtet. Ferner kann die Polymerisation durch zyklische UV-Bestrahlung reversibel aktiviert und deaktiviert werden. Ein Problem bei diesem System ist die thermische Instabilität des Polymerkettenendes und die relativ schlechte Kontrolle über das Molekulargewicht und den PDI.

Die direkte Photoaktivierung eines Katalysators hat vielleicht das größte Potential für die Regulation kontrollierter Polymerisationen mit Licht, denn man muss in diesem Fall lediglich ppm-Mengen einer katalytischen Spezies kontrollieren, und nicht etwa jedes Monomer oder Kettenende. In den letzten Jahren kam es zu einem enormen Zuwachs an Studien zur Umwandlung kleiner Moleküle durch sichtbares Licht in Gegenwart von Photoredoxkatalysatoren,<sup>[37]</sup> allerdings ist die zeitliche Kontrolle solcher Prozess noch weitgehend unerforscht. In einem innovativen Ansatz zur Verwendung von Photoredoxkatalysatoren für die photokontrollierte Polymerisation entwickelten Hawker und Mitarbeiter eine lebende radikalische Polymerisation von Methacrylaten, die durch sichtbares Licht effizient kontrolliert wird.<sup>[28]</sup> Die Leistungsfähigkeit dieses Prozesses ist das Resultat einer kontrollierten Polymerisation unter Lichteinstrahlung und des hoch responsiven, effizienten und reversiblen Kettenabbruchs beim Abschalten des Lichts (Abbildung 8a). Mechanistisch wird ein Ir-basierter Katalysator durch ein Photon

angeregt und bildet eine Ir<sup>III\*</sup>-Spezies (Abbildung 8b). Der angeregte Katalysator ist hoch reduktiv und reagiert mit einem Alkylbromid zum gewünschten Alkylradikal, das die Polymerisation initiiert. Das resultierende Ir<sup>IV</sup> kann dann das radikalische Alkyl-Kettenende zum inaktiven Alkylbromid rückoxidieren, und der gesamte Prozess kann mit einem zusätzlichen Photon wiederholt werden. Das Endresultat ist ein kontrollierter/lebender radikalischer Polymerisationsprozess, der zu Polymeren mit kontrolliertem Molekulargewicht und niedrigem PDI (1.19–1.25) führt. Wichtiger noch ist, dass die Polymerisation reversibel sein kann und in hoch responsiver Weise durch Licht aktiviert oder deaktiviert wird. Der Prozess wurde außerdem bereits zur Herstellung von Blockcopolymeren genutzt.

Auch wenn in den ersten Studien nur Methacrylat-Monomere eingesetzt wurden, sollte der Mechanismus, in Analogie zu klassischen ATRP-Prozessen,<sup>[2,38]</sup> auf eine ganze Bandbreite von Monomersystemen anwendbar sein. Eine mögliche Ergänzung der zeitlichen Kontrolle durch eine zusätzliche räumliche Kontrolle mittels der Anwendung von Standard-Photomasken wäre hoch relevant und würde keine größeren Änderungen des photochemischen Prozesses erfordern. Zukünftige Herausforderungen betreffen die Erforschung der Bandbreite an polymerisierbaren Monomeren, die Abkehr von exotischen Metallen wie Iridium als katalytischer Spezies und die Herstellung von funktionellen Makromolekülen (d.h. Blockcopolymeren) mit externer Kontrolle der Struktur, Architektur und Sequenz.



**Abbildung 8.** Katalysatoraktivierung: a) Prinzip der radikalischen Photoredoxpolymerisation; b) detaillierter Mechanismus einer durch Licht gesteuerten, lebenden radikalischen Polymerisation mit einem Photoredoxkatalysator. (Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [28].)

## 2.5. Mechanochemische Kontrolle

Im Vergleich zu den oben beschriebenen externen Methoden der Polymerisationskontrolle ist die Anwendung mechanischer Kräfte zur Beeinflussung der chemischen Reaktivität ein noch junges Konzept.<sup>[39]</sup> Bei diesen Prozessen können mechanische Spannungen verschiedenste Reaktivitäten auslösen, darunter Bindungsspaltungen<sup>[40,41]</sup> und Retrocycloadditionen,<sup>[42,43]</sup> und sogar thermisch verbotene Reaktionspfade zugänglich machen.<sup>[44,45]</sup> Im Verlauf einer solchen „Mechanochemie“ wirken Polymerketten normalerweise als Aktuatoren („Mechanophore“), indem sie extern zugeführte Energie an den Ort der chemischen Umwandlung leiten. Ultraschallbehandlung ist eine der effizientesten Methoden zur Zuführung mechanischer Kräfte in Lösung. Die Anwendung von Ultraschall erzeugt starke Scherkräfte in der Umgebung kollabierender Kavitationsblasen und führt zur Streckung linearer Polymere und zur Anreicherung beträchtlicher sterischer Spannung in den Kettenmitten.<sup>[46]</sup>

Während die reversible Bindungsspaltung ein entscheidender Aspekt der mechanochemischen Polymerisationskontrolle ist, haben sich jüngste Arbeiten auf diesem Gebiet auf die Ermöglichung diskreter, irreversibler chemischer Reaktionen konzentriert.<sup>[39]</sup> Bahnbrechende Studien durch Sijbesma und Mitarbeiter lieferten das erste Beispiel für die reversible mechanochemische Spaltung von Metall-Ligand-Bindungen.<sup>[47]</sup> Eine Erweiterung des Konzepts war die Verwendung eines metallorganischen Katalysators zur Polymerisationskontrolle durch Anwendung einer mechanischen

Kraft.<sup>[48]</sup> Ein Ruthenium-Alkyliden-Komplex mit axialen NHC-Liganden (NHC: N-heterocyclisches Carben) wurde synthetisiert, von denen bekannt ist, dass ihre Dissoziation zur Bildung der katalytisch aktiven Spezies erhöhte Temperaturen ( $>80^\circ\text{C}$ ) erfordert (Abbildung 9).<sup>[49]</sup> Beide NHC-

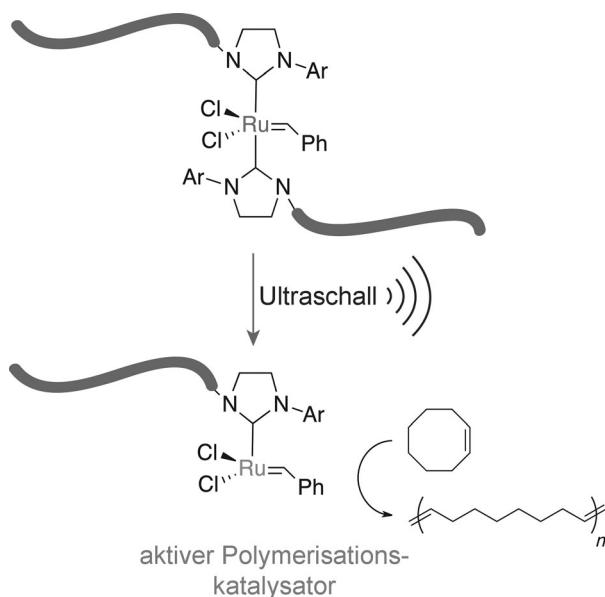


Abbildung 9. Mechanochemische Spaltung einer Ru-NHC-Bindung und nachfolgende ROMP von Cycloocten.

Liganden wurden mit langen Polytetrahydrofuran-Ketten ausgestattet, um als Aktuatoren wirken zu können und so eine mechanochemische Spaltung der Ru-NHC-Bindung bei Ultraschallbehandlung zu bewirken. Bedeutsam ist, dass GPC- und NMR-Studien aufzeigten, dass die vollständige Spaltung eine 75-minütige Ultraschallbehandlung erforderte (für  $M_n(\text{pTHF}) = 17\text{k}$ ) und die Bindungsdissoziation irreversibel war. In einer weiteren Studie wurde der Katalysator für die Ringöffnungspolymerisation von Cycloocten eingesetzt und erreichte hier fast 90% Umsatz nach 2 h Ultraschallbehandlung bei niedriger Temperatur ( $20^\circ\text{C}$ ). Die mechanochemische Katalysatoraktivierung wurde durch Kontrollexperimente bestätigt, die in Abwesenheit einer Ultraschallbehandlung oder bei Ultraschallbehandlung in Gegenwart eines Katalysators mit Butylgruppen statt der polymeren Aktuatoren nur minimalen Umsatz zeigten. Die nur langsame Katalysatoraktivierung stellt ein beträchtliches Problem dieses Systems dar und resultiert in einer relativ geringen Molekulargewichtskontrolle (PDI von 1.6 bei 90% Umsatz). Ferner wird der latente Katalysator nach der mechanochemischen Spaltung nicht regeneriert, sodass eine Unterbrechung der Ultraschallbehandlung nur ein Anhalten der Polymerinitiation verursacht, nicht aber bestehende Polymerketten re-initiiert.

In nachfolgenden Studien mit einem hoch gespannten Norbornen-System wurde gezeigt, dass der aktive ROMP-Katalysator erst nach dem Abschalten des Ultraschalls existiert. Dieses Ergebnis bestätigte, dass die Ultraschallbehandlung lediglich die Polymerinitiation bewirkt (und die

Katalysatorzersetzung die hauptsächliche Abbruchursache ist), nicht jedoch die Rückbildung des latenten Komplexes.<sup>[50]</sup> Eine andere Einschränkung dieses Systems stammt von der mechanochemischen Kettenabspaltung des durch die ROMP gebildeten Polymers. Nicht zuletzt beeinträchtigt auch die Addition der Polymerkette an den NHC-Liganden die Aktivität des Ru-Katalysators; die Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung für die ROMP von Norbornenderivaten durch den polymergebundenen Katalysator ist 20-mal niedriger als mit dem kleinen Grubbs-Katalysator 3. Generation.<sup>[50]</sup>

Ein konzeptionell anderer Ansatz zur mechanochemischen Polymerisationskontrolle wurde von Bielawski und Mitarbeitern beschrieben. Die Autoren nutzten den dissozierten Liganden anstatt des Metalls als Initiator für die Polymerisation von  $\alpha$ -Trifluormethyl-2,2,2-trifluorethylacrylat in Lösung.<sup>[51]</sup> Ihr System basiert auf der reversiblen mechanochemischen Abspaltung eines Pyridinliganden von einem Palladium-Pinzenkomplex. Beim Einschalten des Ultraschalls wird der Pyridinligand freigesetzt, der dann die Polymerisation irreversibel initiiert. Sobald jedoch der Ligand mit einem Monomer reagiert hat, kann er das Metall nicht mehr binden, und eine Kontrolle des Kettenwachstums ist daher nicht möglich.

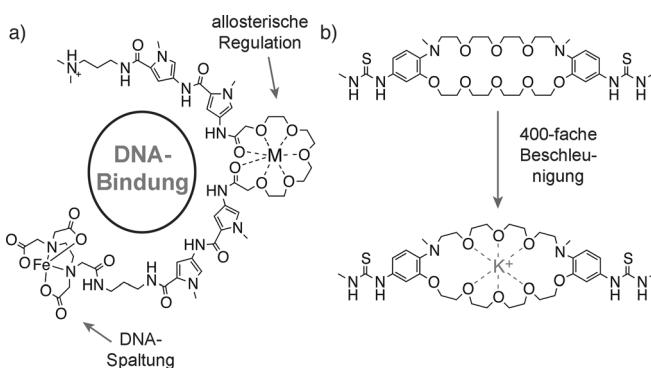
Die mechanochemische Polymerisationskontrolle mittels Ultraschall ist zwar durch die Geschwindigkeit der Ligandenabspaltung sowie durch die mögliche Spaltung kovalenter Bindungen in höheren Polymeren limitiert, dennoch birgt die Evaluierung verschiedener Metall-Ligand-Systeme und die Möglichkeit der Aktivierung von Katalysatoren in thermisch unzugänglicher Weise ein beträchtliches Potential.<sup>[52]</sup> Eine Herausforderung für die Zukunft könnte die Entwicklung eines Systems sein, das die reversible Ligandenabspaltung, wie sie Bielawski et al. demonstriert haben, mit der Verwendung eines Polymerisationskatalysators nach Sijbesma et al. kombiniert. Eine solche mechanochemisch kontrollierte Polymerisationsstrategie würde die dynamische Kontrolle der Polymerisation erlauben und könnte angewendet werden, um mechanische Spannungen und Materialien zu verstärken und die Selbstheilung oder Diagnose von Materialschäden zu ermöglichen.

### 3. Ausblick

Die dynamische Regulierung der Polymersynthese, wie sie in diesem Kurzaufsatz vorgestellt wurde, ist ein aufstrebendes Forschungsfeld, das das Potenzial hat, fundamental neue Reaktivitäten mit unerwarteten Anwendungen zu erschließen. Die bislang erfolgreichsten Methoden für die zeitliche Kontrolle von Polymerisationen, die elektrochemische ATRP und durch sichtbares Licht vermittelte Polymerisationen, beruhen auf einem An- und Ausschalten der Aktivität des Polymerisationskatalysators. Diese Ansätze erlauben die Anwendung gut verstandener Monomere und Polymerisationsmechanismen und bieten die größten Perspektiven für ein ideales System. Ferner ermöglichen die Einfachheit und Effizienz dieser Methoden eine rasche Adaptierung in akademischen und industriellen Labors.

Die Fähigkeit, eine Katalysatoraktivität *in situ* zu regulieren, ist aus verständlichen Gründen wenig entwickelt. Syntheseechemiker haben ihre Bemühungen stets auf die Herstellung von Katalysatoren mit hoher Aktivität, Chemo-selektivität und Enantioselektivität gerichtet, ohne ausdrückliche Erfordernis, eine Reaktion „auszuschalten“. Da die moderne Chemie immer mehr auf Mehrkomponentensysteme abzielt, wird in zunehmendem Maße nach Möglichkeiten geforscht, die Aktivität und Struktur von Katalysatoren auf applizierte Stimuli hin gezielt zu manipulieren.<sup>[53]</sup> Die folgenden Beispiele sind nicht nur für ein künftiges Katalysatordesign instruktiv, sondern liefern auch eine Reihe von spezifischen konzeptionellen Ansätzen für die dynamische Kontrolle der Reaktivität in Materialsystemen.

In Anlehnung an natürliche Systeme besitzt die Faltung von Polymerketten ein beträchtliches Potenzial für die zeitliche Kontrolle von Polymerisationen.<sup>[54]</sup> Ein frühes Beispiel stammt aus Arbeiten von Dervan und Mitarbeitern, die ein Peptidderivat mit Kronenether-artiger Struktur entwarfen, das Metallionen wie  $\text{Ba}^{2+}$  oder  $\text{Sr}^{2+}$  bindet.<sup>[55]</sup> Bei Koordination des Metalls faltet das Peptidfragment in eine Konformation, die für eine DNA-Komplexierung und -Spaltung vorbereitet ist (Abbildung 10a). In einem ähnlichen Ansatz

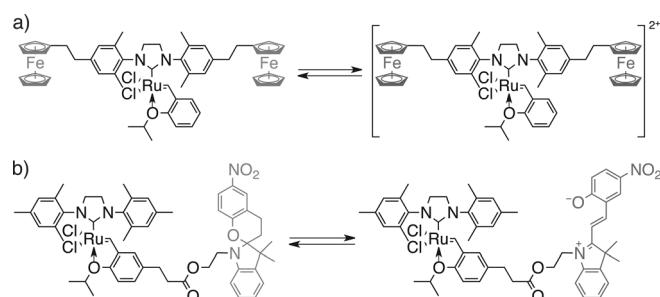


**Abbildung 10.** Beispiele für synthetische allosterische Katalysatorsysteme, die bei Bindung eines Metalls an Kronenethersysteme einen starken Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit bewirken.

nutzten Kubo und Mitarbeiter die Koordination von  $\text{K}^+$ , um die zwei Hälften eines organischen Bisthioharnstoff-Katalysators näher zueinander zu bringen, wodurch eine 400-fache Beschleunigung der Phosphatdiesterspaltung resultierte (Abbildung 10b).<sup>[56]</sup> Viele ähnliche Strategien lassen sich für die externe Kontrolle von Polymerisationsreaktionen vorstellen. Wie oben beschrieben, ist die zweifellos erfolgreichste Strategie für die allosterischen Katalyse der „Ansatz der schwachen Molekülbrücke“ nach Mirkin und Mitarbeitern.<sup>[15,57]</sup> Die Autoren nutzten verschiedene Pinzetten-, Sandwich- und Tripeldeckergeometrien für eine Reihe von Umwandlungen, die durch die schwache Bindung von Lewis-säuren Einheiten an Metallzentren vermittelt werden (siehe Abschnitt 2.1). Obwohl alle bisherigen synthetischen allosterischen Systeme auf dem Prinzip beruhen, über die Metall-Ligand-Reaktivität eine Veränderung der Katalysatorgeometrie zu bewirken, würden Konformationsänderungen, die durch die Bindung organischer „Signalmoleküle“ initiiert

werden, spezifische Vorteile für die räumliche und zeitliche Kontrolle von Polymerisationen bieten.

Ebenfalls eine Möglichkeit wäre, mehrere Stimuli gemeinsam zur Beeinflussung der Katalysatoraktivität oder einer Reaktionsgeschwindigkeit einzusetzen. Das vielleicht einfachste Beispiel dieser Strategie ist die Anwendung eines externen Stimulus (chemische Oxidation, Licht oder pH-Wert) zur Modulation der makroskopischen Löslichkeiteigenschaften eines Katalysators, um so wiederum die Reaktivität zu verändern. Erste Untersuchungen in diese Richtung stammten von Plenio und Süßner mit Diferrocenyl-substituierten Ru-Katalysatoren vom Grubbs-Typ (Abbildung 11a).<sup>[58]</sup> In diesem Fall ist der neutrale Ligand ein



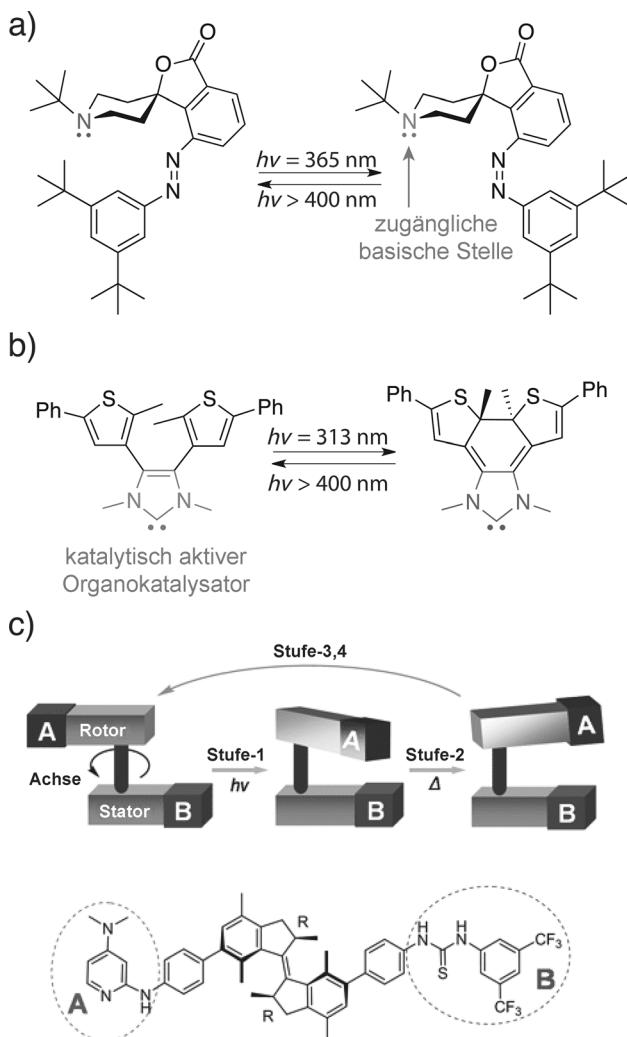
**Abbildung 11.** Kontrollierte Katalyse mittels Umschalten der Löslichkeit durch a) Oxidation von Diferrocenyl-Einheiten oder b) die Photoschaltung von Spiropyran.

hochaktiver Katalysator in Toluol; die Zugabe von zwei Äquivalenten eines Oxidationsmittels führt zur Bildung kationischer Ferrocenylkomplexe, die ein Ausfällen des Ru-Katalysators aus der Lösung und damit ein Anhalten der Reaktion verursachen. Die Zugabe eines Reduktionsmittels bildet den neutralen und löslichen Katalysator zurück, und die Reaktion wird wieder aufgenommen.

In einem dazu komplementären System wurde eine Änderung der Löslichkeit durch Bestrahlung eines Spiropyran-Photoschalters, der an einen Ru-Metathesekatalysator konjugiert war, extern gesteuert (Abbildung 11b).<sup>[59]</sup> UV-Licht verursacht eine Ringöffnung des Spiropyans zur zwitterionischen Form, während thermische Relaxation des Spiropyans die hydrophobe, neutrale Spezies zurückbildet. Dieser Löslichkeitsschalter erlaubt die Verwendung von Licht als Phasentransfermodulator und ermöglicht so die zeitliche Steuerung der Reaktion. Schließlich haben mehrere Arbeitsgruppen Systeme entworfen, bei denen pH-Änderungen eine Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen. Dieses Konzept wurde genutzt, um die Ligandenumgebung eines Katalysators zur Kontrolle von Hydrolyse<sup>[60]</sup> und Epoxidationsreaktionen<sup>[61]</sup> zu verändern. In einer anderen Studie modifizierten Dunbar et al. die Geschwindigkeit einer ROMP durch Protonierung der Aminliganden von Rutheniummetathesekatalysatoren.<sup>[62,63]</sup> Sowohl Löslichkeits- als auch pH-Schalter sind vielversprechende Systeme zur dynamischen, großskaligen Kontrolle von Polymerisationsgeschwindigkeiten.

Verschiedene niedermolekulare Photoschalter wurden zur externen Steuerung einer Reihe chemischer Prozesse eingesetzt. In einer richtungweisenden Studie erweiterten

Hecht und Mitarbeiter den Einsatzbereich des Azobenzol-Photoschalters auf die Modulierung der Aktivität eines organischen Katalysators.<sup>[64,65]</sup> Wie in Abbildung 12 a gezeigt, ist der tertiäre organische Aminkatalysator in seinem Ruhe-



**Abbildung 12.** Lichtregulierte Katalysatorsysteme auf der Basis von Photoschaltern können a) Basizität regulieren, b) die elektronischen Eigenschaften eines Katalysators ändern und c) die Anordnung eines intramolekularen Cokatalysators modulieren. (Abdruck von Teil (c) mit Genehmigung aus Lit. [68]; Copyright AAAS.)

zustand für Substrate sterisch unzugänglich. Bei Bestrahlung mit UV-Licht findet eine *trans-cis*-Isomerisierung des Azobenzols statt, die es Substraten nun ermöglicht, mit dem organokatalytischen Amin Wechselwirkungen einzugehen. Das Amin katalysiert eine Nitroaldol(Henry)-Reaktion. Bielawski und Mitarbeiter beschrieben kürzlich ein photoschaltbares N-heterocyclisches Carben (NHC) mit einem Diarylethen-Strukturgerüst (Abbildung 12 b).<sup>[66]</sup> Die Photoschaltung modulierte die elektronischen Eigenschaften des NHC-Organokatalysators, verbunden mit einer 100-fach schnelleren Katalyse durch die elektronenreiche, offene Form des NHC in Amidierungsreaktionen.<sup>[67]</sup> In dazu komplementärer Weise nutzten Feringa und Mitarbeiter einen lichtinduzierten Photo-

toschalter nicht zur Aktivierung oder Deaktivierung eines Prozesses, sondern zur Steuerung des stereochemischen Verlaufs einer Reaktion (Abbildung 12 c).<sup>[68]</sup> Die Studie bietet eine faszinierende Vorausschau in die Zukunft der Taktizitätskontrolle von Makromolekülen, auch wenn die reversible, externe Kontrolle eines Katalysators durch Photoschaltung einstweilen noch ein unterentwickeltes Konzept bleibt. Während sowohl Feringa als auch Hecht Photoschalter zur sterischen Blockade eines Katalysators einsetzen, lassen sich auch andere Regulationsstrategien vorstellen, z.B. konkurrirende Bindung, reversible Ligandenbindung und Proximitätseffekte.<sup>[69]</sup>

Um das volle Potenzial der zeitlichen Kontrolle von Polymerisationen ausschöpfen zu können, lohnt abermals ein Blick in die Natur. Die dynamische Steuerung nicht nur von Polymerisationen, sondern auch von Depolymerisationen, ist ein faszinierendes Konzept, das z.B. Mikrotubuli zur Regulation zellulärer Prozesse anwenden. Ähnlich zum Mechanismus des Ribosoms, würde eine Verknüpfung von zeitlicher Kontrolle mit Mehrkomponentensystemen und dem Konzept der Kompartimentalisierung nicht nur die zeitliche Kontrolle einer Polymerisation ermöglichen, sondern darüber hinaus auch die räumliche Abtrennung von anderen simultan ablaufenden Reaktionen und/oder Prozessen erlauben.<sup>[70,71]</sup> Das Anhalten einer Polymerisation würde auch die Zugabe und Templatierung eines gewünschten Monomertyps oder einer gewünschten Monomersequenz erlauben. Eine Verknüpfung von räumlicher und zeitlicher Reaktivitätskontrolle mit templatgerichteten Polymerisationen (ähnlich der Systeme von O'Reilly<sup>[72]</sup> und Sleiman<sup>[73]</sup>) und/oder mit sequenzkontrollierten Polymerisationen (etwa nach Lutz<sup>[74,75]</sup> und Sawamoto<sup>[76-78]</sup>) wird zu synergistischen komplexen Systemen führen, die das Potenzial haben, die großen Herausforderungen der Polymerchemie zu lösen, wie z.B. die Steuerung der Primärstruktur von Polymeren und die Schaffung selbstregulierender und „intelligenter“ Prozesse.

#### 4. Schlussbemerkungen

Kontrollierte Polymerisationen und Methoden der orthogonalen Klickchemie haben einen überragenden Einfluss auf die moderne Polymerchemie. Diese Fortschritte haben dazu geführt, dass wir heute Polymerisationen mit einem außerordentlichen Grad an Kontrolle in Anwesenheit eines breiten Spektrums funktioneller Gruppen durchführen können und zudem in der Lage sind, diese Prozesse einfach, nutzerfreundlich und vielseitig zu gestalten. Die zugrundeliegenden Konzepte dieses pulsierenden Forschungsgebiets wurden verschiedenen Gebieten entlehnt, von der organischen Chemie, über die Materialwissenschaften bis hin zur Biologie. Es ist diese Fähigkeit, über den Tellerrand einer einzelnen Disziplin zu blicken, die eine der Stärken der modernen Polymerchemie ausmacht. Die Entwicklung eines idealen dynamischen und extern kontrollierten Polymerisationsprozesses birgt ein beträchtliches Potenzial und ist darum eine wichtige und zeitgemäße Herausforderung für Chemiker und Materialwissenschaftler zugleich. Die Verfügbarkeit einer Bandbreite von kontrollierten Polymerisationen,

die durch externe Stimuli reguliert werden können, wird die Herstellung wohldefinierter funktionalisierter Makromoleküle mit maßgeschneiderten Strukturen ermöglichen und neue Anwendungen, Strukturen und physikalische Eigenschaften erschließen.

*Wir danken der National Science Foundation (MRSEC Program, DMR-1121053; Chemistry Program, CHE-0957492, Graduate Research Fellowships), dem Verteidigungsministerium (NDSEG Fellowship) und dem Dow Materials Institute für finanzielle Unterstützung.*

Eingegangen am 11. August 2012  
Online veröffentlicht am 20. November 2012

Übersetzt von Dr. Frank Maaß, Weinheim

- [1] C. J. Hawker, A. W. Bosman, E. Harth, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3661–3688.
- [2] K. Matyjaszewski, J. Xia, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2921–2990.
- [3] G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Aust. J. Chem.* **2006**, *59*, 669.
- [4] N. E. Kamber, W. Jeong, R. M. Waymouth, R. C. Pratt, B. G. G. Lohmeijer, J. L. Hedrick, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5813–5840.
- [5] G. J. Domski, J. M. Rose, G. W. Coates, A. D. Bolig, M. Brookhart, *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 30–92.
- [6] a) C. W. Bielawski, R. H. Grubbs, *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 1–29; b) K. L. Opper, K. B. Wagener, *J. Polym. Sci. Part A* **2011**, *49*, 821–831.
- [7] a) C. J. Hawker, K. L. Wooley, *Science* **2005**, *309*, 1200–1205; b) C. Boyer, M. H. Stenzel, T. P. Davis, *J. Polym. Sci. Part A* **2011**, *49*, 551–595.
- [8] a) R. K. Iha, K. L. Wooley, A. M. Nyström, D. J. Burke, M. J. Kade, C. J. Hawker, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5620–5686; b) E. H. H. Wong, M. H. Stenzel, T. Junkers, C. Barner-Kowollik, *J. Polym. Sci. Part A* **2011**, *49*, 2118–2126.
- [9] C. K. Ober, S. Z. D. Cheng, P. T. Hammond, M. Muthukumar, E. Reichmanis, K. L. Wooley, T. P. Lodge, *Macromolecules* **2009**, *42*, 465–471.
- [10] T. D. Pollard, J. A. Cooper, *Science* **2009**, *326*, 1208–1212.
- [11] R. C. Jaeger, *Introduction to Microelectronic Fabrication*, Prentice Hall, Upper Saddle River, **2002**.
- [12] M. Bouskila, R. W. Hunter, A. F. M. Ibrahim, L. Delattre, M. Peggie, J. A. van Diepen, P. J. Voshol, J. Jensen, K. Sakamoto, *Cell Metab.* **2010**, *12*, 456–466.
- [13] N. C. Gianneschi, S.-H. Cho, S. T. Nguyen, C. A. Mirkin, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5619–5623; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5503–5507.
- [14] N. C. Gianneschi, P. A. Bertin, S. T. Nguyen, C. A. Mirkin, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10508–10509.
- [15] C. G. Oliveri, P. A. Ulmann, M. J. Wiester, C. A. Mirkin, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1618–1629.
- [16] H. J. Yoon, J. Kuwabara, J. H. Kim, C. A. Mirkin, *Science* **2010**, *330*, 66–69.
- [17] C. K. A. Gregson, V. C. Gibson, N. J. Long, E. L. Marshall, P. J. Oxford, A. J. P. White, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7410–7411.
- [18] E. M. Broderick, N. Guo, C. S. Vogel, C. Xu, J. Sutter, J. T. Miller, K. Meyer, P. Mehrkhodavandi, P. L. Diaconescu, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9278–9281.
- [19] E. M. Broderick, N. Guo, T. Wu, C. S. Vogel, C. Xu, J. Sutter, J. T. Miller, K. Meyer, T. Cantat, P. L. Diaconescu, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 9897.
- [20] C. K. A. Gregson, I. J. Blackmore, V. C. Gibson, N. J. Long, E. L. Marshall, A. J. P. White, *Dalton Trans.* **2006**, 3134.
- [21] A. J. D. Magenau, N. C. Strandwitz, A. Gennaro, K. Matyjaszewski, *Science* **2011**, *332*, 81–84.
- [22] V. Hong, A. K. Udit, R. A. Evans, M. G. Finn, *ChemBioChem* **2008**, *9*, 1481–1486.
- [23] N. Bortolamei, A. A. Isse, A. J. D. Magenau, A. Gennaro, K. Matyjaszewski, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 11593–11596; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11391–11394.
- [24] Y. Yagci, S. Jockusch, N. J. Turro, *Macromolecules* **2010**, *43*, 6245–6260.
- [25] M. Tanabe, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11434–11435.
- [26] M. Tanabe, G. W. M. Vandermeulen, W. Y. Chan, P. W. Cyr, L. Vanderark, D. A. Rider, I. Manners, *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 467–470.
- [27] X. Zheng, M. Yue, P. Yang, Q. Li, W. Yang, *Polym. Chem.* **2012**, *3*, 1982.
- [28] B. P. Fors, C. J. Hawker, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 8980–8983; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8850–8853.
- [29] D.-L. Versace, Y. Guillaneuf, D. Bertin, J.-P. Fouassier, J. Lalevée, D. Gigmes, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 2892.
- [30] Y. Guillaneuf, D. Bertin, D. Gigmes, D.-L. Versace, J. Lalevée, J.-P. Fouassier, *Macromolecules* **2010**, *43*, 2204–2212.
- [31] E. Yoshida, *Colloid Polym. Sci.* **2010**, *288*, 73–78.
- [32] A. Goto, J. C. Scaiano, L. Maretti, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2007**, *6*, 833.
- [33] T. Otsu, *J. Polym. Sci. Part A* **2000**, *38*, 2121–2136.
- [34] A. Bledzki, D. Braun, K. Titzschkau, *Makromol. Chem.* **1983**, *184*, 745–754.
- [35] S. Yamago, Y. Ukai, A. Matsumoto, Y. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2100–2101.
- [36] Y. Nakamura, T. Arima, S. Tomita, S. Yamago, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 5536–5539.
- [37] J. M. R. Narayanan, C. R. J. Stephenson, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 102.
- [38] T. Pintauer, K. Matyjaszewski, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1087.
- [39] M. M. Caruso, D. A. Davis, Q. Shen, S. A. Odom, N. R. Sottos, S. R. White, J. S. Moore, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5755–5798.
- [40] M. J. Kryger, M. T. Ong, S. A. Odom, N. R. Sottos, S. R. White, T. J. Martinez, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4558–4559.
- [41] K. L. Berkowski, S. L. Potisek, C. R. Hickenboth, J. S. Moore, *Macromolecules* **2005**, *38*, 8975–8978.
- [42] K. M. Wiggins, J. A. Syrett, D. M. Haddleton, C. W. Bielawski, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 7180–7189.
- [43] J. N. Brantley, K. M. Wiggins, C. W. Bielawski, *Science* **2011**, *333*, 1606–1609.
- [44] C. R. Hickenboth, J. S. Moore, S. R. White, N. R. Sottos, J. Baudry, S. R. Wilson, *Nature* **2007**, *446*, 423–427.
- [45] J. M. Lenhardt, M. T. Ong, R. Choe, C. R. Evenhuis, T. J. Martinez, S. L. Craig, *Science* **2010**, *329*, 1057–1060.
- [46] G. Cravotto, P. Cintas, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5573–5575; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5476–5478.
- [47] J. M. J. Paulusse, R. P. Sijbesma, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4560–4562; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4460–4462.
- [48] A. Piermattei, S. Karthikeyan, R. P. Sijbesma, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 133–137.
- [49] N. Ledoux, B. Allaert, A. Linden, P. Van Der Voort, F. Verpoort, *Organometallics* **2007**, *26*, 1052–1056.
- [50] R. T. M. Jakobs, R. P. Sijbesma, *Organometallics* **2012**, *31*, 2476–2481.
- [51] A. G. Tennyson, K. M. Wiggins, C. W. Bielawski, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16631–16636.
- [52] K. M. Wiggins, J. N. Brantley, C. W. Bielawski, *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 623–626.
- [53] U. Lüning, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 8285–8287; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8163–8165.

- [54] M. J. Wiester, P. A. Ulmann, C. A. Mirkin, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 118–142; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 114–137.
- [55] J. H. Griffin, P. B. Dervan, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6840–6842.
- [56] T. Tozawa, S. Tokita, Y. Kubo, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 3455–3457.
- [57] N. C. Gianneschi, M. S. Masar, C. A. Mirkin, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 825–837.
- [58] M. Süßner, H. Plenio, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7045–7048; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6885–6888.
- [59] G. Liu, J. Wang, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 4527–4531; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4425–4429.
- [60] S. Oishi, J. Yoshimoto, S. Saito, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8748–8749.
- [61] S. Zhong, Z. Fu, Y. Tan, Q. Xie, F. Xie, X. Zhou, Z. Ye, G. Peng, D. Yin, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 802–806.
- [62] M. A. Dunbar, S. L. Balof, L. J. LaBeaud, B. Yu, A. B. Lowe, E. J. Valente, H.-J. R. Schanz, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12435–12446.
- [63] M. A. Dunbar, S. L. Balof, A. N. Roberts, E. J. Valente, H.-J. Schanz, *Organometallics* **2011**, *30*, 199–203.
- [64] M. V. Peters, R. S. Stoll, A. Kuhn, S. Hecht, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6056–6060; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5968–5972.
- [65] R. S. Stoll, M. V. Peters, A. Kuhn, S. Heiles, R. Goddard, M. Bühl, C. M. Thiele, S. Hecht, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 357–367.
- [66] B. M. Neilson, V. M. Lynch, C. W. Bielawski, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 10506–10510; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10322–10326.
- [67] B. M. Neilson, C. W. Bielawski, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 12693–12699.
- [68] J. Wang, B. L. Feringa, *Science* **2011**, *331*, 1429–1432.
- [69] R. S. Stoll, S. Hecht, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 5176–5200; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5054–5075.
- [70] B. Helms, S. J. Guillaudeau, Y. Xie, M. McMurdo, C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6542–6545; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6384–6387.
- [71] S. Hecht, J. M. J. Fréchet, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 76–94; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 74–91.
- [72] R. McHale, J. P. Patterson, P. B. Zetterlund, R. K. O'Reilly, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 491–497.
- [73] P. K. Lo, H. F. Sleiman, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4182–4183.
- [74] N. Badi, J.-F. Lutz, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 3383.
- [75] S. Pfeifer, J.-F. Lutz, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9542–9543.
- [76] S. Ida, T. Terashima, M. Ouchi, M. Sawamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10808–10809.
- [77] S. Ida, M. Ouchi, M. Sawamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14748–14750.
- [78] Y. Hibi, M. Ouchi, M. Sawamoto, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 7572–7575; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7434–7437.