

Projekt C 2.4:

W. A. Herrmann, W. C. Schattenmann

Kooperation mit C 2.1:

O. Nuyken, S. C. Glander

## **Entwicklung hocheffizienter Rutheniumkatalysatoren für die ringöffnende Metathese Polymerisation**

### 1. Einleitung und Zielsetzung

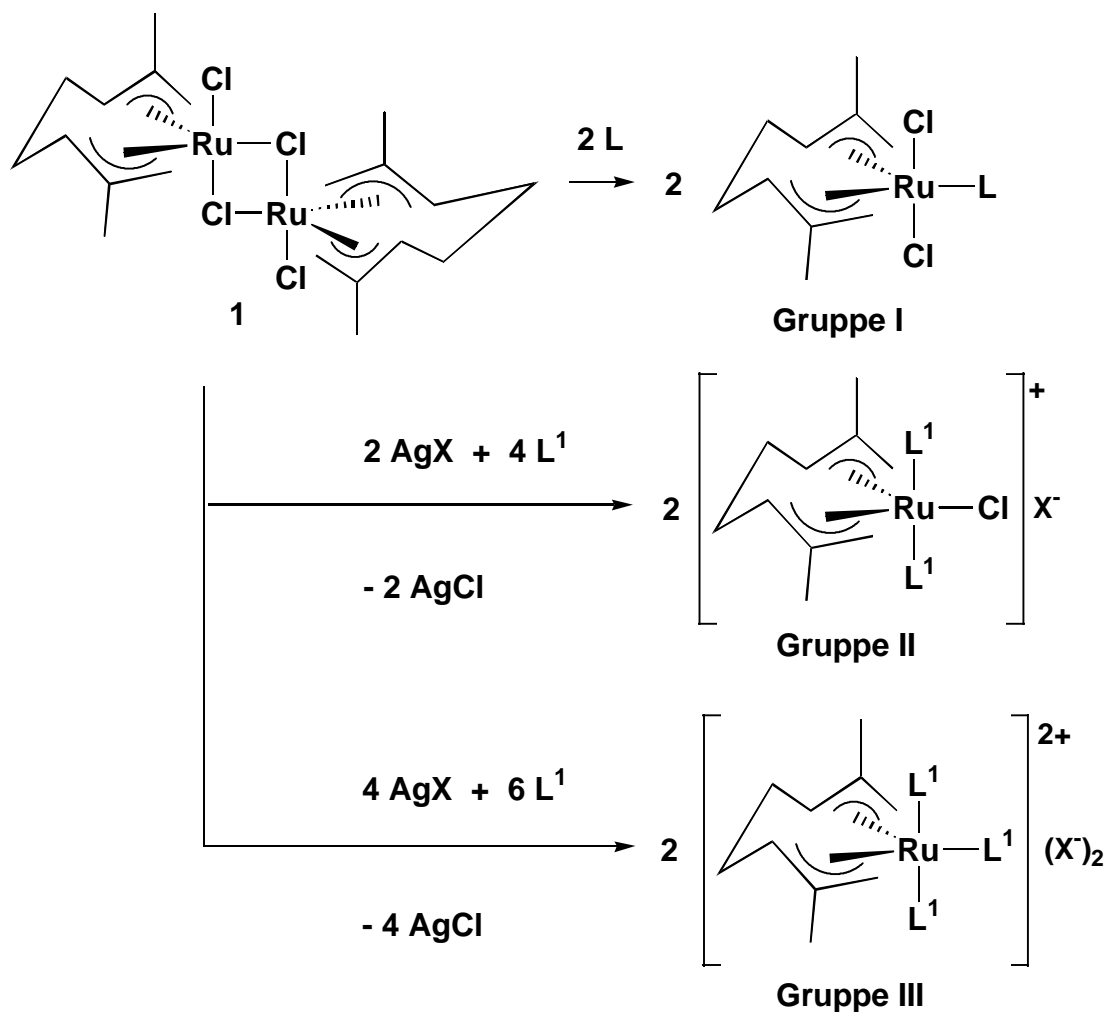
Die ringöffnende Metathese-Polymerisation (ROMP) steht seit ihrer Entdeckung 1957 im Mittelpunkt des Interesses zahlreicher Forschungsprojekte in Industrie und Hochschule [1]. Im Gegensatz zu anderen Polymerisationsreaktionen bleibt bei der Olefin-Metathese die Anzahl der Doppelbindungen erhalten. Als Katalysatoren werden überwiegend Verbindungen auf Titan-, Wolfram-, Molybdän- oder Ruthenium-Basis verwendet. Gegenüber den übrigen Metathese-aktiven Systemen besitzen Rutheniumkatalysatoren den Vorteil der geringeren Empfindlichkeit gegenüber funktionellen Gruppen [2]. Dieser Vorzug kann sowohl für die Polymerisation von funktionalisierten cyclischen Olefinen als auch für die Wahl der Reaktionsbedingungen entscheidend sein.

Die vorliegende Kooperation zwischen der anorganischen und makromolekularen Chemie befaßt sich aufgrund dieser Überlegungen mit der Synthese von Komplexen des vierwertigen Rutheniums und deren Aktivität in der ringöffnenden Metathese-Polymerisation. Die Aktivität der Komplexe sollte zunächst in der ROMP von Norbornen abgeschätzt werden, um die aktivsten Systeme in der Polymerisation anspruchsvollerer Monomere einzusetzen.

### 2. Synthese der Rutheniumkomplexe

Der aus  $\text{RuCl}_3$  und Isopren leicht zugängliche chloroverbrückte, bisallylische Ruthenium(IV)komplex 1 bietet einen eleganten Zugang zur Komplexchemie des vierwertigen Rutheniums [3]. Bereits polare Solventien können die dimere Struktur aufbrechen, wodurch Komplexe entstehen, die der Gruppe I

zugeordnet werden können. Auch in Gegenwart üblicher Liganden bilden sich nahezu quantitativ Komplexe des Typs I. Die Chloridionen können mit Hilfe von Silbersalzen einfach oder zweifach durch andere Anionen substituiert werden. Um eine möglichst hohe Lewis-Acidität des katalytisch aktiven Zentralmetalls zu erreichen, können nicht-koordinierende Anionen verwendet werden. In koordinierenden Lösungsmitteln wie Nitrilen erhält man die mono- bzw. dikationischen Strukturen der Gruppen II und III.



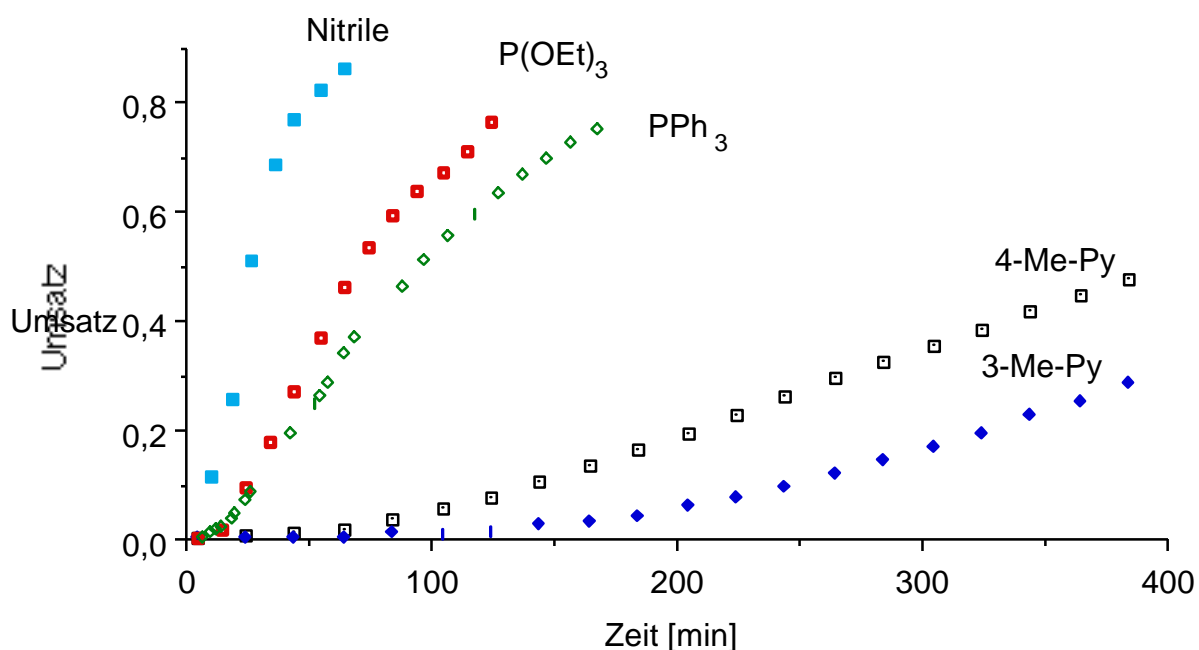
**Abb.1:** Syntheschema der Rutheniumkomplexe: L = NCMe, NCEt, NCPH, P(OMe)<sub>3</sub>, P(OEt)<sub>3</sub>, P(O-i-Pr)<sub>3</sub>, PPh<sub>3</sub>, 4-t-Bu-py, 3-Me-py, 4-Me-py; L<sup>1</sup> = NCMe, NCEt, NCPH; X<sup>-</sup> = BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>.

Für die Komplexe der Gruppe I wurden neben Nitrilen, auch Phosphine und Phosphite sowie Pyridinderivate als Liganden L eingesetzt. Als nicht

koordinierende Gegenionen wurden Tetrafluoroborat, Triflat, Hexafluorophosphat und Hexafluoroantimonat verwendet.

### 3. Polymerisation von Norbornen

Ein Vergleich der zu Gruppe I gehörenden Verbindungen bezüglich ihrer Aktivitäten in der ROMP von Norbornen zeigt, daß die Natur des Liganden L einen erheblichen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit besitzt.



**Abb.2:** Umsatz-Zeit-Diagramm der Norbornen-Polymerisation mit Verbindungen der Gruppe I  $\text{Cl}_2\text{Ru}(\eta^3:\eta^3\text{-C}_{10}\text{H}_{16})\text{L}$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei  $50^\circ\text{C}$ .

Diese Reihung entspricht der aus Kontrollexperimenten gewonnenen Vorstellung [4], daß die katalytische Aktivität mit der Dissoziationsneigung des Liganden steigt. Zwischen den verschiedenen nitril-tragenden Komplexen sind keine signifikanten Aktivitätsunterschiede zu beobachten. Auch im Falle der zu den Gruppen II und III gehörenden ionischen Komplexe besitzen die Nitrilliganden keinen Einfluß auf deren ROMP-Aktivität.

Der ionische Charakter der Verbindungen der Gruppen II und III erlaubt die Wahl eines polaren Lösungsmittels. Für die ringöffnende Metathese-Polymerisation von Norbornen bedeutet dies, daß Fällungs- oder auch

Emulsionspolymerisationen durchgeführt werden können. Von besonderer Wichtigkeit für die Fällungspolymerisation ist die Wahl des Lösungsmittels. In Gegenwart von Wasser, für andere Rutheniumkatalysatoren als Cokatalysator beschrieben [5], werden geringere Aktivitäten beobachtet als beispielsweise in Aceton [6]. Die besten Ergebnisse konnten in Methanol erzielt werden. Die aktivsten Komplexe sind dikationische Komplexe der Gruppe III.

**Tabelle 1:** Ergebnisse der Polymerisation von Norbornen bei Raumtemp. in Methanol.

Gruppe	L	Zeit/ h	Ausbeute/ % a)	TOF/ h <sup>-1b)</sup>
II	NCMe	5.5	25	46
II	NCEt	5.5	35	64
II	NCPH	5.5	31	58
III	NCEt	1	24	240
III	NCMe	2	57	283
III	NCEt	2	45	225
III	NCMe	3	72	240
III	NCEt	6	91	152

a: Die Ausbeute bezieht sich auf isoliertes Polymer.

b: Turnover Frequency mol (umgesetztes Monomer) / {mol (Katalysator) h}.

Andere Einflüsse konnten in der Emulsionspolymerisation festgestellt werden (z. B. Emulgator) [6].

#### 4. Diazoalkane als carbengenerierende Verbindungen

Bereits 1972 wies Dolgoplosk auf die Möglichkeit der Aktivierung von Metathese-Katalysatoren durch Diazoalkane hin [7]. Dieses Konzept wurde von Noels et al. erfolgreich auf die rutheniumkatalysierte ringöffnende Metathese-Polymerisation übertragen [8]. Auch unsere Komplexe zeigen in Gegenwart von Diazoverbindungen deutlich höhere Aktivitäten [9]. Dabei sind keine signifikanten Unterschiede innerhalb einer Gruppe festzustellen. Längere Reaktionszeiten führen in allen Fällen zu quantitativen Umsätzen.

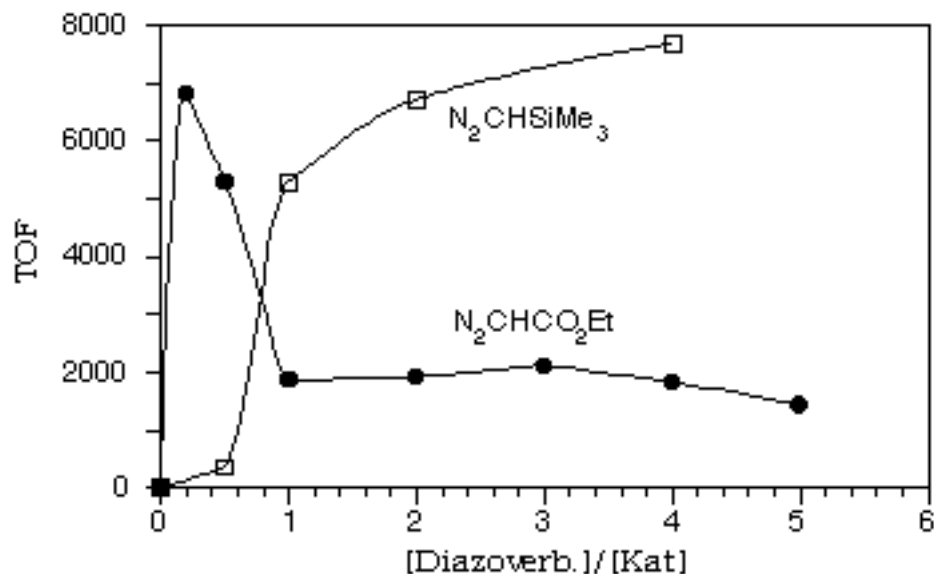
**Tabelle 2:** Ergebnisse der Polymerisation von Norbornen in Abwesenheit und in Gegenwart von Diazoverbindungen ([Kat] : [Monomer] = 1 : 1000; [Kat] : [Diazo] = 1 : 1).

Gruppe	Diazoverb.	Zeit	Ausbeute/ % a)	TOF/ h <sup>-1</sup> b)
I	-	21 h	13	6
I	N <sub>2</sub> CHCO <sub>2</sub> Et	300 s	19	2280
I	N <sub>2</sub> CHTMS	300 s	11	1344
II	-	5.5 h	25	46
II	N <sub>2</sub> CHCO <sub>2</sub> Et	150 s	8	1920
II	N <sub>2</sub> CHTMS	150 s	22	5280
III	-	3 h	72	240
III	N <sub>2</sub> CHCO <sub>2</sub> Et	30 s	52	62000
III	N <sub>2</sub> CHTMS	150 s	4	960

a: Die Ausbeute bezieht sich auf isoliertes Polymer.

b: Turnover Frequency mol (umgesetztes Monomer) / {mol (Katalysator) h}.

Sowohl durch Diazoessigsäureethylester als auch durch Trimethylsilyldiazomethan tritt eine Aktivierung aller genannten Komplexe ein. Das unterschiedliche Ausmaß der Aktivierung insbesondere der dikationischen Komplexe (Gruppe III) deutet aber bereits darauf hin, daß die Reaktivitäten der beiden Verbindungen nicht identisch sind. Diese Vermutung wird auch durch die unterschiedlichen Katalysatoraktivitäten in Abhängigkeit der Konzentration des Diazoalkans bestätigt. Während für Trimethylsilyldiazomethan eine Kurve mit dem erwarteten sigmoidem Verlauf vorliegt, ist für Diazoessigsäureethylester ein Aktivitätsmaximum bei einem Konzentrationsverhältnis < 1, also im Unterschuß des Aktivators, zu beobachten. Dieser Tatbestand ist am Beispiel eines monokationischen Komplexes aufgeführt, tritt aber für die Vertreter der anderen Gruppen analog auf.



**Abb.3:** Abhängigkeit der Katalysatoraktivität vom Konzentrationsverhältnis [Diazoalkan]/[Katalysator Gruppe II];

TOF: mol (umgesetztes Monomer) / {mol (Katalysator) h}.

Diazoessigsäureethylester vermag offenbar mit der aktiven Carbenspezies eine Reaktion einzugehen, die ein weiteres Kettenwachstum behindert. Die Tatsache, daß die Gegenwart von Diazomalonsäurediethylester keinen Aktivierungseffekt hervorruft, ist ein weiterer Beweis für unterschiedliche Reaktivitäten verschiedener Diazoverbindungen.

Ein entscheidender Vorteil der Katalysatorsysteme liegt in der Einfachheit der Reaktionsführung. Weder Schutzgas noch absolutierte Solventien sind für die Polymerisation erforderlich.

## 5. Steuerung der Molmasse

Eine Möglichkeit, in der Fällungspolymerisation die Molmasse zu beeinflussen ist Wahl des Lösungsmittelgemisches. Mit einer Variation des Mischungsverhältnisses von Methanol als Fällungs- und Dichlormethan als Lösungsmittel für Polynorbornen kann die zahlenmittlere Molmasse im Bereich oberhalb von 300000 g/mol gezielt gesteuert werden.

**Tabelle 3:** Einfluß der Lösungsmittelzusammensetzung auf die ringöffnende Metathese-Polymerisation von Norbornen in Gegenwart von Diazoessigsäureethylester.

Gruppe	MeOH/ CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Ausb. /% <sup>a)</sup>	Zeit	TOF /h <sup>-1b)</sup>	$\overline{M}_n$ <sup>c)</sup>	PDI <sup>d)</sup>	$\sigma_c$ <sup>e)</sup>
III	1/3	50	30 s	6*10 <sup>4</sup>	910*10 <sup>3</sup>	1.5	31 %
III	1/1	91	30 s	10 <sup>5</sup>	610*10 <sup>3</sup>	1.7	34 %
III	6/1	99	30 s	1.2*10 <sup>5</sup>	380*10 <sup>3</sup>	1.8	31 %

a: Die Ausbeute bezieht sich auf isoliertes Polymer.

b: Turnover Frequency mol (umgesetztes Monomer) / {mol (Katalysator) h}.

c:  $\overline{M}_n$ : zahlenmittlere Molmasse (g/mol).

d: PDI: Polydispersitätsindex  $\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$ .

e:  $\sigma_c$ : Anteil der *cis*-Doppelbindungen im Polymer.

Eine weitere Möglichkeit zur Molmassensteuerung liegt im Zusatz von 1-Alkenen. Diese wirken im Einklang mit den mechanistischen Vorstellungen von Chauvin als Kettentransferverbindungen [10]. Auch im Fall der vorgestellten Katalysatorsysteme kann eine Steuerung der Molmassen bis in den Bereich von Oligomeren erreicht werden.

## 6. Polymerisation von diolefinischen Monomeren

Ein Problem von bekannten ROMP-Katalysatoren auf Rutheniumbasis liegt in der vergleichsweise geringen Aktivität gegenüber Monomeren, die eine weitere Doppelbindung besitzen [11]. Insbesondere 1-5-Diolefine setzen die katalytische Wirksamkeit herab [12]. Diese Beobachtungen werden mit der Fähigkeit dieser Substanzen als bidentale Liganden zu fungieren begründet. Aber auch eine  $\pi$ -Bindung des bereits ringgeöffneten Monomers an das aktive Metallzentrum kann die Katalyse beeinflussen.

Gerade einige kommerziell erhältliche, preiswerte und daher technisch interessante Monomere wie *endo*-Dicyclopentadien, 5-Ethyliden-2-

norbornen, 5-Vinylnorbornen und Norbornadien sind diolefinische Verbindungen. Die erwähnten Vorzüge der Rutheniumkatalyse in Kombination mit dem niedrigen Monomerpreis könnten für technische Anwendungen von entscheidender Bedeutung sein.

Für die vorgestellten Rutheniumkomplexe wird folgende Reihe der genannten Monomere bezüglich ihrer ROMP-Reaktivität gefunden:

5-Ethyliden-2-norbornen >

Norbornadien >

Dicyclopentadien >

5-Vinyl-2-norbornen.

Die gute Reaktivität (hohe Geschwindigkeit und hohe Ausbeute) von 5-Ethyliden-2-norbornen kann durch die Anknüpfung der zweiten Doppelbindung an das Ringsystem erklärt werden. Einerseits ist sie in ihrer Lage zur Norbornendoppelbindung fixiert und weniger gut einer weiteren  $\pi$ -Komplexierung zugänglich, andererseits erhöht sie die Ringspannung des Monomers.

**Tabelle 4:** Ergebnisse der Polymerisation von 5-Ethyliden-2-norbornen in Gegenwart von Diazoessigsäureethylester ([Kat] : [Monomer] = 1 : 1000; Raumtemp.).

Gr.	Zeit	Ausbeute/% <sup>a)</sup>	TOF/ h <sup>-1</sup> <sup>b)</sup>	$\bar{M}_n$ /(g/mol) <sup>c)</sup>	PDI <sup>d)</sup>
I	12 min	1	50	-	-
I	18 h	22	12	-	-
II	12 min	37	1850	130*10 <sup>3</sup>	2.0
III	12 min	35	1750	50*10 <sup>3</sup>	2.3
III	2 h	76	380	-	-

a: Die Ausbeute bezieht sich auf isoliertes Polymer.

b: Turnover Frequency mol (umgesetztes Monomer) / {mol (Katalysator) h}.

c: Die zahlenmittlere Molmasse  $\bar{M}_n$  und der Polydispersitätsindex PDI wurden mittels GPC in CHCl<sub>3</sub> bezogen auf Polystyrolstandards bestimmt.

d: PDI: Polydispersitätsindex  $\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$ .

Norbornadien als einer der typischen zweizähligen Liganden der metallorganischen Chemie kann ebenfalls mit hoher Geschwindigkeit polymerisiert werden.



**Tabelle 5:** Ergebnisse der Polymerisation von Norbornadien in Gegenwart von Diazoessigsäureethylester ([Kat] : [Monomer] = 1 : 1000).

Gruppe	T/ °C	Zeit	Ausbeute/% <sup>a)</sup>	TOF/h <sup>-1</sup> b)
I	25	2 h	6	30
II	25	15 min	23	920
II	0	20 min	13	400
III	25	15 min	21	840
III	25	30 min	41	820
III	0	20 min	23	700

a: Die Ausbeute bezieht sich auf isoliertes Polymer.

b: Turnover Frequency mol (umgesetztes Monomer) / {mol (Katalysator) h}.

Auch *endo*-Dicyclopentadien, ein 1,5-Diolefin, kann mit ionischen Systemen ringöffnend metathetisch polymerisiert werden. Eine eingehendere Betrachtung der Umsatz-Zeit-Beziehung zeigt, daß bei niedrigeren Temperaturen bei geringerer Anfangsaktivität höhere Ausbeuten erzielt werden. Die erhaltenen Polymere weisen bei geringerer Reaktionstemperatur einen höheren in Chloroform löslichen Anteil auf. Dies deutet auf eine Temperaturabhängigkeit des Vernetzungsgrades hin, der unter den beschriebenen Bedingungen offenbar sehr niedrig ist.

**Tabelle 6:** Ergebnisse der Polymerisation von *endo*-Dicyclopentadien in Gegenwart von Diazoessigsäureethylester ([Kat] : [Monomer] = 1 : 1000).

Gr.	T/ °C	Zeit	Ausbeute/% <sup>a)</sup>	TOF/h <sup>-1</sup> b)	$\sigma_{cis}$ <sup>c)</sup>
I	25	24 h	0	-	-
II	25	30 min	39	780	
II	0	1 h	37	370	0.26
III	25	10 min	13	750	
III	-10	2 h	44	220	0.30

a: Die Ausbeute bezieht sich auf isoliertes Polymer.

b: Turnover Frequency mol (umgesetztes Monomer) / {mol (Katalysator) h}.

c:  $\sigma_c$ : Anteil der *cis*-Doppelbindungen im Polymer.

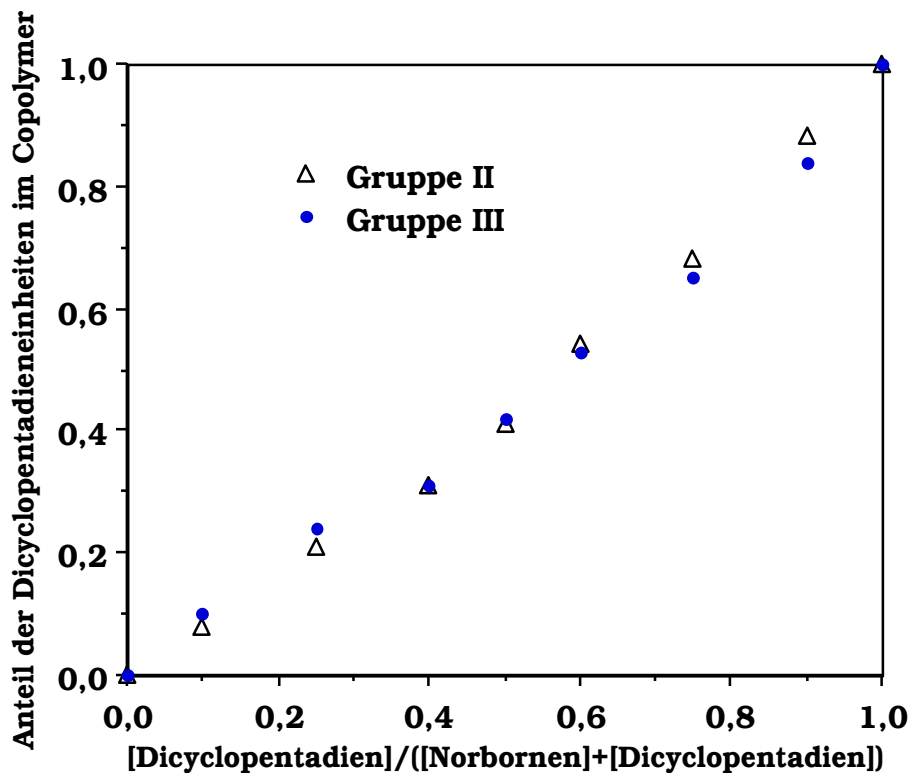
Im Fall von 5-Vinyl-2-norbornen findet zwar eine ringöffnende Metathese statt, aber selbst bei einer signifikanten Umsetzung der cyclischen Doppelbindung können nur geringe Polymermengen isoliert werden. Diese Beobachtung deutet auf sehr geringe Polymerisationsgrade hin, wofür eine

Kombination verschiedener Effekte der zweiten, terminalen Doppelbindung zur Erklärung herangezogen werden kann. So liegt im Vergleich zu Dicyclopentadien eine geringere sterische Einschränkung der Doppelbindung vor, so daß eine  $\pi$ -Komplexierung erleichtert und damit die Metathesereaktion verlangsamt wird. Darüber hinaus wirken terminale Doppelbindungen als Kettentransferagentien, wodurch der Polymerisationsgrad begrenzt wird. In diesem Falle gelangt man zu verzweigten Strukturen mit vergleichsweise besserer Löslichkeit.

Ein Vergleich der drei Komplexgruppen zeigt, daß die monokationischen Verbindungen der Gruppe II meist etwas bessere Ergebnisse liefern als die dikationischen Komplexe (Gruppe III). In allen Fällen zeigen sich die ionischen Verbindungen den Dichlorokomplexen der Gruppe I überlegen.

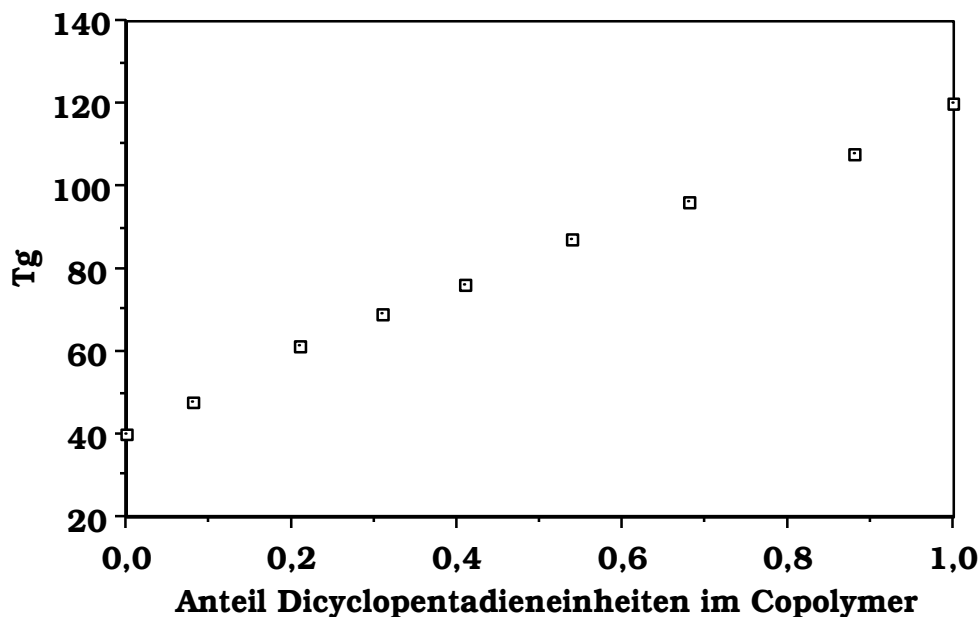
## 7. Copolymerisationen mit Norbornen

Setzt man gleichzeitig zwei verschiedene Monomere ein, so erhält man mit den beschriebenen Katalysatoren Copolymere. Eine Untersuchung der Monomerkombinationen Norbornen/Dicyclopentadien und Norbornen/Ethylidennorbornen zeigt, daß sowohl mit dikationischen Komplexen der Gruppe III als auch mit monokationischen Systemen der Gruppe II Polymere erhalten werden, deren jeweilige Zusammensetzung ähnlich dem Konzentrationsverhältnis der Monomere zu Reaktionsbeginn ist. Im Fall der Norbornen-Dicyclopentadien-Copolymere kann eine präzise Analyse der Zusammensetzung mit Hilfe der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie erfolgen und daraus ein Copolymerisationsdiagramm erstellt werden.



**Abb. 4:** Copolymerisationsdiagramm der ringöffnenden Metathesepolymerisation von Norbornen/Dicyclopentadien.

Eine Eigenschaft, die sich besonders zur Analyse der Copolymeren eignet, ist deren Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ). Dicyclopentadieneinheiten tragen durch einen zusätzlichen Cyclus zu Steifigkeit der Hauptkette bei und erhöhen so die Glasübergangstemperatur. Im Fall des 5-Ethyliden-2-norboren resultiert die erhöhte Steifigkeit aus der Doppelbindung am Backbone. Daher liegen die Glasübergänge aller Copolymere oberhalb von 40 °C ( $T_g$  von Polynorboren). Aus der Tatsache, daß nur eine Glasumwandlung gefunden wird und diese zwischen denen der Homopolymere liegt, kann man schließen, daß keine Bildung von langen Homopolymerblöcken auftritt. Auch eine Analyse der Dyaden mittels  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie deutet auf den statistischen Einbau der Comonomere hin.

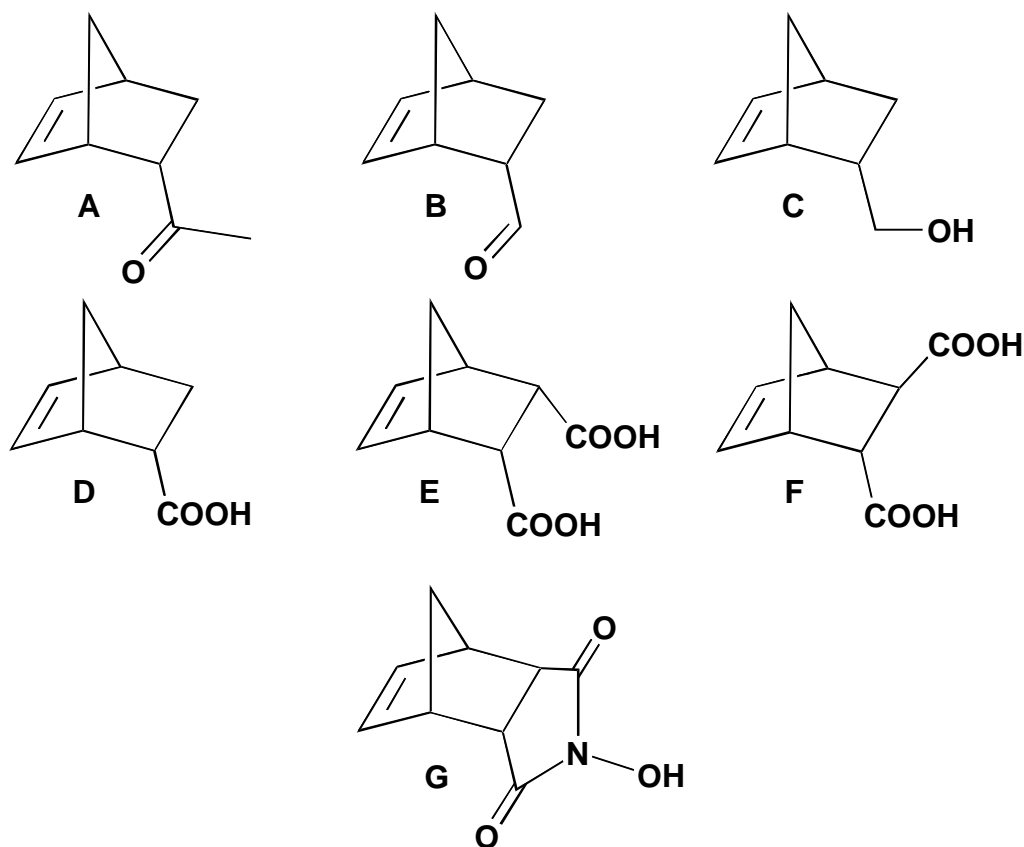


**Abb. 5:** Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur vom Anteil der Dicyclopentadieneinheiten im Copolymer.

## 8. Funktionalisierte Monomere

Vor dem Hintergrund der hohen Toleranz von Rutheniumkatalysatoren gegenüber funktionellen Gruppen wurden verschiedene Norbornen- und Oxanorbornenderivate als ROMP-Monomere getestet. Diese sind kommerziell erhältlich oder durch Diels-Alder-Reaktionen zwischen Cyclopentadien bzw. Furan und dem entsprechenden Dienophil synthetisierbar. So konnten mehrere Ester-, Amid-, Carbonsäureanhydrid und Carbonsäureimidtragende Monomere erfolgreich polymerisiert werden. Dabei hat sich gezeigt, daß

7-Oxanorbornenderivate reaktiver sind als die Analoga des Norbornens. An dieser Stelle soll näher auf die Polymerisation von Verbindungen eingegangen werden, deren jeweilige funktionelle Gruppe als Katalysatorgift für andere Metathese-aktive Übergangsmetalle wie Wolfram oder Molybdän wirken.



**Abb. 6:** Ausgewählte funktionalisierte Norbornenderivate

**Tabelle 7:** Ergebnisse der Polymerisation von funktionalisierten Norbornenderivaten in Gegenwart von Diazoessigsäureethylester.

Gruppe	Monomer	Kat : Monomer	T/ °C	Zeit	Ausbeute/ % <sup>a)</sup>
III	<b>A</b>	1 : 500	0	1 h	22
III	<b>A</b>	1 : 500	0	2 h	40
III	<b>B</b>	1 : 500	0	15 min	10
II	<b>C</b>	1 : 1000	0	30 min	20
III	<b>C</b>	1 : 1000	25	5 min	8
III	<b>C</b>	1 : 1000	25	4 h	8
III	<b>C</b>	1 : 1000	0	2 h	20
II	<b>D</b>	1 : 500	0	1 h	80
III	<b>D</b>	1 : 500	0	50 min	92
III	<b>E</b>	1 : 500	0	1 h	3
III	<b>F</b>	1 : 500	0	1 h	91
III	<b>G</b>	1 : 500	0	1 h	7
III	<b>G</b>	1 : 100	0	12 h	22

a) Die Ausbeute bezieht sich auf isoliertes Polymer.

Alle aufgeführten Monomere sind grundsätzlich polymerisierbar. Es treten aber deutliche Unterschiede bezüglich der Reaktivitäten auf. Für 5-Norbornen-2-carboxaldehyd **A**, 5-Norbornen-2,3-*endo-endo*-dicarbonsäure **E** und N-Hydroxy-5-norbornen-*endo-endo*-2,3-dicarbonsäureimid **G** erhält man unter vergleichbaren nicht optimierten Bedingungen Ausbeuten unter 20%. 5-Norbornen-2-carbonsäure **D** und 5-Norbornen-2,3-*endo-exo*-dicarbonsäure **F** werden hingegen nahezu quantitativ umgesetzt. Besonders das unterschiedliche Verhalten der Carbonsäurederivate ist dabei auffällig. Offenbar beeinflußt die räumliche Anordnung der funktionellen Gruppen eines Monomers dessen Reaktivität erheblich.

Am Beispiel des 5-Norbornen-2-carboxaldehyds wurde gezeigt, daß auch mit Sauerstoff-funktionalisierten Norbornenderivaten Copolymere aufgebaut werden können. Diese besitzen interessantes Potential als Kettenabbruchreagenzien für die molybdän- oder wolframkatalysierte ringöffnende Metathese-Polymerisation und erlauben damit den Aufbau von reinen ROMP-Pfropfcopolymeren (grafting-onto).

## 9. Zusammenfassung

Basierend auf Precursoren des vierwertigen Rutheniums wurde ein ungewöhnlich aktives Katalysatorsystem für die ringöffnende Metathese-Polymerisation entwickelt. Entscheidend ist die Aktivierung durch Diazoalkane. Die ionischen Systeme eröffnen aufgrund ihres Salzcharakters und der damit verbundenen Löslichkeit in polaren Solventien interessante Möglichkeiten in der Reaktionsführung. Die Polymerisationen können unter sehr einfachen Bedingungen durchgeführt werden: weder Schutzgas noch thermische Energiezufuhr noch wasserfreie Lösungsmittel sind erforderlich. Die Katalysatorsysteme wurden erfolgreich in der Polymerisation und Copolymerisation von diolefinischen und sauerstoff-funktionalisierten Norbornenderivaten eingesetzt.

10. Literaturverzeichnis

- [1] H. C. Eleuterio, *J. Mol. Catal.* **1991**, 65, 55 ; German Pat. **1960**, 1,072,811 ; U.S.Pat. **1957**, 3,074,918.
- [2] R. H. Grubbs *J.M.S.-Pure Appl. Chem.* **1994**, A31(11), 1829.
- [3] L. Porri, M. C. Gallazi, A. Colombo, G. Allegra *Tetrahedron Lett.* **1965**, 76, 4187.
- [4] S. Wache, W. A. Herrmann, G. Artus, O. Nuyken, D. Wolf *J. Organomet. Chem.* **1995**, 491, 181.
- [5] a) M. B. France, R. A. Paciello, R. H. Grubbs *Macromolecules* **1993**, 26, 4739-4741; b) E. Zenkl, F. Stelzer *J. Mol. Catal.* **1992**, 76, 1.
- [6] W. A. Herrmann, W. C. Schattenmann, O. Nuyken, S. C. Glander FORKAT 1.Status-Bericht **1995**, 105.
- [7] a) B. A. Dolgoplosk, K. L. Makovetskii, E. I. Tyniakova, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR Ser. Fiz. Khim.* **1972**, 202, 95; *Dokl. Phys. Chem.* **1972**, 202, 95; b) B. A. Dolgoplosk, K. L. Makovetskii, T. G. Golenko, *Eur. Polym. J.* **1974**, 10, 901.
- [8] A. Stumpf, E. Saive, A. Demonceau, A. Noels, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1127.
- [9] W. A. Herrmann, W. C. Schattenmann, O. Nuyken, S. C. Glander, *Angew. Chem.* **1996**, 105, 1169.
- [10] M. B. France, R. H. Grubbs, D. V. McGrath, R. A. Paciello *Macromolecules* **1993**, 26, 4742.
- [11] a) J. G. Hamilton, K. I. Ivin, J. J. Rooney *J. Mol. Catal.* **1986**, 36, 115.  
b) B. Bell, J. G. Hamilton, O. N. D. Mackey, J. J. Rooney *J. Mol. Cat.* **1992**, 77, 61.
- [12] K. Brzezinska, P. S. Wolfe, M. D. Watson, K. B. Wagener *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, 197, 2065.