

## MATERIAIS BIODEGRADÁVEIS: NOVOS COMPLEXOS DE ALUMÍNIO CONTENDO LIGANTES TRIDENTADOS PIRIDINA - BIS(NAFTOLATOS) APLICADOS NA POLIMERIZAÇÃO POR ABERTURA DE ANEL DE LACTÍDEOS.

Joice S. Klitzke<sup>1\*</sup>, Evgeni Kirillov<sup>2</sup>, Osvaldo de L. Casagrande Jr<sup>1</sup>, Jean-François Carpentier<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Brazilian Advanced Center For Olefin Catalysts - Laboratory of Molecular Catalysis, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Avenida Bento Gonçalves, 9500, RS, 90501-970. e-mail: 00119020@ufrgs.br

<sup>2</sup> Institut des Sciences Chimiques de Rennes, Organometallics: Materials and Catalysis laboratories, UMR 6226 CNRS – University of Rennes 1, 35042 Rennes Cedex, França

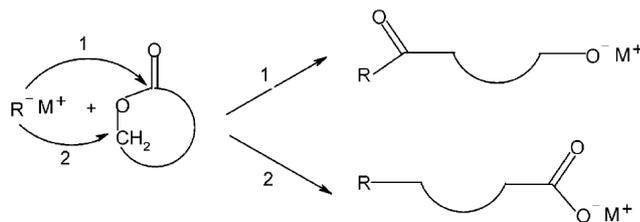
**Resumo** – Nas últimas décadas, observou-se um aumento do interesse na polimerização por abertura de anel de lactídeos para a produção de polilactato (PLA), pois o PLA é um polímero biodegradável derivado de fontes renováveis tais como amido de milho e açúcar, podendo ser utilizado em uma vasta gama de aplicações. Neste trabalho, nós descrevemos novos complexos de Al(III) contendo ligantes tridentados piridina-2,6-bis(naftolatos) *orto*-substituídos ( $\{ONO^{SiR_3}\}^{2-}$ ,  $SiR_3 = SiPh_3, SiMe_2tBu$ ). Complexos alquil-Al(III) e derivados lactato- e {ésteres  $\beta$ -alcóxi}- Al(III) foram preparados como possíveis modelos que mimetizam o primeiro produto de inserção e as espécies ativas envolvidas na polimerização por abertura de anel. As estruturas desses compostos foram elucidadas no estado sólido e em solução através de estudos de difração de raio-X e espectroscopia de ressonância magnética multinuclear, respectivamente. Além disso, as habilidades catalíticas desses compostos para promover a polimerização por abertura de anel foram examinadas.

**Palavras-chave:** Alumínio, ligantes tridentados, polimerização por abertura de anel, lactídeo.

### Introdução

Poliésteres alifáticos é uma classe de termoplástico altamente atraente devido, principalmente, à sua natureza biodegradável e biocompatível. Dentro deste contexto, a crescente preocupação com a sustentabilidade global tem alavancado inúmeras possibilidades na preparação de alguns desses materiais poliméricos a partir de fontes renováveis e, conseqüentemente, algumas perspectivas comerciais relacionadas, principalmente, à produção de materiais de embalagem e sistemas biomédicos tem surgido. [1]

Entre os processos comumente utilizados para a produção destes materiais poliméricos, encontra-se a polimerização por abertura de anel de lactonas e monômeros relacionados (Fig. 1), no qual, o alívio da tensão anelar é a força motriz para a polimerização, sendo este o método mais eficiente na preparação de poliésteres alifáticos. Neste processo, o crescimento de cadeia ocorre com significativo controle com relação à massa molecular e à polidispersão ( $M_w/M_n$ ) em comparação a outros processos de polimerização, tais como policondensação de comonômeros diácido/diol ou monômeros hidroxi-ácidos. [2]



**Figura 1.** Método geral para abertura de anel de ésteres cíclicos utilizando iniciadores.

Recentemente, uma grande variedade de pré-catalisadores/iniciadores voltada para o processo de polimerização por abertura de anel tem sido descrita na literatura, a qual envolve desde metais de transição a metais do grupo principal. [3] Muitas abordagens fazem uso de sais metálicos homolépticos, tais como:  $Sn(Oct)_2$ ,  $Ca[N(SiMe_3)_2]_2$ ,  $Ti(OBu)_4$ ,  $Zn(Et)_2$ , ou  $Sc(OTf)_2$ , em combinação com alcoóis como reagentes de transferência de cadeia. [4] No entanto, a custo de maior esforço sintético, visando maior controle de propriedade dos polímeros, várias classes de catalisadores organometálicos têm sido preparadas e estudadas em detalhes, permitindo assim a revelação de algumas particularidades referentes ao mecanismo de polimerização. Por exemplo, complexos de Zn(II), Mg(II) e Ca(II) contendo ligantes tris(pirazolil)boratos provaram serem úteis no estabelecimento de uma correlação entre reatividade e eletronegatividade, enquanto, simultaneamente, forneceram informações acerca da relativa nucleofilicidade de vários iniciadores usados na polimerização por abertura de anel. [5] Adicionalmente, complexos de Ti(IV) contendo ligantes calcogênio-(bis)fenolatos possibilitaram a aquisição de informações relacionadas à dependência do solvente na polimerização. [6] Ao mesmo tempo, complexos similares de lantanídeos e, mais recentemente, complexos Ln(III)-amino-(bis)fenolato revelaram a influência estérica sobre a atividade catalítica. [7] Além disso, complexos de Al(III) contendo ligantes (bis)fenolatos, tiofenolatos, porfirinas e Salen tem sido minuciosamente estudados, fornecendo a compreensão nas relações entre estrutura-atividade e mecanismos de transesterificação. [8]

Neste contexto, uma série de complexos de Al(III) contendo ligantes tridentados piridina-2,6-bis(naftolato) ( $\{\text{ONO}^{\text{SiR}_3}\}^{2-}$ ,  $\text{SiR}_3 = \text{SiPh}_3$ ,  $\text{SiMe}_2\text{iBu}$ ) foram preparados e caracterizados em solução e no estado sólido. Estudos preliminares usando tais catalisadores na polimerização por abertura de anel do *rac*-lactídeo foram executados e serão discutidos a seguir.

## Parte Experimental

**Procedimentos gerais:** Todas as manipulações foram realizadas sob atmosfera purificada de argônio usando as técnicas padrões de Schlenk ou a câmara de luvas. Os pró-ligantes bis(naftol)  $\{\text{ONO}^{\text{SiR}_3}\}_2$  [9] foram preparados usando procedimentos descritos na literatura. *rac*-Lactídeo (*rac*-LA) foi recebido pela Acros e purificado através de uma recristalização em *i*PrOH (80°C), seguido por duas recristalizações em tolueno (100°C); depois de purificado, *rac*-LA foi estocado à -30°C na câmara de luvas.

**Procedimento típico para a polimerização do *rac*-Lactídeo:** Em um experimento típico (Tabela 1, entrada 22), na câmara de luvas, coloca-se em um Schlenk [ $\{\text{ONO}^{\text{SiPh}_3}\}\text{Al}(\text{iPr}(\text{S})\text{-lactate})$ ] (10 mg, 9.65  $\mu\text{mol}$ ) e *rac*-Lactídeo (139 mg, 0.965 mmol, 100 equiv vs Al). Adiciona-se tolueno (0.5 mL) e o frasco é imerso em um banho de óleo pré-aquecido à temperatura desejada. A mistura reacional é agitada durante o tempo apropriado (17 h; note que os tempos reacionais não foram sistematicamente otimizados). A reação foi terminada pela adição de um excesso de  $\text{H}_2\text{O}$  (ca. 2 mL de uma solução 10 %  $\text{H}_2\text{O}$  em THF). A mistura reacional foi concentrada em vácuo e a conversão determinada por análise de RMN de  $^1\text{H}$  do resíduo. Finalmente, o polímero bruto foi redissolvido em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  e purificado através da precipitação em pentano (ca. 30 mL), filtrado e seco em vácuo. O polímero final foi então analisado por RMN e SEC.

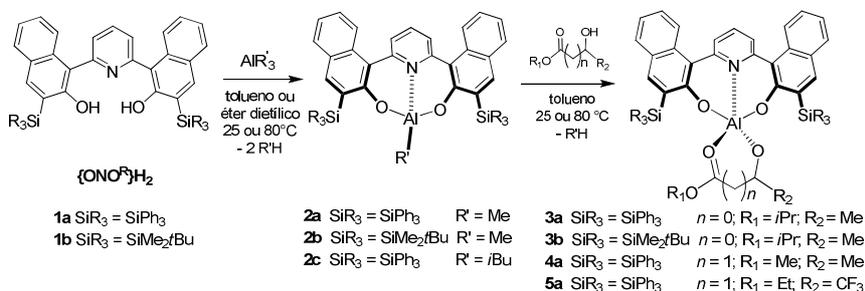
**Procedimento típico para polimerização de *rac*-Lactídeo na presença de ROH ( $R = \text{Bn}$ ; *i*Pr):** O procedimento é similar ao descrito acima, com exceção à adição do álcool (0.653 mg, 11  $\mu\text{mol}$  de *i*PrOH, 1 equiv vs Al) a uma solução de [ $\{\text{ONO}^{\text{SiPh}_3}\}\text{AlMe}$ ] (10 mg, 11  $\mu\text{mol}$ ) em tolueno (0.55 mL). A mistura resultante é agitada a TA por 5 minutos, e o *rac*-lactídeo (156.6 mg, 1.09 mmol, 100 equiv vs Al) é rapidamente adicionado à mesma.

**Caracterização dos polímeros:** A massa molecular dos polímeros foi determinada através de cromatografia de permeação em gel (GPC) em THF a 30 °C (velocidade de fluxo = 1.0  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) em um aparelho *Polymer Laboratories PL50* com detector de índice de refração e duas colunas *ResiPore 300*  $\times$  7.5 mm. As amostras foram dissolvidas em THF (2  $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ ). A massa molecular numérica média ( $M_n$ ) e os índices de polidispersão ( $M_w/M_n$ ) dos polímeros foram calculados com referência a uma calibração universal vs padrão de poliestireno. Os valores de  $M_n$  dos PLAs foram corrigidos com o fator de Mark-Houwink de 0.58, devido à diferença de volume hidrodinâmico entre o poliestireno e o polilactato. [10] As conversões de *rac*-lactídeo foram calculadas através de espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$  em  $\text{CDCl}_3$  das misturas reacionais brutas, usando as ressonâncias dos hidrogênios das metilas para o PLA em  $\delta$  1.49 ppm e para o lactídeo em  $\delta$  1.16 ppm. As massas moleculares das amostras de PLA foram determinadas por espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$  em  $\text{CDCl}_3$  levando em conta as intensidades relativas entre os sinais dos grupos terminais e a unidade repetitiva na cadeia principal. A microestrutura das amostras de PLA foram determinadas por espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$  desacoplado em  $\text{CDCl}_3$  a 25 °C, com um espectrômetro Bruker AC-500. [11]

## Resultados e Discussão

### Complexos lactato-Al(III) e $\beta$ -alcóxi-butirato-Al(III) contendo ligantes piridina-bis(naftolatos)

Os complexos de Al(III) do tipo  $\{\text{L}\}_2\text{AlR}'$  (**2a-b**) foram sintetizados via reação de metátese da ligação  $\sigma$  dos pró-ligantes  $\{\text{ONO}^{\text{SiR}_3}\}_2$  ( $\text{SiR}_3 = \text{SiPh}_3$ , **1a**;  $\text{SiMe}_2\text{iBu}$ , **1b**) com  $\text{AlR}'_3$  ( $\text{R}' = \text{Me}$ , *i*Bu). Então, com o objetivo de obter os compostos lactato-Al(III) e  $\beta$ -alcóxi-butirato-Al(III) capazes de promover a polimerização por abertura de anel e agir como modelos em potencial para mimetizar espécies intermediárias envolvidas na polimerização, os complexos  $\{\text{ONO}^{\text{SiR}_3}\}\text{AlMe}$  (**2a**, **2b**) reagiram com os correspondentes  $\alpha$ - e  $\beta$ -hidroxi-esters  $\text{R}''\text{OH}$  ( $\text{R}'' = (\text{S})\text{-CH}(\text{Me})\text{CO}_2\text{iPr}$ , **3a**, **3b**;  $(\text{R})\text{-CH}(\text{Me})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}$ , **4a**;  $(\text{rac})\text{-CH}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$ , **5a**) via eliminação de metano (Fig. 2).



**Figura 2.** Esquema geral das reações de síntese dos complexos de Al(III) com rendimentos entre 70 e 95%.

Os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$  dos compostos **2a** – **2c** são consistentes com a proposta de existência de únicas espécies com simetria  $C_s$ , na qual os dois grupos naftolatos são equivalentes. Enquanto que, para os compostos **3a** – **5a**, devido à existência de um centro quiral nos coligantes lactato e  $\beta$ -alcóxi-butiratos, são consistentes a proposta da existência de espécies únicas com simetria  $C_1$ . No estado sólido, a estrutura cristalina e molecular de **2a**, **3a**, **4a** e **5a**

confirma a natureza monomérica dos complexos e coordenação  $\kappa^3$  do ligante frente ao átomo de Al(III). A geometria em torno do átomo de Al é melhor descrita como tetraédrica distorcida com ângulos de ligação (94,15(7) – 119,39(9)°) para o complexo **2a**, enquanto para os compostos **3a**, **4a** e **5a** a geometria é melhor descrita como bipirâmide trigonal distorcida ( $\tau = 0.89-0.93$ ).

**Polimerização por Abertura de Anel de *rac*-lactídeo com os complexos de Al(III) contendo ligantes tridentados {ONO<sup>SIR3</sup>}<sup>2-</sup>**

Os complexos **2a**, **3a-b** e **4a** foram testados como iniciadores para polimerização de *rac*-lactídeo. Estes sistemas se mostraram ativos na polimerização em tolueno, THF e diclorometano, entre 60 e 80°C. O complexo **2a**, também foi testado na presença de álcool benzílico e isopropílico. Os resultados destes estudos estão sumarizados na Tabela 1.

**Tabela 1.** Polimerização por abertura de anel de *rac*-lactídeo usando os complexos {ONO<sup>SIR3</sup>}AIR (**2a**, **3a**, **3b**, **4a**)<sup>a</sup>.

Entrada	Cat	[LA]/[Al] /[ROH]	ROH	solvente	Temp (°C)	Tempo (h)	Conv <sup>b</sup> (%)	M <sub>n,calc</sub> <sup>c</sup> (g/mol)	M <sub>n,exp</sub> <sup>d</sup> (g/mol)	M <sub>n,NMR</sub> <sup>e</sup> (g/mol)	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> <sup>d</sup>	P <sub>r</sub> <sup>f</sup>
1	2a	20/1/0	0	tol	60	10	0	0	0	0	0	0
2	2a	20/1/0	0	tol	80	17	55	1.600	15.000	-	1.52	0.50
3	2a	50/1/0	0	tol	80	17	45	3.200	52.600	-	1.23	0.56
4	2a	100/1/0	0	tol	25	17	0	0	0	0	0	0
5	2a	100/1/0	0	tol	60	17	28	4.000	10.500	-	1.16	0.55
6	2a	100/1/0	0	tol	80	17	90	13.000	64.500	-	1.66	0.55
7	2a	500/1/0	0	tol	80	17	42	30.300	69.500	-	1.18	0.54
8	2a	100/1/1	BnOH	tol	60	17	70	10.100	6.200	6.700	1.06	0.56
9	2a	100/1/1	BnOH	tol	80	6	80	11.500	6.800	11.200	1.06	0.53
10	2a	100/1/1	BnOH	tol	80	17	100	14.400	7.400	12.000	1.13	0.51
11	2a	500/1/1	BnOH	tol	80	17	78	56.200	24.700	-	1.08	0.55
12	2a	100/1/1	<sup>i</sup> PrOH	tol	60	17	63	9.100	10.500	13.800	1.07	0.56
13	2a	100/1/1	<sup>i</sup> PrOH	THF	60	17	44	6.300	5.000	7.200	1.06	0.59
14	2a	100/1/1	<sup>i</sup> PrOH	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	60	17	44	6.300	3.000	5.600	1.08	0.57
15	2a	100/1/1	<sup>i</sup> PrOH	tol	80	6	89	12.800	15.500	-	1.08	0.59
16	2a	100/1/1	<sup>i</sup> PrOH	tol	80	17	100	14.400	10.900	14.400	1.19	0.55
17	2a	250/1/1	<sup>i</sup> PrOH	tol	80	17	91	36.000	26.600	-	1.08	0.55
18	2a	500/1/1	<sup>i</sup> PrOH	tol	80	17	60	43.200	25.000	-	1.08	0.56
19	2a	500/1/1	<sup>i</sup> PrOH	tol	80	23	94	67.700	40.300	-	1.17	0.56
20	3a	100/1/0	0	tol	80	4,5	80	11.500	7.200	9.600	1.09	0.55
21	3a	100/1/0	0	tol	80	9,5	95	13.700	8.700	8.800	1.09	0.58
22	3a	100/1/0	0	tol	80	17	100	14.400	9.300	15.100	1.10	0.55
23	3a	500/1/0	0	tol	80	19,5	76	54.700	34.000	-	1.14	0.55
24	3b	100/1/0	0	tol	25	17	0	0	0	0	0	0
25	3b	100/1/0	0	tol	80	17	100	14.400	13.800	14.000	1.19	0.61
26	4a	100/1/0	0	tol	80	3	72	10.400	7.100	6.050	1.07	0.55
27	4a	100/1/0	0	tol	80	10	96	13.800	8.950	8.750	1.11	0.55
28	4a	100/1/0	0	tol	80	17	100	14.400	9.800	12.000	1.2	0.57
29	4a	500/1/0	0	tol	80	17	92	66.300	30.700	-	1.12	0.53
30	4a	1000/1/0	0	tol	80	22	74	106.700	42.150	-	1.10	0.55

<sup>a</sup> Condições gerais: [*rac*-LA] = 2.0 mol.L<sup>-1</sup>, compostos (**2a**, **3a**, **3b**, **4a**). <sup>b</sup> Conversão de lactídeo determinada por RMN de <sup>1</sup>H da mistura reacional, logo após término da reação. <sup>c</sup> M<sub>n</sub> valores calculados considerando uma cadeia polimérica por centro metálico, através da fórmula: M<sub>n,calc</sub> = convx[LA]/[Al]x144. <sup>d</sup> Valores de M<sub>n</sub> experimental e M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> determinados por GPC em THF vs. PS padrões e corrigidos com um fator de 0,58. <sup>e</sup> M<sub>n</sub> experimental determinada por RMN de <sup>1</sup>H depois da precipitação do polímero, no mínimo 3 vezes, em diclorometano/pentano. <sup>f</sup> P<sub>r</sub> é a probabilidade de ter duas unidades monoméricas consecutivas com configuração oposta, determinada por experimentos de RMN de <sup>1</sup>H desacoplado dos grupos metilas.

Todos os complexos foram ativos em tolueno a 80°C. Quando comparadas as atividades dos diferentes complexos, nota-se que os complexos **3a**, **3b** e **4a** exibiram quase o mesmo comportamento, e são mais ativos, que o complexo **2a**. Para todos os complexos, os resultados mostram que o processo de polimerização é bem controlado, já que os valores de índice de polidispersão situam-se, na maioria dos casos, entre 1,06 e 1,20. Quando a polimerização foi promovida pelo complexo **2a**, sem adição de álcool, observa-se uma relação linear entre a razão monômero/centro metálico e massa molecular numérica média (M<sub>n</sub>) (compare entradas 2-3, 6-7). Entretanto, para estes casos a conversão não é linear com o aumento da M<sub>n</sub>. Nesses casos, os valores de M<sub>n,exp</sub> maiores que M<sub>n,calc</sub>, sugerem que a iniciação não é muito rápida com respeito a propagação, ou seja, o iniciador é pouco eficiente (IF = 11-44%). Por outro lado, quando a polimerização foi promovida por **2a** na presença de 1 equiv. de álcool (preparando-se *in situ* as espécies ativas)

(entradas 10-11;16-19) ou promovida por **3a** e **4a** (entradas 22-23; 28-30) observa-se um aumento linear da massa molecular numérica média ( $M_n$ ) com o aumento da razão monômero/alumínio e os valores de massa molecular experimental e calculada correspondem bem. Os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  desacoplado na região dos grupos metilas de amostras de PLAs derivados da polimerização em tolueno, a 80°C, utilizando-se os complexos **2a**, **3a**, **3b** e **4a** são consistentes com a formação de cadeias predominantemente atáticas.

### Conclusão

Em conclusão, foram preparados uma série de complexos de Al(III) bem definidos contendo ligantes piridina-bis(naftolatos) em altos rendimentos. Todos os complexos de Al(III) adotaram simetria  $C_s$  ou  $C_1$ , observadas tanto no estado sólido como em soluções de tolueno, benzeno e  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Compostos **2a–4a** são iniciadores eficientes para a polimerização por abertura de anel de *rac*-LA a 80 °C, produzindo PLAs com polidispersões estreitas e com valores de massa molecular experimental em boa concordância com os valores calculados.

### Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro do programa CAPES-COFECUB (programa 556/07) e CNRS (no. PICS05923). J.S.K. agradece a CAPES pela bolsa concedida.

### Referências

- [1] Mahrova, T. V.; Fukin, G. K.; Cherkasov, A. V.; Trifonov, A. A.; Ajellal, N.; Carpentier, J-F. *Inorg. Chem.* 2009, *48*, 4258.
- [2] Carpentier, J-F. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010, *49*, 2662.
- [3] (a) Dechy-Cabaret, O.; Martin-Vaca, B.; Bourissou, D. *Chem. Rev.* 2004, *104*, 6147. (b) Ajellal, N.; Carpentier, J.-F.; Guillaume, C.; Guillaume, S. M.; Helou, M.; Poirier, V.; Sarazin, Y.; Trifonov, A. *Dalton Trans.* 2010, *39*, 8363.
- [4] (a) Guillaume, C.; Carpentier, J.-F.; Guillaume, S. M. *Polymer* 2009, *50*, 5909. (b) Helou, M.; Miserque, O.; Brusson, J.-M.; Carpentier, J.-F.; Guillaume, S. M. *Adv. Synth. Catal.* 2009, *351*, 1312. (c) Fan, J.-B.; Yang, K.; Yi, H.-Q.; Fu, T.; Xia, M.-X.; Xu, X.-B.; Zhu, M.-Q. *Chem. Commun.* 2010, *46*, 5805.
- [5] (a) Chisholm, M. H.; Eilerts, N. W.; Huffman, J. C.; Iyer, S. S.; Pacold, M.; Phomphrai, K. *J. Am. Chem. Soc.* 2000, *122*, 11845. (b) Cheng, M.; Attygalle, A. B.; Lobkovsky, E. B.; Coates, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* 1999, *121*, 11583. (c) Dove, A. P.; Gibson, V. C.; Marshall, E. L.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *Dalton Trans.* 2004, 570. (d) Helou, M.; Miserque, O.; Brusson, J.-M.; Carpentier, J.-F.; Guillaume, S. M. *Chem. Eur. J.* 2008, *14*, 8772. (e) Chisholm, M. H.; Huffman, J. C.; Phomphrai, K. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2001, 222. (f) Chisholm, M. H.; Gallucci, J.; Phomphrai, K. *Inorg. Chem.* 2002, *41*, 2785. (g) Chisholm, M. H.; Eilerts, N. W. *Chem. Commun.* 1996, 853. (h) Chisholm, M. H.; Gallucci, J.; Phomphrai, K. *Chem. Commun.* 2003, 48.
- [6] (a) Nakayama, Y.; Watanabe, K.; Ueyama, N.; Nakamura, A.; Harada, A.; Okuda, J. *Organometallics* 2000, *19*, 2498. (b) Takashima, Y.; Nakayama, Y.; Watanabe, K.; Itono, T.; Ueyama, N.; Nakamura, A.; Yasuda, H.; Harada, A.; Okuda, J. *Macromolecules* 2002, *35*, 7538. (c) Takashima, Y.; Nakayama, Y.; Hirao, T.; Yasuda, H.; Harada, A. *J. Organomet. Chem.* 2004, *689*, 612.
- [7] (a) Cai, C.-X.; Toupet, L.; Lehmann, C. W.; Carpentier, J.-F. *J. Organomet. Chem.* 2003, *683*, 131. (b) Ma, H.; Spaniol, T. P.; Okuda, J. *Dalton Trans.* 2003, 4770. (c) Cai, C.-X.; Amgoune, A.; Lehmann, C. W.; Carpentier, J.-F. *Chem. Commun.* 2004, 330. (d) Bouyahyi, M.; Ajellal, N.; Kirillov, E.; Thomas, C. M.; Carpentier J-F. *Chem. Eur. J.* 2011, *17*, 1872.
- [8] (a) Ko, B.-T.; Wu, C.-C.; Lin, C.-C. *Organometallics* 2000, *19*, 1864–1869. (b) Chisholm, M. H.; Navarro-Llobet, D.; Simonsick, W. J. *Macromolecules* 2001, *34*, 8851. (c) Liu, Y.-C.; Ko, B.-T.; Lin, C.-C. *Macromolecules* 2001, *34*, 6196. (d) Huang, C.-H.; Wang, F.-C.; Ko, B.-T.; Yu, T.-L.; Lin, C.-C. *Macromolecules* 2001, *34*, 356. (f) Trofimoff, L.; Aida, T.; Inoue, S. *Chem. Lett.* 1987, 991. (g) Aida, T.; Inoue, S. *Acc. Chem. Res.* 1996, *29*, 39. (h) Wisniewski, M.; Borgne, A. L.; Spassky, N. *Macromol. Chem. Phys.* 1997, *198*, 1227. (i) Bhaw-Luximon, A.; Jhurry, D.; Spassky, N. *Polym. Bull.* 2000, *44*, 31. (j) Nomura, N.; Ishii, R.; Akakura, M.; Aoi, K. *J. Am. Chem. Soc.* 2002, *124*, 5938. (k) Ovitt, T. M.; Coates, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* 2002, *124*, 1316.
- [9] Kirillov, E.; Roisnel, T.; Razavi, A.; Carpentier, J-F. *Organometallics*, 2009, *28*, 5036.
- [10] (a) Amgoune, A.; Thomas, C. M.; Carpentier, J. –F. *Macromol. Rapid Commun.* 2007, *28*, 693. (b) Barakat, I.; Dubois, P.; Jerome, R.; Teyssie, P. *J. Polym. Sci., A : Polym. Chem.* 1993, *31*, 505.
- [11] Ajellal, N. ; Bouyahyi, M. ; Amgoune, A. ; Thomas, C. M. ; Bondon, A.; Pillin, I.; Grohens, Y.; Carpentier, J. – F. *Macromolecules* 2009, *42*, 987.