

## POLIMERIZAÇÃO POR ABERTURA DE ANEL DO CARBONATO CÍCLICO 5-ALIL-1,3-DIOXAN-2-ONA UTILIZANDO DIFERENTES INICIADORES/CATALISADORES

Alessandra Caovilla<sup>1</sup>, Osvaldo de Lazáro Casagrande Jr.<sup>1</sup>, Jean-François Carpentier<sup>2</sup>, Marcelo Priebe Gil<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Laboratório de Catálise Molecular, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, Av. Bento Gonçalves, 9500, Porto Alegre, RS, 91501-970, Brasil. (\*priebe.gil@ufrgs.br)

<sup>2</sup>Laboratoire Catalyse et Organométalliques, CNRS - Université de Rennes 1, Sciences Chimiques de Rennes (UMR 6226), Campus de Beaulieu, 35042 Rennes Cedex - Rennes - France

**Resumo**– Este trabalho descreve a síntese e a Polimerização Viva e Imortal por abertura de anel (ROP) do carbonato cíclico contendo um substituinte alila chamado de 5-alil-1,3-dioxan-2-ona (TMCA). A primeira etapa deste trabalho consistiu no preparo do monômero. A etapa seguinte foi a polimerização por abertura de anel deste carbonato sintetizado que foi realizada utilizando três catalisadores orgânicos, 4-(dimetilamino)piridina (DMAP), 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (TBD) e 1,8-diazabicyclo-[5.4.0]-undec-7-eno (DBU), combinado ao álcool benzílico que atua tanto como iniciador como agente de transferência de cadeia. Estudos relacionados ao efeito da temperatura, concentração de monômero/iniciador e tempo de reação foram efetuados. A caracterização dos polímeros obtidos foi realizada por análises de RMN <sup>1</sup>H, GPC, DSC e TGA. Independente do processo de ROP ser Vivo ou Imortal, os experimentos realizados neste trabalho demonstram ser possível a obtenção de policarbonatos.

**Palavras-chave:** polimerização, carbonato, catalisadores, metal.

### Introdução

A síntese de poliésteres alifáticos biodegradáveis, tais como poli(ácido láctico) (PLA), poli(hidroxialcanoatos) (PHA) ou poli(trimetileno carbonato) (PTMC), chamam a atenção como substitutos aos materiais convencionais a base de petróleo devido às suas excelentes propriedades, ganhando numerosas aplicações.[1]

A polimerização por abertura de anel (ROP) é um dos métodos de obtenção desses poliésteres[2], e surge como uma via promissora, principalmente quando se considera a massa molar e a distribuição de massa molar ( $M_w/M_n$ ) em relação ao método de policondensação[3]. O processo de ROP pode ocorrer através da chamada Polimerização Viva[4] ou também da Polimerização Imortal[4b-g, 5-9]. Nesta última, o álcool adicionado atua tanto como iniciador quanto como agente de transferência de cadeia. Essa reação de transferência de cadeia ocorre de forma rápida e reversível. Dessa forma, os parâmetros macromoleculares podem ser controlados através da razão [monômero]/[iniciador].

Como as reações de ROP podem ser conduzida por uma grande variedade de catalisadores contendo metais[9, 10], surgiram pesquisas no desenvolvimento de sistemas catalíticos orgânicos[11, 12] para a polimerização controlada como uma alternativa aos catalisadores organometálicos. Dentro desse contexto, os policarbonatos estão sendo amplamente estudados devido às suas excelentes propriedades, onde a aplicação desses inclui a área biomédica, como engenharia de tecidos e ossos, bem como em sistemas de liberação controlada de medicamentos.[13]

Neste trabalho, decidiu-se estudar a reatividade do carbonato cíclico de seis membros contendo grupo substituinte alila (TMCA) frente a reações de ROP utilizando os catalisadores orgânicos 4-(dimetilamino)piridina (DMAP), 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (TBD) e 1,8-diazabicyclo-[5.4.0]-undec-7-eno (DBU), já que um grande número de aplicações na área biomédica se favorecem das pesquisas em polímeros biodegradáveis contendo grupos laterais.[14]

Até o presente momento, não foram encontrados na literatura relatos que descrevam a utilização do TMCA em reações de Polimerização por Abertura de Anel Viva e Imortal.

### Parte Experimental

#### Procedimentos Gerais

Algumas das etapas da reação para obtenção do carbonato cíclico de seis membros - 5-alil-1,3-dioxan-2-ona (TMCA), assim como algumas etapas do processo de polimerização, foram realizadas utilizando linha de vácuo e atmosfera inerte. Todos os reagentes utilizados foram secos com agente dessecante adequado sob atmosfera inerte e outros destilados pelo sistema trap-a-trap. O monômero TMCA[14] foi sintetizado conforme a literatura. Os catalisadores orgânicos, 4-(dimetilamino)piridina (DMAP), 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (TBD) e 1,8-diazabicyclo-[5.4.0]-undec-7-eno (DBU), todos da Aldrich, foram usado como recebido.

#### Técnicas de caracterização

Os espectros de RMN de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C foram obtidos em um espectrômetro Varian Inova (300 MHz) ou Bruker (400 MHz) a temperatura de 22 °C. Os deslocamentos químicos são apresentados em ppm e internamente referenciados em relação ao tetrametilsilano ( $\delta$  0 ppm), com relação aos picos de solvente residual. A Cromatografia de Permeação a Gel (GPC) foi realizada para a obtenção da massa molar média ( $M_n$ ) e distribuição da massa molar ( $M_w/M_n$ ) dos polímeros

sintetizados, foi realizada em um equipamento Viscotek, modelo VE 2001, equipado com um conjunto de quatro colunas dispostas em sequência (Waters, HR-4E, HR-4, HR-3 e HR-2), com detector triplo acoplado (Índice de Refração, Viscosimétrico e por Espalhamento de Luz) Viscotek TDA 302, colunas de PS/DVB. O solvente tetraidrofurano (THF) foi usado como fase móvel na vazão de 1 mL min<sup>-1</sup> e a temperatura das colunas foram mantidas em 45 °C. Todas as curvas de eluição foram calibradas com padrão de poliestireno (PS) (os valores de  $M_{nGPC}$  não foram corrigidos para possível diferença no volume hidrodinâmico dos policarbonatos obtidos vs. PS). Os traços do GPC para todos os polímeros exibiram um pico unimodal e simétrico. As análises de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foram realizadas em um Q 20 da TA Instruments. Foi utilizado aproximadamente 10 mg para cada amostra. As análises foram aquecidas de -80 °C até 100 °C seguido de resfriamento até -80 °C e novamente aquecidas até 100 °C em taxa de aquecimento de 20 °C/min em fluxo de nitrogênio de 50 mL/min. As análises Termogravimétricas (TGA) foram realizadas em um equipamento TGA Q 50, fabricado pela TA Instruments, sob atmosfera inerte de nitrogênio com fluxo de 40 mL/min, onde a amostra foi submetida a uma taxa de aquecimento de 20 °C/min até 700 °C. As análises de Infravermelho (IV) do diol e do monômero TMCA foram realizadas em um espectrofotômetro Varian, modelo 640-IR. Os espectros foram obtidos em um intervalo de comprimento de onda de 4000 cm<sup>-1</sup> a 400 cm<sup>-1</sup> em suporte de KBr.

*Procedimento geral de polimerização: Obtenção do polímero P(TMCA): síntese do H-P(TMCA)-OBn com TBD*

Em um tubo de vidro contendo o catalisador TBD (1 equiv.; 0,001 g;  $7,184 \times 10^{-6}$  mol) foram adicionados 0,76 µL de tolueno afim de solubiliza-lo. Em outro tubo de vidro contendo o monômero (100 equiv.; 0,1027 g;  $7,187 \times 10^{-4}$  mol) foi adicionado BnOH (5 equiv.; 3,72 µL;  $3,592 \times 10^{-5}$  mol) que após, foi transferido para o tubo contendo o catalisador. Em seguida, o tubo de vidro foi fechado e aquecido a 60 °C no tempo apropriado para a formação do polímero (ver Tabela 1; os tempos de reação não foram necessariamente otimizados). Ao término da reação, adicionou-se um excesso de ácido acético (2 mL de uma solução de 1,74 mol L<sup>-1</sup> em tolueno). A mistura resultante foi concentrada sob vácuo e a conversão foi determinada por RMN <sup>1</sup>H do produto bruto. Após, o polímero bruto foi dissolvido em aproximadamente 0,5 mL de diclorometano, e purificado por precipitação em 250 mL n-hexano. Em um tempo apropriado de agitação, este foi filtrado e seco sob vácuo. O polímero purificado foi novamente analisado por RMN <sup>1</sup>H. Também foram efetuadas análises de Cromatografia de Permeação a Gel (GPC), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Análise Termogravimétrica (TGA).

**H-PTMCA-OBn:**

HOCH<sub>2</sub>CH(CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>)CH<sub>2</sub>OC(O)O{CH(CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>)CH<sub>2</sub>OC(O)O}<sub>n</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>:RMN <sup>1</sup>H (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.36 (s, 5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>O); 5.74 (m, n + 1H, CH=CH<sub>2</sub>); 5.29 (s, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>O); 5.09 (d, J = 6.8 Hz, n + 1H, CH=CHH); 5.07 (s, n + 1H, CH=CHH); 4.17-4.09 (m, 4n + 2H, CH<sub>2</sub>CH(R)CH<sub>2</sub>); 3.7 (m, 2H, CH<sub>2</sub>OH); 2,17 (m, J = 5.5 Hz, 3n + 3H, CH<sub>2</sub>CH(R)CH<sub>2</sub> e CH<sub>2</sub>CH=).

## Resultados e Discussão

A Tabela 1 contém os resultados das polimerizações realizadas na presença dos catalisadores orgânicos 4-(dimetilamino)piridina (DMAP), 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (TBD) e 1,8-diazabicyclo-[5.4.0]-undec-7-eno (DBU). Estas reações foram efetuadas em massa, na presença do álcool benzílico (BnOH) que atua tanto como iniciador quanto como agentes de transferência de cadeia. As razões estudadas foram de 100:1:1, 100:1:5, 200:1:1, 200:1:5 correspondente a [monômero]<sub>0</sub>/[catalisador]<sub>0</sub>/[álcool]<sub>0</sub>, com tempo de reação variando de 4 min a 20 min em temperatura de 60 °C ou 110 °C.

Com o sistema DMAP-BnOH foram efetuadas apenas duas reações na presença de 200 equivalentes de monômero, variando-se a quantidade de iniciador/agente de transferência de cadeia. Para a reação com 1 equivalente de álcool BnOH e temperatura de 60 °C, a polimerização ocorreu em 12 min apresentando conversão de 91 % (entrada 1). Para a polimerização realizada com uma maior quantidade de álcool referente a quantidade de catalisador, ocorreu a formação de polímero em 4 min de reação com conversão de 93 % (entrada 2). A polidispersão é muito estreita ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,03$ ), provavelmente devido à baixa massa molar ( $\bar{M}_n = 575$  g mol<sup>-1</sup>) conforme resultado da análise de Cromatografia de Permeação a Gel (GPC). Este valor de massa molar também foi muito menor do que a massa molar teórica,  $\bar{M}_{nteo} = 5445$  g mol<sup>-1</sup>, isto pode ter ocorrido, provavelmente, devido a uma competição entre as moléculas de álcool introduzidas no sistema e as moléculas de polímero formadas. Além disso, para esta entrada, se observa um menor tempo de reação em relação à polimerização realizada com apenas 1 equivalente de álcool. A explicação disso provavelmente se deve a maior quantidade de álcool que pode estar sendo responsável pelo aumento das reações de transferência de cadeia e conseqüentemente diminuindo a taxa de propagação da cadeia.

Para a polimerização do monômero em questão, o catalisador DMAP não forneceu bons resultados (o contrário do observado na ROP do TMC)<sup>16</sup>, como evidenciados pela falta de controle do processo. Porém, é interessante estudá-lo por ter sido o primeiro catalisador orgânico empregado na literatura para polimerização por abertura de anel.<sup>12d</sup>

O processo de polimerização com o catalisador TBD se mostrou mais controlado em relação ao catalisador DMAP na polimerização do TMCA, tanto a 60 °C quanto a 110 °C, independentemente da quantidade de álcool (1-5 equivalentes), provavelmente, devido a forma de mecanismo de atuação deste catalisador.<sup>12c,17</sup>

**Tabela 1.** Polimerização por abertura de anel em massa do TMCA utilizando diferentes iniciador/catalisadores-agentes de transferência de cadeia.

Código	Catalisador	[TMCA]/[cat.]/[OH]	[OH]	T (°C)	t <sup>a</sup> (min)	Conv <sup>b</sup> (%)	$\bar{M}_{nteo}^c$ (g.mol <sup>-1</sup> )	$\bar{M}_{nGPC}^e$ (g.mol <sup>-1</sup> )	$\bar{M}_w/\bar{M}_n^f$
1	DMAP	200:1:1	BnOH	60	12	91	26003	1237	1,44
2	DMAP	200:1:5	BnOH	60	4	93	5445	575	1,03
3	TBD	100:1:1	BnOH	60	12	97	13896	3376	1,45
4	TBD	100:1:1	BnOH	110	20	97	13995	2593	1,69
5	TBD	200:1:1	BnOH	60	12	69	19931	2522	1,62
6	TBD	200:1:1	BnOH	110	20	97	27883	3155	1,35
7	TBD	100:1:5	BnOH	60	4	97	2885	2453	1,70
8	TBD	100:1:5	BnOH	110	20	98	2899	3113	1,32
9	TBD	200:1:5	BnOH	60	4	83	4845	2013	1,25
10	DBU	200:1:1	BnOH	60	12	57	16296	2390	1,30
11	DBU	200:1:5	BnOH	60	4	93	5390	2999	1,37

[a] Os tempos de reação foram otimizados conforme a razão e a temperatura. [b] Conversão do monômero determinado por RMN <sup>1</sup>H. [c] Calculado a partir da [TMCA]<sub>0</sub>/[OH]<sub>0</sub> x conversão do monômero x  $M_{TMCA} + M_{OH}$ , com  $\bar{M}_{TMCA} = 142 \text{ g mol}^{-1}$  e  $\bar{M}_{BnOH} = 108,14 \text{ g mol}^{-1}$ . [d] Calculado a partir da [TMCA]<sub>0</sub> x conversão do monômero x  $M_{TMCA}$ , com  $\bar{M}_{TMCA} = 142 \text{ g mol}^{-1}$ . [e] Determinado por GPC vs. padrão de poliestireno (dados primários não corrigidos). [f] Distribuição da massa molar calculada a partir dos traços do GPC.

Para este sistema TBD-BnOH, na razão [monômero]<sub>0</sub>/[catalisador]<sub>0</sub>/[iniciador]<sub>0</sub> de 100:1:1, respectivamente, a reação a 60 °C ocorreu em 12 min quando comparada a polimerização realizada a 110 °C, 20 min, (entradas 3 e 4, respectivamente). Para as duas entradas, a conversão foi a mesma, porém, o aumento da temperatura levou a ampliação da distribuição da massa molar ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,45$  vs. 1,69 - entrada 3 e 4, respectivamente), provavelmente, devido ao aumento das reações secundárias.<sup>18</sup> Com o aumento da quantidade de monômero, o contrário foi observado. A maior temperatura levou a maior conversão, com menor distribuição de massa molar, em maior tempo de reação (entrada 6), quando comparada a polimerização a 60 °C (entrada 5) provavelmente, devido a um efeito de viscosidade.

Com o aumento da quantidade de iniciador/agente de transferência, na presença de 100 equivalentes observa-se que a distribuição da massa molar foi mais estreita a maior temperatura quando comparada a reação a 60 °C. Também, nesta mesma temperatura, a formação de polímero ocorreu em 4 min (vs. 20 min em 110 °C) (entrada 7 e 8, respectivamente), que é o contrário do observado na polimerização do TMC em condições semelhantes.<sup>16</sup> Na razão de 200:1:5, ([monômero]<sub>0</sub>/[catalisador]<sub>0</sub>/[álcool]<sub>0</sub>), o TBD formou polímero somente a 60 °C, apresentando uma conversão de 83 %, com uma menor distribuição de massa molar (entrada 9).

Com o aumento da quantidade de iniciador/agente de transferência, na presença de 100 equivalentes observa-se que a distribuição da massa molar foi mais estreita a maior temperatura quando comparada a reação a 60 °C. Também, nesta mesma temperatura, a formação de polímero ocorreu em 4 min (vs. 20 min em 110 °C) (entrada 7 e 8, respectivamente), que é o contrário do observado na polimerização do TMC em condições semelhantes.<sup>13</sup> Na razão de 200:1:5, ([monômero]<sub>0</sub>/[catalisador]<sub>0</sub>/[álcool]<sub>0</sub>), o TBD formou polímero somente a 60 °C, apresentando uma conversão de 83 %, com uma menor distribuição de massa molar (entrada 9).

Para o sistema DBU-BnOH, a razão [catalisador]<sub>0</sub>/[álcool]<sub>0</sub> de 1:1, foi alcançado apenas 57 % de conversão em 12 min de reação quando comparado ao experimento efetuado com um excesso de álcool benzílico, que converteu 93 % de monômero, em apenas 4 min, apresentando controle do processo de polimerização, ou seja, massa molar de acordo com a razão monômero-iniciador/agente de transferência e distribuição estreita de massa molar (entradas 10 e 11). Apesar desses resultados experimentais, ainda se torna necessário testa-lo em diversas razões de monômero-iniciador/agentes de transferência, bem como em diversas temperaturas.

#### Caracterização dos polímeros obtidos

Os polímeros obtidos com os sistemas binários, catalisador-álcool, apresentam as extremidades funcionalizadas de formas diferentes, que foram determinadas através da análise de RMN de <sup>1</sup>H das amostras purificados.

Para os polímeros obtidos com o álcool benzílico, grupo terminal benziloxi (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>O) foi evidenciado pelos típicos sinais de baixa intensidade em  $\delta$  7.36 ppm e em  $\delta$  5.29 ppm. Para o grupo terminal CH<sub>2</sub>OH tem-se o sinal em  $\delta$  3.7 ppm.

A massa molar teórica ( $\bar{M}_{nteo}$ ) foi calculada assumindo que todas as moléculas de álcool adicionadas no sistema contribuem para o processo de polimerização. A massa molar determinada por Cromatografia de Permeação a Gel (GPC), embora não corrigidos em relação a uma possível diferença ao raio hidrodinâmico do padrão de poliestireno usado na calibração, na maioria dos experimentos, permanecem menores do que os valores esperados.

Estudos das propriedades térmicas também foram realizados por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Análise Termogravimétrica (TGA). Abaixo estão descritos os resultados obtidos. As curvas de DSC mostra que o polímero obtido com BnOH tem uma T<sub>g</sub> = - 35,58 °C. A ausência da temperatura de fusão mostra o caráter amorfo destes

materiais, de forma similar a outros policarbonatos.<sup>1c</sup> O termograma obtido para o polímero P(TMCA)-OBn mostra uma temperatura de degradação de  $T_d = 216,22$  °C.

### Conclusão

Independente do processo de ROP ser Vivo ou Imortal, os experimentos realizados neste trabalho demonstram ser possível a obtenção de policarbonatos usando os diferentes iniciadores/catalisadores orgânicos, DMAP, TBD e DBU, associados ao álcool benzílico que atua tanto como iniciador quanto como agente de transferência de cadeia em temperaturas de 60 °C e 110 °C. Entre os catalisadores orgânicos, o TBD mostrou um processo de polimerização mais controlado em relação ao catalisador DMAP na polimerização do TMCA tanto a 60 °C quanto a 110 °C independente da quantidade de álcool (1-5 equivalentes), provavelmente, devido a forma de mecanismo de atuação deste catalisador. Já o catalisador DBU necessita ser melhor estudado. Comparando as polimerizações com 1 equivalente de iniciador/agente de transferência com as polimerizações feitas na presença de 5 equivalentes, foi possível observar que o aumento da quantidade de álcool demonstra levar a diminuição do tempo de reação, independente da razão de estudo. Isto é claramente apontado nas reações a 60 °C onde, utilizando um excesso de álcool benzílico, foi possível diminuir o tempo de reação para apenas 4 min (ex. entrada 5 vs. 9).

### Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, Pronex/FAPERGS (projeto 10/00050-6), PICS/CNRS, PROGESP e PPGQUI pelo apoio financeiro. A aluna Alessandra Caovilla agradece ao CNPq pela bolsa concedida.

### Referências

1. a) S. Tang; R. Bouner; R. Smith; M. Poliakoff *Green Chem.* 2008, 10, 268. b) S. Trakhtenberg; J. C. Warner *Chem. Rev.* 2007, 107, 2174. c) N. Ajellal; J-F. Carpentier; C. Guillaume; S. M. Guillaume; M. Helou, V. Poirier; Y. Sarazin; A. Trifonov *Dalton Trans.*, 2010, 39, 8363. d) C. Jérôme; P. Lecomte *Advanced Drug Delivery Reviews* 2008, 60, 1056. e) M. Helou; J-M. Brusson; J-F. Carpentier; S. M. Guillaume *Polym. Chem.*, 2011, 2, 2789.
2. G. Odian *Principles of Polymerization* 4th Ed., Wiley-Interscience: Hoboken, New York, 2004.
3. a) C. A. Wheaton; P. G. Hayes; B. J. Ireland *Dalton Trans.*, 2009, 4832. b) R. C. Pratt; B. G. G. Lohmeijer; J. L. Hedrick *Chem. Rev.* 2007, 107, 5813. c) W-C. Hung; C-C. Lin *Inorg. Chem.* 2009, 48, 728.
4. a) M. Szwarc *Nature* 1956, 178, 1168. b) K. Shimasaki; T. Aida; S. Inoue *Macromolecules* 1987, 20, 3076. c) S. Penczek; M. Cypriak; A. Duda; P. Kubisa; S. Słomkowski *Prog. Polym. Sci.* 2007, 32, 247. d) B. -T. Ko; C. -C. Lin *Macromolecules* 1999, 32, 8296. e) Y. -C. Liu; B. -T. Ko; C. -C. Lin *Macromolecules* 2010, 34, 6196. f) M. -L. Hsueh; B. -H. Huang; C. -C. Lin *Macromolecules* 2002, 35, 5763. g) T. Aida; S. Inoue *Acc. Chem. Rev.* 1996, 29, 39.
5. S. Asano; T. Aida; S. Inoue *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1985, 1148.
6. a) S. Inoue *J. Macromol. Sci. -Chem.* 1988, A25(5-7), 571. b) T. Aida; Y. Maekawa; S. Asano; S. Inoue *Macromolecules* 1988, 21, 1195. c) Y. Watanabe; T. Aida; S. Inoue *Macromolecules* 1990, 23, 2612. d) M. Akatsuka; T. Aida; S. Inoue *Macromolecules* 1994, 27, 2820.
7. S. Inoue *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2000, 38, 2861.
8. M. Endo; T. Aida; S. Inoue *Macromolecules* 1997, 20, 2982.
9. C. Xu; I. Yu; P. Mehrkhodavandi *Chem. Commun.* 2012, 48, 6806. b) W. Zhao; Y. Wang; X. Liu; D. Cui *Chem. Commun.* 2012, 48, 4588. b) N. Ajellal; D. M. Lyubov; M. A. Sinenkov; G. K. Fukin; A. V. Cherkasov; C. M. Thomas; J. -F. Carpentier; A. A. Trifonov *Chem. Eur. J.* 2008, 14, 5440.
10. a) B. M. Chamberlain; Y. Sun; J. R. Hagadorn; E. W. Hemmesch; V. G. J. Young; M. Pink; M. A. Hillmyer; W. B. Tolman *Macromolecules* 1999, 32, 2400.
11. a) Y. Miao; C. Rousseau; A. Mortreux; P. Martin; P. Zinck *Polymer* 2011, 52, 5018. b) P. D. Maria *ChemCatChem* 2010, 2, 487. c) M. J. Stanford; A. P. Dove *Chem. Soc. Rev.* 2010, 39, 486. d) H. Tomita; F. Sanda; T. Endo *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2001, 39, 162.
12. a) L. Simón; J. M. Goodman *J. Org. Chem.* 2007, 72, 9656. b) J. Xu; F. Prifti; J. Song *Macromolecules* 2011, 44, 2660. c) M. K. Kiesewetter; E. J. Shin; J. L. Hedrick; R. M. Maymouth *Macromolecules* 2010, 43, 2093. d) F. Nederberg; E. F. Connor; M. Möller; T. Glauser; J. L. Hedrick *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001, 40, 2712.
13. a) D. J. A. Cameron; M. P. Shaver *Chem. Soc. Rev.* 2011, 40, 1761. b) C. Jérôme; P. Lecomte *Adv. Drug. Delivery Rev.* 2008, 60, 1056.
14. Y. Shen; X. Chen; R. A. Gross *Macromolecules* 1999, 32, 2799.
15. H. Tomita; F. Sanda; T. Endo *Macromolecules* 2001, 34, 7601.
16. M. Helou; O. Miserque; J-M. Brusson; J-F. Carpentier; S. M. Guillaume *Chem. Eur. J.* 2010, 16, 13805.
17. A. Chuma; H. W. Horn; W. C. Swope; R. C. Pratt; L. Zhang; B. G. G. Lohmeijer; C. G. Wade; R. M. Waymouth; J. L. Hedrick; J. L. Rice *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 6749.
18. O. Dechy-Cabaret; B. Martin-Vaca; D. Bourissou *Chem. Rev.* 2004, 104, 6147.