

Polymerisation

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202210797

Internationale Ausgabe: doi.org/10.1002/anie.202210797

Deutsche Ausgabe: doi.org/10.1002/ange.202210797

Perfekt Isotaktisches Polypropylen nach *In Situ* Aktivierung von Ultrarigiden *meso* Hafnocenen

Lucas Stieglitz⁺, Tim M. Lenz⁺, Andreas Saurwein, und Bernhard Rieger*

Abstract: Für über 40 Jahre basierte die Synthese von *racemischen* C₂-symmetrischen indenyl-Metallocenen für die isospezifische Polymerisation von Propylen auf einer sehr aufwändigen Trennung der beiden hergestellten *rac* und *meso* Isomere. Bis heute gelten letztere als unerwünscht, da sie ataktisches Polypropylen (aPP) anstatt isotaktischem Polypropylen (iPP) produzieren, wenn sie mit Methylaluminoxan (MAO) aktiviert werden. Überraschenderweise lieferte die *in situ* Aktivierung des *meso* Hafnocens **I** perfekt isotaktisches Polypropylen. Über Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) konnten wir eine Isomerisierung der *meso* Verbindung zur entsprechenden *rac* Verbindung nach Zugabe von Triisobutylaluminium (TIBA) nachweisen und ein praktisches Polymerisationsprotokoll etablieren, welches vergleichbare Produktivitäten für reines *meso*-**I** und Isomergemische verglichen mit reinem *rac*-**I** lieferte. Durch dieses Isomerisierungsprotokoll wurde die potentielle Ausbeute an iPP um mehr als 400% gesteigert. Es wurde gezeigt, dass dieses Protokoll auf weitere *meso* Verbindungen anwendbar ist und erste mechanistische Einblicke wurden erhalten.

Die Entdeckung von Brinzinger und Kaminsky im Jahr 1985 zur Herstellung von isotaktischem Polypropylen (iPP) mit enger Molekulargewichtsverteilung durch Verwendung *racemischer ansa*-Zirconocene läutete neben der heterogenen Polymerisation ein neues Kapitel in der stereospezifischen Polymerisation von Propylen ein.^[1] Mit Hilfe der pionierenden Vorarbeit von Spaleck,^[2] erzielte unsere Gruppe das bisher höchste Molekulargewicht und den höchsten Schmelzpunkt von iPP *ex reactor* durch das Verwenden ultrarigider *ansa*-Hafnocenen.^[3] Nachdem diese Hafnocene eine schwache Performance bei erhöhten Temperaturen

zeigten, untersuchten Voskoboynikov und Mitarbeiter Zirconocene, welche bei Hochtemperaturen eine verbesserte Leistung aufwiesen.^[4] Nichtsdestotrotz, alle *ansa*-Metallocene besitzen einen großen Nachteil: die notwendige und sehr aufwendige Trennung der *rac* und *meso* Isomere. Diese benötigt normalerweise mehrere Umkristallisationen,^[3b] wohingegen bisher für manche Metallocene noch keine geeigneten Trennungsbedingungen gefunden wurden.^[5] Neben der sehr aufwändigen Trennung, wird viel *meso* Katalysator als unerwünschtes Nebenprodukt ohne nützliche Anwendungen akkumuliert und bleibt damit ungenutzt im Polymerisationsprozess. In der Literatur sind manche *meso*-zu-*rac* Isomerisierungsprozesse beschrieben, beispielsweise durch das Anwenden von ultraviolett (UV) Licht^[6] – diese Protokolle führen jedoch oft zu Gleichgewichtszuständen oder sind für manche Katalysatorsysteme nicht geeignet. 2007 beschrieben Jordan und Mitarbeiter eine Anion-induzierte *meso*-zu-*rac* Isomerisierung durch Chloridsalze, wie etwa LiCl, in refluxierendem THF.^[7] Dieses Verfahren wurde von Voskoboynikov und Mitarbeitern für unterschiedliche Metallocene untersucht und angewendet.^[5,8] Obwohl die Anion-induzierte *meso*-zu-*rac* Isomerisierung die Ausbeute an reinem *rac*-Katalysator erhöhen kann, stellen der zusätzliche synthetische Schritt (beispielsweise Refluxieren und Abtrennen von LiCl) und damit verbundene Zeitaufwand schwerwiegende Nachteile dar.

Meso-Metallocene erfuhren bisher kaum Aufmerksamkeit und wurden eher als unerwünschte Nebenprodukte anstatt ernstzunehmender Katalysatoren für die Polymerisation von Propylen angesehen. Nach den *Ewen'schen* Symmetrie-Regeln wird davon ausgegangen, dass *meso*-Katalysatoren ataktisches Polypropylen (aPP) produzieren, da das Katalysatorsystem keine Vorzugsrichtung in Bezug auf das *enantiomorph-site-model* besitzt.^[9] Tatsächlich erhielt Ewen eine iPP/aPP-Mischung (Verhältnis 2:1) durch Polymerisation von *rac/meso* Et-(Ind)₂-TiCl₂ mit Methylaluminoxan (MAO).^[9a]

Neugierig über die Performance unseres Referenz-Katalysatorsystems *rac*-**I** von unserer Gruppe,^[4] isolierten wir das Hafnocen *meso*-**I** (Schema 1) und untersuchten dessen Polymerisation von Propylen nach *in situ* Aktivierung.^[10]

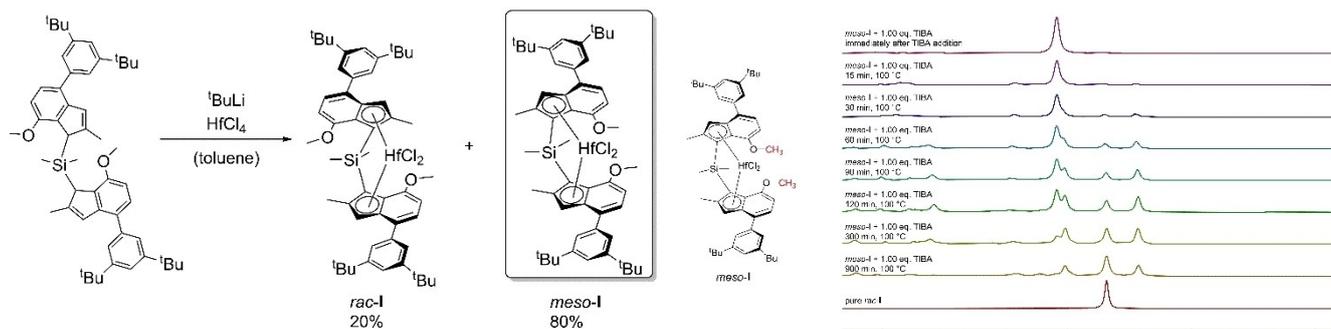
Anstatt aPP lieferte die Polymerisation von *meso*-**I** bei 30°C perfekt isotaktisches Polypropylen nach *in situ* Aktivierung mit Triisobutylaluminium (TIBA) und anschließender Initiierung mit [Ph₃C][B(C₆F₅)₄] (TrBCF).

Dennoch zeigte reiner *meso*-**I** eine reduzierte Produktivität und Molekulargewicht sowie eine leichte Bimodalität verglichen zu reinem *rac*-**I** (siehe Tabelle 1, Einträge 1–4). Bei der Polymerisation mit einem *rac/meso*-Gemisch wur-

[*] L. Stieglitz,⁺ T. M. Lenz,⁺ A. Saurwein, Prof. Dr. B. Rieger
Wacker-Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie, Catalysis Research Center,
Technische Universität München
Lichtenbergstraße 4, 85748 Garching bei München (Deutschland)
E-mail: rieger@tum.de

[⁺] Diese Autoren haben zu gleichen Teilen zu der Arbeit beigetragen.

© 2022 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution Non-Commercial License, die eine Nutzung, Verbreitung und Vervielfältigung in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert und nicht für kommerzielle Zwecke genutzt wird.



Scheme 1. Synthese von *rac-I* und *meso-I*.

den Literaturwerte ohne Bimodalität und ohne Verringerung des Molekulargewichts erhalten.

Voskoboinikov und Mitarbeiter erzielten für die Anion-induzierte *meso*-zu-*rac* Isomerisierung von *meso-I* zu *rac-I* eine Ausbeute von 95%.^[8] Durch die Tatsache, dass *meso-I* unter unseren Umständen perfekt isotaktisches Polypropylen ([*mmmm*] > 99 %) lieferte, schlussfolgerten wir, dass eine Aluminium-induzierte Isomerisierung von *meso-I* zu *rac-I* – ähnlich der assoziativen Chlorid-Anion induzierten – während der Aktivierung erfolgt. Dies wurde durch Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) bestätigt.

Das ²⁹Si NMR von *meso-I* nach der Reaktion mit 20.0 Äquiv. TIBA deutete eine Isomerisierung und anschließende Alkylierung von *meso-I* zu *rac-I_{alk}* an. Hierbei wurde zwischen mehreren nicht-identifizierbaren Signalen das gleiche Signal wie für das Aktivierungsprodukt beobachtet (Abbildung S4). Allerdings führten 200 Äquiv. TIBA zu einer Zersetzung von *meso-I* und damit konnte keine saubere NMR Analyse durchgeführt werden (Abbildung S5). Dieser Abbau konnte sogar visuell beobachtet werden (siehe Abbildung S2), wurde mittels UV/Vis-Analyse überwacht (Abbildung S1) und ist wahrscheinlich für die leichte Bimodalität der Polymere verantwortlich. Um die Isomerisierung noch detaillierter zu untersuchen, nutzten wir die ¹H NMR Spektroskopie, anfänglich mit 1.00 Äquiv. TIBA, um Signalunterdrückung zu vermeiden.

Da der Reaktionsfortschritt bei 60 °C träge war, erhöhten wir die Temperatur auf 100 °C. Die Isomerisierung wurde anhand der 5-*H*-Inden und 4-Methoxy Gruppen

Abbildung 1. Ausschnitte der ¹H NMR Spektren der Isomerisierung von *meso-I* zu *rac-I* nach Zugabe von 1.00 Äquiv. TIBA bei 100 °C.

beurteilt, und eine Zunahme des *rac*-Signals bei einer Abnahme des entsprechenden *meso* Signals (Abbildung 1 und S6) beobachtet.

Neben den *rac*-Signalen wurden nach 15 h bei 100 °C weitere Signale sichtbar, die meisten davon können nicht identifizierbaren Abbauprodukten zugeordnet werden. Ein Signal ($\delta = -1.15$ ppm, ¹H NMR) kann jedoch der alkylierten Spezies *rac-I_{alk}* *Hf-iBu* zugewiesen werden, da diese für die Reaktion von *rac-I* mit 1.00 Äquiv. TIBA unter den gleichen Bedingungen zu beobachten ist. (Abbildung S7). Das ¹H NMR Spektrum zeigte nach Erhitzen der Reaktion für 15 h bei 100 °C ohne TIBA Signale, die möglicherweise *rac-I* entsprechen. Die vorwiegende Spezies war jedoch weiterhin *meso-I*, zusammen mit nicht identifizierbaren Nebenprodukten, was die Bedeutung von TIBA für eine effiziente Isomerisierung unterstreicht. Bei 60 °C mit 10.0 Äquiv. TIBA wurde ebenfalls eine Isomerisierung von *meso-I* beobachtet (Abbildung S8). Die Signale der alkylierten Spezies *rac-I_{alk}* ($\delta = -1.15$ ppm) waren im Vergleich zur Reaktion mit nur 1.00 Äquiv. TIBA, wie erwartet verstärkt ausgeprägt – die Signale von Nebenprodukten waren jedoch ebenfalls verstärkt. Wir schlussfolgerten daher, dass die Isomerisierung von *meso-I* mit dessen Abbau konkurrieren und dass höhere TIBA-Konzentrationen den Abbau fördern würden. Des Weiteren wurde die Isomerisierung und anschließende Aktivierung mit 200 Äquiv. TIBA mittels ²⁹Si NMR verfolgt (Abbildung S9). Wir beobachteten, dass sowohl *meso-I* als auch

Tabelle 1: Bedingungen und Ergebnisse für die koordinative Polymerisation von Propylen mit Hafnocen-I.^[a]

Eintrag	Katalysator	<i>n</i> ^[b]	Aktivierung ^[c]	[<i>mmmm</i>] ^[d]	<i>M_w</i> ^[e]	<i>T_m</i> ^[f]	\bar{D} ^[g]	<i>p</i> ^[h]
1	<i>meso-I</i>	1.65	TIBA/TrBCF	> 99	900	165.9	2.5	500
2	<i>rac-I</i>	1.65	TIBA/TrBCF	> 99	1600	165.1	1.6	6000
3	<i>rac-I</i> / <i>meso-I</i> (1/4)	3.30	TIBA/TrBCF	> 99	1800	165.6	1.4	400
4 ^[i]	<i>meso-I</i> ^[j]	1.65	TIBA/TrBCF	> 99	700	165.0	2.4	7000
5	<i>rac-I</i> / <i>meso-I</i> (1/4) ^[j]	1.65	TIBA/TrBCF	> 99	1300	165.0	1.6	5000
6	<i>meso-I</i>	3.30	MMAO	23 ^[k]	500	163.4 ^[k]	1.8	130

[a] $t_p = 30$ min; $T_p = 30$ °C; $V_{\text{toluol}} = 120$ mL; $p = p_{\text{Ar}} + p_{\text{propylen}} = 4$ bar, $p_{\text{Ar}} = 1.5$ bar. [b] in μmol . [c] TIBA/TrBCF: Initiator $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4] = 5.0$ Äquiv., Aktivator (TIBA) = 200 Äquiv., scavenger (TIBA) = 0.55 mmol; modifiziertes MAO (MMAO): scavenger = Aktivator (MMAO) = 2000 Äquiv. [d] I_n %, bestimmt via ¹³C NMR Spektroskopie in der Annahme des *enantiomorphic site* Models. [e] In kg mol^{-1} , absolut bestimmt via SEC-GPC in 1,2,4-Trichlorobenzol bei 160 °C mit $dn/dc = 0.097$ mL g⁻¹. [f] in °C. [g] $\bar{D} = M_w/M_n$. [h] In $\text{kg}_{\text{PP}}[\text{mol}_{\text{cat}}\text{h}]^{-1}$. [i] $T_p \pm 15$ °C. [j] Vor-isomerisiert mit 1.00 Äquiv. TIBA bei 100 °C für 15 h. [k] aPP/iPP blend.

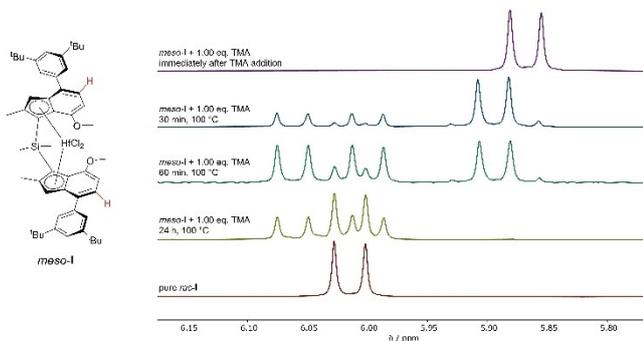
Tabelle 2: Ausgewählte Bindungsabstände und charakteristische Winkel im Einkristall nach Rath und Coville.^[13]

	bite angle [deg]	dihedral angle [deg]	Hf-Cp _{centroid} [Å]	D [Å]
<i>rac</i> -I	57.8	42.63	2.218	0.926
<i>meso</i> -I	57.1	31.6/44.0	42.230 ± 0.003	0.927 ± 0.009
<i>meso</i> -I _{Me}	56.6	32.3/44.4	2.239 ± 0.002	0.961 ± 0.004

rac-I das gleiche Aktivierungsprodukt ausbildeten, wenn *meso*-I vor dessen Aktivierung isomerisiert wurde (1.00 Äquiv. TIBA, 100 °C, 16 h). Da die Isomerisierung mit 1.00 Äquiv. TIBA bei 100 °C effektiver war, haben wir ein praktisches Protokoll für Polymerisationen unter Verwendung von *meso*-I erstellt, um iPP mit erhöhter Produktivität zu erhalten. Zunächst wurde *meso*-I über Nacht bei 100 °C isomerisiert – die Isomerisierung wurde über NMR Spektroskopie bestätigt – und anschließend wurde die etablierte *in situ* Aktivierung mit 200 Äquiv. TIBA durchgeführt.^[10b] Dieses Verfahren lieferte für ein *meso/rac* Gemisch perfekt isotaktisches PP mit Molekulargewichten, Polydispersitäten und Produktivitäten vergleichbar zu reinem *rac*-I, während eine hohe Aktivität und der damit einhergehende Temperatursprung für reines *meso*-I zu einer verbreiterten Polydispersität führte (siehe Tabelle 1, Einträge 4 und 5).

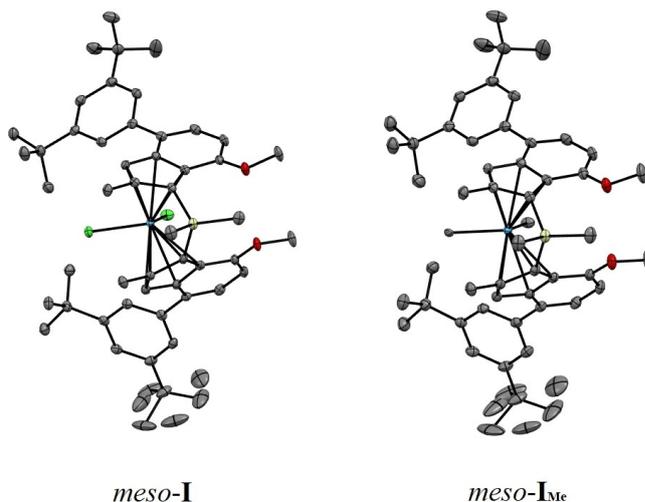
Außerdem untersuchten wir die Polymerisation von Propylen mit *meso*-I nach MAO Aktivierung. Das erhaltene Polymer war ein chemisch und mechanisch trennbares iPP/aPP Gemisch (Abbildung S29). Ein geeignetes ¹H NMR Experiment konnte nicht durchgeführt werden, da keine definierten Katalysatorspezies zu unterscheiden waren. Wir schlussfolgerten, dass die kurze Kontaktzeit von MAO mit *meso*-I im Reaktor zu einer unvollständigen Isomerisierung führte, während *meso*-I teilweise direkt aktiviert wurde – die isomerisierte Spezies lieferte iPP, während die direkte Aktivierung aPP ausbildete. Nachdem kommerzielles MAO immer nicht-hydrolysiertes Trimethylaluminium (TMA) enthält,^[11] wurde die Isomerisierung von *meso*-I mit TMA bei 100 °C untersucht (Abbildung 2).

Die ¹H NMR Spektren bestätigen die Isomerisierung von *meso*-I nach Zugabe von TMA, die sogar schneller als mit TIBA abläuft – vermutlich aufgrund des geringeren

**Abbildung 2:** Ausschnitte des ¹H NMR Spektrens der Isomerisierung von *meso*-I zu *rac*-I nach Zugabe von 1.00 Äquiv. TMA bei 100 °C.

sterischen Anspruchs von TMA. Neben *rac*-I wurden mehrere Nebenprodukte gebildet, wenn die Reaktion in Toluol durchgeführt wurde. Wurde dem Reaktionsgemisch jedoch THF zugesetzt, waren weder Alkylierungs- noch Zersetzungsprodukte zu beobachten – nur Signale von *meso*-I oder *rac*-I. Wir vermuten, dass THF die Reaktivität von TMA abschwächt, was wahrscheinlich auf dessen koordinierenden Charakter zurückzuführen ist (Abbildung S10). Dennoch war noch unklar, ob die Isomerisierung durch den Lewis-sauren Charakter (z.B. Koordination an das Hafnocen) der Aluminiumalkyle oder durch die Alkylierung und damit die Erhöhung des sterischen Anspruchs der neu gebildeten Diisobutylgruppe initiiert wird. Deshalb haben wir *meso*-I mit Grignard-Verbindungen nach Literaturvorschriften umgesetzt.^[12] Während die Addition von MeMgBr an *meso*-I in reinem *meso*-I_{Me} resultierte, lieferte die Reaktion von *meso*-I oder *rac*-I mit *i*BuMgBr weder *meso*-I_{*i*Bu} noch *rac*-I_{*i*Bu}, selbst für unterschiedliche Reaktionsbedingungen. Im Vergleich zu *meso*-I zeigte Einkristall-Röntgenbeugung (SC-XRD) für *meso*-I_{Me} einen erhöhten C–Si–C Winkel, Hf–Cp_{centroid} Bindungslänge und *D*-Wert, was auf den erhöhten sterischen Anspruch der Methylgruppen zurückzuführen ist und zu einem kleineren *bite angle* führt (Tabelle 2, Abbildung 3).

Außerdem weisen *meso*-I und *meso*-I_{Me} zwei Konfigurationen der 4(3,5*t*Bu)-Aryl-Substituenten auf, was wahrscheinlich auf die sterische Abstoßung der Indenyl-Substituenten zurückzuführen ist. Dies erklärt das Fehlen einer perfekten Symmetrie der *meso*-Isomere, was zu einer Variation von Hf–Cp_{centroid} und des *dihedral angle* führt, was ebenfalls für das entsprechende *meso*-Zirkonocen in einer früheren Studie beobachtet wurde.^[3a] Die Isolierung von *meso*-I_{Me} zeigt jedoch, dass die sterische Abstoßung im Zuge der Aktivierung nicht für die Isomerisierung verantwortlich ist und dass Grignard-Reagenzien nicht in der Lage sind, *meso*-I zu isomerisieren.

**Abbildung 3:** ORTEP Darstellung von *meso*-I und *meso*-I_{Me} mit Ellipsoiden mit 50% Wahrscheinlichkeit gezeichnet. Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Die Polymerisation mit *rac/meso*-Gemischen unter Verwendung der *in situ* Aktivierung mit TIBA/TrBCF ermöglicht ein praktisches Screening für die Leistungsfähigkeit von ultrarigiden Hafnocenen, da keine mühsame Trennung erforderlich ist und vergleichbare Molekulargewichte wie für reine *rac*-Isomere erhalten werden. Darüber hinaus wird durch die Verwendung des etablierten Isomerisierungsprotokolls die potenzielle Ausbeute an iPP pro verwendetem Liganden für die Katalysatorsynthese um ein Vielfaches erhöht (mehr als 400 % für **I**).

Bis jetzt können wir nicht feststellen, ob die Isomerisierung durch Einflussnahme der Substituenten im Katalysatorgerüst – insbesondere der Methoxygruppe – auf die Koordination von Aluminiumalkyle zurückzuführen ist. Es zeigte sich jedoch, dass die 4(3,5*R*)-Aryl-Substituenten keine entscheidende Rolle spielen, da ein isomeres *rac/meso*-Gemisch (1/3) eines 4-Ph-Inden-Hafnocens^[3b] ebenfalls perfekt isotaktisches PP lieferte. Bisher konnten wir das reine *meso* Isomer nicht isolieren, aber im ¹H-NMR-Spektrum waren keine dem jeweiligen *meso*-Isomer entsprechenden Signale sichtbar, nachdem das Gemisch nach unserem Protokoll isomerisiert worden war. Zusätzlich war die Produktivität des Katalysators bei der Polymerisation von Propylen für das isomerisierte Gemisch im Vergleich zu dem nicht isomerisierten Gemisch erhöht.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass wir die Isomerisierung von *meso-I* zu *rac-I* mit Aluminiumalkylen nachgewiesen haben, wodurch perfekt isotaktisches Polypropylen mit makromolekularen Eigenschaften entstand, die denen von reinem *in situ* aktivierten *rac-I* entsprechen. Darüber hinaus führte das etablierte Isomerisierungsprotokoll vor der *in situ* Aktivierung zu einer Produktivität von reinem *meso-I*, die mit der von reinem *rac-I* vergleichbar ist und auf Isomerengemische übertragbar ist. Schließlich konnten wir durch die Synthese von *meso-I*_{Me} den sterischen Anspruch im Zuge der Aktivierung als Initiator der Isomerisierung ausschließen, da reines *meso-I*_{Me} sowohl in Lösung als auch als Einkristall ohne Spuren von einer Isomerisierung isoliert wurde. Um den von uns angenommenen assoziativen Mechanismus weiter zu belegen, müssen in Zukunft weitere Katalysatorsysteme mit unterschiedlichen Liganden und zentralen Metallatomen untersucht, sowie Dichtefunktionaltheorieberechnungen (DFT) durchgeführt werden.

Dankesagung

Die Autoren danken Dr. Sergei Vagin für konstruktive Diskussionen und Jonas Bruckmoser, Moritz Kränzlein und Dr. Thomas Pehl für das Korrekturlesen des Manuskripts und für wertvolle Diskussionen. Außerdem danken wir Fabrizio Napoli aus der Forschungsgruppe von Prof. Roland Fischer für die LIFDI-Massenspektren. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Erklärung zur Datenverfügbarkeit

SC-XRD-Daten sind unter <https://www.ccdc.cam.ac.uk/products/csd> mit den Ablagerungsnummern 2179591 (*meso-I*) und 2179592 (*meso-I*_{Me}) verfügbar.^[13]

Stichwörter: Activation · Hafnocenes · Isomerization · Isotactic Polypropylene · Metallocenes

- [1] W. Kaminsky, K. Külper, H. H. Brintzinger, F. R. W. P. Wild, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 507–508; *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 507–508.
- [2] a) W. Spaleck, M. Antberg, J. Rohrmann, A. Winter, B. Bachmann, P. Kiprof, J. Behm, W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1347–1350; *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1373–1376; b) W. Spaleck, F. Kueber, A. Winter, J. Rohrmann, B. Bachmann, M. Antberg, V. Dolle, E. F. Paulus, *Organometallics* **1994**, *13*, 954–963.
- [3] a) A. Schöbel, E. Herdtweck, M. Parkinson, B. Rieger, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 4174–4178; b) M. R. Machat, D. Lanzinger, A. Pöthig, B. Rieger, *Organometallics* **2017**, *36*, 399–408.
- [4] a) G. P. Goryunov, M. I. Sharikov, A. N. Iashin, J. A. M. Canich, S. J. Mattler, J. R. Hagadorn, D. V. Uborsky, A. Z. Voskoboynikov, *ACS Catal.* **2021**, *11*, 8079–8086; b) V. V. Izmer, A. Y. Lebedev, D. S. Kononovich, I. S. Borisov, P. S. Kulyabin, G. P. Goryunov, D. V. Uborsky, J. A. M. Canich, A. Z. Voskoboynikov, *Organometallics* **2019**, *38*, 4645–4657; c) P. S. Kulyabin, G. P. Goryunov, M. I. Sharikov, V. V. Izmer, A. Vittoria, P. H. M. Budzelaar, V. Busico, A. Z. Voskoboynikov, C. Ehm, R. Cipullo, D. V. Uborsky, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 7641–7647.
- [5] P. S. Kulyabin, V. V. Izmer, G. P. Goryunov, M. I. Sharikov, D. S. Kononovich, D. V. Uborsky, J. A. M. Canich, A. Z. Voskoboynikov, *Dalton Trans.* **2021**, *50*, 6170–6180.
- [6] a) A. L. Rheingold, N. Robinson, J. Whelan, B. Bosnich, *Organometallics* **1992**, *11*, 1869–1876; b) W. Kaminsky, A.-M. Schauwienold, F. Freidanck, *J. Mol. Catal. A* **1996**, *112*, 37–42; c) F. R. Wild, L. Zsolnai, G. Huttner, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *232*, 233–247.
- [7] R. M. Buck, N. Vinayavekhin, R. F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3468–3469.
- [8] A. Vittoria, G. P. Goryunov, V. V. Izmer, D. S. Kononovich, O. V. Samsonov, F. Zaccaria, G. Urciuoli, P. H. Budzelaar, V. Busico, A. Z. Voskoboynikov, *Polymer* **2021**, *13*, 2621.
- [9] a) J. A. Ewen, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6355–6364; b) H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Müllhaupt, B. Rieger, R. M. Waymouth, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1143–1170; *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1255–1283; c) L. Resconi, L. Cavallo, A. Fait, F. Piemontesi, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1253–1346.
- [10] a) M. Schloegl, C. Troll, U. Thewalt, B. Rieger, *Z. Naturforsch. B* **2003**, *58*, 533–538; b) L. Stieglitz, D. Henschel, T. Pehl, B. Rieger, *Organometallics* **2021**, *40*, 4055–4065.
- [11] V. Busico, R. Cipullo, R. Pellecchia, G. Talarico, A. Razavi, *Macromolecules* **2009**, *42*, 1789–1791.
- [12] M. R. Machat, A. Fischer, D. Schmitz, M. Vöst, M. Drees, C. Jandl, A. Pöthig, N. P. M. Casati, W. Scherer, B. Rieger, *Organometallics* **2018**, *37*, 2690–2705.

[13] a) P. C. Möhring, N. J. Coville, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 18–35; b) R. M. Shaltout, J. Y. Corey, N. P. Rath, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *503*, 205–212. Die Hinterlegungsnummern 2179591 (für *meso-I*) und 2179592 (für *meso-I_{Me}*) erlauben Zugriff auf die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Access-Structures-Service des Cambridge Crystallographic Data

Centre und des Fachinformationszentrums Karlsruhe erhältlich: www.ccdc.cam.ac.uk/structures.

Manuskript erhalten: 22. Juli 2022
Akzeptierte Fassung online: 20. September 2022
Endgültige Fassung online: 17. Oktober 2022