

N° d'ordre : 2 933

THESE

Présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN CHIMIE ORGANIQUE ET MACROMOLECULAIRE

Par

Stéphane BOGAERT

**UTILISATION DE SYSTEMES CHLORONEODYMOCENE-
DIALKYL MAGNESIUM EN HOMO- ET COPOLYMERISATION
DE L'ETHYLENE ET D'OLEFINES.**

Soutenue le 12 avril 2001 devant la commission d'examen

Messieurs	A. MORTREUX	Président
	A. DEFFIEUX	Rapporteur
	A. DORMOND	Rapporteur
	J. BROCARD	Examineur
	J.-F. CARPENTIER	Examineur
	T. CHENAL	Examineur

RESUME

Les néodymocènes trivalents rac -[Me₂Si(η⁵-2-SiMe₃-4-^tBu-C₅H₂)₂]Nd(μ-Cl)₂Li(THF)₂ (rac -**86**), [Me₂Si(η⁵-2,4-(SiMe₃)₂-C₅H₂)(η⁵-3,4-(SiMe₃)₂-C₅H₂)]-Nd(μ-Cl)₂Li(THF)₂ (C_1 -**87**) et rac -[Me₂Si(η⁵-2,4-(SiMe₃)₂-C₅H₂)₂]Nd(μ-Cl)₂Li(THF)₂ (rac -**88**) ont été préparés puis analysés par RMN et diffraction des rayons X.

Ces nouveaux chlorolanthanocènes, lorsqu'ils sont combinés *in situ* avec un dialkylmagnésium en tant que cocatalyseur, initient la polymérisation de l'éthylène et de l'oct-1-ène pour former des di(oligoalkyl)magnésiums, qui peuvent être ensuite hydrolysés en oligomères. Les complexes rac -**86**, C_1 -**87** et rac -**88** constituent de manière significative des catalyseurs plus actifs en oligomérisation de l'oct-1-ène ($\overline{M}_n = 400$ -1 300 ; $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1,11$ -1,65) que les systèmes à base des complexes non pontés (η⁵-C₅Me₅)₂Nd(μ-Cl)₂Li(OEt)₂ (**35**) et (η⁵-1,3-(SiMe₃)₂-C₅H₃)₂Nd(μ-Cl)₂Li(THF)₂ (**89**). En oligomérisation de l'éthylène ($\overline{M}_n = 400$ -5 000), nous avons obtenu la meilleure activité avec les complexes **35** et rac -**86**, puisque les systèmes bis(triméthylsilyles) pontés rac -**88** et C_1 -**87** se décomposent.

La polymérisation en masse du styrène a aussi été étudiée à 105 °C avec des dialkylmagnésiums et des combinaisons chlorolanthanocène-dialkylmagnésium. En présence de *n*-BuEtMg ou de *n,s*-Bu₂Mg, la polymérisation du styrène procède uniquement par auto-initiation thermique mais est accompagnée d'un transfert réversible aux dialkylmagnésiums pour former des oligostyrylmagnésiums ; ces derniers sont ensuite hydrolysés en oligostyrènes ($\overline{M}_n = 500$ -1 500 ; $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 2,0$ -2,8). L'analyse des oligostyrènes par spectrométrie de masse MALDI-TOF révèle la présence de groupements éthyle et butyle, cohérents avec le processus de transfert. Lorsque le dialkylmagnésium est combiné avec un chlorolanthanocène tel que **35**, une augmentation de l'activité est observée ; cette dernière est attribuée à une polymérisation du styrène initiée par des alkyl(hydruro)lanthanocènes générés *in situ*. L'influence de divers paramètres réactionnels sur la performance de ce système a été étudiée. Les oligostyrènes synthétisés ($\overline{M}_n = 500$ -9 000) dans les meilleures conditions ont un indice de polymolécularité étroit ($\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1,20$ -1,40) qui résulte du transfert efficace existant entre le lanthanide portant la chaîne en croissance et les espèces oligostyrylmagnésium. Les spectres de masse MALDI-TOF des oligostyrènes obtenus avec plusieurs combinaisons donnent une idée du mécanisme d'initiation. Enfin, la combinaison *n*-BuEtMg/**35** a été utilisée pour réaliser une copolymérisation bloc (styrène-*co*-éthylène).

MOTS CLES

- ◆ Chlorolanthanocène
- ◆ Dialkylmagnésium
- ◆ Polymérisation
- ◆ Ethylène
- ◆ Oct-1-ène
- ◆ Di(oligoalkyl)magnésium
- ◆ Styrène
- ◆ Auto-initiation thermique
- ◆ Transfert
- ◆ Oligostyrylmagnésium
- ◆ Spectrométrie de masse MALDI-TOF
- ◆ Copolymérisation

SOMMAIRE

INTRODUCTION	9
CHAPITRE I : POLYMERISATION DES OLEFINES PAR LES METAUX DE TRANSITION	12
I - Systèmes catalytiques de polymérisation des oléfines	13
I - 1 - Catalyseurs à base de métaux du groupe IV	13
I - 1 - 1 - Catalyseurs Ziegler-Natta.....	13
I - 1 - 2 - Métallocènes du groupe IV.....	14
I - 1 - 3 - Systèmes apparentés : hémi- et post-métallocènes du groupe IV.....	16
I - 2 - Catalyseurs à base de métaux du groupe V	18
I - 3 - Catalyseurs à base de métaux du groupe VI	18
I - 4 - Catalyseurs à base de métaux du groupe VIII	19
II - Systèmes catalytiques à base des métaux du groupe III	22
II - 1 - Systèmes initiaux à base de cyclopentadiényles	22
II - 1 - 1 - Polymérisation de l'éthylène et/ou oligomérisation du propène.....	22
II - 1 - 2 - Polymérisation et copolymérisation de monomères polaires.....	29
II - 1 - 3 - Copolymérisation de l'éthylène avec les diènes conjugués.....	33
II - 2 - Vers l'encombrement des ligands cyclopentadiényles	34
II - 2 - 1 - Systèmes actifs en polymérisation des α -oléfinas.....	34
II - 2 - 2 - Autres <i>ansa</i> -lanthanocènes.....	40
III - Plan et objectifs de la thèse	45
CHAPITRE II : SYNTHÈSE DE NEODYMOCÈNES À BASE D'ANSA-BIS(CYCLOPENTADIÉNYLES) ENCOMBRES	46
I - Synthèse des ligands	47
II - Synthèse des complexes du néodyme	48
II - 1 - Synthèse du <i>rac</i> -[Me ₂ Si(η^5 -2-SiMe ₃ -4- ^t Bu-C ₅ H ₂) ₂]Nd(μ -Cl) ₂ Li((THF) ₂)	48
II - 2 - Synthèse des [Me ₂ Si(η^5 -2(3),4-(SiMe ₃) ₂ -C ₅ H ₂) ₂]Nd(μ -Cl) ₂ Li((THF) ₂)	51
II - 3 - Synthèse du [(η^5 -1,3-(SiMe ₃) ₂ -C ₅ H ₂) ₂]Nd(μ -Cl) ₂ Li((THF) ₂)	55
III - Conclusion	56
CHAPITRE III : SYSTEMES CHLORONEODYMOCÈNE/DIALKYL MAGNESIUM : OLIGOMÉRISEMENT D'OLEFINES	57

I - Oligomérisation de l'éthylène en présence des systèmes chloronéodymocène/MgR₂	58
I - 1 - Etude du comportement de <i>rac</i>-86/<i>n</i>-BuEtMg	58
I - 2 - Etude du comportement des néodymocènes à base des Cp silylés	61
II - Oligomérisation en masse de l'éthylène en présence des systèmes chloronéodymocène/MgR₂	62
II - 1 - Etude du comportement des systèmes chloronéodymocènes/<i>n</i>-BuEtMg	63
II - 2 - Influence de divers facteurs sur le comportement du système <i>rac</i>-86/MgR₂	65
II - 2 - 1 - Influence du rapport Mg/Nd.....	65
II - 2 - 2 - Influence de la nature du dialkylmagnésium.....	66
II - 2 - 3 - Influence de la température.....	67
II - 2 - 4 - Influence du temps de réaction.....	67
III - Conclusion	68
CHAPITRE IV : SYSTEMES CHLOROLANTHANOCENE/MgR₂ : POLYMERISATION DU STYRENE ET COPOLYMERISATION ETHYLENE-STYRENE	69
I - Rappels bibliographiques sur la polymérisation du styrène	70
I - 1 - Polymérisation radicalaire du styrène	70
I - 1 - 1 - Généralités.....	70
I - 1 - 2 - Mécanisme.....	70
I - 1 - 3 - Polymérisation radicalaire contrôlée/"vivante".....	72
I - 2 - Polymérisations ioniques du styrène	74
I - 2 - 1 - Polymérisation anionique.....	74
I - 2 - 2 - Polymérisation cationique.....	75
I - 3 - Polymérisation du styrène par coordination-insertion	76
I - 3 - 1 - Polymérisation par les métaux de transition du groupe IV.....	76
I - 3 - 2 - Polymérisation par les métaux de transition du groupe III.....	79
II - Polymérisation du styrène en présence des systèmes chloronéodymocène/MgR₂	82
II - 1 - Homopolymérisation du styrène auto-initiée thermiquement	82
II - 2 - Etude de la contribution des dialkylmagnésiums	83
II - 2 - 1 - Résultats et discussion.....	84
II - 2 - 2- Caractérisation des oligostyrènes par spectrométrie de masse MALDI-TOF.....	86
II - 3 - Etude des systèmes chloronéodymocène/MgR₂	88
II - 3 - 1 - Essais préliminaires.....	88
II - 3 - 2 - Etude de l'influence de la température.....	89

II - 3 - 2 - Etude de l'influence du rapport styrène/Mg.....	89
II - 3 - 3 6 Etude de l'influence de la nature du chlorolanthanocène.....	90
II - 3 - 4 - Mise en évidence de la contribution lanthanocénique.....	91
II - 3 - 5 - Caractérisation des oligostyrènes par spectrométrie MALDI-TOF.....	93
III - Copolymérisation éthylène-styrène avec les systèmes chloronéodymocène/MgR₂	97
III - 1 - Rappels bibliographiques sur la copolymérisation éthylène-styrène	97
III - 1 - 1 - Copolymérisation par les métaux de transition du groupe IV.....	97
III - 1 - 2 - Copolymérisation par les métaux de transition du groupe III.....	99
III - 2 - Résultats et discussion	100
III - 2 - 1 - Copolymérisation styrène- <i>co</i> -éthylène.....	101
III - 2 - 2 - Copolymérisation éthylène- <i>co</i> -styrène.....	103
IV – Conclusion	104
CONCLUSION GENERALE	105
CHAPITRE V : PARTIE EXPERIMENTALE	107
I - Considérations générales	108
II - Préparation des réactifs	109
III - Préparation des complexes	116
IV - Structure cristalline des complexes	117
V - Tests de polymérisation	127
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	129
ANNEXES	138
1. Spectre RMN ¹³ C de <i>rac</i> -[Me ₂ Si(η ⁵ -2-SiMe ₃ -4- ^t Bu-C ₅ H ₂) ₂]Nd(μ-Cl) ₂ Li(THF) ₂	139
2. Spectre RMN ¹³ C de [Me ₂ Si(η ⁵ -2,4-(SiMe ₃) ₂ -C ₅ H ₂)(η ⁵ -3,4-(SiMe ₃) ₂ -C ₅ H ₂)]Nd(μ-Cl) ₂ Li(THF) ₂	140
3. Spectre RMN ¹³ C de [(η ⁵ -1,3-(SiMe ₃) ₂ -C ₅ H ₂) ₂]Nd(μ-Cl) ₂ Li((THF) ₂)	141
4. Spectre RMN ¹ H d'un oligoéthylène	142
5. Spectre RMN ¹ H d'un oligooct-1-ène	143
6. Spectre RMN ¹³ C d'un oligooct-1-ène	144
7. Spectre RMN ¹ H d'un oligotyrène	145
8. Spectre RMN ¹³ C d'un oligotyrène	146
9. Spectre RMN ¹ H d'un oligo(éthylène- <i>co</i> -styrène)	147
10. Spectre RMN ¹³ C d'un oligo(éthylène- <i>co</i> -styrène)	148

INTRODUCTION GENERALE

La découverte des catalyseurs métallocéniques pour la polymérisation des oléfines a favorisé l'expansion du domaine de la chimie organométallique, la synthèse des polymères et l'industrie. Les polymères classiques tels que le polyéthylène, le polypropylène et le polystyrène ne sont pas uniquement les polymères les plus couramment utilisés, mais la production de différents types de polyoléfines enregistre aussi des taux de croissance au dessus de la moyenne. En 1995, 53,6 millions de tonnes de polyoléfines ont été produits dans le monde et on estime que leur production pour l'année 2005 atteindra 55 % de la production globale des matières plastiques. Trois raisons peuvent expliquer ce phénomène :

- les polyoléfines sont synthétisées à partir de monomères simples et aisément accessibles (éthylène, propène, diène) par craquage du pétrole brut,
- elles ont besoin de peu d'énergie durant la polymérisation et l'extrusion,
- elles ne sont composées que d'atomes de carbone et d'hydrogène et peuvent être recyclées par granulation ou dégradées en huiles et monomères par des procédés thermiques, ou utilisées comme source d'énergie pour l'incinération.

Ces raisons sont les forces motrices, dans le développement de nouvelles polyoléfines, qui visent à élargir leurs propriétés d'enveloppement, et à étendre leurs limites dans des domaines traditionnellement occupés par des matériaux plus sophistiqués, coûteux et dont la microstructure n'est pas toujours contrôlée. Quarante ans après l'importante découverte de la polymérisation des oléfines par les métaux de transition par Karl Ziegler¹ et la polymérisation stéréospécifique du propène et des α -oléfines par Giulio Natta,² l'utilisation des catalyseurs métallocéniques élargit les possibilités de la polymérisation des oléfines, et contribue à l'extension des propriétés des matériaux résultants. Cette nouvelle génération de catalyseurs offre une méthode polyvalente dans la synthèse des polymères, une meilleure compréhension mécanistique du processus de polymérisation, et d'importantes variations électroniques et stériques dans les ligands de type cyclopentadiényle pour l'élaboration des systèmes catalytiques. Ces derniers, solubles et comportant un seul site actif, sont constitués généralement d'un composé à base d'un métal de transition du groupe IV (Ti, Zr, Hf) et d'un cocatalyseur aluminique.

Parallèlement, d'autres métaux ont été utilisés, ceux du groupe III (Sc, Y) dont les lanthanides font partie. Dans des conditions appropriées, ces derniers sont aptes à catalyser la polymérisation de monomères polaires ou apolaires de manière stéréospécifique. Contrairement à leurs homologues zirconocéniques, ces complexes ont d'ailleurs la capacité de les provoquer sans cocatalyseur. De nombreux lanthanocènes à base de ligands cyclopentadiényles substitués (typiquement $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5 = \text{Cp}^*$) ont ainsi été synthétisés. Cependant, la formation de polyoléfines tels que le polypropylène, le polypentène ou le polyhexène n'a pas pu être réalisée par ce type de systèmes. Pour la rendre possible, Bercaw

¹ K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.*, **1955**, 67, 541.

² G. Natta, *Angew. Chem.*, **1956**, 68, 393.

et al.³ ainsi que Yasuda et al.⁴ ont envisagé des variations de structure électronique et stérique des ligands de manière à se rapprocher le plus possible des performances des catalyseurs de type zirconocène, en termes d'activité et de stéréospécificité. Les travaux entrepris dans le cadre de cette thèse ont été élaborés dans cet esprit.

³ (a) E. B. Coughlin, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 7606. (b) E. B. Coughlin, P. J. Shapiro, J. E. Bercaw, *Polym. Prep., Am. Chem. Soc. Div., Polym. Chem.*, **1992**, *33*, 1226.

⁴ (a) E. Ihara, M. Nodono, H. Yasuda, N. Kanehisa, Y. Kai, *Macromol. Chem. Phys.*, **1996**, *197*, 1909. (b) H. Yasuda, E. Ihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1997**, *70*, 1745. (c) E. Ihara, M. Nodono, K. Katsura, Y. Adachi, H. Yasuda, M. Yamagashira, H. Hashimoto, N. Kanehisa, Y. Kai, *Organometallics*, **1998**, *17*, 3945. (d) H. Yasuda, E. Ihara, Y. Nitto, T. Kakechi, M. Morimoto, M. Nodono, *ACS Symp. Ser.*, **1998**, *704*, 149. (e) H. Yasuda, *Prog. Polym. Sci.*, **2000**, *25*, 573.

CONCLUSION GENERALE

La catalyse de polymérisation par coordination-insertion reste un important axe de recherche pour l'obtention de polyoléfines. En particulier, l'élargissement de l'éventail de leurs propriétés est souvent réalisé grâce à la synthèse de nouveaux catalyseurs ; lesquels sont dus généralement à la variation de la nature du métal et/ou une modulation des ligands utilisés. C'est la raison pour laquelle, nombre de métallocènes et apparentés ont été découverts depuis les années 80 et ne cessent encore de l'être de par le monde. Dans cette optique, nous avons ainsi synthétisé de nouveaux complexes néodymocéniques aux caractéristiques structurales diverses afin d'étudier leur comportement en catalyse d'oléfines et leur influence sur les propriétés des polymères obtenus.

En présence de dialkylmagnésiums, les organolanthanides précédents polymérisent l'éthylène et l'oct-1-ène de la même manière que le système standard $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Nd}(\mu\text{-Cl})_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2$; c'est à dire au moyen du mécanisme coordinatif-anionique avec transfert au magnésium. Ils conduisent alors à des oligomères (peu d'unités monomériques) caractérisés par un faible indice de polymolécularité.

Avec le styrène, un second processus coexistant avec le mécanisme cité ci-dessus a été mis en évidence ; il s'agit du transfert radicalaire thermique aux espèces MgR_2 . En sa seule présence, l'obtention d'oligomères avec une distribution des masses molaires étroite est également réalisable. Néanmoins il ne permet pas la réalisation d'une copolymérisation bloc éthylène-*co*-styrène, qui procède par un mécanisme coordinatif-anionique et nécessite donc la présence d'un organolanthanide.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1 K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.*, **1955**, 67, 541.
- 2 G. Natta, *Angew. Chem.*, **1956**, 68, 393.
- 3 (a) E. B. Coughlin, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 7606. (b) E. B. Coughlin, P. J. Shapiro, J. E. Bercaw, *Polym. Prep., Am. Chem. Soc. Div., Polym. Chem.*, **1992**, 33, 1226.
- 4 (a) E. Ihara, M. Nodono, H. Yasuda, N. Kanehisa, Y. Kai, *Macromol. Chem. Phys.*, **1996**, 197, 1909. (b) H. Yasuda, E. Ihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1997**, 70, 1745. (c) E. Ihara, M. Nodono, K. Katsura, Y. Adachi, H. Yasuda, M. Yamagashira, H. Hashimoto, N. Kanehisa, Y. Kai, *Organometallics*, **1998**, 17, 3945. (d) H. Yasuda, E. Ihara, Y. Nitto, T. Kakechi, M. Morimoto, M. Nodono, *ACS Symp. Ser.*, **1998**, 704, 149. (e) H. Yasuda, *Prog. Polym. Sci.*, **2000**, 25, 573.
- 5 E. Tornqvist, J. T. Richardson, Z. W. Wilchinsky, R. W. Looney, *J. Catal.*, **1967**, 8, 189.
- 6 T. Jeong, D. H. Lee, *Makromol. Chem., Rapid Comm.*, **1990**, 191, 1487.
- 7 (a) T. Simonazzi, U. Gianini, *Gazz. Chim. Ital.*, **1994**, 124, 533. (b) E. Albizzati, M. Galimberti, *Catal. Today*, **1998**, 41, 159.
- 8 G. Wilkinson, P. L. Pauson, I. M. Birmingham, F. A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.*, **1953**, 75, 1011.
- 9 D. S. Breslow, N. R. Newburg, *J. Am. Chem. Soc.*, **1957**, 79, 5072.
- 10 (a) G. Natta, P. Pino, P. Corradini, F. Danusso, E. Mantica, G. Mazzanti, G. Moraglio, *J. Am. Chem. Soc.*, **1955**, 77, 1708. (b) F. Patat, H. Sinn, *Angew. Chem.*, **1958**, 70, 496.
- 11 K. H. Reichert, K. R. Meyer, *Makromol. Chem.*, **1973**, 169, 163.
- 12 W. P. Long, D. S. Breslow, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **1975**, 463.
- 13 H. Sinn, W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.*, **1980**, 18, 99.
- 14 (a) A. Andresen, H. G. Cordes, J. Herwig, W. Kaminsky, A. Merck, R. Mottweiler, J. Pein, H. Sinn, H. J. Vollmer, *Angew. Chem.*, **1976**, 88, 688. (b) W. Kaminsky, *Macromol. Chem. Phys.*, **1996**, 197, 3907.
- 15 (a) H. Sinn, *Macromol. Symp.*, **1995**, 97, 27. (b) Y. Koide, S. G. Bott, A. R. Barron, *Organometallics*, **1996**, 15, 2213.
- 16 (a) C. Sishta, R. M. Hathorn, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 114. (b) J. Powell, A. Lough, T. Saeed, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 4137. (c) R. Duchateau, S. J. Lancaster, M. Thornton-Pett, M. Bochmann, *Organometallics*, **1997**, 16, 4995. (d) J. K. G. Erker, R. Fröhlich, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 11165.
- 17 F. R. W. P. Wild, L. Zsolnai, G. Huttner et H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.*, **1982**, 232, 233.
- 18 J. A. Ewen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 6355.
- 19 (a) J. C. Stevens, F. J. Timmers, D. R. Wilson, G. F. Schmidt, P. N. Nickias, R. K. Rosen, G. W. Knight, S.-Y. Lai (Dow Chemical Co.), EP-B 0416815, **1990** [*Chem. Abstr.*, **1991**, 115, 93163m]. (b) J. A. M. Canich, H. W. Turner (Exxon), WO-A 92/12162, **1992** [*Chem. Abstr.*, **1993**, 118, 81615j]. (c) A. L. McKnight, R. M. Waymouth, *Chem. Rev.*, **1998**, 98, 2587.
- 20 (a) P. J. Sinnema, K. Liekelema, A. Meetsma, B. Hessen, J. H. Teuben, Abstr. Pap. 213th ACS National Meeting (San Francisco, CA), **1997**, INOR-285. (b) P. J. Sinnema, L. van der Veen, A. L. Spek, N. Veldman, J. H. Teuben, *Organometallics*, **1997**, 16, 4245. (c) P. T. Gomes, M. L. H. Green, A. M. Martins, P. Mountford, *J. Organomet. Chem.*, **1997**, 541, 121.
- 21 J. Okuda, F. Schattenmann, S. Wocadlo, W. Massa, *Organometallics*, **1995**, 14, 789.
- 22 (a) J. D. Scollard, D. H. McConville, N. C. Payne, J. J. Vittal, *Macromolecules*, **1996**, 29, 5241. (b) J. D. Scollard, D. H. McConville, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 10008. (c) J. D. Scollard, D. H. McConville, S. J. Rettig, *Organometallics*, **1997**, 16, 1810. (d) J. D. Scollard, D. H. McConville, J. J. Vittal, *Organometallics*, **1997**, 16, 4415. (e) J. D. Scollard, D. H. McConville, J. J. Vittal, N. C. Payne, *J. Mol. Catal.*, **1998**, 128, 201.
- 23 (a) F. Guérin, D. H. McConville, N. C. Payne, *Organometallics*, **1996**, 15, 5085. (b) F. Guérin, D. H. McConville, J. J. Vittal, *Organometallics*, **1996**, 15, 5586. (c) F. Guérin, D. H. McConville, J. J. Vittal, G. A. P. Yap, *Organometallics*, **1998**, 17, 5172. (d) L.-C. Liang, R. R. Schrock, W. M. Davis, D. H. McConville, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 5797.
- 24 (a) T. Fujita, Y. Tohi, M. Mitani, S. Matsui, J. Saito, M. Nitabar, K. Sugi, H. Makio, T. Tsutsui, EP-0874005, **1998**. (b) S. Matsui, Y. Tohi, M. Mitani, J. Saito, H. Makio, H. Tanaka, M. Nitabar, T. Nakano, T. Fujita, *Chem. Lett.*, **1999**, 1065. (c) S. Matsui, M. Mitani, J. Saito, Y. Tohi, H. Makio, H. Tanaka, T. Fujita, *Chem. Lett.*, **2000**, 554.
- 25 (a) M. P. Coles, V. C. Gibson, *Polym. Bull.*, **1994**, 33, 529. (b) D. M. Antonelli, A. Leins, J. M. Stryker, *Organometallics*, **1997**, 16, 2500.
- 26 K. Hakala, B. Lofgren, M. Polamo, M. Leskela, *Macromol. Rapid Commun.*, **1997**, 18, 635.
- 27 (a) J. P. Hogan, R. L. Banks (Phillips Petroleum Co.), US-A 2, 825, 721, **1958** [*Chem. Abstr.*, **1958**, 52, 8621h]. (b) J. P. Hogan, *J. Poly. Sci. A*, **1970**, 8, 2637.
- 28 (a) F. J. Feher, R. L. Blanski, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1990**, 1614. (b) F. J. Feher, R. L. Blanski, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 5886.

- 29 (a) B. J. Thomas, K. H. Theopold, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *10*, 5902. (b) B. J. Thomas, S. Kyun Noh, G. K. Schulte, S. C. Sendlinger, K. H. Theopold, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 893. (c) G. Bhandari, Y. Kim ; J. M. McFarland, A. L. Rheingold, K. H. Theopold, *Organometallics*, **1995**, *14*, 738. (d) P. A. White, J. Calabrese, K. H. Theopold, *Organometallics*, **1996**, *15*, 5473. (e) Y. Liang, G. P. A. Yap, A. L. Rheingold, K. H. Theopold, *Organometallics*, **1996**, *15*, 5284.
- 30 (a) R. Emrich, O. Heinemann, P. W. Jolly, C. Krüger, G. P. J. Verhovnik, *Organometallics*, **1997**, *16*, 1511. (b) P. W. Jolly, K. Jonas, G. P. J. Verhovnik, A. Döhning, J. Göhre, J. C. Weber (Studiengesellschaft Kohle m.b.H.), WO-A 98/04750, **1998** [*Chem. Abstr.*, **1998**, *128*, 167817v]. (c) A. Döhning, J. Göhre, P. W. Jolly, B. Kryger, J. Rust, G. P. J. Verhovnik, *Organometallics*, **2000**, *19*, 388. (d) V. R. Jensen, K. Angermund, P. W. Jolly, K. J. Børve, *Organometallics*, **2000**, *19*, 403.
- 31 (a) G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, B. S. Kimberley, P. J. Maddox, S. J. McTavish, G. A. Solar, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Commun.*, **1998**, 849. (b) B. L. Small, M. Brookhart, A. M. A. Bennett, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 4049. (c) B. L. Small, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 7143.
- 32 (a) G. F. Schmidt, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 1433. (b) M. Brookhart, D. M. Lincoln, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 8719. (c) M. Brookhart, A. F. J. Volpe, D. M. Lincoln, I. T. Horvath, J. M. Millar, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 5634. (d) M. Brookhart, B. Grant, A. F. Volpe, *Organometallics*, **1992**, *11*, 3920. (e) M. Brookhart, J. M. DeSimone, B. E. Grant, M. J. Tanner, *Macromol.*, **1995**, *28*, 5378. (f) M. J. Tanner, M. Brookhart, J. M. DeSimone, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 7617.
- 33 (a) L. Wang, T. C. Flood, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 3169. (b) L. Wang, R. S. Lu, R. Baud, T. C. Flood, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 6999.
- 34 (a) P. W. Glockner, W. Keim, R. F. Mason, R. S. Bauer (Shell Internationale Research Maatschappij N. V.), DE Patent 2053758, **1969**. (b) R. F. Mason, G. R. Wicker (Shell Internationale Research Maatschappij N. V.), DE Patent 2264088, **1972**. (c) R. F. Mason (Shell Oil Co.), US Patent 3737475, **1973**. (d) W. Keim, A. Behr, B. Limbacher, C. Krüger, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1983**, *22*, 503. (e) W. Keim, A. Behr, G. Kraus, *J. Organomet. Chem.*, **1983**, *251*, 377. (f) M. Peuckert, W. Keim, *Organometallics*, **1983**, *2*, 594. (g) M. Peuckert, W. Keim, *J. Mol. Catal.*, **1984**, *22*, 289.
- 35 (a) W. Keim, F. H. Kowaldt, R. Goddard, C. Krüger, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1978**, *17*, 466. (b) W. Keim, R. Appel, A. Storeck, C. Krüger, R. Goddard, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1981**, *20*, 116. (c) W. Keim, R. Appel, S. Gruppe, F. Knock, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1987**, *26*, 1012. (d) U. Klabunde, S. D. Ittel, *J. Mol. Catal.*, **1987**, *41*, 123. (e) U. Klabunde, R. Mülhaupt, T. Herskovitz, A. H. Janowicz, J. Calabrese, S. D. Ittel, *J. Poly. Sci. A.*, **1987**, 1989.
- 36 (a) S. Y. Desjardins, K. J. Cavell, H. Jin, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, *515*, 233. (b) S. Y. Desjardins, K. J. Cavell, J. L. Hoare, B. W. Skelton, A. N. Sobolev, A. H. White, W. Keim, *J. Organomet. Chem.*, **1997**, *554*, 163.
- 37 (a) L. K. Johnson, C. M. Killian, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 6414. (b) L. K. Johnson, C. M. Killian, S. D. Arthur, J. Feldman, E. F. McCord, S. J. McLain, K. A. Kreutzer, M. A. Bennett, E. B. Coughlin, S. D. Ittel, A. Parthasarathy, D. J. Tempel, M. S. Brookhart (DuPont), WO-A 96/23010, 1996 [*Chem. Abst.*, **1996**, *125*, 222773t].
- 38 C. Pellecchia, A. Zambelli, *Macromol. Rapid Commun.*, **1996**, *17*, 333.
- 39 (a) L. K. Johnson, S. Mecking, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 267. (b) S. Mecking, L. K. Johnson, L. Wang, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 888.
- 40 L. K. Johnson, A. M. A. Bennett, S. D. Ittel, L. Wang, A. Parthasarathy, E. Hauptman, R. D. Simpson, J. Feldman, E. B. Coughlin (DuPont), WO Patent Application 98030609, **1997**.
- 41 T. Younkin, E. F. Connor, J. I. Henderson, S. K. Friedrich, R. H. Grubbs, D. A. Bansleben, *Science*, **2000**, *287*, 460.
- 42 D. G. H. Ballard, A. Curtis, J. Holton, J. McMeeking, R. Pearce, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1978**, 994.
- 43 (a) P. L. Watson, T. Herskovitz, *ACS. Sym. Ser.*, **1983**, *212*, 459. (b) P. L. Watson, G. W. Parshall, *Acc. Chem. Res.*, **1985**, *18*, 51.
- 44 (a) P. J. Cossee, *J. Catal.*, **1964**, *3*, 80. (b) E. J. Arlman, P. J. Cossee, *J. Catal.*, **1964**, *3*, 99.
- 45 (a) B. J. Burger, M. E. Thompson, W. D. Cotter, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 1566. (b) W. E. Piers, P. J. Shapiro, E. E. Bunel, J. E. Bercaw, *Synlett*, **1990**, 74.
- 46 K. H. Den Haas, Y. Wielstra, J. J. W. Eshuis, J. H. Teuben, *J. Organomet. Chem.*, **1987**, *323*, 181.
- 47 G. Jeske, H. Lauke, M. Mauermann, P. N. Swepston, H. Schumann, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 8091.
- 48 Efficacité en g.(mmol catalyseur)⁻¹.min⁻¹.atm⁻¹ à 90 °C : 4700, ce catalyseur est complètement inactif à -78 °C.
- 49 Efficacité en g.(mmol catalyseur)⁻¹.min⁻¹.atm⁻¹ à 80 °C : Zr(CH₂Ph)₄/Al₂O₃, 33 ; Zr(C₃H₇)₄/Al₂O₃, 5,8.
- 50 Efficacité en g.(mmol catalyseur)⁻¹.min⁻¹.atm⁻¹ à 80 °C : CrO₃/SiO₂, 33 ; TiCl₄/AlX_nR_{3-n}/Mg(OH)Cl, 170 ; TiCl₃/AlCl₃/SiO₂, 250 ; TiCl₃/AlCl₃/MgCl₂, 3300.
- 51 (a) P.-F. Fu, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 10747. (b) P.-F. Fu, T. J. Marks, *Macromolecules*, **1995**, *117*, 10747. (c) K. Koo, P.-F. Fu., T. J. Marks, *Macromolecules*, **1999**, *32*, 981.

- 52 (a) W. J. Evans, K. J. Forrestal, J. W. Ziller, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1997**, *36*, 774. (b) W. J. Evans, K. J. Forrestal, M. A. Ansari, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 2180. (c) W. J. Evans, K. J. Forrestal, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 9273.
- 53 (a) D. Baudry-Barbier, N. Andre, A. Dormond, C. Pardes, P. Richard, M. Visseaux, C. J. Zhu, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1998**, 1721. (b) W. P. Kretschmer, S. I. Troyanov, A. Meetsma, B. Hessen, J. H. Teuben, *Organometallics*, **1998**, *17*, 284.
- 54 (a) X. Olonde, A. Mortreux, F. Petit, K. Bujadoux, *J. Mol. Catal.*, **1993**, *82*, 75. (b) J.-F. Pelletier, A. Mortreux, F. Petit, X. Olonde, K. Bujadoux, *In Catalyst Design for Tailor made Polyolefins*, K. Soga and M. Terano, Eds ; Elsevier, Amsterdam, **1994**, p 249. (c) J.-F. Pelletier, A. Mortreux, X. Olonde, K. Bujadoux, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1996**, *35*, 1854. (d) K. Bujadoux, T. Chenal, C. Fouga, X. Olonde, J.-F. Pelletier, A. Mortreux, *In Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization*, W. Kaminsky, Ed., Springer Verlag, Berlin, **1999**, p 590.
- 55 (a) F. Barbotin, C. Boisson, R. Spitz, *FR 9 912 798*, **1999**. (b) C. Boisson, F. Barbotin, R. Spitz, Actes du Congrès, *Organometallic Catalysts and Olefin Polymerization*, Oslo, Norvège, 18-22 Juin, **2000**.
- 56 W. J. Evans, I. Bloom, W. E. Hunter, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 6507.
- 57 W. J. Evans, D. M. DeCoster, J. Greaves, *Macromolecules*, **1995**, *28*, 7929.
- 58 W. J. Evans, T. Ulibarri, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 219.
- 59 (a) A. V. Khvostov, A. I. Sizov, B. M. Bulychev, S. Y. Knjazhanski, V. K. Belsky, *J. Organomet. Chem.*, **1998**, *559*, 97. (b) Z. Hou, H. Tezuka, Y. Zhang, H. Yamazaki, Y. Wakatsuki, *Macromolecules*, **1998**, *31*, 8650.
- 60 (a) H. Yasuda, *Fine Chem.*, **1991**, *20*, 5. (b) H. Yasuda, *Rare Earths*, **1991**, 45. (c) H. Yasuda, H. Yamamoto, K. Yokota, S. Miyake, A. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 4908 (d) H. Yasuda, H. Yamamoto, Y. Takemoto, M. Yamashita, K. Yokota, S. Miyake, A. Nakamura, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **1993**, *67*, 187. (e) H. Yasuda, H. Yamamoto, M. Yamashita, K. Yokota, A. Nakamura, S. Miyake, Y. Kai, N. Kanehisa, *Macromolecules.*, **1993**, *22*, 7134. (f) H. Yasuda, E. Ihara, *The Polymeric Materials Encyclopedia*, **1996**, *10*, 7359.
- 61 M. A. Giardello, Y. Yamamoto, L. Brard, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 3276.
- 62 (a) L. Mao, Q. Shen, J. Sun, *J. Organomet. Chem.*, **1998**, *566*, 9. (b) L. Mao, Q. Shen, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Part A*, **1998**, *36*, 1593.
- 63 C. Qian, W. Nie, J. Sun, *Organometallics*, **2000**, *19*, 4134.
- 64 M. H. Lee, J.-W. Hwang, Y. Kim, J. Kim, Y. Han, Y. Do, *Organometallics*, **1999**, *18*, 5124.
- 65 T. Jiang, Q. Shen, Y. Lin, S. Jin, *J. Organomet. Chem.*, **1993**, *450*, 121.
- 66 L. S. Boffa, B. M. Novak, *Macromolecules*, **1994**, *27*, 6993.
- 67 M. Yamashita, E. Ihara, H. Yasuda, *Macromolecules*, **1996**, *29*, 1798.
- 68 J. E. Evans, J. L. Schreeve, R. J. Doedens, *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*, 245.
- 69 K. C. Hultsch, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics*, **1997**, *16*, 4845.
- 70 (a) J. E. Evans, H. Katsumata, *Macromolecules*, **1994**, *27*, 4011. (b) H. Nakamura, Y. Nakayama, H. Yasuda, T. Maruo, N. Kanehisa, Y. Kai, *Organometallics*, **2000**, *19*, 5392 .
- 71 H. Yasuda, M. Furo, H. Yamamoto, *Macromolecules*, **1992**, *25*, 5115.
- 72 (a) G. Desurmont, M. Tanaka, H. Yong Li, H. Yasuda, T. Tokimitsu, S. Tone, A. Yanagase, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Part A*, **2000**, *38*, 4095. (b) G. Desurmont, H. Yong Li, H. Yasuda, T. Maruo, N. Kanehisa, Y. Kai, *Organometallics*, **2000**, *19*, 1811
- 73 G. Desurmont, T. Tokimitsu, H. Yasuda, *Macromolecules*, **2000**, *33*, 7679.
- 74 S. Kaita, Z. Hou, Y. Wakatsuki, *Macromolecules*, **1999**, *32*, 9078.
- 75 L. Cui, X. Ba, H. Teng, L. Ying, K. Li, Y. Jin, *Polym. Bull.*, **1998**, *40*, 729.
- 76 M. Visseaux, N. André, D. Baudry-Barbier, A. Dormond, C. Pardes, *J. All. and Comp.*, **1998**, 275-277, 891.
- 77 (a) D. Baudry-Barbier, A. Dormond, M. Visseaux, *C. R. Acad. Sci. Paris, Série IIC*, **1999**, 375. (b) D. Baudry-Barbier, A. Dormond, M. Visseaux, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, *609*, 21. (c) D. Baudry-Barbier, F. Bonnet, A. Dormond, A. Hafid, A. Nyassi, M. Visseaux, *J. All. and Comp.*, **2001**, sous presse.
- 78 F. Barbotin, V. Monteil, M.-F. Llauro, C. Boisson, R. Spitz, *Macromolecules*, **2000**, *33*, 8521
- 79 (a) G. Jeske, L. E. Schock, P. N. Swepston, H. Schumann, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 8103. (b) G. Jeske, H. Lauke, H. Mauermann, H. Schumann, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 8111. (c) T. J. Marks, H. Mauermann (Northwestern University, Evanston, IL, USA), *PCT Int. Appl.* 86 05,788, **1985**. (d) C. M. Forsyth, S. P. Nolan, T. J. Marks, *Organometallics*, **1991**, *10*, 2543. (e) M. R. Gagné, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 275. (f) K. N. Harrison, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 9220. (g) S. DiBella, A. Gulino, G. Lanza, I. Fragala, D. Stern, T. J. Marks, *Organometallics*, **1994**, *13*, 3810. (h) P.-F. Fu, L. Brard, Y. Li, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 7157. (i) Y. Li, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 707. (j) Y. Li, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 9295. (k) Y. Li, T. J. Marks, *Organometallics*, **1996**, *15*, 3770. (l) Y. Obora, T. Ohta, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 3745. (m) Y. Li, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 1757.
- 80 D. Stern, M. Sabat, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 9558.

- 81 (a) W. E. Piers, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 9406. (b) J. E. Bercaw, *Polym. Prep., Am. Chem. Soc. Div., Polym. Chem.*, **1991**, *32*, 459. (c) S. Hajela, J. E. Bercaw, *Organometallics*, **1994**, *13*, 1147.
- 82 (a) E. Bunel, B. J. Burger, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 976. (b) M. B. Abrams, J. C. Yoder, C. Loeber, M. W. Day, J. E. Bercaw, *Organometallics*, **1999**, *18*, 1389.
- 83 (a) P. J. Shapiro, E. Bunel, W. P. Schaefer, J. E. Bercaw, *Organometallics*, **1990**, *9*, 867. (b) P. J. Shapiro, W. D. Cotter, W. P. Schaefer, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 4623
- 84 (a) H. Wiesenfeldt, A. Reinmuth, E. Barsties, K. Evertz, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.*, **1989**, *369*, 359. (b) W. Roll, H. H. Brintzinger, B. Riegler, R. Zolk, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1990**, *29*, 279.
- 85 R. E. Marsh, W. P. Schaefer, E. B. Coughlin, J. E. Bercaw, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **1992**, *C 48*, 1773.
- 86 (a) J. P. Mitchell, S. Hajela, S. K. Brookhart, K. I. Hardcastle, L. M. Henling, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 1045. (b) J. H. Gilchrist, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 12021.
- 87 (a) C. J. Schaverien, *Adv. Organomet. Chem.*, **1994**, *36*, 283. (b) C. J. Schaverien, *J. Mol. Catal.*, **1994**, *90*, 177. (c) C. J. Schaverien, *Organometallics*, **1994**, *13*, 69.
- 88 (a) N. J. John, M. Tsutsui, *Coord. Chem.*, **1980**, *10*, 177. (b) N. J. John, M. Tsutsui, *Inorg. Chem.*, **1981**, *20*, 1602. (c) C. Qian, C. Ye, H. Lu, Y. Li, J. Zhou, Y. Ge, M. Tsutsui, Proc. 2nd China-Japan-U.S.A. Symp. Organomet. Inorg. Chem., Shanghai, Chine, **1982**, 83. (d) C. Qian, C. Ye, H. Lu, Y. Li, M. Tsutui, *Youji Xuaxue*, **1982**, *1*, 50.
- 89 (a) C. Qian, C. Ye, H. Lu, Y. Li, Y. Huang, *J. Organomet. Chem.*, **1984**, 263, 333. (b) C. Qian, D. Deng, C. Ye, Z. Xie, Y. Ge, Y. Li, Y. Gu, *Inorg. Chim. Acta*, **1987**, 140, 21. (c) C. Qian, Z. Xie, Y. Huang, *J. Organomet. Chem.*, **1987**, 323, 285.
- 90 C. Qian, C. Ye, Y. Li, *J. Organomet. Chem.*, **1986**, 304, 171.
- 91 X.-Z. You, W.-X. Wu, C. Li, A.-B. Dai, Proc. 25th ICCS, Nanjing, Chine, **1987**, 41.
- 92 (a) C. Qian, Z. Xie, Y. Huang, *Chin. Sci. Bull.*, **1989**, *34*, 13. (b) C. Ye, C. Qian, X. Yang, *J. Organomet. Chem.*, **1991**, 407, 329.
- 93 S. J. Swamy, J. Loebel, H. Schumann, *J. Organomet. Chem.*, **1989**, 379, 51.
- 94 (a) P. Yan, N. Hu, Z. Jin, W. Chen, *J. Organomet. Chem.*, **1990**, 391, 313. (b) A. Recknagel, F. T. Edelmann, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1991**, *30*, 693. (c) F. T. Edelmann, M. Rieckhoff, I. Haiduc, I. Silaghi-Dumitrescu, *J. Organomet. Chem.*, **1993**, 447, 203. (d) D. Baudry-Barbier, E. Camus, A. Dormond, M. Visseaux, *Appl. Organomet. Chem.*, **1999**, *13*, 813.
- 95 (a) C. Qian, Z. Xie, Y. Huang, *Inorg. Chim. Acta*, **1987**, 139, 195. (b) C. Chen, X. Zhong, C. Qian, Z. Xie, Y. Huang, *Youji Xuaxue*, **1988**, *8*, 235.
- 96 C. Qian, X. Wang, Y. Li, C. Ye, *Polyhedron*, **1990**, *9*, 479.
- 97 (a) C. Cheng, X. Zhong, C. Qian, Z. Xie, Y. Huang, *Youji Xuaxue*, **1988**, *8*, 235. (b) G. Fu, Y. Xu, Z. Xie, C. Qian, *Acta Chim. Sin., Engl. Ed.*, **1989**, 431. (c) C. Qian, Z. Xie, Y. Huang, *J. Organomet. Chem.*, **1990**, 398, 251. (d) Z. Xie, C. Qian, Y. Huang, *J. Organomet. Chem.*, **1991**, 412, 61. (e) H. Schumann, J. Loebel, J. Pickardt, C. Qian, Z. Xie, *Organometallics*, **1991**, *10*, 215. (f) H. Schumann, F. H. Görlitz, F. E. Hahn, J. Pickardt, C. Qian, Z. Xie, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1992**, 609, 131. (g) C. Qian, G. Zou, L. Gao, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 525, 23.
- 98 J. Gräper, R. D. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, **1994**, 471, 87.
- 99 C. Qian, D. Zhu, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1994**, 1599.
- 100 (a) C. Qian, D. Zhu, D. Li, *J. Organomet. Chem.*, **1992**, 430, 175. (b) C. Qian, D. Zhu, *J. Organomet. Chem.*, **1993**, 445, 79.
- 101 (a) G. Paolucci, R. D'ippolito, C. Ye, C. Qian, J. Gräper, R. D. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, **1994**, 471, 97. (b) W.-E. Damrau, G. Paolucci, J. Zanon, E. Siebel, R. D. Fischer, *Inorg. Chem. Commun.*, **1998**, *1*, 424.
- 102 (a) M. Adam, X.-F. Li, W. Oroschin, R. D. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, **1985**, 296, C19. (b) N. Höck, W. Oroschin, G. Paolucci, R. D. Fischer, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1986**, *25*, 738. (c) Q. Ke, R. D. Fischer, G. Paolucci, P. Traldi, E. Celon, *Organometallics*, **1990**, *9*, 1361. (d) T. Akhnouk, J. Müller, K. Qiao, X.-F. Li, R. D. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, **1991**, 408, 47. (e) K. Qiao, R. D. Fischer, G. Paolucci, *J. Organomet. Chem.*, **1993**, 456, 185.
- 103 (a) L. Esser, Thèse, TU Berlin, **1991**. (b) W. E. Piers, G. Ferguson, J. F. Gallagher, *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 3784. (c) H. Schumann, M. Glanz, H. Hemling, *J. Organomet. Chem.*, **1993**, 462, 155. (d) C. M. Haar, C. L. Stern, T. J. Marks, *Organometallics*, **1996**, *15*, 1765. (e) P. W. Roesky, U. Denninger, C. L. Stern, T. J. Marks, *Organometallics*, **1997**, *16*, 4486. (f) G. A. Molander, E. D. Dowdy, B. C. Noll, *Organometallics*, **1998**, *17*, 3754. (g) P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, S. Tian, *Organometallics*, **2000**, *19*, 3420.
- 104 (a) A. V. Khvostov, V. K. Belsky, A. I. Sizov, B. M. Bulychev, N. B. Ivchenko, *J. Organomet. Chem.*, **1998**, 564, 5. (b) A. V. Khvostov, V. K. Belsky, B. M. Bulychev, A. I. Sizov, B. M. Ustinov, *J. Organomet. Chem.*, **1998**, 571, 243. (c) A. V. Khvostov, V. V. Nesterov, B. M. Bulychev, A. I. Sizov, M. Y. Antipin, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 589, 222.
- 105 H. Schumann, F. Erbstein, J. Demtschuk, R. Weimann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1999**, 625, 1457.
- 106 J. C. Yoder, M. W. Day, J. E. Bercaw, *Organometallics*, **1998**, *17*, 4946.

- 107 (a) H. Schumann, M. Glanz, H. Hemling, *Chem. Ber.*, **1994**, *127*, 2363. (b) H. Schumann, K. Zietzke, J. Demtschuk, W. Kaminsky, A.-M. Schauwienold, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, *574*, 228.
- 108 (a) W. P. Schaefer, R. D. Köhn, J. E. Bercaw, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **1992**, *48*, 251. (b) H. Schumann, F. Erbstein, R. Weinmann, J. Demtschuk, *J. Organomet. Chem.*, **1997**, *536/537*, 541.
- 109 (a) V. P. Conticello, L. Brard, M. A. Giardello, Y. Tsuji, M. Sabat, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 2761. (b) M. R. Gagné, L. Brard, V. P. Conticello, M. A. Giardello, C. L. Stern, T. J. Marks, *Organometallics*, **1992**, *11*, 2003. (c) M. A. Giardello, V. P. Conticello, L. Brard, M. Sabat, A. L. Rheingold, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 10212. (d) M. A. Giardello, V. P. Conticello, L. Brard, M. R. Gagné, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 10241. (e) T. K. Wo, L. Fan, T. Ziegler, *Organometallics*, **1994**, *13*, 432.
- 110 (a) H. Schumann, L. Esser, J. Loebel, A. Dietrich, D. van der Helm, X. Ji, *Organometallics*, **1991**, *10*, 2585. (b) P. W. Roesky, C. L. Stern, T. J. Marks, *Organometallics*, **1997**, *16*, 4705. (c) W. J. Evans, D. A. Cano, M. A. Grecci, J. W. Ziller, *Organometallics*, **1999**, *18*, 1381. (d) J. Eppinger, M. Spiegler, W. Hieringer, W. A. Hermann, R. Anwander, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 3080.
- 111 (a) W. A. Hermann, J. Eppinger, M. Spiegler, O. Runte, R. Anwander, *Organometallics*, **1997**, *16*, 1813. (b) L. Cui, X. Ba, H. Teng, L. Ying, K. Li, Y. Jin, *Polym. Bull.*, **1998**, *40*, 729.
- 112 (a) C. Qian, G. Zou, J. Sun, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 1607. (b) C. Qian, G. Zou, J. Sun, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 519.
- 113 (a) A. V. Khvostov, B. M. Bulychov, V. K. Belsky, A. I. Sizov, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, *584*, 164. (b) A. T. Gilbert, B. L. Davis, T. J. Emge, R. D. Broene, *Organometallics*, **1999**, *18*, 2125.
- 114 H. Schumann, F. Erbstein, D. F. Karasiak, I. L. Fedushkin, J. Demtschuk, F. Girgsdies, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1999**, *625*, 781.
- 115 R. L. Halterman, H. Schumann, F. Dübner, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, *604*, 12.
- 116 H. Yasuda, E. Ihara, *Macromol. Chem. Phys.*, **1995**, *196*, 2417.
- 117 C. Qian, W. Nie, J. Sun, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 3283.
- 118 (a) K. C. Hultsch, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics*, **1998**, *17*, 485. (b) K. C. Hultsch, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1999**, *38*, 227. (c) V. M. Arredondo, S. Tian, F. E. McDonald, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 3633. (d) S. Tian, V. M. Arredondo, C. L. Stern, T. J. Marks, *Organometallics*, **1999**, *18*, 2568. (e) M. R. Douglass, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 1824. (f) K. C. Hultsch, P. Voth, K. Beckerle, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics*, **2000**, *19*, 228.
- 119 (a) H. Yasuda, E. Ihara, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.*, **1993**, *51*, 931. (b) H. Yasuda, E. Ihara, *Tetrahedron*, **1995**, *51*, 4563.
- 120 (a) R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1969**, *25*, 295. (b) R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1970**, *26*, 1046. (c) R. D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **1976**, *32*, 751.
- 121 M. F. Lappert, A. Singh, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1981**, 1191.
- 122 P. L. Watson, J. F. Whitney, R. L. Harlow, *Inorg. Chem.*, **1981**, *20*, 3271.
- 123 M. F. Lappert, A. Singh, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1983**, 69. (b) M. F. Lappert, A. Singh, *Inorg. Synth.*, **1990**, *27*, 168.
- 124 (a) H. P. Fritz, C. G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.*, **1965**, *4*, 313. (b) C. S. Kraihanzel, M. L. Losee, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, *90*, 4701. (c) A. J. Ashe, *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, *92*, 1233. (d) A. Davis, P. E. Rakita, *Inorg. Chem.*, **1970**, *9*, 289.
- 125 (a) E. J. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, **1964**, *2*, 134. (b) E. J. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, **1965**, *4*, 101. (c) C. W. Kamiensky, J. F. Eastmann, *J. Org. Chem.*, **1969**, *34*, 1116. (d) D. B. Malpass, L. W. Fannin, *J. Organomet. Chem.*, **1975**, *93*, 1. (e) R. A. Andersen, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, **1977**, 809. (f) D. B. Malpass, L. W. Fannin, J. J. Ligi, *In Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd Ed., Wiley, New York, **1981**, Vol 16.
- 126 (a) F. R. Mayo, *Am. Chem. Soc. Polym. Preprints*, **1961**, *2*, 55. (b) F. R. Mayo, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, *90*, 1289. (c) W. A. Pryor, L. D. Lasswell, *In Advances in Free-Radical Chemistry*, G. H. Williams, Ed., Elek Science, London, **1975**, Vol. 5. (d) O. F. Olaj, H. F. Kauffmann, J. W. Breitenback, *Makromol. Chem.*, **1976**, *177*, 3065. (e) O. F. Olaj, H. F. Kauffmann, J. W. Breitenback, *Makromol. Chem.*, **1977**, *178*, 2707.
- 127 (a) D. Colombani, *Prog. Polym. Sci.*, **1997**, *22*, 1649. (b) *Controlled Radical Polymerization*, K. Matyjaszewski, Ed., ACS Symposium Series 685, American Chemical Society, Washington DC, **1998**. (c) T. Fukuda, A. Goto, K. Ohno, *Macromol. Chem., Rapid Commun.*, **2000**, *21*, 151.
- 128 (a) D. H. Solomon, E. Rizzardo, P. Cacioli, Eur. Pat. Appl. 135280, **1985**. (b) M. K. Georges, R. P. N. Veregin, P. M. Kazmaier, G. K. Hamer, *Macromolecules*, **1993**, *26*, 2987. (c) C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, R. B. Grubbs, J. Dao, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 10763. (d) E. Yoshida, A. Sugita, *Macromolecules*, **1996**, *29*, 6422. (e) S. Kobatake, H. J. Harwood, R. P. Quirk, D. B. Priddy, *Macromolecules*, **1997**, *30*, 4238. (f) J. Lokaj, P. Vlcek, J. Kriz, *Macromolecules*, **1997**, *30*, 7644. (g) S. Grimaldi, J.-P. Finet, A. Zeghdaoui, P. Tordo, D. Benoit, Y. Gnanou, M. Fontanille, P. Nicol, J. F. Pierson, *Polym. Prepr.*, **1997**, *38*, 651. (h) L. I. Gabatson, R. A. Jackson, S. P. Armes, *Macromolecules*, **1998**, *31*, 2883. (i) D. Benoit, S. Grimaldi, J.-P. Finet, P. Tordo, M. Fontanille, Y. Gnanou, *In Controlled Radical*

- Polymerization*, K. Matyjaszewski, Ed., ACS Symposium Series No. 685, American Chemical Society, Washington DC, **1998**. (j) C. Granel, R. Jerome, P. Teyssie, C. B. Jasieczek, A. J. Shooter, D. M. Haddleton, J. J. Hastings, D. Gigmes, S. Grimaldi, P. Tordo, D. Greszta, K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **1998**, *31*, 7133. (k) C. A. G. Le Mercier, P. Tordo, S. Marque, R. Martschke, H. Fischer, *Polym. Prepr.*, **1999**, *40*, 313. (l) D. Benoit, S. Grimaldi, S. Robin, J.-P. Finet, P. Tordo, Y. Gnanou, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 5929. (m) S. Grimaldi, J.-P. Finet, F. Le Moigne, A. Zeghdaoui, P. Tordo, D. Benoit, M. Fontanille, Y. Gnanou, *Macromolecules*, **2000**, *33*, 1141. (n) S. Marque, C. Le Mercier, P. Tordo, H. Fischer, *Macromolecules*, **2000**, *33*, 4403.
- 129** (a) G. Moad, E. Rizzardo, D. H. Solomon, *In Comprehensive Polymer Science*, G. C. Eastmond, A. Ledwith, S. Russo, P. Sigwalt, Eds., Pergamon, Oxford, U.K., **1989**, Vol. 3. (b) R. P. N. Veregin, M. K. Georges, P. M. Kazmaier, G. K. Hamer, *Macromolecules*, **1993**, *26*, 5316. (c) M. K. Georges, R. P. N. Veregin, P. M. Kazmaier, G. K. Hamer, M. Saban, *Macromolecules*, **1994**, *27*, 7228. (d) P. M. Kazmaier, K. A. Moffat, M. K. Georges, R. P. N. Veregin, G. K. Hamer, *Macromolecules*, **1995**, *28*, 1841. (e) R. D. Puts, D. Y. Sogah, *Macromolecules*, **1996**, *29*, 3323.
- 130** (a) J.-S. Wang, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 5614. (b) J.-S. Wang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **1995**, *28*, 7572. (c) M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Macromolecules*, **1995**, *28*, 1721. (d) V. Percec, B. Barboiu, A. Neumann, J. C. Ronda, M. Zhao, *Macromolecules*, **1996**, *29*, 3665. (e) K. Matyjaszewski, T. E. Patten, J. Xia, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 674. (f) K. Matyjaszewski, A. Kajiwarra, *Macromolecules*, **1998**, *31*, 548. (g) A. Kajiwarra, K. Matyjaszewski, M. Kamachi, *Macromolecules*, **1998**, *31*, 5695. (h) D. A. Shipp, K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **1999**, *32*, 2948. (i) K. Matyjaszewski, *Chem. Eur. J.*, **1999**, *5*, 3095.
- 131** (a) H. Hsieh, *J. Polym. Sci. Part A*, **1965**, *3*, 163. (b) H. Hsieh, *J. Polym. Sci. Part A*, **1965**, *3*, 165. (c) H. Hsieh, *J. Polym. Sci. Part A*, **1965**, *3*, 173. (d) H. Hsieh, *J. Polym. Sci. Part A*, **1965**, *3*, 175. (e) H. Hsieh, *J. Polym. Sci. Part A*, **1965**, *3*, 176. (f) J. E. L. Roovers, S. Bywater, *Macromolecules*, **1975**, *8*, 251.
- 132** (a) M. Szwarc, *Nature*, **1956**, *178*, 1168. (b) M. Szwarc, M. Levy, R. Milkovich, *J. Am. Chem. Soc.*, **1962**, *84*, 2508. (c) M. Szwarc, *In Carbanions, Living Polymers, and Electron Transfer Processes*, Wiley-Interscience, New York, **1968**.
- 133** D. N. Bhattacharyya, J. Smid, M. Szwarc, *J. Phys. Chem.*, **1965**, *69*, 624.
- 134** (a) L. J. Fetters, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **1969**, *26*, 1. (b) A. Noshay, J. McGrath, *In Block Copolymers : Overview and Critical Survey*, Academic Press, Orlando, Fla., **1977**. (c) M. Morton, *In Anionic Polymerization Principles : Principles and Practise*, Academic Press, Orlando, Fla., **1983**. (d) M. J. Folkes, *In Processing, Structure and Properties of Block Copolymers*, Elsevier Applied Science Publishers, Ltd., Barking, UK, **1985**.
- 135** (a) M. Morton, L. J. Fetters, *Macromol. Rev.*, **1967**, *2*, 71. (b) L. J. Fetters, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **1969**, *26*, 22. (c) S. Bywater, *Prog. Polym. Sci.*, **1974**, *4*, 54.
- 136** (a) R. Milkovich, M. T. Chiang (CPC International, Incorp.), U.S. Pat. 3,842,059, **1974**. (b) R. Milkovich, M. T. Chiang (CPC International, Incorp.), U.S. Pat. 3,842,050, **1974**. (c) P. Masson, E. Franta, P. Rempp, *Macromol. Chem., Rapid Communication*, **1982**, *3*, 499. (d) G. O. Schulz, R. Milkovich, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1982**, *27*, 4773. (e) R. N. Young, R. P. Quirk, L. J. Fetters, J. Luston, F. Vass, *Adv. Polym. Sci.*, **1984**, *56*, 70.
- 137** (a) A. Ledwith, D. C. Sherrington, *In Reactivity, Mechanism and Structure in Polymer Chemistry*, A. D. Jenkins, A. Ledwith, Eds., Wiley-Interscience, New York, **1974**. (b) J. P. Kennedy, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **1976**, *56*, 1. (c) D. J. Dunn, *In Developments in Polymerization-1*, R. N. Haward, Ed., Elsevier Applied Science Publishers Ltd, Barking, UK, **1979**. (d) A. Gardini, H. Cheradame, *Adv. Polym. Sci.*, **1980**, *34/35*, 202.
- 138** P. E. M. Allen, P. H. Plesch, *In The Chemistry of Cationic Polymerization*, P. H. Plesch, Ed., MacMillan, New York, **1963**.
- 139** M. Kamachi, H. Miyama, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Part A*, **1968**, *6*, 1537.
- 140** R. Faust, M. Zsuga, J. P. Kennedy, *Polym. Bull.*, **1989**, *21*, 125
- 141** G. Natta, F. Danusso, D. Daniesi, Belg. Pat. 555,268, **1957**.
- 142** C. G. Overberger, F. Ang, H. Mark, *J. Polym. Sci.*, **1959**, *35*, 381.
- 143** (a) R. J. Kern, H. G. Hurst, W. R. Richard, *J. Polym. Sci.*, **1960**, *45*, 195. (b) G. Natta, F. Danusso, I. Pasquon, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **1957**, *22*, 191, 207. (c) F. Danusso, D. Sianesi, *Chim. Ind.*, **1958**, *40*, 150.
- 144** (a) N. Ishihara, T. Seimiya, M. Kuramoto, M. Uoi, *Polym. Prepr. Jpn.*, **1986**, *35*, 240. (b) N. Ishihara, T. Seimiya, M. Kuramoto, M. Uoi, *Macromolecules*, **1986**, *19*, 2465. (c) N. Ishihara, M. Kuramoto, M. Uoi, Japanese Patent 62187708. (d) N. Ishihara, M. Kuramoto, M. Uoi, Japanese Patent 62104818. (e) N. Ishihara, M. Kuramoto, M. Uoi, European Patent 0,210,615 A2. (f) N. Ishihara, M. Kuramoto, M. Uoi, European Patent 0,224,097 A1. (g) N. Ishihara, M. Kuramoto, M. Uoi, US Patent 4,680,353. (h) N. Ishihara, T. Seimiya, M. Kuramoto, M. Uoi, *Macromolecules*, **1988**, *21*, 3356. (i) M. Kobayashi, T. Nakaoki, M. Uoi, *Polym. Prepr. Jpn.*, **1988**, *37*, 1187. (j) A. Zambelli, L. Oliva, C. Pellechia, *Macromolecules*, **1989**, *22*, 2129. (k) M. Kobayashi, T. Nakaoki, N. Ishihara, *Macromolecules*, **1989**, *22*, 4377. (l) N. Tomotsu, N. Ishihara, T. H. Newman, M. T. Malanga, *J. Mol. Catal.*, **1998**, *128*, 167.

- 145 (a) T. E. Ready, R. O. Day, J. C. W. Chien, M. D. Rausch, M. D. Rausch, *Macromolecules*, **1993**, *26*, 5822. (b) N. Schneider, M.-H. Prosenc, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.*, **1997**, *545/546*, 291. (c) T. E. Ready, J. C. W. Chien, M. D. Rausch, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, *583*, 11. (d) G. Xu, D. Cheng, *Macromolecules*, **2000**, *33*, 2825.
- 146 (a) W. Kaminsky, S. Lenk, V. Scholz, H. W. Roesky, A. Herzog, *Macromolecules*, **1997**, *30*, 7647. (b) G. Xu, E. Ruckenstein, *J. Polym. Sci., Polym. Chem., Part A*, **1999**, *37*, 2481.
- 147 A. Miyashita, M. Mabika, T. Suzuki, *Proc. Int. Symposium on Synthetic on Synthetic, Structural and Industrial Aspects of Stereospecific Polymerization*, Milano, Italy, **1994**.
- 148 (a) L. F. Johnson, F. Heatley, F. A. Bovey, *Macromolecules*, **1970**, *3*, 175. (b) Y. Inoue, A. Nishioka, R. Chûjô, *Makromol. Chem.*, **1972**, *156*, 207. (c) K. Matsuzaki, T. Uryu, T. Seki, K. Osada, T. Kawamura, *Makromol. Chem.*, **1975**, *176*, 3051. (d) J. C. Randall, *In Polymer Sequence Determination : Carbon-13 NMR Method*, Academic Press, New York, **1978**. (e) H. Sato, Y. Tanaka, *Am. Chem. Soc., Sym. Ser.*, **1984**, *247*, 181. (f) T. Kawamura, T. Toshima, K. Matsuzaki, *Macromol. Chem., Rapid Commun.*, **1994**, *15*, 479. (g) J. Xu, J. Ouyang, Z. Fan, D. Chen, L. Feng, Y. Yang, *Polym. J.*, **1998**, *30*, 720.
- 149 (a) L. Anand, S. Kaupur, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Part A*, **1968**, *6*, 909. (b) N. Kashiwa, J. Yoshitake, T. Tsutsui, *Polym. Commun.*, **1987**, *28*, 292. (c) X. Zhou, Z. Zao, Y. Lu, S. Lin, *Acta Polym. Sin.*, **1987**, *4*, 265. (d) K. Soga, H. Yanagihara, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **1988**, *9*, 23. (e) P. Longo, A. Grassi, *Makromol. Chem.*, **1990**, *191*, 237.
- 150 (a) C. Pellechia, P. Longo, A. Grassi, P. Ammendola, A. Zambelli, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **1987**, *8*, 227. (b) P. Longo, A. Proto, L. Oliva, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **1994**, *15*, 151.
- 151 (a) K. Soga, T. Monoi, *Macromolecules*, **1990**, *23*, 1560. (b) K. Soga, H. Nakatani, *Macromolecules*, **1990**, *23*, 957. (c) J. Xu, J. Zhao, Z. Fan, L. Leng, *Macromol. Rapid Commun.*, **1997**, *18*, 875. (d) V. Pasquet, R. Spitz, *Macromol. Chem. Phys.*, **1999**, *200*, 1453. (e) J. Xu, J. Ouyang, Z. Fan, D. Chen, L. Feng, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Part A*, **2000**, *38*, 127.
- 152 (a) A. Zambelli, C. Pellechia, L. Olivia, P. Longo, A. Grassi, *Makromol. Chem.*, **1991**, *192*, 223. (b) J. C. W. Chien, Z. Salaika, S. Dong, *Macromolecules*, **1992**, *25*, 3199. (c) N. Ishihara, M. Kuramoto, *In Catalyst Design for Tailor-Made Olefins*, K. Soga, M. Terano, Eds., Kodan-sha, **1994**. (d) T. H. Newman, M. T. Malanga, *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.*, **1997**, *34*, 1921.
- 153 (a) A. Zambelli, M. Giongo, G. Natta, *Makromol. Chem.*, **1968**, *112*, 183. (b) P. Longo, A. Grassi, A. Proto, *P. Ammendola*, **1988**, *21*, 24.
- 154 M. Yang, C. Cha, Z. Shen, *Polym. J.*, **1990**, *22*, 919.
- 155 (a) L. Liu, Z. Gong, Y. Zheng, X. Jing, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Part A*, **1998**, *36*, 1773. (b) L. Liu, Z. Gong, Y. Zheng, X. Jing, H. Zhao, *Macromol. Chem. Phys.*, **1999**, *200*, 763.
- 156 L. Jiang, Z. Shen, Y. Zhang, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Part A*, **1996**, *34*, 3519.
- 157 (a) E. Kobayashi, S. Aida, S. Aoshima, J. Furukawa, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Part A*, **1994**, *32*, 1195. (b) S. Kaita, E. Kobayashi, S. Sakakibara, S. Aoshima, J. Furukawa, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Part A*, **1996**, *34*, 3431. (c) E. Kobayashi, N. Hayashi, S. Aoshima, J. Furukawa, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Part A*, **1998**, *36*, 241. (d) E. Kobayashi, S. Kaita, S. Aoshima, J. Furukawa, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Part A*, **1998**, *36*, 2283.
- 158 T. Hayakawa, E. Ihara, . Yasuda, 69th National Meeting of Chem. Soc. Jpn., Abstract., No. 2B530, **1995**.
- 159 (a) J. Hu, Q. Shen, *Cuihua Xuebao*, **1993**, *11*, 16. (b) Y. X. Cheng, Q. Shen, *Chin. Chem. Lett.*, **1993**, *4*, 743.
- 160 (a) S. Ko, Y. Wakatsuki, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 10,251,319, **1998**. (b) Y. Zhang, Z. Hou, Y. Wakatsuki, *Macromolecules*, **1999**, *32*, 939.
- 161 H. Sato, Y. Tanaka, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Part B*, **1983**, *21*, 1667.
- 162 (a) T. Narita, T. Yasumura, T. Tsuruta, *Polym. J.*, **1973**, *4*, 421. (b) T. Narita, Y. Kunitake, T. Tsuruta, *Makromol. Chem.*, **1975**, *176*, 3371. (c) M. Liu, C. Kamienski, M. Morton, L. J. Fetters, *J. Macromol. Sci.*, **1986**, *A23*, 1387. (d) H. L. Hsieh, I. W. Wang, *Macromolecules*, **1986**, *19*, 299. (e) P. Desbois, M. Fontanille, A. Deffieux, V. Warzelhan, S. Lätsch, C. Schade, *Macromol. Chem. Phys.*, **1999**, *200*, 621.
- 163 (a) T. Huff, E. Perry, *J. Am. Chem. Soc.*, **1960**, *82*, 4277. (b) T. Huff, E. Perry, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Part A*, **1963**, *1*, 1553.
- 164 M.-A. Dourges, B. Charleux, J.-P. Vairon, J.-C. Blais, G. Bolbach, J.-C. Tabet, *Macromolecules*, **1999**, *32*, 2495.
- 165 (a) K. Soga, D.-H. Lee, H. Yanagihara, *Polym. Bull.*, **1988**, *20*, 237. (b) R. Mani, C. M. Burns, *Macromolecules*, **1991**, *24*, 5476.
- 166 (a) H. H. Brintzinger, D. Fisher, R. Mülhaupt, R. Riegler, R. M. Waymouth, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1995**, *34*, 1143. (b) W. Kaminsky, M. Arndt, *Adv. Polym. Sci.*, **1997**, *127*, 144. (c) A. L. McKnight, R. M. Waymouth, *Chem. Rev.*, **1998**, *98*, 2587. W. Kaminsky, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 1413. (e) G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, D. F. Wass, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1999**, *38*, 428.
- 167 C. Pellechia, A. Grassi, *Top. Catal.*, **1999**, *7*, 125
- 168 (a) P. Longo, A. Grassi, L. Oliva, *Makromol. Chem.*, **1990**, *191*, 2387. (b) A. Grassi, C. Pellechia, L. Oliva, F. Laschi, *Macromol. Chem. Phys.*, **1995**, *196*, 1093. (c) V. Venditto, G. De Tullio, L. Izzo, L. Oliva, *Macromolecules*, **1998**, *31*, 4027.

- 169** (a) C. Pellechia, D. Pappalardo, M. D'Arco, A. Zambelli, *Macromolecules*, **1996**, *29*, 1158. (b) G. Xu, S. Lin, *Macromolecules*, **1997**, *30*, 685. D.-H. Lee, K.-B. Yoon, H.-J. Kim, S.-S. Woo, S. K. Noh, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1998**, *67*, 2187. (d) Q. Wu, Z. Ye, Q. Gao, S. Lin, *Macromol. Chem. Phys.*, **1998**, *199*, 1715. (e) F. Zhu, Y. Fang, S. Lin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1999**, *74*, 1851. (f) C. Pellechia, D. Pappalardo, L. Oliva, M. Mazzeo, G.-J. Gruter, *Macromolecules*, **2000**, *33*, 2807.
- 170** (a) M. Kakugo, T. Miyatake, K. Mizunuma, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1990**, *56*, 517. (b) M. Kakugo, T. Miyatake, K. Mizunuma, Y. Yagi (Sumimoto Chemical Co.), U.S. Patent 5,043,408, **1991** [*Chem. Abstr.*, **1991**, *114*, 229616].
- 171** F. G. Sernetz, R. Mülhaupt, S. Fokken, J. Okuda, *Macromolecules*, **1997**, *30*, 1562.
- 172** P. Aaltonen, J. Seppälä, L. Matiainen, M. Leskelä, *Macromolecules*, **1994**, *27*, 3136.
- 173** (a) N. Inoue, T. Shiomura, M. Kouno (Mitsui Toatsu Chemicals Inc.), Eur. Patent 108824, **1993** [*Chem. Abstr.*, **1994**, *121*, 58212]. (b) L. Oliva, L. Caporaso, C. Pellechia, A. Zambelli, *Macromolecules*, **1995**, *28*, 4665. (c) L. Oliva, L. Izzo, P. Longo, *Macromol. Rapid Commun.*, **1996**, *17*, 745. (d) L. Oliva, P. Longo, L. Izzo, M. Di Serio, *Macromolecules*, **1997**, *30*, 5616. (e) T. Arai, T. Ohtsu, S. Suzuki, *Macromol. Rapid Commun.*, **1998**, *19*, 327. (f) T. Arai, T. Ohtsu, S. Suzuki, *Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.*, **1998**, *39*, 220. (g) L. Izzo, L. Oliva, A. Proto, M. Trofa, *Macromol. Chem. Phys.*, **1999**, *200*, 1086. (h) L. Oliva, A. Immirzi, C. Tedesco, V. Venditto, A. Proto, *Macromolecules*, **1999**, *32*, 2675.
- 174** (a) F. G. Sernetz, R. Mülhaupt, *Macromol. Chem. Phys.*, **1996**, *197*, 1071. (b) Y. Thomann, F. G. Sernetz, R. Thomann, J. Kressler, R. Mülhaupt, *Macromol. Chem. Phys.*, **1997**, *188*, 739. (c) T. A. Sukhova, A. N. Panin, O. N. Babkina, N. M. Bravaya, *J. Polym. Chem., Polym. Chem. Part A*, **1999**, *37*, 1083.
- 175** G. Xu, *Macromolecules*, **1998**, *31*, 2395.
- 176** F. C. Whitmore et L. H. Sommer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1946**, *68*, 480.
- 177** R. A. Andersen et G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1977**, 809.
- 178** M. A. Lyle, A. P. Stobart, A. P. Hagen, *Inorg. Synth*, **1977**, *17*, 178.
- 179** T. Don Tilley, R. A. Andersen, *Inorg. Chem.*, **1981**, *20*, 3267.
- 180** F. H. Köhler, W. A. Geike, N. Hertkorn, *J. Organomet. Chem*, **1987**, *334*, 359.
- 181** E. W. Abel, S. Moorhouse, *J. Organomet. Chem*, **1971**, *29*, 227.