

Lichtinduzierte MADIX Polymerisation im sichtbaren Spektrum durch wiederverwendbares, preiswertes und ungiftiges Bismutoxid als Photokatalysator

Karen Hakobyan,^[a,b] Thomas Gegenhuber,^[a] Christopher S.P. McErlean^[b] and Markus Müllner*^[a,c]

Zusammenfassung: Der Einbezug von Photokatalyse in Methoden der Reversiblen Deaktivierung Radikalischen Polymerisation (RDRP) hat in den letzten Jahren ein schnell wachsendes Forschungsfeld in der Polymerforschung begründet. In diesem Artikel präsentieren wir die Verwendung von Bismutoxid (Bi_2O_3) als heterogenen Photokatalysator für Polymerisationen, welcher unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht bei Raumtemperatur aktiv ist. Bismutoxid als Katalysator weist hervorragende Kontrolle bei degenerativen Kettentransferpolymerisation auf, u.a. makromolekulares Design durch den Austausch von Xanthaten (MADIX) und Reversibler Additions-Fragmentierungs Kettentransfer (RAFT) Polymerisation. Es wurden eng verteilte Molekulargewichtsverteilungen erzielt, welche, neben einer exzellenten zeitaufgelösten Kontrolle, einem photoinduzierten Elektronentransfer (PET) Prozess zuzuschreiben sind. Diese Methode wurde zur Synthese von Diblockcopolymeren verwendet, bei dem u.a. unterschiedlich stark aktivierte Monomere zum Einsatz kamen. Bismutoxid als Katalysatorsystem zeichnet sich u.a. durch geringe Toxizität, Wiederverwendbarkeit, geringe Kosten als auch simples Entfernen vom Reaktionsgemisch aus.

Der Brückenschlag von Photochemie in die Polymerwissenschaften erweitert die Möglichkeiten zur Polymerisationskontrolle stetig.^[1] Besonders die Möglichkeit orts aufgelöst Reaktionen durchzuführen, ist von enormer Bedeutung.^[2] Der nahtlose Übergang von etablierten thermisch basierten zu photoinduzierten radikalischen Polymerisationsarten ermöglicht einen preiswerten und energieeffizienten Ansatz zur Initiierung und Kontrolle von verschiedenen Polymerisationstypen.^[2b, 3] In den letzten Jahren wurde eine Verschiebung der Anregungswellenlänge vom UV (zu Beginn fast ausschließlich genutzt) zum sichtbaren Lichtspektrum erreicht, wodurch neben letzterem auch der nah-infrarot Bereich für

Photopolymerisationen zugänglich geworden ist.^[4] Dies hatte zur Folge, dass thermische Initiatoren immer mehr von stöchiometrischen Mengen an Photoinitiatoren und -katalysatoren verdrängt wurden. In Bezug auf Reversible Deaktivierung Radikalische Polymerisation (RDRP), u.a. Reversible Additions-Fragmentierungs Kettentransfer (RAFT) Polymerisation

-
- [a] K. Hakobyan, Dr T. Gegenhuber, Dr M. Müllner
Key Centre for Polymers and Colloids, School of Chemistry
The University of Sydney
Sydney 2006 NSW (Australia)
E-mail: markus.muellner@sydney.edu.au
- [b] K Hakobyan, Dr C.S.P. McErlean
School of Chemistry
The University of Sydney
Sydney 2006 NSW (Australia)
- [c] Dr M. Müllner
The University of Sydney Nano Institute (Sydney Nano)
Sydney 2006, NSW (Australia)

und Atomtransfer Radikalische Polymerisation (ATRP), hat die Einführung von lichtbasierten Reaktionen als Stimulus zu neuartigen Reaktionstypen geführt, u.a. den sog. Photoiniferter^[5] und lichtinduzierten Einzelelektron Transfer (PET) Prozessen.^[6] Im Falle der RAFT Polymerisation wurde hauptsächlich milde Lichtbestrahlung verwendet um hohe Temperaturen und hochenergetische Strahlung im UV Bereich zu vermeiden.^[5b, 7] Hier wurden naturbekannte Systeme als Vorbild genommen, bei denen unter physiologischen Bedingungen radikalische Prozesse auftreten.^[8]

Im Bereich von lichtinduzierten RAFT Prozessen zeigten Otsu und andere Wissenschaftler dass man Trithiocarbonate und Dithiobenzoate durch direkte Bestrahlung mit Licht bestimmter Wellenlängen photolytisch spalten und damit Polymerisationen initiieren kann.^[5a, 9] Der sog. Photoiniferter Prozess, bei dem das Kettentransferagens (CTA) gleichzeitig als Initiator, Transfer und Terminierungsagens fungiert, funktioniert zuverlässig für viele gängige Monomer, u.a. sowohl deaktivierte (elektronenreich) als auch aktivierte Monomere, indem man diese in der Gegenwart von Xanthaten mit violetterem Licht bestrahlt.^[10]

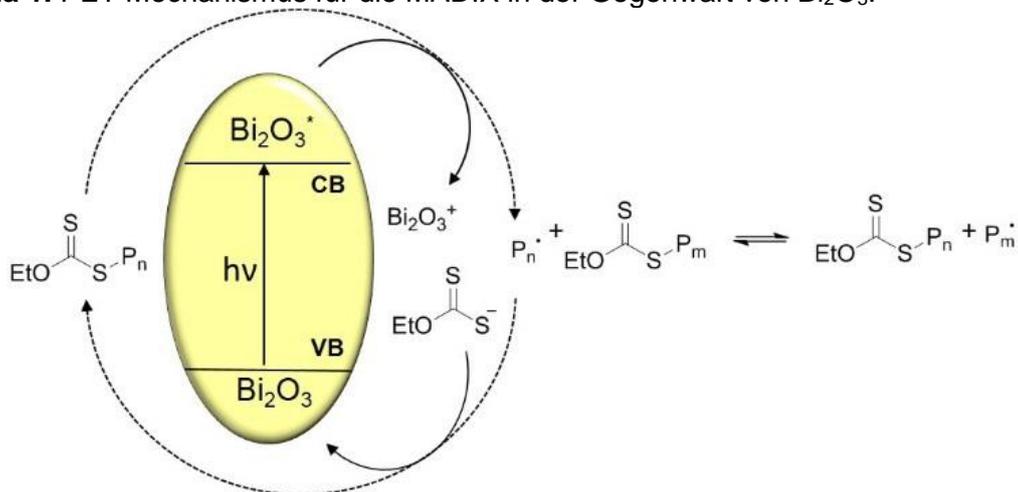
Im Gegensatz hierzu beschäftigen sich die Arbeiten von Fors und Hawker mit Photoredox mediiertes RDRP durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht.^[11] Dieses Konzept wurde seitdem für verschiedene metallkatalysierte als auch metallfreie radikalische Polymerisationsmethoden adaptiert.^[12] Ähnlich hierzu haben Boyer und Mitarbeiter im Falle der RAFT Polymerisation zeigen können, dass CTAs unter Bestrahlung in der Gegenwart eines Photoredox-Katalysators einen lichtinduzierten Elektronentransfer vollführen, der zur Initiierung der Polymerisation führt.^[13] Der sog. PET-RAFT Prozess wurde seither kontinuierlich weiterentwickelt,^[2c, 7b] hier zu nennen u.a. verschiedene Photokatalysatorsysteme, eine Vielzahl an Monomeren und CTAs, Rotverschiebung der Anregungswellenlänge,^[14] biokompatible Polymerisation,^[15] Katalysatorrecycling,^[16] Sauerstofftoleranz,^[13, 17] Polymerisationen in Flussreaktoren^[18] und Wellenlängenorthogonalität.^[19] Der erste PET-RAFT Photokatalysator basierte auf Iridiumbipyridin-Komplexen.^[7a] Seitdem wurden Systeme auf Basis von Metalloporphyrinen,^[20] Farbstoffen,^[15] Carbonyl-Photosensitizern^[21] eingeführt. Durch geschickte Wahl des Katalysators konnte so ein Großteil des sichtbaren Lichtspektrums für PET-RAFT Prozesse abgedeckt werden, d.h. von blauem bis zum nah-infrarot Bereich und damit keine hochenergetische UV-Strahlung benötigt.^[7b]

Die ersten Ansätze zur Verwendung von heterogenen Katalysatoren für PET-RDRP zeigten bereits seine Vorzüge. Obwohl die Entwicklung solcher Systeme noch am Anfang steht, weisen heterogene Katalysatoren etliche Vorzüge in Bezug auf bekannte Probleme von homogenen Katalysatoren auf. Letztere sind oft teuer, giftig, stark gefärbt und/oder aufwendig nach der Polymerisation zu entfernen. Kürzlich veröffentlichte Arbeiten zeigten die Anwendbarkeit von heterogenen Katalysatoren in Polymerisationen und wie hierdurch aufwendiges Abtrennen des Photokatalysators nicht mehr notwendig ist und dessen Wiederverwendbarkeit genutzt werden kann. Als Beispiele zu nennen sind die Arbeiten von Qiaos Gruppe über die Verwendung von durch UV-Licht anregbares gC_3N_4 (graphitisches Kohlenstoffnitrid),^[22] die Zhu Gruppe über magnetische Nanopartikel^[16a] bei sichtbarem Licht und die Boyer Gruppe über Eosin Y als Photokatalysator, immobilisiert auf Silica-Nanopartikeln.^[23] Die Matyjaszewski Gruppe benutzte Kohlenstoff Quantum Dots die bei sichtbarem Licht angeregt werden können,^[24] während wiederum andere Forscher TiO_2 und

ZnO durch Anregung mit UV-Licht verwendeten.^[25] Trotz vielversprechender Fortschritte in diesem Bereich sind PET Katalysatoren weiterhin oft kommerziell unerschwinglich, benötigen hochenergetisches UV-Licht oder zeigen neben Toxizität eine unterdurchschnittliche Leistung.

Ein kürzlich veröffentlichter Beitrag zeigte die gute Anwendbarkeit von lichtinduzierter Photokatalyse im sichtbaren Bereich unter der Verwendung von Bismut basierten Halbleitern mit enger Bandlücke.^[26] In diesem Artikel zeigen wir eine PET/MADIX Polymerisation katalysiert durch Bismutoxid (Bi_2O_3). Dieses System verbindet die Vorteile von heterogener Photokatalyse mit einem günstigen Katalysatorsystem (kommerziell verfügbares Bi_2O_3), zusätzlich mit seiner Wiederverwendbarkeit und geringen Toxizität. Gewöhnliches weißes Licht (eine übliche Haushaltslampe) aktiviert die Photokatalyse ausreichend und benötigt dadurch keine Bestrahlung mit hochenergetischem Licht. Die Vielseitigkeit unseres Ansatzes ist unmissverständlich hoch, da sie neben der Kompatibilität mit unterschiedlich aktivierten Monomeren auch die Synthese von Blockcopolymeren ermöglicht, außerdem verschiedene Lösemittel, u.a. Wasser, toleriert und in großen Ansätze gefahren werden kann.

Schema 1. PET Mechanismus für die MADIX in der Gegenwart von Bi_2O_3 .



Um die Grundlagen der PET-MADIX Polymerisation zu untersuchen, wurde kommerziell erhältliches Bi_2O_3 in Kombination mit Vinylacetat (VAc) und dem Xanthat 2-Ethoxycarbonothioisulfanyl Propansäure (EtPAX) als Kettentransferenz als Standardsystem festgelegt (SI, S1). Vinylacetat ist ein gängiges und häufig untersuchtes Monomer für RDRP-Polymerisation mit Xanthaten. Allerdings wurden Xanthate in PET Prozessen bisher wenig beachtet,^[7a] eben auch weil PET für Xanthat Derivate den Hauptreaktionsmodus unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht darstellt. Die PET-MADIX Polymerisationen wurden in Gegenwart von kommerziell erhältlichem Bi_2O_3 Pulver (ein Gemisch aus α und β - Bi_2O_3 , siehe SI, S2 für detailliertere Beschreibung) bei Raumtemperatur durchgeführt, in dem in verschiedenen Lösemittel mit einer handelsüblichen Fluoreszenzlampe (weißes Licht) bestrahlt wurde (**Abbildung 1A**). In verschiedenen Lösemitteln wurde die Polymerisationskinetik ermittelt, u.a. in DMSO, 1,4-Dioxan und Hexafluoroisopropanol (HFIP). In **Abbildung 1B** sind beispielhaft die Entwicklung einer engen Molekulargewichtsverteilung und der damit verbundenen Kontrolle über die Polydispersität in DMSO gezeigt. In allen Lösemitteln wurden Kinetiken pseudo erster Ordnung erhalten (**Abbildung 1C**), wobei die Polydispersität \bar{D} vom Lösemittel abhängig war (Abbildung S3-1).

Um zu bestätigen, dass der Katalysator ausschließlich mit dem CTA (d.h. keine Photoiniferter oder Monomerreduktionsprozesse bedingt durch den Katalysator) reagiert, wurden Kontrollexperimente ohne CTA bzw. ohne Katalysator durchgeführt. Diese Experimente zeigten keine nennenswerten Monomerumsätze, was durch die Proton Kernspinresonanzspektroskopie ($^1\text{H-NMR}$) und die Größenausschlusschromatographie (SEC) gezeigt werden konnte (**Tabelle 1**, Eintrag 2 u. 3). Wir nehmen an, dass die Deaktivierung des Alkenes (damit verbunden das hohe Reduktionspotential) eine freie radikalische Polymerisation im „kein-CTA“ Experiment verhindert.

Um zu beweisen, dass das Bismutoxid nicht als stöchiometrisches Reagenz sondern ausschließlich als Katalysator wirkt, wurden die Katalysatormengen im Bereich von 50 – 1000 ppm variiert. Trotz einer schrittweisen Verringerung der Katalysatormenge konnten ähnliche Werte für Monomerumsatz und Polydispersität beobachtet werden (Abbildung S4, **Tabelle 1**). Außerdem wurde eine Abnahme der Polymerisationsrate (d.h. die Steigung der linearen Regression) (**Abbildung 1D**) bei höheren CTA Mengen festgestellt (d.h. geringeres Zielmolekulargewicht). Wir beobachteten zusätzlich ein Plateau des Umsatzes mit zunehmender Reaktionsdauer, welche für Polymerisationen von Vinylacetat bereits literaturbekannt ist.^[27]

Zwei entscheidende Vorteile von heterogener Photokatalyse sind die Wiederverwendbarkeit, also die Rückgewinnung des Katalysators, sowie die zeitaufgelöste Kontrolle des Monomerumsatzes. Um die zeitaufgelöste Kontrolle zu zeigen, wurden Polymerisationen durchgeführt, bei denen die Bestrahlung für eine bestimmte Zeit unterbrochen wurde. Durch Probenentnahme zu Beginn und Ende der Dunkelzeit wurde der Umsatz bestimmt, welcher sich nicht änderte (**Abbildung 1E**). Um die Wiederverwendbarkeit unseres Katalysatorsystems zu demonstrieren, trennten wir nach der Polymerisation das Bismutoxid per Zentrifugation ab. Das abzentrifugierte Bismutoxid wurde dann in drei weiteren Zyklen einer PET-MADIX Polymerisation eingesetzt (**Abbildung 2A, B**). Im Vergleich zeigten die insgesamt vier Polymerisationen nur vernachlässigbare Unterschiede in der Katalysatorleistung, schlussgefolgert aus ähnlichen Polymerisationsgraden, bestimmt durch NMR und SEC (**Tabelle 1**, Eintrag 6-8 bzw. Abbildung S4). Thermogravimetrie des wiedergewonnenen Katalysators zeigt nur minimale organische Rückstände (< 3 Gew.-%, Abbildung S5); daher schließen wir ein Aufpfropfen des Polymers auf der Bismutoxidoberfläche aus.

Um die Qualität der Polymerisationskontrolle zu bewerten, wurde eine Endgruppenanalyse mithilfe der NMR-Spektroskopie sowie der Elektrospray-Ionisations Massenspektrometrie (ESI-MS) durchgeführt (siehe Abbildung S6 u. S7). Beide Methoden zeigten klar die Gegenwart der zu erwartenden Endgruppen mit entsprechender Wiederholeinheit, wobei eine gute Übereinstimmung der theoretischen wie experimentell ermittelten m/z -Werte vorlagen.

Als nächstes wurden die bisher hergestellten Polymere als macro-CTA in Kettenverlängerungsexperimenten eingesetzt. Zunächst wurde eine PVAc macro-CTA mit VAc verlängert, wobei eine deutliche Zunahme des Molekulargewichts für den virtuellen PVAc-*block*-PVAc erreicht werden konnte bei nahezu gleichbleibender Polydispersität (**Abbildung 2C**).

Um die Praktikabilität unseres Ansatzes aufzuzeigen, wurde die PET-MADIX Polymerisation von Vinylamiden und Acrylamiden untersucht, hier *N*-Vinylpyrrolidon (NVP) und *N,N*-Dimethylacrylamid (DMA). Diese Monomere sind deutlich stärker aktiviert als VAc. Beide sind literaturbekannt für ihre Fähigkeit mit Xanthaten kontrollierte Polymerisationen einzugehen,^[28] und zusätzlich für den Einsatz in wässrigem Reaktionsmedium. Im Falle der PET-MADIX Polymerisation von NVP in Wasser konnte eine vergleichbar schnellere Reaktion beobachtet werden (**Tabelle 1**, Eintrag 9, Abbildung S8) mit einem ähnlichen Grad an Kontrolle wie bei VAc. Im Falle von DMA war die Polymerisation sogar noch schneller, wobei die Polydispersität hier höher ausfiel (**Tabelle 1**, Eintrag 10, Abbildung S9). Trotzdem konnte die Polymerisation zu vollständigem Umsatz (>99%) innerhalb von 120 min gefahren werden jedoch ohne Verlust der Polymerisationskontrolle (siehe NMR des Reaktionsgemisches Abbildung S6-3). Im Gegensatz zur Polymerisation von VAc zeigte die Verringerung des Monomer zu CTA Verhältnisses eine Erhöhung der Reaktionsrate (Abbildung S9-1). Mit DMA als Monomer und gleichem CTA erhöhten wir die Ansatzgröße auf ca. 20 g um die Hochskalierbarkeit unseres Systems aufzuzeigen. Hierbei erzielten wir eine 40 Gew.%ige wässrige Lösung von PDMA ($M_{n,NMR} = 19\,800\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\bar{D} = 1.38$).

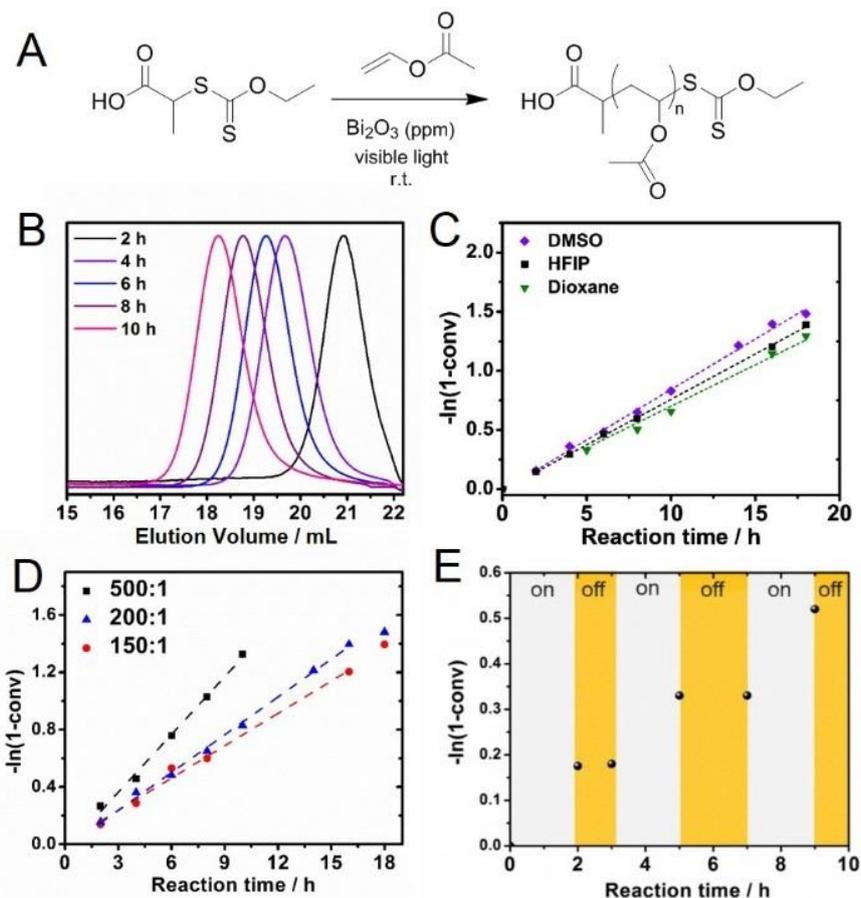


Abbildung 1. A) Reaktionsgleichung der PET-MADIX Polymerisation von VAc unter Verwendung von EtPAX als CTA. B) SEC Elugramme der Molekulargewichtsentwicklung der Polymerisation von VAc in DMSO, ($[\text{VAc}]:[\text{CTA}]:[\text{Bi}_2\text{O}_3] = 200:1:0.2$; $[\text{CTA}]_0 = 0.05\text{ M}$). C) Kinetische Daten der Polymerisation von VAc in verschiedenen Lösemitteln, ($[\text{VAc}]:[\text{CTA}]:[\text{Bi}_2\text{O}_3] = 200:1:0.2$; $[\text{CTA}]_0 = 0.05\text{ M}$); D) Kinetische Daten der Polymerisation von VAc in DMSO mit verschiedenen Katalysatormengen. E) AN/AUS Kinetik, welche die zeitaufgelöste Kontrolle des PET-MADIX Ansatzes aufzeigt.

Die Möglichkeit auch weniger aktivierte Monomere (LAM) via PET-MADIX zu polymerisieren, ermöglicht es uns eine Bandbreite an Monomeren zur Herstellung von Blockcopolymeren zu benutzen. Nachdem bereits erfolgreich aktivierte Monomere (hier DMA) zur Polymerisation verwendet werden konnten, wurde nun die Synthese eines Diblocks PDMA-*block*-PVAc erprobt. Bekannt ist die Synthese von Diblocken basierend auf MAM-LAM, bestehend aus einem kurzen MAM-Block (um die Polydispersität gering zu halten) oder mit wohl-definierten macro-CTAs.^[10a, 29] Mit unserer Methode war es möglich einen eng verteilten MAM-LAM Diblock zu erzeugen (PDMA₂₀₀-*b*-PVAc₂₄₀, $M_{n,NMR} = 40\ 500\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\mathcal{D} = 1.21$) (**Abbildung 2D, 2E**, Abbildung S6-5 und S10-1). Zusätzlich wurden DMA und NVP in einer Copolymerisation eingesetzt, bei der die Monomere sequentiell im wässrigen Medium zugefügt werden. Hierbei konnte ein MAM-LAM Diblockcopolymer hergestellt werden, welcher eine enge Molekulargewichtsverteilung und einen hohen Grad an Kontrolle aufwies (PDMA₂₀₀-*b*-PNVP₉₈, $M_{n,NMR} = 30\ 300\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\mathcal{D} = 1.22$) (**Abbildung 2F, 2G** und Abbildung S6-6, S10-2). Neben der exzellenten Kontrolle der Homopolymerisation unterstreicht die Blockcopolymer Synthese die ausgezeichneten Eigenschaften von Bismutoxid als heterogenen Photokatalysator für radikalische Polymerisationsprozesse. Außerdem verwendeten wir Bismutoxid erfolgreich in Kombination mit anderen CTA Typen, nämlich Trithiocarbonaten und Dithiobenzoaten mit (Meth)acrylaten (**Tabelle 1**, Eintrag 13 und 14, SI S11).

Letztendlich konnten wir in diesem Artikel die Verwendung von Bismutoxid als hervorragenden Katalysator in einer lichtinduzierten PET-MADIX Polymerisation im sichtbaren Licht von verschiedenen Monomeren aufzeigen. Hierzu ist nur eine gewöhnliche Haushaltslampe zur Bestrahlung notwendig. Bismutoxid besitzt verschiedene Vorzüge gegenüber anderen Katalysatoren, nämlich geringe Giftigkeit, kommerzielle Verfügbarkeit, einfache Handhabung, Wiederverwertbarkeit und die Kompatibilität mit verschiedenen Lösemitteln. Diese Studie erweitert die Anwendung von heterogener Photokatalyse im Bereich der Polymersynthese und hebt allgemein die Nutzerfreundlichkeit dieser MADIX Polymerisation hervor. Das Konzept dieses Ansatzes lässt sich sogar erfolgreich auf die Synthese von MAM-LAM Blockcopolymer erweitern (benötigt entsprechend ein Xanthat als CTA). Betrachtet man die simple Synthese von Xanthaten und der damit verbunden Möglichkeiten zur Funktionalisierung der R- und Z-Gruppe des CTAs, erlauben Xanthate die Herstellung verschiedenster Polymerarchitekturen und Strukturen für zukünftige Anwendungen. Außerdem ist die Anwendbarkeit des Systems hoch, was sich durch das Hochskalieren des Ansatzes zeigen ließ. Allgemein belegt diese Studie die Notwendigkeit weiterer Forschung im Bereich heterogener Photokatalyse mit Metalloxiden für RDRP Methoden.

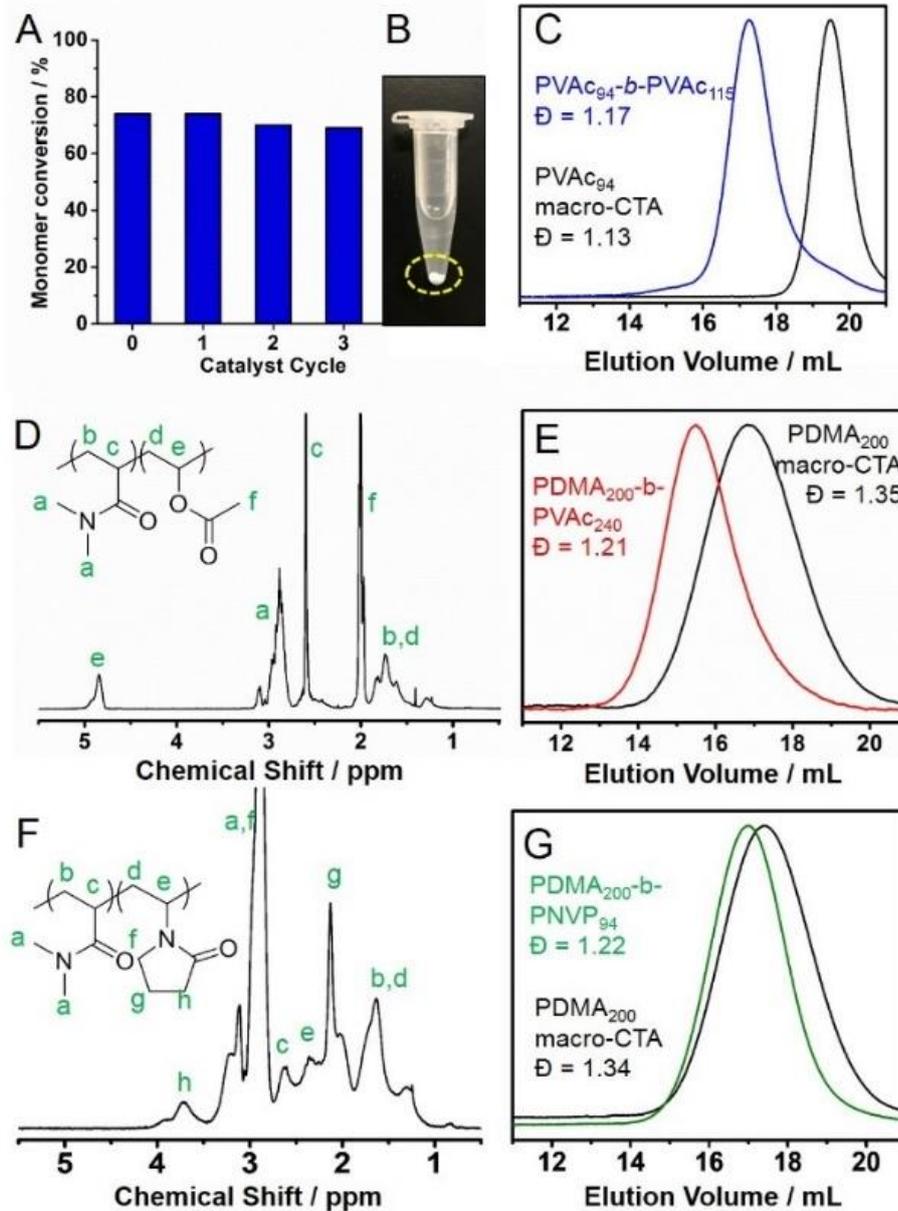


Abbildung 2. A) Recycling des Bi_2O_3 Katalysators für nachfolgende Polymerisationen von VAc; Reaktionsdauer = 16 h. B) Fotoaufnahme des abzentrifugierten Katalysators nach der Polymerisation. C) SEC Elugramme des PVAc_{94} macro-CTA (schwarz, $M_{n,\text{SEC}} = 10\,200\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) vor und nach der Kettenverlängerung mit VAc (blau, $M_{n,\text{SEC}} = 21\,700\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). D) $^1\text{H-NMR}$ Spektrum des Diblocks $\text{PDMA}_{200}\text{-}b\text{-PVAc}_{240}$ in CDCl_3 , und E) die zugehörigen SEC Elugramme des macro-CTA (schwarz, $M_{n,\text{SEC}} = 26\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) und des Diblockcopolymer (rot, $M_{n,\text{SEC}} = 63\,600\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). F) $^1\text{H-NMR}$ des Diblocks $\text{PDMA}_{200}\text{-}b\text{-PNVP}_{94}$ in CDCl_3 und G) die zugehörigen SEC Elugramme des macro-CTA (schwarz, $M_{n,\text{SEC}} = 26\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) und des Diblockcopolymer (grün, $M_{n,\text{SEC}} = 35\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Schlagworte: RDRP – Blockcopolymer – Photochemie – PET-RAFT – Copolymerisation

Tabelle 1. Optimierung und Kontrollexperimente der PET-MADIX Polymerisation verschiedener Monomere.

Eintrag	Monomer	[M]: [CTA]: [Bi ₂ O ₃]	Lösemittel, Konzentration	Umsatz, Zeit	<MW _{n,NMR} > / g·mol ⁻¹	D
1	VAc	200: 1: 0.2	DMSO, 10 M	74%, 16 h	12 900	1.13
2	VAc	200: 1: 0	DMSO, 10 M	8%, 16 h	1 600	1.06
3	VAc	200: 0: 0.2	DMSO, 10 M	2%, 16 h	-	-
4	VAc	200: 1: 0.01	DMSO, 10 M	71%, 16 h	12 400	1.15
5	VAc	200: 1: 0.002	DMSO, 10 M	72%, 16 h	12 600	1.14
6	VAc	200: 1: 0.2 (erste Wiederverwendung)	DMSO, 10 M	74%, 16 h	12 900	1.15
7	VAc	200: 1: 0.2 (zweite Wiederverwendung)	DMSO, 10 M	70%, 16 h	12 200	1.16
8	VAc	200: 1: 0.2 (dritte Wiederverwendung)	DMSO, 10 M	69%, 16 h	12 100	1.19
9	NVP	200: 1: 0.2	Wasser, 5 M	80%, 4 h	18 000	1.11
10	DMA	500: 1: 0.2	Wasser, 2 M	93%, 1 h	46 300	1.30
11	DMA	500: 0: 0.2	Wasser, 2 M	2%, 24 h	-	-
*12	DMA	200: 1: 0.2	Wasser, 6.66 M	99%, 5h	19 800	1.38
†13	MA	200: 1: 0.2	Anisol, 10 M	89%, 24 h	15 700	1.06
††14	MMA	200: 1: 0.2	Anisole, 10 M	59%, 10 h	12 000	1.12

* 20-Gramm Ansatz, † PET-RAFT mit DoPAT, †† PET-RAFT mit CTBPA.

Literaturstellen

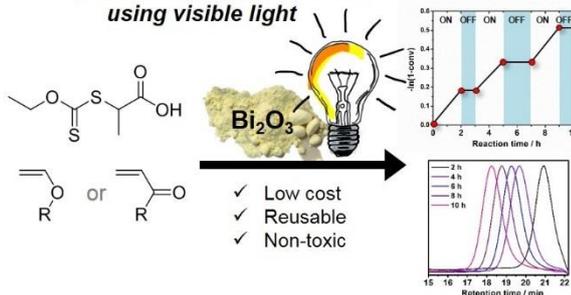
- [1] aN. Corrigan, S. Shanmugam, J. Xu, C. Boyer, *Chem Soc Rev* **2016**, *45*, 6165-6212; bJ. Yeow, R. Chapman, A. J. Gormley, C. Boyer, *Chem Soc Rev* **2018**, *47*, 4357-4387.
- [2] aM. Chen, M. Zhong, J. A. Johnson, *Chem Rev* **2016**, *116*, 10167-10211; bY. Yagci, S. Jockusch, N. J. Turro, *Macromolecules* **2010**, *43*, 6245-6260; cN. Corrigan, J. Yeow, P. Judzewitsch, J. Xu, C. Boyer, *Angew Chem Int Ed* **2018**.
- [3] N. Zaquen, J. Yeow, T. Junkers, C. Boyer, P. B. Zetterlund, *Macromolecules* **2018**, *51*, 5165-5172.
- [4] aD. Konkolewicz, K. Schröder, J. Buback, S. Bernhard, K. Matyjaszewski, *ACS Macro Lett* **2012**, *1*, 1219-1223; bM. Chen, M. J. MacLeod, J. A. Johnson, *ACS Macro Lett* **2015**, *4*, 566-569; cA. H. Bonardi, F. Dumur, T. M. Grant, G. Noirbent, D. Gigmes, B. H. Lessard, J. P. Fouassier, J. Lalevée, *Macromolecules* **2018**, *51*, 1314-1324.
- [5] aT. Otsu, T. Matsunaga, T. Doi, A. Matsumoto, *Eur Polym J* **1995**, *31*, 67-78; bT. G. McKenzie, Q. Fu, M. Uchiyama, K. Satoh, J. Xu, C. Boyer, M. Kamigaito, G. G. Qiao, *Adv Sci* **2016**, *3*, 1500394.
- [6] S. Dadashi-Silab, S. Doran, Y. Yagci, *Chem Rev* **2016**, *116*, 10212-10275.
- [7] aS. Shanmugam, J. Xu, C. Boyer, *Macromolecules* **2014**, *47*, 4930-4942; bJ. Phommalsack-Lovan, Y. Chu, C. Boyer, J. Xu, *Chem Commun* **2018**, *54*, 6591-6606.
- [8] aR. A. Marcus, N. Sutin, *Biochim Biophys Acta* **1985**, *811*, 265-322; bR. A. Marcus, *Rev Modern Phys* **1993**, *65*, 599-610.
- [9] Q. Fu, K. Xie, T. G. McKenzie, G. G. Qiao, *Polymer Chemistry* **2017**, *8*, 1519-1526.
- [10] aJ. J. Li, X. Q. Pan, N. Li, J. Zhu, X. L. Zhu, *Polymer Chemistry* **2018**, *9*, 2897-2904; bJ. Li, C. Ding, Z. Zhang, X. Pan, N. Li, J. Zhu, X. Zhu, *Macromol Rapid Commun* **2017**, *38*, 1600482.
- [11] B. P. Fors, C. J. Hawker, *Angew Chem Int Ed* **2012**, *51*, 8850-8853.
- [12] aN. J. Treat, H. Sprafke, J. W. Kramer, P. G. Clark, B. E. Barton, J. Read de Alaniz, B. P. Fors, C. J. Hawker, *J Am Chem Soc* **2014**, *136*, 16096-16101; bN. J. Treat, B. P. Fors, J. W. Kramer, M. Christianson, C. Y. Chiu, J. R. de Alaniz, C. J. Hawker, *ACS Macro Lett* **2014**, *3*, 580-584; cC. Boyer, N. A. Corrigan, K. Jung, D. Nguyen, T. K. Nguyen, N. N. Adnan, S. Oliver, S. Shanmugam, J. Yeow, *Chem Rev* **2016**, *116*, 1803-1949.
- [13] J. Xu, K. Jung, A. Atme, S. Shanmugam, C. Boyer, *J Am Chem Soc* **2014**, *136*, 5508-5519.
- [14] N. Corrigan, J. Xu, C. Boyer, *Macromolecules* **2016**, *49*, 3274-3285.
- [15] J. Niu, D. J. Lunn, A. Pusuluri, J. I. Yoo, M. A. O'Malley, S. Mitragotri, H. T. Soh, C. J. Hawker, *Nat Chem* **2017**, *9*, 537-545.
- [16] aJ. Wang, M. Rivero, A. M. Bonilla, J. Sanchez-Marcos, W. T. Xue, G. J. Chen, W. D. Zhang, X. L. Zhu, *ACS Macro Lett* **2016**, *5*, 1278-1282; bY. Chu, Z. Huang, K. Liang, J. Guo, C. Boyer, J. Xu, *Polym Chem* **2018**, *9*, 1666-1673.
- [17] A. J. Gormley, J. Yeow, G. Ng, O. Conway, C. Boyer, R. Chapman, *Angew Chem Int Ed* **2018**, *57*, 1557-1562.
- [18] N. Corrigan, D. Rosli, J. W. J. Jones, J. Xu, C. Boyer, *Macromolecules* **2016**, *49*, 6779-6789.
- [19] J. Xu, S. Shanmugam, C. Fu, K. F. Aguey-Zinsou, C. Boyer, *J Am Chem Soc* **2016**, *138*, 3094-3106.
- [20] S. Shanmugam, J. Xu, C. Boyer, *J Am Chem Soc* **2015**, *137*, 9174-9185.
- [21] Q. Yang, X. Zhang, Y. Ma, D. Chen, W. Yang, *J Polym Sci Part A: Polym Chem* **2018**, *56*, 2072-2079.
- [22] Q. Fu, Q. Ruan, T. G. McKenzie, A. Reyhani, J. Tang, G. G. Qiao, *Macromolecules* **2017**, *50*, 7509-7516.

- [23] S. Shanmugam, S. Xu, N. N. M. Adnan, C. Boyer, *Macromolecules* **2018**, *51*, 779-790.
- [24] J. Jiang, G. Ye, Z. Wang, Y. Lu, J. Chen, K. Matyjaszewski, *Angew Chem Int Ed* **2018**, *57*, 12037-12042.
- [25] aH. Yoshida, *J Catalys* **2003**, *220*, 226-232; bB.-F. Cheng, L.-H. Wang, Y.-Z. You, *Macromolecular Research* **2016**, *24*, 811-815.
- [26] aP. Riente, A. Matas Adams, J. Albero, E. Palomares, M. A. Pericas, *Angew Chem Int Ed* **2014**, *53*, 9613-9616; bO. O. Fadeyi, J. J. Mousseau, Y. Feng, C. Allais, P. Nuhant, M. Z. Chen, B. Pierce, R. Robinson, *Org Lett* **2015**, *17*, 5756-5759.
- [27] aS. Perrier, P. Takolpuckdee, *J Polym Sci Part A: Polym Chem* **2005**, *43*, 5347-5393; bM. E. Levere, P. Chambon, S. P. Rannard, T. O. McDonald, *J Polym Sci Part A: Polym Chem* **2017**, *55*, 2427-2431.
- [28] R. N. Carmean, T. E. Becker, M. B. Sims, B. S. Sumerlin, *Chem* **2017**, *2*, 93-101.
- [29] aM. L. Coote, D. J. Henry, *Macromolecules* **2005**, *38*, 5774-5779; bM. Benaglia, J. Chiefari, Y. K. Chong, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *J Am Chem Soc* **2009**, *131*, 6914-6915; cA. Guinaudeau, O. Coutelier, A. Sandeau, S. Mazières, H. D. Nguyen Thi, V. Le Drogo, D. J. Wilson, M. Destarac, *Macromolecules* **2014**, *47*, 41-50.

COMMUNICATION

Ein heterogener Photocatalysator auf Basis von Bismutoxid zeigt exzellente Kontrolle über Einzelelektron Transfer (PET) Radikalische Polymerisation.

Heterogeneous photoredox catalysis using visible light



Karen Hakobyan, Thomas Gegenhuber, Christopher S.P. McErlean, Markus Müllner*

Page No. – Page No.

Lichtinduzierte MADIX Polymerisation im sichtbaren Spektrum durch wiederverwendbares, preiswertes und ungiftiges Bismutoxid als Photocatalysator