

Heterophasen-Photokatalysatoren aus wasserlöslichen Polyelektrolyten: ein Beispiel für die Selbstinitiierung unter sichtbarem Licht

Saman Ghasimi, Simon Prescher, Zi Jun Wang, Katharina Landfester, Jiayin Yuan* und Kai A. I. Zhang*

Abstract: Ein neues Konzept zur Herstellung stabiler Heterophasen-Photokatalysatoren, die sowohl als hoch dispergierbare konjugierte Polymernanopartikel wie auch als poröse Monolithe im wässrigen Medium durch Bestrahlung von sichtbarem Licht funktionieren, wird vorgestellt. Beim Aufbau dieser Materialien wird 1-Alkyl-3-vinylimidazoliumbromid, eine typische Einheit der ionischen Flüssigkeiten, in die Seitenketten eines photoaktiven Polymers eingebracht. Diese Strukturkonfiguration ermöglicht neben der Photokatalyse in wässriger Umgebung auch die Herstellung von Nanopartikeln oder porösen Monolithen. Durch die einzigartige Selbstinitiierung und anschließende radikalische Vernetzung wird das wasserlösliche photoaktive Polymer in einen Heterophasen-System umgewandelt. Die hohe photokatalytische Aktivität und die Wiederverwendbarkeit des Heterophasen-Systems wurden anhand der Zersetzung organischer Farbstoffe und der Reduktion von Cr^{VI} zu Cr^{III} in Wasser unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht demonstriert.


In den letzten Jahren erfuhren Photochemie und Photokatalyse mit sichtbarem Licht eine verbreitete Anwendung in der organischen Synthesechemie und bei der Konzipierung von energierelevanten Materialien.^[1] Die Natur verwendet seit Millionen von Jahren verschiedenste Chromophore und Photokatalysatoren zur Umwandlung der Sonnenenergie in chemische Energie. Die Nachahmung der Photosynthese und der daran beteiligten Photoredoxvorgänge brachte eine Vielzahl von photokatalytischen Systemen hervor.^[2] Hierunter fallen die Übergangsmetallkomplexe, die aufgrund ihrer leichten Zugänglichkeit, ihrer Stabilität und ihrer Photoredoxeigenschaften einen hohen Bekanntheitsgrad erlangt haben. Bisherige erfolgreiche Anwendungen dieser Verbindungen sind auf Gebieten wie Wasserspaltung, Speicherung von Sonnenenergie, Photovoltaikzellen und chemische Umwandlungen zu finden.^[1a,3] Dennoch sind mit diesen Komplexverbindungen auch Nachteile verbunden, z. B. hohe

Kosten, Toxizität und eine geringe natürliche Verfügbarkeit. Von diesem Standpunkt aus gesehen stellt die Entwicklung von metallfreien Katalysatoren, die sichtbares Licht absorbieren, einen interessanten Ansatzpunkt dar. Tatsächlich wurden in den letzten zwei Jahrzehnten vermehrt organische Farbstoffe wie Fluorescein, Eosin Y, Nilrot oder Rhodamin B erfolgreich in der Photoredoxkatalyse eingesetzt.^[4] Einige Nachteile von organischen Farbstoffen als molekulare Katalysatoren sind die solvolytische Zersetzung im Reaktionsmedium und der Photobleichungseffekt, welche die Langzeitanwendung und die Katalysatorrückgewinnung erschweren. Als Ziel ist daher die Herstellung von metallfreien heterogenen organischen Photokatalysatoren mit der gewünschten Stabilität und Wiederverwendbarkeit anzustreben. Unter diesen Kriterien sind zwei Arten heterogener Systeme von Bedeutung: Nanopartikelsysteme und poröse Polymere. Nanopartikel zeichnen sich durch ein hohes Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis aus, poröse Polymere durch eine große Oberfläche. Neuere Entwicklungen auf dem Gebiet der metallfreien heterogenen photokatalytischen Systeme, wie die porösen Kohlenstoffnitride als ein Beispiel für den Stand der Forschung, erregten daher große Aufmerksamkeit. Die modifizierbaren elektronischen und optischen Eigenschaften dieser Photokatalysatoren werden durch molekulares Design, Copolymerisation, Dotierung, Textur- und Morphologienmodifikation oder Heteroübergänge auf Oberflächen bestimmt.^[5] Eine weitere vielversprechende Klasse organischer Halbleiter besteht aus konjugierten porösen Polymeren, welche die photoaktive π -konjugierte Hauptkette mit porösen Grenzflächen kombinieren. Die daraus resultierenden Eigenschaften führen zu stabilen und heterogenen Photokatalysatoren für organische Synthesen unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht.^[6] Einige Forschungsaktivitäten auf dem Gebiet dieser Materialien zeigten die erfolgreiche Anwendung bei der Aktivierung von molekularem Sauerstoff,^[7] der Hydroxylierung von aromatischen Boronsäuren,^[8] Dehalogenierungen^[9] und der Photoinitiierung der radikalischen Polymerisation mit sichtbarem Licht^[10] sowie bei der Erzeugung von Wasserstoff durch Wasserspaltung.^[11]

Abgesehen von dem Aspekt des Materialdesigns ist ein technologisch relevantes Konzept für das Design des Photokatalysators nicht zu vernachlässigen, nämlich der Einsatz von ökologischen und umweltverträglichen Reaktionsmedien während der katalytischen Prozesse. Aufgrund der Tatsache, dass bei Reaktionen im Labor- oder Industriemaßstab ein erhebliches Abfallvolumen durch organische Lösungsmittel produziert wird, ist die Verwendung von den so genannten „grünen“ Lösungsmitteln anstelle von schädlichen organi-

[*] S. Ghasimi, Z. J. Wang, Prof. K. Landfester, Dr. K. A. I. Zhang
Max-Planck-Institut für Polymerforschung
Abteilung Physikalische Chemie der Polymere
55128 Mainz (Deutschland)
E-Mail: kai.zhang@mpip-mainz.mpg.de

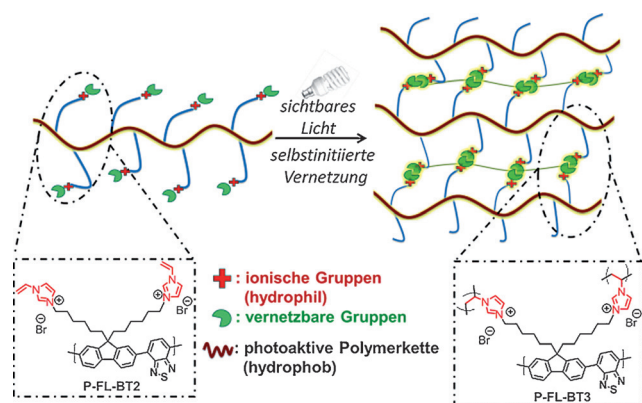
Dr. S. Prescher, Dr. J. Yuan
Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung
Abteilung Kolloidchemie
14476 Potsdam (Deutschland)
E-Mail: jiayin.yuan@mpikg.mpg.de

 Hintergrundinformationen und ORCID IDs der Autoren zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201505325> zu finden.

schen Lösungsmitteln sinnvoller. Wasser wird in diesem Zusammenhang als eine preisgünstige Alternative angesehen. Es ist leicht zurückzugewinnen und stellt ein „grünes“ Lösungsmittel für organische Reaktionen dar.^[12]

Hiermit berichten wir über das Design und Synthese von wasserkompatiblen konjugierten Nanopartikeln und porösen Polymeren mit Imidazolium-basierten Seitenketten^[13] als hocheffektive und metallfreie Photokatalysatoren für die Anwendung in wässriger Umgebung unter Bestrahlung durch sichtbares Licht. Durch das Anbringen von vernetzbaren Vinylimidazolium-Seitengruppen an die Hauptkette von Poly(benzothiadiazolylfluoren) können Nanopartikel und poröse Monolithe über eine einzigartige Selbstinitiiierung mittels Bestrahlung mit sichtbarem Licht in Abhängigkeit von der Konzentration intramolekular radikalisch vernetzt werden. Die hohe photokatalytische Aktivität der mit dieser Methode in Wasser hergestellten Polymermaterialien wurde anhand der Zersetzung von Rhodamin B und Methylenblau und der Photoreduktion von Cr^{VI} zu Cr^{III} unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht demonstriert.

Das Syntheseprinzip für die Polymere ist im Schema 1 gezeigt. Das wasserlösliche konjugierte Polymer P-FL-BT-2



Schema 1. Nebenproduktfreie Synthese des photoaktiven konjugierten Polymers mit vernetzbaren Imidazol-basierten Einheiten von ionischen Flüssigkeit durch Selbstinitiiierung mit sichtbarem Licht.

mit vernetzbaren Vinylimidazolium-Seitengruppen wurde durch das Einbringen von *N*-Vinylimidazol auf das hydrophobe konjugierte Polymer P-FL-BT-1 mit Bis(6-bromhexyl)fluoren-Einheiten hergestellt. (Experimentelle Details und Charakterisierungsdaten sind in den Hintergrundinformationen zu finden.) Bei der Funktionalisierung wurde die Reaktionstemperatur schrittweise von 60 zu 100 °C erhöht, um einen hohen Quaternisierungsgrad zu erzielen. Dabei wurde die Dehydrobromierung vermieden. Mithilfe von NMR-Spektroskopie konnte ein Vinylimidazolbromid-Funktionalisierungsgrad von 92 % für die Bromhexyl-Gruppen bei P-FL-BT-1 nachgewiesen werden (siehe Abbildung S2). Eine Thermogravimetrische Analyse ergab vergleichbare Werte für P-FL-BT-1 und P-FL-BT-2 bei 230 °C (siehe Abbildung S4). Die UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzemissionsspektren zeigten eine bathochrome Verschiebung für P-FL-BT-2 im Vergleich zu P-FL-BT-1 (siehe

Abbildung S6). Zudem wurde eine leichte Abnahme der optischen Bandlücke von 2.49 eV für P-FL-BT-1 auf 2.37 eV für P-FL-BT-2 festgestellt.

Wie bereits zuvor gezeigt wurde, können konjugierte makromolekulare Systeme unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht einen Elektronentransfer ermöglichen und damit als Photosensibilisatoren wirken.^[7a,10,14] Aus diesem Grund sollte unserer Meinung nach P-FL-BT-2 alle Voraussetzungen für einen Photoinitiator für die Anwendung mit sichtbarem Licht erfüllen. Die Tatsache, dass P-FL-BT-2 aus einer hydrophoben Hauptkette und hydrophilen Imidazolium-Seitenketten besteht, führt zu einem amphiphilen Verhalten des Polymers, wodurch die Stabilisierung von kolloidalen Systemen ermöglicht wird. Dieses Konzept wurde schon zuvor für Polyelektrolyte auf der Basis ionischer Flüssigkeiten bestätigt.^[15] Als kritische Mizellenkonzentration von P-FL-BT-2 wurde 0.90 mM gemessen (siehe Abbildung S5). Dieser Wert ist dem von Hexacetyltrimethylammoniumbromid (CTAB, 0.92 mM), einem häufig verwendeten kationischen Tensid, sehr ähnlich.

Um die Doppelrolle von P-FL-BT-2 als Photoinitiator für den sichtbaren Bereich des Lichtspektrums und als Stabilisator für kolloidale Systeme aufzuklären, wurden zwei Experimente durchgeführt: Erstens wurde eine verdünnte Lösung von P-FL-BT-2 in Wasser (0.1 mg mL^{-1}) ohne zusätzlichen Radikalinitiator mit einer weißen LED-Lampe bestrahlt, um eine stabile Dispersion zu erhalten (Abbildung 1a). Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) zeigte vernetzte Nanopartikel mit Durchmessern von $(85 \pm 10) \text{ nm}$ (Abbildung 1b). Experimente mit dynamischer Lichtstreuung (DLS) ergaben einen Wert von 141 nm. Diese Größenzunahme kann damit erklärt werden, dass die Nano-

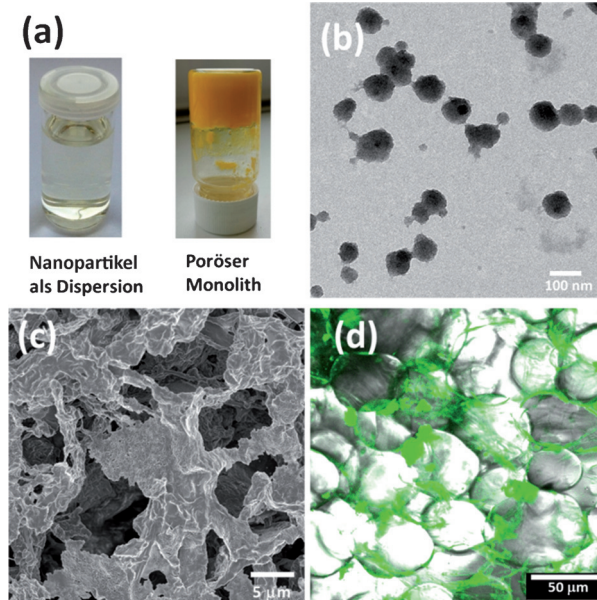


Abbildung 1. a) Aufnahmen von P-FL-BT-3 als Nanopartikel in wässriger Dispersion (0.10 mg mL^{-1}) und poröser Monolith (0.67 mg mL^{-1}). b) TEM-Aufnahme von P-FL-BT-3 als Nanopartikel. c) REM-Aufnahme eines gefriergetrockneten P-FL-BT-3-Monoliths. d) Konfokalmikroskopieaufnahme des P-FL-BT-3-Monoliths mit eigener Fluoreszenzemission.

partikel in Wasser in einem gequollenen Zustand vorliegen und von einer Hydrathülle umhüllt sind. Das Zeta-Potential der Nanopartikeldispersion (+34.7 mV) bestätigte ein stabiles kolloidales System.

Zweitens wurde die hohe Grenzflächenaktivität von P-FL-BT-2 anhand eines Zwei-Phasen-Emulsionssystems demonstriert. Mittels der Polymerisation in Emulsionen mit hohem Anteil an interner Phase (PolyHIPE) wurde ein poröser Polymermonolith hergestellt.^[16] Dabei wurde mit einer geringen Menge an P-FL-BT-2 (4 mg in 5 mL H₂O/Hexadecan (Volumenverhältnis 1:4)) ohne Zugabe eines Tensids eine stabile Wasser-in-Öl-Emulsion gebildet. Die anschließende Bestrahlung der Emulsion mit sichtbarem Licht führte zur Selbstinitiiierung und Vernetzung unter Bildung eines porösen Monoliths (Abbildung 1a), der in allen organischen Lösungsmitteln und auch im wässrigen Medium komplett unlöslich war. Die Rasterelektronenmikroskopie (SEM) der gefriergetrockneten Probe zeigte innerhalb des Monoliths eine klare poröse Struktur mit verbundenen Poren (Abbildung 1c). Weiterhin wurde mittels Konfokalmikroskopie im feuchten Zustand innerhalb des Monoliths Wassertröpfchen mit Größen von ca. 50 µm beobachtet, was für eine Struktur mit großen Poren spricht (Abbildung 1d). ¹³C-CP-MAS-Festkörper-NMR-Spektroskopie zeigte die charakteristischen Peaks bei 113 und 120 ppm, die den Vinylgruppen von P-FL-BT-2 zugeordnet werden können. Nach den lichtinduzierten Vernetzungsvorgängen verschwanden diese Signale und verschmolzen mit den aliphatischen Kohlenstoffsignalen zwischen 20 und 60 ppm (siehe Abbildung S3).

Das UV/Vis-Spektrum mit diffuser Reflexion (DRS; Abbildung 2) von P-FL-BT-3 zeigte eine Bandenverbreite-

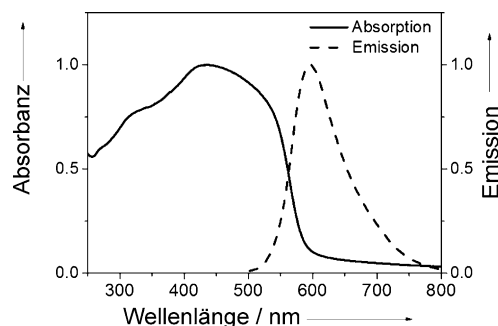


Abbildung 2. UV/Vis-DRS- und Fluoreszenzemissionsspektrum von monolithischem P-FL-BT-3 (normierte Kurven).

rung gegenüber P-FL-BT-1 und P-FL-BT-2 (siehe Abbildung S6). Im Vergleich dazu konnte ein ähnlicher Emissionsbereich mit einem Maximum bei 600 nm im sichtbaren Bereich beobachtet werden. Die optische Bandlücke lag bei 2.11 eV. Dieser Wert unterscheidet sich wenig von der Bandlücke von 2.07 eV, die mit Zyklovoltammetrie (CV) gemessen wurde (siehe Abbildung S8).

Beide zuvor oben genannten Experimente demonstrieren die Eignung von P-FL-BT-2 sowohl als Photoinitiator in der radikalischen Polymerisation als auch gleichzeitig als Stabilisator für Emulsionen. Wir schlagen einen modifizierten Initiierungsmechanismus vor, ähnlich dem in Lit. [17]. Der

Bestrahlung von P-FL-BT-2 mit sichtbarem Licht folgen eine Anregung und ein Übergang zu einem langlebigen Triplettzustand, der gleich darauf die Vinylgruppen der Imidazolium-Einheiten aktiviert. Diese Wechselwirkung resultiert in der Bildung eines Alkylradikals und eines Radikalkations an P-FL-BT-2. Die Alkylradikale aktivieren weiterhin andere Vinylgruppen und initiieren damit den Vernetzungsprozess. Das Radikalkation von P-FL-BT-2 nimmt ein Proton aus der Umgebung auf, höchstwahrscheinlich von Wasser, gelangt wieder in den Grundzustand und beendet damit den katalytischen Zyklus. Um die Fähigkeit der konjugierten Hauptkette als Photoinitiator unter Bestrahlung von sichtbarem Licht zu überprüfen, wurde in einem Kontrollexperiment die radikalische Polymerisation von Methylmethacrylat (MMA) mit P-FL-BT-1 als Photoinitiator durchgeführt. Wie erwartet wurde PMMA unter denselben Bestrahlungsbedingungen ohne Einsatz eines zusätzlichen Initiators erhalten (siehe Abbildung S13), was die Photoaktivität der konjugierten Hauptkette des Polymers bestätigte.

Die Anwendbarkeit des monolithischen P-FL-BT-3 als heterogener Photokatalysator im wässrigen Medium wurde nachfolgend untersucht. Organische Farbstoffe und Schwermetalle sind gut dokumentierte Schadstoffe aus industriellen Abwässern. Die photokatalytische Zersetzung von zwei Beispielfarbstoffen, Rhodamin B und Methylenblau, und die Photoreduktion von Cr^{VI} wurden unter Bestrahlung vom sichtbaren Licht mit der gleichen Lampe durchgeführt. Wie in Abbildung 3a dargestellt, zeigten beide Farbstoffe nach einer Bestrahlungszeit von ca. 70 min Zersetzungsraten von über 90 %. Diese Leistung ist vergleichbar mit den Ergebnissen für

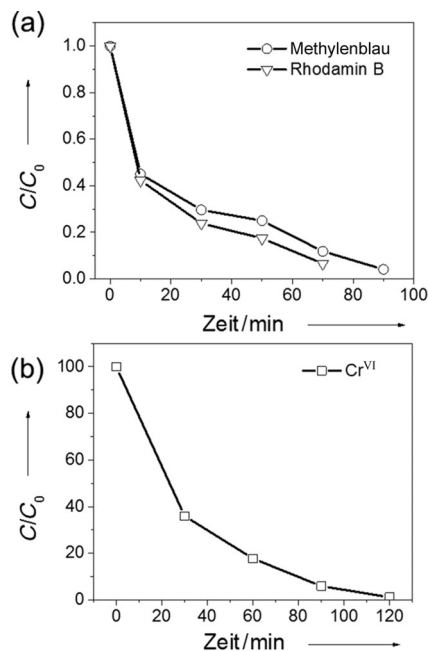


Abbildung 3. a) Photokatalytische Zersetzung von Rhodamin B und Methylenblau und b) photokatalytische Reduktion von Cr^{VI} mittels P-FL-BT-3 in Wasser unter der Bestrahlung mit sichtbarem Licht. C ist die Konzentration der organischen Farbstoffe und Cr^{VI}, C₀ ist jeweils die Ausgangskonzentration nach dem Erreichen des Adsorptions-Desorptions-Gleichgewichts im Dunkeln.

poröses Kohlenstoffnitrid (C_3N_4), als Beispiel für den aktuellen Stand der Forschung bei metallfreien Photokatalysatoren, wobei im Vergleich die Konzentration von P-FL-BT-3 10mal niedriger war (0.1 mg mL^{-1}).^[5e] Abbildung 3b zeigt das Ergebnis der Photoreduktion von Cr^{VI} , bei der eine fast quantitative Umsetzung vom hochtoxischem Cr^{VI} zum weniger schädlichem Cr^{III} nach 120 min erfolgte.^[18] Die Effizienz von P-FL-BT-3 bei der Cr^{VI} -Reduktion war unter ähnlichen Reaktionsbedingungen mit derjenigen von erst kürzlich dokumentierten metallbasierten Photokatalysatoren wie $BiVO_4/Bi_2S_3$ ^[19] oder SnS_2/SnO_2 ^[20] zu vergleichen. Die Photozerersetzung der organischen Farbstoffe in Wasser ist wahrscheinlich durch photochemisch erzeugten Singulett-Sauerstoff zu erklären, analog zu einer vorhergehenden Studie.^[6f] Durch die Absorption von Licht wird P-FL-BT-3 als Photosensibilisator in den Singulett-Zustand (S) angeregt, gefolgt von einem Intersystem-Crossing unter Besetzung eines Triplett-Zustands (T). Der angeregte P-FL-BT-3 kann seine Energie und seinen Spin dann auf Triplett-Sauerstoff im Grundzustand übertragen; dadurch wird Singulett-Sauerstoff erzeugt, der die Farbstoffe angreift und oxidiert.^[21] Das Potential für die Redoxreaktion von Cr^{VI} zu Cr^{III} liegt bei 1.33 V (gegen NHE).^[22] P-FL-BT-3 hat eine Bandlücke von 2.07 eV; das Leitungsband liegt im angeregten Zustand bei -1.13 V (gegen NHE; siehe Tabelle S2), was für die Reduktion von Cr^{VI} zu Cr^{III} ausreicht.

Weiterhin haben wir die Stabilität und Wiederverwendbarkeit des monolithischen P-FL-BT-3 als heterogener Photokatalysator bei der Photozerersetzung von Rhodamin B für 10 Wiederholungszyklen getestet (siehe Abbildung S12). Die Zersetzung des Rhodamin B verlief nach jeder Wiederholung fast quantitativ, was die hohe Effektivität und Stabilität des P-FL-BT-3 als wasserkompatibler Photokatalysator aufzeigt. Es ist erwähnenswert, dass keine Photoreaktion in Abwesenheit von P-FL-BT-3 auftrat. Eine Studie mit unterschiedlichen Abfangreagentien für aktive Spezies^[23] zeigte, dass reaktive Spezies wie Superoxid ($O_2^{\cdot-}$) eine entscheidende Rolle bei der Photozerersetzung der Farbstoffe spielten. Andere aktive Spezies wie photogenerierte Löcher (h^+) oder Wasserstoffperoxid (H_2O_2) tragen nur wenig zum katalytischen Prozess bei, während der Effekt von Singulett-Sauerstoff (1O_2) und vom Hydroxylradikal ($^{\cdot}OH$) als minimal angesehen werden dürfte (siehe Abbildung S14).

Schließlich konnte die erfolgreiche Synthese und Anwendung eines konjugierten Polyelektrolyten als heterogener Photokatalysator für das wässrige Reaktionsmedium demonstriert werden. Das Anbringen der 1-Alkyl-3-vinylimidazoliumbromid-Einheiten an die lineare konjugierte Polymerhauptkette durch einen einfachen Syntheseschritt erzeugte einen mehrfachen synergetischen Effekt von Wasserlöslichkeit, Selbst-Photoinitiationfähigkeit und Grenzflächenaktivität. Die erhaltenen monolithischen Polymere können als effiziente, wiederverwendbare, kosteneffektive und heterogene Photokatalysatoren für Anwendungen unter sichtbarem Licht in Wasser dienen, z.B. für die Zersetzung organischer Farbstoffe oder die Reduktion von Schwermetallionen wie Cr^{VI} zu Cr^{III} unter alltäglichen Bedingungen. Wir glauben dass unsere Designstrategie einen sauberen und nebenproduktfreien Ansatz darstellt. Insbesondere die ten-

sidgefreien Syntheserouten zu wasserkompatiblen photoaktiven Polymeren mit gewünschten Morphologien verfügen über ein breites Potenzial für weitere nachhaltige und umweltverträgliche Prozesse in wässrigem Medium.

Danksagung

Wir danken der Max-Planck-Gesellschaft für die finanzielle Unterstützung, Dr. D. Hoffmann für die Aufnahme der Konfokalmikroskopie, Dr. R. Graf für die Festkörper-NMR-Messungen und Prof. G. Wegner für anregende Diskussionen.

Stichwörter: Chrom-Reduktion · Organische Photokatalysatoren · Photochemie · Selbstinitiiierung · Sichtbares Licht

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 14549–14553
Angew. Chem. **2015**, *127*, 14757–14761

- [1] a) J. M. R. Narayanam, C. R. J. Stephenson, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 102–113; b) M. Fagnoni, D. Dondi, D. Ravelli, A. Albini, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2725–2756; c) N. Hoffmann, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 1052–1103.
- [2] a) D. Gust, T. A. Moore, *Science* **1989**, *244*, 35–41; b) T. J. Meyer, *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 163–170; c) D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 198–205.
- [3] a) K. Kalyanasundaram, *Coord. Chem. Rev.* **1982**, *46*, 159–244; b) A. Juris, V. Balzani, F. Barigelli, S. Campagna, P. Belser, A. von Zelewsky, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *84*, 85–277; c) B. P. Fors, C. J. Hawker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8850–8853; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 8980–8983; d) C. K. Prier, D. A. Rankic, D. W. C. MacMillan, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5322–5363.
- [4] a) M. L. Marin, L. Santos-Juanes, A. Arques, A. M. Amat, M. A. Miranda, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1710–1750; b) M. Neumann, S. Fuldner, B. König, K. Zeitler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 951–954; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 981–985; c) H. J. Liu, W. Feng, C. W. Kee, Y. J. Zhao, D. Leow, Y. H. Pan, C. H. Tan, *Green Chem.* **2010**, *12*, 953–956.
- [5] a) X. Wang, K. Maeda, A. Thomas, K. Takanabe, G. Xin, J. M. Carlsson, K. Domen, M. Antonietti, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 76–80; b) Y. Wang, J. Zhang, X. Wang, M. Antonietti, H. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3356–3359; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 3428–3431; c) X. Wang, S. Blechert, M. Antonietti, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 1596–1606; d) Y. Wang, X. Wang, M. Antonietti, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 68–89; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 70–92; e) M. Shalom, S. Inal, C. Fettkenhauer, D. Neher, M. Antonietti, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 7118–7121; f) Y. Zheng, L. Lin, X. Ye, F. Guo, X. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 11926–11930; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 12120–12124; g) J. Zhang, Y. Chen, X. Wang, *Energy Environ. Sci.* **2015**, DOI: 10.1039/C1035EE01895A; h) J. Zhang, X. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 7230–7232; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 7336–7338; i) Z. Lin, X. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 1735–1738; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 1779–1782; j) G. Zhang, M. Zhang, X. Ye, X. Qiu, S. Lin, X. Wang, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 805–809; k) D. J. Martin, K. Qiu, S. A. Shevlin, A. D. Handoko, X. Chen, Z. Guo, J. Tang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9240–9245; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 9394–9399; l) D. Zheng, C. Pang, Y. Liu, X. Wang, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 9706–9709; m) P. Niu, L. Zhang, G. Liu, H.-M. Cheng, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 4763–4770.
- [6] a) L. Chen, Y. Honsho, S. Seki, D. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6742–6748; b) A. I. Cooper, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1291–1295; c) Y. Chen, J. Zhang, M. Zhang, X. Wang, *Chem. Sci.* **2013**,

- 4, 3244–3248; d) siehe Lit. [5a]; e) F. Vilela, K. Zhang, M. Antonietti, *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5, 7819–7832; f) K. Zhang, D. Kopetzki, P. H. Seeberger, M. Antonietti, F. Vilela, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 1432–1436; *Angew. Chem.* **2013**, 125, 1472–1476.
- [7] a) K. Zhang, Z. Vobecka, K. Tauer, M. Antonietti, F. Vilela, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 11158–11160; b) Z. J. Wang, S. Ghasimi, K. Landfester, K. A. I. Zhang, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 8177–8180.
- [8] J. Luo, X. Zhang, J. Zhang, *ACS Catal.* **2015**, 5, 2250–2254.
- [9] Z. J. Wang, S. Ghasimi, K. Landfester, K. A. I. Zhang, *J. Mater. Chem. A* **2014**, 2, 18720–18724.
- [10] Z. J. Wang, K. Landfester, K. A. I. Zhang, *Polym. Chem.* **2014**, 5, 3559–3562.
- [11] R. S. Sprick, J.-X. Jiang, B. Bonillo, S. Ren, T. Ratvijitvech, P. Guignon, M. A. Zwijnenburg, D. J. Adams, A. I. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 3265–3270.
- [12] a) G.-J. t. Brink, I. W. C. E. Arends, R. A. Sheldon, *Science* **2000**, 287, 1636–1639; b) P. G. Jessop, *Green Chem.* **2011**, 13, 1391–1398; c) T. Erdmenger, C. Guerrero-Sanchez, J. Vitz, R. Hoo-genboom, U. S. Schubert, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 3317–3333.
- [13] a) J. Texter, *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, 33, 1996–2014; b) D. England, N. Tambe, J. Texter, *ACS Macro Lett.* **2012**, 1, 310–314; c) M. D. Green, T. E. Long, *Polym. Rev.* **2009**, 49, 291–314; d) J. Yuan, D. Mecerreyes, M. Antonietti, *Prog. Polym. Sci.* **2013**, 38, 1009–1036; e) P. Zare, A. Stojanovic, F. Herbst, J. Akbarzadeh, H. Peterlik, W. H. Binder, *Macromolecules* **2012**, 45, 2074–2084; f) X. Feng, X. Sui, M. A. Hempenius, G. J. Vancso, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 7865–7868; g) X. Sui, M. A. Hempenius, G. J. Vancso, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 4023–4025; h) Y. Men, D. Kuzmicz, J. Yuan, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2014**, 19, 76–83; *Interface Science* **2014**, 19, 76–83; i) D. Wilms, J. Klos, A. F. M. Kilbinger, H. Löwe, H. Frey, *Org. Process Res. Dev.* **2009**, 13, 961–964.
- [14] a) M. C. DeRosa, R. J. Crutchley, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 233–234, 351–371; b) E. Ji, T. S. Corbitt, A. Parthasarathy, K. S. Schanze, D. G. Whitten, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, 3, 2820–2829; c) S. Chemburu, T. S. Corbitt, L. K. Ista, E. Ji, J. Fulghum, G. P. Lopez, K. Ogawa, K. S. Schanze, D. G. Whitten, *Langmuir* **2008**, 24, 11053–11062.
- [15] a) F. Yan, J. Texter, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 2440; *Angew. Chem.* **2007**, 119, 2492; b) J. Y. Yuan, N. ten Brummel-huis, M. Junginger, Z. L. Xie, Y. Lu, A. Taubert, H. Schlaad, *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, 32, 1157.
- [16] a) M. S. Silverstein, N. R. Cameron in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Wiley, Weinheim, **2002**; b) M. S. Silverstein, *Prog. Polym. Sci.* **2014**, 39, 199–234; c) N. R. Cam-eron, *Polymer* **2005**, 46, 1439–1449.
- [17] B. Kiskan, J. S. Zhang, X. C. Wang, M. Antonietti, Y. Yagci, *ACS Macro Lett.* **2012**, 1, 546–549.
- [18] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Atlanta, GA, **2012**.
- [19] X. H. Gao, H. B. Bin Wu, L. X. Zheng, Y. J. Zhong, Y. Hu, X. W. Lou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 5917–5921; *Angew. Chem.* **2014**, 126, 6027–6031.
- [20] Y. C. Zhang, L. Yao, G. Zhang, D. D. Dionysiou, J. Li, X. Du, *Appl. Catal. B* **2014**, 144, 730–738.
- [21] a) C. Schweitzer, R. Schmidt, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 1685–1758; b) siehe Lit. [14a].
- [22] W. M. Haynes, D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 87. Aufl., CRC, Boca Raton, FL, **2006**.
- [23] a) L.-S. Zhang, K.-H. Wong, H.-Y. Yip, C. Hu, J. C. Yu, C.-Y. Chan, P.-K. Wong, *Environ. Sci. Technol.* **2010**, 44, 1392–1398; b) N. Zhang, S. Liu, X. Fu, Y.-J. Xu, *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 9136–9145; c) H. Li, Y. Liu, X. Gao, C. Fu, X. Wang, *ChemSusChem* **2015**, 8, 1189–1196.

Eingegangen am 10. Juni 2015,
veränderte Fassung am 24. August 2015
Online veröffentlicht am 8. Oktober 2015