

Nachhaltige Chemie

pH-getriggerte Rückgewinnung von photokatalytischen Partikeln aus organischen Polymeren zur Herstellung hochwertiger Verbindungen und verbesserter Recyclingfähigkeit

Rong Li, Julian Heuer, Thomas Kuckhoff, Katharina Landfester, und Calum T. J. Ferguson*

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202217652

Internationale Ausgabe: doi.org/10.1002/anie.202217652

Deutsche Ausgabe: doi.org/10.1002/ange.202217652

Abstract: Pseudohomogene polymere Photokatalysatoren sind eine neue Klasse hocheffizienter und einstellbarer photokatalytischer Materialien, bei denen die photokatalytischen Zentren leicht zugänglich sind. Die Schaffung hocheffizienter photokatalytischer Materialien, die schnell abgetrennt und zurückgewonnen werden können, ist eine der entscheidenden Herausforderungen in der photokatalytischen Chemie. Hier beschreiben wir auf den pH-Wert reagierende photokatalytische Nanopartikel, die unter sauren Bedingungen aktiv und gut dispergiert sind, aber bei Erhöhung des pH-Werts sofort aggregieren und so eine einfache Rückgewinnung ermöglichen. Diese auf den pH-Wert reagierenden photokatalytischen Polymere können für verschiedene photokatalytische Umwandlungen verwendet werden, darunter die Reduktion von Cr^{VI} und die Photoredoxalkylierung von Indolderivaten. Insbesondere beschleunigt die kationische Natur des Photokatalysators die Reaktionsgeschwindigkeit eines anionischen Substrats im Vergleich zu ungeladenen Spezies. Diese photokatalytischen Partikel können leicht recycelt werden und ermöglichen mehrere aufeinanderfolgende photokatalytische Reaktionen ohne deutlichen Aktivitätsverlust.

Das Aufkommen von mit sichtbarem Licht anregbaren Photokatalysatoren hat die Umwandlung der reichlich vorhandenen Sonnenenergie in hochwertige Chemikalien oder elektrische Energie erleichtert. Bis heute wurden photokatalytische Systeme für eine Vielzahl von Anwendungen eingesetzt, u. a. für den Abbau von Schadstoffen in Wasser,^[1–4] photodynamische Therapie,^[5–8] Wasserstoffentwicklung,^[9–12] und organische Umwandlungen.^[13–17] Insbesondere die breite Palette der photokatalytischen Reaktionen (z. B. C–C-

Kopplungsreaktionen,^[18] C=C-Bindungsspaltung,^[19] Trifluormethylierung von Aren,^[20] Bildung von Heterozyklen,^[21] und enantioselektive Alpha-Alkylierung^[22]) ist für die organische Chemie von großer Bedeutung, um die mit einer bestimmten Reaktion verbundene Aktivierungsenergie unter milden Reaktionsbedingungen zu überwinden. Viele Untersuchungen werden mit molekularen homogenen Photokatalysatoren durchgeführt, darunter Photokatalysatoren auf der Basis von Übergangsmetallen^[23] und organische Photoredox-Katalysatoren,^[24] die als abstimmbare Alternativen zu anorganischen Photokatalysatoren angesehen werden, allerdings auf Kosten der Stabilität.^[25–27]

Die Verschmelzung von molekularen Photokatalysatoren und heterogenen Polymeren hat eine effiziente Photokatalyse mit erhöhter Stabilität im Vergleich zu ihrer molekularen Form ermöglicht. Allerdings können Schwierigkeiten beim Massentransport (z. B. von Substraten und Sauerstoff) zu den photokatalytischen Zentren und das Aufrechterhalten einer stabilen Dispersion der photokatalytischen Materialien die Leistung einiger heterogener polymerer Photokatalysatoren einschränken.^[28,29] Daher sind pseudohomogene polymere Photokatalysatoren besonders wünschenswert, da sie in der Lage sind, photokatalytische Reaktionen in homogener Weise durchzuführen, wobei sich die Polymere in einem vollständig solvatisierten/gequollenen Zustand befinden. Dies führt dazu, dass die photokatalytischen Anteile für Licht und Substrate leicht zugänglich sind. Neben der Erzielung einer effizienten Leistung ist die schnelle Abtrennung und die gute Recyclebarkeit der Katalysatoren nach wie vor eine der größten Herausforderungen. Bislang wird das Recycling pseudohomogener polymerer Photokatalysatoren in der Regel dadurch erreicht, dass photokatalytische Polymere entweder in organischen Lösungsmitteln ausgefällt werden^[30] oder durch Extraktion der Produkte aus der Polymerlösung,^[31] wodurch Abfälle entstehen und die Produktionskosten steigen.

In biologischen Systemen werden Konformationsänderungen als Reaktion auf umgebende Trigger genutzt, um die biochemische Aktivität zu beeinflussen.^[32–35] In Anlehnung an die auf Stimuli reagierenden Konformationsänderungen in der Natur könnte eine pH-Empfindlichkeit genutzt werden, um einen Phasenübergang des polymeren Photokatalysators unter wässrigen Bedingungen herbeizuführen, der darauf ein einfaches Recycling ermöglicht. Diese pH-getriggerten Phasenübergänge wurden erfolgreich durch eine reversible Protonierung/Deprotonierung von Polyelektrolyten demonstriert.^[36,37] Der Prozess der Deprotonierung von

[*] R. Li, J. Heuer, T. Kuckhoff, K. Landfester, C. T. J. Ferguson
Max-Planck-Institut für Polymerforschung
Ackermannweg 10, 55128 Mainz (Deutschland)
E-mail: ferguson@mpip-mainz.mpg.de

C. T. J. Ferguson
School of Chemistry, University of Birmingham
Edgbaston, Birmingham, B15 2TT (Großbritannien)

© 2023 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution License, die jede Nutzung des Beitrages in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert wird.

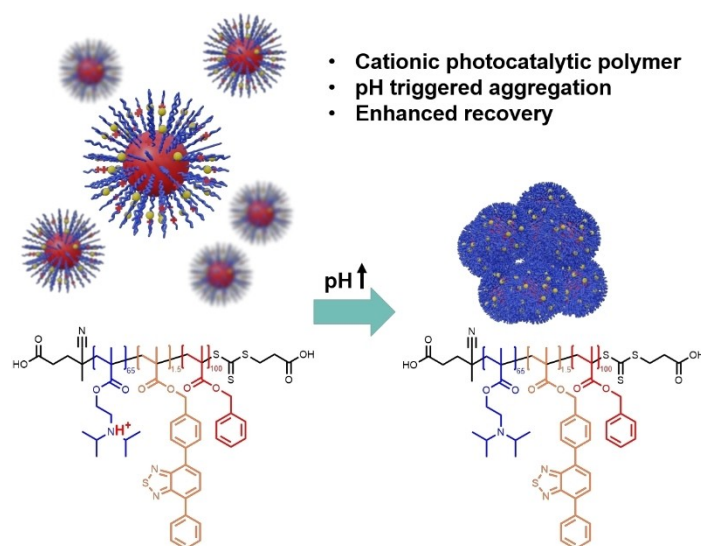
beispielsweise Polybasen erhöht die Hydrophobie des Polymers, was zu einer Phasentrennung und Rückgewinnung der Polymerketten aus einer wässrigen Lösung führt. Es gibt jedoch nur wenige Beispiele für pH-empfindliche und photoaktive Polymere^[29,38,39] gezeigt, obwohl der Einbau von pH-responsiven Komponenten in Polymerstrukturen die Möglichkeit bietet, Wasserverträglichkeit und/oder das Recycling der Materialien zu steuern. Byun et al.^[38] berichteten über ein CO₂-getriggertes System, bei dem die Benutzbarkeit eines postfunktionalisierten photokatalytischen konjugierten linearen Polymers durch den Zusatz von CO₂ verbessert wurde. Der Gasaustausch stellt eine orthogonale Kontrollmöglichkeit über die Wasserverträglichkeit dar, allerdings könnte die undefinierte Kontraktion und Aggregation der linearen Polymerketten zu einer unzureichenden Rückgewinnung des konjugierten Polymers führen. Kürzlich wurde von Zou et al. eine pH-getriggerte Aggregation von unimolekularen Mizellen, bestehend aus einem photokatalytischen Pt-Porphyrin-Zentrum und vier Poly(dimethylaminoethylmethacrylat)-Seitenketten (PDMAEMA), nachgewiesen.^[39] Jedoch konnte nur ein reaktives Zentrum pro Mizelle eingebaut werden, mit Größe einer Mizellenaggregate im nm-Bereich (<200 nm) und war daher schwer zurückzugewinnen.

Im Idealfall sollten die photokatalytischen Komponenten gelöst/gequollen und für eine effiziente Photokatalyse leicht zugänglich sein. Bei Einwirkung eines externen Stimulus sollten Konformationsänderungen untergangen werden, die zu einer Aggregation und/oder Ausfällung führen, und somit die Rückgewinnung des photoaktiven Materials erleichtert. Um eine maximale photokatalytische Leistung und Rückgewinnung zu gewährleisten, sollte dieser Übergang vom Nano- zum Makromaßstab erfolgen (mit dem Auge sichtbar). Ein Kern-Schale-Polymer-Nanopartikelsystem, das in wässriger Bedingungen homogen dispergiert und durch hydrophile Polymerbürsten stabilisiert werden kann,

könnte als polymere Plattform für photokatalytische Einheiten verwendet werden. Bei Erhöhung des pH-Werts zieht sich der stabilisierende Block zusammen und die Nanopartikel aggregieren/fallen aus. Um eine effiziente photokatalytische Leistung und Kontrolle zu ermöglichen, sollten die photokatalytischen Einheiten in die Polymerbürsten integriert werden, die an der Oberfläche des hydrophoben Kerns verankert sind.

Hier haben wir auf den pH-Wert reagierende polymere Kern-Schale-Nanopartikel hergestellt, die photokatalytisch aktive Zentren enthalten, die in der Korona der Nanopartikel verteilt sind. Die effiziente photokatalytische Leistung der schaltbaren photokatalytischen Nanopartikel wurde durch photokatalytische Reaktionen in wässrigem Medium unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht nachgewiesen, einschließlich der Reduktion toxischer anorganischer Cr^{VI}-Verunreinigungen im Wasser und verschiedener organischer Reaktionen (z. B. Sulfoxidation, 2-Furosäure-Oxidation und Friedel-Crafts-Alkylierung von Indolderivaten). Die Nanopartikel aggregieren stark, sobald der pH-Wert des Mediums erhöht wird, da die Polymerhülle stark hydrophob wird, was eine schnelle und einfache Rückgewinnung der photokatalytischen Materialien ermöglicht (Schema 1).

Auf den pH-Wert reagierende photokatalytische Polymer-Nanopartikel wurden mittels der RAFT-PISA-Technik (Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Mediated Polymerization Induced Self Assembly) synthetisiert,^[40] wobei ein pH-empfindliches photokatalytisches macro-chain transfer agent (MacroCTA) Poly(*diisopropylaminoethylmethacrylat-co-N*-(4-(7-phenylbenzo [c][1,2,5] thiadiazol-4-yl)phenyl)methylmethacrylat) (P(DPA-co-Ph₂ BTMA)) vor seiner Kettenverlängerung mit hydrophoben Benzylmethacrylat (BzMA) Monomeren synthetisiert wurde. Dadurch entsteht ein hochgradig hydrophober PBzMA-Kern, der durch protonierte P(DPA-co-Ph₂ BTMA)-Ketten stabilisiert wird, die unter sauren Pufferbe-



Schema 1. Schematische Darstellung der schaltbaren Hydrophilie der auf den pH-Wert reagierenden Polymer-Photokatalysator-Nanopartikel durch Einstellung des pH-Werts des Lösungsmittels.

dingungen an der Oberfläche des Kerns haften (Abbildung 1a). Die sphärische Morphologie der Nanopartikel wurde im TEM bestätigt (Abbildung 1b). Der hydrodynamische Durchmesser des in Acetatpuffer (pH 4.0) dispergierten photokatalytischen Materials wurde mittels DLS bestimmt und zeigt eine Größenverteilung, die bei etwa 250 nm zentriert ist (Abbildung S1).

GPC (Abbildung S2) wurde verwendet, um das Molekulargewicht ($M_n = 10.4$ kDa) des Polymer-Photokatalysators zu untersuchen. ^1H NMR- (Abbildung S3) und FTIR-Spektroskopie (Abbildung S4) wurden verwendet, um die chemische Zusammensetzung der photokatalytischen Polymer-Nanopartikel zu untersuchen. Das FTIR-Spektrum zeigte aliphatische Rückgratschwingungen ($-\text{CH}_2-$ und $-\text{CH}_3$) bei 2700 bis 3100 cm^{-1} . Darüber hinaus werden typische Signale bei 1720, 1640 und 1170 cm^{-1} der C=O-Streckung, der C=N-Streckung bzw. der C–O-Streckung von Carbonyl zugeschrieben. Das Signal bei $610\text{--}710\text{ cm}^{-1}$ resultiert aus der aromatischen CH-Streckung in den PBzMA-Kernen und den photokatalytischen Ph₂BTMA-Einheiten. Die Wirkung der photokatalytischen Einheiten auf das FTIR-Spektrum ist begrenzt, da nur 0.9 Mol-% der photokatalytischen Einheit eingebaut wurden. Die optischen Eigenschaften des photokatalytischen Materials wurden durch UV/Vis-Spektren analysiert, die einen breiten Emissionspeak im Bereich des sichtbaren Lichts bis zu 600 nm zeigen, wobei die Absorptionspeaks bei etwa 390 nm mit der Literatur übereinstimmen^[28,41] (Abbildung 1c). Das Onset-Reduktionspotential der photokatalytischen Einheit Diphenylbenzothiadiazol wurde mittels zyklischer Voltammetrie-Analyse mit -1.34 V vs. SEC (Abbildung S5) bestimmt, was mit dem zuvor berichteten Wert übereinstimmt.^[42]

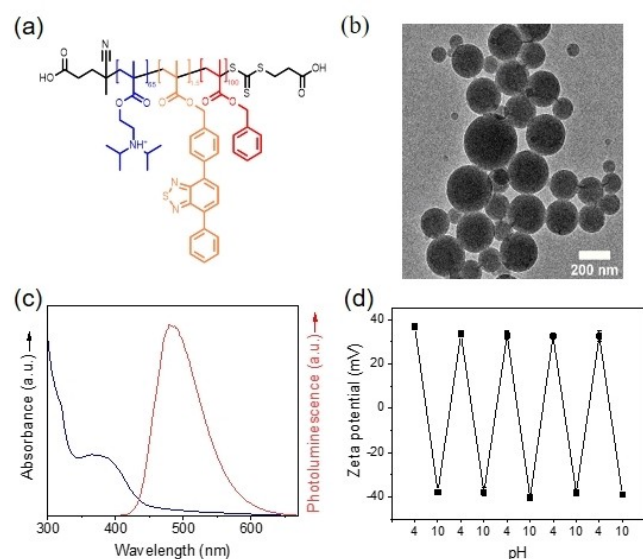


Abbildung 1. Auf den pH-Wert reagierende photokatalytische Nanopartikel. (a) Molekulare Struktur der entworfenen photokatalytischen NP-BT-PDPAH⁺ Nanopartikel. (b) TEM-Bild der Nanopartikeldispersion. (c) UV/Vis-Absorptionsspektren (blau) und Emissionsspektren (rot). (d) Zeta-Potenzial der Nanopartikel als Reaktion auf eine winzige Änderung des pH-Werts während 5 Zyklen.

PDPA ist ein weit verbreitetes und kostengünstiges Polymer, das seine Löslichkeit in Wasser reversibel ändern kann, wenn sich der pH-Wert ändert. Die Protonierung der hydrophoben PDPA-Ketten wurde durch Einstellung des Wasser-pH-Wertes unter den pKa-Wert (pH 6.3, Abbildung S6) des tertiären Amins erzeugt. Unmodifizierte P-(DPA-co-Ph₂ BTMA)-b-PBzMA-Nanopartikel (gekennzeichnet als NP-BT-PDPA) sind in neutralem Wasser hydrophob, aber bei Behandlung mit Säure werden die tertiären Amin-Endgruppen der PDPA-Ketten protoniert, was zu einer vollständigen Solvatisierung der PDPA-Ketten und einer homogenen Dispersion der Nanopartikel führt (gekennzeichnet als NP-BT-PDPAH⁺). Die Protonierung am tertiären Amin können durch Einstellung des pH-Wertes oberhalb des pKa-Wertes reversibel entfernt werden, und diese photokatalytischen Nanopartikel können durch Zentrifugation oder Sedimentation einfach recycelt werden (Abbildung S7). Die pH-abhängige Änderung der Benetzbarkeit von NP-BT-PDPA wurde durch die Änderung der UV/Vis-Transmission der Nanopartikel-Dispersion in Abhängigkeit vom pH-Wert des Lösungsmittels überwacht. Wie in Abbildung S8 zu sehen ist, stieg die Transmission der Dispersion mit der Erhöhung des pH-Wertes, wobei sich unter basischen Bedingungen Aggregate gebildet haben. Darüber hinaus wurde die durch den pH-Wert ausgelöste Protonierung/Deprotonierung anhand des Zetapotenzials weiter untersucht (Abbildung S9). NP-BT-PDPAH⁺ wies ein ca. +32 mV Zetapotenzial bei pH 4.0, was auf ein stabiles positiv geladenes Kolloid hindeutet. Bei Erhöhung des pH-Wertes nahm das Zetapotenzial entsprechend ab. Bei pH 7.0 betrug das Zetapotenzial ca. +2 mV des Zetapotenzials beobachtet, was auf ein instabiles neutrales Kolloid mit schnellem Ausflockungsverhalten hinweist und gut mit dem pKa-Wert von PDPA (ca. pH 6.3) übereinstimmt. Bei weiterer Erhöhung des pH-Wertes wurde ein negatives Zetapotenzial von ca. –36 mV Zetapotenzial bei pH 10.0, möglicherweise aufgrund der Wechselwirkung zwischen OH[–] aus der Pufferlösung und den benachbarten α -CH-Gruppen des tertiären Amins, die als Brønsted-Lowry-Säuren wirken. Darüber hinaus wurde die Reversibilität des durch die pH-Änderung ausgelösten Protonierungs-/Deprotonierungsprozesses auch durch das Zetapotenzial bestätigt (Abbildung 1d), bei dem das Zetapotenzial für 5 Zyklen reversibel von ca. +33 mV auf –38 mV wechselte, wenn der pH-Wert zwischen 4.0 und 10.0 eingestellt wurde.

Die umschaltbare Hydrophilie und die photokatalytische Eigenschaft dieser neu entwickelten photokatalytischen Polymer-Nanopartikel ermöglichen die Untersuchung der Photokatalyse in saurem wässrigem Medium. Zunächst wurde die photokatalytische Aktivität von NP-BT-PDPAH⁺ durch die photokatalytische Reduktion von Cr^{VI} unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht als Modellreaktion für die Behandlung von schwermetallbelasteten Abwässern nachgewiesen. In einem typischen Versuchsaufbau wurde eine wässrige Lösung von K₂Cr₂O₇ vor der Bestrahlung mit blauem LED-Licht zu einer auf den pH-Wert reagierenden NP-BT-PDPAH⁺ Pufferdispersion (pH 4.0) hinzugefügt. Die Reduktion von Cr^{VI} wurde in dreifacher Ausführung durch UV/Vis-Spektroskopie überwacht. Wie in Abbildung 2a dar-

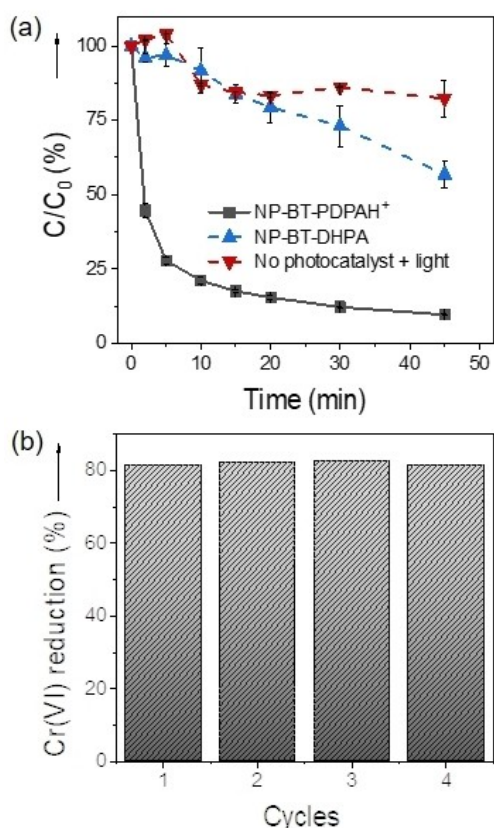
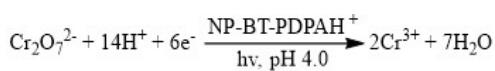


Abbildung 2. (a) Photokatalytische Reduktion von Cr^{VI} in NP-BT-DHPA-Dispersion (pH 4.0), NP-BT-PDPAH⁺ Dispersion (pH 4.0) und ohne Photokatalysator (pH 4.0) unter blauer LED-Bestrahlung (Leistung: 17 mW cm^{-2} , $\lambda = 460 \text{ nm}$). C_0 ist die Anfangskonzentration von Cr^{VI} unter dunklen Bedingungen. C ist die Konzentration von Cr^{VI} bei Lichtbestrahlung nach einem bestimmten Zeitintervall. (b) Wiederverwendbarkeit von NP-BT-PDPAH⁺ für die wiederholte Reduktion von Cr^{VI} .

gestellt, führte die positiv geladene NP-BT-PDPAH-Dispersion⁺ nach 45 Minuten Lichteinwirkung zu einer Reduktion von mehr als 90 % von Cr^{VI} , während die Kontrollreaktion ohne Photokatalysator eine Umwandlung von weniger als 20 % ergab (siehe Abbildung S10 für detaillierte kinetische Profile der Cr^{VI} -Reduktion unter verschiedenen Bedingungen). Es ist erwähnenswert, dass eine 55 %ige Cr^{VI} -Reduktion unter Verwendung von NP-BT-PDPAH⁺ nach 2 Minuten Lichtbestrahlung ohne Voradsorption erreicht wurde, was eine außergewöhnlich hohe Reduktionsrate im Vergleich zu den modernen kationischen konjugierten Polymer-Photokatalysatoren^[29] und neutralen photokatalytischen Hydrogelen.^[28]

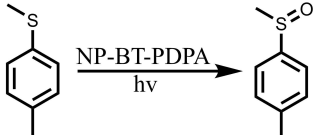
Darüber hinaus haben wir auch die Cr^{VI} -Reduktion (Abbildung 2a) mit neutralen polymeren photokatalytischen Nanopartikeln NP-BT-DHPA (Poly(2,3-dihydroxypropylmethacrylat-co-N-(4-(7-phenylbenzo[c][1,2,5]thiadiazol-4-yl)phenyl)methylmethacrylat-b-benzylmethacrylat) untersucht, bei denen nach 2 bzw. 45 Minuten

Lichteinwirkung nur 4 % bzw. 43 % Cr^{VI} -Reduktion erreicht wurden. Die Umschlagshäufigkeit^[43] dieser neutralen NP-BT-DHPA-Nanopartikel war nach 5 Minuten 20-mal niedriger als die der kationischen NP-BT-PDPAH⁺-Nanopartikel⁺. Dies deutet stark darauf hin, dass die kationische Natur von NP-BT-PDPAH⁺ die Umwandlungsrate erheblich beschleunigt hat. Normalerweise hängt die chemische Zusammensetzung der Cr^{VI} -Spezies stark von ihrer Konzentration und dem pH-Wert der Lösung ab.^[44,45] Unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen bei einem pH-Wert von 4.0 liegen die beiden vorherrschenden Spezies HCrO_4^- und $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ in Form von Anionen vor, die eine hohe Affinität zur kationischen photokatalytischen Hülle von NP-BT-PDPAH⁺ aufweisen. In der Tat sind Ionen-Ionen-Wechselwirkungen die stärkste nicht-kovalente Bindung in der Chemie.^[46–48] Diese Anziehungskraft des kationischen NP-BT-PDPAH⁺ auf die anionischen Substrate HCrO_4^- und $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ fördert die Substratdiffusion und führt zu einer erhöhten Effizienz. Darüber hinaus wurden die NP-BT-PDPAH⁺ Nanopartikel wiederholten Zyklen der Cr^{VI} -Reduktion unterzogen. Bei bis zu 4 Zyklen wurde kein nennenswerter Verlust der Cr^{VI} -Photoreduktionseffizienz beobachtet (Abbildung 2b und Abbildung S10(d)), was auf effiziente und wiederverwendbare photokatalytische Nanopartikel hinweist.

Neben der anorganischen Schwermetallreduktion wurden die schaltbaren polymeren photokatalytischen Nanopartikel auch für verschiedene organische Umwandlungen eingesetzt. Oxidationsreaktionen als eine grundlegende Klasse von organischen Umwandlungen wurden intensiv untersucht. Insbesondere die Oxidation von Sulfiden ist in vielen Bereichen von großer Bedeutung, einschließlich der pharmazeutischen Industrie,^[49] Abwasserbehandlung,^[28] sowie bei der Entschwefelung von Rohöl.^[50] Mehrere verschiedene Photokatalysatoren^[28,51–53] wurden für die Oxidation von Sulfiden eingesetzt, wobei ein Monoxidprodukt erzeugt wurde.

Hier haben wir den gut dispergierten NP-BT-PDPAH⁺ Photokatalysator verwendet, um die Oxidation von Methylphenylsulfid in Wasser nachzuweisen. Eine hohe Ausbeute von 93 % und eine Selektivität von über 99 % des Monoxidprodukts wurden nach 2 Stunden Reaktionszeit beobachtet (Tabelle 1, Eintrag 1), was die Reaktionszeit im Vergleich zum Photokatalysator nach dem Stand der Technik deutlich verkürzt (z. B. 18 Stunden, 99 % Umwandlung, 93 % Selektivität^[51]). Kontrollreaktionen ohne Photokatalysator oder im Dunkeln konnten keine Umwandlung nachweisen (Tabelle 1 Eintrag 2&3). Darüber hinaus wurde die Aktivierung/Deaktivierung der photokatalytischen Komponenten in Abhängigkeit vom pH-Wert des Reaktionsmediums untersucht, indem die Sulfidoxidation mit einer hydrophoben NP-BT-PDPA-Dispersion als Photokatalysator verglichen wurde. Eine reduzierte Ausbeute (<36 %) wurde mit der NP-BT-PDPA-Dispersion (Tabelle 1, Eintrag 4) nach 2 Stunden Lichtbestrahlung erzielt. Interessanterweise wurde eine ähnliche Ausbeute (34 %) und Reaktionskinetik (Abbildung S11(b)) der Sulfoxidation mit hydrophoben photokatalytischen Monomeren (Tabelle 1 Eintrag 5) bei identischem Photokatalysatorgehalt im Vergleich zu NP-BT-PDPA-Nanopartikeln erzielt. NP-BT-PDPA-Nanopartikel und photo-

Tabelle 1: Photokatalytische Sulfoxidation mit NP-BT-PDPA in einem Puffermedium mit pH 4.0 oder pH 9.0. Die Reaktionen wurden unter Bestrahlung mit blauem LED-Licht (Leistung: 17 mW cm⁻², λ = 460 nm) durchgeführt.



Eintrag	Katalysator	Licht	Zeit [h]	Ausbeute
1	NP-BT-PDPAH ⁺	+	2	93%
2	NP-BT-PDPAH ⁺	-	2	0%
3	-	+	2	0.5%
4	NP-BT-PDPAH	+	2	36%
5	Monomer	+	2	34%

Reaktionsbedingungen: Methyl-p-Tolylsulfid (50 mM), NP-BT-PDPA (2.5 mg mL⁻¹, 45 μg mL⁻¹ Photokatalysator), 4 mL Pufferlösung (Eintrag 1, 2, 3 und 5: Acetatpuffer pH 4.0; Eintrag 4: Carbonat-Bicarbonat-Puffer pH 9.0), RT, 2 h, Ausbeute bestimmt durch GC-MS.

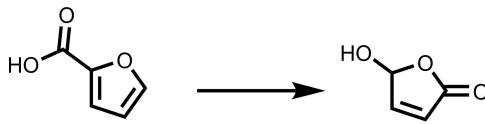
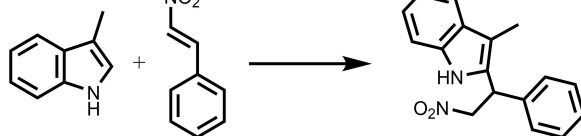
katalytische Monomere sind stark hydrophob und wirken als heterogene Photokatalysatoren in wässriger Lösung. Die höhere Ausbeute bei der Sulfoxidation, die mit der Dispersion NP-BT-PDPAH⁺ erzielt wurde, deutet darauf hin, dass der pseudohomogene Zustand der photokatalytischen Stellen die Reaktivität erheblich fördert.

Außerdem wurden Scavenger-Tests mit Natriumazid, Kaliumiodid, Isopropanol, Kupferchlorid und Benzochinon als ¹O₂, e⁻, OH⁻, h⁺ bzw. O₂⁻ Scavenger durchgeführt. Kontrollreaktionen in Gegenwart dieser Scavenger zeigten, dass ¹O₂, h⁺ und O₂⁻ für die Sulfoxidation entscheidend sind (Abbildung S12, Tabelle S1). Darüber hinaus wurden NP-BT-PDPAH⁺ wiederholten Zyklen der Sulfidoxidation durch einen Wechsel zwischen sauren und basischen Lösungsmitteln unterzogen, was zu einer Ausfällung und Redispersion der Nanopartikel führte. Nach 4 Zyklen wurde kein merklicher Verlust an Sulfidoxidationseffizienz beobachtet, obwohl nach 2 Durchläufen der Recyclingexperimente ein leichter Verlust an Nanopartikeln zu verzeichnen war (Abbildung S13).

NP-BT-PDPAH⁺ ist in der Lage, effizient ¹O₂ (Abbildung S14) zu erzeugen, das für Oxidationsreaktionen verwendet wurde. Wie in Tabelle 2 (Eintrag 1) gezeigt, wurde Furan-2-carbonsäure als eine ¹O₂ Falle, in Gegenwart von Sauerstoff mit einer Ausbeute von >99% nach 20 Stunden effektiv zu 5-Hydroxy-2(5H)-Furanon oxidiert. Kontrollreaktionen (Tabelle S2) unter Luftabschluss, im Dunkeln und ohne Photokatalysator erbrachten 30%, <1% bzw. <1% Ausbeute, was darauf hindeutet, dass Sauerstoff und Photokatalysator mit Lichtbestrahlung erforderlich sind, um eine ausreichende ¹O₂ Erzeugung zu ermöglichen. NP-BT-PDPAH⁺ Nanopartikel ermöglichten eine über 95%ige Umwandlung von Furan-2-carbonsäure bis zu fünf 24-Stunden-Zyklen ohne Verlust der Umwandlungseffizienz (Abbildung S15). Darüber hinaus wurde die hohe Rückgewinnung während der Recycling-Tests beibehalten (Abbildung S16), was auf die hohe Recyclingfähigkeit und Stabilität des NP-BT-PDPAH⁺ Photokatalysators hinweist. Es ist erwähnenswert, dass für das ordnungsgemäße Recycling dieser photokatalytischen Nanopartikel die Wahl des Substrats zu berücksichtigen ist.

Die vielversprechende Leistung von NP-BT-PDPAH⁺ bei photokatalytischen reduktiven und oxidativen Umwandlungen hat uns ermutigt, sein Potenzial bei der Durchführung von Redoxreaktionen zu untersuchen. Indol wird als wichtiger Baustein für die Herstellung biologisch aktiver Verbindungen verwendet.^[54,55] Die N-1-, C-2- bis C-6- oder C-7-Positionen von Indol können substituiert werden, um vielseitige Indolderivate herzustellen, die ein vielfältiges Gerüst für die Entwicklung von Arzneimitteln darstellen.^[56-59] Kürzlich wurde über eine neue Strategie für die photokatalytische Herstellung von Friedel-Crafts-Alkylierung an der C-3-Position von Indolen durch die Reaktion von Indolen und Nitroalkenen berichtet, wobei Wasser als grünes Lösungsmittel verwendet wurde.^[60] Allerdings war eine relativ hohe Temperatur (60 °C) erforderlich, um diese Reaktionen zu beschleunigen. Daher haben wir die radikalvermittelte Friedel-Crafts-Alkylierung bei Raumtemperatur untersucht, um die Vielseitigkeit von NP-BT-PDPAH⁺ weiter zu verifizieren. Überraschenderweise zeigten unsere Versuche, dass die Kopplung an der C-3-Position von

Tabelle 2: Photokatalytische Umwandlung organischer Moleküle mit NP-BT-PDPAH⁺ in Puffermedien mit pH 4.0. Die Reaktionen wurden unter Bestrahlung mit blauem LED-Licht (Leistung: 17 mW cm⁻², λ = 460 nm) durchgeführt.

Eintrag	Reaktion	Zeit	Konv.	Ausbeute
(1) ^[a] Oxidationsreaktion		20 h	>99%	>99%
(2) ^[b] Redoxreaktion		14 h	80%	70%

Reaktionsbedingungen: [a] Furan-2-carbonsäure (0.15 M), NP-BT-PDPAH⁺ (2.5 mg mL⁻¹, 45 μg mL⁻¹ Photokatalysator), Acetatpuffer pH 4.0 (4 mL), RT, 20 h. Umwandlung durch NMR-Spektroskopie bestimmt. [b] 3-Methylindol (19 mM), β-Nirtostyrol (20 mM), NP-BT-PDPAH⁺ (2.5 mg mL⁻¹, 45 μg mL⁻¹ Photokatalysator), Acetatpuffer pH 4.0 (10 mL), RT, 14 h. Umwandlung und Ausbeute bestimmt durch GC-MS.

Indolderivaten unter Blaulichtbestrahlung ohne Photokatalysator bei Raumtemperatur stattfand. Die hohe Ausbeute in Abwesenheit von NP-BT-PDPAH⁺ könnte durch einen radikalischen Weg zustande kommen, der in einer früheren Untersuchung vorgeschlagen wurde, bei der die 1,3 H-Verschiebung von Indol durch Blaulichtbestrahlung aktiviert wurde, gefolgt von der Bildung eines Indolradikals, um die Kupplungsreaktion einzuleiten.^[61] In früheren Studien wurden jedoch keine Produkte mit einem Substituenten an der C-2-Position des Indolmoleküls berichtet, möglicherweise aufgrund der geringen Reaktivität der C-2-Position des Indols.^[60–62]

Indoderivate, die an den Indol-C-2- und C-3-Positionen substituiert sind, wurden in großem Umfang als zielgerichtete Krebshemmer eingesetzt, wobei einige dieser Therapeutika von der FDA zugelassen.^[59] Insbesondere Tubulin-Inhibitoren auf Indolbasis sind von großer Bedeutung, da sie die Polymerisation von Tubulin hemmen, die Mitose unterdrücken und die Apoptose von Krebszellen einleiten.^[57–59] In unserer Untersuchung wurde 3-Methylindol als einfaches C-3-substituiertes Modellindolderivat ausgewählt, bei dem zusätzlich der oben erwähnte, durch Licht initiierte 1,3 H-Verschiebungsprozess unterdrückt werden kann. Hier verlief die Alkylierung von 3-Methylindol und β -Nitrostyrol unter Zugabe von NP-BT-PDPAH⁺ (Tabelle 2, Eintrag 2) mit 70 % Ausbeute, während die Kontrollreaktion ohne Photokatalysator mit 19 % Ausbeute verlief. Ohne Bestrahlung wurde nach 20 h kein Kupplungsprodukt gebildet. Obwohl Oxidationsnebenprodukte von 3-Methylindol und direkte [2+2]-Addition von β -Nitrostyrol beobachtet wurden, war die photoredox-induzierte Alkylierung immer noch dominant. Ein möglicher Mechanismus^[60] dieser C–C-Kopplung ist in Abbildung S17 dargestellt. Bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht wurde der Photokatalysator angeregt und 3-Methylindol gab ein Elektron an das höchstbesetzte Molekülorbital (HOMO) des Photokatalysators ab, wodurch ein Radikal entstand. Das entstandene 3-Methylindol-Radikal reagierte mit der Doppelbindung des β -Nitrostyrols und erzeugte ein radikalisches Zwischenprodukt. Dieses Zwischenprodukt wurde durch das durch das Licht geförderte Elektron im niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (LUMO) des Photokatalysators weiter reduziert, wodurch ein negativ geladenes Zwischenprodukt entstand. Nach der Protonierung wurde das gekoppelte Endprodukt erhalten.

Zusammenfassend haben wir neuartige, auf den pH-Wert reagierende photokatalytische Polymer-Nanopartikel demonstriert, die Diisopropylaminogruppen als empfindliche funktionelle Gruppen und einen kleinen Teil photokatalytischer Gruppen enthalten. Die durch den pH-Wert ausgelöste Änderung der Hydrophobizität des stabilisierenden PDPA-Blocks ermöglicht eine kontrollierbare Photokatalyse in wässriger Umgebung. Unter sauren Bedingungen (pH 4.0), die unter dem pKa-Wert des PDPA-Blocks liegen, befinden sich die photokatalytischen Anteile in einem pseudohomogenen Zustand, der eine effektive katalytische Aktivität sowohl für anorganische als auch für organische Umwandlungen ermöglicht, einschließlich der photochemischen Reduktion von Cr^{VI} und der photoreduzierten Friedel–Crafts-Alkylierung von Indolderivaten. Diese Reaktionen

zeigten eine Abhängigkeit von der Konzentration der Nanopartikel. Darüber hinaus kann der geladene PDPAH-Block⁺ nicht nur die Dispergierbarkeit der Nanopartikel verbessern, sondern auch die photokatalytischen Reaktionen von anionischen Substraten aufgrund von Ladungsanziehungswchselwirkungen beschleunigen. Durch einfaches Einstellen des pH-Werts oberhalb des pKa-Werts des stabilisierenden PDPA-Blocks konnten photokatalytische Nanopartikel mit unveränderter Morphologie und Zusammensetzung recycelt werden, was eine nachhaltige Leistung ermöglicht. Diese Strategie führt zu hochwirksamen polymeren photokatalytischen Nanopartikeln mit hervorragender photokatalytischer Leistung, Schaltbarkeit und Wiederverwertbarkeit.

Danksagung

Die Autoren danken dem Max Planck Graduate Center (MPGC) für die Finanzierung. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Erklärung zur Datenverfügbarkeit

Die Daten, die die Ergebnisse dieser Studie unterstützen, sind auf begründete Anfrage beim Autor erhältlich.

Stichwörter: Photokatalyse · Verbesserte Wiederverwertbarkeit · pH-Empfindliche Photokatalytische Nanopartikel

- [1] C. Lu, P. Zhang, S. Jiang, X. Wu, S. Song, M. Zhu, Z. Lou, Z. Li, F. Liu, Y. Liu, Y. Wang, Z. Le, *Appl. Catal. B* **2017**, *200*, 378–385.
- [2] S. Ghosh, N. A. Kouamé, L. Ramos, S. Remita, A. Dazzi, A. Deniset-Besseau, P. Beaunier, F. Goubard, P.-H. Aubert, H. Remita, *Nat. Mater.* **2015**, *14*, 505–511.
- [3] W. Deng, H. Zhao, F. Pan, X. Feng, B. Jung, A. Abdel-Wahab, B. Batchelor, Y. Li, *Environ. Sci. Technol.* **2017**, *51*, 13372–13379.
- [4] O. Fawzi Suleiman Khasawneh, P. Palaniandy, *Environ. Technol. Innovation* **2021**, *21*, 101230.
- [5] J. Geng, C. Sun, J. Liu, L.-D. Liao, Y. Yuan, N. Thakor, J. Wang, B. Liu, *Small* **2015**, *11*, 1603–1610.
- [6] S. Kwiatkowski, B. Knap, D. Przystupski, J. Saczko, E. Kędzińska, K. Knap-Czop, J. Kotlińska, O. Michel, K. Kotowski, J. Kulbacka, *Biomed. Pharmacother.* **2018**, *106*, 1098–1107.
- [7] J. H. Correia, J. A. Rodrigues, S. Pimenta, T. Dong, Z. Yang, *Pharmaceutica* **2021**, *13*, 1332.
- [8] J. C. S. Simões, S. Sarpaki, P. Papadimitroulas, B. Therrien, G. Loudos, *J. Med. Chem.* **2020**, *63*, 14119–14150.
- [9] V. S. Vyas, F. Haase, L. Stegbauer, G. Savasci, F. Podjaski, C. Ochsenfeld, B. V. Lotsch, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 8508.
- [10] S. Cao, L. Piao, X. Chen, *Trends Chem.* **2020**, *2*, 57–70.

- [11] W. Zhao, Z. Chen, X. Yang, X. Qian, C. Liu, D. Zhou, T. Sun, M. Zhang, G. Wei, P. D. Dissanayake, Y. S. Ok, *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2020**, *132*, 110040.
- [12] J. Kosco, M. Bidwell, H. Cha, T. Martin, C. T. Howells, M. Sachs, D. H. Anjum, S. Gonzalez Lopez, L. Zou, A. Wadsworth, W. Zhang, L. Zhang, J. Tellam, R. Sougrat, F. Laquai, D. M. DeLongchamp, J. R. Durrant, I. McCulloch, *Nat. Mater.* **2020**, *19*, 559–565.
- [13] S. Liu, W. Pan, S. Wu, X. Bu, S. Xin, J. Yu, H. Xu, X. Yang, *Green Chem.* **2019**, *21*, 2905–2910.
- [14] H.-P. Liang, Q. Chen, B.-H. Han, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 5313–5322.
- [15] G. H. Lovett, S. Chen, X.-S. Xue, K. N. Houk, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 20031–20036.
- [16] L. Tian, N. A. Till, B. Kudisch, D. W. C. MacMillan, G. D. Scholes, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 4555–4559.
- [17] J. Kim, B. X. Li, R. Y.-C. Huang, J. X. Qiao, W. R. Ewing, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 21260–21266.
- [18] A. Mills, C. O'Rourke, *Catal. Today* **2014**, *230*, 256–264.
- [19] C. Ayed, L. C. da Silva, D. Wang, K. A. I. Zhang, *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 22145–22151.
- [20] D. A. Nagib, D. W. C. MacMillan, *Nature* **2011**, *480*, 224–228.
- [21] R. Pawlowski, F. Stanek, M. Stodulski, *Molecules* **2019**, *24*, 1533.
- [22] Z. Li, W. Zhang, Q. Zhao, H. Gu, Y. Li, G. Zhang, F. Zhang, X. Fan, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2015**, *3*, 468–474.
- [23] C. K. Prier, D. A. Rankic, D. W. C. MacMillan, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5322–5363.
- [24] N. A. Romero, D. A. Nicewicz, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 10075–10166.
- [25] L. Wang, W. Huang, R. Li, D. Gehrig, P. W. M. Blom, K. Landfester, K. A. I. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 9783–9787; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 9935–9940.
- [26] R. Radjagobalou, J.-F. Blanco, L. Petrizza, M. Le Behec, O. Dechy-Cabaret, S. Lacombe, M. Save, K. Loubiere, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2020**, *8*, 18568–18576.
- [27] T. Banerjee, F. Podjaski, J. Kröger, B. P. Biswal, B. V. Lotsch, *Nat. Rev. Mater.* **2021**, *6*, 168–190.
- [28] T. Kuckhoff, K. Landfester, K. A. I. Zhang, C. T. J. Ferguson, *Chem. Mater.* **2021**, *33*, 9131–9138.
- [29] S. Ghasimi, K. Landfester, K. A. I. Zhang, *ChemCatChem* **2016**, *8*, 694–698.
- [30] J. J. Lessard, G. M. Scheutz, A. B. Korpusik, R. A. Olson, C. A. Figg, B. S. Sumerlin, *Polym. Chem.* **2021**, *12*, 2205–2209.
- [31] M. Bu, C. Cai, F. Gallou, B. H. Lipshutz, *Green Chem.* **2018**, *20*, 1233–1237.
- [32] R. Wang, X. Qi, P. Schmiede, E. Coutavas, X. Li, *Sci. Adv.* **2020**, *6*, eaaz1466.
- [33] C. Narayanan, D. N. Bernard, K. Bafna, D. Gagné, P. K. Agarwal, N. Doucet, *Front. Mol. Biosci.* **2018**, *5*, 54.
- [34] B. Moree, K. Connell, R. B. Mortensen, C. T. Liu, S. J. Benkovic, J. Salafsky, *Biophys. J.* **2015**, *109*, 806–815.
- [35] J.-H. Ha, S. N. Loh, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 7984–7999.
- [36] S. Biswas, E. Mani, A. Mondal, A. Tiwari, S. Roy, *Soft Matter* **2016**, *12*, 1989–1997.
- [37] J. D. Willott, W. M. Nielsen, W. M. de Vos, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2020**, *2*, 659–667.
- [38] J. Byun, W. Huang, D. Wang, R. Li, K. A. I. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 2967–2971; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 3019–3023.
- [39] Q. Zuo, K. Feng, J. Zhong, Y. Mai, Y. Zhou, *CCS Chem.* **2021**, *3*, 1963–1971.
- [40] F. D'Agosto, J. Rieger, M. Lansalot, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 8368–8392; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 8444–8470.
- [41] C. T. J. Ferguson, N. Huber, K. Landfester, K. A. I. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 10567–10571; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 10677–10681.
- [42] N. Huber, R. Li, C. T. J. Ferguson, D. W. Gehrig, C. Ramanan, P. W. M. Blom, K. Landfester, K. A. I. Zhang, *Catal. Sci. Technol.* **2020**, *10*, 2092–2099.
- [43] S. Kozuch, J. M. L. Martin, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 2787–2794.
- [44] P. C. Bandara, J. Peña-Bahamonde, D. F. Rodrigues, *Sci. Rep.* **2020**, *10*, 9237.
- [45] Y. Chen, D. An, S. Sun, J. Gao, L. Qian, *Materials* **2018**, *11*, 269.
- [46] J. R. Stutzman, C. A. Luongo, S. A. McLuckey, *J. Mass Spectrom.* **2012**, *47*, 669–675.
- [47] P. Kollman, in *New Comprehensive Biochemistry* (Hrsg.: M. I. Page), Elsevier, Amsterdam, **1984**, S. 55–71.
- [48] P. Kumar, S. Banerjee, A. Radha, T. Firdoos, S. Chandra Sahoo, S. K. Pandey, *New J. Chem.* **2021**, *45*, 2249–2263.
- [49] S. Caron, R. W. Dugger, S. G. Ruggeri, J. A. Ragan, D. H. B. Ripin, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 2943–2989.
- [50] S. Otsuki, T. Nonaka, N. Takashima, W. Qian, A. Ishihara, T. Imai, T. Kabe, *Energy Fuels* **2000**, *14*, 1232–1239.
- [51] C. T. J. Ferguson, N. Huber, T. Kuckhoff, K. A. I. Zhang, K. Landfester, *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8*, 1072–1076.
- [52] Y. Huang, Z. Xin, W. Yao, Q. Hu, Z. Li, L. Xiao, B. Yang, J. Zhang, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 13587–13590.
- [53] C. Herrero, A. Quaranta, R. Ricoux, A. Trehoux, A. Mahammed, Z. Gross, F. Banse, J.-P. Mahy, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 706–710.
- [54] M. M. Heravi, Z. Amiri, K. Kafshdarzadeh, V. Zadsirjan, *RSC Adv.* **2021**, *11*, 33540–33612.
- [55] T. C. Barden, in *Heterocyclic Scaffolds II: Reactions and Applications of Indoles* (Hrsg.: G. W. Gribble), Springer, Berlin, Heidelberg, **2010**, S. 31–46.
- [56] A. Dorababu, *RSC Med. Chem.* **2020**, *11*, 1335–1353.
- [57] F. Naaz, K. Neha, M. R. Haider, S. Shafi, *Future Med. Chem.* **2021**, *13*, 1795–1828.
- [58] Y. Hong, Y.-Y. Zhu, Q. He, S.-X. Gu, *Bioorg. Med. Chem.* **2022**, *55*, 116597.
- [59] S. Tang, Z. Zhou, Z. Jiang, W. Zhu, D. Qiao, *Molecules* **2022**, *27*, 1587.
- [60] Z.-Y. Yu, J.-N. Zhao, F. Yang, X.-F. Tang, Y.-F. Wu, C.-F. Ma, B. Song, L. Yun, Q.-W. Meng, *RSC Adv.* **2020**, *10*, 4825–4831.
- [61] S. Yadav, M. Srivastava, P. Rai, B. P. Tripathi, A. Mishra, J. Singh, J. Singh, *New J. Chem.* **2016**, *40*, 9694–9701.
- [62] R. P. Herrera, V. Sgarzani, L. Bernardi, A. Ricci, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6576–6579; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6734–6737.

Manuskript erhalten: 30. November 2022
Akzeptierte Fassung online: 7. Februar 2023
Endgültige Fassung online: 16. März 2023