

유기 광촉매를 활용하는 고분자 합성 연구 동향

Research Trend in Polymer Synthesis via Organic Photocatalysis

김정원 | Jungwon Kim

Department of Chemistry, Gyeongsang National University,
501, Jinju-daero, Jinju-si, Gyeongnam 52828, Korea
E-mail: jungwon.kim@gnu.ac.kr

1. 서론

광촉매 반응(photocatalysis)은 다양한 라디칼 유기 반응을 빛 에너지 기반의 매우 온화한 조건에서 구현할 수 있는 촉매적 전략으로 현대 유기 화학에서 적극적으로 활용되고 있다.¹ 빛 에너지에 의해 들뜬 상태(excited state)에 도달한 광촉매는 외부 기질과 단전자를 주고받거나(single-electron transfer, SET) 에너지를 직접 전달하여(energy transfer, ET) 또 다른 라디칼 중간체를 생성한다. 이 과정은 고반응성 라디칼 중간체를 촉매량만큼 지속적으로 생성하기 때문에 고전적인 라디칼 기반 합성 전략에 비해 부반응을 최소화하며 독특한 형태의 라디칼 메커니즘을 구현할 수 있다. 일반적으로 이리듐(Ir)나 루테튬(Ru) 금속 화합물 광촉매가 유기 반응에서 범용적으로 사용되고 있는데, 최근 이러한 금속 광촉매를 유기 분자 기반의 유기 광촉매(organic photocatalyst)로 대체하기 위한 연구가 활발하게 진행 중이다.² 고전적인 organic dye(Eosin Y, Rhodamine B, Riboflavin 등)를 비롯하여 phenothiazine, cyanoarene, acridinium 등이 주요 유기 광촉매로 활용되고 있다. 이들은 일반적인 금속 광촉매와 비견되는 특성(흡광도, 들뜬 상태 수명(excited state life time), 들뜬 상태 환원 전위(excited-state redox potential) 등)을 가지며, 값비싼 귀금속을 사용하지 않고 동일한 방식으로 광촉매 반응을 매개할 수 있다. 유기 광촉매의 등장과 활용은 고분자 합성 분야에서도 중요한 의미를 가지는데, 이는 금속 촉매를 활용한 고분자 합성 이후에 나타날 수 있는 금속 잔여물 제거 문제를 근본적으로 회피할 수 있기 때문이다. 이에 따라, 기존의 라디칼 기반 고분자 합성 전략(ATRP, RAFT 등)을 유기 광촉매를 활용하여 구현하거나, 새로운 라디칼 메커니즘을 토대로 하는 고분자 합성 전략이 개발되고 있다.³ 본 특집에서는 최근 고분자 합성에서 사용되고 있는 유기 광촉매의 특성과 이들을 활용한 고분자 합성의 예시, 그리고 앞으로의 연구 방향성 등에 대해 소개하고자 한다.

2. 본론

2.1 유기 광촉매를 이용한 Photo-ATRP

ATRP(atom-transfer radical polymerization)는 할로젠화 알킬 개시제를 활용하여 고분자 사슬의 활성화(activation), 라디칼 첨가 과정, 그리고 비활성화(deactivation)가 가역적으로 진행되면서 중합이 일어나며, 일반적으로 전이 금속 촉매(Cu, Fe, Ru, Ni 등)에 의해 매개된다. 광촉매 시스템에 의해 진행되는 Photo-ATRP

Author



김정원

2014 서울대학교 화학부 (학사)
2020 서울대학교 화학부 (박사)
2020-2023 Max-Planck-Institut fuer Kohlenforschung (Post-Doc.)
2023-2024 University of Muenster (Post-Doc.)
2024-현재 경상국립대학교 화학과 조교수

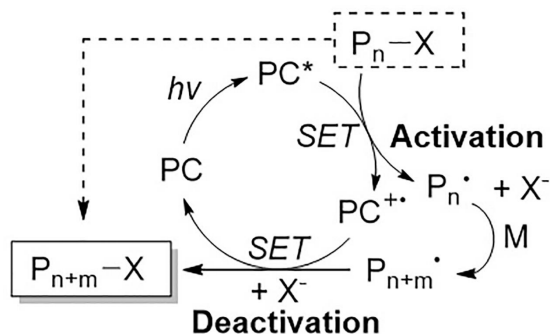


그림 1. Photo-ATRP의 반응 메커니즘.

에서는 원자 전달 과정에 의한 라디칼 생성 대신, 들뜬 상태 광촉매(PC*)와의 SET 과정을 통한 할로젠화 알킬의 단전자 환원 과정으로 라디칼 중간체($P_n\cdot$)가 생성된다(그림 1).⁴ 이를 위해서 들뜬 상태에서 강한 환원력을 가지는 광촉매를 사용하게 된다. 이후 단량체(M)의 라디칼 첨가 과정이 진행된 고분자 사슬 라디칼 중간체($P_{n+m}\cdot$)는 광촉매($PC^{+\bullet}$)에 의해 재산화 되면서 할로젠화 알킬 형태로 비활성화(deactivation) 되고, 이 과정이 반복되면서 리빙 중합(living polymerization)이 구현된다(그림 1).

Photo-ATRP 전략은 들뜬 상태 환원력이 매우 높은 *fac*-Ir(ppy)₃ 광촉매를 활용한 최초의 보고⁵ 이후 금속 광촉매 시스템을 기반으로 먼저 개발되었다.⁶⁻⁸ 이후 금속 촉매를 완전히 배제하기 위한 유기 광촉매 기반 Photo-ATRP는 Miyake 연구 그룹에 의해 2013년 최초로 보고되었다.⁹ 페릴렌(perylene)을 광촉매로 활용하여 ethyl *α*-bromophenylacetate (EBP) 개시제 조건 하에서 methyl methacrylate(MMA)의 ATRP를 성공적으로 수행하였다. 이후 동일한 중합 과정에 대해 더 높은 중합 효율과 낮은 PDI 값을 구현하기 위해 다른 종류의 유기 광촉매 시스템에 대한 연구가 보고되었다. 예를 들어, Fors 연구 그룹과 Hawker 연구 그룹은 10-phenyl phenothiazine을 광촉매로 활용하여 methacrylate류에 대한 ATRP를 수행 하였고,¹⁰ Miyake 연구 그룹에서는 비슷한 구조를 가지지만 가시광선을 더 효과적으로 흡수하는 dihydrophenazine를

활용하여 태양광으로도 효과적으로 중합 과정을 진행하는 광촉매 시스템을 구현하여 낮은 PDI($D = 1.10 \sim 1.30$)를 가지는 고분자를 성공적으로 합성하였다.¹¹

이후 Miyake 연구 그룹에서는 가시광선을 활용하는 Photo-ATRP를 위한 최적의 유기 광촉매 구조를 phenoxazine 분자를 활용하여 제안하였다(그림 2).¹² 해당 연구에서는 이미 Photo-ATRP 반응성이 알려진 *N*-phenyl phenoxazine를 기반으로 1) 들뜬 상태에서의 charge transfer(CT) 특성 확보 2) 최대 흡광 파장($\lambda_{max,abs}$)을 가시광선 파장 영역으로 이동 3) 들뜬 상태에서의 충분한 환원력 유지를 목표로 촉매 구조의 세부 조정(fine tuning)을 진행했다. 우선, *N*-phenyl 치환기를 *N*-naphthyl 치환기로 조정하여 HOMO는 phenoxazine 중심부(core) 부분에, LUMO는 *N*-naphthyl 치환기에 위치하도록 유도했으며, 이는 삼중항 상태(triplet state)에서 두 SOMO의 분포로부터 확인할 수 있었다(그림 2). 들뜬 상태의 CT 특성 도입은 일반적인 전이금속-기반 광촉매 에서 나타나는 금속-리간드 전하 전달(metal-to-ligand charge transfer, MLCT)을 모방하여 들뜬 상태 단일항(excited state singlet) 도달 이후 효과적인 계간 전이(intersystem crossing, ISC)와 긴 들뜬 상태 수명을 확보할 수 있다. 이후, phenoxazine 중심 구조에 2개의 biphenyl 치환기를 추가로 도입하여 바닥 상태(ground state)에서의 최대 흡광 파장을 가시광 쪽으로 이동시켰으며($318 \text{ nm} \rightarrow 388 \text{ nm}$), 흡광 효율 또한 향상시킬 수 있었다($\epsilon_{max,abs} = 26,635 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). 개선된 phenoxazine 유기 광촉매는 여전히 높은 수준의 들뜬 상태 환원력을 유지할 수 있음을 확인했으며($E^{0*} = -1.93 \text{ V}$), 가시광선에 해당하는 백색 LED 조사 조건에서 diethyl 2-bromo-2-methylmalonate (DBMM)를 개시제로 사용하는 MMA의 Photo-ATRP를 수행했을 때 리빙 중합이 가능하다는 사실 또한 확인했다($D = 1.13 \sim 1.31$)(그림 2).

Kwon 연구 그룹은 Kim 연구 그룹, Gierschner 연구 그룹과 함께 Photo-ATRP 효율 향상을 위한 cyanoarene 계열의 유기 광촉매 구조 최적화 연구를 진행하였다(그림 3).¹³ Donor-acceptor(D-A) 구조의 donor와 acceptor 조합을

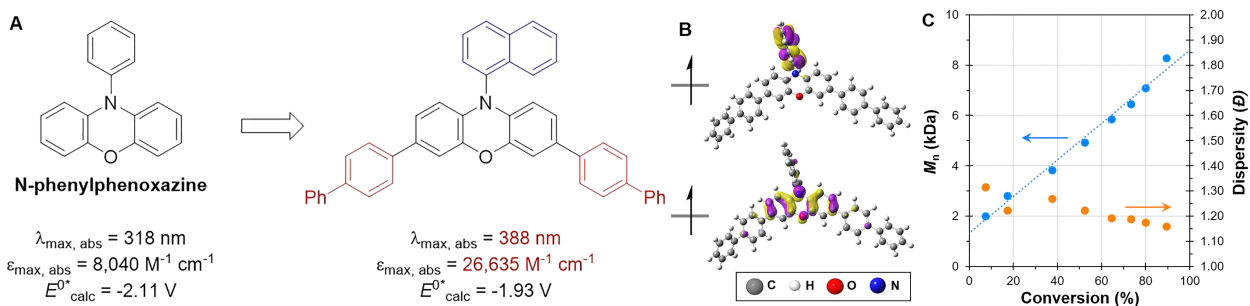


그림 2. (A) Miyake 연구 그룹에서 개발한 phenoxazine 기반 유기 광촉매, (B) 삼중항 상태의 SOMO 분포, (C) MMA 단량체의 Photo-ATRP의 M_n 과 PDI(D) 분포.¹²

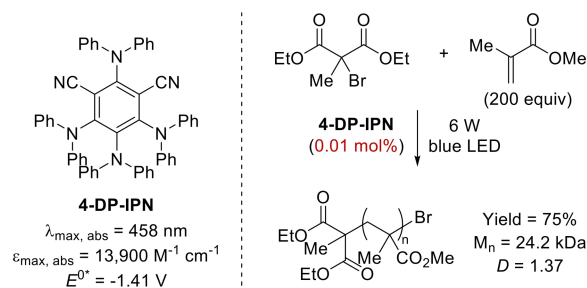


그림 3. Cyanoarene 계열 유기 광촉매와 MMA의 Photo-ATRP에서의 활용.¹³

변화시키며 각 구조에 대해 광화학적 특성과 전기화학적 특성을 계산화학 접근과 실험화학 접근의 병행으로 확보했으며, 구조와 특성 사이의 연관성을 토대로 cyanoarene 계열의 구조 세부 조정을 진행하였다. 다양한 donor와 acceptor 조합 중, diphenylamine을 donor로 가지는 cyanoarene(4-DP-IPN)이 매우 높은 Photo-ATRP 활성을 나타내는 광촉매로 확인되었다. 청색광(blue light)를 잘 흡수하는 특성($\lambda_{\text{max, abs}} = 458 \text{ nm}$, $\epsilon_{\text{max, abs}} = 13,900 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)과 긴 들뜬 상태 수명($\tau = 28 \mu\text{s}$)에 힘입어, 매우 적은 양의 4-DP-IPN(0.01 mol%, 0.5 ppm for MMA)으로도 MMA의 Photo-ATRP를 리빙 중합 과정으로 진행할 수 있었다(그림 3).

2.2 유기 광촉매를 이용한 PET-RAFT

활성화된 사슬 중간체의 첨가-분해 평형에 의해 리빙 중합을 진행하는 RAFT(reversible addition-fragmentation chain-transfer) 중합도 광촉매 시스템을 활용한 라디칼 생성 과정을 도입하여 진행할 수 있다(그림 4). Photo-ATRP와 마찬가지로 RAFT 개시제 또는 사슬 중간체의 단전자 환원 과정을 통해 활성화가 일어나 라디칼 중간체($P_n\cdot$)가 형성되며, 이때 일반적인 RAFT 개시제인 thiocarbonylthio 화합물은 비교적 낮은 환원 장벽을 가지기 때문에($-0.4 \sim -0.9 \text{ V}$) 수월하게 SET 과정이 일어날 수 있다.¹⁴ RAFT 평형(RAFT equilibrium) 전후로 진행된 단량체 첨가 과정을 거친 라디칼 중간체($P_{n+m}\cdot$)가 광촉매에 의해 재산화 되면서 비활성화가 되며 리빙 중합 과정이 이어진다(그림 4).¹⁵

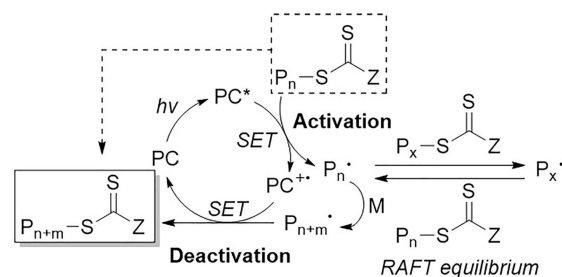


그림 4. PET-RAFT의 메커니즘.

들뜬 상태 광촉매의 전자 전달 과정으로 진행되는 PET-RAFT(photoinduced electron transfer-RAFT) 전략은 Boyer 연구 그룹에 의해 선도적으로 개발되었다.¹⁴ Ir 또는 Ru 기반 광촉매를 사용하여 높은 수준의 물/산소 저항성을 나타내는 RAFT 전략을 개발하고 리빙 중합이 가능함을 보였다. 이후 금속 촉매를 전혀 사용하지 않는 PET-RAFT를 구현하기 위해 다양한 유기 광촉매를 활용하기 시작했는데, 같은 연구 그룹에서는 형광 색소로 널리 활용되는 Eosin Y(EY)가 PET-RAFT에 적합한 유기 광촉매로 활용이 가능함을 규명했다.¹⁶

이후 Boyer 연구 그룹은 Miyake 연구 그룹, Xu 연구 그룹과 함께 EY를 비롯한 xanthene dye(Rose Bengal, Phloxine B 등)의 광화학적 특성과 PET-RAFT 반응성 사이의 관계를 파악하여 새로운 xanthene dye(H1)를 합성했다(그림 5).¹⁷ EY에 존재하는 브로민(Br) 치환기를 아이오딘(I)으로 바꾸고, 결가지 phenyl 치환기에 추가적인 브로민 작용기를 도입했다. 그 결과, 중원자 효과(heavy atom effect)에 의해 들뜬 상태 H1의 삼중항 양자 효율(triplet quantum yield, Φ_T)이 비약적으로 상승했을 뿐만 아니라 최대 흡수 파장의 적색 편이(red shift)와 흡광도 증가도 나타났다. 이러한 특성을 지닌 H1은 특히 반응계 내에 남아있는 산소를 제거하는 데에도 효과적인 모습을 보여주었다. 중합 전 산소 제거 단계를 생략하고 *N,N'*-dimethylacrylamide(DMA)의 PET-RAFT를 진행하더라도 일정 시간 이후에 중합 과정이 정상적인 속도로 진행 되었으며, 리빙 중합이 일어나는 것 또한 확인하였다($D \sim 1.05$)(그림 5).

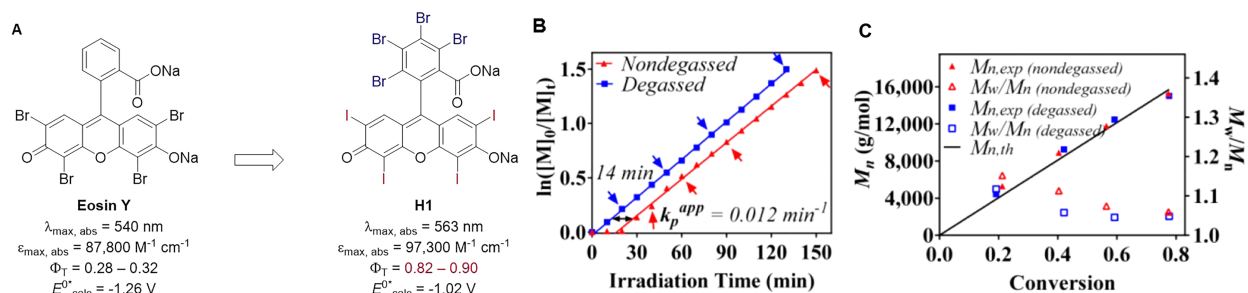


그림 5. (A) Eosin Y를 기반으로 새롭게 합성한 H1의 구조와 특성. H1을 활용한 DMA의 PET-RAFT의 (B) 반응 속도, (C) M_n 과 PDI 분포.¹⁷

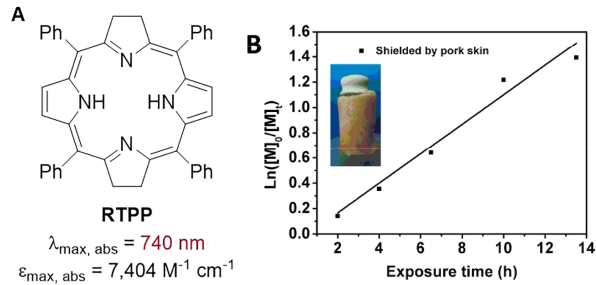


그림 6. (A) Zhang 연구 그룹에서 합성한 RTPP 구조와 광화학적 특성. (B) Pork skin(1.7 mm thickness)에 의해 가려진 반응계에서 진행한 MMA의 PET-RAFT.¹⁸

Photo-ATRP에 비해 상대적으로 낮은 환원 장벽으로 인해 장파장의 빛에너지를 활용할 수 있는 PET-RAFT는 투과력이 좋은 극적색광(Far-Red)을 흡수하는 광촉매를 매개로 진행될 수 있다. Zhang 연구 그룹은 박테리오클로로필(bacteriochlorophyll) 구조에서 영감을 받아 합성한 reduced tetraphenylporphyrin(RTPP)을 광촉매로 사용하여 740 nm LED 조사 조건에서 MMA의 PET-RAFT를 성공적으로 수행했다(그림 6).¹⁸ 다른 PET-RAFT와 동일하게 리빙 중합이 가능했으며($D < 1.30$), 극적색광의 높은 투과성으로 인해 pork skin과 같은 생체 조직으로 감싼 반응계에서도 여전히 중합 반응이 효과적으로 진행되는 것을 시연하여 생물학적 시스템에서의 PET-RAFT 활용 가능성을 제시하였다(그림 6).

2.3 유기 광촉매를 이용한 Cationic-RAFT

광촉매를 사용하여 라디칼 중간체를 형성하고 이로부터 라디칼 중합을 유도하는 전략 이외에, 양이온 중간체를 형성하여 중합 과정을 유도하는 전략도 가능하다. 이때 Photo-ATRP나 PET-RAFT와는 달리 개시제나 고분자 사슬 중간체의 단전자 산화 과정을 통해 사슬 활성화가 일어나며, 이후 생성된 라디칼 양이온(radical cation)은 각각 라디칼 이탈기(radical leaving group)와 양이온 중간체로 분해된다. 대표적인 예시인 Cationic-RAFT에서는 단전자 산화 과정 이후 thiocarbonyl group이 라디칼 이탈기로 제거되고 양이온 중간체(P_n^+)가 형성되어 단량체의 양이온 중합이 진행된다.¹⁹ 이후 광촉매에 의한 재환원 과정으로 고분자 사슬 중간체가 비활성화

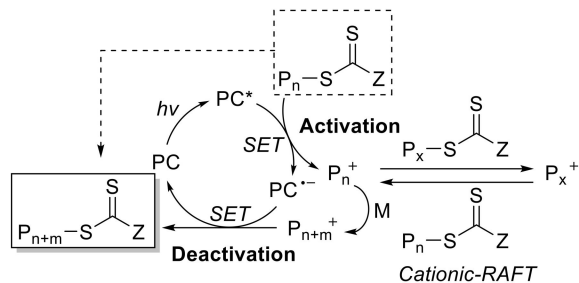


그림 7. Cationic-RAFT의 메커니즘.

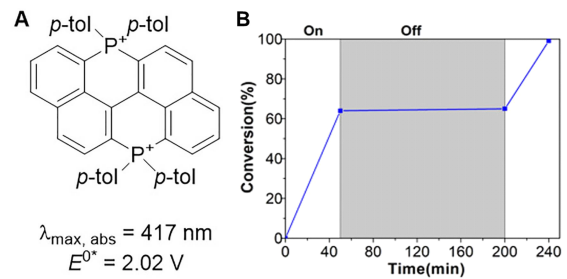


그림 8. (A) Liao 연구 그룹에서 개발한 bisphosphonium 유기 광촉매 (B) 긴 dark period(150분) 이후 IBVE의 Cationic-RAFT 반응성.²²

되면서 리빙 양이온 중합(living cationic polymerization)이 이루어진다. 이 전략을 통해 라디칼 첨가 중합 과정이 상대적으로 느린 단량체에 대해 높은 친핵성도(nucleophilicity)를 활용하는 양이온 중합을 광촉매 시스템을 활용하여 구현할 수 있다.¹⁹

Cationic-RAFT의 활성화 과정에서 필요한 단전자 산화 과정을 진행하기 위해서는 들뜬 상태 산화력이 높은 광촉매가 필요하며($E^* > 1.5$ V), 대표적인 예시로 pyrylium 계열 유기 광촉매가 있다. Nicewicz 연구 그룹에서는 2,4,6-tri(*p*-tolyl)pyrylium tetrafluoroborate를 유기 광촉매로 사용하여 4-methoxystyrene의 Cationic-RAFT를 구현했으며, 이때 methanol을 chain-transfer agent(CTA)로 활용했다.²⁰ Fors 연구 그룹에서도 비슷한 구조의 유기 광촉매인 2,4,6-tris(*p*-methoxyphenyl)pyrylium tetrafluoroborate를 활용하여 Cationic-RAFT를 수행했다.²¹ 다양한 vinyl ether류에 대해, 좁은 PDI와 조절 가능한 분자량(M_n)이 나타나는 리빙 중합 반응이 가능함을 확인했다.

Liao 연구 그룹에서는 bisphosphonium salt 기반의 유기 광촉매를 합성하여 Cationic-RAFT에 응용하였다(그림 8).²² 기존의 pyrylium salt 유기 광촉매가 가지고 있던 한계점인 낮은 용해도, 낮은 long off period 조절력 등을 극복하기 위해, 쌓임(stacking)이 불리한 평면형 양이온성 구조를 가지며 높은 들뜬 상태 산화력($E^* = 2.02$ V)과 바닥 상태 환원력($E = -0.69$ V)을 나타내는 유기 광촉매를 개발했다. 새롭게 합성한 광촉매는 isobutyl vinyl ether(IBVE)를 비롯한 다양한 vinyl ether에 대해서 Cationic-RAFT를 통한 리빙 중합이 가능했으며, 무엇보다도 상당히 긴 dark period(150분) 동안에도 off period control과 재중합(repolymerization) 반응성을 유지했다. Pyrylium 촉매를 비롯한 유사 유기 광촉매와의 비교군 실험을 통해, bisphosphonium 유기 광촉매의 특징적인 반응성은 높은 들뜬 상태 산화력과 바닥 상태 환원력에 기인한 빠른 활성화-비활성화 속도의 결과라는 것을 확인했다.

2.4 유기 광촉매를 이용한 Photo-ROMP

일반적인 고리 열림 복분해 중합(ring-opening metathesis

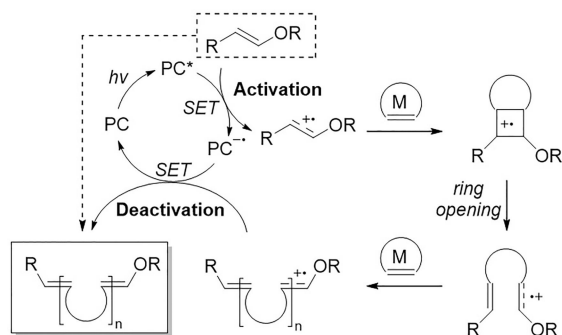


그림 9. Photo-ROMP의 메커니즘.

polymerization, ROMP)은 루테튬(Ru), 몰리브데넘(Mo), 텅스텐(W) 기반의 복분해 촉매(metathesis catalyst)에 의해 매개되나,²³⁻²⁵ 광촉매에 의해 매개되는 Photo-ROMP는 전혀 다른 메커니즘을 활용한다(그림 9).²⁶ Cationic-RAFT와 유사하게 들뜬 상태 광촉매는 개시제 또는 고분자 사슬의 단전자 산화를 유발한다. 이때 이중 결합의 π -계로부터 전자 하나가 제거되어 라디칼 양이온 중간체가 형성되면, 이중 결합을 지닌 알켄 단량체와의 [2+2] 고리 첨가 반응(cycloaddition)이 진행되어 cyclobutane 중간체를 형성한다. 해당 중간체는 여전히 전자가 하나 부족한 라디칼 양이온이기 때문에 빠른 고리 열림(ring opening)이 진행되며, 이 과정을 통해 알켄 단량체가 ROMP의 형태로 고분자 사슬에 첨가된다. 남아 있는 광촉매에 의해 라디칼 양이온 중간체가 비활성화되면서 전체적으로 리빙 중합 과정이 이루어진다.

Boydston 연구 그룹은 최초로 Photo-ROMP를 보고하며 선구적인 역할을 했다.²⁵ 최초의 metal-free Photo-ROMP는 Cationic-RAFT에서도 활용되었던 pyrylium salt인 2,4,6-tris(*p*-methoxyphenyl)pyrylium(p-MeOTPP)을 유기 광촉매로 활용하여 구현되었다(그림 10).²⁷ 해당 촉매는 높은 들뜬 상태 산화력($E^{0*} = 1.89$ V)을 가지기 때문에 알켄 작용기의 단전자 산화 과정을 효과적으로 유발할 수 있다. 이때 전자가 풍부한 알켄인 vinyl ether를 개시제로 사용하여 수월한 단전자 산화 과정을 통한 빠른 개시 과정을 유도했으며, norbornene를 단량체로 활용하여 고리 무리(ring strain)에 의한 고리 열림 과정 선호 경향성을 이용한 Photo-ROMP를 진행했다. 효과적인 중합이 진행되었으나, 다른 광촉매적 중합 전략에 비해 living character가 떨어지는 경향이 확인되었다($D \sim 1.6$). 후속 연구에서 동일 연구 그룹은 들뜬 상태 산화력이 더 낮은 thiopyrylium 유기 광촉매에 대해서 중합 효율이 오히려 상승하는 결과를 확인했는데, 이는 개시제인 vinyl ether, 단량체, 그리고 고분자 모두 알켄 구조를 가지고 있기 때문에 나타날 수 있는 과산화(over-oxidation) 부반응을 억제하는 효과로 해석할 수 있었다.²⁸ 더 나아가 단순한 norbornene뿐만 아니라 dicyclopentadiene(DCPD)에 대해서도 Photo-ROMP를

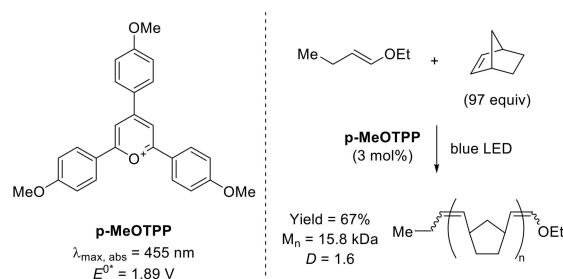


그림 10. P-MeOTPP의 구조와 vinyl ether 개시제를 활용한 norbornene의 Photo-ROMP.²⁷

진행하여 poly-DCPD를 성공적으로 합성했으며, 이후 남아있는 이중 결합에 대해 thiol-ene 반응으로 cross-linking까지 진행이 가능함을 시연하였다.²⁹

3. 결론

본 특집에서는 다양한 고분자 합성 과정에서 활용될 수 있는 유기 광촉매와 이들의 대표적인 중합 메커니즘에 대해 살펴보았다. 광촉매에 의해 진행되는 단전자 산화/환원 과정을 통해 사슬 중간체 활성화와 단량체 중합, 그리고 비활성화 과정을 구현하여 리빙 중합을 이룰 수 있었다. 범용적으로 사용되는 금속 광촉매를 유기 광촉매로 대체하여 고분자 중합에 활용함으로써 metal-free 리빙 중합 과정을 성공적으로 구현하였다. 무엇보다도, 이러한 반응성 개발 과정에서 얻어진 유기 광촉매의 광학적 특성과 중합 반응성 사이의 상관 관계에 대한 지식은 다음 세대의 유기 광촉매 디자인에 중요한 역할을 할 것이다.

앞으로 유기 광촉매를 활용하는 고분자 합성 전략의 발전을 위해서는 보다 실용적인 관점에서의 연구가 필요할 것이다. PET-RAFT에서 일부 보고되었던 사례처럼, 극적색광을 넘어 근적외선(near IR, NIR)을 활용하는 유기 광촉매 시스템을 개발하여 더 높은 투과도를 가지는 NIR의 이점을 극대화시켜야 할 것이다. 또한, 수용성 환경에서 사용될 수 있는 용해도와 안정성을 지닌 유기 광촉매의 개발도 중요한 연구 영역이 될 것이다. 이러한 연구 방향성은 금속을 전혀 사용하지 않는다는 유기 광촉매의 이점을 토대로, 궁극적으로 생체 시스템 내에서의 효과적인 고분자 합성 전략을 지향할 수 있을 것이다.³⁰

참고문헌

1. C. K. Prier, D. A. Rankic, and D. W. C. MacMillan, *Chem. Rev.*, **113**, 5322 (2013).
2. N. A. Romero and D. A. Nicewicz, *Chem. Rev.*, **116**, 10075 (2016).
3. C. Wu, N. Corrigan, C.-H. Lim, W. Liu, G. Miyake, and C.

- Boyer, *Chem. Rev.*, **122**, 5476 (2022).
4. D. A. Corbin and G. M. Miyake, *Chem. Rev.*, **122**, 1830 (2022).
5. B. P. Fors and C. J. Hawker, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 8850 (2012).
6. D. Konkolewicz, K. Schröder, J. Buback, S. Bernhard, and K. Matyjaszewski, *ACS Macro Lett.*, **1**, 1219 (2012).
7. N. V. Alfredo, N. E. Jalapa, S. L. Morales, A. D. Ryabov, R. L. Lagadec, and L. Alexandrova, *Macromolecules*, **45**, 8135 (2012).
8. S. Telitel, F. Dumur, D. Campolo, J. Poly, D. Gimes, J. P. Fouassier, and J. Lalevée, *Polym. Chem.*, **54**, 702 (2016).
9. G. M. Miyake and J. C. Theriot, *Macromolecules*, **47**, 8255 (2014).
10. N. J. Treat, H. Sprafke, J. W. Kramer, P. G. Clark, B. E. Barton, J. R. de Alaniz, B. P. Fors, and C. J. Hawker, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 16096 (2014).
11. J. C. Theriot, C.-H. Lim, H. Yang, M. D. Ryan, C. B. Musgrave, and G. M. Miyake, *Science*, **352**, 1082 (2016).
12. R. M. Pearson, C.-H. Lim, B. G. McCarthy, C. B. Musgrave, and G. M. Miyake, *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 11399 (2016).
13. V. K. Singh, C. Yu, S. Badgujar, Y. Kim, Y. Kwon, D. Kim, J. Lee, T. Akhter, G. Thangavel, L. S. Park, J. Lee, P. C. Nandajan, R. Wannemacher, B. Milián-Medin, L. Liler, K. S. Kim, J. Gierschner, and M. S. Kwon, *Nat. Catal.*, **1**, 794 (2018).
14. J. Xu, K. Jung, A. Atme, S. Shanmugam, and C. Boyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 5508 (2014).
15. M. A. Beres, C. Boyer, M. Hartlieb, D. Konkolewicz, G. G. Qiao, B. S. Sumerlin, and S. Perrier, *ACS Polym. Au*, **5**, 184 (2025).
16. J. Xu, S. Shanmugam, H. T. Duong, and C. Boyer, *Polym. Chem.*, **6**, 5615 (2015).
17. C. Wu, N. Corrigan, C.-H. Lim, K. Jung, J. Zhu, G. Miyake, J. Xu, and C. Boyer, *Macromolecules*, **52**, 236 (2019).
18. H. Cao, G. Wang, Y. Xue, G. Yang, J. Tian, F. Liu, and W. Zhang, *ACS Macro Lett.*, **8**, 616 (2019).
19. S. Singha, S. Pan, S. S. Tallury, G. Nguyen, R. Tripathy, and P. De, *ACS Polym. Au*, **4**, 189 (2024).
20. A. J. Perkowski, W. You, and D. A. Nicewicz, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 7580 (2015).
21. V. Kottisch, Q. Michaudel, and B. P. Fors, *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 15535 (2016).
22. X. Zhang, Y. Jiang, Q. Ma, S. Hu, and S. Liao, *J. Am. Chem. Soc.*, **143**, 6357 (2021).
23. S. Sutthasupa, M. Shiotsuki, and F. Sanda, *Polym. J.*, **42**, 905 (2010).
24. L. E. Rosebrugh, V. M. Marx, B. K. Keitz, and R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 10032 (2013).
25. R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.*, **47**, 2457 (2014).
26. P. Lu, V. K. Kensy, R. L. Tritt, D. T. Seidenkranz, and A. J. Boydston, *Acc. Chem. Res.*, **53**, 2325 (2020).
27. K. A. Ogawa, A. E. Goetz, and A. J. Boydston, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 1400 (2015).
28. L. M. M. Pascual, D. G. Dunford, A. E. Goets, K. A. Ogawa, and A. J. Boydston, *Synlett*, **27**, 759 (2016).
29. A. E. Goets and A. J. Boydston, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 7572 (2015).
30. J. Geng, W. Li, Y. Zhang, N. Thottappillil, J. Clavadetscher, A. Lilienkamp, and M. Bradley, *Nat. Chem.*, **11**, 578 (2019).