



# Funktionalisierung von Oberflächen mit Metallopolymeren zur Herstellung Redox-Responsiver Materialien und deren Anwendungen

Dissertation

zur Erlangung des Grades des

Doktor der Naturwissenschaften

der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät  
der Universität des Saarlandes

vorgelegt von

Deborah Schmitt, M. Sc.

Saarbrücken, 2024

**Tag des Kolloquiums:** 28.08.2024

**Dekan:** Prof. Dr.-Ing. Michael Vielhaber

**Berichterstatter:** Prof. Dr.-Ing. Markus Gallei

Prof. Dr. Tobias Kraus

Prof. Xiao Su, PhD

**Akad. Mitglied:** Priv. Doz. Dr. Oliver Janka

*Für meine Familie*



Die vorliegende Arbeit wurde am Lehrstuhl für Polymerchemie der Universität des Saarlandes in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr.-Ing. Markus Gallei in der Zeit von Januar 2021 bis Mai 2024 durchgeführt.

Teile dieser Arbeit sind bereits veröffentlicht:

### **Wissenschaftliche Veröffentlichungen als Erstautorin mit *Peer Review* Prozess:**

1. **D. Schmitt**, S. M. Abdel-Hafez, M. Tummeley, V. Schünemann, M. Schneider, V. Presser, M. Gallei\*  
"Surface-Initiated Living Anionic Polymerization of Functional Methacrylates from the Surface of Organic Particles"  
*Macromolecules*, **2023**, 56 (17), 7086-7101; DOI: 10.1021/acs.macromol.3c01257.
2. **D. Schmitt**, O. Janka, R. Leiner, G. Kickelbick, M. Gallei\*,  
"Preparation of Preceramic Ferrocene-Modified Microparticles for the Development of Uniform Porous Iron Oxide Particles and Their Sustainable Recycling"  
*RSC Materials Advances*, **2024**, 5, 3037-3050; DOI: 10.1039/D3MA01131C.
3. **D. Schmitt**, A. Schiesser, M. Gallei\*  
"The Balance of Hydrophilicity and Hydrophobicity of Stimuli Responsive Metallopolymer-Decorated Organic Particles"  
*ACS Applied Polymer Materials*, **2024**, 6 (5), 2993-3002; DOI: 10.1021/acsapm.4c00060.
4. **D. Schmitt**, M. Gallei\*  
"Redox-Mediated Ion Separation and Exchange by Tailored Design of Immobilized Metallopolymers"  
*Desalination*, **2024**, 583, 117674. DOI: 10.1016/j.desal.2024.117674.

### **Wissenschaftliche Veröffentlichungen mit *Peer Review* Prozess im Rahmen von nationalen und internationalen Kooperationen:**

5. J. Kredel, **D. Schmitt**, J.-L. Schäfer, M. Biesalski, M. Gallei\*  
„Cross-Linking Strategies for Fluorine-Containing Polymer Coatings for Durable Resistant Water- and Oil-Repellency“  
*Polymers*, **2021**, 13 (5), 723; DOI: 10.3390/polym1305723.

6. H. Hübner, R. Candeago, **D. Schmitt**, A. Schießer, B. Xiong, M. Gallei\*, X. Su\*  
"Synthesis and covalent immobilization of redox-active metallopolymers for organic phase electrochemistry"  
*Polymer*, **2022**, 244 (5), 124656; DOI: 10.1016/j.polymer.2022.124656.
7. S. Moreno, H. Hübner, Ch. Effenberg, S. Boye, A. Ramuglia, **D. Schmitt**, B. Voit, I. M. Weidinger, M. Gallei\*, D. Appelhans\*  
"Redox- and pH-Responsive Polymersomes with Ferrocene Moieties Exhibiting Peroxidase-like, Chemoenzymatic Activity and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Responsive Release Behavior"  
*Biomacromolecules*, **2022**, 23 (11), 4655-4667; DOI: 10.1021/acs.biomac.2c00901.
8. P. Baldaguez Medina, V. Ardila Contreras, F. Hartmann, **D. Schmitt**, A. Klimek, J. Elbert, M. Gallei, X. Su\*  
„Investigating the Electrochemically Driven Capture and Release of Long-Chain PFAS by Redox Metallopolymer Sorbents"  
*ACS Applied Materials & Interfaces*, **2023**, 15 (18), 22112-22122; DOI: 10.1021/acsami.3c01670.

**Aspekte der Arbeit wurden auf nationalen und internationalen Tagungen als Poster oder Vorträge mit Peer Review Prozess präsentiert:**

9. **D. Schmitt**, M. Gallei\*  
"Redox-Active Metallopolymers: Immobilization for switchables surfaces"  
266<sup>th</sup> ACS National Meeting & Exposition, Vortrag, *Book of Abstracts*, **2023**.
10. **D. Schmitt**, V. Presser, X. Su, M. Gallei\*  
"Immobilization of functional and redox-responsive polymers and their switchability"  
266<sup>th</sup> ACS National Meeting & Exposition, Poster Präsentation, *Book of Abstracts*, **2023**.
11. **D. Schmitt**, M. Gallei\*  
"Functional and redox-responsive polymers: from immobilization and switchability to ceramic materials"  
18<sup>th</sup> Bayreuth Polymer Symposium, Poster Präsentation, *Book of Abstracts*, **2023**.

12. **D. Schmitt**, M. Gallei\*

“Redox-responsive porous materials: their preparation, switchability and sustainable recycling”

Advanced Materials Safety, Poster Präsentation, *Book of Abstracts*, **2023**.

**Aspekte der Arbeit wurden auf nationalen und internationalen Veranstaltungen als Poster oder Vorträge ohne *Peer Review* Prozess präsentiert:**

13. **D. Schmitt**, M. Gallei\*

“Surface Modification of Particles with Ferrocene-Based Polymers for Switchable Ion Sorption”

Metrohm AG Switzerland, Vortrag, **2023**.

14. **D. Schmitt**, M. Gallei\*

„Metallopolymer-Functionalization of Porous Organic Microparticles and Their Applications”

Doktorandentag UdS, Poster Präsentation, **2024**.



## Danksagung

Zuallererst möchte ich mich bei meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr.-Ing. Markus Gallei bedanken, der mir die Möglichkeit gegeben hat, diese Arbeit in seiner Arbeitsgruppe anzufertigen. Meine Begeisterung für die Polymerchemie und speziell für die Metallocenpolymere wurde durch ihn schon im Bachelor-Studium geweckt und seitdem stetig vertieft. Das entgegengebrachte Vertrauen, die wissenschaftliche Freiheit, die gegebenen Denkanstöße und die hervorragende Kaffeeversorgung haben diese Arbeit erst ermöglicht. Zusätzlich bin ich dankbar, dass ich die Möglichkeit bekommen habe, an nationalen und internationalen Konferenzen mitzuwirken.

Bei Herrn Prof. Dr. Tobias Kraus möchte ich mich für die freundliche Übernahme des Koreferats bedanken.

Ebenfalls möchte ich mich bei all meinen nationalen und internationalen Kooperationspartnern für die gemeinsamen Projekte und die fruchtbare Zusammenarbeit bedanken.

Ein besonderer Dank gilt dabei Prof. Xiao Su und seiner Gruppe für die überragende Zusammenarbeit und die Zeit in San Francisco, die sich als Ausgangspunkt eines beachtlichen Motivationsschubs in den letzten Monaten erwiesen hat.

Für die Unterstützung im Rahmen der Zugänglichkeit technischer Geräte und elektrochemischer Fragestellungen möchte ich mich bei Prof. Dr. Volker Presser und Prof. Dr. Rolf Hempelmann bedanken.

Mein Dank gilt zudem der Firma Metrohm AG (Schweiz) für die Unterstützung, die Bereitstellung der PSDVB-Partikel sowie die vertrauensvolle Zusammenarbeit.

Bei der ehemaligen und aktuellen AKG-Arbeitsgruppe möchte ich mich für das tolle Arbeitsklima, die verschiedensten Messungen und die vielen lustigen Momente, die wir miteinander verbringen durften, bedanken. Dabei sind besonders Martin, Tamara, Florian, Regina, Lukas, Blandine und Devid hervorzuheben. Martin *alias Chewbacca*, du hattest immer ein offenes Ohr und hast mich in allen Momenten, schon in der Masterarbeit, unheimlich unterstützt und mich ständig zum Lachen gebracht. Flöhchen, danke, dass du die Vorliebe für Guinness (in welcher Variante auch immer) mit mir geteilt hast. Lukas, deine 3D-gedruckten Forschungsexemplare kommen wirklich jedem verspielten AK-Mitglied zugute. Ich bin froh, dass wir Drei zusammen mit der Doktorarbeit begonnen haben und nun auch zusammen abschließen werden. Lieber Devid, auch nach über 12 Jahren ist es der HAMMER dich zu kennen und dafür danke ich dir. Nicht nur die Gespräche über das Synthetisieren des „Kleinen“ haben die Zeit mit dir „Groß“ gemacht. Es war eine großartige Zeit mit euch.

Den Polymer-Raiders (unserer AK-Pokémon-Community) ein großes Danke fürs Tauschen und Fangen, das sich unabhängig vom Wetter über Stunden oder bei den größeren Events über Tage erstreckt hat. Der Fokus lag stets auf der Vollendung aller Forschungsarbeiten, welche das Poké-UNiversum betreffen.

In diesem Zusammenhang gilt der Dank auch der Lienkamp-Gruppe im 5.ten Stock, welche die Pokémon-Gruppe erweitert und einen ausgezeichneten Cocktail-Geschmack hat (Sophie!).

Zudem danke ich Stefanie und Samantha für die verschiedenen Einführungen in elektrochemische Methoden und die Zeit mit euch am INM.

Darüber hinaus möchte ich mich für das Korrekturlesen meiner Arbeit bei Nadine, Toasty (Markus T.), Flöhchen und Tamara bedanken.

Ein spezieller Dank geht an meine Studienkollegen aus Darmstadt, mit denen ich eine unvergessliche Zeit hatte. Hervorheben möchte ich dabei Nadine, Max, Clara, Cristina, Isabelle, Justin, Julia, Julija, Maurice x2, Sabrina und Kim. Ich bin unheimlich froh, dass wir zusammen das Studium gemeistert haben und dass hierbei so einige Freundschaften fürs Leben entstanden sind.

Toasty, du bist einer der wertvollsten Menschen, die ich während meiner Promotion kennenlernen durfte und ich bin sehr dankbar, dass wir so gute Freunde geworden sind.

Im Gesamten gilt mein besonderer Dank meinen Freunden, die mich so einige stressige Tage überstehen lassen haben und mich dabei immer unterstützt und aufgefangen haben. Zu euch kann ich immer kommen, mit euch ist es immer verrückt, auf euch ist immer Verlass und ohne euch wüsste ich nicht, was ich machen sollte.

Mein größter Dank lässt sich jedoch gar nicht in Worte fassen. Er gilt meiner Familie und ganz besonders meiner Mama, die mir immer den Rücken freihält und immer an mich geglaubt hat. Egal zu welcher Zeit, du hast mir stets gesagt, dass ich alles schaffen kann und ohne diesen grenzenlosen Rückhalt und deine Stärke wäre all dies nicht möglich gewesen.

*„Aber glaubt mir,  
dass man Glück und Zuversicht  
selbst in Zeiten der Dunkelheit  
zu finden vermag“*

ALBUS PERCIVAL WULFRIC BRIAN DUMBLEDORE in HARRY POTTER



# Inhaltsverzeichnis

1 Zusammenfassung und Abstract.....	iii
2 Abkürzungsverzeichnis.....	v
3 Einleitung.....	1
4 Stand der Forschung.....	4
4.1 Die Vielfalt <i>Stimuli</i> -responsiver Polymere.....	4
4.1.1 Organische redoxaktive Polymere.....	10
4.2 Die besondere Materialklasse der Metallopolymere.....	17
4.2.1 Polymere mit Metalloceneinheiten in der Hauptkette.....	20
4.2.2 Polymere mit lateral gebundenen Metalloceneinheiten.....	27
4.3 Struktur-Eigenschaftsbeziehungen von Polymeren auf Oberflächen.....	40
4.3.1 Theorie und Skalierung oberflächenverankerter Polymere.....	41
4.3.2 Anwendungen von Polymeren auf Oberflächen.....	48
4.3.3 Polystyrol-Mikropartikel in chromatographischen Systemen und deren Oberflächendesign.....	52
4.4 Synthese- und Funktionalisierungsstrategien zur Oberflächenmodifizierung.....	56
4.4.1 Grundlagen der lebenden anionischen Polymerisation.....	61
4.4.2 Oberflächen-initiierte lebende anionische Polymerisation.....	68
5 Motivation.....	73
6 Kumulativer Teil der Arbeit.....	75
6.1 Oberflächen-initiierte lebende anionische Polymerisation von funktionalen Methacrylaten zur Funktionalisierung organischer Partikel.....	76
6.2 Präparation präkeramischer Ferrocen-modifizierter Mikropartikel für die Herstellung uniformer Eisenoxid-Partikel und deren Recycling.....	95

6.3 Die Balance von Hydrophilie und Hydrophobie von <i>Stimuli</i> -Responsiven Metallopolymer-dekorierten organischen Partikeln .....	111
6.4 Statistische Co- und Blockcopolymerisation von Redox-responsiven Polymeren auf organischen Partikeln und deren Anwendung in der Ionenseparation und im Ionenaustausch.....	124
6.5 Elektrochemisch gesteuerte Abtrennung und Freisetzung von langkettigen PFAS mittels Redox-responsiven Metallopolymeren .....	141
6.6 Synthese und kovalente Immobilisierung von redoxaktiven Metallopolymeren für elektrochemische Messungen in organischen Medien.....	154
7 Zusammenfassung und Ausblick.....	165
8 Verzeichnisse.....	170
8.1 Abbildungsverzeichnis.....	170
8.2 Verzeichnis der Schemata .....	176
8.3 Literaturverzeichnis .....	177
8.4 Literaturverzeichnis der aus der Literatur mit Genehmigung entnommenen Abbildungen	209
9 Erklärungen.....	212
9.1 Eidesstattliche Erklärung .....	212
9.2 Übereinstimmungserklärung nach § 8 (1) Nr. 6 der Promotionsordnung .....	213

# 1 Zusammenfassung und Abstract

Metallopolymere weisen eine exzellente Eignung für Anwendungen im Sektor der Energiewirtschaft oder der selektiven Ionensorption auf. Die kovalente Anbindung solcher Moleküle auf Oberflächen ist zum Erhalt von langzeitstabilen Materialien von großer Relevanz und ermöglicht die exakte Einstellung der Materialeigenschaften. In dieser Arbeit wurden daher verschiedene Strategien zur maßgeschneiderten Präparation solcher Materialien angewendet. Hierbei wurde die lebende anionische Polymerisation (LAP) eingesetzt, welche als vielseitige Methode für Reaktionen in Lösung etabliert ist, allerdings auf Oberflächen bisher nur wenig erforscht wurde. Die Erweiterung der Oberflächen-initiierten LAP auf neue funktionale Monomere und die Aufklärung fundamentaler Aspekte dieser Technik stand aus diesem Grund im Fokus der Untersuchungen. Mit dieser Technik wurden unterschiedliche Metallopolymere auf porösen Substraten immobilisiert und die Polymerstruktur hinsichtlich Kettenlänge, Pfropfdichte und Zusammensetzung variiert. Dies ermöglichte eine nähere Betrachtung der Struktur-Eigenschaftsbeziehungen in Bezug auf die Polymerstruktur der immobilisierten Ketten, des Redox-responsiven Verhaltens sowie der elektrochemischen Adressierbarkeit. Die Auswirkungen auf die Anwendbarkeit als Ionensorptions- und -austauschmaterial sowie die resultierenden Selektivitäten wurden zudem hinsichtlich der Bürstenaufbauten demonstriert und durch einen zweiten Lebenszyklus als Keramiken komplettiert.

Metallopolymers are excellent candidates for applications in the energy-driven sector or selective ion sensing and exchange. The covalent attachment of such molecules to surfaces is of great importance for achieving long-term stable materials and offers the possibility of precise tuning of material properties. Within this work, different strategies for tailoring such materials have been applied. Therefore, living anionic polymerization (LAP) was used, which is a versatile method for reactions in solution but has rarely been studied for polymerizations on surfaces. The investigations have focused on extending surface-initiated LAP to new functional monomers and on elucidating fundamental aspects of this technique. Different metallopolymers were immobilized on (mainly) porous substrates and thereby the polymer structure was varied in terms of chain length, graft density, and polymer composition. This allowed a more detailed investigation of the structure-property relationships of the redox-responsive and electrochemical addressability with respect to the surface's polymer (brush) structure. The effects on the applicability as ion-sorption and ion-exchange material were also examined. Furthermore, the resulting selectivity was demonstrated concerning the brush composition, and these studies were completed by a sustainable second life cycle of the materials as ceramics.



## 2 Abkürzungsverzeichnis

<b><u>Abkürzung</u></b>	<b><u>Bedeutung der Abkürzung</u></b>
[I]	Konzentration der aktiven Ketten
[M]	Monomerkonzentration
<i>a</i>	Relative Aktivität
A	Elektrodenfläche
AEM	Anionenaustauschmembran ( <i>Anion-Exchange Membrane</i> )
AFM	Rasterkraftmikroskop ( <i>Atomic Force Microscope</i> )
ATRP	Radikalische Polymerisation unter Atom-Transfer ( <i>Atom Transfer Radical Polymerization</i> )
BCP	Blockcopolymer
BiBB	Bromoisobutyrylbromid
BTPAm	2-Bromo-2-methyl- <i>N</i> -(3-(triethoxysilyl)propyl)propanamid
BuLi	Butyllithium
<i>c</i>	Konzentration
CDI	Kapazitive Deionisation ( <i>Capacitive Deionization</i> )
CNT	Kohlenstoffnanoröhrchen ( <i>Carbon Nanotubes</i> )
CPB	Konzentrierte Polymerbürste ( <i>Concentrated Polymer Brush</i> )
CRP	Kontrollierte radikalische Polymerisation ( <i>Controlled Radical Polymerization</i> )
CTA	Kettentransferreagenz ( <i>Chain Transfer Agent</i> )
$D_0$	Diffusionskoeffizient
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMSB	1,1'-Dimethylsilacyclobutan
DPE	1,1'-Diphenylethen
DPHLi	Diphenylhexyllithium
$E^0$	Standardpotential
EDS	Energie-dispersive Röntgenspektroskopie
EO	Ethylenoxid
eQCM	Elektrochemische Quarzkristallmikrowaage
<i>F</i>	FARADAY'SCHE Konstante
<i>f</i>	Ladungsdichte
FBMA	Ferrocenylbutylmethacrylat

FcAz	(1-Ferrocenyl-1 <i>H</i> -1,2,3-triazol-4-yl)methyl-5-methyl-2-oxo-1,3-dioxan-5-carboxylat
FcFTNC	<i>N</i> -(11'-Ferrocenformamido-3',6',9'-trioxahendecyl)- <i>cis</i> -5-norbornen- <i>exo</i> -2,3-dicarboximid
FcMA	Methacryloyloxyethylferrocencarboxylat
$F_{El}$	Elastische freie Energie
$F_{Int}$	Wechselwirkungsenergie
FMMA	Ferrocenylmethylmethacrylat
FNMA	Ferrocenylnonylmethacrylat
FPMAm	3-Ferrocenylpropylmethacrylamid
FS	1,1'-Dimethylsilaferrocenophan
<i>H</i>	Höhe
HEMA	Hydroxyethylmethacrylat
HEMA-TMS	2-(Trimethylsilyloxy)ethylmethacrylat
I	Isopren
IC	Ionenchromatographie
$I_p$	Spitzenstrom
IS	<i>Isolated Sticks</i>
ITO	Indiumzinnoxid ( <i>Indium Tin Oxide</i> )
$k_w$	Geschwindigkeitskonstante der Wachstumsreaktion
<i>L</i>	Abstand der freien Kettenenden zum Substrat
LCST	Untere kritische Lösungstemperatur ( <i>Lower Critical Solution Temperature</i> )
MALDI-ToF MS	Matrix-unterstützte Laser-Desorption/Ionisation Flugzeit Massenspektrometrie ( <i>Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Coupled to Time-of-Flight</i> )
<i>m</i> CPBA	<i>meta</i> -Chlorperbenzoesäure
MMA	Methylmethacrylat
<i>N</i>	Polymerisationsgrad
NB	<i>Neutral Brush</i>
NC	<i>Neutral Coil</i>
NMP	Nitroxid-vermittelte Polymerisation ( <i>Nitroxide Mediated Polymerization</i> )
NRP	Nitroxid-Radikal-Polymere
OLED	Organische Leuchtdiode ( <i>Organic Light-Emitting Diodes</i> )
OrS	<i>Oriented to the Surface</i>
OsB	<i>Osmotic Brush</i>

Ox	Oxidiert
P2VP	Poly(2-vinylpyridin)
P4VP	Poly(4-vinylpyridin)
PAAAB	Poly[4-(acryloylamino)azobenzol]
PAAc	Poly(acrylsäure)
PAMPS	Poly(2-acrylamido-2-methylpropansulfonsäure)
PAPTAC	Poly(3-acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid)
PB	<i>Pinctus Brush</i>
PCEMA	Poly(2-cinnamoyloxyethylmethacrylat)
PCpCoCbMA	Poly[ $\eta^5$ -(1-carboxypropylmethacrylat)cyclopentadienyl]cobalt( $\eta^4$ -tetraphenylcyclobutadien)
PDEAAM	Poly( <i>N,N</i> -diethylacrylamid)
PDEAEAM	Poly[ <i>N</i> -[2-(diethylamino)ethylacrylamid]
PDMAEMA	Poly( <i>N,N</i> -dimethylaminoethylmethacrylat)
PDMAPAM	Poly[ <i>N,N</i> -dimethylaminopropylacrylamid]
PEGMP	Poly(ethylenglycolmethacrylatphosphat)
PELB	Polyelektrolytbürste ( <i>Polyelectrolyte Brush</i> )
PFAS	Perfluorierte Alkylsubstanzen
PFc	Poly(ferrocenylen)
PFcA	Poly(ferrocenylacetylen)
PFcPhP	Poly[(1,1'-ferrocendiyl)phenylphosphin]
PFPMAm	Poly[3-ferrocenylpropylmethacrylamid]
PFS	Poly(ferrocenylsilan)
PI	Polyisopren
PMAECoCp <sub>2</sub>	Poly[2-(methacryloyloxy)ethylcobaltocenium]
PMEMA	Poly[2-( <i>N</i> -morpholin)ethylmethacrylat]
PNIPAM	Poly( <i>N</i> -isopropylacrylamid)
PNVCL	Poly( <i>N</i> -vinylcaprolactam)
PO	Propylenoxid
PS	Polystyrol
PSBMA	Poly(sulfobetainmethacrylat)
PSBVI	Poly(sulfobetainvinylimidazol)
PSDVB	Polystyrol-Divinylbenzol
PSPA	Poly(spiropyranacrylat)
PSS	Poly(styrolsulfonsäure)

PtBAEMA	Poly[2-( <i>tert</i> -butylamino)ethylmethacrylat]
PtBAM	Poly( <i>N-tert</i> -Butylacrylamid)
PTNB	Poly[2,3-bis(2',2',6',6'-tetramethylpiperidin-1'-oxyl-4'-oxycarbonyl)-5-norbornen]
PVFc	Polyvinylferrocen
<i>R</i>	Ideale Gaskonstante
RAFT	Reversible Additions-Fragmentierungskettentransfer Polymerisation ( <i>Reversible-Addition-Fragmentation-Chain-Transfer Polymerization</i> )
<i>Red</i>	Reduziert
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RFB	Redox-Flussbatterie ( <i>Redox-Flow-Battery</i> )
ROP	Ringöffnende Polymerisation
SCF	<i>Self-Consistent Field</i>
sCP	statistisches Copolymer
SDPB	Halbverdünnte Polymerbürste ( <i>Semi-Dilute Polymer Brush</i> )
SEC	Größenausschluss-Chromatographie ( <i>Size Exclusion Chromatography</i> )
SET	Ein-Elektronen Transfer ( <i>Single Electron Transfer</i> )
SFA	<i>Surface Force Apparatus</i>
SI-LAP	Oberflächen-initiierte lebende anionische Polymerisation ( <i>Surface-Initiated Living Anionic Polymerization</i> )
<i>T</i>	Temperatur
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TEMPO	2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxid
$T_g$	Glasübergangstemperatur
THF	Tetrahydrofuran
$T_m$	Schmelztemperatur
TMEDA	Tetramethylethylendiamin
TMIO	1,1,3,3-Tetramethylisoindolin-2-oxyl(sideline)
UCST	Obere kritische Lösungstemperatur ( <i>Upper Critical Solution Temperature</i> )
<i>v</i>	Vorschubgeschwindigkeit
VFc	Vinylferrocen
VFcGE	Vinylferrocenylglycidylether
$\beta$ -CD	$\beta$ -Cyclodextrin
$\sigma$	Pfropfdichte

### 3 Einleitung

Mehr als zwei Drittel der Erdoberfläche sind mit Wasser bedeckt und dennoch ist ein Mangel an Trinkwasser eine der größten Herausforderungen unserer Zeit.<sup>[1]</sup> Der Zugang zu sauberem Trinkwasser ist ein essentieller Aspekt für das Wohlergehen und die Gesundheit der Menschen auf der gesamten Welt und obwohl es die wichtigste Ressource für fast alle Lebewesen darstellt, hat eine Vielzahl der Menschen keinen oder nur unzureichenden Zugriff auf sauberes und sicheres Trinkwasser. Die mangelnde Wasserqualität, die vor allem in Entwicklungsländern vorherrscht, kann zu zahlreichen Krankheiten führen, die durch das Wasser übertragen werden und ist daher eine erhebliche Bedrohung für die indigenen Bevölkerungen. Obgleich hohe Investitionen in die Wasserinfrastruktur die Situation bereits bedeutend verbessern konnten, erweist sich der weltweite Zugang zu sauberem und sicherem Trinkwasser noch immer als eine steigende Herausforderung. Der Klimawandel potenziert diese Problematik, da er eine Anreicherung hoher Schadstoffkonzentrationen in der Natur und insbesondere im Wasser ubiquitär begünstigt. Hinzukommend nimmt die Grundwasserbelastung aufgrund von Kontaminationen durch Industrieabfälle, Arzneimittelrückstände oder weiteren von Menschen erzeugten Schadstoffen immer weiter zu.<sup>[2-6]</sup> Anlass zur Sorge geben aktuell vor allem sogenannte Ewigkeitschemikalien auf perfluorierter Basis, welche durch die Natur nicht abgebaut werden können oder Schwermetallionen, deren Bioakkumulation ernstzunehmende gesundheitliche Folgen für Tiere und Menschen hervorrufen können.<sup>[7-10]</sup> Die Mannigfaltigkeit der Verunreinigungen hat eine immense Komplexität der Trennproblematik zur Folge, welche von modernen Systemen bewältigt werden muss.<sup>[11]</sup> Dabei besteht die Abwasseraufreinigung nicht nur aus der Desinfektion und Beseitigung von Krankheitserregern, sondern gleichzeitig aus der Entfernung von Giftstoffen und partikulären Materialien sowie der Extraktion und Adsorption von Schadstoffen.<sup>[2]</sup> Insbesondere der Bereich der Adsorption repräsentiert eine hoch interessante und vielversprechende Option, die eine zielgerichtete und selektive Abtrennung von hochschädlichen Verbindungen erlaubt.<sup>[12, 13]</sup> In einer vereinfachten Form haben dies bereits die Ägypter und Sumerer 3750 Jahre vor der Zeitenwende erkannt, welche Holzkohle zur Verringerung des Kupfer-, Zinn- und Zinkgehalts verwendeten, was sich die Phönizier ein wenig später zur Aufbereitung von Trinkwasser zunutze gemacht haben. Während diese anfänglichen Anwendungen auf empirische Erkenntnisse zurückgingen, wurden im 18. Jahrhundert die ersten systematischen Ansätze zu Adsorptionsphänomenen entwickelt.<sup>[14]</sup> Heutzutage stellen Aufbereitungsprozesse auf dieser Basis eine der verbreitetsten, wirksamsten und zuverlässigsten Verfahren zur Entfernung von Verunreinigungen aus wässrigen Systemen dar.<sup>[12]</sup> Abseits der Holzkohle kommen zumeist weitere aktivierte und poröse Kohlenstoffverbindungen zum Einsatz, die sich durch ein hohes Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis auszeichnen.<sup>[15, 16]</sup> Die

Porengröße und die Porengrößenverteilung zwischen Mikroporen (< 2 nm), Mesoporen (2 - 50 nm) und Makroporen (> 50 nm) bestimmen dabei die Adsorptionsleistung.<sup>[17-20]</sup> Zwar ermöglicht diese Materialklasse eine hohe Adsorptionskapazität und ist zudem kostengünstig zu erwerben, allerdings zeigen sich derlei Kohlenstoffmaterialien auch sehr unselektiv in ihren Wechselwirkungen. Dies führt unter anderem dazu, dass nicht nur Verunreinigungen, sondern simultan lebensnotwendige Mineralien gebunden werden können.<sup>[21]</sup> Darüber hinaus gestaltet sich eine nachhaltige Bewirtschaftung der Adsorptionsmittel schwierig.<sup>[12]</sup> Eine Desorption der Kontaminationen und eine darauffolgende Rückgewinnung des aktivierten Kohlenstoffs findet in aller Regel nicht statt. Vor diesem Hintergrund bemühen sich Forschende verschiedener und interdisziplinärer Gebiete um die Entwicklung neuartiger Materialien. Diese sollen sowohl eine hohe Selektivität für spezifische Verbindungen aufweisen als auch eine Regeneration des Sorptionsmaterials gestatten.<sup>[12, 22-26]</sup> Im Fokus der Wissenschaft stehen derweil Polymer-basierte Systeme, deren außergewöhnliche Vielseitigkeit eine Anpassung der (Adsorptions-) Eigenschaften durch ein präzises Design der Polymere auf molekularem Level erlaubt. Darunter zählen einerseits strukturelle Polymercharakteristika und andererseits die Implementierung funktioneller Gruppen in die einzelnen Wiederholungseinheiten.<sup>[27-29]</sup> Beispielsweise können ionische Gruppen in die Polymerketten integriert werden, die mit Verunreinigungen ionischer Natur in Interaktion treten können.<sup>[30]</sup> Sind diese ionischen Funktionalitäten in einem signifikanten Anteil der Wiederholungseinheiten zu finden, wird von einem Polyelektrolyten gesprochen, dessen Eigenschaften durch die Ladungen innerhalb der Kette bestimmt werden. So kann zum Beispiel eine Ausweitung der Kettengeometrie aufgrund der intramolekularen COULOMB'SCHEN Abstoßung beobachtet werden.<sup>[31]</sup> Eine ausgesprochen starke Ausprägung dieser Einflüsse besteht, wenn ein räumliches *Confinement* der Polymerketten existiert. Dieses Phänomen wird im Wesentlichen bei Polymeren auf Oberflächen beobachtet, die eine Einschränkung in mindestens einer Dimension erfahren und sich daher in ihrer räumlichen Anordnung arrangieren müssen.<sup>[32]</sup> Dank dieses Umstands ist es möglich, durch ein wohldefiniertes Design von Polymeren auf Oberflächen die Materialeigenschaften und somit auch die in Frage kommenden Anwendungsfelder maßgeblich zu beeinflussen. Neben dieser molekularen Gestaltung einer Oberfläche können zusätzliche Überstrukturen auf der Mikro- und vor allem Nanometerskala eine wesentliche Rolle spielen.<sup>[7, 33]</sup> Werden Materialien auf nanoskaligem Maßstab manipuliert, ändern sich die makroskopischen Charakteristika in entscheidendem Maße, was von Natur- und Ingenieurwissenschaftlern für die Herstellung neuartiger Materialien genutzt wird.<sup>[34]</sup>

Zur Generierung solch kleiner Strukturen können prinzipiell das *Top-Down*- und das *Bottom-Up*-Prinzip eingesetzt werden. Im *Top-Down*-Prozess werden zunächst unstrukturierte Oberflächen präpariert und diese anschließend durch die Steuerung externer Parameter auf ihre gewünschte Größendimension reduziert. Eine Umsetzung findet zum Beispiel in Form einiger Templatmethoden,

von Photolithographien oder Ätzverfahren statt.<sup>[35-37]</sup> Im *Bottom-Up*-Ansatz werden hingegen molekulare oder atomare Komponenten zu komplexen nanoskaligen Anordnungen erzwungen. Das bedeutet, die Nanostrukturen werden vom „Kleinen“ zum „Großen“ hin aufgebaut. Die Herstellungsmethoden sind vielfältig, es zählen zum Beispiel Elektrospeining, Sol-Gel-Synthesen, Pflöpfstechniken oder die molekulare Selbstanordnung von Polymeren dazu. Im Gegensatz zur *Bottom-Up*-Strategie besteht der Vorteil des *Top-Down*-Ansatzes darin, dass die Strukturen in sehr kleinem Maßstab zielgenau hergestellt werden können.<sup>[20, 37-39]</sup> Das Prinzip des Aufbaus lässt sich dabei auf die Natur zurückverfolgen, die sich in faszinierender Art und Weise als Lehrmeister/-in für Wissenschaftler/-innen dieser Welt präsentiert. Angefangen bei einfachen Strukturen wie Mineralien oder Kristalliten hin zu komplexeren Aufbauten in Hybridmaterialien oder im Tierreich können sich Forschende einen Wissensschatz über die Funktionsweise und Aufbaumöglichkeiten ihrer Umwelt aneignen.<sup>[40]</sup> Das Bestreben, ein tiefgreifendes Verständnis für die zugrundeliegenden Mechanismen zu erwerben, um es dann für ein systematisches Design von Materialien einzusetzen, stellt hierbei die antreibende Kraft dar und ebnet den Weg zu nachhaltigen und funktionalen Materialien.

Bei der Entwicklung zukünftiger Materialien geht es allerdings nicht nur darum, die Mechanismen der Natur zu adaptieren. Vielmehr liegt der Fokus darin, diese Eigenschaften auf synthetische Materialien zu transferieren und durch eine Kombination der Vorteile von den natürlichen und den synthetischen Materialien die bisher bestehenden Grenzen zu überwinden. Eine Realisierung solcher Systeme kann beispielsweise durch eine Verknüpfung von anorganischen, Metall-basierten und organischen Komponenten auf molekularem Level geschehen, welche in Form von polymeren Verbindungen auf mikroskopischer Ebene strukturell maßgeschneidert werden. Auf diese Art und Weise können die exakte Anpassungsfähigkeit von organischen polymeren Materialien, deren Flexibilität und guten synthetischen Zugänglichkeit mit der katalytischen sowie der elektrochemischen und redoxchemischen Adressierbarkeit von Metallen verbunden werden.<sup>[41]</sup> In den letzten Jahren haben solche Metallopolymere eine enorme Aufmerksamkeit auf sich gezogen, da sie im Sektor der Energiespeicherung, der Elektrokatalyse oder der elektrochemisch gesteuerten Aufreinigungsprozesse die Leistungsgrenze konventioneller Systeme überschreiten können.<sup>[42-46]</sup> Insbesondere in einer Welt, die aufgrund des Klimawandels von fossilen Energieträgern Abstand gewinnen muss, ist eine effiziente und nachhaltige Energiewirtschaft von entscheidender Bedeutung. Von neuen und fortschrittlichen Materialien und Anwendungsprozessen wird erwartet, dass sie diese Aspekte für das Wohlergehen der jetzigen Gesellschaft und zukünftiger Generationen berücksichtigen. Die ausgezeichnete Performanz von Metall-haltigen Polymeren ist dazu in der Lage, eine Lücke in diesem Forschungsfeld zu schließen und den Horizont der energetischen Revolution im Einklang mit der Natur zu erweitern.

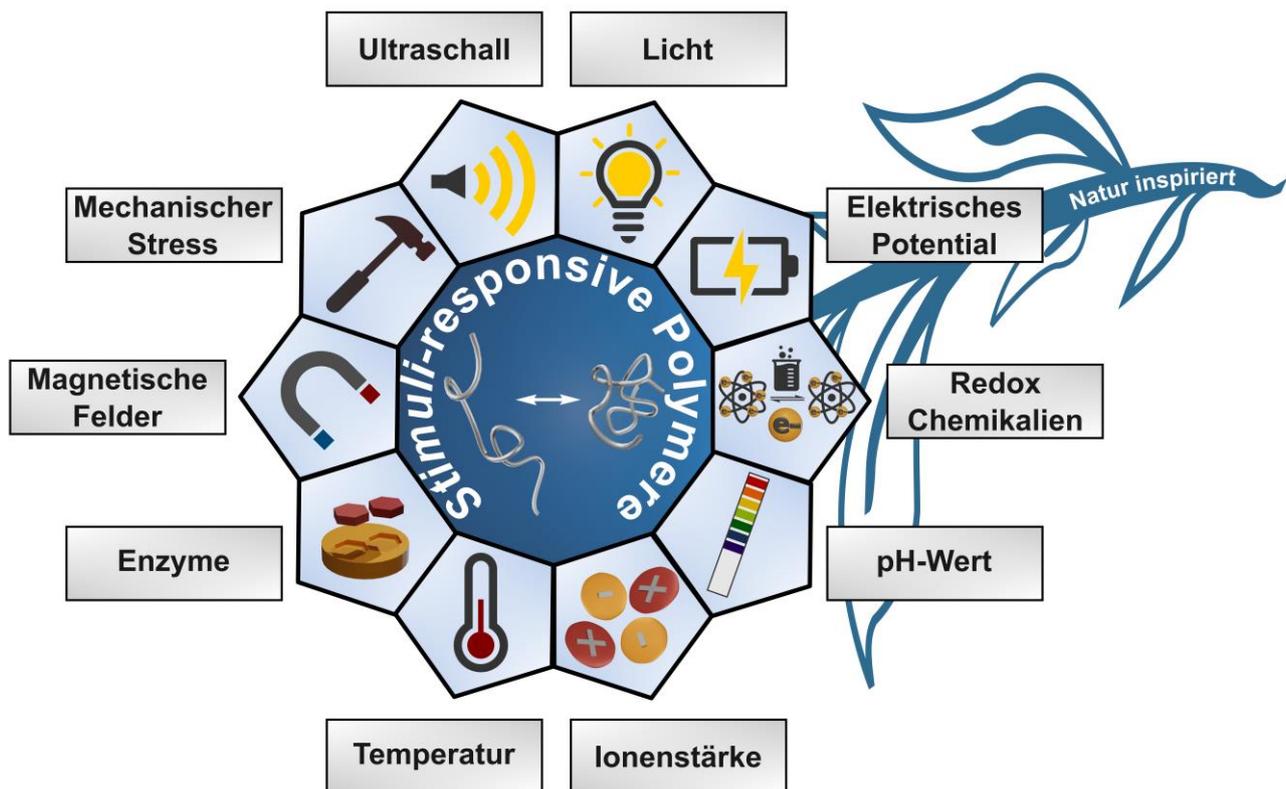
## 4 Stand der Forschung

Polymer-basierte Materialien sind im heutigen Alltag allgegenwärtig vertreten. Das geringe Gewicht, die Möglichkeit der individuellen Anpassung von Eigenschaften sowie die kostengünstige Herstellung machen diese Materialien einzigartig. Aus diesem Grund ersetzen polymere Werkstoffe heutzutage viele anorganische Materialien aus Glas, Metall oder Keramik. Die globalen Herausforderungen und die hohen Anforderungen der modernen Gesellschaft an Technologien und Produkte erfordern jedoch eine stetige Verbesserung und Weiterentwicklung kommerzieller Materialien. Dabei demonstriert die Natur etliche Lösungen, die auf komplexen Mechanismen und detailliertem nanoskaligem und molekularem Design beruhen. So können Kopffüßler beispielsweise das Farbmuster ihrer Haut ändern, indem Pigment-haltige Zellen unter der Haut reversibel aktiviert werden. Diese Aktivierung ist auf selektive Muskelkontraktionen zurückzuführen und ermöglicht den Tieren einen effektiven Schutz vor Fressfeinden.<sup>[47, 48]</sup> Ein weiteres Beispiel sind Chamäleons, die ebenfalls die Begabung besitzen, einen schnellen Farbwechsel der Haut zu untergehen, was die sozialen Interaktionen der Tiere maßgeblich bestimmt.<sup>[49]</sup> Zurückzuführen sind solche intelligenten Phänomene zumeist auf komplexe Änderungen der nanoskaligen Struktur oder auf Wechselwirkungen mit der Umgebung.<sup>[48]</sup> Während eine Vielzahl der Natur-basierten Systeme auf anorganische oder biologische Prozesse und Designs zurückgehen, bietet die Polymerchemie aufgrund der praktisch unendlichen Möglichkeiten, Polymere maßgeschneidert anzufertigen, eine ideale Plattform, diese Mechanismen für das Design neuer Materialien nachzustellen. Das folgende Kapitel wird einen Einblick in die Optionen und Chancen zum Aufbau solcher intelligenten, sogenannten „*smarten*“ Systeme auf der Basis von Polymeren geben.

### 4.1 Die Vielfalt *Stimuli*-responsiver Polymere

Inspiziert von den zuvor genannten Phänomenen in der Natur gelang es Wissenschaftlern und Wissenschaftlerinnen in den letzten Jahrzehnten, die *smarten* Eigenschaften für das Design neuer Polymermaterialien zu adaptieren.<sup>[50-52]</sup> Diese sogenannten *Stimuli*-responsiven Materialien sind dazu in der Lage, auf einen äußeren Reiz („*Stimulus*“) reversibel mit einer Änderung ihrer Eigenschaften auf molekularer Ebene zu reagieren. Ein *Stimulus* kann dabei sowohl physikalischen, biologischen oder chemischen Ursprungs sein. Während die bekanntesten Vertreter die Temperatur und der pH-Wert darstellen, haben sich in den letzten Jahren eine Vielzahl weiterer *Stimuli*-responsiver Systeme etabliert. Hierzu zählen, wie in **Abbildung 1** zusammenfassend gezeigt, das

Lösungsmittel, die Ionenstärke, Redoxreagenzien, Enzyme, Licht, mechanischer Stress sowie elektrische oder magnetische Felder. Das Einwirken solcher externen Reize führt zu einer Änderung der Konformation der Polymerketten, die durch die molekularen Wechselwirkungen von funktionellen Gruppen, welche Bestandteil der Kette sein können, verursacht wird.<sup>[27, 53, 54]</sup>



**Abbildung 1:** Auswahl an verschiedenen *Stimuli*, die eine Änderung der Kettenkonformation von Polymeren bewirken können.

Die Temperatur stellt den am stärksten untersuchten und verstandenen *Stimulus* dar. Bei diesem Reiz besteht der Vorteil darin, dass das *Stimuli-responsive* Verhalten keine Veränderung der Zusammensetzung des umgebenden Mediums erfordert.<sup>[55]</sup> Stattdessen führt eine Änderung der Temperatur durch Heizen/Kühlen oder Photoanregung zu einem Phasenübergang, bei dem die Löslichkeit des Polymers signifikant beeinflusst wird. Grundsätzlich wird dabei zwischen Polymeren mit einer unteren kritischen Lösungstemperatur (engl. *Lower Critical Solution Temperature*, LCST) oder einer oberen kritischen Lösungstemperatur (engl. *Upper Critical Solution Temperature*, UCST) unterschieden. Im Falle der UCST wird der Übergang eines gelösten Polymers in ein Zweiphasengebiet durch eine Verringerung der Temperatur erzielt. Polymere mit einer LCST zeigen hingegen eine Entmischung durch das Überschreiten einer bestimmten Temperatur. Bei dieser Entmischung handelt es sich um einen entropisch gesteuerten Prozess, der auf eine molekulare Änderung der

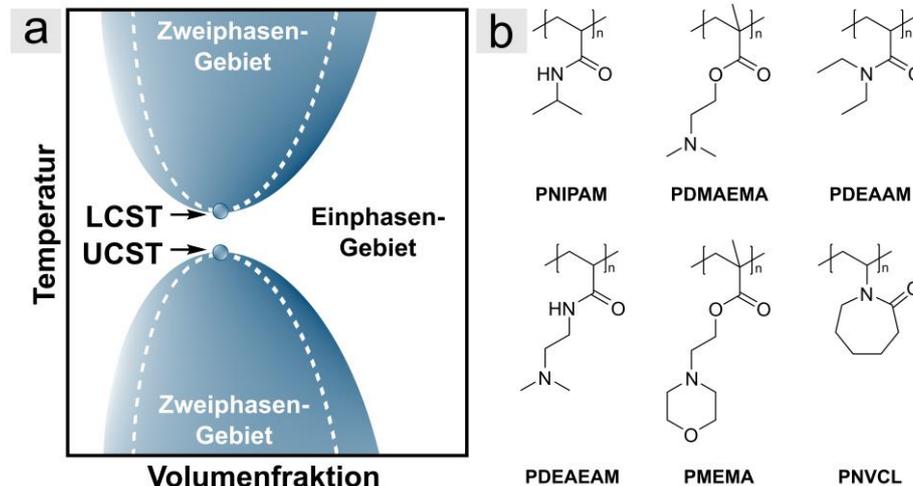
Konformation von gestreckten, solvatisierten Polymerketten hin zu geknäuelten, nicht-gelösten Polymeren zurückgeführt werden kann.<sup>[56-58]</sup>

Die verringerte Löslichkeit kann beispielsweise durch eine Reduktion der Wechselwirkungen zwischen Polymer und dem umgebenden Medium bedingt werden. Unterhalb der LCST werden hohe Wechselwirkungsenergien zwischen dem Medium und dem Polymer durch Wasserstoffbrückenbindungen realisiert, weshalb das Polymer in einem gelösten Zustand vorliegt. Aufgrund der thermischen Instabilität von Wasserstoffbrückenbindungen nimmt die Anzahl derer mit steigender Temperatur jedoch ab, wodurch die Wechselwirkungsenergien und somit der Enthalpiegewinn der Mischung ebenfalls verringert werden. Die Temperatur, bei der die Polymer-Lösungsmittel-Mischung aufgrund eines zu geringen Enthalpiegewinns nicht mehr stabil ist, ist die LCST.<sup>[56, 59, 60]</sup> Eine weitere Ursache für das Auftreten einer LCST kann in einer Änderung des Volumens einer Polymermischung begründet sein. Wird das Volumen einer Mischung durch das Lösen eines Polymers verringert, haben die Polymerketten ein geringeres freies Volumen in Lösung zur Verfügung als im entmischten Zustand. Mit steigender Temperatur nimmt allerdings die Kettenbeweglichkeit zu, weshalb es folglich zu einer Entmischung des Systems kommt.<sup>[56]</sup> Für ein tieferes Verständnis der möglichen Wechselwirkungen, die eine LCST oder UCST herbeiführen können, sei an dieser Stelle auf die einschlägige Fachliteratur verwiesen.<sup>[60-63]</sup>

Poly(*N*-isopropylacrylamid) (PNIPAM) und Poly(*N,N*-dimethylaminoethylmethacrylat) (PDMAEMA) zählen zu den bekanntesten Temperatur-responsiven Polymeren, die eine LCST aufweisen (**Abbildung 2**).<sup>[64-67]</sup> Beide Polymere verfügen über Stickstoffatome, welche in der Seitenkette integriert sind und zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen herangezogen werden können. Die LCST von PNIPAM kann im wässrigen Medium bei ca. 32 °C gefunden werden und ist aus diesem Grund insbesondere im physiologischen Anwendungsbereich von großem Interesse.<sup>[68, 69]</sup> Dahingegen liegt die LCST von PDMAEMA signifikant höher (ca. 50 °C bei neutralem pH-Wert),<sup>[64]</sup> wodurch spezifische Anwendungen bei höheren Temperaturen zugänglich werden.<sup>[70]</sup> Dies kann von besonderem Interesse sein, da PDMAEMA gleichzeitig eine pH-Responsivität aufweist und die Struktur und Eigenschaften somit zusätzlich durch die Anwesenheit von Säuren moduliert werden können. Darüber hinaus besitzt PDMAEMA eine UCST, die sich ebenfalls in Abhängigkeit des pH-Wertes, der sich im umgebenen Medium befindlichen Ionen oder durch in der Kette eingebaute Comonomere beeinflussen lässt.<sup>[65]</sup>

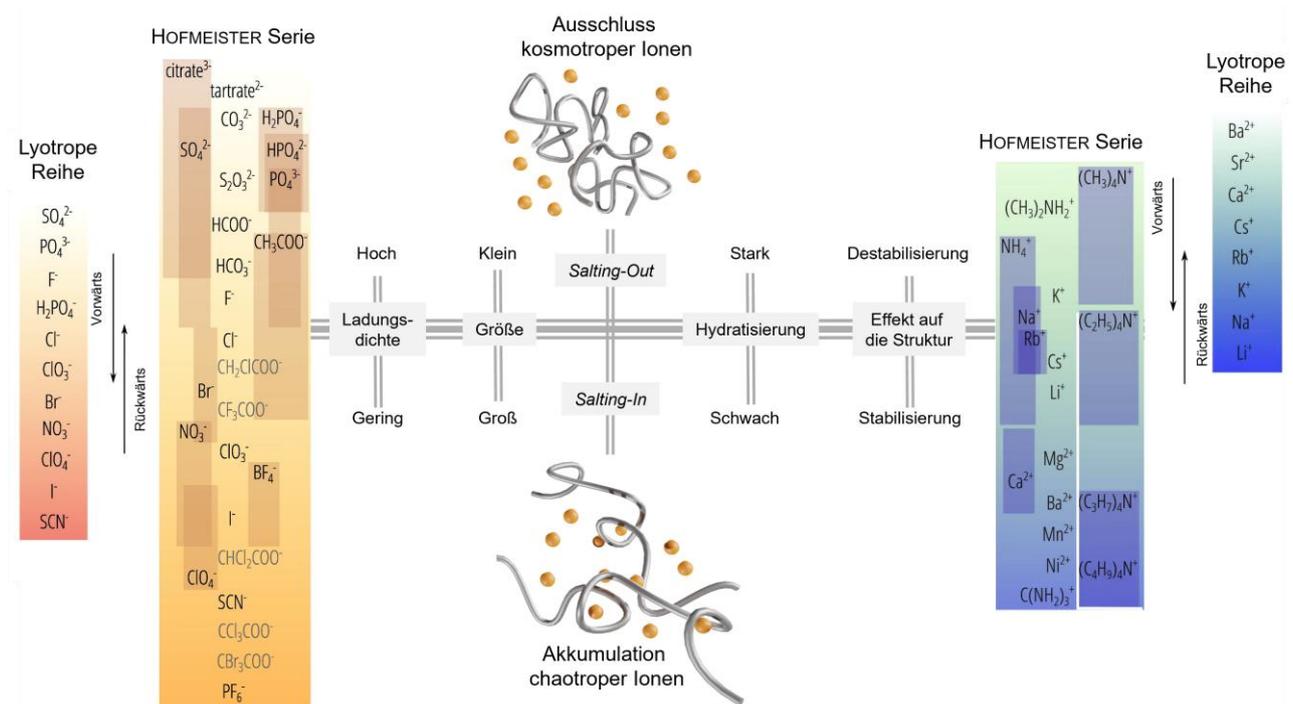
Der Einbau verschiedener Comonomere zur Regulation der thermischen Phasenübergangstemperatur ebnet im Allgemeinen den Weg für eine präzise Abstimmung der Eigenschaften im Hinblick auf die Anwendungen Temperatur-responsiver Polymere.<sup>[71]</sup> Werden beispielsweise hydrophobe Comonomere in das Polymer integriert, kollabieren die Polymerketten

bei niedrigeren Temperaturen, während hydrophile Comonomere die Phasenübergangstemperatur erhöhen.<sup>[72, 73]</sup>



**Abbildung 2:** a) Phasendiagramm Temperatur-responsiver Polymere, welches die LCST und die UCST anzeigt und b) Darstellung verschiedener Temperatur-responsiver Polymere: Poly(*N*-isopropylacrylamid) (PNIPAM),<sup>[74, 75]</sup> Poly(*N,N*-dimethylaminoethylmethacrylat) (PDMAEMA),<sup>[65]</sup> Poly(*N,N*-diethylacrylamid) (PDEAAM),<sup>[76]</sup> Poly(*N*-[2-(diethylamino)ethyl]acrylamid) (PDEAEM),<sup>[77]</sup> Poly[2-(*N*-morpholin)ethylmethacrylat] (PMEMA),<sup>[78]</sup> und Poly(*N*-vinylcaprolactam) (PNVCL).<sup>[79]</sup> Die Abbildung a) wurde in Anlehnung an die Literatur erstellt.<sup>[56]</sup>

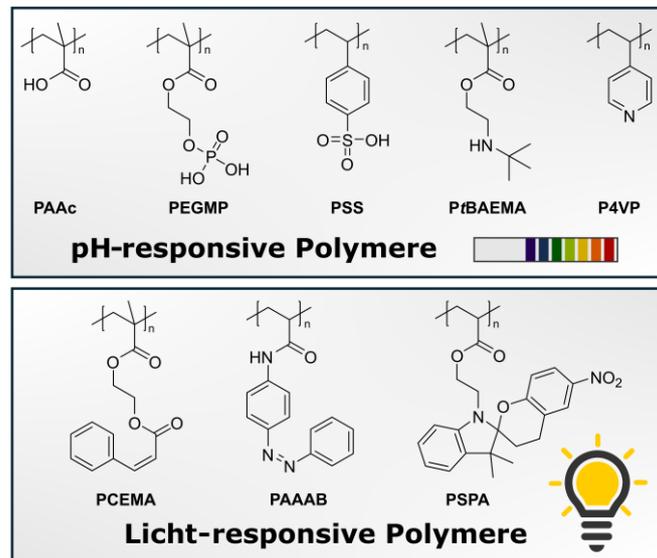
Des Weiteren wurde die Einflussnahme von Ionen auf das Temperatur-responsive Verhalten von Polymeren in der Literatur intensiv untersucht. Die Fähigkeit spezifischer Ionen, Einfluss zu nehmen, wird auf eine Änderung der Stabilität der Polymerstruktur in Lösung zurückgeführt und folgt hierbei dem Trend der HOFMEISTER-Serie.<sup>[80-83]</sup> Diese unterteilt Ionen in stark hydratisierte, sogenannte kosmotrope und schwach hydratisierte, chaotrope Ionen. Die kosmotropen Ionen weisen bei einer geringen Größe eine hohe Ladungsdichte auf und sind somit in der Lage, Wassermoleküle zu immobilisieren.<sup>[83]</sup> Diese starke Hydratisierung führt zu einer Abreicherung der Ionen aus dem Grenzflächenbereich zwischen dem Polymer und dem wässrigen Medium (*Salting-Out*-Effekt), was mit einer Zunahme der intramolekularen, hydrophoben Wechselwirkungen des Polymers einhergeht. Die destabilisierende Wirkung von Ionen auf die Polymerstrukturen in Lösung hat daher eine Verringerung der LCST zur Folge, während chaotrope Ionen auf der anderen Seite die LCST erhöhen können.<sup>[81, 84]</sup> Solche größeren, sperrigen Ionen mit einer niedrigen Ladungsdichte können die Wassermoleküle nicht binden, weshalb die hydrophoben Wechselwirkungen durch eine Akkumulation der Ionen zwischen Polymer und Wasser verringert werden (*Salting-In*-Effekt) und die Polymerstruktur in Lösung folglich eine höhere Stabilisierung erfährt.<sup>[83-85]</sup> Das Prinzip und die Einflussfaktoren der HOFMEISTER-Serie sind in der nachfolgenden **Abbildung 3** mit einer weitgehend akzeptierten Reihenfolge illustriert.



**Abbildung 3:** HOFMEISTER- und lyotrope Reihe von Anionen und Kationen in Wasser. Die Anordnung korreliert mit der am meisten akzeptierten Reihenfolge und die Balken zeigen die Positionsabweichungen in verschiedenen Veröffentlichungen. Die Ionen der lyotropen Reihe entsprechen der Definition nach VOET<sup>[86]</sup> und sind von der kleinsten zur größten lyotropen Zahl angeordnet. Teile der Abbildung wurden aus den Arbeiten von CRAIG *et al.* mit Genehmigung von Elsevier Ltd. (Copyright © 2016) entnommen<sup>[87, 88]</sup> und die Abbildung wurde in Anlehnung an die Literatur bearbeitet.<sup>[85]</sup>

Neben den Temperatur-responsiven Materialien stellen pH-responsive Polymere eine weitere eingehend analysierte Gruppe *Stimuli*-responsiver Polymere dar. Solche Polymere tragen schwache elektrolytische Gruppen, die in Abhängigkeit des umgebenden Mediums protoniert oder deprotoniert werden können. Die gängigsten Beispiele hierfür sind Carbonsäure- oder Aminogruppen.<sup>[89, 90]</sup> Werden Polymere mit Carbonsäuregruppen einem höheren pH-Wert ausgesetzt, führt die erhöhte Ladungsdichte durch die Deprotonierung zur COULOMB'SCHEN Abstoßung der gleichsinnigen Ladungen. Diese elektrostatische Abstoßung der Ladungen bewirkt eine Expansion der Kettenkonformation und hat daher eine Änderung des hydrodynamischen Volumens zur Folge. Auf der anderen Seite können beispielsweise Amin-haltige funktionelle Gruppen im sauren Medium protoniert werden, was zu einer Kettenausweitung bei niedrigen pH-Werten führt. Die Expansion der Polymerknäuel durch das Erzeugen von Ladungen geht in allen Fällen mit einer Änderung des osmotischen Druckes innerhalb der Kette einher, was eine Kondensation von Gegenionen nach sich ziehen kann. Vor diesem Hintergrund weisen pH-responsive Polymere analog zu Temperatur-responsiven Polymeren eine starke Abhängigkeit ihres Verhaltens von den im umgebenden Medium vorhandenen Ionen auf. Wird die äußere Ionenstärke erhöht, führt die steigende Abschirmung der elektrostatischen Wechselwirkungen zu einem Kollabieren der

Polymerketten.<sup>[90-92]</sup> In **Abbildung 4** sind einige solcher *Stimuli*-responsiven Polymere illustriert. Darüber hinaus sind Beispiele Licht-responsiver Polymere abgebildet, die im weiteren Verlauf des Kapitels diskutiert werden.



**Abbildung 4:** Ausgewählte Beispiele für pH- und Licht-responsive Polymere: Poly(acrylsäure) (PAAc), Poly(ethylenglycolmethacrylat-phosphat) (PEGMP), Poly(styrolsulfonsäure) (PSS), Poly[2-(*tert*-butylamino)ethylmethacrylat] (PtBAEMA), Poly(4-vinylpyridin) (P4VP),<sup>[89]</sup> Poly(2-cinnamoyloxyethylmethacrylat) (PCEMA),<sup>[93]</sup> Poly(4-(acryloylamino)azobenzol) (PAAAB),<sup>[94]</sup> und Poly(spiropyranacrylat) (PSPA).<sup>[95]</sup>

Bedingt durch diese vielfältigen Wechselwirkungen stellen die schaltbaren Materialien eine attraktive Plattform für zahlreiche Anwendungsgebiete dar, von denen Methoden zur Verabreichung von Wirkstoffen (engl. *Drug Delivery*) aufgrund einer hohen gesellschaftlichen Relevanz in den Fokus rückten.<sup>[96-98]</sup> So werden beispielsweise anionische Polyelektrolyt-Hydrogele aufgrund ihrer magensaftresistenten Eigenschaften für den Transport von Medikamenten im Magen-Darm-Trakt eingesetzt. In der sauren Umgebung des Magens liegen die Polymere kollabiert vor, weshalb eine Abgabe der Medikamente effektiv verhindert werden kann. Bei höheren pH-Werten hingegen führt eine Quellung der Hydrogele zur kontrollierten Freisetzung der Arzneimittel.<sup>[99, 100]</sup> Des Weiteren erlaubt eine präzise Einstellung des pH-Werts die selektive Freisetzung von Pharmazeutika in tumorartigem Gewebe, welches mit einem pH-Wert von ca. 6,5 – 7,0 einen geringeren Wert im Vergleich zu natürlichem Gewebe (pH = 7,4) aufweist. Für solche Studien kommen insbesondere Poly( $\beta$ -aminoester) oder Imidazol-haltige Polymere zum Einsatz, da diese eine effiziente zelluläre Arzneimittelaufnahme in Tumoren ermöglichen.<sup>[101-103]</sup>

Abgesehen von Anwendungen im medizinischen Bereich sind pH-responsive Polymersysteme indes auch in der Katalyse, als Membranen oder als Sensoren zu finden.<sup>[104-107]</sup> Zum Beispiel konnten ZHOU *et al.* asymmetrische, mehrschichtige Hydrogelaktoren auf Basis von PDMAEMA herstellen, die

sowohl mittels pH-Wert und Ionenstärke als auch durch Temperaturänderungen komplexen Formveränderungen unterliegen konnten. Derartige intelligente Hydrogelaktoren gehören zu den vielversprechendsten Materialien in der Sensorik, der Regelungstechnik oder der Mikrosystemtechnik.<sup>[108]</sup>

Darüber hinaus existiert eine Vielzahl an anderen *Stimuli*-responsiven Systemen, die das Forschungsfeld der *smarten* Materialien erheblich erweitert haben. Eine dieser Gruppen sind die Licht-responsiven Materialien, welche durch die Bestrahlung mit Licht eine Änderung der Eigenschaften auf molekularer Ebene eingehen können. Im Gegensatz zu einer Mehrzahl der *Stimuli*-responsiven Systeme geht diese Photoschaltbarkeit nicht mit einer Diffusionslimitierung und folglich nicht mit einer Verzögerung der molekularen Änderungen einher. Überdies kann Licht spezifischer Wellenlänge und Intensität sehr präzise sowie mit einer hohen zeitlichen und räumlichen Auflösung reguliert werden.<sup>[109-111]</sup> Die photoinduzierte Schaltbarkeit zwischen zwei Zuständen begründet dabei eine Änderung physikalischer und chemischer Eigenschaften wie der Polarität, der Farbigkeit oder des Lösungsverhaltens der Materialien. Zu den klassischen Vertretern von Struktureinheiten, welche in Polymere integriert werden, gehören beispielsweise Azobenzole, Diarylethene, Stilbene oder Spiropyrane.<sup>[110, 112-114]</sup> Die am stärksten untersuchte Gruppe stellt die Strukturklasse der Azobenzole dar, die durch Einstrahlen von Licht der Wellenlänge 350 nm bzw. 420 nm reversibel zwischen einem *E*- und einem *Z*-ständigen Isomer photoschaltbar sind. Dadurch ergeben sich Änderungen im Schmelzverhalten oder der Löslichkeit, was beispielsweise zur reversiblen Schaltung von Polymernetzwerken verwendet wird.<sup>[115-117]</sup> Spiropyrane sind darüber hinaus interessant, da sie zum einen thermisch relaxieren können und zum anderen nicht nur einer strukturellen Veränderung unterliegen, sondern gleichzeitig zwischen einem neutralen und einem zwitterionischen Zustand geschaltet werden können.<sup>[110, 118-120]</sup> Dies ermöglicht die reversible Änderung von Oberflächenpolaritäten und findet zum Beispiel in rezyklierbaren Klebstoffen Anwendung.<sup>[111]</sup> Eine alternative Klasse *Stimuli*-responsiver Polymere, die eine schnelle und diffusionsunabhängige Schaltbarkeit der Eigenschaften erlaubt, sind die Redox-responsiven Materialien. Aufgrund des besonderen Stellenwerts dieser Materialklasse in der vorliegenden Arbeit, werden in den nachfolgenden Kapiteln die theoretischen Hintergründe und Anwendungen detailliert beschrieben, wobei organische redoxaktive Polymere den Auftaktschritt bilden.

#### 4.1.1 Organische redoxaktive Polymere

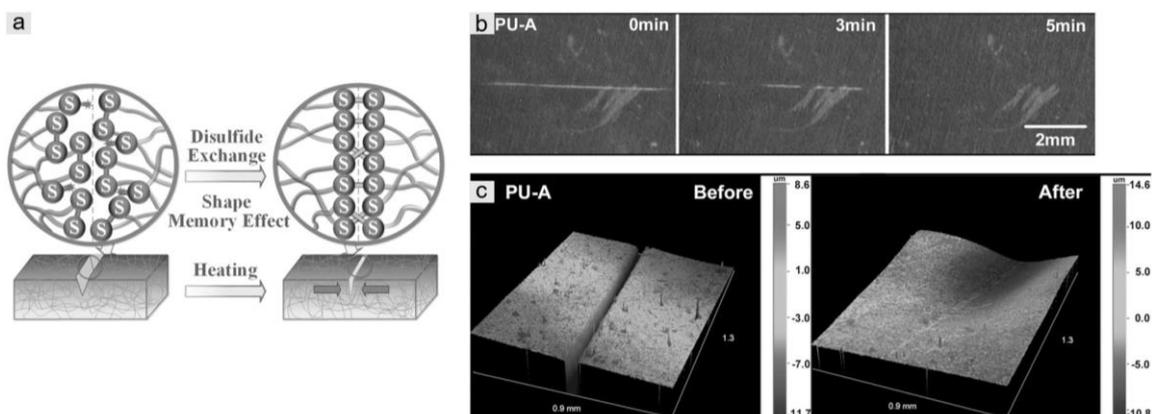
Nachhaltige und Energie-basierte Ressourcen haben in den letzten Jahren gesteigertes Interesse erfahren, welches von Polymer-basierten Systemen, die Elektronen (reversibel) aufnehmen und

abgeben können, erfüllt werden kann. Diese Polymere können sowohl nasschemisch durch Redoxreagenzien als auch über das Anlegen eines elektrischen Potentials geschaltet werden. Die durch den Reiz induzierten Redoxprozesse bewirken signifikante Änderungen der Eigenschaften auf molekularer und makroskopischer Ebene, welche auf das Einführen von Ladungen innerhalb der Kette zurückzuführen sind. Dadurch können beispielsweise die Polarität der Materialien und somit das Löslichkeits- und Quellverhalten gezielt gesteuert werden. Für die auf molekularer Ebene stattfindenden Prozesse wird an dieser Stelle auf das vorangegangene Kapitel 4.1 verwiesen, in dem diese im Rahmen der pH-responsiven Polymere beschrieben wurden.

In dem Bereich der elektrochemisch adressierbaren Polymere ergeben sich weitreichende Anwendungsfelder, wobei der Sektor der Energiewirtschaft eine bedeutende Rolle einnimmt. Inspiriert durch Polymer-basierte Materialien, welche durch ein konjugiertes  $\pi$ -Elektronensystem innerhalb des Polymerrückgrates eine intrinsische Leitfähigkeit aufweisen, forschen Wissenschaftler und Wissenschaftlerinnen auf diesem interdisziplinären Themenfeld.<sup>[121, 122]</sup> Bereits im Jahr 1834, noch bevor H. STAUDINGER die Existenz von Polymeren als langkettige Moleküle aufklären konnte, wurde mit Polyanilin das erste synthetische, intrinsisch leitfähige Polymer präpariert.<sup>[122, 123]</sup> Die Aufklärung der molekularen Struktur und des elektrischen Verhaltens folgte allerdings erst im 20. Jahrhundert und ebnete den Weg zu einer Vielzahl weiterer elektrisch leitfähiger Polymere. Noch heute vertritt Polyanilin eines der wichtigsten kommerziell verfügbaren Polymere dieser Substanzklasse und es wird beispielsweise in optischen pH-Sensoren, biomedizinischen Anwendungen, elektronischen Bauteilen zur Datenspeicherung oder als Anodenmaterial in Batterien eingesetzt.<sup>[122, 124-126]</sup> Ein enormer Vorteil der Polyanilin-basierten Materialien liegt dabei in der hohen Stabilität, speziellen optischen Eigenschaften und einer regulierbaren Leitfähigkeit. Letztere ist auf die verschiedenen Oxidations- und Reduktionsformen zurückzuführen, denn Polyanilin kann vollständig reduziert (*Leukoemeraldine*), vollständig oxidiert (*Pernigraniline*) oder teilweise oxidiert und reduziert (*Emeraldine*) vorliegen. Während im mäßig oxidierten Zustand eine Leitfähigkeit von  $10 - 30 \text{ s cm}^{-1}$  beobachtet wird, stellt es im vollständig oxidierten Zustand einen Isolator dar. Die exakte Leitfähigkeit der unterschiedlichen Formen hängt hierbei unter anderem von der verwendeten Synthesemethode und den Synthesebedingungen ab.<sup>[121, 127]</sup> Abgesehen von Polyanilin stellen insbesondere Polypyrrol, Polythiophen und Polyacetylen ausführlich analysierte und angewendete Polymere mit intrinsischer Leitfähigkeit durch ein konjugiertes  $\pi$ -Elektronensystem dar.<sup>[121, 128]</sup>

Neben diesen leitfähigen Materialien haben sich zudem viele weitere redoxaktive Polymere mit anderen Strukturelementen etabliert. Ein Beispiel wird durch schwefelorganische Verbindungen auf der Basis von Polysulfidgruppen oder Disulfidbrücken vertreten. Aufgrund der geringen Dissoziationsenergie von Disulfiden in einer Größenordnung von ca.  $60 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  können diese leicht gespalten werden, weshalb klassischerweise von dynamischen kovalenten Bindungen gesprochen

wird. Dies eröffnet sowohl die Möglichkeit der erneuten reversiblen Bindungsknüpfung als auch die Ausbildung neuer Bindungen.<sup>[129]</sup> Zur Spaltung der Sulfidbrücken kann eine Vielzahl von externen Reizen wie beispielsweise Licht, Temperatur (ca. 60 – 80 °C), mechanischer Stress oder chemische Reagenzien verwendet werden. Am häufigsten geht der Mechanismus jedoch auf Redoxreaktionen zurück, die eine Aufspaltung durch Reduktion der Disulfide und eine erneute Bindungsknüpfung durch Oxidation der Thiole gestatten. Vor diesem Hintergrund haben solche Materialien ein großes Interesse in biomedizinischen Anwendungen, wie dem Wirkstofftransport, entfacht.<sup>[129-132]</sup> In diesem Forschungsfeld werden beispielsweise Polymernizellen zur Tumorbehandlung eingesetzt, welche über Disulfidbrücken vernetzt sind und in deren Mizellkern Wirkstoffe eingeschlossen werden können. Während die Vernetzungspunkte eine vorzeitige Freisetzung der Arzneimittel verhindern, werden die Disulfide in malignen Tumorzellen aufgrund des in diesem Gewebetyp vorherrschenden hohen Gehalts an Reduktionsmittel aufgebrochen. Eine gezielte und schnelle Freisetzung der Wirkstoffe ist die Folge, durch die zum Beispiel wachstumshemmende Medikamente lokal eingebracht werden konnten ohne in die systemische Zirkulation des Körpers zu gelangen.<sup>[133]</sup> Des Weiteren sind Disulfidbrücken schwerpunktmäßig in sogenannten selbstheilenden Materialien zu finden, in denen die Oxidation von Thiolgruppen zur erneuten Vernetzung polymerer Materialien führt.<sup>[134]</sup> Besonders effiziente Materialregenerationen werden beobachtet, wenn die Polymere sowohl einen Formgedächtniseffekt als auch Disulfidbrücken besitzen. XU *et al.* kombinierten beide Effekte in einem Polyurethanmaterial, dessen Weichsegment eine Glasübergangstemperatur  $T_g$  von -55 °C und eine Schmelztemperatur  $T_m$  von 33 °C aufwies. Der Formgedächtniseffekt, welcher beim Erwärmen des Materials auf 80 °C auftritt, wurde in Kombination mit der Oxidation der Thiolgruppen zur Selbstheilung des Materials verwendet (**Abbildung 5**).<sup>[135]</sup>



**Abbildung 5:** a) Schematische Darstellung des Selbstheilungsprozesses durch die Kombination von Disulfidbrücken und dem Formgedächtniseffekt, b) mikroskopische Aufnahmen, die den Heilungsprozess eines Risses in einem Polyurethanmaterial bei 80 °C zeigen und c) mikroskopische Analyse der Oberfläche vor und nach der Ausheilung. Die Abbildungen wurden mit Genehmigung von *John Wiley and Sons* (Copyright © 2016) übernommen.<sup>[135]</sup>

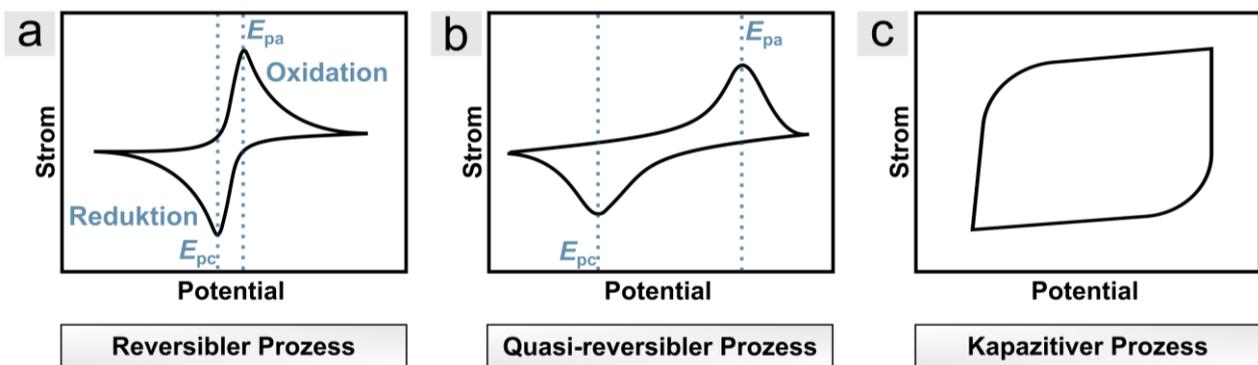
Aufgrund der reversiblen Redoxreaktion wurden zudem zahlreiche Studien zur Anwendung in elektrochemischen Bauelementen durchgeführt. Bereits Ende des 20. Jahrhunderts konnten Hauptkettenpolymere der allgemeinen Struktur  $(-SRS-)_n$  in Festkörper- und Dünnschicht-Batterien eingesetzt werden. Der dahinterliegende Mechanismus beruht auf einer reversiblen Depolymerisation der Polymere während des Entladungszyklus, bei der die korrespondierenden Dithiolatanionen gebildet werden. Im Laufe des Ladezyklus kommt es zu einer erneuten Polymerisation durch die Oxidation der Monomeranionen. Allerdings zeigte eine geringe Effizienz dieses Repolymerisationsprozesses schon früh die Notwendigkeit weiterer Mechanismen auf.<sup>[136-138]</sup> Die Modifizierung von intrinsisch leitfähigen Polymeren, wie Polyanilin oder Polypyrrol, mit Disulfidbrücken in der Seitenkette begründete daraufhin eine deutliche Verbesserung der Anwendbarkeit als Kathodenmaterialien in organischen Batterien.<sup>[139, 140]</sup> GROCKE *et al.* demonstrierten kürzlich ein Beispiel, in dem die Verwendung von Polymermikropartikeln mit eingebauten Disulfidbrücken eine verbesserte elektrochemische Reversibilität im Vergleich zu den niedermolekularen Derivaten aufwies. Eine starke Abhängigkeit der spezifischen Kapazität von der Partikelgröße wurde beobachtet und konnte auf den räumlichen Einschluss der polymergepfropften Disulfide zurückgeführt werden.<sup>[141]</sup>

Durch das Bestreben, redoxaktive Polymere in Energie-basierten Bauelementen einzusetzen, haben in den letzten Jahren vermehrt redoxaktive polymere Verbindungen, die eine Carbonylgruppen enthalten, Aufmerksamkeit erlangt. Zu den bekanntesten Vertretern dieser Klasse zählen konjugierte Carboxylate, Polyimine, Chinone und Chinon-Derivate. Letztere können durch einen (meist) Zwei-Elektronen-Reduktionsprozess in die korrespondierenden Dihydroxyderivate überführt werden.<sup>[142, 143]</sup> Die thermodynamische Triebkraft dieser Reaktion ist eine Aromatisierung des Systems, wobei die Art der Ladungsstabilisierung eine Einteilung der Verbindungen in verschiedene Klassen erlaubt. Unterschieden wird zwischen Verbindungen, die (i) durch eine vicinale Carbonylgruppe stabile Enolate aufgrund eines benachbarten aromatischen Systems bilden können, (ii) aromatische Carbonylderivate, deren negative Ladung durch Delokalisation im aromatischen Kern verteilt wird und (iii) Verbindungen mit Chinonsubstrukturen, deren stabilisierende Kraft einzig aus der Bildung eines zusätzlichen aromatischen Systems besteht.<sup>[142]</sup> Die Mehrzahl organischer Carbonylverbindungen, die im Rahmen von Batterieanwendungen evaluiert wurden, besitzen den Vorteil einer ausgezeichneten Reversibilität der elektrochemischen Adressierbarkeit bei niedrigen Potentialen. Zusätzlich können aufgrund der geringen molekularen Massen der organischen Polymere pro möglichem Elektronenübertrag hohe Ladungsdichten erzeugt werden. Ein stabiles Lade- und Entladeverhalten präsentiert die Materialien als vielversprechende Verbindungen für den Einsatz in Batterien, wobei die aktuellen Entwicklungen für kommerzielle Anwendungen noch am Anfang stehen.<sup>[33, 142]</sup>

Eine intensiver untersuchte Klasse der redoxaktiven Polymere stellen Verbindungen dar, die dazu in der Lage sind, reversibel kinetisch stabile, sogenannte persistente Radikale zu erzeugen.<sup>[128]</sup> Nitroxidradikale haben sich in diesem Bereich aufgrund ihrer bemerkenswerten elektrochemischen Eigenschaften als hervorragende Kandidaten erwiesen, denn die Abwesenheit von  $\alpha$ -H-Atomen verhindert Disproportionierungsreaktionen und bietet somit eine hohe Stabilität der Verbindungen. Bei der Oxidation reagieren die Nitroxidradikale zu Oxoammoniumkationen, die unter Umgebungsbedingungen eine hohe Stabilität aufweisen. Dabei bildet sich reversibel ein Redoxpaar, bestehend aus  $R_2NO\cdot$  und  $R_2N^+=O$ , während bei der Reduktion ein Aminoxylanion  $R_2N-O^-$  entsteht, welches in der Gegenwart protischer Verunreinigungen irreversibel zum Hydroxylamin  $R_2N-OH$  reagieren kann.<sup>[144]</sup> Das Potential des Redoxprozesses weist eine Abhängigkeit von der Nitroxidstruktur auf, weshalb ein gezieltes Design auf molekularer Ebene eine präzise Anpassung an die beabsichtigten Anwendungen erlaubt. So besitzt 1,1,3,3-Tetramethylisindolin-2-oxyl(sideline) (TMIO) beispielsweise im unsubstituierten Zustand ein geringeres Oxidationspotential als 2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxid (TEMPO). Ein Trend kann in Abhängigkeit der Flexibilität der Ringstruktur beobachtet werden, die sich unmittelbar auf mögliche Änderungen des Bindungswinkels und der Bindungslängen während der Redoxreaktion auswirkt. Gleichmaßen können die Substituenten und die Substitutionsposition das Potentialfenster des Elektronentransfers beeinflussen.<sup>[144-146]</sup> Lateral gebundene elektronenschiebende Substituenten wie Amino- oder Hydroxylgruppen in 4-Position erhöhen das Potential, während elektronenziehende Gruppen das Redoxpotential verringern.<sup>[147]</sup> Die Evaluationen polymerer Materialien fokussieren sich in der Mehrzahl der Studien auf TEMPO-Derivate, was nicht zuletzt an der guten Verfügbarkeit und der enormen Stabilität liegt. (Meth)Acrylate, Norborene, Ethylenoxide oder Styrolerivate sind hierbei als gängige Rückgratstrukturen zu finden.<sup>[148]</sup> Im Vergleich zu ihren niedermolekularen Pendants weisen Nitroxid-Radikal-Polymere (NRP) dabei ein unterschiedliches elektrochemisches Verhalten auf, welches auf die Polymerrückgratstrukturen zurückzuführen ist und eine gezielte Anpassung der gewünschten Eigenschaften ebenfalls durch die Wahl des Monomers ermöglicht.<sup>[144]</sup> Durch das hohe Oxidationspotential von NRP werden, wie eingangs erwähnt, vielfach Anwendungen in Batterien als Kathodenmaterial angestrebt, wobei als Anoden häufig Metalle wie Lithium oder Natrium verwendet werden.<sup>[144, 149]</sup> Zusätzlich gelang es JANOSCHKA *et al.* 2015 erstmalig die Anwendung in Redox-Flussbatterien (*Redox-Flow-Battery*, RFB) aufzuzeigen.<sup>[150]</sup>

Eine der größten Herausforderungen im Bereich der Redox-responsiven Polymere liegt in der Charakterisierung der Materialien. Neben den klassischen Polymer-basierten Charakterisierungsmethoden stehen dabei elektrochemische Analysen im Vordergrund. Eine weit verbreitete Methode stellt die Cyclovoltammetrie dar, welche eine schnelle und zuverlässige Evaluation des Redoxverhaltens in Abhängigkeit des Potentials zulässt. Bei dieser Methode wird das

Potential an einer Arbeitselektrode mit einer festgelegten Vorschubgeschwindigkeit zyklisch variiert und dabei wird der Stromverlauf detektiert.<sup>[151, 152]</sup> Die Ober- und Untergrenze des angelegten Potentials werden durch verschiedene Parameter wie die eingesetzte Elektrolytlösung, Elektrodenmaterialien und das zu analysierende Material bestimmt. Eine Auftragung des gemessenen Stroms gegen das Potential gestattet schlussendlich eine Aussage über die Art der elektrochemischen Prozesse an der Elektrode.<sup>[153]</sup> So wird bei klassischen Kohlenstoffmaterialien, aufgrund der Bildung einer elektrochemischen Doppelschicht an der Elektrode, kapazitiver Strom detektiert, während bei Redoxprozessen die Untersuchung des FARADAY'SCHEN Stroms im Mittelpunkt steht.<sup>[154]</sup> **Abbildung 6** illustriert schematisch die Kurvenverläufe typischer Cyclovoltammogramme.



**Abbildung 6:** Schematische Darstellung typischer Cyclovoltammogramme in Anlehnung an die Literatur.<sup>[151, 154]</sup> Dargestellt sind hierbei ein a) reversibler Prozess, b) quasi-reversibler Prozess und c) kapazitiver Prozess.

Der Ladungsdurchtritt zwischen der Elektrode und dem redoxaktiven Analyt lässt sich im Cyclovoltammogramm in Form von Stromspitzen erkennen, die eine Folge der Verarmung an redoxreaktiver Komponenten an der Elektrodenoberfläche darstellen und im einfachsten Fall eines ungehemmten Ladungsdurchtritts mit Hilfe der NERNST-Gleichung (**Gleichung 1**) berechnet werden können. Die NERNST-Gleichung beschreibt hierbei das Potential  $E$  einer elektrochemischen Zelle in Abhängigkeit des Standardpotentials  $E^0$  einer Komponente und der relativen Aktivität  $a$  eines reduzierten (*Red*) und oxidierten (*Ox*) Analyten im Gleichgewicht mit  $n$  als Anzahl der Elektronen, die während des Redoxprozesses übertragen werden,  $F$  der FARADAY'SCHEN Konstante,  $R$  der idealen Gaskonstante und  $T$  der Temperatur.<sup>[155]</sup>

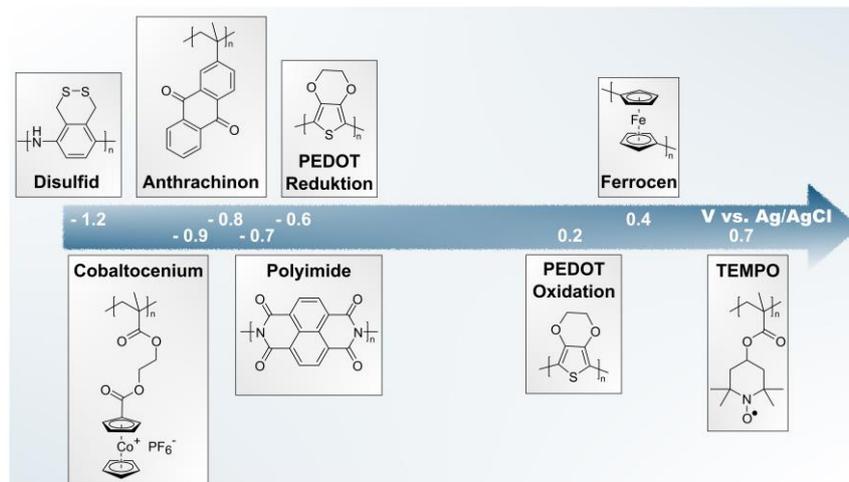
$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(Ox)}{a(Red)} \quad (\text{Gl. 1})$$

Die Stromspitzen der Oxidation und Reduktion weisen im Fall einer vollständig chemisch und elektrochemisch reversiblen Redoxreaktion bei 25 °C einen Abstand von  $57/n$  mV auf.<sup>[153, 155]</sup> Bei einer

chemischen Reversibilität sind keine chemischen Folgereaktionen, wie beispielsweise Zersetzungsreaktionen, zu beobachten, wohingegen sich die elektrochemische Reversibilität auf den kinetischen Prozess des Elektronentransfers zwischen der Arbeitselektrode und dem Analyten bezieht. So hat eine geringe Energiebarriere des Elektronentransfers bei jeglicher Änderung des angelegten Potentials eine sofortige Equilibrierung des Systems im NERNST'SCHEN Gleichgewicht zur Folge. In diesem Fall wird von reversibel adressierbaren Materialien gesprochen. Auf der anderen Seite führt ein langsamer Elektronentransfer, basierend auf einer höheren Energiebarriere, zu einem Auseinanderdriften der Stromspitzen (**Abbildung 6b**), da höhere/niedrigere Potentiale für die Oxidation/Reduktion notwendig sind. Neben der Kinetik des Redoxprozesses ist das erhaltene Cyclovoltammogramm im Wesentlichen von der angelegten Vorschubgeschwindigkeit abhängig, denn hohe Geschwindigkeiten führen zu einer Verringerung der Diffusionsschicht und somit zu höheren Strömen.<sup>[155, 156]</sup> Aus diesem Grund wird eine Variation der Vorschubgeschwindigkeit häufig für eine Charakterisierung der Diffusionsabhängigkeit des Prozesses und eine Bestimmung des Diffusionskoeffizienten durchgeführt.<sup>[157]</sup> Beschrieben wird dies durch die RANDLES-ŠEVČÍK-Gleichung (**Gleichung 2**) wobei  $I_p$  der Spitzenstrom,  $C_0$  die Konzentration des elektroaktiven Analyts,  $n$  die Elektronenstöchiometrie,  $A$  die Elektrodenfläche,  $D_0$  der Diffusionskoeffizient und  $v$  die Vorschubgeschwindigkeit ist. Ein chemisch reversibler Prozess zeichnet sich dabei durch eine lineare Abhängigkeit des Spitzenstroms von der Quadratwurzel der Vorschubgeschwindigkeit aus.<sup>[158, 159]</sup>

$$I_p = (2.69 \cdot 10^5) C_0 n^{\frac{3}{2}} A \sqrt{D_0} \sqrt{v} \quad (\text{Bei } 25 \text{ }^\circ\text{C}) \quad (\text{Gl. 2})$$

Darüber hinaus existieren viele weitere Faktoren, die Einfluss auf das resultierende Cyclovoltammogramm besitzen und bei einer Analyse berücksichtigt werden müssen. So spielen insbesondere die Probenpräparation sowie das Hinzufügen von Additiven wie Bindern oder weiterer leitfähiger Komponenten zu dem Analyten, die Wahl des verwendeten Elektrolyten, die Elektrodenmaterialien, die Temperatur während des Experiments oder die Bauweise der elektrochemischen Zelle eine signifikante Rolle.<sup>[151, 160]</sup> In Abhängigkeit von diesen Faktoren kann beispielsweise das Redoxpotential von Polymeren leichte Verschiebungen aufweisen. Die Relevanz der Redoxpotentiale wird hierbei in Anwendungsbereichen wie Batterien deutlich, in denen die Potentialdifferenz zwischen Anode und Kathode die Spannung der Batterie bezogen auf die gespeicherte elektrische Energie bestimmt.<sup>[151]</sup> Typische Redoxpotentialwerte, die in der Cyclovoltammetrie bei Polymeren beobachtet werden, sind in **Abbildung 7** dargestellt.



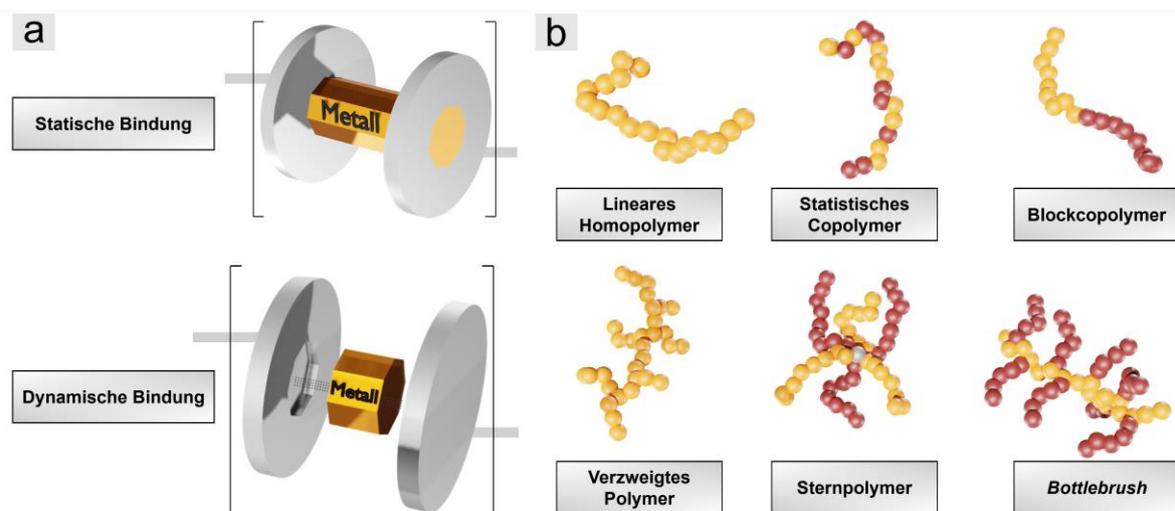
**Abbildung 7:** Redoxpotentialwerte gegen eine Ag/AgCl-Referenzelektrode für gängige Redoxpaare, die in der Polymerchemie verwendet werden. Die Abbildung wurde in Anlehnung an die Literatur angefertigt.<sup>[151]</sup>

Eine besonders hohe Stabilität des Redoxpotentials weisen Eisen-haltige Verbindungen auf der Basis von Bis( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)eisen (Ferrocen) auf, die eine Kombination aus organischen Liganden und dem anorganischen Zentralmetallatom darstellen. Infolge der hohen Potentialstabilität sowie Reversibilität und Reproduzierbarkeit von Ferrocen-basierten Messungen findet die Verbindung in der Cyclovoltammetrie häufig als Referenzmaterial Verwendung.<sup>[161-163]</sup> Vor diesem Hintergrund haben sich Polymere, die eine Kombination aus anorganischen und organischen Komponenten aufweisen, ebenfalls in vielen elektrochemischen Anwendungen niedergeschlagen. Da solche Polymere im Rahmen dieser Arbeit von großer Relevanz sind, werden die chemischen Grundlagen und die Eigenschaften im nachfolgenden Kapitel eingehend diskutiert.

## 4.2 Die besondere Materialklasse der Metallopolymere

Metall-haltige Polymere rückten in der jüngsten Vergangenheit verstärkt in den Fokus der Forschung, da sie die einzigartigen Eigenschaften Metall-basierter Materialien mit denen von Polymeren verknüpfen. So vereinen Metallopolymere einerseits die optischen, magnetischen, katalytischen, elektronischen oder Redox-basierten Eigenschaften der Metalle und andererseits die gute Verarbeitbarkeit und die mechanische Flexibilität von klassischen Polymeren.<sup>[164]</sup> Infolgedessen wurde eine Vielzahl unterschiedlicher Konzepte zur Integration von Metallen in Polymere untersucht, die sich von dynamisch gebundenen bis zu statisch gebundenen Metallen erstrecken.<sup>[165, 166]</sup> Die dynamisch gebundenen Metallopolymere weisen dabei zum Beispiel nicht-kovalente

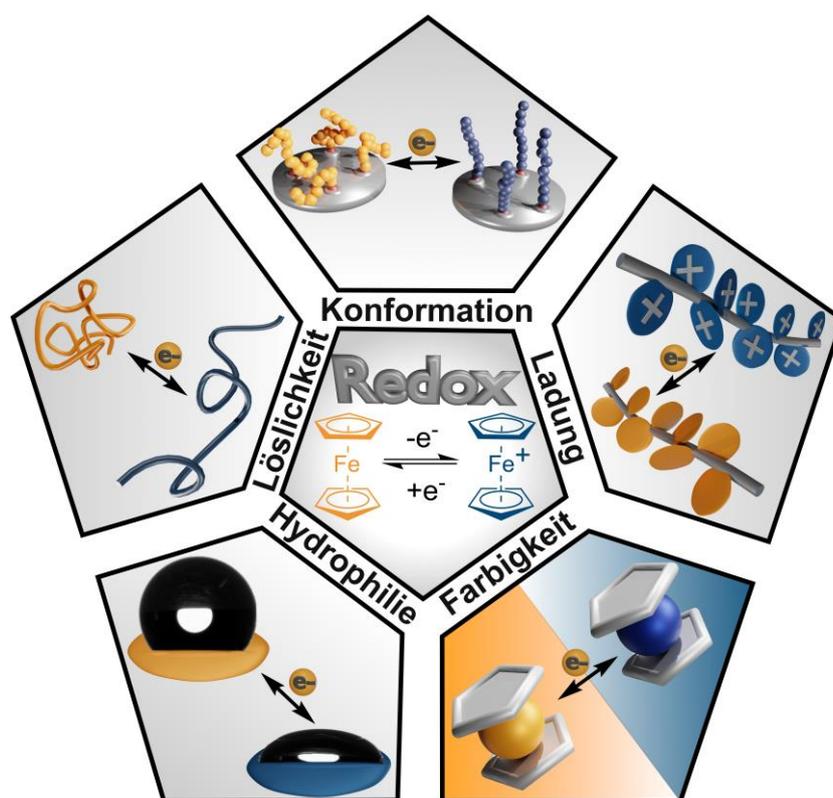
Koordinationswechselwirkungen auf, die eine reversible Bindung zugänglich machen.<sup>[167, 168]</sup> Dem stehen Polymere mit irreversibel eingebundenen Metallen gegenüber, die eine höhere Stabilität besitzen und im Rahmen dieser Arbeit ausführlich betrachtet werden. Neben der Natur der Bindung selbst zeigt sich die Diversität der Metallopolymere darüber hinaus an den möglichen Strukturen, die mit den Polymeren realisiert werden können. Dabei wurden abseits der linearen Polymere unter anderem verzweigte, bürstenförmige, sternförmige oder dendritische Polymere bereits erschlossen (**Abbildung 8**).<sup>[169-172]</sup>



**Abbildung 8:** a) Schematische Darstellung der statischen und dynamischen Bindungen von Metallopolymere und b) exemplarische Auswahl möglicher Polymerstrukturen.

Im Forschungsgebiet der Metallopolymere lassen sich zahlreiche Metallzentren, die in Polymere integriert wurden, in der Literatur finden. Die Variationsmöglichkeiten reichen an dieser Stelle von Hauptgruppen- und Übergangsmetallen bis hin zu Lanthanoiden. Der Einbau von Iridium bot beispielsweise aufgrund einer hohen Lumineszenz-Effizienz und einer kurzen Phosphoreszenz-Lebensdauer eine deutliche Optimierung im Bereich organischer Emittoren zur Herstellung von organischen Leuchtdioden (engl. *Organic Light-Emitting Diode*, OLED).<sup>[165, 173]</sup> Metallopolymere auf der Basis von Terbium und Europium wurden für temperatursensitive Chamäleon-Luminophore verwendet.<sup>[174]</sup> Unabhängig von der Diversität an möglichen Metallen und Aufbauten stellen jedoch die Metallocen-basierten Polymere eine der wichtigsten Gruppen des Bereichs dar. Solche Metallocene besitzen ein zentrales Metallatom, welches von zwei Cyclopentadienylringen oder -derivaten als Liganden umgeben ist. Eine außerordentliche Rolle spielt hierbei Ferrocen, welches ein Eisenatom als Zentralmetall aufweist und sich durch eine auffallend hohe chemische und thermische Stabilität, einer leichten Funktionalisierbarkeit infolge einer hohen Reaktivität und einer guten Verfügbarkeit auszeichnet. Die außergewöhnlichen Eigenschaften von Ferrocen(derivaten)

bewirken insbesondere in Polymeren erstaunliche Effekte, denn die Redoxprozesse des Eisens gestatten durch die Oxidation von  $\text{Fe}^{\text{II}}$  (Ferrocen) zu  $\text{Fe}^{\text{III}}$  (Ferrocenium) sowohl eine Farbänderung von Orange zu Blau als auch die Einführung von positiven Ladungen in die metallorganischen Polymerketten. Letzteres verursacht einerseits eine erhebliche Änderung der Solvatationstendenz von Polymeren und andererseits eine Änderung der molekularen Polymerstruktur. So weisen die hydrophilen Ferroceniumpolymere typische polyelektrolytische Eigenschaften auf und liegen in polaren Medien in einer gequollenen oder gestreckten Form vor, wohingegen die Ferrocenpolymere im hydrophoben Zustand eine kollabierte, geknäuelte Konformation einnehmen.<sup>[41, 175]</sup> **Abbildung 9** fasst die unterschiedlichen Einflüsse des oxidativen Schaltprozesses, die bei Ferrocen-basierten Polymeren beobachtet werden können, zusammen.



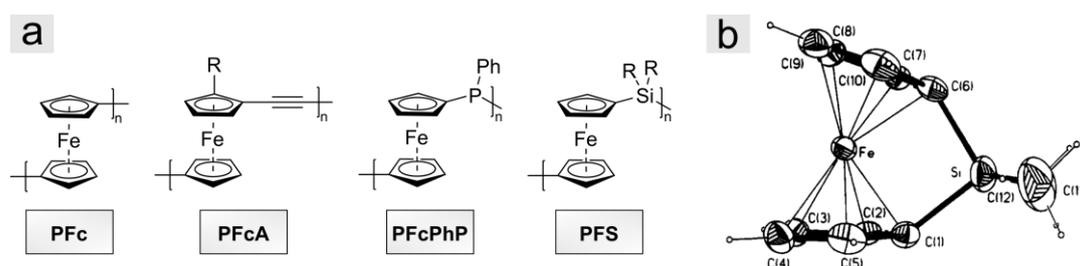
**Abbildung 9:** Redox-Responsivität von Ferrocenpolymeren und die damit einhergehenden Änderungen der Eigenschaften.

Die immensen Änderungen der Eigenschaften in Kombination mit einer schnellen, reversiblen und einfach zugänglichen Schaltbarkeit fördern die heutige Popularität dieser Polymerklasse. Den Anfang nahm dies mit der Entdeckung von Ferrocen 1951 durch KEALEY und PAUSON<sup>[176, 177]</sup> und der ein Jahr später folgenden Aufklärung der Molekülstruktur mithilfe der Röntgenkristallographie durch WILKINSON und FISCHER.<sup>[178-180]</sup> Beide erhielten 1973 den Nobelpreis für ihre bahnbrechenden Arbeiten zu diesen sogenannten Sandwichkomplexen.<sup>[181]</sup> Während die Struktur der Metallocene heute

allgemein verstanden ist, konzentrieren sich aktuelle Forschungen auf das Verständnis der Beziehungen zwischen chemischer und elektronischer Struktur in Derivaten sowie deren Veränderungen durch Oxidations- und Reduktionsprozesse. Dabei können signifikante Unterschiede für die Anwendbarkeit beobachtet werden, was die enorme Bedeutung des molekularen Verständnisses für die Entwicklung von modernen, leistungsstarken Materialien verdeutlicht.<sup>[182, 183]</sup> Eine Unterteilung der Metall-haltigen Polymere erfolgt dabei zunächst in zwei grundlegende Gruppen: (i) Polymere mit Metallatomen als integraler Bestandteil der Hauptkette und (ii) Polymere, die ein lateral gebundenes Metallatom aufweisen. Die Unterschiede und Besonderheiten beider Klassen werden in den nachfolgenden Kapiteln dargelegt, wobei zunächst eine Beschreibung von Metallopolymeren mit Metalloceneinheiten innerhalb der Hauptkette erfolgt.

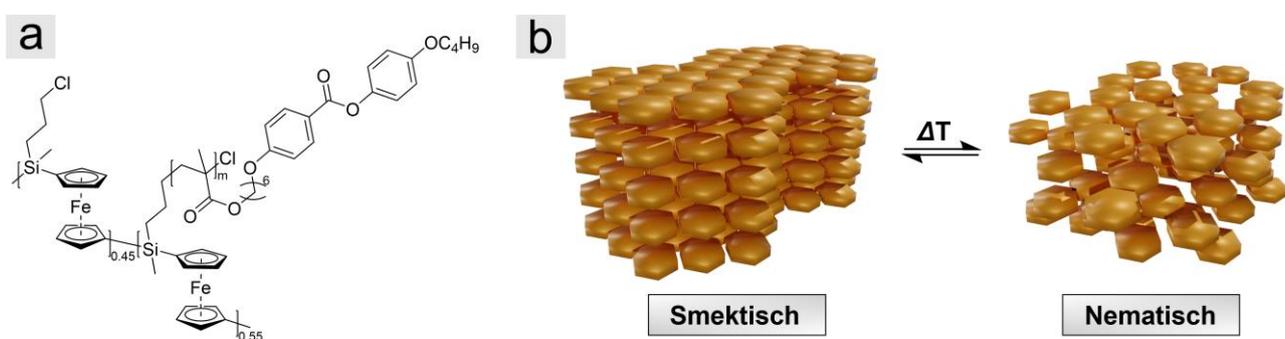
#### 4.2.1 Polymere mit Metalloceneinheiten in der Hauptkette

Der Forschungsbereich der Hauptkettenmetallocen-Polymere begann einige Jahre nach der Aufklärung der Ferrocenstruktur selbst. So wurde die Synthese von Polymetalloceylen (**Abbildung 10**) mittels freier radikalischer Polymerisation von Ferrocen mit näherungsweise stöchiometrischen Mengen an *tert*-Butylperoxid bei 200 °C im Jahr 1960 beschrieben.<sup>[184]</sup> Die erzielten Molekulargewichte und Umsätze waren jedoch sehr gering, wodurch eine Serie weiterer Reaktionsversuche über die Ullmann-Reaktion von Halo- und 1,1'-Dihaloferrocen,<sup>[185]</sup> Kupplungsreaktionen von Lithio- und 1,1'-Lithioferrocen<sup>[186, 187]</sup> oder Plasmapolymerisationen<sup>[188]</sup> durchgeführt wurde. Eine Analyse der hervorgehenden Produkte ergab ebenfalls Oligomere mit schlecht definierten Strukturen, paramagnetischem Verhalten oder vernetzten Polyferrocenylenen.<sup>[189]</sup> Die erste höhere Ausbeute von 85 % an gut definierten, löslichen und diamagnetischen Polyferrocenylenen wurde erst später durch Ansätze über die Polykondensation realisiert.<sup>[190]</sup>



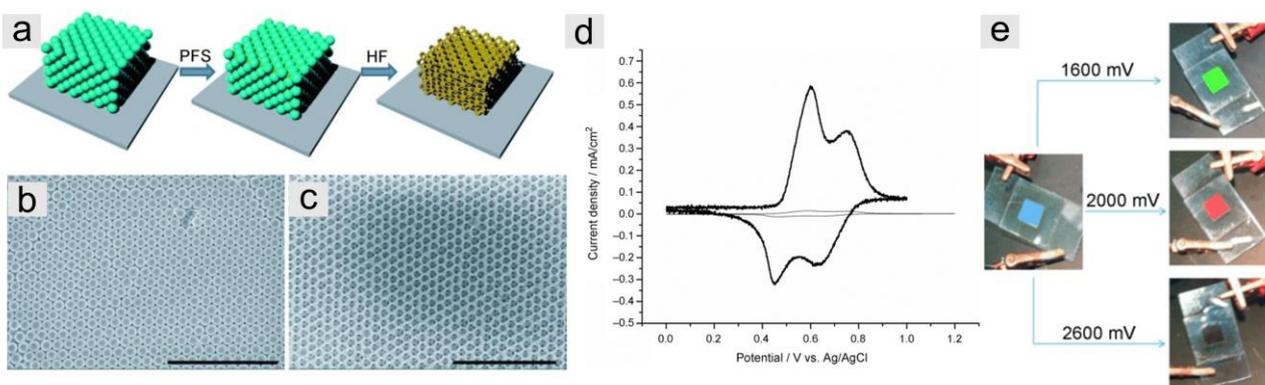
**Abbildung 10:** a) Darstellung verschiedener Polymetalloceylen: Poly(ferrocenyl) (PFc),<sup>[186]</sup> Poly(ferrocenylacetylen) (PFcA),<sup>[191]</sup> Poly([1,1'-ferrocenediyl]phenylphosphin) (PFcPhP),<sup>[192]</sup> und Poly(ferrocenylsilan) (PFS).<sup>[193]</sup> b) Molekulare Kristallstruktur des Ferrocenylsilanmonomers mit R = Methyl. Die Abbildung b) wurde mit Genehmigung der *American Chemical Society* (Copyright © 1993) übernommen.<sup>[194]</sup>

Eine deutliche Erweiterung des Forschungsfelds fand durch die Integration von Linkeratomen zwischen den einzelnen Metallocenmolekülen statt. Neben Kohlenstoff-basierten Linkergruppen rückten dabei Untersuchungen von Polyferrocenylphosphinen und -silanen in den Mittelpunkt des Interesses, denn hierdurch konnten hohe Molekulargewichte ( $M_w > 130\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), gesteigerte Löslichkeiten und verbesserte magnetische, elektrische und optische Eigenschaften generiert werden.<sup>[189, 195, 196]</sup> Im Jahr 1992 gelang schließlich der Durchbruch der Metallocen-basierten Polymere durch die Arbeiten der MANNERS-Gruppe, welche die Synthese von Polyferrocenylsilanen über die ringöffnende Polymerisation (ROP) zugänglich machte.<sup>[193]</sup> Ausgehend von 1,1'-Dimethylsilaferrocenophan (FS) als Monomer wurde die Kettenwachstumsreaktion thermisch induziert durchgeführt. Die Triebkraft der Reaktion stellte die Möglichkeit der parallelen Ausrichtung der Cyclopentadienylliganden im Polymer dar, während diese im Monomer durch die Verbrückung über das Siliziumatom je nach Substituenten um 16-21° verkippt vorlagen.<sup>[189, 194]</sup> Durch die Erweiterung der thermischen ROP auf die anionische ROP konnten anschließend Ferrocen-haltige Polymere mit hohen und einstellbaren Molekulargewichten, niedrigen Dispersitäten und definierten Strukturen synthetisiert werden.<sup>[197]</sup> Diese präzise Präparationsmöglichkeit der Polymermaterialien mit definierten Eigenschaften schlägt sich in einer breiten Palette an Anwendungen nieder. Wurden beispielsweise die Siliziumeinheiten im PFS mit kurzen, linearen Alkylgruppen ( $C_n = 1-5$ ) symmetrisch substituiert, konnten kristalline Polymere synthetisiert werden, während eine asymmetrische Substitution oder die Verwendung längerer Alkylketten in amorphen Polymeren resultierte.<sup>[198]</sup> Darüber hinaus konnten die thermischen Eigenschaften modifiziert werden, was die Herstellung von flüssigkristallinen Materialien erlaubte, die eine Phasenausrichtung bei vergleichsweise niedrigeren Temperaturen aufwiesen (**Abbildung 11**). Die hierfür synthetisierten PFS wurden mit Poly[6-(4'-butyloxyphenyl-4''-benzoyl)hexylacrylat]-Seitenketten modifiziert und bildeten bei hohen Temperaturen nematische Phasen aus, während eine Unterschreitung von 118 °C zu der Ausbildung einer smektischen Phase führte.<sup>[199]</sup>



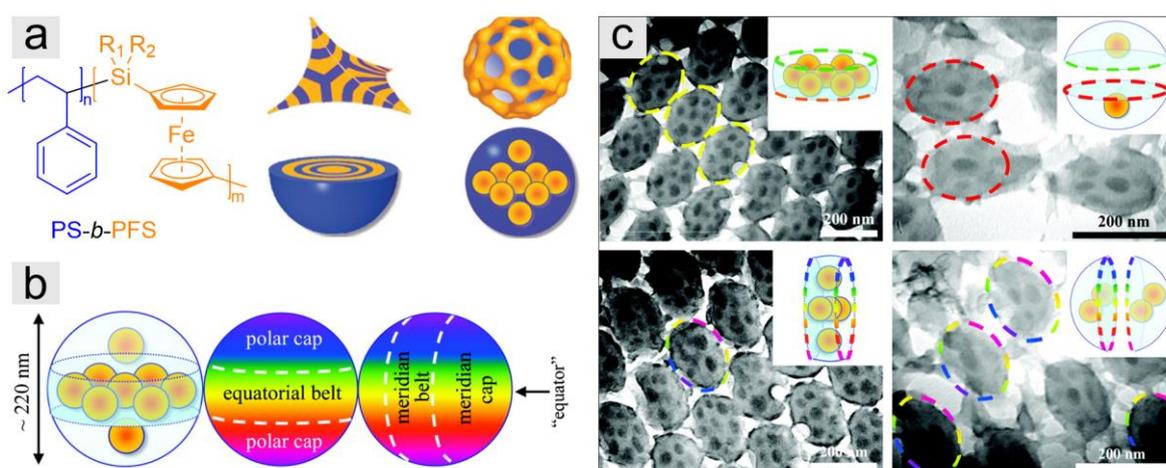
**Abbildung 11:** Strukturformel des PFS-Copolymers mit einer Poly[6-(4'-butyloxyphenyl-4''-benzoyl)hexylacrylat]-Seitenkette und b) eine smektische und nematische Phasenausrichtung in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Abbildung wurde in Anlehnung an die Literatur angefertigt.<sup>[199]</sup>

Auch im Bereich optischer Materialien können Metallocenpolymere mit ihren außergewöhnlichen Eigenschaften hervorstechen. Gängige organische Polymere weisen normalerweise einen geringen Brechungsindex von ca. 1,35 – 1,65 auf und sind hierdurch in ihren Anwendungen limitiert. Der Einbau von funktionellen Gruppen auf der Basis von konjugierten Doppelbindungen oder Aromaten erhöht zwar den Brechungsindex, geht jedoch häufig mit ungünstigen optischen Eigenschaften oder Löslichkeitsproblemen einher.<sup>[198, 200]</sup> Die Einbindung von anorganischen Komponenten mit hohem Brechungsindex stellt eine Alternative zur Präparation dieser Materialien dar. So können hochmolekulare PFS mit einem Brechungsindex bis zu 1,70 brillieren, der auf die hohe Konzentration an polarisierbaren Silizium- und Eisenatomen im Polymerrückgrat zurückzuführen ist.<sup>[201]</sup> Aufgrund dieser Eigenschaften wurden Poly(ferrocenylmethylphenylsilan)-Materialien in Form optischer Fasern als Gassensoren für CO<sub>2</sub> und NH<sub>3</sub> untersucht. Durch die Wechselwirkungen mit den entsprechenden Gasen konnten geringe Schwankungen im Brechungsindex hervorgerufen werden, die eine deutliche Veränderung der übertragenden Signale auslösten.<sup>[202]</sup> Des Weiteren wurden elektroaktive Sensoren in Form von nanostrukturierten, inversen Opalfilmen präpariert, die bei geringen Betriebsspannungen eine Wellenlängenverschiebung im ultravioletten, sichtbaren und nahen infraroten Spektralbereich aufzeigten (**Abbildung 12**). Mechanistisch war dies auf ein reversibles Quell- und Schrumpfverhalten durch die elektrochemische Oxidation und Reduktion der Ferroceneinheiten zurückzuführen, die eine Änderung der Wellenlänge des Streulichts zur Folge hatten. Der verwendete Elektrolyt konnte dabei direkt in das nanoporöse System eindringen, wodurch die Schaltgeschwindigkeit erhöht und die Antriebsspannung gering gehalten werden konnte.<sup>[203]</sup>



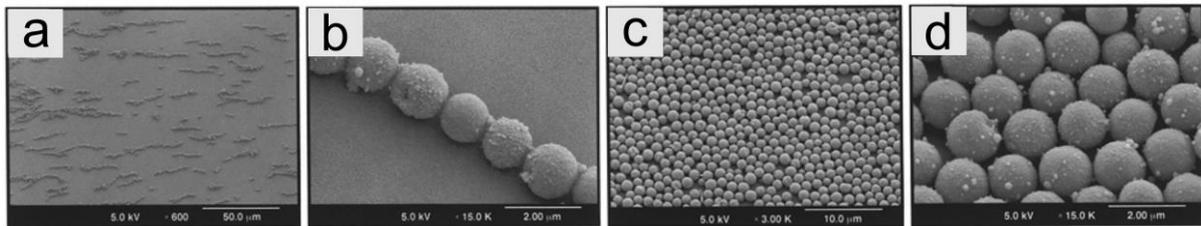
**Abbildung 12:** a) Schematische Darstellung der Präparation inverser Opale auf der Basis von PFS, b) REM-Aufnahme des Opals auf Basis von SiO<sub>2</sub>-Partikeln und c) REM-Aufnahme des inversen Polymer-Opals nach Entfernung des SiO<sub>2</sub>. Der Maßstabballen entspricht in beiden Fällen 3 μm. d) Cyclovoltammogramm des inversen Opalfilms in Glutarsäuredinitril mit LiPF<sub>6</sub> als Elektrolytsalz und e) fotografische Illustration des Films vor und nach elektrochemischer Oxidation bei unterschiedlichen Spannungen. Die Abbildungen wurden mit Genehmigung von *John Wiley and Sons* (Copyright © 2009) übernommen.<sup>[203]</sup>

Das hohe Maß an einzigartigen Eigenschaften der Metallocenpolymere wurde darüber hinaus zur Bildung nanostrukturierter Materialien durch molekulare Selbstanordnungsprozesse erforscht.<sup>[189]</sup> Interessante Vertreter stellen Blockcopolymerdar, die aus mindestens zwei verschiedenen, kovalent fixierten Polymersegmenten bestehen. Aufgrund der Unmischbarkeit der unterschiedlichen Segmente sind diese Polymere dazu in der Lage, Mikrodomänen der einzelnen Homopolymere auszubilden, was als Mikrophasenseparation bezeichnet wird. Im einfachsten Fall der Diblockcopolymer werden in Abhängigkeit der Zusammensetzung kubische Kugelpackungen, hexagonale Zylinder, co-kontinuierliche Gyroidstrukturen oder Lamellen beobachtet.<sup>[204, 205]</sup> Doch auch deutlich komplexere Überstrukturen können generiert werden, wenn Multiblockcopolymer oder strukturinduzierende Template verwendet werden. RIDER *et al.* gelang es zum Beispiel auf der Basis eines partikulären Siliziumdioxid-Templats die Selbstanordnung von Polystyrol-*block*-Poly(ferrocenylethylmethylsilan) (PS-*b*-PFS) zu kontrollieren.<sup>[206]</sup> In Abhängigkeit von der Benetzung des Templats wurden die Wechselwirkungen selektiv mit nur einem Polymerteilblock forciert, wodurch eine Anordnung in Form 3D-kolloidaler und inverser kolloidaler Kristalle erzielt werden konnte (**Abbildung 13**). Darüber hinaus wurden komplexe Strukturen durch geschickte Copolymerisation von Poly(2-vinylpyridin) (P2VP) zu PS-*b*-PFS-*b*-P2VP Tri- und Pentablockterpolymeren erhalten. Eine Selbstanordnung in Kern-Schale-Zylindermorphologien der Blöcke konnte realisiert werden, bei der die PS-Segmente eine Zylindermorphologie aufwiesen, die eine PFS-haltige Kernmorphologie enthielten und von ergänzenden sphärisch angeordneten PFS-Segmenten umgeben wurden. Der P2VP-Teilblock bildete eine zusätzliche Matrix, in der die zylindrischen Strukturen eingebettet vorlagen.<sup>[207]</sup>



**Abbildung 13:** a) Struktur des Blockcopolymers PS-*b*-PFS und die daraus gebildeten Morphologien. b) Farbkarte der unterschiedlichen Regionen in den kolloidalen Kristallen und c) Hellfeld-Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)-Aufnahmen der unterschiedlichen Regionen des kolloidalen Kristalls mit dazugehöriger schematischer Darstellung der Regionen. Die farbigen gestrichelten Linien beziehen sich auf die Farbkarte. Die Abbildungen wurden mit Genehmigung der *American Chemical Society* (Copyright © 2008) übernommen und bearbeitet.<sup>[206]</sup>

Weiterhin sind Polymere mit metallorganischen Komponenten als Präkursor für keramische Materialien von großem Interesse.<sup>[208-212]</sup> Normalerweise ist die Herstellung von Keramiken durch die Notwendigkeit sehr hoher Temperaturen (> 1500 °C) mit hohen Kosten und wenig Kontrolle über die Morphologie der Werkstoffe verbunden. Dem steht die Synthese aus Polymer-basierten Präkursoren gegenüber, die homogene Keramiken mit einer guten Kontrolle über die makroskopische Form, die Morphologien und die physikalischen Eigenschaften bieten. Neben Silizium-haltigen Systemen haben sich insbesondere Eisen-basierte Polymere als Vorläufermaterialien durchgesetzt, die den Weg zu magnetischen, katalytischen oder elektrochemisch adressierbaren Materialien ebnet.<sup>[198]</sup> PFS ist ein Polymer, welches sowohl Silizium als auch Eisen in der Wiederholungseinheit trägt und daher schon früh als präkeramisches Polymer Verwendung fand.<sup>[210]</sup> Eines der ersten Beispiele wurde von PETERSEN *et al.* in einer Studie beschrieben, in der PFS-Derivate mit verschiedenen Resten am Siliziumatom pyrolysiert wurden. Erhalten wurden magnetische Keramiken, die aus Eisen, Silizium und Kohlenstoff bestanden, wobei die Variation der organischen Reste die Einstellung der keramischen Ausbeute erlaubte. Durch die Einführung von Vinylgruppen konnte eine induzierte Vernetzung die keramische Ausbeute weiter erhöhen. Gleichzeitig wurde mittels Einkristallstrukturanalysen der Produkte nachgewiesen, dass die Pyrolyse eine Depolymerisation auslöst, durch die Nebenprodukte in Form Ferrocen-haltiger Dimere entstanden.<sup>[213]</sup> Um die keramischen Ausbeuten zu erhöhen, wurden in Folge dessen verstärkt vernetzte Silaferrocenophanpolymere verwendet, die während der Pyrolyse weniger flüchtige Zersetzungsprodukte ausbildeten. Eine genaue Kontrolle der Pyrolysebedingungen ebnete den Weg zur gezielten Synthese von superparamagnetischen oder ferromagnetischen Materialien, wobei der jeweilige Zustand abhängig von der Größe der Eisen-Nanocluster war.<sup>[214, 215]</sup> Das Hinzufügen von Palladiumsalzen vor der Pyrolyse eröffnete den Weg für die Herstellung von FePd-Legierungen mit hoher Koerzitivfeldstärke, remanenter Magnetisierung und Sättigungsmagnetisierung, die als potentielle Kandidaten für Speichertechnologien vorgeschlagen wurden.<sup>[216]</sup> Ausgesprochen interessant sind jedoch partikulare Materialien, wie KULBABA *et al.* eindrucksvoll demonstrieren konnten. In diesen Studien wurde PFS zunächst oxidiert und mit SiO<sub>2</sub>-Partikeln vermischt, wodurch es zu einer elektrostatisch getriebenen Selbstanordnung von physikalisch gebundenen Kern-Schale-Partikeln kam. Der Keramisierungsprozess führte zur Herstellung von Siliziumkarbid-Kohlenstoff-Partikeln, die Eisennanocluster mit wahlweise superparamagnetischem oder ferromagnetischem Verhalten enthielten. In Gegenwart eines Magnetfeldes konnten die Keramiken in linear organisierten Strängen oder dicht gepackten Monoschichten angeordnet werden (**Abbildung 14**). Dieses Verhalten ermöglicht nicht nur eine Anwendung im Bereich der digitalen Aufzeichnung, sondern gleichzeitig in der Photonik oder in der Magnetresonanztomographie.<sup>[217, 218]</sup>

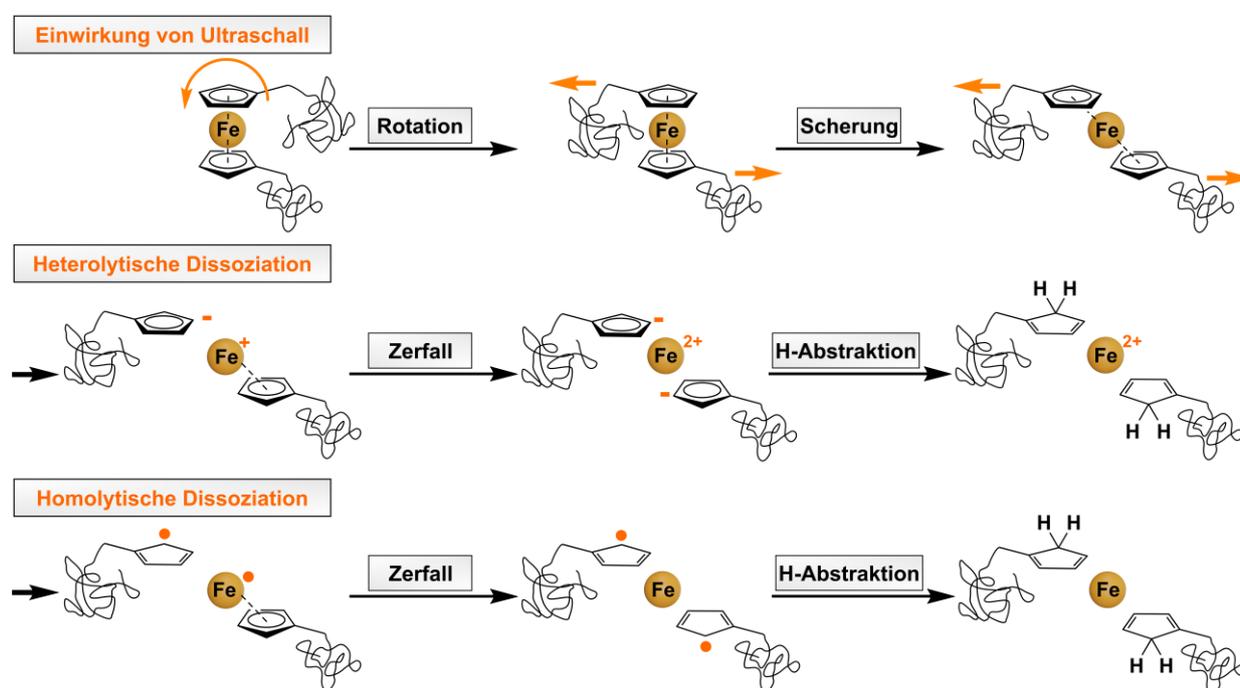


**Abbildung 14:** REM-Aufnahmen von magnetischen Keramiken, die durch Pyrolyse von PFSMS präpariert wurden und a, b) in Stängen oder c, d) in dichten Monolagen ausgerichtet vorlagen. Die dargestellten Größenbalken betragen in a) 50 µm, b) 2 µm, c) 10 µm und d) 2 µm. Die Abbildung wurde mit Genehmigung der *American Chemical Society* (Copyright © 2002) übernommen und bearbeitet.<sup>[217]</sup>

Generell kann die atomare Zusammensetzung der Keramiken durch die Geschwindigkeit der Temperaturänderung, die maximale Temperatur und die verwendete Atmosphäre maßgeblich beeinflusst werden. Die Pyrolyse in einer Stickstoff- oder Ammoniakatmosphäre bei 900 °C führte in einer Studie von GOU *et al.* zu  $\alpha$ -Fe, wohingegen in Anwesenheit von Luftsauerstoff vorrangig  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erhalten wurde. Zudem konnte eine Erhöhung der Sättigungsmagnetisierung der Keramiken bei einer langsameren Heizrate während der Synthese beobachtet werden. Diese gewonnenen Erkenntnisse wurden dazu genutzt, poröse Mikropartikel der Größe von ca. 100 - 500 µm mit Eisennanopartikeln in den Poren zu präparieren. Die Herstellung dieser Mikrokugeln basierte auf einer Mikroverkapselungstechnologie sowie einem Lösungsmittel-extraktions- und Verdampfungsverfahren und die Materialien wurden für Anwendungen als Katalysatorträger, sowie in den Bereichen der Gastrennung oder der Energiespeicherung vorgeschlagen.<sup>[198, 219]</sup> Ein weiteres Konzept beruht auf der Verwendung von Blockcopolymerpräkursoren, deren bemerkenswerte Fähigkeit, in Abhängigkeit des Lösungsmittels supramolekulare Strukturen auszubilden, als Templierungsmethode zur Herstellung von Keramiken herangezogen werden kann. Hierfür haben WANG *et al.* Blockcopolymerer von PFS und Polyisopren (PI) hergestellt, um eine stäbchenförmige Anordnung in verschiedenen Lösungsmittelgemischen zu analysieren. Die Mikrophasenseparation zu stäbchenförmigen Mizellen mit anschließender Vernetzung der PI-Schale diente als Präkursor für wohlgeformte 1D-Keramiken mit variierbarer Länge.<sup>[220, 221]</sup>

Zusätzlich zu den Anwendungen als Sensormaterialien, Nanostrukturierungen, keramische Präkursoren oder in elektrochemischen Bauelementen bieten Ferrocenmoleküle, die einen integralen Bestandteil des Polymerrückgrates darstellen, ebenfalls die Möglichkeit, als Mechanophor in Polymeren eingesetzt zu werden. Ein spannendes Beispiel boten GIANNANTONIO *et al.* durch den Einbau eines Ferrocenmoleküls in eine lineare Polymethacrylatkette sowie als Bestandteil eines Polyurethans mit einem Gesamtanteil von 12 % Ferrocen.<sup>[222]</sup> Durch eine Ultraschallbehandlung konnte ein Bindungsbruch im Ferrocenmolekül selbst induziert werden, was eine Freisetzung der Metallionen zur Folge hatte. Solche mechanochrome Systeme können beispielsweise in der Katalyse oder in der Biomedizin eingesetzt werden, sind jedoch zum jetzigen Zeitpunkt wenig erforscht.<sup>[222,</sup>

<sup>223]</sup> Es wird angenommen, dass sowohl eine heterolytische als auch eine homolytische Bindungsspaltung des Ferrocens auftreten kann, welche durch den Kräfteintrag auf beide Cyclopentadienylliganden erzwungen werden. Untersuchungen von SHA *et al.* konnten nachweisen, dass der heterolytische Bindungsbruch dabei bevorzugt stattfindet. Durch eine Ultraschallbehandlung des Ferrocenpolymers wird die Kette anfänglich in einen Teil mit Cp<sup>-</sup>-Einheit und einen weiteren mit einem [CpFe]<sup>+</sup>-Kettenende aufgespalten. Anschließend erfolgt der Zerfall des [CpFe]<sup>+</sup>-Kettenendes zu einer zweiten Teilkette mit Cp<sup>-</sup>-Ende sowie einem freigesetzten Fe<sup>2+</sup>-Kation.<sup>[223, 224]</sup> **Schema 1** illustriert die vorgeschlagenen Mechanismen des Bindungsbruchs in Ferrocen-haltigen Polymerrückgräten.

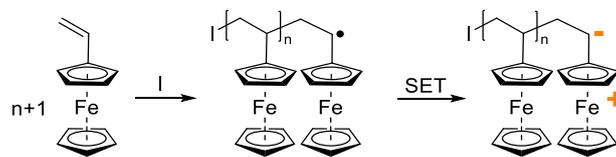


**Schema 1:** Vorgeschlagene Mechanismen in Anlehnung an die Literatur<sup>[223, 224]</sup> für den heterolytischen und homolytischen Bindungsbruch in Ferrocen-haltigen Polymerrückgräten, die zur ultraschallinduzierten Kettenspaltung führen.

Obwohl die Herstellung mechanochromer Materialien neue Einsatzgebiete für Metallocenpolymere eröffnet, kann die Instabilität der Bindung in anderen Anwendungsbereichen von großem Nachteil sein. Ein attraktives Konzept, um dies zu umgehen, stellen daher Polymere mit lateral gebundenen Metalloceneinheiten dar. Eine lange Zeit standen diese aufgrund der fehlenden intrinsischen Leitfähigkeit im Schatten der Hauptkettenpolymere. Dem stehen jedoch neben der erhöhten Stabilität etliche Vorteile entgegen, wodurch es in den letzten Jahrzehnten zu einer Renaissance der lateral integrierten Metallocenpolymere kam. Aus diesem Grund setzt sich der nächste Abschnitt mit der Historie, den Eigenschaften und Anwendungsgebieten dieser Polymerklasse auseinander.

## 4.2.2 Polymere mit lateral gebundenen Metalloceneinheiten

Das erste Polymer mit lateral integrierten Ferroceneinheiten wurde 1955 entdeckt und stellt damit ganz allgemein das älteste Metallocenpolymer dar. Die Struktureinheit ist vergleichsweise einfach: Es handelt sich um Polyvinylferrocen (PVFc), welches eine Ferrocengruppe direkt, das bedeutet ohne weitere Linkergruppen, am Polymerrückgrat trägt.<sup>[225]</sup> Die ersten Synthesen erfolgten über die freie radikalische Polymerisation, allerdings konnten nur geringe Molekulargewichte bei gleichzeitig hohen Dispersitäten erzeugt werden. Über 20 Jahre später gelang es, die zugrundeliegende Ursache hierfür durch kinetische und spektroskopische Methoden aufzuklären. Während gewöhnlich die Abbruchreaktionen bei freien radikalischen Polymerisationen primär durch Rekombination zweier Radikale stattfinden, wurde bei Vinylferrocen (VFc) eine Kinetik erster Ordnung beobachtet. Zurückzuführen war dies auf einen Ein-Elektronen-Transfer (engl. *Single Electron Transfer*, SET) vom Eisenatom auf die aktive Radikal-Endgruppe, bei dem das Ferrocen zum Ferrocenium oxidiert und der Polymerisationsprozess durch die entstehende negative Ladung am Kettenende terminiert wird (**Schema 2**).<sup>[226, 227]</sup>

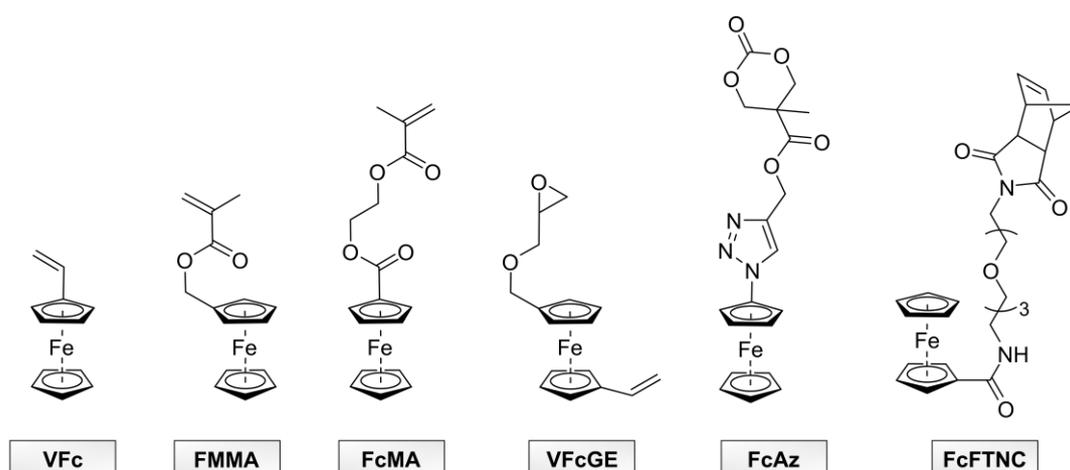


**Schema 2:** Radikalische Polymerisation von VFc, bei der in Anlehnung an die Studien von GEORGE und HAYES ein SET vom Eisen auf die aktive Kette stattfindet und die Polymerisation somit terminiert wird.<sup>[226, 227]</sup>

In einer Reihe weiterer Versuche konnte das Molekulargewicht durch die Verwendung von ZIEGLER-Katalysatoren oder die Copolymerisation mit beispielsweise Styrol, Methylpyrrolidon oder Maleinsäureanhydrid leicht gesteigert werden.<sup>[228-231]</sup> Dennoch gelang es nicht, Molekulargewichte über  $10\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  herzustellen, geringe Dispersitäten zu erzeugen oder signifikante Verbesserungen der Homopolymerisationen zu etablieren. Auch der Versuch, die kationische Polymerisation zu verwenden, führte zu geringen Molekulargewichten aufgrund elektrophiler Nebenreaktionen.<sup>[232]</sup> Den richtungsweisenden Fortschritt bewirkten NUYKEN *et al.* 1997 mit dem Einsatz der carbanionischen Polymerisationsmethode.<sup>[233]</sup> Die zuvor getroffenen Annahmen, dass eine Polymerisation von VFc infolge der Instabilität des Carbanions am  $\alpha$ -Kohlenstoff nicht umsetzbar sei, konnten durch die Verwendung hochreiner Monomere widerlegt werden.<sup>[234]</sup> Dabei wurden Dispersitäten unter 1,20 sowie Molekulargewichte von  $10\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  für PVFc-Homopolymere beschrieben, während die Blockcopolymerisationen mit Styrol, Propylensulfid

und Methylmethacrylat (MMA) sogar Molekulargewichte bis zu  $30\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  lieferten.<sup>[233]</sup> Diese Arbeiten mündeten Jahre später in detaillierteren Studien zur anionischen Polymerisation von VFc, die einen Zusammenhang zwischen dem angestrebten Molekulargewicht und dem Monomerumsatz aufzeigten und hierdurch die Generierung höherer Molekulargewichte gestatteten.<sup>[235]</sup> Wurden lediglich geringe Molekulargewichte bis zu  $5\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  angestrebt, konnten vollständige Umsätze erreicht werden. Demgegenüber stehen Ansätze höherer Molekulargewichte, die mit unvollständigen Umsätzen verliefen und deren Umsätze mit steigendem Molekulargewicht verstärkt abnahmen. Dieses für die anionische Polymerisation ungewöhnliche Verhalten wurde auf Aggregatbildungen der aktiven Kettenenden zurückgeführt, die zu einem wesentlichen Reaktivitätsverlust der Carbanionen führten. Dennoch behalten die Kettenenden ihren lebenden Charakter bei, was durch die Verwendung einer sogenannten Carbanionenpumpe bewiesen werden konnte. Hierbei erlaubte eine ringöffnende Reaktion von 1,1'-Dimethylsilacyclobutan (DMSB) eine Steigerung der Reaktivität des Kettenendes und machte somit Blockcopolymere auf der Basis höher molekularer PVFc-Blöcke zugänglich.<sup>[235, 236]</sup> Der Aufklärung dieses Phänomens ist es zu verdanken, dass PVFc heutzutage als hochmolekulares Polymer mit regulierbaren Kettenlängen und geringen Dispersitäten synthetisierbar ist.

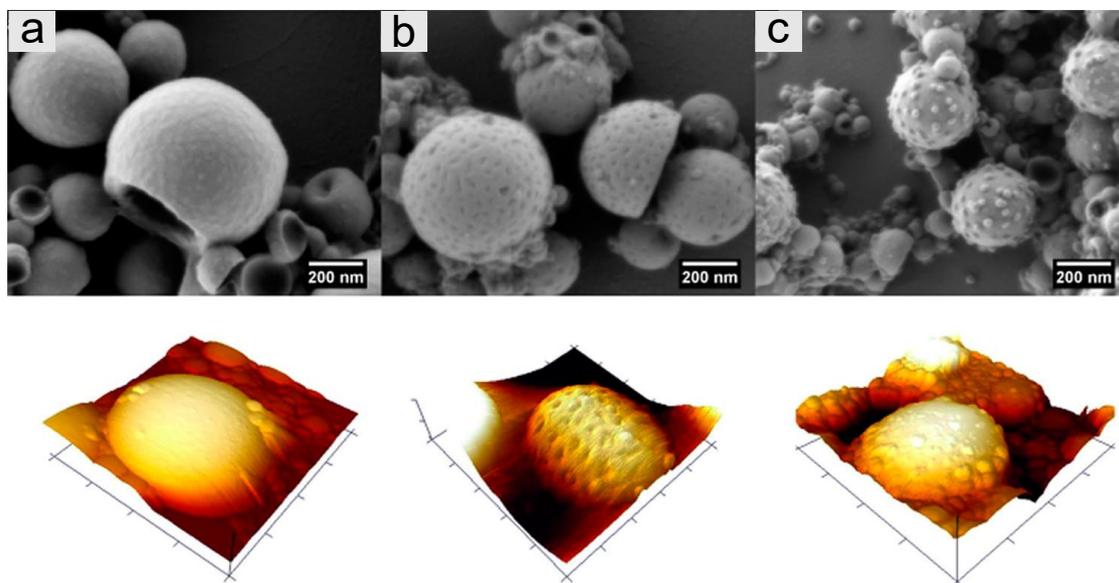
Bedingt durch die Schwierigkeiten in der Synthese von PVFc haben sich jedoch früh eine Vielzahl weiterer Monomere mit lateral gebundenen Metalloceneinheiten durchgesetzt. So wurden zum Beispiel Methacrylate, Acrylate, Methacrylamide, Styrolerivate, Norbornene oder Glycidylether-basierte Monomere etabliert.<sup>[237, 238]</sup> Einige dieser Monomere mit Ferrocen-Seitengruppen sind exemplarisch in **Abbildung 15** illustriert.



**Abbildung 15:** Ausgewählte Beispiele verschiedener Monomere mit Ferroceneinheiten in der Seitenkette: Vinylferrocen (VFc),<sup>[225]</sup> Ferrocenylmethylmethacrylat (FMMA),<sup>[239]</sup> Methacryloyloxyethylferrocencarboxylat (FcMA),<sup>[240]</sup> Vinylferrocenylglycidylether (VFcGE),<sup>[241]</sup> (1-Ferrocenyl-1H-1,2,3-triazol-4-yl)methyl-5-methyl-2-oxo-1,3-dioxan-5-carboxylat (FcAz),<sup>[242]</sup> N-(11'-Ferrocenformamido-3',6',9'-trioxahendecyl)-cis-5-norbornen-2,3-dicarboximid (FcFTNC).<sup>[243]</sup>

Die Klasse der Methacrylate nimmt dabei einen besonders hohen Stellenwert ein, da diese sowohl in der Monomersynthese vergleichsweise einfach herzustellen als auch über diverse Polymerisationsmethoden zugänglich sind. So können hohe Molekulargewichte bereits mittels freier radikalischer Polymerisation synthetisiert werden, da ein SET durch die Präsenz der Linker zwischen Ferrocen und aktiver Spezies unterbunden wird. Zusätzlich lieferten kontrolliert radikalische Polymerisationsmethoden und anionische Polymerisationen Produkte mit definierten Molekulargewichten und geringen Dispersitäten.<sup>[244, 245]</sup> Im Gegensatz zu PVFc konnte die anionische Polymerisation für beispielsweise Ferrocenylmethacrylat (FMMA) schon in den 1970er Jahren von PITTMAN *et al.* realisiert werden,<sup>[239, 246]</sup> wobei eine Optimierung zum Erhalt geringer Molekulargewichtsverteilungen ebenfalls erst im vergangenen Jahrzehnt erzielt werden konnte.<sup>[247]</sup> Letzteres ebnete den Weg zu definierten Blockcopolymeren mit Styrol,<sup>[247]</sup> DMSB<sup>[248]</sup> oder Isopren (I)<sup>[249]</sup> und tiefgehenden Studien zur Mikrophasenseparation der resultierenden Blockcopolymeren. Zu diesem Zweck wurden zum Beispiel hochgeordnete sphärische, zylindrische und lamellare Strukturen auf der Basis von PI-*b*-PFMMA hergestellt, deren PI-Block durch Ozonolyse selektiv entfernt wurde. Dadurch konnten nicht nur Redox-responsive Materialien, sondern vielmehr poröse Materialien auf der Grundlage der vorherigen Blockcopolymer-Morphologien präpariert werden.<sup>[249]</sup> Nanoskalige Selbstanordnungsprozesse dienen darüber hinaus zur Herstellung schaltbarer Mizellen und Vesikel in Dispersionen.<sup>[41]</sup> SALEEM *et al.* synthetisierten hierfür amphiphile Blockcopolymeren auf der Basis eines hydrophoben Poly(methacryloyloxyethylferrocencarboxylat)-Blocks (PFcMA) und einem Boronsäure-haltigen hydrophilen Block aus Poly(3-methacrylamidophenylboronsäure) mittels kontrollierter radikalischer Polymerisation. Das resultierende Polymer bildete in wässriger Umgebung Mizellen, die in Abhängigkeit von Oxidationsmitteln ihren hydrodynamischen Durchmesser veränderten. Durch die Hydroxylgruppen der Boronsäure konnte Glukose gebunden werden, wobei sich die Oxidationen auf das Bildungsverhalten von Aggregaten und Unimeren auswirkten. Die so präparierten Strukturen gelten als potentielle Materialien für Redox-responsive Sensoren.<sup>[250]</sup> Generell konnten mehrere mizellare Systeme mit Hilfe von Ferrocen-basierten Polymeren etabliert werden, die auch zur Redox-vermittelten Freisetzung von Zielmolekülen dienen. Der hydrophobe, Ferrocen-haltige Block schließt zumeist hydrophobe, wasserunlösliche Analyten ein, während der hydrophile, wasserlösliche Block die Mizelle im wässrigen Medium stabilisiert. Auf dieser Grundlage haben MORSBACH *et al.* Poly(vinylferrocen)-*block*-Poly(ethylenglycol) (PVFc-*b*-PEG) mittels carb- und oxyanionischer Polymerisation synthetisiert, die eine einzelne Allylbindung zur Vernetzung enthielten und dazu in der Lage waren, Targetmoleküle über einen Zeitraum von mehreren Monaten eingeschlossen zu halten. Die Zugabe von Oxidationsmitteln wie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ermöglichte eine schnelle und quantitative Freisetzung durch eine zunächst stattfindende Quellung des Mizellkerns, die anschließend in einer Mizellöffnung mündete.<sup>[251]</sup> Doch nicht nur amphiphile Systeme sind zur selektiven Freisetzung von Analyten fähig. Ein eindrucksvolles Beispiel lieferten STAFF *et al.* mit der

Präparation von PVFc-*b*-PMMA-Nanokapseln, deren äußere Schale aus einer PMMA-Matrix mit PVFc-haltigen Domänen bestand. Diese Domänen konnten selektiv oxidiert werden, wodurch die zuvor vollständig hydrophoben Polymerkapseln hydrophile Nanoflecken ausbildeten. Die Morphologie der Kapseln nach der Oxidation wies derweil eine deutliche Abhängigkeit von dem verwendeten Oxidationsmittel auf. **Abbildung 16** zeigt rasterelektronenmikroskopische (REM) und rasterkraftmikroskopische (engl. *Atomic Force Microscope*, AFM) Aufnahmen vor sowie nach der Oxidation mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und KMnO<sub>4</sub>. Diese Nanokapseln erlaubten eine Beladung mit hydrophoben Molekülen im Kapselinneren, die durch die selektive Oxidation eine kontrollierte Freisetzung der Zielmoleküle zuließ.<sup>[252]</sup>



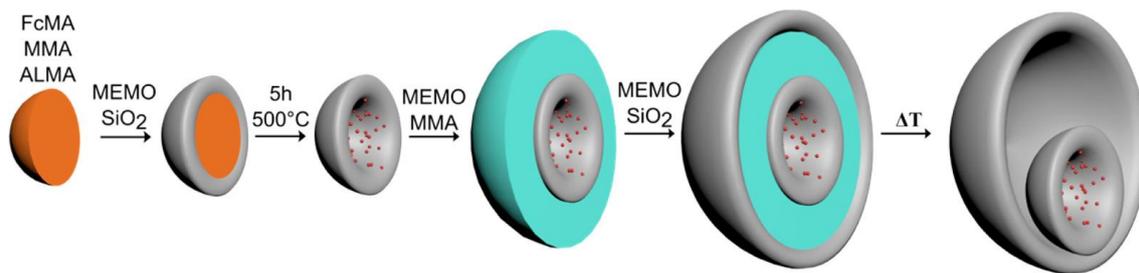
**Abbildung 16:** REM- und 3D-AFM-Aufnahmen mit Gegenlichtbeleuchtung von PVFc-*b*-PMMA-Nanokapseln a) vor der Oxidation, b) nach der Oxidation mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und c) nach der Oxidation mit KMnO<sub>4</sub>. Die Abbildung wurde mit Genehmigung der *American Chemical Society* (Copyright © 2012) übernommen und bearbeitet.<sup>[252]</sup>

Des Weiteren stützt sich ein Ansatz zur *Stimuli*-responsiven Freisetzung von beispielweise Wirkstoffen auf die reversible Bildung supramolekularer Strukturen auf der Basis der Wirt-Gast-Komplexchemie, in der Ferrocen als „Gast“ in einer Wirtskavität eingekapselt werden kann. In diesem Zusammenhang hat sich  $\beta$ -Cyclodextrin ( $\beta$ -CD) als hervorragendes Wirtsmolekül erwiesen, welches einen 1:1 Einschlusskomplex mit Ferrocenmolekülen bildet. Im neutralen Zustand sind die ungeladenen Ferroceneinheiten im Hohlraum des  $\beta$ -CD eingeschlossen, wohingegen das positiv geladene Ferrocenium schnell und effizient aus dem Hohlraum dissoziiert. Vor diesem Hintergrund wurden zum Beispiel Polystyrolketten mit  $\beta$ -CD- und PEG mit Ferrocen-Endgruppen hergestellt, die im neutralen Zustand Blockcopolymer-Vesikel ausbildeten, welche durch das Anlegen eines

elektrischen Potentials aufgebrochen wurden. Die Geschwindigkeit der Dissoziation und damit auch die Freisetzung von Rhodamin B Testmolekülen konnten über die Stärke der angelegten Spannung gezielt reguliert werden.<sup>[253]</sup>

Angesichts der ausgezeichneten elektrochemischen Adressierbarkeit der Ferrocene steigt zudem der Stellenwert der Polymere mit lateral integrierten Metallocenen im Sektor der Energiespeicherung. So nimmt der Bereich der Redoxfluss-Batterien einen immer größeren Stellenwert ein, da diese Aufbauten als eine kosteneffiziente und sichere Lösung für Energiespeichermedien gelten.<sup>[254, 255]</sup> Eine besondere Aufmerksamkeit gilt darüber hinaus den Brennstoffzellen, die für die Klimaneutralität von enormer Relevanz sind. Dabei schafft die Verwendung von Anionenaustauschmembranen (engl. *Anion-Exchange Membran*, AEM) statt der von klassischen Protonenaustauschmembranen eine signifikante Optimierung der Kinetik und Leistung.<sup>[256, 257]</sup> LIU *et al.* demonstrierten kürzlich die Verwendung von PVFc in einer AEM, um unter Ausnutzung der Redoxeigenschaften mittels Oxidation von  $\text{Fe}^{2+}$  zu  $\text{Fe}^{3+}$  eine Änderung der magnetischen Suszeptibilität herbeizuführen. Durch das Anlegen eines externen Magnetfeldes konnten hochleitfähige Ionenkanäle in der AEM induziert werden, die eine hohe Anionendissoziation sowie eine robuste Alkali- und Redoxstabilität bewirkten. Eine Hydroxidleitfähigkeit von ca.  $160 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  bei  $95 \text{ }^\circ\text{C}$  in Wasser konnte ohne wesentlichen Verlust über 4300 h aufrechterhalten werden, weshalb die AEM als vielversprechende Option zur Anwendung in Brennstoffzellen gilt.<sup>[258]</sup>

Analog zu den Polymeren mit Ferrocen in der Hauptkette wurden magnetische Eigenschaften ebenfalls in Keramiken bei Polymeren mit lateral integrierten Ferroceneinheiten untersucht. Diesbezüglich wurden anfänglich analog Polymere mit einer Kombination aus Eisen und Silizium in ihren Wiederholungseinheiten betrachtet, indem Polysiloxane in einer Hydrosilylierungsreaktion mit Ferrocenen in der Seitenkette modifiziert wurden. Diese polymeranaloge Umsetzung führte zu Präkursoren, die durch Pyrolyse in hochgeordnete 3D-Stränge mit regelmäßiger Struktur überführt werden konnten. Die Stränge wiesen ein Silizium-zu-Eisen Verhältnis von 13:1 auf und zeigten zusätzlich nanometergroße Cluster mit einem atomaren Verhältnis von 3:1. Sowohl eine magnetische Adressierbarkeit als auch eine hohe elektrische Leitfähigkeit wurden beschrieben.<sup>[259]</sup> Eine weitere eindrucksvolle Methode zur Herstellung von Keramiken wurde von SCHEID *et al.* in einer Studie vorgestellt, in der mittels Emulsionspolymerisation zunächst eine PFCMA-basierte Partikelsaat präpariert wurde. Anschließend wurde eine  $\text{SiO}_2$ -Schale mittels Stöberprozess eingeführt, die über eine weitere Abfolge beider Reaktionsmethoden mit einer PMMA und einer zweiten  $\text{SiO}_2$ -Schale umgeben wurde. Eine Übersicht der verschiedenen Syntheseschritte ist in **Schema 3** abgebildet. Durch die thermische Behandlung am Ende der Synthese konnten monodisperse magnetische Partikel des Nanorassel-Typs erhalten werden, die im Bereich der Nanophotonik angewendet werden können.<sup>[260, 261]</sup>

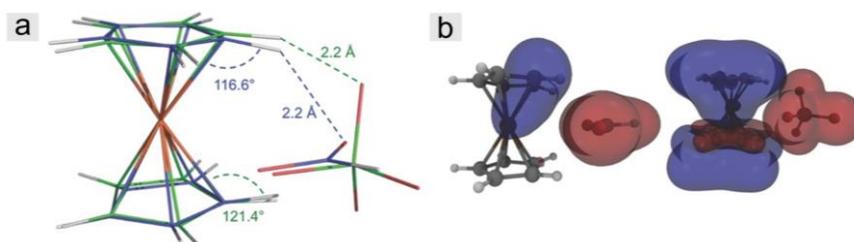


**Schema 3:** Präparation von monodispersen magnetischen Partikeln des Nanorassel-Typs durch mehrstufige Emulsionspolymerisation und thermische Behandlung. Die Abbildung wurde mit Genehmigung der *American Chemical Society* (Copyright © 2014) übernommen.<sup>[260]</sup>

Solche nanostrukturierten Keramiken, die aus zwei unterschiedlichen keramischen Komponenten bestehen, können ebenfalls über Blockcopolymerer entsprechender Zusammensetzungen synthetisiert werden. Ein Beispiel stellen Polymere dar, die einen Block mit integrierten Cobaltocenen besitzen, während der zweite Block Ferrocen-basiert ist. Die Selbstanordnung zu Mizellenstrukturen vor der Pyrolyse wurde von ZHANG *et al.* ausgenutzt, um magnetische Nanostrukturen zu erhalten, deren Suszeptibilität und Struktur von dem Blocklängenverhältnis der beiden Metallopolymer-komponenten abhing.<sup>[262]</sup> Eine weitere Möglichkeit, um von der Selbstanordnung von Blockcopolymeren zu profitieren, wurde am Beispiel von PEO-*b*-PFcMA-*b*-PS Triblockterpolymeren demonstriert. Diese ordneten sich in Form hexagonaler Zylinder an, die durch UV- und Ozonolyse sowie thermische Pyrolyse in hochgeordnete  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanopartikel umgewandelt werden konnten.<sup>[263]</sup> Bei all diesen Studien muss jedoch berücksichtigt werden, dass die entstehenden Eisenoxide zumeist aus einer Mischung verschiedener Verbindungen bestehen und die Angabe auf der vorrangig enthaltenden Komponente beruht. Eine detailliertere Analyse der exakten Zusammensetzung ähnlicher Nanomaterialien auf PFcMA-Basis zeigte neben 71 %  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auch 20 %  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 9 % Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.<sup>[240]</sup>

Ein gänzlich anderes Konzept zur Ausschöpfung der imposanten Eigenschaften von Ferrocenpolymeren liegt im Bereich der selektiven Ionensorptionen. Die Interaktion zwischen positiv geladenen Metalloceneinheiten mit verschiedenen Anionen rückte in den letzten Jahren verstärkt in den Fokus der Forschung, was nicht zuletzt an hochselektiven Wechselwirkungen der Metallocenium-Moleküle mit Targetmolekülen liegt.<sup>[23, 264-266]</sup> Anhand von Ferrocen-basierten Polymeren konnte nachgewiesen werden, dass neben der inhärenten elektrostatischen Anziehung zwischen Ferrocenium und einer Reihe organischer Modellanionen eine molekulare Selektivität durch strukturspezifische Wechselwirkungen erreicht werden kann. Dabei wurden Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den organischen Anionen und den Cyclopentadienylringen der Ferrocenium-Moleküle als zugrunde liegende Ursache beschrieben. Dichtefunktionaltheorie-Kalkulationen (DFT) konnten eine Änderung der Bindungswinkel zwischen Fe–C–H in Abhängigkeit der adsorbierten Ionen verifizieren (**Abbildung 17**) und eine Berechnung der Bindungsabstände

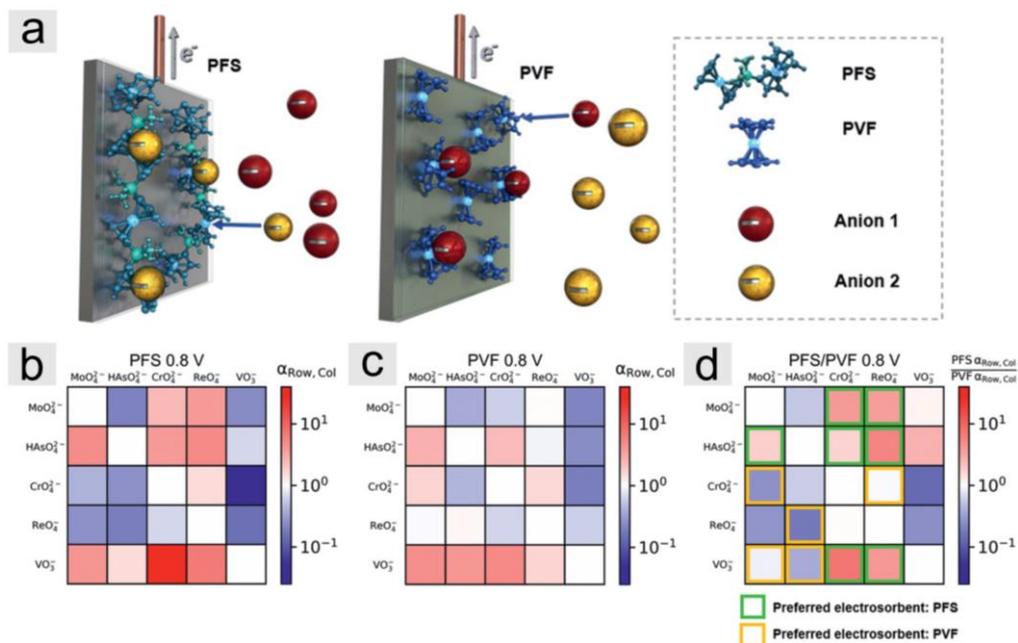
demonstrierte, dass Ionen, beispielweise das Formatanion, nicht direkt mit dem Metallzentrum wechselwirken. Entgegen der Annahme, dass die aromatischen Ringsysteme eine sterische Abschirmung des Anions vom Metallzentrum induzierten, konnte aus Analysen der Molekülorbitale geschlossen werden, dass vielmehr die Cyclopentadienylringe als wahrscheinlichere Elektronenakzeptoren fungierten. Da eine Oxidation des Eisenatoms im Ferrocen mit einer Änderung der elektronischen Dichte am Liganden einhergeht, konnte umgekehrt auch die kontrollierte Freisetzung durch den induzierten Redoxprozess unterstützt werden. Dieses Verhalten konnte anhand der selektiven Adsorption und Freisetzung von organischen Molekülen mit Carboxylat-, Sulfonat- und Phosphonatfunktionalitäten bestätigt werden.<sup>[264]</sup>



**Abbildung 17:** a) Optimierte geometrische Darstellung von Ferrocenium in Wechselwirkung mit Perchlorat (Grün) und Formiat (Blau) mit markierter intermolekularer O-H Distanz (Å) und dazugehörigem H-C-Fe Winkel (°). b) Elektronendichtedifferenzen für die Ferroceniumkomplexe mit Formiat- und Perchloratgegenion bei einem Isoflächenwert von 0,1. Der Ladungsgewinn ist in Blau und der Ladungsverlust in Rot dargestellt. Die Abbildung wurde mit Genehmigung von *John Wiley and Sons* (Copyright © 2016) übernommen.<sup>[264]</sup>

Die energieeffiziente Entfernung von solchen organischen Verunreinigungen, Schadstoffen oder weiteren Ionen aus Salz-haltigen Medien spiegelt eine der fundamentalen Herausforderungen der Gesellschaft für den weltweiten und langfristigen Zugang zu Trinkwasser wider. Aus diesem Grund haben die Gruppen um SU und HATTON weitreichende Anstrengungen unternommen, um die Selektivitäten zwischen verschiedenen Anionen zu evaluieren und die molekularen Mechanismen der Wechselwirkungen von Ionen mit Ferrocenpolymeren aufzuklären. So konnten zum Beispiel erheblich umwelt- und toxikologisch schädliche Übergangsmetalloxyanionen von Chrom und Arsen selektiv sorbiert werden.<sup>[267, 268]</sup> Trotz eines 20-fachen Überschusses aus konkurrierenden Anionen eines Elektrolyts wurden hohe Sorptionskapazitäten von über  $50 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  mit Hilfe von PVFc-Elektroden erreicht.<sup>[268]</sup> Interessanterweise bewiesen vergleichende Studien zur Ionenseparation von PVFc-basierten Elektroden eine signifikant höhere Pseudokapazität als kapazitive Deionisationstechnologien (engl. *Capacitive Deionization*, CDI).<sup>[154, 269]</sup> In einer weiteren Studie wurde der Einfluss des zugrunde liegenden Polymers, beziehungsweise dessen molekularen Struktur, auf die Adsorption von Schwermetalloxyanionen untersucht. Dabei zeigten PFS-Elektroden eine verstärkte Adsorption von  $\text{CrO}_4^{2-}$  im Vergleich zu  $\text{MoO}_4^{2-}$  sowie für  $\text{HAsO}_4^{2-}$  in Konkurrenz zu  $\text{ReO}_4^-$ , während PVFc Elektroden eine entgegengesetzte Ionenselektivität lieferten (**Abbildung 18**). Die deutlichen

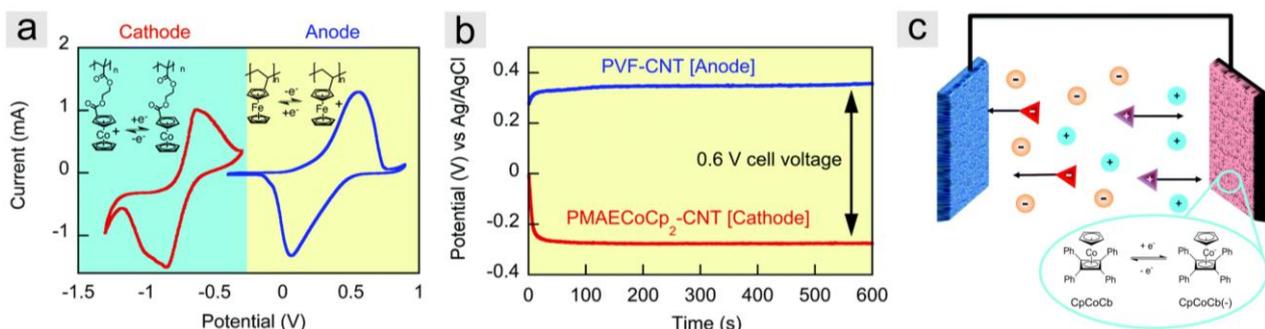
Unterschiede gehen auf die elektronenschiebende Dimethylsilangruppe im PFS zurück, die eine Umverteilung der Elektronendichten verursacht und folglich die Ionenbindungen maßgeblich beeinflusst.<sup>[183]</sup> Diese wissenschaftlichen Errungenschaften verdeutlichen die Notwendigkeiten eines zielgerichteten Designs und der systematischen Untersuchungen auf molekularer Ebene.



**Abbildung 18:** a) Schematische Illustration der selektiven Elektrosorption von unterschiedlichen Anionen durch PFS und PVFc. b-d) Darstellung der strukturell bedingten Kontrolle der Sorptionsselektivität durch Übersichtsraster der Trennfaktoren von b) PFS, c) PVFc und d) einer Mischung aus PFS und PVFc für unterschiedliche Oxyanionen. Die Abbildungen wurden mit Genehmigung von *John Wiley and Sons* (Copyright © 2021) übernommen.<sup>[183]</sup>

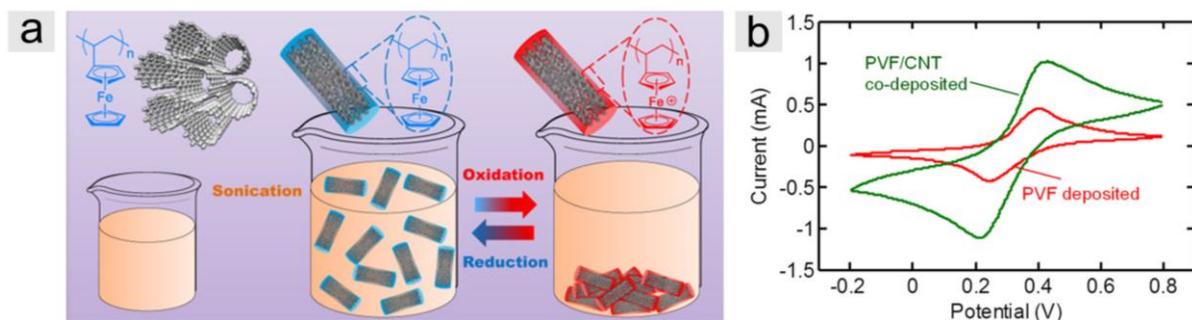
Ein weiteres wichtiges Kriterium stellt der Einbau von Comonomeren in die Polymerketten dar, was in kürzlich veröffentlichten Studien anhand von PVFc-haltigen Copolymeren beschrieben wurde. Als Comonomere wurden sowohl hydrophile Monomere wie Hydroxyethylmethacrylat (HEMA), Methacrylsäure (MA) und Styrolsulfonat<sup>[270]</sup> als auch hydrophobe Monomere wie MMA und Styrol<sup>[271]</sup> verwendet, welche die Redoxaktivität und -selektivität beeinflussen. Styrol und MMA steuern aufgrund der höheren Hydrophobizität die Selektivität der Ionensorption von Chrom- und Rheniumoxyanionen in Abhängigkeit der Elektrolythydrophilie.<sup>[271]</sup> Des Weiteren beeinflusste eine Variation der pH-Werte in Folge des Einbaus der pH-responsiven Monomere MA und Styrolsulfonat das Redoxverhalten, weshalb die resultierenden Materialien als Sensoren oder Separationsmaterialien dienen konnten.<sup>[270]</sup> Der Vergleich zwischen Styrol oder MMA und HEMA als Comonomere zeigte, dass ein höherer Comonomerenanteil erwartungsgemäß mit einer Verringerung der Gesamtelektroaktivität einhergeht, diese jedoch im Fall von HEMA weniger stark ausgeprägt auftrat. Darüber hinaus wurde eine Verbesserung des Kapazitätserhalts in einem

wässrigen Elektrolyten durch den Einbau des hydrophilen Monomers festgestellt.<sup>[272]</sup> Die Variation der Einbauverhältnisse von MA zu 3-Ferrocenylpropylmethacrylamid (FPMAM) erlaubte in weiteren Studien den Nachweis eines positiven Effekts der Hydrophilie für die Separation von Seltenerdelementen. Ein Optimum zwischen Absorption und Desorption der Analyten wurde indes bei einem 1:1-Verhältnis der Monomere erreicht.<sup>[273]</sup> Die Tatsache, dass das Potential Metallocehaltiger Polymere allerdings noch lange nicht erschöpft ist, geht aus den Studien von JEON *et al.* hervor. Inspiriert durch UGI's Amin wurden chirale Ferrocenmonomere synthetisiert und anschließend polymerisiert. Neben einer enantioselektiven elektrochemischen Detektion von Zielmolekülen konnten die Materialien durch die Ausbildung einer supramolekularen chiralen Überstruktur der Acrylamidpolymere eine Steigerung der Enantioselektivität des Polymers im Vergleich zu den Monomeren aufzeigen.<sup>[274]</sup> Allgemein fokussiert sich die Mehrheit der Publikationen zur Ionenseparation durch Metalloceumpolymere auf anionische Zielmoleküle. SU *et al.* konnten jedoch in einem spektakulären Beispiel die Adsorption von Anionen und Kationen durch die Verwendung einer dualfunktionalisierten, asymmetrischen FARADAY'SCHEN Zelle realisieren, in der sowohl die Kathode als auch die Anode auf der Basis von Metalloceumpolymeren bzw. derer Derivate designt wurden (**Abbildung 19**). Während für die Anode PVFc zum Einsatz kam, wurde für die Kathode einerseits Poly[2-(methacryloyloxy)ethylcobaltocenium] (PMAECoCp<sub>2</sub>) und andererseits Poly[η<sup>5</sup>-(1-carboxypropylmethacrylat)cyclopentadienyl]cobalt(η<sup>4</sup>-tetraphenylcyclobutadien) (PCpCoCbMA) verwendet. Letzteres kann durch Reduktion in die anionische Spezies überführt werden und ist daher von besonderem Interesse. Mithilfe dieses Systems war es möglich, die Wasserspaltung, welche als Nebenreaktion in Flüssigphasen-Separationsprozessen die Leistung erheblich einschränken kann, zu unterdrücken. Ionische organische Verunreinigungen konnten mit einer Stromausbeute von 96 % selektiv sorbiert werden und somit das Potential, als Technologien der nächsten Generation für wässrige Ionensorptionen darlegen.<sup>[275]</sup>



**Abbildung 19:** Darstellung eines asymmetrischen pseudokapazitiven Systems mit PMAECoCp<sub>2</sub>-CNT an der Kathode und PVFc-CNT an der Anode und b) gleichzeitige Erfassung der Kathoden- und Anodenpotentiale beim Laden der Zelle. c) Tandem-Trennsystem für Anionen und Kationen mittels asymmetrischer Zelle mit PCpCoCbMA-CNT als Kathodenmaterial. Die Abbildungen wurden von der *Royal Society of Chemistry* (Copyright © 2017) übernommen und bearbeitet.<sup>[275]</sup>

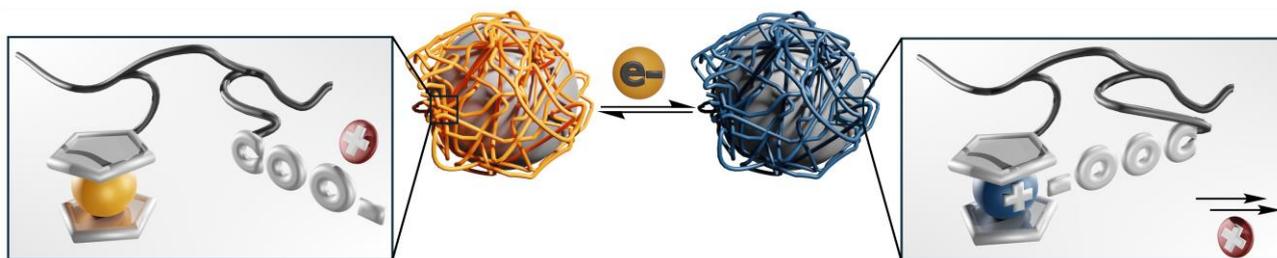
Infolge der fehlenden intrinsischen Leitfähigkeit der Polymere mit lateral gebundenen Metalloceneinheiten besteht für elektrochemische Analysen die Notwendigkeit, intrinsisch leitfähige Materialien mit in das System einzubringen. Daher werden Elektroden meist durch eine physikalische Mischung mit Kohlenstoffnanoröhrchen (engl. *Carbon Nanotubes*, CNT) durch intensive Ultraschallbehandlungen präpariert. Hierdurch entstehen stabile, physikalisch-fixierte Polymerbeschichtungen an den CNTs, die in  $\pi$ - $\pi$ -Bindungen des  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffgerüsts und der Cyclopentadienylringe der Metalloceneinheiten begründet sind.<sup>[276]</sup> Der Anteil an CNTs spielt eine signifikante Rolle in der Leistungsfähigkeit der Elektroden, da schlechte Pseudokapazitäten sowohl bei zu niedrigem als auch bei zu hohem CNT-Gehalt resultierten. Waren zu wenig CNTs in der Mischung vorhanden, wurde eine unzureichende Leitfähigkeit detektiert und die Ferroceneinheiten konnten nicht ausreichend elektrochemisch angesprochen werden. Bei einem zu hohen CNT-Anteil hingegen war die Konzentration an adressierbaren Ferroceneinheiten zu gering.<sup>[277]</sup> Abgesehen von der veränderten Leitfähigkeit bieten diese Systeme den Vorteil einer deutlich höheren Dispergierbarkeit der CNTs, was von MAO *et al.* detaillierter untersucht wurde. Im Gegensatz zu gängigen Dispergiermitteln, mit denen CNT-Konzentrationen von bis zu  $0,1 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  umsetzbar sind, konnten die PVFc 20-fach höhere CNT-Konzentrationen verwirklichen. Überdies konnte die Polaritätsänderung bei der Oxidation zu einer kontrollierten Abscheidung der funktionalisierten CNTs genutzt werden, wohingegen eine Reduktion die Materialien reversibel redispersierte (**Abbildung 20**).<sup>[276]</sup>



**Abbildung 20:** a) Schematische Darstellung einer Redox-kontrollierten Dispersion und Fällung von PVFc-CNT-Mischungen und Einfluss der CNT-Co-Schüttung auf das elektrochemische Signal in cyclovoltammetrischen Messungen. Die Abbildungen wurden mit Genehmigung der *American Chemical Society* (Copyright © 2013) übernommen und bearbeitet.<sup>[276]</sup>

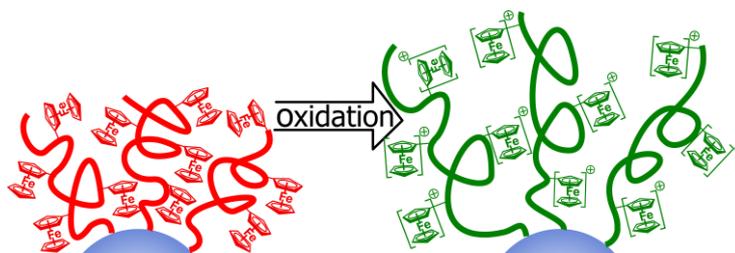
Die Attraktivität der physikalischen Modifikation von Kohlenstoffmaterialien mit Ferrocen-haltigen Polymeren konnten GHATAK-ROY *et al.* bereits in frühen Studien 1986 zur Herstellung leitfähiger Kationenaustauscher nutzen. Zu diesem Zweck wurden zunächst Kohlenstoffpartikel in eine Chromatographiesäule eingespeist und anschließend im Fluss mit einem Copolymer, bestehend aus PVFc und Maleinsäureanhydrid, versetzt. Die Verwendung von Natriumhydroxid führte

darauffolgend zu einer Umsetzung der Anhydridfunktionalitäten zu Carboxylatgruppen. Im reduzierten Zustand der Ferrocene konnten durch die Carboxylatgruppen Kationen retardiert werden, während eine Oxidation der im zweifachen Überschuss vorliegenden Ferrocenmoleküle die Elution der Analyt-Ionen induzierte.<sup>[278]</sup> Das Ferrocenium diente derweil als Gegenion, was in **Abbildung 21** schematisch wiedergegeben wird. Überdies konnte ein solches Funktionsprinzip in der gleichen Arbeitsgruppe mit Copolymeren aus PVFc und PSS realisiert werden.<sup>[279, 280]</sup>



**Abbildung 21:** Schematische Darstellung des Prinzips eines Kationenaustauschers nach GHATAK-ROY *et al.*<sup>[278]</sup> Auf der linken Seite befindet sich das Ferrocen im reduzierten Zustand (Orange), auf der rechten Seite im oxidierten Zustand (Blau). Im oxidierten Zustand dominieren die intramolekularen Wechselwirkungen zwischen Ferrocenium und der Carboxylatgruppe innerhalb des Polymers, was eine Freisetzung des zuvor gebundenen Kations zur Folge hat.

Die Gelegenheit, Oberflächeneigenschaften reversibel durch nass- oder elektrochemische Redoxreaktionen zu verändern, hat ein beträchtliches Streben von Chemikern und Chemikerinnen entfacht, Oberflächen mit Metallocenpolymeren zu funktionalisieren. Ein Schlüsselfaktor für viele Anwendungsbereiche liegt in der kovalenten Anbindung der Polymere an Oberflächen, durch die eine hohe Langzeitstabilität erreicht werden kann. In diesem Kontext und mit dem Hintergrund der außergewöhnlich attraktiven Eigenschaften der Metallocenpolymere hat die Gruppe um GALLEI intensive Forschungsarbeiten unternommen, um die Synthesen dieser Polymerklassen zu kontrollieren. So konnten neben Polymeren in Lösung auch Oberflächen durch präzises molekulares Design der Funktionalisierungen nach Maß angepasst werden. Als ein Beispiel ist die kovalente Funktionalisierung von Polystyrol-Nanopartikeln mit Hilfe der kontrollierten radikalischen Polymerisation unter Atom-Transfer (engl. *Atom Transfer Radical Polymerization*, ATRP) mit PFCMA zu nennen, bei der die Kettenlängen der Polymere auf der Oberfläche sowie die Pfropfdichten systematisch variiert wurden. Die Pfropfdichte bezeichnet hierbei die Anzahl an Polymerketten pro Flächeneinheit. Unter Zuhilfenahme von dynamischen Lichtstreu-Experimenten konnte festgestellt werden, dass die Partikel durch die Oxidation eine starke Quellung erfuhren, deren Intensität mit steigender Kettenlänge zunahm. Dieses Phänomen war besonders ausgeprägt bei hohen Pfropfdichten, wohingegen geringe Pfropfdichten selbst bei langen Polymerketten nur wenig Änderungen im hydrodynamischen Radius bewirkten (**Abbildung 22**).<sup>[240]</sup>

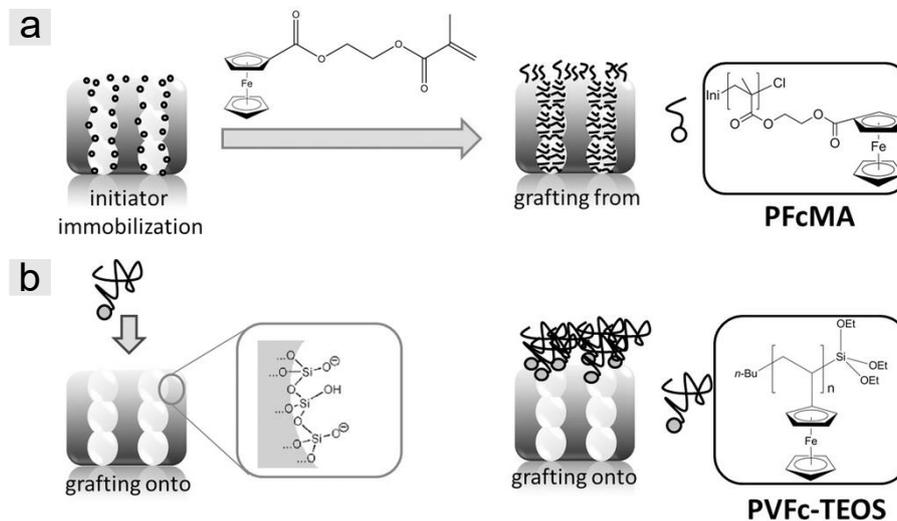


**Abbildung 22:** Schematische Darstellung der Zunahme der Dicke einer PFcMA-Polymerschale durch die Oxidation der Ferroceneinheiten. Die Abbildung wurde mit Genehmigung der *American Chemical Society* (Copyright © 2012) übernommen.<sup>[240]</sup>

Die Funktionalisierung von CNTs mit Goldnanopartikeln, die ebenfalls über die ATRP mit PFcMA modifiziert wurden, gewährte die Herstellung leitfähiger Dünnschichten, die als elektrochemische Sensoren dienen. Mit hoher Reversibilität, Sensitivität und Reproduzierbarkeit konnten schädliche Pestizidrückstände effizient nachgewiesen werden, weshalb die entwickelten Materialien in Umwelt- und Agraranalysen agieren können. Eine gezielte Abstimmung der Zusammensetzungsanteile von CNT zu Goldnanopartikeln sowie der PFcMA-Pfropfanteile ermöglichte zudem eine Anpassung der elektrochemischen Eigenschaften.<sup>[281]</sup> Im Allgemeinen ist PFcMA eines der am stärksten evaluierte Polymere im Bereich der Ferrocen-haltigen Methacrylate, welches über die radikalische Polymerisation zugänglich ist. Das spiegelt sich auch in einer Studie zur Modifizierung mesoporöser Siliziumoxidfilme wider, in der eine Polymerfunktionalisierung entlang der Filmoberfläche sowie innerhalb der Poren verwirklicht wurde. Dies gelang, indem der Initiator an der Oberfläche immobilisiert und die Synthese von der Oberfläche ausgehend durchgeführt wurde (*Grafting-From*). Darüber hinaus wurde durch die Wahl eines anderen Synthesansatzes der mesoporöse Film mit PVFc beschichtet. Hierfür wurde das Polymer zu Beginn mit Hilfe der anionischen Polymerisation synthetisiert und anschließend über eine funktionale Endgruppe an der Oberfläche verankert, was die Bildung einer Polymerschicht an der äußeren Grenzfläche des mesoporösen Films zur Folge hatte (*Grafting-To*). Diese zwei unterschiedlichen Vorgehensweisen sind in **Abbildung 23** schematisch illustriert und werden in Kapitel 4.4 im Hinblick auf die zugrunde liegenden Theorien, Möglichkeiten und Limitierungen ausführlich erläutert. Da sich die Wahl der Funktionalisierungsmethode wesentlich auf die Lokalisation der Polymerschicht auswirkte, konnte das permselektive Verhalten beeinflusst werden. Insbesondere die PFcMA-Modifizierung innerhalb der Poren gestattete ein reversibles, redoxgesteuertes Passieren von ionischen Analyten und ebnet den Weg zur Herstellung von Materialien, die elektrochemisch schaltbare Ionentransporte möglich machen.<sup>[282]</sup>

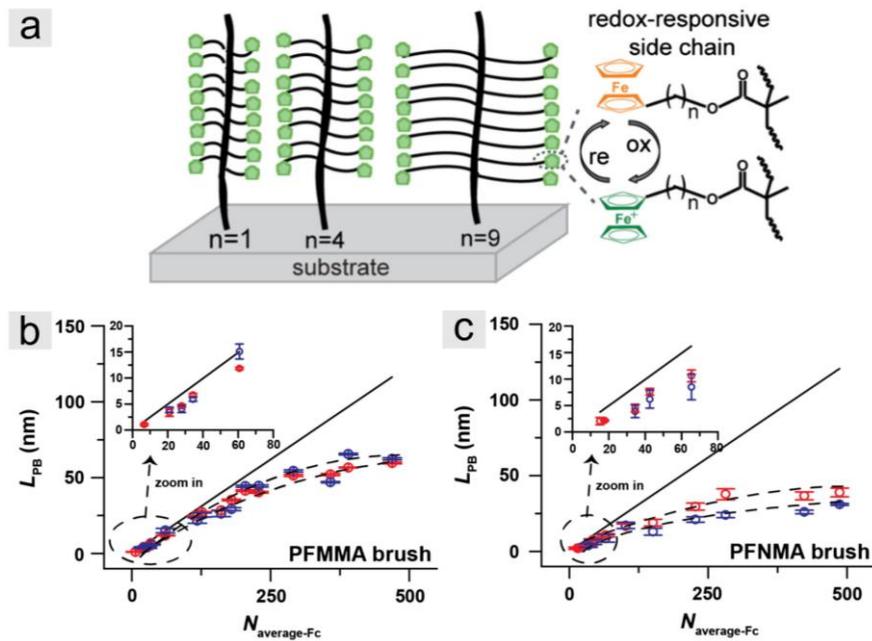
Weiterhin lassen sich Beispiele anderer Ferrocen-basierter Methacrylate finden, die zur kovalenten Modifikation von Oberflächen eingesetzt wurden. Unter der Zuhilfenahme der reversiblen Additions-Fragmentierungskettentransfer-Polymerisation (engl. *Reversible-Addition-Fragmentation-Chain-*

Transfer Polymerization, RAFT) wurden zum Beispiel Goldoberflächen mit FMMA funktionalisiert, wodurch eine spezifische Erfassung von DNA-Fragmenten realisiert wurde.<sup>[283, 284]</sup>



**Abbildung 23:** Schematische Darstellung eines mesoporösen Silicafilms, welcher a) ausgehend von der Oberfläche mit PFcMA und b) nachträglich mit PVFc modifiziert wurde. Die verschiedenen Vorgehensweisen haben unterschiedliche permselektive Verhalten der Filme zur Folge. Die Abbildungen wurden mit Genehmigung von *John Wiley and Sons* (Copyright © 2019) übernommen.<sup>[282]</sup>

LILLETHORUP *et al.* verankerten PFMMA direkt an einer Glaskohlenstoffoberfläche und entschlüsselten den Zusammenhang der Kinetik des Elektronentransfers mit der aufgepfropften Schichtdicke mit Hilfe der elektrochemischen Rastermikroskopie. Nach einem schnellen Ladungstransfer zu den äußersten Ferrocenyeinheiten folgte ein langsamer Elektronentransport zu den benachbarten Redoxgruppen. Dieser Gegebenheit geschuldet nimmt die apparente Geschwindigkeitskonstante des Elektronentransfers mit zunehmender Schichtdicke ab.<sup>[285]</sup> In diesem Zusammenhang haben sich GAN *et al.* intensiv mit der Fragestellung von Packungsdichten Ferrocen-haltiger Polymerbürsten auseinandergesetzt. Hierzu wurden Si/SiO<sub>2</sub> und Indiumzinnoxid (engl. *Indium Tin Oxide*, ITO) Oberflächen mit Ferrocenpolymeren via ATRP beschichtet, wobei die Linkerlänge zwischen der Ferroceneinheit und dem Polymerrückgrat variiert wurde (**Abbildung 24**). Als Monomere kamen FMMA ( $n_{C\text{-Linker}} = 1$ ), Ferrocenylbutylmethacrylat (FBMA,  $n_{C\text{-Linker}} = 4$ ) und Ferrocenylnonylmethacrylat (FNMA,  $n_{C\text{-Linker}} = 9$ ) zum Einsatz, wodurch sich eine dichter gepackte Polymerstruktur mit geringerer Linkerlänge feststellen ließ. Unter der Verwendung von PFMMA haben sich steife Bürstenstrukturen gebildet, während die PFBMA und PFNMA deutlich weichere und kollabierte Strukturen zeigen, die in schlecht gepackten Schichten resultierten. Diese Schichtstrukturen korrelieren unmittelbar mit den nanomechanischen und elastischen Eigenschaften der Oberfläche, die unter anderem die Anwendungsbereiche der Adhäsionen oder Biegesteifigkeit beeinträchtigen.<sup>[286]</sup>



**Abbildung 24:** a) Schematische Darstellung von Ferrocenpolymeren mit unterschiedlicher Linkerlänge auf einer Oberfläche und b, c) Korrelation der Bürstendicke auf der Basis von CV (schwarze Linie), AFM (blaue Punkte) und Ellipsometrie-Messungen (rote Punkte) für die Bürste mit b) kürzestem Linker (PFMMA) und c) längstem Linker (PFNMA). Diese Abbildungen wurden aus den Arbeiten von GAN *et al.* mit Genehmigung von Elsevier Ltd. (Copyright © 2016) entnommen.<sup>[286]</sup>

Nachdem die vorangegangenen Beispiele schon einen kleinen Einblick in die maßgeblichen Auswirkungen der Struktur kovalent verankerter Polymere auf die Eigenschaften und Anwendungen geben konnten, setzt sich das nachfolgende Kapitel eingehend mit den theoretischen Modellen von Polymeren auf Oberflächen auseinander. Zusätzlich werden Beispiele fundamentaler Untersuchungen aufgezeigt, die abseits der Redoxpolymere den unverkennbaren Einfluss des molekularen Designs auf verschiedene Anwendungsbereiche veranschaulichen.

### 4.3 Struktur-Eigenschaftsbeziehungen von Polymeren auf Oberflächen

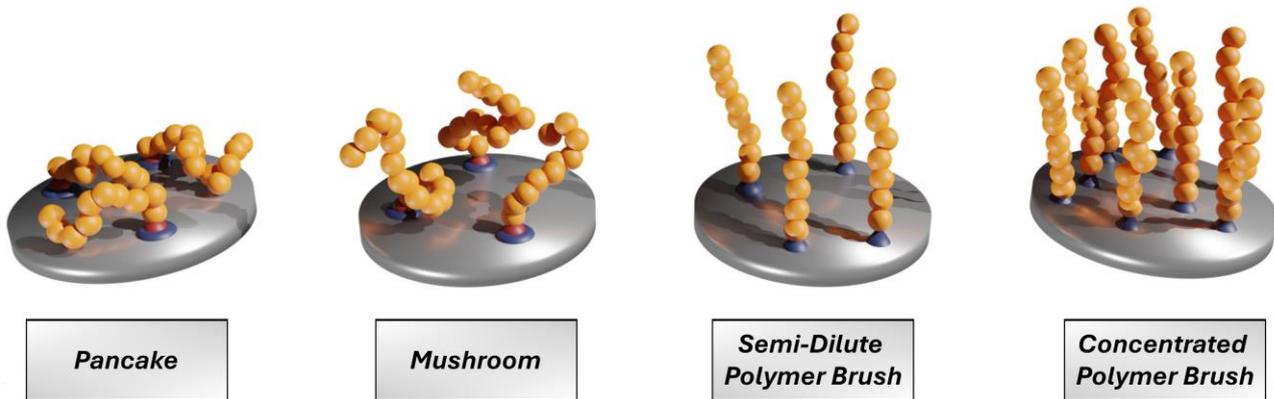
Im vorherigen Kapitel wurden mit Hilfe einiger Beispiele die vielfältigen Möglichkeiten der Oberflächenfunktionalisierungen skizziert. Dabei wurde bereits angedeutet, dass eine grundlegende Unterscheidung zwischen physikalisch und chemisch fixierten Polymeren erfolgen kann. Im ersten Fall der physikalischen Wechselwirkungen zwischen einem Polymer und einer Oberfläche wird von *Physisorption* gesprochen.<sup>[287]</sup> Die Modifizierung der Oberflächen wird zumeist durch Verfahren wie *Layer-by-Layer*-,<sup>[288]</sup> LANGMUIR-BLODGETT-Techniken<sup>[289]</sup> oder Beschichtungen durch Sprühen (engl. *Spray-Coating*),<sup>[290, 291]</sup> Rotationstechniken (engl. *Spin-Coating*)<sup>[292]</sup> oder Eintauchen (engl. *Dip-*

*Coating*)<sup>[293]</sup> verwirklicht. Auch wenn diese verhältnismäßig einfachen Funktionalisierungsmethoden eine sehr gute Zugänglichkeit zu solchen Materialien ermöglichen, bestehen durch die rein physikalischen Wechselwirkungen wie VAN DER WAALS-Kräften,  $\pi$ - $\pi$ -Bindungen oder Wasserstoffbrückenbindungen Risiken hinsichtlich der chemischen und mechanischen Stabilität. So können hohe Temperaturen, Drücke oder das Einwirken guter Lösungsmittel die Desorption der Polymere herbeiführen. Diese Limitierung in der Langzeitstabilität ist gekoppelt mit einer Einschränkung der Polymorphologien auf der Oberfläche sowie wenigen Variationsmöglichkeiten hinsichtlich der erschließbaren Dichteprofile. Vor diesem Hintergrund erfährt die kovalente Anbindung (*Chemisorption*) eine außerordentliche Beliebtheit, da eine Ablösung der Polymerketten nur unter speziellen chemischen oder energieeintragenden Bedingungen stattfinden kann.<sup>[287, 294, 295]</sup> Im vorangegangenen Kapitel konnten die gewinnbringenden Aspekte kovalenter Anbindungen von Metallocen-haltigen Oberflächenfunktionalisierungen bereits demonstriert werden. Die Bedeutung des molekularen Designs und dessen Auswirkungen auf die Eigenschaften und Anwendbarkeit konnten wirkungsvoll eingeführt werden. Auf der Grundlage dessen werden im folgenden Teilbereich der Arbeit die verschiedenen Möglichkeiten polymerer Strukturen auf Oberflächen dargelegt und die damit einhergehenden Verhaltensweisen erläutert.

#### 4.3.1 Theorie und Skalierung oberflächenverankerter Polymere

Die kovalente Anbindung von Polymerketten auf einer Oberfläche entwickelte sich zu einem ausgesprochen leistungsfähigen Ansatz zur Anpassung und Änderung von chemischen und physikalischen Eigenschaften an Grenzflächen. Dies liegt nicht zuletzt an der Möglichkeit, die Eigenschaften durch präzises Design der Polymerstruktur zu modulieren. In Abhängigkeit von der angewandten Synthesestrategie (vgl. Kapitel 4.4), den Umgebungsbedingungen, wie zum Beispiel dem Lösungsmittel oder der Natur der Oberfläche sowie des Polymers selbst, werden gemäß **Abbildung 25** unterschiedliche Kettenkonformationen beobachtet.<sup>[296, 297]</sup> Der Abstand zwischen den einzelnen Polymeren stellt dabei einen der einflussreichsten Aspekte dar. Polymere, welche sich frei in Lösung befinden, nehmen in einem Theta-Lösungsmittel eine *Random-Coil*-Konformation ein, deren Gyrationradius proportional zur Quadratwurzel des Polymerisationsgrades ist. Der daraus resultierende Durchmesser bestimmt den Abstand, in dem Polymere aufgrund der räumlichen Nähe miteinander agieren. Werden die Ketten nun an einer Oberfläche verankert, wird der Konfigurationsraum der Polymere durch die Grenzfläche in mindestens einer Dimension limitiert und die Möglichkeit des *Random Walks* der Moleküle eingeschränkt.<sup>[298]</sup> Darauf basierend kann zwischen

zwei Grenzfällen unterschieden werden: (i) Der Ankerabstand der Ketten überschreitet den doppelten Gyrationradius der Polymere und es findet keine Interaktion zwischen den einzelnen Ketten statt. In diesem Fall nehmen diese entweder eine „*Pancake*“ oder eine „*Mushroom*“-Struktur ein.<sup>[296, 299, 300]</sup>



**Abbildung 25:** Darstellung von unterschiedlichen Polymerkonformationen auf der Oberfläche in Abhängigkeit von dem Abstand der Verankerung und den umgebenden Wechselwirkungen. Illustriert sind die *Pancake*-Struktur, die *Mushroom*-Struktur, die halbverdünnte Polymerbürste (engl. *Semi-dilute Polymer Brush*) und die konzentrierte Polymerbürste (engl. *Concentrated Polymer Brush*).

Bei der *Pancake*-Struktur finden starke Wechselwirkungen zwischen den Polymeren und der Oberfläche statt oder es bestehen schwache Wechselwirkungen zwischen dem Polymer und dem umgebenden Medium. Die *Mushroom*-Struktur hingegen entsteht bei starken Wechselwirkungen des Polymers mit der Umgebung sowie schwachen oder abstoßenden Wechselwirkungen mit der Oberfläche.<sup>[297]</sup> (ii) Unterschreitet der Ankerabstand den doppelten Gyrationradius, d. h. die Pflropfdichte der Polymere wird signifikant erhöht, treten die Interaktionen der Makromoleküle untereinander in den Vordergrund und es entstehen sogenannte *Brush*-Strukturen. Mit einem stetig weiter sinkenden Abstand steigen die repulsiven Wechselwirkungen zwischen den Monomereinheiten räumlich naher Ketten, wodurch die Polymere gezwungen werden, sich senkrecht zu den Ankerpunkten zu strecken. Durch diese Streckung werden die Wechselwirkungsenergien ( $F_{\text{Int}}$ ) pro Kette um den Preis einer höheren elastischen freien Energie  $F_{\text{El}}$  gesenkt, woraus sich das Gleichgewicht der freien Energie  $F$  der Ketten ergibt (**Gleichung 3**).<sup>[298]</sup>

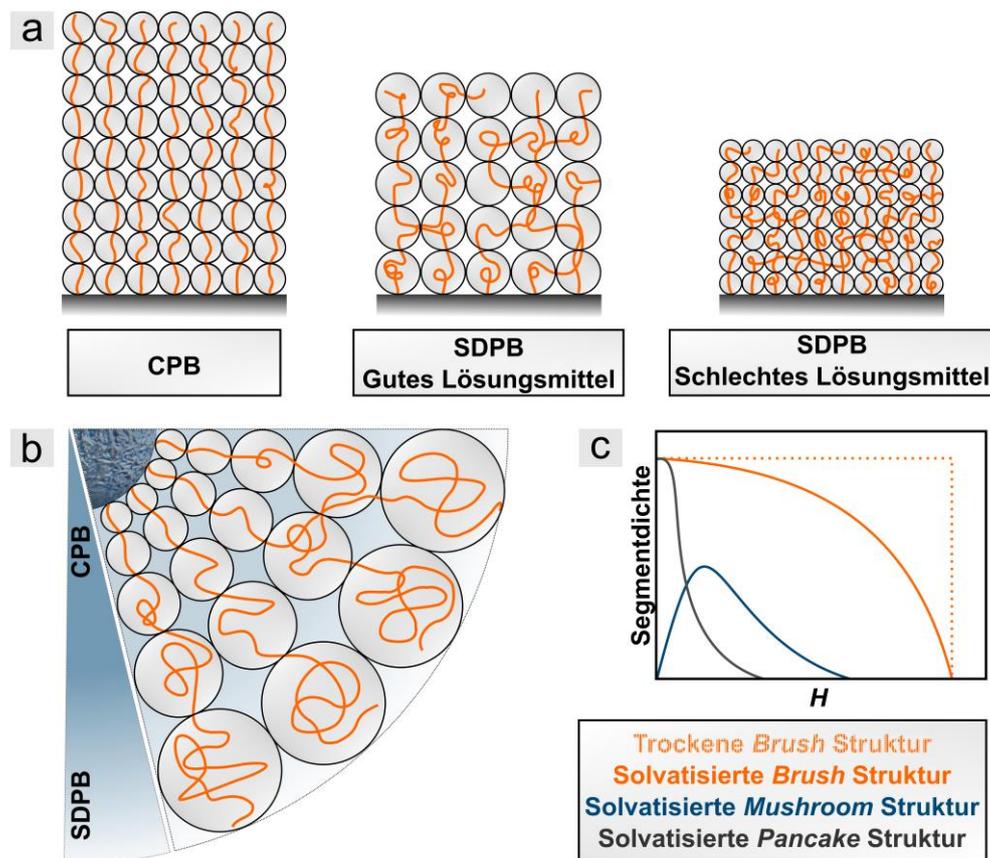
$$F = F_{\text{Int}} + F_{\text{El}} \quad \text{(Gl. 3)}$$

ALEXANDER<sup>[301]</sup> und DE GENNES<sup>[302]</sup> lieferten die Pionierarbeit für eine theoretische Beschreibung dieses Gleichgewichts. Zur Vereinfachung werden dabei verschiedene Annahmen getroffen, bei denen

zunächst vorausgesetzt wird, dass sich alle freien Kettenenden in einer Ebene mit dem Abstand  $L$  zum Substrat befinden. Die zweite wichtige Annahme besagt, dass das Tiefenprofil der Segmente stufenförmig ist und die Konzentration der statistisch vorliegenden Segmente innerhalb der Bürste eine Konstante darstellt.<sup>[298]</sup> In Anlehnung an die FLORY-Approximation<sup>[303]</sup> wird die Verringerung der Konfigurationsentropie anhand der Werte für eine ideale *Random Walk* Kette, die zur Streckung gezwungen wird, angenähert. Durch eine Minimierung von  $F$  in Bezug auf  $L$  kann die Gleichgewichtsdicke der Bürste erhalten werden. **Gleichung 4** gibt diesen Zusammenhang für eine ideale Homopolymerbürste in einem guten Lösungsmittel mit  $a$  als Durchmesser des freien Volumens der statistischen Segmente wieder. Dabei wird deutlich, dass die Höhe  $H$  einer neutral geladenen Polymerbürste auf einem flachen Substrat vom Polymerisationsgrad  $N$  und der Pfropfdichte  $\sigma$  abhängt und mit der Qualität des Lösungsmittels skaliert.<sup>[298]</sup>

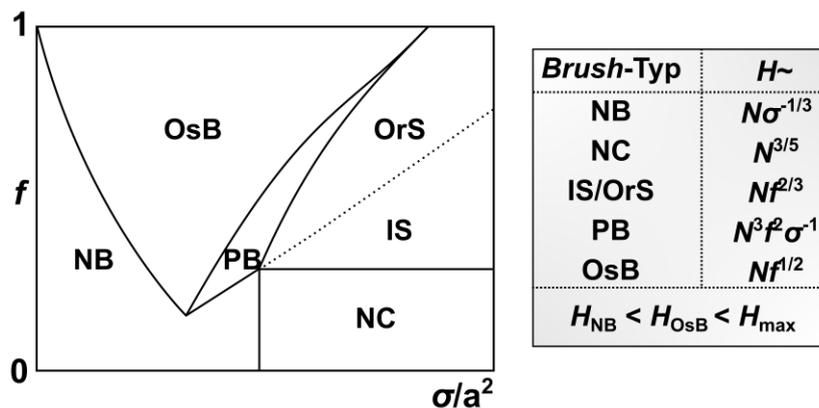
$$\frac{L}{a} = H \sim N\sigma^{\frac{1}{3}} \quad \text{(Gl. 4)}$$

Mit abnehmender Lösungsmittelqualität sinkt die Höhe der Bürsten, was an einem sich ändernden Exponenten der Pfropfdichte zu erkennen ist.<sup>[297, 304-306]</sup> Eine schematische Darstellung zur Skalierung von Polymerbürsten ist in **Abbildung 26** illustriert. Das freie Volumen, welches die Segmente einnehmen und in dem sie sich wie ein *Random Coil* verhalten, kann als *Blob* bezeichnet werden.<sup>[296]</sup> Während sich bei flachen Substraten der Durchmesser der *Blobs* nicht verändert, konnten DAOUD und COTTON bereits 1982 bei gekrümmten Oberflächen ein vielschichtigeres Verhalten beobachten.<sup>[307]</sup> Hierbei führt ein steigender Abstand der Polymerkette von dem gekrümmten Substrat zu größeren *Blobs*, weshalb die Gleichgewichtsschichtdicke nicht mehr linear mit der Anzahl an Segmenten skaliert. Dies hat zur Folge, dass selbst hohe Pfropfdichten von ca.  $\sigma = 0.4 - 0.8 \text{ nm}^{-2}$  lediglich in substratnahen Bereichen die Struktur einer konzentrierten Polymerbürste (engl. *Concentrated Polymer Brush*, CPB) einnehmen. Mit steigendem Abstand werden die sterischen Beschränkungen der Ketten verringert, weshalb ein Übergang in das Regime der halbkonzentrierten Polymerbürsten (engl. *Semi-Dilute Polymer Brush*, SDPB) stattfindet. Die Bürstenhöhe skaliert dabei mit  $N^{4/5}$  im CPB-Regime hin zu  $N^{3/5}$  im SDPB-Regime.<sup>[306-308]</sup> Im Laufe der Zeit haben sich eine Reihe weiterer physikalischer Modelle zur Skalierung von Polymerbürsten auf unterschiedlichen Substraten und bei verschiedenen Umgebungsbedingungen etabliert. Die *Self-Consistent Field* Theorie (SCF) liefert beispielsweise eine Beschreibung der Bürstenhöhe in Abhängigkeit von der Lösungsmittelqualität. Eine Abnahme der Lösungsmittelqualität führt dabei zu einer Verringerung der Schichtdicke, wobei die lineare Proportionalität zum Polymerisationsgrad beibehalten wird. Für eine umfassende theoretische Beschreibung neutraler Polymerbürsten durch die unterschiedlichen Ansätze wird an dieser Stelle jedoch auf die weiterführende Literatur verwiesen.<sup>[309-312]</sup>



**Abbildung 26:** Schematische Darstellung der Skalierung von neutralen Polymerbürsten bei unterschiedlichen Bedingungen auf a) flachen und b) gekrümmten Substraten. b) Segmentdichteprofil für verschiedene Konformationsregime oberflächenimmobilisierter neutraler Polymere entsprechend der SCF-Theorie. Die Abbildungen wurden in Anlehnung an die Literatur erstellt.<sup>[296, 297, 308, 313]</sup>

Eine besondere Aufmerksamkeit gilt allerdings geladenen Polymerbürsten auf Oberflächen. Die Konformation solcher Polyelektrolytbürsten (engl. *Polyelectrolyte Brush*, PELB) wird von den intermolekularen, elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den immobilisierten Ketten diktiert. Zum Erhalt der Ladungsneutralität der Bürste müssen zudem Gegenionen innerhalb der Polymerketten eingefangen werden, was sich entscheidend auf das in Gleichung 3 beschriebene Gleichgewicht auswirkt. Durch diese Gegenionencondensation wird die Entropie der freien Ionen stark herabgesetzt und somit der Term  $F_{\text{int}}$  maßgeblich verändert.<sup>[314, 315]</sup> Dies hat zur Folge, dass nicht nur die klassischen Parameter wie Pfropfdichte, Kettenlänge und Lösungsmitelqualität für die Skalierung der PELB eine Rolle spielen, sondern viel mehr noch die Ionenstärke innerhalb der Kette und des Mediums, der pH-Wert oder die Natur der Gegenionen.<sup>[306, 316-318]</sup> Aufgrund dieser Komplexität von PELB werden die Bürsten in unterschiedliche Regime eingeteilt, die eine theoretische Beschreibung ermöglichen. **Abbildung 27** zeigt einen Überblick der wichtigsten Regime von PELB auf planaren Oberflächen in Abhängigkeit von der normierten Ladungsdichte  $f$  und der Pfropfdichte in einem salzfreien wässrigen Medium.<sup>[314]</sup>



**Abbildung 27:** Zustandsdiagramm von Polymeren auf Oberflächen in Abhängigkeit von der Ladungs- und Segmentdichte. Die abgebildeten *Brush*-Typen sind *Neutral Brush* (NB), *Neutral Coil* (NC), *Isolated Sticks* (IS), *Oriented to the Surface* (OrS), *Pinctus Brush* (PB) und *Osmotic Brush* (OsB). Zusätzlich sind die Skalierungsgesetze der Bürstenhöhe in den unterschiedlichen Regimen dargestellt. Die Abbildung wurde in Anlehnung an die Literatur angefertigt.<sup>[314, 319]</sup>

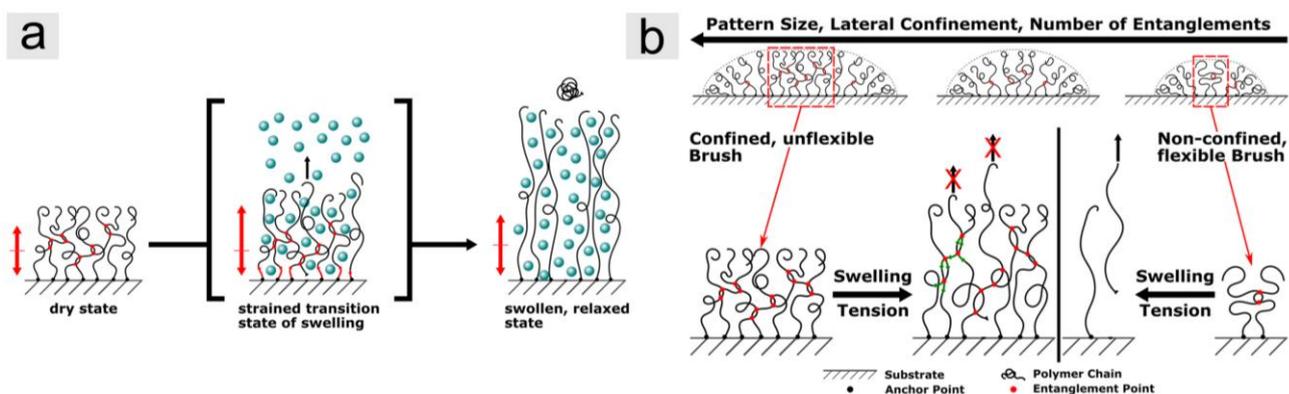
Sind nur sehr geringe Ladungsdichten innerhalb der Polymerketten vorhanden, können sich PELB je nach Pfropfdichte wie neutrale Polymerbürsten verhalten. Geringe Pfropfdichten münden in *Mushroom* Strukturen auf der Oberfläche (*Neutral Coil*, NC), während ein Übergang in die Bürstenstrukturen mit sinkendem Kettenabstand erfolgt (*Neutral Brush*, NB). Im Fall von sehr hohen Pfropfdichten verhalten sich PELB selbst bei außerordentlich hohen Ladungsdichten wie neutral geladene Polymerbürsten.<sup>[314]</sup> Mit sinkender Pfropfdichte wird dieses Verhalten nicht mehr beobachtet und die elektrostatischen Wechselwirkungen treten in den Vordergrund. Hierbei wird allgemein zwischen starken und schwachen PELB unterschieden, die sich in Abhängigkeit von Ladungs- und Segmentdichte ergeben. Schwache PELB besitzen entweder eine geringe Pfropfdichte oder eine geringe Ladungsfraktion.<sup>[320, 321]</sup> Die resultierende Polymerstruktur wird vorrangig durch repulsiven, intramolekularen COULOMB-Wechselwirkungen bestimmt, die eine Streckung der Polymerketten bewirken (*Isolated Sticks*, IS). Als Resultat entstehen Polymerstäbchen, die zufällig im Raum oder sogar senkrecht zur Oberfläche orientiert sein können. In dem Fall, dass weitreichende elektrostatische Wechselwirkungen mit anderen Ketten oder mit dem Substrat nicht vernachlässigt werden können, richten sich die Stäbchen in senkrechter Position zur Oberfläche aus (*Oriented to the Surface*, OrS). Mit steigender Pfropfdichte beginnen die Ketten in lateraler Richtung miteinander zu agieren und werden als starke PELB entweder in das Regime der *Osmotic Brush* (OsB) oder der *Pinctus Brush* (PB) eingeteilt. Im OsB-Regime führt eine starke Gegenionencondensation zu einem erheblichen osmotischen Druck innerhalb der Polymerbürste, weshalb diese eine drastische Quellung erfährt. Die Bürstenhöhe ist dabei innerhalb dieses Bereiches unabhängig von der Pfropfdichte. BIESALSKI *et al.* konnten anhand eines immobilisierten Poly(4-vinylpyridins) (P4VP) zeigen, dass die Bürstendicke im neutralen Zustand bei 40 % der Konturlänge liegt. Nach einer Quartärnisierung mit

Methyljodid stieg diese infolge der Quellung auf 65 % an.<sup>[322, 323]</sup> Ein anderes Verhalten zeigt sich im PB-Regime, in dem die Wechselwirkungen zwischen den freien Ionen und den Polyionen eine schwache Ausprägung besitzen. Infolgedessen lokalisieren sich die mobilen Ionen überwiegend außerhalb der Bürste und die Höhe wird vorrangig von den nicht-abgeschirmten, elektrostatischen Wechselwirkungen der Ketten oktroyiert.<sup>[314, 319, 324]</sup> Angesichts des bisher vorgestellten Verhaltens der PELB ist es nicht verwunderlich, dass extrinsische Faktoren, die Einfluss auf die elektrostatischen Wechselwirkungen und den osmotischen Druck nehmen können, die Eigenschaften der PELB gravierend beeinflussen können. Wird die externe Ionenstärke bei PELB in einem OsB-Regime beispielsweise erhöht, kann der osmotische Druck stark herabgesetzt und die Quellung der Bürste folglich verringert werden. Der Übergang zwischen einer klassischen *Osmotic Brush* zu einer *Salted Brush* findet statt, sobald die externe Ionenkonzentration die gleiche Konzentration erreicht hat, die in der PELB vorherrscht. Der genaue Übergang kann zum Beispiel durch Röntgenreflektometrie oder Kraftmessungen mittels *Surface Force Apparatus* (SFA) analysiert werden.<sup>[297, 325]</sup>

Grundsätzlich ist das Verhalten schwacher PELB dem der starken PELB ähnlich, allerdings werden schon bei niedrigen Salzkonzentrationen Änderungen beobachtet. Die Skalierung der Bürstenhöhe erfolgt proportional zu der externen Ionenkonzentration, da die Dissoziationsbereitschaft mit der Salzzugabe korreliert.<sup>[314]</sup> In diesem Zusammenhang muss zudem der Einfluss durch die Art der externen Ionen berücksichtigt werden.<sup>[326]</sup> Können diese beispielsweise Querverbindungen ausbilden oder sind multivalent, werden die elektrostatischen Wechselwirkungen und somit auch die Bürstenhöhe manipuliert.<sup>[327-330]</sup> KOU *et al.* evaluierten die Einwirkung verschiedener anorganischer Ionen auf das Quellverhalten von Poly(2-(methacryloyloxy)ethyltrimethylammoniumchlorid)-Bürsten. Während Chlorid nur in sehr hohen Konzentrationen das Kollabieren der PELB hervorrufen konnte, wurde bei den stark chaotropen Perchlorat- und Thiocyanationen schon bei niedrigen Konzentrationen eine Dehydratisierung beobachtet. Die Zugabe von kosmotropem Acetat führte hingegen zu Beginn zu einer verstärkten Quellung und erst bei sehr hohen Salzkonzentrationen zur Dehydratisierung.<sup>[331]</sup> Die Gruppe um RÜHE hat solche Effekte an schwachen PELBs untersucht, wobei der Einfluss mehrwertiger Ionen auf Poly(methacrylsäure)-Bürsten betrachtet wurde. Sowohl intrinsische Faktoren wie die Pfpföichte als auch extrinsische Faktoren wie Komplexierungen der Ionen wurden analysiert, wobei infrarotspektroskopische Messungen zeigten, dass eine höhere Pfpföichte den Grad an Komplexierung und Dissoziation verringert. Des Weiteren wurden verschiedene Ionen wie  $\text{Cu}^{2+}$  oder  $\text{Al}^{3+}$  für Versuche herangezogen, die den Einfluss der Art der Komplexierung auf die Quelleigenschaften aufzeigen konnten. So konnten  $\text{Al}^{3+}$  Ionen beispielsweise ein stärkeres Kollabieren der Bürste induzieren.<sup>[323, 332, 333]</sup> Neue Studien konnten durch einen Vergleich von Ionen unterschiedlicher Wertigkeit aufklären, dass mehrwertige Ionen den Abstand zwischen Polyelektrolytsegmenten auf der Oberfläche verringern. Diese Erkenntnisse wurden

verwendet, um den Einfluss nicht elektrostatisch bedingter Wechselwirkungen auf die Adsorption von Ionen in PELBs zu ermitteln.<sup>[334]</sup>

Ein zusätzlicher Faktor, der Berücksichtigung finden muss, ist der Einfluss der Ionenkonzentration auf die Stabilität von PELB.<sup>[323]</sup> Untersuchungen konnten im letzten Jahrzehnt aufklären, dass verschiedene Ereignisse, wie Änderungen der Temperatur, des pH-Werts, des Lösungsmittels oder ein mechanischer Energieeintrag das Ablösen der Polymerketten von der Oberfläche zur Folge haben können.<sup>[323, 335-338]</sup> Dieses *Degrifting* der Polymere entsteht durch einen irreversiblen Bindungsbruch zumeist an den Ankerpunkten der Funktionalisierung und ist auch unter dem Begriff *Entropic Death* bekannt. Die Namensgebung leitet sich von der Verminderung der Entropie ab, welche das Ergebnis der eingeschränkten Konformationsmöglichkeiten der PEL-Ketten darstellt. MENZEL *et al.* demonstrierten eindrucksvoll, dass es sich bei PELBs aus eben diesem Grund um metastabile Systeme handelt. Hierfür wurden Poly(4-methylvinylpyridinium)-Bürsten mehrfach kurzzeitig in ein gutes Lösungsmittel eingetaucht, wodurch die PELB einer wiederholten Quellung unterlag. Da die Quellung schneller als die Kettenrelaxation stattfand, wurde eine hohe Belastung einzelner Ketten induziert und die Polymere wurden von dem Substrat abgelöst. Neben diesen kinetischen Parametern sind thermodynamische Effekte, wie Ionendichte, Pfropfdichte, Molekulargewicht oder Temperatur von entscheidender Bedeutung. Werden beispielsweise längere Ketten betrachtet, können diese durch intermolekulare Verschlaufungen der Polymere physikalische Netzwerkpunkte ausbilden und somit die Stabilität der Funktionalisierung verbessern (**Abbildung 28**).<sup>[338]</sup>



**Abbildung 28:** a) Schematische Darstellung, wie der osmotische Schock das Gleichgewicht der auf die verankerten Polymerketten wirkenden Kräfte beim Eintauchen in ein Lösungsmittel beeinflusst, und b) *Degrifting* in Abhängigkeit von der Anzahl an physikalischen Netzwerkpunkten, die durch Verschlaufungen der Polymere entstehen. Die Abbildungen wurden mit Genehmigung von *John Wiley and Sons* (Copyright © 2019) übernommen.<sup>[338]</sup>

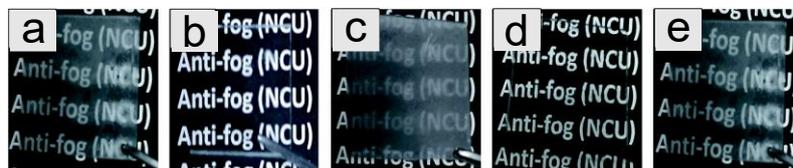
Die dargestellten Effekte und Verhaltensweisen von PELBs auf planaren Oberflächen gelten prinzipiell auch auf sphärischen Substraten. Dies trifft vorrangig auf kurze Polymerketten zu, während lange Polymere aufgrund der Partikelkrümmung mit steigendem Abstand eine höhere Anzahl möglicher Konformationen erlangen können. Die daraus folgende laterale Spannungsrelaxation bedingt eine höhere Stabilität der PELBs. Besonders ausgeprägt wird diese Kettenentspannung bei kleinen sphärischen Substraten mit hoher Krümmung wahrgenommen, während PEL-Ketten auf größeren Partikeln hingegen keine signifikante Spannungsrelaxation erfahren können.<sup>[339]</sup>

Zusammenfassend zeigt sich, dass eine theoretische Beschreibung von Polymeren auf Oberflächen auf der Grundlage der von ALEXANDER und DE GENNES beschriebenen Gesetzmäßigkeiten erfolgen kann. Die Erweiterung auf ionische PELBs lässt einen Einblick in erwartbare Verhaltensweisen der Bürsten zu, die jedoch von vielen intrinsischen und extrinsischen Faktoren bestimmt werden. All dies gilt es zu beachten, wenn Polymere auf Oberflächen für spezifische Anwendungen präpariert werden. Im nachfolgenden Kapitel wird dies anhand einiger ausgewählter Anwendungsbeispiele verdeutlicht.

#### 4.3.2 Anwendungen von Polymeren auf Oberflächen

Die Popularität immobilisierter Polymere ist auf die vielschichtigen Anwendungsmöglichkeiten zurückzuführen, die sich durch eine dünne Polymerschicht auf einem Substrat ergeben können. So ist es möglich, kostengünstige anorganische oder organische Materialien mit hochleistungsfähigen Polymeren zu modifizieren und dabei die Eigenschaften dieser Polymere für das Material zu adaptieren. Auf der Grundlage dieses sogenannten *Stealth*-Effektes finden sich vielfach Anwendungen im Bereich der Separationen, des Antifouling oder des Einstellens von Benetzungseigenschaften.<sup>[313]</sup> Im vorangegangenen Kapitel wurde der Zusammenhang zwischen dem molekularen Design von Polymerbürsten und der Quellbarkeit der Materialien bereits detailliert erklärt. Die Kombination der Bürstenstruktur mit den *Stimuli*-responsiven Eigenschaften mancher Polymere ermöglicht daher die Schaltbarkeit von Oberflächeneigenschaften.<sup>[340, 341]</sup> Dies haben sich beispielsweise SAMANTA *et al.* zunutze gemacht, indem Siliziumwafer mit einem photochromen Polymer modifiziert wurden. Hierfür wurde ein Norbornyl-basiertes Monomer mit einer Spiropyranhaltigen Seitenkette über die ROMP polymerisiert und die Auswirkungen der Syntheseparameter wurden eingehend mittels Ellipsometrie und AFM charakterisiert. Anschließend wurde Licht als externer, nicht-diffusionslimitierter *Stimulus* eingestrahlt, um sowohl die Farbe als auch die Benetzungseigenschaften reversibel um 15° zu ändern. Durch die Anwesenheit von externen Salzen konnte zusätzlich die Kontaktwinkeländerung auf 35° erhöht werden.<sup>[342]</sup> EZZAT *et al.* haben darüber hinaus durch eine geschickte Syntheseplanung zwitterionische Polymere auf Glaswafern mit

unterschiedlicher Bürstendicke synthetisiert. Dabei wurden zwei Sulfobetain-haltige Monomere mit wahlweise einem Methacrylat- (Poly(sulfobetainmethacrylat); PSBMA) oder als Vinylimidazolrückgrat (Poly(sulfobetainvinylimidazol); PSBVI) mit jeweils zwei unterschiedlichen Schichtdicken präpariert, wodurch die hydrophilen Eigenschaften exakt eingestellt werden konnten. Mit verschiedenen oberflächenspezifischen Analysemethoden wie der AFM oder der Ellipsometrie wurden die Zusammensetzung der Grenzflächen, die Dicken und die Bürstenmorphologien bestimmt. Dies eröffnete den Weg zur genauen Analyse des Zusammenhangs von Oberflächendesign und Benetzbarkeit und führte letztendlich zur Anwendung als Antbeschlag-Glas (engl. *Antifogging*) in Abhängigkeit von der zugrundeliegenden Polymerbürste (**Abbildung 29**).<sup>[343]</sup>

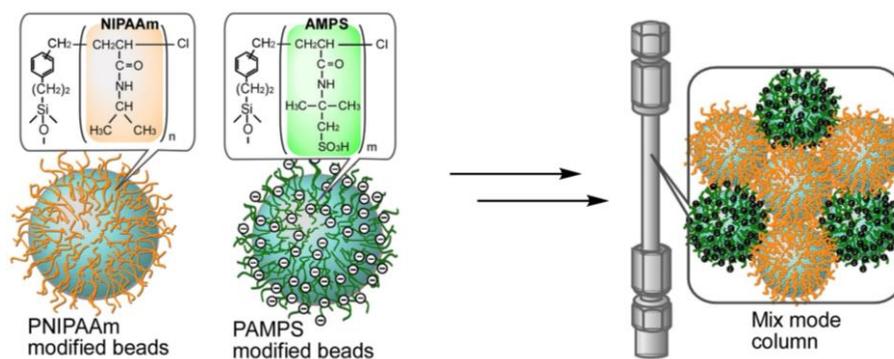


**Abbildung 29:** Fotografische Aufnahmen von a) nicht modifiziertem Glas und b-e) modifiziert mit einer b) PSBMA-Bürste mit 44 nm Schichtdicke, c) PSBMA-Bürste mit 105 nm Schichtdicke, d) PSBVI-Bürste mit 45 nm Schichtdicke und e) PSBVI-Bürste mit 134 nm Schichtdicke nach einer 15-sekündigen Einwirkung von heißem Wasserdampf bei 88 % relativer Luftfeuchtigkeit. Die Abbildung wurde von der *Royal Society of Chemistry* (Copyright © 2016) übernommen und bearbeitet.<sup>[343]</sup>

Zur Untersuchung des Unterschieds in der Verwendung ionischer oder zwitterionischer Bürsten wurden von GALVIN *et al.* PDMAEMA-Bürsten mit Methyljodid, Propyljodid und Propan-1,3-sulton quartärnisiert und mit einer Kombination aus spektroskopischer Ellipsometrie, Neutronen- und Röntgenreflexion analysiert. Der Grad und die Stabilität der Quellung infolge der relativen Luftfeuchtigkeit an der Grenzfläche zwischen Bürste und Umgebung zeigten eine starke Abhängigkeit von dem Design der Seitenketten selbst. Die zwitterionischen PELBs quellten dabei zunächst deutlich stärker, zeigten jedoch einen Rückgang des Wasservolumenanteils ab einer relativen Luftfeuchtigkeit von 70 %, was auf die Bildung inter- und intramolekularer zwitterionischer Komplexe zurückgeführt werden konnte. Dahingegen wiesen die weiteren PELBs eine höhere Stabilität der Wasseraufnahme auf, deren Größenordnungen durch die verschiedenen Seitenketten angepasst werden konnten. Diese Ergebnisse zeigten eindrucksvoll die elementare Bedeutung eines gezielten Designs von Oberflächen für die Herstellung von Dampfsensorik-Bauelementen.<sup>[344]</sup>

Auch Redox-responsive Polymere wie Poly[2,3-bis(2',2',6',6'-tetramethylpiperidin-1'-oxyl-4'-oxycarbonyl)-5-norbornen] (PTNB) konnten auf ITO-Substraten immobilisiert werden, um als elektrochemisch steuerbarer Schalter zu agieren. Durch dieses Prinzip konnte die Orientierung von nematischen und chiralen nematischen Flüssigkristallelektrolyten reversibel geschaltet werden, was eine selektive Farbänderung in Abhängigkeit von dem Oxidationszustand des Polymers und der

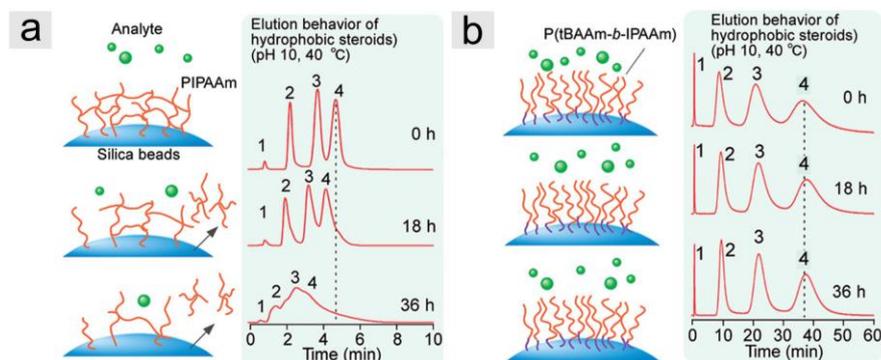
Zelltemperatur bewirkte.<sup>[345]</sup> Die selektive Schaltbarkeit durch Redoxreaktionen wurde auch von WOLSKI *et al.* für eine Steuerung der Mikrophasenseparationen auf Oberflächen herangezogen. Zu diesem Zweck wurden *Mixed-Brush* Systeme aus Polythiophen und Poly(natrium-4-styrolsulfonat) hergestellt, bei denen die Größe und Form der Nanodomänen vom molaren Anteil und der relativen Länge der jeweiligen Ketten abhängig war. Es wurde gezeigt, dass die reversible Erzeugung konjugierter Polymerketten die Wechselwirkung der unterschiedlichen Polymere erhöht und die Phasenseparation somit rückgängig macht.<sup>[346]</sup> Die Applikation von *Mixed-Brush*-Systemen unterliegt im letzten Jahrzehnt einer immer größeren werdenden Beliebtheit, da die Varianz an Eigenschaften insbesondere durch die Verwendung *Stimuli*-responsiver Polymere immens erweitert wird. So konnten beispielsweise planare Glassubstrate und Silicapartikel mit Hilfe der kontrollierten radikalischen Polymerisation als *Mixed-Brush*-Oberflächen funktionalisiert werden. Die Verwendung von PNIPAM als eine Bürstenstruktur und Poly[*N,N*-dimethylaminopropylacrylamid] (PDMAPAM) als zweite Bürstenstruktur erlaubte eine temperaturbedingte Steuerung von Adsorptions- und Desorptionsverhalten. Ein Kollabieren der PNIPAM-Ketten bei 37 °C legte die kationischen PDMAPAM-Ketten frei, wodurch diese zur Separation verschiedener Zellen und Proteine herangezogen werden konnten. Zusätzlich eröffnete ein Transfer dieser *Mixed-Brush* auf Silicapartikel eine Anwendung als thermoresponsives Packungsmaterial für chromatographische Systeme.<sup>[347, 348]</sup> Deutlich vereinfacht können darüber hinaus *Mixed*-Systeme durch eine einfache Mischung zweier unterschiedlich modifizierter Partikelbatches realisiert werden, die als sogenannte *Mixed-Mode*-Packungen in chromatographischen Säulen eingesetzt werden können (**Abbildung 30**).<sup>[349-351]</sup>



**Abbildung 30:** Darstellung einer Temperatur-responsiven *Mixed-Mode* Säulenpackung unter Verwendung von PNIPAM und PAMPS modifizierten Silicapartikeln. Diese Abbildung wurde aus den Arbeiten von NAGASE *et al.* und mit Genehmigung von Elsevier Ltd. (Copyright © 2019) entnommen und bearbeitet.<sup>[352]</sup>

Diese Variante wurde beispielsweise mit einer Co-Schüttung aus Silica@PNIPAM und Poly(2-acrylamido-2-methylpropansulfonsäure) (PAMPS) als Kationenaustauscher oder mit Poly(3-acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid) (PAPTAC) als Anionenaustauscher realisiert. Die

Separationsleistung basierte auf einem Zusammenspiel hydrophober und elektrostatischer Wechselwirkungen, welche ebenfalls über die Temperatur gesteuert werden konnten. Als größter Vorteil dieser Systeme gilt die einfache Modulierbarkeit der Packungszusammensetzung und die daraus folgende Justierbarkeit der Säulentrennleistung, basierend auf der Verwendung des gleichen Packungsmaterials.<sup>[352, 353]</sup> Dem steht die Anfälligkeit für Hydrolysereaktionen der Silica-basierten Materialien als Nachteil der Systeme gegenüber. Doch auch hierfür konnte eine Optimierung durch eine exakte Abstimmung der Polymerstruktur erfolgen, welche die Stabilität der Phasen erhöhte. Im Hinblick darauf haben NAGASE *et al.* Blockcopolymerer zur Partikelmodifizierung verwendet, deren erster Block aus Poly(*N-tert*-butylacrylamid) (PtBAM) bestand und somit hydrophobe Eigenschaften aufwies. Die dichten Polymerbürsten blockieren dabei den Zugang der alkalischen mobilen Phase zu der Silicaoberfläche und konnten das *Degrifting* von Polymeren, welches bei der Verwendung von Homopolymeren beobachtet wurde, verhindern (**Abbildung 31**).<sup>[354]</sup> Darüber hinaus konnte eine selektive Schaltung einzelner Blöcke die Separationsleistungen modulieren, wodurch die Signifikanz einer molekularen Systemabstimmung für Anwendungen eindrucksvoll dargelegt werden konnte.<sup>[355, 356]</sup>



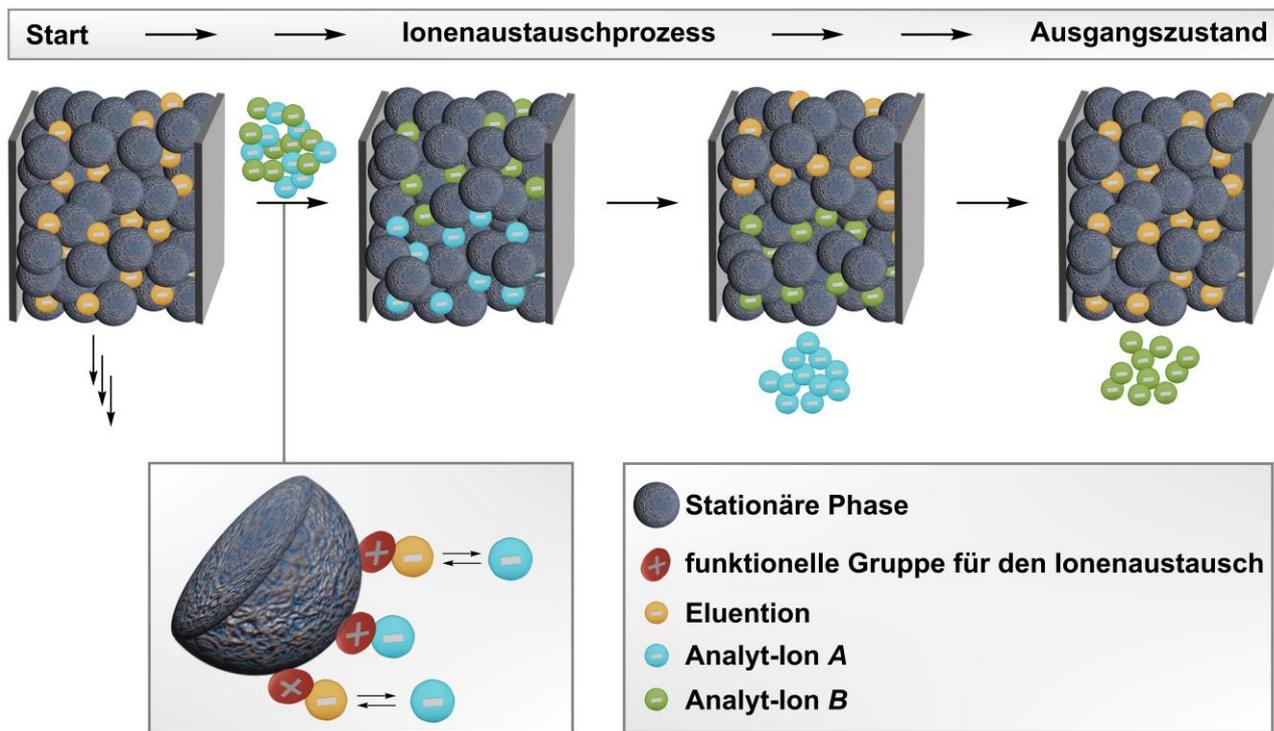
**Abbildung 31:** Schematische Darstellung von Silica-Partikeln, die mit a) PNIPAM und b) PtBAM-b-PNIPAM funktionalisiert und als Säulenmaterial in einem chromatographischen System angewendet wurden. Für beide Systeme ist die Veränderung der Polymerstruktur auf der Oberfläche in Abhängigkeit von der Zeit mit den dazugehörigen Chromatogrammen illustriert. Die Abbildung wurde mit Genehmigung der *American Chemical Society* (Copyright © 2012) übernommen und bearbeitet.<sup>[354]</sup>

Die letzten Beispiele demonstrieren die unterschiedlichen Möglichkeiten, Polymere auf Oberflächen für die Anwendbarkeit in chromatographischen Ionenaustausch-Systemen auf molekularer Ebene maßzuschneidern. Dieses Themenfeld nimmt in der Forschung seit vielen Jahren einen zentralen Stellenwert ein, da die Chromatographie eine der wichtigsten Trenn- und Analysemethoden in chemischen Laboren darstellt. Dies liegt nicht nur an der hohen Selektivität und Sensitivität, sondern ebenso an der exakten Reproduzierbarkeit der Ergebnisse, welche von kommerziellen Systemen geboten wird.<sup>[357]</sup> Die Weiterentwicklung solcher Materialien wird durch die stetig steigenden

Herausforderungen und Ansprüche an moderne Systeme vorangetrieben, wodurch der Fokus auch auf *Stimuli-responsive* Phasen gelenkt wurde.<sup>[358-360]</sup> Hier steht das Themenfeld jedoch noch am Anfang seiner Entwicklung und es gilt, eine Vielzahl an Hürden zu überwinden, für die das Verständnis der Vorgänge auf molekularer Ebene und die sorgfältigen Oberflächengestaltungen von enormer Relevanz sind. Während die bisher beschriebenen Beispiele sich meist auf anorganische Trägermaterialien, wie Silica, beschränkten, beruhen viele der kommerziellen (nicht-responsiven) Systeme auf organischen, Polystyrol-basierten Trägermaterialien. Insbesondere zur Trennung und Separation von ionischen Analyten werden organische Materialien aufgrund der höheren pH-Stabilität stark bevorzugt.<sup>[357, 361, 362]</sup> Da solche Polystyrolpartikel im Rahmen dieser Arbeit eine Schlüsselkomponente darstellen, werden im nachfolgenden Kapitel der Aufbau und die Eigenschaften dieser Träger vorgestellt.

#### 4.3.3 Polystyrol-Mikropartikel in chromatographischen Systemen und deren Oberflächendesign

Chromatographische Verfahren stellen seit der Entdeckung zu Beginn des 20. Jahrhunderts von TSWETT eine der wichtigsten Methoden dar, die zur Aufreinigung bei Synthesen, zur Auftrennung von Mischungen, zur Separation bestimmter Analyten oder zur Analyse von Proben eingesetzt werden.<sup>[363-365]</sup> Das wohl bekannteste Beispiel aus dem alltäglichen Leben stellt die Bestimmung von Ionenkonzentrationen im Trinkwasser dar, welche die Einhaltung von Grenzwerten gewährleisten soll.<sup>[366-368]</sup> Während viele ionische Komponenten, wie zum Beispiel Fluorid, Chlorid, Nitrat oder Sulfat, ein Bestandteil natürlicher Quellen sind, finden sich auch eine hohe Anzahl an weiteren Ionen als Folge industrieller Verfahren in wässrigen Quellen, die in zu hohen Konzentrationen eine Gefahr für die öffentliche Gesundheit darstellen können.<sup>[369, 370]</sup> Chromatographische Systeme sind bei der Detektion dieser Ionen im Vorteil, da sie sowohl geringe Konzentrationen als auch eine Vielzahl an Ionen gleichzeitig detektieren können.<sup>[371]</sup> Die Ionenchromatographie wurde erstmals 1975 von SMALL *et al.* beschrieben und hat sich seitdem kontinuierlich weiterentwickelt.<sup>[372]</sup> Der Begriff bezeichnet hierbei allgemein alle chromatographischen Trenn- und Analysemethoden, die auf einem ionisch dominierten Trennmechanismus beruhen. Dies inkludiert nicht nur den klassischen Ionenaustausch, sondern auch die Mechanismen des Ionenausschlusses und der Ionenpaarung. Obwohl in der Praxis häufig eine Kombination aller Mechanismen zum Tragen kommt, steht zumeist ein Trennmechanismus im Vordergrund. Das mehrheitlich zugrundeliegende Prinzip wird durch den Ionenaustausch vertreten, welcher schematisch in **Abbildung 32** illustriert wird.<sup>[357]</sup> Für eine detaillierte Beschreibung der anderen Mechanismen sei an dieser Stelle auf die tiefere Literatur verwiesen.<sup>[373-377]</sup>

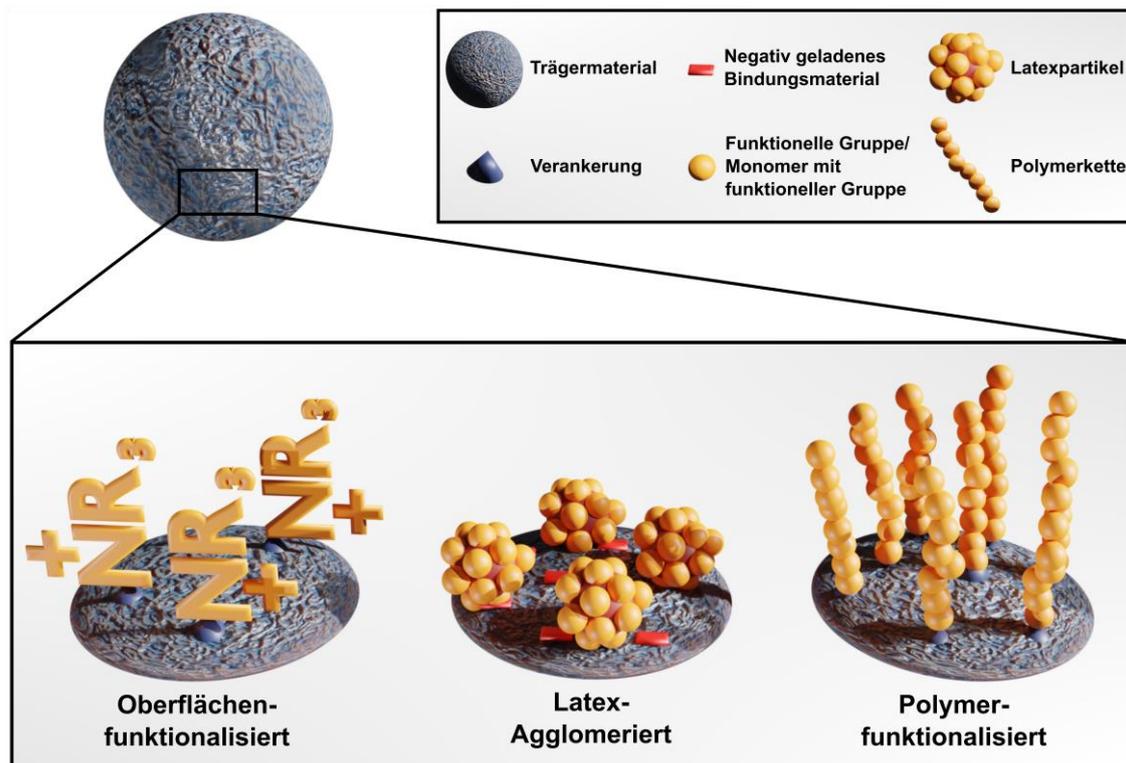


**Abbildung 32:** Schematische Darstellung des Grundprinzips in der Ionenaustausch-Chromatographie mit einer vergrößerten Illustration des Ionenaustauschprozesses an der stationären Phase.

Die Grundlage der Ionenaustausch-Chromatographie (IC) bildet die stationäre Phase, die aus einer dichten Packung eines Ionenaustauschharzes besteht. Solche Harze basieren auf einem Trägermaterial, wie beispielsweise Polymer- oder Silica-Mikropartikel, die wiederum mit ionischen Funktionalitäten modifiziert werden. Diese ionischen Einheiten fixieren ein Gegenion, welches mit Analyt-Ionen aus der mobilen Phase ausgetauscht und daher temporär zurückgehalten werden kann. Vor diesem Hintergrund bildet sich ein Gleichgewicht zwischen Analyt- und Eluent-Ionen auf der Basis des Massenwirkungsgesetzes, dessen Lage durch die Affinität der Ionen zu dem Ionenaustauschmaterial bestimmt wird.<sup>[357, 367, 378]</sup> Wie zuvor bereits angedeutet, handelt es sich bei diesen Ionenaustauschmaterialien in den meisten Fällen um organische Polymerpartikel, welche Sulfonsäuregruppen für einen Austausch von Kationen oder quartäre Ammoniumgruppen zum Austausch von Anionen tragen. Als Trägermaterial wird häufig Polystyrol eingesetzt, das unter der Zuhilfenahme von Divinylbenzol (PSDVB-Partikel) stark vernetzt wird und auf dieser Grundlage eine hohe mechanische Stabilität mit sich bringt. Der Vernetzungsgrad wird durch die eingebrachte Menge an DVB gesteuert und kann je nach Anwendungsbereich zwischen 2 - 15 %-DVB und über 55 %-DVB variieren.<sup>[357, 378]</sup> Die Synthese, die in den meisten Fällen über die *Two Step Swelling Route* nach UGELSTADT oder einer daran angelehnten Variante erfolgt, erlaubt dabei eine beliebige Anpassung des DVB-Gehalts. Diese Methode beruht auf der Herstellung einer monodispersen

Partikelsaat von ca. 1  $\mu\text{m}$ , die über die Emulsions- oder Suspensionspolymerisation synthetisiert wird.<sup>[379-384]</sup> Anschließend erfolgt ein zweistufiger Quellprozess, bei dem die Partikel zunächst in einem hydrophilen organischen Lösungsmittel vorgequollen und darauffolgend in einem Monomergemisch final aufgequollen werden. Durch das Hinzufügen von Initiator und Emulgatoren während der Quellung sowie einem inerten Lösungsmittel können in einem weiteren Schritt poröse Mikropartikel durch eine Nachpolymerisation erzeugt werden.<sup>[379-381]</sup> Während das Volumen des gesamten Gemischs die Größe bestimmt, diktiert die Art und das Volumen des inerten Lösungsmittels die Porosität der resultierenden Partikel.<sup>[380, 382]</sup> Der DVB-Gehalt ist ein weiterer Faktor, der sich auf die Porosität auswirkt. Phasen mit DVB-Gehalten von 2 - 5 % besitzen eine mikroporöse Struktur und neigen in manchen Lösungsmitteln zu Schrumpfungs- oder Quellprozessen, die sich negativ auf die Dichte der Packung auswirken. Aufgrund der daraus folgenden Limitierung zur Verwendung von organischen Lösungsmitteln für beispielsweise Säulenreinigungen werden zumeist höhere Vernetzungsgrade angestrebt. Gleichzeitig gilt es einen Kompromiss zu finden, da Ionenausschlusseffekte bei hohen Vernetzungsgraden zunehmen und die chromatographische Effizienz verringert wird.<sup>[357, 385]</sup> Neben der hohen mechanischen Stabilität besitzen die PSDVB-Partikel zudem eine exzellente pH-Stabilität im Bereich von  $\text{pH} = 0 - 14$ , wodurch Gradientenelutionen für schnellere Elutionen der mehrwertigen Ionen ermöglicht werden.<sup>[385-387]</sup> Der große Nachteil der PSDVB-Partikel liegt jedoch in ihrer unpolaren Natur, die eine Reihe an unerwünschten Nebenreaktion mit sich bringen kann. Hierzu zählen beispielsweise VAN DER WAALS,  $\pi$ - $\pi$ -Bindungen oder  $\pi$ -Anionen Wechselwirkungen, die zu Peakverbreiterungen, zu *Peaktailing* oder zu einer verstärkten Retention der Analyten führen können. Der zuletzt genannte Effekt ist besonders stark ausgeprägt bei polarisierbaren Analyt-Ionen, wie zum Beispiel Nitrat oder Perchlorat.<sup>[385, 388]</sup> Um dennoch nicht auf die gewaltigen Vorteile von PSDVB-Phasen verzichten zu müssen, werden die Materialien in vielen Fällen nachträglich hydrophilisiert. Eine Möglichkeit zur Realisierung hydrophiler Phasen besteht in der direkten Modifikation der PSDVB-Partikel mit Hydroxylgruppen, welche beispielsweise über Oxidationsmittel eingeführt werden können. Eine gängige Strategie hierfür liegt in der Epoxidierung der Doppelbindungen mit *meta*-Chlorperbenzoesäure (*mCPBA*) und einer anschließenden nukleophilen Ringöffnungsreaktion. Allerdings finden auch Methoden mittels  $\text{H}_2\text{O}_2$  vermehrt Anwendung, da höhere Oxidationsgrade erreicht werden können.<sup>[389]</sup> Eine weitere Option stellt die Hydrophilisierung infolge einer Quartärnisierung der Amin-haltigen Funktionalisierungen dar.<sup>[390]</sup> ZATIRAKHA *et al.* haben beispielsweise PSDVB-Partikel mittels Essigsäureanhydrid acyliert und die Phasen anschließend reduktiv aminiert. Durch die darauffolgende Umsetzung mit Epichlorhydrin wurden hydroxylierte Materialien erhalten, die höhere Säulenleistungen und verbesserte Peaksymmetrien zeigten.<sup>[391]</sup>

Im Allgemeinen stellt der wichtigste Faktor stationärer Phasen jedoch die ionische Funktionalisierung dar, die für die Trennleistung, die Kapazität und die Selektivität verantwortlich ist. Der Aufbau dieser Funktionalisierungen, d. h. die Art und Weise, in der sich die Funktionalitäten an der Oberfläche befinden, kann gänzlich unterschiedlich gestaltet werden. Grundlegend wird zwischen drei größeren Gruppen unterschieden, deren Aufbau in **Abbildung 33** schematisch illustriert wird.<sup>[392]</sup>



**Abbildung 33:** Schematische Darstellung gängiger Typen stationärer Phasen in der Ionenchromatographie. Illustriert ist ein partikuläres Trägermaterial mit Vergrößerung der Oberfläche, die jeweils (links) oberflächenfunktionalisiert, (Mitte) Latex-agglomeriert und (rechts) polymerfunktionalisiert ist.

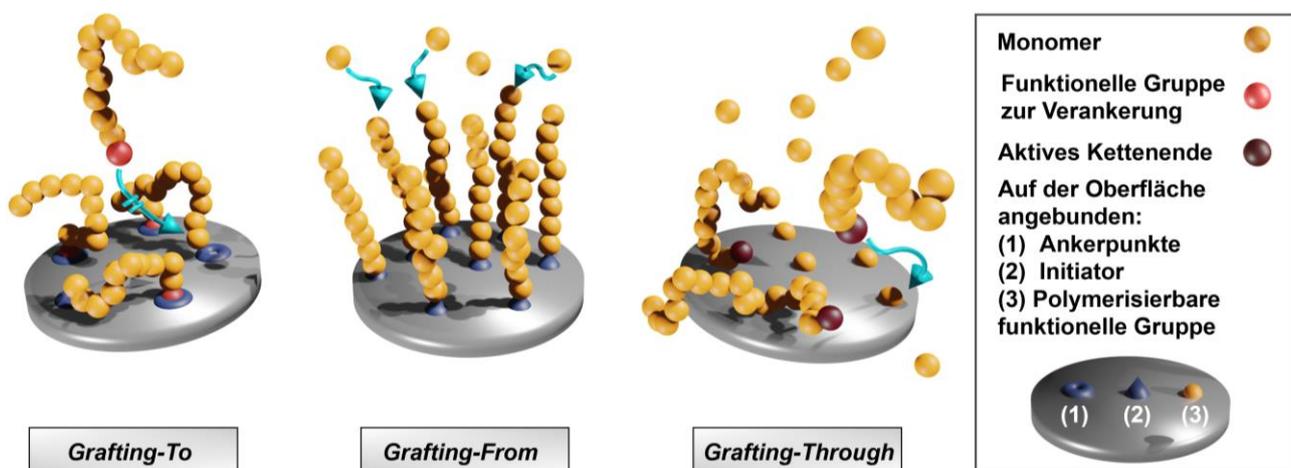
Eine Möglichkeit spiegelt die Herstellung pellikularer Materialien wider, bei denen eine Ionenaustauschschicht um einen inneren Kern angelagert wird. Dabei besitzt das innenliegende Trägermaterial selbst zumeist keine Porosität, sondern wird lediglich von einer porösen Beschichtung umgeben. Diese kann kovalent an den Kern verankert sein, ihn ohne weitere Anbindungen oder Wechselwirkungen einzukapseln oder durch physikalische Wechselwirkungen fixiert werden. In den meisten Fällen wird die Funktionalisierung durch kleine Latexpartikel im Größenbereich von 100 nm realisiert, die ionische Gruppen tragen und an größere Trägermaterialien mit entgegengesetzt geladenen Gruppen angelagert werden. Dies bietet den Vorteil, dass die Latexpartikel separat präpariert und entstehende Agglomerate im Vorfeld abgetrennt werden können. Ein passgenaues

Einstellen der Latexpartikelgröße verhilft darüber hinaus zu einer Kontrolle der Schichtdicke und der Porosität. Zusätzlich ermöglicht diese Art der Funktionalisierung einen schnellen Austauschprozess und eine hohe chromatographische Effizienz der Säule, da die kurzen Diffusionswege einen ausgezeichneten Massentransfer bedingen. Gleichzeitig bergen die physikalischen Anbindungen jedoch das Risiko einer Desorption durch äußere Einflüsse und sind daher in ihrer Langzeitstabilität begrenzt.<sup>[385, 393-398]</sup> Aus diesem Grund findet die Funktionalisierung von porösen Trägermaterialien durch einfache organische Modifikation der Oberfläche vermehrt Einsatz. Eine beliebte Reaktionsfolge für die Herstellung solcher Materialien stellt eine Chlormethylierung von PSDVB-Partikeln dar, auf die eine Aminierung folgt. Dies hat einerseits den Vorteil einer günstigen und synthetisch einfachen Herstellung sowie einer hohen Stabilität aufgrund der kovalenten Beschichtung, ist andererseits jedoch stark limitiert in den erzielbaren Kapazitäten.<sup>[392, 399-401]</sup> Angesichts dieser Tatsache hat die dritte Gruppe möglicher Aufbauten das Interesse auf sich gezogen. Hierbei handelt es sich um die kovalente Verankerung von Polyelektrolyten an den Trägermaterialien, was mit einer hohen Stabilität und Kapazität einhergeht. Zusätzlich ermöglichen die gepfropften Polymere eine räumliche Abschirmung des Trägermaterials, wodurch spezifische Wechselwirkungen mit Analyt-Ionen vermindert werden können.<sup>[398, 402-405]</sup> Die synthetischen Möglichkeiten zur Herstellung solcher Materialien sind vielfältig und erlauben ein passgenaues Design der Oberflächen. Im nachfolgenden Kapitel werden die einzelnen Methoden mit ihren Vor- und Nachteilen erklärt. Die detaillierte Darstellung der synthetischen Möglichkeiten wird einen Einblick in die Methodiken liefern, welche dieser Arbeit zugrunde liegen.

#### 4.4 Synthese- und Funktionalisierungsstrategien zur Oberflächenmodifizierung

Die bisherigen Kapitel dieser Arbeit konnten den wichtigen Stellenwert eines maßgeschneiderten Designs von Oberflächen für die jeweils gewünschten Anwendungen demonstrieren. Dabei stellen Modifizierungsstrategien, die eine wohldefinierte und exakt einstellbare Beschichtung gestatten, den Schlüsselfaktor für eine Verwirklichung solcher Oberflächen dar. In Anbetracht dessen wurden zahlreiche Methoden entwickelt, die im Wesentlichen in *Grafting-To*, *Grafting-Through* und *Grafting-From* unterteilt werden können.<sup>[300, 406]</sup> Die Wahl der Methode beeinflusst in signifikantem Maße die Ergebnisse hinsichtlich des erzielbaren Beschichtungsgrads, der Pfropfdichte, der Polymerkonformation auf der Oberfläche und der zugänglichen Charakterisierungsmöglichkeiten. Beim *Grafting-To* werden die gewünschten Polymere in Lösung synthetisiert und mit einer Endfunktionalisierung an der Oberfläche verankert. Durch dieses Vorgehen können die Polymere zunächst mit definierten Molekulargewichten und Dispersitäten präpariert und eingehend

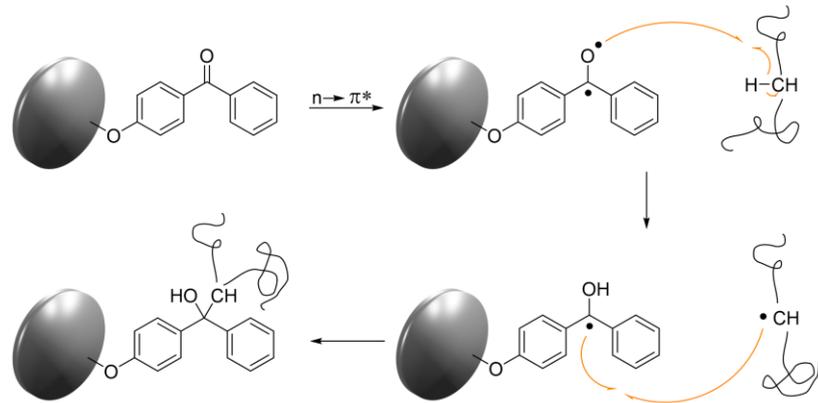
charakterisiert werden. Allerdings sind die erzielbaren Beschichtungsgrade streng limitiert, denn die bereits immobilisierten Polymere verhindern sterisch die Diffusion weiterer Ketten zu den Ankerstellen an der Oberfläche. Um diesen kinetischen Effekt zu vermeiden, müssten die Polymerketten eine gestreckte Konformation eingehen, welche entropisch benachteiligt und daher die Ursache für die geringen Pfropfdichten bei *Grafting-To* ist.<sup>[407-410]</sup> Ein anderes Bild zeigt sich beim *Grafting-From*, bei dem der Initiator auf der Oberfläche verankert wird und die Polymerisation von der Oberfläche ausgehend erfolgt. Dies erschwert die Charakterisierung des Molekulargewichts und der Dispersität, denn die Polymere müssen für dieses Ziel aufwändig von der Oberfläche abgelöst werden. Ein weiteres Problem liegt dabei in der geringen Konzentration an Polymer, welches in durch das Ablösen erhalten wird. Gleichzeitig können mit dem *Grafting-From* allerdings sehr hohe Pfropfdichten generiert werden, da lediglich kleine Monomermoleküle zu den aktiven Polymerisationszentren diffundieren müssen. Darüber hinaus bietet die anfängliche Modifizierung der Oberfläche das Einstellen der Pfropfdichte durch die Menge an immobilisierten Initiatormolekülen.<sup>[410-413]</sup> Eine Mischform dieser beiden Strategien existiert in Form des *Grafting-Through*, bei dem die Oberfläche mit polymerisierbaren Einheiten modifiziert wird. Die umgebende Lösung enthält neben dem Initiator auch das Monomer, weshalb die Polymerisation in Lösung gestartet werden kann und die aktiven Ketten im Verlauf der Reaktion die polymerisierbare Verbindung auf der Oberfläche mit in die Kette integrieren können. Von dort ausgehend wird die Polymerisation analog zum *Grafting-From* fortgeführt. Da die Diffusion der aktiven Ketten zur Oberfläche einerseits kinetisch limitiert ist, die Ketten jedoch andererseits von dort aus durch die Diffusion einzelner Monomermoleküle weiter propagieren, werden mittlere Pfropfdichten erreicht.<sup>[410, 411]</sup> Das zugrundeliegende Vorgehen der verschiedenen Strategien ist nachfolgend in **Abbildung 34** schematisch skizziert.<sup>[296]</sup>



**Abbildung 34:** Schematische Darstellung der drei *Grafting*-Methoden: *Grafting-To*, *Grafting-From* und *Grafting-Through*.

Die beschriebenen Strategien qualifizieren sich auf der Basis ihrer Vor- und Nachteile für verschiedene Anwendungen. So wird beispielsweise das *Grafting-Through* zum effektiven Aufbau von Kern-Schale-Partikeln mittels Emulsionspolymerisation verwendet. Bei dieser Methode spielt die Bürstenstruktur eine untergeordnete Rolle, allerdings lassen sich durch elegante Prozessführungen komplexe und mehrschichtige Partikelbauten mit abgestimmten Schalendurchmessern und Zusammensetzungen herstellen.<sup>[33, 261, 414]</sup> Das *Grafting-To* bietet hingegen die Möglichkeit einer breiten Palette an verwendbaren Monomeren, da die Polymerisation mit etablierten Methoden erfolgen kann. Auch die Auswahl an potenziellen Oberflächen ist mannigfaltig, da die funktionellen Endgruppen der Polymere für die Verankerung individuell angepasst werden können.<sup>[415]</sup> Gold- und Silicaoberflächen eignen sich beispielsweise für Kondensationsreaktionen mit Alkoholen, Carbonylfunktionalitäten oder Thiolen, wobei gerade Letztere häufig mittels RAFT-Prozess präpariert werden. Dieser Reaktionstyp basiert auf dem Gleichgewicht einer Thiocarbonylthioverbindung, die als Kettentransferreagenz (engl. *Chain Transfer Agent*, CTA) wirkt. Im Anschluss an die Polymerisation kann eine einfache Umsetzung mit Natriumborhydrid die CTA-Endgruppe zum Thiol reduzieren.<sup>[416-423]</sup> Weiterhin können Aluminiumoxid- oder Titanoxidoberflächen über Phosphonatendgruppen modifiziert werden<sup>[424, 425]</sup> und auch die Umsetzung von primären Aminofunktionalitäten oder Hydroxygruppen des Substrates mit Carbonyl-, Alkoxysilan- oder Chlorsilanendgruppen stellt eine gängige Option dar.<sup>[296, 425, 426]</sup> Werden hierbei monofunktionale Silane eingesetzt, kann eine Monoschicht an Molekülen verankert werden, wohingegen multifunktionale Silane untereinander kondensieren und dadurch Netzwerkpunkte oder dickere Schichten generieren können.<sup>[427, 428]</sup> Um die Anzahl an verfügbaren funktionellen Gruppen des Substrates im Vorfeld zu erhöhen, haben sich Plasmabehandlungen mit Sauerstoff oder Ammoniak durchgesetzt.<sup>[429, 430]</sup> Auch intensive Oxidationsreaktionen stellen eine Option für manche Kohlenstoff-basierte Substrate dar, jedoch müssen diese anschließend zugunsten der mechanischen oder elektrischen Eigenschaften in der Regel in einem weiteren Schritt teilreduziert werden.<sup>[389, 431, 432]</sup> Eine andere Gelegenheit für die Modifizierung von Substraten ist die Bestrahlung mit Licht bei einer Anwesenheit von UV-responsiven Gruppen wie Benzophenon oder Diazoester. Werden in der Polymerkette oder auf der Oberfläche solche Funktionalitäten integriert, können Insertionsreaktionen in die C–H-Bindung der zweiten Komponente stattfinden.<sup>[433-435]</sup> Das Prinzip ist für Benzophenon-basierte Systeme beispielhaft in **Abbildung 35** illustriert und zeigt zunächst eine  $n-\pi^*$ -Anregung des Grundzustandes von Benzophenon bei ca. 340 – 360 nm. Der entstehende Singulett  $S_1$ -Zustand wird in den Triplett  $T_1$ -Zustand umgewandelt, was als *Intersystem Crossing* bezeichnet wird. Das dabei gebildete Diradikal ist durch die benachbarten Benzolringe stabilisiert und mittels H-Abstraktion und anschließender Rekombination dazu in der Lage, die kovalente Verankerung zu erzeugen.<sup>[433, 436]</sup> Alternative Funktionalisierungsmöglichkeiten via *Grafting-To* inkludieren zum Beispiel Hydrosilylierungen von Silizium-Wasserstoffverbindungen an vinyllischen Gruppen unter KARSTEDT-Katalyse,<sup>[437, 438]</sup>

Additionsreaktionen vinylterminierter Polymere,<sup>[439]</sup> Kondensationsreaktionen mit Isocyanaten<sup>[440, 441]</sup> sowie Diels-Alder-<sup>[442]</sup> oder Azid-Alkin- Cycloadditionen.<sup>[443]</sup> Darüber hinaus können die Polymere nicht nur über eine einzelne Endgruppe immobilisiert werden, sondern ebenso über Seitenkettenfunktionalitäten, wobei jedoch zumeist Netzwerke entstehen.<sup>[426, 434]</sup>



**Abbildung 35:** Schematische Darstellung der photochemischen Verankerung von Polymerketten an einer Oberfläche, die mit Benzophenoneinheiten modifiziert wurde. Die Abbildung wurde in Anlehnung an die Literatur angefertigt.<sup>[433]</sup>

Wie zuvor bereits beschrieben, können mit der *Grafting-From*-Strategie höhere Funktionalisierungsgrade und dichtere Bürstenstrukturen erzeugt werden. Aus diesem Grund fokussiert sich die Mehrzahl der Publikationen auf die direkte Synthese ausgehend von der Oberfläche. Die Anbindung des Initiators an die Oberfläche kann mit Hilfe der gleichen Methoden erfolgen, wie die Verankerung von Polymeren über die *Grafting-To*-Route. Die Oberflächen-initiierten (engl. *Surface-Initiated*, SI) Polymerisationen selbst werden indes meistens über kontrolliert radikalische Polymerisationen (engl. *Controlled Radical Polymerization*, CRP), wie die ATRP, der RAFT-Prozess oder die Nitroxid-vermittelte Polymerisation (engl. *Nitroxide Mediated Polymerization*, NMP) durchgeführt, mit denen die Kettenlänge und Pfropfdichte moduliert werden können. Mechanistisch basieren alle CRP-Methoden auf einem reversiblen Gleichgewicht, auf dessen Basis die radikalischen Ketten in einen deaktivierten Zustand überführt werden. Dadurch wird die Konzentration an aktiven Ketten in Lösung sehr gering gehalten und Abbruchreaktionen können weitgehend unterdrückt werden.<sup>[300, 444-447]</sup> Die Konzentration an Monomer-zu-Initiator bestimmt die Kettenlänge, während über die Menge an chemisorbiertem Initiator die Pfropfdichte bis zu einem Maximalwert beeinflusst werden kann.<sup>[240, 312]</sup> Darüber hinaus zeichnen sich die CRP-Methoden durch eine hohe Toleranz funktioneller Gruppen aus, weshalb eine Bandbreite an polymerisierbaren Monomeren zugänglich ist. Die hohe Kompatibilität mit verschiedensten Synthesebedingungen hinsichtlich der Temperatur, der Lösungsmittel oder Additiven stellt einen der Hauptgründe für die Popularität der CRP dar.<sup>[446-448]</sup>

Der erste Schritt der SI-CRP ist jeweils die Anbindung eines Initiators auf der Oberfläche, was im Falle der SI-ATRP häufig über Bromoisobutyrylbromid (BiBB) oder darauf basierenden Derivaten mit unterschiedlichen Ankergruppen (zum Beispiel 2-Bromo-2-methyl-*N*-(3-(triethoxysilyl)propyl)propanamid, BTPAm) realisiert wird.<sup>[449-451]</sup> Der Nachteil dieser Funktionalisierungen liegt jedoch in der Hydrolyse-Labilität der Ester-, Amid- oder Organosilizium-Bindungen.<sup>[452, 453]</sup> Organische Partikel auf der Basis von Polystyrol werden daher häufig mittels FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion mit Halogenhaltigen Gruppen funktionalisiert.<sup>[454, 455]</sup> In einem anschließenden Schritt kann die Polymerisation nach der Zugabe eines Monomers und eines Übergangsmetallkatalysators thermisch gestartet werden. Indem gleichzeitig eine geringe Menge an freiem Initiator in Lösung zur Verfügung gestellt wird, können die Molekulargewichte im Anschluss mittels Größenausschlusschromatographie bestimmt werden. Verschiedene Studien haben gezeigt, dass die Molekulargewichte der in Lösung präparierten Polymere mit denen auf der Oberfläche korrelieren.<sup>[240, 456, 457]</sup> Gleichzeitig erhöht die Zugabe des nicht-immobilisierten Initiators die Konzentration an Deaktivator in Lösung, was gleichzeitig eine höhere Kontrolle der Polymerisation auf der Oberfläche zur Folge hat.<sup>[458]</sup> Diese Kontrolle kann zudem durch den Übergangsmetallkomplex erfolgen, der aus einem Übergangsmetallzentrum besteht und von Liganden umgeben ist. Diese Liganden lassen sich einfach variieren und nehmen starken Einfluss auf die Reaktivität des Komplexes und der Polymerisation. Die Anforderungen an das Übergangszentralatom des Komplexes liegen in dem Vorhandensein zweier stabiler Oxidationsstufen, zwischen denen reversibel durch einen SET geschaltet werden kann. In den meisten Fällen wird diesbezüglich Kupfer verwendet, allerdings kommen auch andere Metalle wie Eisen, Osmium oder Rhenium zum Einsatz.<sup>[458-462]</sup> Die Notwendigkeit dieser Übergangsmetalle stellt gleichzeitig den größten Nachteil der Methode dar, da sich eine Abtrennung im Anschluss an die Reaktion aufwendig gestalten kann und häufig unvollständig verläuft. Die Versuche, die Kupferkonzentrationen beispielsweise durch die Zugabe von Reduktionsmitteln oder die Abtrennung unter Zuhilfenahme von Komplexbildungsmitteln wie Ethylendiamintetraessigsäure zu reduzieren, verbessern diese Situation, können jedoch Kupferreste in *ppm*-Konzentrationsbereich nicht ausschließen.<sup>[460, 463-466]</sup> Da insbesondere für viele Anwendungen, zum Beispiel im biologischen Sektor, in elektrochemischen Bauelementen oder im Bereich der Ionensorption, die Anwesenheit von Kupfer oder anderen Metallen störend sein kann, müssen an dieser Stelle andere Polymerisationsmethoden in Betracht gezogen werden.<sup>[183, 265, 466]</sup>

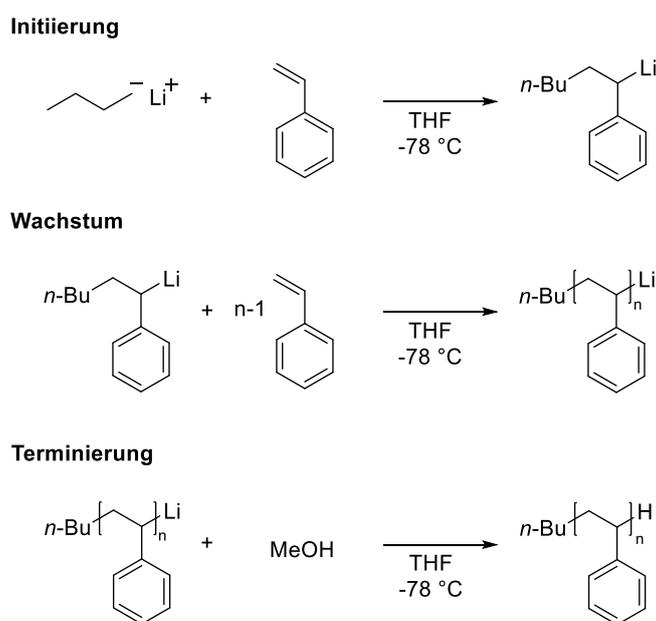
Der RAFT-Prozess repräsentiert ebenfalls ein attraktives Verfahren, welches sich durch eine hohe Toleranz an funktionellen Gruppen und geringere Anfälligkeit gegenüber Umgebungsbedingungen, wie Sauerstoff, auszeichnet. Das reversible Gleichgewicht wird durch eine Dithioesterverbindung ausgebildet, die den Kettentransfer einer deaktivierten Makro-RAFT-Verbindung unter Ausbildung einer propagierenden Kette bedingt. Eine zweite Kette verbleibt dabei an dem RAFT-Reagenz,

welches reversibel durch eine weitere Reaktion mit einer wachsenden Kette in ein tertiäres Radikal überführt wird.<sup>[467, 468]</sup> Für die Polymerisation auf Oberflächen stehen zwei unterschiedliche Strategien zur Verfügung. Einerseits kann der Initiator auf der Oberfläche verankert werden und die Polymerisation kann hiervon ausgehend stattfinden (*R*-Strategie). Andererseits kann das RAFT-Reagenz immobilisiert werden, wodurch die radikalische Spezies lokal an der Oberfläche ausgebildet wird (*Z*-Strategie). Im zweiten Fall liegt der größte Vorteil darin, dass die resultierenden Endgruppen nicht Schwefel-basiert sind. Dem stehen allerdings geringere Pfropfdichten gegenüber, da einzelne Polymerketten während der Polymerisation aus der Matrix diffundieren und in Analogie zum *Grafting-To*-Prozess aus sterischen Gründen nicht mehr zur Oberfläche gelangen können. Die *R*-Strategie geht jedoch mit einer Schwefel-haltigen Endgruppe einher, die neben unerwünschten Gerüchen und Farben simultan eine Redox-Adressierbarkeit mit sich bringt.<sup>[469-474]</sup> Dies muss für etwaige Anwendungen berücksichtigt werden, wenn die Schaltbarkeit dieser Gruppen störende Einflüsse auf die Eigenschaften oder Analysen der hergestellten Materialien bewirken kann. Die NMP als Polymerisationsart ist hinsichtlich der zugänglichen Monomere stark limitiert und wird vorrangig für Styrol-derivate verwendet.<sup>[475]</sup> Für weitere, detailliertere Informationen zu den einzelnen CRP-Mechanismen, Einflüssen und Studien wird an dieser Stelle auf die tiefere Literatur verwiesen.<sup>[300, 448, 467, 474, 475]</sup> Auch wenn die CRP die am stärksten studierten und am häufigsten verwendeten Techniken zur Oberflächen-initiierten Polymerisation verkörpern, können die genannten Nachteile die Methoden für einige Anwendungen ungeeignet erscheinen lassen. Um dennoch eine Kontrolle über die Kettenlänge und die Pfropfdichte zu erhalten, können ionische Polymerisationsmethoden zum Einsatz kommen. Diese sind aufgrund der hohen Anforderungen nicht nur an die Monomere und Reagenzien, sondern auch an die zu funktionalisierenden Substrate in der Literatur nur spärlich erforscht. Vor diesem Hintergrund beschäftigt sich diese Arbeit mit der Analyse und Anwendung der Oberflächen-initiierten anionischen Polymerisation. Im nachfolgenden Kapitel werden daher die allgemeinen Grundlagen der anionischen Polymerisation und anschließend die bisherigen Studien der SI-Variante vorgestellt.

#### 4.4.1 Grundlagen der lebenden anionischen Polymerisation

Die anionische Polymerisation nahm ihren Beginn schon Anfang des 20. Jahrhunderts in Untersuchungen von SCHLENK und ZIEGLER, die die Reaktionen von Alkalimetallen und Dienen unter inerten Bedingungen betrachteten. Die Entstehung farbiger Komplexe in polaren Lösungsmitteln und die Erhöhung der Viskosität in Lösung wurden beschrieben, konnten aber nicht abschließend aufgeklärt werden.<sup>[476, 477]</sup> Die erste konkrete Beschreibung der anionischen Polymerisation erfolgte

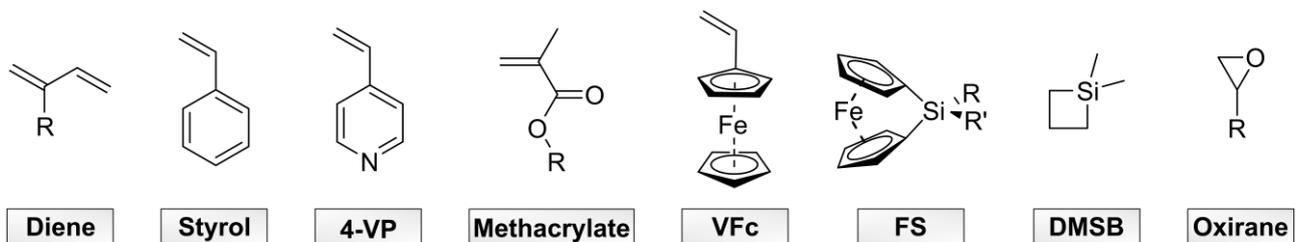
1956 durch SZWARC, welcher die Polymerisation von Styrol in Tetrahydrofuran (THF) durchführte und die rote Farbe der Polymere auf die negativ geladenen Styrylionen zurückführte.<sup>[478]</sup> Die Abwesenheit von Terminierungsreaktionen und die Möglichkeit, die Polymerisation durch die Zugabe von neuem Monomer immer weiter fortzusetzen, führte zu dem Begriff der „lebenden“ Polymerisation. Ein Abbruch der Reaktion wurde in Gegenwart von Sauerstoff oder Wasser beschrieben, weshalb eine Arbeit unter streng inerten und hochreinen Bedingungen notwendig ist. Bereits in dieser ersten Arbeit wurden die gesammelten Erkenntnisse dazu verwendet, PS-*b*-PI Blockcopolymere zu synthetisieren.<sup>[478, 479]</sup> In den darauffolgenden Jahrzehnten wurde die anionische Polymerisation die Methode der Wahl zur Präparation wohldefinierter Polymere mit komplexen Strukturen der Kettenarchitektur, die von Homo-, statistischen Co-, Blockco-, Stern- oder *Bottlebrush*-Polymeren reichen und sich durch einstellbare Kettenlängen und geringe Dispersitäten auszeichnen.<sup>[480]</sup> Dabei gehört die lebende anionische Polymerisation (LAP) zu den Kettenwachstumsreaktionen, die in einer dreistufigen Reaktionsabfolge stattfinden.<sup>[481-483]</sup> Der zugrundeliegende Mechanismus ist in **Schema 4** am Beispiel von Styrol als Monomer abgebildet. Zusätzlich müssen Kettenübertragungsreaktionen (zum Beispiel Hydridübertragungen vom Lösungsmittel) beachtet werden, die in Abhängigkeit des Lösungsmittels und der Temperatur stattfinden können.<sup>[484, 485]</sup> Einige solcher Nebenreaktionen werden im späteren Verlauf des Kapitels näher thematisiert. Für eine umfassende Beschreibung aller unterschiedlichen Übertragungsreaktionen wird allerdings auf die weiterführende Literatur verwiesen.<sup>[485-488]</sup>



**Schema 4:** Mechanismus der lebenden anionischen Polymerisation von Styrol in THF mit *n*-BuLi als Initiator.

Die Initiierung der LAP erfolgt durch starke Nukleophile, die im Rahmen einer nukleophilen Addition mit einem zur Verfügung gestellten Monomer reagieren. In den meisten Fällen kommen hierfür metallorganische Verbindungen, Alkalimetalle, GRIGNARD-Verbindungen oder Alkoxide zum Einsatz, wobei kommerziell erhältliche Alkyllithiumorganyle den Großteil der verwendeten monofunktionalen Initiatoren darstellen. Als Gegenionen werden vorrangig Elemente wie Lithium, Natrium, Kalium oder Cäsium verwendet, während Elemente aus der zweiten Hauptgruppe zum Teil einen radikalischen Mechanismus induzieren könnten und daher ungeeignet sind.<sup>[487, 489]</sup> Die Reaktivität des Initiators ist von entscheidender Bedeutung, da sich das Verhältnis aus Initiierungs- und Wachstumsgeschwindigkeit maßgeblich auf die Dispersität der entstehenden Polymere auswirkt. Um eine geringe Dispersität zu erhalten, muss die Initiierung der Polymerisation dabei deutlich schneller verlaufen als das Wachstum. Eine Betrachtung der unterschiedlichen Butyllithium (BuLi)-Verbindungen offenbart, dass deren Reaktivität stark von dem Aggregationsvermögen der Moleküle vorgegeben wird. Wird zum Beispiel *n*-BuLi in einem unpolaren Lösungsmittel analysiert, zeigt sich eine Aggregation von sechs Molekülen, wohingegen bei *s*-BuLi lediglich vier Moleküle ein Aggregat bilden. Dies hat eine deutlich schnellere Initiierung bei der Verwendung von *s*-BuLi im Vergleich zu *n*-BuLi zur Folge, da eine Dissoziation des Initiators der Startreaktion vorgelagert sein muss. Für eine praktische Anwendung bedeutet dies, dass bei Polymerisationen, die ein langsames Polymerwachstum aufweisen, *n*-BuLi Gebrauch finden kann, während schnell propagierende Polymere vielmehr den Einsatz von *s*-BuLi als Initiator erfordern.<sup>[485, 487, 489]</sup> Als Monomere kommen insbesondere  $\alpha$ -Olefine, die einen elektronenziehenden Rest aufweisen oder Moleküle mit hoher Ringspannung in Frage. Hierzu gehören beispielsweise Styrolderivate, Diene, Vinylpyridine, Methacrylate, Oxirane, Siloxane oder ringgespannte Silaferrocenophane. Monomere, die ein azides H-Atom tragen, würden hingegen die Polymerisation terminieren, weshalb Alkohole, Säuren oder Acrylate nur unter Anwendung der Schutzgruppenchemie polymerisiert werden können.<sup>[198, 489, 490]</sup> Teilweise können darüber hinaus komplexbildende Additive wie Tetramethylethyldiamin (TMEDA) oder Kronenether für die Polymerisation von Monomeren auf beispielsweise Acrylatbasis zur Hilfe gezogen werden.<sup>[491-493]</sup> Des Weiteren muss für eine sequentielle Polymerisation unterschiedlicher Monomere sowie bei der Initiierung die Reaktivität der entstehenden Kettenenden beachtet werden. Als Maß hierfür wird der  $pK_S$ -Wert der korrespondierenden Säure des Carbanions herangezogen. Ist dieser im Vergleich kleiner, weisen die Carbanionen eine höhere Stabilität und somit eine geringere Reaktivität auf. Aus diesem Grund können weitere Monomere nur dann angelagert werden, wenn der  $pK_S$ -Wert der korrespondierenden Säure des entstehenden Carbanions niedriger wird. Eine Ausnahme stellen Monomere dar, die über ringöffnende Reaktionen polymerisiert werden und deren Triebkraft die Verminderung der Ringspannung ist.<sup>[486, 489]</sup> Ein Beispiel dafür ist DMSB, welches polymerisiert oder als einzelnes Monomer in Form einer Carbanionenpumpe angelagert werden kann. In beiden Fällen wird die Reaktion durch die Öffnung des ringgespannten Systems forciert und

es bildet sich anschließend ein überaus reaktives Carbanion-Kettenende aus, welches mit vielen Monomeren weiterreagieren kann. Diese Fähigkeit von DMSB wird häufig zur Polymerisation von Monomeren mit hohem  $pK_S$ -Wert verwendet, die nach der Integration einer DMSB-Einheit als zweiten Block zugänglich sind.<sup>[236, 248]</sup> Einige ausgewählte Beispiele von Monomeren, die über die LAP polymerisiert werden können, werden nachfolgend in **Abbildung 36** gezeigt.



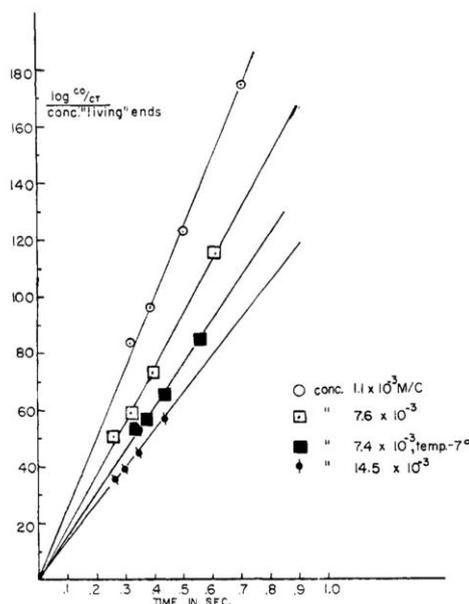
**Abbildung 36:** Ausgewählte Beispiele möglicher Monomere in der anionischen Polymerisation: Diene, Styrol, 4-Vinylpyridin (4-VP), Methacrylate, Vinylferrocen (VFc), Ferrocenylsilane (FS), 1,1-Dimethylsilacyclobutan (DMSB) und Oxirane.

Die elektrostatische Abstoßung der gleichsinnigen COULOMB'SCHEN Ladungen der Kettenenden garantiert im Idealfall der LAP die Abwesenheit von Terminierungsreaktionen. Dadurch bleibt die Konzentration an aktiven Ketten während der Polymerisation konstant. Diese Konzentration wird unter der Annahme, dass jedes monofunktionale Initiator-molekül eine Polymerkette initiiert, direkt durch die eingesetzte Menge an Initiator vorgegeben. Bei einer schnellen und vollständigen Initiierung ist zudem ein gleichzeitiger und einheitlicher Start aller Ketten gegeben, weshalb die Polymerisationsgeschwindigkeit als unabhängig von der Initiierung beschrieben werden kann. Somit verbleibt lediglich eine Abhängigkeit von der Propagation und der Monomerkonzentration. Es ergibt sich mit Gleichung 5 ein Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung mit  $[M]_0$  als Monomerkonzentration zu Beginn der Reaktion,  $[M]_t$  als Monomerkonzentration zum Zeitpunkt  $t$ ,  $k_w$  als Geschwindigkeitskonstante der Wachstumsreaktion und  $[I]$  als Konzentration der aktiven Ketten bzw. des monofunktionalen Initiators.<sup>[487, 494]</sup>

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]_t} = k_w \cdot [I] \cdot t \quad (\text{Gl. 5})$$

Die Auftragung von Gleichung 5 in Form von  $\ln([M]_0/[M]_t)$  gegen die Zeit lässt eine lineare Zunahme des Monomerumsatzes mit der Steigung  $k_w/[I]$  erkennen, die durch das Verhältnis von Monomer- und Initiatorkonzentration determiniert wird. Eine hohe Initiatorkonzentration bewirkt dabei einen

schnellen Umsatz bei kleineren Polymerisationsgraden. Ein Beispiel für die Auftragung einer Zeit-Umsatz-Kurve der LAP ist in **Abbildung 37** abgebildet.<sup>[481, 487, 489]</sup>

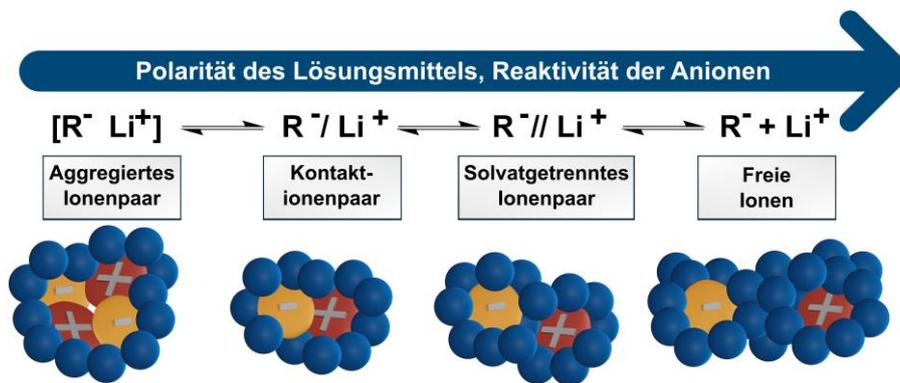


**Abbildung 37:** Zeit-Umsatz-Kurven der anionischen Polymerisation von Styrol in THF bei 25 °C für unterschiedliche Konzentrationen. Die Abbildung wurde mit Genehmigung der *American Chemical Society* (Copyright © 1962) übernommen.<sup>[481]</sup>

Der in **Abbildung 37** und Gleichung 5 veranschaulichte Zusammenhang berücksichtigt jedoch nicht, dass die Ionen in verschiedenen Formen oder Aggregaten vorliegen können, welche die Propagation beeinflussen können.<sup>[487]</sup> In Abhängigkeit vom Lösungsmittel und dessen Dielektrizitätskonstante, der Temperatur sowie der Konzentration und Art der Ionen zeigen die ionischen Moleküle ein gänzlich unterschiedliches Aggregationsverhalten auf, welches von FUOSS und WINSTEIN näher untersucht wurde.<sup>[495-497]</sup> So können Ionen in unpolaren Lösungsmitteln vermehrt in einem aggregierten Zustand oder als Kontaktionenpaar vorliegen, während polare Lösungsmittel eine höhere Solvatisierung der ionischen Kettenenden und ihrer Gegenionen hervorrufen. Aus diesem Grund werden in zunehmendem Maße solvatgetrennte und freie Ionen beobachtet, was mit einer höheren Reaktivität einhergeht. Die Art der Anionenaggregationen werden allgemein von vielen Faktoren bestimmt, welche die Lage des dynamischen Gleichgewichts der verschiedenen Ionenpaare bestimmen (**Abbildung 38**).<sup>[489, 494, 495]</sup>

Das Vorliegen mehrerer Ionenpaare konnte beispielsweise in THF oder Hexamethylphosphorsäuretriamid verlässlich nachgewiesen werden. Eine Analyse von Alkalisalzen des Fluorens demonstrierte zwei Absorptionssignale in THF, deren relative Intensität eine starke

Temperaturabhängigkeit aufwies.<sup>[498, 499]</sup> Zusätzlich muss die Art des Gegenions berücksichtigt werden, denn der Vergleich zwischen Lithium und Cäsium in THF zeigt, dass Lithium eine leichtere Verschiebung des Gleichgewichts vom Kontaktionenpaar zum solvatgetrennten Ionenpaar und somit eine höhere Wachstumsgeschwindigkeit ermöglicht. Zurückzuführen ist dies auf den kleineren Ionenradius, der von einer größeren Solvathülle umgeben ist. Werden hingegen Lösungsmittel mit kleiner Dielektrizitätskonstante betrachtet, kann sich ein gegenteiliges Verhalten zeigen.<sup>[487, 500]</sup>

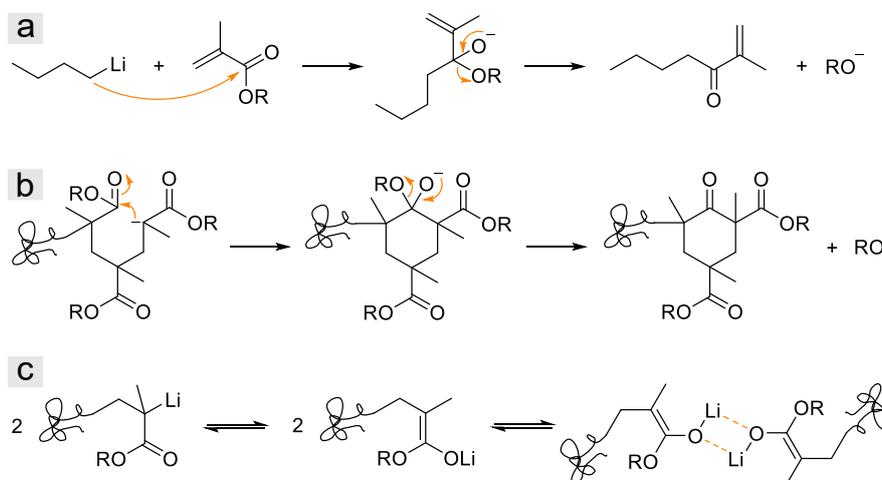


**Abbildung 38:** Gleichgewicht der möglichen Anionenpaare in polaren Lösungsmitteln nach FUOSS und WINSTEIN. Das Lösungsmittel ist in Blau illustriert, die Anionen in Gelb und die Kationen in Rot. Die Abbildung wurde in Anlehnung an die Literatur angefertigt.<sup>[495-497, 501]</sup>

Neben der Bildung von Ionenpaaren besitzen die äußeren Einflüsse, wie das Lösungsmittel, einen entscheidenden Einfluss auf die geometrische Anordnung mancher Monomere. Werden zum Beispiel Diene polymerisiert, können diese in unterschiedlichen Mikrostrukturen in die Polymerkette integriert werden. In einem unpolaren Lösungsmittel werden vorrangig die thermodynamisch günstigeren 1,4-Verknüpfungen erhalten. Dies liegt nicht zuletzt an der Ausbildung von  $\pi$ -Komplexen der 1,4-Verbindungen, die zu Dimeren aggregieren und die negative Ladung stabilisieren können. Anders verhält es sich in polaren Lösungsmitteln wie THF, die in der Lage sind, diese Dimere aufzubrechen. Daraus folgen eine höhere Polymerisationsgeschwindigkeit und eine stärkere Favorisierung der kinetisch begünstigten 3,4- und 1,2-Verknüpfungen.<sup>[502]</sup>

Auch die räumliche Anordnung von Methacrylaten wird durch das Lösungsmittel und die Gegenionen gesteuert, woraus sich beispielsweise eine verstärkt isotaktische Konformation in unpolaren Lösungsmitteln ergibt. Polare Lösungsmittel, wie THF, dirigieren hingegen eine erhöhte syndiotaktische Anordnung, bei der das addierende Monomer eine tetraedrische Anordnung einnehmen kann.<sup>[503-505]</sup> Im Allgemeinen zeigte sich die LAP von Methacrylaten lange Zeit als eine Herausforderung, da eine Reihe von Nebenreaktionen die erfolgreiche Polymerisation verhinderte. So bietet die elektrophile Carbonylfunktion des Monomers einen bevorzugten Angriffspunkt für

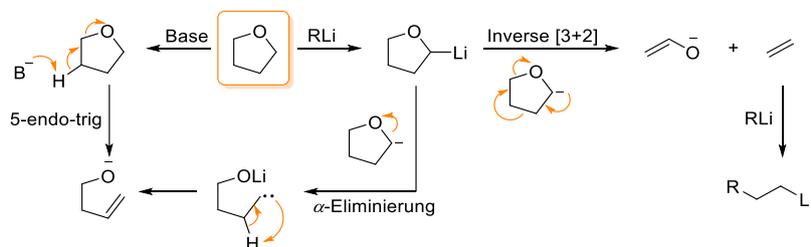
klassische Alkylolithium-Initiatoren, infolgedessen sich unter Abspaltung eines unreaktiven Alkoholats ein Keton bildet. Um dies zu vermeiden, kann jedoch ein sterisch anspruchsvoller Initiator eingesetzt werden. Diphenylhexyllithium (DPHLi), welcher aus *n*-BuLi und 1,1'-Diphenylethen (DPE) gebildet wird, ist ein bewährter Vertreter dieser Molekülgruppe. Überdies erfordert die LAP von Methacrylaten niedrige Temperaturen in polaren Lösungsmitteln, um sogenannte *Backbiting*-Reaktionen zu vermeiden. Dabei handelt es sich um eine intramolekulare Terminierungsreaktion, bei der ein aktives Kettenende die Carbonylgruppe der eigenen Kette unter Ausbildung eines Sechsrings nukleophil angreift. Ein weiterer Sachverhalt bei Methacrylaten liegt in der Ausbildung von Aggregaten, die durch die Carbonylverbindung und deren Enolat-Grenzstruktur begünstigt wird. Hierbei können unterschiedliche Aggregatstrukturen entstehen, die Einfluss auf die Polymerisationsgeschwindigkeit nehmen und somit eine Verbreiterung der Dispersität bedingen. Durch das Hinzufügen eines Überschusses an Lithiumchlorid können diese Aggregate aufgebrochen und eine niedrige Dispersität erhalten werden.<sup>[494]</sup> Ein Überblick zu den verschiedenen Nebenreaktionen von Methacrylaten ist in **Schema 5** abgebildet.



**Schema 5:** Übersicht der Nebenreaktionen von Methacrylaten in der anionischen Polymerisation. a) Nukleophiler Angriff des Initiators an der Carbonylgruppe des Monomers, b) intramolekularer nukleophiler Angriff des ionischen Kettenendes an einer Carbonylgruppe unter Ausbildung eines Sechsrings und c) Aggregatbildung zweier Polymerketten. Die Abbildung wurde in Anlehnung an die Literatur angefertigt.<sup>[491, 494]</sup>

Ergänzend zu den zuvor thematisierten Nebenreaktionen können Terminierungen durch das Lösungsmittel ebenfalls eine Rolle spielen. Ein Beispiel stellt THF als Lösungsmittel dar, welches einem nukleophilen Angriff von carbanionischen Initiatoren oder Polymerketten unterliegen kann (**Schema 6**). Unter Ringöffnung können dabei Alkoholate gebildet werden, deren korrespondierende Säure einen niedrigeren  $pK_S$ -Wert besitzt als die vieler klassischer Monomere, wie Styrol oder

verschiedener Methacrylate. Auf Basis dieser geringeren Nukleophilie können keine weiteren solcher Monomereinheiten an das entstehende Anion angelagert werden. Hinzukommend bilden die entstehenden Oxyanionen mit Lithium als Gegenion eine starke Koordination aus, die ebenfalls eine weitere Polymerisation von Alkoxiden unter diesen Bedingungen verhindert. Zur Vermeidung dieser Reaktionen werden LAPs in THF normalerweise bei niedrigen Temperaturen durchgeführt.<sup>[506-510]</sup> Dies muss zudem bei der Initiierung von Polymerisationen in THF berücksichtigt werden, wie an den Halbwertszeiten von BuLi in THF zu erkennen ist. Ab einer Temperatur von  $-40\text{ °C}$  weist *s*-BuLi eine relativ hohe Stabilisierung auf, während bei  $-20\text{ °C}$  die Halbwertszeit auf 78 min begrenzt ist. Im Gegensatz dazu ist *n*-BuLi im Allgemeinen stabiler. Bei  $0\text{ °C}$  besitzt dieses eine Halbwertszeit von über 17 h, die sich auf 107 min bei  $+20\text{ °C}$  verkürzt.<sup>[511]</sup>



**Schema 6:** Verschiedene Zersetzungswege für THF durch Lithiumorganyle in Anlehnung an die Literatur.<sup>[506]</sup>

Zusammengefasst lässt sich sagen, dass unter der Beachtung verschiedener Aspekte die anionische Polymerisation eine herausragende Methode zur Synthese einheitlicher Polymere darstellt. Darüber hinaus ist nicht nur eine Einstellung der molekularen Struktur und der Molekulargewichte möglich, sondern es werden gleichzeitig hochreine Produkte erhalten, die im Gegensatz zu radikalischen Alternativen keine Redox-responsiven oder Übergangsmetall-basierten Verunreinigungen aufweisen. Diese Reinheit geht jedoch mit ebenso hohen Anforderungen an die einzusetzenden Substanzen einher, weshalb die Methode auf Oberflächen wenig untersucht ist. Das nachfolgende Kapitel wird die bisherigen Erkenntnisse der Oberflächen-initiierten lebenden anionischen Polymerisation (SI-LAP) darlegen.

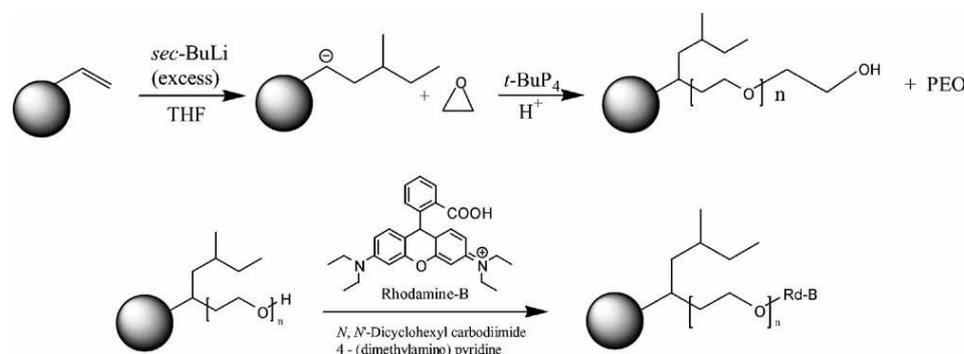
#### 4.4.2 Oberflächen-initiierte lebende anionische Polymerisation

Die Anfänge anionischer Polymerisationen auf Oberflächen wurden schon in den frühen 1980er Jahren von TSUBOKAWA *et al.* gelegt, indem eine ringöffnende, oxyanionische Polymerisation von

$\beta$ -Propiolacton auf carboxyliertem *Carbon Black* mit Hilfe von Alkalimetallen initiiert wurde.<sup>[512]</sup> Nur wenig später wurde die erste carbanionische Polymerisation von Styrol beschrieben, die über einen BuLi/TMEDA Komplex auf Ruß initiiert wurde. Auch ein Mechanismus konnte postuliert werden, bei dem von einer chemischen und adsorptiven Absättigung der Oberfläche mit Initiator-molekülen ausgegangen wurde. Die Polymerisation fand folglich sowohl auf der Oberfläche als auch in Lösung statt und stellte die erste erfolgreiche SI-LAP dar.<sup>[513]</sup> Des Weiteren haben OOSTERLING *et al.* Styrol mit einer Chlorsilan-Ankergruppe modifiziert und diese für die Funktionalisierung von Silicasubstraten verwendet. Die Polymerisation wurde anschließend in Toluol mit *tert*-BuLi initiiert und sogar Blockcopolymere mit Isopren konnten präpariert werden. MMA und Vinylpyridin wurden zusätzlich als Monomere untersucht, allerdings verliefen die Experimente ohne Erfolg und auch die Polymerisation der Standardmonomere Styrol und Isopren war nur mit niedrigen Umsätzen verbunden. Darüber hinaus beschrieben die Autoren eine geringe Reproduzierbarkeit als Hauptproblematik dieser Studie.<sup>[514]</sup> Eine erfolgreiche Anbindung von MMA auf Silicapartikeln wurde später von SCHOMAKER *et al.* angenommen, die eine Initiierung mit Phenylmagnesiumbromid als Initiator durchführten. Die Autoren gingen aufgrund der Reaktionsbedingungen von einer isotaktischen Anordnung der Polymere auf der Oberfläche aus. Eine Charakterisierung dessen oder der modifizierten Oberfläche erfolgte indes nur in geringem Maße.<sup>[515]</sup> Im Gegensatz dazu lieferten JORDAN *et al.* 1999 eine deutlich detailliertere Studie zur Funktionalisierung von Substraten via SI-LAP. Hierfür wurden Gold-Substrate zunächst mit einer selbstanordnenden Monoschicht aus Diphenyllithium präpariert und für die Initiierung von Styrol verwendet. Mit Hilfe von IR-, Ellipsometrie- und AFM-Messungen wurde der Funktionalisierungserfolg nachgewiesen und die Schichtdicke auf 18 nm quantifiziert, was im direkten Vergleich zu rotationsbeschichteten Substraten eine deutliche Steigerung demonstrierte.<sup>[516]</sup> In den darauffolgenden Jahren hat die Arbeitsgruppe um ADVINCULA durch intensive Forschungen bahnbrechende Errungenschaften in diesem Themenfeld erzielen können. In diesen Studien wurden verschiedene Oberflächen, zumeist Silizium(oxid)-basiert mit DPE-Derivaten, physikalisch über elektrostatische Wechselwirkungen oder chemisch über Chlorsilan-Ankergruppen modifiziert. Hinzukommend konnten Goldoberflächen durch die Verwendung von Thiol-verlinkten DPE-Derivaten modifiziert werden.<sup>[517-520]</sup> Als Monomere wurden Styrol, Butadien und Isopren für die Synthese von Homopolymeren und Blockcopolymeren verwendet und mit Hilfe der Ellipsometrie wurden die Schichtdicken bestimmt, die sich im Bereich von 6-8 nm bewegten.<sup>[520]</sup> Ähnliche Studien konnten auch von QUIRK *et al.* durchgeführt werden, welche die Palette der Monomere um Ethylenoxid (EO) erweiterten.<sup>[521, 522]</sup> Tiefere Untersuchungen bewiesen, dass das Polymer, welches in Lösung erzeugt wurde, deutlich von dem Polymer auf der Oberfläche abwich. Das verankerte Polymer besaß dabei einerseits eine höhere Dispersität und andererseits deutlich kürzere Ketten. Im Fall von PS konnte das Molekulargewicht des in Lösung propagierten Polymers auf  $78.6 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  bestimmt werden, wohingegen das

oberflächengebundene Polymer nur  $11.9 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  besaß.<sup>[517]</sup> Aus diesem Sachverhalt wurde geschlossen, dass der Überschuss an nicht-immobilisiertem Initiator aus der Lösung entfernt werden muss, um höhere Molekulargewichte und eine bessere Reproduzierbarkeit zu erreichen. Realisiert wurde dies mit einem speziell konstruierten Reaktor, welcher verschiedene Wasch- und Filtrationsschritte unter inerten Bedingungen erlaubte.<sup>[517, 519]</sup> In darauffolgenden Studien mit der Gruppe von HADJICHRISTIDIS wurden die Einflussfaktoren der Synthesebedingungen wie Lösungsmittel, Temperatur und Initiatorkonzentration auf die erhaltenen Produkte vertiefend analysiert. Neben Styrol, Isopren und EO wurde dabei auch MMA als Monomer in Blockcopolymeren eruiert und die Durchführung wurde auf Reaktionen in THF bei  $-78 \text{ }^\circ\text{C}$  erweitert. Die Ergebnisse demonstrierten einen Zusammenhang zwischen der Monomerkonzentration und der Diffusion des Monomers zur Oberfläche. Ebenso wurde beschrieben, dass Monomer in Lösung verbleibt, was die Polymerisation des zweiten Polymerblocks jedoch nicht beeinflusste. Die Schichtdicken der Funktionalisierungen mit polaren Polymeren wie PMMA und PEO wurden mittels Oberflächenplasmonenresonanzspektroskopie ermittelt und lagen lediglich zwischen 6 und 7 nm. Zurückführen ließen sich die Werte auf geringe Konzentrationen aktiver Anionen auf der Oberfläche in polaren Lösungsmitteln wie THF.<sup>[523]</sup> Obwohl diese Studie einen erheblichen Fortschritt in der Untersuchung der SI-LAP repräsentiert und die Anwendbarkeit stark erweiterte, bedarf es weiterer grundlegender Studien in diesem Themenfeld zur Optimierung der erhaltenen Produkte und höheren Funktalisierungsgraden. Infolge der immensen Reinheitsanforderungen und der beschriebenen Probleme in Kombination mit dem Durchbruch der CRP fand die Synthesemethode allerdings nur vereinzelt weiter Anwendung in der Literatur. So wurde beispielsweise in neueren Studien von RUBIO *et al.* versucht, Graphen als Ausgangsmaterial mit PMMA via SI-LAP zu modifizieren. Das aromatische Ringsystem des Trägermaterials wurde direkt von Natriumnaphthalid, welches als Initiator eingesetzt wurde, nukleophil angegriffen. Die Reaktion wurde bei Raumtemperatur in THF durchgeführt, woraus Molekulargewichte zwischen  $800 - 2300 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  folgten. Ein direkter Vergleich mit *Grafting-To* funktionalisierten Graphenoxid-Materialien ließ zusätzlich eine geringere Ppropfdichte der SI-LAP-Produkte erkennen,<sup>[524]</sup> wodurch der Forschungsbedarf zur Polymerisation dieser Monomerkategorie mit Hilfe der SI-LAP nochmals deutlich wird.<sup>[524, 525]</sup> Ein tiefgreifendes Verständnis des Reaktionsprozesses ist notwendig, um diese Hürden zu überwinden und neue, funktionalere Monomere zugänglich zu machen. Vor diesem Hintergrund erfolgte durch KIM *et al.* eine detailliertere Charakterisierung der Polymerstruktur auf der Oberfläche nach einer *Grafting-From*-Reaktion von Styrol auf Silica Nanopartikeln. Unter der Zuhilfenahme von Kleinwinkelstreuungsmethoden und dynamischen Lichtstreuexperimenten konnte die Dicke der gepfropften Ketten auf den doppelten Wert des Gyrationradius bemessen werden. Zusammen mit den Ergebnissen von thermogravimetrischen Analysen konnte daraus auf eine Knäuelstruktur auf der Oberfläche geschlossen werden.<sup>[526]</sup> Zudem konnten einige ringöffnende Polymerisationen auf

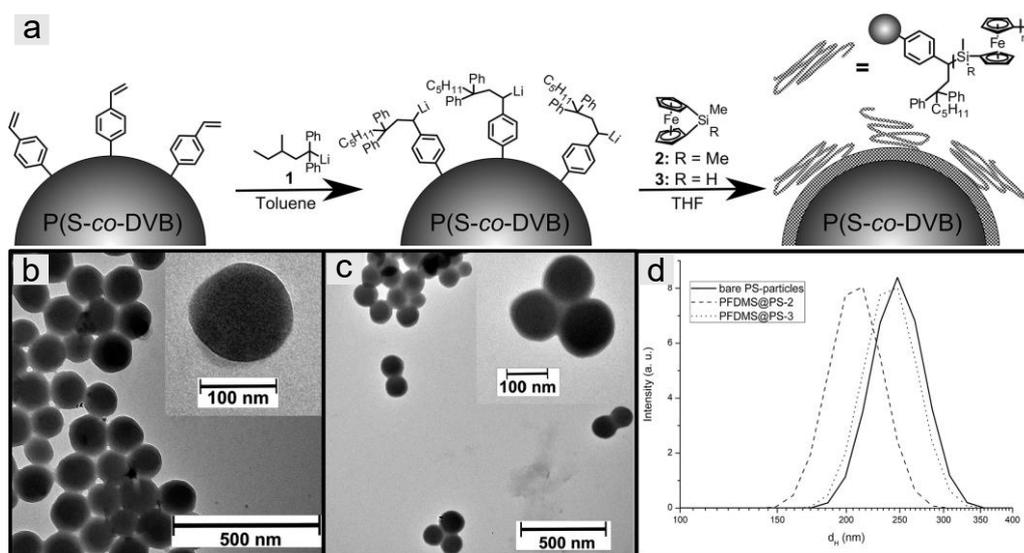
Silicabasis mit Alkoholatinitiatoren durchgeführt werden.<sup>[527, 528]</sup> Eine Erweiterung wurde von JOSO *et al.* in einer Studie geboten, in der organische, nicht-poröse PSDVB Partikel mit PEO modifiziert wurden (**Schema 7**). Die Initiierung erfolgte mit *s*-BuLi in THF, weshalb für die Polymerisation eine starke Phosphorbase in das System eingebracht wurde. Diese komplexierte das Lithium-Gegenion und ermöglichte die dreitägige Polymerisation von EO bei hohen Temperaturen von 50 °C. Eine anschließende Funktionalisierung mit Rhodamin zeigte eine Kern-Schale-Struktur der erhaltenen Partikel. Jedoch konnte eine zuverlässige Aussage über den Beschichtungsgrad nicht gegeben werden, da die Bestimmung unter der Annahme erfolgte, dass die Polymerketten in Lösung die gleiche Kettenlänge besitzen wie die verankerten Polymere.<sup>[529, 530]</sup>



**Schema 7:** Syntheschema der SI-LAP von EO ausgehend von PSDVD-Partikeln und anschließende Fluoreszenzmarkierung mit Rhodamin durch eine Endgruppenveresterung. Die Abbildung wurde mit Genehmigung von *John Wiley and Sons* (Copyright © 2009) übernommen.<sup>[529]</sup>

Ein anderes funktionales Monomer, welches mittels SI-LAP auf Oberflächen polymerisiert werden konnte, ist DMSB. Als Träger dienten vernetzte PS-Nanopartikel (10 wt% DVB), die bei -60 °C mit *s*-BuLi initiiert wurden. Bedingt dadurch, dass die nicht-funktionalisierten PS-Partikel mittels Emulsionspolymerisation in wässriger Lösung hergestellt wurden, waren die Aufreinigung und Trocknung im Vorfeld zur SI-LAP für den Erfolg der Synthese von grundlegender Bedeutung. Hierfür wurde zunächst eine mehrfache azeotrope Destillation mit Toluol unter streng inerten Bedingungen durchgeführt und die Nanopartikel anschließend mit *s*-BuLi austitriert, bis eine leichte Orangefärbung durch die Styrylanionen beobachtet wurde. Aufgrund des Überschusses an Initiator war eine vollständige Vermeidung von nicht-immobilisiertem Polymer allerdings nicht umsetzbar.<sup>[531]</sup> Kurze Zeit später wurden mit Dimethyl-1-silaferrocenophan und Hydromethyl-1-silaferrocenophan die bisher einzigen Redox-responsiven Monomere über die SI-LAP auf PS-Partikeln polymerisiert, um präkeramische Kern-Schale Materialien herzustellen. Auch hier wurden die Partikel durch Austitrieren vorbereitet und anschließend die verbleibenden Doppelbindungen für die

Ringöffnungspolymerisation verwendet. Als Initiator wurde DPHLi verwendet, welches die PS-Partikel adressieren kann, allerdings aus sterischen Gründen das Monomer nicht nukleophil angreifen konnte. Auf der Oberfläche entstanden dadurch Styrylanionen, welche die Polymerisation von FS initiieren konnten, während eine Polymerisation des Monomers in Lösung vermieden wurde. Diese gründlich durchdachte Synthesepaltung ermöglichte somit eine selektive Polymerisation auf der Oberfläche und ist in **Abbildung 39** illustriert.<sup>[532]</sup>



**Abbildung 39:** a) Syntheschema der SI-LAP von FS ausgehend von PS-Partikeln mit DPHLi als Initiator, b) TEM-Aufnahme der PS-Partikel vor und c) nach der Funktionalisierung sowie d) dazugehörige hydrodynamische Radien der Partikel, welche mittels dynamischer Lichtstreuung bestimmt wurden. Die Abbildung wurde mit Genehmigung von *John Wiley and Sons* (Copyright © 2014) übernommen.<sup>[532]</sup>

Die letzten Beispiele demonstrieren eindrucksvoll, dass die SI-LAP eine außerordentlich vielversprechende Methode zur Funktionalisierung von Oberflächen sein kann. Entscheidend für den Syntheserfolg ist jedoch ein Verständnis des zugrundeliegenden Mechanismus, der bisher nur wenig untersucht ist. In den letzten Jahrzehnten haben einzelne Studien einen immensen Beitrag zur Aufklärung leisten können und in diesem Zusammenhang das Potential der Methode dargestellt. Dennoch existieren viele Herausforderungen, deren Überwindung es weiterer gründlicher Forschungsarbeiten bedarf.

## 5 Motivation

Die Herstellung intelligenter Materialien durch eine Modifizierung von Oberflächen mit Redox-responsiven Polymeren eröffnet eine Vielzahl an Anwendungen im Sektor der Energiewirtschaft, im Bereich der Schadstoffsorption und des Ionenaustauschs. Dabei kann die Verwendung von porösen, mikrometergroßen Basissubstraten aufgrund hoher Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnisse zu enorm leistungsfähigen Materialien mit beträchtlicher Kapazität an Redoxeinheiten führen. Das molekulare Design der Funktionalisierung präsentiert sich als Grundlage für die Applikationsmöglichkeiten und die Effizienz der Systeme. Die lebende anionische Polymerisation (LAP) ist im Kontext lösungsbasierter Systeme bereits die Methode der Wahl zur Präparation hochreiner und maßgeschneiderter Strukturen. Auf Oberflächen hingegen stellt diese Technik eine vielversprechende Option dar, die jedoch wenig untersucht und mit einer Vielzahl an Herausforderungen verbunden ist.

Vor diesem Hintergrund ist eine detaillierte Analyse der Oberflächen-initiierten (SI) LAP von großem Interesse. Das Aufbauen eines fundierten Verständnisses für die Synthese ebnet den Weg zur Etablierung dieser Methodik, durch welche hohe Funktionalisierungsgrade von Polymeren auf Oberflächen erschlossen werden könnten. Eine Variation der Kettenlängen eröffnet dabei die Möglichkeit einer systematischen Anpassung der Oberflächeneigenschaften und einer Maßschneidung von Materialien für verschiedene Applikationen. Aus diesem Grund liegt der Fokus der vorliegenden Arbeit auf der Evaluation der SI-LAP sowie der Überwindung der in der Literatur bekannten Hürde der schlechten Reproduzierbarkeit. Das Fundament solcher Synthesen bildet der Ausschluss von nicht immobilisiertem Initiator, weshalb eine präzise Abstimmung der Syntheseparameter von essentieller Bedeutung ist. Als Substrate für diese Untersuchungen eignen sich organische Polystyrol-Divinylbenzol (PSDVB) Partikel, welche für eine breitere Palette unterschiedlicher Monomere herangezogen werden und dadurch das Potential der SI-LAP demonstrieren können. Methacrylate repräsentieren hierbei eine attraktive und vielfältige Monomerkategorie, die eine Variation der funktionellen Gruppen in der Seitenkette zulässt. Für eine Abstimmung der Synthesebedingungen kann zunächst Methylmethacrylat als Modellsystem dienen, wobei die gewonnenen Erkenntnisse auf funktionale Monomere und Redox-responsive Verbindungen übertragen werden können. Eine ausführliche Untersuchung der Reaktion erlaubt anschließend die Erweiterung der Homopolymerisation zu einer Präparation von Co- und Blockcopolymeren mit variablen Zusammensetzungen. Die Auswirkungen der Funktionalisierungen auf die resultierende Partikelstruktur hinsichtlich der Oberflächenmorphologie und Größe gilt es zu analysieren, denn eine eingehende Charakterisierung der Partikel bildet die Voraussetzung für die Anwendbarkeit in elektrochemischen Bauelementen. Die elektrochemische Adressierbarkeit und

Reversibilität der Materialien müssen eruiert werden, wobei neben Untersuchungen in wässrigen Systemen auch Analysen in organischen Medien angestrebt werden. Ein essenzieller Parameter hierfür wird ebenfalls das Design der Polymere auf Oberflächen bezüglich des Funktionalisierungsgrades, der Kettenlänge, der Pfropfdichte und der Hydrophilie darstellen. Die Charakterisierung dieser Aspekte hinsichtlich ihrer Auswirkungen auf die elektrochemische Zugänglichkeit kann auf der Basis differenzierter Synthesen der verankerten Polymere ermöglicht werden. Die wesentliche Herausforderung für die Detektion eines elektrochemischen Signals besteht dabei in der komplexen, mikrometergroßen partikulären Struktur, aufgrund derer unzureichende Wechselwirkungen zwischen den nicht-intrinsisch leitfähigen Partikeln und der verwendeten Elektrode bzw. leitfähigen Additivierungen resultieren können. Aus diesem Grund muss der Einfluss der Kettenlänge von kovalent immobilisierten Polymeren auf die elektrochemische Adressierbarkeit beleuchtet werden.

Neben den Methacrylaten wird eine Erweiterung der Synthesemethode auf Redox-responsive Verbindungen, wie Vinylferrocen, angestrebt da eine exakte Abstimmung der Syntheseparameter erstmalig eine *Grafting-From*-Reaktion dieser Verbindung ermöglichen würde. Zudem verhilft die Übertragung der Erkenntnisse, durch die eine Polymerisation auf die Oberfläche beschränkt wird, auf weitere Molekülklassen zu einer umfassenden Etablierung der SI-LAP als leistungsstarke Methode. Darüber hinaus gestattet die Präparation solcher Substrate einen direkten Vergleich zu PVFc-funktionalisierten Partikeln, die über die *Grafting-To*-Technik hergestellt werden. Die Möglichkeiten und Limitierungen beider Pfropftechniken in Bezug auf die Funktionalisierungsgrade, die Anpassung der Kettenlänge und Zusammensetzung sowie der elektrochemischen Adressierbarkeit müssen dabei identifiziert und beurteilt werden. In diesem Zusammenhang kann zudem die Herstellung oberflächenfunktionalisierter Materialien, welche monofunktionale Gruppen anstatt von Polymeren aufweisen, ein *Upscaling* der Materialpräparation bieten. Die Vor- und Nachteile des Einsatzes von Polymeren im Gegensatz zu niedermolekularen organischen Molekülen gilt es zu demonstrieren. Dabei liegt ein zentraler Bestandteil dieser Studien in der Variation der Funktionalisierungsgrade, der Hydrophilie und der Struktur der Ferrocen-basierten Verbindungen.

Die breite Palette an präparierten Materialien bietet die Möglichkeit, diese für die Anwendung als Ionensorptions- und Ionenaustauschmaterial zu untersuchen. Mit einem speziellen Augenmerk auf den Struktur-Eigenschaftsbeziehungen der Oberflächenfunktionalisierungen gilt es, statische Ionensorptionsmessungen sowie Durchflussmessungen zu realisieren, die eine prinzipielle Anwendbarkeit in ionenchromatographischen Systemen demonstrieren sollen. Dabei soll nicht nur die Möglichkeit einer Regenerations-basierten Durchführung erkundet werden, sondern vielmehr die Redox-responsiven Eigenschaften der Ferroceneinheiten für die Adsorption und Desorption der Ionen heranzuziehen. Zudem müssen die Aspekte der Nachhaltigkeit und das Rezyklieren der Materialien im Hinblick auf die akut vorherrschenden Umweltbelastungen berücksichtigt werden.

## 6 Kumulativer Teil der Arbeit

Die vorherigen Kapitel thematisierten die Grundlagen für die in dieser Arbeit untersuchten Forschungsgebiete, auf deren Basis in diesem Abschnitt die Ergebnisse der durchgeführten Studien aufgezeigt werden.

Ein fundamentaler Aspekt bestand in der Untersuchung und der Etablierung der SI-LAP als vielfältige Möglichkeit der Oberflächenfunktionalisierung. Diese wird zunächst anhand verschiedener Methacrylate auf organischen Mikropartikeln beleuchtet und von Modellmonomeren auf funktionale und Redox-responsive, Ferrocen-haltige Moleküle übertragen. Einer detaillierten Charakterisierung folgt anschließend ein Vergleich der *smarten* Materialien mit niedermolekular-funktionalisierten Einheiten, die auch ein *Upscaling* der Partikelmodifizierung gestattete. Die Untersuchung als präkeramische Substrate wird den nachhaltigen Lebenszyklus der Ferrocen-basierten Komponenten sowie die Möglichkeit einer präzisen Herstellung von Keramiken darlegen. Des Weiteren werden die Grundlagen für eine elektrochemische Anwendung der Ferrocen-haltigen Partikel eruiert, wobei ein Fokus auf dem Einfluss der Kettenlänge und der Hydrophilie gelegt wird. Um den zweiten Aspekt eingehend beurteilen zu können, werden stark hydrophobe Polyvinylferrocene auf den Mikropartikeln immobilisiert. Unterschiedliche *Grafting*-Methoden, welche unter Zuhilfenahme der anionischen Polymerisation durchgeführt werden, erlauben dabei ein gezieltes Design der Oberfläche und der Partikelhydrophilie. Auf der Grundlage dieser Ergebnisse werden anschließend hydrophile Co- und Blockcopolymere hergestellt und deren Anwendung als Ionensorptions- und -austauschmaterial präsentiert. Die Struktur-Eigenschaftsbeziehung und die Notwendigkeit des gezielten molekularen Designs werden herausgearbeitet und in darauffolgenden Studien zur selektiven Sorption von perfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS) weiter verdeutlicht. Abschließend wird die Immobilisierung und Charakterisierung von Ferrocenmaterialien auf intrinsisch leitfähigen Materialien aufgezeigt, wodurch die Stabilität aufgrund der kovalenten Verankerung in organischen Medien demonstriert wird.

Alle Ergebnisse, die in dieser Arbeit dargestellt werden, sind in wissenschaftlichen Fachjournalen im Anschluss an einen *Peer-Review*-Prozess veröffentlicht.

## 6.1 Oberflächen-initiierte lebende anionische Polymerisation von funktionalen Methacrylaten zur Funktionalisierung organischer Partikel

Diese Arbeit wurde in *Macromolecules* veröffentlicht:

D. Schmitt, S. M. Abdel-Hafez, M. Tummeley, V. Schünemann, M. Schneider, V. Presser, M. Gallei\*  
Surface-Initiated Living Anionic Polymerization of Functional Methacrylates from the Surface of Organic Particles, *Macromolecules*, **2023**, 56 (17), 7086-7101; DOI: 10.1021/acs.macromol.3c01257.

Die *Supporting Information* ist elektronisch aufrufbar unter:

<https://doi.org/10.1021/acs.macromol.3c01257>

Verwendet mit Genehmigung aus Ref. <sup>[533]</sup> Copyright © 2023, *American Chemical Society*.

Der Eigenanteil dieser Arbeit beträgt 70 %.

Erläuterung der Beiträge der Mitautor\*innen:

Deborah Schmitt:	Konzeptentwicklung, Synthese, Methodik, Analytik, Visualisierung, Verfassen und Überarbeiten der Publikation
Salma M. Abdel-Hafez:	Methodik, Analytik
Marco Tummeley:	Methodik, Analytik
Volker Schünemann:	Methodik, Analytik, Supervision
Marc Schneider:	Überarbeiten der Publikation, Supervision
Volker Presser:	Überarbeiten der Publikation
Markus Gallei:	Projektleitung, Konzeptentwicklung, Interpretation, Supervision, Visualisierung, Verfassen und Überarbeiten der Publikation

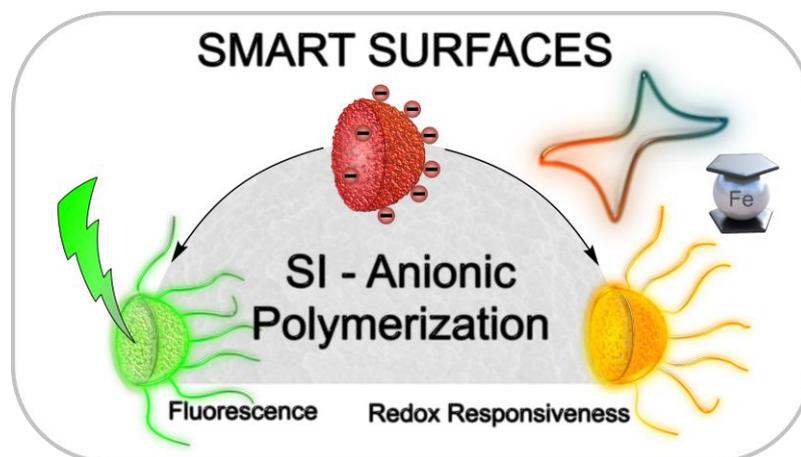
Die lebende anionische Polymerisation repräsentiert eine hervorragende Technik zur Herstellung maßgeschneiderter Polymere in Lösung. Für die Funktionalisierung von Oberflächen mittels *Grafting-From* konnte das Potential der Methode zwar schon angedeutet werden, ist jedoch bisher im Bereich funktionaler Polymere kaum untersucht. Aus diesem Grund beschäftigt sich die hier vorgestellte Arbeit mit der Modifizierung von porösen, organischen PSDVB-Partikeln mit verschiedenen Methacrylat-basierten Polymeren. Hierfür wurden zu Beginn die Reaktionsparameter auf die Monomerklasse abgestimmt. Durch die Verwendung von *s*-Butyllithium als Initiator konnten die freien Doppelbindungen der PSDVB-Partikel bei sehr niedrigen Temperaturen nukleophil angegriffen werden. Eine anschließende Erhöhung der Temperatur auf Raumtemperatur führte zu einer Reaktion des überschüssigen Initiators mit dem Lösungsmittel Tetrahydrofuran (THF), wodurch eine starke

Verringerung der Konzentration des nicht-verankerten Initiators in Lösung erzielt wurde. Die Styrylanionen wiesen dabei eine höhere Stabilität in THF bei Raumtemperatur auf, weshalb diese ihren lebenden Charakter auf der Zeitskala der Reaktion beibehielten. Gleichzeitig polymerisierten die noch zur Verfügung stehenden Doppelbindungen des DVB weiter, was eine zusätzliche Vernetzung und zunächst eine Schrumpfung der Mikropartikel zur Folge hatte. Im Anschluss wurden die aktiven Styrylanionen mit einer sterisch anspruchsvollen Einheit in Form von Diphenylethen modifiziert und die Polymerisation konnte bei niedrigen Temperaturen durch die Zugabe der Monomere gestartet werden. Anhand von Methylmethacrylat (MMA) als Modellsystem wurde zunächst die Reaktionskinetik und der lebende Charakter der Polymerisation untersucht. Die evaluierten Synthesebedingungen wurden daraufhin auf 2-(Trimethylsilyloxy)ethylmethacrylat (HEMA-TMS) und Ferrocenylmethylmethacrylat (FMMA) übertragen, wobei für das FMMA-Monomer zuvor eine geeignete Monomersynthese etabliert wurde. Der Gehalt an immobilisiertem Polymer wurde anhand 12 verschiedener Proben zwischen 7 und 55 % variiert. Dies demonstrierte erfolgreich die hohe Reproduzierbarkeit sowie die Möglichkeit der Maßschneidung des Funktionalisierungsgrades und erlaubte die Regulierung der Porosität und der Partikelgröße. Diese Aspekte konnten durch eine Kombination von elektronenmikroskopischen Aufnahmen und Energie-dispersiver Röntgenspektroskopie (EDS) näher beleuchtet werden. Im Falle niedriger Funktionalisierungsgrade konnte die Oberflächenmorphologie der nicht-funktionalisierten Partikel beibehalten werden, wohingegen hohe Polymerfunktionalisierungsgrade zu einer Filmbildung führten. Aufgrund einer starken Zunahme der Partikelgröße von bis zu 390 nm konnte auf eine Polymerisation innerhalb der Poren geschlossen werden, die eine Expansion der PSDVB-Matrix induzierte. Diese Annahme wurde durch Analysen bestätigt, die eine Immobilisierung des Polymers innerhalb der Poren illustrierten. Hierfür wurden zum einen die PSDVB@PHEMA-TMS-Partikel entschützt und anschließend mit einem Fluorescein-Farbstoff mittels polymeranaloger Umsetzung modifiziert. Konfokale Laser-Scanning-Mikroskopie gestatteten durch optische Schnitte eine dreidimensionale Darstellung der Partikel und verifizierten die Präsenz sowie eine chemische Adressierbarkeit der Polymere innerhalb der Poren. Zusätzlich konnte die Verankerung des Polymers innerhalb der Poren anhand der PSDVB@PFMMA-Partikel gezeigt werden, die in einem separat synthetisierten PMMA-Film eingebettet und für Dünnschnitte herangezogen wurden. Transmissionselektronenmikroskopische und EDS-Messungen konnten eine homogene Verteilung des Eisens innerhalb der Poren nachweisen.

Des Weiteren wurde die Redox-Responsivität der mit PFMMA funktionalisierten Partikel chemisch und elektrochemisch überprüft, wobei die chemische Adressierbarkeit mit unterschiedlichen Oxidationsmitteln erfolgte und sich bereits durch eine Farbänderung von Orange zu Blau als erfolgreich anzeigte. Aufgrund früherer Studien in der Arbeitsgruppe, die zumeist eine Grünfärbung

Ferrocen-basierter Materialien als Zeichen eines unvollständigen Oxidationsprozesses aufwiesen, wurde der Anteil an Eisen in der Oxidationsstufe III mit Hilfe der Mößbauerspektroskopie quantifiziert. Dabei wurde eine vollständige Oxidation aller Ferroceneinheiten beobachtet, die den Vorteil der Verwendung hochporöser Substrate und der damit einhergehenden hohen Zugänglichkeit der funktionellen Einheiten demonstrierte. Auch elektrochemische Messungen wurden durchgeführt, die eine Adressierbarkeit der Partikel im wässrigen Medium über 1000 Zyklen mit nahezu keiner Kapazitätsabnahme beobachten ließen. Weitere Messungen in verschiedenen organischen Lösungsmitteln verdeutlichten eindrucksvoll die Stabilität und Zugänglichkeit in organischen Medien und RANDLES-ŠEVČÍK-Plots belegten eine lineare Abhängigkeit des Spitzenstroms von der Quadratwurzel der Vorschubgeschwindigkeit.

Zusammenfassend beschreibt diese Publikation die SI-LAP als leistungsfähige und universelle Methode zur Polymerisation verschiedener Methacrylate auf Oberflächen und demonstriert die Herstellung von stabilen Redox-responsiven, porösen Materialien, die eine hervorragende elektrochemische Adressierbarkeit aufweisen.



**Abbildung 40:** Table of Content-Grafik zur Oberflächen-initiierten lebenden anionischen Polymerisation von funktionalen Methacrylaten für die Funktionalisierung organischer Partikel. Die Abbildung wurde mit Genehmigung der American Chemical Society (Copyright © 2023) übernommen und bearbeitet.<sup>[533]</sup>

## Surface-Initiated Living Anionic Polymerization of Functional Methacrylates from the Surface of Organic Particles

Deborah Schmitt, Salma M. Abdel-Hafez, Marco Tummeley, Volker Schünemann, Marc Schneider, Volker Presser, and Markus Gallei\*

Cite This: *Macromolecules* 2023, 56, 7086–7101

Read Online

ACCESS |



Metrics &amp; More

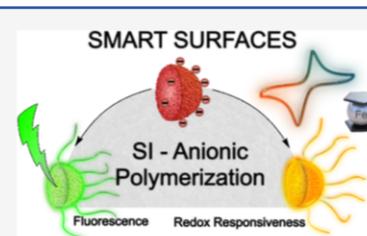


Article Recommendations



Supporting Information

**ABSTRACT:** The controlled functionalization of surfaces is of utmost importance for many applications. Surface-initiated living anionic polymerization (SI-LAP) offers a well-adjustable, uniform functionalization without the necessity of metal catalysts for polymerization. However, this technique is rarely studied for functional monomers, such as different methacrylates. The present study investigated the SI-LAP of different methacrylate monomers on porous polystyrene microparticles. Starting with methyl methacrylate (MMA) as the model monomer, the reaction kinetics and the living character of the polymerization at the particles' surface are discussed. The reaction conditions were transferred to more functional methacrylates, for example, 2-(trimethylsilyloxy)ethyl methacrylate (HEMA-TMS). The functionalization in the particle's interior enables the preparation of fluorescent particles by applying post-modification protocols of the poly(hydroxyethyl methacrylate) (PHEMA) moieties with fluorescein isothiocyanate. Moreover, ferrocenylmethyl methacrylate (FMMA) polymerization leads to stimuli-responsive particles with an adjustable functional polymer content of 7 to 51%. Electrochemical studies for the latter polymer poly(ferrocenylmethyl methacrylate) (PFMMA) on the surface offered remarkable long-term stability upon addressing the redox responsiveness of the ferrocene moieties over 1000 cycles using electrochemistry. The synthesis strategy enables access to various applications, such as battery anodes, redox-flow batteries, or ion sorbents.



## INTRODUCTION

Smart surfaces have attracted enormous scientific interest in recent years due to their remarkable ability to change properties by external stimuli. Such external triggers can be, for example, temperature,<sup>1,2</sup> pH value,<sup>3</sup> light,<sup>4,5</sup> magnetic field,<sup>6</sup> or mechanical stress.<sup>4,7</sup> Metallopolymers, capable of changing their properties by changing the oxidation state of the metal atom by redox reagents or by applying an electric potential, are of certain interest.<sup>8–12</sup> Especially, ferrocene-containing polymers have proven to be outstanding candidates for a fast and highly reversible switching behavior between a hydrophobic ferrocene and a more hydrophilic ferrocenium moiety.<sup>13–15</sup> For example, Elbert et al. tailored the properties of silica wafers by oxidation/reduction depending on the kind of redox-active polymer and its architecture at the surface.<sup>16</sup> Mazurowski et al. could reversibly address the swelling behavior of nanoparticles and the hydrodynamic radii in organic solvents.<sup>17</sup> The use of ferrocene-containing nanocapsules was investigated to release different molecules by an electroactive stimulus.<sup>18–20</sup> Despite the challenging polymerization of these monomers, they have already shown their potential for applications in fields of, for example, catalysis,<sup>21</sup> medicine,<sup>22</sup> batteries,<sup>23,24</sup> or ion sorbents.<sup>25,26</sup> In redox-flow batteries, a Coulombic efficiency of over 99.8% over 100 cycles has already been achieved.<sup>23</sup> Ferrocene-containing polymers have also proven to be ion exchangers, for example, by absorbing organic anions, whereby it has been

shown that not only the charge of the iron but also the structure of the ferrocene are decisive for the selectivity.<sup>27</sup> A smart ferrocene-containing monomer in this field is ferrocenylmethyl methacrylate (FMMA), which was already polymerized radically and anionically by the Pittmann group in the 1970s<sup>28–30</sup> and optimized to achieve narrow molecular weight distributions in the last decade.<sup>31,32</sup>

These ferrocene-containing polymers have gained much attention in recent years, but the loss of polymer upon redox-mediated switching in various solvents necessitates an immobilization at corresponding surfaces.<sup>33–36</sup> The covalent linkage of functional polymers on surfaces was accomplished by various grafting methods, whereby the grafting-from strategy has proven to lead to high grafting densities accompanied by high degrees of polymerization.<sup>37–41</sup> In the literature, these syntheses are reported to focus on radical polymerization, especially controlled surface-initiated atom transfer radical polymerization (SI-ATRP) techniques.<sup>37,38</sup> Lillethorup et al. used SI-ATRP for the polymerization of FMMA on glassy carbon to investigate the

Received: June 27, 2023

Revised: August 7, 2023

Published: August 30, 2023



electrochemical behavior,<sup>42</sup> and Gan et al. evaluated the influence of the spacer length between ferrocene and the polymer backbone after grafting on indium tin oxide and silica substrates.<sup>43</sup> This method allows a uniform functionalization of the surfaces. However, transition metal-based catalysts are used, which can influence the electrochemical behavior of these redox-active surfaces. Moreover, biomedical applications might have issues due to metal residues inside the dense polymer brushes. For applications of metallopolymers for selective ion or organic molecule separation, the residual and non-covalently attached metal could be a drawback and falsify the analytical results.<sup>44,45</sup> Surface-initiated living anionic polymerization (SI-LAP) offers the possibility to perform polymerization without harmful components and with high monomer conversion. Compared to controlled radical polymerization strategies for functional polymer immobilization, living ionic surface-initiated polymerization has been much less studied because of the high requirements for reagent and substrate purity and necessary polymerization procedures under strict inert conditions.<sup>46</sup>

As early as the 1990s, SI-LAP was described by Jordan et al., who prepared a self-assembled monolayer of initiators for the anionic grafting-from polymerization of styrene.<sup>47</sup> The Advincula group investigated the synthesis of polystyrene homo and block copolymers with ethylene oxide or isoprene as the second block-forming monomer starting from a physically and chemically immobilized initiator on silica surfaces.<sup>48–52</sup> Recent approaches have investigated carbanion-mediated polymerization on gold surfaces in an aqueous environment.<sup>53</sup> In the field of metallopolymers, ansa-ferrocenophane could be polymerized on polystyrene (PS) nanoparticles for use as a preceramic material.<sup>54</sup> The polymerization of methyl methacrylate (MMA) was described on graphene with a very low amount of polymer<sup>55</sup> and on a silicon substrate.<sup>56</sup> A block copolymer containing poly(methyl methacrylate) (PMMA) could be anchored with a grafting-from approach to a silica surface,<sup>50</sup> but high degrees of functionalization of poly(methacrylate)s on surfaces have not yet been achieved using SI-LAP. Methacrylate-based polymers with functional and stimuli-responsive features have not yet been studied using SI-LAP in detail.

In this work, we report the SI-LAP of methacrylates comprising MMA, 2-(trimethylsilyloxy)ethyl methacrylate (HEMA-TMS), and PMMA on porous PS microparticles. The kinetics of the synthesis was investigated in detail with nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR) to prove the living character of polymerization. The uniformity of the SI-LAP was studied through confocal laser scanning microscopy (CLSM) after the post-modification of PHEMA-grafted particles and energy-dispersive X-ray (EDS) spectroscopy of PMMA-functionalized particles. In addition, the functionalized particles were analyzed by attenuated total reflection infrared (ATR FT-IR) spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), elemental analysis, and UV–vis spectroscopy to study the different degrees of functionalization. Moreover, redox-responsive PMMA-modified particles were investigated by Mössbauer spectroscopy and by cyclic voltammetry (CV).

## EXPERIMENTAL SECTION

**Materials.** All solvents and reagents were purchased from Fisher Scientific, Sigma-Aldrich, Alfa Aesar, and TCI Chemicals and used as received, if not otherwise specified. Solvents were used with a purity of p.a., except for the precipitation and wash procedure, where we used synthesis grade. High-purity multi-walled carbon nanotubes

(MWCNTs; NC7100) were purchased from Nanocyl. Polystyrene-divinylbenzene (PSDVB) (55 wt % DVB in ethyl vinyl benzene) particles<sup>57</sup> were provided by Metrohm AG and dried by repeated distillation with dry tetrahydrofuran (THF) or toluene under high vacuum. THF, toluene, and *n*-hexane were dried with *n*-butyllithium (*n*-BuLi, 1.6 M solution in *n*-hexane) using diphenylhexyl lithium [prepared upon addition of *n*-BuLi to diphenyl ethylene (DPE)] as the indicator and were freshly distilled before being used. Lithium chloride (LiCl) was dissolved in THF and treated with *s*-butyllithium (*s*-BuLi, 1.3 M solution in *n*-hexane). After stirring for 1 h at room temperature the solvent was removed, and LiCl was transferred and stored in a glovebox until use. DPE was dried with *n*-BuLi and cryo-transferred, while methanol was dried over a molecular sieve (3 Å), distilled, and degassed. Methyl methacrylate (MMA) and 2-(trimethylsilyloxy)ethyl methacrylate (HEMA-TMS) were dried with CaH<sub>2</sub> overnight, distilled, treated with triethylaluminum (25 wt % solution in *n*-hexane) as the further drying reagent and distilled again. HEMA-TMS was dried a second time with triethylaluminum. After cryotransfer, the monomers were stored in a glovebox at –20 °C. 1-Methylnaphthalene was distilled twice under reduced pressure. Hydroxymethylferrocene,<sup>58</sup> poly(methyl methacrylate) (PMMA),<sup>31</sup> and poly(ferrocenylmethyl methacrylate)<sup>32</sup> (PFMMA) were synthesized as described previously.

**Instrumentation.** NMR was performed with a Bruker AVANCE II 400 MHz spectrometer in CDCl<sub>3</sub>. All spectra were referenced relative to the solvent and proceeded and evaluated using MestReNova.

Size exclusion chromatography (SEC) was carried out with an Infinity II (Agilent Technologies) system. THF was used as the mobile phase on an SDV column set from polymer standard service (PSS) (SDV 10<sup>3</sup> Å, SDV 10<sup>5</sup> Å, SDV 10<sup>6</sup> Å, 5 μm) with a flow rate of 1 mL min<sup>–1</sup> and using a PSS Security UV and RI detector. PMMA standards were used for calibration, and PSS WinGPC UniChrom V 8.31 was used for evaluation.

UV–vis spectroscopy was performed at 24 ± 1 °C with a Thermo Scientific Evolution 220 spectrometer. The measurements were carried out between 700 and 350 nm with a scan rate of 857 nm min<sup>–1</sup> and evaluated with Thermo Insight after threefold measurements. 1-Methylnaphthalene was used as an iso refractive solvent, and the particle samples were ground for 15 min in the dry state with a mortar and stirred during the measurement.

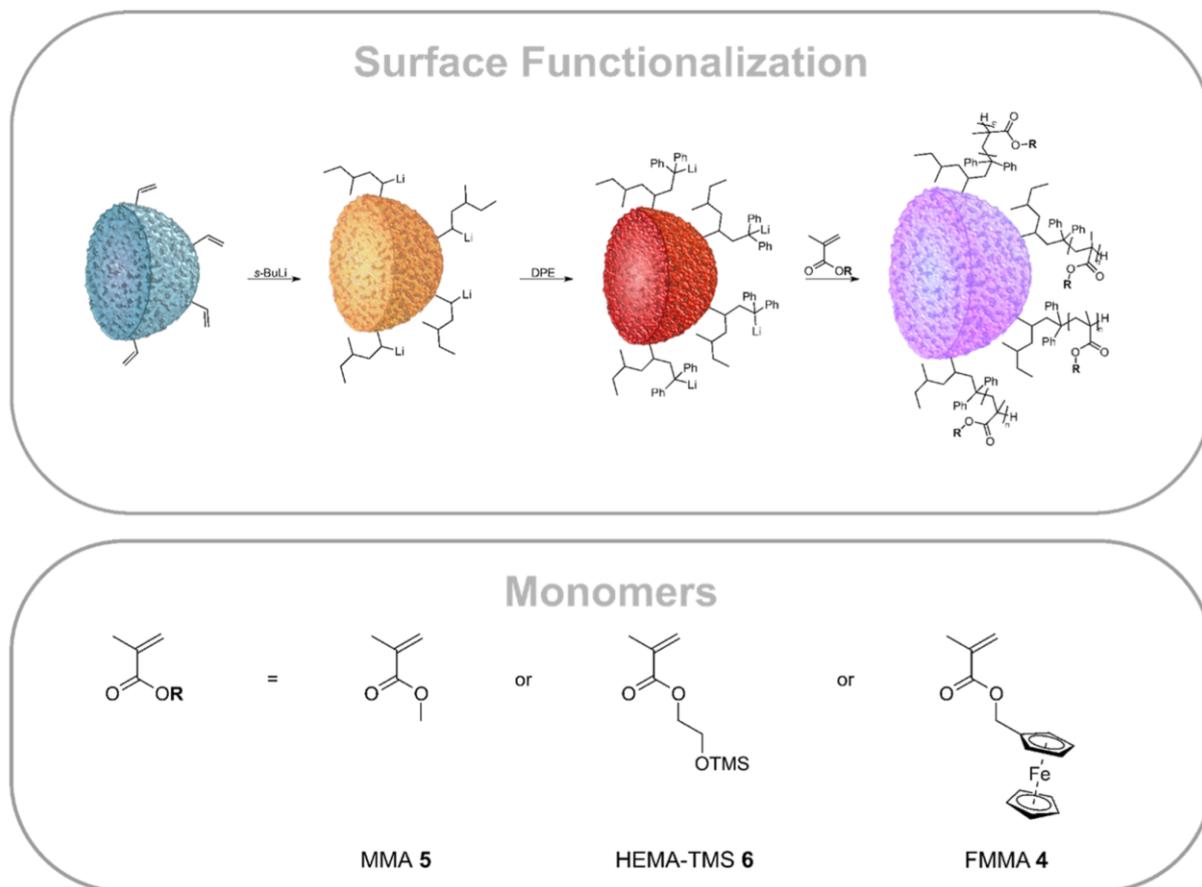
Inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES) was carried out with an ICP-OES Model Spectro Arcos after aqua regia digestion in the microwave in an CEM MARS 6 by MicroLab Kolbe in Oberhausen.

Thermogravimetric analyses (TGA) were performed on a NETZSCH TGA 209 Libra in the temperature range of 30–600 °C and a heating rate of 10 °C min<sup>–1</sup> in synthetic air. The calculated differential thermal analysis (c-DTA) estimates the difference between the calculated temperature signal and the measured sample signal during the measurement.

SEM was recorded on a Zeiss Sigma VP device (GeminiSEM 500) using SmartSEM Version 6.07 as software. The samples were mounted on an aluminum stud using carbon tape or a copper grid and sputter-coated with approximately 6 nm platinum using an Automatic Turbo Coater Plasmatool 125 SIN 2020\_131 from Ingenieurbüro Peter Liebscher. Micrograph images were collected with an in-lens detector with an acceleration voltage of 1 kV in high current mode using a 20 μm aperture. EDS spectra were recorded with an SE2 detector using an acceleration voltage of 10–15 kV. Particle size determination was done with ImageJ software based on analysis of 50 particles.

Transmission electron microscopy (TEM) was performed on a JEOL Jem-2100 LaB6 electron microscope at an acceleration voltage of 200 kV with 0.14 nm resolution and a Gatan Orius SC1000 camera in bright field mode. Cross-sections of particles were carried out using a Reichert Ultracut Ultramicrotome by Leica Microsystems. 40 nm ultra-thin slices were prepared with a diamond cutting knife by Diatome at room temperature and placed on a copper grid.

CLSM was performed on an LSM 710 confocal microscope from Zeiss with an ES Plan-Neofluar 100× oil immersion objective. The measurements were carried out with an argon laser exciting at λ<sub>ex</sub> = 488



**Figure 1.** SI-LAP on PSDVB particles with different methacrylate derivatives. For this purpose, methyl methacrylate (MMA, 5), 2-(trimethylsilyloxy)ethyl methacrylate (HEMA-TMS, 6), and ferrocenylmethyl methacrylate (FMMA, 4) are used as monomers.

nm and detecting in the emission range of 493–624 nm and a z-stack step size of 1  $\mu\text{m}$ . For sample comparison, the settings for all samples were kept identical. The particles were dispersed in Immersol 518 F oil from Zeiss and placed between two glass coverslips. The image processing was accomplished with ZEN 3.0 software.

$^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectra were recorded in transmission geometry using a constant acceleration spectrometer operated in conjunction with a 512-channel analyzer in the time-scale mode (WissEl GmbH) using Wissoft 2003. The detector was a proportional counter and the source contained  $^{57}\text{Co}$  diffused in Rh with an activity of 1.4 GBq. The velocity scale was calibrated against  $\alpha$ -iron at room temperature. Sample cooling was achieved with a continuous flow cryostat from Oxford Instruments. Spectral data were transferred from the multi-channel analyzer to a computer for further analysis employing the public domain program Vinda<sup>59</sup> running on a Microsoft Excel platform. The spectra were analyzed by least-squares fits using Lorentzian line shapes with the line width at half maximum  $\Gamma$ .

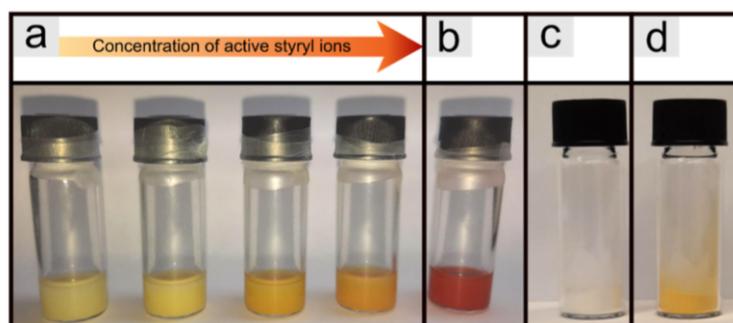
CV was conducted employing a BioLogic SP-150 as the potentiostat in a voltammetry cell with a three-electrode configuration with an Ag/AgCl-electrode (equilibrated in 3 M NaCl) in aqueous solutions as the reference or an Ag wire as the pseudoreference in organic media, a Pt-wire as the counter electrode and a glassy carbon (GC) working electrode with an inner diameter of 5 mm. The measurements of 1000 cycles were carried out with a scan rate of 100  $\text{mV s}^{-1}$  with  $\text{NaClO}_4$  (0.1 M) as the electrolyte in ultrapure-degassed water (18  $\Omega$ ) under a nitrogen atmosphere. The measurements in organic media were carried out with different scan rates between 5 and 200  $\text{mV s}^{-1}$  in 0.1 M solution with  $\text{NaClO}_4$  as an electrolyte in water and ethanol and

TBAPF<sub>6</sub> in chloroform and THF. For drop casting, the particles were mixed with MWCNTs (ratio 2:1) and dispersed in acetonitrile. One dispersion droplet was deposited in the GC electrode and dried until solvent evaporation. As the calibration agent, ferrocene was used, and the evaluation proceeded with EC-Lab V11.46.

All anionic polymerizations were conducted in a Braun UNILabplus Eco glovebox system working with nitrogen gas and equipped with a Julabo FP89 cryostat.

**Synthesis of Ferrocenylmethyl Methacrylate 4.** In a 500 mL Schlenk flask under an argon atmosphere, 10.00 g (46.29 mmol, 1 equiv) of hydroxymethyl ferrocene 2 and 5.66 g (46.29 mmol, 1 equiv) of 4-dimethylaminopyridine (DMAP, synthesis grade) were dissolved in 200 mL of dry dichloromethane by stirring the solution with 5.47 mL (64.81 mmol, 1.4 equiv, 99%) of methacrylic acid 3. The solution was cooled to 0  $^{\circ}\text{C}$ , and 13.37 g (64.81 mmol, 1.4 equiv) of *N,N'*-dicyclohexyl carbodiimide (DCC, 99%) was slowly added and stirred for 2 h. The solution was warmed to room temperature and stirred for a further 18 h. The mixture was filtered, the solvent was removed, and it was purified by column chromatography using *n*-hexane/ethyl acetate (10:1). Ferrocenylmethyl methacrylate (FMMA) was obtained in an 89% yield (11.70 g, 41.20 mmol). FMMA was further purified by dissolving in dry *n*-hexane and drying with  $\text{CaH}_2$  for 6 h at room temperature, followed by removal of the solvent and sublimation at  $1 \times 10^{-3}$  mbar at 75  $^{\circ}\text{C}$  under the exclusion of light. The monomer was obtained with a yield of 84% (11.05 g, 38.89 mmol).

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1.95 (3H,  $\text{H}_b$ ), 4.17 (5H,  $\text{H}_f$ ), 4.19 (2H,  $\text{H}_d$ ), 4.29 (2H,  $\text{H}_e$ ), 4.96 (2H,  $\text{H}_c$ ), 5.55 (1H,  $\text{H}_a$ ), 6.11 (1H,  $\text{H}_g$ ).



**Figure 2.** Images of (a) activated PSDVB particles with different concentrations (0.1, 0.2, 0.3, and 0.4  $\mu\text{mol mg}^{-1}$ ), (b) activated PSDVB particles with DPOli functionalization, (c) bare PSDVB particles, and (d) PSDVB@PFMMA-01.

$^{13}\text{C}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  19 ( $\text{C}_\text{B}$ ), 63 ( $\text{C}_\text{E}$ ), 69 ( $\text{C}_\text{I}$ ), 69 ( $\text{C}_\text{G}$ ), 70 ( $\text{C}_\text{H}$ ), 82 ( $\text{C}_\text{F}$ ), 126 ( $\text{C}_\text{A}$ ), 136 ( $\text{C}_\text{C}$ ), 167 ( $\text{C}_\text{D}$ ).

**Surface-Initiated Polymerization of Methacrylates on PSDVB Microparticles: Exemplary Synthesis of Polymethyl Methacrylate Grafted on PSDVB Particles by Anionic Polymerization.** 200 mg of PSDVB particles was placed in a reaction flask equipped with a KPG stirrer inside a glovebox, dispersed in 60 mL of THF, and cooled to  $-78^\circ\text{C}$ . The particles were titrated and activated with a total of 60  $\mu\text{L}$  (78  $\mu\text{mol}$ , 1 equiv) of *s*-BuLi, which led to yellow–orange particles. The dispersion was stirred for 30 min, warmed to room temperature, and stirred for 2 h. DPE (30  $\mu\text{L}$ , 170  $\mu\text{mol}$ , 2 equiv) was added, resulting in a deep-red particle dispersion which was stirred for 15 min and cooled to  $-78^\circ\text{C}$  again. 75 mg (1.77 mmol, 20 equiv) of LiCl was added, and the polymerization was started by adding 0.40 mL (3.76 mmol) of MMA. After 4 d at  $-78^\circ\text{C}$ , the reaction was terminated with methanol and stirred for 30 min. The particles were cleaned via centrifugation for 10 min at 2370 rcf and redispersed. This step was repeated at least five times with each THF, toluene, distilled water, and methanol. The particles were dried in vacuum.

**Deprotection of PSDVB@PHEMA-TMS Particles: Exemplary Deprotection.** 100 mg of PSDVB@PHEMA-TMS particles was dispersed in 5 mL of tetrabutylammonium fluoride (TBAF; 0.1 M solution in THF, 0.50 mmol) at  $0^\circ\text{C}$  for 1 h and stirred for 18 h at room temperature. The particles were washed five times with saturated aqueous  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  to quench the excess of TBAF, distilled water, THF, dichloromethane, and diethyl ether, respectively. Afterward, the particles were dried in a vacuum.

**Functionalization of PSDVB@PHEMA Particles with FITC 7.** *Synthesis a.* 23 mg of PSDVB@PHEMA-01 particles was dispersed in 250  $\mu\text{L}$  of DMSO, and 10.0 mg (26  $\mu\text{mol}$ ) of FITC isomer 1 7 was added. The mixture was stirred for 72 h at room temperature before the particles were washed five times with each THF, distilled water, methanol, and acetone and dried in a vacuum.

*Synthesis b.* 26 mg of PSDVB@PHEMA-01 particles was dispersed in 500  $\mu\text{L}$  of pyridine, followed by adding 10.5 mg (27  $\mu\text{mol}$ ) of FITC isomer 1 7. The dispersion was stirred for 72 h at  $60^\circ\text{C}$ , and afterward, the particles were washed five times with THF, distilled water, methanol, and acetone. The particles were dried in vacuum.

**Thin Film Preparation.** 50 mg of PMMA was dissolved in 0.5 mL of chloroform, followed by adding 5 mg of PSDVB@PFMMA-02 particles and mixed for 30 min on a shaking plate. The solvent evaporated slowly, resulting in a polymer film with embedded particles entirely dried under a vacuum.

**Oxidation of PSDVB@PFMMA.** *Oxidation with Tris(4-bromophenyl)ammoniumyl Hexachloroantimonate.* For chemical oxidation, 5 mg of PSDVB@PFMMA-06 was dispersed in 1 mL of acetonitrile. 4 mg (5  $\mu\text{mol}$ ) of tris(4-bromophenyl)ammoniumyl hexachloroantimonate (“Magic Blue”, technical grade) was added and mixed for 48 h. The dispersion was centrifuged for 10 min at 11,180 rcf and washed five times with acetonitrile.

*Oxidation with Iron Chloride.* 5 mg of PSDVB@PFMMA-06 was dispersed in 1 mL of acetonitrile, and 5 mg (18  $\mu\text{mol}$ , p.a.) of  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  was added. The dispersion was mixed for 30 min and washed five

times with acetonitrile via centrifugation at 11,180 rcf for 10 min. To verify the reversibility, the particles were reduced with ascorbic acid (1 mg  $\text{mL}^{-1}$  in water, 6  $\mu\text{mol}$ , p.a.), mixed for 5 min, and washed two times with water and acetonitrile, respectively.

## RESULTS AND DISCUSSION

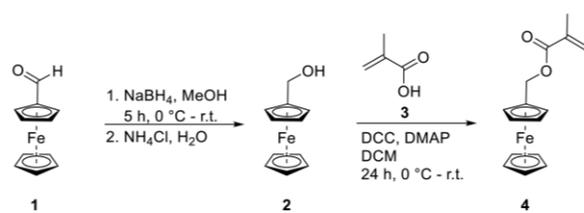
**Monomer Synthesis and Surface-Initiated Living Anionic Polymerization of Methacrylates.** For the SILAP of different methacrylate monomers, cross-linked PS particles with a high divinylbenzene content (55%) were used as the starting material. Thus, many double bonds were available for nucleophilic addition of the anionic initiator (Figure 1). Because of the high purity requirements for anionic polymerization protocols, the particles were dried by repeated distillation with dry THF or toluene under high vacuum conditions. Subsequently, the particles were dispersed in dry THF and the dispersion was titrated with an alkaline agent to eliminate protic impurities.<sup>54,60</sup> For this purpose, *s*-BuLi was used because it is capable of reacting in THF at room temperature and it has a short half-life in this solvent while being stable at  $-78^\circ\text{C}$ .<sup>61</sup> Moreover, *s*-BuLi showed an efficient reaction with the available double bonds of PSDVB particles (Figure 1). Based on the concentration of active styryl anion moieties, which depends on the amount of added initiator, the particles appeared in different colors, ranging from slightly yellow at low concentration to deep orange at high concentration (Figure 2a). The non-initiated double bonds are assumed to induce further cross-linking reactions in the particles’ interior. A similar observation has been found for smaller PSDVB particles using a diphenyl hexyl lithium initiator in the living anionic polymerization system, as reported earlier.<sup>54</sup> This assumption was confirmed by thermogravimetric analysis (TGA) in an oxygen atmosphere (Figure S1). The PSDVB particles revealed an exothermic reaction with an onset at  $220^\circ\text{C}$  and a maximum at  $255^\circ\text{C}$ , accompanied by an increase in mass due to the oxidation of double bonds. In contrast, no oxidation is observed by the functionalized particles, regardless of the initiator concentration, indicating complete loss, that is, internal polymerization of the non-activated double bonds.

After activation of the particles, the dispersion was stirred at room temperature for 2 h to exclude the formation of significant amounts of free initiator in the solution. The presence of the free initiator would result in the production of the free homopolymer. As described previously, this would lead to a low amount of grafted polymer.<sup>50,54</sup> Additionally, in anionic polymerization, the free polymer and grafted polymer cannot always be compared in good accordance, because of a presumably faster

reaction in solution.<sup>50,62</sup> Consequently, the molecular weight of the grafted polymer cannot be determined in this manner. Following the removal of free *s*-BuLi, DPE was added for end-capping to sterically prevent an attack on the carbonyl group of the methacrylates, that is, the monomer to be polymerized from the surface of the activated PSDVB microparticles. The resulting diphenyl octyl lithium (DPOLi) group leads to the deep red color of the particles (Figure 2b). Since the reaction products from THF and *s*-BuLi are alcohols,<sup>63</sup> they were unsuitable for attacking DPE molecules because of the lower nucleophilicity of the active unit.<sup>64</sup>

Within this work, MMA 5, HEMA-TMS 6, and FMMA 4 were used as monomers. The monomer synthesis of FMMA was accomplished starting from the reduction of ferrocenyl carbaldehyde 1 to hydroxymethyl ferrocene 2 (Scheme 1).<sup>58</sup>

**Scheme 1. Monomer Synthesis of Ferrocenylmethyl Methacrylate 4 Starting from Ferrocene Carbaldehyde 1 to Hydroxymethyl Ferrocene 2 and by Application of a Steglich Esterification Protocol**



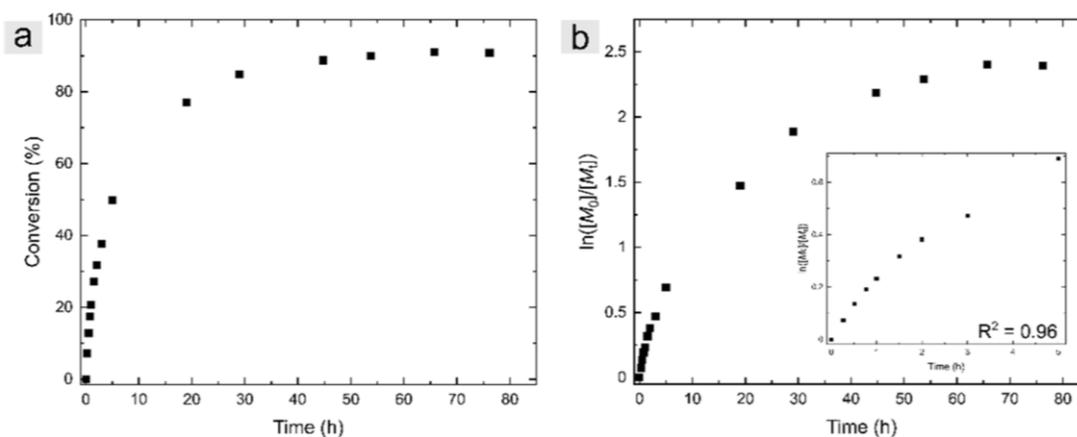
Ferrocenylmethyl methacrylate (FMMA) was prepared by using a novel synthesis way for this monomer (Scheme 1). For this purpose, we used a Steglich esterification protocol. Hydroxymethyl ferrocene was forced to react with methacrylic acid 3 (MA) in the presence of DCC and DMAP at 0 °C because it is an exothermic reaction. For this, we used 1.4 equiv of DCC and MA, and if lower equivalents of MA and DCC were used, the obtained yield was much lower. In contrast, when more MA was added, it was laborious to remove the MA excess after synthesis. FMMA in an 89% yield was obtained (Figures S2 and S3), which is 25% higher than the literature value of 64%. The purity of the monomer was also significantly increased compared to the literature, whereby one sublimation was sufficient for anionic

polymerization compared to repeated sublimation and purification steps, as published before.<sup>32,58</sup>

Polymerization of the three respective monomers was accomplished after the quick addition of the monomers to the particle dispersion, which was accompanied by loss of the red particle coloration. The decolorization was not immediately completed, and a vanishing red color could be observed for several minutes. This finding could be attributed to the high porosity and the diffusion of the monomers within the particles' interior. The addition of degassed methanol carried out the termination of the polymerization. After particle separation by centrifugation, no free polymer was isolated. The PSDVB@PFMMA particles showed a yellow–orange color after intense purification, suggesting successful functionalization (Figure 2c,d).

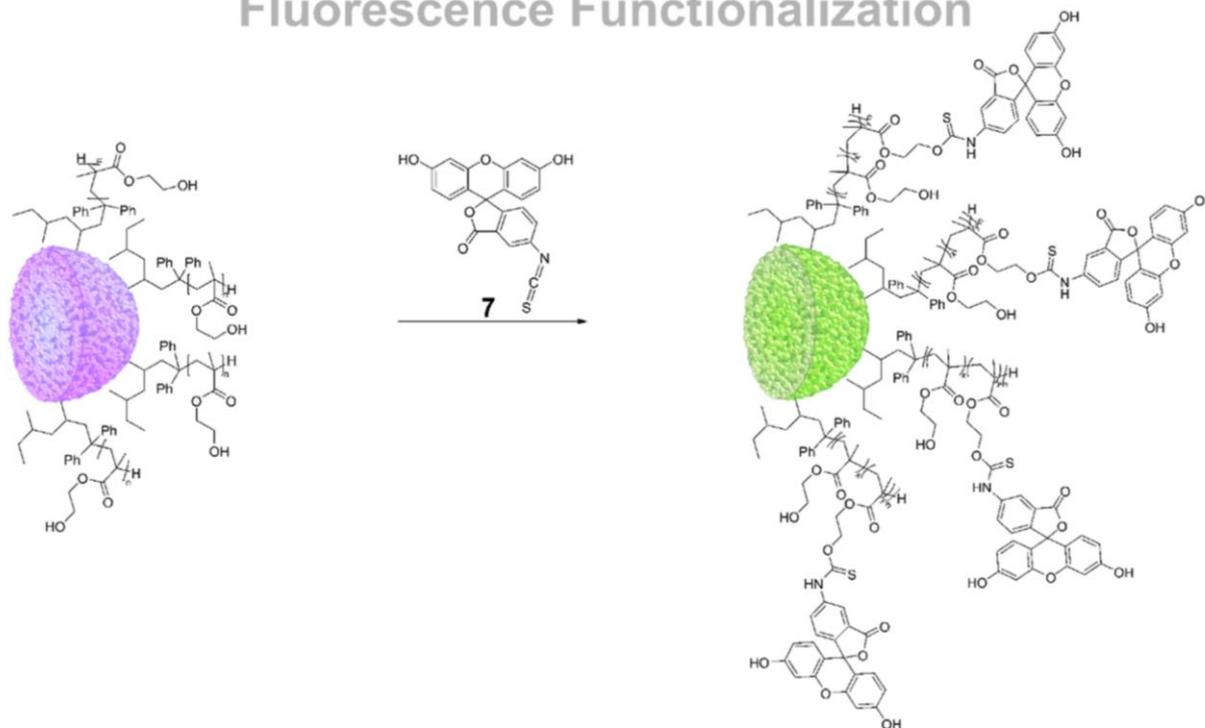
A more detailed understanding of the reaction process was accomplished by kinetic investigations, as shown in Figure 3a,b. For the kinetic studies, the monomer content inside the reaction solution was investigated via <sup>1</sup>H NMR spectroscopy at different reaction times. The change of the relative integral of vinylic protons was referred to the solvent peak. A very slow polymerization rate of the surface-initiated polymerization could be concluded from these results, while the free anionic polymerization of MMA is typically completed after 2 h.<sup>31</sup> Moreover, in the case of SI-LAP of MMA only a conversion of 85% was reached after 3 d. Similar behavior was observed for other methacrylate monomers (Figure S4). This is attributed to the fact that the monomer has to diffuse to the surface in solid-phase reactions.

The application of  $\ln([M]_0/[M])$  plot versus time revealed that the reaction exhibited a nearly linear course at the beginning, but after 5 h, a curve flattening could be observed. Subsequently, only a very low increase in conversion was noted. Two possible explanations exist for this finding: first, side reactions may occur.<sup>50</sup> Second, the presence of pores may be responsible for a retarded polymerization. The reaction inside the pores should lead to steric hindrance for monomer diffusion, and the pore volume presumably limits the polymer growth. This would result in only partial growth of the active polymer chains. Nevertheless, the described SI-LAP protocols lead to the polymerization's living behavior and well-adjustable surface functionalization.

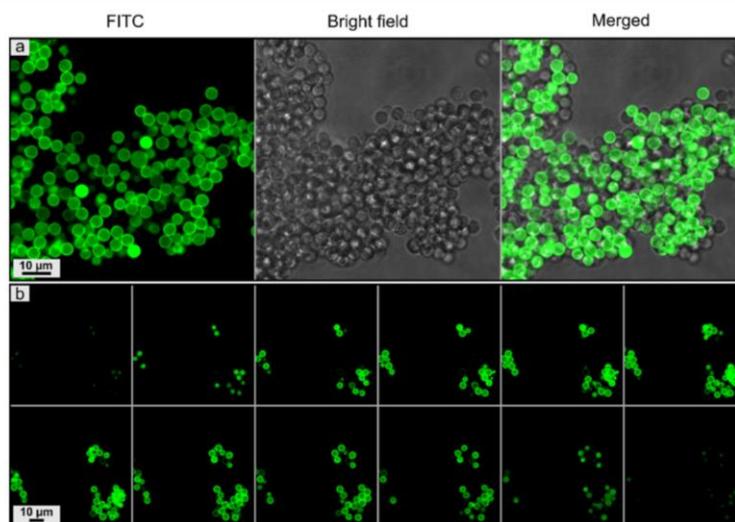


**Figure 3.** Illustration of (a) conversion and (b) kinetics of SI-LAP of MMA 5 on PSDVB particles. Within the first 5 h, the polymerization rate was averaged by  $6.26 \mu\text{mol min}^{-1}$ .

# Fluorescence Functionalization



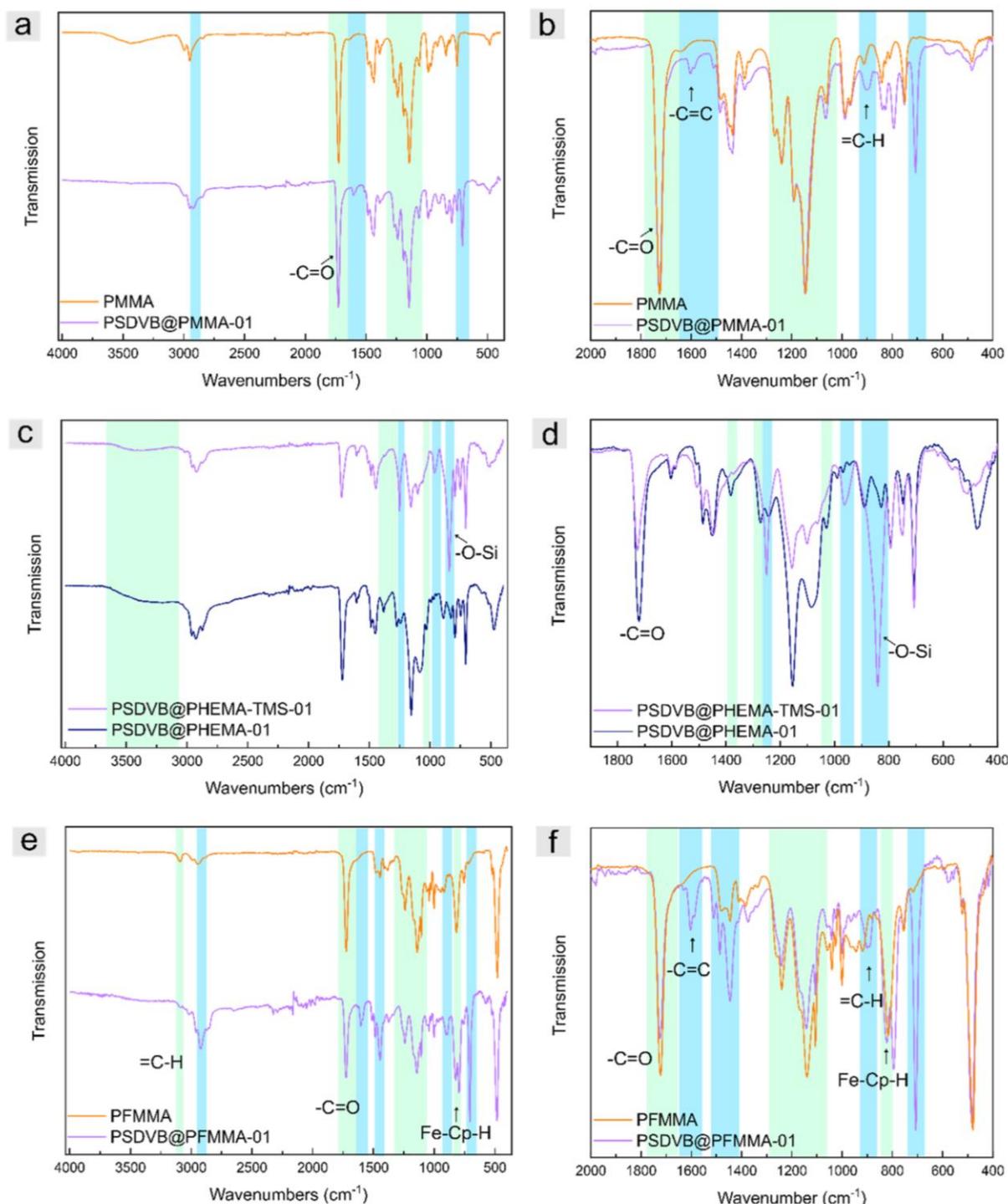
**Figure 4.** Synthetic route leading to fluorescent dye functionalized PSDVB@PHEMA-01 particles with fluorescein isothiocyanate isomer I (FITC 7).



**Figure 5.** CLSM images of (a) PSDVB@PHEMA-01 particles functionalized with FITC in pyridine at 60 °C (PSDVB@PHEMA-01-FITC-b). The left panel shows the FITC signal (green fluorescence), the middle panel shows bright field images, and the right panel shows merged images of the FITC signal and bright field image. (B) Z-stack images of PSDVB@PHEMA-01-FITC-b particles functionalized with FITC in pyridine at 60 °C taken every 1 μm in depth.

**Polymer Analogous Deprotection and Functionalization of PSDVB@PHEMA-TMS Particles.** The polymerization of MMA could also be applied to the more functional HEMA-TMS monomer. To investigate the chemical addressability of hydroxy groups of PHEMA-functionalized particles, the trimethylsilyl group was removed using an excess of TBAF. The resulting free hydroxyl groups could further react with

fluorescein isothiocyanate isomer I (FITC 7; Figure 4). This was carried out to confirm successful polymerization of HEMA inside the particle. Moreover, this allows further functionalization or addressing the PHEMA polymer inside the particle for post-functionalization strategies. However, the literature describes the reaction with FITC 7 mostly with primary amine groups,<sup>65,66</sup> which have a higher nucleophilic character than



**Figure 6.** Infrared spectroscopic data of the methacrylate homopolymers and PSDVB particles with different degrees of polymer functionalization: (a,b) PMMA, (c,d) PHEMA-TMS and PHEMA, and (e,f) PFMMA, an overview (a,c,e) and a partial spectrum with changes in the polymer signals (b,d,f). In spectra (a,b,e,f), significant signals of PSDVB are marked in blue and signals of polymer functionalization are marked in green. In (c,d) significant signals of PHEMA-TMS are marked in blue, and signals of PHEMA are given in green.

hydroxyl groups leading to a higher degree of functionalization. This was achieved by first reacting hydroxyl groups with epichlorohydrin and then ring-opening by an amino group, such

as ammonium hydroxide.<sup>65</sup> Since the conversion of polymer analogous reactions is considered to be seldom complete, a one-step reaction was preferred instead of the three-step reaction to

investigate the functional group accessibility. For these reasons and in addition to established conditions in DMSO at room temperature,<sup>67</sup> the functionalization was carried out at a higher temperature in an alkaline solvent (pyridine).

The success of the functionalization could already be concluded in terms of the observed particles' color after several purification steps, whereby the particles of the more alkaline functionalization route (PSDVB@PHEMA-01-FITC-b) revealed a higher yellow coloration (Figure S5), which originated from the yellow-orange color of FITC 7. To investigate the local restriction of fluorescence-dye labeled PHEMA, CLSM was used. As expected, the non-functionalized PSDVB@PHEMA-01 particles revealed no fluorescence signal. The particle functionalization in DMSO (PSDVB@PHEMA-01-FITC-a) leads to a low fluorescence signal intensity during CLSM measurements, especially in the particles' interior (Figure S6a–c). In contrast to this finding, for PSDVB@PHEMA-01-FITC-b particles, a much stronger functionalization could be observed based on increased fluorescence signal intensity, which was also present in the inner regions of the microparticles (Figure 5a). The outer surface of the particles revealed the highest intensity, which could be attributed to the highest accessibility to the HEMA moieties for the sterically demanding FITC 7 molecules. These results could be further confirmed by z-stack depth imaging, as given in Figure 5b. Within the same xy-field, z-stack images were recorded at 1  $\mu\text{m}$  steps in the z-dimension starting from the surface of the particles. The z-stacks show that the particle fluorescence could be seen in the successive sections, displaying the particles' surface and the internal planes. As a conclusion from these investigations, the analyses verified that the polymerization of the HEMA occurred inside the particle pores, and the functional hydroxyl groups of the grafted PHEMA segments were also accessible inside the pores.

**Characterization of Functionalized Particles.** Additional ATR FT-IR spectroscopy measurements were performed further to prove the successful polymer functionalization of the particles. For comparison, measurements were recorded from the corresponding homopolymers of the methacrylates and the polymer-grafted particles. IR spectroscopic data of non-functionalized PSDVB particles can be found in the literature.<sup>68</sup> As shown in Figures 6 and S7–S9, the modified particles exhibited the characteristic bands of the PSDVB particles and the corresponding polymethacrylate homopolymers. The bands at 2980–2830  $\text{cm}^{-1}$  are assigned to the aromatic and aliphatic C–H stretching vibrations of PSDVB. The typical C=C and C–C stretching vibrations at 1605  $\text{cm}^{-1}$  and 1515–1415  $\text{cm}^{-1}$  can be observed, as well as the =C–H bending vibration at 900  $\text{cm}^{-1}$  and the characteristic ring bending vibrations of substituted benzenes at 700  $\text{cm}^{-1}$ .

The spectrum of PSDVB@PMMA-01 particles indicates the C–O band of methacrylic ester at 1725  $\text{cm}^{-1}$  and the C–O stretching and bending vibrations at 1270–1050  $\text{cm}^{-1}$ . Furthermore, the HEMA-TMS-functionalized particles also showed the C=O bands at 1730  $\text{cm}^{-1}$  and the C–O vibrations at 1250–1050  $\text{cm}^{-1}$ , while the C–O stretching vibration of the TMS-protected molecule at 1250  $\text{cm}^{-1}$  revealed an enhanced signal intensity. In addition, the C–Si band and the O–Si bands at 965 and 840  $\text{cm}^{-1}$  could be observed. After deprotection of the hydroxy-TMS moieties, these signals and the sharp band at 1250  $\text{cm}^{-1}$  were no longer present. Instead, the band at 1385  $\text{cm}^{-1}$  corresponding to the O–H bending vibration of alcohol moieties and the band at 1085  $\text{cm}^{-1}$ , known as the C–O stretching of the primary alcohol, became visible.

The characteristic broad O–H band between 3600 and 3200  $\text{cm}^{-1}$  was also detected. The C=O vibration of the ester was slightly shifted to lower wavenumbers at 1720  $\text{cm}^{-1}$  due to the disappearance of the electron-donating TMS group. An overview of the PHEMA and PHEMA-TMS functionalized particles compared to the homopolymers, and PS particles can be found in the Supporting Information (Figures S7–S8). The PSDVB@PFMMA-01 microparticles containing the ferrocenyl methacrylate moieties exhibited a C=O stretching vibration at 1725  $\text{cm}^{-1}$  in addition to the polystyrene signals and the C–O vibrations at 1300–1080  $\text{cm}^{-1}$ , too. Weak bands can be found at 3095  $\text{cm}^{-1}$ , which can be assigned to the =C–H vibrations of the cyclopentadiene ligand (Cp).<sup>69</sup> However, a strong characteristic signal was observed at 821  $\text{cm}^{-1}$ , which can be attributed to the out-of-plane vibration of the ferrocene, revealing the presence of Fe<sup>II</sup>-Cp-H.<sup>69</sup>

In addition to the information about the kind of grafted polymer at the microparticles' surface, ATR FT-IR spectroscopy could be used to qualitatively estimate the degree of functionalization. For this purpose, two batches of particles with different degrees of functionalization, more precisely PSDVB@PMMA-02 and PSDVB@PMMA-03 as well as PSDVB@PFMMA-01 and PSDVB@PFMMA-03, could be compared based on the dominant C=O vibration after normalization to the same signal (Figure S9).

Elemental analyses and UV–vis spectroscopic investigations were carried out to obtain additional quantitative information on particle modification with the different polymethacrylates. For this purpose, the oxygen content of the PMMA- and PHEMA-functionalized particles was used to determine the amount of grafted polymer. However, the ferrocene-containing particles could not be determined in this way because the results were affected by the reaction of iron and oxygen to form different iron oxides, leading to an error in the measurement. Moreover, the kind of iron-containing ceramic is generally strongly dependent on the combustion condition,<sup>70,71</sup> and sublimation of intermediates and final products during thermal treatment will lead to an additional error. Nevertheless, isorefractive UV–vis spectroscopy measurements can be applied for this purpose. To avoid the scattering effects of the PS particles, the isorefractive solvent was adjusted for our measurements here.<sup>72</sup> The refractive index of the particles was 1.594. Therefore, 1-methylnaphthalene with a refractive index of 1.614<sup>73</sup> was suitable (Figure S10). A calibration curve was first recorded to determine the extinction coefficient for quantification. Mazurowski et al. demonstrated the extinction coefficient for a ferrocene-containing methacrylate derivative both for the monomer and the polymer.<sup>17</sup> Despite the different electronic groups at the ferrocene moiety, the extinction coefficient was expected to feature a similar value. By this assumption, the calibration for FMMA was carried out in 1-methylnaphthalene. The extinction coefficient of FMMA was determined to be 102.6 L mmol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>, as can be concluded from Figure S11. During the measurement, sedimentation of the microparticles had to be prevented by using a stirring system. The calculation of the ferrocene content was based on Lambert–Beer's Law and allowed for the determination of the polymer content (Table 1). Additional inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES) measurements were performed to verify the results further, as determined by the isorefractive UV–vis spectroscopy measurements (Table S3).

The degrees of ferrocene-containing polymer functionalization range from a minimum of 7 to 51% grafted polymer content.

**Table 1. Calculated Mass of the Surface-Attached Polymer Determined from (a) CHNO Analyses and (b) UV–Vis Analyses**

particles	O <sup>a</sup> (%)	Fe <sup>b</sup> (%)	wt % (polymer) <sup>a,b</sup>
PSDVB@PMMA-01	16.41 ± 0.41		51.35 ± 1.28
PSDVB@PMMA-02	13.21 ± 0.04		41.33 ± 0.13
PSDVB@PMMA-03	17.49 ± 0.08		54.73 ± 0.25
PSDVB@PHEMA-01	15.57 ± 0.06		42.22 ± 0.16
PSDVB@PHEMA-02	13.40 ± 0.29		36.33 ± 0.79
PSDVB@PFMMA-01		8.36 ± 0.07	42.53 ± 0.38
PSDVB@PFMMA-02		6.61 ± 0.02	33.62 ± 0.11
PSDVB@PFMMA-03		1.39 ± 0.06	7.09 ± 0.30
PSDVB@PFMMA-04		3.35 ± 0.09	17.05 ± 0.46
PSDVB@PFMMA-05a		7.71 ± 0.03	39.22 ± 0.15
PSDVB@PFMMA-05b		10.00 ± 0.04	50.86 ± 0.18
PSDVB@PFMMA-06		6.81 ± 0.03	34.65 ± 0.14

The experimentally used monomer concentrations correlate with the polymer concentrations obtained after SI-LAP, considering incomplete conversion. To the best of our knowledge, such high degrees of functionalization above 50% have not yet been described using SI-LAP.

As FMMA was polymerized in low concentrations, larger polymer contents, for example, above 50% overall mass, could not be achieved by a one-time addition. This is because of the collision theory, the particles needed a higher concentration in contrast to the FMMA. Therefore, for the polymerization of PSDVB@PFMMA-05, a sample was taken after 3 h (PSDVB@PFMMA-05a) for analysis and comparison, and fresh FMMA monomer was sequentially added (sample PSDVB@PFMMA-05b). Based on the increasing degree of functionalization as determined by UV–vis spectroscopy, it can be concluded that the sequential monomer addition led to further growth of the polymer chains. However, a change in the reaction rate could not be detected in the <sup>1</sup>H NMR spectroscopy. This finding proved the livingness of polymerization based on the successful polymer chain extension.

#### Electron Microscopy of Functionalized Microparticles.

To additionally prove the successful modification of the microparticles using SI-LAP of the respective methacrylate monomers, scanning electron micrographs were used to determine the size of the dried functionalized particles. The size of the particles was dependent on the degree of functionalization as well as the solvent treatment during the polymerization, which influenced the swelling capability of the particles and thus the functionalization process. For the particle samples, which were purified and swollen using the same solvent, the resulting sizes in the dry state could be correlated with the determined degree of functionalization (Table 2). The PFMMA-modified particles PSDVB@PFMMA-01, -02, and -05 treated with THF revealed an increase in particle size with the degree of functionalization, while the samples -03 and -04 (swollen in toluene) demonstrated a larger absolute particle size at a low amount of polymer. PMMA grafted particles, whereas PSDVB@PMMA-01 was purified in THF, compared to PSDVB@PMMA-02 and PSDVB@PMMA-03, which were purified in toluene to confirm this behavior. This might be due to the higher swelling capability of the PS particles in toluene compared to THF. The influence of swelling was evident when also considering non-modified swollen and afterward dried particles. For example, after purification and

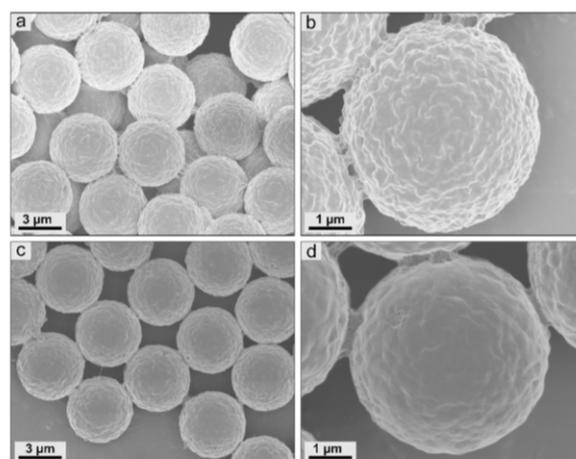
**Table 2. Particle Size of Different Functionalized Particles Was Determined with SEM (Mean Value of 50 Particles)<sup>a</sup>**

particles	size (μm)	particles	size (μm)
PSDVB@PMMA-01	4.66 ± 0.05	PSDVB@PFMMA-01	4.75 ± 0.09
PSDVB@PMMA-02	4.71 ± 0.10	PSDVB@PFMMA-02	4.53 ± 0.07
PSDVB@PMMA-03	4.81 ± 0.06	PSDVB@PFMMA-03	4.61 ± 0.07
PSDVB@PHEMA-01	4.77 ± 0.10	PSDVB@PFMMA-04	4.65 ± 0.05
PSDVB@PHEMA-02	4.64 ± 0.07	PSDVB@PFMMA-05a	4.68 ± 0.06
		PSDVB@PFMMA-05b	4.80 ± 0.06

<sup>a</sup>In comparison, the non-modified particles revealed a size of 4.42 ± 0.07 μm.

activation of the particles with *s*-BuLi and DPE, a sample (PSDVB@PFMMA-01-initiated) was swollen in THF for 1 week and then dried, and the size was determined to be 4.51 ± 0.10 μm, which revealed an increase to the non-modified particles (4.42 ± 0.07 μm).

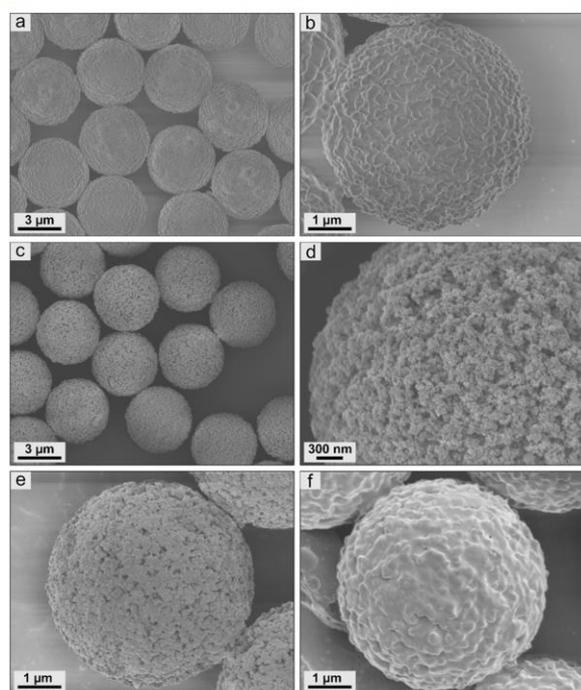
In addition to the size, the scanning electron micrographs provided important information regarding the successful polymer grafting process. On the one hand, the particles revealed a significant change in their surface morphology at a high degree of functionalization. The micrographs of the PMMA functionalized particles revealed pronounced film formation on the particles' surface (Figure 7a–d). The film thickness was


**Figure 7. SEM images of (a,b) PSDVB@PMMA-02 containing 41% PMMA content and (c,d) PSDVB@PMMA-01 particles containing 51% PMMA content deposited from THF.**

observed to be qualitatively correlated with the degree of polymerization, as previously determined via CHNO element analyses, which can be seen by comparison of PSDVB@PMMA-02 (41% PMMA content) and PSDVB@PMMA-01 (51% PMMA content). No free polymer was considered because of the repeated washing procedures comprising at least 20 times of redispersion and centrifugation. Additional images of various types of functionalized particles can be found in the Supporting Information (Figures S12–S14).

The scanning electron micrographs of the PHEMA-modified particles suggest differences in the surface morphology before (Figure S13a,b) and after deprotection (Figure S13c–f). This implies a dependency of the polymer morphology not only on

the molecular weight and graft density but also dependent on the choice of the monomer, respectively the polymer. Scanning electron micrographs of the PFMMA-modified particles, shown in Figure 8, align with the previous measurement results. While



**Figure 8.** (a,b) SEM images of deposited particles from a THF dispersion of PSDVB@PFMMA-01, (c,d) PSDVB@PFMMA-02 with a lower degree of functionalization, (e) PSDVB@PFMMA-05a after 3 h, and (f) PSDVB@PFMMA-05b after successive polymerization process resulting in a higher degree of functionalization.

PSDVB@PFMMA-02 revealed no polymer film formation, although it has 34% PFMMA content, a slight film formation with 43% PFMMA content by PSDVB@PFMMA-01 was recognized. A content of 51% PFMMA led to film formation, whereby the comparison with PSDVB@PFMMA-05a again implied the living character of the polymerization process.

EDS analyses were performed to investigate the iron location and distribution in the case of the PFMMA-containing particles. The mean values of element mass percentages on local spots can be found in Table S4. Both oxygen and iron were detected in the EDS spectra based on PFMMA modification. The elemental distribution can be considered homogeneous for the investigated particle spots, as shown in Figure 9. Due to the enormously high carbon content in PS and PFMMA, the signal was as low as expected but can still be detected well-localized within the particle spots. EDS point spectra besides the particles revealed neither iron nor oxygen (representative spectra are illustrated in Figure S15), verifying the assumptions. Additionally, to the already described fluorescence functionalization, an analogous procedure could be performed with the HEMA-TMS particles based on the Si content for the TMS-protected particle batches. The corresponding EDS spectrum of PSDVB@PHEMA-TMS-01 can be found in Figure S16.

For investigation of the localization and distribution of iron, respectively PFMMA within the particles, cross-sections of the

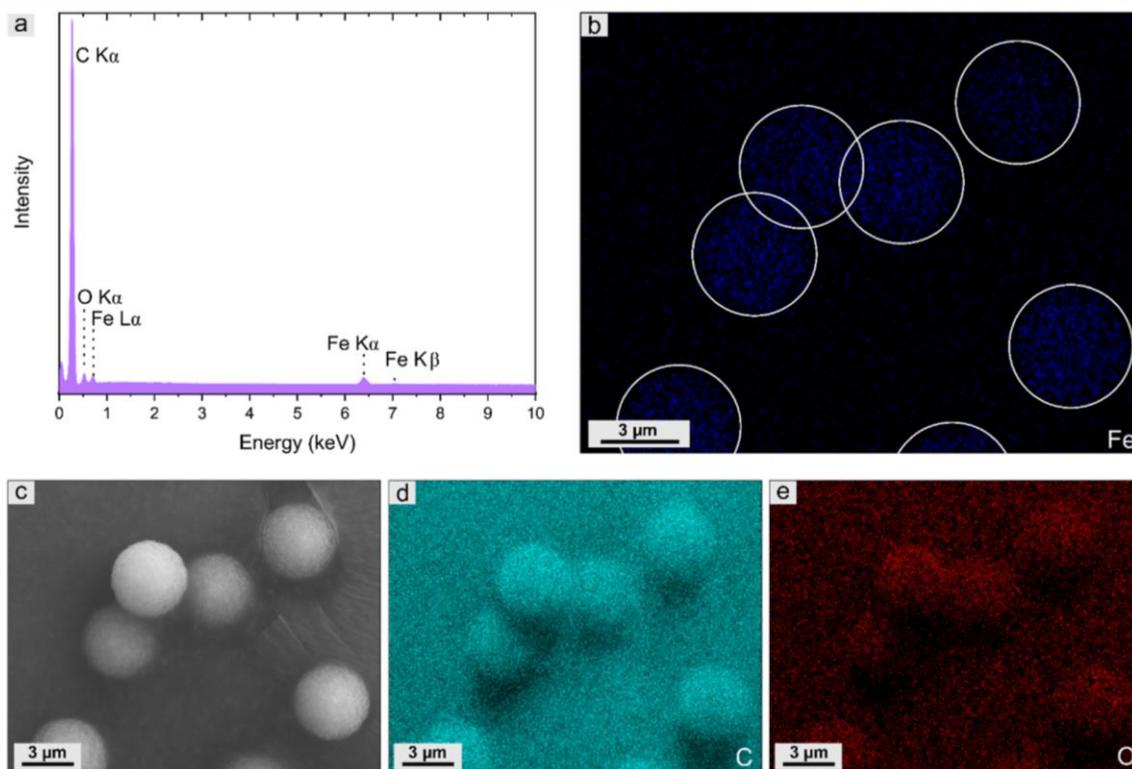
PSDVB@PFMMA-02 samples were prepared. The particles were embedded in a two-component epoxy resin and thin slices with 40 nm diameter were prepared by using an ultramicrotome at room temperature. The differing particle diameters in the transmission electron micrographs were the result of the position of cleavage along the axis of the particles (Figure S17). Moreover, this provides information on the distribution of functionalization, as the higher electron density of the iron-containing polymer appears darker than the PS particles. However, no separate areas were apparent, indicating a uniform distribution through the particle's interior.

EDS examination of the cross-sections was ambiguous since catalysts of two-component resins mostly use tin or iron leading to inconclusive results. To solve this issue, the PSDVB@PFMMA-02 particles were embedded in a PMMA film by dispersing the particles in a highly concentrated PMMA solution. To avoid particle accumulation in the film formation process, PMMA was synthesized with a molecular weight of 72.9 kDa, which is significantly higher than the entanglement molecular weight<sup>74–76</sup> leading to sufficient chain entanglement and increased viscosity of the solution (Figure S18). Particles were dispersed in chloroform because of the good solvation properties of both polymers, PMMA and grafted PFMMA, followed by solvent evaporation. Slices were cut from the resulting PSDVB@PFMMA-02@PMMA film and the cutting edge of the film was finally placed on a carbon film to investigate the particle's interior by SEM and EDS. Figure 10 shows a scanning electron micrograph and the corresponding EDS iron map, where the iron spots are again highlighted in a white circle. Moreover, there were four EDS point spectra along the particle's interior. The corresponding mean values of the element weight percentage are given in Table S4 and further point spectra of the remaining particles and additional images besides the particles are shown in Figure S19. It could be concluded from these measurements that PFMMA was not only localized at the outer surface of the particles but also on the particle's interior. In addition, the relative percentage of iron within the particles revealed a relatively homogeneous distribution of PFMMA and the comparison to the other particles showed a uniform distribution within the whole sample.

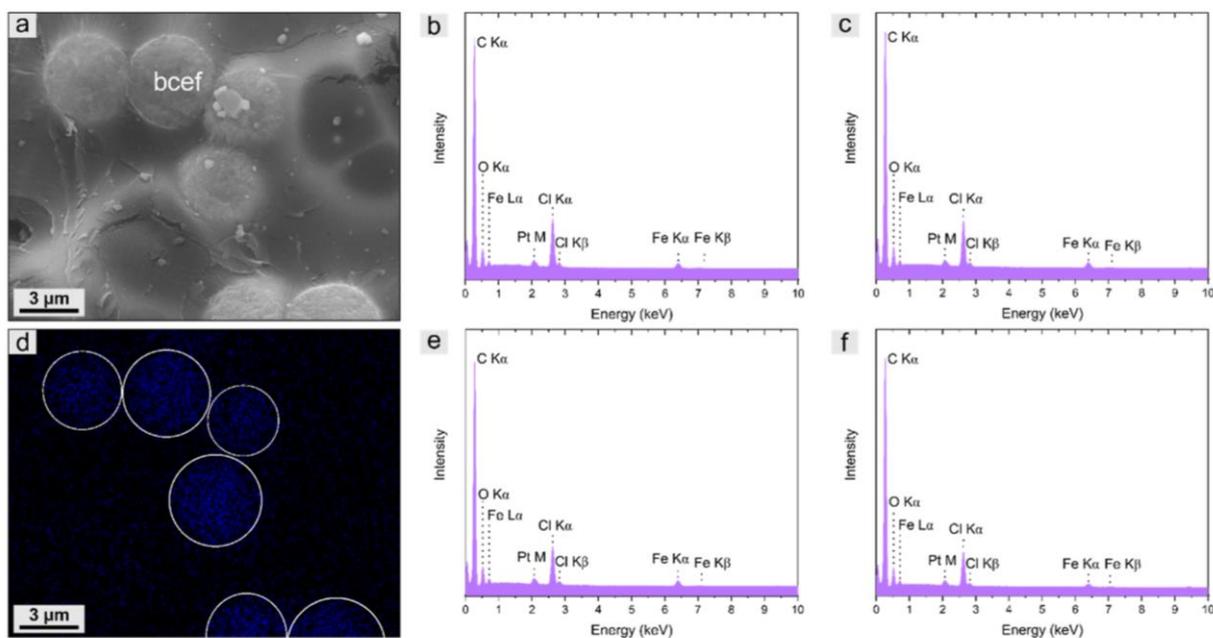
#### Redox Responsiveness and Electrochemical Behavior.

The uniform distribution in combination with the high accessibility of the surface within the particles will pave the way to a variety of applications based on the stimuli-responsive properties. For this reason, the redox responsiveness, electrochemical addressability, and stability during electrochemical cycling were investigated.

Chemical oxidation of ferrocene to ferrocenium succeeded with various oxidants, such as  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . In addition, oxidation with tris(4-bromophenyl)ammonium hexachloroantimonate, so-called Magic Blue, was investigated in this study. Acetonitrile was used as the dispersion medium, which dissolved both oxidants and was suitable for ferrocenes and ferrocenium moieties. After oxidation, the particles were purified by multiple centrifugations and redispersion steps to observe the oxidized particles. While ferrocene moieties were orange, ferrocenium showed a blue color. Mostly, oxidized particles show only greenish color in the literature,<sup>21</sup> which resulted in a mixture of orange ferrocene and blue ferrocenium units and thus indicating incomplete oxidation. In the case of the particles prepared in this work, a blue coloration could be recognized for both samples oxidized with  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and Magic Blue (Figure 11a). The oxidation using Magic Blue took much longer (48 h)



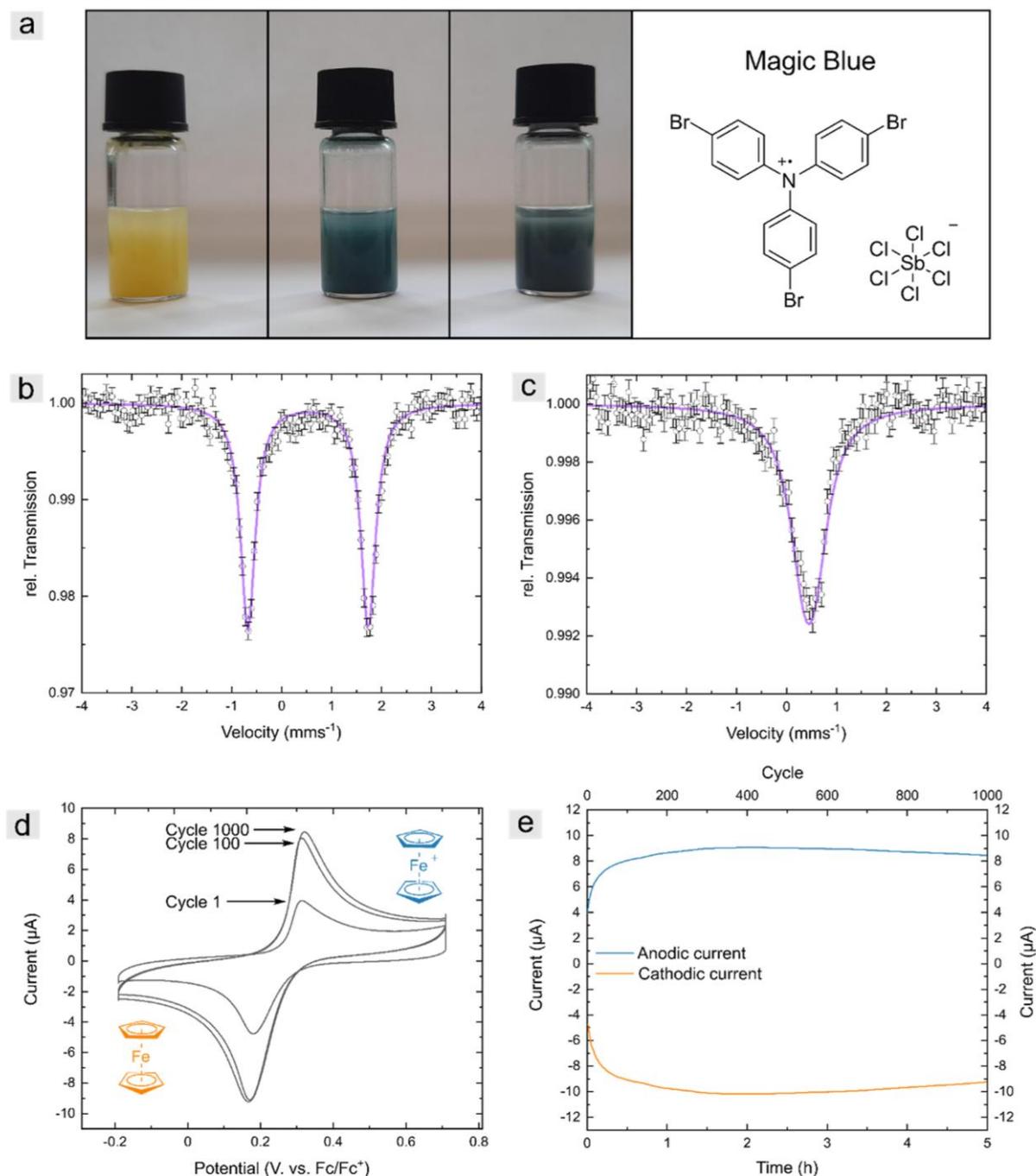
**Figure 9.** (a) Representative EDS spectrum of PSDVB@PFMMA-01, (b) EDS mapping images of iron (blue) with marked spots by white circles as a guide for the eye only, (c) the corresponding SEM images, and (d,e) additional EDS mapping images of carbon (turquoise) and oxygen (red).



**Figure 10.** EDS data of the PSDVB@PFMMA-02 cross-section. (a) Cross-sectional SEM images with exemplary marked EDS point spectra (b,c,e,f) and (d) EDS mapping images of iron. The iron spots are marked by a white circle to facilitate visualization.

than the oxidation with  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (30 min), which led to a significant change of coloration in a few seconds. The particles

could be reduced, for example, with L-ascorbic acid, which revealed reversible oxidation and reduction in both ways.



**Figure 11.** (a) PSDVB@PFMMA-06 particles in acetonitrile (right to left) without treatment, after treatment with  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , and after treatment with tris(4-bromophenyl)ammoniumyl hexachloroantimonate (Magic Blue), whereby the structure is shown at the left, (b) Mössbauer spectrum of PSDVB@PFMMA-06 obtained at 77 K. The solid line represents a fit with  $\delta = 0.53 \text{ mm s}^{-1}$ ,  $\Delta E_Q = 2.41 \text{ mm s}^{-1}$ , and  $\Gamma = 0.34 \text{ mm s}^{-1}$ , and (c) Mössbauer spectrum of oxidized (Magic Blue) PSDVB@PFMMA-06 obtained at 77 K. The solid line represents a fit with  $\delta = 0.45 \text{ mm s}^{-1}$ ,  $\Delta E_Q = 0.22 \text{ mm s}^{-1}$ , and  $\Gamma = 0.70 \text{ mm s}^{-1}$ . (d,e) CV investigation of PSDVB@PFMMA-01 in aq.  $\text{NaClO}_4$  solution (100 mM) with a scan rate of  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . (d) Representative cyclic voltammograms of cycles 1, 100, and 1000 with an illustration of oxidized ferrocenium (blue) and reduced ferrocene (orange). (e) Maximum anodic (blue) and cathodic (orange) currents of the first 1000 cycles' dependence on time.

For the determination of ferrocenium content, Mössbauer spectroscopy was used by quantifying the ratio of  $\text{Fe}^{2+}$  to  $\text{Fe}^{3+}$  with Magic Blue oxidized particles and the PFMMA

homopolymer (Figure S20). The analysis of the PFMMA homopolymer showed, in the non-oxidized state, a quadrupole doublet. Assuming the Lorentzian line shape yields the isomer

shift  $\delta = 0.53 \text{ mm s}^{-1}$  and the quadrupole splitting  $\Delta E_Q = 2.41 \text{ mm s}^{-1}$ , which is in accordance with the literature for ferrocene derivatives.<sup>77</sup> After oxidizing with Magic Blue, the spectrum revealed two components. Component 1 exhibited the same Mössbauer parameters as non-oxidized PFMMA and represents ferrocene with a relative content of 34%. Component 2 had an isomer shift of  $0.52 \text{ mm s}^{-1}$  and a quadrupole splitting of  $0.22 \text{ mm s}^{-1}$ , which is expected for ferrocenium with a relative content of 64% (Figure S21).<sup>77–79</sup> The peak broadening of component 2 results from a slow paramagnetic relaxation of the unpaired electron in ferrocenium.<sup>80</sup> The spectrum of the functionalized particles also exhibited the quadrupole doublet for ferrocene with the same Mössbauer parameters as the PFMMA homopolymer (Figure 11b). The analysis of the oxidized particles showed only one component with an isomer shift of  $0.45 \text{ mm s}^{-1}$  and a quadrupole splitting of  $0.22 \text{ mm s}^{-1}$  (Figure 11b). These parameters are comparable to the literature for ferrocenium derivatives.<sup>77,79</sup> Compared to the PFMMA homopolymer, the functionalized particles revealed a higher ferrocenium content, and almost all ferrocene units were oxidized. This is presumably due to the increased accessibility of charged ferrocenium moieties within the confinement in the PS matrix compared to a ferrocene-containing polymer film in the bulk state.

CV was performed to investigate the electrochemical addressability of the particles according to the literature on ferrocene-containing colloids.<sup>81</sup> These measurements were recorded in an ultrapure aqueous system with  $\text{NaClO}_4$  as the electrolyte (100 mM). For this purpose, the particles were dispersed in acetonitrile and then drop-cast onto a GC electrode. Due to the size of the particles leading to a small contact area between the particles' surface and the conductive electrode surface, multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) were added to the particle dispersion beforehand to increase the contact area during measurement. CV data of bare MWCNTs and ferrocene are given in Figure S22. To examine the cyclic stability, 1000 oxidation and reduction cycles were investigated. Figure 11d shows cycles 1, 100, and 1000, while Figure 11e shows the maxima of the anodic and cathodic currents dependent on time and the cycle number. The intensity of the resulting current was lowest in the first cycle and increased significantly at the beginning. There are two possible reasons for this behavior: on the one hand, this may be an intrinsic property of the PFMMA chains undergoing equilibrium adjustment or on the other hand, it may be a consequence of the incomplete contact area of addressable ferrocene units with an intrinsic conductive material such as MWCNTs and the area of the GC electrode. In this case, the electron transfer within the polymer chain must first be achieved. Following the increasing current, a relatively constant current resulting in very low decreases in current response could be observed over 1000 cycles. Additionally, scan-rate-dependent measurements showed a high linear relation of the peak currents in the Randles–Ševčík plot for anodic and cathodic response (Figure S23 and Table S5). This evidenced the prevalence of a charge diffusion process on the surface of the electrode and further indicates a reversible redox process. Measurements in different organic solvents like ethanol, chloroform, and THF also revealed this characteristic. These investigations showed the high stability of surface-bound materials and the advantage of surface-bound PFMMA chains also in organic solvents. The high cycle stability and addressability in different solvents provide good opportunities

for long-term applications of the particles, which can be performed due to the high degree of functionalization.

## CONCLUSIONS

Smart surfaces are already among the most promising materials today, although it can be a challenge to adapt synthesis based on the materials' requirements. In this context, anionic polymerization for the modification of surfaces is still a less studied method, despite the enormously pure and well-tunable synthesis conditions. Here, we demonstrated the SI-LAP as a powerful method for surface functionalization using different methacrylates, specifically MMA, HEMA-TMS, and FMMA as monomers. Multiple analytical methods were used to investigate the reaction process and the resulting particles qualitatively and quantitatively. The living character was verified with kinetic studies and successive polymerizations, while subsequent syntheses and analyses exhibited the modification of the entire particle, including the particle's interior. This was shown by microscopy measurements such as CLSM, TEM, and SEM, proving the localization of functionalization. EDS spectroscopy confirmed the functionalization and localization, especially on particle cross-sections. Synthesis via SI-LAP also allowed the adjustment of the degree of functionalization, which influenced the surface morphology. For the first time, high degrees of functionalization above 50% could be achieved via the SI-LAP. The amount of polymer was quantified by different element analyses and UV–vis spectroscopy but was also qualitatively recognizable by IR spectroscopy. The redox-responsive properties were demonstrated using different oxidizing agents and could be quantified by Mössbauer spectroscopy, which revealed the full oxidation of the ferrocene units on PFMMA functionalized particles. CV investigations over 1000 cycles of oxidation and reduction proved the enormous cyclic stability of the materials. They demonstrated the potential for various long-term applications, for example, in batteries, in catalysts, or as preceramic materials.

## ASSOCIATED CONTENT

### Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.macromol.3c01257>.

Additional experimental data as well as NMR, TGA, c-DTA, kinetic data, images, CLSM, ATR-FTIR, element analyses, UV–vis analyses, Mössbauer, SEM, EDS, and SEC characterization of the prepared polymeric material (PDF)

## AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Author

Markus Gallei – Polymer Chemistry, Saarland University, Saarbrücken 66123, Germany; Saarene, Saarland Center for Energy Materials and Sustainability, Saarbrücken 66123, Germany; [orcid.org/0000-0002-3740-5197](https://orcid.org/0000-0002-3740-5197); Email: [markus.gallei@uni-saarland.de](mailto:markus.gallei@uni-saarland.de)

### Authors

Deborah Schmitt – Polymer Chemistry, Saarland University, Saarbrücken 66123, Germany

Salma M. Abdel-Hafez – Department of Pharmacy, Biopharmaceutics and Pharmaceutical Technology, Saarland University, Saarbrücken 66123, Germany

**Marco Tummeley** – Department of Physics, University of Kaiserslautern-Landau, Kaiserslautern 67663, Germany

**Volker Schünemann** – Department of Physics, University of Kaiserslautern-Landau, Kaiserslautern 67663, Germany; Saarene, Saarland Center for Energy Materials and Sustainability, Saarbrücken 66123, Germany

**Marc Schneider** – Department of Pharmacy, Biopharmaceutics and Pharmaceutical Technology, Saarland University, Saarbrücken 66123, Germany

**Volker Presser** – INM—Leibniz Institute for New Materials, Saarbrücken 66123, Germany; Department of Materials Science & Engineering, Saarland University, Saarbrücken 66123, Germany

Complete contact information is available at:  
<https://pubs.acs.org/10.1021/acs.macromol.3c01257>

### Author Contributions

M.G. and D.S. conceived the idea and D.S. performed the experiments and the majority of analyses. S.A. carried out CLSM measurements, M.T. and V.S. carried out Mössbauer spectroscopy and data acquisition, M.G. and D.S. carried out the data interpretations and wrote the manuscript, and D.S., M.S., V.S., V.P., and M.G. did the manuscript revision. M.G. was in charge of the project administration and supervision.

### Notes

The authors declare no competing financial interest.

### ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank Hanna Hübner for TEM measurements and Frank Hartmann for ultramicrotome cuts and support. We thank Lea Gemmer, Blandine Boßmann, and Devid Hero for TGA, SEC measurements, and discussions on monomer synthesis. We also thank Claudia Fink Straube from INM for CHNO measurements. The authors thank Metrohm AG (Switzerland) for donating the PSDVB particles. V.S. thanks the research initiative NanoKat for the support.

### REFERENCES

- (1) Li, D.; Yang, Y.; Yang, J.; Fang, M.; Tang, B. Z.; Li, Z. Completely aqueous processable stimulus responsive organic room temperature phosphorescence materials with tunable afterglow color. *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 347.
- (2) Tang, L.; Wang, L.; Yang, X.; Feng, Y.; Li, Y.; Feng, W. Poly(N-isopropylacrylamide)-based smart hydrogels: Design, properties and applications. *Prog. Mater. Sci.* **2021**, *115*, 100702.
- (3) Leiske, M. N.; Singha, R.; Jana, S.; De Geest, B. G.; Hoogenboom, R. Amidation of methyl ester-functionalised poly(2-oxazoline)s as a powerful tool to create dual pH- and temperature-responsive polymers as potential drug delivery systems. *Polym. Chem.* **2023**, *14*, 2034–2044.
- (4) Mauro, M.; Bellemin-Laponnaz, S.; Cebrián, C. Metal-Containing Polymers as Light-Emitting and Light-Responsive Materials and Beyond. *Chem.—Eur. J.* **2017**, *23*, 17626–17636.
- (5) Shen, J.; Shao, K.; Zhang, W.; He, Y. Hypoxia-Triggered In Situ Self-Assembly of a Charge Switchable Azo Polymer with AIEgens for Tumor Imaging. *Macro Lett.* **2021**, *10*, 702–707.
- (6) Gao, J.; Yang, X.; Chen, Z.; Qian, L.; Meng, Q.; Li, Z.; Zhou, H.; Liu, H.; Ning, L. CO<sub>2</sub> and Magnetic Dual-Responsive Microspheres That Reversibly and Selectively Capture Target Proteins under Mild Conditions. *Appl. Polym. Mater.* **2023**, *5*, 1135–1144.
- (7) Nakamitsu, M.; Oyama, K.; Imai, H.; Fujii, S.; Oaki, Y. Ultrahigh-Sensitive Compression-Stress Sensor Using Integrated Stimuli-Responsive Materials. *Adv. Mater.* **2021**, *33*, 2008755.
- (8) Alkan, A.; Wald, S.; Louage, B.; De Geest, B. G.; Landfester, K.; Wurm, F. R. Amphiphilic Ferrocene-Containing PEG Block Copoly-

mers as Micellar Nanocarriers and Smart Surfactants. *Langmuir* **2017**, *33*, 272–279.

(9) Moreno, S.; Hübner, H.; Effenberg, C.; Boye, S.; Ramuglia, A.; Schmitt, D.; Voit, B.; Weidinger, I. M.; Gallei, M.; Appelhans, D. Redox- and pH-Responsive Polymersomes with Ferrocene Moieties Exhibiting Peroxidase-like, Chemoenzymatic Activity and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Responsive Release Behavior. *Biomacromolecules* **2022**, *23*, 4655–4667.

(10) Whittell, G. R.; Manners, I. Metallopolymers: New Multifunctional Materials. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 3439–3468.

(11) Yan, Y.; Zhang, J.; Ren, L.; Tang, C. Metal-containing and related polymers for biomedical applications. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 5232–5263.

(12) Zhou, J.; Whittell, G. R.; Manners, I. Metalloblock Copolymers: New Functional Nanomaterials. *Macromolecules* **2014**, *47*, 3529–3543.

(13) Abd-El-Aziz, A. S.; Agatemor, C.; Etkin, N. Sandwich Complex-Containing Macromolecules: Property Tunability Through Versatile Synthesis. *Macromol. Rapid Commun.* **2014**, *35*, 513–559.

(14) Astruc, D. Why is Ferrocene so Exceptional? *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, *2017*, 6–29.

(15) Gallei, M.; Rüttiger, C. Recent Trends in Metallopolymer Design: Redox-Controlled Surfaces, Porous Membranes, and Switchable Optical Materials Using Ferrocene-Containing Polymers. *Chem.—Eur. J.* **2018**, *24*, 10006–10021.

(16) Elbert, J.; Gallei, M.; Rüttiger, C.; Brunsen, A.; Didzoleit, H.; Stühn, B.; Rehahn, M. Ferrocene Polymers for Switchable Surface Wettability. *Organometallics* **2013**, *32*, 5873–5878.

(17) Mazurowski, M.; Gallei, M.; Li, J. Y.; Didzoleit, H.; Stuhn, B.; Rehahn, M. Redox-Responsive Polymer Brushes Grafted from Polystyrene Nanoparticles by Means of Surface Initiated Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules* **2012**, *45*, 8970–8981.

(18) Staff, R. H.; Gallei, M.; Landfester, K.; Crespy, D. Hydrophobic Nanocontainers for Stimulus-Selective Release in Aqueous Environments. *Macromolecules* **2014**, *47*, 4876–4883.

(19) Behzadi, S.; Gallei, M.; Elbert, J.; Appold, M.; Glasser, G.; Landfester, K.; Crespy, D. A triblock terpolymer vs. blends of diblock copolymers for nanocapsules addressed by three independent stimuli. *Polym. Chem.* **2016**, *7*, 3434–3443.

(20) Staff, R. H.; Gallei, M.; Mazurowski, M.; Rehahn, M.; Berger, R.; Landfester, K.; Crespy, D. Patchy Nanocapsules of Poly(vinylferrocene)-Based Block Copolymers for Redox-Responsive Release. *ACS Nano* **2012**, *6*, 9042–9049.

(21) Elbert, J.; Mersini, J.; Vilbrandt, N.; Lederle, C.; Kraska, M.; Gallei, M.; Stühn, B.; Plenio, H.; Rehahn, M. Reversible Activity Modulation of Surface-Attached Grubbs Second Generation Type Catalysts Using Redox-Responsive Polymers. *Macromolecules* **2013**, *46*, 4255–4267.

(22) Casado, N.; Hernández, G.; Sardon, H.; Mecerreyes, D. Current trends in redox polymers for energy and medicine. *Prog. Polym. Sci.* **2016**, *52*, 107–135.

(23) Borchers, P. S.; Strumpf, M.; Friebe, C.; Nischang, I.; Hager, M. D.; Elbert, J.; Schubert, U. S. Aqueous Redox Flow Battery Suitable for High Temperature Applications Based on a Tailor-Made Ferrocene Copolymer. *Adv. Energy Mater.* **2020**, *10*, 2001825.

(24) Gracia, R.; Mecerreyes, D. Polymers with redox properties: materials for batteries, biosensors and more. *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 2206.

(25) Román Santiago, A.; Baldaguez Medina, P.; Su, X. Electrochemical remediation of perfluoroalkyl substances from water. *Electrochim. Acta* **2022**, *403*, 139635.

(26) Su, X.; Hatton, T. A. Electroosorption at functional interfaces: from molecular-level interactions to electrochemical cell design. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 23570–23584.

(27) Su, X.; Kulik, H. J.; Jamison, T. F.; Hatton, T. A. Anion-Selective Redox Electrodes: Electrochemically Mediated Separation with Heterogeneous Organometallic Interfaces. *Adv. Funct. Mater.* **2016**, *26*, 3394–3404.

(28) Pittman, C. U.; Hirao, A. Anionic homopolymerization of ferrocenylmethyl methacrylate. *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **1977**, *15*, 1677–1686.

- (29) Pittman, C. U.; Hirao, A. Synthesis of block copolymers containing poly(ferrocenylmethyl methacrylate) units. *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **1978**, *16*, 1197–1209.
- (30) Pittman, C. U.; Lai, J. C.; Vanderpool, D. P. Kinetics of Ferrocenylmethyl Acrylate and Ferrocenylmethyl Methacrylate Polymerization. Preparation of Polymeric Ferricinium Salts. *Macromolecules* **1979**, *3*, 105–107.
- (31) Gallei, M.; Klein, R.; Rehahn, M. Silacyclobutane-Mediated Re-Activation of “Sleeping” Polyvinylferrocene Macro-Anions: A Powerful Access to Novel Metalloblock Copolymers. *Macromolecules* **2010**, *43*, 1844–1854.
- (32) Gallei, M.; Schmidt, B. V. K. J.; Klein, R.; Rehahn, M. Defined Poly[styrene-block-(ferrocenylmethyl methacrylate)] Diblock Copolymers via Living Anionic Polymerization. *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 1463–1469.
- (33) Hu, Q.; Su, L.; Chen, Z.; Huang, Y.; Qin, D.; Niu, L. Coenzyme-Mediated Electro-RAFT Polymerization for Amplified Electrochemical Interrogation of Trypsin Activity. *Anal. Chem.* **2021**, *93*, 9602–9608.
- (34) Li, P.; Zhang, Y.; Gong, P.; Liu, Y.; Feng, W.; Yang, H. Photoinduced atom transfer radical polymerization combined with click chemistry for highly sensitive detection of tobacco mosaic virus RNA. *Talanta* **2021**, *235*, 122803.
- (35) Lillethorup, M.; Torbensen, K.; Ceccato, M.; Pedersen, S. U.; Daasbjerg, K. Electron transport through a diazonium-based initiator layer to covalently attached polymer brushes of ferrocenylmethyl methacrylate. *Langmuir* **2013**, *29*, 13595–13604.
- (36) Rüttiger, C.; Mehlhase, S.; Vowinkel, S.; Cherkashinin, G.; Liu, N.; Dietz, C.; Stark, R. W.; Biesalski, M.; Gallei, M. Redox-mediated flux control in functional paper. *Polymer* **2016**, *98*, 429–436.
- (37) Barbey, R.; Lavanant, L.; Paripovic, D.; Schüwer, N.; Sugnaux, C.; Tugulu, S.; Klok, H.-A. Polymer Brushes via Surface-Initiated Controlled Radical Polymerization: Synthesis, Characterization, Properties, and Applications. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5437–5527.
- (38) Chen, W.-L.; Cordero, R.; Tran, H.; Ober, C. K. 50th Anniversary Perspective: Polymer Brushes: Novel Surfaces for Future Materials. *Macromolecules* **2017**, *50*, 4089–4113.
- (39) Hübner, H.; Candea, R.; Schmitt, D.; Schießler, A.; Xiong, B.; Gallei, M.; Su, X. Synthesis and covalent immobilization of redox-active metallopolymers for organic phase electrochemistry. *Polymer* **2022**, *244*, 124656.
- (40) Mazurowski, M.; Sondergeld, K.; Elbert, J.; Kim, C. J.; Li, J.; Frielinghaus, H.; Gallei, M.; Stühn, B.; Rehahn, M. Polystyrene Brushes on Fully Deuterated Organic Nanoparticles by Surface-Initiated Nitroxide-Mediated Radical Polymerization. *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, *214*, 1094–1106.
- (41) Zoppe, J. O.; Ataman, N. C.; Mocny, P.; Wang, J.; Moraes, J.; Klok, H.-A. Surface-Initiated Controlled Radical Polymerization: State-of-the-Art, Opportunities, and Challenges in Surface and Interface Engineering with Polymer Brushes. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 1105–1318.
- (42) Lillethorup, M.; Torbensen, K.; Ceccato, M.; Pedersen, S. U.; Daasbjerg, K. Electron Transport through a Diazonium-Based Initiator Layer to Covalently Attached Polymer Brushes of Ferrocenylmethyl Methacrylate. *Langmuir* **2013**, *29*, 13595–13604.
- (43) Gan, L.; Song, J.; Guo, S.; Jańczewski, D.; Nijhuis, C. A. Side chain effects in the packing structure and stiffness of redox-responsive ferrocene-containing polymer brushes. *Eur. Polym. J.* **2016**, *83*, 517–528.
- (44) Chen, R.; Feng, J.; Jeon, J.; Sheehan, T.; Rüttiger, C.; Gallei, M.; Shukla, D.; Su, X. Structure and Potential-Dependent Selectivity in Redox-Metallopolymers: Electrochemically Mediated Multicomponent Metal Separations. *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31*, 2009307.
- (45) Su, X.; Hübner, J.; Kauke, M. J.; Dalbosco, L.; Thomas, J.; Gonzalez, C. C.; Zhu, E.; Franzreb, M.; Jamison, T. F.; Hatton, T. A. Redox Interfaces for Electrochemically Controlled Protein–Surface Interactions: Bioseparations and Heterogeneous Enzyme Catalysis. *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 5702–5712.
- (46) Hadjichristidis, N.; Iatrou, H.; Pispas, S.; Pitsikalis, M. Anionic polymerization: High vacuum techniques. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 3211–3234.
- (47) Jordan, R.; Ulman, A.; Kang, J. F.; Rafailovich, M. H.; Sokolov, J. Surface-Initiated Anionic Polymerization of Styrene by Means of Self-Assembled Monolayers. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1016–1022.
- (48) Advincula, R.; Zhou, Q.; Park, M.; Wang, S.; Mays, J.; Sakellariou, G.; Pispas, S.; Hadjichristidis, N. Polymer Brushes by Living Anionic Surface Initiated Polymerization on Flat Silicon (SiO<sub>x</sub>) and Gold Surfaces: Homopolymers and Block Copolymers. *Langmuir* **2002**, *18*, 8672–8684.
- (49) Fan, X.; Zhou, Q.; Xia, C.; Cristofoli, W.; Mays, J.; Advincula, R. Living Anionic Surface-Initiated Polymerization (LASIP) of Styrene from Clay Nanoparticles Using Surface Bound 1,1-Diphenylethylene (DPE) Initiators. *Langmuir* **2002**, *18*, 4511–4518.
- (50) Sakellariou, G.; Park, M.; Advincula, R.; Mays, J. W.; Hadjichristidis, N. Homopolymer and block copolymer brushes on gold by living anionic surface-initiated polymerization in a polar solvent. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2006**, *44*, 769–782.
- (51) Zhou, Q.; Fan, X.; Xia, C.; Mays, J.; Advincula, R. Living Anionic Surface Initiated Polymerization (SIP) of Styrene from Clay Surfaces. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 2465–2467.
- (52) Zhou, Q.; Wang, S.; Fan, X.; Advincula, R.; Mays, J. Living Anionic Surface-Initiated Polymerization (LASIP) of a Polymer on Silica Nanoparticles. *Langmuir* **2002**, *18*, 3324–3331.
- (53) Liu, C.; Cheng, F.; Liu, B.; Gao, D.; Cheng, G.; Li, C.; Wang, H.; He, W. Versatile, Oxygen-Insensitive Surface-Initiated Anionic Polymerization to Prepare Functional Polymer Brushes in Aqueous Solutions. *Langmuir* **2022**, *38*, 1001–1010.
- (54) Elbert, J.; Didzoleit, H.; Fasel, C.; Ionescu, E.; Riedel, R.; Stühn, B.; Gallei, M. Surface-Initiated Anionic Polymerization of [1]-Silaferrrocenophanes for the Preparation of Colloidal Pre-ceramic Materials. *Macromol. Rapid Commun.* **2015**, *36*, 597–603.
- (55) Rubio, N.; Au, H.; Leese, H. S.; Hu, S.; Clancy, A. J.; Shaffer, M. S. P. Grafting from versus Grafting to Approaches for the Functionalization of Graphene Nanoplatelets with Poly(methyl methacrylate). *Macromolecules* **2017**, *50*, 7070–7079.
- (56) Sato, M.; Kato, T.; Ohishi, T.; Ishige, R.; Ohta, N.; White, K. L.; Hirai, T.; Takahara, A. Precise Synthesis of Poly(methyl methacrylate) Brush with Well-Controlled Stereoregularity Using a Surface-Initiated Living Anionic Polymerization Method. *Macromolecules* **2016**, *49*, 2071–2076.
- (57) Seubert, A.; Tripp, J. S.; Aeschlimann, R.; Michael, O. Verfahren zur Erzeugung einer hydrophilen Oberfläche auf PS/DVB Copolymerpartikeln. EP3953034A1, 2020.
- (58) Baldaguez Medina, P.; Ardila Contreras, V.; Hartmann, F.; Schmitt, D.; Klimek, A.; Elbert, J.; Gallei, M.; Su, X. Investigating the Electrochemically Driven Capture and Release of Long-Chain PFAS by Redox Metallopolymer Sorbents. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2023**, *15*, 22112–22122.
- (59) Gunnlaugsson, H. P. Spreadsheet based analysis of Mössbauer spectra. *Hyperfine Interact.* **2016**, *237*, 79.
- (60) Gallei, M.; Li, J.; Elbert, J.; Mazurowski, M.; Schönberger, A.; Schmidt, C.; Stühn, B.; Rehahn, M. Immobilization of Poly(1,1-dimethylsilacyclobutane) by Means of Anionic Ring-Opening Polymerization on Organic Nanoparticles and Reinvestigation of Crystallization. *Polymers* **2013**, *5*, 284–302.
- (61) Stanetty, P.; Mihovilovic, M. D. Half-Lives of Organolithium Reagents in Common Ethereal Solvents. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1514–1515.
- (62) Kim, C. J.; Sondergeld, K.; Mazurowski, M.; Gallei, M.; Rehahn, M.; Spehr, T.; Frielinghaus, H.; Stühn, B. Synthesis and characterization of polystyrene chains on the surface of silica nanoparticles: comparison of SANS, SAXS, and DLS results. *Colloid Polym. Sci.* **2013**, *291*, 2087–2099.
- (63) Bates, R. B.; Kroposki, L. M.; Potter, D. E. Cycloreversions of anions from tetrahydrofurans. Convenient synthesis of lithium enolates of aldehydes. *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 560–562.
- (64) Ekizoglou, N.; Hadjichristidis, N. Synthesis of model linear tetrablock quaterpolymers and pentablock quaterpolymers of ethylene oxide. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2002**, *40*, 2166–2170.

- (65) Dong, S.; Roman, M. Fluorescently Labeled Cellulose Nanocrystals for Bioimaging Applications. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13810–13811.
- (66) Schöttner, S.; Brodrecht, M.; Uhlein, E.; Dietz, C.; Breitzke, H.; Tietze, A. A.; Buntkowsky, G.; Gallei, M. Amine-Containing Block Copolymers for the Bottom-Up Preparation of Functional Porous Membranes. *Macromolecules* **2019**, *52*, 2631–2641.
- (67) Campora, L. D.; Metzger, C.; Dähnhardt-Pfeiffer, S.; Drexel, R.; Meier, F.; Fürtauer, S. Fluorescence Labeling of Cellulose Nanocrystals—A Facile and Green Synthesis Route. *Polymers* **2022**, *14*, 1820.
- (68) Pham, X.-H.; Kyeong, S.; Jang, J.; Kim, H.-M.; Kim, J.; Jung, S.; Lee, Y.-S.; Jun, B.-H.; Chung, W.-J. Facile Method for Preparation of Silica Coated Monodisperse Superparamagnetic Microspheres. *J. Nanomater.* **2016**, *2016*, 1–9.
- (69) Kramer, J. A.; Hendrickson, D. N. Electron transfer in mixed-valent diferrocenylacetylene and [2.2]ferrocenophane-1,13-diyne. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 3330–3337.
- (70) Scheid, D.; Cherkashinin, G.; Ionescu, E.; Gallei, M. Single-Source Magnetic Nanorattles By Using Convenient Emulsion Polymerization Protocols. *Langmuir* **2014**, *30*, 1204–1209.
- (71) Scheid, D.; Stock, D.; Winter, T.; Gutmann, T.; Dietz, C.; Gallei, M. The pivotal step of nanoparticle functionalization for the preparation of functional and magnetic hybrid opal films. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 2187–2196.
- (72) Mazurowski, M.; Gallei, M.; Rehahn, M. Convenient Quantification of Accessible Surface-Attached ATRP Initiators and RAFT Chain Transfer Agents on Cross-Linked Polystyrene Nanoparticles. *Macro Lett.* **2012**, *1*, 1362–1366.
- (73) Chen, G.; Hou, Y.; Knapp, H. Diffusion Coefficients, Kinematic Viscosities, and Refractive Indices for Heptane + Ethylbenzene, Sulfolane + 1-Methylnaphthalene, Water + N,N-Dimethylformamide, Water + Methanol, Water + N-Formylmorpholine, and Water + N-Methylpyrrolidone. *J. Chem. Eng. Data* **1995**, *40*, 1005–1010.
- (74) Carriere, C. J. Evaluation of the Entanglement Molecular Weights of Maize Starches from Solution Rheological Measurements. *Cer. Chem. J.* **1998**, *75*, 360–364.
- (75) Fetters, L. J.; Lohse, D. J.; Richter, D.; Witten, T. A.; Zirkel, A. Connection between Polymer Molecular Weight, Density, Chain Dimensions, and Melt Viscoelastic Properties. *Macromolecules* **1994**, *27*, 4639–4647.
- (76) Fetters, L. J.; Lohse, D. J.; Milner, S. T.; Graessley, W. W. Packing Length Influence in Linear Polymer Melts on the Entanglement, Critical, and Reptation Molecular Weights. *Macromolecules* **1999**, *32*, 6847–6851.
- (77) Greenwood, N. N.; Mössbauer, T. C. G. *Spectroscopy*; Springer: Dordrecht, 1971.
- (78) Motoyama, I.; Watanabe, M.; Sano, H. Mössbauer Spectroscopic Study on the Mixed- and Averaged-Valence Ferrocene Derivatives. *Chem. Lett.* **1978**, *7*, 513–516.
- (79) Wertheim, G. K.; Herber, R. H. Fe57 Mössbauer Effect in Ferrocene Derivatives. *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 2106–2111.
- (80) Deschenaux, R.; Schweissguth, M.; Vilches, M.-T.; Levelut, A.-M.; Hautot, D.; Long, G. J.; Luneau, D. Switchable Mesomorphic Materials Based on the Ferrocene–Ferrocenium Redox System: Electron-Transfer-Generated Columnar Liquid-Crystalline Phases. *Organomet.* **1999**, *18*, 5553–5559.
- (81) Mergel, O.; Schneider, S.; Tiwari, R.; Kühn, P. T.; Keskin, D.; Stuart, M. C. A.; Schöttner, S.; De Kanter, M.; Noyong, M.; Caumanns, T.; et al. Cargo shuttling by electrochemical switching of core–shell microgels obtained by a facile one-shot polymerization. *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 1844–1856.

## Recommended by ACS

### Methacrylate Silatrane: New Building Block for Development of Functional Polymeric Coatings through Controlled Silanization

Chun-Tung Chiang, Chun-Jen Huang, et al.

JUNE 01, 2023

ACS APPLIED MATERIALS & INTERFACES

READ 

### Synthesis of Polymer Brushes and Removable Surface Nanostructures on Tannic Acid Coatings

Huan Wang, Hanying Zhao, et al.

FEBRUARY 16, 2023

MACROMOLECULES

READ 

### Self-Stratified Coating with Multiresponsive Self-Healing Polymer

Diksha Sharma and Debaprasad Mandal

AUGUST 16, 2023

ACS APPLIED POLYMER MATERIALS

READ 

### Microporous Structure Formation of Poly(methyl methacrylate) via Polymerization-Induced Phase Separation in the Presence of Poly(ethylene glycol)

Yasuhito Suzuki, Akikazu Matsumoto, et al.

OCTOBER 21, 2022

ACS OMEGA

READ 

Get More Suggestions >

## 6.2 Präparation präkeramischer Ferrocen-modifizierter Mikropartikel für die Herstellung uniformer Eisenoxid-Partikel und deren Recycling

Diese Arbeit wurde in *RSC Materials Advances* veröffentlicht:

D. Schmitt, O. Janka, R. Leiner, G. Kickelbick, M. Gallei\*

Preparation of Preceramic Ferrocene-Modified Microparticles for the Development of Uniform Porous Iron Oxide Particles and Their Sustainable Recycling, *RSC Materials Advances*, **2024**, 5, 3037-3050; DOI: 10.1039/D3MA01131C.

Die *Supporting Information* ist elektronisch aufrufbar unter:

<https://doi.org/10.1039/D3MA01131C>

Verwendet mit Genehmigung aus Ref. <sup>[534]</sup> Copyright © 2024, *Royal Society of Chemistry*.

Der Eigenanteil dieser Arbeit beträgt 75 %.

Erläuterung der Beiträge der Mitautor\*innen:

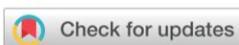
Deborah Schmitt:	Konzeptentwicklung, Synthese, Methodik, Analytik, Visualisierung, Verfassen und Überarbeiten der Publikation
Oliver Janka:	Methodik, Analytik
Regina Lener:	Methodik, Analytik
Guido Kickelbick:	Überarbeiten der Publikation
Markus Gallei:	Projektleitung und Finanzierung, Konzeptentwicklung, Supervision, Visualisierung, Überarbeiten der Publikation

Das strukturelle Design auf Nano- und Mikrometerskala ist entscheidend für die Anwendbarkeit in einer Vielzahl an elektrochemischen Bauteilen, da eine Feinabstimmung der Eigenschaften geboten wird. Vor diesem Hintergrund setzt sich die hier vorgestellte Publikation mit der Herstellung und Anwendung von präkeramischen PSDVB-Partikeln auseinander, die mit Ferroceneinheiten modifiziert wurden. Hierfür wurde zu Beginn die Präparation der Präkursoren thematisiert, welche ebenfalls auf PSDVB-Partikeln basierten, allerdings nach unterschiedlichen Oxidationsprotokollen wahlweise Hydroxy- und Carbonsäuregruppen oder Epoxide auf der Oberfläche aufwiesen. Diese Partikel wurden anschließend unter der Zuhilfenahme von 3-Ferrocenylpropylamin und Ferrocencarbonsäurechlorid polymeranalog umgesetzt und der Funktionalisierungsgrad wurde variiert. Eine Charakterisierung mittels Infrarotspektroskopie, Rasterelektronenmikroskopie und Cyclovoltammetrie bestätigte eine gelungene Modifizierung der nicht-funktionalisierten PSDVB-Partikel. Die anschließende thermische Behandlung der Materialien führte zu Keramiken auf der Basis

von Kohlenstoff, Eisen und unterschiedlichen Eisenoxiden. Zusätzlich wurden Polymerfunktionalisierte PSDVB@PFMMA-Partikel mit unterschiedlichen Polymeranteilen und -kettenlängen temperiert und mit den via Oberflächenmodifizierung hergestellten Materialien verglichen. Mithilfe von thermogravimetrischen Analysen wurde der thermische Prozess detailliert analysiert und die katalytische Wirkung von Eisen auf die Zersetzung von PSDVB in einer Sauerstoff-haltigen Atmosphäre festgestellt. In Abhängigkeit von der zugrundeliegenden Präkursoren-Synthesestrategie und den Bedingungen während der Temperierung konnten die Morphologie, die Keramikgröße, die Kristallitgröße und die Zusammensetzung angepasst werden. Keramische Ausbeuten zwischen 0.4 – 20.7 % wurden bei den insgesamt 18 hergestellten Keramikansätzen beobachtet. Sowohl Partikel auf Kohlenstoff/ Eisen- als auch auf Hämatit- oder auf einer Maghemit- und Magnetit-Mischbasis wurden präpariert. Die Zusammensetzungen wurden mit Hilfe der Ramanspektroskopie und Röntgendiffraktometrie ermittelt und konnten semiquantitativ mittels EDS bestätigt werden. Eine starke Korrelation zwischen dem Funktionalisierungsgrad und der Keramikgröße wurde anhand der 0.57 bis 2.31  $\mu\text{m}$  großen Eisen(-oxid)-Partikeln veranschaulicht. Mit Hilfe von REM-Analysen wurden die Monodispersität sowie die Morphologie visualisiert, wobei eine hohle Struktur im Fall der Oxidbasierten Keramiken belegt werden konnte. Der Einfluss der Kettenlänge im Fall der PSDVB@PFMMA-Keramiken zeigte zudem eine geschlossene Oberflächenstruktur bei längeren Polymerketten. Zuletzt konnten cyclovoltammetrische Studien die elektrochemische Adressierbarkeit unterschiedlicher keramischer Materialien bei neutralen und stark alkalischen Bedingungen aufzeigen und die einzelnen Redoxstufen darlegen. Somit wurden auf dieser Basis die zuvor bestimmten Zusammensetzungen der Keramiken qualitativ bestätigt und die prinzipielle Eignung für Anwendungen in elektrochemischen Bauteilen nachgewiesen.



**Abbildung 41:** Table of Content-Grafik zur Präparation präkeramischer Ferrocen-modifizierter Mikropartikel für die Herstellung einheitlicher Eisenoxid Partikel und deren Recycling. Die Abbildung wurde mit Genehmigung der *Royal Society of Chemistry* (Copyright © 2024) übernommen.<sup>[534]</sup>



Cite this: *Mater. Adv.*, 2024,  
5, 3037

## Preparation of preceramic ferrocene-modified microparticles for the development of uniform porous iron oxide particles and their sustainable recycling†

Deborah Schmitt,<sup>a</sup> Oliver Janka,<sup>b</sup> Regina Leiner,<sup>a</sup> Guido Kickelbick<sup>b,c</sup>  
and Markus Gallei<sup>b,\*</sup>

Structural design strategies at the nano- and micrometer length scale have attracted increasing interest in recent decades as they offer the possibility to fine-tune advanced properties for numerous applications. In this context, closing the cycle for the usability of (nano)materials, starting from their organic components leading to their applications, is of paramount importance today. Moreover, instead of recycling the materials for the same applications, other applications of the materials can also be followed. Iron oxides such as magnetite, maghemite, or hematite are materials that can be considered for many interesting applications in the field of batteries, drug delivery, or magnetic separation. The present study demonstrates the tailored design of microscaled iron oxide particles based on tailored molecular functionalization of organic microparticles. Ferrocene was used for the preceramic functionalization of iron-containing polymers to modify the microparticles and also as precursors with different degrees of functionalization and hydrophilicity. The precursor particles were calcined under different conditions such as nitrogen or oxygen gas flow or temperature. It was demonstrated that tuning the surface morphology, composition, and size of the ceramics could be realized very precisely by an appropriate choice of precursor functionalization, allowing universal tailored fabrication for various applications. As an example, the electrochemical addressability and pH-dependent behavior of the ceramics were demonstrated, enabling their application in batteries.

Received 16th December 2023,  
Accepted 14th February 2024

DOI: 10.1039/d3ma01131c

rsc.li/materials-advances

### Introduction

The development of iron oxide-based ceramics has received considerable attention for decades owing to their wide range of technical applications, high biocompatibility, and harmless environmental properties. Due to these properties, the ceramics could be used in theranostic applications,<sup>1</sup> as multidrug carriers,<sup>2</sup> or for magnetic separation processes.<sup>3,4</sup> In addition, the application of iron-based materials in batteries represents a growing field.<sup>5–7</sup> In general, electrochemical applications for ferrous materials are of increasing interest both in the literature and society. For example, they have been used in ion sorption processes for the selective removal of Pb<sup>2+</sup> by Lei *et al.*<sup>8</sup> However,

the long-term stability of iron-containing electrodes is restricted by the volume expansions of iron by switching process, leading to a fracturing of the electrodes.<sup>9</sup> To overcome this issue, homogeneous distributions of the iron oxide crystallites, *e.g.* in a carbon matrix, will be required.<sup>10,11</sup> At the same time, high porosity will be essential to ensure high accessibility of the electrolyte to the iron-based material.<sup>12</sup> However, the targeted synthesis of such electrodes is still a challenge and part of ongoing research.

The size, morphology, composition, and shape of the ceramics are key factors in determining the application range of the respective materials. The significant influence of structure and crystallite size of ceramics on the properties, *e.g.*, in electrochemical or magnetic investigations, has already been described in the literature.<sup>13–15</sup> Especially the synthesis and application of nanometer-sized ceramics have been studied in detail. For instance, nanospheres, tetrahedrons, cubes, octahedrons, wires, or tubes could be synthesized.<sup>1,16,17</sup> Nanospheres represent the most examined structures used as superparamagnetic materials,<sup>18</sup> in drug-conjugated processes<sup>19</sup> or batteries.<sup>20</sup> The monodisperse particle synthesis was realized even on a scale of 40 g by temperature annealing processes.<sup>21</sup> However, examples of monodisperse

<sup>a</sup> Polymer Chemistry, Saarland University, Campus C4 2, 66123 Saarbrücken, Germany. E-mail: markus.gallei@uni-saarland.de

<sup>b</sup> Inorganic Solid State Chemistry, Saarland University, Campus C4 1, 66123 Saarbrücken, Germany

<sup>c</sup> Saarene, Saarland Center for Energy Materials and Sustainability, Campus C4 2, 66123 Saarbrücken, Germany

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: <https://doi.org/10.1039/d3ma01131c>

spherical micrometer-sized iron or iron oxide-based ceramic particles are rare. Li *et al.* synthesized flower-like nanostructured particles by decomposition of iron oxide precursors.<sup>22</sup> Moreover, the preparation of particles based on the aggregation of nanoplate-like building blocks into Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hollow microspheres was accomplished by Wang *et al.* to achieve anode materials with highly reversible capacitance.<sup>23</sup> Ma *et al.* confirmed that a porous and hierarchical hollow spherical structure provides the advantages of excellent electrochemical properties as an anode material.<sup>24</sup> In addition to self-assembly processes, however, template routes for the preparation of microscale particles have been reported. Microscale organic particles could be modified with FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O *via* precipitation reaction and subsequently converted into non-porous ceramics by calcination.<sup>25</sup> Porous ceramics were synthesized by quasi-emulsion-templated formation for electrochemical investigation as an anode material.<sup>26</sup> Also, the introduction of ferrocene into organic particles during synthesis could be carried out to produce microscale Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ceramics.<sup>27</sup>

In general, ferrocenes have been described more frequently as feasible ceramic precursors. In particular, the ferrocene-based polymers have proven to be preceramic materials, for example, by the Manners group by using poly(ferrocenylsilanes) (PFS).<sup>28,29</sup> In addition to bulk materials, PFS could also be immobilized on polystyrene nanoparticles to obtain ceramic nanoparticles.<sup>30</sup> Mazurowski *et al.* used polystyrene nanoparticles covalently functionalized with poly(2-(methacryloyloxy) ethyl ferrocene carboxylate) (PFcMA) brushes as a precursor for iron oxide nanoparticles.<sup>31</sup> The most common functionalization strategies for covalent anchoring of metallopolymers on nanoparticles include controlled radical polymerizations based on reversible radical deactivation reactions like atom transfer radical polymerization<sup>31</sup> or reversible addition–fragmentation chain transfer.<sup>32,33</sup> But other methods like emulsion polymerization were also described for the preparation of preceramic materials. In this context, Scheid *et al.* synthesized magnetically responsive nanocapsules by incorporating preceramic polymers such as PFcMA in organic films. This enabled the fabrication of magnetic opal films.<sup>34,35</sup> In addition to metallocene-containing polymers, silicon-containing compounds were mainly used as preceramic polymers.<sup>36</sup> Both block copolymers<sup>37</sup> and nanoparticle-based<sup>37</sup> systems have been described in the literature. Since the functionalization of microscale particles with preceramic polymers has rarely been described, no microscale ceramics have been prepared in this way.

The main challenge in the preparation of microscale ceramic particles is to develop a synthesis strategy that allows monodisperse particle synthesis and the adjustment of particle size and surface structure. The application of self-assembly processes usually resulted in low uniformities and few monodisperse particles, while well-structured particles separated from each other are almost impossible to produce by precipitation reactions. In contrast, covalent bonding of precursors would overcome this problem due to the homogeneous distribution of iron in the template. In this work, covalent immobilization of various ferrocene-based precursors to organic particles was used to produce uniform ceramics. The surface

modifications of organic polystyrene-divinylbenzene microparticles (PSDVB) were investigated by attenuated total reflection infrared spectroscopy (ATR-IR), cyclic voltammetry (CV), and thermogravimetric analysis (TGA). The influence of the degree of functionalization as well as the chosen ferrocene precursor (polymer-based or surface monolayer-functionalization) on the morphology and size of the ceramics was investigated with scanning electron microscopy (SEM). The incorporation of oxygen-containing groups into the particles and their influence on the composition of the ceramics was examined by energy-dispersive X-ray (EDS), Raman spectroscopy, and powder X-ray diffraction (PXRD). In addition, cyclic voltammetric studies of the ceramic particles were carried out under different pH values to investigate the electrochemical behavior and addressability.

## Experimental

### Materials

All reagents and solvents were purchased from Sigma-Aldrich, Fisher Scientific, TCI Chemicals, or Alfa Aesar and used as received unless otherwise noted. Polystyrene-divinylbenzene (PSDVB) particles (55 wt% DVB in ethyl vinyl benzene) and strongly hydrophilized polystyrene (PSOH) particles<sup>38</sup> were donated from Metrohm AG. High-purity multi-walled carbon nanotubes (MWCNT, NC7100) were purchased from Nanocyl. *n*-Hexane was dried over *n*-butyl lithium (*n*-BuLi, 1.6 M solution in *n*-hexane) using diphenylhexyl lithium as the indicator and distilled before use. Pyridine was dried over CaH<sub>2</sub> and distilled. 3-Ferrocenyl propylamine was synthesized according to the literature, starting from ferrocenyl carbaldehyde, which was reacted first to 2-cyanovinyl ferrocene.<sup>39</sup> The *Preussmann* test was carried out according to the literature in ethanol<sup>40</sup> and the poly(ferrocenyl methyl methacrylate) functionalized polystyrene-divinylbenzene particles (PSDVB@PFMMA) were synthesized and characterized as described previously.<sup>41</sup>

### Instrumentation

Fourier transformation infrared spectra (FTIR) in an attenuated total reflection mode (ATR) were recorded using a Bruker Alpha II FT-IR spectrometer (Bruker Optics, Ettlingen, Germany) in transmittance. OPUS 8.5 software was used for evaluation and baseline correction. All spectra were normalized between 0 and 1.

Raman spectroscopy was performed on a Renishaw InVia microscope (Wotton-under-Edge, Gloucestershire, United Kingdom) using an excitation laser with a 633 nm wavelength. The samples were deposited on a glass slide, and the measurements were carried out with an exposure time of 30 s and accumulated five times.

Powder X-ray diffraction (PXRD) patterns of the pulverized ceramic samples were recorded at room temperature on a D8-A25-Advance diffractometer from Bruker (Bruker AXS, Karlsruhe, Germany). Bragg–Brentano  $\theta$ – $\theta$  geometry (280 mm radius) with Cu K <sub>$\alpha$</sub>  radiation ( $\lambda = 154.0596$  pm) was used, and a 12  $\mu$ m Ni foil, working as K <sub>$\beta$</sub>  filter, as well as a variable divergence slit, was mounted at the primary beam side. At the

secondary beam side, a LYNXEYE detector with 192 channels was used. The experiments were carried out in a  $2\theta$  range of 7 to 120° with a step size of 0.013° and a total scan time of 2 h. The evaluation was carried out with the Rietveld method<sup>42</sup> by using the Bruker TOPAS 5.0 software. Lattice parameters and the microstructure were refined, while instrument-based line broadening effects and peak shape descriptions were determined empirically according to the fundamental parameters approach<sup>43</sup> after reference scans of LaB<sub>6</sub>, elemental Si NIST 640a, and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supplied by Bruker AXS.

Thermogravimetric analyses were performed on a NETZSCH TGA 209 Libra (Selb, Germany) in an Al crucible for measurements up to 580 °C and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for measurements up to 800 °C. During the measurements, the calculated differential thermal analysis (*c*-DTA) was used to estimate the difference between the calculated temperature signal and the measured signal of the samples.

Elemental analyses for quantification of the oxygen content (CHNO measurements) were carried out at a pyrolysis temperature of 1450 °C with a rapid OXY cube from Elementar (Langensfeld, Germany) after calibration with benzoic acid. The samples were placed in a combustion tube and compressed to exclude air.

Cyclic voltammetry was performed with a BioLogic SP-150 potentiostat (Göttingen, Germany) in a three-electrode configured cell. A platinum wire was used as the counter electrode, and a glassy carbon electrode with an inner diameter of 5 mm was used as the working electrode. The measurements of ferrocene-based precursors and ceramics were carried out in a 0.1 M solution with NaClO<sub>4</sub> as an electrolyte in water and an Ag/AgCl reference electrode (equilibrated in 3 M NaCl). In alkaline solutions, a HgO/Hg electrode (equilibrated in 1 M NaOH) was used as a reference and the measurements were performed in a 1 M solution with NaOH as a supporting electrolyte. The samples were mixed with MWCNTs (ratio 2:1), dispersed in ethanol, and drop-cast on the working electrode. All measurements were carried out with a scan rate of 20 mV s<sup>-1</sup>, calibrated with ferrocene, and evaluated with EC-Lab V11.46.

Scanning electron microscopy (SEM) was carried out on a Zeiss Sigma VP GeminiSEM 500 (Oberkochen, Germany) device using SmartSEM Version 6.07 as software. All samples were mounted on an Al stud using carbon tape and coated with 6 nm platinum using an Automatic Turbo Coater Plasmatool 125 SIN 2020\_131 from Ingenieurbüro Peter Liebscher. Micrograph images were collected with an acceleration voltage of 1 kV in high current mode and a 20 μm aperture using an in-lens detector. Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) was performed using an SE2 detector and an acceleration voltage of 15 kV. The particle size determination was carried out with ImageJ software based on the analysis of 100 particles.

#### Exemplary PSDVB particle oxidation for conversion into PS-oxirane

1 g PSDVB particles were placed in a reaction flask equipped with a KPG stirrer and dispersed in 50 mL DCM (technical grade). After 1 h of swelling, 1.4 g (8.1 mmol) *meta*-chloroperoxy

benzoic acid (*m*CPBA, ≤77%) was added at 0 °C and stirred for an additional hour. The suspension was stirred for 18 h at room temperature before the PS-oxirane particles were washed five times with DCM, water, acetone, and THF, respectively. The particles were dried *in vacuo*.

#### Exemplary surface modification with 3-ferrocenyl propylamine

200 mg PS-oxirane particles were dispersed in acetonitrile (HPLC grade) and stirred for 1 h. The dispersion was cooled to 0 °C and 500 mg of 3-ferrocenyl propylamine (FcPA, 2.1 mmol) was added. After 1 h, the mixture was stirred for 24 h at 60 °C. The particles were washed five times with ethanol and THF, respectively. The PS-ox@Fc particles were dried *in vacuo*. The reaction was also carried out in ethanol as a solvent.

#### Exemplary surface modification with ferrocenyl acid chloride

1 g strongly hydroxylated polystyrene (PSOH) particles were dispersed in 7.5 mL dry pyridine under an argon atmosphere and stirred for 1 h. 240 mg (1.0 mmol) ferrocenyl acid chloride in 2.5 mL dry *n*-hexane was added at 0 °C and stirred for 24 h at room temperature. The orange particles were washed repeatedly five times with *n*-hexane, acetone, ethanol, and THF. The PSOH@Fc particles were dried *in vacuo*.

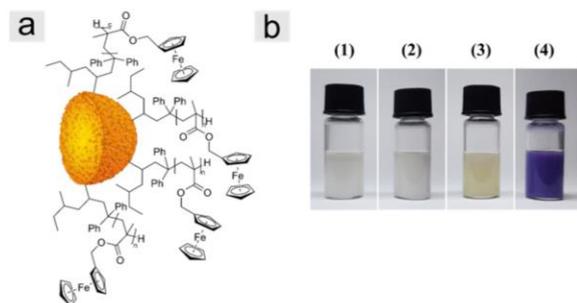
#### Calcination of the precursor PSOH@Fc, PS-ox@Fc and PSDVB@PFMMA

~15 mg precursor particles were placed in an aluminum or Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crucible and heated to 580 °C or 800 °C, respectively. A heating rate of 10 °C min<sup>-1</sup> in synthetic air or nitrogen atmosphere was used with a gas flow set to 20 or 40 mL min<sup>-1</sup>.

## Results and discussion

### Surface modification and polymer precursor

Two different types of particle precursors were investigated for the preparation of iron oxide ceramics. First, we used polymer-functionalized polystyrene particles prepared as described in the literature.<sup>41</sup> The particles in this study were polystyrene-divinylbenzene particles (PSDVB) functionalized by using surface-initiated living anionic polymerization (SI-LAP) of ferrocenyl methyl methacrylate (FMMA) entitled PSDVB@PFMMA particles (Fig. 1a). The PFMMA functionalization was shown at the particles' surface and the particles' interior inside the pores. The exact degrees of functionalization are given in Table S1 (ESI<sup>†</sup>). Second, surface-modified PSDVB particles with a single layer of covalently bonded ferrocene derivatives were used. For this purpose, two synthesis strategies were applied (Fig. 2). PSDVB particles with a high content of available double bonds were epoxidized by using *meta*-chloroperoxy benzoic acid (*m*CPBA) to achieve PS-oxirane particles (Fig. 2a). The epoxide groups obtained were demonstrated by the *Preussmann* test using 4-(4-nitrobenzyl) pyridine (NBP), which reacted in an efficient ring-opening reaction by nucleophilic attack (Fig. S1, ESI<sup>†</sup>) accompanied by a purple coloration of the particles (Fig. 1b).<sup>40,44</sup> Quantification of the epoxide groups was carried



**Fig. 1** (a) Graphical representation of the structure of PSDVB@PFMMA functionalized particles and (b) images of *Preussmann* test results with PS-oxirane01 before and after epoxidation of PSDVB: (1) PSDVB particles in ethanol, (2) PSDVB particles and NBP in ethanol showing no reaction of PSDVB with the *Preussmann* reagent, (3) PS-oxirane particles in ethanol and (4) PS-oxirane particles after reaction with NBP in ethanol showing the positive *Preussmann* test.

out by CHNO element analyses where the oxygen content was found to be between 3 to 5 wt% (Table S2, ESI<sup>†</sup>).

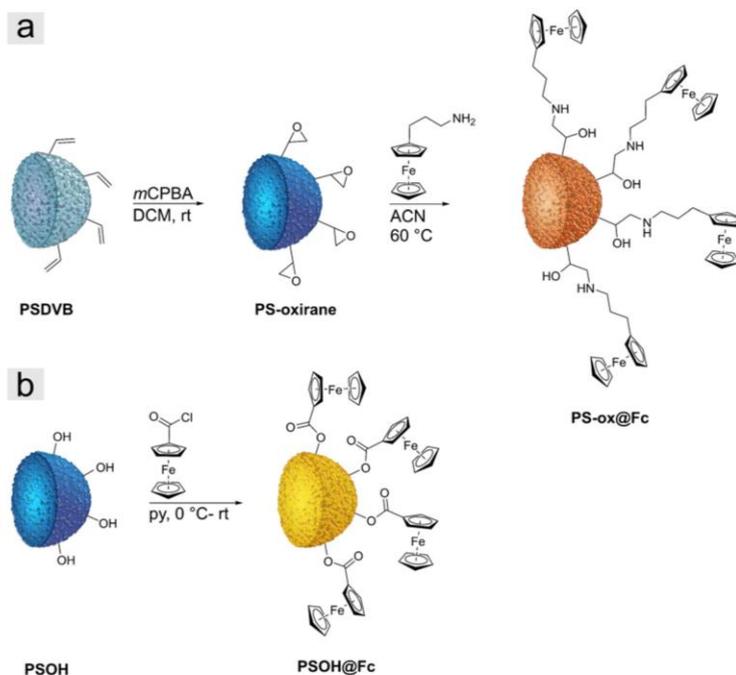
The epoxidized particles were converted using a polymer-analogous reaction at the surface (Fig. 2a). As a ferrocene precursor, 3-ferrocenyl propylamine (FcPA) was synthesized according to the literature.<sup>39</sup> For the investigation of different solvents, acetonitrile (ACN) or ethanol has been proven to be suitable for functionalization (Table 1). In THF, on the other hand, degradation of the particle matrix could be observed, leading to irregular and ill-defined particles (Fig. S2a–d, ESI<sup>†</sup>).

**Table 1** The ratio of ferrocene precursor FcPA or ferrocene acid chloride to particles and solvents of the reaction

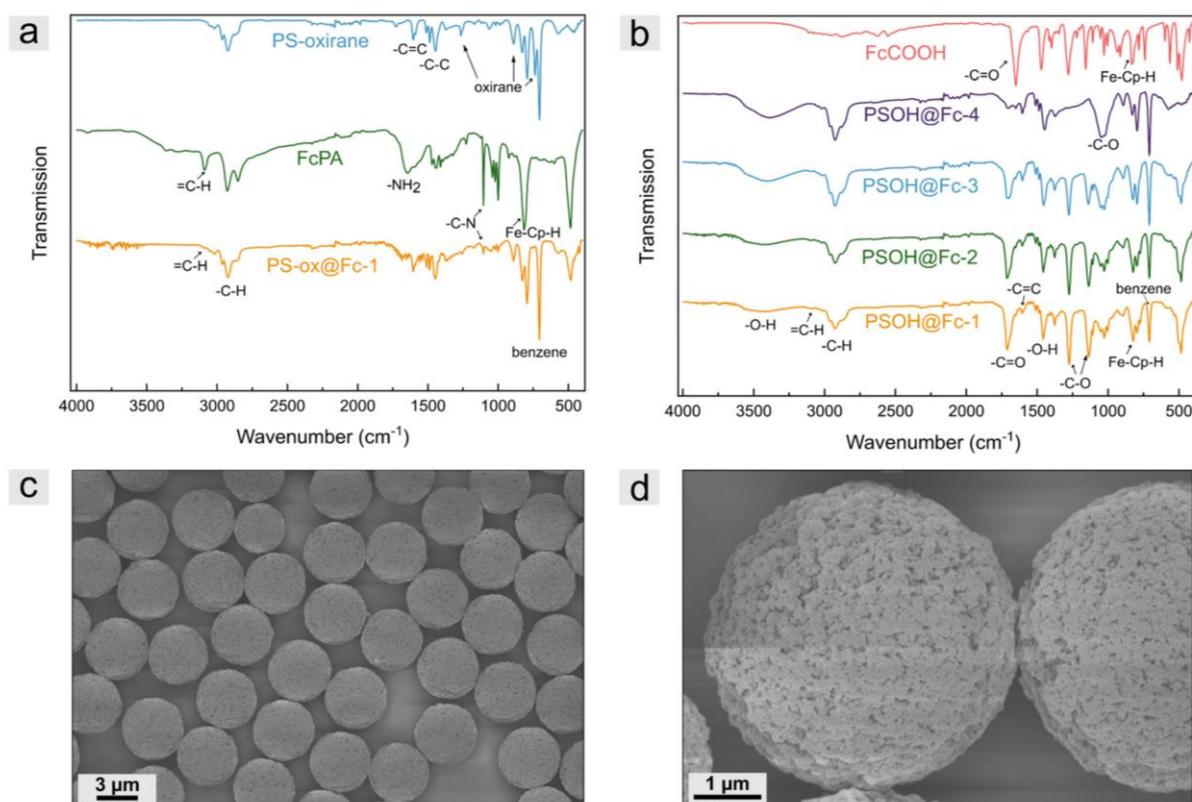
Particle	Ferrocene precursor per particle (mg mg <sup>-1</sup> )	Solvent
PSOH@Fc-1	1.00	Pyridine
PSOH@Fc-2	0.60	Pyridine
PSOH@Fc-3	0.24	Pyridine
PSOH@Fc-4	0.10	Pyridine
PS-ox@Fc-1	1.20	ACN
PS-ox@Fc-2	1.00	EtOH
PS-ox@Fc-3	0.50	EtOH

As an additional ferrocene-modified precursor, highly hydroxylated polystyrene particles (PSOH) were functionalized (Fig. 2b).<sup>38</sup> The PSOH particles were treated with ferrocene acid chloride synthesized according to the literature, starting from ferrocene carboxylic acid and oxalyl chloride (Fig. S3, ESI<sup>†</sup>).<sup>45</sup> In a polymer-analogous nucleophilic substitution in the presence of pyridine, the precursor could be used for particle functionalization. In both synthesis strategies, the degree of functionalization was adjusted and varied by the ratio between ferrocene precursor and particles to investigate the influence on the iron oxide ceramics (Table 1). The PS-ox@Fc-1 and the PSOH@Fc-1, respectively, exhibited the highest ferrocene content, with a decreasing trend until the lowest content of functionalization was reached for PS-ox@Fc-3 and PSOH@Fc-4.

To prove the successful modification of polystyrene-based microparticles, ATR-FTIR spectroscopy measurements were performed. For comparison, measurements of the PS-oxirane



**Fig. 2** Graphical representation of the synthesis of (a) PS-ox@Fc particles starting from PSDVB particles by double bond epoxidation with *mCPBA* and ring-opening reaction with FcPA and (b) PSOH particles with ferrocene acid chloride leading to PSOH@Fc particles.



**Fig. 3** Infrared spectroscopic data of (a) PS-oxirane particles, FcPA, and representative PS-ox@Fc-1 particles and (b) PSOH@Fc particles with different degrees of functionalization and ferrocene carboxylic acid (FcCOOH) for comparison. (c) and (d) Representative scanning electron micrographs of highly functionalized PSOH@Fc-2 particles in different magnifications.

particles, ferrocene precursor FcPA, and modified particles were recorded for the PS-ox@Fc particles. As shown in Fig. 3a, the PS-oxirane particles exhibited the characteristic bands of aliphatic and aromatic  $\text{-C-H}$  stretching vibration of PSDVB at  $3000\text{--}2790\text{ cm}^{-1}$ . The  $\text{-C=C}$  stretching vibration at  $1605\text{ cm}^{-1}$  and the  $\text{-C-C}$  stretching vibration at  $1515\text{--}1415\text{ cm}^{-1}$  were detected. The  $\text{=C-H}$  bending vibration at  $900\text{ cm}^{-1}$  and the ring bending vibrations of substituted benzenes at  $708\text{ cm}^{-1}$  can be observed in all particle samples. Moreover, the characteristic oxirane breathing at  $1267\text{ cm}^{-1}$ , the asymmetrical ring vibration at  $890\text{ cm}^{-1}$ , and the bands at  $744\text{ cm}^{-1}$  can be observed after oxidation with *m*CPBA.<sup>46</sup> The FcPA exhibited the  $\text{-NH}_2$  bending vibrations at  $1647\text{ cm}^{-1}$  and the  $\text{-C-N}$  stretching vibrations at  $1103\text{ cm}^{-1}$  as well as the  $\text{=C-H}$  band of cyclopentadiene (cp) at  $3093\text{ cm}^{-1}$  and the out-of-plane vibration of  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-cp-H}$  at  $821\text{ cm}^{-1}$ .<sup>47</sup> However, the functionalized particles revealed both, the bands of FcPA besides the  $\text{-NH}_2$  band and PSDVB. The oxirane vibrations could not be observed any longer, indicating the successful ring-opening reaction. To verify the functionalization of PSOH particles, the measurements were compared to those of ferrocene carboxylic acid. In addition to the ferrocene bands, the characteristic  $\text{-C=O}$  vibration of the carboxylic acid could be detected at  $1653\text{ cm}^{-1}$ . The expected shift to higher wavenumbers

( $1708\text{ cm}^{-1}$ ) could be observed according to the particles' surface modification. The  $\text{-C-O}$  stretching vibrations could be detected at  $1281\text{ cm}^{-1}$ , and the  $\text{-C-O}$  vibration at  $1156\text{ cm}^{-1}$  of ferrocene carboxylic acid revealed a shift to  $1135\text{ cm}^{-1}$  by the modified particles. Moreover, the  $\text{-C-O}$  stretching vibration of the primary alcohol of the PSOH particles at  $1031\text{ cm}^{-1}$  as well as the  $\text{-O-H}$  band at  $3160\text{--}3640\text{ cm}^{-1}$  significantly decreases after functionalization. As expected, the intensity of the bands strongly correlated with the degree of functionalization. Further, ATR-FTIR spectra of PSDVB@PFMMA particles, different particle batches, and additional magnifications can be found in Fig. S4–S6 (ESI†).

The presence of the redox-responsive ferrocene moieties was also shown by the electrochemical addressability of the ferrocene units (Fig. S7, ESI†). For this purpose, cyclic voltammetry was performed in aqueous media using  $\text{NaClO}_4$  as the electrolyte. The particles were mixed with multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) for a high contact area to a conductive material and drop-coated to a glassy carbon working electrode. Due to the low flexibility of the ferrocene molecules on the surface and thus the low contact ability with the conductive material, only low signal intensities were detected. Nevertheless, the particles of the two functionalization strategies could be electrochemically addressed. Scanning electron microscopy (SEM) measurements

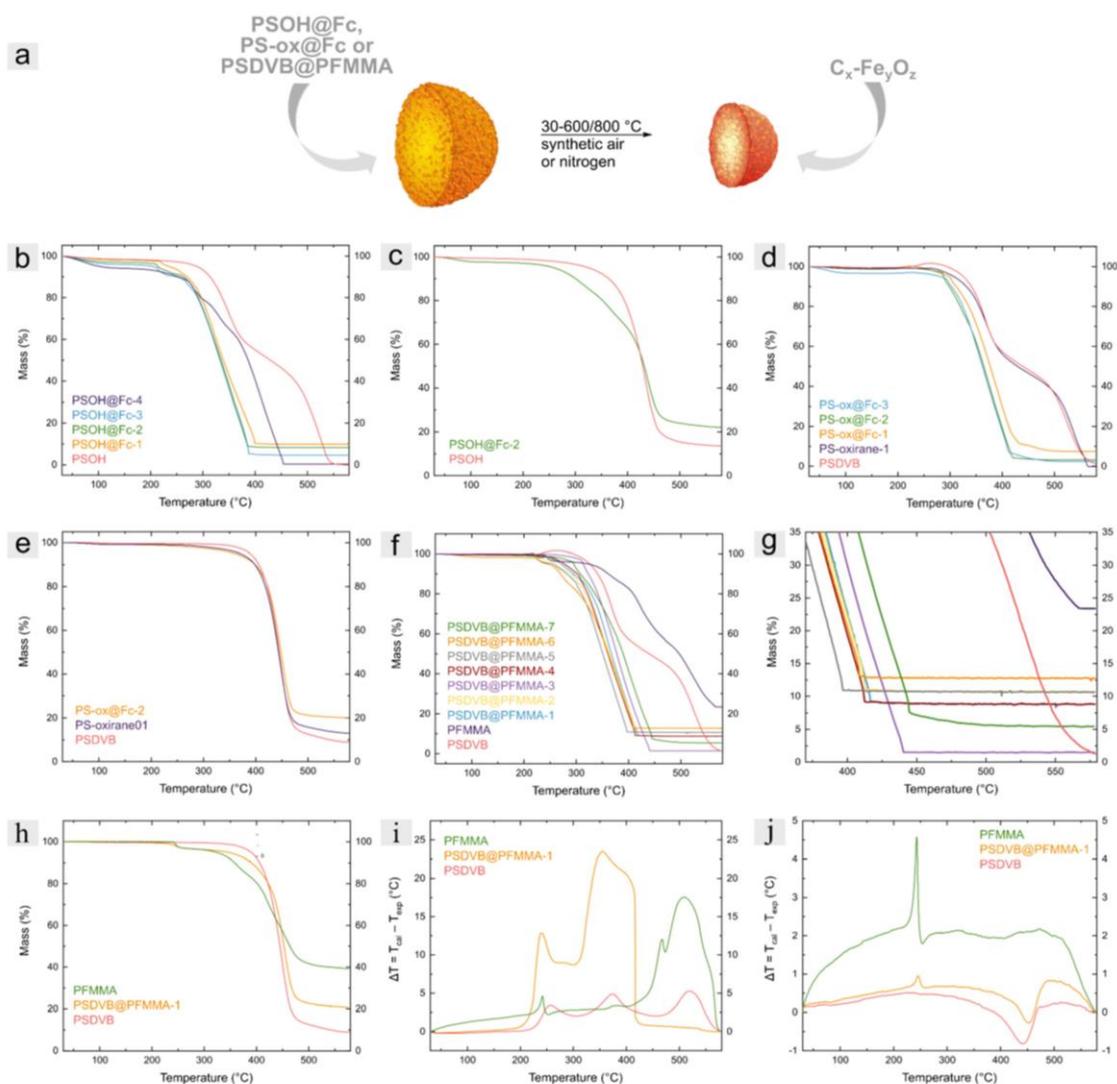
were performed to investigate the particle structure and morphology after functionalization. Fig. 3c and d, for example, depict micrographs of PSOH@Fc-2 particles. Compared to previous studies given in the introduction, by the presented functionalization strategy, no changes in terms of surface morphology or particle structure could be observed, which is a clear advantage compared to other template strategies so far.

### Synthesis of iron oxide ceramics by calcination process of ferrocene-based precursors

The calcination of the different ferrocene-based particles PSOH@Fc, PS-ox@Fc, and PSDVB@PFMMA were investigated under different atmospheric and temperature conditions (Fig. 4a). All particle

samples were investigated after thermal treatment in synthetic air with an oxygen-to-nitrogen ratio of 80 to 20% up to 580 °C. In addition, the influence of the oxygen flow and the temperature was demonstrated with polymer functionalized particles by investigation with higher synthetic air flow (40 compared to 20 mL min<sup>-1</sup>) and at different temperature maxima (580 °C and 800 °C). Furthermore, all three kinds of precursor materials were calcined under inert conditions in a nitrogen atmosphere for comparison and for obtaining other ceramics.

To investigate the influence of the thermal treatment, the mass loss during the reaction was detected using thermogravimetric analysis (TGA; Fig. 4b–h), and the difference between the calculated temperature and the sample temperature was



**Fig. 4** (a) Graphic representation of the synthesis of  $C_x-Fe_yO_z$  ceramic particles beginning with different (poly)ferrocene-functionalized particles. Thermogravimetric analyses of (b) non-functionalized PSOH and PSOH@Fc particles in synthetic air and (c) nitrogen atmosphere, (d) PSDVB, PS-oxirane and PS-ox@Fc particles in synthetic air and (e) nitrogen atmosphere, (f) PSDVB particles, PSDVB@PFMMA particles and PFMMA in synthetic air atmosphere, (g) a partial spectrum of resulting mass (%) and (h) in nitrogen atmosphere conditions. (i) c-DTA data PSDVB particles, PSDVB@PFMMA particles, and PFMMA in synthetic and (j) nitrogen atmosphere.

measured using the calculated differential thermal analysis (c-DTA; Fig. 4i and j). The samples were heated with a heating rate of 10 K min<sup>-1</sup>. For comparison, the non-functionalized particles and the PFMMA homopolymer for PSDVB@PFMMA particles were considered. The ferrocene precursors could not be analyzed without immobilization on the surface due to the sublimation of the ferrocene compounds, leading to a significant error within TGA.

Thermogravimetric analysis of PSOH particles showed a two-step exothermic reaction starting at around 300 °C with a complete mass loss after 560 °C. After the modification process with the different ferrocene-based functionalizations, the onset temperature of PSOH@Fc particles shifted to lower temperatures between 210–225 °C for PSOH@Fc-1 to PSOH@Fc-3 and 258 °C for the less functionalized PSOH@Fc-4. This is attributed to the catalytic activity of iron, which accelerates the degradation of the carbon matrix, especially in the presence of oxygen.<sup>48–50</sup> The catalytic influence of iron could be recognized by a lower offset temperature of the functionalized particles, too. The end of the mass loss was calculated for the PSOH@Fc-1 to PSOH@Fc-3 particles between 387–402 °C while PSOH@Fc-4 revealed an offset by 454 °C. The percentage of iron oxide residue was between 9.9 wt% for PSOH@Fc-1 and 0.4 wt% for PSOH@Fc-4. Because of small mass losses before 200 °C, a corrected value of the effective mass loss between 200 and 580 °C was considered, besides the residual mass (Table 2). The calcination under nitrogen atmosphere was obtained in a single, endothermic step for both functionalized and non-functionalized PSOH particles. Nevertheless, the catalytic activity of iron was observed and the onset temperature was shifted from 375 °C for PSOH particles to 269 °C for PSOH@Fc-2. On the other hand, the catalytic activity was lower due to the lower oxygen content induced only by the oxygen content of the particles. The observations were confirmed by calcining the PS-ox@Fc particles under the nitrogen and oxygen atmosphere. For example, the offset under synthetic air atmosphere was shifted from 564 °C by PS-oxirane to 413–431 °C for the PS-ox@Fc particles. A characteristic signal was observed for the PSDVB particles as an endothermic reaction starting at 220 °C due to oxidation of the double bonds.<sup>41</sup> This double bond oxidation was not observed after epoxidation or functionalization of the particles, verifying again the covalent functionalization. The residue was determined to be between 7.5 wt% for PS-ox@Fc-1 and 2.5 wt% for PS-ox@Fc-3. Under nitrogen atmosphere, the

PS-ox@Fc-2 particles exhibited a residue of 20.1 wt% and an onset temperature of 284 °C compared to 405 °C for PSDVB particles.

For the consideration of the polymer functionalized particles, PFMMA was investigated first. Under a synthetic air atmosphere, PFMMA first revealed an exothermic signal at 240 °C, followed by a multistep degradation ending at 566 °C with a residual mass of 23.4 wt%. The onset temperature was found to be between 220 and 305 °C, with the particles with higher degrees of functionalization exhibiting a similar onset. However, the lower functionalized particles PSDVB@PFMMA-7 revealed an onset at 305 °C. The offset of the polymer functionalized particles could be observed between 395–445 °C compared to the 556 °C for PSDVB particles. In addition, the residues of iron oxides were detected between a minimum of 1.5 wt% for PSDVB@PFMMA-7 (containing 7% PFMMA) and a maximum of 12.8 wt% for PSDVB@PFMMA-6 (containing 51% PFMMA). Furthermore, the calcination process of PFMMA under a nitrogen atmosphere revealed an exothermic reaction at 240 °C followed by material degradation, leading to a residue of 39.2 wt%. However, the functionalized PSDVB@PFMMA-1 particles both revealed the exothermic reaction of PFMMA and the endothermic reaction of the PSDVB particles at about 440–450 °C in a single-step mass loss. The residue reached 20.7 wt% compared to 8.8 wt% under synthetic air due to the higher carbon content. Additionally, an increased oxygen flow from 20 to 40 mL min<sup>-1</sup> as well as a higher end temperature at 800 °C did not lead to a significant change in the residual mass or the calcination process (Table S3, ESI<sup>†</sup>). A similar behavior was observed when the PFMMA-functionalized precursor ceramic was investigated using the PSDVB@PFMMA-1 precursor (Fig. 6 and Fig. S8, ESI<sup>†</sup>). The ceramics under nitrogen exhibited a size of 2.31 ± 0.06 μm and a rougher surface due to higher crystallite density compared to the surface-modified precursor ceramics. The size of the oxide ceramics exhibited 1.63 ± 0.05 μm with a similar surface morphology as the PS-ox@Fc-based materials. This could be attributed to the covalent bonding of the polymer in the precursor particles. In the case that a non-bound polymer was present within the samples, the porosity of the ceramic particles was reduced by a film-forming layer on the surfaces. Moreover, the presence of homopolymer resulted in non-particulate residues (Fig. S9–S11, ESI<sup>†</sup>). For this reason, the particulate and porous form of the ceramics could furthermore confirm the binding of the polymers to the surface.

**Table 2** Comparison of the residual mass and the effective mass loss between 200 °C and 580 °C determined by thermogravimetric investigation under synthetic air<sup>a</sup> and nitrogen<sup>b</sup> atmosphere

Particle	Residual mass (%)	Effective mass loss (%)	Particle	Residual mass (%)	Effective mass loss (%)
PSOH@Fc-1 <sup>a</sup>	9.9	87.7	PSDVB@PFMMA-3 <sup>a</sup>	1.5	98.4
PSOH@Fc-2 <sup>a</sup>	8.3	88.1	PSDVB@PFMMA-4 <sup>a</sup>	8.8	91.1
PSOH@Fc-3 <sup>a</sup>	4.6	90.5	PSDVB@PFMMA-5 <sup>a</sup>	10.6	88.5
PSOH@Fc-4 <sup>a</sup>	0.4	92.9	PSDVB@PFMMA-6 <sup>a</sup>	12.8	85.3
PS-ox@Fc-1 <sup>a</sup>	7.5	92.1	PSDVB@PFMMA-7 <sup>a</sup>	5.4	93.7
PS-ox@Fc-2 <sup>a</sup>	3.3	95.7	PSOH@Fc-2 <sup>b</sup>	22.1	75
PS-ox@Fc-3 <sup>a</sup>	2.5	94.3	PS-ox@Fc-2 <sup>b</sup>	20.1	78.9
PFMMA <sup>a</sup>	23.4	76.1	PFMMA <sup>b</sup>	39.2	60.8
PSDVB@PFMMA-1 <sup>a</sup>	8.8	90.5	PSDVB@PFMMA-1 <sup>b</sup>	20.7	78.7
PSDVB@PFMMA-2 <sup>a</sup>	10.7	89.1			

Regarding the PFMMA content of the precursor, it could be observed that the TGA results led to an underestimation of the ferrocene content due to the sublimation of the ferrocene groups. While the exact determination of the ferrocene content of the PFMMA-based precursor was performed by UV Vis spectroscopy, the determination of the precursor containing OH-groups by this method turned out to be difficult. This was due to the changing refractive index of the particles depending on the OH groups, which complicated the adjustment of an isorefractive medium to prevent the scattering effects of the particles themselves. Nevertheless, using the PFMMA-containing precursors, it was demonstrated that despite underdetermination, the absolute content of ferrocenes (Table S1, ESI<sup>†</sup>) and the residual mass observed *via* TGA (Table 2) correlated.

### Influence of atmospheres during calcination

It is well known that variations in conditions during the calcination process of iron-based precursors affected both the composition and the structure of the ceramics obtained.<sup>25,34,51,52</sup> Scanning electron micrographs were used to provide information about the ceramic particles dependent on calcination conditions within this study. First, the materials based on surface-modified PS-ox@Fc-2 particles were examined (Fig. 5). For both calcination conditions, the high monodisperse properties of the precursors could be maintained. Moreover, strongly uniform ceramics without any defective particles could be observed. In the case of inert calcination conditions, the ceramics revealed  $2.16 \pm 0.05 \mu\text{m}$  size with an almost closed surface structure. Partly, small crystallites could be observed on the surface. In contrast, the surface morphology of the ceramics calcined under synthetic air was shown to be porous. These particles exhibited a

significantly smaller size of  $1.02 \pm 0.03 \mu\text{m}$ . The  $\text{CO}_2$  formed during the decomposition of the organic particle matrix is expected to evaporate out of the particle's interior and thus shape the pore structure in particular. However, in comparison with the literature,<sup>1,2,25</sup> it is evident that the covalent bonding of the ferrocene precursors throughout the polystyrene particle matrix significantly affected the uniformity and the surface structure.

To obtain information about the composition of the particles, energy dispersive X-ray spectroscopy was recorded for PSDVB@PFMMA-1 ceramics (Fig. 7a–c). The iron content of the particles calcined under inert conditions was  $19 \pm 2 \text{ w}\%$  (mean value of 3 measurement results), and thus, significantly lower than under synthetic air with  $36 \pm 3 \text{ w}\%$ . Nevertheless, the oxygen content was low ( $6 \pm 1 \text{ w}\%$ ) and the carbon content was high ( $74 \pm 3 \text{ w}\%$ ). This is due to the carbonization of the organic precursors, which resulted in carbon-embedded iron microparticles. The particles calcined under synthetic air revealed a low carbon content of  $26 \pm 3 \text{ w}\%$  and a high oxygen content ( $36 \pm 1 \text{ w}\%$ ).

Raman and X-ray diffraction (XRD) measurements were carried out to obtain more detailed information regarding the composition of the particles (Fig. 7d and e). The crystallographic data for the refined phases were taken from the Pearson database<sup>53</sup> and the Raman active phonons were attributed according to Chamritski *et al.*<sup>54</sup> The results of the investigated samples are summarized in Table S4 (ESI<sup>†</sup>).

X-ray diffractograms of ceramics synthesized under a nitrogen atmosphere revealed mainly elemental iron (besides amorphous carbon) and low quantities of oxide-containing iron species, according to the literature (Fig. S12, ESI<sup>†</sup>).<sup>25</sup> An exception was the strongly hydrophilized PSOH@Fc particles, which, in addition to carbon, consisted of only 7 wt% elemental iron. Due

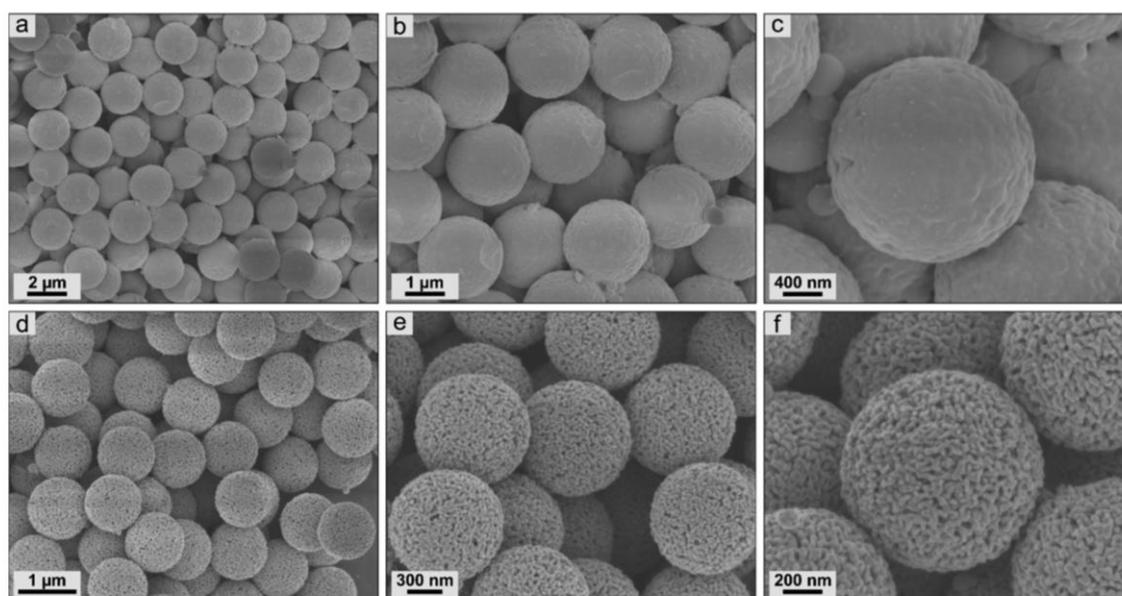


Fig. 5 Scanning electron micrographs of ceramic particles resulting from PS-ox@Fc-2 precursors by synthesis in (a)–(c) nitrogen and (d)–(f) synthetic air.

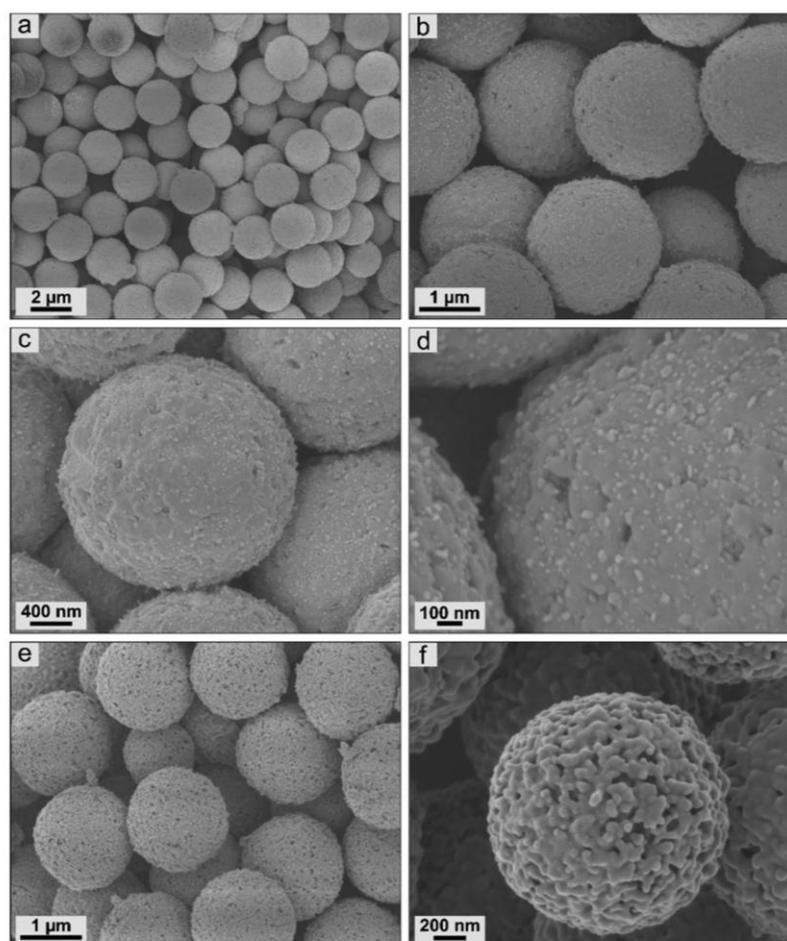


Fig. 6 Scanning electron micrographs of ceramic particles resulting from PSDVB@PFMMA-1 precursors by synthesis in (a)–(d) nitrogen and (e) and (f) synthetic air.

to the high amount of hydroxy groups, 93 wt% of the crystalline iron-based species were  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Raman spectroscopy (Fig. S13, ESI†) showed no active phonon signals of any iron oxides but a high amorphous carbon content. During the carbonization of the iron precursors, small amounts of iron oxides could be formed by the intrinsic oxygen of the particles or the PFMMA polymer. However, these were mainly reduced by the high carbon content:



and



The composition of the ceramics calcined under synthetic air was strongly dependent on the precursor used (Fig. 7d and e). For example, ceramics based on both oxidized particles PS-ox@Fc and PSOH@Fc were composed of pure hematite. Due to the high oxygen content of the materials, which was homogeneously distributed within the precursor particle, the initially formed magnetite was oxidized. A difference between the more hydrophilic PSOH@Fc and

the PS-ox@Fc precursors could not be observed. Note that maghemite ( $\text{Fe}_{2.67}\text{O}_4$ ) and magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) cannot be differentiated in XRD,<sup>25</sup> but by using Raman spectroscopy. Based on Mössbauer spectra in the literature, which allowed the determination based on investigation of the hyperfine structure in similar calcination studies<sup>25</sup> and the Raman spectra performed here, the mass content determination by XRD was related to  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . The ceramics based on polymer precursor PSDVB@PFMMA also consisted of some hematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). The major part of the mixture consisted of maghemite and magnetite, as confirmed by XRD and Raman measurements. The high carbon content of the non-hydrophilized PSDVB particles, in combination with polymer functionalization, led to the formation of maghemite. Simultaneously, the high carbon content could have performed as a reducing agent to reduce significant amounts of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , e.g., as follows:



The distribution of oxygen within the precursor particles was found to have a significant role in the resulting ceramics.

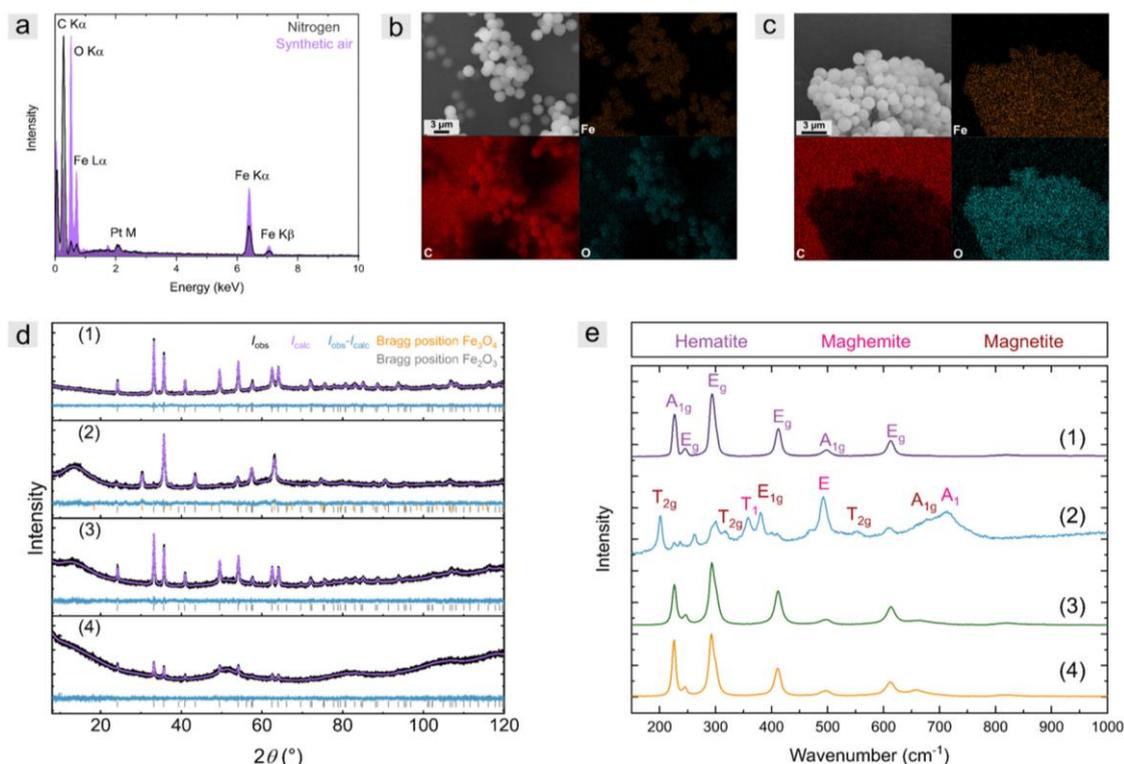


Fig. 7 (a) Representative energy dispersive X-ray spectra of PSDVB@PFMMA-1 based ceramic particles and corresponding mapping images of the ceramic particles synthesized in (b) nitrogen and (c) synthetic air conditions. (d) X-ray diffractogram of calcined (1) PFMMA, (2) PSDVB@PFMMA-1, (3) PSOH@Fc-2, and (4) PS-ox@Fc-2 particles synthesized under synthetic air. (e) Raman spectra of calcined ceramics synthesized under synthetic air.

However, when the synthetic air flow was increased from  $20 \text{ mL min}^{-1}$  to  $40 \text{ mL min}^{-1}$  during calcination, no compositional difference to higher  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  content was observed in Raman spectroscopy (Fig. S14, ESI<sup>†</sup>). Additionally, larger crystallites were observed during calcination under oxygen-rich conditions (Table S4, ESI<sup>†</sup>).

#### Degree of precursor functionalization and morphology

The influence of the different degrees of functionalization of the precursors was investigated by scanning electron microscopy. First, the surface-modified particles were studied for PSOH@Fc1–4 (Fig. 8). It was found that the degree of functionalization of the precursors affects the size of the ceramic particles. A higher degree of functionalization resulted in larger ceramic particles. The correlation between size and degree of functionalization showed a high linearity within the individual functionalization procedures (Fig. 9j and Table S5, ESI<sup>†</sup>). The use of different precursors led to slight deviations regarding the linearity compared to other kinds of precursors, which was due to the different compositions of iron oxides. Overall, this method enables the control of the size of the ceramics, especially by using the same precursor.

For the polymer functionalized precursors, the degree of functionalization also affected the size of the particles (Fig. 9a–i). In addition, a change in the surface morphology could be observed. In addition to the degree of functionalization, this

could be attributed to the polymer structure on the surface. For example, longer polymer chains lead to a more closed surface (Fig. S15, ESI<sup>†</sup>). This enabled targeted adjustment of the size and porosity of the ceramics.

Previous studies have shown that ceramization leads to hollow materials, for example, in cubes or nanoparticles.<sup>1</sup> Our investigations also revealed a hollow structure of the microscale particles. Some broken particles clearly showed a hollow structure (Fig. 10a). Moreover, the hollow particles could be shown particularly distinctly on already defective precursors. As described above, the structure of PS-ox particles was destroyed during the reaction with FcPA in THF (Fig. S2, ESI<sup>†</sup>). Consequently, the resulting ceramics also showed a high percentage of defective particles, where the hollow character of the ceramics can be seen (Fig. 10b and c). This is due to the diffusion of the molecules to the outside during calcination, which is induced by the formed gases during thermal treatment.<sup>1</sup> It can be assumed based on previous studies that solid particles without hollow-structure were formed during calcination under inert conditions. This is due to the absence of diffusion of  $\text{CO}_2$  to the outside during thermal treatment. In particular, the absence of porous structure of the ceramics under inert conditions confirms this assumption further.<sup>55</sup>

For the polymer-functionalized precursor particles, this could also be shown by changing the chain length, and thus,

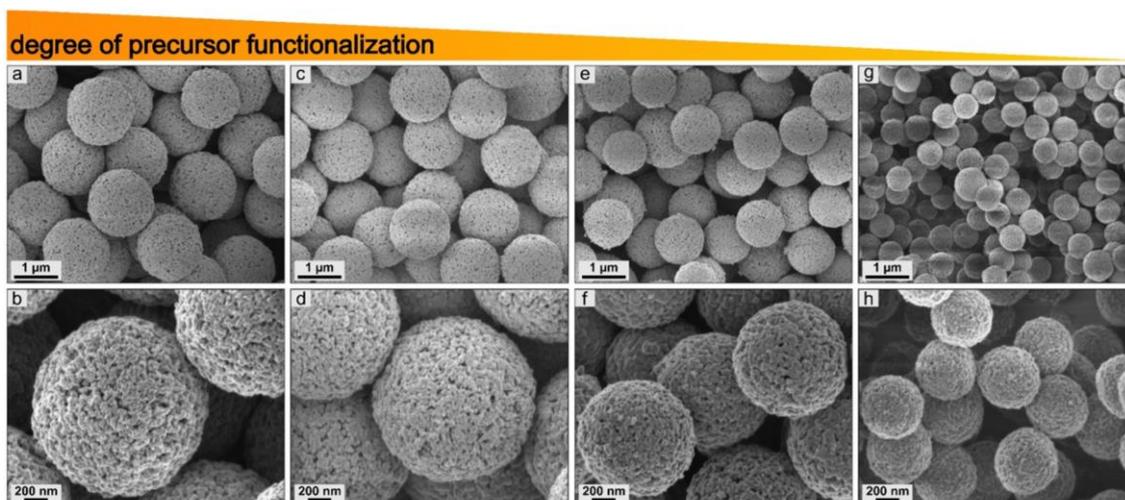


Fig. 8 Scanning electron micrographs of ceramic particles based on PSOH@Fc precursor with different degrees of functionalization: (a) and (b) PSOH@Fc-1, (c) and (d) PSOH@Fc-2, (e) and (f) PSOH@Fc-3, (g) and (h) PSOH@Fc-4.

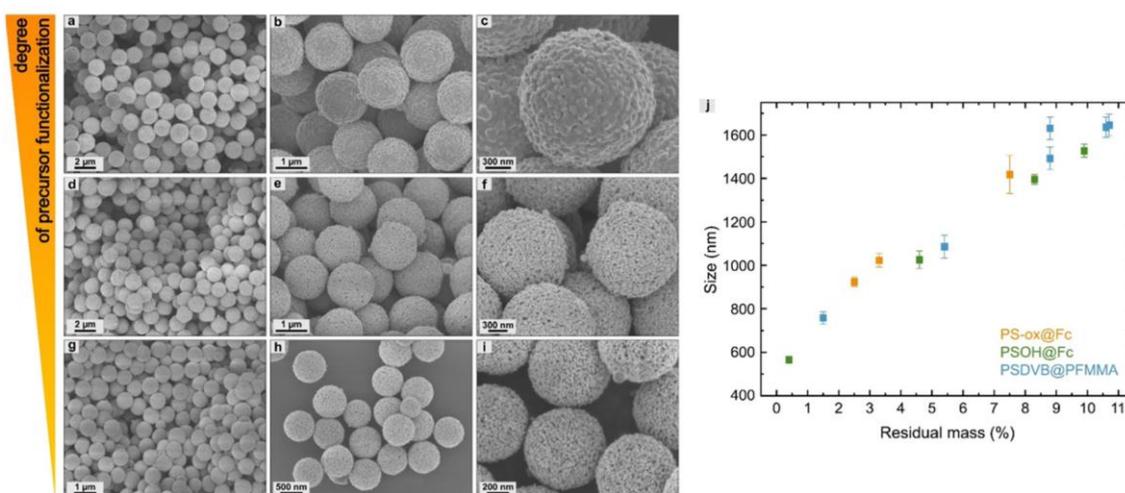


Fig. 9 (a)–(i) Scanning electron micrographs of ceramic particles based on PSDVB@PFMMA precursor with different degrees of functionalization: (a)–(c) PSDVB@PFMMA-3 (residual mass of 1.5%), (d)–(f) PSDVB@PFMMA-4 (residual mass of 8.8%), (g)–(i) PSDVB@PFMMA-2 (residual mass of 10.7%). (j) Overview of resulting particle sizes dependent on the residual mass and the different types of precursors.

the degree of functionalization. While PSDVB@PFMMA-5 contained 39% PFMMA, further monomer addition *via* sequential anionic polymerization yielded longer chains, and thus, a higher degree of functionalization (51% PFMMA).<sup>41</sup> The ceramics exhibited a highly ordered structure at the lower functionalization degree, while the breakdown of the structure occurred at higher PFMMA contents. The surface morphology was significantly denser. The higher degree of functionalization results in the failure to form a sufficient number of pore channels. As a result, the gases formed could not escape without fracturing the particles. This also shows that an excessive degree of functionalization of the precursor is not effective for the preparation of ceramic particles.

### Electrochemical characterization

It is well known that the structural properties of ceramics affect the reaction rate of electrode materials. Cyclic voltammetry measurements were carried out to prove that the synthesized particles are in principle suitable for electrochemical applications. For this purpose, measurements in an alkaline solution (1 M NaOH) were performed in an aqueous solution representing standard conditions where iron-based ceramics are used in electrochemical devices.<sup>56</sup>

Despite multiple electrochemical investigations of the system of iron and iron oxides, the discussed mechanism is often different, but most authors agree with the described evaluation.<sup>20,57–59</sup> The ceramics based on the PSOH@Fc particles synthesized in synthetic

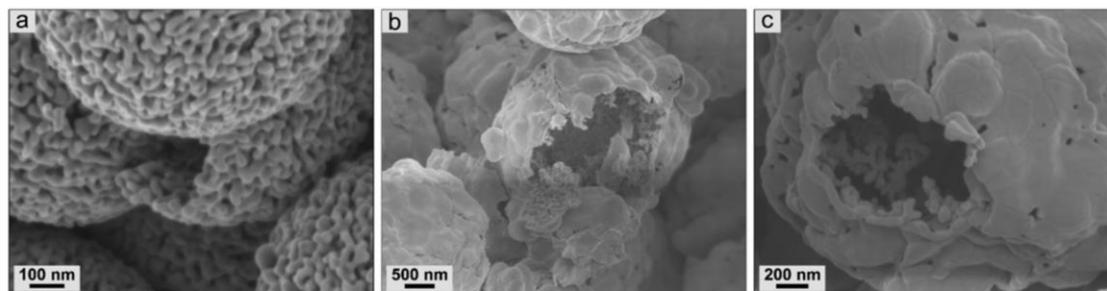


Fig. 10 Scanning electron micrographs proving a hollow structure by (a) broken ceramic particle based on PS-ox@Fc-2 and (b) and (c) broken particles based on PS-ox@Fc-4.

air revealed in the first cycle a broad cathodic signal overlapping of several reduction signals between  $-0.84$  and  $-1.04$  V (vs.  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ), which could be associated with the formation of  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  through different intermediate compounds (Fig. 11a).<sup>58</sup> The following sharp signal at  $-1.48$  V showed the reduction of  $\text{Fe}^{2+}$  to  $\text{Fe}^0$  and was shifted to higher potentials ( $-1.33$  V) in the second cycle. This was due to the formation of a passivation layer during cycling in more positive potentials at high pH values,<sup>60,61</sup> which is of significant importance for the stability of batteries.<sup>62</sup> On the other hand, the formation of the passivation layer led to a decrease in capacitance in the following cycles. After reversing the potential, the anodic signal occurred at  $-0.84$  V in the first cycle and shifted to  $-0.92$  V in the following, associated with the oxidation of  $\text{Fe}^0$  to  $\text{Fe}^{3+}$ .<sup>59</sup> The

oxidation of  $\text{Fe}^0$  to  $\text{Fe}^{2+}$  could not be observed in an alkaline solution but under slightly acidic conditions with  $\text{NaClO}_4$  as a supporting electrolyte (0.1 M in aqueous solution, Fig. 11b). Besides the oxidation to  $\text{Fe}^{2+}$  by  $-0.91$  V, further oxidation of  $\text{Fe}^{2+}$  to  $\text{Fe}^{3+}$  could be detected at 0.21 V. While the oxidation increased with continued cycling, an increase in the reduction signal to  $\text{Fe}^{2+}$  was recorded that could not be observed in the first cycle. The electrochemical investigations of the ceramics obtained from PS-ox@Fc precursors exhibited a similar behavior (Fig. S16a and b, ESI†).

The ceramics based on PSDVB@PFMMA particles containing a lower amount of  $\text{Fe}^{3+}$  showed slight differences (Fig. 11c). The cathodic signals indicating the formation of  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  were found to be weak in the first cycle and significant only from the

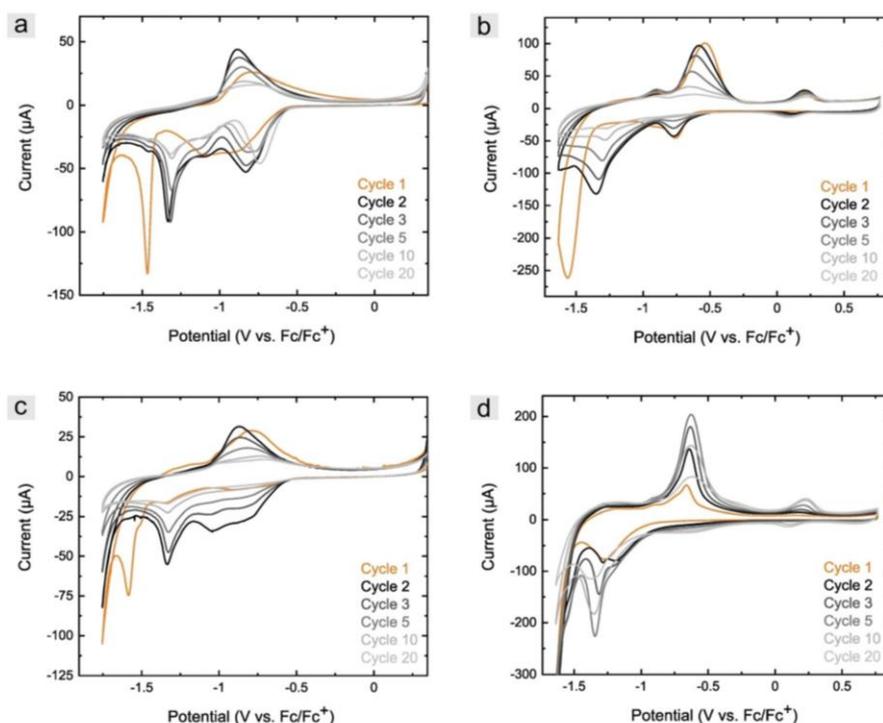


Fig. 11 Cyclic voltammetric investigation of (a) and (b) PSOH@Fc-2 and (c) and (d) PSDVB@PFMMA-1 based ceramics synthesized in synthetic air conditions. The measurements in (a) and (c) were carried out in an alkaline solution (1 M NaOH) and (b) and (d) were measured in 0.1 M  $\text{NaClO}_4$  with a scan rate of  $20 \text{ mV s}^{-1}$ . The 1, 2, 3, 5, 10, and 20 cycles were shown, respectively.

second cycle onwards. Reduction to  $\text{Fe}^0$  was the dominant reaction at  $-1.59$  V in the first cycle and shifted to  $-1.33$  V in the following. In the anodic region, a slight oxidation of  $\text{Fe}^0$  to  $\text{Fe}^{2+}$  was initially observed in the first cycle at  $-1.29$  and  $-1.17$  V, which could not be detected in the following cyclic investigations. The oxidation of  $\text{Fe}^0$  to  $\text{Fe}^{3+}$  at  $-0.78$  V, which initially showed an increase and a shift to  $-0.87$  V and then a decrease in intensity as in all ceramic kinds. Larger differences between the two types of ceramics were particularly evident in the measurements in  $\text{NaClO}_4$  (Fig. 11d). In the first cycle, only a reduction of  $\text{Fe}^{2+}$  to  $\text{Fe}^0$  could be observed at  $-1.28$  V, indicating an absence of formation of the passivation layer. This was confirmed by the lack of reduction in capacitance in the following cycles, where an increase in signal intensity was observed with further cycling. Indeed, this concerns both the reduction to  $\text{Fe}^0$  and the formation of  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  at  $-0.67$  V, which, however, was only slightly detected. The anodic region showed both the formation of  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  ( $-0.90$  V) and  $\text{FeOOH}$  ( $-0.64$  V) increasing initially. The oxidation of  $\text{Fe}^{2+}$  to  $\text{Fe}^{3+}$  was not detectable in the first cycle but also increased at  $0.18$  to  $0.23$  V (at the following cycles) with continued cycling, and in addition, led to the detection of the associated reduction of  $\text{Fe}^{3+}$  to  $\text{Fe}^{2+}$  at  $0.13$  to  $0.10$  V. Cyclic voltammetric measurements of the ceramics calcined under nitrogen atmosphere revealed a low addressability of the iron species (Fig. S16c–e, ESI<sup>†</sup>), which was due to high amorphous carbon content and the closed surface structure. Due to the lack of porous structure, there was no accessibility to the iron-containing species within the particles. Therefore, only the surface crystallites can be addressed to a limited extent. This showed the importance of the structure for electrochemical applicability. Further studies could investigate the material's capacitance in more detail and the influence of the different sizes and structures on electrochemical properties to demonstrate the performance of battery materials.

## Conclusions

In this work, we have presented a universal method for the preparation of iron and iron oxide microparticles with tailored structural morphology, size, and composition. First, PSDVB particles were modified with ferrocene-containing precursors by covalent bonding. In addition, particles with PFMA functionalization were used. Under different calcination conditions, such as gas flow, atmosphere conditions, and temperature, the particles were ceramicized. Starting from identical precursors, this affected the composition in terms of carbon-iron or carbon-iron oxide particles, as described in the literature. The different precursor methods resulted in different iron oxide compositions of hematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) for surface functionalization with hydrophilic groups or maghemite ( $\text{Fe}_{2.67}\text{O}_4$ ) and magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) for polymer-functionalized precursors. Depending on the degree of functionalization of the precursors, the size of the particles could be controlled. The polymer functionalized precursors enabled influence and control over the surface morphology and porosity. High monodispersity and uniformity could be achieved, which can be attributed to the covalent bonding of the

ferrocene molecules compared to the literature. Cyclic voltammetric measurements were able to show the addressability of the ceramics and the importance of the porous structure. The measurements especially of the particles calcined under oxygen atmosphere, demonstrated the suitability of the materials for energy applications.

## Author contributions

M. G. and D. S. conceived the idea, and D. S. performed the experiments and the majority of analyses. O. J. carried out XRD measurements and data acquisition, R. L. carried out TGA, M. G., and D. S. carried out the data interpretations and wrote the manuscript, and D. S., G. K. and M. G. did the manuscript revision. M. G. was in charge of the project administration and supervision.

## Conflicts of interest

The authors declare no competing financial interest.

## Acknowledgements

The authors thank Claudia Fink Straube from the Leibniz Institute for New Materials (INM) for CHNO measurements and Prof. Volker Presser from the INM for the possibility of using SEM and Raman spectroscopy. The authors thank Metrohm AG (Switzerland) for donating the PSDVB and PSOH particles. Instrumentation and technical assistance for this work were provided by the Service Center X-ray Diffraction, with financial support from Saarland University and the German Science Foundation (project number INST 256/349-1)

## Notes and references

- W. Xie, Z. Guo, F. Gao, Q. Gao, D. Wang, B. S. Liaw, Q. Cai, X. Sun, X. Wang and L. Zhao, *Theranostics*, 2018, **8**, 3284–3307.
- K. El-Boubbou, R. Ali, H. Al-Zahrani, T. Trivilegio, A. H. Alanazi, A. L. Khan, M. Boudjelal and A. Alkushi, *Sci. Rep.*, 2019, **9**.
- G. D. Moeser, K. A. Roach, W. H. Green, P. E. Laibinis and T. A. Hatton, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2002, **41**, 4739–4749.
- P. Pageni, P. Yang, M. Bam, T. Zhu, Y. P. Chen, A. W. Decho, M. Nagarkatti and C. Tang, *Biomaterials*, 2018, **178**, 363–372.
- N. Kang, J. H. Park, J. Choi, J. Jin, J. Chun, I. G. Jung, J. Jeong, J.-G. Park, S. M. Lee, H. J. Kim and S. U. Son, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2012, **51**, 6626–6630.
- B. Koo, H. Xiong, M. D. Slater, V. B. Prakapenka, M. Balasubramanian, P. Podsiadlo, C. S. Johnson, T. Rajh and E. V. Shevchenko, *Nano Lett.*, 2012, **12**, 2429–2435.
- S.-H. Yu, D. E. Conte, S. Baek, D.-C. Lee, S.-K. Park, K. J. Lee, Y. Piao, Y.-E. Sung and N. Pinna, *Adv. Funct. Mater.*, 2013, **23**, 4293–4305.
- L. Wang, L. Deligniere, S. Husmann, R. Leiner, C. Bahr, S. Zhang, C. Dun, M. M. Montemore, M. Gallei, J. J. Urban, C. Kim and V. Presser, *Nano Res.*, 2023, **16**, 9352–9363.

- 9 Y. Xia, T. Zhao, X. Zhu, Y. Zhao, H. He, C.-T. Hung, X. Zhang, Y. Chen, X. Tang, J. Wang, W. Li and D. Zhao, *Nat. Commun.*, 2021, **12**.
- 10 S. Arnold, L. Wang and V. Presser, *Small*, 2022, 2107913.
- 11 Z. Qiang, Y.-M. Chen, B. Gurkan, Y. Guo, M. Cakmak, K. A. Cavicchi, Y. Zhu and B. D. Vogt, *Carbon*, 2017, **116**, 286–293.
- 12 Y. S. Choi, W. Choi, W.-S. Yoon and J. M. Kim, *ACS Nano*, 2022, **16**, 631–642.
- 13 Q. Li, C. W. Kartikowati, S. Horie, T. Ogi, T. Iwaki and K. Okuyama, *Sci. Rep.*, 2017, **7**, 9894.
- 14 G. F. Dewald, Z. Liaqat, M. A. Lange, W. Tremel and W. G. Zeier, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2021, **60**, 17952–17956.
- 15 Y. Domi, H. Usui, K. Sugimoto and H. Sakaguchi, *Energy Technol.*, 2019, **7**, 1800946.
- 16 L. Zhang, H. B. Wu and X. W. D. Lou, *Adv. Energy Mater.*, 2014, **4**, 1300958.
- 17 G. Sharma and P. Jeevanandam, *RSC Adv.*, 2013, **3**, 189–200.
- 18 W. Cheng, K. Tang, Y. Qi, J. Sheng and Z. Liu, *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**, 1799.
- 19 B. Banerji, S. K. Pramanik, S. Mandal, N. C. Maiti and K. Chaudhuri, *RSC Adv.*, 2012, **2**, 2493–2497.
- 20 C. Zhang, Z. Chen, H. Wang, Y. Nie and J. Yan, *ACS Appl. Nano Mater.*, 2021, **4**, 8744–8752.
- 21 J. Park, K. An, Y. Hwang, J.-G. Park, H.-J. Noh, J.-Y. Kim, J.-H. Park, N.-M. Hwang and T. Hyeon, *Nat. Mater.*, 2004, **3**, 891–895.
- 22 X. Li, B. Zhang, C. Ju, X. Han, Y. Du and P. Xu, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 12350–12357.
- 23 B. Wang, H. B. Wu, L. Zhang and X. W. D. Lou, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2013, **52**, 4165–4168.
- 24 F.-X. Ma, H. Hu, H. B. Wu, C.-Y. Xu, Z. Xu, L. Zhen and X. W. David Lou, *Adv. Mater.*, 2015, **27**, 4097–4101.
- 25 D. Amara, J. Grinblat and S. Margel, *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**, 1899–1906.
- 26 B. Wang, J. S. Chen, H. B. Wu, Z. Wang and X. W. Lou, *J. Appl. Chem. Sci.*, 2011, **133**, 17146–17148.
- 27 D. Amara and S. Margel, *Nanotechnol. Rev.*, 2013, **2**, 333–357.
- 28 R. Petersen, D. A. Foucher, B.-Z. Tang, A. Lough, N. P. Raju, J. E. Greedan and I. Manners, *Chem. Mater.*, 1995, **7**, 2045–2053.
- 29 K. R. Thomas, A. Ionescu, J. Gwyther, I. Manners, C. H. W. Barnes, U. Steiner and E. Sivaniah, *J. Appl. Phys.*, 2011, **109**, 073904.
- 30 J. Elbert, H. Didzoleit, C. Fasel, E. Ionescu, R. Riedel, B. Stühn and M. Gallei, *Macromol. Rap. Commun.*, 2015, **36**, 597–603.
- 31 M. Mazurowski, M. Gallei, J. Y. Li, H. Didzoleit, B. Stühn and M. Rehahn, *Macromolecules*, 2012, **45**, 8970–8981.
- 32 P. Pageni, P. Yang, Y. P. Chen, Y. Huang, M. Bam, T. Zhu, M. Nagarkatti, B. C. Benicewicz, A. W. Decho and C. Tang, *Biomacromolecules*, 2018, **19**, 417–425.
- 33 P. Yang, P. Pageni, M. A. Rahman, M. Bam, T. Zhu, Y. P. Chen, M. Nagarkatti, A. W. Decho and C. Tang, *Adv. Healthcare Mater.*, 2019, **8**, e1800854.
- 34 D. Scheid, G. Cherkashinin, E. Ionescu and M. Gallei, *Langmuir*, 2014, **30**, 1204–1209.
- 35 D. Scheid, D. Stock, T. Winter, T. Gutmann, C. Dietz and M. Gallei, *J. Mater. Chem. C*, 2016, **4**, 2187–2196.
- 36 J. J. Bowen, S. Mooraj, J. A. Goodman, S. Peng, D. P. Street, B. Roman-Manso, E. C. Davidson, K. L. Martin, L. M. Rueschhoff, S. N. Schiffres, W. Chen, J. A. Lewis and M. B. Dickerson, *Mater. Today*, 2022, **58**, 71–79.
- 37 L. M. Rueschhoff, L. A. Baldwin, R. Wheeler, M. J. Dalton, H. Koerner, J. D. Berrigan, N. M. Bedford, S. Seifert, M. K. Cinibulk and M. B. Dickerson, *ACS Appl. Nano Mater.*, 2018, **2**, 250–257.
- 38 A. Seubert, J. T. R. Aeschlimann and O. Michael, (EP3721998A1), 2020.
- 39 H. Vapnik, J. Elbert and X. Su, *J. Mater. Chem. A*, 2021, **9**, 20068–20077.
- 40 T. Winter, M. Bitsch, F. Müller, S. Voskian, T. A. Hatton, K. Jacobs, V. Presser and M. Gallei, *ACS Appl. Polym. Mater.*, 2021, **3**, 4651–4660.
- 41 D. Schmitt, S. M. Abdel-Hafez, M. Tummeley, V. Schünemann, M. Schneider, V. Presser and M. Gallei, *Macromolecules*, 2023, **56**, 7086–7101.
- 42 H. M. Rietveld, *Acta Crystallogr.*, 1967, **22**, 151–152.
- 43 R. W. Cheary, A. A. Coelho and J. P. Cline, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, 2004, **109**, 1–25.
- 44 S. Mehlhase, C. G. Schäfer, J. Morsbach, L. Schmidt, R. Klein, H. Frey and M. Gallei, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 41348–41352.
- 45 S. Schöttner, R. Hossain, C. Rüttiger and M. Gallei, *Polymers*, 2017, **9**, 491.
- 46 W. A. Patterson, *Anal. Chem.*, 1954, **26**, 823–835.
- 47 J. A. Kramer and D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, 1980, **19**, 3330–3337.
- 48 H. B. Dunford, *Free Radic. Biol. Med.*, 1987, **3**, 405–421.
- 49 J. A. Zazo, A. F. Fraile, A. Rey, A. Bahamonde, J. A. Casas and J. J. Rodriguez, *Catal. Today*, 2009, **143**, 341–346.
- 50 M. Tepluchin, M. Casapu, A. Boubnov, H. Lichtenberg, D. Wang, S. Kureti and J. D. Grunwaldt, *Chem. Cat. Chem.*, 2014, **6**, 1763–1773.
- 51 G. Mera, M. Gallei, S. Bernard and E. Ionescu, *Nanomaterials*, 2015, **5**, 468–540.
- 52 C. Zhou, C. Fasel, R. Ishikawa, M. Gallei, Y. Ikuhara, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe, R. Riedel and E. Ionescu, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2017, **37**, 5193–5203.
- 53 Pearson's Crystal Data: Crystal Structure Database for Inorganic Compounds, 2022/23.
- 54 I. Chamritski and G. Burns, *J. Phy. Chem. B*, 2005, **109**, 4965–4968.
- 55 D. Amara and S. Margel, *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**, 15764–15772.
- 56 A. Accogli, L. Bertoli, G. Panzeri, E. Gibertini, R. Pesce, G. Bussetti and L. Magagnin, *ACS Omega*, 2021, **6**, 26880–26887.
- 57 R. S. Schrebler Guzmán, J. R. Vilche and A. J. Arvia, *Electrochim. Acta*, 1979, **24**, 395–403.
- 58 S. T. Amaral, E. M. A. Martini and I. L. Müller, *Corros. Sci.*, 2001, **43**, 853–879.
- 59 K. Duschek, M. Uhlemann, H. Schlörb, K. Nielsch and K. Leistner, *Electrochem. Commun.*, 2016, **72**, 153–156.
- 60 I. Song, D. Gervasio and J. H. Payer, *J. Appl. Electrochem.*, 1996, **26**, 1045–1052.
- 61 B. Philippe, M. Valvo, F. Lindgren, H. Rensmo and K. Edström, *Chem. Mater.*, 2014, **26**, 5028–5041.
- 62 A. Wang, S. Kadam, H. Li, S. Shi and Y. Qi, *Comput. Mater.*, 2018, **4**, 15.

## 6.3 Die Balance von Hydrophilie und Hydrophobie von *Stimuli*-Responsiven Metallopolymer-dekorierten organischen Partikeln

Diese Arbeit wurde in *ACS Applied Polymer Materials* veröffentlicht:

D. Schmitt, A. Schiesser, M. Gallei\*

The Balance of Hydrophilicity and Hydrophobicity of Stimuli Responsive Metallopolymer-Decorated Organic Particles *ACS Applied Polymer Materials*, **2024**, 6 (5), 2993-3002; DOI: 10.1021/acsapm.4c00060.

Die *Supporting Information* ist elektronisch aufrufbar unter:

<https://doi.org/10.1021/acsapm.4c00060>

Verwendet mit Genehmigung aus Ref. <sup>[535]</sup> Copyright © 2024, *American Chemical Society*.

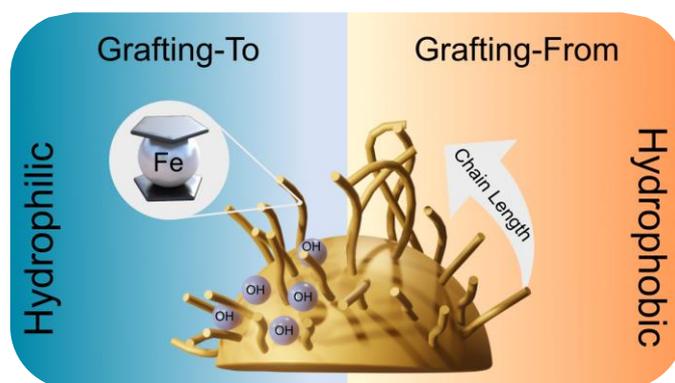
Der Eigenanteil dieser Arbeit beträgt 75 %.

Erläuterung der Beiträge der Mitautor\*innen:

Deborah Schmitt:	Konzeptentwicklung, Synthese, Methodik, Analytik, Visualisierung, Verfassen und Überarbeiten der Publikation
Alexander Schiesser	Methodik, Analytik, Überarbeiten der Publikation
Markus Gallei:	Projektleitung und Finanzierung, Konzeptentwicklung, Supervision, Visualisierung, Verfassen und Überarbeiten der Publikation

Die Bedeutung des gezielten Designs von Polymeren auf Oberflächen konnte bereits in den theoretischen Grundlagen dargelegt und in den vorangegangenen Publikationen angedeutet werden. In dieser Veröffentlichung wurde eine zielgerichtete molekulare Gestaltung der Oberfläche eingeführt, welche die Untersuchung des Einflusses der Kettenlänge immobilisierter Redoxpolymere und der Hydrophilie auf die elektrochemische Adressierbarkeit erlaubte. Vor dem Hintergrund, dass PVFc-Moleküle im Vergleich zu anderen Ferrocenpolymeren einen ausgeprägteren hydrophoben Charakter besitzen, wurde VFc als Monomer verwendet. Die Funktionalisierung der Partikel wurde mit Hilfe der *Grafting-To*- und der *Grafting-From*-Strategie realisiert. Für die Evaluierung der Syntheseparameter der *Grafting-To*-Methode wurde anfänglich eine Endfunktionalisierung von PVFc in Lösung betrachtet, bei der die aktiven Polymerketten einer Reaktion mit Propylenoxid (PO) unterzogen wurden. Die ermittelten Syntheseparameter gewährten eine erfolgreiche Modifizierung mit PO bei  $-15\text{ °C}$  bis Raumtemperatur in Abwesenheit von Lithiumchlorid. Durch die Kombination mehrerer analytischer Techniken wie spektroskopischen Methoden,

Größenausschlusschromatographie (SEC, *Size Exclusion Chromatography*) und Matrix-unterstützter Laser-Desorption/Ionisation Flugzeit Massenspektrometrie (engl. *Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Coupled to Time-of-Flight*, MALDI-ToF MS) konnte eine Endfunktionalisierung belegt werden. Aus diesem Grund wurden die ermittelten Synthesebedingungen für die *Grafting-To*-Strategie herangezogen, für die epoxidierte PSDVB-Partikel azeotrop aufgereinigt und anschließend mit PVFc zur Reaktion gebracht wurden. Die ringöffnende Reaktion ermöglichte die Inkorporation von Hydroxygruppen an der Oberfläche, wodurch die Hydrophilie der Materialien erhöht wurde. Zwei kurzkettige PVFc-Ansätze konnten durch diesen Syntheseweg auf der Oberfläche verankert werden. Im Gegensatz dazu wurde VFc mittels SI-LAP in Form einer *Grafting-From*-Reaktion von der Oberfläche ausgehend polymerisiert. Die Aktivierungsbedingungen für die PSDVB-Partikel konnten in Anlehnung an die Ergebnisse der vorangestellten Publikation angewendet werden, wobei eine Anpassung der Polymerisationsbedingungen und Komponenten den Zugang zur erstmaligen *Grafting-From*-Reaktion von VFc ebnete. Dies zeigte eindrucksvoll die Effizienz und Leistungsfähigkeit der SI-LAP als Funktionalisierungsmethode und erweiterte die Bandbreite an zugänglichen Monomeren weiter. Vor diesem Hintergrund konnten mit der SI-LAP fünf unterschiedliche Kettenlängen der PVFc bei gleichbleibender Pfropfdichte auf der Oberfläche generiert werden. Der ausführlichen Charakterisierung der Partikel folgten cyclovoltammetrische Messungen, die mit steigender Kettenlänge auch eine verbesserte Detektion des Signals aufzeigten. Ein bedeutender Effekt zeigte sich durch die Verwendung der hydrophilen Partikel. Die Hydroxygruppen gestatteten eine verbesserte Adressierbarkeit der Ferroceneinheiten, wodurch ausgeprägtere Signale mit höherem reversiblen Charakter im Vergleich zu den hydrophoben Materialien mit nahezu gleichem Ferrocengehalt beobachtet werden konnten. Zusätzlich wurde bei den Messungen der hydrophilen Partikel das kapazitive Signal der additiven Kohlenstoffnanoröhrchen nahezu vollständig unterdrückt, was im Falle der hydrophoben Materialien nicht möglich war.



**Abbildung 42:** Table of Content-Grafik zur Balance von Hydrophilie und Hydrophobie von Stimuli-responsiven Metallopolymerdekorierten organischen Partikel. Die Abbildung wurde mit Genehmigung der *American Chemical Society* (Copyright © 2024) übernommen.<sup>[535]</sup>

Zusammengefasst demonstrierte diese Studie einerseits verschiedene Möglichkeiten der Oberflächenmodifikation mit PVFc, vergleicht die Strategien *Grafting-From* und *Grafting-To* und ebnet den Weg für hochkapazitive PVFc-Funktionalisierungen. Andererseits wurde die Signifikanz der molekularen Maßschneidung Redox-responsiver Materialien verdeutlicht, die für eine Vielzahl an Anwendungen von großer Relevanz sind.

# Balance of Hydrophilicity and Hydrophobicity of Stimuli-Responsive Metallopolymer-Decorated Organic Particles

Deborah Schmitt, Alexander Schiesser, and Markus Gallei\*

Cite This: *ACS Appl. Polym. Mater.* 2024, 6, 2993–3002

Read Online

ACCESS |

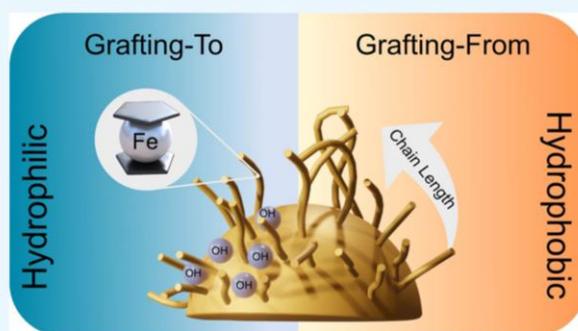
Metrics &amp; More

Article Recommendations

Supporting Information

**ABSTRACT:** The controlled design of surfaces through functionalization enables a tailored design of material properties. Especially stimuli-responsive polymers are of significant interest in preparing so-called “smart surfaces”. The living anionic polymerization offers the possibility of modifying surfaces through a grafting-from or grafting-to strategy. This study applied both synthesis strategies to functionalize porous polystyrene-based microparticles with the redox-responsive poly(vinyl ferrocene). The living character of the polymerization enabled the preparation of polymers with various chain lengths, and the application of both grafting strategies led to particles of different hydrophilicity. The synthesis and resulting particles were investigated and characterized by infrared spectroscopy, size-exclusion chromatography, scanning electron microscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy, and thermogravimetric analyses. The influence of the molecular polymer brush structure with different chain lengths and hydrophilicity on the electrochemical addressability of the functionalized polystyrene particles was demonstrated by cyclic voltammetry measurements. The results of this study revealed fundamental characteristics of surface-immobilized ferrocene polymers, which are of interest for the design of electrochemically responsive materials for sensing and (selective) separation applications.

**KEYWORDS:** anionic polymerization, grafting, polymer brush, stimuli-responsive polymers, hydrophilization



## INTRODUCTION

In the recent past, redox-responsive polymers have attracted enormous attention due to their ability to change properties by an external trigger. In particular, ferrocene-containing metallopolymers became the focus of research because they exhibit a fast and reversible transition between  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  by the addition of redox reagents or application of an electrical potential.<sup>1,2</sup> The switching process of ferrocene to ferrocenium leads to the formation of a hydrophilic polyelectrolyte, which permits a broad range of applications.<sup>3,4</sup> For example, Borchers et al. used a ferrocene-containing methacrylamide copolymer as a temperature-stable electrolyte in redox flow batteries and achieved a Coulombic efficiency of 99.8% over 100 cycles.<sup>5</sup> The hydrophobic properties of the ferrocene moiety in the neutral state could be overcome by the copolymerization of a water-soluble polymer. In addition to batteries, polymers with incorporated ferrocene units are gaining interest in ion exchange applications. Su et al. reversibly adsorbed organic anions with distinct functional acid groups, and they demonstrated the influence of the structural design on the selectivity of the ion exchange process.<sup>6</sup> Besides the electronic properties next to the ferrocene moieties, the influence of the hydrophobic character on the selectivity has also been demonstrated.<sup>7</sup> Recently, it was proven that ferrocene-

containing polymers have high selectivity and sorption capacity for perfluorinated alkyl substances, making this class of materials a promising solution for global challenges.<sup>8</sup> However, a major disadvantage within these applications involves the leaching of the polymer from the electronic devices and the resulting limited long-term stability. To overcome this issue, the polymers can be covalently immobilized on surfaces.<sup>9–11</sup> The most frequently applied methods for covalent fixation of polymers at surfaces are generally grafting-to and grafting-from methods.<sup>12–14</sup> For the grafting-to method, the polymers are first synthesized and subsequently anchored to the surface. This method provides the advantage that the polymers could be characterized, with regard to their constitution, molecular weight, and molar mass distribution. Thus, for example, poly(vinyl ferrocene) (PVFc) was anchored on porous thin films to achieve ion-selective permeability.<sup>15</sup> In general, PVFc is distinguished by its outstanding mechanical and pH stability

Received: January 5, 2024  
Revised: February 8, 2024  
Accepted: February 9, 2024  
Published: February 27, 2024



and rapid and highly reversible electrochemical switching capability. Gold nanoparticles were functionalized by the grafting-to approach using metallocene polymers to obtain antibacterial materials.<sup>16</sup> In addition, different ferrocene-containing polymers in the main or side chain of the polymer were immobilized on gold surfaces to investigate reversible electrochemical switching capability in organic media.<sup>17</sup> However, the maximal degree of functionalization using the grafting-to method is limited by the steric hindrance of the polymers at the surfaces, which is why grafting-from represents a more suitable alternative in many cases. The major advantage lies in the high grafting densities and therefore high degrees of functionalization, which can be achieved. In addition, homogeneous surface functionalization can be obtained. For this purpose, the initiator for polymerization has to be covalently attached to the surface and polymerization is initiated directly from the surface.<sup>18</sup> For example, silica nanoparticles were modified with cobaltocene-containing polymers using surface-initiated reversible chain transfer polymerization, which were subsequently used in antimicrobial applications.<sup>19</sup> Moreover, organic methacrylate-based nanoparticles were modified with a cobaltocene-containing polymer to achieve electrochemical-responsive material.<sup>20</sup> Functionalization with poly(2-(methacryloyloxy)ethyl ferrocene carboxylate) on polystyrene nanoparticles was accomplished by surface-initiated atom transfer radical polymerization (SI-ATRP).<sup>21</sup> This enabled a tailored design of the polymer chain length and controllable swelling behavior of the materials during the switching of ferrocene to ferrocenium. Furthermore, Gan et al. utilized the SI-ATRP for grafting-from syntheses of various ferrocene-based methacrylates having different side chain lengths.<sup>22</sup> Thus, the effect of packing density on the macroscopic properties of the materials was studied. In the field of surface-anchored polymers, it is well-known that the molecular design of the polymer brushes significantly affected the physicochemical properties of the resulting materials, i.e., its stimuli-responsive features.<sup>23,24</sup> This is strongly influenced by the brush structure and surface architecture.<sup>25,26</sup> The preparation of well-defined brushes can be accomplished by using controlled or living polymerization strategies, whereas controlled radical polymerization techniques based on reversible radical deactivation reactions like ATRP or RAFT represent the most common methods for grafting-from syntheses.<sup>18</sup> However, not all monomers are suitable for radical polymerization, especially when they are capable of reacting with free radicals. For instance, by considering vinyl ferrocene (VFc), an intramolecular single electron transfer from the iron of ferrocene to the active chain end can be obtained by the radical polymerization process.<sup>27,28</sup> This leads to termination of the reaction and inhibits the synthesis of higher molecular weight PVFc. For this reason, VFc has typically been polymerized by utilizing living anionic polymerization (LAP). However, this method has been less studied on surfaces due to high purity requirements both for substrates and the required reagents.<sup>29</sup> In 1999, SI-LAP of styrene was described by Jordan et al.<sup>30</sup> The Advincula Group reported on such approaches with more common monomers such as styrene or methyl methacrylate.<sup>31–33</sup> Previous studies in our group investigated the use of functional polymers and demonstrated the anchoring of both, main chain poly(ferrocenyl silane)<sup>34</sup> and side-chain poly(ferrocenyl methyl methacrylate).<sup>9</sup>

In this work, we report the grafting-to- and grafting-from synthesis of VFc on porous polystyrene microparticles. First, we investigated the end-capping reaction of PVFc with propylene oxide as a model reaction for the intended grafting-to synthesis. Obtained polymers were investigated by using nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR), attenuated total reflection infrared spectroscopy (ATR-IR), size exclusion chromatography (SEC), and MALDI/ToF mass spectrometry. Subsequently, we transferred insights for this molecular model system to the grafting strategy for the functionalization of organic microparticles. The synthesis of PVFc precursors by LAP enabled different polymer chain lengths for immobilization on the particle surfaces. To the best of our knowledge, no grafting-from synthesis by using VFc was described in the literature before, which would enable a tailored design of stable PVFc-containing surfaces. The resulting particles were investigated by IR spectroscopy, thermogravimetric analysis (TGA), scanning electron microscopy (SEM), and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS). In addition, cyclic voltammetry (CV) investigations of the different particles were carried out to study the influence of hydrophilicity and chain length on electrochemical addressability, paving the way for electrochemical sensing and separation materials.

## EXPERIMENTAL SECTION

**Materials.** All reagents and solvents were purchased from Sigma-Aldrich, Alfa Aesar, TCI Chemicals, or Fisher Scientific and used as received, unless otherwise noted. Polystyrene-divinylbenzene (PSDVB) particles (55 wt % DVB in ethyl vinylbenzene) were donated from Metrohm AG (Switzerland) and multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs, NC7100, high purity) were purchased from Nanocyl. The purification and drying process of tetrahydrofuran (THF), diphenylethylene, methanol, and LiCl was carried out as described earlier.<sup>9</sup> Propylene oxide was stirred over CaH<sub>2</sub> at 0 °C, distilled over *n*-BuLi, and then distilled a second time. PS-oxirane particles<sup>35</sup> and VFc monomer<sup>36</sup> were synthesized and purified according to the literature. All described syntheses were carried out in a nitrogen atmosphere in a Braun UNILabplus eco glovebox equipped with a Julabo FP89 cryostat.

**Instrumentation.** <sup>1</sup>H NMR was performed with a Bruker AVANCE II spectrometer with 500 MHz in CDCl<sub>3</sub> by 256 scans (model polymer) or 128 scans (determination of conversions). All spectra were referenced to the residual solvent signal<sup>37</sup> and evaluated with MestReNova. ATR-IR spectra were recorded employing a Bruker Alpha II FTIR spectrometer in transmittance and evaluated and baseline corrected with OPUS 8.5. All spectra were normalized between 0 and 1. TGA was carried out on a NETZSCH TGA 209 Libra instrument in an Al crucible under synthetic air (80/20 of N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>). The measurements were performed in the temperature range 30–580 °C with a heating rate of 10 K min<sup>-1</sup>. SEC was performed employing an Agilent Technologies Infinity II with a flow rate of 1 mL min<sup>-1</sup> on a SDV column set (SDV 10<sup>3</sup> Å, SDV 10<sup>5</sup> Å, SDV 10 Å, 5 μm) from polymer standard service (PSS). For calibration, PS standards were used and PSS WinGPC UniChrom V 8.31 was utilized for evaluation. MALDI-ToF MS was carried out on a Bruker Autoflex speed in positive reflection mode using a DCTB matrix and AgTFA salt in dried droplet preparation. Contact angle measurements were carried out using a 25 μL Hamilton syringe on a xyz custom positioning table, and the photographs were recorded with a Nikon D54000 and a digiCamControl 2.1.2.0. ImageJ was used for the evaluation of the contact angles. All samples were measured at three different wafer positions. For ultrasonic treatment, an ultrasonic device Elmasonic P (Elma Schmidbauer GmbH), and an ultrasonic processor UP100H (Hielscher Ultrasound Technology) were used. SEM was performed on a Zeiss Sigma VP device (GeminiSEM 500) using SmartSEM 6.07 as software. The samples were prepared on an

aluminum stud using carbon tape or a copper grid. All samples were coated with ~6 nm platinum by an Automatic Turbo Coater Plasmatool 125 SIN 2020\_131 from Ingenieurbüro Peter Liebscher. The micrograph images were collected using an in-lens detector with an acceleration voltage of 1 kV in high current mode with a 20  $\mu\text{m}$  aperture. EDS spectra were recorded by using a SE2 detector and an acceleration voltage of 10–15 kV. CV was conducted with a Biologic SP-150 as the potentiostat and evaluated with EC-Lab V11.46.

**Exemplary Synthesis of Model Polymer PVFc-OH.** In an ampule, 1500 mg (7.07 mmol) of VFc was dissolved in ~30 mL of dried and freshly distilled THF. The solution was cooled to  $-15\text{ }^\circ\text{C}$  and initiated by a quick addition of 750  $\mu\text{L}$  of *n*-BuLi (1.20 mmol, 1.6 M solution in hexane). The mixture was stirred for 3 h and 1 mL was taken for analytical measurements. The reaction solution was warmed up to room temperature, and 4.20 mL (60.02 mmol) of PO was added quickly. The mixture was stirred for 18 h and quenched with a small excess of MeOH. The polymer was poured into a 10-fold excess of MeOH, filtrated, washed, and dried in vacuo.

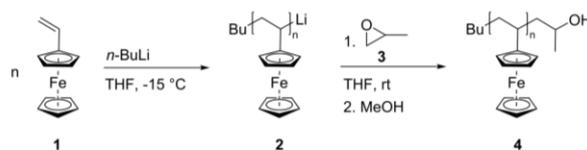
**Exemplary Synthesis of PS-ox@PFVc.** 1200 mg PS-oxirane particles (1200 mg) were dried in a high vacuum of  $10^{-3}$  mbar and afterward washed with 50 mL of dried THF in multiple steps. The purified particles were dispersed in ~5 mL dried THF and stirred with a KPG stirrer for 2 h to ensure swelling of the particles. In a second ampule, 2200 mg (10.37 mmol) of VFc was dissolved in ~30 mL of dried THF and cooled to  $-15\text{ }^\circ\text{C}$ . The initiation was carried out by a quick addition of 550  $\mu\text{L}$  of *n*-BuLi (0.88 mmol, 1.6 M solution in hexane), and the solution was stirred for 4 h. After taking 1 mL solution for analytical measurements, the solution was warmed to room temperature and added to the particle dispersion. The mixture was stirred for further 18 h and terminated with MeOH. The particles were washed multiple times with THF, MeOH, water, acetone, and dried in vacuo.

**Synthesis of PSDVB@PFVc.** 2300 mg of PSDVB particles were dispersed in dried THF and purified by repeated azeotropic distillation. The particle dispersion (~35 mL THF) was transferred in a reaction flask equipped with a KPG stirrer inside a glovebox and cooled to  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ . The particles were titrated, and the double bonds were activated with 200  $\mu\text{L}$  (0.26 mmol, 1.3 M solution in hexane) *s*-BuLi. After 30 min of stirring, the dispersion was warmed to room temperature and stirred for a further 2.5 h. In a second reaction flask, 400 mg (9.43 mmol) LiCl was solved in dried THF, titrated with *s*-BuLi, and stirred for 2.5 h at room temperature. 4.00 g (18.87 mmol) VFc were dissolved in the LiCl-containing THF solution and cooled to  $-12\text{ }^\circ\text{C}$ . The particle dispersion was cooled to  $-12\text{ }^\circ\text{C}$ , too, and the polymerization was started by adding the monomer solution. The samples of PSDVB@PVFc-5, -4, -3, and -2 were taken after 10 min, 1, 3, and 21 h, respectively, and treated with an excess of MeOH. The reaction was stirred for 3 days and terminated with MeOH (PSDVB@PVFc-1). The conversion was determined using  $^1\text{H}$  NMR by determining the monomer to THF ratio. All particle samples were washed multiple times with THF, toluene, water, MeOH, and acetone and dried in vacuo.

**Electrochemical Measurement.** A stock dispersion of 50 mg of MWCNTs in 5 mL of acetonitrile was prepared by a 30 min dispersion process using ultrasonic treatment. Two milligrams of the respective particles were dispersed in acetonitrile and mixed with the MWCNT dispersion in a ratio of 10/1. One dispersion droplet was deposited on a glassy carbon working electrode (5 mm inner diameter) and dried by solvent evaporation. All measurements were carried out with  $\text{NaClO}_4$  as an electrolyte in water (0.1 M) by applying a scan rate of  $10\text{ mV s}^{-1}$ . The measurements were performed with a three-electrode configuration with a Ag/AgCl reference electrode (equilibrated in 3 M NaCl) and a Pt-wire as the counter electrode. Ferrocene was used as a calibration reagent.

## RESULTS AND DISCUSSION

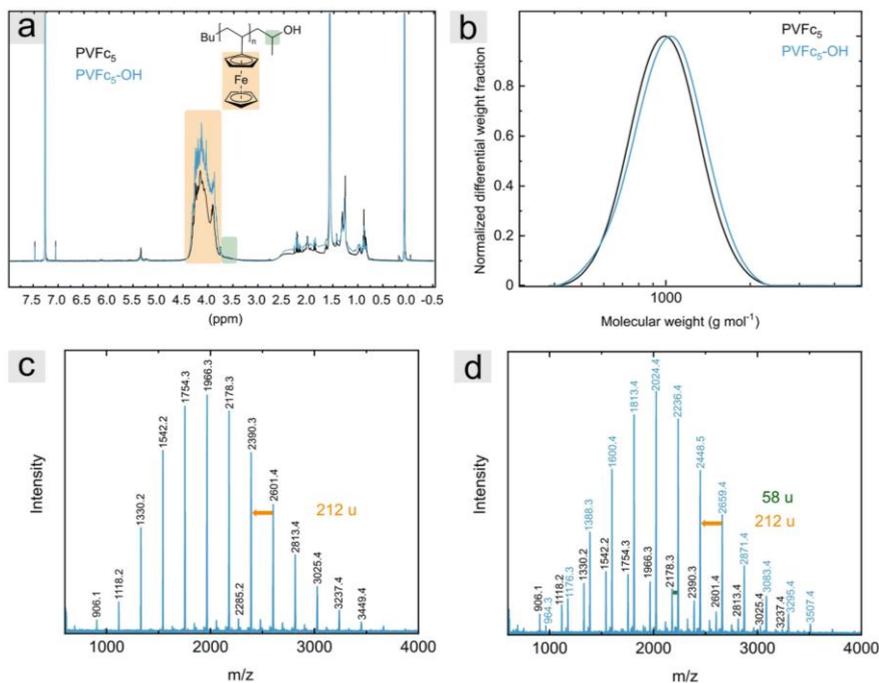
**Synthesis of Model Polymer.** PVFc model oligomers were prepared by LAP and end-capped with propylene oxide (Figure 1). This enables insights into the efficient coupling of



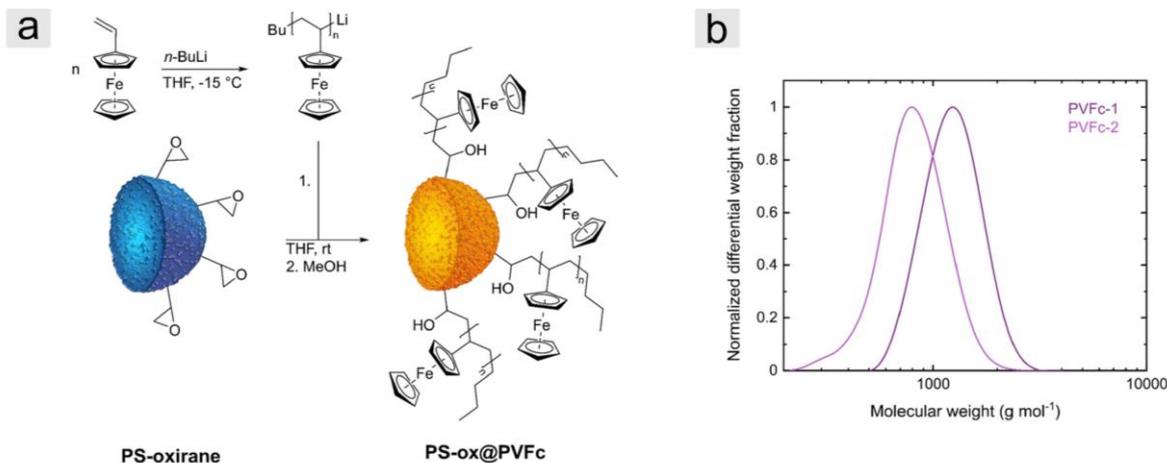
**Figure 1.** Anionic polymerization of vinyl ferrocene (VFc) **1** in THF initiated with *n*-butyllithium (*n*-BuLi) and the end-capping of the active PVFc chain **2** with propylene oxide **3** at room temperature leading to poly(vinyl ferrocene) propanol (PVFc-OH) **4**.

active PVFc carbanions to epoxide moieties. For this purpose, VFc **1** was polymerized with *n*-BuLi as an initiator in a polar aprotic solvent (THF) at  $-15\text{ }^\circ\text{C}$ . In contrast to more recent literature,<sup>17,38,39</sup> no lithium chloride was necessary as an additive to avoid the complexation of active chain ends. The ring-opening reaction was carried out at room temperature with an excess of propylene oxide **3**. Propylene oxide instead of ethylene oxide was chosen for two reasons: (i) it is easier to handle due to its liquid state at room temperature and (ii) as an asymmetric sterically more demanding epoxide, it provides a more suitable model compound for the surface chemistry. It is well-known that further propagation of the oxyanions can be prevented by the strong coordination of alkoxy anions with the lithium cation of the initiator; i.e., only a single propylene oxide is added to the active PVFc chain-end.<sup>40,41</sup>

To prove the end-capping reaction, short polymer chains of PVFc-OH **4** were synthesized and investigated by SEC,  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy, infrared spectroscopy, and MALDI-ToF mass spectrometry (Figure 2). In the corresponding  $^1\text{H}$  NMR spectrum, a signal of the CH group next to the hydroxyl group can be recognized at 3.6 ppm (Figure 2a and supplementary Figure S1a,b) in addition to the signals of the PVFc. The quantification of the end group by  $^1\text{H}$  NMR was not possible due to the broad signal of the cyclopentadienyl group at 3.7–4.3 ppm close to the C–H signal and the overlapping signals. The infrared spectra of the polymers before and after the end-capping process can be found in the Supporting Information in Figure S1c–e. In addition to the typical PVFc bands, the signals of the end-capped alcohol can be recognized. The sharp band at  $3576\text{ cm}^{-1}$  and the broad signal between 3523 and  $3286\text{ cm}^{-1}$  were assigned to the –O–H stretching vibrations of the end group. The typical –C–O stretching vibration of secondary alcohols was observed at  $1133\text{ cm}^{-1}$ . SEC measurements were carried out in THF with PS standard, and from the minimal shift after the end-capping reactions (Figure 2b), the successful introduction of the end-group can be concluded. Table S1 shows the molecular weight and distribution of different samples before and after the end-capping procedure. For example, the shortest chain, PVFc<sub>5</sub>, and the end-capped PVFc<sub>5</sub>–OH revealed a shift from  $950$  to  $980\text{ g mol}^{-1}$ . The measurement revealed short chains with 5, 7, or 13 VFc repeating units, respectively (supplementary Figure S2a,b). It must be considered that the absolute molecular weight is significantly higher due to the differences in the hydrodynamic volume. This was demonstrated by MALDI-ToF mass spectrometry measurements (Figure 2c,d and supplementary Figure S2c,d). The homopolymer PVFc<sub>5</sub> revealed signals with a difference of 212 u, in accordance with the repeating unit of VFc. In addition, PVFc<sub>5</sub>–OH revealed a significant signal pattern with a distance of 58 u, which can be assigned to the –CH<sub>2</sub>–CH(CH<sub>3</sub>)–O[H] end group.



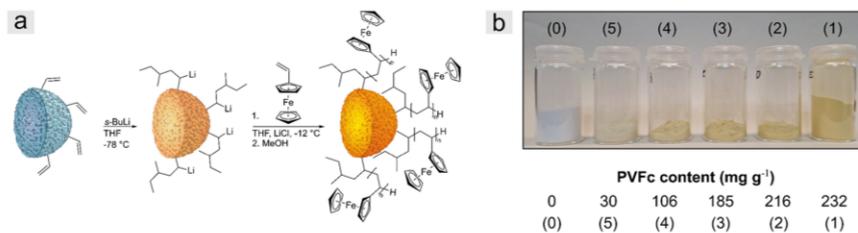
**Figure 2.** (a) <sup>1</sup>H NMR spectrum of model oligomer PVFc<sub>5</sub> before and PVFc<sub>5</sub>-OH after the end-capping reaction propylene oxide, (b) SEC data of PVFc<sub>5</sub> and PVFc<sub>5</sub>-OH, (c) MALDI/ToF of PVFc<sub>5</sub>, and (d) MALDI-ToF spectrum of PVFc<sub>5</sub>-OH.



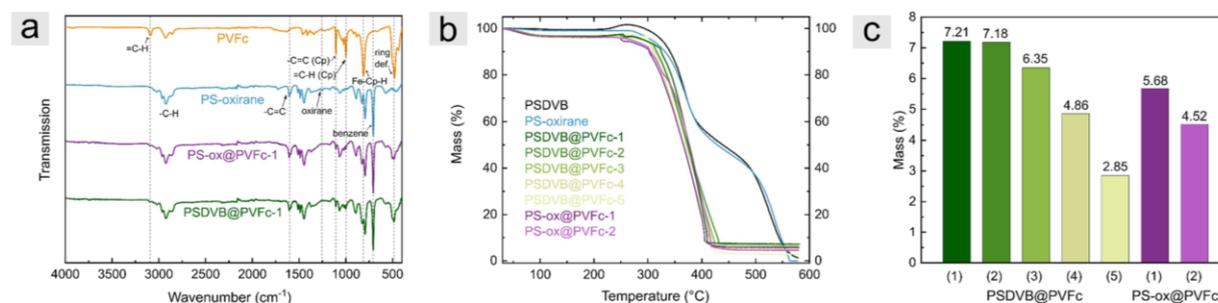
**Figure 3.** (a) Synthesis scheme of the grafting-to reaction by using LAP strategies for the functionalization of porous organic particles and (b) SEC measurement of the grafted poly(vinyl ferrocene) PVFc-1 (1170 g mol<sup>-1</sup> vs PS) and PVFc-2 (750 g mol<sup>-1</sup> vs PS).

**Grafting-To and Grafting-From Synthesis.** Two different synthesis strategies utilizing anionic polymerization were used to functionalize the porous organic particles. On the one hand, a grafting-to synthesis according to the synthesis of the model polymer and, on the other hand, a grafting-from strategy were used. Micrometer-sized polystyrene particles (4.4 μm)<sup>9</sup> strongly cross-linked with divinylbenzene (DVB) were chosen as substrates for the reactions. The remaining double bonds through DVB were used for the functionalization. For the grafting-to route (Figure 3), the double bonds were first epoxidized as described previously followed by drying for anionic polymerization strategies. To avoid termination of the active anionic chains during the grafting-to procedure caused

by impurities, the particles were dried under a high vacuum of 10<sup>-3</sup> mbar followed by multiple washing steps with dry THF under inert conditions. The short-chain PVFc oligomers were synthesized with two different chain lengths of 750 or 1170 g mol<sup>-1</sup> (as obtained by SEC measurements vs PS, Figure 3b) and added to a dispersion of swollen particles in THF. As can be concluded from the immediate color change of the red-violet dispersion to an orange suspension upon the addition of the active PVFc chains, the ring-opening reaction takes place directly. Nevertheless, to ensure a complete addition reaction in the confinement of the porous particles, the reaction mixture was allowed for stirring followed by termination after 1 day. The ring-opening reaction leads to the formation of hydroxyl



**Figure 4.** (a) Synthesis scheme of the grafting-from strategy by using surface-initiated LAP for the functionalization of porous organic particles and (b) photographs of the different PSDVB@PVFc particle batches with different amounts of PVFc per particle, as determined by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy during the reaction.



**Figure 5.** (a) Infrared spectra of PVFc, PS-oxirane, PS-ox@PVFc-1, and PSDVB@PVFc-1 with assignment of the signals, (b) thermogravimetric analyses of different nonfunctionalized and functionalized particles carried out under synthetic air compared to the PSDVB particles with a residual mass (RM) of 1.25% and the PS-oxirane particles with 0.00%, and (c) corresponding RM for the different PSDVB@PVFc (green) and PS-ox@PVFc (purple) particles with a deviation of 0.10%.

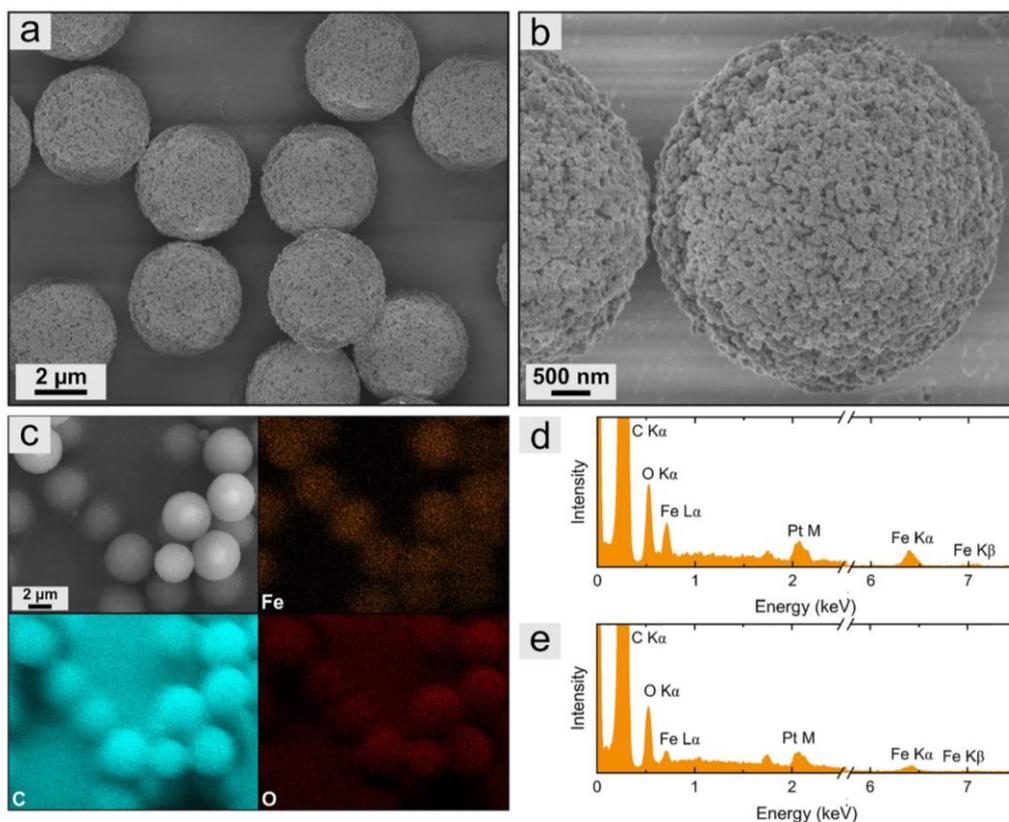
moieties, thus resulting in PVFc-functionalized porous particles with a more hydrophilic surface. Please note that there can be slight changes concerning molar masses and molar mass distribution because of the longer reaction time and possibly because of minor impurities of the PS-oxirane particles after the grafting procedure (supplementary Figure S3).

As another approach, the grafting-from synthesis was carried out from the surface of PSDVB particles (Figure 4a). After repeated drying processes of the particles by multiple distillations with dry THF under high vacuum conditions, the particle suspension was titrated and activated with *s*-BuLi at  $-78$  °C. Because of a faster reaction in solution compared to activation of the initiating sites at the particle's surface, only small amounts of grafted polymer could be achieved by SI-LAP, when there was a significant amount of nonimmobilized initiator. Therefore, it is essential to avoid the presence of nonanchored initiator in the solution.<sup>42,43</sup> The exclusion of initiator was achieved by further stirring at room temperature by the reaction of *s*-BuLi with THF.<sup>9,44</sup> Subsequently, the polymerization was started by adding the monomer at  $-12$  °C. In the one hand, grafting-from polymerization enables a high degree of functionalization compared to the grafting-to strategy. On the other hand, unfortunately, it is not possible to determine the chain length by using the organic particles in SI-LAP.<sup>9</sup> However, the chain length could still be varied by investigating particle samples at different reaction times. This allowed for different degrees of functionalization based on different chain lengths by the assumption of equal values for the grafting densities. In this manner, five particle batches were synthesized, which differed in the PVFc chain length. The degree of functionalization varied between 30 and 232 mg g<sup>-1</sup> PVFc content (Figure 4b). Here, PSDVB@PVFc-1 was the

batch with the highest PVFc content and PSDVB@PVFc-5 with the lowest PVFc content. In contrast to the synthesis by the grafting-to method, no OH groups (or other oxygen-containing moieties) were formed at the surface of the PSDVB@PVFc particles, and thus, a higher hydrophobicity was provided.

From the coloration of the particles, it could already be concluded that the immobilization of PVFc was successful. Figure 4b shows the five different particle batches (1–5) compared to the nonfunctionalized PSDVB particles (sample 0). Without functionalization, the particles were colorless, while the PVFc resulted in yellow colorations, and the intensity depended on the degree of PVFc functionalization.

ATR-IR spectroscopy measurements were used to prove the successful functionalization by an investigation of the vibration bands. Figure 5a represents the infrared spectra of a particle batch functionalized via the grafting-to and grafting-from strategies, respectively. For comparison, the spectra of PVFc homopolymer and the epoxidized PS-oxirane particles are also given. On the one hand, both particle batches PS-ox@PVFc-1 and PSDVB@PVFc-1 exhibited the vibrations of the polystyrene-based particles. This included the signals at 3040–2820 cm<sup>-1</sup> (–C–H) and the characteristic bands for benzene at 705 and 1603 cm<sup>-1</sup> (–C=C). In addition, the cyclopentadiene bands at 3091 and 998 cm<sup>-1</sup> (=C–H) can be observed. The typical –C=C vibration of the cyclopentadiene ligands can be found at 1105 cm<sup>-1</sup> and is evident in the functionalized particles. The out-of-plane vibration of ferrocene can be identified at 810 cm<sup>-1</sup>, demonstrating the presence of Fe–Cp–H by both kinds of functionalized particles. Moreover, in the case of PS-ox@PVFc, the oxirane signal can be observed for the nonfunctionalized particles at



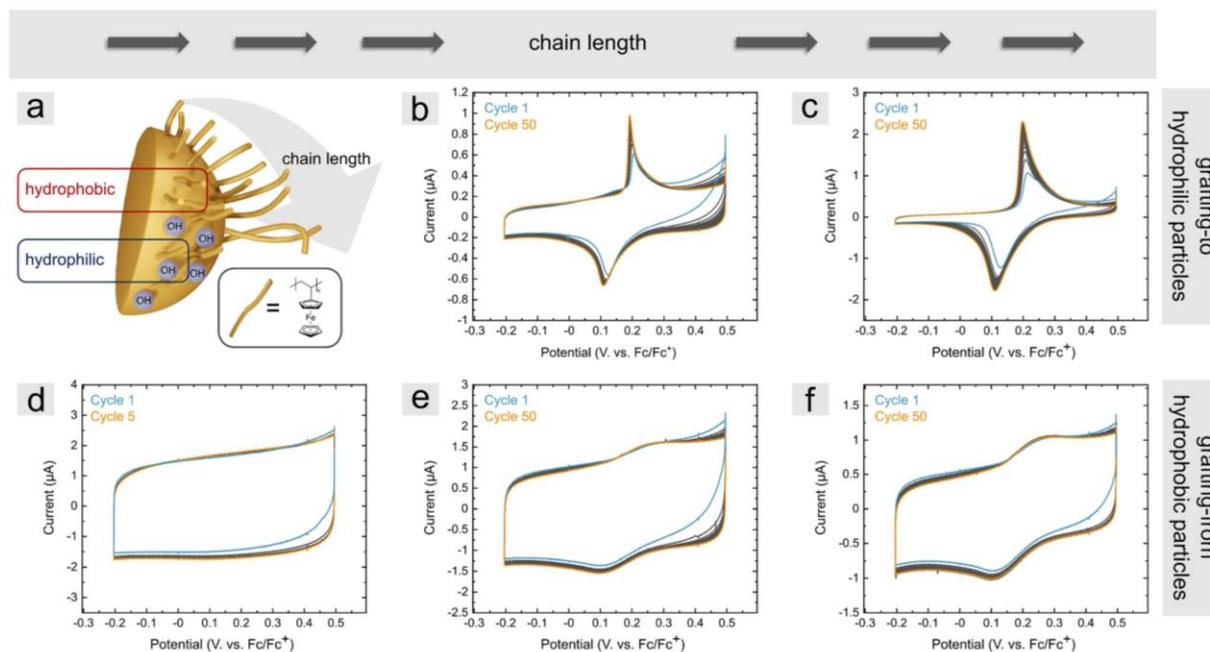
**Figure 6.** (a,b) Photographs as obtained by SEM of PSDVB@PVFc-1 with different magnifications and (c) energy-dispersive X-ray spectroscopic mapping of PSDVB@PVFc-1 with (d) representative EDS data of the particles. (e) Representative EDS spectrum of PS-ox@PVFc-1. The corresponding EDS mapping data can be found in supplementary Figure S6d.

$1257\text{ cm}^{-1}$ , which was no longer present after functionalization. These findings verified the successful functionalization with PVFc using different grafting methods based on anionic polymerization strategies.

TGA measurements were carried out to obtain quantitative information on the degree of functionalization (Figure 5b,c). While the degradation of the nonfunctionalized particles was a multistage process, the degradation of the functionalized particles revealed a single-stage degradation due to the catalytic effect of the iron regarding the degradation of the organic compounds. Because of the sublimation of the ferrocene moieties upon thermal treatment, the thermogravimetric measurements can result in an underestimation of the absolute quantities. The residues of the particles were composed of carbon and different iron oxides. The carbon content led to a slightly increased residual mass (RM), especially in the case of the less functionalized particles. It can be recognized that the RM increased with higher ferrocene contents. The particles PSDVB@PVFc-1 and PSDVB@PVFc-2 revealed no difference in the RM, which indicated a similar degree of functionalization. In sum, the findings of TGA additionally confirmed the different degrees of functionalization obtained by using the LAP in accordance with the  $^1\text{H}$  NMR-based quantification in grafting-from strategy and the SEC measurements by the grafting-to method. The degree of functionalization of PS-ox@PVFc particles was observed in the range of the degrees of PSDVB@PVFc-3 and PSDVB@PVFc-4.

Contact angle measurements were carried out to gain further insights into the macroscopic hydrophobicity and hydrophilicity of the functionalized microparticles (supplementary Table S2). For this purpose, the microparticles were deposited as a film on a glass wafer by a spray coating. The particles with hydroxy-functionalities (PS-ox@PVFc) showed in contrast to the hydrophobic ferrocene-containing microparticle films (PSDVB@PVFc) a decreased water contact angle of  $\sim 10^\circ$  having a similar ferrocene content. From these experiments, it can be concluded that the introduction of hydroxy moieties into the nonpolar ferrocene-containing particle architecture leads to a more pronounced wetting capability for polar solvents, which is advantageous for the electrochemical addressability.

SEM measurements were performed to evaluate the particle structure after the metallopolymer functionalization. Figure 6a,b shows representative SEM measurements of the PSDVB@PVFc-1 particles. SEM images at other magnifications can be found in the Supporting Information (Figure S4). The porous structure of the particles was maintained through functionalization. Furthermore, no degradation of the particles was observed. Because of the absence of nonimmobilized polymer, the functionalization can be completely attributed to covalently grafted PVFc. This corresponded to the expectations based on multiple washing processes and was a fundamental condition for the investigations of the electrochemical addressability of the particles. In addition, SEM images of the particles after



**Figure 7.** (a) Schematic illustration of the differently functionalized particles and influence of hydrophobicity–hydrophilicity of the particles' surface, which strongly influenced the CV signals, (b–f) corresponding cyclic voltammograms of (b) PS-ox@PVFc-2, (c) PS-ox@PVFc-1, (d) PSDVB@PVFc-4, (e) PSDVB@PVFc-3, and (f) PSDVB@PVFc-1 recorded with a scan rate of  $10 \text{ mV s}^{-1}$ . The first cycles are marked in blue, and the 5 or 50 cycles are given in orange.

TGA measurement also showed a porous, particulate structure without defects in the ceramic structures, which confirmed this assumption (supplementary Figure S5). The same observations could be conducted on PS-ox@PVFc particles functionalized by the grafting-to approach. To demonstrate the localization of the ferrocene moiety at the particle surface and to further confirm the results discussed above, energy-dispersive X-ray spectroscopy measurements were carried out (Figure 6c–e and supplementary Figure S6). As a result, a homogeneous distribution of iron and thus the PVFc at the particles' surface was observed. EDX measurements further revealed the elemental content of iron on the particles (supplementary Figure S7). The corresponding spectra of PSDVB@PVFc-1 particles are shown in Figure 6d, while Figure 6e shows a spectrum of PS-ox@PVFc-1 particles produced by the grafting-to approach. No iron content could be detected next to the particles in comparative measurements, confirming the PVFc on the particles (supplementary Figure S8). This verified the assumption that the polymer was attached to the particles.

**CV Investigations.** The differently functionalized particles were examined regarding their electrochemical addressability to investigate the influence of the chain length and the influence of the hydrophilic character. It is already known in the literature that such micrometer-scale particles, which were functionalized with electrochemical-responsive polymers, must be compounded with conductive materials like MWCNTs for CV measurements. This is due to the low contact of the electrode surface with the large particles, which was increased by the MWCNTs, and because the ferrocene-containing polymers are not intrinsically conductive; i.e., a large surface area to a conductive substrate has to be granted. Therefore, the particles had to be dispersed in a constant ratio with MWCNTs in acetonitrile. Because of the low stability of the

particles regarding ultrasonic treatment, the preparation of the MWCNT dispersion was carried out first followed by the addition of the particles in acetonitrile and then drop-casting and drop-casting onto a glassy carbon working electrode. The measurements were carried out in an aqueous solution with  $\text{NaClO}_4$  as an electrolyte (0.1 M) to examine the influence of the presence of the hydroxyl groups. Whenever a faradaic signal could be measured, 50 cycles were recorded. It was demonstrated that the measurements revealed a major difference between the hydrophilic PS-ox@PVFc particles and the hydrophobic PSDVB@PVFc particles (Figure 7), which will be explained and investigated in the following.

The electrochemical investigation of the hydrophobic PVFc-containing particles revealed that ferrocene moieties cannot be detected during CV measurements. Figure 7d–f shows the cyclic voltammograms of PSDVB@PVFc-1, PSDVB@PVFc-3, and PSDVB@PVFc-4, respectively. Additionally, PSDVB@PVFc-4 and PSDVB@PVFc-1 can be found in Figure S9. The particles PSDVB@PVFc-4 (RM = 4.86%) revealed no faradaic signal, and only a capacitive signal based on the added MWCNTs was observed. By increasing the ferrocene content caused by the presence of longer polymer chains, a weak faradaic signal was detected. In more detail, the signal intensity for the ferrocene-mediated redox reaction increased for PSDVB@PVFc-1 (RM = 7.21%) compared to PSDVB@PVFc-3 (RM = 6.35%). Nevertheless, in all measurements of PSDVB@PVFc particles, the capacitive signal of the MWCNTs was predominant. However, when the amount of MWCNTs was reduced, no signal could be observed due to limited conductive contact with the electrode. These findings were attributed to two considerations: (i) the influence of the chain length, i.e., the amount of redox-active species, became evident. Longer polymer chains with more ferrocene-

containing moieties exhibit a higher capability for interaction with the conductive carbon material. This interaction was favored based on the ferrocene-containing polymers by  $\pi$ - $\pi$  bonds between the cyclopentadienyl ligands and the MWCNTs. When the anchored metallopolymer chains were too short, the interaction between the MWCNTs and PVFc was reduced, while leaching from the carbon surface was assumed to play a crucial role. As a result, the electrochemical addressability of the ferrocene moieties was low. (ii) In addition, the strongly hydrophobic character of PVFc had a major influence on the measurement in aqueous solutions. The PVFc formed a hydrophobic film at the surface of the PSDVB particles. Thus, the interaction between anchored PVFc and the aqueous electrolyte was limited. Note that the ferrocene units are addressable by chemical reagents in organic solvents, demonstrating the good responsiveness and accessibility of the ferrocene moieties (supplementary Figure S10).<sup>9,45</sup> The combination of both factors discussed above led to weak electrochemical addressability, which is considered to be crucial for many electrochemical applications such as separation processes, e.g., for pharmaceuticals or heavy metals, as electrochromophores or in photonic materials for sensing.

These assumptions were confirmed by the variation and investigations of the differently designed PS-ox@PVFc particles, which exhibited significantly higher hydrophilicity due to the hydroxy groups at the surface. This increased polarity at the surface enabled the solvation of the anchored PVFc and thus a more efficient interaction between the electrolyte and the ferrocene units through increased accessibility became possible. As a result, a strong faradaic response could be detected for measurements of PS-ox@PVFc particles (Figure 7b,c). This observation became evident when the measurements were compared with those of PSDVB@PVFc-3 and PS-ox@PVFc-4. These particles exhibited a similar PVFc content but revealed no or only a rather weak faradaic signal. In addition, the influence of chain length can also be observed by an investigation of the hydrophilic PS-ox@PVFc particles. Furthermore, because of the grafting-to strategy, the varying molecular weights of the polymers on the surface could be determined (supplementary Table S1). The PS-ox@PVFc-2 particles with shorter polymer chains were not able to suppress the capacitive signal due to a decreased interaction with the MWCNTs. However, when the longer polymer chains were considered, the measured response almost consisted of the faradaic signal of the PVFc.

These studies demonstrated that not only the degree of functionalization determines the electrochemical addressability but rather the molecular structure, i.e., the number of redox-active sites in parallel to a hydrophobic and hydrophilic balance and wetting with the electrolyte and the polymer brush. Both the chain length and thus the interaction, as well as the hydrophilicity of the polymer brushes, must be considered and adjusted at the molecular level. Note that in the CV method, the measurement conditions used are always to be considered, too. These findings are not limited to absolute values of molecular weights or degree of functionalization but rather show the trend of the influence of hydrophilicity/hydrophobicity and chain length. It is expected that these trends could also be observed by using other redox-active polymers.

## CONCLUSIONS

In this work, the functionalization of porous polystyrene-based microparticles with an electrochemical-responsive ferrocene-based polymer was carried out. For this purpose, two different grafting methods were used to anchor PVFc covalently at the surface of the organic particles. First, the grafting-to method was applied after characterization and investigation of a model reaction to determine the reaction conditions. The particles were modified with PVFc having different chain lengths, and a hydrophilic surface was obtained by a ring-opening reaction of epoxides. Second, the grafting-from method was carried out for the first time with PVFc using surface-initiated LAP. By sequential reaction techniques, various degrees of functionalization were achieved based on different polymer chain lengths. The functionalized particles were investigated with multiple analytical methods, such as IR, SEM, and EDS. Moreover, SEC and TGA measurements were utilized to determine the degree of functionalization and the chain length of the PVFc produced by grafting-to. Furthermore, cyclic voltammetric investigations demonstrated that the molecular structure of the polymer brush strongly influences the electrochemical addressability. On the one hand, this concerns the chain length, which was necessary for interaction with the conductive materials. On the other hand, the hydrophobic or hydrophilic character of the system significantly influenced the electrochemical addressability. Future studies could also investigate the influence of the particle size and the associated surface curvature. This study enables the target design of electrochemical-responsive surfaces for a manifold of application in the area of redox-responsive sensing, separation, or ion-exchange materials.

## ASSOCIATED CONTENT

### Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsapm.4c00060>.

Additional experimental data as well as NMR, ATR-IR, SEC, MALDI-ToF MS, images, SEM, EDS, and CV characterization of the prepared polymeric material (PDF)

## AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Author

Markus Gallei – Polymer Chemistry, Saarland University, 66123 Saarbrücken, Germany; Saarene, Saarland Center for Energy Materials and Sustainability, 66123 Saarbrücken, Germany; [orcid.org/0000-0002-3740-5197](https://orcid.org/0000-0002-3740-5197); Email: [markus.gallei@uni-saarland.de](mailto:markus.gallei@uni-saarland.de)

### Authors

Deborah Schmitt – Polymer Chemistry, Saarland University, 66123 Saarbrücken, Germany; [orcid.org/0000-0002-3874-8394](https://orcid.org/0000-0002-3874-8394)

Alexander Schiesser – Department of Chemistry, Mass Spectroscopy, Technical University Darmstadt, 64287 Darmstadt, Germany

Complete contact information is available at: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsapm.4c00060>

### Author Contributions

Conceptualization: D.S., M.G.; methodology: D.S.; formal analysis and investigation: D.S., A.S.; visualization: D.S., M.G.; writing—original draft preparation: D.S., M.G.; writing—

review and editing: D.S., A.S., M.G.; funding acquisition: M.G.; supervision: M.G.

### Notes

The authors declare no competing financial interest.

### ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank Regina Leiner and Blandine Boßmann for TGA and SEC measurements. We also thank Professor Volker Presser from the Leibniz Institute for New Materials (INM) for the possibility of using SEM and EDS measuring devices. The authors thank Metrohm AG (Switzerland) for donating PSDVB particles.

### REFERENCES

- Gallei, M.; Rüttiger, C. Recent Trends in Metallopolymer Design: Redox-Controlled Surfaces, Porous Membranes, and Switchable Optical Materials Using Ferrocene-Containing Polymers. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24* (40), 10006–10021.
- Feng, X.; Sui, X.; Hempenius, M. A.; Vancso, G. J. Electrografting of Stimuli-Responsive, Redox Active Organometallic Polymers to Gold from Ionic Liquids. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (22), 7865–7868.
- Gracia, R.; Mecerreyes, D. Polymers with redox properties: materials for batteries, biosensors and more. *Polym. Chem.* **2013**, *4* (7), 2206.
- Fernández-Benito, A.; Rivera-Gálvez, F. J.; Cisneros-Ruiz, P.; Sanz-Horta, R.; Jasso-Gastinel, C. F.; López-Manchado, M. A.; Carretero-González, J. Novel ferrocene-containing amphiphilic block copolymer nanoparticles as high-capacity charge carriers in aqueous redox flow systems. *Mater. Today Chem.* **2023**, *27*, No. 101271.
- Borchers, P. S.; Strumpf, M.; Friebe, C.; Nischang, I.; Hager, M. D.; Elbert, J.; Schubert, U. S. Aqueous Redox Flow Battery Suitable for High Temperature Applications Based on a Tailor-Made Ferrocene Copolymer. *Adv. Energy Mater.* **2020**, *10* (41), No. 2001825.
- Su, X.; Kulik, H. J.; Jamison, T. F.; Hatton, T. A. Anion-Selective Redox Electrodes: Electrochemically Mediated Separation with Heterogeneous Organometallic Interfaces. *Adv. Funct. Mater.* **2016**, *26* (20), 3394–3404.
- Tan, K. J.; Morikawa, S.; Hemmatifar, A.; Ozbek, N.; Liu, Y.; Hatton, T. A. Hydrophobicity Tuned Polymeric Redox Materials with Solution-Specific Electroactive Properties for Selective Electrochemical Metal Ion Recovery in Aqueous Environments. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2023**, *15* (37), 43859–43870.
- Baldaguez Medina, P.; Ardila Contreras, V.; Hartmann, F.; Schmitt, D.; Klimek, A.; Elbert, J.; Gallei, M.; Su, X. Investigating the Electrochemically Driven Capture and Release of Long-Chain PFAS by Redox Metallopolymer Sorbents. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2023**, *15* (18), 22112–22122.
- Schmitt, D.; Abdel-Hafez, S. M.; Tummeley, M.; Schünemann, V.; Schneider, M.; Presser, V.; Gallei, M. Surface-Initiated Living Anionic Polymerization of Functional Methacrylates from the Surface of Organic Particles. *Macromolecules* **2023**, *56* (17), 7086–7101.
- Hu, Q.; Su, L.; Chen, Z.; Huang, Y.; Qin, D.; Niu, L. Coenzyme-Mediated Electro-RAFT Polymerization for Amplified Electrochemical Interrogation of Trypsin Activity. *Anal. Chem.* **2021**, *93* (27), 9602–9608.
- Lillethorup, M.; Torbensen, K.; Ceccato, M.; Pedersen, S. U.; Daasbjerg, K. Electron Transport through a Diazonium-Based Initiator Layer to Covalently Attached Polymer Brushes of Ferrocenylmethyl Methacrylate. *Langmuir* **2013**, *29* (44), 13595–13604.
- Barbey, R.; Lavanant, L.; Paripovic, D.; Schüwer, N.; Sugnaux, C.; Tugulu, S.; Klok, H.-A. Polymer Brushes via Surface-Initiated Controlled Radical Polymerization: Synthesis, Characterization, Properties, and Applications. *Chem. Rev.* **2009**, *109* (11), 5437–5527.
- Zoppe, J. O.; Ataman, N. C.; Mocny, P.; Wang, J.; Moraes, J.; Klok, H.-A. Surface-Initiated Controlled Radical Polymerization: State-of-the-Art, Opportunities, and Challenges in Surface and Interface Engineering with Polymer Brushes. *Chem. Rev.* **2017**, *117* (3), 1105–1318.
- Yokoyama, H. New developments in polymer brush fabrication: concepts and physical properties of dynamic polymer brushes. *Polym. J.* **2023**, *55* (7), 735–742.
- Elbert, J.; Krohm, F.; Rüttiger, C.; Kienle, S.; Didzoleit, H.; Balzer, B. N.; Hugel, T.; Stühn, B.; Gallei, M.; Brunsen, A. Polymer-Modified Mesoporous Silica Thin Films for Redox-Mediated Selective Membrane Gating. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24* (11), 1591–1601.
- Yang, P.; Pageni, P.; Rahman, M. A.; Bam, M.; Zhu, T.; Chen, Y. P.; Nagarkatti, M.; Decho, A. W.; Tang, C. Gold Nanoparticles with Antibiotic-Metallopolymers toward Broad-Spectrum Antibacterial Effects. *Adv. Healthc. Mater.* **2019**, *8* (6), No. e1800854.
- Hübner, H.; Candea, R.; Schmitt, D.; Schießer, A.; Xiong, B.; Gallei, M.; Su, X. Synthesis and covalent immobilization of redox-active metallopolymers for organic phase electrochemistry. *Polymer* **2022**, *244*, No. 124656.
- Chen, W.-L.; Cordero, R.; Tran, H.; Ober, C. K. 50th Anniversary Perspective: Polymer Brushes: Novel Surfaces for Future Materials. *Macromolecules* **2017**, *50* (11), 4089–4113.
- Pageni, P.; Yang, P.; Chen, Y. P.; Huang, Y.; Bam, M.; Zhu, T.; Nagarkatti, M.; Benicewicz, B. C.; Decho, A. W.; Tang, C. Charged Metallopolymer-Grafted Silica Nanoparticles for Antimicrobial Applications. *Biomacromolecules* **2018**, *19* (2), 417–425.
- von Irmer, J.; Vowinkel, S.; Scheid, D.; Schöttner, S.; Rüttiger, C.; Appold, M.; Gallei, M. Surface-initiated atom transfer radical polymerization of electrochemically responsive cobalt-methacrylates. *Polymer* **2017**, *122*, 303–311.
- Mazurowski, M.; Gallei, M.; Li, J. Y.; Didzoleit, H.; Stühn, B.; Rehahn, M. Redox-Responsive Polymer Brushes Grafted from Polystyrene Nanoparticles by Means of Surface Initiated Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules* **2012**, *45* (22), 8970–8981.
- Gan, L.; Song, J.; Guo, S.; Jańczewski, D.; Nijhuis, C. A. Side chain effects in the packing structure and stiffness of redox-responsive ferrocene-containing polymer brushes. *Eur. Polym. J.* **2016**, *83*, 517–528.
- Divandari, M.; Morgese, G.; Trachsel, L.; Romio, M.; Dehghani, E. S.; Rosenboom, J.-G.; Paradisi, C.; Zenobi-Wong, M.; Ramakrishna, S. N.; Benetti, E. M. Topology Effects on the Structural and Physicochemical Properties of Polymer Brushes. *Macromolecules* **2017**, *50* (19), 7760–7769.
- Acari, I. K.; Sel, E.; Ozcan, I.; Ates, B.; Koytepe, S.; Thakur, V. K. Chemistry and engineering of brush type polymers: Perspective towards tissue engineering. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2022**, *305*, No. 102694.
- Conrad, J. C.; Robertson, M. L. Shaping the Structure and Response of Surface-Grafted Polymer Brushes via the Molecular Weight Distribution. *JACS Au* **2023**, *3* (2), 333–343.
- Stuart, M. A. C.; Huck, W. T. S.; Genzer, J.; Müller, M.; Ober, C.; Stamm, M.; Sukhorukov, G. B.; Szleifer, I.; Tsukruk, V. V.; Urban, M.; Winnik, F.; Zauscher, S.; Luzinov, I.; Minko, S. Emerging applications of stimuli-responsive polymer materials. *Nat. Mater.* **2010**, *9* (2), 101–113.
- George, M. H.; Hayes, G. F. Free-radical polymerization of vinylferrocene. II. Spectroscopic and physical properties. *J. Polym. Sci.* **1976**, *14* (2), 475–488.
- George, M. H.; Hayes, G. F. Free-radical polymerization of vinylferrocene. I. Kinetics. *J. Polym. Sci.* **1975**, *13* (5), 1049–1070.
- Hadjichristidis, N.; Iatrou, H.; Pispas, S.; Pitsikalis, M. Anionic polymerization: High vacuum techniques. *J. Polym. Sci.* **2000**, *38* (18), 3211–3234.
- Jordan, R.; Ulman, A.; Kang, J. F.; Rafailovich, M. H.; Sokolov, J. Surface-Initiated Anionic Polymerization of Styrene by Means of Self-Assembled Monolayers. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121* (5), 1016–1022.

(31) Advincula, R.; Zhou, Q.; Park, M.; Wang, S.; Mays, J.; Sakellariou, G.; Pispas, S.; Hadjichristidis, N. Polymer Brushes by Living Anionic Surface Initiated Polymerization on Flat Silicon (SiO<sub>2</sub>) and Gold Surfaces: Homopolymers and Block Copolymers. *Langmuir* **2002**, *18* (22), 8672–8684.

(32) Sakellariou, G.; Park, M.; Advincula, R.; Mays, J. W.; Hadjichristidis, N. Homopolymer and block copolymer brushes on gold by living anionic surface-initiated polymerization in a polar solvent. *J. Polym. Sci.* **2006**, *44* (2), 769–782.

(33) Zhou, Q.; Fan, X.; Xia, C.; Mays, J.; Advincula, R. Living Anionic Surface Initiated Polymerization (SIP) of Styrene from Clay Surfaces. *Chem. Mater.* **2001**, *13* (8), 2465–2467.

(34) Elbert, J.; Didzoleit, H.; Fasel, C.; Ionescu, E.; Riedel, R.; Stühn, B.; Gallei, M. Surface-Initiated Anionic Polymerization of [1]Silaferrrocenophanes for the Preparation of Colloidal Pre ceramic Materials. *Macromol. Rap. Comm.* **2015**, *36* (7), 597–603.

(35) Seubert, A.; Tripp, R. J.; Aeschlimann, O. M. Verfahren zur Erzeugung einer hydrophilen Oberfläche auf PS/DVB Copolymerpartikeln. EP3 721 998, 2020.

(36) Gallei, M.; Klein, R.; Rehahn, M. Silacyclobutane-Mediated Re-Activation of “Sleeping” Polyvinylferrocene Macro-Anions: A Powerful Access to Novel Metalloblock Copolymers. *Macromolecules* **2010**, *43* (4), 1844–1854.

(37) Fulmer, G. R.; Miller, A. J. M.; Sherden, N. H.; Gottlieb, H. E.; Nudelman, A.; Stoltz, B. M.; Bercaw, J. E.; Goldberg, K. I. NMR Chemical Shifts of Trace Impurities: Common Laboratory Solvents, Organics, and Gases in Deuterated Solvents Relevant to the Organometallic Chemist. *Organometallics* **2010**, *29* (9), 2176–2179.

(38) Rüttiger, C.; Appold, M.; Didzoleit, H.; Eils, A.; Dietz, C.; Stark, R. W.; Stühn, B.; Gallei, M. Structure Formation of Metallopolymer-Grafted Block Copolymers. *Macromolecules* **2016**, *49* (9), 3415–3426.

(39) Morsbach, J.; Elbert, J.; Rüttiger, C.; Winzen, S.; Frey, H.; Gallei, M. Polyvinylferrocene-Based Amphiphilic Block Copolymers Featuring Functional Junction Points for Cross-Linked Micelles. *Macromolecules* **2016**, *49* (9), 3406–3414.

(40) Tonhauser, C.; Mazurowski, M.; Rehahn, M.; Gallei, M.; Frey, H. Water-Soluble Poly(vinylferrocene)-b-Poly(ethylene oxide) Diblock and Mikroarm Star Polymers. *Macromolecules* **2012**, *45* (8), 3409–3418.

(41) Tonhauser, C.; Wilms, D.; Wurm, F.; Nicoletti, E. B.; Maskos, M.; Löwe, H.; Frey, H. Multihydroxyl-Functional Polystyrenes in Continuous Flow. *Macromolecules* **2010**, *43* (13), 5582–5588.

(42) Kim, C. J.; Sondergeld, K.; Mazurowski, M.; Gallei, M.; Rehahn, M.; Spehr, T.; Frielinghaus, H.; Stühn, B. Synthesis and characterization of polystyrene chains on the surface of silica nanoparticles: comparison of SANS, SAXS, and DLS results. *Colloid Polym. Sci.* **2013**, *291* (9), 2087–2099.

(43) Kienle, S.; Gallei, M.; Yu, H.; Zhang, B.; Krysiak, S.; Balzer, B. N.; Rehahn, M.; Schlüter, A. D.; Hugel, T. Effect of Molecular Architecture on Single Polymer Adhesion. *Langmuir* **2014**, *30* (15), 4351–4357.

(44) Bates, R. B.; Kroposki, L. M.; Potter, D. E. Cycloreversions of anions from tetrahydrofurans. Convenient synthesis of lithium enolates of aldehydes. *J. Org. Chem.* **1972**, *37* (4), 560–562.

(45) Elbert, J.; Gallei, M.; Rüttiger, C.; Brunsen, A.; Didzoleit, H.; Stühn, B.; Rehahn, M. Ferrocene Polymers for Switchable Surface Wettability. *Organometallics* **2013**, *32* (20), 5873–5878.

## 6.4 Statistische Co- und Blockcopolymerisation von Redox-responsiven Polymeren auf organischen Partikeln und deren Anwendung in der Ionenseparation und im Ionenaustausch

Diese Arbeit wurde in *Desalination* veröffentlicht:

D. Schmitt, M. Gallei\*

Redox-mediated ion separation and exchange by tailored design of immobilized metallopolymers, *Desalination*, **2024**, 583. DOI: 10.1016/j.desal.2024.117674

Die *Supporting Information* ist elektronisch aufrufbar unter:

<https://doi.org/10.1016/j.desal.2024.117674>

Verwendet mit Genehmigung aus Ref. <sup>[536]</sup> Copyright © 2024, Elsevier Ltd.

Der Eigenanteil dieser Arbeit beträgt 80 %.

Erläuterung der Beiträge der Mitautor\*innen:

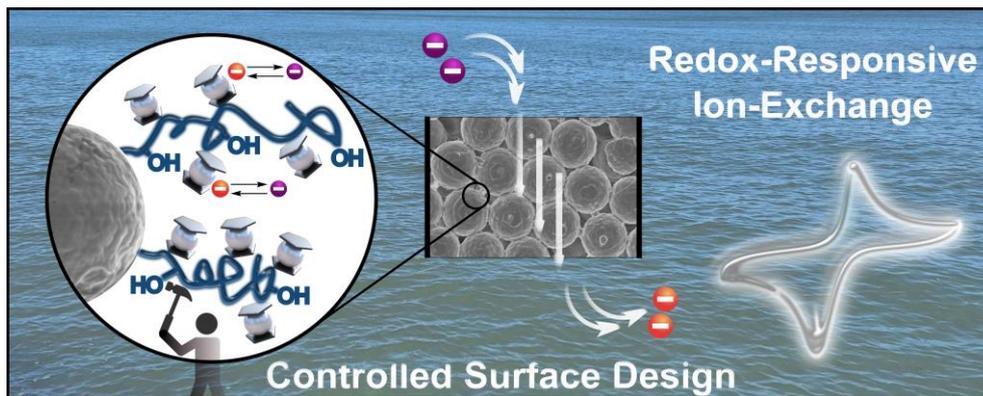
Deborah Schmitt: Konzeptentwicklung, Synthese, Methodik, Analytik, Untersuchungen, Validierung Visualisierung, Datenkuration, Verfassen und Überarbeiten der Publikation

Markus Gallei: Projektleitung und Finanzierung, Ressourcen, Software, Konzeptentwicklung, Supervision, Datenkuration, Validierung Visualisierung, Verfassen und Überarbeiten der Publikation

Die LAP ist nicht nur dafür bekannt, einheitliche, wohldefinierte Homopolymere zu synthetisieren, sondern bietet auch die Möglichkeit zur Synthese definierter Co- und Blockcopolymere. In diesem Kapitel wird die anionische Polymerisation erneut auf den PSDVB-Partikeln verwendet, um statistische Co- und Blockcopolymerisationen auf der Oberfläche durchzuführen. Da im vorangegangenen Abschnitt deutlich wurde, dass hydrophile Eigenschaften von großer Relevanz für die Adressierbarkeit auf den Partikeln sind, wurde nachfolgend die Copolymerisation eines hydrophilen Monomers (HEMA(-TMS)) mit FMMA angestrebt. Zusätzlich wurden Blockcopolymere (BCP) synthetisiert, die einen ersten, hydrophilen Block durch HEMA(-TMS) und einen zweiten Block des statistischen Copolymers (sCP) beider Monomere aufwiesen. Dadurch sollten Wechselwirkungen von ionischen Verbindungen mit der hydrophoben stationären Phase, wie sie in den theoretischen Grundlagen beschrieben wurden, vermieden werden. Die Synthese beider Partikelbauten konnte mit den zuvor eingeführten Methoden durchgeführt werden, was erstmalig in der Literatur eine Co- und Blockcopolymerisation von *Stimuli*-responsiven Monomeren via SI-LAP erlaubte. Hierfür wurden neben einem sCP drei BCP-funktionalisierte Partikelbatches hergestellt, die sich in ihrer Blocklänge

und ihrem FMMA-zu-HEMA(-TMS)-Verhältnis unterschieden. Die Metallopolymer-funktionalisierten Partikel wurden mit einer Vielzahl an Analysemethoden charakterisiert und anschließend hinsichtlich ihrer elektrochemischen Adressierbarkeit untersucht. Hierfür war es zunächst notwendig, die Kontaktfläche der Partikel mit den leitfähigen CNTs durch Additivierung eines Tensids zu erhöhen. Anschließend konnten CV-Messungen der ge- und entschützten Partikel eine deutlich höhere Stabilität der Signalintensität über 50 Zyklen hinweg für die hydrophilen Materialien nachweisen, was sowohl im Wässrigen als auch in organischen Medien wie Chloroform oder Acetonitril demonstriert wurde. Dies offenbarte den direkten Einfluss der Hydrophilie, da die identischen Partikelbatches jeweils mit TMS-Schutzgruppe (hydrophob) oder mit Hydroxygruppe (hydrophil) verwendet werden konnten. Andere Effekte, die auf den Funktionalisierungsgrad, den Ferrocengehalt, das Einbauverhältnis, die Kettenlänge oder die Pfropfdichte zurückgehen, konnten somit vollständig ausgeschlossen werden.

Als weiteres Highlight wurde in dieser Publikation die Anwendbarkeit der Materialien im Bereich der Ionensorption und des Ionenaustauschs untersucht. Hierfür wurden im Rahmen einer *Proof-of-Concept*-Studie die chemische Redox-Responsivität herangezogen. Neben Stabilitätsmessungen, die eine verstärkte Veränderung der Eigenschaften der Funktionalisierung mit der Zeit bei den hydrophoben Partikel aufzeigten, konnte die Analyse der Sorption von verschiedenen anorganischen Ionen (Fluorid, Nitrat und Sulfat) die Selektivitäten in Abhängigkeit der Polymerstruktur darlegen. Die vergleichenden Studien wurden mit den ge- und entschützten Partikeln der BCP, der sCP und der PFMMA funktionalisierten Materialien durchgeführt und belegten die positiven Einflüsse der Hydrophilisierung. Zusätzlich wurden Messungen im Durchfluss realisiert, die den Ionenaustauschprozess mit der Ionen-Reihenfolge Fluorid<Nitrat<Sulfat verifizieren konnten. Anschließend wurden zyklische Messungen vollzogen, bei denen zwischen der klassischen Durchführung von Ionenaustauschmessungen mittels Regeneration der Ionenaustauscher nach den Experimentzyklen und einer Redox-responsiven Variante unterschieden wurde. Im zweiten Fall erfolgte eine Reduktion zur Freisetzung der Ionen und eine darauffolgende erneute Oxidation nach jedem Austauschexperiment. Diese Untersuchungen demonstrierten einen erfolgreichen Ionenaustausch über mehrere Zyklen und verdeutlichten ebenfalls den positiven Effekt der Hydrophilisierung auf den Ionenaustausch. Eine geringere Retention des polarisierbaren Nitratans legte die erfolgreiche Verminderung der Wechselwirkungen des Ions mit der hydrophoben PSDVB-Basis dar. Dies führte zu einer höheren Kontinuität sowie einem vermeintlich schnelleren Ionenaustausch bei den hydrophilisierten Materialien. Des Weiteren konnte in den Studien bewiesen werden, dass der osmotische Schock, dem die Polymerketten beim Redoxprozess unterliegen und der durch die Ladungsdichte, hydrophile Gruppen oder die externen Salzkonzentrationen moduliert werden kann, die Stabilität in zyklischen Experimenten entscheidend beeinflusst.

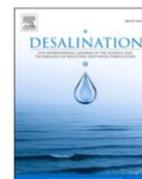


**Abbildung 43:** Table of Content-Grafik zur statistischen Co- und Blockcopolymerisation von Redox-responsiven Polymeren auf organischen Partikeln und deren Anwendung in der Ionenseparation und im Ionenaustausch. Die Abbildung wurde mit Genehmigung von Elsevier Ltd. (Copyright © 2024) übernommen.<sup>[536]</sup>

Zusammengefasst zeigte diese Arbeit eindrucksvoll die Möglichkeiten des molekularen Materialdesigns, welche mittels SI-LAP zugänglich wird, und die Relevanz der Struktur-Eigenschaftsbeziehung von definierten Redox-responsiven Polymeren auf Oberflächen. Zusätzlich wurde das Potential der porösen Stimuli-responsiven Metallopolymer-funktionalisierten Mikropartikel für Anwendungen als Ionenaustauscher demonstriert.


 Contents lists available at [ScienceDirect](https://www.sciencedirect.com)

# Desalination

 journal homepage: [www.elsevier.com/locate/desal](http://www.elsevier.com/locate/desal)


## Redox-mediated ion separation and exchange by tailored design of immobilized metallopolymers

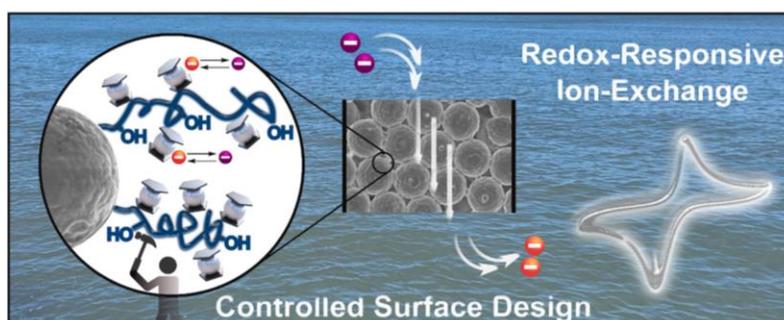
 Deborah Schmitt<sup>a</sup>, Markus Gallei<sup>a,b,\*</sup>
<sup>a</sup> Polymer Chemistry, Saarland University, Campus C4 2, 66123 Saarbrücken, Germany

<sup>b</sup> Saarene, Saarland Center for Energy Materials and Sustainability, Campus C4 2, 66123 Saarbrücken, Germany

### HIGHLIGHTS

- Anionic (block) copolymerization of redox-active monomers from the surface of organic microparticles is described.
- Reversible redox-switchable and electrochemically mediated ion sorption and exchange are shown.
- Polarity of the comonomer shows an impact on ion sorption capacity within flow-through experiments

### GRAPHICAL ABSTRACT



### ARTICLE INFO

#### Keywords:

Porous particles  
 Metallopolymers  
 Surface functionalization  
 Anionic polymerization  
 Ion exchange  
 Flow experiments  
 Block copolymers

### ABSTRACT

Mining and harvesting of valuable components from water or organic phases are urgent challenges. Metallopolymers can show excellent control of the binding and release of target molecules or ions without additional external chemical inputs. Here, we report the covalent functionalization of porous polystyrene microparticles with poly(hydroxyethyl methacrylate) (PHEMA) and poly(ferrocenylmethyl methacrylate) (PFMMA) copolymers and block copolymers via surface-initiated living anionic polymerization to tailor the functionality and polarity of the surface. The metallopolymers decorated particles were characterized by infrared spectroscopy, scanning electron microscopy, and energy-dispersive X-ray spectroscopy, and the redox-responsiveness was analyzed in different media using cyclic voltammetry. The variation in polarity enabled the investigation of the influence of polarity on the electrochemical performance. The metallopolymers particles were used as efficient ion-adsorbers and ion-exchange materials in both static and flow measurements, and the resulting findings were compared to homopolymer-functionalized particles. The adsorption of fluoride, nitrate, and sulfate and their adsorption selectivity were investigated. The capacity of sulfate was increased for hydrophilic particles and remained more constant over time. The results demonstrate the importance of the controlled design of surfaces for tailoring the efficiency of ion-adsorption materials. The insights on the structure-property relation of the metallopolymers immobilization pave the way for new adsorption technologies and future design of electrochemically switchable surfaces.

\* Corresponding author at: Polymer Chemistry, Saarland University, Campus C4 2, 66123 Saarbrücken, Germany.  
 E-mail address: [markus.gallei@uni-saarland.de](mailto:markus.gallei@uni-saarland.de) (M. Gallei).

<https://doi.org/10.1016/j.desal.2024.117674>

Received 18 March 2024; Received in revised form 21 April 2024; Accepted 21 April 2024

Available online 1 May 2024

0011-9164/© 2024 The Authors. Published by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY-NC license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>).

## 1. Introduction

Ion exchange materials are omnipresent in everyday life and play a crucial role in society in the field of water purification [1,2], water analysis [3], or water filtration [4]. A few of the oldest applications of ion exchange resins are the removal of pollutants, reducing high ion concentrations in water, or softening of water [5,6]. These materials are of great importance in agriculture, for example, as nitrate or sulfate accumulates in high concentrations [7,8]. While sulfate in low concentrations plays an important role for humans and the environment, excessive concentrations lead to health risks or corrosion issues [9–11]. Climate change, which favors the accumulation of high concentrations of sulfate in water, strongly increases these issues [12,13]. Ion exchange resins can be used to overcome these challenges. These materials are based on a structural component which is often composed of a highly porous polymer matrix such as cross-linked polystyrene particles. As a second compound, ion exchange resins contain functional ionic groups, mostly amines, that enable the ion exchange process [14,15]. Using such resins for softening of water, removal of pollutants from water, or general analysis of water results in an ion exchange of the initially present counter ions with the ions to be adsorbed or analyzed. The equilibrium of the reversible process is dependent on the affinity of the ions to the functional groups of the resin and the ion concentration. By rinsing the resins with a highly concentrated ionic solution containing the initial counter ions, a regeneration of the exchangers can be achieved by shifting the equilibrium, which facilitates a renewed ion exchange process [16,17]. However, the demands placed on modern separation systems are extremely high, not least due to the immense challenges posed by today's separation problems. For this reason, many researchers are engaged in the optimization and improvement of such materials or the development of new material classes for ion exchange applications. One strategy for addressing this issue can be to hydrophilize the materials [18], as hydroxyl groups can support the elution of the ions to be analyzed through the hindrance of non-ionic interactions [19–22]. Zaitirakha et al. functionalized micrometer-sized polystyrene particles with amine-containing functional groups and hydroxylated the particles by introducing OH groups to apply them as ion exchangers in chromatographic systems. Compared to materials without OH groups, higher column performance and a better peak geometry could be generated [23]. In addition, Yang et al. were able to significantly reduce analysis times by introducing hydroxy groups [24].

Recently, stimuli-responsive polymers have attracted attention for the development of innovative ion exchange systems. Stimuli-responsive materials can change properties by applying external stimuli like temperature [25], pH value [26], light [27], mechanical stress [28], redox agents, or an electrical field [29–31]. The most studied materials are temperature or pH-based [32–35], but systems that provide a fast switchability due to non-diffusion limitations such as light or redox-responsiveness are also of significant interest. Metallopolymer-based functionalizations represent a fascinating class of stimuli-responsive polymers here. These metallopolymer-based, mostly ferrocene-containing, surfaces can change properties by applying redox reagents or an electric potential to switch between the neutral, hydrophobic ferrocene to the positively charged, hydrophilic ferrocenium [36–38]. As a result, the neutral polymer can be converted into a positively charged ferrocenium polyelectrolyte and thus, the polymer brush structure is affected at the surface [39,40]. These changes in capabilities enable applications in catalysis [41,42], separation processes [43–45], or sensing materials [46]. Therefore, ferrocene-containing materials play a crucial role in the field of electrochemistry. For example, ferrocene-containing particles can be utilized to prepare redox-responsive opal films, which can be investigated among their electrochemical responsiveness [47–49]. The systematic design of ferrocene-containing polymer interfaces on the molecular level is thereby a key factor for the applications and enables new-generation materials with enhanced properties [50,51]. For instance, Jeon et al. developed an

electrochemical sensing electrode by using a polymer with chiral ferrocene units and could therefore enhance the recognition of enantiomeric target molecules [52]. Su et al. were able to capture arsenic and chromium oxyanions from water with high selectivities [44]. The controlled design of ferrocene polymers with different electronic situations directly next to the ferrocene group could prove a remarkable avenue to tailor the selectivity of the polymers by PFAS capture [53]. Furthermore, the incorporation of non-redox-active, hydrophilic comonomers in ferrocene-containing polymer-based materials facilitates the overcoming of hydrophobicity issues [54], which resulted in a significant increase in selectivity in electrochemical-driven ion-adsorption processes [55,56]. However, avoiding leaching of the polymers is a major challenge in the application of electrochemical devices and this issue is even more prominent in hydrophilized polymers, that are often applied in polar solvents [57]. For this reason, the covalent immobilization of the polymers on surfaces offers an increased relevance for redox-responsive materials [58–61].

The most common preparation method for immobilized polymer brushes represents the grafting-from polymerization, in which the initiator is provided through covalent bonding to the surface. The polymerization emerges directly from the surface and offers the possibility of high polymer capacities [62–64]. Mazurowski et al. used the grafting-from method to synthesize poly(2-(methacryloyloxy)ethyl ferrocenecarboxylate) polymer brushes via surface-initiated atom transfer radical polymerization (SI-ATRP) for investigation of the swelling capabilities of resulted particles [40]. In addition, the preparation of poly(ferrocenylmethyl methacrylate) (PFMMA) brushes on glassy carbon surfaces was realized to investigate the electron transfer process in the polymer coating [65]. However, especially in electrochemical applications of metallopolymers, metal impurities from the ATRP catalyst can affect the results of separation processes [66,67]. For this reason, living anionic polymerization on surfaces represents a facility for anchoring specifically designed polymer brushes on surfaces without the addition of harmful impurities. Because of the high purity requirements of the substrates and the reagents, this method has been less studied on surfaces. Jordan et al. described the surface-initiated living anionic polymerization (SI-LAP) of styrene on gold substrates in 1999. The Advincula group utilized this technique on silica substrates for the polymerization of polystyrene homopolymers [68–70] and block copolymers of styrene and isoprene [71]. The polymerization of ethylene oxide and methyl methacrylate (MMA) has been described, too, but high degrees of functionalization have not been realized [72–74]. In addition, stimuli-responsive polymers have been anchored on polystyrene nanoparticles by using ansa-ferrocenophane as a monomer [75]. Recently, we described the functionalization of polystyrene microparticles with MMA, 2-(trimethylsiloxy)ethyl methacrylate (HEMA-TMS), FMMA, and vinyl ferrocene homopolymers [54,76]. The polymerization process was described in more detail and the degree of functionalization could be tailored up to high degrees of polymer coating (more than 50 %). However, to the best of our knowledge, no functional or redox-responsive copolymers or block copolymers have been polymerized on surfaces using SI-LAP.

In the present study, we report the SI-LAP as a powerful method for tailored surface functionalization with copolymers and block copolymers. For this SI-LAP approach, we used porous polystyrene microparticles as substrate and HEMA-TMS as well as the redox-responsive FMMA as monomers. Various degrees of hydrophilization were explored by using different HEMA(-TMS) contents. The functionalization of resulting particles was confirmed through attenuated total reflection infrared (ATR-IR) spectroscopy and the homogeneity of the coating was analyzed using scanning electron microscopy (SEM) and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS). Furthermore, the electrochemical addressability of the functionalized particles was studied by cyclic voltammetry in different media, and the influence of polarity on electrochemical behavior was investigated by using the TMS-protected block copolymer-functionalized particles and their deprotected pendants. In

addition, the application of the particles as ion adsorption and ion exchange materials was examined by static and flow experiments based on chemical oxidation and reduction, or flow-through regeneration processes. For this study, the homopolymer-functionalized particles were utilized as comparing material. The influence of the hydrophilization on the selectivity or the rate of the ion exchange process was examined both, with and without competition of inorganic anions.

## 2. Experimental section/methods

### 2.1. Materials and instrumentation

All reagents and solvents were purchased from Fisher Scientific, TCI Chemicals, Sigma Aldrich, or Alfa Aesar and, if not otherwise specified, used as received. Polystyrene-divinylbenzene particles (PSDVB, 55 wt% DVB in ethyl vinyl benzene) were donated by Metrohm AG and dried for polymerization by repeated distillation in THF as described previously [76]. High-purity multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs, NC7100) were provided from Nanocyl. Phenol was freshly sublimed. THF was dried with *n*-butyl lithium (*n*-BuLi, 1.6 M in *n*-hexane) and freshly distilled before use. Lithium chloride, diphenylethylene, methanol, HEMA-TMS, and FMMA were purified and dried as previously described. PFMMA, PHEMA-TMS, and PHEMA homopolymers as well as FMMA monomer were synthesized as described previously [76]. All syntheses were carried out under an inert gas atmosphere. All chemicals for adsorption measurements were purchased from Supelco and possess the purity grade for analysis EMSURE.

The anionic polymerizations were performed in a Braun Unilabplus Eco glovebox system equipped with a Julabo FP89 cryostat. NMR spectroscopy was performed with a Bruker AVANCE II 400 MHz spectrometer in CDCl<sub>3</sub> after filtration of the samples through a syringe filter to remove the particles. The spectra were referenced relative to the residual solvent signal [77] and evaluated with MestReNova. ATR-IR measurements were carried out on a Bruker Alpha II FT-IR spectrometer in transmittance. The evaluation and baseline correction was conducted with OPUS 8.5 and all spectra were normalized between 0 and 1. SEM images were collected on a Zeiss Sigma VP device (GeminiSEM 500) with an in-lens detector by using SmartSEM 6.07 as software. The images were recorded with an acceleration voltage of 3 kV in high current mode and an aperture of 20 μm. The samples were mounted on an aluminum stud using carbon tape, a copper grid, or a copper foil. All samples were sputter coated with ~6 nm platinum using an Automatic Turbo Coater Plasmatool 125 SIN 2020\_131 from Ingenieurbüro Peter Liebscher. EDS spectra were collected with an SE2 detector using an acceleration voltage of 20 kV. Inductivity coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES) was performed for the elements iron and silicon with an ICP-OES Model Spectro Arcos after aqua regia digestion in a microwave in a CEM MARS 6 by MicroLab Kolbe in Oberhausen after drying for 24 h under 120 °C. CV was carried out on a Biologic SP-150 potentiostat and evaluated with EC-Lab V11.46. All measurements were calibrated with ferrocene. The adsorption experiments were carried out using a kdScientific KDS 100 legacy syringe pump with a flow rate of 3.5 mL min<sup>-1</sup>. For ion chromatography, a 930 Compact IC Flex Ove/SeS/PP/Deg at 45 °C equipped with a 2 mL Dosino, the Metrohm intelligent Partial Loop Technique, and a conductivity detector were used. Aqueous 3.6 mmol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> solution was used as mobile phase on a Metrosep Supp 7 250/2.0 column with a Metrosep RP 3 Guard HC/4.0 and a flow rate of 0.2 mL min<sup>-1</sup>. The evaluation was accomplished with MagIC Net 3.3 software.

### 2.2. Synthesis of PSDVB@CP-1 via SI-LAP

200 mg PSDVB particles in a reaction flask equipped with a KPG stirrer were dispersed in 50 mL THF. The dispersion was cooled to -78 °C and titrated and activated with a total of 70 μL (91 μmol) *s*-butyl lithium (*s*-BuLi, 1.3 M in *n*-hexane). The orange particles were stirred for 30 min,

warmed to room temperature, and stirred for 2 h. After adding 40 μL (227 μmol) diphenylethylene, a red particle dispersion was obtained and stirred for 15 min at room temperature. 75 mg (1.77 mmol) LiCl was added, and the mixture was cooled to -78 °C. The polymerization was started by quickly adding the monomer mixture of 500 mg (2.29 mmol) HEMA-TMS and 500 mg (1.76 mmol) FMMA in 4 mL THF. The reaction was terminated after 2 days with methanol and stirred for 30 min. The particles were cleaned by multiple centrifugation steps for 10 min at 2370 rcf, after redispersion in THF, toluene, distilled water, pyridine, and methanol, respectively. The particles were dried in a vacuum.

### 2.3. Exemplary synthesis of PSDVB@BCP-TMS-1 via SI-LAP

An amount of 150 mg PSDVB particles were dispersed in 50 mL THF in a reaction flask equipped with a KPG stirrer in a glovebox and cooled to -78 °C. The dispersion was titrated with a total amount of 70 μL (91 μmol) *s*-BuLi until a yellow-orange color was obtained. After stirring for 40 min, the mixture was warmed to room temperature and stirred for 2 h. 40 μL (227 μmol) diphenylethylene was added and stirred for 15 min. After adding 75 mg (1.77 mmol) LiCl, the dispersion was cooled to -78 °C and the polymerization was started by quickly adding 400 μL (1.83 mmol) HEMA-TMS. After 2.5 h, an aliquot of PSDVB@FB-1 particles was taken for IR and SEM analyses. A mixture of 250 μL HEMA-TMS (1.15 μmol) and 300 mg (1.06 μmol) FMMA in 2 mL THF was added for polymerization of the second block. The polymerization was terminated after 2 days by adding methanol, stirred for 30 min, and centrifugated. The particles were cleaned by multiple centrifugation steps for 10 min at 2370 rcf, after redispersion in THF, toluene, distilled water, pyridine, and methanol, respectively. The particles were dried in a vacuum. The experimental details of the other particle batches can be found in Table S1 (Supplementary Information).

### 2.4. Exemplary deprotection of PSDVB@BCP-TMS-1

50 mg PSDVB@BCP-TMS-1 were dispersed in 5 mL of a 0.1 M tetrabutylammonium fluoride (TBAF) solution in THF at 0 °C and stirred for 1 h. After stirring for 1 h, the dispersion was warmed to room temperature and stirred for further 18 h. The particles were centrifugated for 10 min at 2370 rcf and washed 5 times with saturated aqueous Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. For cleaning, the particles were redispersed in THF, methanol, pyridine, and diethyl ether, respectively. The particles were dried in a vacuum.

### 2.5. Electrochemical measurements

50 mg MWCNTs were dispersed in 10 mL ethanol by ultrasonic treatment for 30 min. 2 mg of the particles were swollen in ethanol, mixed with the MWCNT dispersion in a ratio 10/1, and 0.5 mg phenol was added. The dispersion was sonicated for 1 min and drop-coated on a glassy carbon working electrode (5 mm inner diameter) using two droplets. All measurements were performed with a three-electrode configuration by applying a scan rate of 20 mV s<sup>-1</sup> using a Pt-wire as the counter electrode. The measurements in an aqueous solution were carried out with an Ag/AgCl reference electrode (equilibrated in 3 M NaCl) and NaClO<sub>4</sub> as electrolyte (0.1 M solutions). The measurements in acetonitrile (ACN) and chloroform were conducted with an Ag/AgNO<sub>3</sub> (ACN) or an Ag wire (CHCl<sub>3</sub>) as a pseudo-reference electrode and tetrabutylammonium hexafluorophosphate as a supporting electrolyte (0.1 M solutions). Note, that phenol is not used during the preparation of PSDVB@BCP-TMS-1 for the measurement in chloroform due to an own signal in the increased measuring range.

### 2.6. Static ion adsorption measurements

2–3 mg functionalized particles were dispersed in 1 mL acetonitrile and allowed to swell for 1 h at room temperature. An excess of 20 mg (72 μmol) FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O was added and allowed to be oxidized for 20 min.

The particles were centrifugated at 11180 rcf for 2 min and washed 10 times with acetonitrile via redispersion and centrifugation. The residue of the last washing cycle was analyzed for the removal of chloride content. The particles were dried under a nitrogen atmosphere and added to the stock solutions of 10 mg L<sup>-1</sup> sulfate, 10 mg L<sup>-1</sup> fluoride, 10 mg L<sup>-1</sup> nitrate, or the multi-ion stock solution of 5 mg L<sup>-1</sup> fluoride, 5 mg L<sup>-1</sup> nitrate, and 4 mg L<sup>-1</sup> sulfate, respectively. Sodium was used as a counterion in all cases. For time-dependent measurements, a sample was taken under a nitrogen atmosphere after 1, 10, 30, 60, and 120 min, respectively. For adsorption capacity determination and selectivity investigations, a sample was taken after 1 min. Solution concentrations were assessed using ion chromatography. All experiments were carried out twice.

### 2.7. Separation efficiency of static ion adsorption

(i) 2.99 mg and (ii) 5.27 mg oxidized, washed, and dried PSDVB@PFMMA particles were dispersed in 20 mL of an aqueous sulfate solution (5.37 mg L<sup>-1</sup>), respectively. After 1 min, the particles were separated and the solution concentrations were assessed using ion chromatography. ( $c_i(\text{SO}_4^{2-}) = 0.574 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $c_{ii}(\text{SO}_4^{2-}) = 0.571 \text{ mg L}^{-1}$ ).

### 2.8. Ion adsorption measurements in flow

2–4 mg functionalized particles were dispersed in 1 mL acetonitrile and allowed to swell at room temperature for 1 h. A syringe cannula (1.20 × 40 mm, 18 G × 1.5) was filled with glass wool and glass microfiber filter (1.6 μm pore size) first. The particle dispersion was added with a flow rate of 2 mL min<sup>-1</sup>. A second layer of filter paper was inserted. The cannula was washed with 20 mL acetonitrile in flow. The flow rate during the experiment was set to 3.5 mL min<sup>-1</sup>. The particles were oxidized with 10 mL FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O solution in acetonitrile (0.1 M; 1 mmol), and washed with a mixture of 19.95 mL acetonitrile and 0.05 mL deionized water. The last 5 mL were analyzed regarding the removal of chloride content. Afterward, 5 mL of a stock solution containing 5 mg L<sup>-1</sup> fluoride, 5 mg L<sup>-1</sup> nitrate, and 4 mg L<sup>-1</sup> sulfate were pumped

through the cannula and analyzed (fraction 1). This process was repeated once for the cycle investigations (fraction 2) and four times for the time-dependent selectivity measurements (fraction 2–5). The particles were (i) reduced with 10 mL of a 0.1 M ascorbic acid solution (1 mmol) in (i-1) deionized water or (i-2) 1 M NaCl solution and afterward oxidized with 10 mL FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O solution in acetonitrile (0.1 M; 1 mmol) for cyclic Red-Ox experiments or (ii) directly regenerated with 10 mL FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O solution in acetonitrile (0.1 M; 1 mmol). This process was repeated four times. Solution concentrations of all samples were assessed twice using ion chromatography.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Synthesis and characterization

The redox-responsive polymer brush was synthesized by surface-initiated living anionic polymerization (SI-LAP; Fig. 1). For this purpose, highly porous organic polystyrene microparticles (PSDVB), cross-linked with divinylbenzene, were used as substrate for functionalization. Two different kinds of polymer brushes were prepared as illustrated in Fig. 1a. On the one hand, 2-(trimethylsiloxy)ethyl methacrylate (HEMA-TMS) and ferrocenylmethyl methacrylate (FMMA) were statistically copolymerized. On the other hand, a block copolymer with PHEMA-TMS as the first block and PHEMA-TMS-co-PFMA as the second block was grafted from the particles. The first PHEMA-TMS block enabled the shielding of the hydrophobic PSDVB particles by forming a hydrophilic interlayer. The activation of PSDVB was carried out as described previously [76] with *s*-BuLi at -78 °C in THF followed by adding a sterically hindered group of diphenylethylene (DPE). The exclusion of non-immobilized initiator was carried out by the reaction of *s*-BuLi and THF forming different alcoholates [78–80].

To remove the protective TMS group, an excess of tetrabutylammonium fluoride was used resulting in more hydrophilic polymer brushes based on the hydroxyl group of PHEMA. Three different batches of the particles functionalized with block copolymers (PSDVB@BCP-TMS) were synthesized, varying the total amount of monomer and the ratio of

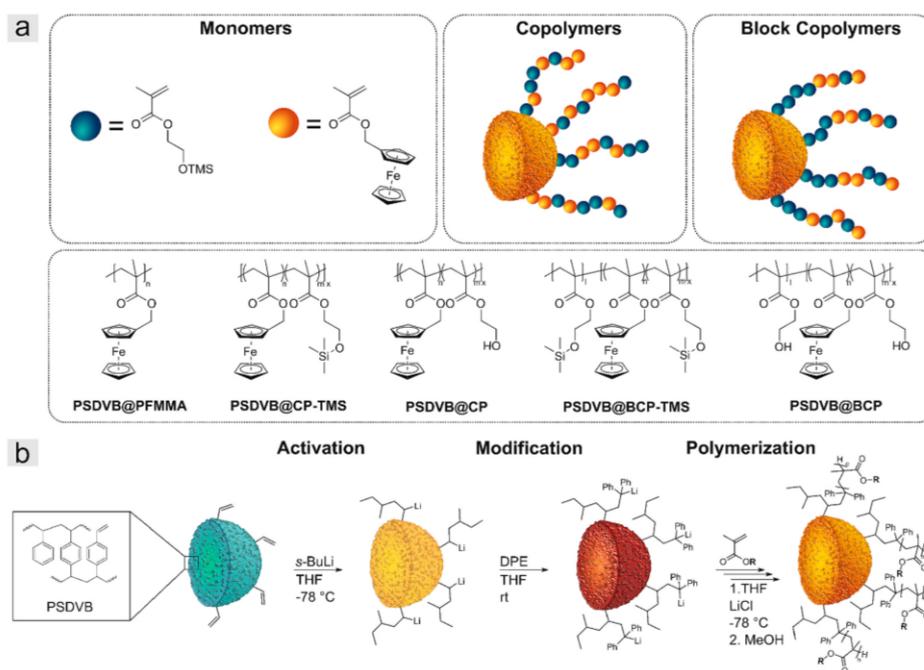


Fig. 1. a) Schematic illustration of grafted particles with copolymers or block copolymers in addition to the monomer structures of HEMA-TMS and FMMA and a summary of different polymer structures grafted from the particle surface. b) Stepwise grafting-from synthesis of methacrylates via one-pot SI-LAP reaction.

HEMA-TMS and FMMA monomers (Table S1). PSDVB@BCP-TMS-1 and PSDVB@BCP-TMS-2 contained equal amounts of HEMA-TMS in the first block. Whereas PSDVB@BCP-TMS-1 exhibited a similar ratio of both monomers in the second block during synthesis, in PSDVB@BCP-TMS-2 the amount of FMMA and thus the total amount of monomer was increased. It can be assumed that the reaction kinetics within the porous particles differ from free anionic polymerization in solution causing an incomplete conversion during the SI-LAP. This polymerization behavior of SI-LAP was demonstrated in a previous study for the homopolymers and is assumed to be the result of surface effects, side reactions, and the complex hierarchical porosity of the particles [76]. The conversion can generally be determined using  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy following the corresponding monomer concentrations. For example, in the case of PSDVB@FB-1 (particles with the first block of polymer functionalization only) the HEMA-TMS conversion was determined to be 40% after 2 h. In PSDVB@BCP-TMS-3, the first block was synthesized to a higher degree compared to the second block due to a reduced amount of monomer. This assumption could be verified by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) measurement. For the calculation of the HEMA(-TMS) and FMMA contents, the Si and Fe content were used, respectively (Table S2). Besides the preparation of co- and block copolymers, the monomers could also be homopolymerized as described in a previous study [76], which can be realized on a 2.5–5 g scale.

ATR-IR spectra were recorded to prove the successful functionalizations of PSDVB with PHEMA(-TMS) and PFMA copolymer and block copolymer. Fig. 2a shows the spectra of PSDVB@CP-1 particles before and after deprotection of the TMS group, which were functionalized by statistical copolymerization of FMMA and HEMA-TMS. In addition, the ATR-IR spectrum of the PFMA homopolymer is given for comparison. The spectra of PHEMA-TMS and PHEMA homopolymers can be found in Fig. S1. The characteristic IR signals of PSDVB particles [76] and the polymers were observed in both copolymer-functionalized particles verifying the modification of the particles. Thereby, the carbonyl group at  $1725\text{ cm}^{-1}$  and the -C-O stretching band of the ester at  $1141\text{ cm}^{-1}$  should be noted. The major difference was found in the -Si-O bond and the -Si-C bond observed at  $841\text{ cm}^{-1}$  and  $1250\text{ cm}^{-1}$ , respectively for the PSDVB@CP-TMS-1 particles. Moreover, the -C-O bond of primary alcohols of the deprotected PSDVB@CP-1 particles was observed at  $1077\text{ cm}^{-1}$ . Fig. 2b compares the IR spectra of the PSDVB@BCP-1 samples before and after deprotection with the particles modified only with the first block PHEMA-TMS. The PSDVB@FB-1 particles revealed the bonds of the grafted polymer in lower intensity beside the PSDVB signals. As expected, the block copolymer-modified particles revealed identical signals as the copolymer-functionalized samples.

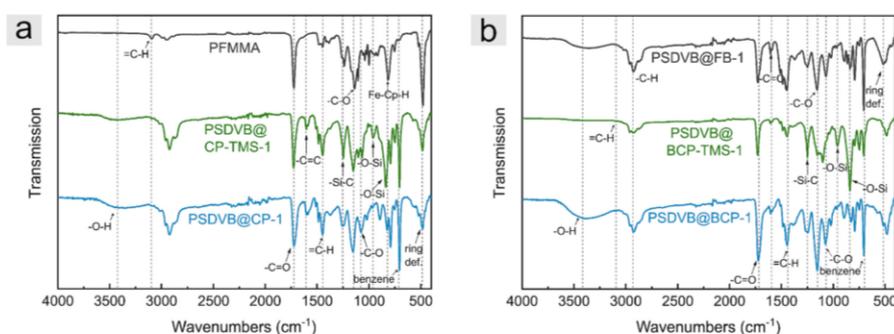
The surface structure of the different particles was investigated by scanning electron microscopy (SEM) as depicted in Fig. 3. Images of the other particle batches and additional magnifications can be found in Figs. S2–S5. For the SEM measurements, the particles were dispersed in tetrahydrofuran and drop-coated to a copper grid. The grid was placed

on carbon tape and sputtered with a 6 nm platinum layer.

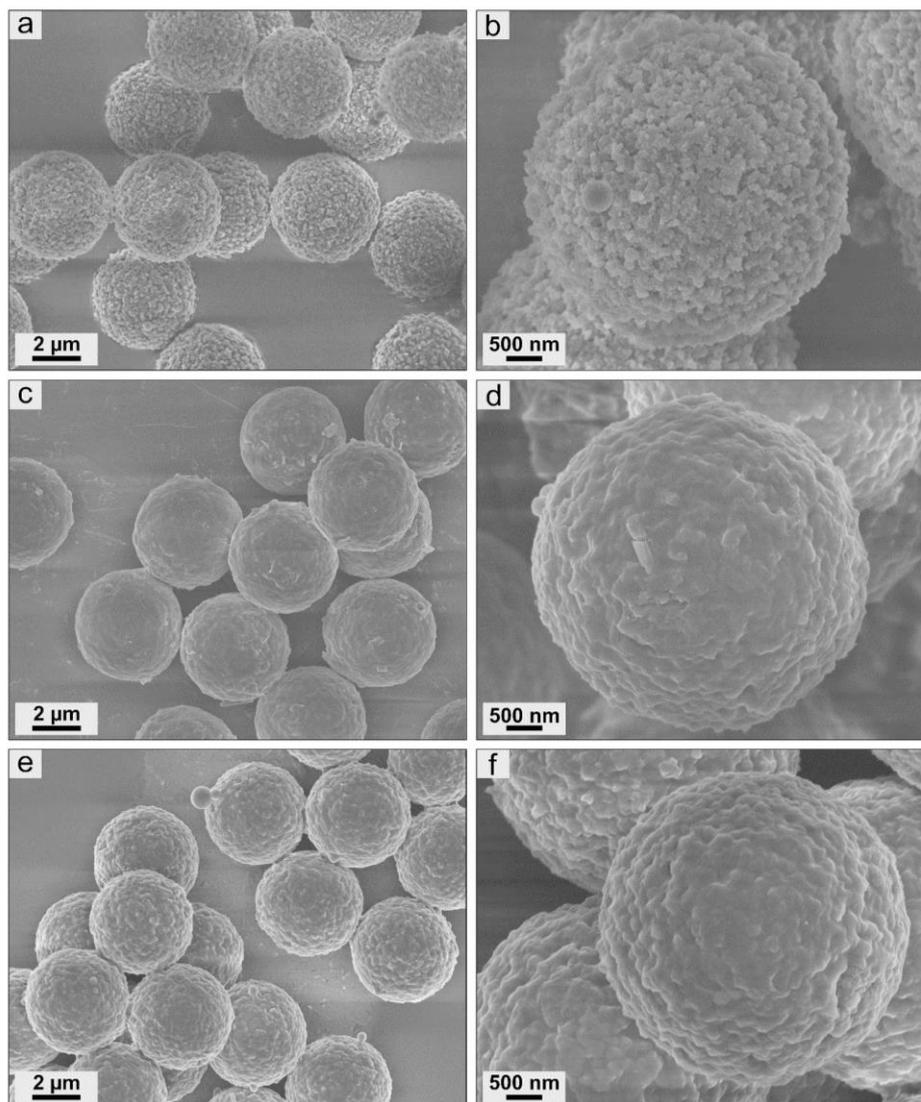
The PSDVB@FB-1 particles exhibited a highly porous surface morphology without a dense polymer coating on the particles' surface. This was due to a slight functionalization with PHEMA-TMS. In contrast, the block copolymer PSDVB@BCP-TMS-1 revealed a formation of a coating due to a higher degree of functionalization after adding of the second polymer block. A slight difference in the coating formation was observed after deprotecting of PHEMA-TMS functionalization, based on providing another kind of polymer [76]. These differences could be attributed to intermolecular interactions between the functional groups of the polymer. For example, the deprotected polymers can form hydrogen bonds between the hydroxyl groups of PHEMA. Therefore, the PSDVB@BCP-TMS particles exhibited a significantly smoother surface, while the coating of the deprotected PSDVB@BCP featured a more contoured surface. The capability of synthesizing block copolymers proves the living character of the SI-LAP process, which was also responsible for the homogeneous polymer coating. As a result, the high monodispersity of the microparticles could be maintained. As described previously [76], the thickness of the polymer coating correlated with the degree of functionalization. This could be observed using the PSDVB@BCP-TMS-2 particles with a higher degree of functionalization based on a higher amount of monomer used (Fig. S4a). Additionally, the thicker polymer coating results in slight amounts of polymer film between the contact areas of the single particles by entanglement of the polymer chains. PSDVB@BCP-TMS-3 particles with the lowest degree of functionalization revealed no formation of a dense coating but maintained the porous particle structure (Fig. S5). The comparison between the different particle batches showed different particle sizes, which correlate with the degree of functionalization and increase from the first to the second block (Table S3).

In addition, energy-dispersive X-ray spectroscopy was performed to investigate the iron distribution of the particle samples. For this, the particles were directly placed on a carbon tape and sputtered with a platinum layer. Fig. 4 shows the different functionalization states of the PSDVB@BCP-1 particles. The spectra of the other polymer batches can be found in Figs. S6 and S7. Element distribution of iron, based on ferrocene, and silicon, based on the TMS protecting group, was of interest. After functionalization with the first block PHEMA-TMS, silicon was detected well-localized on the particle spots ( $K_{\alpha}$  at  $1.74\text{ keV}$ , Fig. 4a and d). The concentration was significantly increased by the subsequent addition of the second block, which could be proven semi-quantitatively using EDX (Fig. 4b and e). In addition, iron was detected on the particles, which was demonstrated by the  $K_{\alpha}$  signal at  $6.40\text{ keV}$  (Fig. 4e and f). After deprotection, the concentration of iron was maintained, while the concentration of silicon decreased significantly. However, traces of silicon were monitored after the deprotection process due to incomplete conversion of the deprotection reaction, as is to be expected for polymer analog reactions in general.

It can be assumed that the polymer was successfully covalently



**Fig. 2.** Infrared spectroscopic data of a) PSDVB@CP-1 particles before (green) and after (blue) deprotection compared with PFMA homopolymer (black) and b) PSDVB@BCP-1 particles before (green) and after (blue) deprotection compared to the particles modified only with the first block PHEMA-TMS (PSDVB@FB-1, black).



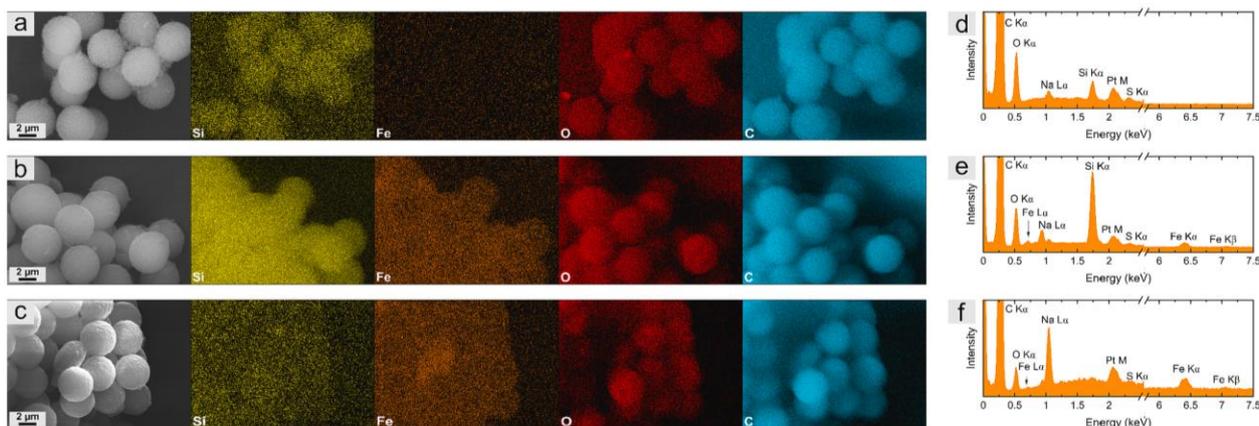
**Fig. 3.** Scanning electron microscopy images of a, b) PSDVB@FB-1, c, d) PSDVB@BCP-TMS-1, and e, f) PSDVB@BCP-1 particles in different magnifications.

attached within all particle batches. From the SEM investigations, it can be concluded that homogeneous microparticles without the formation of additional free polymer were obtained. The retention of the porous structure at low degrees of functionalization in combination with the localization of the polymer on the surface (Figs. 4 and S2–S7) confirmed this assumption. In addition, non-immobilized polymer residues could be removed by intensive multiple-washing processes. The particles presented here were washed more than 20 times and redispersed in different solvents to exclude the presence of non-immobilized polymer. All these combined investigations and results prove the presence of a covalent bond between the microparticles and the functional polymers.

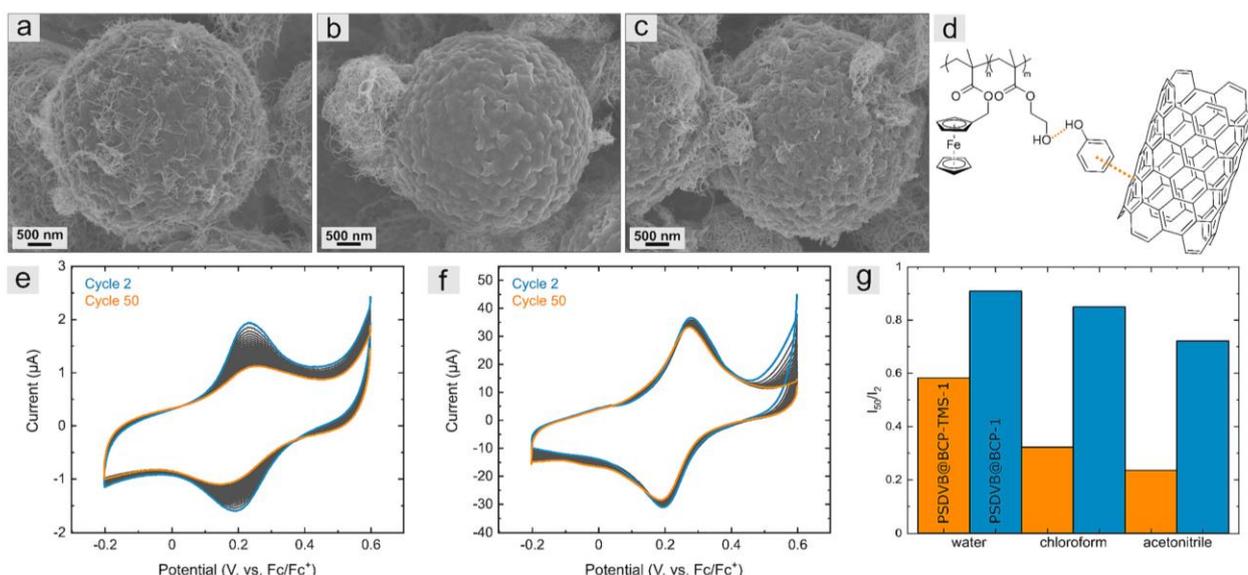
### 3.2. Electrochemical switchability

The synthesized particles pave the way for a wide range of applications in the field of redox-responsive materials due to the covalent bond. Therefore, the stimuli-responsive behavior was investigated by studying the electrochemical addressability utilizing cyclic voltammetry. By considering both, the TMS-protected and the deprotected particles, the

difference in electrochemical response and properties based on hydrophilization could be demonstrated. For these investigations, the particles were dispersed with multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) to achieve a higher contact area between the particles and the electrically conductive electrode. By using the TMS-protected particles, sufficient interaction on a microscopic scale with MWCNTs could be obtained by mild ultrasonic treatment of the dispersion in ethanol (Figs. 5a and S8). In contrast, flocculation was observed in the mixture of OH-containing particles with MWCNTs based on a lack of miscibility at the microscale level (Figs. 5b and S9). Instead, the MWCNTs were deposited well separated from the particles due to the different polarities. Note that the particles can break under intensive ultrasonic treatment. For this reason, it was necessary to increase the dispersibility of the OH-containing particles with MWCNTs, e.g. by using phenol as an additive to achieve a better interaction (Figs. 5a–d and S10). The importance of miscibility at the microscale level was evident in cyclic voltammetric measurements without using phenol by preparation (Fig. S11). These cyclic voltammograms revealed a double signal due to the low interaction between the ferrocene units and the intrinsic conductive material which leads to



**Fig. 4.** Energy dispersive X-ray mapping of a) PSDVB@FB-1, b) PSDVB@BCP-TMS-1, and c) PSDVB@BCP-1 and representative energy dispersive X-ray spectroscopy point spectra of d) PSDVB@FB-1, e) PSDVB@BCP-TMS-1, and f) PSDVB@BCP-1, respectively.



**Fig. 5.** Scanning electron microscopy images of a) PSDVB@BCP-TMS-1 mixed with MWCNTs, b) PSDVB@BCP-1 mixed with MWCNTs, and c) PSDVB@BCP-1 mixed with MWCNTs in the presence of phenol. d) Schematic structure of interaction of the particles with phenol and MWCNTs. e-g) Cyclic voltammetry investigation of e) PSDVB@BCP-TMS-1, and f) PSDVB@BCP-1 in water using  $\text{NaClO}_4$  (0.1 M) as electrolyte with a scan rate of  $20 \text{ mV s}^{-1}$ . The second and the 50 cycles are marked as guides for the eyes only. g) Difference in measurement stability of the block copolymer-functionalized particles without (orange) and with hydroxy group (blue) in different media. The corresponding cyclic voltammograms and cyclic voltammograms of phenol only in the investigated potential range for comparison can be found in Fig. S11.

secondary effects. For the measurements, the MWCNT-particle dispersions were drop-coated onto a GC electrode and measured in different media. Fig. 5e and f demonstrate the cyclic voltammograms of PSDVB@BCP-TMS-1 and PSDVB@BCP-1 in water with  $\text{NaClO}_4$  as an electrolyte. For better comparison, the TMS-protected particles were prepared with phenol by dispersion, too.

In both cases, the electrochemical addressability of the particles could be demonstrated. However, the significantly stronger decrease in signal intensity with an increasing number of measurements for the TMS-protected particles was noteworthy. In an aqueous solution, the TMS-protective particles maintained 58 % of the signal intensity after 50 cycles, while the hydroxylated material maintained 91 %. This behavior was also observed in other organic solvents like chloroform and acetonitrile using tetrabutylammonium hexafluorophosphate as an

electrolyte (Fig. S11). Fig. 5g displays the ratio of the maximum currents of the second and the 50 cycles of both particle kinds in the various solvents. The higher decrease of the signal intensity of the hydrophobic PSDVB@BCP-TMS-1 compared to the hydroxy-group-containing derivatives could be recognized in the different media. In general, various effects can play a role in the stability of the measurements. Recently, it has been demonstrated that incorporating hydrophilic comonomers into PVFc can enhance its electrochemical stability [81]. Furthermore, it is described in the literature [82] that the solubility effects of investigated materials can lead to detachment from the working electrode and thus to a decrease in signal intensity. The polymer coating of particles can in principle affect the interaction of the particles with the MWCNTs and the electrodes respectively, also induced by swelling effects. However, SEM measurements after performing the electrochemical experiments did not

reveal a significant alteration of the particles (Fig. S12), and strong  $\pi$ - $\pi$ -interactions between ferrocene and MWCNTs are still assumed to result in stable mixtures [83]. It can be furthermore assumed, that the higher polarity of the deprotected polymer coating has a stronger effect because it increases the interaction of ferrocene moieties in the hydrophilic copolymer and the ionic electrolyte solution. It also reduces the osmotic shock situation within the polymer brush, leading to higher cyclic stability.

These studies demonstrate the importance of the polarity of redox-responsive materials and the targeted design of such polymer-coated surfaces. The findings are not limited to aqueous electrolytes but also apply to ionic electrolytes in organic solvents. It is expected that these findings will lead to improved redox-responsive materials, which play a crucial role for example in separation processes or sensing materials.

### 3.3. Ion adsorption and ion exchange

Ion adsorption and ion exchange experiments were carried out to demonstrate the application of the particles as adsorbent materials. For this, the materials were first investigated by static adsorption measurements. The particles PSDVB@BCP-2 with the highest ferrocene content and the PSDVB@CP-1, both with and without TMS protective groups were considered to investigate the direct influence of the hydroxy groups. In addition to the statistical co- and block copolymer-functionalized particles, the PFMA homopolymer-functionalized particles (PSDVB@PFMA) were analyzed for comparison studies. To oxidize the materials, iron chloride hexahydrate in acetonitrile was used as an oxidation solution. After multiple washing cycles to remove the excess chloride and drying under an argon atmosphere, the particles were dispersed in an aqueous sulfate solution for static ion exchange and adsorption investigations. Sulfate was chosen as the ion for the exchange process due to its high content in the environment, particularly in the agricultural sector. On the other hand, as a divalent ion, it is entropically favored for interaction with ferrocenium compared to the counter ion chloride and it provides a suitable model for the investigation of potential advantages that can be gained through hydrophilization in analytical applications [21]. Sodium was chosen in all experiments as a counterion to the salts to avoid any additional effects of different cations. First, the stability of the chemically oxidized particles as a function of time was examined and is displayed in Fig. 6a.

The capacity of the ion adsorption processes was reduced over time in all cases. It can be assumed, that this could be probably due to a reduction process of ferrocenium to ferrocene in water or other side reactions, which can be observed in aqueous solutions without the presence of an oxidizing reagent (after washing process). Furthermore, the stability of the capacity was strongly decreased in the cases of TMS-protective co- and block copolymers (47–65 %) compared to a much higher stability of ~80 % during 2 h in aqueous environment by the PHEMA-containing polymers (Fig. 6b). The PFMA homo polymer-

functionalized particles revealed a stability of 66 % and thus exhibited reduced stability compared to the hydrophilized block copolymer particles, too. These studies demonstrated the positive effect of the OH groups and confirmed the results of the electrochemical investigation. An overview of the total capacities of the individual particle batches is given in Figs. 7a and S13. For better comparability, the values were normalized to the ferrocene content, which was determined using ICP-OES measurements (Table S2). Comparison of identical particle batches with and without TMS protecting group revealed thereby a higher absorption capacity of the hydroxylated particles. There are multiple reasons for this: (i) flocculation of the hydrophobic particles in acetonitrile and water occurred (Fig. S13a), which could lead to a reduction in the capacity of oxidized ferrocenium groups. In addition, the diffusion during the adsorption process in water may have been reduced by the flocculation. (ii) Through hydrophilic groups, a higher overall swellability of the particles in water could take place [84,85] which paves the way for higher addressability of the functionalized groups within the particle pores. (iii) The exchange of ions within a polymer brush can affect the brush swelling at a molecular level, causing changes in the osmotic pressure on the polymer chains within a polyelectrolyte brush. For example, it is well known that the osmotic pressure within a polymer brush can be modulated by using multivalent ions compared to single valent ions [63,86]. The effect on the osmotic pressure within the brush, which may lead to *entropic death* of the polymer chains [87–89], could be reduced using hydrophilized polyelectrolyte brushes and lead to increased stability. (iv) The OH groups could facilitate adsorption compared to the TMS groups by forming hydrogen bonds to the sulfate ions. Comparative studies with non-functionalized PSDVB particles revealed thereby no ion adsorption (Fig. S13b), which proves that the ion adsorption did not only occur through the particulate structure but through the ferrocenium groups. The separation efficiency of the particles was determined for the PSDVB@PFMA particles to be  $89.34 \pm 0.03$  % due to sorption measurements by different particle concentrations (excess).

For investigation of the ion adsorption regarding different anions, the experiments were carried out with stock solutions of fluoride and nitrate, respectively. In accordance with the sulfate solution,  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  solutions were provided in both cases. First, we investigated the selectivity of three types of particles containing TMS-groups (PSDVB@BCP-TMS-2), hydroxy-groups (PSDVB@BCP-2), and PFMA homopolymer (PSDVB@PFMA). The PSDVB@PFMA particles revealed the lowest adsorption capacity for nitrate ( $119 \text{ mg} \cdot \text{g}_{\text{Fc}}^{-1}$ ), while fluoride and sulfate exhibited similar values with  $189$  and  $200 \text{ mg} \cdot \text{g}_{\text{Fc}}^{-1}$  (Fig. 7b). In contrast, the PSDVB@BCP-TMS particles were found to have a higher capacity for nitrate ( $117 \text{ mg} \cdot \text{g}_{\text{Fc}}^{-1}$ ) than for sulfate ( $66 \text{ mg} \cdot \text{g}_{\text{Fc}}^{-1}$ ) or fluoride ( $89 \text{ mg} \cdot \text{g}_{\text{Fc}}^{-1}$ ). It can be assumed, that the preference for nitrate was observed because of a stronger interaction with the particles on short timescales due to the polarizable character of the nitrate compared to the other ions. This behavior is well known in the literature for non-hydrophilized

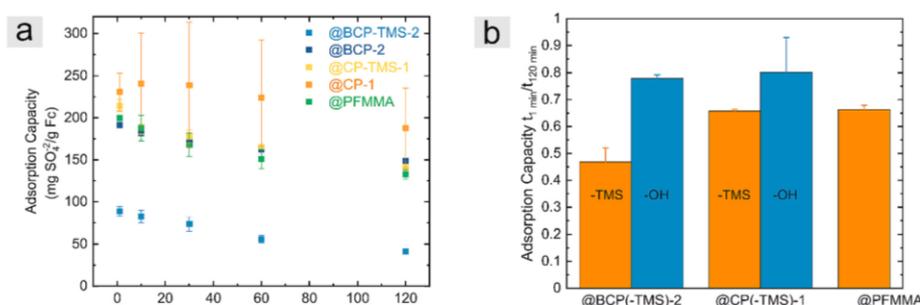
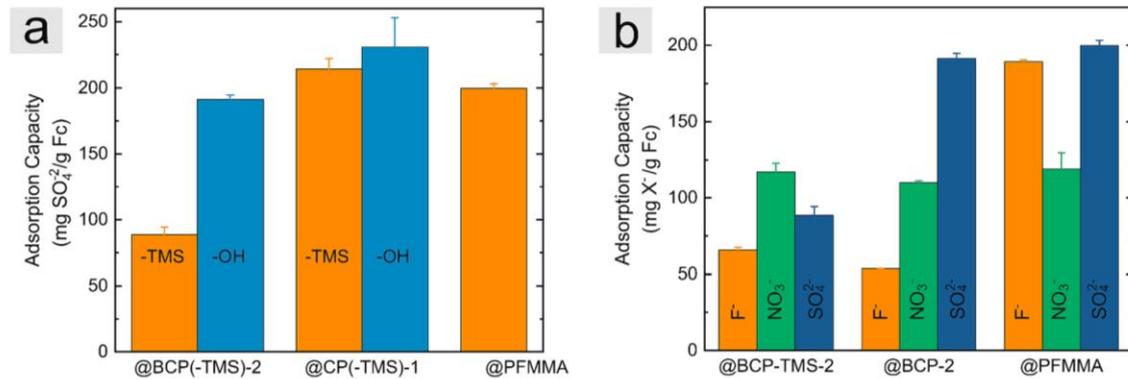


Fig. 6. a) Adsorption capacities of sulfate depending on time after oxidation with iron chloride hexahydrate in static measurements, and b) ratio of sulfate adsorption capacity after 1 min and after 120 min of the different functionalized particles.

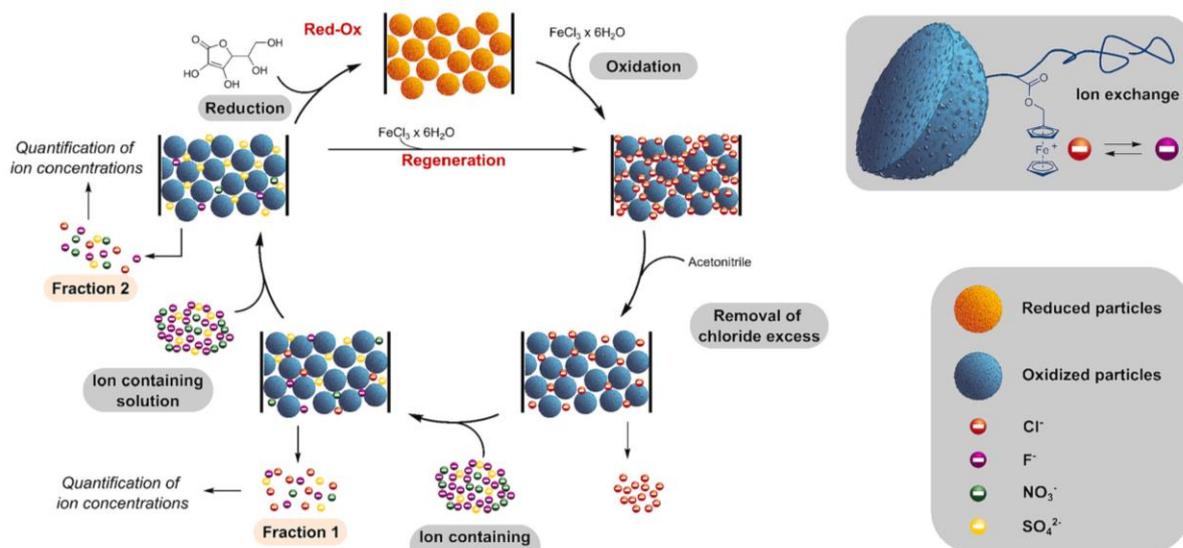


**Fig. 7.** Adsorption capacity measured in static experiments after oxidizing with iron chloride hexahydrate. a) Comparison of different functionalized PSDVB particles with TMS-protecting group versus deprotected hydroxy groups regarding the sulfate adsorption after 1 min and b) adsorption capacities of the different particles in three different ion solutions containing fluoride ions, nitrate ions, or sulfate ions. All capacities were normalized to the ferrocene content of the particles.

amine-functionalized particles [24,90] and represents a major reason for the necessity of hydrophilization of such particles for analytical applications. The hydrophilized BCP-functionalized particles exhibited significantly higher adsorption of sulfate ( $191 \text{ mg} \cdot \text{g}_{\text{Fc}}^{-1}$ ) in comparison to fluoride ( $54 \text{ mg} \cdot \text{g}_{\text{Fc}}^{-1}$ ) and nitrate ( $110 \text{ mg} \cdot \text{g}_{\text{Fc}}^{-1}$ ). Electrochemical studies of ferrocene polymers in literature displayed mostly a higher adsorption capacity for hydrophobic homopolymers compared to hydrophilic copolymers [55,56]. The particles prepared in this study demonstrated this behavior for example for the ion fluoride, which was more adsorbed by the homopolymer-, but less by the copolymer-functionalized materials. The direct comparison of TMS-protective versus deprotected particles indicated, that not only the hydrophilization but rather the incorporation of comonomers could play a role in this, which affect directly the polymer brush structure. In the case of particles, various factors may influence the osmotic pressure within the polymer chain, which can have a significant impact. For example, the charge density can be reduced strongly due to the incorporation of comonomers, resulting in different brush behavior on the surfaces [88]. However, the direct influence of hydrophilicity can be recognized by the adsorption of sulfate

which was significantly different for the TMS-protected and deprotected particles. As already indicated above, the formation of hydrogen bonds between sulfate and the hydroxy group of PHEMA could be a reason for the higher adsorption of sulfate. In addition, the hydrophilization can lead to a higher addressability of the ferrocene groups within the pores in aqueous environment. The influence of the porosity of the materials was evident through the high capacities (up to  $200 \text{ mg} \cdot \text{g}_{\text{Fc}}^{-1}$ ) for different particle batches compared to non-immobilized polymers, which proves the advantage of highly porous and accessible particles. Based on the data for other ions known from the literature [55,56], it can be assumed that the hydrophilization of the ferrocene polymers itself was not accountable for the higher capacities, but rather the combination between the particulate structure and the accessibility of the ferrocene groups within the pores.

Due to their high porosity, the polystyrene particles functionalized using SI-LAP were especially suitable for flow-through measurements (Fig. 8). For these studies, we investigated firstly the ion exchange by using the PSDVB@PFMMA homopolymer-functionalized material. The particles were embedded in a syringe cannula between two glass



**Fig. 8.** Principles of ion adsorption and exchange flow experiments, highlighting the difference between “Regeneration” and “Red-Ox” experiments. In the “Regeneration” experiment, the exchange materials were rinsed with iron chloride after each cycle to restore their initial state, whereas in the “Red-Ox” experiment, the exchange materials were reduced and oxidized after each cycle.

microfiber filters and oxidized in flow with an excess of iron chloride hexahydrate resulting in a color change of the particles (Fig. S14).

A multi-ion solution containing fluorides ( $\sim 5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), nitrates ( $\sim 5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), and sulfate ( $\sim 4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) was pumped through the particle-containing cannula ( $\sim 2\text{--}4 \text{ mg}$  particles per experiment) with a flow rate of  $3.5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  and analyzed in five fractions (Fig. 9a). In each fraction, 5 mL of solution was used, and  $\sim 97\%$  of the solution volume was retrieved. The first fraction contained a significant excess of chloride ions, which is attributed to the oxidation process and could not be completely removed by the washing cycles. In the following fractions, the chloride content decreased continuously indicating a successful ion exchange mechanism. In fraction one, all three ions provided were adsorbed ( $20 \text{ mg}\cdot\text{g}_{\text{Fc}}^{-1}$  fluoride,  $35 \text{ mg}\cdot\text{g}_{\text{Fc}}^{-1}$  nitrate, and  $33 \text{ mg}\cdot\text{g}_{\text{Fc}}^{-1}$  sulfate). The second fraction revealed further adsorption of  $33 \text{ mg}\cdot\text{g}_{\text{Fc}}^{-1}$  sulfate and  $19 \text{ mg}\cdot\text{g}_{\text{Fc}}^{-1}$  nitrate, while the fluoride content of the solution corresponds approximately to the initial concentration. The third fraction exhibited sulfate as an adsorbed ion, while the concentrations of fluoride and nitrate increased slightly ( $0.3 \text{ mg}\cdot\text{g}_{\text{Fc}}^{-1}$  fluoride and  $1.4 \text{ mg}\cdot\text{g}_{\text{Fc}}^{-1}$  nitrate). This increase of ions in the solution can be observed in later fractions after the adsorption capacity of the materials was reached. Fig. 9b shows the capacity of the different fractions, which decreased as expected due to the maximum capacity of the ionic groups being reached. Additionally, an overview of the percentage adsorption amount can be found in Fig. S15. In fractions four and five the concentration of nitrate in the remaining solution was significantly increased ( $12$  and  $9 \text{ mg}\cdot\text{g}_{\text{Fc}}^{-1}$ ), demonstrating the ion exchange process of nitrate with sulfate. The order of the ion exchange rate  $\text{F}^- > \text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-}$  corresponded to the order known in the literature for these anions in classical ion adsorption experiments with amine-functionalized particles [23,24]. Note, that comparative studies with non-functionalized PSDVB particles have found to adsorb none of the ions significantly. To investigate the influence of the flow-through principle versus static measurements on the total capacity, PSDVB@PFMMA particles were also tested regarding their capacity in the multi-ion solution using static experiments similar to those described above. This resulted in slightly higher capacities in the static measurement, which can, however, be attributed to the decrease in capacity over time (Fig. 6a). A high total capacity of  $176 \text{ mg}\cdot\text{g}_{\text{Fc}}^{-1}$  was achieved via a flow-through system (Fig. 9c). Even though the flow rate of  $3.5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  was rather high for ion chromatography, the selectivity was still significant, and the capacities were also remarkable, making the developed material platform attractive to several industrial applications.

Cyclic stability measurements were carried out over five adsorption cycles. Two experimental routes were employed for this purpose (Fig. 8). The first method was the regeneration technique, in which the ferrocene units were rinsed with a more concentrated iron chloride solution at the end of a cycle. The counterions were replaced by chloride and the reduced ferrocene groups could be oxidized again. This corresponds to the classical method in ion chromatography for particles containing e.g. amine groups. The second method was the "Red-Ox" technique, in which

the stimuli-responsive behavior of the ferrocenes was exploited. The bound ions were desorbed by reducing the ferrocenium groups to neutrally charged ferrocenes. Subsequent oxidation returned the ion exchangers to their initial state. For both methods, the multi-ion solution containing fluoride ( $\sim 5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), nitrate ( $\sim 5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), and sulfate ( $\sim 4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) was first pumped through the particle-containing cannula with a flow rate of  $3.5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  and analyzed in two fractions of 5 mL. As a result of the single-ion investigations, the sulfate ion was chosen to be contained in a slightly lower concentration to examine the selectivity of hydroxy-groups containing polymer-functionalized particles for sulfate. The particles were afterward regenerated by using an iron chloride hexahydrate solution and the excess oxidation agent was removed by a washing cycle. In this process, renewed oxidation of any reduced particles was ensured. The experiments were conducted using the PSDVB@PFMMA homopolymer-functionalized particles (Fig. 10a and d), the block copolymer-functionalized particles PSDVB@BCP-TMS-2 (Fig. 10b and e), and PSDVB@BCP-2 (Fig. 10c and f). A comparison of the total capacities revealed that the capacity of PSDVB@PFMMA particles decreased to 65% in the first two fractions. The protected BCP-TMS particles remained at an even lower capacity of 59%, which confirmed the results of the time-dependent measurements above. The hydrophilic particles demonstrated a much higher stability by remaining a capacity of 82%. However, it should be noted, that the first cycle generally exhibits the highest deviations and that subsequently a higher cycle stability can be achieved. Moreover, it was evident, that the presence of hydrophilic groups affected the ion exchange process. The amount of sorbed anions using PSDVB@PFMMA particles in the first fraction possessed  $\sim 60\text{--}82\%$  with a high degree of discontinuity. The PSDVB@BCP-TMS-2 particles revealed a higher regularity after the first cycle, but a similar low amount of sorbed anions in the first fraction ( $70\text{--}78\%$ ). In contrast to this, the hydrophilic PSDVB@BCP-2 particles demonstrate a higher percentage ratio of  $85\text{--}93\%$  indicating a faster ion exchange process. This finding was confirmed by analyzing the composition of anions in the first fraction (Fig. 10c, f). The hydrophilized particles adsorbed mostly sulfate ions ( $58\text{--}76\%$ ), which suggests that the ion exchange process with the divalent ion occurred already. In addition, the measurements exhibited a relatively high uniformity of adsorption during the 5 cycles. In comparison, the same particles containing the TMS protective group revealed lower sulfate adsorption and higher nitrate capture. The PFMMA homopolymer-functionalized particles were found to have the lowest adsorption of sulfate in the first fraction down to 13%, but therefore a higher adsorption of fluoride and nitrate. The second fractions of the PSDVB@PFMMA particles mainly contained sulfate, while nitrate and fluoride were desorbed (Fig. S16).

In addition to investigating the potential applications of ion adsorption materials and the benefits of hydrophilization, the study explored the possibility of utilizing redox-responsive characteristics. Because of the more distinguishable differences in fractions for short flow distances, the PSDVB@PFMMA particles were chosen for proof-of-

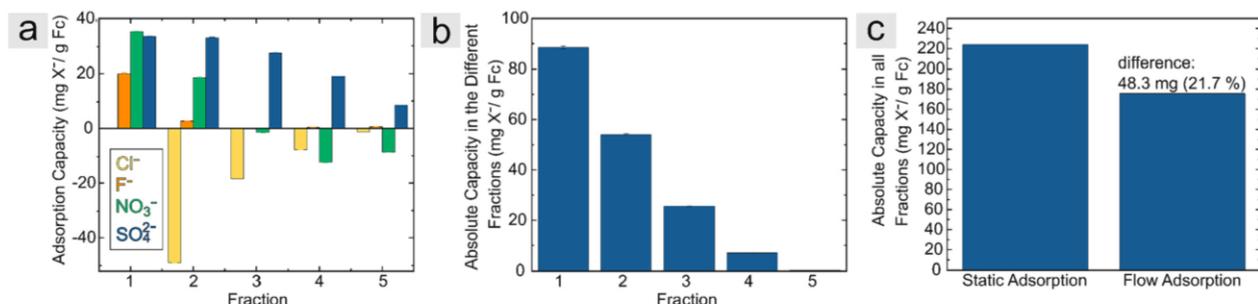
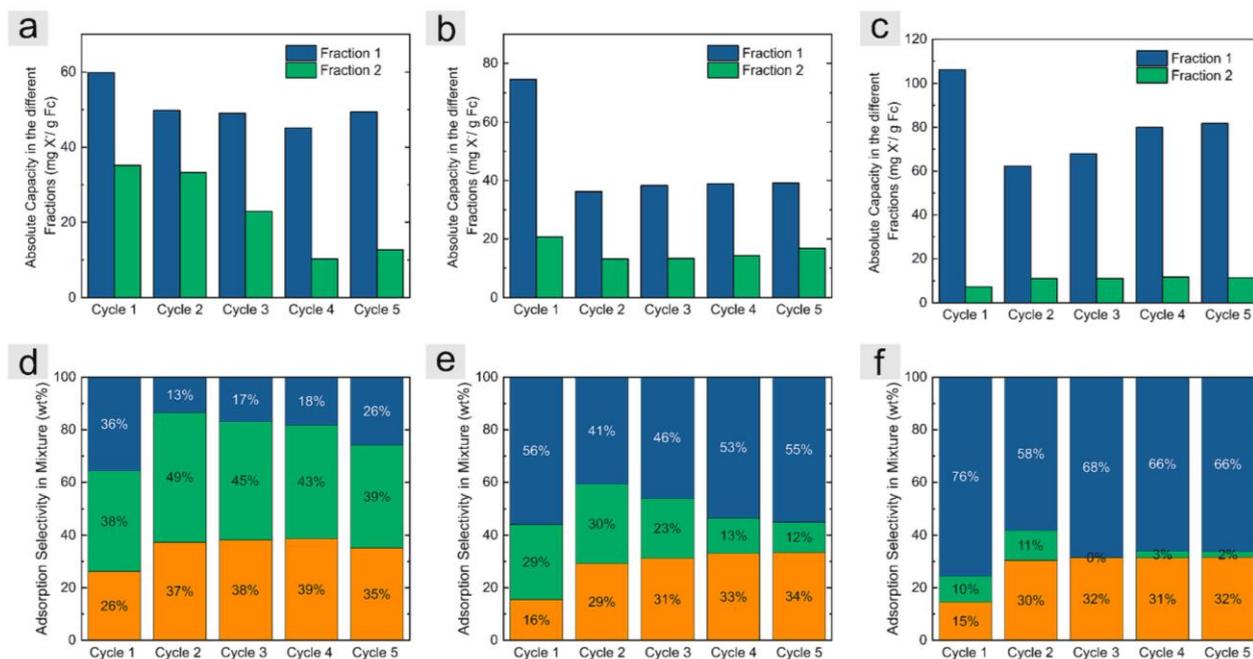


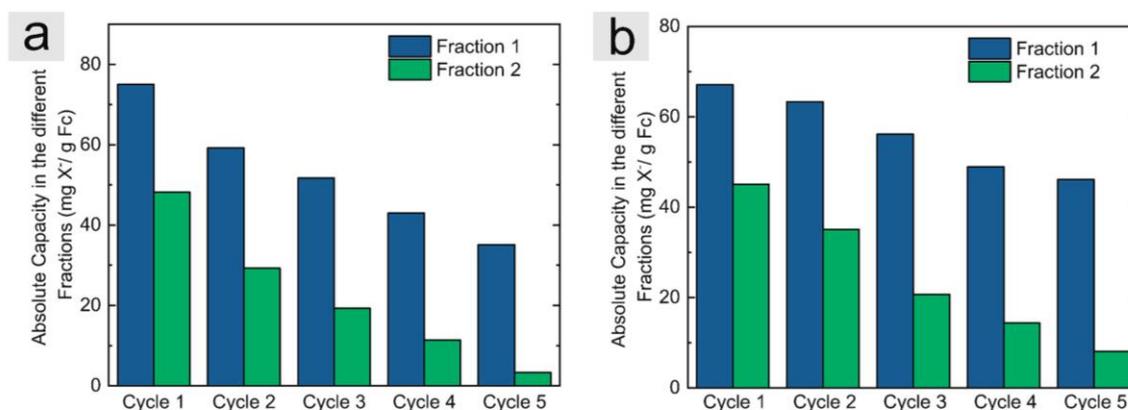
Fig. 9. a) Adsorption capacity of PSDVB@PFMMA in the multi-ion mixture observed in flow-through experiments by analyzing 5 fractions, b) the corresponding overall capacity, and c) the difference in capacity by static versus flow-through experiments.



**Fig. 10.** Adsorption studies utilizing the regeneration flow-through principle with a, d) PSDVB@PFMMA, b, e) PSDVB@BCP-TMS-2, and c, f) PSDVB@BCP-2. a–c) Adsorption capacities of two fractions (fraction one in blue and fraction two in green) within five cycles normalized to the ferrocene content, and d–f) content of adsorbed ions in the first fractions. The second fraction can be found in Fig. S16. Fluoride content is displayed in orange, nitrate in green, and sulfate in blue. The stock solution contained 35.5 % fluoride ( $\sim 5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), 35.5 % nitrate ( $\sim 5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), and 30 % sulfate ( $\sim 4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ).

concept studies (Fig. 11). This study utilized a Red-Ox process (Fig. 8), in which the particles were reduced due to flow-through with ascorbic acid in deionized water (0.1 M) after each adsorption cycle. This was followed by renewed oxidation using iron chloride hexahydrate. As the highest adsorption capacity was observed in fractions one and two, two ion exchange fractions were analyzed in each cycle before reducing the material. It was found that the material has a high capacity for adsorbing nitrate and fluoride comparably to the regeneration process (Fig. S17). However, there were major differences in the cyclic stability of the material, as seen in Fig. 11a. Specifically, there was a noticeable decrease in adsorption capacity during the five cycles. The lack of stability of this process can be attributed to several aspects: (i) ascorbic acid, which was used as a reducing agent, could have remained/

accumulated in the pores of the particles in too tiny amounts and thus influenced the measurements and the total capacity. This aspect would not be observed by electrochemically controlled flow applications and will therefore not be investigated further. (ii) The structure of polyelectrolyte brushes on the surface is in general determined by the intermolecular electrostatic interactions of the chains and the osmotic pressure within the brush, which is attributed to counterion condensation. The intensity of the osmotic pressure of a polyelectrolyte brush can be affected by several factors. In particular, the number of charges within the chain represents a significant intrinsic factor for this [88,91]. Due to the reduction of ferrocenium, the amount of positively charged groups decreased strongly, whereby the counter ions were driven out of the polymer brush following the charge gradient. In addition, a collapse



**Fig. 11.** Adsorption studies utilizing the Red-Ox flow-through principle on PSDVB@PFMMA particles. The adsorption capacities of two fractions (fraction one in blue and fraction two in green) within five cycles normalized to the ferrocene content is displayed, whereby the reductions were carried out in a) 0.1 M ascorbic acid solution in deionized water and b) 0.1 M ascorbic acid in 1.0 M NaCl solution.

of the chain conformation was induced, causing the polymer brush to collapse at a molecular level [88]. The quick change of the osmotic pressure within the brush could lead to an *osmotic shock* situation [87], which could result in the *entropic death* of the polymer chains or side chain units and therefore in a lack of stability during the following cycles. The intensity of the osmotic pressure can be modulated by extrinsic factors such as salt concentrations [87,92], so this hypothesis was assessed by using a salt-containing reduction solution of ascorbic acid in 1.0 M NaCl in water. Fig. 11b displays the capacity of the ion adsorption during the five cycles. Compared to the experiments without the presence of ionic strength during the reduction process, a significant improvement in stability of ~20 % was observed. This strongly implies that the effect of osmotic shock must be taken into account by using stimuli-responsive polyelectrolyte brushes.

Several factors such as osmotic shock and hydrophilization need to be considered for the application of stimuli-responsive polyelectrolyte brushes to be used in different fields of ion adsorption and ion analysis. The extent of osmotic shock can be significantly influenced by intrinsic factors such as charge density or hydrophilic groups as well as extrinsic factors such as salt concentration. Through the targeted design of stimuli-responsive surfaces, these factors can be modulated, and the applicability of the materials can be improved. Living anionic polymerization has proven to be a powerful method for the tailored functionalization of surfaces.

#### 4. Conclusion

In conclusion, a synthetic route for surface functionalization of porous microparticles with functional copolymers and block copolymers was reported. As monomers, HEMA-TMS and redox-responsive FMMA were used. For specific surface design, surface-initiated anionic polymerization was applied which enabled block copolymerization featuring the living character for sequential anionic polymerization. The functionalized particles were characterized by ATR-IR verifying the different synthesis steps of the synthesis process. The surface morphology was investigated by SEM, while energy-dispersive X-ray spectroscopy confirmed the homogenous element distribution and therefore the uniform functionalization. In addition, a comparison of cyclic voltammetry measurements of protected and deprotected block copolymer-functionalized particles demonstrated the influence of polarity on cyclic stability. Furthermore, the materials could be applied as ion adsorption and ion exchange materials. In static measurements, the time-dependent stability was found to be higher for hydrophilic particles compared to their hydrophobic pendants, confirming the observations in CV. Additionally, a significantly higher capacity of sulfate adsorption was observed. In flow-through measurements, the application as ion exchange materials could be highlighted, whereby the ion exchange process could be demonstrated on homopolymer-functionalized particles. These materials exhibited a lower stability compared to hydrophilized materials, demonstrating the importance of incorporating hydrophilic groups, particularly for analytical applications. Furthermore, the investigation of the redox-responsive Red-Ox flow-through experiment revealed the significance of the modulation of the osmotic situation within the polyelectrolyte brush during the switching process. For these reasons, we expect that the findings described here have a high impact on the application of stimuli-responsive polyelectrolyte brushes as ion adsorption and ion exchange materials. In addition, the materials synthesized and presented have demonstrated the potential as ion exchange resins, facilitating their application in various fields of ion adsorption or analysis, e.g. in ion chromatography. The excellent cyclic stability, especially of the hydrophilized materials, enables electrochemical control of the application.

#### CRedit authorship contribution statement

Deborah Schmitt: Writing – review & editing, Writing – original

draft, Visualization, Validation, Methodology, Investigation, Formal analysis, Data curation, Conceptualization. Markus Gallei: Writing – review & editing, Writing – original draft, Visualization, Validation, Supervision, Software, Resources, Project administration, Funding acquisition, Data curation, Conceptualization.

#### Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

#### Data availability

Data will be made available on request.

#### Acknowledgments

The authors thank Prof. Volker Presser from the Leibniz Institute for New Materials for the possibility of using SEM and EDS measuring devices. We thank Metrohm AG (Switzerland) for donating PSDVB particles.

#### Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.desal.2024.117674>.

#### References

- [1] H. Leinonen, J. Lehto, A. Mäkelä, Purification of nickel and zinc from waste waters of metal-plating plants by ion exchange, *React. Polym.* 23 (1994) 221–228.
- [2] T. Mitchenko, P. Stender, N. Makarova, Optimization of sorption purification of industrial effluents, waste waters and technological solutions from polyvalent metal ions, *Solvent Extr. Ion Exch.* 16 (1998) 75–149.
- [3] C.A. Lucy, Recent advances in ion chromatography: a perspective, *J. Chromatogr. A* 739 (1996) 3–13.
- [4] J. Ramkumar, T. Mukherjee, Effect of aging on the water sorption and ion exchange studies on Nafion and Dowex resins: transition metal ions-proton exchange systems, *Sep. Purif. Technol.* 54 (2007) 61–70.
- [5] M. Homayoonfal, A. Akbari, M.R. Mehrnia, Preparation of polysulfone nanofiltration membranes by UV-assisted grafting polymerization for water softening, *Desalination* 263 (2010) 217–225.
- [6] S. Fox, Y. Oren, Z. Ronen, J. Gilron, Ion exchange membrane bioreactor for treating groundwater contaminated with high perchlorate concentrations, *J. Hazard. Mater.* 264 (2014) 552–559.
- [7] M. Gomelya, T. Shablyi, I. Makarenko, A. Vakulenko, Efficiency of reverse osmosis and ion exchange in water purification from nitrates, *J. Ecol. Eng.* 23 (2022) 172–180.
- [8] A. Peppas, K. Komnitsas, I. Halikias, Use of organic covers for acid mine drainage control, *Miner. Eng.* 13 (2000) 563–574.
- [9] K.D. Wakeman, L. Erving, M.L. Riekkola-Vanhanen, J.A. Puhakka, Silage supports sulfate reduction in the treatment of metals- and sulfate-containing waste waters, *Water Res.* 44 (2010) 4932–4939.
- [10] N. Mubarak, I. Hussain, M. Faisal, T. Hussain, M.Y. Shad, N.M. Abdel-Salam, J. Shabbir, Spatial distribution of sulfate concentration in groundwater of South-Punjab, Pakistan, water quality, *Expo. Health* 7 (2015) 503–513.
- [11] S. Perme, K. Lau, M. Duncan, R. Simmons, Identification of steel corrosion in alkaline sulfate solution by electrochemical noise, *Mater. Corros.* 72 (2021) 1456–1467.
- [12] D. Zak, M. Hupfer, A. Cabezas, G. Jurasinski, J. Audet, A. Kleeberg, R. McInnes, S. M. Kristiansen, R.J. Petersen, H. Liu, T. Goldammer, Sulphate in freshwater ecosystems: a review of sources, biogeochemical cycles, ecotoxicological effects and bioremediation, *Earth Sci. Rev.* 212 (2021).
- [13] D.R. Van Stempvoort, J. Spoelstra, G. Bickerton, G. Koehler, B. Mayer, M. Nightingale, J. Miller, Sulfate in streams and groundwater in a cold region (Yukon Territory, Canada): evidence of weathering processes in a changing climate, *Chem. Geol.* 631 (2023).
- [14] S.D. Alexandratos, D.W. Crick, Polymer-supported reagents: application to separation science, *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1996) 635–644.
- [15] K. Biswas, S. Ghosh, B. Basu, Ion-exchange resins and polypeptide supported catalysts: a critical review, *Curr. Green Chem.* 7 (2020) 40–52.
- [16] J.C. Kraak, K.M. Jonker, J.K. Huber, Solvent-generated ion-exchange systems with anionic surfactants for rapid separations of amino acids, *J. Chromatogr.* 142 (1977) 671–688.
- [17] J. Stahlberg, Retention models for ions in chromatography, *J. Chromatogr. A* 855 (1999) 3–55.

- [18] K. Nagase, J. Kobayashi, A. Kikuchi, Y. Akiyama, M. Annaka, H. Kanazawa, T. Okano, Influence of graft interface polarity on hydration/dehydration of grafted thermoresponsive polymer brushes and steroid separation using all-aqueous chromatography, *Langmuir* 24 (2008) 10981–10987.
- [19] R.K. Khamizov, V.A. Ivanov, A.A. Madani, Dual-temperature ion exchange: a review, *React. Funct. Polym.* 70 (2010) 521–530.
- [20] T.N. Kasiyanova, A.D. Smolenkov, A.V. Pirogov, O.A. Shpigun, Synthesis of polymeric anion exchangers bearing dimethylhydrazine and alkylammonium functional groups and comparison of their chromatographic properties, *J. Anal. Chem.* 63 (2008) 41–45.
- [21] M.C. Bruzzoniti, E. Mentasti, C.A. Pohl, J.M. Riviello, C. Sarzanini, Effect of ion-exchange site and eluent modifiers on the anion-exchange of carboxylic acids, *J. Chromatogr. A* 925 (2001) 99–108.
- [22] S. Schöttner, H.-J. Schaffrath, M. Gallei, Poly(2-hydroxyethyl methacrylate)-based amphiphilic block copolymers for high water flux membranes and ceramic templates, *Macromolecules* 49 (2016) 7286–7295.
- [23] A.V. Zaitirakha, A.D. Smolenkov, A.V. Pirogov, P.N. Nesterenko, O.A. Shpigun, Preparation and characterisation of anion exchangers with dihydroxy-containing alkyl substituents in the quaternary ammonium functional groups, *J. Chromatogr. A* 1323 (2014) 104–114.
- [24] Z. Yang, Z. Li, F. Zhang, B. Yang, S. Zhang, A novel hydrophilic polymer-based anion exchanger grafted by quaternized polyethyleneimine for ion chromatography, *Talanta* 197 (2019) 199–203.
- [25] T. Yamakawa, S. Ishida, M. Higa, Transport properties of ions through temperature-responsive charged membranes prepared using poly(vinyl alcohol)/poly(N-isopropylacrylamide)/poly(vinyl alcohol-co-2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid), *J. Membr. Sci.* 250 (2005) 61–68.
- [26] S. Chahardahmasoumi, M.N. Sarvi, S.A.H. Jalali, Modified montmorillonite nanosheets as a nanocarrier with smart pH-responsive control on the antimicrobial activity of tetracycline upon release, *Appl. Clay Sci.* 178 (2019).
- [27] M. Mauro, S. Bellemin-Lapponnaz, C. Cebrían, Metal-containing polymers as light-emitting and light-responsive materials and beyond, *Chem. A Eur. J.* 23 (2017) 17626–17636.
- [28] Y. Chen, W. Wu, J. Yu, Y. Wang, J. Zhu, Z. Hu, Mechanical strong stretchable conductive multi-stimuli-responsive nanocomposite double network hydrogel as biosensor and actuator, *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* 31 (2020) 1770–1792.
- [29] G.R. Whittell, M.D. Hager, U.S. Schubert, I. Manners, Functional soft materials from metallopolymers and metallosupramolecular polymers, *Nat. Mater.* 10 (2011) 176–188.
- [30] J. Zhou, G.R. Whittell, I. Manners, Metalblock copolymers: new functional nanomaterials, *Macromolecules* 47 (2014) 3529–3543.
- [31] N. Casado, G. Hernández, H. Sardon, D. Mecerreyes, Current trends in redox polymers for energy and medicine, *Prog. Polym. Sci.* 52 (2016) 107–135.
- [32] H. Kanazawa, T. Sunamoto, Y. Matsushima, A. Kikuchi, T. Okano, Temperature-responsive chromatographic separation of amino acid phenylthiohydantoin using aqueous media as the mobile phase, *Anal. Chemistry* 72 (2000) 5961–5966.
- [33] K. Nagase, N. Kojima, M. Goto, T. Akaike, H. Kanazawa, Thermoresponsive block copolymer brush for temperature-modulated hepatocyte separation, *J. Mater. Chem. B* 10 (2022) 8629–8641.
- [34] K. Nagase, J. Kobayashi, A. Kikuchi, Y. Akiyama, H. Kanazawa, M. Annaka, T. Okano, Preparation of thermoresponsive anionic copolymer brush surfaces for separating basic biomolecules, *Biomacromolecules* 11 (2010) 215–223.
- [35] E. Ayano, K. Nambu, C. Sakamoto, H. Kanazawa, A. Kikuchi, T. Okano, Aqueous chromatography system using pH- and temperature-responsive stationary phase with ion-exchange groups, *J. Chromatogr. A* 1119 (2006) 58–65.
- [36] M. Gallei, C. Rüttiger, Recent trends in metallopolymer design: redox-controlled surfaces, porous membranes, and switchable optical materials using ferrocene-containing polymers, *Chem. A Eur. J.* 24 (2018) 10006–10021.
- [37] D. Astruc, Why is ferrocene so exceptional? *Eur. J. Inorg. Chem.* 2017 (2017) 6–29.
- [38] G.R. Whittell, I. Manners, Metallopolymers: new multifunctional materials, *Adv. Mater.* 19 (2007) 3439–3468.
- [39] L. Gan, J. Song, S. Guo, D. Jańczewski, C.A. Nijhuis, Side chain effects in the packing structure and stiffness of redox-responsive ferrocene-containing polymer brushes, *European Polym. J.* 83 (2016) 517–528.
- [40] M. Mazurowski, M. Gallei, J.Y. Li, H. Didzoleit, B. Stühn, M. Reahn, Redox-responsive polymer brushes grafted from polystyrene nanoparticles by means of surface initiated atom transfer radical polymerization, *Macromolecules* 45 (2012) 8970–8981.
- [41] J. Elbert, J. Mersini, N. Vilbrandt, C. Lederle, M. Kraska, M. Gallei, B. Stühn, H. Plenio, M. Reahn, Reversible activity modulation of surface-attached Grubbs second generation type catalysts using redox-responsive polymers, *Macromolecules* 46 (2013) 4255–4267.
- [42] X. Mao, W. Tian, J. Wu, G.C. Rutledge, T.A. Hatton, Electrochemically responsive heterogeneous catalysis for controlling reaction kinetics, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 1348–1355.
- [43] X. Su, H.J. Kulik, T.F. Jamison, T.A. Hatton, Anion-selective redox electrodes: electrochemically mediated separation with heterogeneous organometallic interfaces, *Adv. Funct. Mater.* 26 (2016) 3394–3404.
- [44] X. Su, A. Kushima, C. Halliday, J. Zhou, J. Li, T.A. Hatton, Electrochemically-mediated selective capture of heavy metal chromium and arsenic oxyanions from water, *Nat. Commun.* 9 (2018).
- [45] X. Su, K.-J. Tan, J. Elbert, C. Rüttiger, M. Gallei, T.F. Jamison, T.A. Hatton, Asymmetric faradaic systems for selective electrochemical separations, *Energ. Environ. Sci.* 10 (2017) 1272–1283.
- [46] X. Sui, X. Feng, J. Song, M.A. Hempenius, G.J. Vancso, Electrochemical sensing by surface-immobilized poly(ferrocenylsilane) grafts, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 11261.
- [47] T. Winter, X. Su, T.A. Hatton, M. Gallei, Ferrocene-containing inverse opals by melt-shear organization of core/shell particles, *Macromol. Rap. Comm.* 39 (2018) 1800428.
- [48] D. Scheid, C. Lederle, S. Vowinkel, C.G. Schäfer, B. Stühn, M. Gallei, Redox- and mechano-chromic response of metallopolymer-based elastomeric colloidal crystal films, *J. Mater. Chem. C* 2 (2014).
- [49] D.P. Puzzo, A.C. Arsenault, I. Manners, G.A. Ozin, Electroactive inverse opal: a single material for all colors, *Angew. Chem. Int. Ed.* 48 (2009) 943–947.
- [50] X. Su, T.A. Hatton, Electrosorption at functional interfaces: from molecular-level interactions to electrochemical cell design, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017) 23570–23584.
- [51] N. Kim, W. Oh, K.N. Knust, F. Zazyki Galetto, X. Su, Molecularly selective polymer interfaces for electrochemical separations, *Langmuir* 39 (2023) 16685–16700.
- [52] J. Jeon, J. Elbert, C.H. Chung, J. Chae, X. Su, Chiral metallopolymers for redox-mediated enantioselective interactions, *Adv. Funct. Mater.* 33 (2023).
- [53] P. Baldaque Medina, V. Ardila Contreras, F. Hartmann, D. Schmitt, A. Klimek, J. Elbert, M. Gallei, X. Su, Investigating the electrochemically driven capture and release of long-chain PFAS by redox metallopolymer sorbents, *ACS Appl. Mater. Inter.* 15 (2023) 22112–22122.
- [54] D. Schmitt, A. Schiesser, M. Gallei, Balance of hydrophilicity and hydrophobicity of stimuli-responsive metallopolymer-decorated organic particles, *ACS Appl. Polym. Mater.* 6 (2024) 2993–3002.
- [55] K.J. Tan, S. Morikawa, A. Hemmatifar, N. Ozbek, Y. Liu, T.A. Hatton, Hydrophobicity tuned polymeric redox materials with solution-specific electroactive properties for selective electrochemical metal ion recovery in aqueous environments, *ACS Appl. Mater. Inter.* 15 (2023) 43859–43870.
- [56] K.J. Tan, S. Morikawa, N. Ozbek, M. Lenz, C.R. Arlt, A. Tschope, M. Franzreb, T. A. Hatton, Redox polyelectrolytes with pH-sensitive electroactive functionality in aqueous media, *Langmuir* 39 (2023) 2943–2956.
- [57] K.-J. Tan, S. Morikawa, K.R. Phillips, N. Ozbek, T.A. Hatton, Redox-active magnetic composites for anionic contaminant removal from water, *ACS Appl. Mater. Inter.* 14 (2022) 8974–8983.
- [58] J.O. Zoppe, N.C. Ataman, P. Mocny, J. Wang, J. Moraes, H.-A. Klok, Surface-initiated controlled radical polymerization: state-of-the-art, opportunities, and challenges in surface and interface engineering with polymer brushes, *Chem. Rev.* 117 (2017) 1105–1318.
- [59] X.-P. Wei, R.-Q. Zhang, L.-B. Wang, Y.-L. Luo, F. Xu, Y.-S. Chen, Novel multi-walled carbon nanotubes decorated with gold nanoparticles with poly(2-methacryloyloxyethyl ferrocenecarboxylate) grafted on to form organic-inorganic nanohybrids: preparation, characterization, and electrochemical sensing applications, *J. Mater. Chem. C* 7 (2019) 119–132.
- [60] Q. Hu, D. Han, S. Gan, Y. Bao, L. Niu, Surface-initiated-reversible-addition-fragmentation-chain-transfer polymerization for electrochemical DNA biosensing, *Anal. Chem.* 90 (2018) 12207–12213.
- [61] J. Elbert, M. Gallei, C. Rüttiger, A. Brunsen, H. Didzoleit, B. Stühn, M. Reahn, Ferrocene polymers for switchable surface wettability, *Organometallics* 32 (2013) 5873–5878.
- [62] R. Barbey, L. Lavanant, D. Paripovic, N. Schüwer, C. Sugnaux, S. Tugulu, H.-A. Klok, Polymer brushes via surface-initiated controlled radical polymerization: synthesis, characterization, properties, and applications, *Chem. Rev.* 109 (2009) 5437–5527.
- [63] W.-L. Chen, R. Cordero, H. Tran, C.K. Ober, 50th Anniversary Perspective: polymer brushes: novel surfaces for future materials, *Macromolecules* 50 (2017) 4089–4113.
- [64] E. Unsal, B. Elmas, B. Çağlayan, M. Tuncel, S. Patir, A. Tuncel, Preparation of an ion-exchange chromatographic support by a “grafting from” strategy based on atom transfer radical polymerization, *Anal. Chem.* 78 (2006) 5868–5875.
- [65] M. Lillethorup, K. Torbensen, M. Ceccato, S.U. Pedersen, K. Daasbjerg, Electron transport through a diazonium-based initiator layer to covalently attached polymer brushes of ferrocenylmethyl methacrylate, *Langmuir* 29 (2013) 13595–13604.
- [66] R. Chen, J. Feng, J. Jeon, T. Sheehan, C. Rüttiger, M. Gallei, D. Shukla, X. Su, Structure and potential-dependent selectivity in redox-metallopolymers: electrochemically mediated multicomponent metal separations, *Adv. Funct. Mater.* 31 (2021) 2009307.
- [67] X. Su, J. Hübner, M.J. Kauke, L. Dalbosco, J. Thomas, C.C. Gonzalez, E. Zhu, M. Franzreb, T.F. Jamison, T.A. Hatton, Redox interfaces for electrochemically controlled protein-surface interactions: bioseparations and heterogeneous enzyme catalysis, *Chem. Mater.* 29 (2017) 5702–5712.
- [68] X. Fan, Q. Zhou, C. Xia, W. Cristofoli, J. Mays, R. Advincula, Living anionic surface-initiated polymerization (LASIP) of styrene from clay nanoparticles using surface bound 1,1-diphenylethylene (DPE) initiators, *Langmuir* 18 (2002) 4511–4518.
- [69] Q. Zhou, X. Fan, C. Xia, J. Mays, R. Advincula, Living anionic surface initiated polymerization (SIP) of styrene from clay surfaces, *Chem. Mater.* 13 (2001) 2465–2467.
- [70] Q. Zhou, S. Wang, X. Fan, R. Advincula, J. Mays, Living anionic surface-initiated polymerization (LASIP) of a polymer on silica nanoparticles, *Langmuir* 18 (2002) 3324–3331.
- [71] R. Advincula, Q. Zhou, M. Park, S. Wang, J. Mays, G. Sakellariou, S. Pispas, N. Hadjichristidis, Polymer brushes by living anionic surface initiated polymerization on flat silicon (SiO<sub>2</sub>) and gold surfaces: homopolymers and block copolymers, *Langmuir* 18 (2002) 8672–8684.
- [72] G. Sakellariou, M. Park, R. Advincula, J.W. Mays, N. Hadjichristidis, Homopolymer and block copolymer brushes on gold by living anionic surface-initiated

- polymerization in a polar solvent, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 44 (2006) 769–782.
- [73] N. Rubio, H. Au, H.S. Leese, S. Hu, A.J. Clancy, M.S.P. Shaffer, *Grafting from* versus *grafting to* approaches for the functionalization of graphene nanoplatelets with poly(methyl methacrylate), *Macromolecules* 50 (2017) 7070–7079.
- [74] M. Sato, T. Kato, T. Ohishi, R. Ishige, N. Ohta, K.L. White, T. Hirai, A. Takahara, Precise synthesis of poly(methyl methacrylate) brush with well-controlled stereoregularity using a surface-initiated living anionic polymerization method, *Macromolecules* 49 (2016) 2071–2076.
- [75] J. Elbert, H. Didzoleit, C. Fasel, E. Ionescu, R. Riedel, B. Stühn, M. Gallei, Surface-initiated anionic polymerization of [1]Silaferrrocenophanes for the preparation of colloidal preceramic materials, *Macromol. Rapid Commun.* 36 (2015) 597–603.
- [76] D. Schmitt, S.M. Abdel-Hafez, M. Tummeley, V. Schünemann, M. Schneider, V. Presser, M. Gallei, Surface-initiated living anionic polymerization of functional methacrylates from the surface of organic particles, *Macromolecules* 56 (2023) 7086–7101.
- [77] G.R. Fulmer, A.J.M. Miller, N.H. Sherden, H.E. Gottlieb, A. Nudelman, B.M. Stoltz, J.E. Bercaw, K.I. Goldberg, NMR chemical shifts of trace impurities: common laboratory solvents, organics, and gases in deuterated solvents relevant to the organometallic chemist, *Organometallics* 29 (2010) 2176–2179.
- [78] R.B. Bates, L.M. Kroposki, D.E. Potter, Cycloreversions of anions from tetrahydrofurans. Convenient synthesis of lithium enolates of aldehydes, *J. Org. Chem.* 37 (1972) 560–562.
- [79] P. Stanetty, M.D. Mihovilovic, Half-lives of organolithium reagents in common ethereal solvents, *J. Org. Chem.* 62 (1997) 1514–1515.
- [80] C.J. Kim, K. Sondergeld, M. Mazurowski, M. Gallei, M. Rehahn, T. Spehr, H. Frielinghaus, B. Stühn, Synthesis and characterization of polystyrene chains on the surface of silica nanoparticles: comparison of SANS, SAXS, and DLS results, *Coll. Polym. Sci.* 291 (2013) 2087–2099.
- [81] K.J. Tan, S. Morikawa, T.A. Hatton, Electroactive behavior of adjustable vinylferrocene copolymers in electrolyte media, *J. Phys. Chem. B* 128 (2024) 1748–1759.
- [82] S. Moreno, H. Hübner, C. Effenberg, S. Boye, A. Ramuglia, D. Schmitt, B. Voit, I. M. Weidinger, M. Gallei, D. Appelhans, Redox- and pH-responsive polymersomes with ferrocene moieties exhibiting peroxidase-like, chemoenzymatic activity and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-responsive release behavior, *Biomacromolecules* 23 (2022) 4655–4667.
- [83] X. Mao, G.C. Rutledge, T.A. Hatton, Polyvinylferrocene for noncovalent dispersion and redox-controlled precipitation of carbon nanotubes in nonaqueous media, *Langmuir* 29 (2013) 9626–9634.
- [84] G. Zheng, H.D.H. Stöver, Grafting of poly(alkyl (meth)acrylates) from swellable poly(DVB80-co-HEMA) microspheres by atom transfer radical polymerization, *Macromolecules* 35 (2002) 7612–7619.
- [85] S. Schöttner, R. Hossain, C. Rüttiger, M. Gallei, Ferrocene-modified block copolymers for the preparation of smart porous membranes, *Polymers* 9 (2017) 491.
- [86] Q.-H. Hao, G. Xia, H.-G. Tan, E.-Q. Chen, S. Yang, Surface morphologies of spherical polyelectrolyte brushes induced by trivalent salt ions, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 20 (2018) 26542–26551.
- [87] M. Menzel, W.L. Chen, K. Simancas, H. Xu, O. Prucker, C.K. Ober, J. Rühe, Entropic death of nonpatterned and nanopatterned polyelectrolyte brushes, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* 57 (2019) 1283–1295.
- [88] C.J. Galvin, E.D. Bain, A. Henke, J. Genzer, Instability of surface-grafted weak polyacid brushes on flat substrates, *Macromolecules* 48 (2015) 5677–5687.
- [89] W.-L. Chen, M. Menzel, O. Prucker, E. Wang, C.K. Ober, J. Rühe, Morphology of nanostructured polymer brushes dependent on production and treatment, *Macromolecules* 50 (2017) 4715–4724.
- [90] O.I. Shchukina, A.V. Zatrakha, A.D. Smolenkov, P.N. Nesterenko, O.A. Shpigun, Anion exchangers with branched functional ion exchange layers of different hydrophilicity for ion chromatography, *J. Chromatogr. A* 1408 (2015) 78–86.
- [91] M. Biesalski, J. Rühe, Scaling laws for the swelling of neutral and charged polymer brushes in good solvents, *Macromolecules* 35 (2002) 499–507.
- [92] Y. Li, Y. Ko, Y. Lin, D. Kiserow, J. Genzer, Enhanced stability of surface-tethered diblock copolymer brushes with a neutral polymer block and a weak polyelectrolyte block: effects of molecular weight and hydrophobicity of the neutral block, *Macromolecules* 50 (2017) 8580–8587.

## 6.5 Elektrochemisch gesteuerte Abtrennung und Freisetzung von langkettigen PFAS mittels Redox-responsiven Metallopolymeren

Diese Arbeit wurde in *ACS Applied Materials & Interfaces* veröffentlicht:

P. Baldaguez Medina, V. Ardila Contreras, F. Hartmann, D. Schmitt, A. Klimek, J. Elbert, M. Gallei, X. Su\*

Investigating the Electrochemically Driven Capture and Release of Long-Chain PFAS by Redox Metallopolymer Sorbents, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2023**, 15 (18), 22112-22122; DOI: 10.1021/acscami.3c01670

Die *Supporting Information* ist elektronisch aufrufbar unter:

<https://doi.org/10.1021/acscami.3c01670>

Verwendet mit Genehmigung aus Ref. <sup>[537]</sup> Copyright © 2023, American Chemical Society

Der Eigenanteil dieser Arbeit beträgt 15 %.

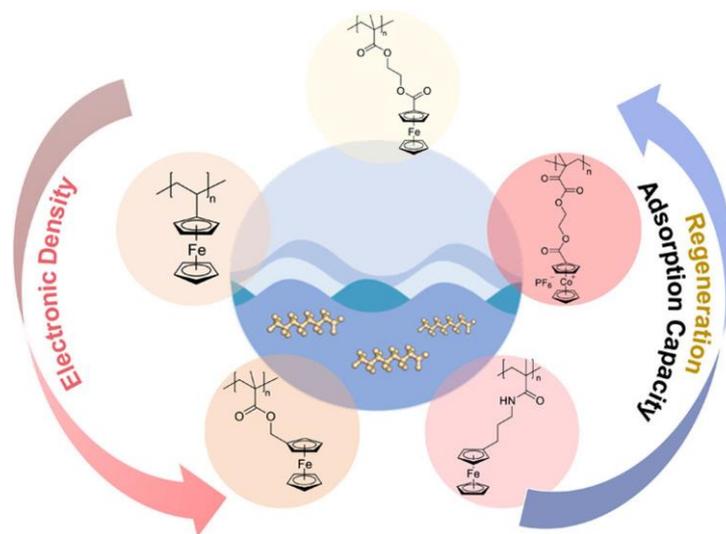
Erläuterung der Beiträge der Mitautor\*innen:

Paola Baldaguez Medina:	Konzeptentwicklung, Methodik, Analytik, Visualisierung, Verfassen der Publikation
Valentina Ardila Contreras:	Synthese, Methodik, Analytik
Frank Hartmann:	Synthese, Methodik, Analytik
Deborah Schmitt:	Synthese, Methodik, Analytik
Angelique Klimek:	Analytik
Johannes Elbert:	Methodik, Analytik
Markus Gallei:	Überarbeiten der Publikation, Supervision
Xiao Su:	Projektleitung und Finanzierung, Supervision, Konzeptentwicklung, Überarbeiten der Publikation

Die Entwicklung effizienter Sorptionsmaterialien stellt vor dem Hintergrund der immensen Verunreinigungen, die sich in der Umwelt finden lassen, und der steigenden Anforderungen an die Trennsysteme, die zur Lösung herangezogen werden sollen, eine besondere Herausforderung dar. Polymere auf Metallocenbasis konnten in den letzten Jahren ihre Eignung als Sorptionsmaterialien für eine Vielzahl an Separationsproblematiken in beeindruckender Art und Weise darlegen. Angesichts dieser Tatsache wird in diesem Abschnitt die Verwendung von Metallopolymeren zur selektiven Abtrennung und Freisetzung von perfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS), die sich als zunehmendes Problem in der Umwelt erweisen, thematisiert. Dafür wurden verschiedene Ferrocen-

und Cobaltocen-haltige Polymere synthetisiert, die aufgrund unterschiedlicher elektronischer Dichten in direkter Nachbarschaft zum Metallocen eine große Bandbreite an Redoxpotentialen abdecken. Die Polymere wurden mittels spektroskopischer (IR, NMR) sowie chromatographischer (SEC) Methoden charakterisiert und als Mischung mit CNTs zu Elektroden verarbeitet. Mit Hilfe dieser Elektroden konnte nachgewiesen werden, dass die Regenerationseffizienz mit einem stärker kathodischen Redoxpotential zunahm. Ein Vergleich der Ferrocen-basierten Redoxpolymere demonstrierte, dass Poly[3-Ferrocenylpropylmethacrylamid] (PFPMaM) und PFMMA die höchsten Aufnahmekapazitäten aufwiesen. Dem stand jedoch das Cobalt-haltige Polymer gegenüber, welches als leistungsstärkstes Metallopolymer im Gesamten auch einen geringeren Energieverbrauch aufzeigte. Neben hohen Adsorptionskapazitäten von fast 140 mg Perfluorooctansäure pro Gramm Adsorbent legten die Metallocenpolymere zudem eine immense Regenerationseffizienz von bis zu 85 % dar.

Durch diese Arbeit konnte die Relevanz der elektronischen und strukturellen Situation von Metallocenpolymeren für die Eignung als selektive Adsorptionsmaterialien verdeutlicht und ein wesentlicher Beitrag zur Aufklärung des Struktur-Eigenschaftsverhältnisses dargestellt werden.



**Abbildung 44:** Table of Content-Grafik zur elektrochemisch gesteuerten Abtrennung und Freisetzung von langkettigen PFAS mittels Redox-responsiven Metallopolymeren. Die Abbildung wurde mit Genehmigung der American Chemical Society (Copyright © 2023) übernommen.<sup>[537]</sup>

# Investigating the Electrochemically Driven Capture and Release of Long-Chain PFAS by Redox Metallopolymer Sorbents

Paola Baldaguez Medina, Valentina Ardila Contreras, Frank Hartmann, Deborah Schmitt, Angelique Klimek, Johannes Elbert, Markus Gallei, and Xiao Su\*

Cite This: *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2023, 15, 22112–22122

Read Online

ACCESS |

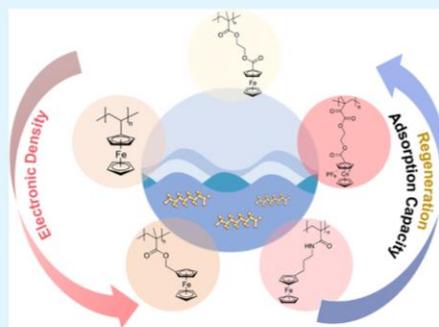
Metrics & More

Article Recommendations

Supporting Information

**ABSTRACT:** The remediation of perfluoroalkyl substances (PFAS) is an urgent challenge due to their prevalence and persistence in the environment. Electrosorption is a promising approach for wastewater treatment and water purification, especially through the use of redox polymers to control the binding and release of target contaminants without additional external chemical inputs. However, the design of efficient redox electrosorbents for PFAS faces the significant challenge of balancing a high adsorption capacity while maintaining significant electrochemical regeneration. To overcome this challenge, we investigate redox-active metallopolymers as a versatile synthetic platform to enhance both electrochemical reversibility and electrosorption uptake capacity for PFAS removal. We selected and synthesized a series of metallopolymers bearing ferrocene and cobaltocenium units spanning a range of redox potentials to evaluate their performance for the capture and release of perfluorooctanoic acid (PFOA). Our results demonstrate that PFOA uptake and regeneration efficiency increased with more negative formal potential of the redox polymers, indicating possible structural correlations with the electron density of the metallocenes. Poly(2-(methacryloyloxy)ethyl cobaltoceniumcarboxylate hexafluorophosphate) (PMAECoPF<sub>6</sub>) showed the highest affinity toward PFOA, with an uptake capacity of more than 90 mg PFOA/g adsorbent at 0.0 V vs Ag/AgCl and a regeneration efficiency of more than 85% at −0.4 V vs Ag/AgCl. Kinetics of PFOA release showed that electrochemical bias greatly enhanced the regeneration efficiency when compared to open-circuit desorption. In addition, electrosorption of PFAS from different wastewater matrices and a range of salt concentrations demonstrated the capability of PFAS remediation in complex water sources, even at ppb levels of contaminants. Our work showcases the synthetic tunability of redox metallopolymers for enhanced electrosorption capacity and regeneration of PFAS.

**KEYWORDS:** metallopolymers, poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS), electrochemical separations, redox-active polymers, environmental remediation



## 1. INTRODUCTION

Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) are persistent contaminants that have been dispersed through multiple water sites around the globe.<sup>1–3</sup> These surfactant-like species contain a highly stable C–F bond that makes them resistant to degradation and can lead to bioaccumulation. Despite multiple efforts to reduce PFAS emissions, their concentration in water is still significant, especially of legacy long-chain PFAS such as perfluorooctanoic acid (PFOA).<sup>4–6</sup> Hence, considerable attention has been devoted to developing separation methods to remove PFOA and other PFAS from water.<sup>7–9</sup> Conventional methods for treatment include reverse osmosis, filtration, ion-exchange, among other adsorption and membrane processes.<sup>7,10,11</sup> For adsorption, the predominant materials for PFAS adsorption are carbon-based,<sup>12,13</sup> due to their low cost. However, carbon-derived sorbents can incur downstream environmental impacts as they often rely on incineration, while state-of-the-art reusable adsorbents require

harsh chemicals for regeneration.<sup>10,14,15</sup> At the same time, electrosorption has emerged as a promising approach for PFAS remediation due to its modularity and regeneration solely by electrochemical control.<sup>16,17</sup> Electrosorbents mitigate the need for chemicals, solvents, or pH inputs for desorption due to the electrochemical control of binding and release and thus can minimize secondary pollution. Recent applications of electrosorption range over water desalination, metal recovery, reactive separations, and environmental remediation.<sup>18–23</sup>

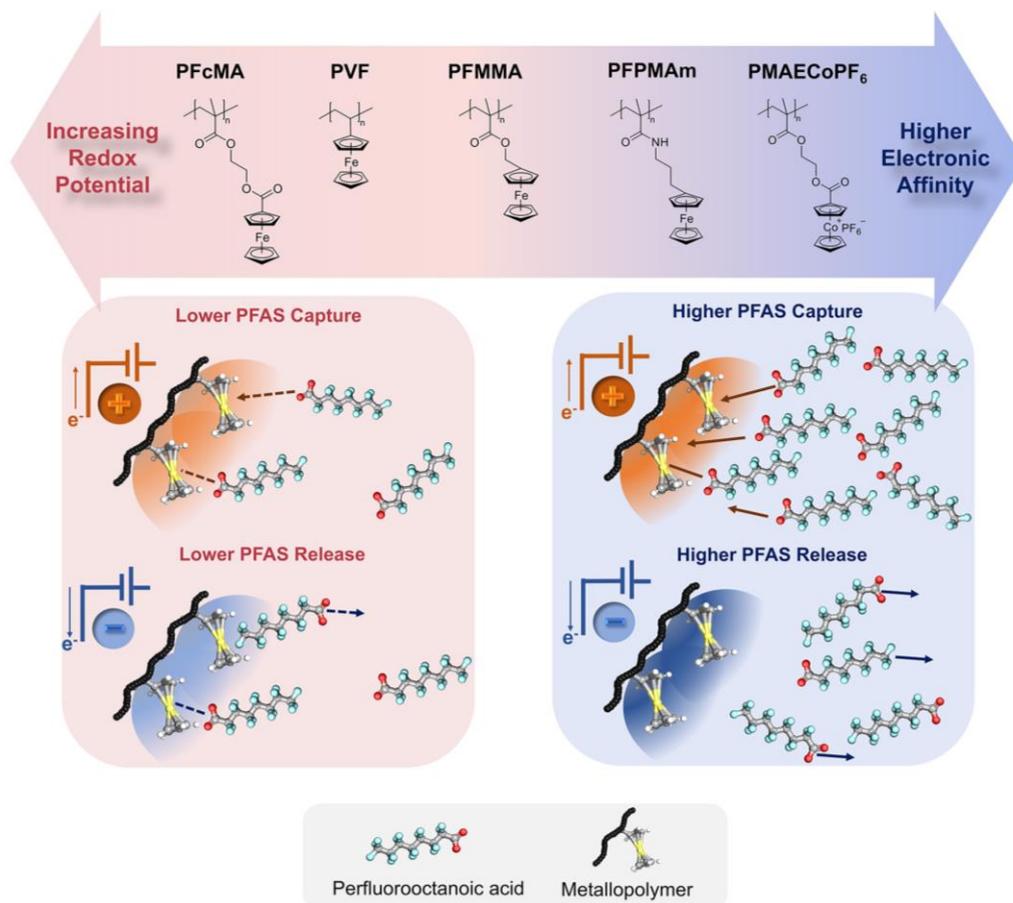
However, critical material advances are still needed for developing more efficient electrosorbents for PFAS, especially

Received: February 5, 2023

Accepted: April 11, 2023

Published: April 28, 2023





**Figure 1.** Synthesized redox metallopolymers evaluated for PFAS electrosorption and release, and correlation of the structure and electronic properties with electrosorption performance.

to maximize the electrochemical regeneration efficiency and achieve higher reversibility. Redox-active materials have been powerful platforms for electrosorption due to their enhanced uptake and tailored molecular selectivity.<sup>7,24–26</sup> Long-chain PFAS electrosorption has been accomplished using radical-based redox polymers, such as poly-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl (TEMPO) methacrylate.<sup>24,25</sup> TEMPO-containing electrosorbents showed a high PFOA uptake capacity due to the balance of electrostatic and hydrophobic interactions. However, despite their strong affinity toward PFAS, they are limited by a relatively low regeneration efficiency with potentials close to or greater than  $-1.0$  V vs Ag/AgCl needed for desorption and only around  $\sim 65\%$  or lower regeneration efficiency after 1 h of desorption.<sup>24,25</sup> Thus, a critical material challenge is to design more efficient PFAS electrosorbents that maintain a high uptake capacity while preserving a high regeneration efficiency.

Redox metallopolymers present a powerful and versatile synthetic platform for a range of applications, including sensors, batteries, electrocatalysis, and environmental remediation.<sup>27–34</sup> Redox responsiveness has even been harnessed for the switching of catalytic activity or tuning of structural colors.<sup>35,36</sup> More importantly, these materials have shown promising potential for ion-selective electrochemical separations,<sup>31,37,38</sup> demonstrating controllable charge-transfer inter-

actions for multicomponent separations. Ferrocene or cobaltocene are among the most well-studied redox units due to their high stability and excellent electrochemical properties.<sup>39–41</sup> However, metallopolymers have yet to be systematically studied for electrochemical PFAS binding and release.

In this work, we leverage the synthetic versatility of redox metallopolymers and the associated tunability of electrochemical properties to optimize the electrosorption and regeneration performance for PFOA, the model long-chain PFAS. We synthesize and evaluate five redox metallopolymers across a range of redox potentials, electronic densities, and surface properties to understand the effect of the polymer structure on PFAS electrosorption and release. These metallopolymers are selected based on their ease of synthesis, robust electrochemical properties, and varying electronic densities and redox potentials. Figure 1 shows the structure of the selected redox metallopolymers, poly(2-(methacryloyloxy)ethyl ferrocenecarboxylate) (PFcMA), polyvinylferrocene (PVF), polyferrocenyl methyl methacrylate (PFMMA), poly(3-ferrocenylpropyl methacrylamide) (PFPMAm), and poly(2-(methacryloyloxy)ethyl cobaltoceniumcarboxylate hexafluorophosphate) (PMAECoPF<sub>6</sub>). We explore the electrochemical stability, electrosorption kinetics, and equilibrium uptake of porous electrodes functionalized with metallopolymers and

evaluate their electrosorption performance in various water matrices. Our results demonstrate that while iron-based metallopolymer demonstrate significant electrosorption capacity, cobalt-based metallopolymer display a combination of high capacity and high reversibility for binding. Finally, an energy consumption analysis shows that PMAECoPF<sub>6</sub> is the most energy-efficient platform for PFAS capture and release, being a promising candidate for further material development and scaleup studies.

## 2. EXPERIMENTAL SECTION

**2.1. Polymer Synthesis and Characterization.** All chemicals used for all experiments were obtained from Sigma-Aldrich, VWR, Fisher Scientific, and TCI. No further purification step was performed unless stated otherwise. PVF was purchased from Polysciences Inc. Liquid chromatography–mass spectrometry (LC/MS) analysis solvents were LC grade, and the chromatographic method can be found in the [Supporting Information](#). Deionized water was collected from an in-house ELGA Purelab Flex 1 system >18 MΩ. Wastewater samples were acquired from the Urbana & Champaign Sanitary District. 1,3-Benzenedisulfonyl azide (1,3-BDSA), FcMA, PFPAm, FMMA, PFMMA, and PMAECoPF<sub>6</sub> were synthesized as described elsewhere.<sup>30,42–47</sup>

**2.1.1. Synthesis of PFPAm.** PFPAm (3.00 g, 9.64 mmol) and AIBN (15.8 mg, 0.096 mmol) were dissolved in 1,4-dioxane (10 mL). The mixture was degassed by bubbling with argon for 15 min and heated to 60 °C for 16 h. The polymer was precipitated in MeOH (100 mL) and filtered. The polymer was dissolved in 20 mL of THF, precipitated again in MeOH, and dried under reduced pressure, yielding 2.45 g (82%) of PFPAm as an orange solid. GPC was performed in DMF/LiBr using PMMA calibration:  $M_n = 25.4$  kg mol<sup>-1</sup>,  $M_w = 144.5$  kg mol<sup>-1</sup>, and  $\bar{D} = 5.68$ .

**2.1.2. Synthesis of PFcMA.** FcMA (900 mg, 2.90 mmol) and AIBN (9.5 mg, 0.058 mmol) were dissolved in THF (4 mL). The mixture was degassed by bubbling with argon for 15 min and heated to 70 °C for 16 h. The polymer was precipitated in MeOH (50 mL) and filtered. The polymer was dissolved in 10 mL of THF, precipitated again in MeOH, and dried under reduced pressure, yielding 0.5 g (56%) PFPAm as an orange solid. GPC was performed in DMF/LiBr using PMMA calibration:  $M_n = 9.1$  kg mol<sup>-1</sup>,  $M_w = 20.4$  kg mol<sup>-1</sup>, and  $\bar{D} = 2.24$ .

**2.1.3. Synthesis of PFMMA.** This synthesis was carried out by anionic polymerization, as described elsewhere.<sup>44</sup> In an ampule, 500 mg of FMMA (1.76 mmol) was dissolved in 50 mL of dry THF and mixed with 5 mg of LiCl (0.12 mmol). The solution was cooled down to -78 °C. The polymerization was initiated with diphenylhexyl lithium (DPH-Li), which was prepared separately. For this, to 5.2 μL of *n*-BuLi (0.008 mmol, 1.6 M in hexane), 2.9 μL of DPE (0.016 mmol) was added in THF and stirred at rt for 10 min. The DPH-Li initiator was added quickly to the FMMA solution. The mixture was stirred at -78 °C for 8 h and terminated with an excess of MeOH. PFMMA was precipitated in MeOH, filtered, and dried in vacuum.

**2.1.4. Synthesis of PMAECoPF<sub>6</sub>.** 502.0 mg of MAECoPF<sub>6</sub> (1.024 mmol) and 6.7 mg of ethyl 2-(phenylcarbonothioylthio)-2-phenylacetate (21 μmol) were dissolved in 1.0 mL of dry acetonitrile. After degassing by three freeze–pump–thaw cycles, 2.5 mg of AIBN (15 μmol) was added, and the polymerization mixture was heated to 90 °C for 6 h. The polymer was precipitated in dichloromethane. After drying at 40 °C under reduced pressure, 269 mg of the polymer was obtained and analyzed via <sup>1</sup>H-NMR spectroscopy and TGA.

**2.2. Electrode Preparation and Electrochemical Characterization.** For the preparation of the electrodes, an initial ink solution was combined with multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) and a polymer in a suitable solvent, following prior literature methods.<sup>31,48</sup> In the case of the ferrocene-containing polymers (PFcMA, PVF, PFMMA, and PFPAm), the solvent used was chloroform. For the PMAECoPF<sub>6</sub> ink solution, we dissolved the polymer and CNT into dimethyl formamide. A 1:1 mass ratio of MWCNT/metallopolymer was used for all ferrocene-containing polymers, while for PMAE-

CoPF<sub>6</sub>, the ratio used was 1:2 MWCNT/PMAECoPF<sub>6</sub>, to optimize the dispersion and coating processibility. All solutions were prepared at concentrations of 4 mg polymer/mL solvent. In addition, 10% 1,3-benzenedisulfonyl azide (1,3-BDSA) as a crosslinker was added to the ink solutions of PFcMA and PMAECoPF<sub>6</sub> to provide higher stability in aqueous solutions. We used a titanium mesh as the current collector cut in 2 × 1 cm<sup>2</sup>. The ink solution was drop cast into a current collector until a mass average of 0.75 mg was obtained. Electrochemical studies were performed on a SP-200 (Biologic) or a Squidstat Prime (Admiral Instruments) potentiostat. Electron quartz crystal microbalance (EQCM, Biologic) was used over 100 cycles for stability studies. All of the electrochemical systems were assembled in a three-electrode configuration with a VC-2 BASi cell, a platinum wire (0.5 mm diameter) counter electrode, and Ag/AgCl (3M NaCl) as the reference electrode.

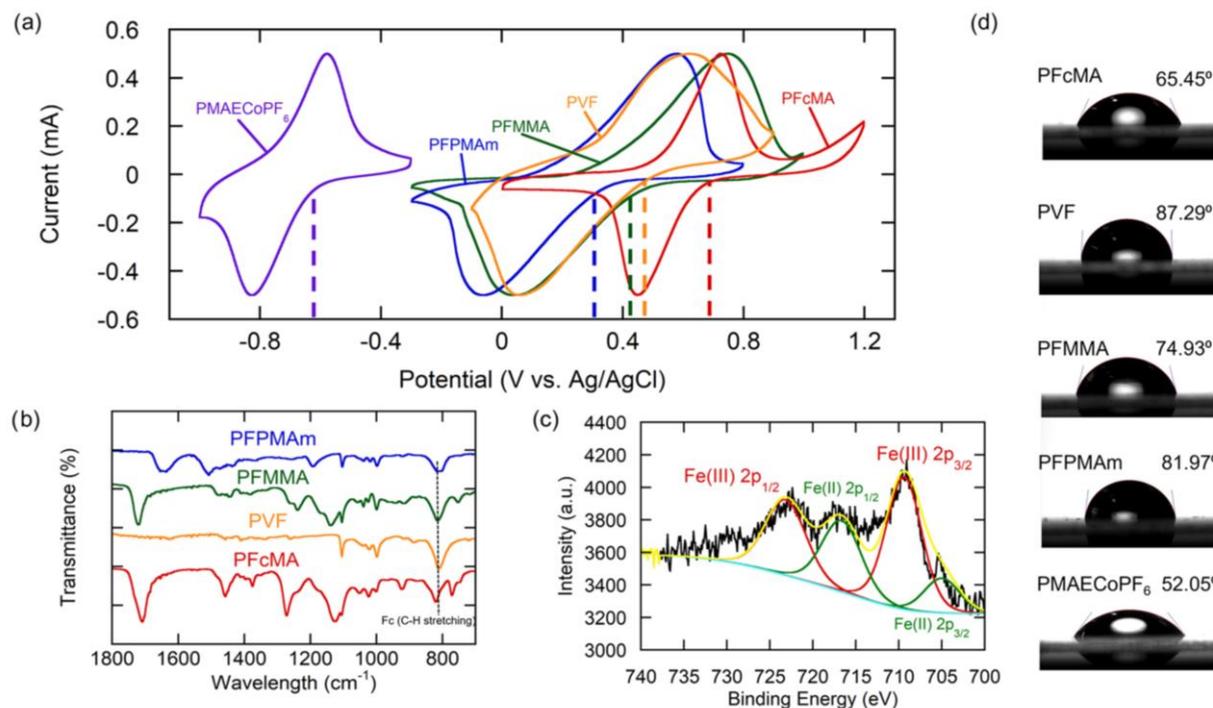
**2.3. Material Characterization and Analytical Methodology.** The concentration of PFOA was measured through liquid chromatography–mass spectrometry (LC/MS, Agilent 1260 Infinity II, Agilent Technologies). An EC-C18 column (2.7 μm, 2.1 mm, 50 mm; Agilent POROSHELL 120) was used with the mobile phase A (acetonitrile) and B (5 mM ammonium acetate). Gradient elution was set as follows: 0–6 min, 10% A and 90% B; 6–8 min, 65% A and 35% B; 8–15 min, 100% A and 0% B; 15–17 min, 10% A and 90% B. A 1.0 mL/min flow rate was used with a sample injection volume of 1.0 μL. The column was maintained at 25 °C. Negative electron spray ionization (ESI) mode was used for obtaining the PFOA concentration.

Scanning electron microscopy combined with energy-dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS, ThermoFisher Axia ChemiSEM) was used to determine the morphology and phase composition of the material. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was performed by MSE Supplies and was used for the chemical-state characterization and to determine the presence of PFOA on the electrode surface. The analytical mode utilized was a monochromatic Al K<sub>α</sub> X-ray source, and the analysis was performed using CASA XPS software. Nuclear magnetic resonance (NMR) spectra were recorded on a Varian Unity Inova 400 MHz spectrometer or a Varian Unity Inova 500 MHz spectrometer, both equipped with a Nalorac QUAD probe. Gel permeation chromatography was performed using a Tosoh EcoSEC 8320 GPC System. Two Tosoh α-M columns were used. 14.5 mM LiBr in DMF was used as the mobile phase. The system was calibrated with a poly(methyl methacrylate) (PMMA) standard for relative molar mass estimations. For gel permeation chromatography (GPC) measurements of PFMMA, an Agilent 1260 Infinity II setup with THF as the eluent at a flow rate of 1 mL min<sup>-1</sup> was employed. An SDV column set from polymer standard service (PSS) (SDV 10<sup>3</sup>, 10<sup>5</sup>, 10<sup>6</sup> Å) and a PSS Security2 RI/UV detector were used. Calibration was carried out using PS standards from PSS. GPC measurements for PFcMA and PFPAm were performed in a Tosoh EcoSEC 8320 GPC System. The columns used were two Tosoh α-M, and a mobile phase of 14.5 mM LiBr in DMF was used. Calibration for the analysis was performed with a poly(methyl methacrylate) (PMMA) standard for relative molar mass estimations.

The Fourier transform infrared (FTIR) spectrum was obtained using a benchtop Agilent Cary 630 FTIR spectrometer. Data were obtained and processed using MicroLab PC program. Contact angle experiments were performed in a Rame-Hart 250 Standard Goniometer using DROP Image Advanced for angle analysis. Contact angle experiments were conducted on top of a glass substrate covered in the respective polymer solution, and the droplet used was of deionized water or 0.1 mM PFOA + 20 mM NaCl.

## 3. RESULTS AND DISCUSSION

**3.1. Synthesis and Characterization of Redox Polymers.** PFPAm and PFcMA were synthesized from their corresponding monomers by free radical polymerization, PFMMA was obtained via anionic polymerization, PMAECoPF<sub>6</sub> through RAFT polymerization, and PVF was purchased from Polysciences Inc.<sup>30,42,43,45–47,49</sup> All polymers were



**Figure 2.** (a) Cyclic voltammogram of the tested metallopolymer in 100 mM NaClO<sub>4</sub> at a scan rate of 10 mV/s. The dashed lines correspond to the polymer  $E_m$ . (b) FTIR spectra of ferrocene-bearing metallopolymer-coated electrodes from 1800 to 700 cm<sup>-1</sup>. The straight dashed line corresponds to the ferrocene C–H stretching group at 814 cm<sup>-1</sup>. (c) High-resolution Fe 2p XPS of PFcMA after activation with 100 mM NaClO<sub>4</sub>. (d) Contact angle measurements for tested metallopolymer-coated Ti mesh coated with the ink composed of MWCNT dispersed with the polymer.

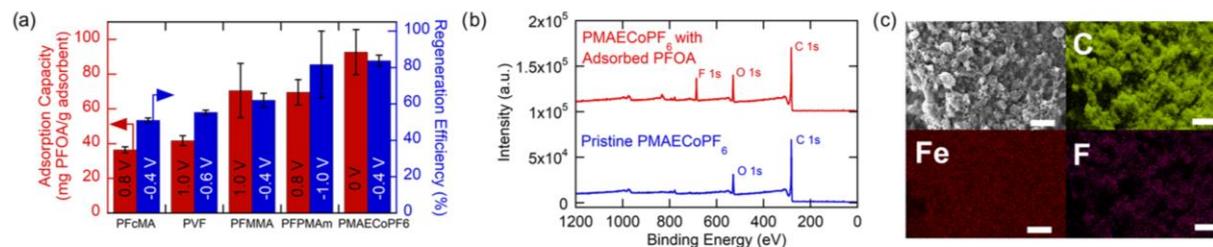
characterized by NMR spectroscopy and gel permeation chromatography GPC (Supporting Information). Figure 2a depicts the cyclic voltammograms (CVs) of the redox metallopolymer, PFcMA, PVF, PFMMA, PFPMAm, and PMAECoPF<sub>6</sub>, run at a scan rate of 10 mV/s with 100 mM NaClO<sub>4</sub> as the supporting electrolyte. Each polymer showed a characteristic reversible peak for reduction and oxidation, which for the ferrocene-containing polymers represents the one-electron transfer from Fc to Fc<sup>+</sup> (ferrocene to ferrocenium),<sup>50</sup> and for the cobaltocenium-containing metallopolymer, the redox switch from Cob (Cobaltocene) to Cob<sup>+</sup> (cobaltocenium).<sup>51</sup> Although an additional reduction process for Cob may be possible at lower potentials, we studied only the first reduction to Cob due to its more realistic operational conditions within the water-splitting window.<sup>52</sup>

The selection of the metallopolymer relies on the potential tunability of their structure through the choice of metal centers, ligands, polymer backbones, and environmental conditions. The electron configuration and redox potential of the metal center, as well as the electronic properties and steric hindrance of the ligands, can affect the electron-transfer kinetics and stability of the metallopolymer. Electrochemical properties of ferrocene can be affected by the electron-donating or -withdrawing ability of substituents attached to its moieties. A linear correlation has been observed between the formal potentials and the Hammett parameter, which quantifies the electron-donating/-withdrawing ability of a substituent on an aromatic system.<sup>53</sup> Among all metallopolymer, the midpoint potential  $E_m$  varied depending on the polymer structure, with an increase in the electron affinity of the redox center at lower  $E_m$  (Figure 2a).  $E_m$  can also

represent the formal potential  $E^0$ ,<sup>54</sup> which has been used to correlate the electronic density/affinity of redox materials.<sup>55,56</sup> In the case of the studied metallopolymer, the  $E_m$  follows the trend PMAECoPF<sub>6</sub> < PFPMAm < PFMMA < PVF < PFcMA, indicating the cobaltocenium-containing polymer as the most electron-rich group. This trend in electron density was also confirmed by measuring the <sup>1</sup>H-NMR peak corresponding to the carbonyl groups at the ferrocene aromatic groups. Table S1 shows the NMR analysis of the Fc peak shifts.

Figure 2b shows the Fourier transform infrared (FTIR) spectra of all ferrocene-containing metallopolymer. The peak at 814 cm<sup>-1</sup> corresponds to the ferrocene ring C–H stretching vibration.<sup>31,57</sup> In the case of PFcMA, the peak is shifted to 818 cm<sup>-1</sup>. The peak shift indicates a weakening of the C–H bond compared to the other more electron-rich ferrocene metallopolymer.<sup>58</sup> Figure 2c depicts the XPS Fe 2p region ranging from 700 to 740 eV of a PFcMA electrode after oxidizing at 0.8 V vs. Ag/AgCl for 30 min in a 0.1 mM PFOA + 20 mM NaCl solution. We were able to obtain spin orbital energies at 705.3 and 717.4 eV, which belong to the 2p<sub>3/2</sub> and 2p<sub>1/2</sub> unoxidized sites, respectively. In contrast, for oxidized sites, we obtained the 2p<sub>3/2</sub> and 2p<sub>1/2</sub> signals at 709.2 and 722.5, respectively, correlating to previously observed ferrocenium XPS data.<sup>31,59,60</sup> Figures S10 and S11 display similar XPS trends observed for other ferrocene-containing electrodes.

We also performed contact angle characterization on all metallopolymer, as shown in Figure 2d, to obtain information on their interfacial hydrophobicity/hydrophilicity. A glass substrate was coated with 100 μL of redox polymer solution with a concentration of 4 mg polymer/mL. Our results show that all ferrocene-containing polymers have a lower wettability



**Figure 3.** (a) Adsorption and regeneration uptake for the tested metallopolymers at their optimal potentials. (b) XPS spectra before and after electroadsorption of the PMAECoPF<sub>6</sub> electrode. (c) Scanning electron microscopy EDS demonstrating the fluorine uptake on the PFPMAm redox metallopolymer. Scale bar corresponds to 50  $\mu$ m.

than the cobaltocene-containing metallopolymer, which could be due to the higher oxidation degree of cobaltocenium due to its much lower redox potential.<sup>40</sup> Figure S13 displays the effect of the presence of PFOA on the hydrophobic interaction of the polymers, with contact angle errors from the measurements in 2d summarized in Table S3. We notice that the hydrophobicity decreased for polymers with higher  $E_m$ , which could lead to an indirect correlation, wherein a higher affinity is correlated to the polymer with the lowest redox potential (PMAECoPF<sub>6</sub>). Next, the exact affinity of the polymers to the PFAS under an applied bias will be studied in more detail with heterogeneous electroadsorption tests.

In addition, these results indicate that the electroadsorption of PFOA by metallopolymer compounds is dependent on several factors, including the hydrophobicity, sterics, or polarity changes induced by the charging of the ferrocene or cobaltocenium groups. These changes in these properties in turn affect the interactions between the metallopolymer and PFOA. Specifically, the charge state of the metallopolymer is a crucial factor that affects the electrostatic interactions with PFOA molecules, with a positively charged metallopolymer promoting adsorption and a neutrally charged metallopolymer promoting desorption. Also, the hydrophobicity or polarity of the metallopolymer can influence the partitioning of PFOA between the bulk solution and the metallopolymer surface, with an increase of hydrophobicity enhancing adsorption and polarity decreasing it. A more detailed mechanistic study on the balance between electrostatic and hydrophobic studies can be further investigated in the future through computational investigations – an approach that was recently applied to correlate the binding between fluorophilic copolymers and a range of short-chain PFAS.<sup>61</sup> Going forward, we believe molecular dynamic simulations can assist in elucidating the differential contributions of charge transfer, hydrophobicity, and sterics.

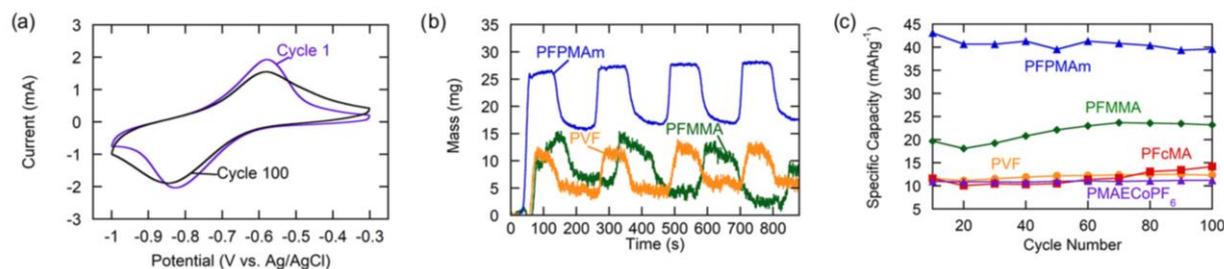
**3.2. Electrochemically Driven Sorption and Release of PFOA.** Figures S15 and S16 display the electroadsorption of PFOA screened for each metallopolymer at electrochemical potentials ranging from  $-1$  V vs Ag/AgCl to  $+1$  V vs Ag/AgCl. We used a three-electrode cell with a Ti sheet as a current collector, coated with 1 mg/cm<sup>2</sup> of the polymer–CNT mixture, and a platinum counter electrode. For the initial screening, all electroadsorption experiments were performed for 30 min under continuous stirring (300 rpm) using 5 mL of a stock solution containing 0.1 mM PFOA in 20 mM NaCl. Based on the screening experiment, the optimal potential to carry out both the electroadsorption and the regeneration efficiency were identified for each redox polymer. The regeneration efficiency is defined as the percentage of PFOA

released from the surface of the electrode after adsorption vs the initial amount of PFOA adsorbed in the electrode.<sup>25</sup> The regeneration experiments were conducted for 1 h at 400 rpm in 5 mL of a 20 mM NaCl solution. The electrochemical potentials used for each metallopolymer are  $-0.4$  V for PFcMA,  $-0.6$  V for PVF,  $-0.4$  V for PFMMA,  $-1.0$  V for PFPMAm, and  $-0.4$  V for PMAECoPF<sub>6</sub>, all vs. Ag/AgCl.

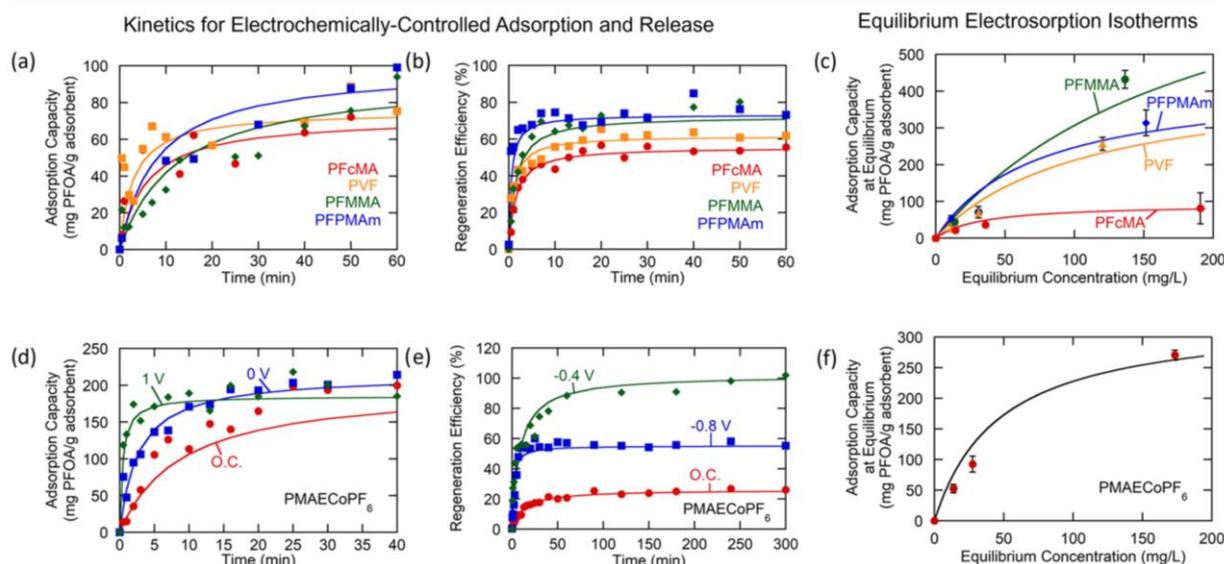
The optimal electroadsorption and electroregeneration results from these screening tests are summarized in Figure 3a. We observed a notable trend, with the PFOA electroadsorption uptake ranging from the polymer of the lowest electron affinity, PFcMA, having the lowest uptake, to the polymer with the highest electron affinity, PMAECoPF<sub>6</sub>, having a higher uptake. Therefore, this trend suggests a correlation of PFOA uptake with the redox potential of the metallopolymer and the electron density of the redox center. At the same time, the regeneration efficiency also displayed trends similar to those of electroadsorption. While we achieved more than 50% regeneration efficiency with all five metallopolymers, PFPMAm and PMAECoPF<sub>6</sub> both showed over 80% regeneration efficiency, which is significantly higher than those of previously reported radical redox polymers.<sup>25</sup>

We performed the elemental analysis of the electrodes after electroadsorption and tracked the Fe 2p regions by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Figure 3b shows the difference between a PMAECoPF<sub>6</sub> electrode before electroadsorption (pristine electrode) and after adsorption (adsorbed PMAECoPF<sub>6</sub>). An intense F 1s peak appears after electroadsorption, confirming the uptake of PFOA onto the surface of the electrode, while for the pristine electrode, the F 1s peak can be observed only in the high-resolution spectra of the same area, which is mainly derived from the PF<sub>6</sub><sup>-</sup> counterions originally present on the cobaltocenium redox polymer. Interestingly, a high separation factor between fluoride and chloride was observed for all five electrodes using the XPS atomic percentage ratio at a coated electrode after 30 min adsorption of 0.1 mM PFOA + 20 mM NaCl. Our results showed no observable separation factor trend that could be correlated with the structure of the polymers (Table S2).<sup>25</sup> However, both PFPMAm and PMAECoPF<sub>6</sub> showed a very high separation factor for PFAS over chloride ( $>10^3$ ), significantly higher than those previously reported with radical-based polymers.<sup>24,25</sup> Scanning electron microscopy (SEM) and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) (Figure 3c) illustrate the distinct capture of PFAS through the fluorine content on the electrodes after electroadsorption.

**3.3. PFAS Separation Performance and Electrochemical Stability.** We investigated the performance of the redox metallopolymers through multiple cycles by electro-



**Figure 4.** (a) Cyclic voltammogram of the PMAECOPF<sub>6</sub> electrode after 100 cycles in 100 mM NaClO<sub>4</sub> at a scan rate of 10 mV/s. (b) EQCM cyclic voltammetry trends of the uptake of PFPMAm, PFMMA, and PVF. The potential profile for each polymer increases from  $-0.3$  to  $0.8$  V vs Ag/AgCl for PFPMAm,  $-0.3$  to  $1.0$  V for PFMMA, and  $-0.1$  to  $0.9$  V vs Ag/AgCl for PVF. (c) Comparison of the specific capacities of ferrocene-containing metallopolymers.



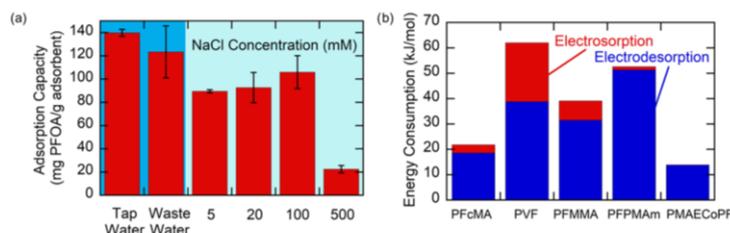
**Figure 5.** All experiments were performed using 0.1 mM PFOA + 20 mM NaCl for adsorption and 20 mM NaCl for desorption. (a) Electro sorption kinetics for the ferrocene metallopolymers (b) and desorption kinetics for the ferrocene metallopolymer–CNT electrodes. (c) Equilibrium electro sorption isotherms for ferrocene metallopolymer–CNT electrodes. (d) Electro sorption kinetics of PMAECOPF<sub>6</sub>–CNT electrodes at different potentials and open circuit (O.C.). (e) Electrochemical desorption kinetics of PMAECOPF<sub>6</sub>–CNT electrodes at different potentials and O.C. (f) Equilibrium electro sorption isotherms for PMAECOPF<sub>6</sub>–CNT electrodes.

sorption and desorption. First, we analyzed the performance of the cobaltocene-containing metallopolymer by cyclic voltammetry in the range of  $-1.0$  to  $-0.3$  V vs Ag/AgCl in a 100 mM NaClO<sub>4</sub> solution at a scan rate of 10 mV/s. As shown in Figure 4a, the shift in the oxidation and reduction peaks is minimal, indicating a robust and stable electron-transfer system, with a slight broadening of the peaks observed, in accordance with prior reports of redox CV.<sup>62</sup>

Next, we investigated the electro sorption performance of the electrodes coated with metallopolymers in the presence of 0.1 mM PFOA. We used electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM) measurements as a means of tracking the mass changes of our porous materials.<sup>63,64</sup> The mass loading was determined using the Sauerbrey equation, which correlates the quartz resonance frequency to changes in mass.<sup>65</sup> We observed the uptake and release performances of PFPMAm, PVF, and PFMMA electrodes after four cycles in 0.1 mM PFOA and 20 mM NaClO<sub>4</sub>. The EQCM gold sensor was coated with 100  $\mu$ L of ink solution and dried in air. As a result of the thermal stability of the sensor, we performed EQCM

experiments on electrodes that did not contain a crosslinker (PFPMAm, PVF, and PFMMA). Figure 4b shows that the mass load throughout time after four cycles has been well maintained. A higher uptake is seen with the PFPMAm metallopolymer when compared to all other ferrocene-containing metallopolymers, which is in accordance with the electro sorption uptake data shown in Figure 3a. No significant change in stability was observed throughout the four cycles.

The specific capacity (mAh g<sup>-1</sup>) was determined for all metallopolymers to evaluate the electrochemical performance under multiple adsorption and desorption cycles. We carried out 100 cycles of 5 min of adsorption at the specific optimal potential of the polymer and 5 min of release at the optimal release potential of the polymer. The solution used for these cyclability experiments consisted of 0.1 mM PFOA + 20 mM NaCl. Depending on the polymer, the potential applied for electro sorption and desorption was selected to be optimal for uptake capacity and regeneration, as seen in Figure 3a. Based on the results displayed in Figure 4c, we could confirm the capacity retention of each electrode in the system where the



**Figure 6.** (a) PMAECoPF<sub>6</sub> adsorption using different water matrices at 0.0 V vs Ag/AgCl for 30 min. All samples were spiked with 0.1 mM PFOA. (b) Energy consumption analysis of the metallopolymers adsorbed and desorbed at their optimal potentials.

capacity was observed to be stable throughout the 100 cycles. It was observed that the capacity remained continuous throughout the whole 100 cycles, with some polymers even increasing their capacity after 100 cycles (PFMMA and PFcMA). These observations provide evidence that metalloenes possess significant durability and robustness for electrochemical cycling.

#### 3.4. Kinetics and Equilibrium Uptake Investigation.

To evaluate the kinetics of PFAS binding to the redox electrode surface, we performed time-dependent electro-sorption tests of PFAS on all five redox polymers. For the electro-sorption/desorption kinetic experiments, we again selected the optimal operating potential for each polymer for electro-sorption and release. In addition, various potentials for adsorption and desorption using PMAECoPF<sub>6</sub> were investigated. An initial solution of 0.1 mM PFOA + 20 mM NaCl was used for all kinetic experiments and desorbed into a solution containing only 20 mM NaCl. We carried out a comparison of the pseudo-first-order and the pseudo-second-order (PSO) kinetic models, and based on the results presented in Table S4, we determined that the PSO model best describes the performance of our system. Details on how we calculated the PSO are provided in section 5 of the SI.

In the case of the ferrocene metallopolymers, the kinetic trend is shown in Figure 5a for electro-sorption and Figure 5b for desorption. For the electro-sorption experiments, we obtained rate constants ranging over  $9.0 \times 10^{-4}$  (PFMMA), 0.0013 (PFPMAm), 0.0046 (PVF), and 0.0025 [mg/g]<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup> (PFcMA). On the other hand, for the desorption kinetics on ferrocene polymers, we obtained kinetic rate constants ranging over  $1.2 \times 10^{-3}$  (PFcMA),  $9.0 \times 10^{-3}$  (PFMMA), 0.0165 (PVF), and 0.0256 [mg/g]<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup> (PFPMAm). These desorption rate constants indicate the fast kinetics when compared to the electro-sorption process step, possibly due to the more negative potential relative to their formal potential and point of zero charge.<sup>66</sup> For the cobaltocenium metallopolymer, PMAECoPF<sub>6</sub>, we observed significantly lower kinetics at the open circuit (O.C.), with a rate constant of 0.0005 [mg/g]<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>. Electro-sorption kinetics for PMAECoPF<sub>6</sub> are shown in Figure 5d,e. The results demonstrate the ability of the PMAECoPF<sub>6</sub> metallopolymer to rapidly regenerate PFOA, even at moderate voltages, with close to full regeneration efficiency after 1 h. Furthermore, we performed equilibrium uptake studies, which were fitted with the Langmuir isotherm models for all metallopolymer electrodes, as shown in Figure 5c,f. We were able to achieve equilibrium uptakes up to 350 mg/g using PFMMA, 314 mg/g for PFPMAm, 231 mg/g for PVF, 83 mg/g with PFcMA, and 270 mg/g with PMAECoPF<sub>6</sub>. At higher PFAS concentrations, the higher adsorption uptake on PFMMA could be attributed

to the relatively higher hydrophobicity of the PFMMA polymers.

#### 3.5. Sorption of PFOA with PMAECoPF<sub>6</sub> Electro-sorbents in Different Water Matrices.

For the best-performing metallopolymer PMAECoPF<sub>6</sub>, we studied its electro-sorption performance under different water matrices, including tap water, secondary wastewater effluent (from the Urbana-Champaign Sanitary District), and a range of salt concentrations ranging over 5, 20, and 100 mM and saline conditions of 500 mM.<sup>67</sup> All samples were spiked with 0.1 mM PFOA and run for 30 min under continuous stirring (300 rpm) at the optimal potential of 0 V. For tap water samples, the adsorption capacity was 139.82 mg PFOA/g adsorbent, while for wastewater effluent samples, the average uptake was 123.40 mg PFOA/g adsorbent, as seen in Figure 6a. The reduction in the adsorption capacity could be caused by interfering species in water. Table S6 presents detailed information on the water matrix composition. We also performed experiments at more dilute concentrations at 15 ppb PFOA, as shown in Table S7, which shows the results of the ultradiluted experiment after 3 h of operation. We selected these ppb-level concentrations to confirm the applicability of our cobaltocene-containing polymer for relatively dilute PFAS contaminations in real-world water systems.<sup>68–72</sup> For electro-sorption of the 15 ppb PFOA samples, we were able to obtain a PFOA removal of more than 50%. Future device optimization and sizing of electrodes is expected to enhance this removal efficiency even further. In general, our findings on different salt concentrations show an increase in the uptake from 5 to 100 mM NaCl. The increase in uptake could be ascribed to the increase in solution conductivity, which provides higher currents and charging, thus promoting more electro-sorption onto the PMAECoPF<sub>6</sub> metallopolymer. However, at 500 mM, the uptake significantly decreases, which is due to the high concentrations of competing anions, as well as increased ion screening, which reduces the electrostatic mechanisms for selectivity at the redox metallopolymers.

**3.6. Energy Consumption Analysis.** We calculated the energy consumption (kJ/mol) of the electro-sorption and electrode-sorption processes of our five metallopolymers to evaluate the effectiveness of this system for future translation to wastewater remediation. The energy consumption was calculated based on the electrical energy required to adsorb or desorb the PFOA in solution in a batch process over 1.5 hours. Equation 1 shows the calculation for estimating energy consumption, where  $E_w$  is the potential of the working electrode, while  $E_c$  is the potential of the counter electrode,  $i$  is the circuit current, and  $n$  is the number of moles of PFOA being adsorbed or desorbed, depending on the process step.

$$\text{Energy consumption (kJ/mol)} = \frac{\left(\int (E - E_c) \times idt\right)_{\text{adsorption}}}{n_{\text{adsorbed}}} + \frac{\left(\int (E_w - E_c) \times idt\right)_{\text{desorption}}}{n_{\text{desorbed}}}$$

As seen in Figure 6b, PVF is the material with the highest energy consumption during the electrosorption and electro-desorption process, with 62.02 kJ/mol spent. This higher energy is due to the higher voltage applied, 1.0 V vs Ag/AgCl for the 30 min electrosorption experiment, which may also result in lower current efficiencies due to possible water-splitting side reactions. Next, PFPMAm and PFMMA, in descending order, consumed 52.60 and 39.07 kJ/mol, respectively. It is notable that PVF, PFPMAm and PFMMA have significantly higher consumption than PFCMA and PMAECoPF<sub>6</sub>, which provides guidance on which materials are more promising from an energy efficiency standpoint. In the case of PFCMA, we observed an energy consumption of 21.8 kJ/mol. However, when compared with the energy consumption of PMAECoPF<sub>6</sub>, 13.9 kJ/mol, PFCMA has a higher energy consumption and was also not as effective in adsorbing PFOA due to its lower uptake. In sum, PMAECoPF<sub>6</sub> was found to be the most effective sorbent material in terms of energy consumption as well as the adsorption/release performance for PFAS, with 76% lesser energy consumption when compared with PVF, the commercially available metallopolymer.

Prior investigations leveraging redox copolymers composed of 4-methacryloyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl (TMA) and 4-methacryloyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine (TMPMA) as electrosorbents, namely, PTMA, have achieved adsorption uptake capacities of more than 500 mg/g at 0.1 mM PFOA concentration and 20 mM NaCl for 30 min.<sup>25</sup> However, these separations were also accompanied by a significantly higher energy consumption than the current metallopolymer sorbents (sometimes by more than an order of magnitude).<sup>25</sup> In addition, our system can regenerate >80% of the PFOA while the PTMA system has only been able to achieve up to 65% regeneration. Thus, we conclude that the synthetic tunability of metallopolymer can have an important impact on the energy efficiency, electrosorption, and reversibility toward long-chain PFAS removal. Going forward, we seek to evaluate the integration of our electrochemical separation systems with PFAS destruction and mineralization technologies, with potential methods to consider including plasma degradation or advanced oxidation methods such as boron-doped diamond electrodes.<sup>73</sup>

#### 4. CONCLUSIONS

In this work, we synthesized and evaluated the electrosorption of PFAS using five different metallopolymer coated on conductive carbon electrodes. We demonstrated the tunability of PFOA electrosorption and release depending on the structure of the redox polymer, with a correlation of the PFAS removal performance with the redox potential and electronic density of the metallocene sites. We observed that metallopolymer with lower (more cathodic) redox potentials and higher electronic densities enhanced both the uptake and regeneration efficiency toward PFOA. The structure and

electrochemical behavior of the synthesized redox polymers were characterized using NMR, GPC, FTIR, and electrochemical techniques. The coated electrodes were characterized after adsorption of PFOA using XPS, SEM, and SEM-EDS, indicating the clear uptake of PFAS after electrosorption through fluorine elemental analysis. Evaluation of PFOA removal and regeneration demonstrated that PMAECoPF<sub>6</sub> was the most effective polymer, with a significantly higher uptake and remarkable regeneration efficiency when compared to ferrocene-based metallopolymer. The uptake and regeneration efficiency of ferrocene-based metallopolymer were comparable to each other, with PFMMA and PFPMAm showing slightly higher uptake capacities. Through both cyclic voltammetry and multiple electrosorption/electrorelease experiments, we prove the stability of the redox-polymer-coated electrodes for PFAS removal. PMAECoPF<sub>6</sub>, the best performing metallopolymer electrosorbent, was tested with different water matrices and dilute concentrations to support its viability for environmentally relevant applications. An energy analysis pointed toward a significantly lower energy consumption of PMAECoPF<sub>6</sub> compared to the ferrocene metallopolymer sorbents. In general, we envision that these metallopolymer sorbents can be efficient alternatives for PFAS remediation, and that future synthetic refinement and electrochemical engineering can lead to even higher uptake and reversibility.

#### ■ ASSOCIATED CONTENT

##### SI Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsami.3c01670>.

The supporting information contains additional experimental details, synthesis protocols, material preparation methods, chemical and material characterizations, and supporting electrochemical experiments (PDF)

#### ■ AUTHOR INFORMATION

##### Corresponding Author

Xiao Su – Department of Chemical and Biomolecular Engineering, University of Illinois Urbana-Champaign, Urbana, Illinois 61801, United States; [orcid.org/0000-0001-7794-290X](https://orcid.org/0000-0001-7794-290X); Email: [x2su@illinois.edu](mailto:x2su@illinois.edu)

##### Authors

Paola Baldaguez Medina – Department of Chemical and Biomolecular Engineering, University of Illinois Urbana-Champaign, Urbana, Illinois 61801, United States; [orcid.org/0000-0003-3080-8046](https://orcid.org/0000-0003-3080-8046)

Valentina Ardila Contreras – Department of Chemical and Biomolecular Engineering, University of Illinois Urbana-Champaign, Urbana, Illinois 61801, United States; [orcid.org/0000-0002-5579-4405](https://orcid.org/0000-0002-5579-4405)

Frank Hartmann – Chair in Polymer Chemistry, Saarland University, 66123 Saarbrücken, Germany

Deborah Schmitt – Chair in Polymer Chemistry, Saarland University, 66123 Saarbrücken, Germany

Angelique Klimek – Department of Chemical and Biomolecular Engineering, University of Illinois Urbana-Champaign, Urbana, Illinois 61801, United States

Johannes Elbert – Department of Chemical and Biomolecular Engineering, University of Illinois Urbana-Champaign, Urbana, Illinois 61801, United States; [orcid.org/0000-0002-7682-8686](https://orcid.org/0000-0002-7682-8686)

Markus Gallei – Chair in Polymer Chemistry, Saarland University, 66123 Saarbrücken, Germany; Saarene, Saarland Center for Energy Materials and Sustainability, 66123 Saarbrücken, Germany; [orcid.org/0000-0002-3740-5197](https://orcid.org/0000-0002-3740-5197)

Complete contact information is available at:  
<https://pubs.acs.org/10.1021/acsami.3c01670>

## Notes

The authors declare the following competing financial interest(s): The authors declare no competing financial interest. 3M, a company that partially sponsored the research conducted by the University of Illinois at Urbana Champaign a public research university, previously used PFOA and PFOS in manufacturing. Each author certifies their freedom to design, conduct, interpret, and publish research was not compromised by this sponsor.

## ACKNOWLEDGMENTS

The work was primarily supported through a research grant from 3M corporation. Partial funding support was also received from the University of Illinois Urbana-Champaign and a C3.Ai Digital Transformation grant. This work was partially supported by the National Science Foundation Graduate Research Fellowship Program under Grant No. DGE 21-46756.

## REFERENCES

- (1) Ng, K.; Alygizakis, N.; Androulakis, A.; Galani, A.; Aalizadeh, R.; Thomaidis, N. S.; Slobodnik, J. Target and Suspect Screening of 4777 Per- and Polyfluoroalkyl Substances (Pfas) in River Water, Wastewater, Groundwater and Biota Samples in the Danube River Basin. *J. Hazard. Mater.* **2022**, *436*, No. 129276.
- (2) Cadwallader, A.; Greene, A.; Holsinger, H.; Lan, A.; Messner, M.; Simic, M.; Albert, R. A Bayesian Hierarchical Model for Estimating National PFAS Drinking Water Occurrence. *AWWA Water Sci.* **2022**, *4*, No. e1284.
- (3) Bradley, P. M.; Padilla, I. Y.; Romanok, K. M.; Smalling, K. L.; Focazio, M. J.; Breitmeyer, S. E.; Cardon, M. C.; Conley, J. M.; Evans, N.; Givens, C. E.; Gray, J. L.; Gray, L. E.; Hartig, P. C.; Higgins, C. P.; Hladik, M. L.; Iwanowicz, L. R.; Lane, R. F.; Loftin, K. A.; McCleskey, R. B.; McDonough, C. A.; Medlock-Kakale, E.; Meppelink, S.; Weis, C. P.; Wilson, V. S. Pilot-Scale Expanded Assessment of Inorganic and Organic Tapwater Exposures and Predicted Effects in Puerto Rico, USA. *Sci. Total Environ.* **2021**, *788*, No. 147721.
- (4) Martinez, B.; Robey, N. M.; Da Silva, B. F.; Ditz, H.; Sobczak, W. J.; Deliz Quiñones, K. Y.; Bowden, J. A. Swimming with Pfas in Public and Private Pools. *Chemosphere* **2022**, *310*, No. 136765.
- (5) Cousins, I. T.; Johansson, J. H.; Salter, M. E.; Sha, B.; Scheringer, M. Outside the Safe Operating Space of a New Planetary Boundary for Per- and Polyfluoroalkyl Substances (Pfas). *Environ. Sci. Technol.* **2022**, *56*, 11172–11179.
- (6) Yin, H.; Chen, R.; Wang, H.; Schwarz, C.; Hu, H.; Shi, B.; Wang, Y. Co-Occurrence of Phthalate Esters and Perfluoroalkyl Substances Affected Bacterial Community and Pathogenic Bacteria Growth in Rural Drinking Water Distribution Systems. *Sci. Total Environ.* **2023**, *856*, No. 158943.
- (7) Román Santiago, A.; Baldaguez Medina, P.; Su, X. Electrochemical Remediation of Perfluoroalkyl Substances from Water. *Electrochim. Acta* **2022**, *403*, No. 139635.
- (8) Yadav, S.; Ibrar, I.; Al-Juboori, R. A.; Singh, L.; Ganbat, N.; Kazwini, T.; Karbassiyazdi, E.; Samal, A. K.; Subbiah, S.; Altaee, A. Updated Review on Emerging Technologies for Pfas Contaminated Water Treatment. *Chem. Eng. Res. Des.* **2022**, *182*, 667–700.
- (9) Vu, C. T.; Wu, T. Recent Progress in Adsorptive Removal of Per- and Poly-Fluoroalkyl Substances (Pfas) from Water/Wastewater. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **2022**, *52*, 90–129.
- (10) Leung, S. C. E.; Shukla, P.; Chen, D.; Eftekhari, E.; An, H.; Zare, F.; Ghasemi, N.; Zhang, D.; Nguyen, N.-T.; Li, Q. Emerging Technologies for Pfos/Pfoa Degradation and Removal: A Review. *Sci. Total Environ.* **2022**, *827*, No. 153669.
- (11) Kurwadkar, S.; Dane, J.; Kanel, S. R.; Nadagouda, M. N.; Cawdrey, R. W.; Ambade, B.; Struckhoff, G. C.; Wilkin, R. Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Water and Wastewater: A Critical Review of Their Global Occurrence and Distribution. *Sci. Total Environ.* **2022**, *809*, No. 151003.
- (12) Chen, R.; Huang, X.; Li, G.; Yu, Y.; Shi, B., Performance of in-Service Granular Activated Carbon for Perfluoroalkyl Substances Removal under Changing Water Quality Conditions. *Sci. Total Environ.* **2022**, *848*, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2022.157723.
- (13) Son, H.; Kim, T.; Yoom, H. S.; Zhao, D.; An, B. The Adsorption Selectivity of Short and Long Per- and Polyfluoroalkyl Substances (Pfas) from Surface Water Using Powder-Activated Carbon. *Water* **2020**, *12*, 3287.
- (14) Militao, I. M.; Roddick, F. A.; Bergamasco, R.; Fan, L. Removing Pfas from Aquatic Systems Using Natural and Renewable Material-Based Adsorbents: A Review. *J. Environ. Chem. Eng.* **2021**, *9*, No. 105271.
- (15) Pauletto, P. S.; Badosz, T. J. Activated Carbon Versus Metal-Organic Frameworks: A Review of Their Pfas Adsorption Performance. *J. Hazard. Mater.* **2022**, *425*, No. 127810.
- (16) Alkhadra, M. A.; Su, X.; Suss, M. E.; Tian, H.; Guyes, E. N.; Shocron, A. N.; Conforti, K. M.; de Souza, J. P.; Kim, N.; Tedesco, M.; Khoiruddin, K.; Wenten, I. G.; Santiago, J. G.; Hattton, T. A.; Bazant, M. Z. Electrochemical Methods for Water Purification, Ion Separations, and Energy Conversion. *Chem. Rev.* **2022**, *122*, 13547–13635.
- (17) Srimuk, P.; Su, X.; Yoon, J.; Aurbach, D.; Presser, V. Charge-Transfer Materials for Electrochemical Water Desalination, Ion Separation and the Recovery of Elements. *Nat. Rev. Mater.* **2020**, *5*, 517–538.
- (18) Kumar, A.; Kim, Y.; Su, X.; Fukuda, H.; Naidu, G.; Du, F.; Vigneswaran, S.; Drioli, E.; Hattton, T. A.; Lienhard, J. H. Advances and Challenges in Metal Ion Separation from Water. *Trends Chem.* **2021**, *3*, 819–831.
- (19) Kim, N.; Jeon, J.; Chen, R.; Su, X. Electrochemical Separation of Organic Acids and Proteins for Food and Biomanufacturing. *Chem. Eng. Res. Des.* **2022**, *178*, 267–288.
- (20) Kim, K.; Raymond, D.; Candeago, R.; Su, X. Selective Cobalt and Nickel Electrodeposition for Lithium-Ion Battery Recycling through Integrated Electrolyte and Interface Control. *Nat. Commun.* **2021**, *12*, No. 6554.
- (21) Kim, K.; Cotty, S.; Elbert, J.; Chen, R.; Hou, C.-H.; Su, X. Asymmetric Redox-Polymer Interfaces for Electrochemical Reactive Separations: Synergistic Capture and Conversion of Arsenic. *Adv. Mater.* **2020**, *32*, No. 1906877.
- (22) Kim, K.; Candeago, R.; Rim, G.; Raymond, D.; Park, A.-H. A.; Su, X. Electrochemical Approaches for Selective Recovery of Critical Elements in Hydrometallurgical Processes of Complex Feedstocks. *iScience* **2021**, *24*, No. 102374.
- (23) Kim, N.; Jeon, J.; Elbert, J.; Kim, C.; Su, X. Redox-Mediated Electrochemical Desalination for Waste Valorization in Dairy Production. *Chem. Eng. J.* **2022**, *428*, No. 131082.
- (24) Baldaguez Medina, P.; Cotty, S.; Kim, K.; Elbert, J.; Su, X. Emerging Investigator Series: Electrochemically-Mediated Remediation of Genx Using Redox-Copolymers. *Environ. Sci.: Water Res. Technol.* **2021**, *7*, 2231–2240.
- (25) Kim, K.; Baldaguez Medina, P.; Elbert, J.; Kayiwa, E.; Cusick, R. D.; Men, Y.; Su, X. Molecular Tuning of Redox-Copolymers for Selective Electrochemical Remediation. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30*, No. 2004635.
- (26) Su, X. Electrochemical Interfaces for Chemical and Biomolecular Separations. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2020**, *46*, 77–93.

- (27) Eloi, J.-C.; Chabanne, L.; Whittell, G. R.; Manners, I. Metallopolymers with Emerging Applications. *Mater. Today* **2008**, *11*, 28–36.
- (28) Hübner, H.; Candeago, R.; Schmitt, D.; Schießler, A.; Xiong, B.; Gallei, M.; Su, X. Synthesis and Covalent Immobilization of Redox-Active Metallopolymers for Organic Phase Electrochemistry. *Polymer* **2022**, *244*, No. 124656.
- (29) Xiang, J.; Ho, C.-L.; Wong, W.-Y. Metallopolymers for Energy Production, Storage and Conservation. *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 6905–6930.
- (30) Vapnik, H.; Elbert, J.; Su, X. Redox-Copolymers for the Recovery of Rare Earth Elements by Electrochemically Regenerated Ion-Exchange. *J. Mater. Chem. A* **2021**, *9*, 20068–20077.
- (31) Chen, R.; Feng, J.; Jeon, J.; Sheehan, T.; Rüttiger, C.; Gallei, M.; Shukla, D.; Su, X. Structure and Potential-Dependent Selectivity in Redox-Metallopolymers: Electrochemically Mediated Multicomponent Metal Separations. *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31*, No. 2009307.
- (32) Huang, Y.; Feng, W.; Zhou, Z.; Zheng, H.; Zhao, Y.; Yan, H.; Lü, X. Tetraphenylethylene-Based Eu<sup>3+</sup>-Metallopolymers with Aggregation-Enhanced White Emission for Self-Calibrating Temperature Sensing and White Light-Emitting Diodes (WLEDs). *J. Mater. Chem. C* **2022**, *10*, 7586–7593.
- (33) Liu, S.; Zhang, K.; Lu, J.; Zhang, J.; Yip, H.-L.; Huang, F.; Cao, Y. High-Efficiency Polymer Solar Cells Via the Incorporation of an Amino-Functionalized Conjugated Metallopolymer as a Cathode Interlayer. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 15326–15329.
- (34) Verma, A.; Chaudhary, P.; Tripathi, R. K.; Singh, A.; Yadav, B. C. State of the Art Metallopolymer Based Functional Nanomaterial for Photodetector and Solar Cell Application. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2022**, *32*, 2807–2826.
- (35) Elbert, J.; Mersini, J.; Vilbrandt, N.; Lederle, C.; Kraska, M.; Gallei, M.; Stühn, B.; Plenio, H.; Rehahn, M. Reversible Activity Modulation of Surface-Attached Grubbs Second Generation Type Catalysts Using Redox-Responsive Polymers. *Macromolecules* **2013**, *46*, 4255–4267.
- (36) Winter, T.; Su, X.; Hatton, T. A.; Gallei, M. Ferrocene-Containing Inverse Opals by Melt-Shear Organization of Core/Shell Particles. *Macromol. Rapid Commun.* **2018**, *39*, No. 1800428.
- (37) Cotty, S.; Jeon, J.; Elbert, J.; Jeyaraj, V. S.; Mironenko, A. V.; Su, X. Electrochemical Recycling of Homogeneous Catalysts. *Sci. Adv.* **2022**, *8*, No. eade3094.
- (38) Su, X.; Kulik, H. J.; Jamison, T. F.; Hatton, T. A. Anion-Selective Redox Electrodes: Electrochemically Mediated Separation with Heterogeneous Organometallic Interfaces. *Adv. Funct. Mater.* **2016**, *26*, 3394–3404.
- (39) Gallei, M.; Rüttiger, C. Recent Trends in Metallopolymer Design: Redox-Controlled Surfaces, Porous Membranes, and Switchable Optical Materials Using Ferrocene-Containing Polymers. *Chem. - Eur. J.* **2018**, *24*, 10006–10021.
- (40) Elbert, J.; Gallei, M.; Rüttiger, C.; Brunsen, A.; Didzoleit, H.; Stühn, B.; Rehahn, M. Ferrocene Polymers for Switchable Surface Wettability. *Organometallics* **2013**, *32*, 5873–5878.
- (41) Abbott, N. L. W. G. M. Potential-Dependent Wetting of Aqueous Solutions on Self-Assembled Monolayers Formed from 15-(Ferrocenylcarbonyl)Pentadecanethiol on Gold. *Langmuir* **1994**, *10*, 1493–1497.
- (42) Baker, D. A.; East, G. C.; Mukhopadhyay, S. K. Synthesis and Characterization of Some Disulfonyl Azides as Potential Crosslinking Agents for Textile Fibers. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *79*, 1092–1100.
- (43) Kim, B. Y.; Ratcliff, E. L.; Armstrong, N. R.; Kowalewski, T.; Pyun, J. Ferrocene Functional Polymer Brushes on Indium Tin Oxide Via Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization. *Langmuir* **2010**, *26*, 2083–2092.
- (44) Gallei, M.; Schmidt, B. V. K. J.; Klein, R.; Rehahn, M. Defined Poly[Styrene-Block-(Ferrocenylmethyl Methacrylate)] Diblock Copolymers Via Living Anionic Polymerization. *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 1463–1469.
- (45) Sheats, J. E.; Rausch, M. D. Synthesis and Properties of Cobalticinium Salts. I. Synthesis of Monosubstituted Cobalticinium Salts. *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 3245–3249.
- (46) Vanicek, S.; Kopacka, H.; Wurst, K.; Müller, T.; Schottenberger, H.; Bildstein, B. Chemoselective, Practical Synthesis of Cobaltocenium Carboxylic Acid Hexafluorophosphate. *Organometallics* **2014**, *33*, 1152–1156.
- (47) Ren, L.; Hardy, C. G.; Tang, S.; Doxie, D. B.; Hamidi, N.; Tang, C. Preparation of Side-Chain 18-E Cobaltocenium-Containing Acrylate Monomers and Polymers. *Macromolecules* **2010**, *43*, 9304–9310.
- (48) Su, X.; Tan, K. J.; Elbert, J.; Rüttiger, C.; Gallei, M.; Jamison, T. F.; Hatton, T. A. Asymmetric Faradaic Systems for Selective Electrochemical Separations. *Energy Environ. Sci.* **2017**, *10*, 1272–1283.
- (49) Zhang, J.; Ren, L.; Hardy, C. G.; Tang, C. Cobaltocenium-Containing Methacrylate Homopolymers, Block Copolymers, and Heterobimetallic Polymers Via Raft Polymerization. *Macromolecules* **2012**, *45*, 6857–6863.
- (50) Fabbrizzi, L. The Ferrocenium/Ferrocene Couple: A Versatile Redox Switch. *ChemTexts* **2020**, *6*, 22.
- (51) Wang, Y.; Mendoza, S.; Kaifer, A. E. Electrochemical Reduction of Cobaltocenium in the Presence of B-Cyclodextrin. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 317–320.
- (52) Hultgren, V. M.; Mariotti, A. W. A.; Bond, A. M.; Wedd, A. G. Reference Potential Calibration and Voltammetry at Macrodisk Electrodes of Metallocene Derivatives in the Ionic Liquid [Bmim]-[Pf6]. *Anal. Chem.* **2002**, *74*, 3151–3156.
- (53) Emília, M.; Silva, N. P. R. A.; Pombiro, A. J. L.; da Silva, J. J. R. F.; Herrmann, R.; Deus, N.; Castilho, T. J.; Silva, M. F. C. G. Redox Potential and Substituent Effects at Ferrocene Derivatives. Estimates of Hammett  $\sigma$  and Taft Polar  $\sigma$  Substituent Constants. *J. Organomet. Chem.* **1991**, *421*, 75–90.
- (54) Shiddiky, M. J. A.; Torriero, A. A. J.; Zhao, C.; Burgar, I.; Kennedy, G.; Bond, A. M. Nonadditivity of Faradaic Currents and Modification of Capacitance Currents in the Voltammetry of Mixtures of Ferrocene and the Cobaltocenium Cation in Protic and Aprotic Ionic Liquids. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7976–7989.
- (55) Lobach, A. S.; Strelets, V. V. Relationship between Reduction Potentials and Electron Affinities of Fullerenes and Their Derivatives. *Russ. Chem. Bull.* **2001**, *50*, 1593–1595.
- (56) Artz, K.; Williams, J. C.; Allen, J. P.; Lenzian, F.; Rautter, J.; Lubitz, W. Relationship between the Oxidation Potential and Electron Spin Density of the Primary Electron Donor in Reaction Centers from Rhodobacter Sphaeroides. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1997**, *94*, 13582–13587.
- (57) Jirimali, H. D.; Nagarale, R. K.; Saravanakumar, D.; Shin, W. Ferrocene Tethered Polyvinyl Alcohol/Silica Film Electrode for Electroanalytical Sulfite Sensing. *Electroanalysis* **2018**, *30*, 828–833.
- (58) Barth, A. Infrared Spectroscopy of Proteins. *Biochim. Biophys. Acta, Bioenerg.* **2007**, *1767*, 1073–1101.
- (59) Woodbridge, C. M.; Pugmire, D. L.; Johnson, R. C.; Boag, N. M.; Langell, M. A. Hreels and Xps Studies of Ferrocene on Ag(100). *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 3085–3093.
- (60) Fischer, A. B.; Wrighton, M. S.; Umana, M.; Murray, R. W. An X-Ray Photoelectron Spectroscopic Study of Multilayers of an Electroactive Ferrocene Derivative Attached to Platinum and Gold Electrodes. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3442–3446.
- (61) Román Santiago, A.; Yin, S.; Elbert, J.; Lee, J.; Shukla, D.; Su, X. Imparting Selective Fluorophilic Interactions in Redox Copolymers for the Electrochemically Mediated Capture of Short-Chain Perfluoroalkyl Substances. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, na.
- (62) Clark, R. A.; Bowden, E. F. Voltammetric Peak Broadening for Cytochrome C/Alkanethiolate Monolayer Structures: Dispersion of Formal Potentials. *Langmuir* **1997**, *13*, 559–565.
- (63) Levi, M. D.; Levy, N.; Sigalov, S.; Salitra, G.; Aurbach, D.; Maier, J. Electrochemical Quartz Crystal Microbalance (Eqcm) Studies of Ions and Solvents Insertion into Highly Porous Activated Carbons. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13220–13222.

(64) Tsai, W.-Y.; Taberna, P.-L.; Simon, P. Electrochemical Quartz Crystal Microbalance (Eqcm) Study of Ion Dynamics in Nanoporous Carbons. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 8722–8728.

(65) Sauerbrey, G. Verwendung Von Schwingquarzen Zur Wägung Dünner Schichten Und Zur Mikrowägung. *Z. Med. Phys.* **1959**, *155*, 206–222.

(66) Auer, A.; Ding, X.; Bandarenka, A. S.; Kunze-Liebhäuser, J. The Potential of Zero Charge and the Electrochemical Interface Structure of Cu(111) in Alkaline Solutions. *J. Phys. Chem. C* **2021**, *125*, 5020–5028.

(67) Survey U. S. G.. Saline Water and Salinity [https://www.usgs.gov/special-topics/water-science-school/science/saline-water-and-salinity?qt-science\\_center\\_objects=0#qt-science\\_center\\_objects](https://www.usgs.gov/special-topics/water-science-school/science/saline-water-and-salinity?qt-science_center_objects=0#qt-science_center_objects) (accessed Jan 31, 2023).

(68) Lein, N. P. H.; Fujii, S.; Tanaka, S.; Nozoe, M.; Tanaka, H. Contamination of Perfluorooctane Sulfonate (Pfos) and Perfluorooctanoate (Pfoa) in Surface Water of the Yodo River Basin (Japan). *Desalination* **2008**, *226*, 338–347.

(69) Zareitalabad, P.; Siemens, J.; Hamer, M.; Amelung, W. Perfluorooctanoic Acid (Pfoa) and Perfluorooctanesulfonic Acid (Pfos) in Surface Waters, Sediments, Soils and Wastewater – a Review on Concentrations and Distribution Coefficients. *Chemosphere* **2013**, *91*, 725–732.

(70) Exner, M.; Färber, H. Perfluorinated Surfactants in Surface and Drinking Waters (9 Pp). *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2006**, *13*, 299–307.

(71) Bao, J.; Yu, W.-J.; Liu, Y.; Wang, X.; Jin, Y.-H.; Dong, G.-H. Perfluoroalkyl Substances in Groundwater and Home-Produced Vegetables and Eggs around a Fluorochemical Industrial Park in China. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2019**, *171*, 199–205.

(72) Xu, B.; Liu, S.; Zhou, J. L.; Zheng, C.; Weifeng, J.; Chen, B.; Zhang, T.; Qiu, W. Pfas and Their Substitutes in Groundwater: Occurrence, Transformation and Remediation. *J. Hazard. Mater.* **2021**, *412*, No. 125159.

(73) Üner, N. B.; Baldaguez Medina, P.; Dinari, J. L.; Su, X.; Sankaran, R. M. Rate, Efficiency, and Mechanisms of Electrochemical Perfluorooctanoic Acid Degradation with Boron-Doped Diamond and Plasma Electrodes. *Langmuir* **2022**, *38*, 8975–8986.

## 6.6 Synthese und kovalente Immobilisierung von redoxaktiven Metallopolymeren für elektrochemische Messungen in organischen Medien

Diese Arbeit wurde in *Polymer* veröffentlicht:

H. Hübner<sup>†</sup>, R. Candeago<sup>†</sup>, D. Schmitt, A. Schießer, B. Xiong, M. Gallei\*, X. Su\*

Synthesis and covalent immobilization of redox-active metallopolymers for organic phase electrochemistry, *Polymer*, **2022**, 244 (5), 124656; DOI: 10.1016/j.polymer.2022.124656.

Die *Supporting Information* ist elektronisch aufrufbar unter:

<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2022.124656>

Verwendet mit Genehmigung aus Ref. <sup>[538]</sup> Copyright © 2022, Elsevier Ltd.

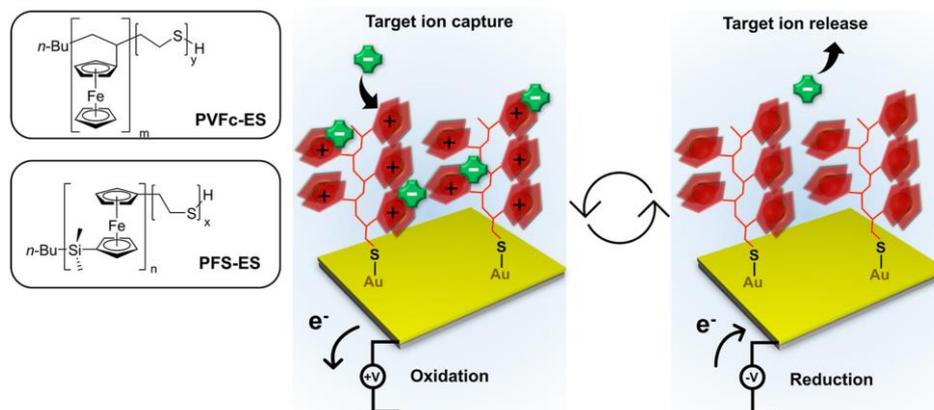
Der Eigenanteil dieser Arbeit beträgt 10 %.

Erläuterung der Beiträge der Mitautor\*innen:

Hanna Hübner:	Konzeptentwicklung, Synthese, Methodik, Analytik, Visualisierung, Verfassen der Publikation
Riccardo Candeago:	Konzeptentwicklung, Synthese, Methodik, Analytik, Visualisierung, Verfassen der Publikation
Deborah Schmitt:	Methodik, Analytik
Alexander Schiesser:	Methodik, Analytik
Beichen Xiong:	Methodik, Analytik
Markus Gallei:	Konzeptualisierung, Projektadministration, Supervision und Finanzierung, Verfassen und Überarbeiten der Publikation
Xiao Su:	Konzeptualisierung, Projektadministration, Supervision und Finanzierung, Verfassen und Überarbeiten der Publikation

Die Bedeutung der Herstellung Redox-responsiver Materialien für eine Vielzahl an Anwendungen konnte in den vorangegangenen Kapiteln präsentiert werden. Dabei konnte die Relevanz der elektrochemischen Adressierbarkeit und der Stabilität der Materialien bereits mehrfach verdeutlicht werden. Auf dieser Grundlage wird in diesem Abschnitt die kovalente Anbindung von Metallopolymeren auf einem intrinsisch leitfähigen Substrat thematisiert. Hierfür wurde die anionische Polymerisation verwendet, um zunächst VFc und 1,1'-Ferrocenyldimethylsilan (FS) mit einer Thiolendfunktionalisierung zu synthetisieren. Einer detaillierten Charakterisierung mit *State-of-the-Art*-Methoden folgte die Immobilisierung beider Polymere auf Goldsubstraten mittels der *Grafting-To*-Strategie. Für diese Synthesen wurde sich der hohen Affinität der Thiolendgruppen zu

den Goldsubstraten bedient. Die präparierten Elektroden wurden hinsichtlich ihrer elektrochemischen Adressierbarkeit und Stabilität in unterschiedlichen organischen Medien wie Chloroform, Tetrahydrofuran, Ethanol, Methanol, Acetonitril und Aceton mit Tetrabutylammoniumperchlorat als Elektrolyt untersucht. Als zugrundeliegende Methoden kamen sowohl die Cyclovoltammetrie als auch die elektrochemische Quarzkristallmikrowaage (eQCM) zum Einsatz. Hierbei legten die kovalent verankerten Polymere eine stabile und reversible Zyklensfestigkeit dar, die in Abhängigkeit des zugrundeliegenden Polymers eine Zyklensfestigkeit von über 74 % bzw. 83 % bezüglich des maximalen Stroms nach 100 Redoxzyklen demonstrierten. Ein *Bleaching* der Polymere von der Elektrode konnte erfolgreich durch die kovalente Verankerung verhindert werden. Diese Elektrodenmaterialien sind somit vielversprechende Kandidaten für Anwendungen in der Energiespeicherung, der Sensorik oder der Ionensorption.

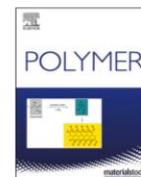


**Abbildung 45:** Table of Content-Grafik zur Synthese und kovalenten Immobilisierung von redoxaktiven Metallopolymere für elektrochemische Messungen in organischen Medien. Die Abbildung wurde mit Genehmigung von Elsevier Ltd. (Copyright © 2022) übernommen.<sup>[538]</sup>



Contents lists available at ScienceDirect

Polymer

 journal homepage: [www.elsevier.com/locate/polymer](http://www.elsevier.com/locate/polymer)


# Synthesis and covalent immobilization of redox-active metallopolymers for organic phase electrochemistry

 Hanna Hübner<sup>a,1</sup>, Riccardo Candeago<sup>b,1</sup>, Deborah Schmitt<sup>a</sup>, Alexander Schießer<sup>c</sup>,  
Beichen Xiong<sup>b</sup>, Markus Gallei<sup>a,d,\*\*</sup>, Xiao Su<sup>b,\*</sup>
<sup>a</sup> Chair in Polymer Chemistry, Universität des Saarlandes, Campus Saarbrücken, 66123, Saarbrücken, Germany

<sup>b</sup> Department of Chemical and Biomolecular Engineering, University of Illinois at Urbana-Champaign, Urbana, IL, 61801, USA

<sup>c</sup> Department of Chemistry, Mass Spectrometry, Technische Universität Darmstadt, Alarich-Weiss-Straße 4, 64287, Darmstadt, Germany

<sup>d</sup> Saarene, Saarland Center for Energy Materials and Sustainability, Campus C4 2, 66123, Saarbrücken, Germany

## ARTICLE INFO

### Keywords:

 Ferrocene  
Thiol  
Immobilization  
Metallopolymer  
Redox-polymer  
Electrochemical selective separations  
Heterogeneous interfaces  
Electrochemical sensors

## ABSTRACT

Redox-active metallopolymers are promising stimuli-responsive platforms for a range of applications including sensing, energy storage, and selective separations. In particular, heterogeneously-functionalized metallopolymers can modulate the capture and release of target molecules, driven by redox electron-transfer. However, prior metallopolymer-functionalized electrodes have been fabricated by non-covalent methods, and tailored for aqueous phase applications. As such, despite the existing potential for heterogeneous applications in organic phase, there are significant constraints to the stability of metallopolymers in organic solvents, including high solubility in solvents such as chloroform or tetrahydrofuran. We propose the immobilization of thiol-functionalized redox-active metallopolymers on metallic surfaces as a facile way to enhance stability and cyclability in organic media, and thus broaden the applicability of redox-metallopolymers for organic phase applications. We explore the anionic polymerization of metal-containing monomers vinylferrocene (VFc) and ferrocenyldimethylsilane (FS), and their thiol end-functionalization by living anionic polymerization strategies. PFS and PVFc with molar masses ranging from 1800 to 49900 g mol<sup>-1</sup> and 2900 to 6300 g mol<sup>-1</sup> respectively were prepared with a segment of poly(ethylene sulfide), as characterized by size-exclusion chromatography, NMR spectroscopy, MALDI/ToF, thermogravimetry, and elemental analysis. Both metallopolymers were immobilized on gold substrates by a grafting-to protocol, with demonstrated redox-responsiveness by electrochemical control. In the case of immobilized PVFc, *operando* electrochemical testing demonstrated the stable and reversible electrochemical cycling capabilities (>74% maximum current retained after 100 oxidation/reduction cycles) in several organic solvents including chloroform, tetrahydrofuran, ethanol, methanol, acetonitrile, and acetone. Immobilized PFS was stable in chloroform, with a 83% maximum current retained after 100 oxidation/reduction cycles. We envision future applications of these covalently immobilized metallopolymers for a broad range of fields from selective separations to sensing and energy storage.

## 1. Introduction

Redox-active polymers feature an ever-increasing number of applications in areas such as selective electrochemical separations [1–5], sensing [6,7], organic solar cells [8,9], and energy storage in organic batteries with ultrafast electron transfer [10–13]. Among these, metal-containing polymers are promising candidates for applications ranging from separations to biomedicine, with comprehensive reviews

by Zhou et al. [14], the Tang group [15,16], and other authors [17–19] describing their synthesis and end-use. A noteworthy breakthrough in the field of metallopolymer synthesis was the development of ring-opening polymerization (ROP) of strained *ansa*-metallocenophanes. The most prominent example is the ferrocenyldimethylsilane (FS) monomer, discovered by Manners and co-workers in 1992 [20,21]. Since Manners' discovery, high-molecular weight polyferrocenyldimethylsilanes (PFS) and a manifold of PFS-based

\* Corresponding author. Department of Chemical and Biomolecular Engineering, University of Illinois at Urbana-Champaign, Urbana, IL, 61801, USA.

\*\* Corresponding author. Chair in Polymer Chemistry, Universität des Saarlandes, Campus Saarbrücken, 66123, Saarbrücken, Germany.

E-mail addresses: [markus.gallei@uni-saarland.de](mailto:markus.gallei@uni-saarland.de) (M. Gallei), [x2su@illinois.edu](mailto:x2su@illinois.edu) (X. Su).

<sup>1</sup> H.H. and R.C. contributed equally.

<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2022.124656>

Received 18 December 2021; Received in revised form 7 February 2022; Accepted 12 February 2022

Available online 14 February 2022

0032-3861/© 2022 Elsevier Ltd. All rights reserved.

architectures with interesting properties were synthesized, while at the same time, side-chain ferrocene-containing polymers have attracted enormous attention [14,22,23]. In general, the ferrocene/ferrocenium redox couple provides a highly reversible electrochemical transition between a more hydrophobic ferrocene, and its more hydrophilic ferrocenium ion. This property has been leveraged for switching surfaces in a reversible manner, as shown in studies of cargo released from metallopolymer layers or capsules [24–26], gating membranes [27], mechanochromic sensors [28], glucose detection [6,7,29–31], change of the surface wettability [32,33], or change in structural reflection colors [33].

In particular, metallopolymer interfaces have gained intense attention recently as electrochromic platforms for selective separations [2,34–38], due to the interest in electrochemically-driven technologies for chemical and environmental applications. Ferrocene-containing metallopolymer interfaces are efficient at removing oxyanions (e.g., chromate, arsenate) from dilute aqueous solutions in the presence of competing anions, with ion capture/release modulated solely by electrochemical potential [39, 40]. Interfaces with high surface area can be easily made by incorporating carbon nanotubes [40], or by employing melt-shear organization techniques to create highly porous inverse opal structures [33]. Metallopolymer interfaces have also shown versatile tunability for intermolecular interactions, with PVFc and PFS displaying distinct selectivity behavior towards various metallic oxyanion pairs [41], thus demonstrating their capability for multicomponent metal recovery. Furthermore, since monomers with different functional groups can be readily combined in a copolymer, it is possible to effortlessly incorporate various desired properties in a single multi-responsive material. For example, a carboxylic acid moiety was combined with a redox-active ferrocene unit forming poly(ferrocenylpropyl methacrylamide-co-methacrylic acid), enabling the selective adsorption of rare earth elements (REEs) (cerium, neodymium, europium, gadolinium, dysprosium) through the carboxylic moiety, and the subsequent release of the captured REEs via electrochemical oxidation of the ferrocene units [4].

Nonetheless, electrochromic interfaces with metallopolymer interfaces has been mostly confined to aqueous applications, with only limited studies in organic solvents [42,43], due to the solubility of ferrocene metallopolymer in certain solvents (e.g., chloroform or tetrahydrofuran) which prevent their non-covalent immobilization [36,43]. However, selective separation of target compounds from organic solvents is of great importance in industrial applications. For example, selective separations account for 40–70% of capital and operating costs of pharmaceutical industries, where added-value products need to be isolated from organic solvents, and they also have cardinal importance in biorefineries, for the removal of fermentation inhibitors and value-added products [44,45]. Furthermore, beyond separations, the development of energy storage systems based on redox-active polymers is gaining considerable attention [9,11,13]. For example, large scale energy storage could be obtained with redox-flow batteries based on ferrocene-/ferrocenium in various organic solvents (*N,N*-dimethylformamide, *N,N*-dimethylacetamide, tetrahydrofuran) [13]. Advantages of redox-active polymers for energy storage applications include stability, excellent processability, and the possibility of fine-tuning the redox reaction [11,46].

Overcoming the solubility limitations of metallopolymer interfaces for organic media opens a viable avenue for the creation of heterogeneous electrodes ranging from energy storage to sensing and organic-phase separations. Self-assembled monolayers (SAMs) offer a facile pathway for the fabrication of robust functional interfaces, especially on metals. SAMs form through spontaneous adsorption from a liquid or a vapor phase and can be generated on objects of all sizes and width, with dense coverages obtained in a short time scale (milliseconds to minutes) [47,48]. SAMs have been extensively investigated in electroanalytical chemistry to detect and quantify various analytes (metal ions, organic molecules, biomolecules) [49]. SAMs are commonly grafted to a metal substrate through thiol groups [47]; however, carboxylate groups have also been

employed: for example, ruthenium(II) polypyridyl complexes were grafted on gold through carboxylate groups, exemplifying a way to tailor multicomponent and multi-functional redox-active interfaces through mixed thiolate/carboxylate SAMs [50].

In this work, we carried out the synthesis and characterization of thiol-functionalized poly(vinyl ferrocene)-poly(ethylene sulfide) (PVFc-ES) and poly(ferrocenyldimethylsilane)-poly(ethylene sulfide) (PFS-ES) by anionic polymerization and subsequent addition of a ring-strained thiol-containing monomer. We successively explored the stability of the respective ferrocene-containing coating in organic solvents through *operando* electrochemical techniques (Fig. 1). Our results demonstrate that covalently immobilized ferrocene-containing polymers provide a robust redox-active interface in a variety of organic solvents, paving the way for heterogeneous electrode applications in organic media, including in sensing, separations, and even energy storage.

## 2. Experimental

### 2.1. Materials

Solvents and reagents were purchased from Alfa Aesar, Sigma-Aldrich, Fisher Scientific, ABCR, Macron Fine Chemicals, and J.T. Baker and used as received unless otherwise stated. Tetrahydrofuran (THF) used for polymer synthesis was dried with diphenylhexyllithium (DPHLi) and freshly cryo-transferred prior to use. LiCl was dispersed in dry THF, treated with *sec*-BuLi, and stirred overnight. The solvent was removed under reduced pressure and the LiCl stored in a glovebox. FS and VFc were synthesized as previously described [51,52]. Ethylene sulfide was dried overnight by stirring with CaH<sub>2</sub> and subsequently cryo-transferred. The monomers and the end-functionalizing agent were stored in a glovebox at –20 °C. Methanol used during synthesis was dried over molecular sieve 3 Å, cryo-transferred and stored in a glovebox.

### 2.2. Characterization and instrumentation

**NMR spectra** were recorded on a Bruker Avance II 400 spectrometer at 400 MHz and processed with MestReNova by Mestrelab Research. The chemical shifts are referenced relative to the deuterated solvent used. For **size exclusion chromatography** (SEC) measurements, an Agilent 1260 Infinity II setup with THF as the eluent at a flow rate of 1 mL min<sup>-1</sup> was employed. A SDV column set from polymer standard service (PSS) (SDV 10<sup>3</sup> Å, SDV 10<sup>5</sup> Å, SDV 10<sup>6</sup> Å) and a PSS Security2 RI/UV detector were used. Calibration was carried out using polystyrene (PS) standards from PSS.

**MALDI-TOF/TOF** were measured employing an Autoflex speed (Bruker) in positive reflection mode with a DCTB matrix, and with sodium salt addition in the case of the homopolymers. Calibration was carried out using PEG standards. **Thermogravimetric analysis** (TGA) was carried out employing a TG 209 F1 Libra from Netzsch under a nitrogen atmosphere. The maximum temperature was 600 °C and the heating rate 10 K min<sup>-1</sup>. **Elemental analysis** was performed on a Vario Micro Cube (Elementar). The **contact angle** (CA) was determined using a Nikon D5000 camera and open drop 3.3.1 (Gaudi). **Cyclic voltammetry** (CV) measurements were conducted employing an EmStat3+ (Belltec) as the potentiostat, an Ag/AgCl reference electrode and a Pt-electrode as the counter electrode. The gold wafer used as the working electrode was placed in the CV cell with 5 mL of an aqueous degassed 100 mM NaClO<sub>4</sub> solution in a nitrogen atmosphere. For referencing against Fc/Fc<sup>+</sup>, ferrocene was drop-casted from a solution in THF on an Au-wafer and measured subsequently.

**Electrochemical quartz crystal microbalance** with dissipation monitoring (EQCM-D) measurements were run with a 3-electrode setup (SP-200, BioLogic, and BluQCM QSD-300 with QSD-TCU and QSD-FCU for flow-cell experiments), using Ag/AgNO<sub>3</sub> with 100 mM tetrabutylammonium perchlorate (TBAP) in acetonitrile solution as a reference

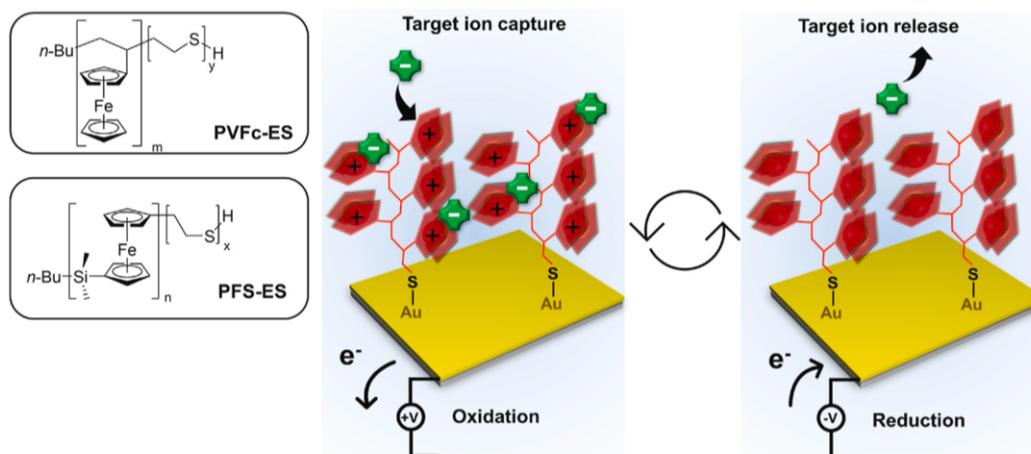


Fig. 1. Schematics of the metallopolymer architectures and adsorption/release cycle triggered via applied potential control.

electrode and platinum wire as counter electrode. The working electrode was a 14 mm gold-coated quartz sensor (QCM 5 MHz 14 mm Cr/Au or Ti/Au, QuartzPro). The quartz sensors were cleaned with acetone, followed by isopropyl alcohol, and dried with nitrogen. The grafting process was initially investigated through QCM with a flow-cell setup, using a syringe pump. Chloroform was flown at  $50 \mu\text{L min}^{-1}$  until a stable baseline was collected, followed by  $\sim 15$  min of  $1 \text{ mg mL}^{-1}$  PVFc<sub>30</sub>-ES in chloroform, and finally chloroform was flown again. The frequency response was recorded and allowed to estimate the grafted mass and grafting timescale (see **Note S1**). For the successive batch stability experiments, grafting of each sensor took place at room temperature using  $500 \mu\text{L}$  of  $1 \text{ mg mL}^{-1}$  PVFc<sub>30</sub>-ES or PFS<sub>206</sub>-ES in chloroform, for 5–15 min. The sensors were then thoroughly washed with chloroform, dried with nitrogen, and used for EQCM-D analysis. 100 mM TBAP (TCI Chemicals, >98.0%) solutions were prepared using acetone, acetonitrile (MeCN), chloroform (CHCl<sub>3</sub>), dimethyl sulfoxide (DMSO), ethanol (EtOH), methanol (MeOH), *N,N*-dimethylformamide (DMF), and THF as solvents.

The stability of the polymer in organic solvents was assessed by running cyclic voltammetry at a scan rate of  $10 \text{ mV s}^{-1}$  for 100 cycles using  $5 \text{ mL}$  of solution, while simultaneously monitoring the frequency and dissipation changes of the sensor. The area of the working electrode in contact with solution was  $0.918 \text{ cm}^2$ . The solutions were purged with nitrogen before CV measurements for 5 min and stability tests were then run under a nitrogen blanket, while the QCM sensor temperature was maintained at  $25.0 \text{ }^\circ\text{C}$ . Solvent evaporation during the run was minimized by saturating nitrogen with the organic solvent used. Two or three replicates were run for each solvent and polymer combination. As a first approximation, mass changes were estimated through the Sauerbrey equation, i.e.,  $\Delta m \propto \Delta f/n$ , where  $n$  is the overtone number (see **Note S1**) [53]. Potentials were offset with respect to the ferrocene/ferrocenium redox couple (Fc/Fc<sup>+</sup>) based on measurements done with ferrocene dissolved in the respective solvent ( $\sim 1 \text{ mM}$  Fc solutions).

### 2.3. Synthesis of PFS<sub>206</sub>-ES

In a glovebox  $540 \text{ mg}$  FS ( $2.23 \text{ mmol}$ ) were dissolved in dry THF. The polymerization was initiated by the rapid addition of  $8.4 \mu\text{L}$  *n*-BuLi ( $1.6 \text{ M}$  in hexane,  $0.01 \text{ mmol}$ ). After 2 h an aliquot was taken and treated with degassed methanol ( $M_n(\text{PFS}) = 49900 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $M_w(\text{PFS}) = 53900 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $D(\text{PFS}) = 1.08$ ). The degree of polymerization was therefore determined to be 206 which will be indicated in the index after the polymer name (PFS<sub>206</sub>).  $8.0 \mu\text{L}$  ethylene sulfide ( $0.14 \text{ mmol}$ ) were added to the living PFS species and stirred for 2 h. After the addition of a small

amount of methanol to terminate the reaction, the mixture was poured into a 10-fold excess of methanol to precipitate the polymer. The polymer was filtered, washed, and dried in vacuo ( $M_n = 57700 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $M_w = 68000 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $D = 1.18$ ).

### 2.4. Synthesis of PVFc<sub>30</sub>-ES

In a glovebox  $12.7 \text{ mg}$  LiCl ( $0.3 \text{ mmol}$ ) were dissolved in dry THF and cooled to  $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ . After the addition of  $300 \text{ mg}$  VFc ( $1.41 \text{ mmol}$ ) the polymerization was initiated by the rapid addition of  $18.7 \mu\text{L}$  *n*-BuLi ( $1.6 \text{ M}$  in hexane,  $0.03 \text{ mmol}$ ). After 2 h an aliquot was taken and treated with degassed methanol ( $M_n(\text{PVFc}) = 6300 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $M_w(\text{PVFc}) = 8200 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $D(\text{PVFc}) = 1.30$ ).  $17.8 \mu\text{L}$  ethylene sulfide ( $0.30 \text{ mmol}$ ) were added to the living PVFc species and stirred for 2 h at room temperature. After the addition of a small amount of degassed methanol to terminate the reaction, the mixture was poured into a 10-fold excess of methanol to precipitate the polymer. The polymer was filtered, washed, and dried in vacuo ( $M_n = 9200 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $M_w = 12100 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $D = 1.32$ ).

### 2.5. Surface modification of Au-wafer

For the fabrication of Au-wafers, Si-wafers were coated with 5 nm of chromium using an Automatic Turbo Coater PLASMATool 125 (Ingenieurbüro Peter Liebscher) and 95 nm gold using a Sputter Coater 108auto (Cressington). The wafers were then placed in a  $1 \text{ mg mL}^{-1}$  polymer solution in THF stirred under argon for 3 days. The wafers were subsequently washed with THF and air-dried.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Polymerization and molecular characterization

The thiol-functionalized metallopolymers PFS and PVFc featuring the ferrocene motif within its polymer backbone or laterally attached in the sidechain were obtained by anionic polymerization strategies (Fig. 2a and b). After synthesizing the homopolymers, subsequent addition of ethylene sulfide to the active anionic metallopolymer chains led to a poly(ethylene sulfide) segment with a thiol group at each polymer chain end. This thiol group was used for metallopolymer immobilization on a gold substrate or electrode material, as described in the following sections.

A first sign for successful formation of PVFc-ES and therefore a successful incorporation of the thiolate moiety was seen after ES addition: the metallopolymer chain solution immediately turned into a

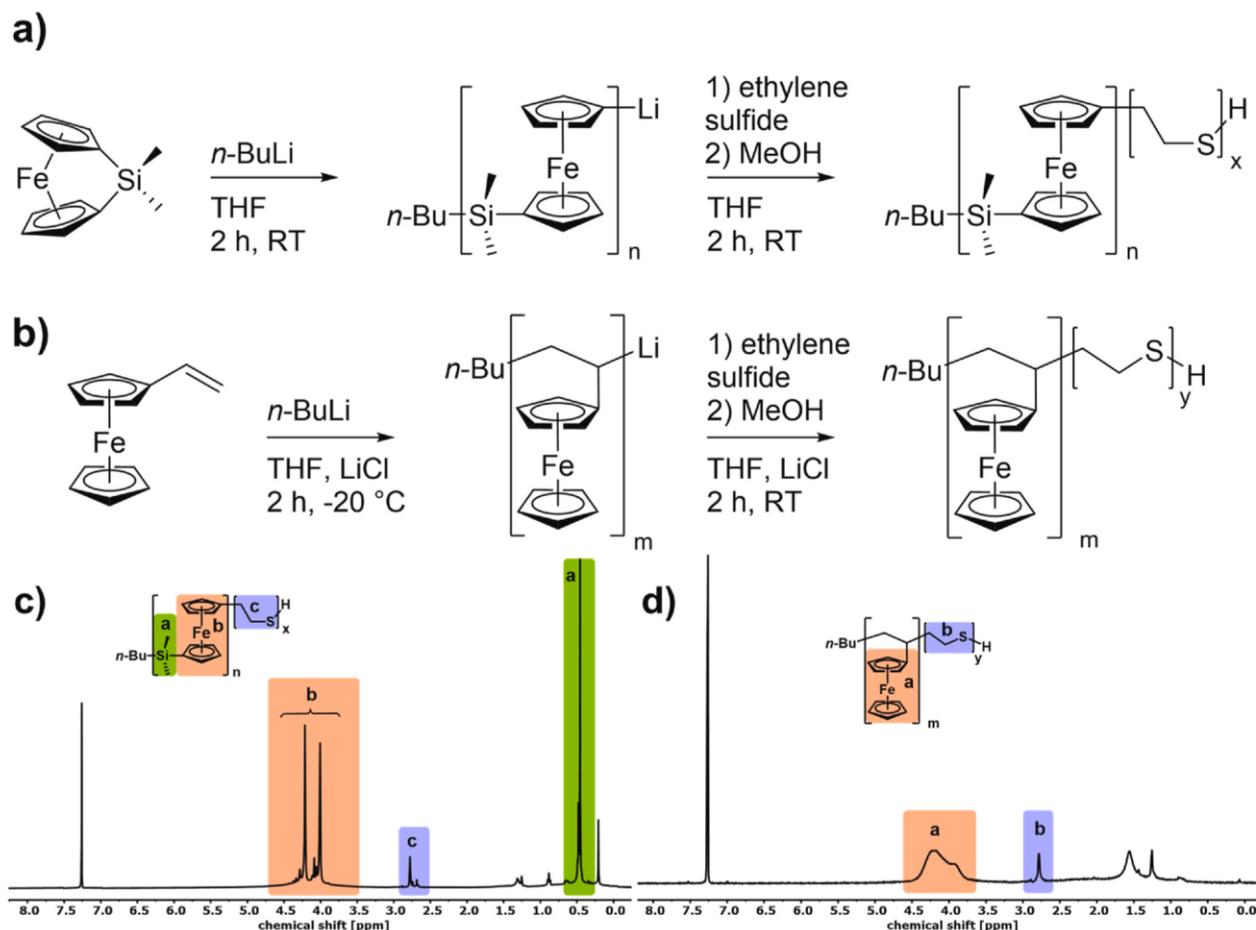


Fig. 2. Polymerization of a) ferrocenyldimethylsilane and b) vinyl ferrocene with subsequent treatment with ethylene sulfide. <sup>1</sup>H NMR spectra of c) PFS<sub>7</sub>-ES and d) PVFc<sub>14</sub>-ES in CDCl<sub>3</sub>.

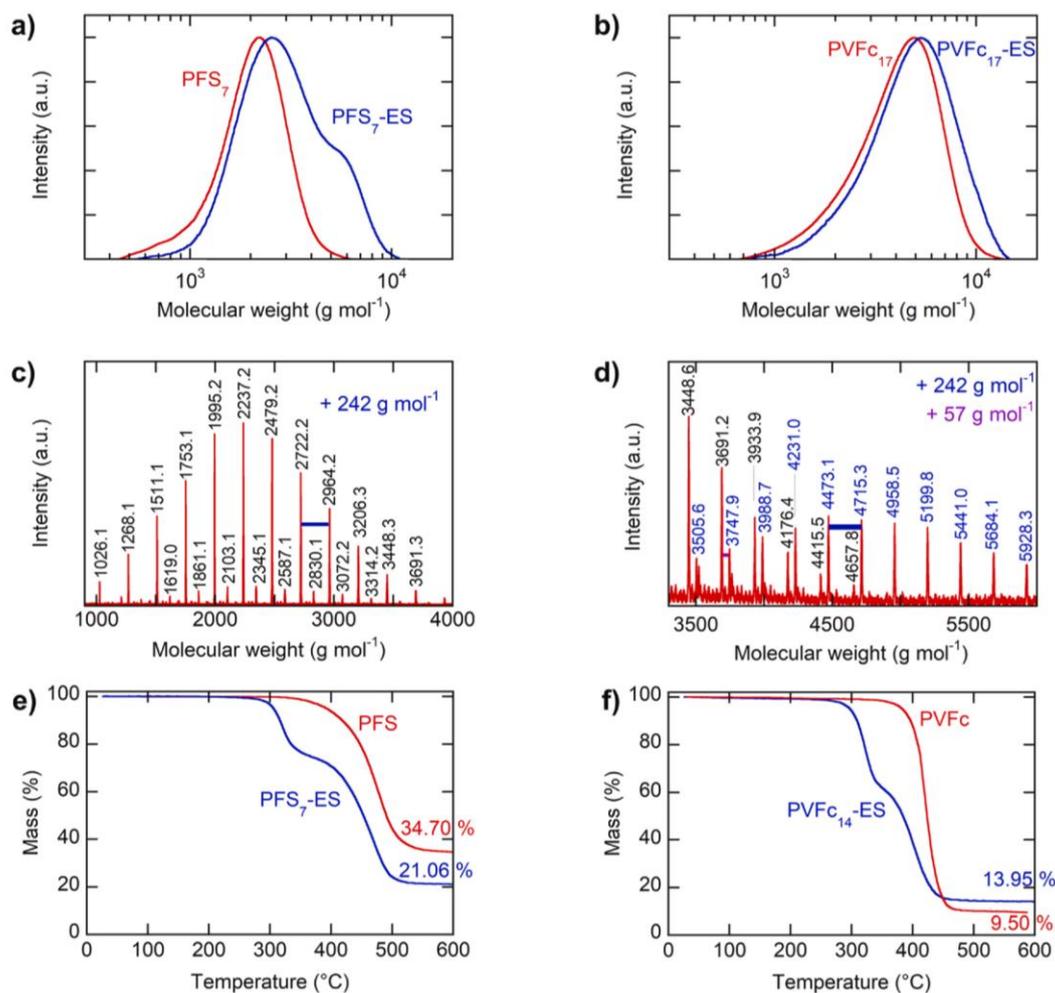
lighter brown color after the addition of ethylene sulfide, whereas after the initiation of the polymerization by *n*-BuLi, the active PVFc chains featured a dark brown color. This color change most likely indicated the addition of ethylene sulfide as a new monomer to the poly(vinylferrocenyl) anions. In the case of short-chain metallopolymer, polymer began to precipitate within the reaction vessel. This observed precipitation offered additional evidence for the formation of a propagating ethylene sulfide species, since poly(ethylene sulfide) (PES) is known for its low solubility in organic solvents [54,55]. Such precipitation was not observed for the PFS-ES species, which could be due to the better solubility of PFS in organic solvents compared to PVFc. Throughout all carried out experiments, a lower solubility for PVFc-ES compared to the PVFc or even the PFS-ES analogue was noticeable.

In order to analyze the polymers in more detail, polymers featuring low and high molecular weight metallopolymer segments were synthesized. The lower molar masses enabled additional analysis via MALDI-ToF mass spectrometry measurements, and increased the overall visibility of the proportionally longer ethylene sulfide units, while the higher molar mass metallopolymer were used for the electrochemical characterization studies.

SEC measurements were performed to monitor the formation of the homopolymers and the end-functionalization procedure (Fig. 3a and b). The clear shift towards higher molecular weights after adding ethylene sulfide indicated the successful formation of an ethylene sulfide-containing segment. PFS<sub>7</sub> had a molecular weight of 1800 g mol<sup>-1</sup>

relative to the PS SEC standard, and the treatment of the living polymer species with ethylene sulfide lead to a molecular weight of 2600 g mol<sup>-1</sup>, which implies a shift of 800 g mol<sup>-1</sup> as a consequence of the end-capping procedure. For PVFc<sub>17</sub> and its end-functionalization reaction, a shift from 2900 g mol<sup>-1</sup> to 4200 g mol<sup>-1</sup> was observed, which is equivalent to an overall shift of 1300 g mol<sup>-1</sup>. These findings support the assumption that ES featuring a molar mass of 60.12 g mol<sup>-1</sup> was not only capable of end-functionalizing the polymer chains, but also that a propagation of more ethylene sulfide units can occur under these reaction conditions. Moreover, especially within the SEC trace of PFS<sub>7</sub>-ES, a less pronounced shoulder at higher molecular weights was observed, which could be assigned to typical thiol-thiol polymer coupling products [56].

<sup>1</sup>H NMR spectroscopy was used to further confirm the successful end-functionalization, by monitoring the poly(ethylene sulfide) segment (Fig. 2c and d). Whereas the protons of the cyclopentadienyl ring of the ferrocene units can be found at around 4.00–4.20 ppm in the case of PFS and PVFc, the signal at 2.78 ppm can be assigned to the methylene group next to the thioether moiety. A ratio of 2:1 (metallopolymer/ethylene sulfide) for PFS<sub>7</sub>-ES and 1:1 for PVFc<sub>14</sub>-ES was determined through integration of the respective NMR signals. In the case of PVFc-ES, the NMR sample was slightly turbid due to the low solubility of PES. This issue with solubility might lead to an underestimated integral value of the ethylene sulfide, due to micelle formation, which would give a lower PVFc/ethylene sulfide ratio. Nevertheless, results of SEC and NMR



**Fig. 3.** Molecular weight distribution measured through size exclusion chromatography of a) PFS<sub>7</sub> and PFS<sub>7</sub>-ES as well as b) PVFc<sub>17</sub> and PVFc<sub>17</sub>-ES. MALDI-ToF of c) PFS<sub>7</sub>-ES and d) PVFc<sub>14</sub>-ES. TGA traces of e) PFS<sub>7</sub>-ES and PFS, f) PVFc<sub>14</sub>-ES and PVFc.

spectroscopy clearly prove the successful reaction of the respective metallopolymer chains with ethylene sulfide forming a short PES block segment.

In the case of the short-chained metallopolymer, further analysis via MALDI-ToF mass spectrometry was performed in order to directly compare functionalized and non-functionalized metallopolymer samples (Fig. 3c and d). In the case of PFS<sub>7</sub> homopolymer, the main distribution clearly revealed signals with a difference of 242 g mol<sup>-1</sup>, which can be assigned to the PFS homopolymer as expected. For the PFS homopolymer, a second, much less pronounced distribution shifted to +108 g mol<sup>-1</sup> compared to the main distribution was observed, which is assumed to stem from a minor impurity within the polymer sample. The polymer with the poly(ethylene sulfide) segment again showed the discrete PFS molar mass distribution (Fig. 3d, black) as well as a second distribution featuring five ethylene sulfide units (Fig. 3d, blue). PES-containing samples were much less soluble in the organic solvents featuring the matrix molecules for the MALDI-ToF measurements. The results clearly pointed toward a successful end-functionalization of PFS with ethylene sulfide; nonetheless, no information regarding the ES-terminated chains can be concluded due to these solubility issues. For PVFc<sub>14</sub>-ES and the corresponding PVFc homopolymer, again, the homopolymer showed a clear distribution of signals with a difference of 212 g mol<sup>-1</sup>, which can be assigned to PVFc. For PVFc<sub>14</sub>-ES, however,

the polymer was not properly soluble in the organic solvent with the matrix, possibly due to the higher chain length of the PES segment. No clear distribution in addition to the series of PVFc homopolymer could be found (Fig. S1).

To further analyze the polymers, thermogravimetric analysis of PFS<sub>7</sub>-ES and PVFc<sub>14</sub>-ES under nitrogen was performed showing two degradation steps (Fig. 3e and f). Whereas the second, higher degradation step can be assigned to the metallopolymer (as indicated by the given reference measurements), the first degradation step could be assigned to the degradation of poly(ethylene sulfide). Given the significance of the degradation step of poly(ethylene sulfide), which resulted in a mass loss of 14.74%, it can be additionally assumed that ethylene sulfide is capable of propagating under the given reaction conditions during the synthesis. For PVFc<sub>14</sub>-ES, the degradation of ethylene sulfide is accompanied with a mass loss of 29.04% and hence more pronounced than in the case of PFS<sub>7</sub>-ES. Due to the degradation of PVFc at a lower temperature compared to the PFS sample, the two degradation steps are not as clearly separated as for the PFS<sub>7</sub>-ES sample.

Finally, in order to further prove the successful end-functionalization and the existence of a PES-containing polymer segment, elemental analysis was performed. A sulfur content of 12.16 wt% was estimated for the PFS<sub>7</sub>-ES sample, and 19.37 wt% of sulfur for the corresponding PVFc<sub>14</sub>-ES sample (theoretical values of 10.32 wt% and 36.22 wt%

respectively). Molecular characterization comprising of NMR spectroscopy, elemental analysis, MALDI-ToF mass spectrometry, and SEC measurements as well as the studies on thermal degradation strengthened the evidence for a propagation of ethylene sulfide, after subsequent addition to the active metallopolymer chains.

For the cyclic voltammetry measurements in different media, polymers with a higher molecular weight metallopolymer segment were synthesized, so to achieve a higher content of electrochemically-responsive redox-active groups. At the same time, the thiol moiety at the end of the PES segment was expected to provide stable immobilization on gold substrates. The polymer with a longer PFS segment, PFS<sub>206</sub>-ES, exhibits a molecular weight of  $M_n = 49900 \text{ g mol}^{-1}$  for the PFS homopolymer according to SEC measurements which shifts to  $57700 \text{ g mol}^{-1}$  after the addition of ethylene sulfide to the living polymer chains (Fig. S1a). For the elongated PVFc segment, PVFc<sub>30</sub>-ES, the SEC indicates a shift from  $6300 \text{ g mol}^{-1}$  to  $9200 \text{ g mol}^{-1}$  after the end-functionalization with ethylene sulfide (Fig. S1b). As already shown for the polymer with a shorter metallopolymer segment, it can be assumed that in both cases a propagation of the ethylene units occurred. NMR analysis of PFS<sub>206</sub>-ES revealed no visible signal for ethylene sulfide, which could be due to its relatively short segment compared to PFS. For PVFc<sub>30</sub>-ES however, the metallopolymer segment was comparably shorter, leading to a visible signal at 2.78 ppm. Analysis of the integral values indicated a ratio of 2:1 (metallopolymer/ethylene sulfide), in accordance with the previous results of PVFc<sub>14</sub>-ES which features only about half of the molecular weight of the metallopolymer segment and therefore its metallopolymer/ethylene sulfide ratio of 1:1 is significantly smaller. TGA traces of PFS<sub>206</sub>-ES as well as PVFc<sub>30</sub>-ES resulted in only one visible degradation step, which again, could be due to the small ethylene sulfide segment (Figs. S1e and f). The ceramic yield was 25.27% for PFS<sub>206</sub>-ES, which is 4.21% more ceramic yield than its shorter chained analogue PFS<sub>6</sub>-ES. For PVFc<sub>30</sub>-ES, a ceramic yield of 11.93% was found, which is 2.02% lower than for PVFc<sub>14</sub>-ES. As can be seen from the reference measurements of the homopolymers, the ceramic yield for the PFS based polymers decreases with an increasing amount of PES, while for PVFc-based polymers the yield increases with a higher PES content.

### 3.2. Immobilization of ethylene-sulfide functionalized metallopolymers on gold

Immobilization experiments using polymers with the shorter metallopolymer segment (i.e., PFS<sub>7</sub>-ES and PVFc<sub>14</sub>-ES) were performed on gold-coated wafers for contact angle measurements. The thiol end group has been shown to provide efficient grafting for immobilizing the metallopolymer chains to the gold surface [47,57,58]. After exposing the gold wafer to polymer solutions for three days, the wafers were thoroughly washed with THF and analyzed by contact angle measurements (Fig. S2). The contact angle of a gold wafer washed with THF was  $88.3^\circ \pm 1.9^\circ$ . For the wafer treated with PFS<sub>7</sub>-ES, a contact angle of  $82.8^\circ \pm 4.9^\circ$  was determined and for PVFc<sub>14</sub>-ES the contact angle was  $112.9^\circ \pm 4.6^\circ$ . The change of the contact angle for the modified wafers compared to the THF treated reference gives proof that the immobilization of the PES-functionalized metallopolymers on a gold surface was successful, a result in line with previous work on immobilized ferrocene metallopolymers [59]. Because of the stability of the coating against several washing cycles with THF before the contact angle experiments, it can be assumed that the metallopolymers are covalently attached due to the thiol group and its formation of covalent bonds with the gold surface.

To further analyze the immobilization of the metallopolymers on the Au-wafer, the electrochemical cyclability was studied by cyclic voltammetry experiments in water. As shown in Fig. S5b, the signal for the PVFc<sub>14</sub>-ES revealed an oxidation and reduction signal, which were reversible over 50 cycles. For PFS<sub>206</sub>-ES (Fig. S5c), the oxidation and reduction signals are not as sharp as for the PVFc pendant and are less stable over 50 cycles when run in water. PFS has shown higher

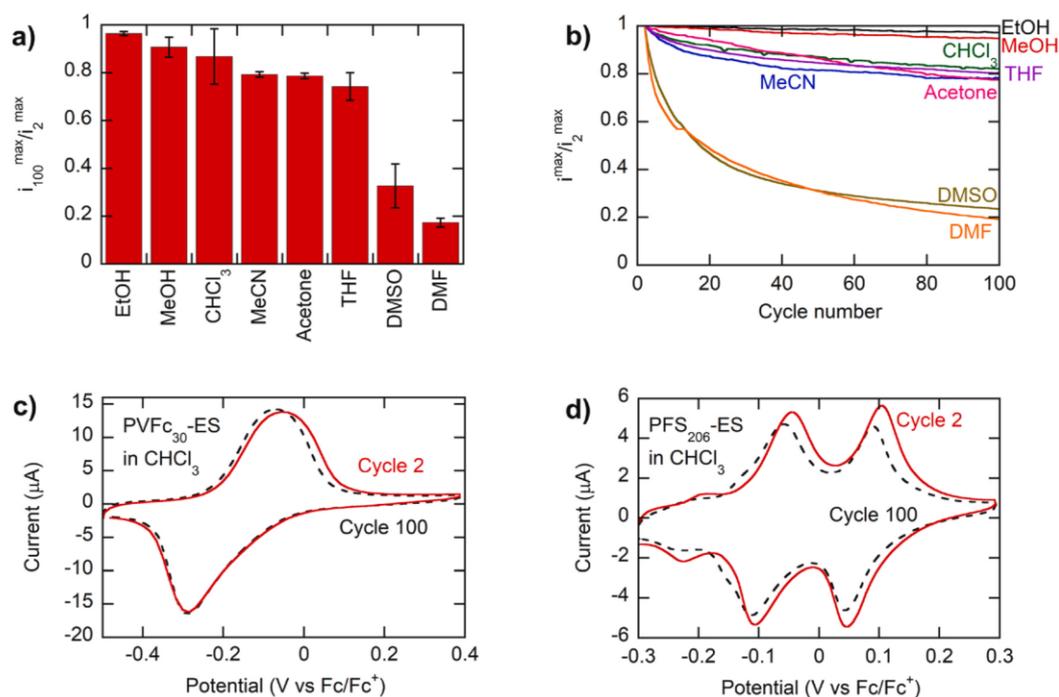
sensitivity to secondary reactions when oxidized, and treatment of PFS with mild nucleophilic species can lead to significant cleavage when degrees of oxidation exceed  $\sim 10\%$  [41,60]. These results further confirm the successful formation of thiol groups due to an ethylene sulfide end-capping, as well as the immobilization of the polymers on the gold surface of the wafer.

### 3.3. Electrochemical stability of grafted metallopolymers in organic solvents

After immobilization, we evaluated the stability of these grafted metallopolymers by *operando* electrochemical studies in a series of commonly encountered organic solvents. First, grafting of PVFc<sub>30</sub>-ES dissolved in chloroform ( $1 \text{ mg mL}^{-1}$ ) on Au-coated QCM sensors was tracked through a quartz crystal microbalance measurement with a flow-cell setup, as depicted in Fig. S3. A baseline was collected by initially flowing just chloroform, followed by injection of PVFc<sub>30</sub>-ES in chloroform solution for  $\sim 15$  min, and again just chloroform was flown. The frequency dropped quickly ( $< 5$  min) when the PVFc<sub>30</sub>-ES solution was flown (Fig. S3b); by using the Sauerbrey equation we estimated the net mass change as function of time, which we attribute to grafting of PVFc-ES<sub>30</sub> on the gold surface, with a net surface coverage of Fc units of  $\sim 4.4 \text{ Fc units nm}^{-2}$  (Fig. S3, Note S1). After  $\sim 15$  min, chloroform was passed through the system, and only a slight frequency increase (corresponding to a mass decrease) was recorded, suggesting that the polymer grafted on gold was stable in the presence of chloroform.

Next, the stability of grafted PVFc<sub>30</sub>-ES was investigated through cyclic voltammetry experiments (100 cycles,  $10 \text{ mV s}^{-1}$  scan rate) in various organic solvents (acetone, MeCN, CHCl<sub>3</sub>, DMSO, EtOH, MeOH, DMF, and THF), with TBAP as supporting electrolyte, as shown in Fig. 4a,b,c. All the PVFc<sub>30</sub>-ES CVs (2nd and 100th cycle) are displayed in Fig. S6. The stability of grafted PFS<sub>206</sub>-ES was also explored in chloroform with TBAP as supporting electrolyte, displaying excellent stability for at least 100 cycles, with  $83.0 \pm 0.5\%$  maximum current retained (Fig. 4d). As expected, the cyclic voltammogram of PFS<sub>206</sub>-ES displayed two oxidation and reduction peaks, due to the cooperative interaction between redox-active centers, which is typical for main-chain metallopolymers [61–63]. The evolution of the maximum current per cycle was used as an indicator of the polymer stability in every solvent considered (Fig. 4b). Furthermore, the simultaneous measurement of frequency changes of the QCM sensor allowed the estimation of the net mass change at the interface, with an increase in frequency corresponding to a net mass decrease (Fig. S4). Among the solvents studied, chloroform, tetrahydrofuran, ethanol, methanol, acetonitrile, and acetone displayed remarkable stability with  $> 74\%$  of the maximum current retained over 100 cycles. DMSO and DMF displayed a more pronounced decrease in maximum current during prolonged cycling (respectively  $67 \pm 9\%$  and  $83 \pm 2\%$  decrease in maximum current over 100 cycles). The behavior of DMSO and DMF could be attributed to the decomposition of the ferrocenium cation by nucleophilic reagents, which is in line with previously reported behavior [64]. Average QCM frequency increased with cycle number more markedly for THF, DMF, acetone, and DMSO ( $\Delta f/n$  in the 108–185 Hz range, considering the third overtone, i.e.,  $n = 3$ ), indicating a net mass loss for each cycle according to the Sauerbrey equation. However, the frequency behavior was more stable in the case of chloroform, ethanol, acetonitrile, and methanol ( $\Delta f/n < 34 \text{ Hz}$ , considering the third overtone, i.e.,  $n = 3$ ) (Fig. S4).

Under electrochemical control, ferrocene units can undergo repeated oxidation/reduction cycles, allowing the corresponding capture and release of anions (Fig. 1). Our results demonstrate the stability of electro-responsive ferrocene metallopolymer interfaces in various organic solvents under prolonged electrochemical cycling, paving the way for applications in separation of dilute anions from organic solvents, redox-sensing, organic batteries, and even energy storage devices. We hypothesize that having multiple ferrocene units per covalently attached



**Fig. 4.** Stability analysis of PVFc<sub>30</sub>-ES and PFS<sub>206</sub>-ES grafted on Au-coated QCM sensors in ethanol (EtOH), methanol (MeOH), chloroform (CHCl<sub>3</sub>), acetonitrile (MeCN), acetone, tetrahydrofuran (THF), dimethyl sulfoxide (DMSO), and *N,N*-dimethylformamide (DMF). (a) Maximum current after 100 cyclic voltammetry cycles (scan rate 10 mV s<sup>-1</sup>) normalized with respect to peak current of the second cycle, for PVFc<sub>30</sub>-ES with 100 mM TBAP in various organic solvents; error bars represent standard deviation. (b) Corresponding maximum current over cycle number. (c) 2nd and 100th cycle of CV at 10 mV s<sup>-1</sup> scan rate using PVFc<sub>30</sub>-ES in 100 mM TBAP in chloroform. (d) 2nd and 100th cycle of CV at 10 mV s<sup>-1</sup> scan rate using PFS<sub>206</sub>-ES in 100 mM TBAP in chloroform.

chain can greatly enhance signal intensity in sensing applications. Going forward, increasing the surface area of the metal substrate will be critical for achieving viable uptakes or high signal in real-world applications. We expect that immobilization of metallopolymers onto high surface area substrates, such as three-dimensional nano-ramified metal deposits, could lead to high uptakes along with rapid transport of liquids and gases in open pore structures [65,66].

#### 4. Conclusions

In this study, we presented the straightforward synthesis of PFS and PVFc polymers with a covalently attached PES segment. The polymers were analyzed comprehensively by SEC, NMR, MALDI-ToF, elemental analysis, and TGA, with all these techniques confirming the formation of a PES segment. The PES segment was leveraged to immobilize the polymers on Au-wafer, resulting in a covalent attachment with resistance to dissolution in various organic solvents. Cyclic voltammetry characterization showed that immobilized PVFc-ES on gold retained >74% of the maximum current after 100 cycles of oxidation/reduction in various organic solvents (chloroform, tetrahydrofuran, ethanol, methanol, acetonitrile, acetone) with TBAP as supporting electrolyte, and that immobilized PFS-ES was stable for at least 100 cycles in chloroform, retaining 83% of the maximum current. These results indicate the potential of grafted ferrocene metallopolymers for applications in organic solvents, including energy storage, sensing, and selective separations. Furthermore, we envision that the high ferrocene-unit density per surface area can greatly enhance signals of electroanalytical detection methods. Going forward, we expect our covalent immobilization approach to offer a versatile platform for electrochemical applications of redox-metallopolymers in organic phase.

#### CRediT authorship contribution statement

**Hanna Hübner:** Conceptualization, Methodology, Investigation, Writing – original draft, Visualization. **Riccardo Candeago:** Conceptualization, Methodology, Investigation, Writing – original draft, Visualization. **Deborah Schmitt:** Methodology, Investigation. **Alexander Schießer:** Methodology, Investigation. **Beichen Xiong:** Methodology, Investigation. **Markus Gallei:** Conceptualization, Supervision, Project administration, Writing – review & editing. **Xiao Su:** Conceptualization, Supervision, Project administration, Writing – review & editing.

#### Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

#### Acknowledgments

X. Su and R.C. acknowledge support by the National Science Foundation (NSF) Grant #1942971. A.S. thanks the Deutsche Forschungsgemeinschaft (INST 163/445-1 FUGG) for funding. The authors thank Susanne Harling for elemental analysis and Lea Gemmer for the preparation of Au-wafer.

#### Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2022.124656>.

## References

- [1] X. Su, K.-J. Tan, J. Elbert, C. Rüttiger, M. Gallei, T.F. Jamison, T.A. Hatton, Asymmetric Faradaic systems for selective electrochemical separations, *Energy Environ. Sci.* 10 (5) (2017) 1272–1283.
- [2] X. Su, T.A. Hatton, Electrosorption at functional interfaces: from molecular-level interactions to electrochemical cell design, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (35) (2017) 23570–23584.
- [3] X. Su, Electrochemical interfaces for chemical and biomolecular separations, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 46 (2020) 77–93.
- [4] H. Vapnik, J. Elbert, X. Su, Redox-copolymers for the recovery of rare earth elements by electrochemically regenerated ion-exchange, *J. Mater. Chem.* 9 (35) (2021) 20068–20077.
- [5] X. Su, T.A. Hatton, Redox-electrodes for selective electrochemical separations, *Adv. Colloid Interface Sci.* 244 (2017) 6–20.
- [6] M. Saleem, H. Yu, L. Wang, A. Zain ul, H. Khalid, M. Akram, N.M. Abbasi, J. Huang, Review on synthesis of ferrocene-based redox polymers and derivatives and their application in glucose sensing, *Anal. Chim. Acta* 876 (2015) 9–25.
- [7] R. Sun, L. Wang, H. Yu, Z.-u. Abdin, Y. Chen, J. Huang, R. Tong, Molecular recognition and sensing based on ferrocene derivatives and ferrocene-based polymers, *Organometallics* 33 (18) (2014) 4560–4573.
- [8] M.A. Vorotyntsev, S.V. Vasilyeva, Metallocene-containing conjugated polymers, *Adv. Colloid Interface Sci.* 139 (1–2) (2008) 97–149.
- [9] J. Xiang, C.-L. Ho, W.-Y. Wong, Metallopolymers for energy production, storage and conservation, *Polym. Chem.* 6 (39) (2015) 6905–6930.
- [10] P. Rohland, E. Schröter, O. Nolte, G.R. Newkome, M.D. Hager, U.S. Schubert, Redox-active polymers: the magic key towards energy storage – a polymer design guideline, *Prog. Polym. Sci.* (2021) 101474.
- [11] J. Kim, J.H. Kim, K. Ariga, Redox-active polymers for energy storage nanosystems, *Joule* 1 (4) (2017) 739–768.
- [12] S.M. Beladi-Mousavi, S. Sadaf, A.K. Henneke, J. Klein, A.M. Mahmood, C. Rüttiger, M. Gallei, F. Fu, E. Fouquet, J. Ruiz, D. Astruc, L. Walder, The metallocene battery: ultrafast electron transfer self exchange rate accompanied by a harmonic breathing height, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 60 (24) (2021) 13554–13558.
- [13] Y. Zhao, Y. Ding, J. Song, G. Li, G. Dong, J.B. Goodenough, G. Yu, Sustainable electrical energy storage through the ferrocene/ferrocenium redox reaction in aprotic electrolyte, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 53 (41) (2014) 11036–11040.
- [14] J. Zhou, G.R. Whittell, I. Manners, Metalloblock copolymers: new functional nanomaterials, *Macromolecules* 47 (2014) 3529–3543.
- [15] C.G. Hardy, L. Ren, J. Zhang, C. Tang, Side-chain metallocene-containing polymers by living and controlled polymerizations, *Isr. J. Chem.* 52 (2012) 230–245.
- [16] Y. Yan, J. Zhang, L. Ren, C. Tang, Metal-containing and related polymers for biomedical applications, *Chem. Soc. Rev.* 45 (19) (2016) 5232–5263.
- [17] R. Pietschnig, Polymers with pendant ferrocenes, *Chem. Soc. Rev.* 45 (2016) 5216–5231.
- [18] M. Gallei, The renaissance of side-chain ferrocene-containing polymers: scope and limitations of vinylferrocene and ferrocenyl methacrylates, *Macromol. Chem. Phys.* 215 (2014) 699–704.
- [19] M. Gallei, C. Rüttiger, Recent trends in metallopolymer design: redox-controlled surfaces, porous membranes, and switchable optical materials using ferrocene-containing polymers, *Chem. Eur. J.* 24 (2018) 10006–10021.
- [20] D.A. Foucher, B.-Z. Tang, I. Manners, Ring-opening polymerization of strained, ring-tilted ferrocenophanes: a route to high molecular weight poly(ferrocenylsilanes), *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 6246–6248.
- [21] I. Manners, Ring-opening polymerization (ROP) of strained metallocenophanes: the discovery and development of a new route to high molecular weight poly(metalloenes), *Can. J. Chem.* 76 (1998) 371–381.
- [22] G.R. Whittell, M.D. Hager, U.S. Schubert, I. Manners, Functional soft materials from metallopolymers and metallosupramolecular polymers, *Nat. Mater.* 10 (2011) 176–188.
- [23] C.G. Hardy, J. Zhang, Y. Yan, L. Ren, C. Tang, Metallopolymers with transition metals in the side-chain by living and controlled polymerization techniques, *Prog. Polym. Sci.* 39 (2014) 1742–1796.
- [24] J. Song, D. Jańczewski, Y. Ma, L. van Ingen, C. Ee Sim, Q. Goh, J. Xu, G.J. Vancso, Electrochemically controlled release of molecular guests from redox responsive polymeric multilayers and devices, *Eur. Polym. J.* 49 (2013) 2477–2484.
- [25] R.H. Staff, M. Gallei, M. Mazurkowiak, M. Rehahn, R. Berger, K. Landfester, D. Crespy, Patchy nanocapsules of poly(vinylferrocene)-based block copolymers for redox-responsive release, *ACS Nano* 6 (2012) 9042–9049.
- [26] S. Behzadi, M. Gallei, J. Elbert, M. Appold, G. Glasser, K. Landfester, D. Crespy, A triblock terpolymer vs. blends of diblock copolymers for nanocapsules addressed by three independent stimuli, *Polym. Chem.* 7 (20) (2016) 3434–3443.
- [27] S. Schöttner, R. Hossain, C. Rüttiger, M. Gallei, Ferrocene-modified block copolymers for the preparation of smart porous membranes, *Polymers* 9 (10) (2017) 491.
- [28] D. Scheid, C. Lederle, S. Vowinkel, C.G. Schäfer, B. Stühn, M. Gallei, Redox- and mechano-chromic response of metallopolymer-based elastomeric colloidal crystal films, *J. Mater. Chem. C* 2 (2014) 2583–2590.
- [29] H. Patel, X. Li, H.I. Karan, Amperometric glucose sensors based on ferrocene containing polymeric electron transfer systems—a preliminary report, *Biosens. Bioelectron.* 18 (8) (2003) 1073–1076.
- [30] S.A. Merchant, T.O. Tran, M.T. Meredith, T.C. Cline, D.T. Glatzhofer, D. W. Schmidtke, High-sensitivity amperometric biosensors based on ferrocene-modified linear poly(ethylenimine), *Langmuir* 25 (13) (2009) 7736–7742.
- [31] F.A. Larik, A. Saeed, T.A. Fattah, U. Muqadar, P.A. Channar, Recent advances in the synthesis, biological activities and various applications of ferrocene derivatives, *Appl. Organomet. Chem.* 31 (8) (2017), e3664.
- [32] J. Elbert, M. Gallei, C. Rüttiger, A. Brunsen, H. Didzoleit, B. Stühn, M. Rehahn, Ferrocene polymers for switchable surface wettability, *Organometallics* 32 (2013) 5873–5878.
- [33] T. Winter, X. Su, T.A. Hatton, M. Gallei, Ferrocene-containing inverse opals by melt-shear organization of core/shell particles, *Macromol. Rapid Commun.* 39 (22) (2018), e1800428.
- [34] D.S. Sholl, R.P. Lively, Seven chemical separations to change the world, *Nature* 532 (7600) (2016) 435–437.
- [35] P.-J.J. Alvarez, C.K. Chan, M. Elimelech, N.J. Halas, D. Villagran, Emerging opportunities for nanotechnology to enhance water security, *Nat. Nanotechnol.* 13 (8) (2018) 634–641.
- [36] X. Su, J. Hübner, M.J. Kauke, L. Dalbosco, J. Thomas, C.C. Gonzalez, E. Zhu, M. Franzreb, T.F. Jamison, T.A. Hatton, Redox interfaces for electrochemically controlled protein–surface interactions: bioseparations and heterogeneous enzyme catalysis, *Chem. Mater.* 29 (13) (2017) 5702–5712.
- [37] X. Su, T.A. Hatton, Electrosorption, *Kirk-Othmer Encyclop. Chem. Technol.* (2016) 1–11.
- [38] K. Kim, R. Candeago, G. Rim, D. Raymond, A.-H.A. Park, X. Su, Electrochemical approaches for selective recovery of critical elements in hydrometallurgical processes of complex feedstocks, *iScience* 24 (5) (2021) 102374.
- [39] K. Kim, S. Cotty, J. Elbert, R. Chen, C.H. Hou, X. Su, Asymmetric redox-polymer interfaces for electrochemical reactive separations: synergistic capture and conversion of arsenic, *Adv. Mater.* 32 (6) (2020), e1906877.
- [40] X. Su, A. Kushima, C. Halliday, J. Zhou, J. Li, T.A. Hatton, Electrochemically-mediated selective capture of heavy metal chromium and arsenic oxyanions from water, *Nat. Commun.* 9 (2018).
- [41] R. Chen, J. Feng, J. Jeon, T. Sheehan, C. Rüttiger, M. Gallei, D. Shukla, X. Su, Structure and potential-dependent selectivity in redox-metallopolymers: electrochemically mediated multicomponent metal separations, *Adv. Funct. Mater.* 31 (15) (2021) 2009307.
- [42] D.S. Achilleos, T.A. Hatton, Selective molecularly mediated pseudocapacitive separation of ionic species in solution, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8 (48) (2016) 32743–32753.
- [43] X. Su, H.J. Kulik, T.F. Jamison, T.A. Hatton, Anion-selective redox electrodes: electrochemically mediated separation with heterogeneous organometallic interfaces, *Adv. Funct. Mater.* 26 (20) (2016) 3394–3404.
- [44] P. Marchetti, M.F. Jimenez Solomon, G. Szekely, A.G. Livingston, Molecular separation with organic solvent nanofiltration: a critical review, *Chem. Rev.* 114 (21) (2014) 10735–10806.
- [45] H.-J. Huang, S. Ramaswamy, U.W. Tschirner, B.V. Ramarao, A review of separation technologies in current and future biorefineries, *Separ. Purif. Technol.* 62 (1) (2008) 1–21.
- [46] Y.Y. Lai, X. Li, Y. Zhu, Polymeric active materials for redox flow battery application, *ACS Appl. Polym. Mater.* 2 (2) (2020) 113–128.
- [47] C. Vericat, M.E. Vela, G. Benitez, P. Carro, R.C. Salvarezza, Self-assembled monolayers of thiols and dithiols on gold: new challenges for a well-known system, *Chem. Soc. Rev.* 39 (5) (2010) 1805–1834.
- [48] J.C. Love, L.A. Estroff, J.K. Kriebel, R.G. Nuzzo, G.M. Whitesides, Self-assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology, *Chem. Rev.* 105 (4) (2005) 1103–1169.
- [49] D. Mandler, S. Kraus-Ophir, Self-assembled monolayers (SAMs) for electrochemical sensing, *J. Solid State Electrochem.* 15 (7–8) (2011) 1535–1558.
- [50] M. Kullmer, P. Endres, S. Gotz, A. Winter, U.S. Schubert, A. Turchanin, Solution-based self-assembly and stability of ruthenium(II) tris-bipyridyl monolayers on gold, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 13 (50) (2021), <https://doi.org/10.1021/acsaami.1c10989>, 65044-60552.
- [51] C. Klöninger, M. Rehahn, 1,1-Dimethylsilylacetylene-Mediated living anionic block copolymerization of [1]Dimethylsilylferrocenophane and methyl methacrylate, *Macromolecules* 37 (2004) 1720–1727.
- [52] M. Gallei, R. Klein, M. Rehahn, Silacyclobutane-Mediated Re-activation of “sleeping” polyvinylferrocene macro-anions: a powerful access to novel metalloblock copolymers, *Macromolecules* 43 (2010) 1844–1854.
- [53] G. Sauerbrey, The use of quartz oscillators for weighing thin layers and for microweighing, *Z. Phys.* 155 (1959) 206–222.
- [54] A. Nicco, J. Machon, H. Fremaux, J.P. Pied, B. Zindy, M. Thiery, Quelques donnees physiques sur le polythioethene (polysulfure d’ethylene), *Eur. Polym. J.* 6 (10) (1970) 1427–1435.
- [55] T. Oyama, K. Naka, Y. Chujo, Polymer homologue of DMSO: synthesis of poly(ethylene sulfide) by selective oxidation of poly(ethylene sulfide), *Macromolecules* 32 (16) (1999) 5240–5242.
- [56] A. Kolberg, C. Wenzel, K. Hackenstrass, R. Schwarzl, C. Rüttiger, T. Hugel, M. Gallei, R.R. Netz, B.N. Balzer, Opposing temperature dependence of the stretching response of single PEG and PNIPAM polymers, *J. Am. Chem. Soc.* 141 (29) (2019) 11603–11613.
- [57] J. von Irmel, F. Frieß, D. Herold, J. Kind, C.M. Thiele, M. Gallei, Photochromic dithienylethenes characterized by in situ irradiation NMR-spectroscopy and electrochemically induced responsiveness on gold substrates, *J. Mater. Chem. C* 7 (45) (2019) 14088–14097.
- [58] A.J. Kronemeijer, H.B. Akkerman, T. Kudernac, B.J.v. Wees, B.L. Feringa, P. W. Blom, B.d. Boer, Reversible conductance switching in molecular devices, *Adv. Mater.* 20 (2008) 1467–1473.

- [59] J. Elbert, M. Gallei, C. Rüttiger, A. Brunsen, H. Didzoleit, B. Stühn, M. Rehahn, Ferrocene polymers for switchable surface wettability, *Organometallics* 32 (20) (2013) 5873–5878.
- [60] G. Masson, P. Beyer, P.W. Cyr, A.J. Lough, I. Manners, Synthesis and reversible redox properties of an electron-rich polyferrocenylsilane with tert-butyl substituents on the cyclopentadienyl ligands, *Macromolecules* 39 (11) (2006) 3720–3730.
- [61] I. Manners, Ring-opening polymerization of metallocenophanes, *Adv. Mater.* 6 (1) (1994) 68–71.
- [62] R.L. Hailes, A.M. Oliver, J. Gwyther, G.R. Whittell, I. Manners, Polyferrocenylsilanes: synthesis, properties, and applications, *Chem. Soc. Rev.* 45 (19) (2016) 5358–5407.
- [63] T. Winter, W. Haider, A. Schießer, V. Presser, M. Gallei, A. Schäfer, Rings and chains: synthesis and characterization of polyferrocenylmethylene, *Macromol. Rapid Commun.* 42 (9) (2021) 2000738.
- [64] R. Prins, A.R. Korswagen, A.G.T.G. Kortbeek, Decomposition of the ferricenium cation by nucleophilic reagents, *J. Organomet. Chem.* 39 (2) (1972) 335–344.
- [65] H.C. Shin, J. Dong, M. Liu, Nanoporous structures prepared by an electrochemical deposition process, *Adv. Mater.* 15 (19) (2003) 1610–1614.
- [66] A. Ferris, S. Garbarino, D. Guay, D. Pech, 3D RuO<sub>2</sub> microsupercapacitors with remarkable areal energy, *Adv. Mater.* 27 (42) (2015) 6625–6629.

## 7 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit konnten erfolgreich Redox-responsive Materialien auf der Basis von Metallocen-haltigen Komponenten hergestellt werden. Hierfür wurden zunächst Mikropartikel modifiziert, wobei ein besonderes Augenmerk auf das molekulare Design von immobilisierten Polymeren auf Oberflächen gelegt wurde. Die Synthesen erfolgten über die lebende anionische Polymerisation (LAP), deren Leistungsfähigkeit als Oberflächen-initiierte (SI) *Grafting-From*-Technik eindrucksvoll dargelegt werden konnte.

Im Fokus der vorliegenden Arbeit stand die Funktionalisierung organischer poröser Polystyrol-Divinylbenzol (PSDVB)-Mikropartikel mittels der SI-LAP und einer Etablierung dieser Synthesestrategie für neue Monomerklassen. Hierzu gehörte unter anderem die Strukturgruppe der Methacrylate, die in Form von Methylmethacrylat (MMA), 2-(Trimethylsilyloxy)ethylmethacrylat (HEMA-TMS) und Ferrocenylmethylmethacrylat (FMMA) repräsentiert wurden. Für die Reaktion auf der Oberfläche der organischen Partikel wurden diese nach einer intensiven Trocknungsprozedur durch einen nukleophilen Angriff der überschüssigen Doppelbindungen der PSDVB-Partikel mit *sec*-Butyllithium (*s*-BuLi) aktiviert und anschließend mit einer sterisch anspruchsvollen Einheit modifiziert. Eine geschickte Temperaturregulierung ermöglichte es, die Präsenz von freiem Initiator nahezu auszuschließen und somit eine Polymerisation auf der Oberfläche zu forcieren. Die Durchführung kinetischer Studien demonstrierte dabei die Signifikanz dieses Vorgehens anhand einer langsameren Polymerisation auf der Oberfläche im Vergleich zu Reaktionen nicht-immobilisierter Polymere. Eine nachträgliche polymeranalogue Umsetzung von Partikeln, die mit PHEMA-TMS funktionalisiert und anschließend entschützt wurden, mit Fluoresceineinheiten, gestattete einen tieferen Einblick in die Lokalisation des immobilisierten Polymers innerhalb der porösen Partikelstruktur. Fluoreszenzmikroskopische Aufnahmen konnten anhand dreidimensionaler optischer Schnitte eine vollständige Funktionalisierung des Partikelinneren nahelegen, die durch detaillierte Analysen mit der Energie-dispersiven Röntgenspektroskopie (EDS) von PFMMA modifizierten Partikeln belegt werden konnte. Die Realisierung unterschiedlicher Polymergehalte zwischen 7 und 55 % demonstrierte die Effizienz der Synthesemethode und ermöglichte zudem eine Abstimmung der Oberflächenmorphologie der Partikel. Dieser Sachverhalt konnte unter Zuhilfenahme von elektronenmikroskopischen Messungen bestätigt werden, bei denen Aufnahmen von Partikeln mit geringen Funktionalisierungsgraden den Beibehalt der porösen Struktur nahelegten, während bei höheren Anteilen eine Filmbildung der Polymere beobachtet wurde. Die Partikel zeigten eine sehr einheitliche Struktur und die Schichtdicke der Polymerfilme wies ebenso wie die resultierende Partikelgröße eine Abhängigkeit vom Funktionalisierungsgrad auf. Die Möglichkeit, diese

Eigenschaften mit hoher Reproduzierbarkeit passgenau einzustellen, spiegelt die ausgezeichnete Eignung der SI-LAP zur Herstellung maßgeschneiderter Materialien wider.

Darüber hinaus demonstrierten die mit PFMMA funktionalisierten Partikel in der Studie außerordentlich stabile Redox-responsive Eigenschaften. Verschiedene nasschemische Oxidationsprotokolle mit beispielsweise Tris(4-bromphenyl)ammoniumylhexachloroantimonat wurden angewendet und führten zu einer nahezu vollständigen Oxidation aller immobilisierten Ferroceneinheiten der Partikel, was mit Hilfe der Mössbauerspektroskopie bewiesen werden konnte. Eine schnelle und ausgezeichnete elektrochemische Schaltbarkeit der Materialien über 1000 Redoxzyklen konnte die vielversprechenden Eigenschaften für eine große Bandbreite an Anwendungen verdeutlichen. Aufgrund der kovalenten Immobilisierung konnten die Partikel zusätzlich in einer Vielzahl organischer Medien geschaltet werden, wobei Randles-Ševčík-Plots eine lineare Abhängigkeit des Spitzenstroms von der Quadratwurzel der Vorschubgeschwindigkeit aufzeigen. Neben den Redoxeigenschaften der Materialien gestatteten zusätzliche thermische Behandlungen einen zweiten Lebenszyklus als Eisen- und Eisenoxid-basierte Keramiken. Wurden die Partikel in einer Stickstoffatmosphäre thermisch behandelt, entstanden Kohlenstoffpartikel mit eingebetteten  $\alpha$ -Eisen Kristalliten, während ein thermischer Prozess unter Sauerstoff die Herstellung von Keramiken aus Maghemit und Magnetit erlaubte. Dabei katalysierten die Ferrocengruppen den Abbauprozess der PSDVB-Basispartikel, was anhand von thermogravimetrischen Analysen in Kombination mit Differenz-Thermoanalysen belegt werden konnte. In Abhängigkeit der Funktionalisierungsgrade der Partikel konnten die Größen der Keramiken eingestellt werden, während die Kettenlänge der Polymere die resultierende Oberflächenmorphologie dirigierte.

Des Weiteren wurden präkeramische Partikel auf der Basis von niedermolekularen Ferrocenmodifizierungen für detailliertere Analysen verschiedener Einflussfaktoren auf die Keramiken präpariert. Hierfür wurden die PSDVB-Partikel einerseits epoxidiert und der Syntheserfolg mit Hilfe des Preußmann-Reagenzes nachgewiesen. Diese Partikel wurden mit unterschiedlichen Anteilen an 3-Ferrocenylpropylamin modifiziert, wobei eine feine Abstimmung der Präparationsparameter die Beibehaltung der strukturellen Integrität der Partikel gewährleistete. Anderweitig modifizierte PSDVB-Partikel, die unter anderem Hydroxy- und Carbonsäuregruppen aufwiesen, wurden für Reaktionen mit Ferrocenylchlorid herangezogen. Aufgrund einer homogenen Verteilung der Sauerstoff-haltigen, funktionellen Gruppen innerhalb des Volumens der präkeramischen Partikel wurden mikrometergroße Keramiken mit hohler Struktur aus Hämatit erhalten, deren Größe hervorragend mit dem Funktionalisierungsgrad korrelierte. Somit konnten Keramiken der Größe von ca. 570 nm bis 2.31  $\mu$ m präpariert werden, deren elektrochemische Adressierbarkeit und Umwandlungen in elektrochemischen Messungen bei unterschiedlichen pH-Werten analysiert wurden. Diese Studien veranschaulichten zusammengefasst die Signifikanz des

molekularen Designs von Oberflächen bei der Herstellung präkeramischer Materialien und deren Einfluss auf die daraus entstammenden Keramiken. Dabei wurde eine gezielte Synthesemöglichkeit keramischer Mikropartikel mit einstellbarer Zusammensetzung, Größe und Morphologie offenbart, wie sie für zahlreiche Anwendungen im Batterie-Sektor, der Katalyse oder elektrischer oder magnetischer Sensoren von großer Bedeutung ist.

Die Herstellung Redox-responsiver und präkeramischer Materialien wurde darüber hinaus mit Poly(vinylferrocen) (PVFc) als Metallocen-haltige Struktureinheit verwirklicht. Dafür wurden die PSDVB-Partikel sowohl über *Grafting-From* als auch über *Grafting-To* modifiziert. Für die *Grafting-To*-Synthese wurden eingangs Modellsynthesen vorgestellt, bei welchen PVFc über die anionische Polymerisation synthetisiert und anschließend mit Propylenoxid umgesetzt wurde. Die daraus ermittelten Syntheseparameter wurden auf aktive PVFc-Ketten übertragen, die mit epoxidierten PSDVB-Partikeln zur Reaktion gebracht wurden. Die Methode erlaubte es einerseits wohldefinierte Polymere mit einstellbarer und variabler Kettenlänge zu immobilisieren und andererseits hydrophile Funktionalitäten in Folge der Ringöffnungsreaktion an den Partikeln zu generieren. Im Gegensatz hierzu wurde die SI-LAP für die *Grafting-From*-Synthese angewendet und somit hinsichtlich der polymerisierbaren Monomere erweitert. Auch bei diesen Experimenten konnte die Kettenlänge der Polymere moduliert werden, allerdings wurden gänzlich hydrophobe Partikel erhalten. Vergleichende elektrochemische Studien gewährten einen Einblick auf den Einfluss der Kettenlänge, der sich in einer gesteigerten Adressierbarkeit der Ferroceneinheiten bei längeren Polymerketten zeigte. Zudem spielte dabei die Hydrophilie eine außerordentliche Rolle, da bei gleichen Ferrocengehältern die Adressierbarkeit im wässrigen Medium deutlich durch das Vorhandensein der hydrophilen Gruppen verstärkt werden konnte. Diese Ergebnisse verdeutlichen das komplexe Zusammenspiel verschiedener Faktoren auf molekularer Ebene, die bei der Herstellung Redox-responsiver Materialien berücksichtigt werden müssen.

Vor diesem Hintergrund wurde der Aspekt der Hydrophilisierung überdies auf die PFMAA-funktionalisierten Materialien übertragen. Dafür wurden anfänglich statistische Copolymere via SI-LAP immobilisiert, die FMMA und HEMA-TMS-Einheiten enthielten. Darüber hinaus wurden Blockcopolymere (BCP) verankert, deren erster Block aus HEMA(-TMS) konstruiert wurde, während der zweite Block aus einem statistischen Copolymer von HEMA(-TMS) und FMMA bestand. Bei der folgenden Entschützung des Silylethers durch Fluoridionen konnte die Integrität der Ferroceneinheiten gewahrt werden. Elektrochemische Untersuchungen der ge- und entschützten Partikel unterstützten die Erkenntnisse der gewinnbringenden Eigenschaftsverbesserung durch Integration hydrophiler Gruppen. Deutlich höhere Messstabilitäten bezüglich der Signalintensität wurden in verschiedenen Lösungsmitteln bei den hydrophilen Partikeln beobachtet. Der große Vorteil dieser Untersuchungen lag darin, dass der ermittelte Einfluss lediglich auf den Unterschied

zwischen der Silylether- und der Hydroxygruppe zurückzuführen war, während die Polymerstruktur, der Funktionalisierungsgrad und das Einbauverhältnis unverändert blieben. Der außergewöhnlichen Möglichkeiten, welche durch den Vergleich dieser Materialien geboten werden, wurde sich darauffolgend für die Analyse der Partikel als Ionensorptions- und -austauschmaterial bedient. Bei Ionensorptionsmessungen von Sulfat wurden sowohl gesteigerte Stabilitäten in Abhängigkeit der Zeit verifiziert als auch höhere Sorptionskapazitäten für das Ion detektiert. Eine Erweiterung der Messungen im Durchfluss zeigte zusätzlich unterschiedliche Retentionsverhalten der verschiedenen Ionen. Hierbei kamen neben Sulfat auch Fluorid und Nitrat zum Einsatz, die überdies in zyklischen Ionenaustauschexperimenten das Potential der Materialien und die Wichtigkeit der Modulation von den funktionellen Gruppen nachwies. In diesem Zusammenhang wurden zwei Wege der zyklischen Prozessführung gewählt. Auf der einen Seite wurden die Partikel im Anschluss an ein Austauschexperiment durch einen Überschuss an Ausgangsgegenionen regeneriert. Auf der anderen Seite wurden die Ionen nach dem Experiment durch eine Reduktion der Ferroceneinheiten desorbiert und ein neuer Zyklus durch eine erneute Oxidation eingeleitet. In finalen Untersuchungen konnte dabei die Bedeutung des osmotischen Schocks, der auf immobilisierte Polymerketten bei Schaltprozessen durch die Änderung der ionischen Situation einwirkt, herausgearbeitet werden.

Zukünftige Arbeiten könnten solche Partikel für selektive Studien von Sorptionen organischer Verunreinigungen wie Arzneimittelrückständen, perfluorierten organischen Ionen oder anorganischen Übergangsmetalloxiden untersuchen. Zudem wäre eine optimierte Packung der Mikropartikel in größerem Maßstab interessant, um Anwendungen in großtechnischen Wasseraufbereitungssystemen zu testen. An dieser Stelle sollten zusätzlich die weiteren Voraussetzungen für einen elektrochemisch gesteuerten Prozess erforscht werden. Die Übertragung der Synthesen auf intrinsisch leitfähige Kohlenstoffmaterialien und Kohlenstoffpartikel könnte sich als finale Lösung erweisen.

Neben der Polymerstruktur wurde in weiteren kooperativen Arbeiten deutlich, dass die Selektivität und die Sorptions- sowie Regenerationskapazität von der elektronischen Situation am Ferrocen abhängen. Dies wurde am Beispiel von Perfluoralkylsäuren erläutert, wobei eine gesteigerte Effizienz mit stärker kathodischem Redoxpotential des Sorbents demonstriert wurde.

Abschließend konnten zudem elektrochemische Analysen mit Hilfe von Quarzkristallmikrowaage (QCM)-Messungen den Stellenwert einer kovalenten Anbindung von Metallocenpolymeren am Beispiel von PVFc und Poly(1,1,dimethylferrocenylsilan) hervorheben. Hierfür erfolgte eine Immobilisierung der mittels anionischer Polymerisation hergestellten Polymere an Goldelektroden über die *Grafting-To* Methode. Cyclovoltammetrische und eQCM-Messungen in verschiedenen organischen Lösungsmitteln konkretisierten die erhöhte Stabilität der Redoxelektroden mit kovalent

verankerten Metallopolymere. Die Herstellung dieser Materialien sollte in künftigen Studien um die Erzielung höherer Kapazitäten durch *Grafting-From* Synthesen erweitert werden.

Zusammenfassend wurden im Rahmen dieser Arbeit die mannigfaltigen Möglichkeiten der SI-LAP erweitert und veranschaulicht. Diese Methode wurde insbesondere zur Herstellung Redox-responsiver Materialien auf der Basis poröser PSDVB-Partikel verwendet, bei denen die Polymerstruktur, Kettenlänge und Zusammensetzung der Funktionalisierung variiert wurden. Die Materialien wurden einerseits als präkeramische Substrate eingesetzt und andererseits für zyklische Ionenaustauschexperimente untersucht. Ein positiver Einfluss der Hydrophilie konnte sowohl in elektrochemischen als auch in nasschemischen Redoxexperimenten aufgezeigt werden, wobei ein tiefgehendes Verständnis der Struktur-Eigenschaftsbeziehung aller Partikel im Fokus stand. Auf diesen Erkenntnissen aufbauend ist es möglich, maßgeschneiderte und hochleistungsfähige Redoxmaterialien für Energieapplikationen, die Sensorik, die Katalyse oder die Wasseraufreinigung und -analyse herzustellen.

## 8 Verzeichnisse

### 8.1 Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 1:** Auswahl an verschiedenen *Stimuli*, die eine Änderung der Kettenkonformation von Polymeren bewirken können. .... 5
- Abbildung 2:** a) Phasendiagramm Temperatur-responsiver Polymere, welches die LCST und die UCST anzeigt und b) Darstellung verschiedener Temperatur-responsiver Polymere: Poly(*N*-isopropylacrylamid) (PNIPAM),<sup>[74, 75]</sup> Poly(*N,N*-dimethylaminoethylmethacrylat) (PDMAEMA),<sup>[65]</sup> Poly(*N,N*-diethylacrylamid) (PDEAAM),<sup>[76]</sup> Poly[*N*-[2-(diethylamino)ethylacrylamid] (PDEAEM),<sup>[77]</sup> Poly[2-(*N*-morpholin)ethylmethacrylat] (PMEMA),<sup>[78]</sup> und Poly(*N*-vinylcaprolactam) (PNVCL).<sup>[79]</sup> Die Abbildung a) wurde in Anlehnung an die Literatur erstellt.<sup>[56]</sup> ..... 7
- Abbildung 3:** HOFMEISTER- und lyotrope Reihe von Anionen und Kationen in Wasser. Die Anordnung korreliert mit der am meisten akzeptierten Reihenfolge und die Balken zeigen die Positionsabweichungen in verschiedenen Veröffentlichungen. Die Ionen der lyotropen Reihe entsprechen der Definition nach VOET<sup>[86]</sup> und sind von der kleinsten zur größten lyotropen Zahl angeordnet. Teile der Abbildung wurden aus den Arbeiten von CRAIG *et al.* mit Genehmigung von Elsevier Ltd. (Copyright © 2016) entnommen<sup>[87, 88]</sup> und die Abbildung wurde in Anlehnung an die Literatur bearbeitet.<sup>[85]</sup> ..... 8
- Abbildung 4:** Ausgewählte Beispiele für pH- und Licht-responsive Polymere: Poly(acrylsäure) (PAAc), Poly(ethylenglycolmethacrylat-phosphat) (PEGMP), Poly(styrolsulfonsäure) (PSS), Poly[2-(*tert*-butylamino)ethylmethacrylat] (PtBAEMA), Poly(4-vinylpyridin) (P4VP),<sup>[89]</sup> Poly(2-cinnamoyloxyethylmethacrylat) (PCEMA),<sup>[93]</sup> Poly(4-(acryloylamino)azobenzol) (PAAAB),<sup>[94]</sup> und Poly(spiropyranacrylat) (PSPA).<sup>[95]</sup> ..... 9
- Abbildung 5:** a) Schematische Darstellung des Selbstheilungsprozesses durch die Kombination von Disulfidbrücken und dem Formgedächtniseffekt, b) mikroskopische Aufnahmen, die den Heilungsprozess eines Risses in einem Polyurethanmaterial bei 80 °C zeigen und c) mikroskopische Analyse der Oberfläche vor und nach der Ausheilung. Die Abbildungen wurden mit Genehmigung von John Wiley and Sons (Copyright © 2016) übernommen.<sup>[135]</sup> ..... 12
- Abbildung 6:** Schematische Darstellung typischer Cyclovoltammogramme in Anlehnung an die Literatur.<sup>[151, 154]</sup> Dargestellt sind hierbei ein a) reversibler Prozess, b) quasi-reversibler Prozess und c) kapazitiver Prozess. .... 15

**Abbildung 7:** Redoxpotentialwerte gegen eine Ag/AgCl-Referenzelektrode für gängige Redoxpaare, die in der Polymerchemie verwendet werden. Die Abbildung wurde in Anlehnung an die Literatur angefertigt.<sup>[151]</sup> .....17

**Abbildung 8:** a) Schematische Darstellung der statischen und dynamischen Bindungen von Metallopolymere und b) exemplarische Auswahl möglicher Polymerstrukturen. ....18

**Abbildung 9:** Redox-Responsivität von Ferrocenpolymeren und die damit einhergehenden Änderungen der Eigenschaften.....19

**Abbildung 10:** a) Darstellung verschiedener Polymetalloccenylene: Poly(ferrocenylene) (PFC),<sup>[186]</sup> Poly(ferrocenylacetylen) (PFcA),<sup>[191]</sup> Poly[(1,1'-ferrocenediyl)phenylphosphin] (PFcPhP),<sup>[192]</sup> und Poly(ferrocenylsilan) (PFS).<sup>[193]</sup> b) Molekulare Kristallstruktur des Ferrocenylsilanmonomers mit R = Methyl. Die Abbildung b) wurde mit Genehmigung der *American Chemical Society* (Copyright © 1993) übernommen.<sup>[194]</sup> .....20

**Abbildung 11:** Strukturformel des PFS-Copolymers mit einer Poly[6-(4'-butyloxyphenyl-4''-benzoyl)hexylacrylat]-Seitenkette und b) eine smektische und nematische Phasenausrichtung in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Abbildung wurde in Anlehnung an die Literatur angefertigt.<sup>[199]</sup> .....21

**Abbildung 12:** a) Schematische Darstellung der Präparation inverser Opale auf der Basis von PFS, b) REM-Aufnahme des Opals auf Basis von SiO<sub>2</sub>-Partikeln und c) REM-Aufnahme des inversen Polymer-Opals nach Entfernung des SiO<sub>2</sub>. Der Maßstab balken entspricht in beiden Fällen 3 µm. d) Cyclovoltammogramm des inversen Opalfilms in Glutarsäuredinitril mit LiPF<sub>6</sub> als Elektrolytsalz und e) fotografische Illustration des Films vor und nach elektrochemischer Oxidation bei unterschiedlichen Spannungen. Die Abbildungen wurden mit Genehmigung von *John Wiley and Sons* (Copyright © 2009) übernommen.<sup>[203]</sup> .....22

**Abbildung 13:** a) Struktur des Blockcopolymer PS-*b*-PFS und die daraus gebildeten Morphologien. b) Farbkarte der unterschiedlichen Regionen in den kolloidalen Kristallen und c) Hellfeld-Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)-Aufnahmen der unterschiedlichen Regionen des kolloidalen Kristalls mit dazugehöriger schematischer Darstellung der Regionen. Die farbigen gestrichelten Linien beziehen sich auf die Farbkarte. Die Abbildungen wurden mit Genehmigung der *American Chemical Society* (Copyright © 2008) übernommen und bearbeitet.<sup>[206]</sup> .....23

**Abbildung 14:** REM-Aufnahmen von magnetischen Keramiken, die durch Pyrolyse von PFSMS präpariert wurden und a, b) in Stängen oder c, d) in dichten Monolagen ausgerichtet vorlagen. Die dargestellten Größenbalken betragen in a) 50 µm, b) 2 µm, c) 10 µm und d) 2 µm. Die Abbildung wurde mit Genehmigung der *American Chemical Society* (Copyright © 2002) übernommen und bearbeitet.<sup>[217]</sup> .....25

- Abbildung 15:** Ausgewählte Beispiele verschiedener Monomere mit Ferroceneinheiten in der Seitenkette: Vinylferrocen (VFc),<sup>[225]</sup> Ferrocenylmethacrylat (FMMA),<sup>[239]</sup> Methacryloyloxyethylferrocencarboxylat (FcMA),<sup>[240]</sup> Vinylferrocenylglycidylether (VFcGE),<sup>[241]</sup> (1-Ferrocenyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)methyl-5-methyl-2-oxo-1,3-dioxan-5-carboxylat (FcAz),<sup>[242]</sup> *N*-(11'-Ferrocenformamido-3',6',9'-trioxahendecyl)-*cis*-5-norbornen-*exo*-2,3-dicarboximid (FcFTNC).<sup>[243]</sup> .....28
- Abbildung 16:** REM- und 3D-AFM-Aufnahmen mit Gegenlichtbeleuchtung von PVFc-*b*-PMMA-Nanokapseln a) vor der Oxidation, b) nach der Oxidation mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und c) nach der Oxidation mit KMnO<sub>4</sub>. Die Abbildung wurde mit Genehmigung der *American Chemical Society* (Copyright © 2012) übernommen und bearbeitet.<sup>[252]</sup> .....30
- Abbildung 17:** a) Optimierte geometrische Darstellung von Ferrocenium in Wechselwirkung mit Perchlorat (Grün) und Formiat (Blau) mit markierter intermolekularer O–H Distanz (Å) und dazugehörigem H–C–Fe Winkel (°). b) Elektronendichtedifferenzen für die Ferroceniumkomplexe mit Formiat- und Perchloratgegenion bei einem Isoflächenwert von 0,1. Der Ladungsgewinn ist in Blau und der Ladungsverlust in Rot dargestellt. Die Abbildung wurde mit Genehmigung von *John Wiley and Sons* (Copyright © 2016) übernommen.<sup>[264]</sup> .....33
- Abbildung 18:** a) Schematische Illustration der selektiven Elektrosorption von unterschiedlichen Anionen durch PFS und PVFc. b-d) Darstellung der strukturell bedingten Kontrolle der Sorptionsselektivität durch Übersichtsraster der Trennfaktoren von b) PFS, c) PVFc und d) einer Mischung aus PFS und PVFc für unterschiedliche Oxyanionen. Die Abbildungen wurden mit Genehmigung von *John Wiley and Sons* (Copyright © 2021) übernommen.<sup>[183]</sup> .....34
- Abbildung 19:** Darstellung eines asymmetrischen pseudokapazitiven Systems mit PMAECoCp<sub>2</sub>-CNT an der Kathode und PVFc-CNT an der Anode und b) gleichzeitige Erfassung der Kathoden- und Anodenpotentiale beim Laden der Zelle. c) Tandem-Trennsystem für Anionen und Kationen mittels asymmetrischer Zelle mit PCpCoCbMA-CNT als Kathodenmaterial. Die Abbildungen wurden von der *Royal Society of Chemistry* (Copyright © 2017) übernommen und bearbeitet.<sup>[275]</sup> .....35
- Abbildung 20:** a) Schematische Darstellung einer Redox-kontrollierten Dispersion und Fällung von PVFc-CNT-Mischungen und Einfluss der CNT-Co-Schüttung auf das elektrochemische Signal in cyclovoltammetrischen Messungen. Die Abbildungen wurden mit Genehmigung der *American Chemical Society* (Copyright © 2013) übernommen und bearbeitet.<sup>[276]</sup> .....36
- Abbildung 21:** Schematische Darstellung des Prinzips eines Kationenaustauschers nach GHATAK-ROY *et al.*<sup>[278]</sup> Auf der linken Seite befindet sich das Ferrocen im reduzierten Zustand (Orange), auf der rechten Seite im oxidierten Zustand (Blau). Im oxidierten Zustand dominieren die intramolekularen

Wechselwirkungen zwischen Ferrocenium und der Carboxylatgruppe innerhalb des Polymers, was eine Freisetzung des zuvor gebundenen Kations zur Folge hat.....37

**Abbildung 22:** Schematische Darstellung der Zunahme der Dicke einer PFcMA-Polymerschale durch die Oxidation der Ferroceneinheiten. Die Abbildung wurde mit Genehmigung der *American Chemical Society* (Copyright © 2012) übernommen.<sup>[240]</sup> .....38

**Abbildung 23:** Schematische Darstellung eines mesoporösen Silicafilms, welcher a) ausgehend von der Oberfläche mit PFcMA und b) nachträglich mit PVFc modifiziert wurde. Die verschiedenen Vorgehensweisen haben unterschiedliche permselektive Verhalten der Filme zur Folge. Die Abbildungen wurden mit Genehmigung von *John Wiley and Sons* (Copyright © 2019) übernommen.<sup>[282]</sup> .....39

**Abbildung 24:** a) Schematische Darstellung von Ferrocenpolymeren mit unterschiedlicher Linkerlänge auf einer Oberfläche und b, c) Korrelation der Bürstendicke auf der Basis von CV (schwarze Linie), AFM (blaue Punkte) und Ellipsometrie-Messungen (rote Punkte) für die Bürste mit b) kürzestem Linker (PFMMA) und c) längstem Linker (PFNMA). Diese Abbildungen wurden aus den Arbeiten von GAN *et al.* mit Genehmigung von *Elsevier Ltd.* (Copyright © 2016) entnommen.<sup>[286]</sup> ....40

**Abbildung 25:** Darstellung von unterschiedlichen Polymerkonformationen auf der Oberfläche in Abhängigkeit von dem Abstand der Verankerung und den umgebenden Wechselwirkungen. Illustriert sind die *Pancake*-Struktur, die *Mushroom*-Struktur, die halbverdünnte Polymerbürste (engl. *Semi-dilute Polymer Brush*) und die konzentrierte Polymerbürste (engl. *Concentrated Polymer Brush*). .....42

**Abbildung 26:** Schematische Darstellung der Skalierung von neutralen Polymerbürsten bei unterschiedlichen Bedingungen auf a) flachen und b) gekrümmten Substraten. b) Segmentdichteprofil für verschiedene Konformationsregime oberflächenimmobilisierter neutraler Polymere entsprechend der SCF-Theorie. Die Abbildungen wurden in Anlehnung an die Literatur erstellt.<sup>[296, 297, 308, 313]</sup> .....44

**Abbildung 27:** Zustandsdiagramm von Polymeren auf Oberflächen in Abhängigkeit von der Ladungs- und Segmentdichte. Die abgebildeten *Brush*-Typen sind *Neutral Brush* (NB), *Neutral Coil* (NC), *Isolated Sticks* (IS), *Oriented to the Surface* (OrS), *Pinctus Brush* (PB) und *Osmotic Brush* (OsB). Zusätzlich sind die Skalierungsgesetze der Bürstenhöhe in den unterschiedlichen Regimen dargestellt. Die Abbildung wurde in Anlehnung an die Literatur angefertigt.<sup>[314, 319]</sup> .....45

**Abbildung 28:** a) Schematische Darstellung, wie der osmotische Schock das Gleichgewicht der auf die verankerten Polymerketten wirkenden Kräfte beim Eintauchen in ein Lösungsmittel beeinflusst, und b) *Degrifting* in Abhängigkeit von der Anzahl an physikalischen Netzwerkpunkten, die durch

Verschlaufungen der Polymere entstehen. Die Abbildungen wurden mit Genehmigung von *John Wiley and Sons* (Copyright © 2019) übernommen.<sup>[338]</sup> .....47

**Abbildung 29:** Fotografische Aufnahmen von a) nicht modifiziertem Glas und b-e) modifiziert mit einer b) PSBMA-Bürste mit 44 nm Schichtdicke, c) PSBMA-Bürste mit 105 nm Schichtdicke, d) PSBVI-Bürste mit 45 nm Schichtdicke und e) PSBVI-Bürste mit 134 nm Schichtdicke nach einer 15-sekündigen Einwirkung von heißem Wasserdampf bei 88 % relativer Luftfeuchtigkeit. Die Abbildung wurde von der *Royal Society of Chemistry* (Copyright © 2016) übernommen und bearbeitet.<sup>[343]</sup> .....49

**Abbildung 30:** Darstellung einer Temperatur-responsiven Mixed-Mode Säulenpackung unter Verwendung von PNIPAM und PAMPS modifizierten Silicapartikeln. Diese Abbildung wurde aus den Arbeiten von NAGASE *et al.* und mit Genehmigung von *Elsevier Ltd.* (Copyright © 2019) entnommen und bearbeitet.<sup>[352]</sup> .....50

**Abbildung 31:** Schematische Darstellung von Silica-Partikeln, die mit a) PNIPAM und b) PtBAM-*b*-PNIPAM funktionalisiert und als Säulenmaterial in einem chromatographischen System angewendet wurden. Für beide Systeme ist die Veränderung der Polymerstruktur auf der Oberfläche in Abhängigkeit von der Zeit mit den dazugehörigen Chromatogrammen illustriert. Die Abbildung wurde mit Genehmigung der *American Chemical Society* (Copyright © 2012) übernommen und bearbeitet.<sup>[354]</sup> .....51

**Abbildung 32:** Schematische Darstellung des Grundprinzips in der Ionenaustausch-Chromatographie mit einer vergrößerten Illustration des Ionenaustauschprozesses an der stationären Phase. ....53

**Abbildung 33:** Schematische Darstellung gängiger Typen stationärer Phasen in der Ionenchromatographie. Illustriert ist ein partikuläres Trägermaterial mit Vergrößerung der Oberfläche, die jeweils (links) oberflächenfunktionalisiert, (Mitte) Latex-agglomeriert und (rechts) polymerfunktionalisiert ist. ....55

**Abbildung 34:** Schematische Darstellung der drei *Grafting*-Methoden: *Grafting-To*, *Grafting-From* und *Grafting-Through*. ....57

**Abbildung 35:** Schematische Darstellung der photochemischen Verankerung von Polymerketten an einer Oberfläche, die mit Benzophenoneinheiten modifiziert wurde. Die Abbildung wurde in Anlehnung an die Literatur angefertigt.<sup>[433]</sup> .....59

**Abbildung 36:** Ausgewählte Beispiele möglicher Monomere in der anionischen Polymerisation: Diene, Styrol, 4-Vinylpyridin (4-VP), Methacrylate, Vinylferrocen (VFc), Ferrocenylsilane (FS), 1,1-Dimethylsilacyclobutan (DMSB) und Oxirane. ....64

<b>Abbildung 37:</b> Zeit-Umsatz-Kurven der anionischen Polymerisation von Styrol in THF bei 25 °C für unterschiedliche Konzentrationen. Die Abbildung wurde mit Genehmigung der <i>American Chemical Society</i> (Copyright © 1962) übernommen. <sup>[481]</sup> .....	65
<b>Abbildung 38:</b> Gleichgewicht der möglichen Anionenpaare in polaren Lösungsmitteln nach FUOSS und WINSTEIN. Das Lösungsmittel ist in Blau illustriert, die Anionen in Gelb und die Kationen in Rot. Die Abbildung wurde in Anlehnung an die Literatur angefertigt. <sup>[495-497, 501]</sup> .....	66
<b>Abbildung 39:</b> a) Syntheschema der SI-LAP von FS ausgehend von PS-Partikeln mit DPHLi als Initiator, b) TEM-Aufnahme der PS-Partikel vor und c) nach der Funktionalisierung sowie d) dazugehörige hydrodynamische Radien der Partikel, welche mittels dynamischer Lichtstreuung bestimmt wurden. Die Abbildung wurde mit Genehmigung von <i>John Wiley and Sons</i> (Copyright © 2014) übernommen. <sup>[532]</sup> .....	72
<b>Abbildung 40:</b> <i>Table of Content</i> -Grafik zur Oberflächen-initiierten lebenden anionischen Polymerisation von funktionalen Methacrylaten für die Funktionalisierung organischer Partikel. Die Abbildung wurde mit Genehmigung der <i>American Chemical Society</i> (Copyright © 2023) übernommen und bearbeitet. <sup>[533]</sup> .....	78
<b>Abbildung 41:</b> <i>Table of Content</i> -Grafik zur Präparation präkeramischer Ferrocen-modifizierter Mikropartikel für die Herstellung einheitlicher Eisenoxid Partikel und deren Recycling. Die Abbildung wurde mit Genehmigung der <i>Royal Society of Chemistry</i> (Copyright © 2024) übernommen. <sup>[534]</sup> .....	96
<b>Abbildung 42:</b> <i>Table of Content</i> -Grafik zur Balance von Hydrophilie und Hydrophobie von Stimuli-responsiven Metallopolymer-dekorierten organischen Partikel. Die Abbildung wurde mit Genehmigung der <i>American Chemical Society</i> (Copyright © 2024) übernommen. <sup>[535]</sup> .....	112
<b>Abbildung 43:</b> <i>Table of Content</i> -Grafik zur statistischen Co- und Blockcopolymerisation von Redox-responsiven Polymeren auf organischen Partikeln und deren Anwendung in der Ionenseparation und im Ionenaustausch. Die Abbildung wurde mit Genehmigung von <i>Elsevier Ltd.</i> (Copyright © 2024) übernommen. <sup>[536]</sup> .....	126
<b>Abbildung 44:</b> <i>Table of Content</i> -Grafik zur elektrochemisch gesteuerten Abtrennung und Freisetzung von langkettigen PFAS mittels Redox-responsiven Metallopolymeren. Die Abbildung wurde mit Genehmigung der <i>American Chemical Society</i> (Copyright © 2023) übernommen. <sup>[537]</sup> ..	142
<b>Abbildung 45:</b> <i>Table of Content</i> -Grafik zur Synthese und kovalenten Immobilisierung von redoxaktiven Metallopolymeren für elektrochemische Messungen in organischen Medien. Die Abbildung wurde mit Genehmigung von <i>Elsevier Ltd.</i> (Copyright © 2022) übernommen. <sup>[538]</sup> .....	155

## 8.2 Verzeichnis der Schemata

<b>Schema 1:</b> Vorgeschlagene Mechanismen in Anlehnung an die Literatur <sup>[223, 224]</sup> für den heterolytischen und homolytischen Bindungsbruch in Ferrocen-haltigen Polymerrückgräten, die zur ultraschallinduzierten Kettenspaltung führen. ....	26
<b>Schema 2:</b> Radikalische Polymerisation von VFc, bei der in Anlehnung an die Studien von GEORGE und HAYES ein SET vom Eisen auf die aktive Kette stattfindet und die Polymerisation somit terminiert wird. <sup>[226, 227]</sup> .....	27
<b>Schema 3:</b> Präparation von monodispersen magnetischen Partikeln des Nanorassel-Typs durch mehrstufige Emulsionspolymerisation und thermische Behandlung. Die Abbildung wurde mit Genehmigung der <i>American Chemical Society</i> (Copyright © 2014) übernommen. <sup>[260]</sup> .....	32
<b>Schema 4:</b> Mechanismus der lebenden anionischen Polymerisation von Styrol in THF mit <i>n</i> -BuLi als Initiator. ....	62
<b>Schema 5:</b> Übersicht der Nebenreaktionen von Methacrylaten in der anionischen Polymerisation. a) Nukleophiler Angriff des Initiators an der Carbonylgruppe des Monomers, b) intramolekularer nukleophiler Angriff des ionischen Kettenendes an einer Carbonylgruppe unter Ausbildung eines Sechsrings und c) Aggregatbildung zweier Polymerketten. Die Abbildung wurde in Anlehnung an die Literatur angefertigt. <sup>[491, 494]</sup> .....	67
<b>Schema 6:</b> Verschiedene Zersetzungswege für THF durch Lithiumorganyle in Anlehnung an die Literatur. <sup>[506]</sup> .....	68
<b>Schema 7:</b> Syntheschema der SI-LAP von EO ausgehend von PSDVD-Partikeln und anschließende Fluoreszenzmarkierung mit Rhodamin durch eine Endgruppenveresterung. Die Abbildung wurde mit Genehmigung von <i>John Wiley and Sons</i> (Copyright © 2009) übernommen. <sup>[529]</sup> .....	71

### 8.3 Literaturverzeichnis

- [1] S. Nath, J. N. Vyas, R. B. Deogade, P. Chandra, "Integrated Water Resources Management in Developing Nation: Status and Challenges Toward Water Sustainability", in *The Route Towards Global Sustainability: Challenges and Management Practices*, P. Singh, Y. Milshina, A. Batalhão, S. Sharma, and M.M. Hanafiah, Eds., Springer International Publishing, Cham, **2023**.
- [2] J. A. Silva, *Sustainability* **2023**, 15 (14), 10940, doi:10.3390/su151410940.
- [3] P. Tram Vo, H. H. Ngo, W. Guo, J. L. Zhou, P. D. Nguyen, A. Listowski, X. C. Wang, *Science of the Total Environment* **2014**, 494-495, 9, doi:10.1016/j.scitotenv.2014.06.090.
- [4] E. Lipczynska-Kochany, *Sci Total Environ* **2018**, 640-641, 1548, doi:10.1016/j.scitotenv.2018.05.376.
- [5] S. E. Amrose, K. Cherukumilli, N. C. Wright, *Annual Review of Environment and Resources* **2020**, 45 (1), 195, doi:10.1146/annurev-environ-012220-105152.
- [6] P. Babuji, S. Thirumalaisamy, K. Duraisamy, G. Periyasamy, *Water* **2023**, 15 (14), doi:10.3390/w15142532.
- [7] E. des Ligneris, L. F. Dumée, L. Kong, *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management* **2020**, 13, doi:10.1016/j.enmm.2020.100297.
- [8] H. Rekik, H. Arab, L. Pichon, M. A. El Khakani, P. Drogui, *Chemosphere* **2024**, 358, 142044, doi:10.1016/j.chemosphere.2024.142044.
- [9] A. Roman Santiago, S. Yin, J. Elbert, J. Lee, D. Shukla, X. Su, *Journal of the American Chemical Society* **2023**, 145 (17), 9508, doi:10.1021/jacs.2c10963.
- [10] T. Wei, J. Y. S. Leung, T. Wang, *Science of the Total Environment* **2024**, 920, 170960, doi:10.1016/j.scitotenv.2024.170960.
- [11] F. Fu, Q. Wang, *Journal of Environmental Management* **2011**, 92 (3), 407, doi:10.1016/j.jenvman.2010.11.011.
- [12] A. V. Baskar, N. Bolan, S. A. Hoang, P. Sooriyakumar, M. Kumar, L. Singh, T. Jasemizad, L. P. Padhye, G. Singh, A. Vinu, B. Sarkar, M. B. Kirkham, J. Rinklebe, S. Wang, H. Wang, R. Balasubramanian, K. H. M. Siddique, *Science of The Total Environment* **2022**, 822, 153555, doi:10.1016/j.scitotenv.2022.153555.
- [13] P. F. Lito, J. P. S. Aniceto, C. M. Silva, *Water, Air, & Soil Pollution* **2012**, 223 (9), 6133, doi:10.1007/s11270-012-1346-7.
- [14] J. Kammerer, R. Carle, D. R. Kammerer, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2011**, 59 (1), 22, doi:10.1021/jf1032203.

- [15] A. S. Ahmed, M. Alsultan, R. T. Hameed, Y. F. Assim, G. F. Swiegers, *Journal of Composites Science* **2022**, 6 (10), 311, doi:10.3390/jcs6100311.
- [16] M. Sweetman, S. May, N. Mebberson, P. Pendleton, K. Vasilev, S. Plush, J. Hayball, *C Journal of Carbon Research* **2017**, 3 (4), 18, doi:10.3390/c3020018.
- [17] R. Mendoza, J. Oliva, V. Rodriguez-Gonzalez, *International Journal of Energy Research* **2022**, 46 (6), 6989, doi:10.1002/er.7670.
- [18] J. Alcañiz-Monge, A. Linares-Solano, B. Rand, *The Journal of Physical Chemistry B* **2001**, 105 (33), 7998, doi:10.1021/jp010674b.
- [19] A. Khamkeaw, T. Asavamongkolkul, T. Perngyai, B. Jongsomjit, M. Phisalaphong, *Molecules* **2020**, 25 (18), 4063, doi:10.3390/molecules25184063.
- [20] L. Li, P. A. Quinlivan, D. R. U. Knappe, *Carbon* **2002**, 40 (12), 2085, doi:10.1016/s0008-6223(02)00069-6.
- [21] S. R. Rao, J. A. Finch, *Minerals Engineering* **1989**, 2 (1), 65, doi:10.1016/0892-6875(89)90066-6.
- [22] H. Awad, M. Gar Alalm, H. K. El-Etriby, *Science of The Total Environment* **2019**, 660, 57, doi:10.1016/j.scitotenv.2018.12.386.
- [23] N. Kim, W. Oh, K. N. Knust, F. Zazyki Galetto, X. Su, *Langmuir* **2023**, 39 (47), 16685, doi:10.1021/acs.langmuir.3c02389.
- [24] H. Cai, L. Zhang, J. Wei, Y. Hou, Y. Wei, S. Zhou, Z. Jia, X. Su, *Journal of Water Process Engineering* **2024**, 57, doi:10.1016/j.jwpe.2023.104729.
- [25] M. U. Shahid, T. Najam, M. Islam, A. M. Hassan, M. A. Assiri, A. Rauf, A. u. Rehman, S. S. A. Shah, M. A. Nazir, *Journal of Water Process Engineering* **2024**, 57, doi:10.1016/j.jwpe.2023.104676.
- [26] Y. Gao, G. Wang, X. Wang, X. Dong, X. Zhang, *Journal of Hazardous Materials* **2024**, 463, 132888, doi:10.1016/j.jhazmat.2023.132888.
- [27] M. A. C. Stuart, W. T. S. Huck, J. Genzer, M. Müller, C. Ober, M. Stamm, G. B. Sukhorukov, I. Szleifer, V. V. Tsukruk, M. Urban, F. Winnik, S. Zauscher, I. Luzinov, S. Minko, *Nature Materials* **2010**, 9 (2), 101, doi:10.1038/nmat2614.
- [28] Y.-C. Tseng, S. B. Darling, *Polymers* **2010**, 2 (4), 470, doi:10.3390/polym2040470.
- [29] K. Wang, K. Amin, Z. An, Z. Cai, H. Chen, H. Chen, Y. Dong, X. Feng, W. Fu, J. Gu, Y. Han, D. Hu, R. Hu, D. Huang, F. Huang, F. Huang, Y. Huang, J. Jin, X. Jin, Q. Li, T. Li, Z. Li, Z. Li, J. Liu, J. Liu, S. Liu, H. Peng, A. Qin, X. Qing, Y. Shen, J. Shi, X. Sun, B. Tong, B. Wang, H. Wang, L. Wang, S. Wang, Z. Wei, T. Xie, C. Xu, H. Xu, Z.-K. Xu, B. Yang, Y. Yu, X. Zeng, X. Zhan, G. Zhang, J. Zhang, M. Q. Zhang, X.-Z. Zhang, X. Zhang, Y. Zhang, Y. Zhang, C. Zhao, W. Zhao, Y. Zhou, Z. Zhou, J. Zhu, X. Zhu, B. Z. Tang, *Materials Chemistry Frontiers* **2020**, 4 (7), 1803, doi:10.1039/d0qm00025f.

- [30] X. Zhu, K.-H. Choo, J.-M. Park, *Desalination* **2006**, 193 (1-3), 350, doi:10.1016/j.desal.2005.06.067.
- [31] A. V. Dobrynin, R. H. Colby, M. Rubinstein, *Macromolecules* **1995**, 28 (6), 1859.
- [32] C. Seidel, *Macromolecules* **2003**, 36 (7), 2536, doi:10.1021/ma021428g.
- [33] T. Winter, M. Bitsch, F. Müller, S. Voskian, T. A. Hatton, K. Jacobs, V. Presser, M. Gallei, *ACS Applied Polymer Materials* **2021**, 3 (9), 4651, doi:10.1021/acsapm.1c00746.
- [34] N. Joudeh, D. Linke, *Journal of Nanobiotechnology* **2022**, 20 (1), doi:10.1186/s12951-022-01477-8.
- [35] C. Li, J. Yang, W. He, M. Xiong, X. Niu, X. Li, D. G. Yu, *Advanced Materials Interfaces* **2023**, 10 (6), 2202160, doi:10.1002/admi.202202160.
- [36] M. Plank, A. Berardi, A. Welle, E. Sauter, P. Krolla, C. Haret, M. Koenig, M. Stahlberger, Z. Hassan, S. Oßwald, S. Bräse, J. Lahann, *Advanced Functional Materials* **2024**, doi:10.1002/adfm.202403408.
- [37] A. Biswas, I. S. Bayer, A. S. Biris, T. Wang, E. Dervishi, F. Faupel, *Advances in Colloid and Interface Science* **2012**, 170 (1-2), 2, doi:10.1016/j.cis.2011.11.001.
- [38] S. Mei, C. Y. Li, *Angewandte Chemie* **2018**, 130 (48), 15984, doi:10.1002/ange.201809915.
- [39] N. Abid, A. M. Khan, S. Shujait, K. Chaudhary, M. Ikram, M. Imran, J. Haider, M. Khan, Q. Khan, M. Maqbool, *Advances in Colloid and Interface Science* **2022**, 300, 102597, doi:10.1016/j.cis.2021.102597.
- [40] S. Zhang, *Materials Today* **2003**, 6 (5), 20, doi:10.1016/s1369-7021(03)00530-3.
- [41] M. Gallei, C. Rüttiger, *Chemistry – A European Journal* **2018**, 24 (40), 10006, doi:10.1002/chem.201800412.
- [42] M. L. Hu, M. Abbasi-Azad, B. Habibi, F. Rouhani, H. Moghanni-Bavil-Olyaei, K. G. Liu, A. Morsali, *ChemPlusChem* **2020**, 85 (11), 2397, doi:10.1002/cplu.202000584.
- [43] M. M. Samy, M. G. Mohamed, S.-W. Kuo, *Polymers* **2023**, 15 (5), 1095, doi:10.3390/polym15051095.
- [44] N. Kim, J. Elbert, C. Kim, X. Su, *ACS Energy Letters* **2023**, 8 (5), 2097, doi:10.1021/acseenergylett.3c00482.
- [45] I. A. Volodin, K. Wulf, F. Tzschoeckell, S. Stumpf, S. Hoepfner, N. Fritz, C. F. Morales-Reyes, T. Wichard, N. Ueberschaar, C. Stolze, M. D. Hager, U. S. Schubert, *Journal of Materials Chemistry A* **2024**, 12 (8), 4806, doi:10.1039/d3ta05809c.
- [46] M. T. Nguyen, R. A. Jones, B. J. Holliday, *Coordination Chemistry Reviews* **2018**, 377, 237, doi:10.1016/j.ccr.2018.08.004.
- [47] Q. Wang, G. R. Gossweiler, S. L. Craig, X. Zhao, *Nature Communications* **2014**, 5 (1), 4899, doi:10.1038/ncomms5899.

- [48] L. Hu, Q. Zhang, X. Li, M. J. Serpe, *Materials Horizons* **2019**, 6 (9), 1774, doi:10.1039/c9mh00490d.
- [49] J. Teyssier, S. V. Saenko, D. Van Der Marel, M. C. Milinkovitch, *Nature Communications* **2015**, 6 (1), 6368, doi:10.1038/ncomms7368.
- [50] B. Jeong, A. Gutowska, *Trends in Biotechnology* **2002**, 20 (7), 305, doi:10.1016/s0167-7799(02)01962-5.
- [51] J. A. McCune, S. Mommer, C. C. Parkins, O. A. Scherman, *Advanced Materials* **2020**, 32 (20), 1906890, doi:10.1002/adma.201906890.
- [52] Z. Chen, Z. Zhang, Y. Wang, D. Xu, Y. Zhao, *Materials Science and Engineering: R: Reports* **2021**, 144, doi:10.1016/j.mser.2020.100605.
- [53] A. Bratek-Skicki, *Applied Surface Science Advances* **2021**, 4, doi:10.1016/j.apsadv.2021.100068.
- [54] Z.-Q. Cao, G.-J. Wang, *The Chemical Record* **2016**, 16 (3), 1398, doi:10.1002/tcr.201500281.
- [55] M. Sponchioni, U. Capasso Palmiero, D. Moscatelli, *Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications* **2019**, 102, 589, doi:10.1016/j.msec.2019.04.069.
- [56] D. Patterson, *Macromolecules* **1969**, 2 (6), 672, doi:10.1021/ma60012a021.
- [57] Y.-J. Kim, Y. T. Matsunaga, *Journal of Materials Chemistry B* **2017**, 5 (23), 4307, doi:10.1039/c7tb00157f.
- [58] H. G. Schild, *Progress in Polymer Science* **1992**, 17 (2), 163, doi:10.1016/0079-6700(92)90023-r.
- [59] F. S. Bates, *Science* **1991**, 251 (4996), 898, doi:10.1126/science.251.4996.898.
- [60] G. Pasparakis, C. Tsitsilianis, *Polymer* **2020**, 211, doi:10.1016/j.polymer.2020.123146.
- [61] W. S. Ng, L. A. Connal, E. Forbes, G. V. Franks, *Minerals Engineering* **2018**, 123, 144, doi:10.1016/j.mineng.2018.03.027.
- [62] X. Xu, N. Bizmark, K. S. S. Christie, S. S. Datta, Z. J. Ren, R. D. Priestley, *Macromolecules* **2022**, 55 (6), 1894, doi:10.1021/acs.macromol.1c01502.
- [63] N. Manfredini, G. Gardoni, M. Sponchioni, D. Moscatelli, *European Polymer Journal* **2023**, 198, doi:10.1016/j.eurpolymj.2023.112421.
- [64] M. A. Ward, T. K. Georgiou, *Polymers* **2011**, 3 (3), 1215, doi:10.3390/polym3031215.
- [65] Q. Zhang, F. Tosi, S. Ugduler, S. Maji, R. Hoogenboom, *Macromolar Rapid Communication* **2015**, 36 (7), 633, doi:10.1002/marc.201400550.
- [66] J. Lee, K. H. Ku, M. Kim, J. M. Shin, J. Han, C. H. Park, G. R. Yi, S. G. Jang, B. J. Kim, *Advanced Materials* **2017**, 29 (29), 1700608, doi:10.1002/adma.201700608.
- [67] J. S. Scarpa, D. D. Mueller, I. M. Klotz, *Journal of the American Chemical Society* **1967**, 89 (24), 6024, doi:10.1021/ja01000a006.

- [68] H. G. Schild, D. A. Tirrell, *The Journal of Physical Chemistry* **1990**, *94* (10), 4352, doi:10.1021/j100373a088.
- [69] M. Heskins, J. E. Guillet, *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry* **1968**, *2* (8), 1441, doi:10.1080/10601326808051910.
- [70] J. Tang, X. Tong, Y. Chen, Y. Wu, Z. Zheng, A. B. Kayitmazer, A. Ahmad, N. Ramzan, J. Yang, Q. Huang, Y. Xu, *Nature Communications* **2023**, *14* (1), doi:10.1038/s41467-023-41878-3.
- [71] K. Jain, R. Vedarajan, M. Watanabe, M. Ishikiriyama, N. Matsumi, *Polymer Chemistry* **2015**, *6* (38), 6819, doi:10.1039/c5py00998g.
- [72] S. Lanzalaco, E. Armelin, *Gels* **2017**, *3* (4), 36, doi:10.3390/gels3040036.
- [73] Q. Li, X. He, Y. Cui, P. Shi, S. Li, W. Zhang, *Polymer Chemistry* **2015**, *6* (1), 70, doi:10.1039/c4py00998c.
- [74] Y. Zhang, S. Furyk, L. B. Sagle, Y. Cho, D. E. Bergbreiter, P. S. Cremer, *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111* (25), 8916, doi:10.1021/jp0690603.
- [75] A. Das, A. Babu, S. Chakraborty, J. F. R. Van Guyse, R. Hoogenboom, S. Maji, *Advanced Functional Materials* **2024**, doi:10.1002/adfm.202402432.
- [76] Y. Cao, X. X. Zhu, J. Luo, H. Liu, *Macromolecules* **2007**, *40* (18), 6481, doi:10.1021/ma0628230.
- [77] Z. Song, K. Wang, C. Gao, S. Wang, W. Zhang, *Macromolecules* **2016**, *49* (1), 162, doi:10.1021/acs.macromol.5b02458.
- [78] V. Bütün, S. P. Armes, N. C. Billingham, *Polymer* **2001**, *42* (14), 5993, doi:10.1016/s0032-3861(01)00066-0.
- [79] N. A. Cortez-Lemus, A. Licea-Claverie, *Progress in Polymer Science* **2016**, *53*, 1, doi:10.1016/j.progpolymsci.2015.08.001.
- [80] J. Heyda, J. Dzubiella, *The Journal of Physical Chemistry B* **2014**, *118* (37), 10979, doi:10.1021/jp5041635.
- [81] T. J. Murdoch, B. A. Humphreys, E. C. Johnson, G. B. Webber, E. J. Wanless, *Journal of Colloid and Interface Science* **2018**, *526*, 429, doi:10.1016/j.jcis.2018.04.086.
- [82] F. Hofmeister, *Archiv für Experimentelle Pathologie und Pharmakologie* **1888**, *25* (1), 1, doi:10.1007/bf01838161.
- [83] K. P. Gregory, G. R. Elliott, H. Robertson, A. Kumar, E. J. Wanless, G. B. Webber, V. S. J. Craig, G. G. Andersson, A. J. Page, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2022**, *24* (21), 12682, doi:10.1039/d2cp00847e.

- [84] Y. Zhang, P. S. Cremer, *Current Opinion in Chemical Biology* **2006**, *10* (6), 658, doi:10.1016/j.cbpa.2006.09.020.
- [85] V. Mazzini, V. S. J. Craig, *Chemical Science* **2017**, *8* (10), 7052, doi:10.1039/c7sc02691a.
- [86] A. Voet, *Chemical Reviews* **1937**, *20* (2), 169, doi:10.1021/cr60066a001.
- [87] V. Mazzini, V. S. J. Craig, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2016**, *23*, 82, doi:10.1016/j.cocis.2016.06.009.
- [88] V. Mazzini, V. S. J. Craig, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2018**, *38*, 214, doi:10.1016/j.cocis.2018.11.001.
- [89] G. Kocak, C. Tuncer, V. Bütün, *Polymer Chemistry* **2017**, *8* (1), 144, doi:10.1039/c6py01872f.
- [90] M. R. Islam, Z. Lu, X. Li, A. K. Sarker, L. Hu, P. Choi, X. Li, N. Hakobyan, M. J. Serpe, *Analytica Chimica Acta* **2013**, *789*, 17, doi:10.1016/j.aca.2013.05.009.
- [91] S. Dai, P. Ravi, K. C. Tam, *Soft Matter* **2008**, *4* (3), 435, doi:10.1039/b714741d.
- [92] F. Ofridam, M. Tarhini, N. Lebaz, É. Gagnière, D. Mangin, A. Elaissari, *Polymers for Advanced Technologies* **2021**, *32* (4), 1455, doi:10.1002/pat.5230.
- [93] T. Noguchi, N. Akioka, Y. Kojima, A. Kawamura, T. Miyata, *Advanced Materials Interfaces* **2022**, *9* (9), 2101965, doi:10.1002/admi.202101965.
- [94] C. Konak, P. Kopeckova, J. Kopecek, *Macromolecules* **1992**, *25* (20), 5451.
- [95] O. Grimm, F. Schacher, *Polymers* **2018**, *10* (6), 645, doi:10.3390/polym10060645.
- [96] S. S. Das, P. Bharadwaj, M. Bilal, M. Barani, A. Rahdar, P. Taboada, S. Bungau, G. Z. Kyzas, *Polymers* **2020**, *12* (6), 1397, doi:10.3390/polym12061397.
- [97] N. Deirram, C. Zhang, S. S. Kermaniyan, A. P. R. Johnston, G. K. Such, *Macromolecular Rapid Communications* **2019**, *40* (10), 1800917, doi:10.1002/marc.201800917.
- [98] W. Cheng, L. Gu, W. Ren, Y. Liu, *Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications* **2014**, *45*, 600, doi:10.1016/j.msec.2014.05.050.
- [99] J. Singh, P. Nayak, *Journal of Polymer Science* **2023**, *61* (22), 2828, doi:10.1002/pol.20230403.
- [100] X. Lin, L. Miao, X. Wang, H. Tian, *Colloids Surf B Biointerfaces* **2020**, *195*, 111200, doi:10.1016/j.colsurfb.2020.111200.
- [101] T. Yoshida, T. C. Lai, G. S. Kwon, K. Sako, *Expert Opinion on Drug Delivery* **2013**, *10* (11), 1497, doi:10.1517/17425247.2013.821978.
- [102] E. K. Rowinsky, J. Rizzo, L. Ochoa, C. H. Takimoto, B. Forouzesh, G. Schwartz, L. A. Hammond, A. Patnaik, J. Kwiatek, A. Goetz, L. Denis, J. McGuire, A. W. Tolcher, *Journal of Clinical Oncology* **2003**, *21* (1), 148, doi:10.1200/jco.2003.03.143.

- [103] D. Kim, Z. G. Gao, E. S. Lee, Y. H. Bae, *Molecular Pharmaceutics* **2009**, 6 (5), 1353, doi:10.1021/mp900021q.
- [104] J. Zhang, M. Zhang, K. Tang, F. Verpoort, T. Sun, *Small* **2014**, 10 (1), 32, doi:10.1002/smll.201300287.
- [105] D. G. Shchukin, G. B. Sukhorukov, H. Möhwald, *Angewandte Chemie International Edition* **2003**, 42 (37), 4472, doi:10.1002/anie.200352068.
- [106] J. Hu, S. Liu, *Macromolecules* **2010**, 43 (20), 8315, doi:10.1021/ma1005815.
- [107] T. Huang, Z. Su, K. Hou, J. Zeng, H. Zhou, L. Zhang, S. P. Nunes, *Chemical Society Reviews* **2023**, 52 (13), 4173, doi:10.1039/d2cs00911k.
- [108] S. Zhou, B. Wu, Q. Zhou, Y. Jian, X. Le, H. Lu, D. Zhang, J. Zhang, Z. Zhang, T. Chen, *Macromolecular Rapid Communications* **2020**, 41 (8), 1900543, doi:10.1002/marc.201900543.
- [109] A. Abdollahi, H. Roghani-Mamaqani, B. Razavi, M. Salami-Kalajahi, *Polymer Chemistry* **2019**, 10 (42), 5686, doi:10.1039/c9py00890j.
- [110] R. Klajn, *Chemical Society Reviews* **2014**, 43 (1), 148, doi:10.1039/c3cs60181a.
- [111] K. Imato, K. Momota, N. Kaneda, I. Imae, Y. Ooyama, *Chemistry of Materials* **2022**, 34 (18), 8289, doi:10.1021/acs.chemmater.2c01809.
- [112] Z. Chu, Y. Han, T. Bian, S. De, P. Král, R. Klajn, *Journal of the American Chemical Society* **2019**, 141 (5), 1949, doi:10.1021/jacs.8b09638.
- [113] O. A. Krohn, M. Quick, I. N. Ioffe, O. N. Mazaleva, D. Lenoir, H. Detert, S. A. Kovalenko, *The Journal of Physical Chemistry B* **2019**, 123 (19), 4291, doi:10.1021/acs.jpccb.9b00784.
- [114] J. Xu, H. Volfova, R. J. Mulder, L. Goerigk, G. Bryant, E. Riedle, C. Ritchie, *Journal of the American Chemical Society* **2018**, 140 (33), 10482, doi:10.1021/jacs.8b04900.
- [115] C. J. Barrett, J.-I. Mamiya, K. G. Yager, T. Ikeda, *Soft Matter* **2007**, 3 (10), 1249, doi:10.1039/b705619b.
- [116] A. M. Rosales, C. B. Rodell, M. H. Chen, M. G. Morrow, K. S. Anseth, J. A. Burdick, *Bioconjugate Chemistry* **2018**, 29 (4), 905, doi:10.1021/acs.bioconjchem.7b00802.
- [117] H. Y. Jiang, S. Kelch, A. Lendlein, *Advanced Materials* **2006**, 18 (11), 1471, doi:10.1002/adma.200502266.
- [118] S. V. Paramonov, V. Lokshin, O. A. Fedorova, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **2011**, 12 (3), 209, doi:10.1016/j.jphotochemrev.2011.09.001.
- [119] S. Sanjabi, Z. Alinejad, A. Mouraki, A. R. Mahdavian, *European Polymer Journal* **2019**, 119, 487, doi:10.1016/j.eurpolymj.2019.07.019.

- [120] M. Hammarson, J. R. Nilsson, S. Li, T. Beke-Somfai, J. Andréasson, *The Journal of Physical Chemistry B* **2013**, *117* (43), 13561, doi:10.1021/jp408781p.
- [121] N. K. C. S. Rout, *RSC Advances* **2021**, *11* (10), 5659, doi:10.1039/d0ra07800j.
- [122] S. C. Rasmussen, *ChemPlusChem* **2020**, *85* (7), 1412, doi:10.1002/cplu.202000325.
- [123] F. F. Runge, *Annalen der Physik* **1834**, *107* (5), 65, doi:10.1002/andp.18341070502.
- [124] Y. Chen, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* **2019**, *677* (2), doi:10.1088/1757-899x/677/2/022115.
- [125] S. Stoukatch, M. Debliquy, F. Dupont, J.-M. Redouté, *Micromachines* **2023**, *14* (12), 2197, doi:10.3390/mi14122197.
- [126] M. J. Vujković, M. Etinski, B. Vasić, B. Kuzmanović, D. Bajuk-Bogdanović, R. Dominko, S. Mentus, *Journal of Power Sources* **2021**, *482*, doi:10.1016/j.jpowsour.2020.228937.
- [127] M. Beygisangchin, S. Abdul Rashid, S. Shafie, A. R. Sadrolhosseini, H. N. Lim, *Polymers* **2021**, *13* (12), 2003, doi:10.3390/polym13122003.
- [128] P. Rohland, E. Schröter, O. Nolte, G. R. Newkome, M. D. Hager, U. S. Schubert, *Progress in Polymer Science* **2022**, *125*, doi:10.1016/j.progpolymsci.2021.101474.
- [129] M. Pięta, V. B. Purohit, J. Pietrasik, C. M. Plummer, *Polymer Chemistry* **2023**, *14* (1), 7, doi:10.1039/d2py01291j.
- [130] B. Sun, C. Luo, H. Yu, X. Zhang, Q. Chen, W. Yang, M. Wang, Q. Kan, H. Zhang, Y. Wang, Z. He, J. Sun, *Nano Letters* **2018**, *18* (6), 3643, doi:10.1021/acs.nanolett.8b00737.
- [131] R. Bej, P. Dey, S. Ghosh, *Soft Matter* **2020**, *16* (1), 11, doi:10.1039/c9sm01960j.
- [132] C. G. Lee, T. H. Kwon, *Chemistry – A European Journal* **2023**, *29* (34), doi:10.1002/chem.202300594.
- [133] G. Kuang, Q. Zhang, S. He, Y. Wu, Y. Huang, *Polymer Chemistry* **2020**, *11* (44), 7078, doi:10.1039/d0py00987c.
- [134] I. Azcune, I. Odriozola, *European Polymer Journal* **2016**, *84*, 147, doi:10.1016/j.eurpolymj.2016.09.023.
- [135] Y. Xu, D. Chen, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2016**, *217* (10), 1191, doi:10.1002/macp.201600011.
- [136] S. J. Visco, M. Liu, M. B. Armand, L. C. de Jonghe, *Molecular Crystals and Liquid Crystals Incorporating Nonlinear Optics* **1990**, *190* (1), 185, doi:10.1080/00268949008047843.
- [137] M. M. Doeff, M. M. Lerner, S. J. Visco, L. C. De Jonghe, *Journal of The Electrochemical Society* **1992**, *139* (8), 2077, doi:10.1149/1.2221181.

- [138] E. Umeshbabu, B. Zheng, Y. Yang, *Electrochemical Energy Reviews* **2019**, 2 (2), 199, doi:10.1007/s41918-019-00029-3.
- [139] J. Li, H. Zhan, L. Zhou, S. Deng, Z. Li, Y. Zhou, *Electrochemistry Communications* **2004**, 6 (6), 515, doi:10.1016/j.elecom.2004.03.010.
- [140] M. Amaike, T. Iihama, *Synthetic Metals* **2006**, 156 (2-4), 239, doi:10.1016/j.synthmet.2005.11.007.
- [141] G. L. Grocke, H. Zhang, S. S. Kopfinger, S. N. Patel, S. J. Rowan, *ACS Macro Letters* **2021**, 10 (12), 1637, doi:10.1021/acsmacrolett.1c00682.
- [142] B. Häupler, A. Wild, U. S. Schubert, *Advanced Energy Materials* **2015**, 5 (11), 1402034, doi:10.1002/aenm.201402034.
- [143] G. Zarren, B. Nisar, F. Sher, *Materials Today Sustainability* **2019**, 5, doi:10.1016/j.mtsust.2019.100019.
- [144] Y. Xie, K. Zhang, Y. Yamauchi, K. Oyaizu, Z. Jia, *Materials Horizons* **2021**, 8 (3), 803, doi:10.1039/d0mh01391a.
- [145] G. Gryn'Ova, J. M. Barakat, J. P. Blinco, S. E. Bottle, M. L. Coote, *Chemistry – A European Journal* **2012**, 18 (24), 7582, doi:10.1002/chem.201103598.
- [146] K. Zhang, B. B. Noble, A. C. Mater, M. J. Monteiro, M. L. Coote, Z. Jia, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2018**, 20 (4), 2606, doi:10.1039/c7cp07444a.
- [147] J. L. Hodgson, M. Namazian, S. E. Bottle, M. L. Coote, *The Journal of Physical Chemistry A* **2007**, 111 (51), 13595, doi:10.1021/jp074250e.
- [148] K. Zhang, M. J. Monteiro, Z. Jia, *Polymer Chemistry* **2016**, 7 (36), 5589, doi:10.1039/c6py00996d.
- [149] H. Nishide, S. Iwasa, Y.-J. Pu, T. Suga, K. Nakahara, M. Satoh, *Electrochimica Acta* **2004**, 50 (2-3), 827, doi:10.1016/j.electacta.2004.02.052.
- [150] T. Janoschka, N. Martin, U. Martin, C. Friebe, S. Morgenstern, H. Hiller, M. D. Hager, U. S. Schubert, *Nature* **2015**, 527 (7576), 78, doi:10.1038/nature15746.
- [151] N. Casado, G. Hernández, H. Sardon, D. Mecerreyes, *Progress in Polymer Science* **2016**, 52, 107, doi:10.1016/j.progpolymsci.2015.08.003.
- [152] J. Heinze, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1984**, 23 (11), 831, doi:10.1002/anie.198408313.
- [153] J. F. Rusling, S. L. Suib, *Advanced Materials* **1994**, 6 (12), 922, doi:10.1002/adma.19940061204.
- [154] P. Srimuk, X. Su, J. Yoon, D. Aurbach, V. Presser, *Nature Reviews Materials* **2020**, 5 (7), 517, doi:10.1038/s41578-020-0193-1.

- [155] N. Elgrishi, K. J. Rountree, B. D. McCarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart, J. L. Dempsey, *Journal of Chemical Education* **2018**, 95 (2), 197, doi:10.1021/acs.jchemed.7b00361.
- [156] R. S. Nicholson, *Analytical Chemistry* **2002**, 37 (11), 1351, doi:10.1021/ac60230a016.
- [157] H. Yamada, K. Yoshii, M. Asahi, M. Chiku, Y. Kitazumi, *Electrochemistry* **2022**, 90 (10), 102005, doi:10.5796/electrochemistry.22-66082.
- [158] J. E. B. Randles, *Transactions of the Faraday Society* **1948**, 44 (0), 327, doi:10.1039/tf9484400327.
- [159] G. N. Eccles, *Critical Reviews in Analytical Chemistry* **1991**, 22 (5), 345, doi:10.1080/10408349108051639.
- [160] C. Batchelor-Mcauley, E. Kätelhön, E. O. Barnes, R. G. Compton, E. Laborda, A. Molina, *ChemistryOpen* **2015**, 4 (3), 224, doi:10.1002/open.201500042.
- [161] N. G. Tsierkezos, *Journal of Solution Chemistry* **2007**, 36 (3), 289, doi:10.1007/s10953-006-9119-9.
- [162] A. M. Bond, K. B. Oldham, G. A. Snook, *Analytical Chemistry* **2000**, 72 (15), 3492, doi:10.1021/ac000020j.
- [163] R. R. Gagne, C. A. Koval, G. C. Lisensky, *Inorganic Chemistry* **1980**, 19 (9), 2854, doi:10.1021/ic50211a080.
- [164] X. Liu, F. Liu, T. Abdiryim, R. Jamal, *Polymer Reviews* **2023**, 64 (1), 306, doi:10.1080/15583724.2023.2209159.
- [165] G. R. Whittell, M. D. Hager, U. S. Schubert, I. Manners, *Nature Materials* **2011**, 10 (3), 176, doi:10.1038/nmat2966.
- [166] F. Liu, T. Abdiryim, X. Liu, *Polymer* **2024**, 305, doi:10.1016/j.polymer.2024.127170.
- [167] D. G. Kurth, M. Higuchi, *Soft Matter* **2006**, 2 (11), 915, doi:10.1039/b607485e.
- [168] R. J. Wojtecki, M. A. Meador, S. J. Rowan, *Nature Materials* **2011**, 10 (1), 14, doi:10.1038/nmat2891.
- [169] D. Astruc, E. Boisselier, C. Ornelas, *Chemical Reviews* **2010**, 110 (4), 1857, doi:10.1021/cr900327d.
- [170] T. F. A. De Greef, M. M. J. Smulders, M. Wolfs, A. P. H. J. Schenning, R. P. Sijbesma, E. W. Meijer, *Chemical Reviews* **2009**, 109 (11), 5687, doi:10.1021/cr900181u.
- [171] G. R. Whittell, I. Manners, *Advanced Materials* **2007**, 19 (21), 3439, doi:10.1002/adma.200702876.
- [172] K. C. Bentz, S. M. Cohen, *Angewandte Chemie* **2018**, 130 (46), 15208, doi:10.1002/ange.201806912.

- [173] E. Holder, B. M. W. Langeveld, U. S. Schubert, *Advanced Materials* **2005**, 17 (9), 1109, doi:10.1002/adma.200400284.
- [174] K. Miyata, Y. Konno, T. Nakanishi, A. Kobayashi, M. Kato, K. Fushimi, Y. Hasegawa, *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, 52 (25), 6413, doi:10.1002/anie.201301448.
- [175] N. L. Abbott, G. M. Whitesides, *Langmuir* **2002**, 10 (5), 1493, doi:10.1021/la00017a029.
- [176] T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature* **1951**, 168 (4285), 1039, doi:10.1038/1681039b0.
- [177] S. A. Miller, J. A. Tebboth, J. F. Tremaine, *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1952**, 632, doi:10.1039/jr9520000632.
- [178] G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. Whiting, R. Woodward, *Journal of the American Chemical Society* **1952**, 74 (8), 2125.
- [179] E. O. Fischer, W. Pfab, *Zeitschrift für Naturforschung B* **1952**, 7 (7), 377, doi:10.1515/znb-1952-0701.
- [180] R. B. Woodward, M. Rosenblum, M. C. Whiting, *Journal of the American Chemical Society* **1952**, 74 (13), 3458, doi:10.1021/ja01133a543.
- [181] H. Werner, *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, 51 (25), 6052, doi:10.1002/anie.201201598.
- [182] C.-L. Ho, W.-Y. Wong, *Coordination Chemistry Reviews* **2011**, 255 (21-22), 2469, doi:10.1016/j.ccr.2011.01.052.
- [183] R. Chen, J. Feng, J. Jeon, T. Sheehan, C. Rüttiger, M. Gallei, D. Shukla, X. Su, *Advanced Functional Materials* **2021**, 31 (15), 2009307, doi:10.1002/adfm.202009307.
- [184] V. V. Korshak, S. L. Sosin, V. Alekseeva, "The production of new types of linear isomeres by polyrecombination", in *Doklady Akademii Nauk*, Russian Academy of Sciences, **1960**, p. 132.
- [185] P. V. Roling, M. D. Rausch, *The Journal of Organic Chemistry* **1972**, 37 (5), 729, doi:10.1021/jo00970a013.
- [186] I. J. Spilners, J. P. Pellegrini, *The Journal of Organic Chemistry* **1965**, 30 (11), 3800, doi:10.1021/jo01022a047.
- [187] H. Watanabe, I. Motoyama, K. Hata, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1966**, 39 (4), 790, doi:10.1246/bcsj.39.790.
- [188] A. Bradley, J. P. Hammes, *Journal of The Electrochemical Society* **1963**, 110 (1), doi:10.1149/1.2425663.
- [189] I. Manners, "Synthetic Metal-Containing Polymers", Wiley, **2006**.
- [190] E. W. Neuse, L. Bednarik, *Macromolecules* **2002**, 12 (2), 187, doi:10.1021/ma60068a005.

- [191] H. Plenio, J. Hermann, A. Sehring, *Chemistry - A European Journal* **2000**, 6 (10), 1820, doi:10.1002/(sici)1521-3765(20000515)6:10<1820::Aid-chem1820>3.0.Co;2-a.
- [192] H. P. Withers Jr, D. Seyferth, J. D. Fellmann, P. E. Garrou, S. Martin, *Organometallics* **1982**, 1 (10), 1283.
- [193] D. A. Foucher, B. Z. Tang, I. Manners, *Journal of the American chemical society* **1992**, 114 (15), 6246.
- [194] W. Finckh, B. Z. Tang, D. A. Foucher, D. B. Zamble, R. Ziembinski, A. Lough, I. Manners, *Organometallics* **1993**, 12 (3), 823, doi:10.1021/om00027a035.
- [195] E. W. Neuse, H. Rosenberg, *Journal of Macromolecular Science—Reviews in Macromolecular Chemistry* **1970**, 4 (1), 1.
- [196] I. Manners, U. Vogel, "Strained Heteroatom-Bridged Metallocenophanes", Wiley Online Library, **2004**.
- [197] R. Rulkens, A. J. Lough, I. Manners, *Journal of the American Chemical Society* **1994**, 116 (2), 797, doi:10.1021/ja00081a062.
- [198] R. L. N. Hailes, A. M. Oliver, J. Gwyther, G. R. Whittell, I. Manners, *Chemical Society Reviews* **2016**, 45 (19), 5358, doi:10.1039/c6cs00155f.
- [199] Y. Xiong, G. Wang, J. Qin, H. Tang, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* **2015**, 25 (1), 91, doi:10.1007/s10904-014-0089-x.
- [200] R. A. Gaudiana, N. Pickens, R. Sinta, *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1994**, 243 (1), 149, doi:10.1080/10587259408037767.
- [201] C. Paquet, P. W. Cyr, E. Kumacheva, I. Manners, *Chemistry of Materials* **2004**, 16 (24), 5205, doi:10.1021/cm049403e.
- [202] L. I. Espada, M. Shadaram, J. Robillard, K. H. Pannell, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers* **2000**, 10 (4), 169, doi:10.1023/a:1016634505173.
- [203] D. P. Puzzo, A. C. Arsenault, I. Manners, G. A. Ozin, *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, 48 (5), 943, doi:10.1002/anie.200804391.
- [204] F. S. Bates, G. H. Fredrickson, *Physics Today* **1999**, 52 (2), 32, doi:10.1063/1.882522.
- [205] Y. Mai, A. Eisenberg, *Chemical Society Reviews* **2012**, 41 (18), 5969, doi:10.1039/c2cs35115c.
- [206] D. A. Rider, J. I. L. Chen, J.-C. Eloi, A. C. Arsenault, T. P. Russell, G. A. Ozin, I. Manners, *Macromolecules* **2008**, 41 (6), 2250, doi:10.1021/ma7020248.

- [207] C. Rüttiger, L. Gemmer, S. Schöttner, B. Kuttich, B. Stühn, M. Gallei, *Journal of Organometallic Chemistry* **2019**, 882, 80, doi:10.1016/j.jorganchem.2019.01.001.
- [208] J. J. Bowen, S. Mooraj, J. A. Goodman, S. Peng, D. P. Street, B. Roman-Manso, E. C. Davidson, K. L. Martin, L. M. Rueschhoff, S. N. Schiffres, W. Chen, J. A. Lewis, M. B. Dickerson, *Materials Today* **2022**, 58, 71, doi:10.1016/j.mattod.2022.07.002.
- [209] L. M. Rueschhoff, L. A. Baldwin, R. Wheeler, M. J. Dalton, H. Koerner, J. D. Berrigan, N. M. Bedford, S. Seifert, M. K. Cinibulk, M. B. Dickerson, *ACS Applied Nano Materials* **2018**, 2 (1), 250, doi:10.1021/acsanm.8b01820.
- [210] J. Wu, L. Wang, H. Yu, A. Zain ul, R. U. Khan, M. Haroon, *Journal of Organometallic Chemistry* **2017**, 828, 38, doi:10.1016/j.jorganchem.2016.10.041.
- [211] C. Rüttiger, S. Vowinkel, N. Herzog, K. Hofmann, E. Ionescu, M. Gallei, *Coatings* **2018**, 8 (12), doi:10.3390/coatings8120446.
- [212] S. Vowinkel, A. Boehm, T. Schäfer, T. Gutmann, E. Ionescu, M. Gallei, *Materials & Design* **2018**, 160, 926, doi:10.1016/j.matdes.2018.10.032.
- [213] R. Petersen, D. A. Foucher, B.-Z. Tang, A. Lough, N. P. Raju, J. E. Greedan, I. Manners, *Chemistry of Materials* **1995**, 7 (11), 2045, doi:10.1021/cm00059a010.
- [214] M. J. MacLachlan, M. Ginzburg, N. Coombs, T. W. Coyle, N. P. Raju, J. E. Greedan, G. A. Ozin, I. I. Manners, *Science* **2000**, 287 (5457), 1460, doi:10.1126/science.287.5457.1460.
- [215] M. Ginzburg, M. J. MacLachlan, S. M. Yang, N. Coombs, T. W. Coyle, N. P. Raju, J. E. Greedan, R. H. Herber, G. A. Ozin, I. Manners, *Journal of the American Chemical Society* **2002**, 124 (11), 2625, doi:10.1021/ja0107273.
- [216] K. R. Thomas, A. Ionescu, J. Gwyther, I. Manners, C. H. W. Barnes, U. Steiner, E. Sivaniah, *Journal of Applied Physics* **2011**, 109 (7), doi:10.1063/1.3558987.
- [217] K. Kulbaba, A. Cheng, A. Bartole, S. Greenberg, R. Resendes, N. Coombs, A. Safa-Sefat, J. E. Greedan, H. D. H. Stöver, G. A. Ozin, I. Manners, *Journal of the American Chemical Society* **2002**, 124 (42), 12522, doi:10.1021/ja0202053.
- [218] K. Kulbaba, R. Resendes, A. Cheng, A. Bartole, A. Safa-Sefat, N. Coombs, H. D. H. Stöver, J. E. Greedan, G. A. Ozin, I. Manners, *Advanced Materials* **2001**, 13 (10), 732, doi:10.1002/1521-4095(200105)13:10<732::aid-adma732>3.0.co;2-2.
- [219] Y. Gou, X. Tong, Q. Zhang, H. Wang, B. Wang, S. Xie, Y. Wang, *Journal of Materials Science* **2015**, 50 (24), 7975, doi:10.1007/s10853-015-9362-9.
- [220] X.-S. Wang, A. Arsenault, G. A. Ozin, M. A. Winnik, I. Manners, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, 125 (42), 12686, doi:10.1021/ja037521h.

- [221] X. Wang, K. Liu, A. C. Arsenault, D. A. Rider, G. A. Ozin, M. A. Winnik, I. Manners, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, 129 (17), 5630, doi:10.1021/ja068730f.
- [222] M. Di Giannantonio, M. A. Ayer, E. Verde-Sesto, M. Lattuada, C. Weder, K. M. Fromm, *Angewandte Chemie International Edition English* **2018**, 57 (35), 11445, doi:10.1002/anie.201803524.
- [223] Y. Sha, Y. Zhang, E. Xu, Z. Wang, T. Zhu, S. L. Craig, C. Tang, *ACS Macro Letters* **2018**, 7 (10), 1174, doi:10.1021/acsmacrolett.8b00625.
- [224] Y. Zhang, Z. Wang, T. B. Kouznetsova, Y. Sha, E. Xu, L. Shannahan, M. Fermen-Coker, Y. Lin, C. Tang, S. L. Craig, *Nature Chemistry* **2021**, 13 (1), 56, doi:10.1038/s41557-020-00600-2.
- [225] F. S. Arimoto, A. C. Haven, *Journal of the American Chemical Society* **1955**, 77 (23), 6295, doi:10.1021/ja01628a068.
- [226] M. H. George, G. F. Hayes, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* **1975**, 13 (5), 1049, doi:10.1002/pol.1975.170130503.
- [227] M. H. George, G. F. Hayes, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* **1976**, 14 (2), 475, doi:10.1002/pol.1976.170140218.
- [228] C. U. Pittman, P. L. Grube, *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry* **1971**, 9 (11), 3175, doi:10.1002/pol.1971.150091108.
- [229] C. U. Pittman, R. L. Voges, J. Elder, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters* **1971**, 9 (3), 191, doi:10.1002/pol.1971.110090306.
- [230] C. Simionescu, T. Lixandru, I. Negulescu, I. Mazilu, L. Tătaru, *Die Makromolekulare Chemie* **1973**, 163 (1), 59, doi:10.1002/macp.1973.021630105.
- [231] M. G. Baldwin, K. E. Johnson, *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry* **1967**, 5 (8), 2091, doi:10.1002/pol.1967.150050825.
- [232] C. Aso, T. Kunitake, T. Nakashima, *Die Makromolekulare Chemie* **1969**, 124 (1), 232, doi:10.1002/macp.1969.021240124.
- [233] O. Nuyken, V. Burkhardt, C. Hübsch, *Macromolecular Chemistry and Physics* **1997**, 198 (11), 3353, doi:10.1002/macp.1997.021981102.
- [234] C. E. Carraher, C. U. Pittman, "Metal-Containing Polymers: An Introduction", in *Metal-Containing Polymeric Systems*, J.E. Sheats, C.E. Carraher, and C.U. Pittman, Eds., Springer US, Boston, MA, **1985**.
- [235] M. Gallei, R. Klein, M. Rehahn, *Macromolecules* **2010**, 43 (4), 1844, doi:10.1021/ma902092j.
- [236] C. Kloninger, M. Rehahn, *Macromolecules* **2004**, 37 (5), 1720, doi:10.1021/ma034909o.
- [237] R. Pietschnig, *Chemical Society Reviews* **2016**, 45 (19), 5216, doi:10.1039/c6cs00196c.

- [238] I. Dragutan, V. Dragutan, P. Filip, B. C. Simionescu, A. Demonceau, *Molecules* **2016**, 21 (2), 198, doi:10.3390/molecules21020198.
- [239] C. U. Pittman, A. Hirao, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* **1977**, 15 (7), 1677, doi:10.1002/pol.1977.170150716.
- [240] M. Mazurowski, M. Gallei, J. Y. Li, H. Didzoleit, B. Stuhn, M. Rehahn, *Macromolecules* **2012**, 45 (22), 8970, doi:10.1021/ma3020195.
- [241] A. Alkan, L. Thomi, T. Gleede, F. R. Wurm, *Polymer Chemistry* **2015**, 6 (19), 3617, doi:10.1039/c5py00404g.
- [242] B. M. Upton, R. M. Gipson, S. Duhović, B. R. Lydon, N. M. Matsumoto, H. D. Maynard, P. L. Diaconescu, *Inorganic Chemistry Frontiers* **2014**, 1 (3), 271, doi:10.1039/c3qi00041a.
- [243] R. Ciganda, H. Gu, P. Castel, P. Zhao, J. Ruiz, R. Hernández, D. Astruc, *Macromolecular Rapid Communications* **2016**, 37 (1), 105, doi:10.1002/marc.201500566.
- [244] C. G. Hardy, L. Ren, J. Zhang, C. Tang, *Israel Journal of Chemistry* **2012**, 52 (3-4), 230, doi:10.1002/ijch.201100110.
- [245] C. U. Pittman, J. C. Lai, D. P. Vanderpool, *Macromolecules* **1970**, 3 (1), 105, doi:10.1021/ma60013a024.
- [246] C. U. Pittman, A. Hirao, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* **1978**, 16 (6), 1197, doi:10.1002/pol.1978.170160603.
- [247] M. Gallei, B. V. K. J. Schmidt, R. Klein, M. Rehahn, *Macromolecular Rapid Communications* **2009**, 30 (17), 1463, doi:10.1002/marc.200900177.
- [248] M. Gallei, S. Tockner, R. Klein, M. Rehahn, *Macromolecular Rapid Communications* **2010**, 31 (9-10), 889, doi:10.1002/marc.200900897.
- [249] C. Rüttiger, H. Hübner, S. Schöttner, T. Winter, G. Cherkashinin, B. Kuttich, B. Stühn, M. Gallei, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2018**, 10 (4), 4018, doi:10.1021/acsami.7b18014.
- [250] M. Saleem, L. Wang, H. Yu, A. Zain Ul, M. Akram, R. S. Ullah, *Colloid and Polymer Science* **2017**, 295 (6), 995, doi:10.1007/s00396-017-4049-1.
- [251] J. Morsbach, J. Elbert, C. Rüttiger, S. Winzen, H. Frey, M. Gallei, *Macromolecules* **2016**, 49 (9), 3406, doi:10.1021/acs.macromol.6b00514.
- [252] R. H. Staff, M. Gallei, M. Mazurowski, M. Rehahn, R. Berger, K. Landfester, D. Crespy, *ACS Nano* **2012**, 6 (10), 9042, doi:10.1021/nn3031589.
- [253] Q. Yan, J. Yuan, Z. Cai, Y. Xin, Y. Kang, Y. Yin, *Journal of the American Chemical Society* **2010**, 132 (27), 9268, doi:10.1021/ja1027502.

- [254] A. Kumar, B. P. Tripathi, *Electrochimica Acta* **2024**, 480, doi:10.1016/j.electacta.2024.143906.
- [255] P. S. Borchers, M. Strumpf, C. Friebe, I. Nischang, M. D. Hager, J. Elbert, U. S. Schubert, *Advanced Energy Materials* **2020**, 10 (41), 2001825, doi:10.1002/aenm.202001825.
- [256] T. B. Ferriday, P. H. Middleton, *International Journal of Hydrogen Energy* **2021**, 46 (35), 18489, doi:10.1016/j.ijhydene.2021.02.203.
- [257] M. A. Abdelkareem, K. Elsaid, T. Wilberforce, M. Kamil, E. T. Sayed, A. Olabi, *Science of the Total Environment* **2021**, 752, 141803, doi:10.1016/j.scitotenv.2020.141803.
- [258] X. Liu, N. Xie, J. Xue, M. Li, C. Zheng, J. Zhang, Y. Qin, Y. Yin, D. R. Dekel, M. D. Guiver, *Nature Energy* **2022**, 7 (4), 329, doi:10.1038/s41560-022-00978-y.
- [259] M. Zamora, S. Bruña, B. Alonso, I. Cuadrado, *Macromolecules* **2011**, 44 (20), 7994, doi:10.1021/ma201748d.
- [260] D. Scheid, G. Cherkashinin, E. Ionescu, M. Gallei, *Langmuir* **2014**, 30 (5), 1204, doi:10.1021/la404285c.
- [261] D. Scheid, D. Stock, T. Winter, T. Gutmann, C. Dietz, M. Gallei, *Journal of Materials Chemistry C* **2016**, 4 (11), 2187, doi:10.1039/c5tc04388c.
- [262] J. Zhang, Y. Yan, J. Chen, W. M. Chance, J. Hayat, Z. Gai, C. Tang, *Chemistry of Materials* **2014**, 26 (10), 3185, doi:10.1021/cm5007058.
- [263] C. G. Hardy, L. Ren, S. Ma, C. Tang, *Chemical Communications* **2013**, 49 (39), 4373, doi:10.1039/c2cc36756d.
- [264] X. Su, H. J. Kulik, T. F. Jamison, T. A. Hatton, *Advanced Functional Materials* **2016**, 26 (20), 3394, doi:10.1002/adfm.201600079.
- [265] X. Su, J. Hübner, M. J. Kauke, L. Dalbosco, J. Thomas, C. C. Gonzalez, E. Zhu, M. Franzreb, T. F. Jamison, T. A. Hatton, *Chemistry of Materials* **2017**, 29 (13), 5702, doi:10.1021/acs.chemmater.7b01699.
- [266] X. Su, T. A. Hatton, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2017**, 19 (35), 23570, doi:10.1039/c7cp02822a.
- [267] K. Kim, S. Cotty, J. Elbert, R. Chen, C. H. Hou, X. Su, *Advanced Materials* **2020**, 32 (6), 1906877, doi:10.1002/adma.201906877.
- [268] X. Su, A. Kushima, C. Halliday, J. Zhou, J. Li, T. A. Hatton, *Nature Communications* **2018**, 9 (1), doi:10.1038/s41467-018-07159-0.
- [269] D. S. Achilleos, T. A. Hatton, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2016**, 8 (48), 32743, doi:10.1021/acsami.6b07605.

- [270] K. J. Tan, S. Morikawa, N. Ozbek, M. Lenz, C. R. Arlt, A. Tschöpe, M. Franzreb, T. A. Hatton, *Langmuir* **2023**, *39* (8), 2943, doi:10.1021/acs.langmuir.2c02674.
- [271] K. J. Tan, S. Morikawa, A. Hemmatifar, N. Ozbek, Y. Liu, T. A. Hatton, *ACS Applied Materials Interfaces* **2023**, *15* (37), 43859, doi:10.1021/acsami.3c09321.
- [272] K. J. Tan, S. Morikawa, T. A. Hatton, *The Journal of Physical Chemistry B* **2024**, *128* (7), 1748, doi:10.1021/acs.jpcc.3c06140.
- [273] H. Vapnik, J. Elbert, X. Su, *Journal of Materials Chemistry A* **2021**, *9* (35), 20068, doi:10.1039/d1ta03334d.
- [274] J. Jeon, J. Elbert, C. H. Chung, J. Chae, X. Su, *Advanced Functional Materials* **2023**, *33* (27), doi:10.1002/adfm.202301545.
- [275] X. Su, K.-J. Tan, J. Elbert, C. Rüttiger, M. Gallei, T. F. Jamison, T. A. Hatton, *Energy & Environmental Science* **2017**, *10* (5), 1272, doi:10.1039/c7ee00066a.
- [276] X. Mao, G. C. Rutledge, T. A. Hatton, *Langmuir* **2013**, *29* (31), 9626, doi:10.1021/la401440w.
- [277] X. Mao, F. Simeon, D. S. Achilleos, G. C. Rutledge, T. A. Hatton, *Journal of Materials Chemistry A* **2013**, *1* (42), 13120, doi:10.1039/c3ta13361c.
- [278] A. R. Ghatak-Roy, C. R. Martin, *Analytical Chemistry* **1986**, *58* (7), 1574.
- [279] M. W. Espenscheid, C. R. Martin, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1985**, *188* (1-2), 73, doi:10.1016/s0022-0728(85)80051-6.
- [280] M. W. Espenscheid, C. R. Martin, *Electroanalysis* **1989**, *1* (1), 93, doi:10.1002/elan.1140010115.
- [281] X.-P. Wei, R.-Q. Zhang, L.-B. Wang, Y.-L. Luo, F. Xu, Y.-S. Chen, *Journal of Materials Chemistry C* **2019**, *7* (1), 119, doi:10.1039/c8tc05294h.
- [282] J. Elbert, F. Krohm, C. Rüttiger, S. Kienle, H. Didzoleit, B. N. Balzer, T. Hugel, B. Stühn, M. Gallei, A. Brunsen, *Advanced Functional Materials* **2014**, *24* (11), 1591, doi:10.1002/adfm.201302304.
- [283] Q. Hu, D. Han, S. Gan, Y. Bao, L. Niu, *Analytical Chemistry* **2018**, *90* (20), 12207, doi:10.1021/acs.analchem.8b03416.
- [284] Q. Hu, L. Su, Y. Huang, Z. Chen, X. Cao, Y. Luo, D. Qin, L. Niu, *Sensors and Actuators B: Chemical* **2021**, *346*, doi:10.1016/j.snb.2021.130551.
- [285] M. Lillethorup, K. Torbensen, M. Ceccato, S. U. Pedersen, K. Daasbjerg, *Langmuir* **2013**, *29* (44), 13595, doi:10.1021/la402535u.
- [286] L. Gan, J. Song, S. Guo, D. Jańczewski, C. A. Nijhuis, *European Polymer Journal* **2016**, *83*, 517, doi:10.1016/j.eurpolymj.2016.05.017.

- [287] M. Atif, H. Z. Haider, R. Bongiovanni, M. Fayyaz, T. Razzaq, S. Gul, *Surfaces and Interfaces* **2022**, 31, doi:10.1016/j.surfin.2022.102080.
- [288] N. Joseph, P. Ahmadiannamini, R. Hoogenboom, I. F. J. Vankelecom, *Polymer Chemistry* **2014**, 5 (6), 1817, doi:10.1039/c3py01262j.
- [289] O. N. Oliveira, L. Caseli, K. Ariga, *Chemical Reviews* **2022**, 122 (6), 6459, doi:10.1021/acs.chemrev.1c00754.
- [290] F. Aziz, A. F. Ismail, *Materials Science in Semiconductor Processing* **2015**, 39, 416, doi:10.1016/j.mssp.2015.05.019.
- [291] A. Moridi, S. M. Hassani-Gangaraj, M. Guagliano, M. Dao, *Surface Engineering* **2014**, 30 (6), 369, doi:10.1179/1743294414y.00000000270.
- [292] J. R. Smith, D. A. Lamprou, C. Larson, S. J. Upson, *Transactions of the IMF* **2022**, 100 (1), 25, doi:10.1080/00202967.2021.2004744.
- [293] P. Yimsiri, M. R. Mackley, *Chemical Engineering Science* **2006**, 61 (11), 3496, doi:10.1016/j.ces.2005.12.018.
- [294] S. Palacin, C. Bureau, J. Charlier, G. Deniau, B. Mouanda, P. Viel, *ChemPhysChem* **2004**, 5 (10), 1468, doi:10.1002/cphc.200301202.
- [295] A. Boujemaoui, C. Cobo Sanchez, J. Engström, C. Bruce, L. Fogelström, A. Carlmark, E. Malmström, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2017**, 9 (40), 35305, doi:10.1021/acsami.7b09009.
- [296] R. C. Advincula, W. J. Brittain, K. C. Caster, J. Rühle, "*Polymer Brushes: Synthesis, Characterization and Applications*", Wiley, **2004**.
- [297] W.-L. Chen, R. Cordero, H. Tran, C. K. Ober, *Macromolecules* **2017**, 50 (11), 4089, doi:10.1021/acs.macromol.7b00450.
- [298] B. Zhao, W. J. Brittain, *Progress in Polymer Science* **2000**, 25 (5), 677, doi:10.1016/s0079-6700(00)00012-5.
- [299] N. Backmann, N. Kappeler, T. Braun, F. Huber, H.-P. Lang, C. Gerber, R. Y. H. Lim, *Beilstein Journal of Nanotechnology* **2010**, 1, 3, doi:10.3762/bjnano.1.2.
- [300] R. Barbey, L. Lavanant, D. Paripovic, N. Schüwer, C. Sugnaux, S. Tugulu, H.-A. Klok, *Chemical Reviews* **2009**, 109 (11), 5437, doi:10.1021/cr900045a.
- [301] S. Alexander, *Journal de Physique* **1977**, 38 (8), 983, doi:10.1051/jphys:01977003808098300.
- [302] P. G. De Gennes, *Journal de Physique Lettres* **1976**, 37 (1), 1, doi:10.1051/jphyslet:019760037010100.
- [303] P. J. Flory, "*Principles of polymer chemistry*", Cornell university press, **1953**.

- [304] K. Binder, A. Milchev, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2012**, 50 (22), 1515, doi:10.1002/polb.23168.
- [305] T. Kreer, *Soft Matter* **2016**, 12 (15), 3479, doi:10.1039/c5sm02919h.
- [306] L. C. H. Moh, M. D. Losego, P. V. Braun, *Langmuir* **2011**, 27 (7), 3698, doi:10.1021/la2002139.
- [307] M. Daoud, J. P. Cotton, *Journal de Physique* **1982**, 43 (3), 531, doi:10.1051/jphys:01982004303053100.
- [308] D. Dukes, Y. Li, S. Lewis, B. Benicewicz, L. Schadler, S. K. Kumar, *Macromolecules* **2010**, 43 (3), 1564, doi:10.1021/ma901228t.
- [309] C. P. Emborsky, Z. Feng, K. R. Cox, W. G. Chapman, *Fluid Phase Equilibria* **2011**, 306 (1), 15, doi:10.1016/j.fluid.2011.02.007.
- [310] S. T. Milner, T. A. Witten, M. E. Cates, *Macromolecules* **1988**, 21 (8), 2610.
- [311] M. Murat, G. S. Grest, *Phys Rev Lett* **1989**, 63 (10), 1074, doi:10.1103/PhysRevLett.63.1074.
- [312] J. O. Zoppe, N. C. Ataman, P. Mocny, J. Wang, J. Moraes, H.-A. Klok, *Chemical Reviews* **2017**, 117 (3), 1105, doi:10.1021/acs.chemrev.6b00314.
- [313] G. C. Ritsema Van Eck, L. Chiappisi, S. De Beer, *ACS Applied Polymer Materials* **2022**, 4 (5), 3062, doi:10.1021/acsapm.1c01615.
- [314] E. B. Zhulina, T. M. Birshstein, O. V. Borisov, *Macromolecules* **1995**, 28 (5), 1491, doi:10.1021/ma00109a021.
- [315] P. M. Biesheuvel, *Journal of Colloid and Interface Science* **2004**, 275 (1), 97, doi:10.1016/j.jcis.2004.02.024.
- [316] S. Das, M. Banik, G. Chen, S. Sinha, R. Mukherjee, *Soft Matter* **2015**, 11 (44), 8550, doi:10.1039/c5sm01962a.
- [317] X. Xu, M. Billing, M. Ruths, H. A. Klok, J. Yu, *Chemistry – An Asian Journal* **2018**, 13 (22), 3411, doi:10.1002/asia.201800920.
- [318] Q.-H. Hao, G. Xia, H.-G. Tan, E.-Q. Chen, S. Yang, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2018**, 20 (41), 26542, doi:10.1039/c8cp04235g.
- [319] O. V. Borisov, E. B. Zhulina, *The European Physical Journal B* **1998**, 4 (2), 205, doi:10.1007/s100510050371.
- [320] R. A. Lozsan, M. S. Romero-Cano, *Journal of Colloid and Interface Science* **2011**, 354 (1), 70, doi:10.1016/j.jcis.2010.10.021.
- [321] R. Israels, F. A. M. Leermakers, G. J. Fleer, *Macromolecules* **1994**, 27 (11), 3087, doi:10.1021/ma00089a028.

- [322] M. Biesalski, J. Rühle, *Macromolecules* **2002**, *35* (2), 499, doi:10.1021/ma001776n.
- [323] M. Biesalski, D. Johannsmann, J. Ruhe, *Journal of Chemical Physics* **2004**, *120* (18), 8807, doi:10.1063/1.1690242.
- [324] P. Pincus, *Macromolecules* **1991**, *24* (10), 2912.
- [325] M. Balastre, F. Li, P. Schorr, J. Yang, J. W. Mays, M. V. Tirrell, *Macromolecules* **2002**, *35* (25), 9480, doi:10.1021/ma011875g.
- [326] K. Ehtiati, S. Z. Moghaddam, H.-A. Klok, A. E. Daugaard, E. Thormann, *Macromolecules* **2022**, *55* (12), 5123, doi:10.1021/acs.macromol.2c00411.
- [327] V. S. Gupta, P.-Y. Hsiao, *Polymer* **2014**, *55* (12), 2900, doi:10.1016/j.polymer.2014.04.035.
- [328] T. H. Piao, H. S. Sachar, S. Das, *Macromolecules* **2021**, *54* (9), 4154, doi:10.1021/acs.macromol.1c00328.
- [329] K. Ehtiati, S. Z. Moghaddam, A. E. Daugaard, E. Thormann, *Macromolecules* **2021**, *54* (7), 3388, doi:10.1021/acs.macromol.0c02526.
- [330] E. Y. Kramarenko, O. E. Philippova, A. R. Khokhlov, *Polymer Science Series C* **2006**, *48* (1), 1, doi:10.1134/s1811238206010012.
- [331] R. Kou, J. Zhang, Z. Chen, G. Liu, *ChemPhysChem* **2018**, *19* (11), 1404, doi:10.1002/cphc.201701256.
- [332] R. Konradi, J. Rühle, *Macromolecules* **2004**, *37* (18), 6954, doi:10.1021/ma049126x.
- [333] R. Konradi, J. Rühle, *Macromolecules* **2005**, *38* (10), 4345, doi:10.1021/ma0486804.
- [334] M. Li, X. Xu, S. Yasar, H.-A. Klok, B. Zhuang, J. Yu, *Macromolecules* **2024**, *57* (7), 3026, doi:10.1021/acs.macromol.3c01800.
- [335] W.-L. Chen, M. Menzel, O. Prucker, E. Wang, C. K. Ober, J. Rühle, *Macromolecules* **2017**, *50* (12), 4715, doi:10.1021/acs.macromol.7b00714.
- [336] H.-A. Klok, J. Genzer, *ACS Macro Letters* **2015**, *4* (6), 636, doi:10.1021/acsmacrolett.5b00295.
- [337] J. Wang, H. A. Klok, *Angewandte Chemie International Edition* **2019**, *58* (29), 9989, doi:10.1002/anie.201904436.
- [338] M. Menzel, W. L. Chen, K. Simancas, H. Xu, O. Prucker, C. K. Ober, J. Rühle, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2019**, *57* (12), 1283, doi:10.1002/pola.29384.
- [339] N. C. Ataman, H.-A. Klok, *Macromolecules* **2016**, *49* (23), 9035, doi:10.1021/acs.macromol.6b01445.
- [340] A. Kiełbasa, K. Kowalczyk, K. Chajec-Gierczak, J. Bała, S. Zapotoczny, *Polymers for Advanced Technologies* **2024**, *35* (4), doi:10.1002/pat.6397.

- [341] M. Brió Pérez, F. R. Wurm, S. De Beer, *Langmuir* **2024**, *40* (14), 7249, doi:10.1021/acs.langmuir.3c03683.
- [342] S. Samanta, J. Locklin, *Langmuir* **2008**, *24* (17), 9558, doi:10.1021/la8017387.
- [343] M. Ezzat, C.-J. Huang, *RSC Advances* **2016**, *6* (66), 61695, doi:10.1039/c6ra12399f.
- [344] C. J. Galvin, M. D. Dimitriou, S. K. Satija, J. Genzer, *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136* (36), 12737, doi:10.1021/ja5065334.
- [345] K. Sato, T. Yamasaki, H. Nishide, K. Oyaizu, *Polymer Journal* **2017**, *49* (10), 691, doi:10.1038/pj.2017.43.
- [346] K. Wolski, J. Smenda, A. Grobelny, P. Dabczynski, M. Marzec, A. Cernescu, M. Wyrwal, A. Bernasik, J. Rysz, S. Zapotoczny, *Journal of Colloid and Interface Science* **2023**, *634*, 209, doi:10.1016/j.jcis.2022.11.155.
- [347] K. Nagase, S. Kitazawa, S. Yamada, A. M. Akimoto, H. Kanazawa, *Analytica Chimica Acta* **2020**, *1095*, 1, doi:10.1016/j.aca.2019.10.058.
- [348] K. Nagase, H. Wakayama, J. Matsuda, N. Kojima, H. Kanazawa, *Materials Today Bio* **2023**, *20*, 100627, doi:10.1016/j.mtbio.2023.100627.
- [349] K. Zhang, X. Liu, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* **2016**, *130*, 19, doi:10.1016/j.jpba.2016.09.013.
- [350] X. Liu, C. A. Pohl, *Journal of Separation Science* **2010**, *33* (6-7), 779, doi:10.1002/jssc.200900645.
- [351] H. Guo, X. Li, D. D. Frey, *Journal of Chromatography A* **2014**, *1323*, 57, doi:10.1016/j.chroma.2013.10.090.
- [352] K. Nagase, M. Watanabe, F. Zen, H. Kanazawa, *Analytica Chimica Acta* **2019**, *1079*, 220, doi:10.1016/j.aca.2019.06.010.
- [353] K. Nagase, K. Matsumoto, H. Kanazawa, *Scientific Reports* **2022**, *12* (1), 4434, doi:10.1038/s41598-022-08475-8.
- [354] K. Nagase, J. Kobayashi, A. Kikuchi, Y. Akiyama, H. Kanazawa, T. Okano, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2012**, *4* (4), 1998, doi:10.1021/am201832b.
- [355] K. Nagase, R. Shimane, *Materials & Design* **2023**, *233*, doi:10.1016/j.matdes.2023.112234.
- [356] K. Nagase, N. Kojima, M. Goto, T. Akaike, H. Kanazawa, *Journal of Materials Chemistry B* **2022**, *10* (42), 8629, doi:10.1039/d2tb01384c.
- [357] J. Weiss, O. Shpigun, "*Handbook of Ion Chromatography, 3 Volume Set*", Wiley, **2016**.
- [358] A. Mizutani, K. Nagase, A. Kikuchi, H. Kanazawa, Y. Akiyama, J. Kobayashi, M. Annaka, T. Okano, *Journal of Chromatography A* **2010**, *1217* (4), 522, doi:10.1016/j.chroma.2009.11.073.

- [359] E. Ayano, K. Nambu, C. Sakamoto, H. Kanazawa, A. Kikuchi, T. Okano, *Journal of Chromatography A* **2006**, 1119 (1-2), 58, doi:10.1016/j.chroma.2006.01.068.
- [360] T. K. H. Müller, P. Cao, S. Ewert, J. Wohlgemuth, H. Liu, T. C. Willett, E. Theodosiou, O. R. T. Thomas, M. Franzreb, *Journal of Chromatography A* **2013**, 1285, 97, doi:10.1016/j.chroma.2013.02.025.
- [361] A. V. Zatirakha, A. D. Smolenkov, O. A. Shpigun, *Moscow University Chemistry Bulletin* **2011**, 66 (3), 161, doi:10.3103/s0027131411030138.
- [362] T. Ellingsen, O. Aune, J. Ugelstad, S. Hagen, *Journal of Chromatography A* **1990**, 535, 147, doi:10.1016/s0021-9673(01)88940-8.
- [363] L. S. Ettre, K. I. Sakodynskii, *Chromatographia* **1993**, 35 (3-4), 223, doi:10.1007/bf02269707.
- [364] M. Tswett, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* **1910**, 43, 3139.
- [365] D. B. Hibbert, *Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences* **2012**, 910, 2, doi:10.1016/j.jchromb.2012.01.020.
- [366] P. R. Haddad, P. N. Nesterenko, W. Buchberger, *Journal of Chromatography A* **2008**, 1184 (1-2), 456, doi:10.1016/j.chroma.2007.10.022.
- [367] J. Weiß, *Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie* **1987**, 327 (5-6), 451, doi:10.1007/bf00487225.
- [368] R. Michalski, *Separations* **2018**, 5 (1), 16, doi:10.3390/separations5010016.
- [369] S. Tongesayi, T. Tongesayi, "Water quality and public health: Role of wastewater", in *Chemistry and Water*, Elsevier, **2017**, pp 553.
- [370] H. Wali, M. M. Ahmed, *Advances in Environmental Technology* **2023**, 9 (4), 271.
- [371] C. Pohl, "Use of Ion Chromatography for Monitoring Ionic Contaminants in Water", in *Chemistry and Water*, Elsevier, **2017**, pp 353.
- [372] H. Small, T. S. Stevens, W. C. Bauman, *Analytical Chemistry* **1975**, 47 (11), 1801, doi:10.1021/ac60361a017.
- [373] T. Cecchi, *Crit Rev Anal Chem* **2008**, 38 (3), 161, doi:10.1080/10408340802038882.
- [374] P. T. Kissinger, *Analytical Chemistry* **1977**, 49 (6), 883, doi:10.1021/ac50014a054.
- [375] B. A. Bidlingmeyer, S. N. Deming, W. P. Price, B. Sachok, M. Petrusek, *Journal of Chromatography A* **1979**, 186, 419, doi:10.1016/s0021-9673(00)95264-6.
- [376] C. Horváth, W. Melander, I. Molnár, *Journal of Chromatography A* **1976**, 125 (1), 129, doi:10.1016/s0021-9673(00)93816-0.
- [377] J. S. Fritz, *Journal of Chromatography A* **1991**, 546, 111, doi:10.1016/s0021-9673(01)93010-9.

- [378] J. S. Fritz, *Analytical Chemistry* **1987**, 59 (4), 335A, doi:10.1021/ac00131a737.
- [379] J. Ugelstad, K. H. Kaggerud, F. K. Hansen, A. Berge, *Die Makromolekulare Chemie* **1979**, 180 (3), 737, doi:10.1002/macp.1979.021800317.
- [380] J. Ugelstad, P. C. Mórck, K. H. Kaggerud, T. Ellingsen, A. Berge, *Advances in Colloid and Interface Science* **1980**, 13 (1-2), 101, doi:10.1016/0001-8686(80)87003-5.
- [381] J. Ugelstad, L. Söderberg, A. Berge, J. Bergström, *Nature* **1983**, 303 (5912), 95, doi:10.1038/303095a0.
- [382] B. Yu, T. Xu, H. Cong, Q. Peng, M. Usman, *Materials* **2017**, 10 (4), 440, doi:10.3390/ma10040440.
- [383] B. Yu, C. Tian, H. Cong, T. Xu, *Journal of Materials Science* **2016**, 51 (11), 5240, doi:10.1007/s10853-016-9826-6.
- [384] C. H. Peterson, J. R. Werber, H. K. Lee, M. A. Hillmyer, *ACS Applied Polymer Materials* **2022**, 4 (6), 4219, doi:10.1021/acsapm.2c00210.
- [385] A. V. Zatirakha, A. D. Smolenkov, O. A. Shpigun, *Analytica Chimica Acta* **2016**, 904, 33, doi:10.1016/j.aca.2015.11.012.
- [386] B. Ells, Y. Wang, F. F. Cantwell, *Journal of Chromatography A* **1999**, 835 (1-2), 3, doi:10.1016/s0021-9673(98)01070-x.
- [387] H. Toll, H. Oberacher, R. Swart, C. G. Huber, *Journal of Chromatography A* **2005**, 1079 (1-2), 274, doi:10.1016/j.chroma.2005.03.121.
- [388] C. Liang, C. A. Lucy, *Journal of Chromatography A* **2010**, 1217 (52), 8154, doi:10.1016/j.chroma.2010.10.065.
- [389] J. T. A. Seubert, R. Aeschlimann, O. Michael, "Verfahren zur Erzeugung einer hydrophilen Oberfläche auf PS/DVB Copolymerpartikeln", (**2020**), inv. J. T. A. Seubert, R. Aeschlimann, O. Michael, EP3 721 998 A1.
- [390] O. I. Shchukina, A. V. Zatirakha, A. D. Smolenkov, P. N. Nesterenko, O. A. Shpigun, *Journal of Chromatography A* **2015**, 1408, 78, doi:10.1016/j.chroma.2015.06.039.
- [391] A. V. Zatirakha, A. D. Smolenkov, A. V. Pirogov, P. N. Nesterenko, O. A. Shpigun, *Journal of Chromatography A* **2014**, 1323, 104, doi:10.1016/j.chroma.2013.11.013.
- [392] X. Liu, Y. Wang, H. Cong, Y. Shen, B. Yu, *Journal of Chromatography A* **2021**, 1653, 462313, doi:10.1016/j.chroma.2021.462313.
- [393] T. S. Stevens, M. A. Langhorst, *Analytical Chemistry* **1982**, 54 (6), 950.
- [394] R. W. Slingsby, C. A. Pohl, *Journal of Chromatography A* **1988**, 458, 241, doi:10.1016/s0021-9673(00)90568-5.

- [395] Q. Zhao, X. Miao, J. Yu, Y. Zhu, *Mikrochim Acta* **2019**, 186 (3), 139, doi:10.1007/s00604-019-3243-x.
- [396] X. Yu, X. Lei, Y. Zhu, Q. Zhao, *Microchimica Acta* **2022**, 189 (6), 239, doi:10.1007/s00604-022-05324-3.
- [397] J. Ning, F. Kong, D. Li, Y. Du, *Journal of Chromatography A* **1998**, 793 (1), 193, doi:10.1016/s0021-9673(97)00889-3.
- [398] J. Weiss, D. Jensen, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2003**, 375 (1), 81, doi:10.1007/s00216-002-1646-7.
- [399] T. N. Kasiyanova, A. D. Smolenkov, A. V. Pirogov, O. A. Shpigun, *Journal of Analytical Chemistry* **2008**, 63 (1), 41, doi:10.1134/s1061934808010085.
- [400] Y.-S. Kim, Y.-H. Lee, B. An, S.-A. Choi, J.-H. Park, J.-S. Jurng, S.-H. Lee, J.-W. Choi, *Water, Air, & Soil Pollution* **2012**, 223 (9), 5959, doi:10.1007/s11270-012-1331-1.
- [401] M. Nowak, A. Seubert, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* **2000**, 366 (4), 341, doi:10.1007/s002160050069.
- [402] E. Unsal, B. Elmas, B. Çağlayan, M. Tuncel, S. Patir, A. Tuncel, *Analytical Chemistry* **2006**, 78 (16), 5868, doi:10.1021/ac060506l.
- [403] B. Buszewski, M. Jaćkowska, S. Bocian, P. Kosobucki, B. Gawdzik, *Journal of Separation Science* **2011**, 34 (6), 601, doi:10.1002/jssc.201000805.
- [404] K. Zhang, Y. Zhao, M. Ye, C. Lou, Y. Zhu, *Journal of Chromatography A* **2022**, 1682, 463498, doi:10.1016/j.chroma.2022.463498.
- [405] M. Shamsipur, J. Fasihi, K. Ashtari, *Analytical Chemistry* **2007**, 79 (18), 7116, doi:10.1021/ac070968e.
- [406] S. Ma, X. Zhang, B. Yu, F. Zhou, *NPG Asia Materials* **2019**, 11 (1), doi:10.1038/s41427-019-0121-2.
- [407] C. Yadav, J.-M. Lee, P. Mohanty, X. Li, W.-D. Jang, *Nanoscale* **2023**, 15 (37), 15108, doi:10.1039/d3nr03087c.
- [408] T. Bickel, C. Jeppesen, C. M. Marques, *The European Physical Journal E* **2001**, 4 (1), 33, doi:10.1007/s101890170140.
- [409] F. T. Oyerokun, R. A. Vaia, *Macromolecules* **2012**, 45 (18), 7649, doi:10.1021/ma301218d.
- [410] W. Sun, W. Liu, Z. Wu, H. Chen, *Macromolecular Rapid Communications* **2020**, 41 (8), e1900430, doi:10.1002/marc.201900430.

- [411] M. Henze, D. Mädge, O. Prucker, J. Rühle, *Macromolecules* **2014**, 47 (9), 2929, doi:10.1021/ma402607d.
- [412] T. P. Lin, A. B. Chang, H. Y. Chen, A. L. Liberman-Martin, C. M. Bates, M. J. Voegtle, C. A. Bauer, R. H. Grubbs, *Journal of the American Chemical Society* **2017**, 139 (10), 3896, doi:10.1021/jacs.7b00791.
- [413] D. Li, L. Xu, J. Wang, J. E. Gautrot, *Advanced Healthcare Materials* **2021**, 10 (5), e2000953, doi:10.1002/adhm.202000953.
- [414] T. Winter, X. Su, T. A. Hatton, M. Gallei, *Macromolecular Rapid Communications* **2018**, 39 (22), 1800428, doi:10.1002/marc.201800428.
- [415] S. Wang, Z. Wang, J. Li, L. Li, W. Hu, *Materials Chemistry Frontiers* **2020**, 4 (3), 692, doi:10.1039/c9qm00450e.
- [416] B. S. Sumerlin, A. B. Lowe, P. A. Stroud, P. Zhang, M. W. Urban, C. L. McCormick, *Langmuir* **2003**, 19 (14), 5559, doi:10.1021/la034459t.
- [417] C. I. Biggs, M. Walker, M. I. Gibson, *Biomacromolecules* **2016**, 17 (8), 2626, doi:10.1021/acs.biomac.6b00662.
- [418] M. A. Harvison, P. J. Roth, T. P. Davis, A. B. Lowe, *Australian Journal of Chemistry* **2011**, 64 (8), doi:10.1071/ch11152.
- [419] C. Durand-Gasselino, R. Koerin, J. Rieger, N. Lequeux, N. Sanson, *Journal of Colloid and Interface Science* **2014**, 434, 188, doi:10.1016/j.jcis.2014.07.048.
- [420] S. Liu, G. Han, M. Zhang, B. Xiong, J. Xu, J. Zhu, *Macromolecules* **2023**, 56 (14), 5567, doi:10.1021/acs.macromol.3c00981.
- [421] C. Li, C. Wang, Z. Ji, N. Jiang, W. Lin, D. Li, *European Polymer Journal* **2019**, 113, 404, doi:10.1016/j.eurpolymj.2019.02.009.
- [422] S. Wu, T. Wang, H. Xu, *ACS Macro Letters* **2020**, 9 (9), 1192, doi:10.1021/acsmacrolett.0c00451.
- [423] C. Chen, D. Y. W. Ng, T. Weil, *Materials Chemistry Frontiers* **2019**, 3 (7), 1449, doi:10.1039/c9qm00252a.
- [424] D. Selli, M. Tawfilas, M. Mauri, R. Simonutti, C. Di Valentin, *Chemistry of Materials* **2019**, 31 (18), 7531, doi:10.1021/acs.chemmater.9b02329.
- [425] N. Kyriakou, M.-A. Pizzoccaro-Zilamy, A. Nijmeijer, M. Luiten-Olieman, L. Winnubst, *Microporous and Mesoporous Materials* **2020**, 307, doi:10.1016/j.micromeso.2020.110516.
- [426] K. Ebata, K. Furukawa, N. Matsumoto, *Journal of the American Chemical Society* **1998**, 120 (29), 7367, doi:10.1021/ja980802i.

- [427] S. M. Sirard, R. R. Gupta, T. P. Russell, J. J. Watkins, P. F. Green, K. P. Johnston, *Macromolecules* **2003**, 36 (9), 3365, doi:10.1021/ma025801w.
- [428] I. C. Cabrera, S. Berlioz, A. Fahs, G. Louarn, P. Carriere, *International Journal of Biological Macromolecules* **2020**, 165 (Pt B), 1773, doi:10.1016/j.ijbiomac.2020.10.045.
- [429] S. Minko, M. Müller, M. Motornov, M. Nitschke, K. Grundke, M. Stamm, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, 125 (13), 3896, doi:10.1021/ja0279693.
- [430] Y. Wu, Z. Liu, Y. Liang, X. Pei, F. Zhou, Q. Xue, *Langmuir* **2014**, 30 (22), 6463, doi:10.1021/la500999k.
- [431] L. G. Guex, B. Sacchi, K. F. Peuvot, R. L. Andersson, A. M. Pourrahimi, V. Ström, S. Farris, R. T. Olsson, *Nanoscale* **2017**, 9 (27), 9562, doi:10.1039/c7nr02943h.
- [432] M. Fathy, A. Gomaa, F. A. Taher, M. M. El-Fass, A. E.-H. B. Kashyout, *Journal of Materials Science* **2016**, 51 (12), 5664, doi:10.1007/s10853-016-9869-8.
- [433] O. Prucker, C. A. Naumann, J. Rühle, W. Knoll, C. W. Frank, *Journal of the American Chemical Society* **1999**, 121 (38), 8766, doi:10.1021/ja990962+.
- [434] V.-S. Luc, C.-C. Lin, S.-Y. Wang, H.-P. Lin, B.-R. Li, Y.-N. Chou, C.-C. Chang, *Biomacromolecules* **2023**, 24 (11), 5467, doi:10.1021/acs.biomac.3c00948.
- [435] S. Schölch, J.-L. Schäfer, T. Meckel, T. Brandstetter, M. Biesalski, J. Rühle, *Biomacromolecules* **2021**, 22 (7), 2864, doi:10.1021/acs.biomac.1c00249.
- [436] B. Rånby, W. T. Yang, O. Tretinnikov, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **1999**, 151 (1-4), 301, doi:10.1016/s0168-583x(99)00158-5.
- [437] X. Yang, J. Shi, S. Johnson, B. Swanson, *Langmuir* **1998**, 14 (7), 1505, doi:10.1021/la980001t.
- [438] C. Rüttiger, M. Appold, H. Didzoleit, A. Eils, C. Dietz, R. W. Stark, B. Stühn, M. Gallei, *Macromolecules* **2016**, 49 (9), 3415, doi:10.1021/acs.macromol.6b00577.
- [439] J. H. Maas, M. A. Cohen Stuart, A. B. Sieval, H. Zuilhof, E. J. R. Sudhölter, *Thin Solid Films* **2003**, 426 (1-2), 135, doi:10.1016/s0040-6090(03)00033-6.
- [440] D. Beyer, T. M. Bohanon, W. Knoll, H. Ringsdorf, G. Elender, E. Sackmann, *Langmuir* **1996**, 12 (10), 2514, doi:10.1021/la950459k.
- [441] J. A. Howarter, J. P. Youngblood, *Advanced Materials* **2007**, 19 (22), 3838, doi:10.1002/adma.200700156.
- [442] N. Zydziak, B. Yameen, C. Barner-Kowollik, *Polymer Chemistry* **2013**, 4 (15), 4072, doi:10.1039/c3py00232b.

- [443] S. S. Gupta, K. S. Raja, E. Kaltgrad, E. Strable, M. G. Finn, *Chemical Communications* **2005**(34), 4315, doi:10.1039/b502444g.
- [444] R. B. Grubbs, *Polymer Reviews* **2011**, 51 (2), 104, doi:10.1080/15583724.2011.566405.
- [445] K. Matyjaszewski, *Advanced Materials* **2018**, 30 (23), 1706441, doi:10.1002/adma.201706441.
- [446] K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2012**, 45 (10), 4015, doi:10.1021/ma3001719.
- [447] N. Corrigan, K. Jung, G. Moad, C. J. Hawker, K. Matyjaszewski, C. Boyer, *Progress in Polymer Science* **2020**, 111, doi:10.1016/j.progpolymsci.2020.101311.
- [448] K. Matyjaszewski, J. Xia, *Chemical Reviews* **2001**, 101 (9), 2921, doi:10.1021/cr940534g.
- [449] S. Li, Y. Sun, Q.-H. Shi, *Biochemical Engineering Journal* **2015**, 103, 122, doi:10.1016/j.bej.2015.07.010.
- [450] P. Laurent, G. Souharce, J. Duchet-Rumeau, D. Portinha, A. Charlot, *Soft Matter* **2012**, 8 (3), 715, doi:10.1039/c1sm06362f.
- [451] P. Theamdee, R. Traiphol, B. Rutnakornpituk, U. Wichai, M. Rutnakornpituk, *Journal of Nanoparticle Research* **2011**, 13 (10), 4463, doi:10.1007/s11051-011-0399-7.
- [452] R. Cheng, S. Wang, H. A. Santos, *Biomedical Technology* **2023**, 3, 52, doi:10.1016/j.bmt.2023.01.001.
- [453] K. L. Materna, R. H. Crabtree, G. W. Brudvig, *Chemical Society Reviews* **2017**, 46 (20), 6099, doi:10.1039/c7cs00314e.
- [454] L. Wang, F. Li, M. Yao, T. Qiu, W. Jiang, L.-J. Fan, *Reactive and Functional Polymers* **2014**, 82, 66, doi:10.1016/j.reactfunctpolym.2014.06.002.
- [455] X. Feng, J. Li, Y. Peng, W. Guo, L. Liang, L. Zhu, S. Liu, L. Ren, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2024**, 680, doi:10.1016/j.colsurfa.2023.132710.
- [456] J. Pyun, S. Jia, T. Kowalewski, G. D. Patterson, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2003**, 36 (14), 5094, doi:10.1021/ma034188t.
- [457] K. Ohno, T. Akashi, Y. Huang, Y. Tsujii, *Macromolecules* **2010**, 43 (21), 8805, doi:10.1021/ma1018389.
- [458] K. Matyjaszewski, P. J. Miller, N. Shukla, B. Immaraporn, A. Gelman, B. B. Luokala, T. M. Siclovan, G. Kickelbick, T. Vallant, H. Hoffmann, T. Pakula, *Macromolecules* **1999**, 32 (26), 8716, doi:10.1021/ma991146p.
- [459] F. di Lena, K. Matyjaszewski, *Progress in Polymer Science* **2010**, 35 (8), 959, doi:10.1016/j.progpolymsci.2010.05.001.
- [460] T. Pintauer, K. Matyjaszewski, *Chem Soc Rev* **2008**, 37 (6), 1087, doi:10.1039/b714578k.

- [461] X. Pan, M. A. Tasdelen, J. Laun, T. Junkers, Y. Yagci, K. Matyjaszewski, *Progress in Polymer Science* **2016**, 62, 73, doi:10.1016/j.progpolymsci.2016.06.005.
- [462] K. Matyjaszewski, *European Polymer Journal* **2024**, 211, doi:10.1016/j.eurpolymj.2024.113001.
- [463] K. Matyjaszewski, T. Pintauer, S. Gaynor, *Macromolecules* **2000**, 33 (4), 1476, doi:10.1021/ma9911445.
- [464] J. J. Keating Iv, A. Lee, G. Belfort, *Macromolecules* **2017**, 50 (20), 7930, doi:10.1021/acs.macromol.7b01572.
- [465] Q. Lou, D. A. Shipp, *Chemphyschem* **2012**, 13 (14), 3257, doi:10.1002/cphc.201200166.
- [466] G. Bayramoglu, M. Yakup Arica, *Bioprocess and Biosystems Engineering* **2014**, 37 (2), 205, doi:10.1007/s00449-013-0987-2.
- [467] D. J. Keddie, *Chem Soc Rev* **2014**, 43 (2), 496, doi:10.1039/c3cs60290g.
- [468] M. Semsarilar, S. Perrier, *Nature Chemistry* **2010**, 2 (10), 811, doi:10.1038/nchem.853.
- [469] R. Rotzoll, P. Vana, *Australian Journal of Chemistry* **2009**, 62 (11), doi:10.1071/ch09189.
- [470] B. Ebeling, F. Ehlers, P. Vana, *Nachrichten aus der Chemie* **2014**, 62 (1), 24, doi:doi:10.1515/nachrchem.2014.62.1.24.
- [471] E. Block, *Journal of Sulfur Chemistry* **2012**, 34 (1-2), 158, doi:10.1080/17415993.2012.717294.
- [472] A. Postma, T. P. Davis, G. Moad, O. 39, M. Shea, *Macromolecules* **2005**, 38 (13), 5371.
- [473] Y. Zhuang, Y. Su, Y. Peng, D. Wang, H. Deng, X. Xi, X. Zhu, Y. Lu, *Biomacromolecules* **2014**, 15 (4), 1408, doi:10.1021/bm500018s.
- [474] G. Moad, E. Rizzardo, "*RAFT Polymerization: Methods, Synthesis, and Applications*", John Wiley & Sons, 2021.
- [475] J. Nicolas, Y. Guillaneuf, C. Lefay, D. Bertin, D. Gigmes, B. Charleux, *Progress in Polymer Science* **2013**, 38 (1), 63, doi:10.1016/j.progpolymsci.2012.06.002.
- [476] W. Schlenk, J. Appenrodt, A. Michael, A. Thal, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1914**, 47 (1), 473, doi:10.1002/cber.19140470177.
- [477] K. Ziegler, L. Jakob, H. Wollthan, A. Wenz, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1934**, 511 (1), 64, doi:10.1002/jlac.19345110105.
- [478] M. Szwarc, *Nature* **1956**, 178 (4543), 1168, doi:10.1038/1781168a0.
- [479] H. Frey, T. Ishizone, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2017**, 218 (12), 1700217, doi:10.1002/macp.201700217.
- [480] N. Hadjichristidis, M. Pitsikalis, S. Pispas, H. Iatrou, *Chemical Reviews* **2001**, 101 (12), 3747, doi:10.1021/cr9901337.

- [481] C. Geacintov, J. Smid, M. Szwarc, *Journal of the American Chemical Society* **1962**, 84 (13), 2508, doi:10.1021/ja00872a012.
- [482] O. W. Webster, *Science* **1991**, 251 (4996), 887, doi:10.1126/science.251.4996.887.
- [483] S. Bywater, *Progress in Polymer Science* **1994**, 19 (2), 287, doi:10.1016/0079-6700(94)90008-6.
- [484] A. Arest-Yakubovich, G.I. Litvesenko, *Progress in Polymer Science* **1996**, 21 (2), 335, doi:10.1016/0079-6700(95)00023-2.
- [485] H. Hsieh, R. P. Quirk, "Anionic polymerization: principles and practical applications", CRC Press, **1996**.
- [486] M. Szwarc, M. Van Beylen, "Ionic polymerization and living polymers", Springer Science & Business Media, **2012**.
- [487] S. Seiffert, C. Kummerlöwe, N. Vennemann, "Lechner, Gehrke, Nordmeier-Makromolekulare Chemie: Ein Lehrbuch für Chemiker, Physiker, Materialwissenschaftler und Verfahrenstechniker", Springer, **2020**.
- [488] M. Szwarc, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* **1964**, 279 (1377), 260.
- [489] K. Matyjaszewski, A. H. E. Müller, "Controlled and Living Polymerizations: From Mechanisms to Applications", Wiley, **2009**.
- [490] A. Hirao, H. Kato, K. Yamaguchi, S. Nakahama, *Macromolecules* **1986**, 19 (5), 1294, doi:10.1021/ma00159a002.
- [491] D. Baskaran, A. H. Müller, S. Sivaram, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2000**, 201 (14), 1901.
- [492] J.-I. Oku, M. Takahashi, Y. Itoh, K. Shiraishi, M. Takaki, *Polymer Journal* **1994**, 26 (1), 79, doi:10.1295/polymj.26.79.
- [493] S. K. Varshney, R. Jerome, P. Bayard, C. Jacobs, R. Fayt, P. Teyssie, *Macromolecules* **1992**, 25 (18), 4457.
- [494] D. Baskaran, A. Muller, *Progress in Polymer Science* **2007**, 32 (2), 173, doi:10.1016/j.progpolymsci.2007.01.003.
- [495] R. M. Fuoss, *Journal of the American Chemical Society* **1958**, 80 (19), 5059, doi:10.1021/ja01552a016.
- [496] H. Sadek, R. M. Fuoss, *Journal of the American Chemical Society* **1954**, 76 (23), 5905.
- [497] S. Winstein, E. Clippinger, A. Fainberg, G. Robinson, *Journal of the American chemical society* **1954**, 76 (9), 2597.

- [498] T. E. H. Esch, J. Smid, *Journal of the American Chemical Society* **1966**, 88 (2), 307, doi:10.1021/ja00954a024.
- [499] T. E. Hogen-Esch, J. Smid, *Journal of the American Chemical Society* **1965**, 87 (3), 669, doi:10.1021/ja01081a059.
- [500] J. E. L. Roovers, S. Bywater, *Transactions of the Faraday Society* **1966**, 62, 701, doi:10.1039/tf9666200701.
- [501] K. Fumino, P. Stange, V. Fossog, R. Hempelmann, R. Ludwig, *Angewandte Chemie* **2013**, 125 (47), 12667, doi:10.1002/ange.201303944.
- [502] R. D. Barent, M. Wagner, H. Frey, *Polymer Chemistry* **2022**, 13 (38), 5478, doi:10.1039/d2py00999d.
- [503] W. Fowells, C. Schuerch, F. A. Bovey, F. P. Hood, *Journal of the American Chemical Society* **1967**, 89 (6), 1396, doi:10.1021/ja00982a022.
- [504] D. L. Glusker, R. A. Galluccio, R. A. Evans, *Journal of the American Chemical Society* **1964**, 86 (2), 187, doi:10.1021/ja01056a017.
- [505] A. H. E. Müller, H. Höcker, G. V. Schulz, *Macromolecules* **1977**, 10 (5), 1086, doi:10.1021/ma60059a037.
- [506] J. Clayden, "*Organolithiums: Selectivity for Synthesis*", Elsevier Science, 2002.
- [507] R. B. Bates, L. M. Kroposki, D. E. Potter, *The Journal of Organic Chemistry* **1972**, 37 (4), 560, doi:10.1021/jo00969a007.
- [508] N. Ekizoglou, N. Hadjichristidis, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2002**, 40 (13), 2166, doi:10.1002/pola.10288.
- [509] P. Stanetty, H. Koller, M. Mihovilovic, *The Journal of Organic Chemistry* **1992**, 57 (25), 6833, doi:10.1021/jo00051a030.
- [510] J. Herzberger, K. Niederer, H. Pohlitz, J. Seiwert, M. Worm, F. R. Wurm, H. Frey, *Chemical Reviews* **2016**, 116 (4), 2170, doi:10.1021/acs.chemrev.5b00441.
- [511] P. Stanetty, M. D. Mihovilovic, *The Journal of Organic Chemistry* **1997**, 62 (5), 1514, doi:10.1021/jo961701a.
- [512] N. Tsubokawa, A. Funaki, Y. Hada, Y. Sone, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* **1982**, 20 (12), 3297, doi:10.1002/pol.1982.170201204.
- [513] D. Braun, A. Kamprath, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* **1984**, 120 (1), 1, doi:10.1002/apmc.1984.051200101.

- [514] M. L. C. M. Oosterling, A. Sein, A. J. Schouten, *Polymer* **1992**, 33 (20), 4394, doi:10.1016/0032-3861(92)90286-6.
- [515] E. Schomaker, A. Zwarteveen, G. Challa, M. Capka, *Polymer communications* **1988**, 29 (6), 158.
- [516] R. Jordan, A. Ulman, J. F. Kang, M. H. Rafailovich, J. Sokolov, *Journal of the American Chemical Society* **1999**, 121 (5), 1016, doi:10.1021/ja981348l.
- [517] X. Fan, Q. Zhou, C. Xia, W. Cristofoli, J. Mays, R. Advincula, *Langmuir* **2002**, 18 (11), 4511, doi:10.1021/la025556+.
- [518] Q. Zhou, X. Fan, C. Xia, J. Mays, R. Advincula, *Chemistry of Materials* **2001**, 13 (8), 2465, doi:10.1021/cm0101780.
- [519] Q. Zhou, S. Wang, X. Fan, R. Advincula, J. Mays, *Langmuir* **2002**, 18 (8), 3324, doi:10.1021/la015670c.
- [520] R. Advincula, Q. Zhou, M. Park, S. Wang, J. Mays, G. Sakellariou, S. Pispas, N. Hadjichristidis, *Langmuir* **2002**, 18 (22), 8672, doi:10.1021/la025962t.
- [521] R. P. Quirk, R. T. Mathers, *Polymer Bulletin* **2001**, 45 (6), 471, doi:10.1007/s002890170100.
- [522] R. P. Quirk, R. T. Mathers, T. Cregger, M. D. Foster, *Macromolecules* **2002**, 35 (27), 9964, doi:10.1021/ma011536n.
- [523] G. Sakellariou, M. Park, R. Advincula, J. W. Mays, N. Hadjichristidis, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2006**, 44 (2), 769, doi:10.1002/pola.21195.
- [524] N. Rubio, H. Au, H. S. Leese, S. Hu, A. J. Clancy, M. S. P. Shaffer, *Macromolecules* **2017**, 50 (18), 7070, doi:10.1021/acs.macromol.7b01047.
- [525] M. Sato, T. Kato, T. Ohishi, R. Ishige, N. Ohta, K. L. White, T. Hirai, A. Takahara, *Macromolecules* **2016**, 49 (6), 2071, doi:10.1021/acs.macromol.5b02773.
- [526] C. J. Kim, K. Sondergeld, M. Mazurowski, M. Gallei, M. Rehahn, T. Spehr, H. Frielinghaus, B. Stühn, *Colloid and Polymer Science* **2013**, 291 (9), 2087, doi:10.1007/s00396-013-2923-z.
- [527] M. Joubert, C. Delaite, E. Bourgeat Lami, P. Dumas, *New Journal of Chemistry* **2005**, 29 (12), 1601, doi:10.1039/b508649c.
- [528] B. Radhakrishnan, R. Ranjan, W. J. Brittain, *Soft Matter* **2006**, 2 (5), 386, doi:10.1039/b516508c.
- [529] R. Joso, S. Reinicke, A. Walther, H. Schmalz, A. H. E. Müller, L. Barner, *Macromolecular Rapid Communications* **2009**, 30 (12), 1009, doi:10.1002/marc.200900031.
- [530] S. Boileau, N. Illy, *Progress in Polymer Science* **2011**, 36 (9), 1132, doi:10.1016/j.progpolymsci.2011.05.005.

- [531] M. Gallei, J. Li, J. Elbert, M. Mazurowski, A. Schönberger, C. Schmidt, B. Stühn, M. Rehahn, *Polymers* **2013**, 5 (1), 284, doi:10.3390/polym5010284.
- [532] J. Elbert, H. Didzoleit, C. Fasel, E. Ionescu, R. Riedel, B. Stühn, M. Gallei, *Macromolecular Rapid Communications* **2015**, 36 (7), 597, doi:10.1002/marc.201400581.
- [533] D. Schmitt, S. M. Abdel-Hafez, M. Tummeley, V. Schünemann, M. Schneider, V. Presser, M. Gallei, *Macromolecules* **2023**, 56 (17), 7086, doi:10.1021/acs.macromol.3c01257.
- [534] D. Schmitt, O. Janka, R. Leiner, G. Kickelbick, M. Gallei, *Materials Advances* **2024**, 5 (7), 3037, doi:10.1039/d3ma01131c.
- [535] D. Schmitt, A. Schiesser, M. Gallei, *ACS Applied Polymer Materials* **2024**, 6 (5), 2993, doi:10.1021/acsapm.4c00060.
- [536] D. Schmitt, M. Gallei, *Desalination* **2024**, 583, 117674, doi:10.1016/j.desal.2024.117674.
- [537] P. Baldaguez Medina, V. Ardila Contreras, F. Hartmann, D. Schmitt, A. Klimek, J. Elbert, M. Gallei, X. Su, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2023**, 15 (18), 22112, doi:10.1021/acsami.3c01670.
- [538] H. Hübner, R. Candeago, D. Schmitt, A. Schießer, B. Xiong, M. Gallei, X. Su, *Polymer* **2022**, 244, doi:10.1016/j.polymer.2022.124656.

## 8.4 Literaturverzeichnis der aus der Literatur mit Genehmigung entnommenen Abbildungen

- [87] V. Mazzini, V. S. J. Craig, Specific-ion effects in non-aqueous systems, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2016**, *23*, 82-93, doi:10.1016/j.cocis.2016.06.009.
- [88] V. Mazzini, V. S. J. Craig, Corrigendum to "Specific-ion Effects in Non-Aqueous Systems" [Curr Opin Colloid Interface Sci 23 (June 2016) 82–93], *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2018**, *38*, 214-222, doi:10.1016/j.cocis.2018.11.001.
- [135] Y. Xu, D. Chen, A Novel Self-Healing Polyurethane Based on Disulfide Bonds, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2016**, *217* (10), 1191-1196, doi:10.1002/macp.201600011
- [183] R. Chen, J. Feng, J. Jeon, T. Sheehan, C. Rüttiger, M. Gallei, D. Shukla, X. Su, Structure and Potential-Dependent Selectivity in Redox-Metallopolymers: Electrochemically Mediated Multicomponent Metal Separations, *Advanced Functional Materials* **2021**, *31* (15), 2009307, doi:10.1002/adfm.202009307.
- [194] W. Finckh, B. Z. Tang, D. A. Foucher, D. B. Zamble, R. Ziembinski, A. Lough, I. Manners, The polymerization behavior of [1]- and [2]ferrocenophanes containing silicon atoms in the bridge: comparison of the molecular structure of the strained, polymerizable cyclic ferrocenylsilane  $\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_4)_2(\text{SiMe}_2)$  with that of the cyclic ferrocenyldisilane  $\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_4)_2(\text{SiMe}_2)_2$ , *Organometallics* **1993**, *12* (3), 823-829, doi:10.1021/om00027a035.
- [203] D. P. Puzzo, A. C. Arsenault, I. Manners, G. A. Ozin, Electroactive Inverse Opal: A Single Material for All Colors, *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48* (5), 943-947, doi:10.1002/anie.200804391.
- [206] D. A. Rider, J. I. L. Chen, J.-C. Eloi, A. C. Arsenault, T. P. Russell, G. A. Ozin, I. Manners, Controlling the Morphologies of Organometallic Block Copolymers in the 3-Dimensional Spatial Confinement of Colloidal and Inverse Colloidal Crystals, *Macromolecules* **2008**, *41* (6), 2250-2259, doi:10.1021/ma7020248.
- [217] K. Kulbaba, A. Cheng, A. Bartole, S. Greenberg, R. Resendes, N. Coombs, A. Safa-Sefat, J. E. Greedan, H. D. H. Stöver, G. A. Ozin, I. Manners, Polyferrocenylsilane Microspheres: Synthesis, Mechanism of Formation, Size and Charge Tunability, Electrostatic Self-Assembly, and Pyrolysis to Spherical Magnetic Ceramic Particles, *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124* (42), 12522-12534, doi:10.1021/ja0202053.

- [240] M. Mazurowski, M. Gallei, J. Y. Li, H. Didzoleit, B. Stuhn, M. Rehahn, Redox-Responsive Polymer Brushes Grafted from Polystyrene Nanoparticles by Means of Surface Initiated Atom Transfer Radical Polymerization, *Macromolecules* **2012**, *45* (22), 8970-8981, doi:10.1021/ma3020195.
- [252] R. H. Staff, M. Gallei, M. Mazurowski, M. Rehahn, R. Berger, K. Landfester, D. Crespy, Patchy Nanocapsules of Poly(vinylferrocene)-Based Block Copolymers for Redox-Responsive Release, *ACS Nano* **2012**, *6* (10), 9042-9049, doi:10.1021/nn3031589.
- [260] D. Scheid, G. Cherkashinin, E. Ionescu, M. Gallei, Single-Source Magnetic Nanorattles By Using Convenient Emulsion Polymerization Protocols, *Langmuir* **2014**, *30* (5), 1204-1209, doi:10.1021/la404285c.
- [264] X. Su, H. J. Kulik, T. F. Jamison, T. A. Hatton, Anion-Selective Redox Electrodes: Electrochemically Mediated Separation with Heterogeneous Organometallic Interfaces, *Advanced Functional Materials* **2016**, *26* (20), 3394-3404, doi:10.1002/adfm.201600079.
- [275] X. Su, K.-J. Tan, J. Elbert, C. Rüttiger, M. Gallei, T. F. Jamison, T. A. Hatton, Asymmetric Faradaic systems for selective electrochemical separations, *Energy & Environmental Science* **2017**, *10* (5), 1272-1283, doi:10.1039/c7ee00066a.
- [276] X. Mao, G. C. Rutledge, T. A. Hatton, Polyvinylferrocene for Noncovalent Dispersion and Redox-Controlled Precipitation of Carbon Nanotubes in Nonaqueous Media, *Langmuir* **2013**, *29* (31), 9626-9634, doi:10.1021/la401440w.
- [282] J. Elbert, F. Krohm, C. Rüttiger, S. Kienle, H. Didzoleit, B. N. Balzer, T. Hugel, B. Stühn, M. Gallei, A. Brunsen, Polymer-Modified Mesoporous Silica Thin Films for Redox-Mediated Selective Membrane Gating, *Advanced Functional Materials* **2014**, *24* (11), 1591-1601, doi:10.1002/adfm.201302304.
- [286] L. Gan, J. Song, S. Guo, D. Jańczewski, C. A. Nijhuis, Side chain effects in the packing structure and stiffness of redox-responsive ferrocene-containing polymer brushes, *European Polymer Journal* **2016**, *83*, 517-528, doi:10.1016/j.eurpolymj.2016.05.017.
- [338] M. Menzel, W. L. Chen, K. Simancas, H. Xu, O. Prucker, C. K. Ober, J. Rühle, Entropic death of nonpatterned and nanopatterned polyelectrolyte brushes, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2019**, *57* (12), 1283-1295, doi:10.1002/pola.29384.
- [343] M. Ezzat, C.-J. Huang, Zwitterionic polymer brush coatings with excellent anti-fog and anti-frost properties, *RSC Advances* **2016**, *6* (66), 61695-61702, doi:10.1039/c6ra12399f.
- [352] K. Nagase, M. Watanabe, F. Zen, H. Kanazawa, Temperature-responsive mixed-mode column containing temperature-responsive polymer-modified beads and anionic polymer-modified beads, *Analytica Chimica Acta* **2019**, *1079*, 220-229, doi:10.1016/j.aca.2019.06.010.

- [354] K. Nagase, J. Kobayashi, A. Kikuchi, Y. Akiyama, H. Kanazawa, T. Okano, High Stability of Thermoresponsive Polymer-Brush-Grafted Silica Beads as Chromatography Matrices, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2012**, 4 (4), 1998-2008, doi:10.1021/am201832b.
- [481] C. Geacintov, J. Smid, M. Szwarc, Kinetics of Anionic Polymerization of Styrene in Tetrahydrofuran, *Journal of the American Chemical Society* **1962**, 84 (13), 2508-2514, doi:10.1021/ja00872a012.
- [529] R. Joso, S. Reinicke, A. Walther, H. Schmalz, A. H. E. Müller, L. Barner, Facile Access to Hydroxy-Functional Core-Shell Microspheres via Grafting of Ethylene Oxide by Anionic Ring-Opening Polymerization, *Macromolecular Rapid Communications* **2009**, 30 (12), 1009-1014, doi:10.1002/marc.200900031.
- [532] J. Elbert, H. Didzoleit, C. Fasel, E. Ionescu, R. Riedel, B. Stühn, M. Gallei, Surface-Initiated Anionic Polymerization of [1]Silaferrocenophanes for the Preparation of Colloidal Pre ceramic Materials, *Macromolecular Rapid Communications* **2015**, 36 (7), 597-603, doi:10.1002/marc.201400581.

## 9 Erklärungen

### 9.1 Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet. Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form in einem Verfahren zur Erlangung eines akademischen Grades vorgelegt.

Ich erkläre darüber hinaus mit meiner Unterschrift, dass ich

- keine im Merkblatt "Hinweise zur Vermeidung von Plagiaten" der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät beschriebene Form des Plagiats begangen habe,
- alle Methoden, Daten und Arbeitsabläufe wahrheitsgetreu dokumentiert habe und
- keine Daten manipuliert habe

\_\_\_\_\_  
Ort und Datum

\_\_\_\_\_  
Deborah Schmitt

## 9.2 Übereinstimmungserklärung nach § 8 (1) Nr. 6 der Promotionsordnung

Hiermit versichere ich, dass die eingereichte gedruckte Version der Dissertation mit der elektronischen Fassung bei Abgabe übereinstimmt.

\_\_\_\_\_  
Ort und Datum

\_\_\_\_\_  
Deborah Schmitt