



Herstellung und Funktionalisierung poröser Polymere mit Metallopolymeren zur reversiblen Adsorption von perfluorierten Alkylsubstanzen

Dissertation

Zur Erlangung des

Doktors der Naturwissenschaften

Der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät

Der Universität des Saarlandes

Vorgelegt von

Till Rittner, M. Sc.

Saarbrücken, 2025

Tag des Kolloquiums:	25.08.2025
Dekan:	Prof. Dr.-Ing. Dirk Bähre
Berichterstatter:	Prof. Dr.-Ing Markus Gallei Priv. -Doz. Dr. André Schäfer
Vorsitz:	Prof. Dr. Johann Jauch
Akademischer Mitarbeiter:	Priv.-Doz. Dr. Oliver Janka

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom 01.05.2022 bis 31.04.2025 am Lehrstuhl für Polymerchemie im Arbeitskreis von Herr Prof Dr.-Ing. Markus Gallei an der Universität des Saarlandes angefertigt.

Teile dieser Arbeit sind bereits veröffentlicht:

Wissenschaftliche Veröffentlichungen als Erstautor:

T. Rittner, J. Kim, A. Haben, R. Kautenburger, O. Janka, J. Kim, M. Gallei. *One-pot Functionalization for the Preparation of Cobaltocene-Modified Redox-Responsive Porous Microparticles*, *Chemistry A European Journal* **2024**, 30, e202402338, DOI: 10.1002/chem.202402338.

T. Rittner, K. Ghulam, M. Koch, M. Gallei, *Amine-containing block copolymers for efficient catalyst-free hydroamination and preparation of functional metallopolymer*, *Polymer Chemistry* **2024**, 15, 3519, DOI: 10.1039/d4py00780h.

T. Rittner, S. Pusse, B. Boßmann, K. Staudt, A. Haben, R. Kautenburger, H. P. Beck, M. Gallei, *Metallopolymer-based block copolymers for perfluorinated substances (PFAS) and ion removal*, *Journal of Materials Chemistry C* **2024**, 12, 19116, DOI: 10.1039/d4tc03546a.

T. Rittner, K. Staudt, B. Boßmann, R. Kautenburger, J. G. A. Ruthes, C. M. V. Kay, V. Presser, M. Gallei, *Polyelectrolyte Metallopolymer Particles for Efficient PFAS Capture and Release*, *Desalination* **2025**, 613, 119018, DOI: 10.1016/j.desal.2025.119018.

Wissenschaftliche Veröffentlichung aus Kooperationen:

A. Feuerstein, B. Boßmann, T. Rittner, R. Leiner, O. Janka, M. Gallei, A. Schäfer, *Polycobaltoceniumylmethylene - A Water-Soluble Polyelectrolyte Prepared by Ring-Opening Transmetalation Polymerization*, *ACS Macro Letters* **2023**, 12, 1019, DOI: 10.1021/acsmacrolett.3c00336.

A. Feuerstein, T. Rittner, B. Boßmann, E. C. J. Gießelmann, J. Schu, B. Morgenstern, M. Gallei, A. Schäfer, *Synthesis and Properties of Symmetrical and Asymmetrical Polyferrocenylmethylenes*. *Chemistry A European Journal* **2024**, 30, e202404283, DOI: 10.1002/chem.202404283.

Danksagung

Zuallererst möchte ich ausdrücklich meinem Doktorvater, *Prof. Dr.-Ing. Markus Gallei*, danken, der mich initial für die Polymerchemie begeistert und den Rahmen für diese Promotion mit der herausfordernden und aktuellen Thematik ermöglicht hat. Danke für die bedingungslose Unterstützung und die Freiheit, meine Ideen entfalten zu können.

Mein weiterer Dank gilt der Arbeitsgruppe von Prof. Gallei für die gute Zusammenarbeit und Atmosphäre. Danke an die Darmstädter Fraktion für den mannigfaltigen wissenschaftlichen Input und die gesellige Zeit während meines Praktikums und der Masterarbeit. Danke, *Martin, Hanna, Lea* und *Flo*.

Insbesondere möchte ich mich bei *Frank Hartmann* bedanken, der mich im Rahmen meiner Masterarbeit maßgeblich unterstützt und mir die faszinierende Welt der anionischen Polymerisation eröffnet hat. Danke für dein unerschöpfliches Wissen, deinen guten Rat, deine Geduld und vor allem deine gute Freundschaft.

Mein nächster Dank gilt der Saarland Fraktion der Arbeitsgruppe. Danke für die gute Integration in euer wunderschönes Bundesländchen, die gute Zeit und das ein oder andere Kaltgetränk, das man in der Zeit eingeholt hat. Danke für die gute wissenschaftliche Teamarbeit und Kooperation.

Danke an *Sebastian Pusse* für die starke Zusammenarbeit, die gemeinsam veranstalteten Abende und den fruchtbollen Austausch im Bereich der Membranen. Danke an *Kinza Jasmin Ghulam* für deine coole Art und unsere gute Kooperation. Danke an *Sebastian Heinz* für deine Bereitschaft, bei jedem Schabernack mitzumachen. Danke an *Regina Leiner* für deine bedingungslose Hilfe. I also have to thank our international members for the good time and the opportunity to improve my English. I especially would like to thank my friend *Jian Zhou* for the interesting discussions.

Ausdrücklich möchte ich bei *Blandine Boßmann* für die gute Ausbildung in der Polymeranalytik und die gute Zusammenarbeit im Rahmen meiner Forschung bedanken. Danke für deine Geduld und für dein allgemeines Interesse an meiner Thematik.

Danke an meinen Laborgenossen und Freund *Devid*. Ohne dich wäre die Zeit nur halb so schnell vergangen. Danke für dein unerschöpfliches Wissen, deinen inspirierenden Pragmatismus und unsere geteilte Liebe zu großen Ansätzen. Danke für die gute Musik, die schöne Zeit und fürs Traktorfahren.

Des Weiteren möchte ich meinen Praktikanten und HiWis *Tim, Heinzer, Carl* und *Lennart* danken, die meine Arbeit maßgeblich unterstützt haben. Mein Dank gilt *Aylin Feuerstein* und der Arbeitsgruppe von *PD Dr. André Schäfer* für die spannende und ergiebige Kooperation im Bereich der Metallocenpolymere. Danke an die *Metrohm AG (Schweiz)* für das Ermöglichen meiner Promotion und die gute Zusammenarbeit. Vielen Dank an die Fünfte-Stock-Gang für die schönen Abende.

Ich möchte meiner Familie danken, die mich immer unterstützt und mir das Studieren und die Promotion ermöglicht haben. Final danke ich dir, *Michelle*, für deine Geduld und Unterstützung.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Stand der Forschung und theoretische Grundlagen	5
2.1	Perfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS)	5
2.1.1	Struktur und Aufbau von PFAS	6
2.1.2	Anwendungsbereiche von PFAS	8
2.1.3	Umweltverschmutzung und Auswirkungen von PFAS	10
2.1.4	Aktuelle Methoden zur Entfernung von PFAS	13
2.2	Synthese und Eigenschaften smarter Membranen	17
2.2.1	Aufbau und Typen von Membranen	17
2.2.2	Smarte Membranen	20
2.2.3	Von der Blockcopolymer Selbstanordnung zum SNIPS Prozess	23
2.2.4	Blockcopolymer Synthese mittels anionischer Polymerisation	26
2.3	Metallhaltige Polymere und Metallocene	30
2.3.1	Metallopolymere	30
2.3.2	Metallocene und Cobaltocenium	32
2.3.3	Cobaltocenium-Polymere	37
2.3.4	Anwendungsbereiche von Cobaltocenium-Polymeren	40
2.4	Herstellung von Adsorptionsmaterialien auf Basis poröser Partikel	43
2.4.1	Synthese von Polystyrol-Divinylbenzol-Partikeln (PSDVB)	43
2.4.2	Oberflächenadressierung von Polystyrolpartikeln	46
2.4.3	Anwendung von Polystyrolpartikeln	48
3	Aufgabenstellung	52
4	Kumulativer Teil	53
4.1	Aminhaltige Blockcopolymere für eine effiziente, katalysatorfreie Hydroaminierung zur Herstellung von funktionellen Metallopolymeren	53
4.2	Blockcopolymere auf Metallopolymerbasis zur Entfernung von perfluorierten Substanzen (PFAS) und Ionen	65

4.3 Eintopf-Funktionalisierung zur Herstellung von Cobaltocen-modifizierten, redox-adressierbaren und porösen Mikropartikeln.....	82
4.4 Polyelektrolyt-Metallopolymer-Partikel für die effiziente Bindung und Freisetzung von PFAS.	97
4.5 Polycobaltoceniumylmethylen - ein wasserlösliches Polyelektrolyt, hergestellt durch ringöffnende Transmetallierungspolymerisation	116
4.6 Synthese und Eigenschaften von symmetrischen und asymmetrischen Polyferrocenylmethylenen.....	123
5 Zusammenfassung und Ausblick.....	131
6 Abbildungsverzeichnis.....	I
7 Literaturverzeichnis	III

Zusammenfassung / Abstract

Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS) stehen aufgrund ihrer Persistenz und Toxizität zunehmend im Fokus der Trinkwasseraufbereitung. Sie sind biologisch nicht abbaubar und reichern sich in Umwelt und Wasser an. Konventionelle Adsorptionsmaterialien sind nur schwer regenerierbar und erfordern energieintensive Entsorgung. In dieser Arbeit wurden neuartige, wiederverwendbare Adsorptionsmaterialien auf Basis von Cobaltocenium entwickelt und untersucht. Cobaltocenium, ein permanentes aromatisches Kation, besitzt eine hohe Affinität zu PFAS.

Im ersten Teil der Arbeit wurden Cobaltocenium-haltige Blockcopolymere synthetisiert und in anisotropen Membranen verarbeitet. Rückhaltungsexperimente zeigten eine hohe Effizienz bei der Entfernung von PFAS und Schwermetallen. Im zweiten Teil wurde Cobaltocenium auf poröse Polystyrol-Divinylbenzol-Partikel immobilisiert. Die Materialien wurden hinsichtlich Adsorption und Desorption im Gleichgewicht und im Fluss getestet. Dabei zeigten sich eine deutlich erhöhte Adsorptionskapazität und sehr gute Regenerierbarkeit im Vergleich zum Basismaterial. Die Ergebnisse bestätigen das Potential von Cobaltocenium-basierten Materialien für eine nachhaltige und effiziente PFAS-Entfernung in der Trinkwasseraufbereitung.

In recent years, perfluorinated alkyl substances (PFAS) have become a key concern in drinking water quality monitoring due to their persistence and environmental accumulation. These synthetic compounds are resistant to biological degradation and are increasingly found in drinking water. While current treatment methods exist, the required disposal of single-use materials is energy- and resource-intensive. Modern materials with high adsorption capacity and reusability through controlled PFAS release could offer a solution. Metallocene-based materials, particularly cobaltocenium—a stable aromatic cation—show strong affinity for surfactant-like PFAS and are promising candidates.

This work investigated the covalent modification of porous architectures with cobaltocenium for PFAS adsorption. Anisotropic membranes and porous polystyrene-divinylbenzene particles were selected to ensure continuous adsorption. In the first part, cobaltocenium-containing block copolymers were synthesized and processed into membranes. Retention experiments confirmed high PFAS binding efficiency and applicability in heavy metal removal. The second part focused on maximizing adsorption and regeneration by anchoring cobaltocenium onto porous particles and testing PFAS uptake and release under static and flow conditions. Varying matrix parameters revealed key insights into adsorption mechanisms, high capacity, and excellent reusability. The results demonstrate the strong potential of cobaltocenium-based materials for sustainable PFAS removal in water treatment.

Abkürzungsverzeichnis:

Abkürzung	Bedeutung
$[I]$	Initiatorkonzentration
$[M]_0$	Monomerkonzentration zum Zeitpunkt $t = 0$
$[M]_t$	Monomerkonzentration zum Zeitpunkt t
$^1\text{H-NMR}$	Protonen Kernspinresonanzspektroskopie (Engl. <i>proton nuclear magnetic resonance</i>)
Å	Ångström
AE	Anionentauscherharze (Engl. <i>anion exchangers</i>)
APTES	3-Aminopropyl Trimethoxysiloxan
ATR-IR	Abgeschwächte Totalreflektions-und Infrarotspektroskopie (Engl. <i>attenuated total reflection infrared spectroscopy</i>)
ATRP	Radikalische Atomtransferpolymerisation (Engl. <i>atom-transfer radical polymerisation</i>)
BCP	Blockcopolymer
BET	Brunauer-Emmett-Teller
CA	Celluloseacetat (Engl. <i>cellulose acetate</i>)
Cc	Cobaltocen
Cc^+	Cobaltocenium
CF_4	Tetrafluorkohlenstoff
CN	Cellulosenitrat (Engl. <i>cellulose nitrate</i>)
Cp	Cyclopentadienyl-Ligand
CV	Cyclovoltammetrie (Engl. <i>cyclic voltammetry</i>)
DMF	Dimethylformamid
DPE	1,1-Diphenylethen
DPHLi	1,1-Diphenylhexyllithium

DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie (Engl. <i>differential scanning calorimetry</i>)
Đ	Polydispersität
EDS	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EPS	Expandiertes Polystyrol
f	Volumenanteil
Fc	Ferrocen
Fc ⁺	Ferrocenium
GAC	Granulare Aktivkohle (Engl. <i>granular activated carbon</i>)
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
HEMA	2-Hydroxyethyl Methacrylat
IC	Ionenchromatographie
ICPMS	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (Engl. <i>inductively coupled plasma mass spectrometry</i>)
kDA	Kilo Dalten
KHF ₂	Kaliumhydrogendifluorid, Frémys Salz
k_w	Geschwindigkeitskonstante des Wachstums
LAP	Lebende anionische Polymerisation
LCAO	Linearkombination von Atomorbitalen (Engl. <i>linear combination of atomic orbitals</i>)
LCMS	Flüssigkeitschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung (Engl. <i>liquid-chromatography coupled mass spectrometry</i>)
LCST	Untere kritische Lösungstemperatur (Engl. <i>lower critical solubility temperature</i>)
LSCM	Laser-Scanning-Konfokalmikroskopie (Engl. <i>laser scanning confocal microscopy</i>)
MALDI-TOF	Matrix-Assistierte Laser-Desorptions-Ionisierung mit Flugzeitanalyse zur Massenspektrometrie (Engl. <i>matrix assisted laser desorption ionization time-of-flight mass spectrometry</i>)

MF	Mikrofiltration
MMA	Methylmethacrylat
M_n	Zahlenmittel der Molmasse
MO	Molekülorbital
mol	Mol
M_w	Gewichtsmittlere Molmasse
n	Anzahl an Wiederholungseinheiten
NF	Nanofiltration
NIPS	Nichtlösungsmittel induzierte Phasenseparation (Engl. <i>non-solvent induced phase separation</i>)
P4VP	Poly(4-Vinylpyridin)
PAA	Poly(acrylsäure) (Engl. <i>Poly(acrylic acid)</i>)
PAN	Poly(acrylnitril)
PCMCI	Poly(cobaltoceniumylmethylenchlorid)
PDMS	Poly(dimethylsiloxan)
PEI	Poly(ethylenimin)
PES	Poly(ethersulfon)
PF	Partikelfiltration
PF_6^-	Hexafluorophosphat
PFAS	Perfluorierte Alkylsubstanzen
PFM	Poly(ferrocenylmethylen)
PFOA	Perfluorooctansäure (Engl. <i>perfluorooctanoic acid</i>)
PFOS	Perfluorooctansulfonsäure (Engl. <i>perfluorooctanoic sulphate</i>)
pH	Negativer dekadischer Logarithmus der Protonenkonzentration
PNIPAM	Poly(<i>N</i> -Isopropylacrylamid)
PP	Poly(propylen)

PS-b-P4VP	Poly(styrol)- <i>block</i> -Poly(4-Vinylpyridin)
PSDVB	Poly(styrol- <i>co</i> -divinylbenzol)
PSU	Poly(sulfon)
PtBAEMA	Poly(2- <i>tert</i> -Butylaminoethylmethacrylat)
PTFE	Poly(tetrafluorethylen)
PVA	Poly(vinylalkohol)
PVDF	Poly(vinylidenfluorid)
PXRD	Röntgenpulverdiffraktometrie
RAFT	Reversible Additions-Fragmentierungs-Kettenübertragung (Engl. <i>reversible addition-fragmentation chain-transfer</i>)
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RO	Umkehrosmose (Engl. <i>reverse osmosis</i>)
ROMP	Ringöffnende Metathesepolymerisation (Engl. <i>ring-opening metathesis polymerisation</i>)
ROTP	Ringöffnende Transmetallierungspolymerisation
<i>S. aureus</i>	Staphylococcus aureus
SC-XRD	Einkristall Röntgendiffraktometrie (Engl. <i>single-crystal X-ray diffractometry</i>)
SNIPS	Selbstanordnungs- und Nichtlösungsmittel-induzierte Phasenseparation (Engl. <i>self-assembly and non-solvent induced phase separation</i>)
SPE	Festphasenextraktion (Engl. <i>solid phase extraction</i>)
<i>t</i> BAEMA	2- <i>tert</i> -Butylaminoethyl Methacrylat
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilyl
TOC	Übersichtsgraphik (Engl. <i>table of content</i>)
UF	Ultrafiltration

VE	Valenzelektronen
XRD	Röntgendiffraktometrie (Engl. <i>X-ray diffraction</i>)
η	Hapto, Anzahl beteiligter Bindungsatome eines Liganden
χ	FLORY-HUGGINS-Parameter

1 Einleitung

Die moderne Chemie der letzten 150 Jahre hat unser Leben grundlegend revolutioniert. Allen voran das HABER-BOSCH-Verfahren, welches unreaktiven elementaren Stickstoff zu Ammoniak umwandelt und so die Synthese von künstlichem Dünger ermöglichte.^[1, 2] Mit dieser als „Brot aus Luft“ bezeichneten Technik können auf der gleichen bewirtschafteten Fläche mehr als doppelt so viele Nahrungsmittel produziert werden.^[1, 3] Ein weiteres Beispiel sind Antibiotika und Medikamente, welche eine Vielzahl an Beschwerden erleichtern, Schmerzen lindern und Krankheiten heilen. Als Vorreiter ist hier Penicillin zu nennen, welches sich durch seine Wirksamkeit gegen eine große Anzahl an Bakterien bei gleichzeitiger Verträglichkeit für den Menschen auszeichnet und damit bestimmte Infektionen verhindert.^[4] Auf diesem Erfolg aufbauend konnten nicht nur Millionen Leben gerettet werden, es eröffnete auch neue Wege in der biochemischen und der medizinischen Forschung.^[4] Eine weitere Errungenschaft, die unsere derzeitige Welt maßgeblich formt, ist die industrielle Herstellung von Kunststoffen. Im vergangenen Jahrhundert wurde eine Vielzahl neuer Kunststoffe für jede erdenkliche Anwendung entworfen. Polymere weisen neben einem geringen Preis-Leistungs-Verhältnis auch weitere günstige Materialeigenschaften wie eine gute Verarbeitbarkeit und ein geringes Gewicht auf, wobei je nach Polymerart gewünschte Eigenschaften eingestellt werden können.^[5-7] Inzwischen ist von der Einkaufstüte über den Autoreifen bis zum Fernseher fast jeder Bereich unseres alltäglichen Lebens von Kunststoffen geprägt.

Neben all den Vorteilen dieser revolutionären Errungenschaften für das Leben und die Gesundheit muss jedoch auch die Kehrseite der Medaille thematisiert werden: Durch den industriellen Boom und die daraus resultierenden, vielseitigen Prozessketten kommt es vermehrt zur Verschmutzung von Wasser;^[8-10] sei es durch Überdüngung durch Kunstdünger, Antibiotika aus der Viehhaltung, chemische Abfälle aus industrieller Synthese oder (Mikro-)Plastik aus Verpackungsabfällen, Textilien und Reifenabrieb.^[11-14] Die meisten Verunreinigungen finden ihren Weg ins Wasser und Trinkwasser. Zusätzlich wird immer mehr Wasser zur Bewässerung und Produktion von Gütern benötigt, welches sich zusätzlich durch die populationsbedingt steigende Nachfrage verknappt.^[15, 16] Langfristig muss daher ein Ziel sein, das Wasser mit Hilfe von geschlossenen Abwasserkreisläufen nachhaltig zu schützen. Bis dies jedoch in aller Umfänglichkeit durchgesetzt werden kann, auch aus ökonomischer und logistischer Sicht, muss der Erhalt der Wasserqualität einen wichtigen Stellenwert einnehmen. Denn wird das saubere Trinkwasser knapp, sind die gesellschaftlichen Folgen nicht auszudenken. Aus diesem Grund wird das Trinkwasser in Europa und Deutschland stark reguliert und es werden Grenzwerte für besonders schädliche Verunreinigungen vorgeschrieben.^[17]

In den letzten Jahren ist hierbei insbesondere eine bestimmte Klasse an Schadstoffen im Fokus: Perfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS).^[18] Diese Klasse an Substanzen verhält sich anders als übliche Verunreinigungen. Die auf Kohlenstoff-Fluor-Bindungen basierenden Strukturen sind nur durch moderne chemische Methoden herstellbar und können auf keinem natürlichen Weg erzeugt werden.

Dabei zeichnet diese Art von Bindung eine sehr hohe Stabilität und Robustheit gegenüber chemischen und physikalischen Faktoren aus. Perfluorierte Substanzen werden zudem aufgrund ihrer wasser- und ölabweisenden Natur gezielt für Oberflächen und Beschichtungen eingesetzt.^[19] In der Tat sind perfluorierte Substanzen alternativlos in ihren jeweiligen Anwendungszwecken und werden in einer Vielzahl alltäglicher Produkte, wie der Anti-Haft-Pfanne, regenabweisender Outdoor-Kleidung, oder auch Feuerlöschern verwendet. Zudem finden diese speziellen Polymere und Substanzen in vielen industriellen und medizinischen Prozessen Anwendungen, die dem normalen Konsumenten verborgen bleiben. So sind sie aus hoch technologisierten Bereichen wie Raumfahrt, Militär und Medizin nicht wegzudenken.^[19]

Allerdings werden bei der Synthese von perfluorierten Kunststoffen und Telomeren eine Vielzahl von kleineren molekularen Verbindungen verwendet, welche meist wasserlöslich sind und über industrielle Leckage oder über das Abwasser von Mülldeponien in den Wasserkreislauf gelangen.^[20] Aufgrund der in den letzten Jahrzehnten geweckten Aufmerksamkeit für dieses Thema konnten über 14000 verschiedene dieser perfluorierten Verbindungen identifiziert werden.^[18] Basierend auf der fehlenden Möglichkeit der Natur, diese Verbindungen herzustellen, gibt es im Gegenzug auch keine natürlichen Methoden zum Abbau dieser Substanzen.^[21] Anders als bei Kunstdünger oder Antibiotika kommt es zu keiner Verstoffwechselung durch Mikroorganismen und anschließender Mineralisierung. Des Weiteren findet, im Gegensatz zu herkömmlichen Polymeren, keine Zersetzung aufgrund von Umweltfaktoren, wie UV-Strahlung oder Oxidation, statt und es kommt so zur Bioakkumulation.^[22]

Wie also bewahren wir unsere Wasserqualität bei einer immer komplizierter werdenden Mischung aus Verunreinigungen und Schadstoffen? Hierfür ist erneut die Kreativität der ChemikerInnen und IngenieurInnen gefragt, um intelligente Systeme zur Wasseraufbereitung zu entwickeln. Nach heutigem Stand gibt es zwei große Materialklassen, die für die Zukunft immer wichtiger werden: Auf der einen Seite stehen hierbei Adsorptionsmaterialien, welche aufgrund der Interaktion mit ihrer großen inneren und äußeren Oberfläche organische und anorganische Verunreinigungen aus dem Wasser adsorbieren und so diesem entziehen.^[23] Auf der anderen Seite stehen Membranen, die selektiv nur bestimmte Gruppen an (Makro-)Molekülen durch eine definierte Trennschicht lassen und so ungewollte Bestandteile abscheiden können.^[24] Beide dieser Methoden können zur Entfernung von PFAS angewendet werden.^[25, 26] Jedoch leiden bisherige Systeme unter verschiedenen, nachteiligen Aspekten. Als Adsorptionsmaterialien beispielsweise werden standardmäßig Aktivkohle oder Silikate verwendet, welche PFAS effizient aus dem Wasser entfernen können. Jedoch können standardisierte Verfahren zur Regenerierung, wie z.B. thermische Aufbereitung, nicht angewendet werden. Im Vergleich zu Antibiotika, welche sich durch thermische Behandlung zersetzen, bleiben PFAS größtenteils stabil, fragmentieren oder gehen, anstatt zu mineralisieren, in die Gasphase über und müssen daher bei deutlich höheren Temperaturen behandelt werden.^[27] Darunter leidet die Wirtschaftlichkeit der Adsorptionsmaterialien deutlich. Auch reduziert sich die Adsorptionseffizienz

bei kürzeren Alkylketten bzw. kleineren Komponenten.^[28] Für diese sind Membranen besser geeignet. Hier werden vor allem Umkehrosmose- und Nanofiltrationsmembranen verwendet, welche die, im Vergleich zu Ionen, recht großen PFAS Moleküle abtrennen können.^[29, 30] Um das Wasser durch die Membranen zu pressen, sind hierfür jedoch hohe Drücke notwendig, welche mit einem größeren technischen sowie finanziellen Aufwand verbunden sind. Zusätzlich leiden diese Membranen jedoch, besonders bei den oberflächenaffinen PFAS, unter starker Flussreduktion durch Aggregation der abzutrennenden Substanzen an der Oberfläche (*eng: fouling*).^[31] Auch eine Rückspülung zur Regeneration der Membran gestaltet sich hierbei schwierig, da eine Änderung der Druckrichtung der Effizienz und Lebensdauer schadet und sich PFAS zudem nur schlecht von Oberflächen entfernen lassen.

Sowohl im Bereich der Adsorptionsmaterialien als auch bei Membranen besteht dementsprechend ein Regenerationsproblem, welches bis heute nicht technisch gelöst werden kann, sondern auf der Materialebene gelöst werden muss. Ein Lösungsansatz ist die Verwendung von intelligente Materialien (*Engl. smart materials*).^[32] Diese Materialien verändern durch Anlegen eines externen Reizes reversibel ihre grundlegenden Eigenschaften. Ein solcher Auslöser kann chemischer (bspw. Ionen, Substrate, pH-Wert) oder physikalischer (bspw. Temperatur, Druck, Magnetfeld, Elektrizität) Natur sein.^[33] Am wahrscheinlich einfachsten sind hierbei thermoresponsive Materialien zu steuern.^[34] Durch Erhöhung über eine kritische Temperatur (*Engl. lower critical solubility temperature - LCST*) kommt es bei solchen Systemen zur Konformationsänderung und Kollaps der immobilisierten Ketten der sonst gelösten Polymere. Dieses Konzept kann zum Beispiel für intelligente Membranen verwendet werden, welche temperaturabhängig ihre Poren öffnen und schließen und so die Reinigung durch die Schaltbarkeit verbessern.^[35, 36] Eine weitere Möglichkeit der Schaltbarkeit sind elektrisch adressierbare Materialien. In den meisten Fällen wird hierbei durch Anlegen eines Stroms der elektronische Zustand von reduktions- und oxidations- (RedOx) empfindlichen Molekülen geändert, was in einer Änderung der Ionenstärke und damit der Polarität des Materials resultiert.^[37] Dieser gezielte Wechsel äußert sich durch eine starke Änderung der Materialeigenschaften von einer neutralen zu einer ionischen Oberfläche und gegebenenfalls umgekehrt.^[38, 39]

In diesem Feld sind Metallocene die Substanzklasse, welche sich zuletzt durch ihre Vielseitigkeit ausgezeichnet haben. Ausschlaggebend dafür ist die einmalige Struktur aus einem Metallzentrum, welches zwischen zwei coplanaren Cyclopentadienyl-Liganden, vergleichbar mit einem Sandwich, komplexiert wird. Dies ermöglicht einerseits die elektrische Adressierbarkeit durch Änderung der Oxidationsstufe des Metallions und ermöglicht andererseits eine Derivatisierung über die organischen Liganden.^[40] Die kovalente Einbindung der Metallocene in Polymeren ermöglicht eine Vielzahl an Applikationen, welche von der Steuerung der Hydrophilie von Oberflächen,^[41-43] über Sensorik, Batterie- und Energietechnik,^[44, 45] bis zu (prä-)keramischen- und lithographischen Anwendungen reichen.^[46-49]

Aufgrund ihrer schaltbaren Interaktionsmöglichkeit, wurden Metallocenpolymere erst kürzlich nach der PFAS-Adsorption im Rahmen einer elektrisch schaltbaren Modellzelle untersucht.^[50] Dabei zeigten diese eine sehr gute Adsorption und, nach dem Anlegen des entsprechenden elektrischen Potentials, zusätzlich eine PFAS-Desorption zu einem hohen Grad. Hierbei taten sich bei der für die Regeneration besonders wichtigen Desorption von PFAS besonders Polymere mit Cobaltocenien hervor. Wie der Name schon vermuten lässt, beinhaltet dieses Metallocen ein Cobaltatom im Sandwich-Komplex. Im Vergleich zum neutralen Ferrocen, welches ein Eisenatom beinhaltet, steht dem Cobaltatom ein zusätzliches Elektron zu Verfügung, und die stabilste Konfiguration des Metallocenkomplexes mit 18 Valenzelektronen ist ein permanentes Kation.^[51] Da unter normalen Bedingungen nur die ionische Form vorliegt, wird meist der Begriff „Cobaltocenium“ verwendet.

Cobaltocenium ist der ideale Partner für die Adsorption von PFAS, da kationische Oberflächen schon früh als essenziell für eine hohe Adsorptionseffizienz diskutiert wurden.^[52] Des Weiteren sind viele der zu adressierenden Moleküle Tenside, sowie Derivate perfluorierter Carbon- und Sulfonsäuren und daher anionischer Natur. Durch gezieltes Schalten zwischen einem neutralen und einem ionischen Zustand des Metallocens mittels eines elektrischen Potentials ändert sich die Affinität zum Cobaltocenium-modifiziertem Adsorptionsmaterial stark und eine Desorption und damit eine gezielte Abgabe und Regeneration wird begünstigt. Dies wird in der erwähnten Studie bereits zu einem gewissen Teil demonstriert. Dabei wurde allerdings lediglich das reine Polymer in Form eines Polymerfilms untersucht,^[50] nicht aber das Polymer in Kombination mit den effizienten Oberflächen, welche moderne Adsorptionsmaterialien und Membranen bieten. Diese Oberflächen sind jedoch essenziell für hohe PFAS-Kapazitäten, welche eine Grundlage zur Verwendung in kontinuierlichen Prozessen bzw. im Fluss sind. Um eine generelle Anwendbarkeit im Fluss zu untersuchen, ist eine kovalente Fixierung von Cobaltocenium auf diesen Materialien essenziell, jedoch bisher und auf Grund der allgemeinen chemischen Stabilität - und der damit einhergehenden geringen Reaktivität - von Cobaltocenium nur schwer möglich.^[53] Um diese vielversprechende Idee anzuwenden, sind daher neue Methoden zur Herstellung von *smarten* Adsorptionsmaterialien und Membranen zwingend notwendig. Hierbei ist die Entwicklung effektiver und einfacher Methodiken zur kovalenten Fixierung von Cobaltocenium auf Oberflächen unerlässlich, um eine Skalierbarkeit und Kompatibilität mit bisherigen Methoden und Materialien sicherzustellen.

Im folgenden Teil wird der Stand der Forschung erläutert, beginnend mit einer näheren Betrachtung der PFAS. Weiterhin werden mögliche und aktuelle Trennmethoden dargestellt und die Eigenschaften von Cobaltocenium und dessen Einbau in makromolekulare Strukturen aufgezeigt.

2 Stand der Forschung und theoretische Grundlagen

2.1 Perfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS)

Die ersten fluorierten Chemikalien wurden überraschend früh hergestellt. Schon im Jahr 1835 synthetisierten DUMAS und PÉLIGOT zum ersten Mal Methylfluorid und Ethylfluorid durch Erhitzen des entsprechenden Sulfatesters in Gegenwart von Kaliumfluorid. In den frühen 1860er Jahren gelang es dem russischen Chemiker BORODIN, die erste Fluor-Kohlenstoff-Bindung mittels Halogenaustausch zu knüpfen. Hierbei wurde Benzylchlorid mittels FRÉMYS Salz (KHF_2) zu Benzylfluorid überführt.^[54] Nur wenig später konnten durch die elektrochemische Synthese von elementarem Fluor die ersten perfluorierten Chemikalien hergestellt werden. Dies ermöglichte schon 1886 die Synthese des kleinstmöglichen Perfluorkohlenstoffs, Tetrafluorkohlenstoff (CF_4).^[19] Jedoch wurde aufgrund der äußerst schwierigen Handhabung elementaren Fluors und wasserfreier Flusssäure (HF) erst deutlich später die Synthese in industriellem Maßstab betrieben. Erwähnenswert ist hier auch die Fluorierung von Aromaten über die thermische Zersetzung von Diaziden, welches durch die Einführung eines Fluors an den aromatischen Ring, die Synthese von Fluorbenzol und seinen Derivaten ermöglichte.^[54] Ab den 1930er Jahren intensivierte sich das Interesse an fluorierten Kohlenstoffen deutlich. Hierfür waren Farben und Wirkstoffe, aber besonders militärische Forschung an Kampf- und Werkstoffen ausschlaggebend.^[54] Als prominentes Beispiel ist die Verwendung von perfluorierten Polymeren bei der Anreicherung von Uran in Form verschiedener UF_6 -Isotope im Rahmen des Manhattan Projekts zu nennen.^[55, 56] Dabei wurde der reaktionsträge Charakter der perfluorierten Substanzen ausgenutzt, welche unter den harschen Bedingungen nicht mit den Isotop-Verbindungen reagieren. Auf dieser Basis wurde eine Reihe von PFAS entwickelt, die bis jetzt Verwendung finden.

Heutzutage werden perfluorierte Carbon- und Sulfonsäuren durch (I) elektrochemische Fluorierung, durch (II) Verwendung von Cobalttrifluorid aus den korrespondierenden (funktionalisierten) Alkanen oder (III) durch Telomerisation hergestellt.^[57, 58] Eine wichtige Ausnahme ist Tetrafluoroethylen, welches für die Telomererweiterung und Synthese von Polytetrafluoroethylen (PTFE, 60 % Marktanteil) benötigt wird und über einen Halogenaustausch ausgehend von Chloroform und anschließender Pyrolyse hergestellt wird.^[59] Die anschließende Polymerisation wird radikalisch mittels Emulsions- oder Dispersionspolymerisation unter Verwendung von Tensiden durchgeführt. Die hierbei verwendeten perfluorierten Tenside sind dabei ein besonderes Problem, da diese stark zur Umweltbelastung beitragen.^[58] Insbesondere die beiden Tenside Perfluorooctansäure (Engl. *perfluorooctanoic acid* = PFOA) und Perfluorooctylsulfonsäure (Engl. *perfluorooctanoic sulfate* = PFOS) sind deswegen die Steckpferde der PFAS-Problematik und bilden wichtige Marker für Grenzwerte. Neben diesen Substanzen sind noch sehr viele andere teil- und perfluorierte Substanzen mit variabler Komplexität bekannt. Der folgende Abschnitt beschäftigt sich daher mit deren allgemeiner Struktur und chemischen Parametern der PFAS.

2.1.1 Struktur und Aufbau von PFAS

Die Fluor-Kohlenstoff-Bindung ist mit 485 kJ mol^{-1} die stärkste Einfachbindung eines Kohlenstoff-Atoms in der organischen Chemie.^[54, 60] Des Weiteren ist Fluor im Vergleich zu allen anderen Halogenen am kleinsten und weist so den geringsten sterischen Platzbedarf auf. Es ist daher in der Lage, Wasserstoff in fast jeder Konfiguration im Kohlenstoffgerüst zu ersetzen. Die Menge der daraus resultierenden potentiellen Moleküle ist quasi grenzenlos. Um das Spektrum etwas einzugrenzen, sind in Abbildung 1 einige wichtige Vertreter abgebildet und kategorisiert.

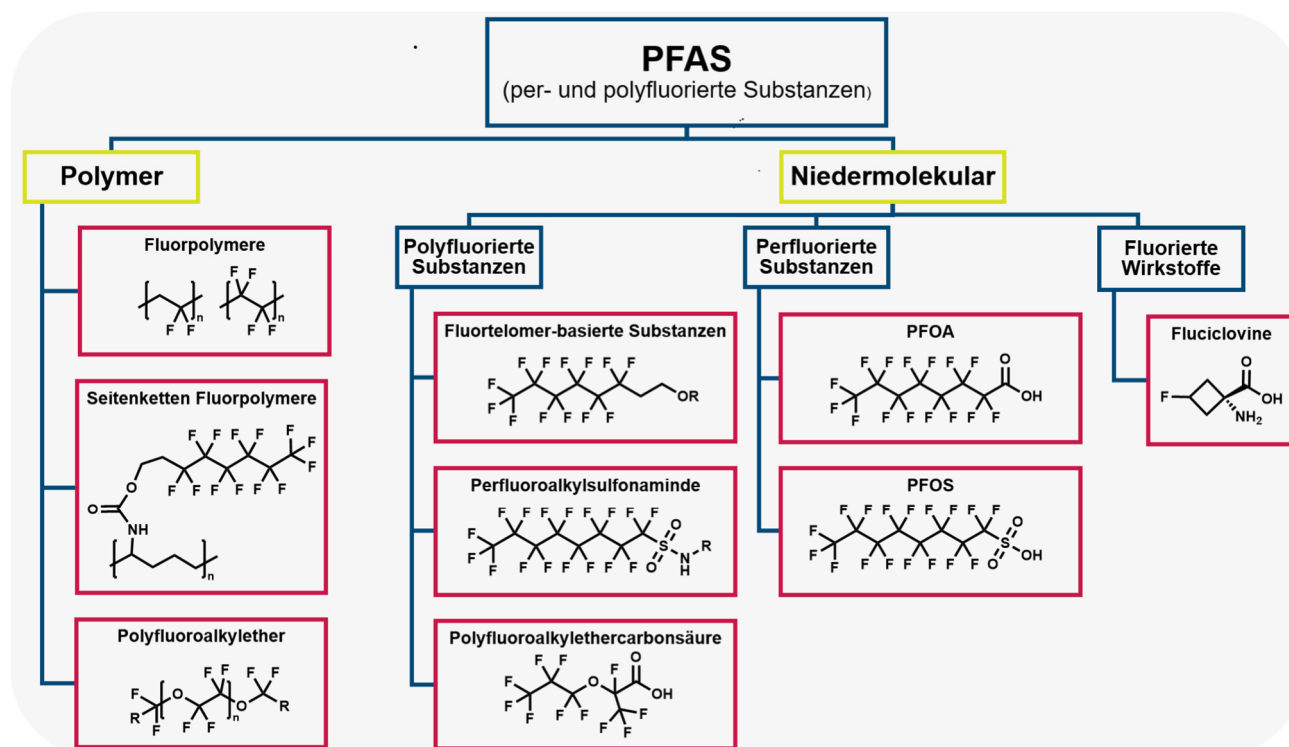


Abbildung 1: Übersicht der verschiedenen Klassen an per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS)

Heutzutage können fluorierte Verbindungen in drei Gruppen eingeteilt werden: (I) perfluorierte Verbindungen, (II) partiell fluorierte Verbindungen, und (III) fluorierte und chlorierte Verbindungen. Sind nur ein oder wenige Fluorsubstituenten in einem Molekül vorhanden, folgt die Nomenklatur den allgemeinen Regeln unter Verwendung von griechischen Buchstaben oder Nummern, um die jeweilige Position anzuzeigen.^[61] Anders ist es bei Verbindungen, in denen mehr Fluoratome als Wasserstoffatome an das Kohlenstoffatom gebunden sind. Im Extremfall, der Perfluorierung, sind alle Wasserstoffatome durch Fluoratome ersetzt und das Präfix „Perfluoro“ wird für das entsprechende Alkylderivat verwendet. Wichtig hierbei ist, dass dies nicht die Wasserstoffatome in einer funktionellen Gruppe betrifft (siehe: Perfluorooctansäure). Sind einzelne Wasserstoffatome in der Struktur zu finden, werden diese meist mit der numerischen Position und „H“ abgekürzt. Das gleiche gilt für entsprechende Chlorsubstitutionen. Das Beispielmolekül $\text{CHF}_2\text{CClFCF}_3$ kann so als 1H,2-Chlorhexafluoropropan oder 1H,2-Chloroperfluoropropan benannt werden. Der Vollständigkeit halber soll hier angemerkt werden, dass es noch weitere Nomenklaturen,

insbesondere für kommerzielle Kühlflüssigkeiten, sowie Eigennamen gibt, welche nicht weiter erläutert werden.^[61]

Generell wird die C-F Bindung durch die hohe Elektronegativität des Fluors (EN-Wert=3,98) dominiert. Aufgrund dieser Polarisierung sind die Elektronen fast gänzlich auf Seite des Fluors vorzufinden, was sich stark auf die Materialeigenschaften auswirkt. Ein erhöhter Fluoranteil im Molekül resultiert einerseits in einer noch höheren C-F-Bindungsenergie (bis zu 530 kJ mol^{-1} in CF_3CF_3)^[62] und in einer Stärkung der C-C Bindung, aber andererseits auch in einer Wechselwirkung mit anderen funktionellen Gruppen, auf die später eingegangen wird.^[63] Aufgrund der geringen Polarisierbarkeit der perfluorierten Verbindungen zeigen diese deutlich geringere VAN-DER-WAALS-Wechselwirkungen, was direkt aus den deutlich niedrigeren Siedetemperaturen im Vergleich zu den Alkylanalogen ersichtlich wird.^[64] Als ein Weg der Emission in die Umwelt ist daher trotz der teilweise großen Moleküle auch die Aufnahme in die Luft möglich. In Polymeren reduziert zudem ein größerer Anteil an Fluor die Ketteninteraktion untereinander.^[65] Wegen der geringeren Polarisierbarkeit sind perfluorierte Alkylketten zudem deutlich hydrophober, was zur Adsorption und Aggregation an der Grenzfläche zum Wasser führt.^[66]

Ferner ist die dielektrische Konstante stark von der Anzahl an Fluoratome im organischen Gerüst abhängig. Während perfluorierte Derivate eine nur leicht erhöhte Dielektrizität aufweisen, wird für partiell mit Wasserstoff versehene Substanzen eine deutlich höhere dielektrische Konstante gefunden. Des Weiteren ist insbesondere die Oberflächenspannung durch Perfluorierung betroffen.^[54] Dabei zeigen perfluorierte Substanzen nicht nur extrem niedrige Oberflächenspannungen von 10 bis 20 dyn cm^{-1} ($0,01$ bis $0,02 \text{ N m}^{-1}$), sondern sie haben auch einen starken Oberflächen-reduzierenden Effekt bei Mischung mit anderen Substanzen. So zeigt die Mischung von 1% Perfluorocarbonsäure zu Wasser eine Reduktion der Oberflächenspannung von 72 auf 20 dyn cm^{-1} .^[61] Dieser Effekt, zusammen mit der omniphoben Natur perfluorierter Verbindungen, ermöglicht die Anwendung als grenzflächenaktive Substanzen. Die starke Elektronegativität des Fluors bewirkt zudem eine deutliche Verringerung der Basizität und eine deutliche Erhöhung der Acidität substituierter Verbindungen.^[67] Perfluorierte organische Säuren verhalten sich vergleichsweise, wie Mineralsäuren und perfluorierter Sulfonsäuren wie die noch stärkere Perchlorsäure.^[61] Sie liegen deswegen in wässrigen Medien stets deprotoniert vor, was sie für die Verwendung als Tenside prädestiniert. Hierbei weisen perfluorierte Analoge deutlich geringere kritische Mizellkonzentrationen auf^[68] und verhalten sich wie 50 % längere Fettsäuren-Tenside.^[69] Zusätzlich sind perfluorierte Tenside sehr stabil, sie sind nicht entzündlich und halten Temperaturen bis zu 400 °C ohne signifikante Zersetzung aus.^[70] Zugleich bleiben sowohl in heißer, als auch in kalter Umgebung, ihre Eigenschaften erhalten. Zusätzlich schirmt das Fluor die Kohlenstoffkette sehr gut ab, sodass diese vor anderen reaktiven Molekülen nicht erreicht werden kann, wodurch die Beständigkeit gegenüber starken Säuren, Basen, Oxidations- oder Reduktionsmitteln ermöglicht wird.^[71] Aufgrund dieser beachtlichen physikalischen Eigenschaften werden PFAS in nachfolgenden Anwendungen genutzt.

2.1.2 Anwendungsbereiche von PFAS

Nach heutigem Stand sind sehr viele Anwendungsbereiche für PFAS bekannt.^[19, 72] Eine vollständige Liste aller PFAS-beinhaltenen Produkte würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen. Ein Überblick ist in Abbildung 2 gegeben. Jedoch sollen die wichtigsten Vertreter aus Industrie, für den Konsumenten, aus speziellen technologischen Bereichen und der Medizin kurz dargestellt werden.



Abbildung 2: Anwendungsbereiche für PFAS.*

Eine der wahrscheinlich größten industriellen Anwendungsbereiche ist die Verwendung als Emulgator und Additiv in der Herstellung von Fluorpolymeren.^[58] Hier kommt zum größten Teil das Ammonium-Salz der Perfluorooctansäure zum Einsatz. Des Weiteren werden PFAS allgemein als Emulgatoren oder zur Schaumbildung genutzt.^[70] Aufgrund der geringen Oberflächeninteraktion werden PFAS industriell als Schmiermittel und als Anti-Haft-Mittel für Formen zur Herstellung von Kunststoffbauteilen verwendet. Ähnlich dazu werden auch Metalloberflächen in der Elektronik zur Unterdrückung von Wasseranlagerung und Feuchtigkeitsbildung behandelt. Der wasserabweisende Charakter ist maßgeblich für eine große Reihe an Textilien, Farben oder Bauteilverkleidungen. Für Hochfrequenzkabel wird die thermische Stabilität solcher Fluorverbindungen ausgenutzt. Viele Arten

*Für die Grafik wurden Lizenz-freie Bildern von *pixabay* im Rahmen der *Content License* verwendet.

von Rohren, Tanks, Flaschen, Containern, Filmen und medizinischen Oberflächen werden durch direkte Fluorierung „imprägniert“ und erweitern so die möglichen Nutzungszeiträume.^[73, 74]

Auch im privaten Sektor finden PFAS in einer großen Anzahl an Produkten Anwendung.^[19] Wie zuvor lassen sich diese anhand ihrer Eigenschaften einteilen: Aufgrund der schmutzabweisenden Wirkung finden sich PFAS in Imprägnier-Sprays, Teppich-, Möbel- und Lederschutzmitteln. Ihre wasserabweisende Natur wird für All-Wetter-Kleidung, Zelte, Segel, Vorhänge, Karton und Essensverpackungen verwendet.^[19] Hier wird insbesondere der „atmungsaktive“ Effekt ausgenutzt, da vor allem flüssiges Wasser, aber nicht Wasserdämpfe, zurückgehalten wird. Zusätzlich finden PFAS auch in der Kosmetik Verwendung, ferner, für haftungsabweisende Beschichtungen, wie in TeflonTM-pfannen oder in Wachs für Skier.^[60] Auf Flughäfen finden sich PFAS Verwendung als spezielles Feuerlöschmittel, welche sich aufgrund der thermischen Beständigkeit besonders gut für Treibstoffbrände eignen.^[75] Hier beginnt auch der Übergang zu den hochtechnologischen Anwendungen, in denen PFAS momentan alternativlos sind.

Insbesondere zur Herstellung von Halbleitern und in der Fotolithografie, welche für moderne Computerchips und Elektronik unerlässlich sind, werden PFAS aufgrund ihrer Beständigkeit verwendet.^[76] Andere Materialien würden unter den Bedingungen zur Oxidation oder anderen unerwünschten Nebenreaktionen neigen. Ein weiterer Anwendungsbereich sind LC-Displays oder piezoelektrische Membranen, welche thermische oder mechanische Signale in elektrische umwandeln.^[77] Zudem ermöglichen perfluorierte Materialien eine verbesserte Performance für den Ionen-Transport. Dies ist besonders bei Energiematerialien, wie Batterien, Brennstoffzellen und Polyelektrolytmembranen, wichtig, welche kritische Bestandteile für die erneuerbaren Energien und daher essenziell für unsere Zukunft sind.^[78] Aber auch aus der Medizin und der Landwirtschaft sind teil- und perfluorierte Substanzen nicht mehr wegzudenken. Die Anzahl an neuen Medikamenten und Pestiziden mit mindestens einer CF₃-Gruppe steigt seit Jahren stetig an.^[79] Hierbei wird vor allem ihre pharmakologische Stabilität bzw. Halbwertszeit, aber auch die Spezifität durch die Modulierung der Bindungsaffinitäten an den jeweiligen Rezeptoren, ausgenutzt.^[80] Auch können durch die geringere Interaktion mögliche Nebeneffekte verringert werden. So sind viele kommerziell verwendete Narkosemittel und Anästhetika zu hohen Graden fluoriert.^[81] Des Weiteren werden verschiedene Fluor-Isotope zur direkten Diagnostik, wie z.B. bei der ¹⁸F-Radiotomographie oder zur ¹⁹F-Computertomographie (Engl. *MRI*) verwendet.^[82, 83] Hierbei ist zu erwähnen, dass für die jeweilige Methode nur geringe Mengen an perfluoriertem Material benötigt werden, welche unter strenger pharmazeutischer Reinheit herzustellen sind. Zuletzt werden perfluorierte Materialien auch für Prothesen und andere invasive Prozesse verwendet, da diese ideale Gleiteigenschaften aufweisen, maßgeblich die Kompatibilität erhöhen und Komplikationen, z.B. Infektionen, verringern.^[84, 85] Auch im militärischen Bereich und in der Raumfahrt finden PFAS viele Anwendungen, die hier aber nicht weiter aufgeführt werden sollen.

Aus diesen mannigfaltigen Anwendungsgebieten lassen sich viele Wege der Kontamination für Wasser und Natur ableiten. Die primäre Herkunft der Verunreinigungen und die Folgen für Natur und Mensch werden im nachfolgenden Kapitel behandelt.

2.1.3 Umweltverschmutzung und Auswirkungen von PFAS

Wie zuvor angesprochen, werden die größten Einträge von PFAS in die Natur durch die Produktion von perfluorierten Polymeren verursacht. Grund dafür ist einerseits die langanhaltende Synthese dieser Materialien, aber andererseits auch die späte Klassifizierung als persistenter und agglomerierender Schadstoff. Des Weiteren ist Umweltschutz, wie wir ihn heutzutage kennen, leider noch ein recht neues Konzept mit Wurzeln in den 1970ern. Da bis heute die speziellen perfluorierten Polymere und Substanzen zu einem Großteil in den Industrieländern hergestellt werden, sind diese besondere von der PFAS-Verschmutzung betroffen. Auch ist hier die Datenlage deutlich besser erforscht.^[86] In Abbildung 3C und D sind zwei Beispiele für PFAS-Grenzwertüberschreitungen und mögliche Kontaminationsstellen für die Vereinigten Staaten von Amerika und Europa abgebildet.^[87]

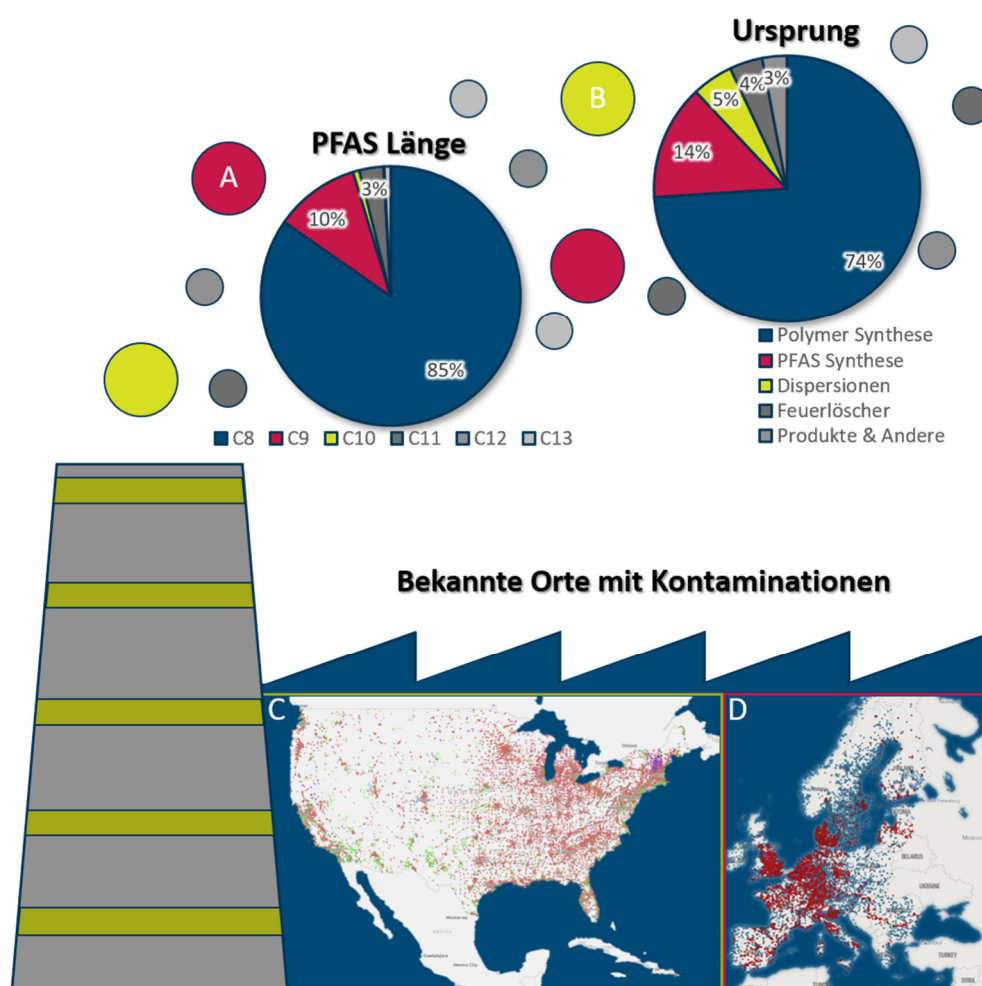


Abbildung 3: PFAS- Kontamination in der Umwelt. A) Länge der Alkylkette,^[58] B) Ursprung der Kontamination,^[58] C) Bekannte und vermutete Orte der Kontamination in den USA; Abwandlung aus Originaldaten der „PFAS Sites and Community Resources“-map, entwickelt vom Northeastern University's PFAS Project Lab, dem Silent Spring Institute, und dem PFAS-REACH Team, D) bekannte und vermutete Orte der Kontamination in Europa aus Originaldaten des „Forever Pollution Project“.

Wie den Karten zu entnehmen ist, findet eine fast flächendeckende PFAS-Kontamination statt. Dies liegt vor allem an der Verwendung von PFAS-haltigen Feuerlöschmitteln auf Flughäfen, Militär- und Industriegebieten. Stand 2006 wurden hierbei insbesondere perfluorierte Verbindungen von einer Länge von acht oder neun Kohlenstoffatomen freigesetzt.^[58] Größere perfluorierte Verbindungen werden deutlich weniger verwendet, wie in der Verteilung in Abbildung 3A dargestellt. Dabei sind Feuerlöscher nicht die Hauptverschmutzungsursache: Mit 74 % werden die meisten Verunreinigungen durch die Polymersynthese verursacht, gefolgt von der Herstellung von PFAS-Tensiden mit 14 %. Im Vergleich dazu werden nur 7 % durch Produkte und Anwendungen freigesetzt, wobei davon 4 % nur auf Feuerlöschschäume zurückzuführen sind.^[58] In den meisten Fällen finden die PFAS ihren Weg ins Grundwasser über Abwässer oder Leckagen aus Deponien. Ein allgemeines Problem von PFAS ist jedoch nicht nur ihre gute Wasserlöslichkeit, sondern auch der niedrige Siedepunkt der Präkursoren (z.B. Telomerprodukte), welcher eine Aufnahme in die Luft und damit eine Verteilung auf der ganzen Welt ermöglicht.^[88, 89] In den höheren Atmosphärenschichten oxidieren sie und fallen als Niederschlag zurück auf die Erde. PFAS und ihre Präkursoren können daher selbst in den entlegensten Gegenden, wie in der Antarktis, auf dem Mount Everest und in der Sahara nachgewiesen werden. Aufgrund dessen wurde die Produktion besonders der langkettigen PFAS ($\geq C8$) seit 2000 von Herstellern wie 3M deutlich reduziert.^[90] Weiter wurden viele Verbindungen in der Stockholm Konvention von 2009 verboten.^[91] Seitdem gab es besonders in diesem Feld sehr viele Regulationen und Einschränkungen[†] und entsprechende Produzenten fokussieren sich seitdem auf nicht regulierte, kleinere perfluorierte Verbindungen. In den letzten Jahren werden auch vermehrt teilabbaubare Verbindungen verwendet, z.B. GenX, welche umweltverträglicher sein sollen.^[92] Jedoch besteht hier primär der Vorteil der Regulations- und Wissenslücke, da sich die Forschung bisher vor allem auf langkettige Moleküle fokussierte.^[93] Generell entsteht durch dieses Vorgehen eine immer größere Palette an verwendeten Substanzen, welche auch die Analytik und eine gezielte Adressierung erschweren. In Fachkreisen wird auch vom „PFAS-Eisberg“ gesprochen (Abbildung 4), da nur ca. 0,2 % der Substanzen durch direkte Bestimmung analysiert, nur ca. 680 Substanzen regulatorisch erfasst, aber bisher bis zu 14735 Substanzen bekannt sind.^[18] Gezielt detektierbar ist daher nur die kleinste Spitze, während die Hauptmasse unter der Oberfläche verborgen bleibt.

Das Hauptproblem sind jedoch die bisher unabsehbaren Folgen für Mensch und Natur. Für die etablierten langkettigen PFAS ist hierzu schon sehr viel bekannt. So zeigen Blutproben von fast allen menschlichen Populationen weltweit detektierbare Level an PFAS. Hierbei wurde eine signifikante Auswirkung auf die Bildung von Tumoren und Krebs, Fruchtbarkeitsschädigung, Schädigung des Nervensystems, Störung des Fettsäurehaushalts und Auswirkungen auf das Immunsystem

[†]EU: DIN EN 17892, DIN 38407-42, EU 2023/915, EU 2022/1431, EU2020/2184; USA: EPA 537.1, EPA 533, EPA 1633, EPA OTM-45, EPA UCMR 5, EPA 8327, USDA CLG PFAS 2.04, CDC 6304.09, US FDA C-010.03; International: ISO 21675:2019, ISO 23702-1:2023, ASTM D7968-23, ASTM D7979-20, ASTM D8421-22, AOAC SMPR 2023.003 (Stand 05.05.2025).

nachgewiesen.^[94, 95] Dabei treten zwar generell eine geringe akute Toxizität, aber auch deutliche subchronische und chronische Effekte mit steilen Dosis-Wirkungs-Verhältnissen auf. Die Darstellung der weiteren Auswirkungen auf den menschlichen Körper würden den Rahmen dieser Arbeit sprengen.

Um im Körper Schaden zu verursachen, müssen die schädlichen Substanzen allerdings zuerst aufgenommen werden. In den geringsten Fällen passiert dies über die direkte Aufnahme bzw. den Kontakt wie in Produktionsstätten. Stattdessen werden PFAS meist über das verunreinigte Trinkwasser und Essen, auch über die Muttermilch, über Inhalation oder über Hautkontakt mit PFAS-haltigen Produkte aufgenommen.^[96-98] Besonders maritime Lebensmittel, wie Meeresfrüchte und Fische sind PFAS-Quellen. Dabei liegt die Halbwertszeit von langkettigen PFAS ($\geq C8$) bei vier bis sechs Jahren und bei kürzeren Substanzen ($\leq C8$) nur bei wenigen Monaten.^[99] Durch Reduktion und Verbot von C8-PFAS konnte hierbei auch schon ein deutlicher Rückgang in den allgemeinen Blutwerten gefunden werden.^[100] Jedoch werden diese langkettigen PFAS noch für eine ausgedehnte Zeit ein Problem für den Menschen sein, und etwaige Folgen von kurzkettigen PFAS, sowie der „neuen-Generation-PFAS“, sind noch nicht abzusehen. Deshalb ist die Bewahrung der Wasser- und besonders der Trinkwasserqualität von höchster Wichtigkeit. Da PFAS aber unausweichlich ins Trinkwasser gelangen, müssen sie im Rahmen der Trinkwasseraufbereitung vor Verwendung entfernt werden. Mit den bisherigen Methoden zur Entfernung von PFAS aus dem Trinkwasser, sowie den möglichen Problemen beschäftigt sich der nächste Abschnitt.

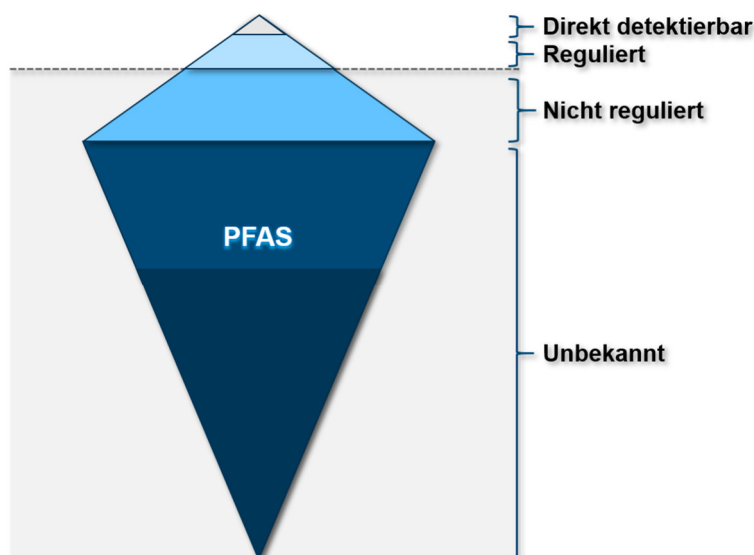


Abbildung 4: „PFAS Eisberg“ zur Verdeutlichung der regulatorischen Herausforderungen in Anlehnung an Literatur^[18].

2.1.4 Aktuelle Methoden zur Entfernung von PFAS

In der Abwassertechnik werden unter anderem Koagulation, Flockung, Sedimentation, Filtration, Chlorierung und ultraviolette Desinfektion eingesetzt, welche sich jedoch alle als ineffektiv in der Beseitigung von PFAS herausgestellt haben.^[101] Zusätzlich werden traditionell zwei wichtige Methoden zur Entfernung von organischen Schadstoffen verwendet. Hierbei handelt es sich einerseits um die Adsorption an Klärschlamm oder die Degeneration durch Bioorganismen.^[102] Da PFAS äußerst stabil und naturfremd sind, findet fast kein anaerober oder aerober Abbau durch Bioorganismen statt.^[103] In Einzelfällen kann es aber zur Teilung von größeren PFAS zu kleineren Derivaten oder der Endgruppen-Oxidation (Alkoholderivat zu Säurederivat) kommen.^[104] Diese kleineren Bestandteile weisen jedoch eine erhöhte Umweltpersistenz im Gegensatz zu langkettigen PFAS auf.^[105] Des Weiteren reduziert sich die Adsorptionseigenschaft mit kürzerer Kettenlänge, was die Entfernung aus dem System erschwert.^[106] Generell können PFAS mittels Klärschlämmen zu einem großen Teil adsorbiert werden, jedoch entsteht hierbei sehr viel toxischer Abfall, welcher kostenintensiv und unter hohem Energieaufwand behandelt werden muss. Die vielversprechendsten Methoden der PFAS-Abtrennung aus dem Trinkwasser sind in Abbildung 5 dargestellt.

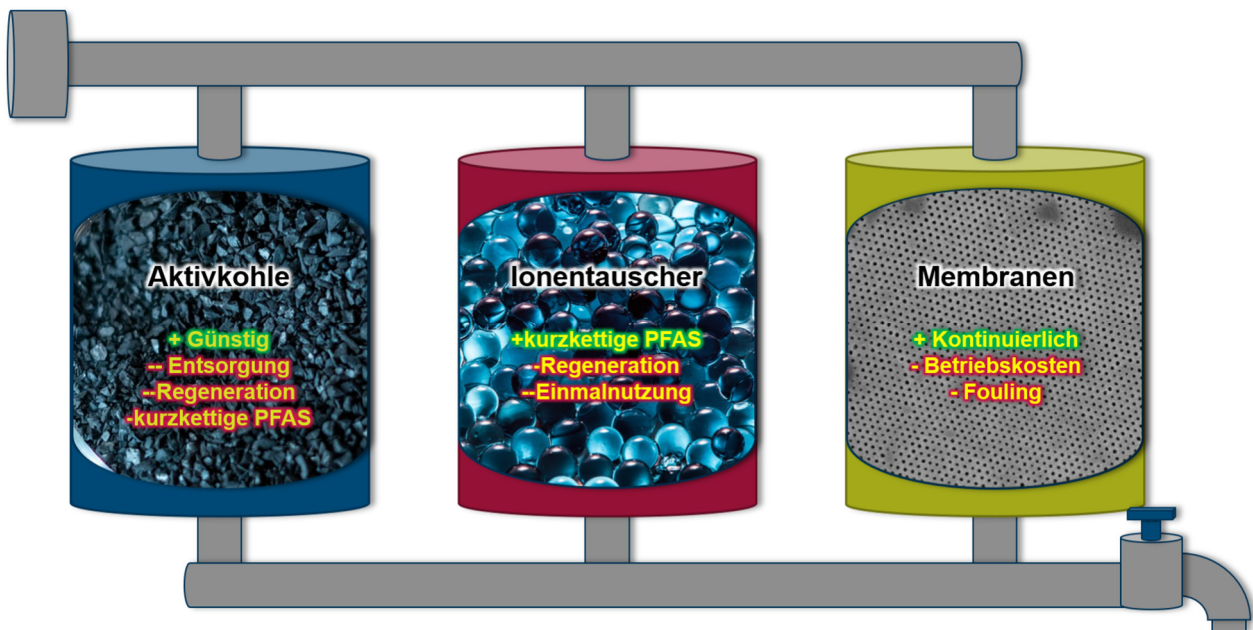


Abbildung 5: Bisherige Methoden zur Abtrennung von PFAS aus dem Trinkwasser mit Vor und Nachteilen.[‡]

Eine weitere Möglichkeit der adsorptiven Abtrennung sind kohlenstoffbasierte Systeme. Hierfür werden bevorzugt Aktivkohlen und neuerdings auch Materialien aus nachwachsenden Rohstoffen und Biokohle verwendet.^[107] Granulare Aktivkohle (Engl. GAC) hat eine lange Tradition in der Abwasserreinigung und wirkt durch Adsorption von Schadstoffen an der sehr großen Oberfläche und entzieht sie dem System. Aufgrund der geringen Kosten der Kohlenstoffmaterialien sind diese in der

[‡]Für die Grafik wurden Lizenz-freie Bildern von *pixabay* im Rahmen der *Content License* verwendet.

Wasseraufbereitung weit verbreitet. Jedoch kann von PFAS verunreinigte GAC nicht wie üblich auf Deponien entsorgt werden, da sonst durch Leckage die adsorbierten PFAS wieder an die Umwelt abgegeben werden können.^[108] Stattdessen müssen die Adsorbermaterialien teuer unter thermischen Verfahren regeneriert bzw. reaktiviert werden. Die Regeneration ist hierbei definiert als die Rückgewinnung der adsorptiven Kapazität, um eine erneute Verwendung zu ermöglichen. Im Gegensatz dazu, beschreibt die Reaktivierung die komplette Entfernung oder Zerstörung der Verunreinigung auf der Kohlenstoffoberfläche durch ein thermisches Verfahren bei etwa 800-1000 °C in oxidativer Umgebung.^[109] Hierbei ist gemäß Untersuchungen eine Mindesttemperatur von 700 °C erforderlich, um eine effiziente Defluorierung (bis zu 80 %) und damit die Zerstörung von PFAS zu ermöglichen. Dies ist im Hinblick auf die hohe Bindungsenergie der C-F Bindung zu erwarten. Hierbei konnte die Notwendigkeit für höhere Temperaturen bei größerer Kettenlänge und ein sinkender Stabilitätstrend mit zunehmendem Funktionalitätsgrad (geringerer Fluor-Anteil) gezeigt werden.^[110, 111] Des Weiteren ist zur Vermeidung der Fraktionierung der langkettigen zu kurzkettigen PFAS die Regenerationszeit ausschlaggebend.^[112] Dies alles wirkt sich stark auf die entsprechenden Kosten aus, welche generell vom jeweiligen Standort und den gegebenen Energiekosten abhängig sind.^[113] Zudem muss die Regeneration unter Einhaltung der Regulationen durchgeführt werden, was zusätzliche Analytik und damit verbundene Kosten verursacht.^[108] Ein weiteres Problem besteht in der schlechteren Adsorption kurzkettiger PFAS Verbindungen, welche einen deutlich stärker polaren Charakter aufweisen und daher schlechter mit dem GAC interagieren.^[105, 114] Hier konnte zudem gezeigt werden, dass für die Aufnahme von kurzkettigen PFAS Mikroporen (<2 nm) eine große Rolle spielen, wohingegen größere PFAS (C8) eher Mesoporen (2-50 nm) präferieren, welche GACs vorwiegend aufweisen.^[115] Der zunehmende ionische Charakter der PFAS muss hierbei durch eine bessere Oberflächeninteraktion, analog einer Enzymtasche ausgeglichen werden.

Im Gegensatz zu GACs, ist die Verwendung von Anionentauscher-Harzen (Engl. *AE*) eine besonders für ionische PFAS geeignete Methode.^[116] Diese können in einem hohen Maße PFAS, sowie andere anorganische und organische Säuren, aus dem Wasser entfernen.^[117] Dies geschieht durch Austausch negativer Gegenionen, wie Chlorid oder Hydroxid, an der Oberfläche eines ionischen Polymers.^[118] Dabei werden die Materialien durch die spezifischen ionischen Gruppen (quartäre oder tertiäre Amine), nach der Polymermatrix (Styrol- oder Acrylat-Basis) und der Art und Weise der Vernetzung (von Gel zu porös) unterschieden.^[119] In der letzten Zeit und mit dem Aufkommen der PFAS-Problematik haben sich große Hersteller, wie DuPont und 3C, auf Harze zur PFAS-Entfernung eingestellt.^[120, 121] Diese meist für die eine einmalige Verwendung ausgelegten Produkte bestehen aus Amin-funktionalisierten Polystyrol Einheiten, welche über Divinylbenzol vernetzt sind. Hierbei werden ionische und hydrophobe Effekte zur Adsorption der Zielverbindungen ausgenutzt.^[122] Generell werden für diese Systeme und je nach Material viele Interaktionsmöglichkeiten, wie elektrostatische, hydrophobe oder aromatische Wechselwirkungen, sowie Wasserstoff-Brücken-Bindungen, π - π -Interaktionen und VAN-DER-WAALS-Wechselwirkungen einbezogen.^[121, 123] Hierbei kann es, neben der stärksten elektrostatischen Wechselwirkung zum Adsorbermaterial auch zu

sekundären Wechselwirkung der PFAS-Moleküle untereinander kommen, wodurch es zur Bildung von Einfach- oder Doppelschichten bis hin zur Mizellenformation kommt.^[124] Diese Schichten können zu einer Aufnahmefähigkeit über den elektrostatischen Effekt hinaus führen.^[125] Ein großes Problem bei AE-Harzen besteht jedoch in ihrer nur einmaligen Verwendung. Da eine Regenerierung zusätzlichen Aufwand und technisches Know-How erfordert, findet diese in den meisten Fällen nicht statt. Dies führt erneut zu Abfall, welcher unter thermischen Bedingungen behandelt werden muss.^[120] Ein weiterer essenzieller Faktor besteht darin, dass die Effizienz nach den Regenerationen deutlich abnimmt.^[126] Je nach Material und Interaktion mit PFAS funktioniert die Regeneration auch nicht vollständig und organische Lösungsmittel, wie Methanol, müssen verwendet werden, welche das Verfahren verkomplizieren.^[127]

Abseits der etablierten Möglichkeiten bieten moderne Membran-basierte Systeme vielversprechende Resultate in der Abtrennung von PFAS. Hier werden fast ausschließlich Nanofiltrationsmembranen (NF) oder Umkehrosmose-Membranen (Engl. RO) verwendet.^[109, 128-130] Anders als bei den zuvor behandelten Methoden wird hier nicht nur durch die Adsorption, sondern anhand der Molekülgröße bzw. dem hydrodynamischen Radius über den Sperr-Effekt (bzw. Interzeption) separiert. Generell wird anhand der Porengröße unterschieden, ob eine NF- (1-10 nm) oder eine RO-Membran (<1 nm) vorliegt.^[130] Da die PFAS-Moleküle deutlich größer als die Membranporen sind, werden sie zurückgehalten, und nur die kleineren Wassermoleküle können passieren. Dabei können hohe Trennungsgrade bis zu 90 % für NF, und deutlich höhere für RO erreicht werden.^[128] Ein weiterer Vorteil besteht in dem Aufbau der Membranfilteranlagen (Engl. *Cross-flow*), welcher sich durch zwei entgegengesetzt verlaufende Ströme auszeichnet. Im PFAS-haltigen Zustrom besteht hierbei ein deutlich höherer Druck, welcher das reine Wasser durch die Membran drückt. Diese trennt beide Ströme und es kommt auf der zufließenden Seite zur starken Aufkonzentration der Verunreinigung, während auf der anderen Seite der Membran das saubere Wasser kontinuierlich abgeführt wird.^[131] Hierbei wirkt der aufgebaute Druck gegen den osmotischen Druck des reinen Wassers. Der Aufbau verhindert auch die Agglomeration von PFAS auf der Membranoberfläche, was einen längeren Betrieb zwischen Reinigungsphasen ermöglicht.^[132] Das so mit konzentriertem PFAS verunreinigte Wasser kann direkt für den PFAS-Abbau oder ein potentes Recycling verwendet werden.^[133] Die Prozessparameter müssen hierbei jedoch sehr fein abgestimmt werden, da es durch eine zu schnelle Permeation von Wasser durch die Membran zu einer Aufkonzentrierung von PFAS an der Membranoberfläche im Vergleich zum Zufuhrstrom kommt, und so ein überproportionaler osmotischer Druck entsteht, der die Leistung reduziert.^[133, 134] Um diese Art von „*Fouling*“ zu minimieren, sind verschiedene Ansätze, wie z.B. die Modifizierung der Oberfläche durch anionische Moleküle im Gespräch. Die negativ geladenen PFAS können so durch elektrische Repulsion von einer Anhaftung an der Oberfläche abgehalten werden.^[135] Jedoch zeigen Experimente in ionischer Matrix, dass Natrium- und Kaliumionen im Wasser diesen Effekt nivellieren.^[136] Des Weiteren muss hierbei der pH-Wert stark reguliert werden, um den isoelektrischen Punkt der Membranen nicht zu unterschreiten.^[137] Eine weitere Methode ist die Oberflächenmodifikation der

Membran mit sehr hydrophilen Komponenten um hydrophobe Wechselwirkungen mit den PFAS zu vermeiden.^[138] Nichtsdestotrotz bleibt ein großes Problem weiter bestehen: Das resultierende PFAS-Konzentrat kann nicht mit herkömmlichen Methoden aufgearbeitet werden und bedarf spezifischer Methodik und regulatorischer Handhabung.^[129] Des Weiteren setzt eine Zerstörung von PFAS durch spezielle Methoden meist eine hohe Konzentration zur Rentabilität voraus. Um diese hohen Konzentration zu erreichen, sind mehrstufige Membransysteme von Nöten, welche deutlich mehr Pumpleistung benötigen, um den Verlust an hydraulischem Druck auszugleichen.^[137] Die Komplexität, der Platzbedarf und die entsprechenden Kosten steigen hierfür deutlich an.

Eine Möglichkeit der Kostenreduzierung ist die Verwendung von „smarten“ Membranen, die durch einen externen Reiz wesentliche Membraneigenschaften, wie Porengröße, Ionenstärke oder Polarität ändern. Hier zeigen insbesondere Metallocen-basierte Systeme auf Basis von Blockcopolymeren (BCP) ein hohes Potential, mit dem sich das nachfolgende Kapitel befasst. Der Fokus wird dabei auf den interessanten Eigenschaften und der Synthese dieser Art von Materialien und Membranen liegen.

2.2 Synthese und Eigenschaften smarter Membranen

2.2.1 Aufbau und Typen von Membranen

Eine Membran ist eine physische Abtrennung zweier Bereiche, durch welche nur bestimmte Substanzen aufgrund ihrer physikalischen oder chemischen Eigenschaften passieren können.^[139] Die Separation findet entweder durch Wechselwirkung mit der Membran(-oberfläche) oder durch den Sperr-Effekt statt und wird primär von ihren Membraneigenschaften bestimmt. Membranen werden, basierend auf dem Querschnitt, in zwei Kategorien eingeteilt: (I) Isotrope Membranen weisen einen chemisch und physikalisch homogenen Querschnitt auf. Einschlägige Beispiele hierfür sind mikroporöse und elektrisch geladene Membranen, sowie nicht poröse polymerbasierte Dünnsfilme. (II) Anisotrope Membranen zeichnen sich durch einen inhomogenen Querschnitt aus, welcher durch einen sich verändernden Porendurchmesser, meist von klein nach groß, bestimmt ist. Die Flussrichtung unterscheidet dabei zwischen Tiefen- und Oberflächenfiltern. Prominente Beispiele für diese Art sind phasenseparierte und selbst angeordnete Membranen, sowie Dünnsfilm- und Kompositmembranen. Ein Überblick ist in Abbildung 6 angegeben.

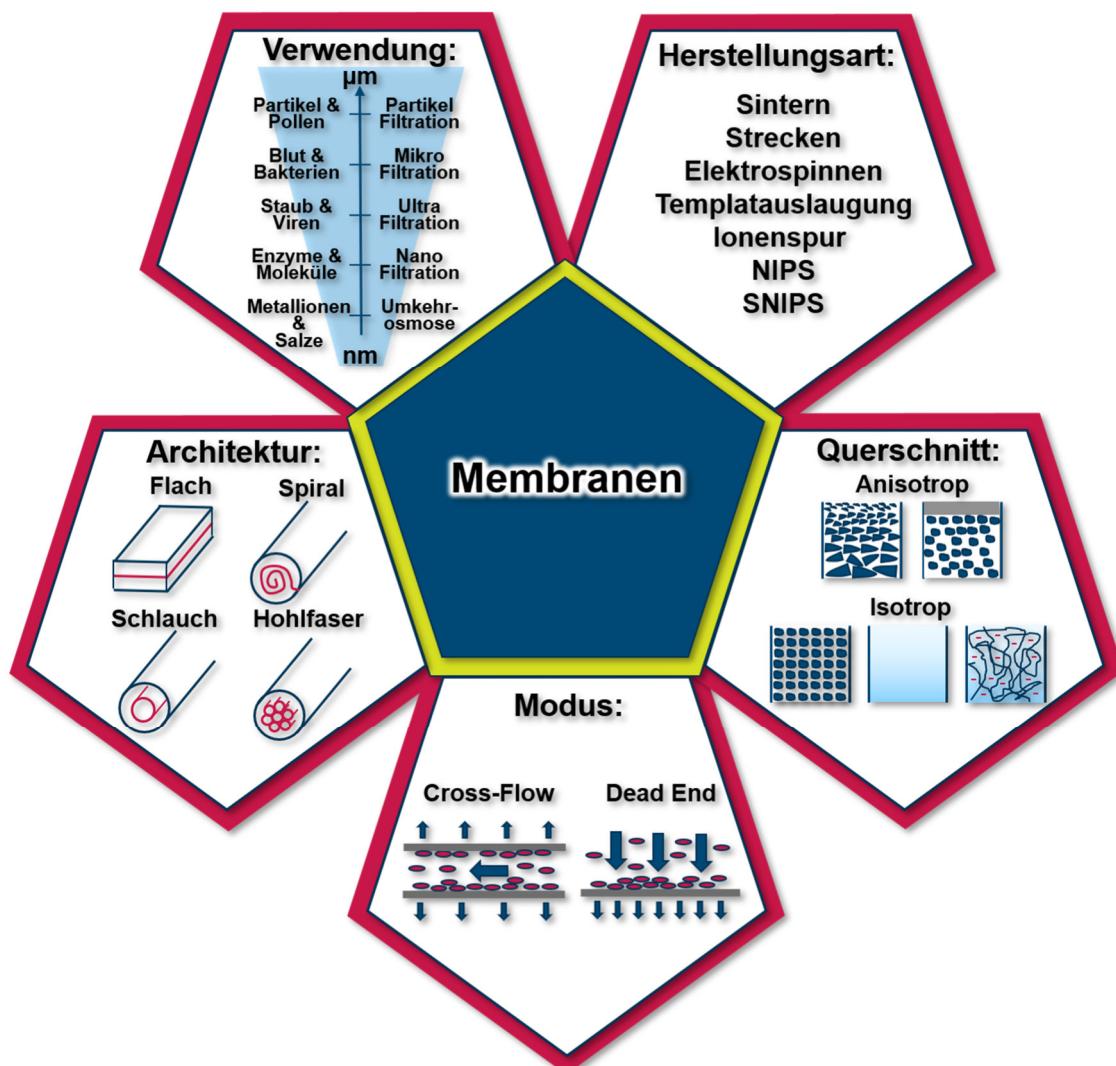


Abbildung 6: Überblick zu den Herstellungsarten, dem Aufbau und der Verwendung von Membranen.

Neben dem Querschnitt werden Membranen anhand der Porengröße für die jeweiligen Anwendungsbereiche eingeteilt. Hierbei unterscheidet man, mit aufsteigendem Porendurchmesser, zwischen Umkehrosmose (Engl. RO, 0,0001-0,001 μm), Nanofiltration (NF, 0,001-0,01 μm), Ultrafiltration (UF, 0,01-0,1 μm), Mikrofiltration (MF, 0,1-5 μm) und Partikelfiltration (PF, >5 μm).^[139] Im ersten Fall, der Umkehrosmose, findet die Trennung anhand von Diffusion durch Polymer-basiertes Material statt, da die Poren durch thermische Bewegung des Polymermaterials entstehen und so nur sehr kleine Moleküle, wie Wasser, diese nutzen können. Entsprechend findet RO vor allem in der Entsalzung von Meerwasser Anwendung.^[140] Im Vergleich dazu bestehen bei der Nanofiltration permanente Poren, welche den Ausschluss großer Ionen, organischer Moleküle und sogar Viren ermöglicht.^[141] Wie auch bei der Mikrofiltration findet die Separation primär über den Sperr-Effekt statt, mit der im Vergleich größere Objekte, wie Mikroorganismen oder anorganische Partikel entfernt werden können.

Als nächstes können Membranen auch über den Aufbau der Filtrationsapparatur unterschieden werden. In traditionellen „Dead-End“ Filtrationen wird das zu filtrierende Medium senkrecht durch die Membran gedrückt, wodurch es zu einem starken Anstieg der Konzentration der Verunreinigung an der Oberfläche kommt, welcher über die Zeit zu einer Reduktion der Filterleistung führt.^[142] Im Vergleich dazu findet bei der „Cross-Flow“ Methode die Trennung entlang einer Membran statt. Hierbei wird der Filterstrom parallel zur Oberfläche angelegt, wobei nur ein geringer Teil des Stroms (als Filtrat) den Hauptstrom senkrecht zur Fließrichtung und durch die Membran verlässt. Dies führt zu einer Scherung an der Membranoberfläche, welche die Agglomeration von Rückstand auf der Membranoberfläche reduziert und so eine kontinuierliche und längere Inbetriebnahme ermöglicht. Dies ist jedoch nur für dünne, asymmetrische Membranen möglich, welche einen guten Abfluss besitzen.^[142] Des Weiteren ist auch der Modus-Typ bzw. die Architektur wichtig. Konventionell kann die Membran als eine flache Schicht (Engl. *flat plate*) angeordnet sein, was insbesondere für die Forschung und für einfache Anwendungen sinnvoll ist. Eine erste, platzoptimierte Version ist allerdings die tubuläre Anordnung (Engl. *tubolare*); in der die Membran als Röhre eingesetzt wird, wobei von innen nach außen gefiltert wird. Eine moderne Abwandlung davon besteht in der Hohlfasern-Methode (Engl. *hollow fiber*), bei der mehrere, kleinere, tubuläre Membranen zusammengefasst werden. Neben röhrenartigen Aufbauten kann auch eine spiralartige Architektur verwendet werden.^[143]

Ein weiteres wichtiges Kriterium ist die Wahl des Membranmaterials. Hier wird zwischen organischen, anorganischen und Komposit-Materialien unterschieden. Anorganische Membranen bestehen typischerweise aus nanokristalline, porösem und keramischem Material und besitzen eine hohe thermische, chemische und mechanische Beständigkeit.^[144-146] Die meist aus Metalloxiden bestehenden Membranen weisen hierbei häufig Mischungen mehrerer Elementtypen auf (TiO_2 - SiO_2 , Al_2O_3 - SiC ...) und werden über verschieden Methoden, wie Keramisierung von Polymerpräkursoren, Flüssigphasenabscheidung, hydrothermale und elektrische Methoden, sowie Dampfphasenabscheidung und Plasmabedampfen hergestellt.^[139] Die Anwendung liegt hierbei fast

ausschließlich im MF-UF-Bereich, wobei eine Kombination mit organischen Membranbestandteilen (Hybridmembranen) immer häufiger auftreten.^[147, 148] Die Einbindung kann hierbei auf der Membranoberfläche und/oder in den Poren stattfinden und dort synergistische Effekte, wie ein verringertes *Fouling* oder eine passgenauere chemische Umgebung für Substrate ermöglichen.

Im Gegensatz dazu bestehen rein organische Membranen fast ausschließlich aus Polymeren und stellen den Großteil aller verwendeten Membranen dar.^[143] Polymere bieten die Möglichkeit, eine große Spannweite an Eigenschaften abzudecken und besitzen eine vorteilhafte Verarbeitbarkeit. Wichtige Vertreter sind auf Cellulose basierendes Celluloseacetat (CA) und -nitrat (CN), Polysulfon (PSU), Polyethersulfon (PES), Polyacrylnitril (PAN), Polyvinylalkohol (PVA), Polypropylen (PP), und fluorierter Polymere wie Polyvinylidenfluorid (PVDF) und Polytetrafluorethylen (PTFE).^[149-155] Je nach Art und Aufbau der Polymerstruktur finden verschiedene Herstellungsmethoden, wie das Elektrospinnen, Sintern, Streckung (Engl. *stretching*), Templatauslaugung oder die (Schwer-)Ionenspurmethode Anwendung.^[156, 157] Im Gegensatz zu diesen Methoden, bei denen jeweils symmetrische Membranprofile erhalten werden, können in modernen Phaseninversionsprozessen, wie dem „*self-assembly and non solvent induced phase separation*“ Prozess (SNIPS), asymmetrische Membranen hergestellt werden. Die dafür verwendeten Blockcopolymere sind zudem häufig selektiv modifizierbar, wodurch gezielt „*smarte*“ Eigenschaften in die Membran integriert werden können. Im nächsten Kapitel wird diese neue Art von smarten Membranen vorgestellt

2.2.2 Smarte Membranen

Wie bereits in den vorherigen Kapiteln thematisiert, bestehen Membranen vorwiegend aus Polymeren, welche durch intrinsische oder externe Faktoren statische Poren bilden, auf denen die Separation basiert. Hierbei wird der angesprochene Siebeffekt ausgenutzt und je nach gewünschter Anwendung und Porengröße müssen verschiedene Membranen verwendet werden. Jedoch ist insbesondere der Porendurchmesser essenziell für schwierige Separationen und zur Reduktion von *Fouling*. Hier kommen *smarte* Membranen ins Spiel, welche in der Lage sind, die Porengrößen gezielt und reversibel zu verändern (Abbildung 7).^[158] Die Steuerung des Porendurchmessers findet durch einen externen Reiz bzw. Stimulus statt, wie den pH-Wert, den Salzgehalt, über Temperatur, Licht oder elektrischen Strom. Dies bewirkt eine Konformations- und/oder Ladungsänderung der Polymerketten.^[159] Diese sogenannten Stimuli-responsiven Membranen sind daher in der Lage, die Nutzungsbereiche und Lebensdauer deutlich zu erhöhen. Die bisher am häufigsten verwendeten *smarten* Membranen sind pH-responsiv und basieren auf einem Polyelektrolyten.^[160] Dieser ist meist

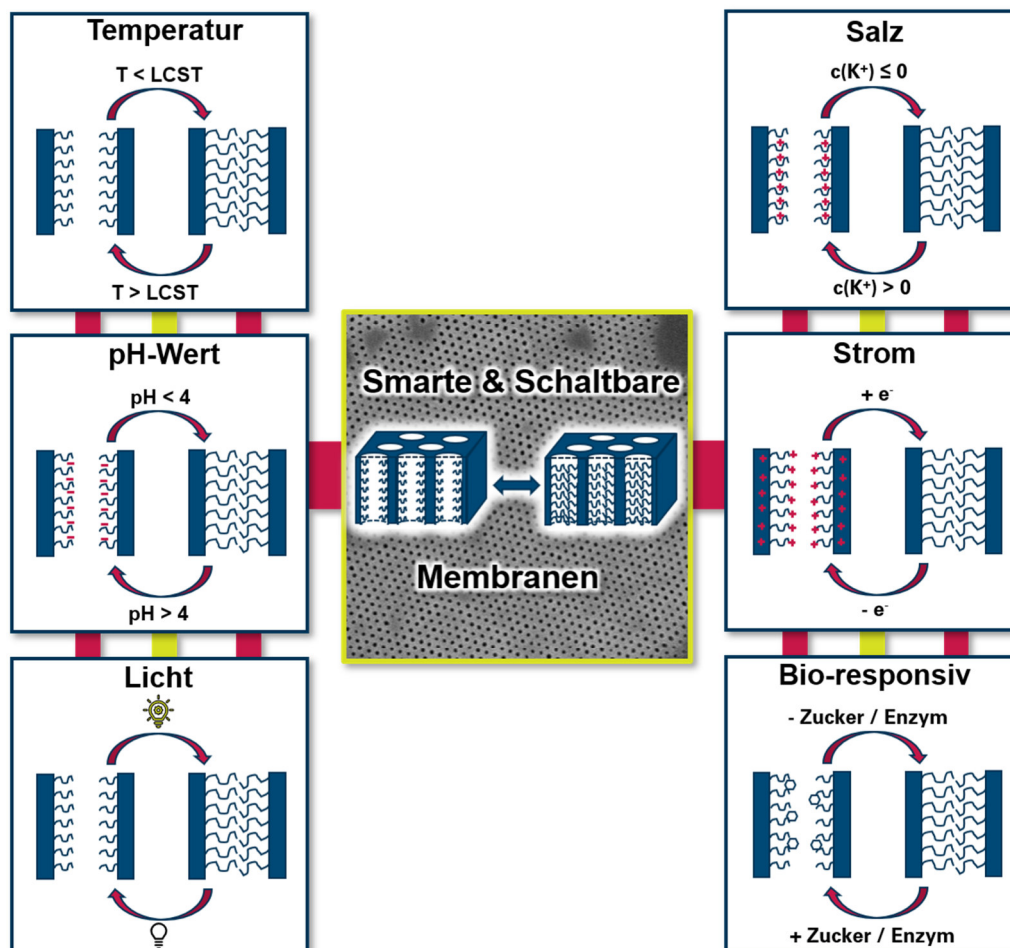


Abbildung 7: Verschiedene Methoden zur Schaltung des Porendurchmessers im Rahmen der *smarten* Membranen.

entweder durch immobilisierte Basen- oder durch Säuregruppen bestimmt, welche reversibel Protonierung und Deprotonierung durchlaufen können.^[159] Der jeweilige Zustand bestimmt hierbei die Konformation der Kette, welche durch Änderung des pH-Werts ausgedehnt oder kollabiert

vorliegen kann und so die Oberflächen- und Poreneigenschaften steuert. Ein typisches verwendetes Material ist hierbei Polyacrylsäure (PAA), welche nicht nur reversibel pH-aktiv, sondern auch sehr hydrophil ist und gezielt Wasserstoffbrücken oder ionische Wechselwirkungen ausüben kann.^[161] Dies kann die Affinität zu einem Substrat stark erhöhen, aber auch stärkeres *Fouling* bewirken. Als Polybase kann zum Beispiel Polyethylenimin (PEI) verwendet werden, welches je nach linearer oder verzweigter Struktur eine stärkere oder schwächere Ausdehnung durch Protonierung aufweist.^[162] Zudem ist PEI deutlich hydrophober als PAA, was die Kompatibilität mit Membranbestandteilen erhöht. Ein weiteres prominentes Beispiel sind Polystyrol-*block*-poly(-4-vinylpyridin)-basierte (PS-*b*-P4VP) Membranen. Diese, durch den SNIPS-Prozess hergestellten Membranen, beinhalten die pH-aktive und hydrophile Komponente P4VP nur in den zylindrischen Poren und ermöglichen eine exzellente Flusskontrolle.^[163] Durch Protonierung oder Deprotonierung der Polyelektrolyte, kann der DONNAN-Effekt ausgenutzt werden, um durch Coulomb-Abstoßung, gleichartige Ionen abzuweisen. So ist die Permeabilität durch die Membran erschwert und damit ein zusätzliches, reversibles Selektivitätskriterium erschaffen.^[158]

Mit der selektiven Rückhaltung von bestimmten Ionen beschäftigt sich das relativ neue Feld der Salz-responsiven Materialien.^[164] Hierbei werden mit Kronenethern-modifizierte Polymere verwendet, welche gezielt, und basierend auf der Größe des Kronenethers, bestimmte schädliche Metallionen wie Blei-Ionen ([18]Krone-6) oder nützliche Lithiumionen ([12]Krone-4) dem Wasser entziehen.^[165, 166] In anderen Systemen kommt es durch Einbau von Natriumionen zur Umkehr der Hydrophobizität, welches das Detektieren geringster Mengen an Ionen ermöglicht.^[167]

Eine weitere Möglichkeit zur Steuerung der Oberflächenaffinität sind Licht-responsive Membranen.^[168] Diese, mit photochromen Elementen versehenen Membranen, ändern durch einen Licht-Impuls die isomere Konfiguration, was zur Änderung der mikroskopischen Eigenschaften und damit zu einer Änderung der Permeabilität führt.^[169] Ein Paradebeispiel für die Schaltung einer Membran mit Licht sind Azobenzole, welche sich je nach Bedingung *trans-cis*-photoisomerisieren.^[170] Die daraus resultierende Konformationsänderung bedingt andere Wechselwirkungen, wie zum Beispiel die Änderung des Dipolmoments, und ermöglicht die Modulation von sehr kleinen Poren (3-15 Å).^[171] Auch kann es durch Lichteinstrahlung auf spezifische Moleküle zu einer thermischen Relaxation kommen, wodurch die Flusseigenschaften deutlich verändert werden.^[172]

Membranen, die eine Änderung der Temperatur ausnutzen, werden thermoresponsiv genannt und basieren meist auf der selektiven „Löslichkeit“ bestimmter Polymere in Abhängigkeit von der Temperatur.^[173] Der Grund dafür liegt in der energetischen Betrachtung der möglichen Wechselwirkungen der Polymerkette mit dem Lösungsmittel (gequollen) oder sich selbst (kollabiert). Befindet sich die Temperatur unterhalb einer kritischen Temperatur (Engl. *LCST*), ist die entropische Komponente noch nicht ausreichend, um zu einem Kollaps der gelösten, bzw. gequollenen Ketten zu führen, welche mit dem Lösungsmittel in einer Phase vorliegen. Wird diese Temperatur jedoch überschritten, wird das Kollabieren der Ketten und die Bildung einer zweiten Phase ausgelöst. Für das Steuern der Porengröße ist dieses reversible Verhalten aufgrund der starken Volumenänderung

von gelöster und kollabierter Kette sehr geeignet.^[34-36, 158, 173] Dabei kann die LCST je nach Polymerart, Kettenlänge, Konzentration und Zusammensetzung auf eine bestimmte Temperatur zwischen 20 °C und 90 °C eingestellt werden, was ein gezieltes Optimieren ermöglicht.^[35, 174] Hierbei weisen spezielle Polymere wie Poly-*N*-isopropylacrylamid (PNIPAM; LCST= 32 °C) mit einer entsprechenden Kettenlänge eine scharfe Löslichkeitsgrenze in Wasser innerhalb weniger Grad Celsius auf.^[175]

Neben der Temperatur bietet sich eventuell auch elektrischer Strom als zukünftig wichtige Methode zur Schaltung an.^[176] Im Gegensatz zu pH- und Salz-basierten Systemen ist hier kein zusätzlicher materieller Eintrag nötig, sondern es kann Energie, in Form eines elektrischen Stroms, verwendet werden. Dieses eher neue Feld der *smarten* Membranen genießt aber besonders in der Entsalzung von Wasser eine wachsende Beliebtheit.^[177] Eine große Herausforderung besteht hierbei in der Leitfähigkeit des verwendeten Materials.^[178] Wie zuvor erwähnt, bestehen herkömmliche Membranen zu einem großen Teil aus Polymeren, welche aber meist intrinsisch nicht-leitend und eher isolierend sind (vgl. Isolationen aus Gummi). In der Tat gibt es nur wenige intrinsisch leitfähige Polymere, wie Polyanilin oder Polythiophen. Deren Anwendungen in der Membrantechnik sind jedoch aufgrund der schwierigen Synthese, wie im Fall von Polythiophen, oder mangelnden Verarbeitbarkeit in der Membranherstellung, wie im Fall von Polyanilin, bisher limitiert.^[178] Die bisher vorgestellten leitfähigen Membranen sind meist Kompositmembranen unter der Verwendung eines leitfähigen Kohlenstoffmaterials, wie Graphenoxid oder Kohlenstoffnanoröhrchen (Engl. *CNT*).^[158, 176] Die Größe der durch das Komposit bestimmten Mikro- und Nanoporen wird hierbei durch das Anlegen einer Spannung geschaltet, indem eine Polarisierung induziert wird, und sich Hilfs-Säuren oder Basen im Material anlagern und dieses so zum Quellen bringen. Die benötigten Auxiliärsäuren können hierbei auch durch Polyelektrolyte ersetzt werden.^[179] Ein weiteres Anwendungsbeispiel nutzt die piezoelektrischen Eigenschaften von PVDF in Kombination mit Graphen aus. Beim Anlegen einer Spannung kann das freie Volumen in den Poren gezielt reduziert werden, wodurch eine selektive Permeabilität für Wasser gegenüber anderen Alkoholen erhalten wird.^[180]

Eine der *smartesten* Eigenschaften einer Membran ist es, sich selbst zu formen. Im nächsten Abschnitt wird gezeigt, wie die Eigenschaften von Blockcopolymeren ausgenutzt werden können, um eine anisotrope Membran mit zylindrischen Poren herzustellen.

2.2.3 Von der Blockcopolymer Selbstanordnung zum SNIPS Prozess

Der „self-assembly and nonsolvent induced phase separation“ (SNIPS) Prozess ist ein auf BCP basierendes Verfahren, welches zur Herstellung von integral asymmetrischen Membranen verwendet wird.^[181, 182] Bis auf die initiale Selbstanordnung der BCP gleicht der Prozess dem „non-solvent induced phase separation“ (NIPS) Prozess, und wird im Folgendem kurz beschrieben.^[183] Anschließend werden die einzelnen Aspekte, sowie die in Abbildung 8 dargestellten Prozesse, erläutert. Im SNIPS-Prozess wird die Selbstanordnung von BCP in konzentrierten Lösungen ausgenutzt, um eine kleine Trennschicht auf der Oberfläche zu generieren, welche eine hochgeordnete und engverteilte Porenstruktur aufweist. Unterhalb der dünnen Trennschicht bildet sich eine ungeordnete, voluminöse Schwammstruktur, welche einen höheren Fluss ermöglicht. Zur Herstellung wird eine konzentrierte Polymerlösung auf ein Trägersubstrat gegeben und mittels einer Rakel auf eine bestimmte Größe und mit definiertem Membrandurchmesser gezogen. Nach einer kurzen Abdampfzeit wird die Prämembran in Kontakt mit dem Nichtlösungsmittel gebracht. Essenziell für den Prozess ist der Austausch eines guten Lösungsmittels, in dem das Polymer gelöst vorliegt, gegen ein Nichtlösungsmittel, welches die Erstarrung des Polymers zur Membran verursacht.

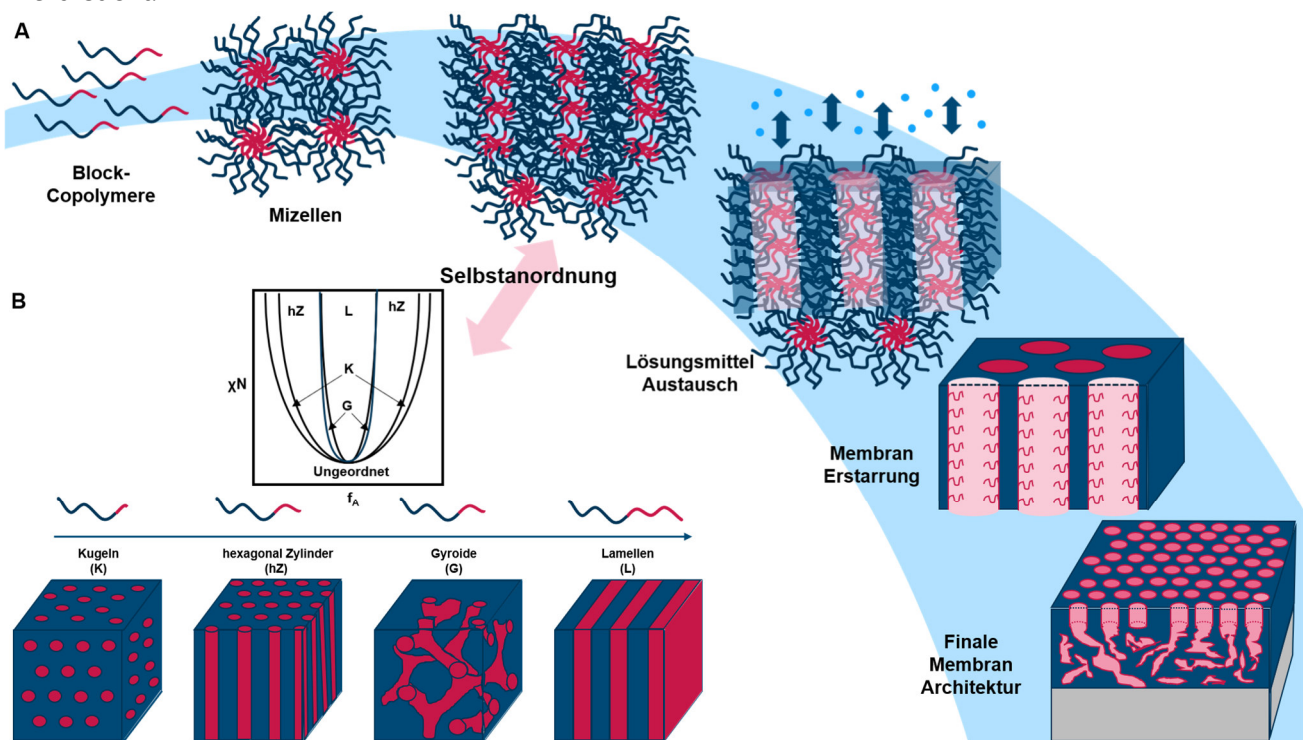


Abbildung 8: Schematische Darstellung der einzelnen Schritte des „self-assembly and non-solvent induced phaseseparation“ (SNIPS) Prozesses (A), sowie das Phasendiagramm für die Selbstanordnung von Blockcopolymeren in der Schmelze in Anlehnung an Literatur^[185] (B).

Um den Prozess jedoch genauer zu verstehen muss erst die Eigenschaft der Selbstanordnung von Blockcopolymeren in der Schmelze eingeführt werden.^[184] Da BCP über mindestens eine kovalente Verknüpfung verfügen, können sich diese, im Gegensatz zu einer Mischung, bei Unverträglichkeit der Blöcke nicht makroskopisch entmischen. Stattdessen werden Mikrostrukturen gebildet, welche die Grenzfläche zwischen den verschiedenen Blocksegmenten minimieren.^[185] Welche

Mikrostrukturen entstehen, hängt von mehreren Faktoren wie der Kettenlänge N , der Unverträglichkeit der Ketten (FLORY-HUGGINS-Wechselwirkungsparameter χ) und der Volumenanteile f der beiden Segmente ab.^[186] Dabei wird zwischen dem *Strong Segregation Limit* (SSL, $\chi N > 10$) und dem *Weak Segregation Limit* (WSL, $\chi N < 10$) unterschieden. Diese und weitere theoretischen Modelle können zur Beschreibung der Entstehung der Morologien bzw. des Verhaltens der BCP in der Trennschicht des Übergangsbereichs der verschiedenen Mikrophasen verwendet werden.^[187-189] Je monodisperser und inkompatibler die beiden Blöcke sind, desto schärfere Phasengrenzen werden erhalten. Dies gilt jedoch nur für Polymere ab einer individuellen Größe und mit einer ausreichenden Länge der Blocksegmente. Sonst liegt das BCP in einer ungeordneten Phase vor, die im unteren Teil, sowie in den Rändern des Phasendiagramms liegt (Abbildung 8B). Ist das BCP ausreichend inkompatibel, monodispers und groß genug ($\chi N > 10,5$), ist die Morphologie in erster Näherung von den Volumenanteilen f_A abhängig. Hierbei wird zwischen Gleichgewichts- und metastabilen Morphologien unterschieden. Im einfachsten Fall, mit $f_A = 0,5$, liegen die Volumina der Blöcke im gleichen Verhältnis vor und eine lamellare Struktur (L) wird erhalten. Steigt der Anteil eines Blocks ($f_A > 0,5$), wird zunächst eine hexagonal zylindrische Morphologie (hZ) und bei sehr geringen f_B -Anteilen eine kugelartige Morphologie (K) gebildet. Die hexagonal zylindrische bzw. die Kugel-Morphologie bildet dabei immer der Minderheitsblock, um die Grenzfläche zu minimieren, den Grad an benötigter Streckung der Polymerketten zu verringern und die Entropie des Systems zu maximieren.^[190] In den Bereichen zwischen diesen drei Gleichgewichts-Morphologien befinden sich die metastabilen Morphologien, wie z.B. gyroidale (G) oder doppel-Diamant-Strukturen.^[191] Diese sind besonders für Membranen sehr interessant, jedoch sind sie aufgrund der Metastabilität für lineare BCP nur in sehr kleinen Bereichen des Phasendiagramms zugänglich.^[192] Um gyroidale Strukturen für eine Verwendung in der Membrantechnik zu ermöglichen, wendet sich die Forschung in den letzten Jahren zu BCP mit gezielten Architekturen, wie Sternpolymeren oder Dendrimeren, zu, welche einen einfacheren Zugang ermöglichen können.^[193-195] Es sei erwähnt, dass für Multi-Blockcopolymere noch weitaus mehr Morphologien bekannt sind, welche jedoch nicht zusätzlich thematisiert werden.^[196, 197] Die bisher thematisierten Morphologien beschreiben das Verhältnis in der Bulkphase und werden für die Forschung über zeitintensives Temperieren oberhalb der Glastemperatur erhalten, was die Einheitlichkeit und Fernordnung fördert, jedoch für eine kommerzielle Anwendung nicht tragbar wäre. Stattdessen verwendet die Industrie eine lösungsmittelbasierte Methode, welche deutlich zeitsparender ist und zusätzlich, basierend auf dem Lösungsmittel, gezielte Morologien ermöglicht.^[186, 198] Durch rasches Entfernen des Lösungsmittels und durch die vergleichsweise träge Bewegung der Polymere kann die vorhandene Morphologie fixiert bzw. „eingefroren“ werden. Dieser Effekt wird im SNIPS-Prozess ausgenutzt.^[182] Zu Beginn liegen die BCP in einer Lösung vor, welche prinzipiell aus einem Lösungsmittelgemisch mit Lösungsmitteln verschiedener Güte besteht.^[199] Die benötigten Lösungsmittel können mit Hilfe der HANSEN-Parameter an die jeweiligen Blöcke angepasst werden.^[200] Da die einzelnen Blöcke der verwendeten BCP meist deutlich verschiedene Löslichkeitsverhältnisse bzw. Inkompatibilitäten

aufweisen, wird so gezielt eine Mizellenbildung begünstigt.^[201] Diese Mizellen gelten als Vorstufe der Selbstanordnung und sind essenziell für den gesamten Vorgang (Abbildung 8A).^[202] Durch das Auftragen und die Formierung der Prämembran mittels Rakel wirken starke Scherkräfte auf diese Lösung, wodurch die Mizellenbildung gestört wird. Die gestörten Polymere ordnen sich, begünstigt durch die Reduktion des Lösungsmittels bzw. der flüchtigsten Komponente des Lösungsmittelgemisches während der Abdampfzeit, erneut über Mizellen in die Lösungsmittel-abhängigen Mikrostrukturen an.^[203] Dabei sind besonders die hexagonal zylindrischen, aber auch gyroidale Morphologie, für die exakte Porenbildung erwünscht. Durch die Interaktion mit dem Nichtlösungsmittel, welches unbedingt mit dem Lösungsmittelgemisch vollständig mischbar sein muss, kommt es zum Austausch des Lösungsmittels. Das Lösungsmittel diffundiert von der Polymerarchitektur in das Reservoir an Nichtlösungsmittel. Abhängig von der Geschwindigkeit des Austausches kommt es entweder zur kinetischen spinodalen Entmischung oder zum thermodynamischem Keimwachstum.^[204] Bei thermodynamischen Wachstum würden sich die gewünschten Zylindermorphologien parallel zur Oberfläche ausrichten, da die Matrix aus dem größeren Block, analog wie in der Schmelze, die Oberfläche bevorzugt.^[205] Gewünscht ist hierbei jedoch, dass die Zylinder senkrecht zur Grenzfläche stehen und damit die Poren der Membran bilden. Die Formation und Ausrichtung der Mikrostruktur ist jedoch von sehr vielen Material- und Prozessfaktoren, wie dem Lösungsmittelgemisch in der Membranlösung, der Konzentration und Blocklänge des Polymers, der Temperatur, der Luftfeuchtigkeit, der Abdampfzeit, der Schichtdicke, der Ziehgeschwindigkeit und vielen weiteren Faktoren abhängig.^[206-212] Ist die geeignete Kombination der Parameter gefunden, führt das Eintauchen in das Nichtlösungsmittel in der oberen Schicht aufgrund der schnellen Diffusion, zu einer kinetischen spinodalen Entmischung und die gewünschte Struktur wird, zumindest an der Grenzfläche (<100 nm), beibehalten.^[209] Da die Diffusion mit der Tiefe in die Prämembran abnimmt, verlangsamt sie sich, wodurch es zu thermodynamischer Entmischung bzw. Keimwachstum kommt. In dieser Tiefe ist es noch nicht zu einer Mikrophasenseparation gekommen, da diese, aufgrund der Verdampfung des Lösungsmittels bevorzugt an der Oberfläche stattfindet. Stattdessen liegen hier Polymermizellen vor, welche nun langsam aus einer überkritischen Konzentration eine schwammartige Unterstruktur bilden.^[209] Diese ist für die mechanische Stabilität und den guten Wasserabfluss in der Membran verantwortlich. Die allgemeine SNIPS-Membran lässt sich somit in drei Bereiche einteilen: die selbstangeordnete, symmetrische Oberflächenschicht (<100 nm), die immer noch selbstangeordnete Mittelschicht (Porenzylinder, <400 nm) und die nachgeordnete, schwammartige Unterschicht (<20 μ m).^[181] Um besonders gut geordnete und gleichmäßige Porenstrukturen zu generieren, ist neben der Block-Inkompatibilität der verwendeten Polymere auch eine möglichst geringe Dispersität und ein scharfer Übergang zwischen den einzelnen Blöcken des BCP notwendig. Die wahrscheinlich beste Polymerisationsmethode für scharfe Übergänge ist die lebende anionische Polymerisation, welche im nächsten Kapitel vorgestellt wird.

2.2.4 Blockcopolymer Synthese mittels anionischer Polymerisation

Die lebende anionische Polymerisation (LAP) ist eine Polymerisationsmethode, welche eine hohe Präzision und Kontrolle über die Reaktionsführung und die resultierende Polymerarchitektur bietet, jedoch hohe Anforderungen an die Reinheit aller benötigten Bestandteile stellt.^[213, 214] In Abbildung 9 ist eine Übersicht dargestellt und im Folgenden werden die Grundlagen und Voraussetzungen der LAP angeführt.

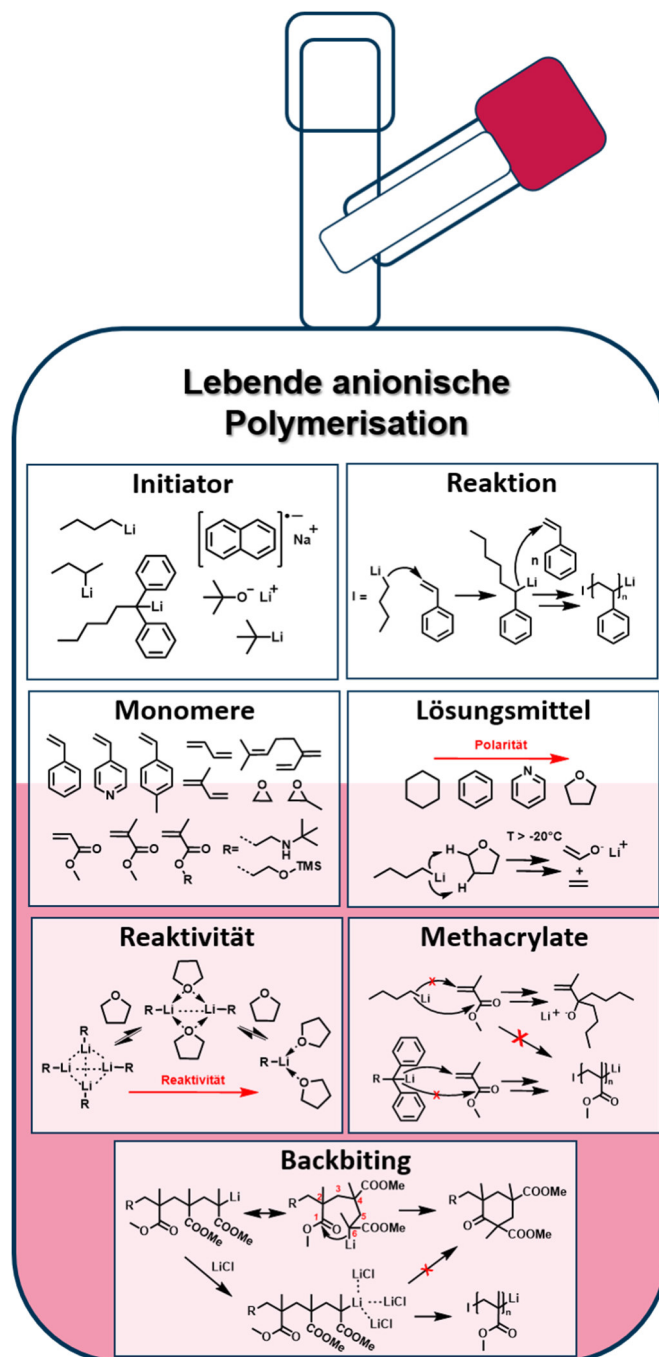


Abbildung 9: Grundlagen der lebenden anionischen Polymerisation.

Die Propagation der LAP findet über ein stark nukleophiles, anionisches Kettenende statt.^[214] Dieses wird im ersten Schritt durch eine nukleophile Addition eines Initiators an eine Monomereinheit gebildet, welchen nun selber als Makroinitiator fungiert, und Monomer für Monomer die

Polymerkette bildet. Als Initiatoren können Alkalimetalle, metallorganische Basen und Alkoxide verwendet werden. Die Basenstärke muss an die Reaktivität des Monomers angepasst werden, da ein direkter Zusammenhang zwischen unreaktivem Monomer und reaktivem Kettenende besteht.^[215] So weist das Polymer aus dem unreaktiven Monomer Styrol eine ähnliche Reaktivität zu Lithiumorganylen auf, was insbesondere bei der sequenziellen BCP-Synthese essenziell ist, da diese in der Regel von einem reaktiveren zu einem unreaktiveren Kettenende durchgeführt werden muss. Für standartmäßige Polymerisationen werden meist die bekannten Butyllithium-Basen *n*-, *sec*- und *tert*-Butyllithium als Initiator verwendet. Als Gegenionen zur Polymerkette können aber auch andere Alkalimetalle wie Natrium und Kalium verwendet werden. Aufgrund des carbanionischen Charakters führen jegliche protischen und elektrophile Bestandteile wie Wasser oder Alkohole zu einer Protonierung und damit Terminierung des Kettenendes. Anionische Polymerisationen werden deswegen unter streng inerten Bedingungen, bspw. unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff, sowie reaktiver Elektrophile wie Kohlenstoffdioxid und in aprotischen Lösungsmitteln durchgeführt.

Die charakteristisch niedrigen Dispersitäten, welche mittels anionischer Polymerisation erhalten werden, sind durch drei wesentliche Faktoren bestimmt, welche den kinetischen Ablauf der Polymerisation beeinflussen: (I) Jedes Initiatormolekül initiiert genau eine Kette, (II) die Initiierung ist viel schneller als das Wachstum und (III) aufgrund von COULOMB-Repulsion der anionischen Kettenenden findet keine gegenseitige Ketten-Terminierung wie bei radikalischen Methoden statt. Auf dieser Basis kann ein Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung aufgestellt werden (Gl. 1), welches nur die Monomerkonzentrationen zu Beginn $[M]_0$ und in Abhängigkeit von der Zeit $[M]_t$, sowie die Geschwindigkeitskonstante k_w , die initiale Initiatorkonzentration $[I]$ und Zeit t beinhaltet.^[216, 217]

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]_t} = k_w \cdot [I] \cdot t \quad (\text{Gl. 1})$$

Die Dispersität des Polymers ist damit maßgeblich vom Verhältnis der Wachstums- und der Initiationsgeschwindigkeit abhängig, da alle Ketten nach Initiation bis zum Verbrauch aller Monomere gleich schnell wachsen.^[218] Ist kein Monomer mehr vorhanden, verbleiben die Kettenenden in der aktiven, anionischen Form bestehen.^[219, 220] Hierin liegt ein großer Vorteil gegenüber anderen Polymerisationsmethoden: Durch eine erneute Zugabe von frischem Monomer kann die lebende Kette direkt weiter polymerisieren und es ist keine Isolation oder Entfernung von übrigem Monomer nötig. Jedes lebende Kettenende wächst weiter, ohne dass es zu Verzögerungen oder Kettenabbrüchen kommt, welche die Dispersität beeinträchtigen würden.

Die Wahl des Lösungsmittels ist hierbei ausschlaggebend, sowohl für die Reaktionsgeschwindigkeit, als auch für die Auswahl an verwendbaren Monomeren. Auch die Stabilisierung des aktiven anionischen Kettenendes, die meist Initiator-bedingt durch Alkalimetalle geschieht, ist von der Wahl des Lösungsmittels abhängig. In apolaren Lösungsmitteln liegen die Kettenenden wie bei metallorganischen Verbindungen aggregiert vor.^[216, 221, 222] Diese Aggregation ist von verschiedenen

Faktoren, wie dem Lösungsmittel, der Initiator- und Ionenkonzentration, der Ionenart und der Temperatur abhängig.^[223] Je nach Polarität und Donoreigenschaften des Lösungsmittels liegen aggregierte Ionenpaare, Kontaktionenpaare, Solvat-getrennte Ionenpaare oder freie Ionenpaare mit steigenden Reaktivitäten im Gleichgewicht vor.^[224] Im guten Donor-Lösungsmittel Tetrahydrofuran (THF) und mit Lithium als Gegenion liegt das Gleichgewicht aufgrund der guten Solvatisierung auf der Seite der Kontaktionenpaare, bis hin zu den Solvat-getrennten Ionenpaaren, was eine deutlich schnellere Polymerisation als im Nicht-Donor-Lösungsmittel *n*-Hexan bedeutet.^[225] Dabei reichen wenige Äquivalente eines Donors in apolarer Lösung aus, um das Gleichgewicht in eine aktivere Ionenkonfiguration zu verschieben.^[226] Neben den hohen Reinheitsanforderungen muss auch die Stabilität des Lösungsmittels gegenüber den Reaktionsbedingungen der LAP beachtet werden. So können auch vermeintlich gute Donor-Lösungsmittel wie THF potentiell eine geringe Azidität aufweisen.^[227] Hierbei kann es zu einem nukleophilen Angriff des Initiators oder der Polymerkette auf die Ringprotonen des THF kommen, was eine Terminierung der Polymerkette oder eine Deaktivierung des Initiators auslöst.^[228, 229] Das deprotonierte Lithium-THF zerfällt anschließend unter Aufspaltung des Rings zu Ethylen und einem Vinylalkoholat. Durch das Senken der Temperatur unter -20 °C und der damit deutlich verlängerten Halbwertszeit, lässt sich dieser Angriff jedoch gut unterdrücken.

Ein weiter wichtiger Aspekt ist die Wahl des Monomers. Hier sind elektronenarme Olefine oder Cyclische, ringgespannte Silane oder Siloxane, welche keine aziden Protonen besitzen, besonders geeignet. Klassische Beispiele sind Styrol, Butadien, Isopren und deren Derivate.^[213, 215] Des Weiteren finden Cyclische Monomere wie Ethylenoxid, Propylenoxid und Siloxane in der Oxy-Anionik Verwendung, welche hier nur der Vollständigkeit wegen erwähnt wird.^[230]

Viel wichtiger für die carbanionische Polymerisation sind Methacrylate.^[231] Im Vergleich zu Acrylaten können diese aufgrund der zusätzlichen α -Methylgruppe deutlich einfacher polymerisiert werden. Ausschlaggebend dabei ist die Unterdrückung der Deprotonierung des aziden Wasserstoffatoms in α -Position durch den Austausch mit einer Methylgruppe, was die Reaktivität des Monomers durch zusätzliche Elektronendichte verringert.^[232] Ein weiterer Vorteil liegt in der einfachen Derivatisierung, welche über die Veresterung der Methacrylsäure realisiert werden kann. Dabei können beliebige Funktionalitäten verwendet werden, die die Rahmenbedingungen der LAP einhalten. Mit Schutzgruppen oder unter Verwendung von großen sterischen Resten lässt sich die Anzahl an verwendbaren Monomeren zudem deutlich steigern. So lassen sich z.B. das mit einer Hydroxygruppe ausgestattete Hydroxyethyl Methacrylat (HEMA) mittels Trimethylsilyl-Schutzgruppe (TMS) als HEMA-TMS oder sekundäre Amine, wie das *Tert*-butylaminoethyl Methacrylat (*t*BAEMA), als Monomere verwenden, welche aktive Gruppen für eine polymeranaloge Umsetzung oder Stimuli-responsive Eigenschaften aufweisen.^[233-235] Da in fast allen Fällen eine sehr ähnliche Reaktivität des aktiven Methacrylat-Kettenendes besteht, ist die Kompatibilität zwischen verschiedenen Methacrylaten in den meisten Fällen sehr gut.^[236]

Neben diesen Vorteilen bietet die Polymerisation von Methacrylaten gegenüber rein vinyllischen Systemen aber auch Nachteile. So können die standardmäßigen Lithiumorganyle nicht zur Initiierung verwendet werden, da diese ansonsten mit der vorhandenen Ester-Funktion reagieren. Selbiges gilt für die Kettenenden von Styrol- und Vinylderivaten, welche einen zu hohen pK_s -Wert besitzen. Stattdessen muss ein Mediator in Form des sterisch sehr anspruchsvollen 1,1-Diphenylethen (DPE) verwendet werden.^[237] Das aus der Reaktion mit *n*-Butyllithium entstehende 1,1-Diphenylhexyllithium (DPHLi) kann zur Initiierung verwendet werden, da dieses die Vinylfunktion gegenüber dem Ester präferiert. Analog kann in der Blockcopolymerisation durch die Zugabe von DPE zur lebenden Kette des ersten Blocks ein reibungsloser Übergang von vinyllischen Ketten auf Methacrylate ermöglicht werden.^[238] Das aus dem Methacrylat resultierende Anion ist dank des niedrigeren pK_s -Werts und der Möglichkeit zur Enolatisomerie deutlich weniger nukleophil.^[239] Die verminderte Reaktivität reicht jedoch aus, um eine intramolekulare Abbruchreaktion durch einen nukleophilen Angriff auf eine benachbarte Esterfunktion zu ermöglichen, welche durch die Bildung eines sechsgliedrigen Rings begünstigt ist.^[240] Die als „Backbiting“ bekannte Nebenreaktion führt in der Anfangsphase der Reaktion und insbesondere nach der Addition von 3 Monomereinheiten zu Abbrüchen.^[240] Um dies zu verhindern, kann einerseits die Temperatur gesenkt werden, andererseits können zusätzliche Lithiumionen in Form von Lithiumchlorid additiviert werden, welche die Aggregatstruktur des aktiven Kettenendes ändern und über den gesamten Reaktionsverlauf zu einer niedrigeren Dispersität führen.^[241]

Zusammenfassend ist die LAP ein optimales Werkzeug zur Synthese von hochdefinierten BCP. Die benötigte Reinheit aller Komponenten und die genaue Reaktionsführung ermöglichen die präzise Einführung Stimuli-responsiver Einheiten in komplexe Polymerarchitekturen. Auch exotischere Anwendungen, wie die Synthese metallhaltiger Polymere durch die Verwendung von vinyllischen Metallocenen, ringgespannten Ferrocenophanen oder spezielle Methacrylate mit Ferrocenen in der Seitenkette sind möglich.^[43, 242] Die verschiedenen Arten von metallhaltigen Polymeren sowie deren Synthese werden wegen der Wichtigkeit dieser Stoffklasse für die vorliegende Arbeit im nächsten Kapitel behandelt.

2.3 Metallhaltige Polymere und Metallocene

2.3.1 Metallopolymere

Das Potential der Integration von Metallatomen in Polymerstrukturen wurde schon frühzeitig erkannt. Das erste Metallopolymer wurde jedoch erst 1955 hergestellt.^[243] Dabei können die vielseitigen Metalleigenschaften, wie z.B. eine hohe Leitfähigkeit, Redox-Adressierbarkeit, hohe thermische Stabilität und mannigfaltige katalytische Aktivitäten durch die gute Verarbeitbarkeit der Polymere ergänzt werden.^[244-250]

Generell sind verschiedene Arten an Metallopolymeren bekannt, welche sich grundlegend durch die Interaktion bzw. Bindung zwischen Metall und organischem Rest unterscheiden. So sind Polymere mit ein bis zehn Bindungspartnern zwischen dem Metall und einem Polymer üblich. Ein wichtiges Unterscheidungskriterium ist die Position des Metallions in der Polymerkette bzw. in der Polymereinheit. Es wird zwischen (I) in der Hauptkette oder (II) in der Seitenkette positionierten Metallionen unterschieden (Abbildung 10). Generell ist die gesamte Bandbreite von ionischen, über koordinativen, bis kovalenten Bindungen zwischen Polymer und Metallionen weit verbreitet. Die Art der Bindung spielt hierbei eine große Rolle in Hinblick auf die Stabilität und der Funktion der Polymere.

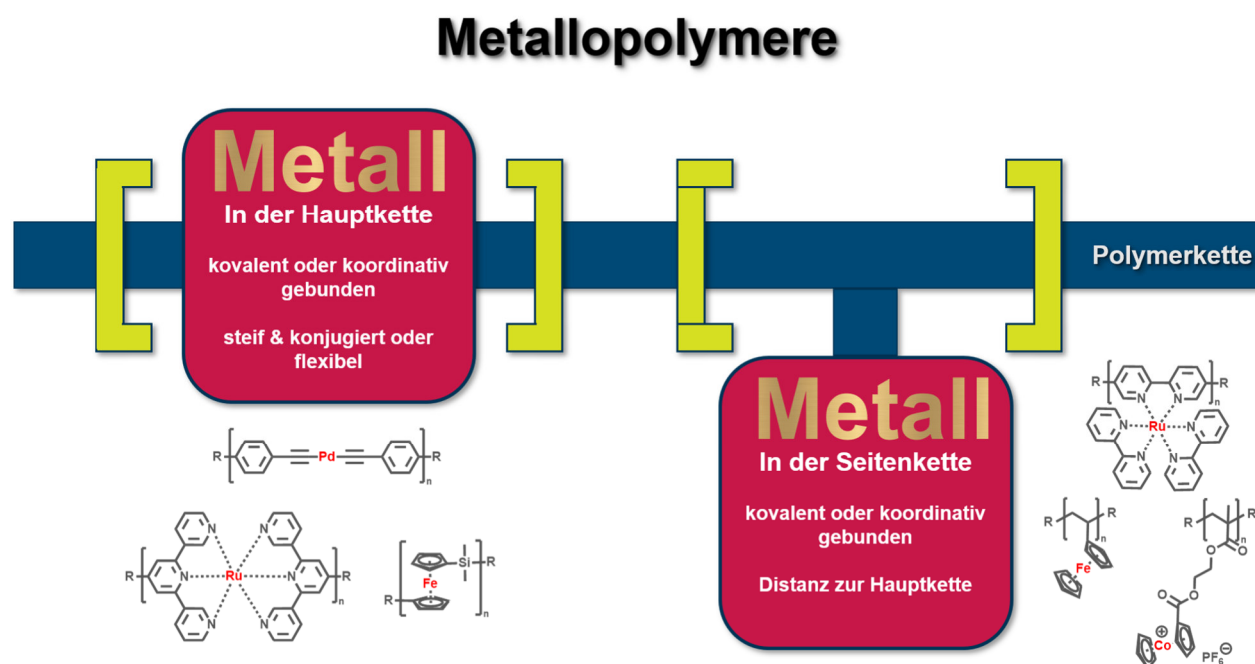


Abbildung 10: Verschieden Arten an Metallopolymeren basierend auf der Metallposition im Polymer.

Die wahrscheinlich einfachsten Metallopolymere sind ionische Chelatkomplexe, welche sich aus Metallion und einem multifunktionellen Chelatligand bilden.^[251] Die in der Gruppe der *metallo-supramolecular polymers* zusammengefassten Substanzen, können sich je nach Beschaffenheit der einzelnen Komponenten in mehreren Dimensionen anordnen und auf diese Art lineare oder vernetzte Ketten, sowie Netzwerke bilden.^[252] Dabei wird eine bestimmten Anzahl von Chelat-

Funktionalitäten in der Kette oder an den Kettenenden verwendet, welche durch Coulomb-Interaktionen die Metallionen binden.^[253] In den letzten Jahren findet diese Strategie eine Renaissance in der Synthese von selbstheilenden Hydrogelen, welche die Chelat-Gleichgewichte ausnutzen, um mit erneuter Verknüpfung und/oder durch Verschlaufung entstandene Schäden, wie Risse oder Schnitte auszugleichen.^[245]

Koordinativ gebundene Metallionen finden vor allem in Kombination mit leitfähigen Polymeren Verwendung.^[254] Hierbei führt die Einführung von stark lichtabsorbierenden Komplexen zu einer erhöhten Photosensitivität des Polymers.^[255] Insbesondere auf Ruthenium-basierte Systeme mit Bipyridin-Liganden zeigen Potential. Nach der Anregung durch Licht gibt das Metallzentrum seine Energie an das leitfähige Polymer ab.^[256] Diese kann nun im Rahmen der Photovoltaik zur Gewinnung von elektrischem Strom verwendet werden.^[257] Die koordinative Bindung kann sowohl das Rückgrat der Polymerkette aufbauen als auch den Metallkomplex an die Polymerkette verankern.

Die wahrscheinlich am meisten untersuchten Hauptketten-Metallpolymere sind hingegen Acetylen-verbrückte Übergangsmetallpolymere.^[258] Mit dem Aufkommen der modernen C-C-Kopplungs-Chemie konnten viele dieser leitfähigen Verbindungen, welche meist Platin oder Palladium beinhalten, synthetisiert werden.^[258-260] Unter Verwendung von konjugierten organischen Zinnorganylen sind Molmassen von bis zu 100 kDa möglich. Jedoch ist die Verarbeitbarkeit aufgrund des steifen Polymerrückgrats und der starken π -Interaktionen begrenzt.

Im Gegensatz dazu zeigen Redox-responsive Metallocen-Polymere einen organischen Charakter, wodurch sie elektrisch adressierbar und zugleich kompatibel mit herkömmlichen Polymerisationsmethoden sind. Von dem einzigartigen Metallocenkomplex, der diesen Polymeren zugrunde liegt, handelt das nächste Kapitel.

2.3.2 Metallocene und Cobaltocenium

Metallocene sind eine Klasse von metallorganischen Verbindungen, welche mit der zufälligen Entdeckung durch die Synthese von Ferrocen in 1951 gegründet und seitdem aus der metallorganischen Chemie nicht mehr wegzudenken sind.^[261-264] Der klassische Metallocen-Komplex besteht aus einem Metallatom, welches zwischen zwei Cyclopentadienyl (Cp)-Liganden koordiniert ist.^[265, 266] Diese einzigartige Koordination ermöglicht das Strukturmotiv, welches seiner Ähnlichkeit wegen auch als Sandwich-Komplex bezeichnet wird.^[267, 268] Die Bindungssituation ist hierbei maßgeblich durch die Bildung von 18-Valenzelektronenkomplexen (VE) begünstigt.^[40] Im einfachsten Fall, dem Ferrocen, stellt das Eisenatom 6 Elektronen und beide Cp-Liganden jeweils 6 Elektronen zur Bindungsbildung zur Verfügung. In den anionischen, aromatischen Cp-Ringen liegen die benötigten Elektronen delokalisiert im π -System des Fünfrings vor, was für gleiche C-C-Bindungslänge und eine planare Struktur sorgt. Alle fünf Kohlenstoffatome einer Cp-Einheit sind somit an der Bindung beteiligt und weisen damit eine η^5 -Koordination auf. Mithilfe der Molekülorbital-Theorie bzw. LCAO-Methode lassen sich die einzelnen π -Orbitale mittels Linearkombination zu Molekülorbitalen (MO) zusammenfassen, welche mit den Orbitalen des Eisens wechselwirken.^[40] Durch räumliche Überlappung entstehen so bindende oder antibindende Molekülorbitale mit den entsprechenden Energieniveaus. Ein repräsentatives Molekülorbitalschema von Ferrocen ist in Abbildung 11B dargestellt. In den meisten Fällen ändern sich die einzelnen Energieniveaus für verschiedene Metallzentren innerhalb der gleichen Periode nur geringfügig.

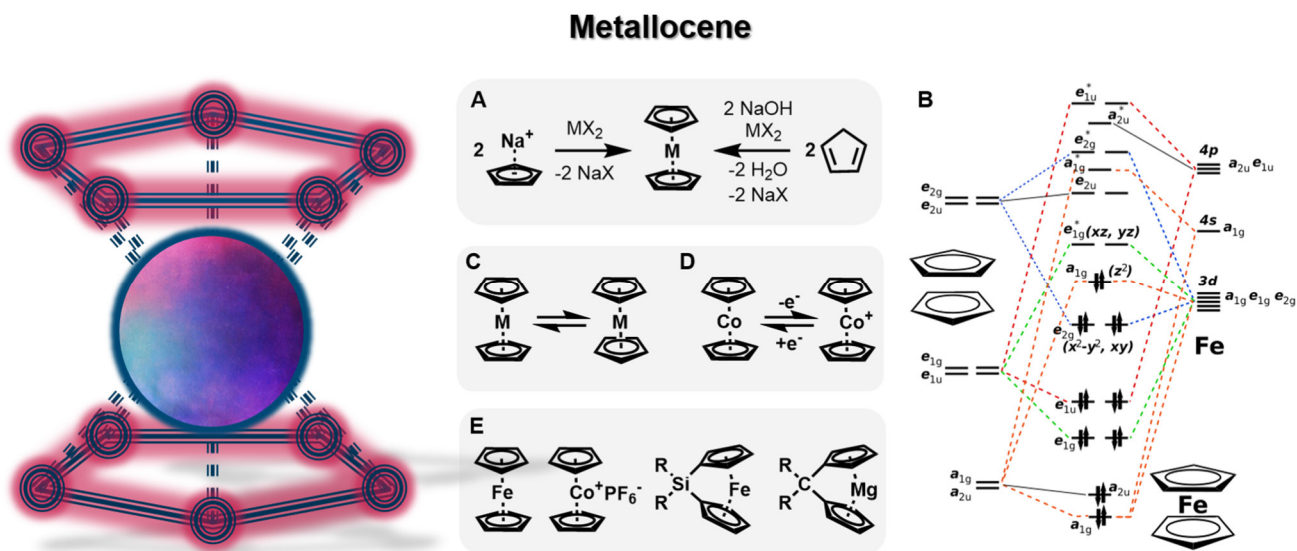


Abbildung 11: Sandwich-Struktur der Metallocene (links) und Molekülorbitalschema von Ferrocen (rechts).⁵

Mit⁵ Hilfe des Molekülorbitalschemas lassen sich grundlegende Eigenschaften der Metallocene aufzeigen: Für Ferrocen, mit exakt 18 Bindungselektronen, sind alle bindenden MOs besetzt, was den sehr stabilen Charakter unterstreicht.^[40] Des Weiteren besteht auf Grund der Geometrie der MOs eine

⁵Für die Grafik wurden das Molekülorbitalschema von Bert Kilanowski im Rahmen der Creative Commons verwendet.

nur sehr geringe Rotationsbarriere zwischen der ekliptischen und gestaffelten Konfiguration (Abbildung 11C).^[269] Zudem ist der Diamagnetismus des Ferrocens auf die vollständig gepaart vorliegenden Elektronen in den Bindungsoptionalen zurückzuführen. Eine thermische Zersetzung findet erst bei einer Temperatur oberhalb von 550 °C statt, eine vollständige Beständigkeit in konzentrierter Schwefelsäure wird beobachtet und ein Austausch durch andere Metallionen ist nicht möglich.^[262]

Auch Metallocene mit anderen Metallionen sind bekannt. Im Vergleich zu Eisen besitzt Cobalt beispielsweise ein Elektron mehr, welches für den Cobaltocenkomplex in einer 19 VE-Konfiguration resultiert. Das zusätzliche Elektron besetzt hierbei das energetisch niedrigste antibindende Orbital, was die Cobalt-Cp-Bindungen schwächt. Um diesen Zustand zu vermeiden, oxidiert das Cobaltocen sehr leicht unter Abgabe eines Elektrons und bildet den stabilen, kationischen Cobaltocenium-Komplex.^[53] In der organischen Chemie wird Cobaltocen gerne als Ein-Elektronen-Reduktionsmittel und Cobaltocenium als ionisches, isoelektrisches Ferrocen verwendet.^[270-272] Aufgrund der strukturellen Stabilität dieser schnellen, reversiblen Abgabe und Aufnahmefähigkeit von Elektronen eignen sich Metallocene hervorragend zur Messung von Redoxpotentialen in elektrochemischen Messungen wie z.B. in der Cyclovoltammetrie. Hier können die Redoxpaare des Eisens, Fc/Fc^+ , und des Cobalts, Cc/Cc^+ , als (interner) Standard für organische Lösungsmittel verwendet werden (Abbildung 11D).^[273] Des Weiteren basieren viele Anwendungen auf der Schaltbarkeit dieser Moleküle.^[45, 274, 275]

Einfache Metallocene lassen sich generell durch die Reaktion von Cyclopentadienen (oder deren Derivate), einer Base und dem entsprechenden Metallsalz, oder durch Transmetallierung von instabilen Cp-Komplexen wie Natrium-Cp, herstellen (Abbildung 11A). Je nach Metall muss hierbei auf Ausschluss von Wasser oder Sauerstoff geachtet werden. Zusätzlich können auch verbrückte Cp-Liganden zur Metallocensynthese verwendet werden. Die auf diese Weise hergestellten Metallocenophane zeigen eine deutliche Abwinkelung der sonst coplanaren Cp-Liganden und werden nach der Atomanzahl und Art der Verdrückung unterschieden.^[276] Prominente Beispiele hierfür sind einerseits das Sila[1]ferrocenophan oder Carba[1]magnocenophan (Abbildung 11E), die wichtige Vorstufen von Polymeren oder Katalysatoren darstellen.^[277, 278]

Generell sind wenige Alkalimetallocene dafür aber fast alle Erdalkali- und Übergangsmetallocenkomplexe bekannt. Des Weiteren konnten die entsprechenden Komplexe der Seltenen Erden und Actinoiden zu einem Großteil hergestellt werden.^[279-288] Dabei folgen nicht alle Metalle der Sandwichstruktur, sondern liegen auch mit mehr als zwei Cp-Liganden oder als „polymere“ Strukturen vor.^[289] Erwähnenswert sind hier auch Halb-Sandwichkomplexe, welche nur einen Cp-Liganden besitzen und häufig Anwendung in der Katalyse finden.^[290-292]

Neben der hohen Stabilität zeigen Metallocene auch eine interessante Reaktivität. Besonders im Falle von Ferrocen ist der aromatische Cp-Ligand gegenüber den meisten für Aromaten üblichen Reaktionen, wie elektrophile Substitutionen, FRIEDEL-CRAFTS-Alkylierung oder Acetylierung empfindlich, wobei der Metallocenkomplex nicht zerstört, sondern (modifiziert) erhalten bleibt.^[265]

Auf diese Weise konnten in der bisherigen Zeit seit der Entdeckung der Metallocene eine Vielzahl an Komplexen, Derivaten und Polymeren hergestellt werden.^[293, 294]

Im Gegensatz zu Ferrocen ist das isoelektrische Cobaltocenium deutlich reaktionsträger.^[51] So finden keine elektrophilen Substitutionen, Nitrierungen, Sulfonierungen, Acetylierungen oder ähnliches bei Cobaltocenium statt. Eine Aromaten-artige Reaktivität ist hierbei nur in ähnlichen Cobaltocenkomplexen bekannt, in denen ein Cp-Ligand durch ein Cyclobuten-Derivat ausgetauscht wird, wobei die Modifizierung präferiert nicht am Cp-Ligand stattfindet.^[295, 296] Stattdessen findet in Gegenwart von starken Nukleophilen wie Phenyllithium eine nukleophile Addition statt, die zu einem neutralen $\eta^4\text{-}\eta^5$ -Komplex führt.^[297] Daher hat sich die Literatur traditionell mit der

Synthese & Derivatisierung von Cobaltocenium

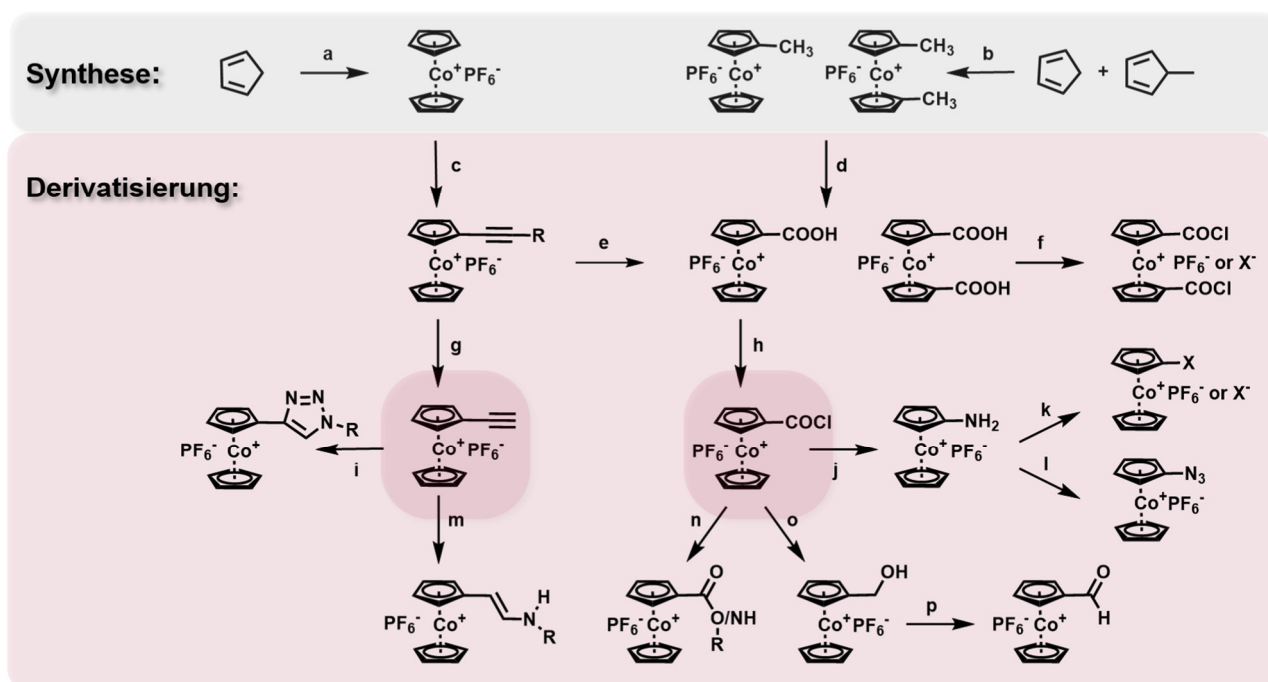


Abbildung 12: Synthese und Derivatisierung von Cobaltocenium; a) Na/THF/CoBr₂, H₂O/KPF₆, b) Pyrrolidine/CoBr₂, H₂O/KPF₆, c) *n*-BuLi/TMS-Acetylen/THF/Hexan, Ph₃C⁺PF₆⁻/DCM/Hexan, d) KMnO₄/H₂O/Acetonitril, e) KMnO₄/NaF/H₂O/Acetonitril, f) SOCl₂, g) NaF/MeOH oder K₂CO₃/MeOH, h) SOCl₂, i) RN₃/CuSO₄/NaAscorbat/THF/H₂O, j) NaN₃/H₂SO₄, k) CuX/KX/Kugelmühle, l) NaN₃/CH₃NO₂, m) RNH₂/Acetonitril, n) R-OH oder R-NH₂/NEt₃/DCM, o) [(Ph)₃P]₂CuBH₄/Ph₃P/CH₂Cl₂, p) DESS-MARTIN-Periodinan/TFA.

Seitengruppenchemie substituierter Cobaltocenium-Derivate beschäftigt. Ein Überblick ist in Abbildung 12 gegeben.

Traditionell wurden vor allem die aus Cp und Methyl-Cp hergestellten, einfach oder doppelt substituierten Cobaltoceniumkomplexe verwendet.^[298] Die Methylgruppe am Cp-Ring kann hierbei mittels Oxidationsmittel wie Kaliumpermanganat in die (Di-)Carbonsäure überführt werden, aus dieser dann alle herkömmlichen Derivate, wie Säurechloride, Ester, Amide, Azide oder Amine hergestellt werden. Dabei ist zu beachten, dass eine Reduktion der Säure mittels Lithiumaluminiumhydrid oder Natriumborhydrid zur Hydrid-Addition und, analog zu den Lithiumorganylen, zu einem $\eta^4\text{-}\eta^5$ -Komplex führt.^[299] Eine Reduktion ist bisher nur über das Säurechlorid bekannt, welches mit exotischen Di-(Triphenylphosphan)Kupfer-Borhydrid zum Alkohol

reduziert werden kann.^[300] Von hier ist der Carbaldehyd über DESS-MARTIN-Oxidation zugänglich. Sowohl der Alkohol als auch der Aldehyd zeigen jedoch eine sehr geringe Stabilität und ein unübliches Verhalten. Durch nukleophilen Angriff an den Aldehyd kommt es nicht zur Addition an den Cobaltocenium-Komplex, sondern zur Übertragung der Aldehydgruppe auf das Nukleophil.^[300] Bis zu diesem Zeitpunkt sind die Synthesen von Cobaltocenium-Derivaten sehr mühsam und von niedrigen Ausbeuten geprägt (6,6 % für die Monocarbonsäure des Cobaltoceniums), weswegen Cobaltocene gegenüber Ferrocen in der Forschung deutlich vernachlässigt wurden.

In den letzten Jahren findet sich wieder vermehrt Interesse an Cobaltocenium und seinen Derivaten, und so brachte VANICEK *et al.* 2014 mit einer neuen Synthese von der Cobaltocenium-Carbonsäure frischen Wind in das Thema.^[301] Hierbei wird die zuvor erwähnte nukleophile Addition von Lithiumorganylen ausgenutzt, um selektiv eine Trimethylsilyl-Acetylen-Gruppe einzuführen. Der resultierende η^4 - η^5 -Komplex wurde anschließend mittels Hydridabstraktion unter Verwendung von Triphenylmethyl Hexafluorophosphat zum Cobaltocenium-Komplex umgesetzt. Dieser wird in der Folgereaktion *in situ* entschützt und es kann direkt unter Verwendung von Kaliumpermanganat zur Monocarbonsäure oxidiert werden. Über diese drei Syntheseschritte ist eine Ausbeute von über 70% möglich, was eine Folgederivatisierung deutlich erleichtert. So konnten erstmals die einfachhalogenierten Cobaltocenium-Derivate über eine SANDMEYER-artige Reaktion erhalten werden.^[302] Zudem kann das TMS-Acetylen-Zwischenprodukt auch entschützt und für moderne Reaktionen, wie die Click-Chemie verwendet werden.^[303-305]

Eine weitere neue Synthesemöglichkeit besteht in der Hydroaminierung von Ethynyl-Cobaltocenium.^[306] Hierbei findet eine effiziente nukleophile Addition eines Amins an die elektronenarme Acetylenbindung statt, was in einer trans-stehenden Doppelbindung resultiert. Erstaunlich ist hierbei, dass eine Vielzahl von Aminen verwendet werden kann und weder Lösungsmittel noch Katalysator verwendet werden müssen. Die Entstehung des Push-Pull-Komplexes ist zudem durch seine charakteristisch tiefrote Farbe im Vergleich zum gelben Cobaltocenium sehr gut analysierbar. Aufgrund dieser Neuerungen sind insbesondere in den letzten 15 Jahren deutlich mehr Cobaltocen-haltige Monomere und Materialien synthetisiert worden. Eine Auswahl von zugänglichen Monomeren ist in Abbildung 13 dargestellt.

Viel wichtiger als Monomere sind die resultierenden Polymere und deren Anwendung, welche im nächsten Kapitel behandelt werden.

Monomere mit Cobaltocenium in der Seitenkette

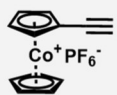
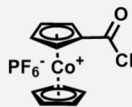
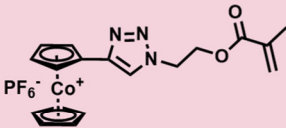
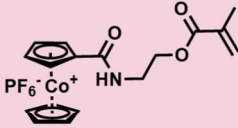
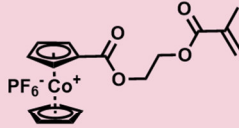
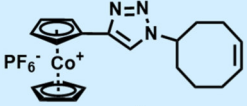
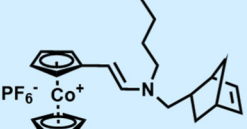
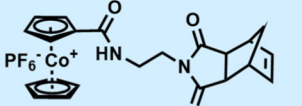
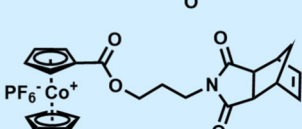
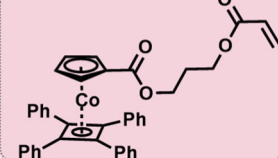
Monomer-Präkursoren	 	
Monomere für radikalische Polymerisationen		 
Monomere für ringöffnende Polymerisationen	 	  

Abbildung 13: Verschiedene literaturbekannte Monomere mit Cobaltocenium in der Seitenkette, gruppiert nach der Polymerisationsart.

2.3.3 Cobaltocenium-Polymere

Trotz der reaktionsträgen Natur des Cobaltoceniums konnten einige Cobaltocenium-haltige Haupt- oder Seitenkettenpolymere hergestellt werden (Abbildung 14).

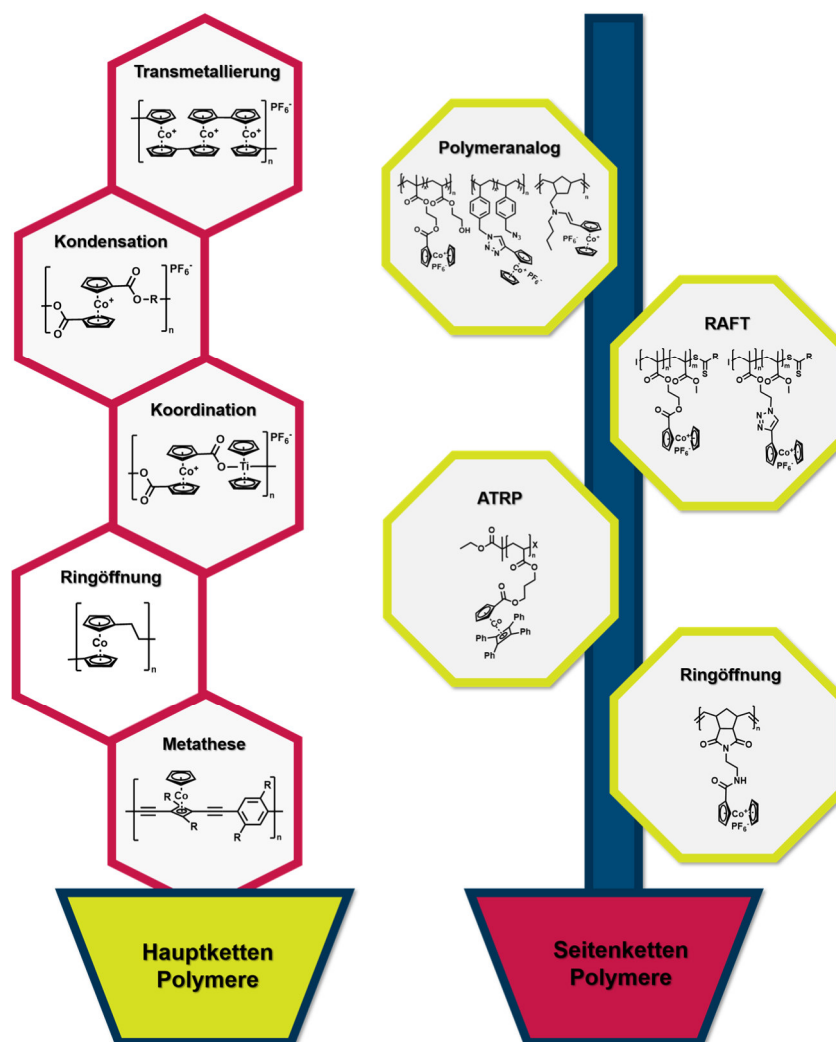


Abbildung 14: Auswahl an literaturbekannten Polymeren mit Cobaltocenium in der Haupt- oder Seitenkette.

Die wahrscheinlich einfachste Synthese für Hauptketten-Cobaltocenium-Polymere ist die direkte Synthese aus verbrückten Cp-Liganden. Nach Deprotonierung mit Natrium kann so durch Zugabe von Cobaltsalz eine Transmetallierung durchgeführt und das korrespondierende Polymer bzw. Oligomer erhalten werden.^[307, 308] Der Polymerisationsgrad ist mit drei bis fünf Wiederholungseinheiten jedoch sehr gering. Höhere Grade von immerhin 4-20 Einheiten können durch Polykondensation der 1,1-Biscarbonsäure mit Diolen erzeugt werden. Dabei wird das entsprechende Säurechlorid mit aliphatischen oder aromatischen Alkoholen oder Diaminen umgesetzt.^[309-311] Polymere mit höheren Molekulargewichten ($M_n = 3000-10000 \text{ g mol}^{-1}$) können über eine Umesterung in der Schmelze bei erhöhten Temperaturen erhalten werden.^[312] Eine weitere Möglichkeit stellt die eher unübliche Kondensationsreaktion aus der deprotonierten Cobaltocenium-Biscarbonsäure und anderen Metallkomplexen, wie Titanocen (PF_6^- Salz) oder Organozinnhalogeniden, dar.^[313, 314]

Neben der Kondensationspolymerisation ist insbesondere für metallocenhaltige Polymere die Ringöffnungspolymerisation gespannter bzw. verbrückter Metallocenophane eine etablierte Methode.^[277, 315, 316] Im Falle von Cobaltocen ist hier die Polymerisation des 19 VE Komplexes das bekannteste Beispiel.^[277] Die Verbindung, über ein Ethyl-Linker verbrückt, kann nur schlecht anionisch ($n < 9$) aber hervorragend thermisch ($n = 198$) polymerisiert werden.^[317] Über diese thermische Route ist zudem auch die BCP-Synthese mit Sila[1]ferrocenophan möglich.^[318]

Weitere Hauptkettenpolymere der Cyclobutan-Cobaltocenium-Halbsandwichkomplexe sind über Alkinmetathese zugänglich.^[319, 320] Die zwei verwendeten Alkinfunktionalitäten am Cyclobutanring können dabei entweder *cis* oder *trans* stehen, welches zu linearen, gewinkelten, bis hin zu ringförmigen Polymeren führt.^[321, 322] Unter der Verwendung dihalogener Comonomere können auf diese Weise auch Copolymere und BCP hergestellt werden.^[323] Ähnliche Polymere können aber auch durch thermische Umlagerung von Dialkinen an einem Cobaltocen-Halbsandwichkomplex entstehen.^[324] Generell bieten weitere konjugierte Systeme eine große Bandbreite an cobalthaltigen Polymeren, welche der Literatur entnommen werden können.^[325, 326]

Neben den Hauptkettenfunktionalitäten ermöglichen Cobaltocenium-Motive in den Seitengruppen eine höhere Kompatibilität mit anderen reaktiven Monomeren, was die Herstellung von Polymeren mit synergistischen Eigenschaften ermöglicht. Der wahrscheinlich einfachste Weg zur Synthese von Cobaltocenium-haltigen Polymeren ist die polymeranaloge Umsetzung eines bestehenden (Blockco-) Polymers mit aktiven Gruppen in der Seitenkette. Im ersten Beispiel können Amin- und Hydroxy-Gruppen der Seitenkette mit Cobaltoceniumsäure-Derivaten zu Amiden oder Estern umgesetzt werden.^[310, 327] Besonders gut funktioniert dies bei einem geringen Anteil oder räumlicher Verteilung der funktionellen Gruppen, da die sterische Hinderung der einzelnen Cobaltocenium-Einheiten untereinander zu einer verminderten Umsetzung führen kann. Moderne Methoden wie die Verwendung von Click-Chemie, erlauben im Gegensatz dazu höhere Grade an Funktionalität. Traditionell kann die Alkin-Azid-Cyclomerisierung verwendet werden, um Cobaltocenium im Form des Alkinderivats an bestehende Polymere zu binden.^[303] Liegen Polymere mit primären oder sekundären Aminen vor, kann die nichtkatalysierte Hydroaminierung von Ethynyl-Cobaltocenium an Amine verwendet werden.^[328] In einem neuen Ansatz wird permethyliertes Cobaltocenium verwendet, welches nach einfacher Bromierung einer der Methylgruppen mit einem aminhaltigen Polysulfon umgesetzt wurde, um eine kovalente Amin-Bindung zum Polymer zu erhalten.^[329] Abschließend soll noch auf die wachsende Sparte der Cobaltocenium-haltigen Dendrimere aufmerksam gemacht werden, welche durch Postfunktionalisierung analog zu den vorher besprochen Click-Methoden hergestellt werden.^[330-332] Je nach der Generation der Dendrimere kann der Cobaltocenium-Gehalt eingestellt und gemischte Metallocen-Dendrimere mit einem gut definiertem Ferrocen/Cobaltocenium-Verhältnis hergestellt werden.^[333]

Werden hochdefinierte Polymerarchitekturen oder höhere Dichten an Cobaltocenium benötigt, können Cobaltocenium-haltige Monomereinheiten verwendet werden. Die in vorherigen Abschnitten vorgestellten Monomere können mittels verschiedener und kontrollierter Methoden polymerisiert werden. So konnten mittels der einfachsten Form, der freien radikalischen Polymerisation, Acrylate mit Cobaltocenium in der Seitenkette polymerisiert werden, um Polymere mit geringem Polymerisationsgrad und breiter Verteilung zu erhalten.^[334] Eine gut definierte Polymerstruktur kann unter Verwendung der Reversiblen Additions-Fragmentierungs-Kettenübertragungspolymerisation (Engl. *RAFT*) ermöglicht werden.^[335] Unter Verwendung von (Meth-)Acrylatmonomeren können auf diese Weise Homopolymere mit einer niedrigen Dispersität ($\bar{D}=1.25$) und bis zu $M_n=9800\text{ g mol}^{-1}$ hergestellt werden. Im Folgeschritt eigneten sich diese Polymere als Makroinitiator zur Synthese von BCP mit Acrylaten, Methacrylaten und Ferrocenderivaten.^[336] Auch mit Click-basierten Monomeren ist die Polymerisation mittels *RAFT* möglich.^[305] Erwähnenswert sind zudem auch die Homo- und Blockcopolymersationen der neutralen Cobaltocenium-Cyclobutankomplexe, welche mittels freier radikalischer Polymerisation oder mittels Atom-Transfer-Radikalpolymerisation (Engl. *ATRP*) hergestellt werden können.^[47] Eine weitere prominente Methode zur Synthese von Cobaltocenium-Polymeren ist die Verwendung der Ringöffnenden Metathesepolymerisation (Engl. *ROMP*). Die verwendeten Cobaltocenium-haltigen Norbonenderivate wurden mittels Ruthenium-Katalyse in einer kontrollierten und lebenden Art polymerisiert.^[337] So konnten Polymere mit bis zu 167 kg mol^{-1} Molekulargewicht bei einer Dispersität von 1,2 und zusätzlich auch BCP hergestellt werden. Zudem konnte eine gute Kompatibilität zu anderen Norbonen-Monomeren und insbesondere anderen Metallocen-haltigen Derivaten gezeigt werden.^[338-341] Wie eingangs schon erwähnt, folgt für die meisten hergestellten Materialien eine direkte Evaluation bei den möglichen Anwendungsgebieten. Konkrete Beispiele werden im nächsten Kapitel behandelt.

2.3.4 Anwendungsbereiche von Cobaltocenium-Polymeren

Wie auch die meisten anderen Metallopolymere führt die Vereinigung von organischen und anorganischen Charakter der Cobaltocenium-Polymere zu einer großen Bandbreite an Eigenschaften und Anwendungsbereichen.^[342] Die prominentesten Beispiele sind in Abbildung 15 dargestellt und werden in diesem Kapitel kurz vorgestellt.

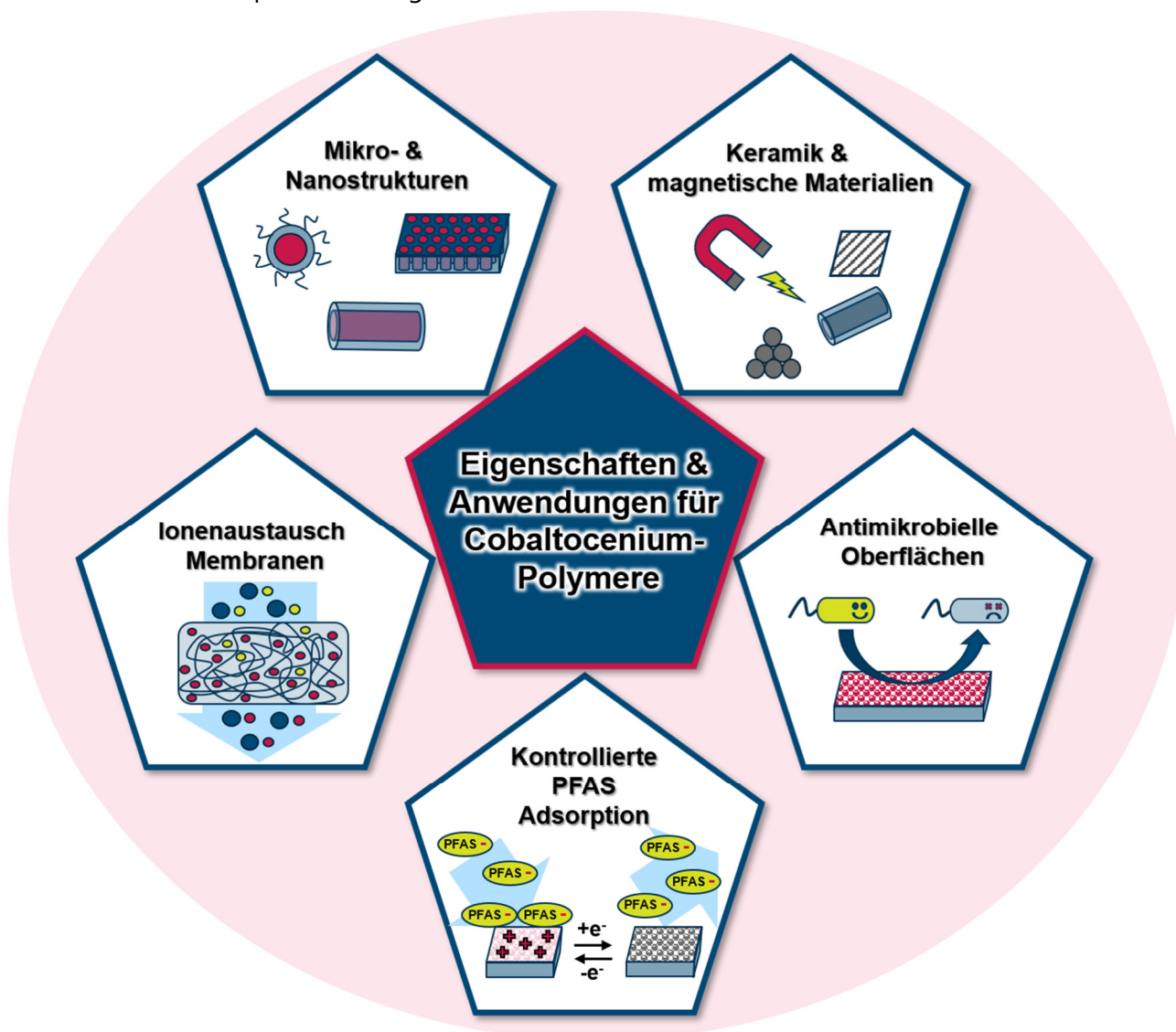


Abbildung 15: Literaturbekannte Eigenschaften und Anwendungen für Cobaltocenium-haltige Polymere.

Aufgrund der ionischen Struktur des Cobaltoceniums eignen sich diese Materialien hervorragend zur Entwicklung von selbstanordnenden nanostrukturierten Materialien, wie Mizellen, Nanoröhrchen und anderen Mikrostrukturen. So zeigen auf Methacrylaten basierte BCP mit einem geringen Cobaltocenium-Anteile im Blocksegment eine Selbstanordnung zu Nanoröhrchen in einem Aceton/Chloroform-System.^[327] Die hohlen Röhrchen mit einer Wanddicke von 12 ± 2 nm und Kavität von 26 ± 3 nm entstehen durch die Minimierung der Oberfläche der Cobaltocenium-haltigen Phase zum Chloroform.

Ein weiterer Weg, eine selektive Löslichkeit zu generieren, ist der Austausch des Cobaltocenium-Gegenions. Unter Verwendung zweier, bis auf das Gegenion gleicher Cobaltocenium-Monomere

kann mittels ROMP ein BCP synthetisiert werden, welches sich zu Mizellen von 110 ± 20 nm Größe anordnet und eine Unterscheidung zwischen Kern (PF_6^- , hydrophob) und Schale (Cl^- , hydrophil) ermöglicht.^[337] Mizellen können auch durch die Selbstanordnung von BCP beobachtet werden, welche Ferrocen bzw. Cobaltocenium im jeweiligen Block beinhalten. Dabei kann durch die Wahl des Lösungsmittelgemisches die Kern-Schale-Struktur invertiert werden. Unter Verwendung von THF/DMF liegt der Ferrocen-haltige Block außen, wohingegen unter Verwendung von Acetonitril/DMF das Cobaltocenium-haltige Segment die Grenzfläche bildet.^[336] Neutrale Cyclobutyl-Cobaltocen BCP hingegen zeigen nach dem Temperieren eine Selbstanordnung im Bulk in Form von hexagonalen Zylindern.^[343] Mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (Engl. EDS) konnten hier die Zylinder-Domänen aus cobalthaltigen Polymer identifiziert werden.^[343] Dieses Material konnte bei Untersuchungen in der Lithographie verwendet werden, um mittels Templat-Verfahren hochgeordnete Strukturen zu erhalten, welche sich durch Pyrolyse in definierte Keramiken überführen lassen.^[343]

Eine weitere keramische Anwendung findet sich als magnetisches Material. Cobaltocen-haltige Polymere eignen sich hierbei hervorragend als Präkursoren für magnetische Mikrostrukturen. Nach thermischer Behandlung in reduzierender Atmosphäre lassen sich so anorganische, magnetische Materialien erhalten.^[344, 345] Dabei lässt sich zum Beispiel auch die zuvor erwähnte Selbstanordnung mit Ferrocen-haltigen BCP ausnutzen, um Metall-Nanopartikel, amorphe Filme oder Kohlenstoffnanoröhrchen mit eingeschlossenem Metall zu generieren.^[346]

Basierend auf der Stabilität und den möglichen Interaktionen des Cobaltocenium-Kations widmet sich ein weiterer großer Bereich der Wechselwirkung mit der Umwelt. So können antimikrobielle Filme aus Cobaltocenium-Polymeren gefertigt werden, die eine hohe Effizienz in der Unterdrückung von Bakterienstämmen wie *S. aureus* aufweisen.^[347] In diesem Fall wurden die Halogen-Gegenionen des Cobalt-haltigen Polymers effizient gegen geladene β -Lactam-Antibiotika ersetzt, welche erst wieder an der Zellwand abgegeben werden. Die Studien zeigten eine besonders hohe synergistische Wirkung, wenn Antibiotika und Polymere gepaart vorliegen, da die Hydrolyse und der enzymatische Abbau verhindert werden. Aber auch ohne Antibiotika kommt es zur Unterdrückung des Zellwachstums, was auf die Interaktion von Polymer mit der Zellmembran gedeutet wurde.^[347]

In einem ähnlichen System wurden Hydrogele angefertigt, welche nach Ionenaustausch zu Chlorid hervorragend geeignet sind, Antibiotika aus wässrigem Medium zu entfernen.^[348] Besagte beladene Hydrogele konnten nun auf eine inhibierende Wirkung bezüglich des Bakterienwachstums untersucht werden und führten zu einer Reduktion von 80-90% für *E. coli* und zwei resistenten *S. aureus*.^[348] In folgenden Studien wurden die antibakteriellen und anti-fouling Eigenschaften der Hydrogele auf die kationische Natur des Cobaltoceniums und die exzellenten Ionenaustausch-Eigenschaften zurückgeführt.^[246, 349, 350] Aus diesem Grund werden Cobaltocenium-Polymere im Hochleistungslonenaustausch verwendet.^[307, 308] Hier zeichnet sich insbesondere die Stabilität des Metallocens aus, welches es unempfindlicher für Temperatur, mechanische Belastung und alkalische Bedingungen macht.^[351]

So können hydrophobe Membranen mit Hilfe von Cobaltocenium Ionen zu einem hohen Grad Ionen austauschen, ohne dabei maßgeblich zu quellen.^[352] Das noch stabilere permethylierte Cobaltocenium-Derivat und die daraus resultierenden Ionenaustausch-Membranen zeigen wie erwartet eine nochmals höhere Stabilität.^[353]

Aufgrund dieser exzellenten Leistung in unpolaren Systemen bieten sich Cobaltocenium-Polymere hervorragend als Gegenpart für das hydrophobe PFAS an. Diesbezüglich konnte gezeigt werden, dass Metallocen-basierte Polymere PFAS zu einem hohen Grad adsorbieren und, nach Anlegen des entsprechenden Potentials, diese erneut abgeben können.^[50] Hier hat sich insbesondere Cobaltocenium-basiertes Material bei der Desorption hervorgetan. Diese Eigenschaft der redox-schaltbaren Metallopolymere ist zur Aufkonzentrierung und Regenerierung von Adsorptionsmaterialien gewinnbringend.^[50] Gepaart mit einer großen Oberfläche würden diese einen optimalen Adsorber darstellen und die Etablierung neuer Sorptions-Technologien ermöglichen.

In dieser Hinsicht wurde zu Beginn die Klasse der Membranen als eine mögliche Architektur diskutiert. Diese beinhalten neben vielen Vorteilen aber auch den Nachteil der schwierigeren Implementierung. Eine weitere vielversprechende Methode, die zuvor auch schon erwähnt wurde, ist die Verwendung von Adsorptionsmaterialien. Diese besonders interessante Art von porösen, oberflächenaktiven Materialien, welche bevorzugt als Basismaterial für den Ionenaustausch verwendet werden, bestehen meist aus quervernetzten, porösen Polystyrolpartikeln. Als mögliche Architektur werden daher im letzten Abschnitt Polystyrolpartikel und deren Modifikationen behandelt. Zunächst wird mit der allgemeinen Synthese der Partikel wird im nächsten Kapitel begonnen.

2.4 Herstellung von Adsorptionsmaterialien auf Basis poröser Partikel

2.4.1 Synthese von Polystyrol-Divinylbenzol-Partikeln (PSDVB)

Neben Silikaten und anderen anorganischen Oxiden bieten Polymer-basierte Materialien ein enormes Potential als Adsorbermaterial oder stationäre Phase.^[354, 355] Neben den geringen Kosten der Rohmaterialien vereinen sie zusätzlich eine gute Stabilität über den gesamten pH-Wert-Bereich, hohe mechanische Belastbarkeit und die Möglichkeit zur Modifikation der Oberfläche. Moderne Substrate, wie die PSDVB, bestehen meist aus einem Copolymer des Styrols mit Divinylbenzol (DVB), welches für die Vernetzung sorgt. Über einem Vernetzungsgrad von 50 % weisen diese Partikel nahezu keine Quellung in Anwesenheit von Lösungsmitteln und eine einheitliche Oberfläche auf.^[356] Für Adsorptions- oder Chromatographieprozesse ist diese Oberfläche von äußerster Wichtigkeit. Sie ist maßgeblich für die Interaktion mit dem Analyten, für die Permeabilität des Laufmittels und damit für die Trennleistung des Materials.^[357] Wichtige Parameter, auf die im Folgendem näher eingegangen wird, sind die Wahl des Monomers, die Größe und Dispersität der Partikel, sowie die Porosität.^[358, 359]

Die Wahl des Monomers beeinflusst die Interaktion des Analyten mit der Oberfläche und grenzt den Einsatzbereich (pH, T) ein. Methacrylate und Vinylacetate werden im Gegensatz zu Styrol und DVB aufgrund ihrer geringeren chemischen Stabilität und ihres polaren Charakters seltener verwendet. Die Größe und Dispersität der Partikel ist besonders entscheidend für die Anwendung in der Chromatographie.^[360] So erhöhen sich sowohl die Trennleistung aber auch der Gegendruck mit sinkendem Partikeldurchmesser, weshalb als Kompromiss monodisperse Partikel von 5 µm und größer verwendet werden.^[361] Die Monodispersität ist dabei essenziell für das Flussbild durch die Säule, wie in dem EDDY-Diffusionsparameter der VAN-DEEMTER Gleichung angeführt wird.^[362] Des Weiteren bildet die Porosität eine Schlüsseleigenschaft von PSDVB-Partikeln, da hierdurch die kritische mechanische Stabilität, die Trennleistung durch die Oberfläche und die Permeabilität durch das Porennetzwerk gesteuert werden.^[360] Polymere Materialien bilden in der Regel eine bimodale Porenstruktur aus kleinen und großen Poren.^[363, 364] Dabei ist das Verhältnis zwischen Mikro- (<2 nm) und Makroporen (>50 nm) sowie die homogene Verteilung der Porenstruktur für die jeweilige Anwendung essenziell.^[365] Die Kontrolle über die Porenstruktur ist über einen mehrstufigen Syntheseprozess möglich, der in Abbildung 16 dargestellt und im Folgenden erläutert wird.

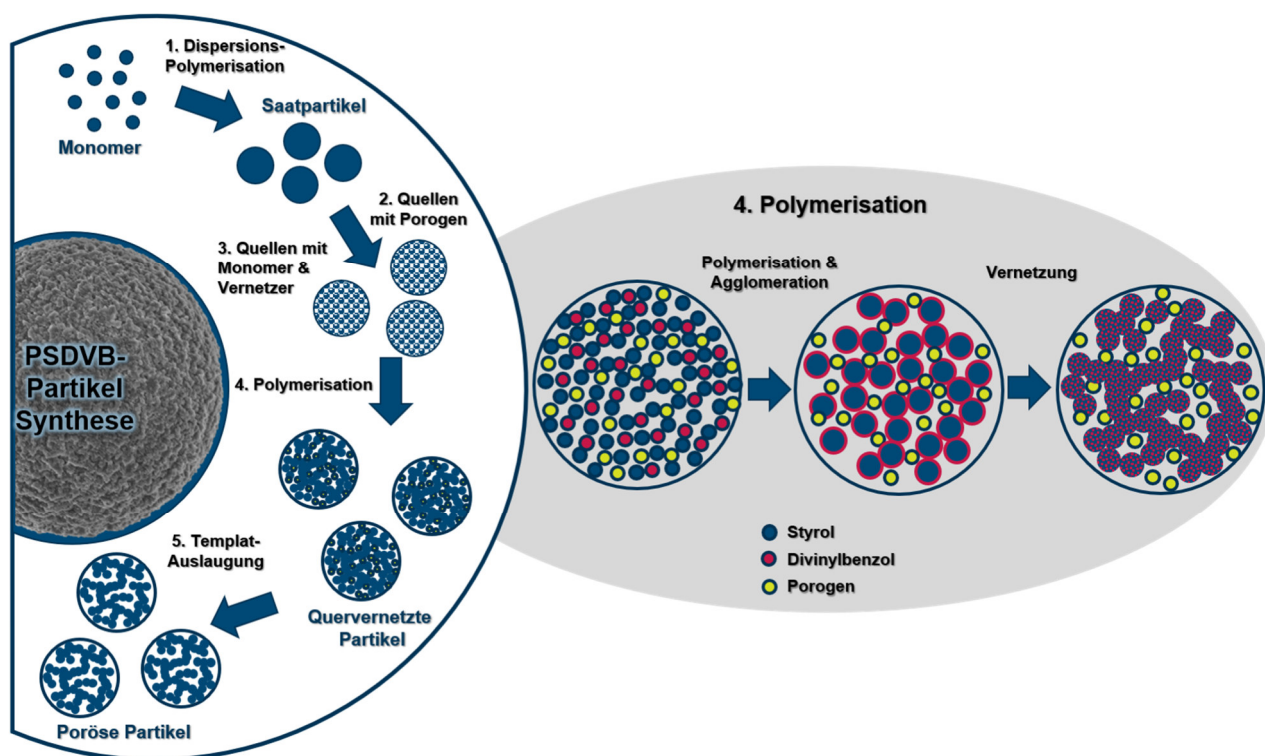


Abbildung 16: Synthese von porösen Polystyrol Divinylbenzol (PSDVB) Partikeln.

Für die Synthese polymerbasierter Partikel eignen sich im Allgemeinen freie-radikalische, heterogene Polymerisationen, die im Verfahren der Dispersions-, Suspensions- oder Emulsionspolymerisationen zum Einsatz kommen.^[366-369] Der Partikelbau und die Größe können hierbei durch eine Reihe von Parametern, wie der Wahl des Monomers, des Quervernetzters, des Initiators, des Lösungs- und Nichtlösungsmittels, der Additiv- und der Stabilisatoren-Wahl, aber auch der Temperatur und der Rührgeschwindigkeit beeinflusst werden.^[368, 370] Um den Rahmen dieser Arbeit nicht zu sprengen, wird folgend nur die industriell relevanteste Methode der Saat-basierten Synthesemethode und deren Einflussfaktoren genauer betrachtet.^[371]

Wie der Name verlauten lässt, beginnt diese Synthese mit der Herstellung von Saatpartikeln. Diese noch nicht quervernetzten, mittels Emulsion- oder Dispersionspolymerisation hergestellten, monodispersen Kerne werden innerhalb eines zweiten Schritts unter der Verwendung von Monomeren, Verdünnern und Additiven gequollen und anschließend polymerisiert.^[371, 372] Die Größenverteilung bzw. die Dispersität der finalen Partikel, mit einer Größe von 5-200 μm , ist dabei direkt proportional zu der verwendeten Saat.^[373] Die Porosität der Partikel wird nach dem Quellen bei der finalen Polymerisation eingestellt.^[374-376] Dieser Prozess lässt sich erneut in mehrere Stufen einteilen, beginnend mit (I) der Entstehung von Mikrosphären aus Polymer, über (II) die Aggregation/Agglomeration, und schließlich (III) die Verankerung der Agglomerate und die

Verankerung zur finalen Struktur. Essenzielle Additive für diesen Schritt sind Porenbildner, welche die Löslichkeit beeinflussen oder aus lineareren Polymerketten bestehen.^[377] Dabei führen Löslichkeitsvermittler, wie z.B. Toluol, durch Stabilisation des entstandenen Polymers zur vermehrten Entstehung von Mikroporen.^[378] Im Gegensatz dazu führen Additive, welche die Löslichkeit verringern, z.B. Butanol, zu Makroporen und zusätzlich zu einer inhomogeneren Verteilung und Oberfläche der Partikel.^[379] Das Verhältnis dieser zwei Porenbildner kann verwendet werden, um die Porenbildung zu kontrollieren. Ferner führt ein höherer Grad an Verzweigung bzw. Vernetzung zu einer geringeren Porengröße, einer größeren spezifischen Oberfläche und einer höheren mechanischen Stabilität.^[380-383] Anwendungsbezogen hat sich ein hoher Polymerisationsgrad von >50 % industriell durchgesetzt. Im Zuge der Polymerisation können Template, z.B. lineare Polystyrole, additiviert verwendet werden, welche im Verlauf der finalen Aufbereitung der fertigen quervernetzten Partikel im Zuge der Templatauslaugung herausgelöst werden. Weitere Faktoren, die den Prozess beeinträchtigen, sind die Viskosität der Reaktionslösung, die Nutzung einer Kombination von Additiven, wie Emulgatoren oder Radikalstarter, die Polymerisationsdauer und die Temperatur.^[384]

Um die Wechselwirkung zwischen Material und Analyten zu modulieren, kann zudem, wie im Fall der Ionentauscher oder stationären Phasen für chromatographische Analysen, die Oberfläche der PSDVB-Partikel mittels kleiner Moleküle oder Polymere modifiziert werden. Dabei ist die resultierende Oberfläche meist ausschlaggebend für eine gute Trennleistung und daher essenziell für schwieriger separierbare Ionen wie PFAS. Die gängigen Modifikationsarten werden im nächsten Kapitel behandelt.

2.4.2 Oberflächenadressierung von Polystyrolpartikeln

Für die Chromatographie sind PSDVB-Partikel eine optimale stationäre Phase und werden standardmäßig eingesetzt. Mit einer stetigen Verbesserung der chromatographischen Prozesse erhöhen sich auch die Anforderungen an das verwendete Säulenmaterial.^[385] Da in der Hintergrundsuppression deutliche Fortschritte erzielt wurden, können höhere Ionenkonzentrationen verwendet werden.^[386, 387] So fokussieren sich industrielle Anwendungen in den letzten Jahren vermehrt auf den Ionenaustauschprozess auf der Substratoberfläche und insbesondere auf die Kapazität.^[387] Die chemische Modifikation der Oberfläche zur Einführung funktioneller Gruppen ist daher wichtiger denn je. Wie zuvor erwähnt, werden vor allem Materialien auf Basis von Silikaten oder organischen Polymeren verwendet, je nach Anwendung und Matrixbedingungen (pH, T, p). Da im Rahmen dieser Arbeit vorzugsweise organische PSDVB-Partikel verwendet wurden, werden deren Möglichkeiten zur Modifikation in Abbildung 17 gezeigt und nachfolgend beschrieben.^[388]

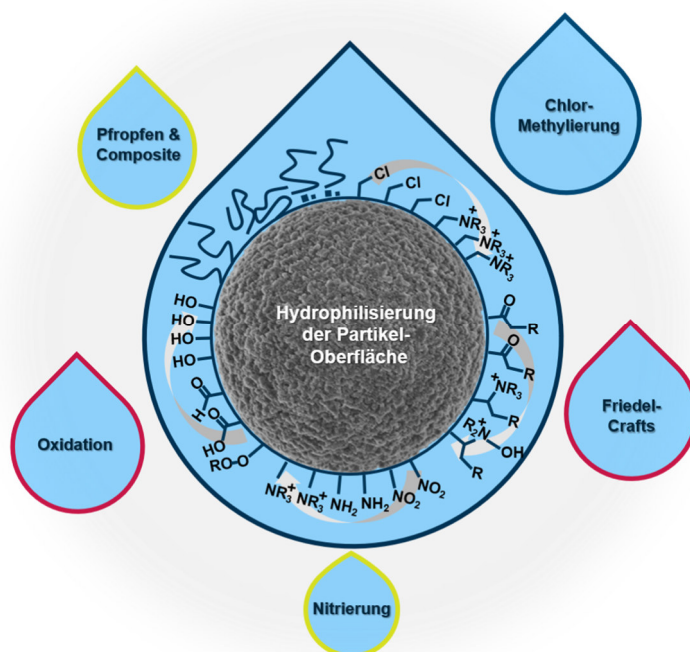


Abbildung 17: Verschiedene Methoden zur Hydrophilisierung von PSDVB-Partikel Oberflächen.

Die größte Herausforderung mit PSDVB-basiertem Material ist deren aromatischer Charakter, welcher auf der einen Seite die chemische und mechanische Stabilität garantiert, aber auf der anderen Seite zu unerwünschten Interaktionen mit bestimmten Ionen führt. Diese beinhalten unter anderem VAN-DER-WAALS und π - π -Wechselwirkungen mit polarisierbaren Anionen wie Nitraten, Perchloraten und den Anionen des Iods.^[389, 390] Um diese Interaktion zu vermeiden und zu einer rein ionischen Interaktion überzugehen, gibt es zwei Ansätze: Der erste Ansatz verfolgt die Einführung von ionischen Gruppen an der Oberfläche, um mehr Interaktionsmöglichkeiten zu bieten, der zweite Ansatz setzt auf eine Hydrophilisierung der Polymeroberfläche, was hydrophobe Polarisierungseffekte unterdrückt.^[391] Für beide Methoden ist eine Modifikation der Oberfläche notwendig. Diese kann

sowohl auf molekular-chemischer, bzw. polymeranaloger Art, als auch unter Hilfe von Pfropf-Polymeren oder Kompositen geschehen. Im Folgendem werden jedoch nur die polymeranalogen Methoden aufgeführt.

Die wahrscheinlich bekannteste Methode zur Einführung ionischer Gruppen ist die Kombination aus Chlormethylierung, gefolgt von Aminierung mittels tertiärer Amine.^[392] Um die Entstehung des giftigen Chlormethylesters zu vermeiden, welcher als Nebenprodukt der Reaktion entstehen kann, wurden eine Reihe moderner Reagenzien erfolgreich erprobt.^[393] Nach Einführung der Chlormethyl-Gruppe an den Aromaten kann diese nun durch entsprechende tertiäre Amine ersetzt werden.^[394] Auch andere sekundäre, aromatische und polymer-basierte Amine können verwendet werden, neigen jedoch zu Nebenreaktionen, wie bspw. einer zusätzlichen Vernetzung des Polymersubstrats oder auch Vernetzung zwischen den verschiedenen Partikeln selbst.^[395] Zudem trägt die Einführung einer zusätzlichen Methylgruppe nicht zu einer Erhöhung der Hydrophilie bei.

Weitere Methoden zur Einführung funktioneller Gruppen in das Aromatengerüst der Partikel sind die FRIEDEL-CRAFTS-Alkylierung oder -Acylierung.^[396] Dabei können, basierend auf der Kettenlänge des eingesetzten Alkylierungsreagenz, ionische Gruppen wie Amine in einer geringen Distanz zum Polymermaterial eingeführt werden. Hier hat sich insbesondere ein Abstand von 5 Methyleinheiten bewährt, um polarisierbare Ionen abzuschirmen.^[397] Durch Acylierung ist eine deutlich schnellere Trennung möglich, da eine bessere Hydrophilisierung durch die Carbonylgruppe entsteht, die durch reduktive Aminierung noch verbessert werden kann.^[397] Nach der Acylierung durch Essigsäureanhydrid oder ähnlichen Verbindungen können auf diese Weise verschiedene Amine eingebracht werden.^[398] Über deren Quarternisierung mit Halogenalkanen und Epichlorhydrin werden ähnliche Strukturen wie bei der Chlormethylierung erhalten, jedoch findet eine deutlich bessere Hydratation statt.^[399] Darauf basierend können auch Hydroxylamine für die reduktive Aminierung verwendet werden. Nachteile bei der Verwendung der FRIEDEL-CRAFTS-Methoden sind einerseits die komplexen Mischungen an Produkten, welche durch die Reaktion entstehen, und andererseits die benötigten Katalysatoren, welche die Partikelintegrität zerstören oder sich nicht gut von den finalen Partikeln separieren lassen.^[400, 401]

Als eine eher selten verwendete Alternative gilt die Nitrierung von PSDVB Partikeln.^[402] Mittels Standardnitrierung von Aromaten unter der Verwendung von konzentrierter Salpeter- und Schwefelsäure kann die Polymeroberfläche modifiziert werden. Die Nitrogruppe wird im zweiten Schritt zum Amin reduziert und quarternisiert. Ein maßgebliches Problem hierbei ist die unvollständige Reduktion zum Amin und die damit verbundene schlechtere Performance in der Chromatographie.^[403]

Zuletzt kann die Oberfläche oxidiert werden, um eine bessere Hydrophilie zu erlangen.^[404-406] So ist die Oxidation des PSDVB mittels Kaliumpermanganat, *meta*-Chlorperbenzoesäure, mit einem Sauerstoff-Niederdruckplasma, sowie mit der Kombination aus Wasserstoffperoxid und Ameisensäure aufgeführt. Nach der Oxidation findet im Anschluss meist eine Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid statt, welches die Großzahl der durch die Oxidation erhaltenen Gruppen zu

den entsprechenden Alkoholen reduziert.^[404, 406] Die mit Alkoholen funktionalisierte Oberfläche stellt nun eine optimale Ausgangslage für Folgereaktionen dar. So können mittels Epichlorhydrin und anschließender Ringöffnung diverse Gruppen wie Amine oder Polymere an die Oberfläche angebracht werden.^[404, 405] Die Wahl kann je nach Anwendungswunsch getroffen werden.

Die spezifischen Anwendungsgebiete, in denen einfache aber auch modifizierte PSDVB-Partikel Verwendung finden, werden im nächsten Kapitel behandelt.

2.4.3 Anwendung von Polystyrolpartikeln

Polystyrolpartikel sind aus unserem Leben nicht mehr wegzudenken. Auch wenn sie der Allgemeinheit meist verborgen bleiben, finden sie Anwendung in vielen wichtigen Bereichen des alltäglichen Lebens.^[407] Je nach Aufbau und Anwendungsbereich werden zwei Arten von Polystyrolpartikeln unterschieden: günstige Massenprodukte und spezialisierte Hochleistungsprodukte. Eine Übersicht, kategorisiert anhand des Vernetzungsgrades ist in Abbildung 18 dargestellt.

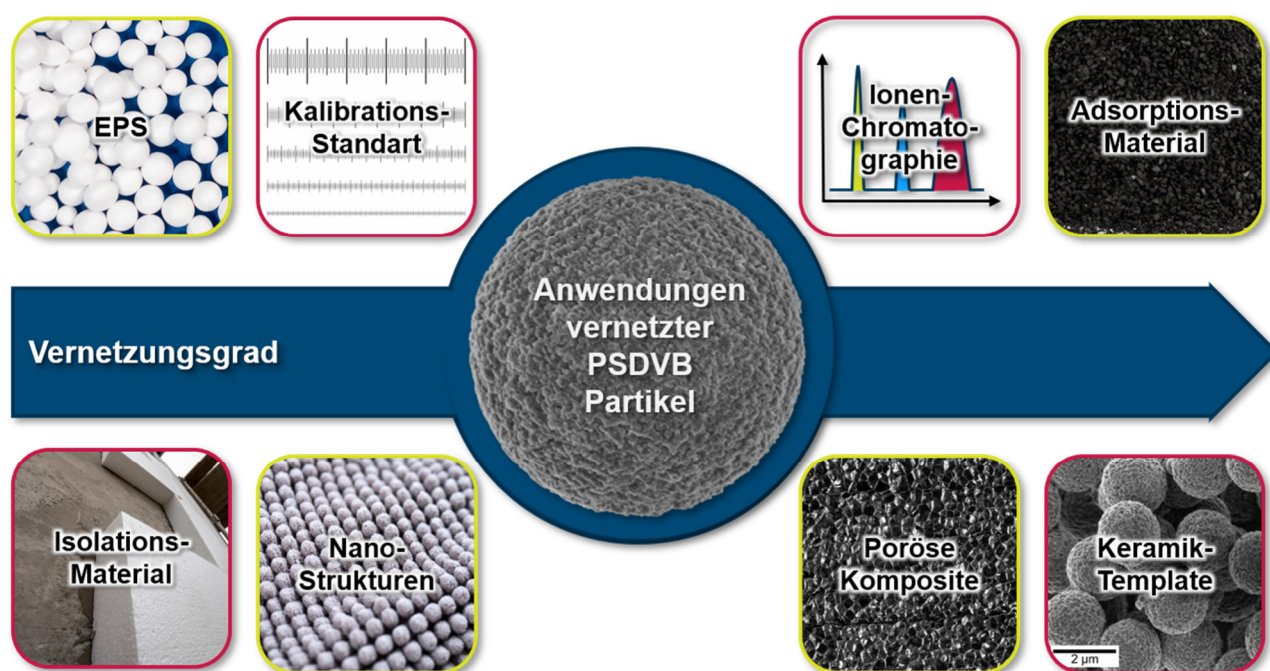


Abbildung 18: Anwendungsmöglichkeiten von Polystyrol-basierten Partikeln mit steigendem Vernetzungsgrad von links nach rechts.**

Günstige Massenprodukte sind einfach in der Herstellung und finden aufgrund des geringen Gewichts, der thermischen Isolation, der Feuchte- und Chemikalienbeständigkeit und struktureller Integrität vor allem Anwendung in Bereichen der Verpackungsindustrie und im Bauwesen.^[407] Insbesondere in der Verpackungsindustrie haben die anpassungsfähigen Eigenschaften von expandierten Polystyrol-Partikeln (EPS) Anklang gefunden.^[408] So bieten EPS einen hohen Grad an

**Für die Grafik wurden Lizenz-freie Bildern von AdobeStock im Rahmen der Content License verwendet.

Sterilität bei geringem Gewicht und zusätzlich eine hervorragende mechanische Stabilität. Durch Quell- und Expansionsprozesse lässt sich eine Dichte von 630 kg m^{-3} bis zu 35 kg m^{-3} einstellen, die für die jeweilige Verpackungsanwendung gewünscht ist.^[408] So können teure, sensible oder pharmazeutische Produkte sicher und intakt transportiert, und Lebensmittel während des Transports in durch leichte Lebensmittelverpackungen sauber und isoliert gehalten werden. Im Bauwesen werden EPS als leichtes Füllmaterial, als thermisches Isolationsmaterial oder als Strukturelement verwendet.^[407] Da sich die Materialien leicht bearbeiten lassen, wird nur wenig Spezialwerkzeug benötigt, um in einer hohen Geschwindigkeit das Material anzubringen und zu verarbeiten. Des Weiteren findet aufgrund der chemischen Resistenz und der niedrigen Wasser-Permeabilität nur wenig Interaktion mit der Umgebung statt und das Material wird nicht durch Faktoren wie Mikroben oder Pilze verändert. In der Konstruktion von Gebäuden werden EPS wegen der geringen thermischen Leitfähigkeit weitgehend als Isolationsmaterial, aber häufiger auch als Kompositmaterial für das Grundmauerwerk verwendet.^[408]

In spezialisierten Hochleistungsprodukten spielen, im Gegensatz zu den physikalischen Parametern, eher die Oberflächenstruktur und die Dispersität eine Rolle. In der Tat lassen sich sphärische Polystyrolpartikel mit einer solchen Präzision herstellen, dass diese meist als Referenzmaterial zur Kalibrierung oder als Vergleich mit Partikeln aus anderen Materialien verwendet werden.^[409, 410] Da die Partikel in einer Größe von mehreren Nano- bis zu hunderten Mikrometern hergestellt werden können, eignen sie sich ideal zur Fertigung von nanostrukturiertem Material.^[411] So lassen sich Polystyrolpartikel verschiedener Größen zu zwei- und dreidimensionalen Strukturen anordnen, welche in Form von kolloidalen Kristallen exzellente Template sind.^[412] Je nach Größe lassen sich die Polystyrolpartikel auch zu photonischen Kristallen anordnen, welche nun mit Licht interagieren können.^[413] Die angeordneten Partikel können anschließend durch direkte Methoden, wie zum Beispiel der Metallablagerung, beschichtet werden oder als Templat für eine weiche anorganische Matrix wie Polydimethylsiloxan (PDMS) verwendet werden.^[414-416] Nach thermischer Behandlung können auf diese Weise inverse anorganische Strukturen erhalten werden, welche im Rahmen eines Oberflächentemplats zur Fertigung definierter Oberflächenmotive aus gewünschtem Polymer verwendet werden können. Auf einem ähnlichen Weg können auch poröse Oberflächen generiert werden, bei denen die angeordneten oder verteilten Polystyrolpartikel aus einer Polymermatrix anhand von verschiedenen Löslichkeiten entfernt werden.^[417]

Da sich durch die Synthese der Partikel auch die Oberfläche beeinflussen lässt, kann dies zur Herstellung definierter poröser Kompositmaterialien beitragen. Dabei ordnen sich kleine Nanopartikel an der Oberfläche der dispergierten Polymerpartikel an und formen hohle Strukturen nach dem Entfernen des Styrols.^[418] Agglomerieren die Polystyrol-Komposit-Partikel zum Beispiel durch Sprühtrocknung, kommt es final zu hochporösen anorganischen Strukturen.^[419] Aber auch während der Partikelsynthese können Polystyrol-Nanoagglomerate als Quellmaterial verwendet

werden, um Porosität in größeren Systemen zu vermitteln.^[420, 421] Eine große Oberfläche ist besonders bei der Anwendung im Rahmen von Adsorptions- und Chromatographie-Prozessen erwünscht.

Für die stationäre Phase in der modernen Chromatographie werden neben Silika vorzugsweise Polystyrolpartikel wie die zuvor erwähnten PSDVB verwendet.^[357, 387] Eine gezielte Synthese ermöglicht hierbei eine große Oberfläche bei einem guten Massentransport. Die hohe Stabilität der quervernetzten Partikel ermöglicht ferner die Verwendung hoher Drücke und damit schnellere und ressourcensparende Separation und Analytik.^[422, 423] Dies ist besonders spannend für den aufkommenden Zweig der biomolekularen Medizin. Mit steigender Anzahl an Protein- und Nukleotid-Arzneimitteln ist auch die Anforderung an Reinheit und Ausbeute gestiegen. Nach Modifizierung der Oberfläche mit Zuckern besitzen die Polystyrol-Partikel die ideale Eigenschaften zur Auftrennung biologischer Makromoleküle.^[424-426] Aber auch Partikel mit ionischer Oberfläche zeigen ein großes Potential.^[427] Diese werden insbesondere für analytische Methoden wie die Ionenchromatographie verwendet.^[386] Hierbei führt die unterschiedliche Interaktion der verschiedenen Ionen mit dem Partikelsubstrat zu einer Trennung, welche über die Leitfähigkeit detektiert werden kann. Dieser essenzielle Bereich für die Überwachung des Trinkwassers profitiert von schnelleren Messungen durch höheren Druck, sowie besserer Trennung und Nachweisgrenzen, basierend auf einer spezifischen Interaktion zwischen dem Analyten und dem modifizierten PSDVB-Säulenmaterial.^[391]

Abschließend soll die Verwendung der Partikel als Adsorptionsmaterial thematisiert werden.^[428] Hierbei werden sehr stark vernetzte Polystyrolpartikel verwendet, welche aufgrund der Vernetzung nur sehr kleine Poren (2-5 nm) und eine sehr große Oberfläche ($1300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) aufweisen.^[429] Der Massentransport ist hierbei deutlich geringer, dies wird aber durch die hohe Affinität zu organischen Molekülen kompensiert. Ursprünglich als „solid phase extraction“ (Engl. SPE)-Material genutzt, ist es so möglich, organische Moleküle sehr effizient aus der wässrigen Phase zu adsorbieren und in einer kontrollierten Weise abzugeben, was eine deutlich verbesserte Analytik ermöglicht.^[430] Auch weitere industrielle Anwendungen, wie die Entfärbung von Zuckersirup, die Entfernung von Bitterstoffen aus Zitrusssäften, die Extraktion von Koffein aus Kaffeeextrakten, die Entfärbung von Fermentationslösungen, die Entfernung von Chloroform aus Industrieabwasser, die Entfernung von Benzol- und Chlorbenzol aus HCl-Dämpfen, und die Hemosorption sind bekannt.^[407, 431-433] Nach der industriellen Anwendung als Adsorptionsmedium können die stark vernetzten Partikel zur Herstellung von mikroporösem, keramischem Kohlenstoffmaterial verwendet werden und so die Nutzungsdauer mittels einer anderen Anwendung verlängern.^[434]

Eine letzte Anwendungsmethode zeigte eine der führenden Unternehmen zur Herstellung von Polystyrolpartikeln, Purolite International, am eigenen Beispiel: Beim Verlassen des älteren Werks, sollte das Gelände von allen möglicherweise schädlichen Substanzen bereinigt werden.^[407] Da der Chemiepark durch die Produktion, die Vorgänger und Nachbarn stark kontaminiert vorlag, entschied man sich, das gesamte Erdmaterial abzutragen, stark zu wässern und das Abwasser durch einen

Container mit stark quervernetzten Polystyrolpartikel-Adsorbern zu geben. Nach wenigen Tagen war das Gelände gesäubert und der Adsorber konnte thermisch verwertet werden.

Mit diesem letzten Beispiel schließt der Abschnitt über den Stand der Forschung. Dabei wurde zu Beginn die problematische, aber notwendige Klasse der perfluorierten Substanzen behandelt, sowie deren Eigenschaften und Wege in die Umwelt thematisiert. Um die thematisierten Problematiken für Natur und Mensch zu verhindern, wurden verschiedene Methoden zur Entfernung von PFAS aus der Umwelt vorgestellt. Als eine der vielversprechendsten Methoden wurde die Entfernung mittels Membranen thematisiert, sowie die bisherigen Probleme und mögliche Lösungsansätze durch die Inkorporation *smarter*, Stimuli-responsiver Materialien. Die Synthese der benötigten Blockcopolymeren mittels anionischer Polymerisation und deren Selbstanordnung zur Membran im Rahmen des SNIPS-Prozesses wurde besprochen, gefolgt von der aufkommenden Klasse der Metallopolymere. Hier wurde insbesondere auf die Synthese von Metallocenen, sowie Cobaltocenium eingegangen, und die Möglichkeiten, dieses kovalent in Polymeren zu integrieren. Von den sehr guten Adsorptionseigenschaften der Cobaltocenium-Polymere für PFAS, wurde auf die Klasse der Polystyrol-basierten Adsorptionsmaterialien, insbesondere den Polystyrol-Divinylbenzol-Partikel übergeleitet. Dessen Synthese und Oberflächenmodifikation wurden thematisiert, und industrielle Anwendungsbereiche und Möglichkeiten zur Verwendung in der PFAS-Adsorption darzustellen. Im nächsten Abschnitt werden die konkrete Zielsetzung und Aufgabenstellung dieser Arbeit besprochen.

3 Aufgabenstellung

Zur effizienten und nachhaltigen Entfernung von perfluorierten Substanzen aus dem Trinkwasser und der Umwelt muss nicht nur eine gute Adsorption, sondern auch eine erneute, kontrollierte Abgabe ermöglicht werden. Herkömmlich verwendete Adsorbermaterialien auf Basis von Aktivkohle oder Ionen-Austauscher-Harzen zeigen nur eine geringe Regenerierbarkeit bei gleichzeitig hohen Kosten. Als Alternative müssen daher *smarte* Materialien verwendet werden, welche ihre grundlegenden Eigenschaften durch das Anlegen eines Reizes ändern. Die dadurch hervorgerufene Veränderung wird dabei ausgenutzt, um die Adsorptionsaffinität für PFAS stark zu reduzieren, um auf diesem Weg eine kontrollierte Desorption und Konzentration der perfluorierten Schadstoffe zu ermöglichen.

Zu diesem Zweck sollen im Rahmen dieser Arbeit Materialien aus der Klasse der Metallocene verwendet werden. Da insbesondere permanent kationische Verbindungen essenziell für eine hohe Adsorption von PFAS sind, richtet sich das Hauptaugenmerk auf das kationische Cobaltocenium. In diesem Zusammenhang lieferte eine vorgelagerte Studie exzellente Ergebnisse zur Adsorption und Desorption von PFAS, die nun vertieft und verfeinert werden sollen. Da für Cobaltocenium, aufgrund der chemischen Beständigkeit nur wenige Modifikationsmöglichkeiten bekannt sind, müssen zu Beginn einfache und skalierbare Methoden zur Synthese oder zur kovalenten Modifikation von Materialien implementiert werden.

Materialien, welche für eine Modifikation in Frage kommen, sind auf der einen Seite Adsorptionsmaterialien mit einer großen Oberfläche und auf der anderen Seite Membranen, die kosteneffizient und kontinuierlich PFAS aus dem Trinkwasser entfernen können. Basierend auf diesen zwei Architekturen sollen gezielte Wege zur Anbringung definierter Mengen an Cobaltocenium etabliert und evaluiert werden. Dies kann entweder vor der Herstellung der Zielarchitektur durch Synthese von Cobaltocenium-haltigem Ausgangsmaterial oder durch nachträgliche Anbringung im Rahmen einer polymeranalogen Umsetzung oder molekularer Funktionalisierung gestaltet werden.

Im Anschluss an die dezidierte Charakterisierung der neuen Materialien, soll die PFAS-Adsorption untersucht werden. Da zu diesem Zeitpunkt nur wenig über die Art und Eigenschaft der Interaktion zwischen Cobaltocenium und PFAS bekannt ist, sollen wichtige Charakteristiken der Adsorption evaluiert und verifiziert werden. Zuletzt soll die Interaktion zwischen Material und PFAS ausgenutzt werden, um eine kontrollierte Desorption von PFAS zu ermöglichen.

4 Kumulativer Teil

4.1 Aminhaltige Blockcopolymere für eine effiziente, katalysatorfreie Hydroaminierung zur Herstellung von funktionellen Metallopolymere

This work was published in Polymer Chemistry.

Amine-containing block copolymers for efficient catalyst-free hydroamination and preparation of functional metallopolymers

T. Rittner, K. Ghulam, M. Koch, and M. Gallei, *Polymer Chemistry*, 2024, **15**, 3519-3528, doi:10.1039/d4py00780h.

.

The Supporting Information is available at: <https://doi.org/10.1039/d4py00780h>.

Recited for non-commercial use by the author.

The first author's contribution to this work is 60%.

Author contributions

Till Rittner: Concept development, Synthesis, Characterisation, Manuscript development

Kinza Ghulam: Analysis (TEM measurements), Manuscript revision

Marcus Koch: Manuscript revision

Markus Gallei: Concept development, Manuscript development, Manuscript revision, Funding, and Supervision

Cobaltocenium-haltige Polymere sind eine aufstrebende Materialklasse und waren in der Vergangenheit aufgrund ihrer chemischen Beständigkeit schwierig herzustellen. Zur Adsorption von PFAS mit Hilfe von Cobaltocenium-haltigen Materialien, ist deren gezielte Synthese unerlässlich. Dabei ist nicht nur die Menge an angebrachten Metallocenen, sondern auch ihre Position innerhalb einer Polymerarchitektur essenziell für spätere Selbstanordnungsprozesse.

In dieser Arbeit wird ein neuartiges, effizientes Verfahren zu deren Herstellung vorgestellt, das auf Methacrylat-haltigen Blockcopolymeren basiert und die segmentweise Einführung funktioneller Komponenten ermöglicht. Die verwendete katalysatorfreie und quantitative

Hydroaminierungsreaktion hat sich bei der Nachmodifizierung von aminhaltigen Polymeren mit Cobaltocenium bewährt. Um die Vielseitigkeit dieser Methode zu demonstrieren, wurde zuerst eine Reihe von BCP, bestehend aus Polystyrol und einem 5 bis 20 w% Poly(*tert*-butylaminoethylmethacrylat)-Segment (PtBAEMA), durch lebende anionische Polymerisation synthetisiert. Die selektive Funktionalisierung mit Ethynylcobaltocenium Hexafluorophosphat führt zu einstellbaren 5 bis 40 w% Cobaltocenium-Einheiten im Polymer als Teil des PtBAEMA-Blocksegments. Der Erfolg wurde durch IR-Spektroskopie verfolgt und der quantitative Einbau der Cobaltocenium-Einheit durch Proton Kernspinresonanzspektroskopie (^1H -NMR), ATR-Infrarotspektroskopie (ATR-IR) UV-Vis-Spektroskopie und thermogravimetrische Analyse (TGA) verifiziert. Die Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) zeigte den blockselektiven Cobaltocenium-Einbau durch eine zusätzliche Glasübergangstemperatur von $154\text{ }^\circ\text{C}$, und die starke Mikrophasenseparation der amphiphilen BCP führte zu lamellaren Strukturen im Bulkzustand, wie durch Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)-Untersuchungen gezeigt wurde. Schließlich wurde der Wasserkontaktwinkel auf den Polymerfilmen verglichen, der eine Polaritätsumkehr bei der Umwandlung von hydrophilen Amin- in hydrophobe Cobaltocenium Hexafluorophosphat-Einheiten zeigte. Diese erfolgreiche Synthese und Charakterisierung von Cobaltocenium-haltigen BCP ebnet nicht nur den Weg für eine neue Klasse von Metallpolymeren, sondern bietet auch Funktionalisierungsmöglichkeiten für eine Vielzahl anderer reaktiver Restgruppen und damit Zugang zu funktionellen BCP.

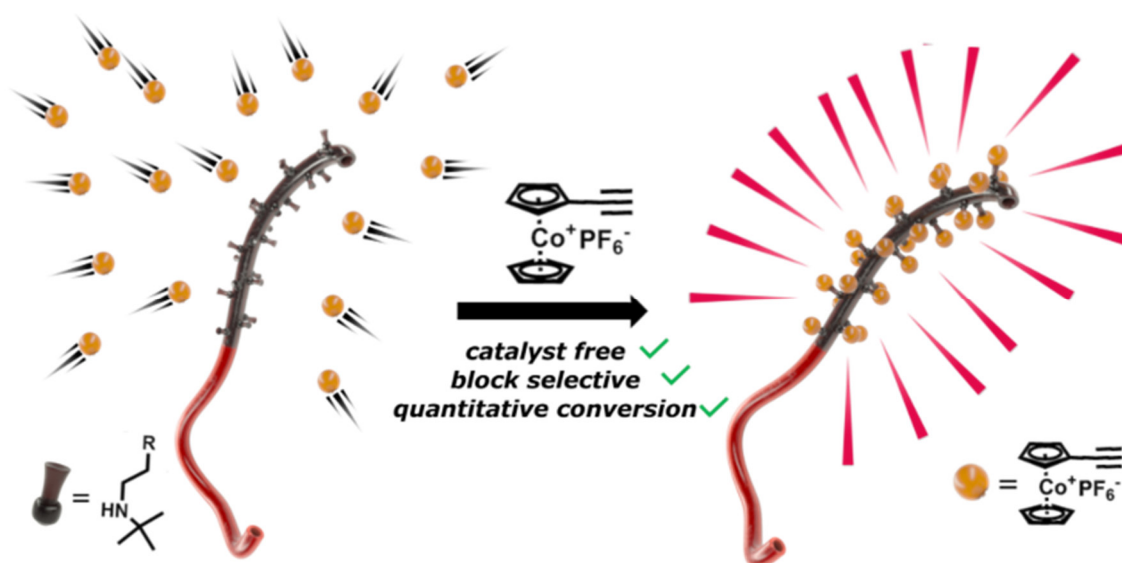


Abbildung 19: Übersichtsgrafik (TOC) der Publikation in Polymer Chemistry.



Cite this: *Polym. Chem.*, 2024, **15**, 3519

Amine-containing block copolymers for efficient catalyst-free hydroamination and preparation of functional metallopolymers†

Till Rittner,^a Kinza Ghulam,^a Marcus Koch^b and Markus Gallei^{a,c}

Cobaltocenium-containing polymers, an emerging class of materials, have historically been challenging to prepare due to their chemical robustness. In this work, we introduce a novel and highly efficient method for their preparation based on methacrylate-containing block copolymers (BCPs), allowing segment-selective introduction of functional moieties. The catalyst-free and quantitative hydroamination reaction we introduce has proven successful for the post-modification of amine-containing polymers with cobaltocenium. To demonstrate the versatility of this method, we successfully synthesized a series of BCPs consisting of polystyrene and a 5 to 20 wt% poly(*tert*-butyl aminoethyl methacrylate) (PtBAEMA) segment by living anionic polymerization. The selective functionalization with ethynyl-cobaltocenium hexafluorophosphate results in adjustable 5 to 40 wt% cobaltocenium units in the polymer as part of the PtBAEMA block segment. The success was monitored by IR spectroscopy, and the quantitative incorporation of the cobaltocenium moiety was verified by ¹H NMR, UV-Vis spectroscopy, and TGA. DSC proved the block-selective cobaltocenium introduction by an additional glass transition temperature at 154 °C, and the strong microphase separation character of the amphiphilic BCPs leads to lamellar structures in the bulk state, as proven by TEM investigations. Finally, the water contact angle on polymer films is compared, showing polarity inversion and tunability upon conversion of hydrophilic amine to hydrophobic cobaltocenium hexafluorophosphate moieties. This successful synthesis and characterization of cobaltocenium-containing BCPs not only paves the way for a new class of metallopolymers but also offers functionalization possibilities for a variety of other responsive moieties, providing access to functional BCPs.

Received 12th July 2024,
Accepted 2nd August 2024

DOI: 10.1039/d4py00780h

rsc.li/polymers

Introduction

Nowadays, metallopolymers are of growing interest due to their unique properties that combine inorganic and organic aspects.^{1,2} From this combination, numerous applications ranging from electrochromic materials,¹ hydrogels,³ and ceramic material⁴ over ion separation^{5,6} and PFAS capture⁷ to materials for controlled wetting⁸ and many other applications are described.^{9,10} In this field, ferrocene is the most prominent metallocene.¹¹ It is readily modified, resulting in an abundance of reactive monomers and polymers.¹² One major drawback of ferrocene is the unstable ionic state. Here, especially in

an aqueous environment, ferrocene readily oxidizes back to the favored neutral complex, losing the ionic properties essential for further applications.^{13–15} By replacing the iron with cobalt, this problem can be overcome. The isoelectronic cobaltocenium complex features a permanent and stable cationic state. In contrast, neutral cobaltocene readily oxidizes fast and is exploited for one-electron reduction in organic synthesis and internal standard in cyclic voltammetry.¹⁶ This advantage of the stable ionic state over ferrocene, however, also presents a major challenge. Due to the inert ionic nature of cobaltocenium, derivatization is generally difficult. However, there have been significant developments in recent years due to the ever-increasing demand for new metallocene-containing polymers.^{17,18} In general, there are three routes to obtain cobaltocenium-containing polymers: (i) *via* main-chain polymerization, (ii) *via* polymerization of side-chain cobaltocene monomers, and (iii) post-modification methods, each with respective advantages and disadvantages.¹⁹ While the first two approaches require the use of specialized techniques, post-modification offers the possibility of using template polymers from almost any preparation method. In general, after

^aPolymer Chemistry, Saarland University, Campus C4 2, 66123 Saarbrücken, Germany. E-mail: markus.gallei@uni-saarland.de

^bINM-Leibniz Institute for New Materials, Campus D2 2, 66123, Saarbrücken, Germany

^cSaarene, 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/d4py00780h>

polymer synthesis and characterization, cobaltocenium can be introduced by reacting with functionalities in the polymer side-chain. Here, initially, cobaltocene acids and their derivatives were used extensively.²⁰ Later, with the introduction of the acetylene-click reaction, a second approach was introduced, utilizing cobaltocene acetylene.²¹ Even though both of these methods deliver good results, they still require catalysts for high conversion rates, which can be a hindrance for many applications.¹⁹ More recently, a catalyst-free hydroamination reaction of ethynyl cobaltocenium and primary or secondary amines was described by Wang *et al.* enabling a covalent and efficient cobaltocenium functionalization.²² Using this elegant approach, first macrostructures like dendrimers and homopolymers derived by ring-opening metathesis polymerization (ROMP) could be synthesized in the Astruc group.^{23,24} These first examples show great potential for many interesting applications. On the other hand, the formation and access to block copolymer (BCP) structures would widen the scope of this metalloblock copolymer class into different fields of application.

In this work, we demonstrate a generally applicable method for introducing cobaltocenium moieties into methacrylate-based polymers using *tert*-butyl aminoethyl methacrylate (*t*BAEMA) monomer for the formation of block copolymer segments. BCP architectures are prepared by using living anionic polymerization to take advantage of structure formation and morphological evolution. We highlight the convenient control over the amount of introduced cobaltocenium into the BCP segments by different characterization techniques comprising proton nuclear magnetic resonance (¹H NMR) spectroscopy, attenuated total reflection infrared spectroscopy (ATR-IR), UV-Vis spectroscopy, thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC). Finally, to prove the feasibility of metalloblock copolymer design, the microphase separation and influence of the cobaltocenium on the surface polarity control are explored.

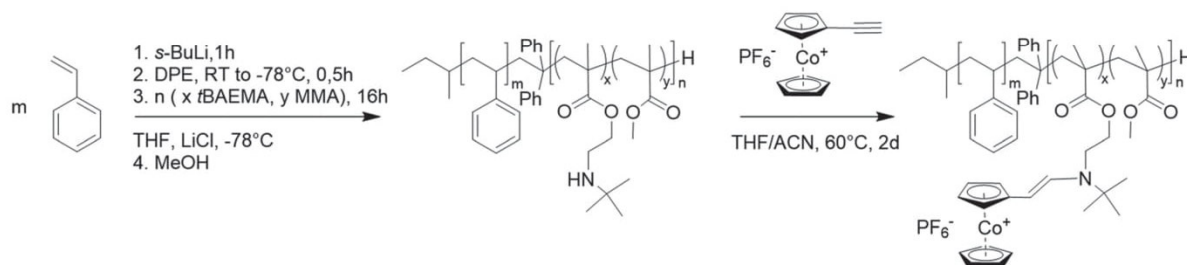
Results and discussion

To introduce the amino methacrylate-based functionalization approach and prepare cobaltocenium-containing block copoly-

mers (BCP), a stepwise living anionic polymerization followed by block segment-selective functionalization with ethynyl cobaltocenium hexafluorophosphate was applied. In this case, anionic polymerization was used to access well-defined BCPs with different amounts of amine functionalities. The general procedure used in this work is displayed in Scheme 1. Following the synthesis of the first polystyrene (PS) block by initiation with *sec*-butyllithium in THF at low temperatures, diphenylethylene (DPE) was utilized for the end-capping reaction of the PS macroinitiator to prepare a sterically demanding reactive macroinitiator.²⁵ This bulky end-group is capable of efficiently initiating the methacrylate double bonds without reacting with the methacrylate ester group, which would otherwise result in the termination of the active polymer chains.^{26,27} The introduction of DPE is, therefore, essential for the transition from polystyrene to methacrylate units. For the formation of the second block segment, a 3 : 1 molar mixture of *tert*-butyl aminoethyl methacrylate (*t*BAEMA) and methyl methacrylate (MMA) monomers was chosen, whereas *t*BAEMA is essential for the introduction of the cobaltocenium motive and MMA provides a smooth transition from the first active polystyrene block segment to the polymethacrylate block segment. To facilitate the adaptability of the system, we focused on controlling the total cobaltocenium amount to be 5 to 40 wt% of the polymer. For this purpose, four different BCPs (**P1–P4**) with *t*BAEMA contents of 5 to 20 wt% were prepared. An overview of all synthesized and functionalized polymers is given in Table 1.

The resulting polymers were first characterized by proton nuclear magnetic resonance spectroscopy (¹H NMR) and size exclusion chromatography (SEC). The initial PS block segment was characterized by SEC in THF against PS standards (Fig. 1a). The PS block was kept at a molar mass of 80 kg mol^{−1} to focus solely on the influence of functionalization of the second block segment. For the PS macroinitiator, SEC analysis showed a similar molecular weight for all initial blocks with polydispersity index values of around 1.03 (Table S1†).

For better comparison, the PS blocks were additionally measured in dimethylformamide (DMF) against PMMA standards, with very similar results presented in Table 1. Next, the corresponding BCPs were analyzed. Due to the amine func-

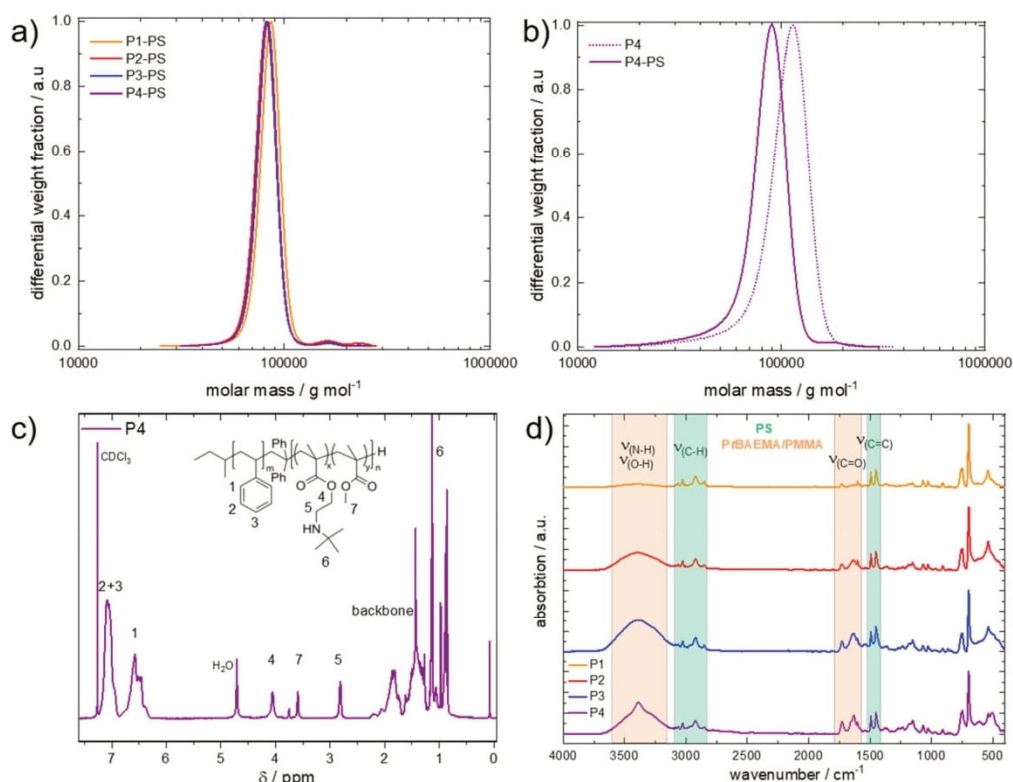


Scheme 1 Synthesis of PS-*b*-(PtBAEMA-*co*-PMMA) via anionic polymerization initiated by *sec*-butyllithium (*s*-BuLi) at low temperatures in tetrahydrofuran (THF) and functionalization to PS-*b*-(PCoEtBAEMA-*co*-PMMA) with ethynyl cobaltocenium hexafluorophosphate in a THF/acetonitrile (1 : 1) mixture at 60 °C for two days.

Table 1 Summarized molar masses, polydispersity index values, D , and block segment content (weight content (wt%)) of (PtBAEMA and PCoEtBAEMA) of synthesized polymers calculated by SEC measurements and ^1H NMR spectroscopy

Nr.	Polymer	$M_{n, \text{SEC}}^b$	D^c	$M_{n, \text{NMR}}^d$	Wt% _{PCoEtBAEMA(NMR)} ^e	Wt% _{PCoEtBAEMA(UV-Vis)} ^f
P1	PS ₇₉₇ ^a	77.8	1.08	—	—	—
P1*	PS ₇₉₇ - <i>b</i> -(PtBAEMA ₂₁ - <i>co</i> -PMMA ₆)	82.8	1.08	87.4	4.4 (5.0)	—
P1*	PS ₇₉₇ - <i>b</i> -(PCoEtBAEMA ₇ - <i>co</i> -PMMA ₈)	—	—	87.8	4.5 (11.8)	6.2
P2	PS ₇₇₃ ^a	76.6	1.07	—	—	—
P2*	PS ₇₇₃ - <i>b</i> -(PtBAEMA ₄₅ - <i>co</i> -PMMA ₁₃)	82.6	1.08	90.1	9.2 (10.0)	—
P2*	PS ₇₇₃ - <i>b</i> -(PCoEtBAEMA ₃₁ - <i>co</i> -PMMA ₁₂)	—	—	98.7	17.1 (22.9)	20.1
P3	PS ₇₇₃ ^a	74.2	1.08	—	—	—
P3*	PS ₇₇₃ - <i>b</i> -(PtBAEMA ₇₁ - <i>co</i> -PMMA ₂₃)	83.7	1.11	95.9	13.7 (15.0)	—
P3*	PS ₇₇₃ - <i>b</i> -(PCoEtBAEMA ₅₇ - <i>co</i> -PMMA ₃₇)	—	—	114.4	27.2 (31.7)	31.1
P4	PS ₇₇₆ ^a	78.4	1.09	—	—	—
P4*	PS ₇₇₆ - <i>b</i> -(PtBAEMA ₁₀₈ - <i>co</i> -PMMA ₃₇)	97.2	1.10	104.6	19.2 (20.0)	—
P4*	PS ₇₇₆ - <i>b</i> -(PCoEtBAEMA ₈₀ - <i>co</i> -PMMA ₃₀)	—	—	127.0	34.0 (41.0)	40.1
P5	PtBAEMA ₁₀₆ - <i>b</i> -PMMA ₁₃₃	88.5	1.07	—	85.0 (85.0)	—
P5*	PCoEtBAEMA ₃₈₇ - <i>b</i> -PMMA ₁₃₃	—	—	225.5	92.6 (94.3)	—

^a PS molar masses were determined by SEC in THF (kg mol⁻¹, PS standards) and used to calculate NMR values for the corresponding block copolymers. ^b Molar masses determined by SEC in DMF (kg mol⁻¹, PMMA standards). ^c D values determined by SEC in DMF. ^d Molar masses in kg mol⁻¹ determined by ^1H NMR data of block copolymer. ^e Weight content of PtBAEMA or PCoEtBAEMA in respective polymer in wt% calculated by ^1H NMR with theoretical values in brackets. ^f Weight content of PCoEtBAEMA in % calculated by UV-Vis spectroscopy in THF at 489 nm.


Fig. 1 BCP synthesis data of PS₇₉₇-*b*-(PtBAEMA₂₁-*co*-PMMA₆) (P1), PS₇₇₃-*b*-(PtBAEMA₄₅-*co*-PMMA₁₃) (P2), PS₇₇₃-*b*-(PtBAEMA₇₁-*co*-PMMA₂₃) (P3) and PS₇₇₆-*b*-(PtBAEMA₁₀₈-*co*-PMMA₃₇) (P4); (a) size exclusion chromatography (SEC) data in tetrahydrofuran against polystyrene standards of the first polystyrene blocks; (b) size exclusion chromatography data in dimethylformamide with polymethylmethacrylate standard of P4 and respective first polystyrene block; (c) proton nuclear magnetic resonance (^1H NMR) data of P4 in CDCl₃ at 500 MHz; (d) attenuated total reflection infrared spectroscopy (ATR-IR) of P1 to P4 with increasing methacrylate second block in comparison.

tionality in the *t*BAEMA monomer, SEC in DMF was conducted with LiCl (1 g L^{-1}) against PMMA standards (Fig. 1b). Here, a shift toward higher molecular weights compared to the PS block segment while maintaining a narrow molecular weight distribution was found for all cases, indicating a successful block formation (Table 1). To verify the polymer composition, ^1H NMR spectra in CDCl_3 were recorded (Fig. 1c). Here, the PS integrals could be used to evaluate the polymethacrylate content and calculate the overall composition of the resulting BCPs. In all cases, the resulting weight ratios of *t*BAEMA were slightly below the targeted composition (Table 1) but clearly reflected the desired trend. It shall be noted that for all polymers, a water peak at 4.7 ppm could be found, which could be removed *via* extensive drying. However, the presence of traces of water was not relevant to the ensuing reactions. Next, resulting BCPs were characterized by attenuated total reflection infrared spectroscopy. The resulting spectra (Fig. 1d) showed the PS signals in the C–H ($\nu = 3100\text{--}2700 \text{ cm}^{-1}$) and C=C ($\nu = 1400\text{--}1520 \text{ cm}^{-1}$) region and increasing C=O signals with higher methacrylate content. Additionally, the N–H/O–H region ($\nu = 3600\text{--}3200 \text{ cm}^{-1}$) confirmed the increasing amine moiety content for the respective BCPs. After successful BCP formation, cobaltocenium was introduced *via* a quantitative

and catalyst-free hydroamination reaction. Contrary to the literature, not only acetonitrile but an acetonitrile/tetrahydrofuran (1 : 1) mixture was used to introduce the ethynyl cobaltocenium to the amine moiety of the poly(*t*BAEMA) block segment. After workup, the former white polymers featured a bright red color (Fig. 2b) as a first proof of successful cobaltocenium functionalization.²³ The metallopolymers were first characterized by ATR-IR spectroscopy. Fig. 2a presents spectra of **P4** ($\text{PS}_{776}\text{-}b\text{-(PtBAEMA}_{108}\text{-co-PMMA}_{37})$) before and after functionalization **P4*** ($\text{PS}_{776}\text{-}b\text{-(PCoEtBAEMA}_{80}\text{-co-PMMA}_{30})$) with a cobaltocenium content of 40 wt%. Here, a significant difference between the bands could be found. The former signal intensity of the bands for the N–H region decreased, proving the reaction had taken place at the proposed secondary amine site of the *t*BAEMA group, and no residual amine was present after the reaction. Additionally, new signals at 839 cm^{-1} ($\nu_{\text{P-F}}$) and 559 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-P}}$) confirmed the introduction of the cobaltocenium motive according to the literature.²²

It was found that signal intensities increased with increasing cobaltocenium content (Fig. S15†). However, since this method of successful conversion could only be qualitatively proven, ^1H NMR spectroscopy was used to evaluate the overall composition further. Here, a strong tendency was observed to

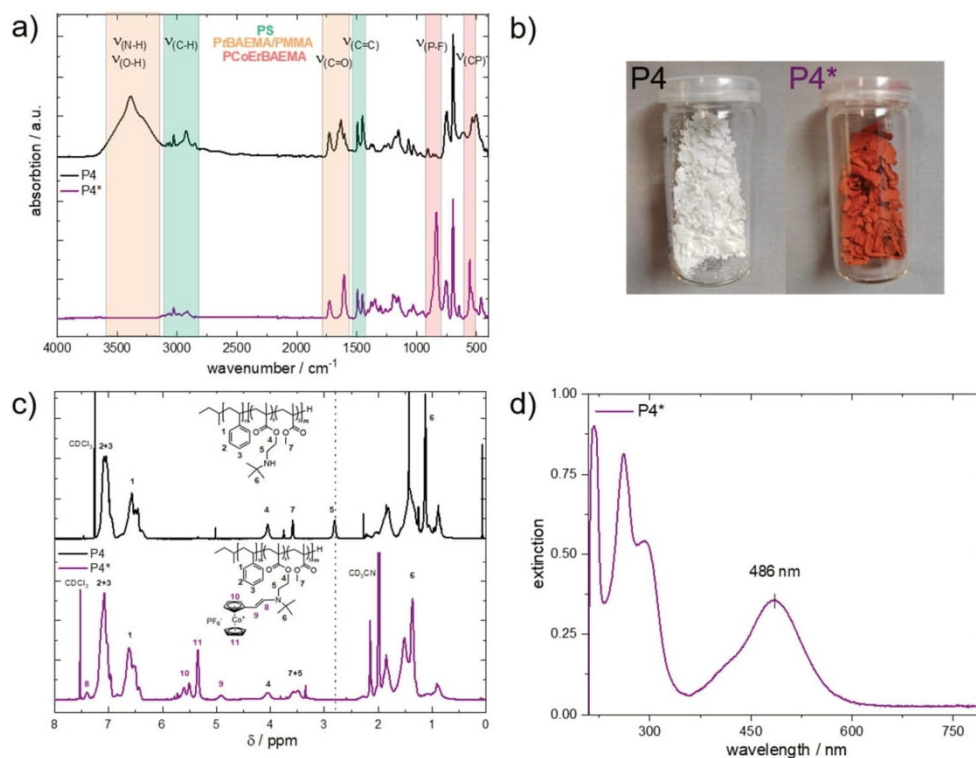


Fig. 2 Compiled data after functionalization of $\text{PS}_{776}\text{-}b\text{-(PtBAEMA}_{108}\text{-co-PMMA}_{37})$ (**P4**) to $\text{PS}_{776}\text{-}b\text{-(PCoEtBAEMA}_{80}\text{-co-PMMA}_{30})$ (**P4***); (a) attenuated total reflection spectra (ATR-IR) of **P4** before (top) and after (bottom) functionalization; (b) images of **P4** before (left) and after (right) functionalization; (c) proton nuclear magnetic resonance (^1H NMR) spectra of **P4** before (top) and after (bottom) functionalization; (d) UV-Vis data of 0.05 g L^{-1} of **P4*** in tetrahydrofuran with $\lambda_{\text{max}} = 486 \text{ nm}$.

form micelles in deuterated chloroform (CDCl_3), significantly influencing the signal intensities due to decreased polymer chain mobility. This micellization effect was not found for the non-functionalized polymer, indicating a significant change in solubility behavior attributed to the ionic character of the introduced cobaltocenium moieties. Transmission electron microscopy (TEM) further confirmed micelle formation in chloroform (Fig. S18†). By using a mixture of CDCl_3 and deuterated acetonitrile (CD_3CN), the micellization could be avoided, and ^1H NMR spectra of diluted polymer chains were obtained. To exclude solvent dependencies on the signal intensities, the mixture composition also varied from 25 to 75 vol% CD_3CN with CDCl_3 , and the BCP solutions were investigated using NMR spectroscopy. As a result, only a minimal change of $\sim 1\%$ change in signal intensity was found in the comparison for these BCP solutions, proving that ACN was suitable for impeding micelle formation. Therefore, a 1 : 1 mixture of the respective deuterated solvents was used for all the following evaluations on BCP composition. As presented in Fig. 2c, the ^1H NMR spectrum of **P4** before and after functionalization with cobaltocenium showed a significant difference. The functionalized polymer **P4*** exhibited new resonances in the range of 5–6 ppm, which could be attributed to the cobaltocenium group.²² Furthermore, an additional shift of the *t*BAEMA resonance at 2.7 ppm to 3.4 ppm was found, indicating an electronic change in the environment next to the amine moiety, where the functionalization took place. Respective integrals were compared with the aromatic PS signals, and the composition and conversion were calculated (Table 1). In all cases, slightly lower repeating units were found for the functionalized CoEtBAEMA monomer. This was attributed to the difficulties introduced by measuring the ^1H NMR in a solvent mixture rather than a change in composition. Nevertheless, the resulting compositions were close to the expected values. Noteworthy, there was no signal found at 2.7 ppm, which would belong to the non-functionalized *t*BAEMA, indicating a complete conversion. Only for the functionalized polymer $\text{PS}_{797}\text{-}b\text{-(PCoEtBAEMA}_{7\text{-}co}\text{-PMMA}_8)$ (**P1***) with the lowest polymethacrylate segment, a value of 4.5 wt% compared to the predicted 11.8 wt% was found. The reason could not be identified up to this point. In general, it was observed that the functionalization proceeded better with higher *t*BAEMA content of the used BCP precursor. Different possibilities ranging from suboptimal functionalization environment to micellization effects and the overall workup procedure could be responsible factors for insufficient functionalization. Next, the colored feature of the functionalized BCP was advantageously utilized to evaluate the cobaltocenium content further. The newly formed cobaltocenium functionality exhibited a strong light absorption with a maximum in THF at 486 nm (Fig. 2d). By using a calibration curve (Fig. S11†), the overall concentration of attached cobaltocenium per 1 mg of polymer could be measured, and the resulting weight percentage could be directly calculated. The results for the amount of cobaltocenium functionalization presented in Table 1 show a similar trend compared to the previous results. Except for the above-

mentioned $\text{PS}_{797}\text{-}b\text{-(PCoEtBAEMA}_{7\text{-}co}\text{-PMMA}_8)$ (**P1***), where the significantly lower degree of functionalization could be confirmed, all samples show almost complete conversion with values close to the expected. Attempts for the SEC measurements of the functionalized polymers were performed, but to date, no solvent/salt/column combination has been found to suppress the strong micellization effect or improve column compatibility. This problem is well-known in the literature for cobaltocenium-containing polymers.²³

For a BCP, two separate glass transitions are normally found in differential scanning calorimetry (DSC) measurements when the difference of the respective glass transition temperatures (T_g) is significant. DSC was performed to demonstrate the block-like nature of the synthesized polymers. The DSC measurements from RT to 180 °C in nitrogen are presented in Fig. 3a. Here, no second T_g was found for the non-functionalized polymers, which is presumably an effect of the relatively short block length and an overlap of the T_g for the statistical PMMA copolymer segment with the T_g of PS. In contrast, for the functionalized polymers, a second T_g at 154 °C was found in addition to the expected T_g of PS at 104 °C. A signal intensity increase for the second glass transition with a higher cobaltocenium content was observed. To further prove that the found glass transition temperature stems from the cobaltocenium-containing block segment, a statistical copolymer $\text{PCoEtBAEMA}_{387}\text{-}b\text{-PMMA}_{133}$ (**P5***) with the same composition as the second block segment was synthesized. Here, a T_g of 155 °C was found, further proving the successful functionalization and BCP structure containing cobaltocenium.

Next, thermogravimetric analysis (TGA) of the synthesized polymers was performed to quantify the cobalt content within the formed BCPs further. Due to the introduction of cobalt to the organic polymer, metal oxides, and other ceramic materials can be formed upon thermal treatment. In a nitrogen atmosphere, mainly metallic cobalt and cobalt–carbon ceramics are formed. In contrast, when synthetic air is used during ceramization, cobalt oxides are formed. In both cases, the residual weight after calcination is increased with increased cobalt content.^{4,8} In a standard procedure, the polymers were treated from room temperature (RT) up to 590 °C in a nitrogen atmosphere with a heating rate of 10 K min^{−1}. From the resulting Fig. 3b, a strong influence of the introduced cobaltocenium on the overall ceramic yield could be found. Where the non-functionalized polymers resulted in a residual weight of 0.5 to 0.8 wt%, respecting cobaltocenium-containing BCPs with increasing content of 5 to 40 wt% cobaltocenium resulted in 2.2 to 10.1 wt% residual mass. This finding strongly correlated with an increasing degree of cobaltocenium-functionalization, as presented in Fig. 3d. Here, a linear increase of 0.23 wt% residual mass per 1 wt% of cobaltocenium monomer was found for the BCPs. Additionally, a single initial degradation step and a higher decomposition temperature of 380 °C were found for the cobaltocenium-containing polymers. Furthermore, at 440 °C, a second conversion up to 590 °C takes place, further reducing the residual mass. This behavior was not found for the non-functionalized BCPs, where degradation occurred in two steps, starting from 230 °C

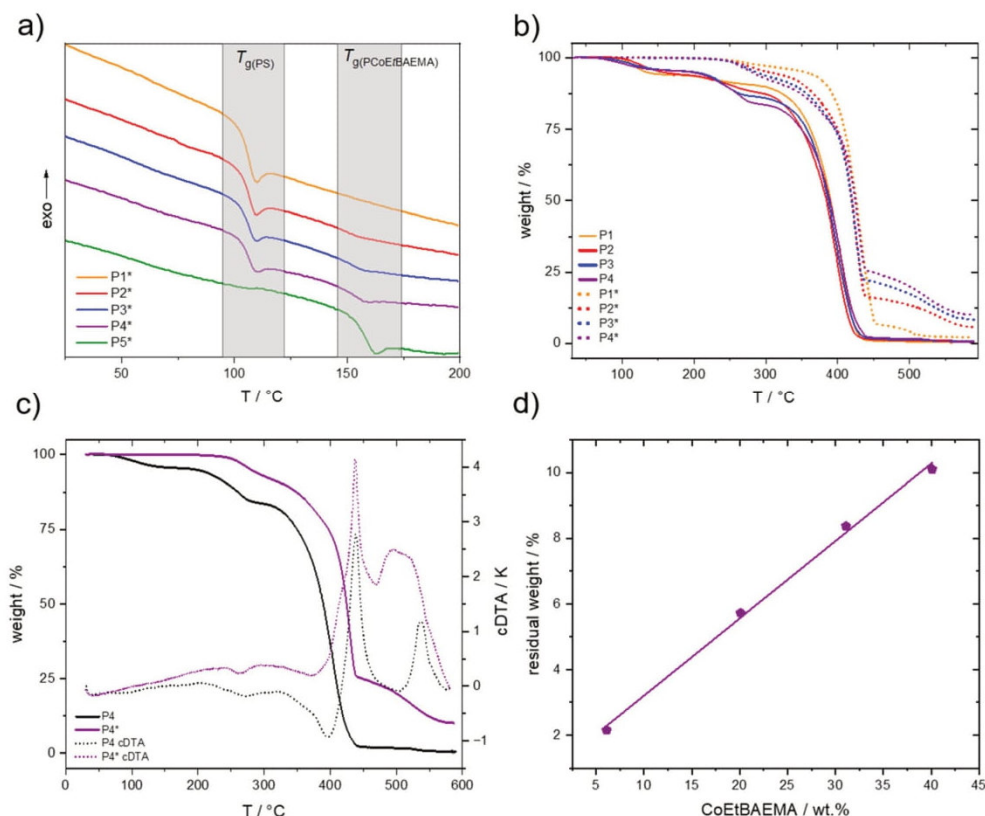


Fig. 3 Thermal analysis data of $\text{PS}_{797}\text{-}b\text{-(PtBAEMA}_{21}\text{-co-PMMA}_6)$ (P1), $\text{PS}_{773}\text{-}b\text{-(PtBAEMA}_{45}\text{-co-PMMA}_{13})$ (P2), $\text{PS}_{773}\text{-}b\text{-(PtBAEMA}_{71}\text{-co-PMMA}_{23})$ (P3), $\text{PS}_{776}\text{-}b\text{-(PtBAEMA}_{108}\text{-co-PMMA}_{37})$ (P4) and $\text{PtBAEMA}_{406}\text{-}b\text{-PMMA}_{133}$ (P5) with respective functionalized counterparts (*): (a) differential scanning calorimetry (DSC) spectra in the range 30 to 200 °C in nitrogen of cobaltocenium-containing polymers; (b) thermo gravimetric analysis (TGA) data of synthesized polymers before (solid) and after functionalization (dotted) from 30 to 590 °C in nitrogen; (c) Calculated differential thermogravimetric analysis (cDTA) of the calcination process of P4 and P4* in nitrogen atmosphere; (d) linear correlation of residual weight and CoEtBAEMA weight percentage (wt%) in calcinated samples with incline of 0.23%/wt%.

with the final step at 320 °C. To further illustrate the difference, calculated differential thermogravimetric analysis (cDTA) was performed for $\text{PS}_{776}\text{-}b\text{-(PtBAEMA}_{108}\text{-co-PMMA}_{37})$ (P4) and $\text{PS}_{773}\text{-}b\text{-(PCoEtBAEMA}_{57}\text{-co-PMMA}_{27})$ (P4*) (Fig. 3c), revealing an exothermic peak starting at 450 °C after the initial decomposition step for the cobaltocenium derivative. A second unique feature of block copolymers is their ability to self-assemble into microstructures. Thus, depending on the volume fraction and Flory–Huggins interaction parameter χ , different morphologies can be generally formed, ranging from spheres to cylinders to lamellae and other structures.^{8,28} This is also known in the literature for neutral cobaltocene polymers but has not been examined for our novel metalloblock copolymer.²⁹ To investigate the morphological evolution of the herein-prepared metalloblock copolymers in the bulk state, polymer films were cast from a THF solution to study the self-assembly capability. As described before, the found glass transition temperature of 104 °C (PS) and 154 °C for varying cobaltocenium content already gave a hint for a microphase separation of the block segments. Moreover, it turned out that the

polymers were stable above the glass transition temperature of the metallopolymer segment to a temperature of 210 °C. Therefore, an annealing temperature of 170 °C in a nitrogen atmosphere for two days was chosen. The BCP films were cut into thin slices by ultramicrotomy followed by investigation by transmission electron microscopy (TEM). Due to the high amount of electrons inside the metallopolymer-containing domains, no further contrasting technique was needed, and the metallopolymer morphologies appeared dark during TEM measurements, similar to ferrocene-containing BCP morphologies.^{30–32} Because of the brittleness after annealing, it was not possible to obtain thin slices from film samples of $\text{PS}_{773}\text{-}b\text{-(PCoEtBAEMA}_{57}\text{-co-PMMA}_{27})$ (P4*). An overview of the other samples is shown in Fig. 4. Generally, the respective polymer volumes are compared. Still, due to the novelty of our system, the PCoEtBAEMA volume has not been measured so far, and therefore, weight ratios are used for comparison. Remarkably, even at a low cobaltocenium content of 5 wt%, a lamellar-like microstructure was found (Fig. 4a and b). Normally, spherical microstructures are expected at lower

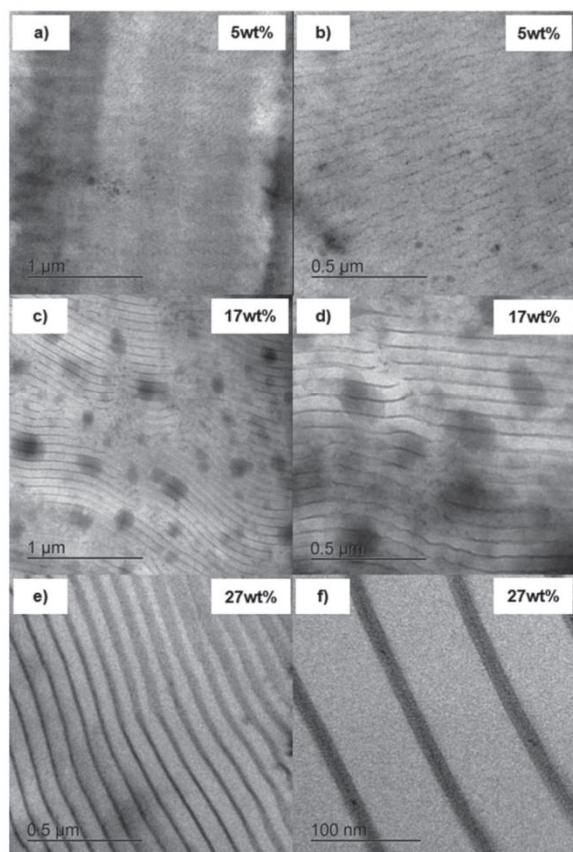


Fig. 4 Transmission electron microscopy (TEM) images of thin slices from THF casting solution with respecting CoEtBAEMA content in weight percent (wt%): (a and b) $PS_{797}\text{-}b\text{-(PCoEtBAEMA}_7\text{-co-PMMA}_8\text{)}$, (c and d) $PS_{773}\text{-}b\text{-(PCoEtBAEMA}_{31}\text{-co-PMMA}_{12}\text{)}$, (e and f) $PS_{773}\text{-}b\text{-(PCoEtBAEMA}_{57}\text{-co-PMMA}_{27}\text{)}$.

volume ratios. This normally unexpected behavior is commonly found in metallocene-based polymers. It is proposed that for this system, the normal phase diagram cannot be considered due to the strong interactions, but rather, a “frustrated” layer morphology is observed, not representing the thermodynamical equilibrium.²⁵ Generally, the synthesized BCPs showed a very high tendency to microphase separation and, thus, a high interaction parameter χ . It is assumed that the ionic nature of the cobaltocenium compared to the PS leads to this effect. Similar to before, at a higher cobaltocenium content of 17 wt% (Fig. 4c and d), lamellar structures are found, but the uniformity and order are drastically increased. Furthermore, a remote order of several μm can be found, indicating an excellent ordering process. The size of the darker cobaltocenium domain increases to $12.9 \pm 2.1\text{ nm}$, which is expected compared to the counterpart with lower cobaltocenium content ($\sim 8\text{ nm}$). An even larger cobalt domain of $14.7 \pm 0.7\text{ nm}$ is found at a cobaltocenium content of 27 wt% (Fig. 4d and f). Here, an even more detailed investigation was possible (Fig. 4f), showing a remarkably narrow cobaltocenium domain compared to the polystyrene ($69.2 \pm 1.3\text{ nm}$), further facilitating the strong segregation.

Last, the surface polarity of the synthesized polymers was characterized. For this purpose, the water contact angle of the synthesized polymers coated on silica wafers was investigated. After spin coating from a tetrahydrofuran solution, the polymers are compared pre- and post-functionalization with cobaltocenium. In Fig. 5a, the results are shown. By increasing the overall amine amount, the polarity and hydrophilicity increased, resulting in a stepwise decrease in the difference between the plain hydrophilic wafer (orange columns). After functionalization, the secondary amine is converted to the rather hydrophobic cobaltocenium hexafluorophosphate derivative. As a result, the

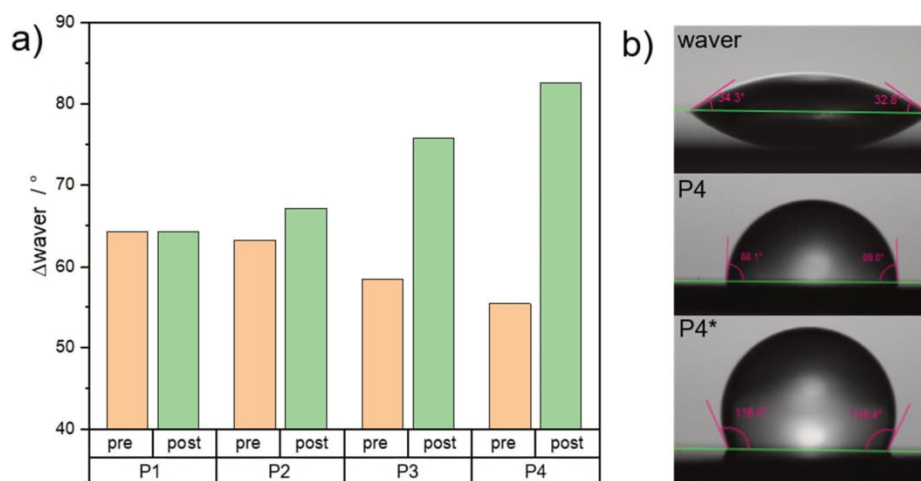


Fig. 5 Water contact angle results of spin-coated polymer on silica wafers for synthesized polymers $PS_{797}\text{-}b\text{-(PtBAEMA}_{21}\text{-co-PMMA}_6\text{)}$ (P1), $PS_{773}\text{-}b\text{-(PtBAEMA}_{45}\text{-co-PMMA}_{13}\text{)}$ (P2), $PS_{773}\text{-}b\text{-(PtBAEMA}_{71}\text{-co-PMMA}_{23}\text{)}$ (P3) and $PS_{776}\text{-}b\text{-(PtBAEMA}_{108}\text{-co-PMMA}_{37}\text{)}$ (P4) with respective functionalized counterparts; (a) Compiled results for water contact angle measurements before and after functionalization of the silica wafers; (b) Exemplary photographs for water contact angle measurements for P4 and P4*.

water contact angle increased stepwise with the cobalt content. While at low cobaltocenium content, no significant change was visible, a large difference of 40° could be found for higher functionalized species. In future works, we aim to replace the hexafluorophosphate counter-ion with a hydrophilic alternative, interesting for further surface applications. Moreover, it is proposed that this method is not only limited to polymers presented in this study and discussed previously but also to similar amine-containing surfaces. By functionalizing with ethynyl cobaltocenium, not only can the surface polarity be tailored, but an ionic metallocene can also be introduced, opening ways for many other interesting applications.

Conclusions

In this work, we present a new methacrylate-based approach to synthesize cobaltocenium polymers by introducing cobaltocenium into amine-containing polymers *via* a catalyst-free hydroamination reaction. For this purpose, statistical copolymers, as well as a series of block copolymers (BCP) with 5 to 20 wt% commercially available *tert*-butyl aminoethyl methacrylate (*t*BAEMA) and styrene were synthesized by living anionic polymerization. After characterization, the synthesized polymers were functionalized with ethylene-cobaltocenium hexafluorophosphate, resulting in polymers with 5 to 40 wt% cobaltocenium monomer. The overall success was demonstrated by IR spectroscopy, and the quantitative conversion could be verified by ¹H NMR and UV-Vis spectroscopy. The thermal properties were investigated by TGA and DSC, where the TGA data demonstrated the linear dependence of the cobaltocenium block length on the residual masses, and a second glass transition temperature at 154 °C became visible, as determined by DSC measurements. Furthermore, the strong phase-separating properties of the synthesized BCPs were utilized to study the self-assembly behavior of the synthesized polymers in thin films for the first time. Remarkably, even at low cobaltocenium content, lamellar structures with good long-range order were found in all cases. Finally, the water contact angle of the synthesized polymers was compared, showing polarity inversion and tunability by conversion of hydrophilic amine moieties to hydrophobic cobaltocenium hexafluorophosphate. Overall, this novel approach of efficiently introducing cobaltocenium to a methacrylate-based polymer structure paves the way for a new class of metallocopolymers featuring interesting architectures.

Experimental

Material and methods

Proton nuclear magnetic resonance (¹H NMR) spectra were recorded on a Bruker Avance II 500 spectrometer with a 9.4 T Ultrashield Plus Magnet, a BBFO probe, and referenced by using the solvent signals.³³ For processing and evaluation of the spectra, MestReNova 14.2.0 was used. Infrared (IR) spectra were collected on a BRUKER ALPHA II FT-IR setup in attenuated total reflection mode (ATR) with spectrum output in

transmittance. All spectra were processed with OPUS 8.5 (SP1) software (baseline correction) and Origin2020b (normalized). Thermogravimetric analyses (TGA) were measured on a Netzsch TG 209 F1 Libra with a heating rate of 10 K min⁻¹ and synthetic air as protective and nitrogen as a purge gas with a flow rate of 20 mL min⁻¹ each. Differential scanning calorimetry (DSC) was carried out on a Netzsch DSC 214 Polyma in nitrogen with a heating rate of 10 K min⁻¹. For evaluation, Netzsch Proteus Thermal Analysis 8.0.1 was used. Size exclusion chromatography (SEC) was performed by utilizing a 1260 Infinity II (Agilent Technologies) and two eluents. When using tetrahydrofuran (THF) as the mobile phase (flow rate 1 mL min⁻¹), a PSS SECurity2 RI/UV detector on an SDV column from polymer standard service (PSS) (SDV 1000 Å, 5 µm) was used. Calibration was done using polystyrene (PS) standards from PSS. For dimethylformamide (DMF) as the mobile phase (flow rate 1 mL min⁻¹, containing 1 g L⁻¹ LiBr), a PSS GRAM Analytical column from PSS (103 Å) was used at 60 °C. Here, calibration was carried out by using poly(methyl methacrylate) (PMMA) standards from PSS. Transmission electron microscopy (TEM) experiments were performed using a JEOL JEM-2100 electron microscope (200 kV; 0.14 nm resolution) and a Gatan Orius SC1000 camera (Binning 2; 1024 × 1024 pixels) in bright field mode. The camera was computer-aided using the Digital Micro-graph software from Gatan. For thin film preparation, samples were cut by an ultramicrotome from surface to surface at -70 °C using a Reichert ultracut device by Leica Microsystems. Ultra-thin slices with a thickness of 50 nm were prepared using a diamond trim knife cryo-trim 45 and a diamond cutting knife cryo 45° by Diatome. Cryo-temperatures were realized using a cryo chamber equipped with an RMC control unit for cooling with liquid nitrogen. Contact angle measurements were performed using a Hamilton syringe 100 µL in a syringe pump by kdScientific adjusted to 10 µL and a custom XYZ positioning table. Photographs were collected using a Nikon D54000 and digiCamControl 2.1.2. Here, Open drop 3.3.1 was used for evaluation.³⁴ The polymers were coated on double-side polished silicon wafers (N/Phos(100), *d* = 100 mm, thickness = 600 µm, resistance = 1–10 Ω, Si-Mat, Kaufering, Germany) with an approximate size of 1 × 1 cm. A blank wafer was used as a reference. A SPIN150 spin coater (SPS-Europe, Putten, Netherlands) was used for the formation of polymeric layers on silicon wafers. The following parameters were utilized: 3000 rpm, 500 rpm s⁻¹, and 10 s spinning time. For this, the polymer was dissolved in tetrahydrofuran at a concentration of 10 mg mL⁻¹.

The chemicals used were purchased from Sigma Aldrich, Acros Organics, and Alfa Aesar and used as received unless otherwise stated. Ethynyl cobaltocenium hexafluorophosphate was synthesized according to the literature.³⁵

The monomers methyl methacrylate (MMA), *tert*-butyl aminoethyl methacrylate (*t*BAEMA), and styrene were passed through basic aluminum oxide and dried over calcium hydride prior to the standard purification procedure for anionic polymerization. Tetrahydrofuran (THF) was dried using diphenyl hexyl lithium (DPHLi) and distilled *via* glas apparatus directly into the reaction vessel.

Polymer synthesis and functionalization

General synthesis of PS-*b*-(P*t*BAEMA-*co*-PMMA). Into a dried Schlenk flask with dry THF (~40 mL), LiCl (10 eq. with respect to the initiator), as well as *sec*-butyllithium (100 μ L, 1.4 M), was added and stirred overnight at RT. Styrene was now added, and the flask was cooled to -78°C . After cooling for 20 minutes, the polymerization was initiated *via sec*-butyllithium addition. An instant yellow color was noticeable. After 1.5 h, a sample (2 mL) for analysis was taken, and diphenylethylene (DPE) (1.5 eq. with respect to the initiator) was added. A color change to red was observed. To complete the end functionalization reaction, the reaction was stirred at RT for 30 min and cooled to -78°C for 30 min. Now, the amounts of *t*BAEMA and MMA were mixed in a syringe containing 1 mL dry THF solution and quickly added to the reaction. Upon addition, a quick discoloring from the red DPE endcap is noticeable. The reaction was stirred for 16 h at -78°C and terminated with dry degassed methanol. The polymer was precipitated in *n*-hexane and dried in a vacuum at 40°C overnight.

^1H NMR (500 MHz, 300 K, CDCl_3 , δ in ppm): 0.70–2.30 (backbone + *t*Butyl, m); 2.81 (5, s, 2H); 3.59 (6, s, 3H); 4.06 (4, s, 2H); 6.29–7.23 (1 + 2 + 3, 5H, m).

General synthesis of P*t*BAEMA-*co*-PMMA. Similar to the method above, MMA and *t*BAEMA were added first, and the flask was cooled to -78°C . After cooling for 20 min, the polymerization was initiated using a DPHLi-solution in THF. Upon addition, the red initiator solution instantly decolorized. The reaction was stirred for 16 h at -78°C and terminated with dry degassed methanol. The polymer was acquired by solvent removal and dried in a vacuum at 40°C overnight.

^1H NMR (500 MHz, 300 K, CDCl_3 , δ in ppm): 0.70–2.12 (backbone, m); 1.12 (3, 9H, s) 2.80 (2, s, 2H); 3.58 (4, s, 3H); 4.04 (4, s, 2H).

General functionalization with ethynyl cobaltocenium hexafluorophosphate. The pulverized polymer was placed into a 10 mL vial. Ethynyl cobaltocene (2 eq. per *t*BAEMA group), dry acetonitrile (4 mL), and THF (4 mL) were added. After stirring the reaction at 60°C for 2 d, the reaction solution was diluted with THF and precipitated in methanol and twice in *n*-hexane. The red polymer was dried in a vacuum at 40°C overnight.

P4*: ^1H NMR (500 MHz, 300 K, $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{CN}$ (1 : 1), δ in ppm): 0.40–2.20 (backbone + *t*Butyl, m); 3.12–3.41 (4 + 6, 2H + 3H, m); 3.78 (5, 2H, s); 4.64 (8, 1H, s); 5.08 (9, 5H, s); 5.15–5.60 (10 + 11, 2H + 2H, m); 6.04–7.06 (1 + 2 + 3, 5H, m); 7.13 (7, 1H, s).

P5*: ^1H NMR (500 MHz, 300 K, CD_3CN , δ in ppm): 0.7–2.25 (backbone + *t*Butyl, m); 1.32 (3, 9H, s); 3.20–3.67 (2 + 4, 2H + 3H, m); 3.99 (1, 2H, s); 4.84 (6, 1H, s); 5.29 (9, 5H, s); 5.15–5.47 (8, 2H, s); 5.55 (7, 5H, m); 7.36 (6, 1H, s).

Data availability

The data that support the findings of this study are available from the corresponding author upon request.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

The authors thank Blandine Boßmann for helping with SEC measurements. M.G. expresses his gratitude for the partial financial support provided by the European Union through the European Regional Development Fund (EFRE) and the State of Saarland, Germany, in the SWIMEMSYS project.

References

- 1 C. Deraedt, A. Rapakousiou, Y. Wang, L. Salmon, M. Bousquet and D. Astruc, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2014, **53**, 8445–8449.
- 2 N. Kim, W. Oh, K. N. Knust, F. Z. Galetto and X. Su, *Langmuir*, 2023, **39**, 16685–16700.
- 3 H. Li, P. Yang, J. Hwang, P. Pageni, A. W. Decho and C. Tang, *Biomater. Transl.*, 2022, **3**, 162–171.
- 4 J. von Irmer, S. Vowinkel, D. Scheid, S. Schöttner, C. Rüttiger, M. Appold and M. Gallei, *Polymer*, 2017, **122**, 303–311.
- 5 X. Su, H. J. Kulik, T. F. Jamison and T. A. Hatton, *Adv. Funct. Mater.*, 2016, **26**, 3394–3404.
- 6 X. Su, K.-J. Tan, J. Elbert, C. Rüttiger, M. Gallei, T. F. Jamison and T. A. Hatton, *Energy Environ. Sci.*, 2017, **10**, 1272–1283.
- 7 P. Balduque Medina, V. Ardila Contreras, F. Hartmann, D. Schmitt, A. Klimek, J. Elbert, M. Gallei and X. Su, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2023, **15**, 22112–22122.
- 8 C. Rüttiger, V. Pfeifer, V. Rittscher, D. Stock, D. Scheid, S. Vowinkel, F. Roth, H. Didzoleit, B. Stühn, J. Elbert, E. Ionescu and M. Gallei, *Polym. Chem.*, 2016, **7**, 1129–1137.
- 9 F. Liu, T. Abdiryim and X. Liu, *Polymer*, 2024, **305**, 127170.
- 10 X. Liu, A. Rapakousiou, C. Deraedt, R. Ciganda, Y. Wang, J. Ruiz, H. Gu and D. Astruc, *Chem. Commun.*, 2020, **56**, 11374–11385.
- 11 M. Gallei and J. Elbert, in *Functional Metallosupramolecular Materials*, ed. J. G. H. a. F. H. Schacher, The Royal Society of Chemistry, 2015, pp. 120–148, DOI: [10.1039/9781782622673-00120](https://doi.org/10.1039/9781782622673-00120).
- 12 A. S. Abd-El-Aziz, C. Agatemor and N. Etkin, *Macromol. Rapid Commun.*, 2014, **35**, 513–559.
- 13 J. P. Hurvois and C. Moinet, *J. Organomet. Chem.*, 2005, **690**, 1829–1839.
- 14 Y. Li, Z. Xu, Y. Liu, S. Jin, E. M. Fell, B. Wang, R. G. Gordon, M. J. Aziz, Z. Yang and T. Xu, *ChemSusChem*, 2021, **14**, 745–752.
- 15 D. Schmitt and M. Gallei, *Desalination*, 2024, **583**(117674).
- 16 N. G. Connelly and W. E. Geiger, *Chem. Commun.*, 1996, **96**, 877–910.

- 17 S. Vanicek, H. Kopacka, K. Wurst, T. Müller, C. Hassenrück, R. F. Winter and B. Bildstein, *Organometallics*, 2016, **35**, 2101–2109.
- 18 S. Vanicek, H. Kopacka, K. Wurst, T. Müller, H. Schottenberger and B. Bildstein, *Organometallics*, 2014, **33**, 1152–1156.
- 19 L. Zhao, X. Liu, L. Zhang, G. Qiu, D. Astruc and H. Gu, *Coord. Chem. Rev.*, 2017, **337**, 34–79.
- 20 L. Ren, C. G. Hardy and C. Tang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 8874–8875.
- 21 A. Rapakousiou, Y. Wang, J. Ruiz and D. Astruc, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, 2013, **24**, 107–113.
- 22 Y. Wang, A. Rapakousiou, C. Latouche, J. C. Daran, A. Singh, I. Ledoux-Rak, J. Ruiz, J. Y. Saillard and D. Astruc, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 5862–5864.
- 23 Y. Wang, A. Rapakousiou and D. Astruc, *Macromolecules*, 2014, **47**, 3767–3774.
- 24 Y. Wang, A. Rapakousiou, J. Ruiz and D. Astruc, *Chem. Europ. J.*, 2014, **20**, 11176–11186.
- 25 M. Gallei, B. V. Schmidt, R. Klein and M. Rehahn, *Macromol. Rapid Commun.*, 2009, **30**, 1463–1469.
- 26 M. Gallei, S. Tockner, R. Klein and M. Rehahn, *Macromol. Rapid Commun.*, 2010, **31**, 889–896.
- 27 M. Appold, C. Mari, C. Lederle, J. Elbert, C. Schmidt, I. Ott, B. Stühn, G. Gasser and M. Gallei, *Polym. Chem.*, 2017, **8**, 890–900.
- 28 M. Hadadpour, J. Gwyther, I. Manners and P. J. Ragona, *Chem. Mater.*, 2015, **27**, 3430–3440.
- 29 M. Hadadpour, Y. Liu, P. Chadha and P. J. Ragona, *Macromolecules*, 2014, **47**, 6207–6217.
- 30 H. N. Al-Kharusi, L. P. Wu, G. Whittell, R. Harniman and I. Manners, *Polym. Chem.*, 2018, **9**, 2951–2963.
- 31 C. Rüttiger, H. Hübner, S. Schöttner, T. Winter, G. Cherkashinin, B. Kuttich, B. Stühn and M. Gallei, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, **10**, 4018–4030.
- 32 C. Rüttiger, M. Appold, H. Didzoleit, A. Eils, C. Dietz, R. W. Stark, B. Stühn and M. Gallei, *Macromolecules*, 2016, **49**, 3415–3426.
- 33 G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw and K. I. Goldberg, *Organometallics*, 2010, **29**, 2176–2179.
- 34 E. Huang, A. Skoufis, T. Denning, J. Qi, R. Dagastine, R. Tabor and J. Berry, *J. Open Source Softw.*, 2021, **6**, 2604.
- 35 T. Rittner, J. Kim, A. Haben, R. Kautenburger, O. Janka, J. Kim and M. Gallei, *Chem. Eur. J.*, 2024, DOI: [10.1002/chem.202402338](https://doi.org/10.1002/chem.202402338).

4.2 Blockcopolymere auf Metallopolymerbasis zur Entfernung von perfluorierten Substanzen (PFAS) und Ionen

This work was published in Journal of Materials Chemistry C.

Metallopolymer-based block copolymers for perfluorinated substances (PFAS) and ion removal

T. Rittner, S. Pusse, B. Boßmann, K. Staudt, A. Haben, R. Kautenburger, H. P. Beck and M. Gallei, *Journal of Materials Chemistry C*, 2024, **12**, 19116-19129, doi: 10.1039/d4tc03546a.

The Supporting Information is available at: <https://doi.org/10.1039/d4tc03546a>

Recited for non-commercial use by the author.

The first author's contribution to this work is 55%.

Author contributions

Till Rittner: Concept development, Synthesis, Characterisation, Manuscript development

Sebastian Pusse: Analysis (Water flux measurements), Manuscript revision

Blandine Boßmann: Method development, Analysis (IC measurements)

Kevin Staudt: Analysis (LCMS measurements), Manuscript revision

Aaron Haben: Analysis (ICPMS measurements), Manuscript revision

Ralf Kautenburger: Manuscript revision

Horst P. Beck: Manuscript revision

Markus Gallei: Concept development, Manuscript development, Manuscript revision, Funding, and Supervision

Vergleichbar mit den Bemühungen, gesundheitsschädliche (Übergangs-)Metalle wie Chromat oder Blei aus dem Trinkwasser zu verbannen, wurden in den letzten Jahren erhebliche Anstrengungen unternommen, um auch perfluorierte organische Substanzen, die normalerweise in sehr geringen Konzentrationen vorkommen, aus dem Trinkwasser zu entfernen.

In dieser Publikation wurden asymmetrische Membranen auf der Basis von Cobaltocenium-haltigen

Blockcopolymeren entwickelt, die selektiv gegen PFAS wirken, aber zusätzlich auch zur Entfernung von Metallionen eingesetzt werden können. Dabei wurden die in der vorherigen Arbeit thematisierten, hochdefinierten Polymere verwendet. Die Membranen, welche durch den Selbstanordnungs- und Nichtlösungsmittelinduzierten Phasentrennungs- (SNIPS) Prozess hergestellt werden, bieten eine innovative Lösung für die Beseitigung von Wasserverschmutzung. Ihre Vielseitigkeit zeigt sich in ihrer Fähigkeit, die Oberfläche und Porengröße an spezifische Filtrationsanforderungen anzupassen, sowie in ihrer Wirksamkeit bei der gezielten Bekämpfung verschiedener Schadstoffe.

Die hergestellten Metallpolymermembranen wurden für Anwendungen in einem Wasserfiltrationssystem getestet und weisen eine hohe Permeabilität von $521 \pm 49 \text{ L h}^{-1} \text{ bar}^{-1} \text{ m}^{-2}$ auf. Darüber hinaus wurde in Perfluorooctansäure-Rückhalteexperimenten, je nach verwendeter Konfiguration der Membran, eine stabile Permeabilität von 48 ± 2 bis $171 \pm 26 \text{ L h}^{-1} \text{ bar}^{-1} \text{ m}^{-2}$ sowie eine PFOA-Rückhaltung von 99,3 % bei niedrigem Wasserfluss und 96,6 % bei höherem Wasserfluss festgestellt. Die Retention von PFAS und Metallionen wurde mittels Ionenchromatographie (IC) und Flüssigchromatographie gekoppelter Massenspektrometrie (LC-MS) überwacht. Zusätzlich zur PFAS-, wurde die Ionenrückhaltung für Natriumchromat und Bleinitrat durch die porösen BCP-Membranen untersucht. Hierbei konnte eine bemerkenswerte Rückhaltung für anionische und kationische metallische Schadstoffe von 46,4 % bzw. 99,8 % durch induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) nachgewiesen werden. Im Rahmen des Recyclings der porösen Membranen wird die selektive Löslichkeit der Cobaltocenium-BCP genutzt, um neue Membranen aus recyceltem Material herzustellen. Alternativ können mittels Kalzinierung der gebrauchten Membranen unter reduktiven oder oxidativen Bedingungen poröse cobalthaltige Keramiken mit maßgeschneiderter keramischer Zusammensetzung und gut definierter poröser Architektur hergestellt werden, die eine nachhaltige Lösung für die Materialverwendung und Keramikproduktion bieten.

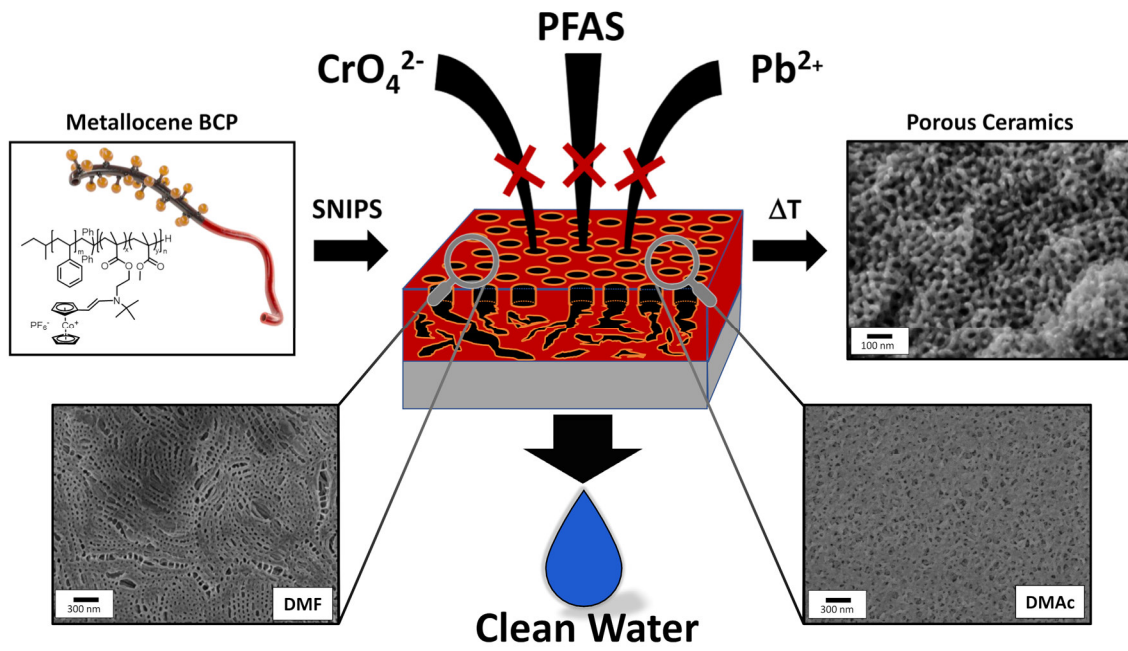


Abbildung 20: Übersichtsgrafik (TOC) der Publikation in Journal of Material Chemistry C.

Cite this: *J. Mater. Chem. C*,
2024, 12, 19116Metallopolymer-based block copolymers for
perfluorinated substances (PFAS) and ion removal†Till Rittner,^a Sebastian Pusse,^a Blandine Boßmann,^a Kevin Staudt,^b
Aaron Haben,^c Ralf Kautenburger,^c Horst P. Beck^d and Markus Gallei^{a,e}

Similar to the efforts made to combat standard (transition)metal-ion pollution in drinking water, such as chromate or lead, a significant endeavor has been directed towards removing perfluorinated organic substances (PFAS), typically found in very low concentrations. In this study, we have developed asymmetric membranes based on cobaltocenium-containing block copolymers (BCP) that selectively target PFAS but can also be utilized in metal ion removal. These membranes, prepared *via* the self-assembly and non-solvent-induced phase-separation process (SNIPS), offer a practical and crucial solution to water pollution. Their versatility is demonstrated by their ability to customize the surface and pore size to meet specific filtration requirements and their effectiveness in targeting different pollutants. The metallopolymer membranes we have produced have been tested for applications in a water filtration system and demonstrate a high permeance of $521 \pm 49 \text{ L h}^{-1} \text{ bar}^{-1} \text{ m}^{-2}$. Furthermore, depending on the settings used for the perfluorooctanoic acid (PFOA) retention experiments, a stable permeance of 48 ± 2 up to $171 \pm 26 \text{ L h}^{-1} \text{ bar}^{-1} \text{ m}^{-2}$ as well as a PFOA retention decrease of 99.3% at lower and 96.6% at higher water flux was found. The PFAS and metal ion retention capability is followed by ion chromatography (IC) and liquid chromatography coupled with mass spectroscopy (LC-MS). In addition, the ion-capturing is investigated for sodium chromate and lead nitrate for these porous BCP membranes. Here, remarkable retention for both anionic and cationic metallic pollutants of 46.4% and 99.8%, respectively, is verified by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). For porous membrane recycling, the selective solubility of the cobaltocenium BCPs is furthermore utilized to form new membranes from recycled material. Finally, by up-cycling the used membranes *via* calcination under reductive or oxidative conditions, we can prepare porous cobalt-containing ceramics with tailorable ceramic composition and well-defined porous architectures, offering a sustainable solution to material utilization and ceramic production.

Received 19th August 2024,
Accepted 14th October 2024

DOI: 10.1039/d4tc03546a

rsc.li/materials-c

Introduction

Complementary to the established elimination of harmful (transition)metal contaminants from drinking water, the removal of per- and polyfluorinated substances (PFAS) is gaining ever-increasing attention as health concerns and governmental

regulations rise.¹ However, due to the overall low aqueous concentrations of these chemicals of single digit up to several hundreds of nanograms per liter, concentration before a (selective) removal and controlled destruction is necessary.² For the most prominent compounds, perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonic acid (PFOS), conventional wastewater treatment with low-cost adsorbents was initially performed.³ Here, materials like granular activated carbon, silica, or others were used, resulting in large amounts of contaminated material leading to an expensive PFAS removal and regeneration process.^{4,5} To reduce the environmental impact, significant effort towards developing systems based on renewable or natural resources is made.⁶ On the other hand, polymer-engineered activated carbon was presented as a higher-performing alternative.⁷ Lately, carbon-based micro architectures like carbon nanotubes (CNT), carbon microspheres, or molecular imprinted polymers are being investigated.^{8–10} Costly but even more effective are polymer-based adsorbents.¹¹ These, mostly cationic polymers

^a Polymer Chemistry, Saarland University, Campus C4 2, 66123, Saarbrücken, Germany. E-mail: markus.gallei@uni-saarland.de^b Physical Chemistry, Saarland University, Campus B2 2, 66123 Saarbrücken, Germany^c Inorganic Solid State Chemistry, Elemental analysis group, Saarland University, Campus C4 1, 66123, Saarbrücken, Germany^d Inorganic and Analytical Chemistry, Saarland University, Campus Dudweiler, Beethovenstrasse Zeile 4, 66125, Saarbrücken, Germany^e 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/d4tc03546a>

show excellent performance and can be turned into hydrogels or resins for convenient applications.¹² For short-chain PFAS, ion exchange resins have proven quite successful in single-use applications but show drastically lower efficiency after regeneration.¹³ Eliminating these major problems, membrane-based removal strategies present a suitable alternative.^{2,14,15} In contrast to previously discussed methods, membranes are less susceptible to co-contaminants and fouling due to the selectively tuned membrane parameters like porosity, material, and pore size. Furthermore, a great benefit of membranes is the possibility of using tailored materials for the target application. Several crucial and beneficial influences have been identified for the concentration, capture, and removal of PFAS. The most prominent are ionic interactions.^{16,17} The negatively charged PFAS are strongly attracted and interact with cationic material *via* electrostatic interactions, resulting in large cluster formation. Ionic surfaces are additionally utilized for reduced fouling and antimicrobial benefits.¹⁸ Furthermore, a hydrophobic and aromatic environment has been shown to be beneficial for PFAS removal by stronger interaction with, for example, the membrane surface.^{19,20} Here, especially polymeric materials are highlighted due to the advantages in processing, robustness, and their low cost compared to inorganic competitors.² Moreover, interesting intrinsic polymer properties can be used to improve the membrane formation and its performance further. One of these techniques is the self-assembly and non-solvent-induced phase separation (SNIPS) technique.^{21–23} Here, the selective solubility of polymer or polymer segments can be exploited to generate asymmetric membranes with (highly) porous surfaces and porous sublayers by self-assembly and introducing a polymer solution to a non-solvent. This intricate process can be influenced by a wide range of factors, opening the possibilities for selective membrane manufacturing.^{24,25} One additional benefit is demonstrated by the wide range of homopolymers and block copolymers or combinations thereof, which can be utilized. Here, especially, smart polymers that change their properties upon a specific (external) stimulus are of ever-growing interest.^{26,27} In literature, this upcoming class of functional polymers is known to be affected by a range of external triggers such as temperature, pH value, ion content, and external fields. By including these responsive polymeric materials in membrane formation, a new class of switchable smart membranes has evolved.^{28–32} Within this field, temperature-responsive polymers have especially been used for flux control and PFAS removal.^{33,34} In contrast to thermally switchable polymers, redox-active polymers emerged as interesting alternatives. In a recent study, different metallocene-containing polymers were compared in terms of PFOS and PFOA adsorption.³⁵ Surprisingly, not only excellent adsorption but also desorption upon electrochemical switching could be demonstrated. The electrochemical addressability is introduced to the polymer by the metallocene motive, fusing inorganic metal atoms like iron and cobalt with the organic cyclopentadiene ligands.^{36,37} The formed complexes form a highly stable and redox active complex, which can be switched within polar and non-polar states on demand. For the iron-containing ferrocene polymers, a range of applications from controlling surface wettability over battery and sensor interfaces,^{38–40} to catalytic, preceramic materials,^{41,42} and

ion-selective chromatography⁴³ are described in the literature. Ferrocene can chemically or electrochemically oxidize to the cationic ferrocenium, which is required for adequate PFAS adsorption and is prone to auto-reduction in an aqueous environment if no permanent current is present.^{43–45} By using cobalt instead of iron, the isoelectronic cobaltocenium polymers feature a permanent cation compared to the uncharged ferrocene.⁴⁶ In addition to antimicrobial effects and use in ion exchange resins,^{47–49} cobaltocenium polymers presented the optimal desorption of PFAS for all metallocene-containing polymers tested.³⁵ On the one hand, cobaltocenium-based applications benefit from the chemical inertness; on the other hand, cobaltocenium-containing material and polymers are challenging to prepare because of the intrinsically lower reactivity compared to the ferrocene motive. Due to the increasing interest in cobaltocenium-containing polymers, new approaches and strategies for introducing metallocene into a polymer backbone or side-chain have been developed.^{50,51} Furthermore, due to the difficulty of preparing metallocene-containing monomers in high purity required for controlled polymerization methods, new post-modification methods have been developed. By this, the polymer, bearing a convertible functional group, can be adjusted to the required properties before introducing the metallocene. Recently, a post-modification method using amine-containing methacrylate block copolymers was developed.⁵² Here, the cobaltocenium moiety was introduced to form metallocene-containing block copolymers with strong microphase-separation features, ideally to control such block copolymers for applications for convenient membrane formation strategies. Although a series of ion-exchange membranes containing cobaltocenium are known in the literature,^{53–57} to our knowledge, no block copolymer-based functional membrane formation by the SNIPS process has been attempted so far. Furthermore, PFAS removal using a metallocene-based membrane has not been investigated yet. By using a hydrophobic polystyrene-based polymer with a second ionic cobaltocenium-containing methacrylate block segment, resulting membranes should combine key features required for PFAS removal. In this work, we aim to fabricate novel metallocene BCP-based membranes with ionic and hydrophobic cobaltocenium units at the interface. For this reason, the membrane formation *via* the SNIPS process of cobaltocenium-containing block copolymers is investigated, and relevant molecular and membrane formation parameters, like the cobaltocenium content, solvent, and non-solvent combinations, are explored. The applicability of the final membranes is tested for PFAS retention, evaluating the optimal configuration that balances retention and permeance. Chromate and lead retention experiments were performed to gain further insight into the membranes' properties. Lastly, to extend the lifetime of the synthesized material after application, template-based calcination of the used membranes is investigated.

Results and discussion

Polymer synthesis

As the introduction briefly addresses, two major factors play a crucial role in addressing the hydrophobic and oleophobic

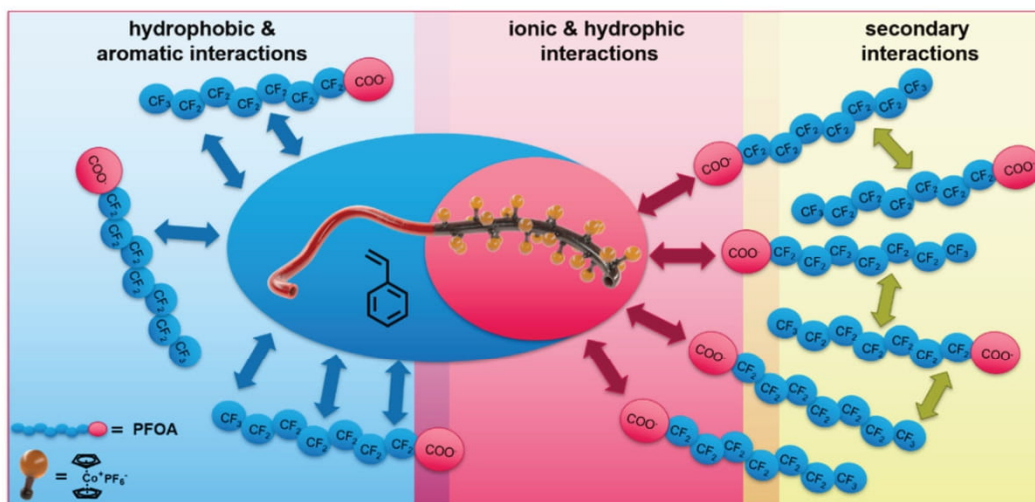


Fig. 1 Possible interaction between the synthesized cobaltocenium-containing block copolymer polystyrene-*b*-(polycobaltoceniummethyl *tert*-butyl aminoethyl methacrylate-co-polymethyl methacrylate) (PS-*b*-(PCoEtBAEMA-co-PMMA)) and perfluorooctyl acid (PFOA) and resulting secondary interaction effects.

nature of the class of PFAS: (i) hydrophobic, aromatic interactions with the perfluorinated carbon chain and (ii) ionic interactions respecting carbon or sulfonic acid. Cobaltocenium-containing polymers show unique adsorption and desorption properties for PFAS removal. Here, not only is the adsorption promoted compared to other metallocenes, but upon electrochemically switching of the cobaltocenium to cobaltocene, the desorption proceeds readily.³⁵ It is assumed that the combination of the hydrophobicity and ionic character of the metallocene is one major factor playing a crucial role in balancing different types of interactions. The increased hydrophobicity with increasing cobaltocenium content could be demonstrated in our recent study.⁵² By taking advantage of the ionic character of the cobalt^{III} as part of the sandwich complex, this unique property can be achieved. An overview of possible interactions of PFOA with the specialized cobaltocenium-containing BCP is given in Fig. 1. For our system, the ionic interactions are prosed to initiate the PFAS adsorption. By Coulomb interactions between the positively charged cobaltocenium complex and the generally negatively charged acid group of the PFAS, a concentration of the pollutant at the membrane's interface is proposed. Furthermore, due to the hydrophobicity of the metallocene and aromatic environment of the polymer backbone, a further increase beyond the charge effect of capacity is anticipated. This influence on different aromatic environments is known from the literature.^{58–62} After initial adsorption and with higher concentrations, the oleophobic nature of the PFAS becomes more prominent. In this regard, PFAS are known to form selective secondary fluorine–fluorine interactions, leading to second-layer formation. This minimizes other hydrophobic interactions but increases PFAS adsorption.^{63–65} Due to the high local concentration, further diffusion of PFAS through the membrane is osmotically unfavoured, which should result in a significant decrease in PFAS.

Within this work, BCPs were synthesized by living anionic polymerization followed by quantitative and block-selective cobaltocenium post-functionalization. In our approach, polystyrene was utilized as the major hydrophobic building block segment to form the membrane matrix. The second minor polymer segment features the ionic cobaltocenium, enabling selective adsorption. At the interface, the cobaltocenium should be utilized for its hydrophobic and ionic interactions.

To evaluate the effect of the cobaltocenium content on membrane formation, BCPs with 5 to 40 wt% and one copolymer with 95 wt% CoEtBAEMA with M_n of 90 to 120 kg mol^{−1} were synthesized according to the literature. In more detail, after an initial polystyrene block, a second mixed methacrylate block consisting of methyl methacrylate and *tert*-butylaminoethyl methacrylate was prepared by living anionic polymerization in THF at −78 °C. After workup and analysis, the cobaltocenium was introduced *via* post-modification. For a more detailed description, the reader is guided to our recent work regarding this topic.⁵² An overview of the synthesized polymers, the dispersity, and the resulting weight percent ($P_{XX \text{ wt}\%}$) of cobaltocenium block (PCoEtBAEMA) is presented in Table 1. Additional detailed data on the BCPs used for this study can be found in the ESI† (Fig. S1–S10). As described in previous work, the synthesized polymers excel in high cobaltocenium content, quantitative block functionalization, and resulting self-assembly in the bulk state. They are, therefore, ideal candidates for membrane formation.⁵²

Membrane formation

For membrane formation, the self-assembly and non-solvent-induced-phase separation (SNIPS) process was chosen. The general procedure is shown in Fig. 2: to summarize the process, first, the homo- or block copolymers were dissolved in a solvent

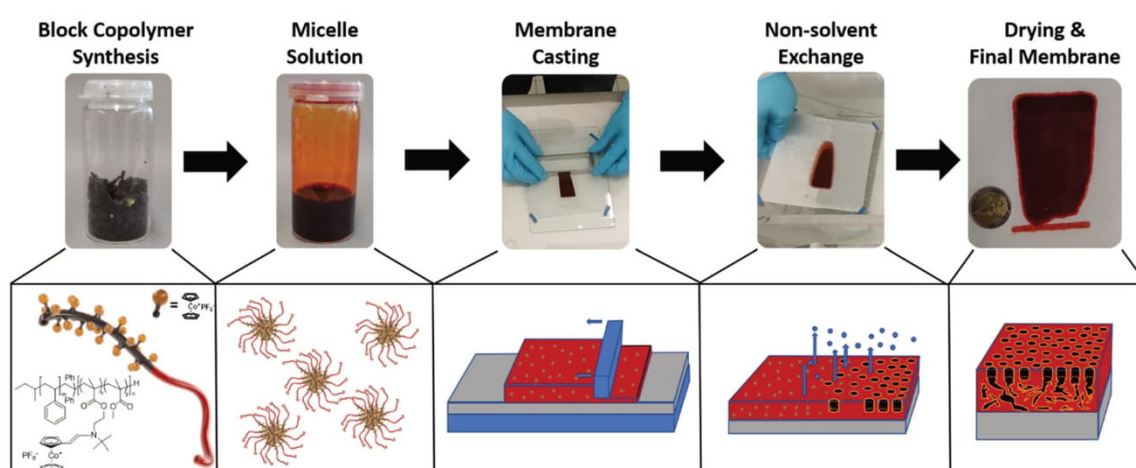
Table 1 Summarized molar masses and block segment content (weight content (wt%), $P_{XX\text{wt}\%}$ of PtBAEMA and PCoEtBAEMA) of synthesized polymers calculated by SEC measurements and ^1H NMR spectroscopy

Sample	Polymer	$M_{n,\text{NMR}}^a$	D^b	wt% _{PCoEtBAEMA(UV-vis)} ^c
P _{6.2}	PS ₇₉₇ - <i>b</i> -(PCoEtBAEMA ₇ - <i>co</i> -PMMA ₈)	87.8	1.08	6.2
P _{20.1}	PS ₇₇₃ - <i>b</i> -(PCoEtBAEMA ₃₁ - <i>co</i> -PMMA ₁₂)	98.7	1.08	20.1
P _{27.5}	PS ₉₀₈ - <i>b</i> -(PCoEtBAEMA ₆₅ - <i>co</i> -PMMA ₂₈)	134.4	1.10	27.5
P _{31.1}	PS ₇₇₃ - <i>b</i> -(PCoEtBAEMA ₅₇ - <i>co</i> -PMMA ₂₇)	114.4	1.11	31.1
P _{33.3}	PS ₈₇₄ - <i>b</i> -(PCoEtBAEMA ₈₈ - <i>co</i> -PMMA ₄₈)	143.3	1.10	33.3
P _{40.1}	PS ₇₇₆ - <i>b</i> -(PCoEtBAEMA ₈₀ - <i>co</i> -PMMA ₃₀)	127.0	1.10	40.1
P _{92.6}	PCoEtBAEMA ₃₈₇ - <i>b</i> -PMMA ₁₃₃	225.5	1.07	92.6 ^d

^a PS molar masses were determined by SEC in THF (kg mol⁻¹, PS standards) and used to calculate NMR values for the corresponding block copolymers. ^b Dispersity of polymers prior to functionalization measured by SEC in DMF with styrene standard. ^c Weight content of PCoEtBAEMA in % calculated by UV-Vis spectroscopy in THF at 489 nm. ^d Weight content determined by ^1H NMR data of the block copolymers.

or solvent mixture. Here, a rather high viscosity was targeted to be ideal for the membrane formation process.²⁵ Next, the solution was cast *via* a doctor blade with a defined blade gap onto a support. After a defined evaporation time, the as-prepared polymer films were immersed in a non-solvent bath. By this, the final membrane structure is formed *via* the solvent-nonsolvent exchange, resulting in a typically asymmetric porous membrane structure.^{66,67} After drying the polymer films, the prepared materials will be investigated with respect to their potential use as membranes. Generally, the membrane formation process is influenced by a range of factors, *e.g.*, solvent, solvent mixtures, the kind of polymer segments, humidity, doctor blade gap, substrate, casting speed, time for solvent evaporation, temperature, and the presence of additives.⁶⁸ By adjusting these parameters, the membranes' properties, such as the pore structure, amount of caverns in the sublayer, and resulting water flux, can be strongly influenced.^{24,69} Due to the novelty of the metallocene-based BCP system, the membrane formation process had to be optimized first. To decrease the overall parameters, we focused on different cobaltocenium contents as well as the solvents used for the polymer solutions. The first membranes were fabricated by using a

31 wt% polymer solution in *N*-methyl-2-pyrrolidone (NMP) on a nonwoven polyester support. The membrane thickness was adjusted by using a doctor blade with a gap of 200 μm , and the evaporation time was fixed to 15 to 17 seconds before the non-solvent exchange. The polymers were precipitated in salt water with a sodium chloride content of 3.5 wt%. For pore formation, saltwater precipitation and low humidity of below 20% seemed to be essential, as no porous membranes could be obtained without the presence of salt in the bath. For the latter case, without salt additives, only a smooth and dense surface was obtained. Different non-solvents for the BCPs were tested, *i.e.*, ethanol, hexane, and diethyl ether, but no pore formation or integral asymmetric membranes could be obtained. Similar aspects like the ionic solvent requirement and a slow solvent exchange are most likely the reason. For this polymer system, saltwater precipitation was found to form the optimal porous membrane structures. It appeared that the ionic non-solvent was necessary during the pore formation to guide the micelle-to-membrane transformation by ionic stabilization. For other systems, the influence of salt additives on pore formation was explored.²⁵ In our case, due to the ionic cobaltocenium, no further salt was used in the initial casting solution. Interestingly, the casting solutions show strong


Fig. 2 Different steps of the membrane formation using the self-assembly and non-solvent induced phase separation process (SNIPS) starting from block copolymer (BCP) synthesis, over the formation of a micellar solution, membrane casting, non-solvent exchange and drying to form the final porous membrane.

thixotropic behavior, further improving the formation process. For the SNIPS process, dimethylformamide (DMF), dimethylacetamide (DMAc), and NMP are commonly used.⁷⁰ For initial testing, NMP was used to evaluate the degree of cobaltocenium required and the influence of the metallocene on the overall pore and membrane formation. Polymers with an amount of 6 to 40 wt% metallocene were evaluated. In contrast to the BCPs, a copolymer with almost quantitative 96 wt% cobaltocenium monomer but without the polystyrene was additionally tested to further elaborate on the advantage of the block copolymer self-assembly process compared to the statistical copolymer. For differentiation, the wt% of cobaltocenium-containing monomer in the synthesized polymer is used as indices.

As presented in Fig. S11 (ESI†), a difference in the membrane's macroscopic appearance was found. At low cobaltocenium content of P_{6,2}, the membrane was elastic and homogeneous, whereas, at higher cobaltocenium content, *e.g.*, sample P₄₀, the membrane became brittle. This behavior was expected due to the higher glass transition temperature, T_g , and ionic character of the cobaltocenium block copolymer segment. In comparison to the BCPs, the P_{92,6} copolymer was very brittle and, therefore, not suitable for membrane formation. A polymer metallocene content between 25 and 35 wt% seemed to be optimal for membrane stability and maximum cobaltocenium incorporation. Next, the membrane surface was investigated in detail by scanning electron microscopy (SEM).

In conclusion, from the SEM investigations of the membranes' topography given in Fig. S12 (ESI†), a porous surface in all cases was found; therefore, the SNIPS process could be applied to this metallocene-based block copolymer system. Except for P_{6,2}, where porous topography could only be found in certain areas, all other samples showed a continuous porous interface. Furthermore, a disordered sponge-like surface structure was formed in all analyzed samples. The pore size was calculated by analyzing the SEM images with the "imageJ" analytical software (*cf.* instrumentation section). Here, a random angle model was used for the respective size measurements due to the slanted pore structure. Pores sizes were found to vary only slightly in the range from 17 ± 4 to 23 ± 8 nm with increasing cobaltocenium content. This effect might be caused by the strong ionic interactions of the cobaltocenium moieties, as also previously observed for the microphase-separated morphologies in the bulk state.⁵² It is assumed that the casting conditions played a crucial role in the formation of the pore structures. In our case, polymers like P_{31,1} with a cobaltocenium content of 30 wt% revealed the highest pore density and the most homogeneous structure. For the copolymer P_{92,2}, no porous structure was found (Fig. S11, ESI†). Here, a rough surface split by major cracks was found in SEM, rendering these polymers unusable for membrane fabrication and further displaying the benefit of the BCP approach. Due to the novelty of our system and to reduce the number of influencing factors, the optimized casting conditions (200 μ m bandgap, evaporation time of 15 seconds, 18% relative air humidity, and precipitation in water with 3.5 wt% NaCl) were kept constant for the following experiments. In summary, the macroscopic and microscopic features of the

novel metallocene-based membranes indicate the optimal conditions for obtaining a homogeneous porous layer at a cobaltocenium content of 30 wt%.

To further investigate the nature of the metallocene membrane formation, two BCPs with cobaltocenium contents of 27 (P_{27,5}) and 33 wt% (P_{33,3}) were synthesized in larger quantities by repeating the synthesis. In literature, a dependency of the molecular weight of the BCP on the pore size was proven.²⁵ To test this for the case of metallocene-containing block copolymers and to further tailor the underlying pore structure, a higher molecular weight of approximately 140 kg mol^{-1} was chosen. Moreover, the solvent dependency on pore formation was further investigated. For this purpose, in addition to the pure NMP, the membrane formation was carried out in DMF and DMAc. Each polymer casting solution was adjusted to roughly match the viscosity of the previous NMP solution. This resulted in a higher polymer content of 42 wt% for DMF and a similar NMP content of 32 wt% for DMAc. All other casting parameters were kept constant and as described above. The respective membrane surfaces and cross-sections analyzed by SEM are given in Fig. 3. Compared to the membranes with 30 wt% cobaltocenium in the block segment in the solvent NMP, a very similar structure with sponge-like slanted pores was found at a higher molecular weight and slightly lower metallocene content of 27.5 wt% for P_{27,5}. With 36 ± 11 nm, the pores, as well as the deviation, were larger compared to the 23 ± 8 nm of P_{30,1}. This further confirms the hypothesis of a strong pore size dependency on the overall polymer length represented rather than the cobaltocenium content. Moreover, by adjusting the polymer size, the pore dimensions can therefore be tailored.

Very similar to previous results, a dense porous substructure was found for all investigated samples. A graphical representation of this structure is presented on the left side in Fig. 3. Untypically for SNIPS membranes, the sponge-like surface structure resembled the membrane cross-section very well. For SNIPS membranes, normally, an asymmetric structure is dominant in comparison to the symmetric cross-section architecture found.²⁴ This symmetric structure hints toward a very steady solvent exchange during the formation process. In literature, this dense formation was found for highly concentrated polymer solutions.⁷¹ This reason seemed very likely since polymer solutions of 30 to 40 wt% were used. For now, the influence of the respective solvent on the membrane surface was evaluated. By using DMF for the casting solution, a different surface structure was obtained. Here, contrary to the previously found sponge-like structure, a flatter surface with rounder and uniform pores was obtained. Unlike pores formed by applying the NIPS process, where pores are formed *via* the nonsolvent contact and quick exchange with the solvent, resulting in the breakup of the micellar polymer solution, a different method is suggested here. The structure resembles the arrangements found in the SNIPS process based on the microphase separation of the BCPs.⁷² To a certain extent, this behavior can also be observed in the substructure architecture. Comparable to the NMP-derived membranes, in DMF, similar pore sizes of 37 ± 11 nm were found. Although the pores looked more uniform, a similar deviation was found compared to the previous membrane.

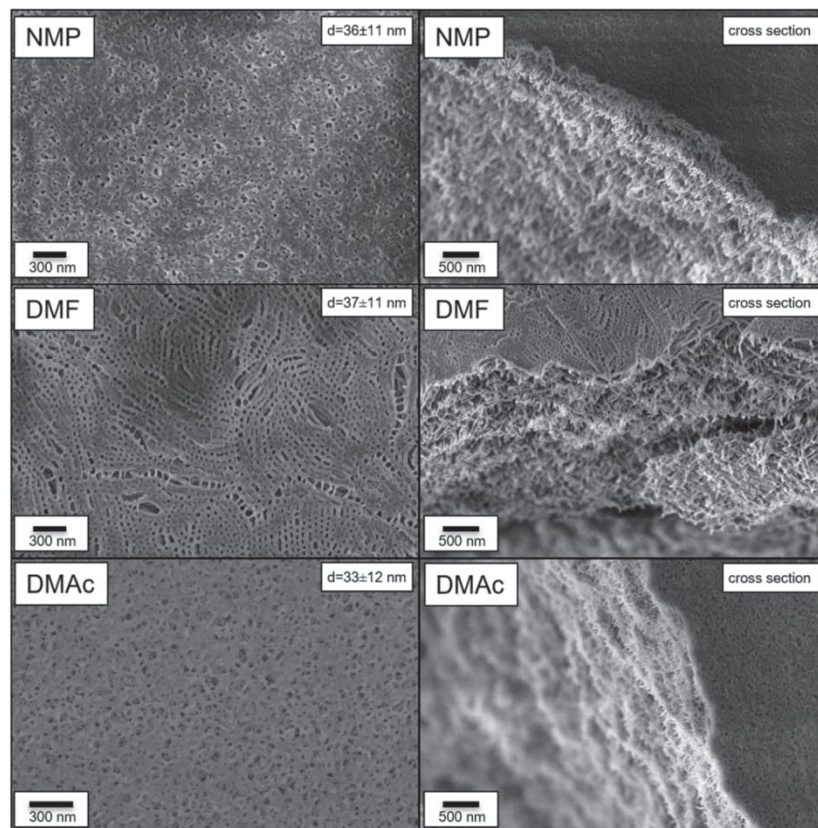


Fig. 3 Scanning electron microscopy (SEM) images of surface and cross sections of membranes of $P_{27.5}$ (27.5 wt% cobaltocenium block segment) made of casting solutions of *N*-methyl-pyrrolidone (NMP) (top), dimethyl formamide (DMF) (middle), and dimethyl acetamide (DMAc) (bottom) with respective pore sizes.

Last, the influence of DMAc revealed a very similar picture to the previously generated structure using NMP. Here, a slightly smaller pore size of 33 ± 12 nm, but a higher pore density was found. This higher pore density was proposed to be better for an increased water flux and permeability. Contrary to the previously discussed process, the better miscibility of DMAc with water compared to NMP in the SNIPS-type assembly was assumed to be the reason for the denser pore formation. As for the other investigated solvents, a sponge-like continuous substructure was found. Lastly, it shall be noted that only marginal differences between $P_{27.5}$ and $P_{33.3}$ were found. To conclude, membranes formed by BCPs containing approximately 30 wt% cobaltocenium monomers were found to possess the best properties for pore development. The formation could further be influenced by the respective solvent used. Here, membrane surfaces from DMF indicated a pore formation process *via* self-assembly but lower pore density in contrast to membranes cased from NMP or DMAc. For DMAc especially, the number of pores was drastically increased compared to initial NMP membranes.

PFAS retention

To investigate the membranes' PFAS and ion retention measurements, an 8×4 cm membrane was prepared from a 31 wt% DMAc polymer solution of $P_{33.3}$ by precipitation in

saltwater after 15 seconds of evaporation at 21°C and a humidity of 20%. The resulting membrane after casting, the surface, and the cross-section are presented in the ESI† (Fig. S13). Here, no significant change to the prior fabricated membrane was found.

Membrane experiments like the water flux and analyte retention were performed in a dead-end filtration system with 0.4 bar pressure and membrane diameters of 10 mm. The resulting time-resolved permeance and PFOA retention measurements are presented in Fig. 4. First, the neat water permeance was performed as a reference to compare the possible fouling effects caused by the eluent used. The initial water flux measurement is presented as part of Fig. 4a. Here, an initial flux reduction was observed, which is typically found for this kind of membrane.⁷³ Due to the compression of the membrane, a slight decrease in permeance was expected due to the deformation of the polymeric material, resulting in reduced porosity.⁷⁴ After 110 minutes, the water flux stabilized at a value of $521 \pm 67 \text{ L h}^{-1} \text{ bar}^{-1} \text{ m}^{-2}$. After this membrane stabilization, the flux measurement was stopped, and the ultra-pure water was exchanged for PFOA-spiked water. To simplify the otherwise very complex analysis, we decided to focus only on the retention of PFOA as a representative of this vastly diverse group of pollutants for initial studies.

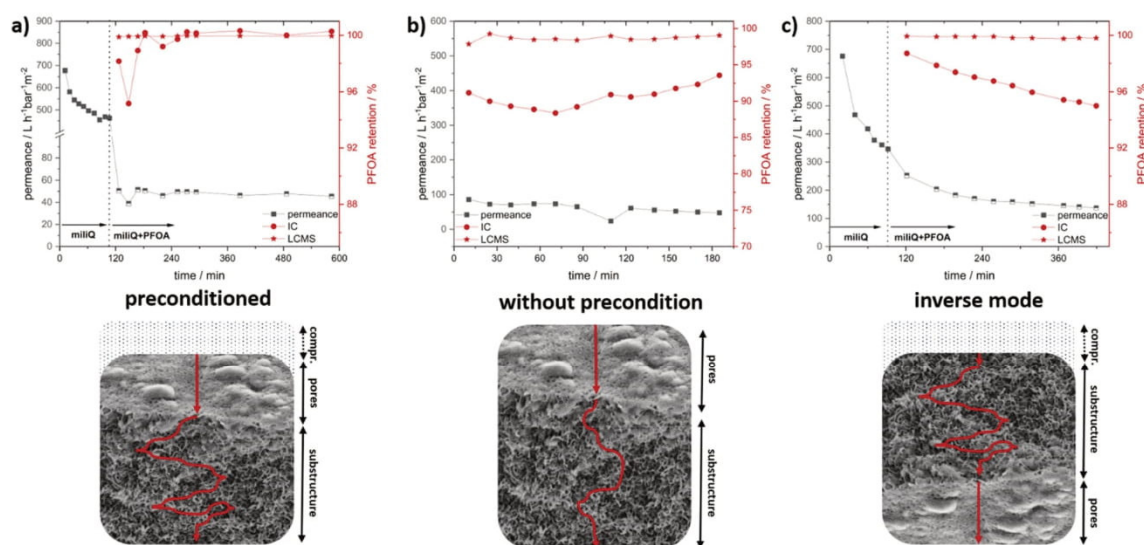


Fig. 4 Water flux measurements and PFOA retention experiments of membrane casted from polymer P_{33.3} in DMAc in different modes: (bottom) of a dead-end setup at pressure of 0.4 bar; (a) initial water flux measurement with pure water, followed by eluent change to PFOA spiked water and resulting water flux and PFOA retention observed by ion chromatography (IC) and liquid chromatography–mass spectroscopy (LC-MS); (b) water flux and PFOA retention measurements with spiked PFOA solution without preconditioning measured by IC and LC-MS; (c) initial water flux measurement with pure water, change to PFOA spiked water and resulting water flux and PFOA retention analyzed with an inverse membrane setup by IC and LC-MS.

It should be noted that more complex perfluorinated compounds, like GenX, were analyzed in a recent study by Medina *et al.* with very similar polymers.³⁵ For the first insights on the membrane performance and separation capabilities, we focus on PFOA, while future studies will contain complex analyses as well as legacy PFAS.

For our experiments, a concentration of PFOA of 2.556 mg L⁻¹ was chosen to enable several analytical methods to analyze the PFOA reduction after the adsorption and to check the capacity of PFOA adsorption. Liquid chromatography coupled with mass spectroscopy (LC-MS) and ion chromatography (IC) were used for PFOA quantification and for gaining insights into the membranes' separation performance. The initial PFOA sample was taken from inside the apparatus to verify the correct starting concentration, and no relevant adsorption was found for the apparatus. This initial value was then compared to the results obtained after the filtration steps. Directly after changing to the PFOA-spiked water, a sharp decrease in water flux was noticed. This was rather expected since, due to the ionic nature of the membrane, by introducing a different ionic species, the intrinsic repulsion started to affect the water flux. In addition, for PFAS, which is widely used for its strong surface interactions and combability, a strong fouling effect resulting in a drastically reduced flux is described.⁷³ In our case, it is assumed that due to the strong ionic and hydrophobic interactions, the PFOA adsorbed onto the membrane interfaces, which consisted of cobaltocenium moieties. This increased the local concentration, and the usable pore size decreased, leading to a decrease in water flux. Surprisingly, a very stable mean permeance of 48 ± 2 L h⁻¹ bar⁻¹ m⁻² was recorded over 8 hours, which points to the fact that this change of surface polarity

occurred in a fast way. Respecting samples at certain periods were analyzed regarding the PFOA content. Here, samples were collected over intervals of 20 minutes, and resulting PFOA retention percentages are presented as an interval average. Over the whole experiment, a mean reduction of $99.3 \pm 1.1\%$ compared to the stock solutions was found by IC. Within the first minutes of the experiment, a slightly decreased retention was found. Interestingly, the course of the water flux was represented by the PFOA retention. The reason for this is assumed to be caused either by the change in the eluent or induced by the initial PFAS adsorption accompanied by a layer formation. After one hour, the equilibrium was reached, and over the next six hours, PFOA retention was found to be very close to 100% for all the following samples. Here, for some cases, values slightly above 100% retention appeared, which were caused by calibration and the detection and calibration limit of the instrument. LC-MS was utilized to analyze this specific region better. Here, a very similar trend with an even higher average retention of $99.9 \pm 0.1\%$ was found *via* LC-MS. Interestingly, a small decrease in retention of 0.1% could be found for the initial samples, verifying the observation by IC. The permeance and retention values of all experiments were compiled in Table 2. Next, several experiments were performed to find the optimal configuration combining high water flux and PFOA retention. For this purpose, the first experiment, including extensive preconditioning, was compared to (I) a measurement without preconditioning by directly using a PFOA-spiked solution and (II) an inverse flow, where the membrane is switched upside down. The compiled water flux and retention are presented in Fig. 4b and Fig. 4c, respectively. In these experiments, the mean time of the analyte spent inside the membrane was to be assessed.

Table 2 Summarized values on permeance and retention of PFOA, chromate, and lead retention experiments

Experiment	Permeance ^a /L h ⁻¹ bar ⁻¹ m ⁻²	PFOA retention IC ^b /%	PFOA retention LC-MS ^c /%	Cr retention ^d /%	Pb retention ^d /%
Pure water	521 ± 49	—	—	—	—
Precondition (PFOA)	48 ± 2	99.3 ± 1.1	99.94 ± 0.02	—	—
Without Precondition (PFOA)	61 ± 13	90.6 ± 1.2	98.66 ± 0.27	—	—
Inverse membrane (PFOA)	171 ± 26	96.6 ± 1.0	99.86 ± 0.06	—	—
Sodium chromate retention	41 ± 3	—	—	46.45 ± 0.05	—
Lead acetate retention	30 ± 14	—	—	—	99.85 ± 0 ^e

^a Permeance was determined gravimetrically. ^b PFOA concentration was analyzed by ion chromatography (IC) (see instrumentation section and main text for more details). ^c PFOA concentration was determined by liquid chromatography coupled mass spectrometry (LC-MS). ^d Determined by inductively coupled mass spectrometry. ^e Under the detection limit.

Here, depending on the time, there is a higher possibility of interaction with the membrane interface, and proposed secondary PFOA interactions should lead to increased retention. By first compressing the membrane with pure water during the preconditioning, a higher mean time in the membrane is proposed (Fig. 4b, bottom). Additionally, due to the compression, the number of accessible pores was reduced, forcing the analyte through lesser pores, resulting in a higher local PFOA concentration, which is beneficial for retention. To evaluate this compression effect, the second experiment was performed using PFOA-spiked water directly. This way, a shorter meantime in the membrane (Fig. 4b, bottom) and a resulting worse PFOA retention were expected. To our surprise, a very similar and stable permeance of $61 \pm 13 \text{ L h}^{-1} \text{ bar}^{-1} \text{ m}^{-2}$ was found compared to the measurement right from the start. Here, especially for the initial measurements where the compression of the membrane did not occur, the PFOA retention measured by IC was significantly lower, averaging at $90.6 \pm 1.20\%$ over the experiment. This expected trend was further validated by LC-MS, where a slightly lower retention of $98.7 \pm 0.3\%$ was found as compared to the original value. Compared to the values found by IC, a larger deviation was expected, but due to the sophisticated PFOA analysis, a direct comparison of both methods turned out to be difficult. Nevertheless, both methods showed similar results, underpinning the important influence of the average time inside the membrane as a key factor for retention and contact time inside the membrane. The permeance is generally an important key parameter for membrane applications. Regarding this, in our next experiments, we aimed to increase the flux without losing the quality of PFOA retention (Fig. 4c, bottom). Since compression affected the retention, a reduction in compression, which would otherwise help the permeance, could not be utilized. For this reason, a different approach was developed. Here, the synthesized membrane is used in an “inverse flow mode” with the supporting substrate and sponge-like substructure directed upwards. The main limiting bottleneck, the porous structures with the smallest pores, was now located at the final filtration point of the integral asymmetric membrane. This way, fouling by concentrating the analyte at the pore surface and the resulting decrease of accessible pores can be drastically reduced since the analyte first had to diffuse through the sublayers. Here, due to the high surface area and narrow network, most of the analyte-cobaltocenium interactions, as well as secondary PFOA interactions, are proposed. Hence, the overall concentration of analyte was assumed to be decreased, reducing

the fouling at the porous surface area. By compressing the membrane this way, the force is directed on the substructure rather than on the surface-layer pores, and in combination with the inverse flow direction, leading to less overall pore compression. Nevertheless, compression of the substructure turned out to be advantageous due to the resulting increase in mean dwell time within this layer. Surprisingly, the results derived during the initial stage of the filtration experiment were very similar to the experiment averaging at $441 \pm 81 \text{ L h}^{-1} \text{ bar}^{-1} \text{ m}^{-2}$. After the change to the PFOA-spiked water, a gradual decrease in permeance was found. In contrast to the steep decline for the initial experiment, this was a significant improvement for the filtration experiment. Over the first two hours, the permeance further decreased but stabilized at around $150 \text{ L h}^{-1} \text{ bar}^{-1} \text{ m}^{-2}$ for the rest of the experiment. By the inverse configuration, a 3-fold increase in permeance compared to the permeance of $48 \text{ L h}^{-1} \text{ bar}^{-1} \text{ m}^{-2}$ of the normal compressed mode was found. Next, the PFOA retention was analyzed. In contrast to both prior measurements, an average value of $96.6 \pm 1.0\%$ was found. This decrease compared to the first measurement might be caused by the increased flow, reducing the mean dwell time in the membrane, and the reduced repelling effects due to the inverse setup. LC-MS found a similar trend. Here, an average retention of $99.8 \pm 0.1\%$ was found, which was lower than the initial one but significantly higher than the second experiment. To conclude, we could show the feasibility of metallocene-based membranes for PFOA removal, and we identified key factors like compression and increased dwell time that affect retention. Furthermore, the permeance could be improved 3-fold by a rather simple inverse setup with only minor reductions in retention.

Chromate and lead retention

As the primary hypothesis, namely the adsorption of PFAS *via* the cobaltocenium membrane, has already been validated, the ionic character of the membrane and potential additional applications beyond PFAS adsorption warrant further investigation. To this end, two prominent water contaminants – lead and chromate – were selected for further “proof-of-principle” investigation (Fig. 5). Moreover, the membrane was evaluated for its feasibility in environments with exceedingly high salt concentrations.

In comparison to PFOA, the repelling effects were most likely dominated by ionic interactions here since no further hydrophobic interaction was possible. For this reason, sodium chromate (Na_2CrO_4) was used as an anionic pollutant.

Additionally, the effect of the highly oxidative compound and the effects on the cobaltocenium membrane were investigated. Here, a concentration of two hundred times the regulatory limit (0.05 mg L^{-1}) for drinking water of 10 mg L^{-1} was chosen, and a very similar concentration of 9.8 mg L^{-1} was found for the prepared stock solution.⁷⁵ Similar to the above-described experiments, a dead-end filtration apparatus and a pressure of 0.4 bar were utilized. Inductively coupled plasma mass spectroscopy (ICP-MS) was used for chromate and lead quantification. For Cr, this yielded a rather different result than the hydrophobic PFAS (Fig. 5a). At a permeance of $41 \pm 3 \text{ L h}^{-1} \text{ bar}^{-1} \text{ m}^2$, an average retention of $46.4 \pm 0.1\%$ was found. Unlike before, where the retention was increased during the experiment, this time, a decrease from 60% to 40% compared to the stock solution was found after four hours. After that time, a stable 40% was found, indicating the equilibration of the system. The mainly cationic membrane interface did not directly repel the negatively charged chromate but rather hindered diffusion through the membrane by creating a high local concentration of the pollutant on the membrane surface and in the pores.⁷⁶ Additionally, an ion exchange with hexafluorophosphate, the initial cobaltocenium counterion, may increase the local concentration. Nevertheless, we showed that for PFOA retention, not only ionic interactions but hydrophobic and secondary interaction effects played a major role. Additionally, in all cases, the membrane surface was analyzed afterward by SEM (Fig. S14, ESI†), showing no degeneration or loss of the porous membrane structure or significant change, demonstrating the inertness of the synthesized membranes.

Last, to demonstrate the cationic nature of the membrane, the retention of a cationic pollutant was to be tested. Here, we decided to focus on lead since it is one of the prominent examples in literature and causes problems in drinking water purification up to date.⁷⁷ For this reason, a very similar experiment with the same conditions as for sodium chromate was performed for lead nitrate ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$). Here, the 100-fold drinking water limit (0.01 mg L^{-1}) of 1.0 mg L^{-1} was targeted.⁷⁵ As later revealed by ICP-MS, the concentration of the prepared stock

solution was slightly higher at 1.16 mg L^{-1} . Despite this slight deviation, this should not have too much influence on the experiment since the measured stock solution was always used for the ratio determination, and a concentration of the same order of magnitude was used. Similar to prior experiments, the combined water permeance and lead retention are displayed in Fig. 5b.

Again, a similar mean permeance of $30 \pm 14 \text{ L h}^{-1} \text{ bar}^{-1} \text{ m}^{-2}$ was found. Here, initially, there was a reduction of the permeance, but surprisingly, for later samples, an increase was found. Comparable with the other samples, the initial decrease was likely caused by fouling due to the increased lead concentration. For the rise in permeance after the first 180 min, partial destruction of the membrane due to the pressure or a change in formation due to the introduced lead was proposed. However, analysis of the surface after the experiment by SEM did not show any significant change (Fig. S4, ESI†). Here, only the impacts of the initial preconditioning and, therefore, reduced pore content was found, as for every other sample. The increased permeance could also be an effect of the ion exchange from hexafluorophosphate (PF_6^-) to nitrate, making the membrane more hydrophilic and, therefore, more accessible for water. However, for now, the reason behind the increase has not been identified. More interestingly, in the analyzed residual water after filtration, no lead could be found by ICP-MS, resulting in a quantitative retention of 99.9% for all samples.

Lastly, to view possible limitations with very high salt concentrations, the membrane was tested in a simulated seawater environment (Fig. S15, ESI†). For this, a 3.5 wt% sodium chloride solution was used for the permeance experiment. The results are presented in Fig. S10 (ESI†). To our surprise, even at these high salt concentrations, the permeance stabilized at a value of $18 \pm 1 \text{ L h}^{-1} \text{ bar}^{-1} \text{ m}^{-2}$ after a short compression phase. In this regard, membrane optimization has to be performed as well, but for now, general applicability could be shown.

To conclude, in addition to the excellent PFAS retention, the membrane's ionic nature was demonstrated by significant chromate and quantitative lead nitrate reduction. In addition, the chemical robustness against strong oxidizing agents,

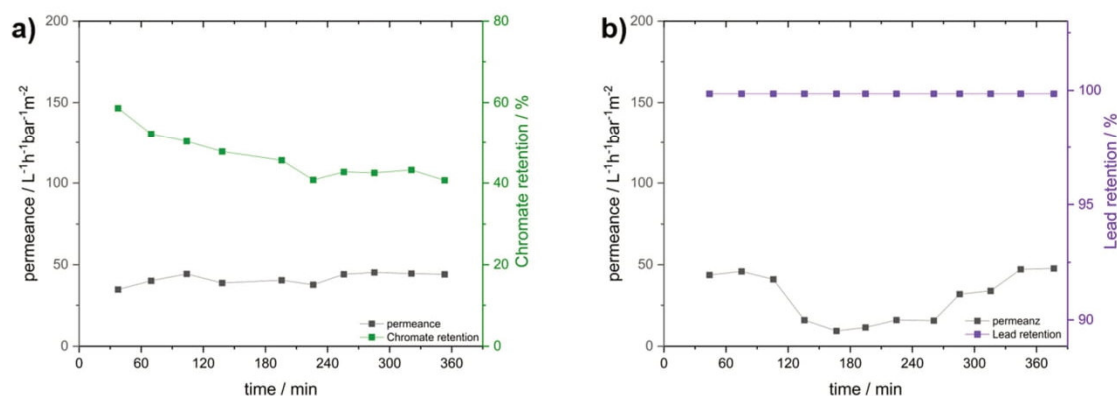


Fig. 5 Water flux combined with sodium chromate and lead nitrate retention measurements analysed inductively coupled plasma mass spectroscopy (ICP-MS); (a) compiled water flux and sodium chromate retention; (b) compiled water flux and lead nitrate retention.

sodium chromate, and tolerance of high salt concentrations was shown.

Regeneration, recycling and up-cycling

Lately, recycling and up-cycling of polymer-based materials have gained significant attention, especially due to the high prices for specialized resources like cobalt. To address this aspect, several attempts to prolong the membrane lifetime, recycling, and up-cycling the porous cobalt-containing structure are presented. As mentioned earlier, upon electrochemical switching, cobaltocenium polymers can readily release PFAS. In our case and with our setup, electrochemical switching was not possible due to material and apertural restraints. For adequate switchability over the entire membrane, sufficient conductivity was required, which was not intrinsically available. For now, we investigated the redox switchability by surface contact cyclic voltammetry. Here, the initial polymers with 5 to 40 wt% cobaltocenium content were used. In more detail, a platinum working and counter electrode and an Ag/AgCl reference electrode in acetonitrile were used for measurement. Referencing was done separately against ferrocene (Fc/Fc^+). As can be concluded from the obtained electrochemical results in Fig. S16 (ESI[†]), a reversible electron transfer from Co^{III} to Co^{II} could be found at $E_{1/2} = -1.54$ V (vs. Fc/Fc^+) and with an $\Delta E_p = 0.07$ to 0.2 V. In sample $\text{P}_{6,1}$, next to the primary signal, a smaller signal could be found in the -1.4 V to -1.2 V region, which was most likely caused by the conjugation with the respective amine.⁷⁸ Overall, all samples showed excellent addressability with increasing cobaltocenium content. When less cobaltocenium is present, the overall shape of the respective signal is still heavily influenced by the conjugation to the respective amine, resulting in broader spectra and, in the case of $\text{P}_{6,1}$, in an additional peak. In contrast, at a higher content of 30 or 40 wt%, only one sharp signal was found. An explanation for this might be a metallocene-to-metallocene charge transfer rather than a transfer to the respective linker. With increasing cobaltocenium content, the local concentration increases, resulting in a more likely charge transfer, and, except for P_{20} , an increase in signal strength was found. It is proposed that this was caused by the very intricate nature of CV measurements. Only slight variations of the measuring environment, like worse contact of the polymer film to the electrode, may yield different results. Overall, the good electrochemical switching capabilities of the synthesized polymers could be demonstrated, paving the way for future electrochemical applications.

Next to regeneration and recycling, up-cycling, where used material is repurposed for different applications, presents an alternative. Here, metallocene-containing structures are ideal candidates for template-based calcination.^{42,78} By calcination in either an oxidative or reductive atmosphere, different ceramics are formed. Possible applications of these materials range from catalytic to energy storage and energy storage solutions.^{79,80} Due to the uniform and porous structure of the formed membranes, obtained template-based porous ceramics present a high potential. In addition, due to the high temperatures, possibly adsorbed PFAS impurities are either evaporated or mineralized by the calcination process, and purification and up-cycling can thereby be combined, increasing the material's lifetime and reducing costs.

For this reason, calcination of the larger DMAc membrane of $\text{P}_{33,3}$ after initial PFOA, chromate, and lead retention experiments were performed in synthetic air and nitrogen atmosphere. The resulting ceramics synthesized by this template design in a nitrogen atmosphere are displayed in Fig. 6. Here a standard protocol up to 800 °C with 10 K min^{-1} was used. In all cases, a very similar ceramization profile with a singular degradation step with an onset of 364 °C was found. (Fig. S17, ESI[†]) In the case of the oxygen atmosphere, a lower ceramic yield of 2% was found in comparison to the 8% in a nitrogen atmosphere. This is rather expected since, in an oxidative environment, the carbon content is reduced by oxidation to carbon dioxide. The ceramics were analyzed *via* SEM and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS).

After treatment in an oxidative environment, a very similar structure was found for all samples (Fig. S18, ESI[†]). Here, a porous structure featuring a crystalline surface was synthesized, strongly resembling the membrane sublayer. A slightly denser structure was found compared to the precursor membrane, which was expected due to the shrinkage of the overall material. Next, the composition was analyzed by EDS. In literature, the formation of cobalt oxides is mainly found in cobaltocenium polymers.^{81,82} In our case, a cobalt content of up to 34% could be found. In addition, primarily oxygen (36 wt%), carbon (16 wt%) and phosphorous (14 wt%) contributed to the overall composition. The phosphorous was most likely introduced by the PF_6^- counter ion; for the ceramic resulting from the lead retention, no residual lead could be detected. In contrast, a significant amount of chrome (3 wt%) was found for the other membrane. Additionally, the phosphorous content was slightly reduced, further facilitating the idea of a counter ion exchange with the respective PF_6^- .

In contrast, the bulky but porous structure found for the ceramic prepared in oxygen, ceramics formed in a nitrogen atmosphere, showed a remarkably delicate ordered structure (Fig. 6). This gyroid-like structure could be found under the former pore surface in all ceramics formed in nitrogen. It is, therefore, suggested that the sponge-like sublayer of the membrane is the main driving factor for this formation. In all cases, the resulting ceramic was analyzed *via* EDS regarding the overall composition. As expected, a lower cobalt content of 10 wt% was found compared to the ceramic formed in oxygen. Additionally, a significant carbon content of 65 wt% alongside oxygen (19 wt%) and phosphorous (6 wt%) was found. A similar composition was found for the ceramic prepared in a nitrogen atmosphere. Like before, no lead but chromate (1 wt%) could be found. Along with the higher ceramic yield, this method showed promise for further template-based investigations. For a more detailed description of the composition (Table S2, ESI[†]) and EDS mappings (Fig. S19–S24, ESI[†]), the reader is referred to the ESI[†].

Experimental

Materials

All chemicals were purchased from Fisher Scientific (Hampton, NH, USA), TCI (Tokyo, Japan), Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA),

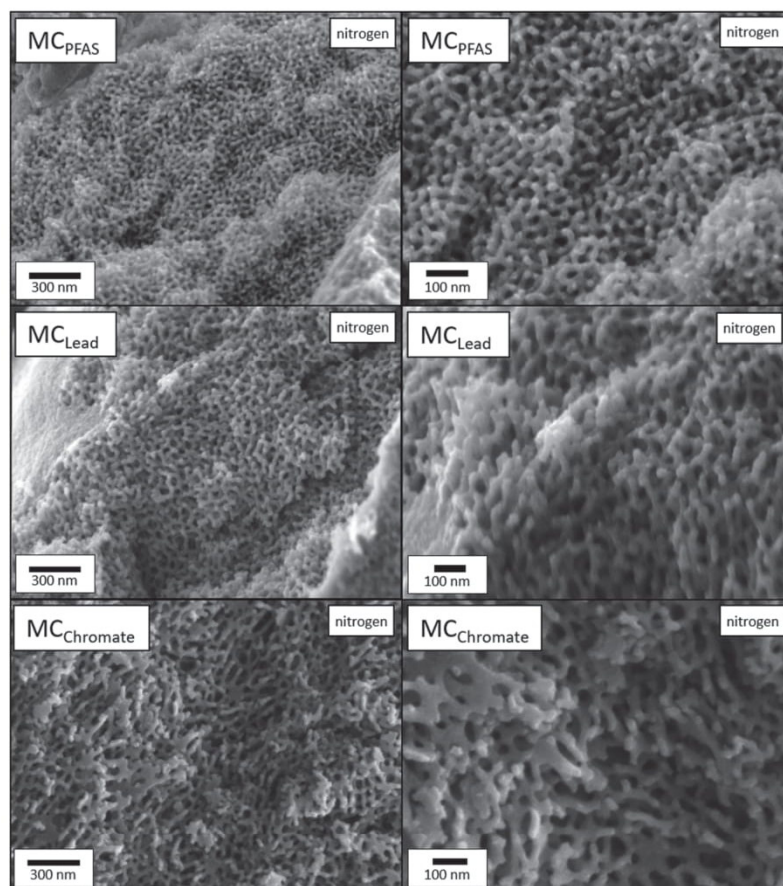


Fig. 6 Scanning electron microscopy (SEM) images of ceramic material formed by template-based calcinating of used membranes in a nitrogen atmosphere to 800 °C. Membrane ceramics after PFOA (MC_{PFOA}), lead nitrate (MC_{Lead}) and sodium chromate ($MC_{Chromate}$) retention experiments were analysed.

Th. Geyer (Renningen, Germany), Deutero (Kastellaun, Germany), and used as received. For anionic polymerization, THF was dried over 2,2-diphenyl hexyl lithium and directly distilled in the flask for polymerization. Monomers were dried over CaH_2 and purified using the standard procedure. Anionic polymerizations were performed at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ inside a glovebox by using a cooling well. The polymerization protocol was reported earlier.⁵²

Instruments

Scanning electron microscopy (SEM) was measured on a Zeiss Sigma VP device (GeminiSEM 500) using the software SmartSEM Version 6.07. The samples were mounted on an aluminum stud using adhesive carbon tape and sputter-coated with approximately 6 nm platinum using an Automatic Turbo Coater PLASMATOOL 125 SIN 2020_131 from Ingenieurbüro Peter Liebscher.

Cyclic voltammetry (CV) was performed by using a BioLogic SP-150 as the potentiostat in a voltammetry cell with a three-electrode configuration with an Ag/AgCl reference electrode in acetonitrile, a Pt-wire for the counter electrode, and a Pt working electrode with an inner diameter of $d = 2\text{ mm}$.

The measurements were conducted with a scan rate of 200 mV s^{-1} in 0.1 M solution with tetrabutylammonium hexafluorophosphate ($[TBA][PF_6]$). Ferrocene was used as a calibration agent, and the evaluation proceeded with EC-Lab V11.46.

Ion chromatography was performed on a Metrohm Compact IC Flex equipped with an 800 Dosino and 858 Professional Sample Processor. For PFOA analysis, the Metrohm Application 8.000.9053EN for “Trace-level detection of perfluorinated compounds in water by suppressed ion chromatography with inline suppression” was used with slight variations. In more detail, separation was achieved by isocratic elution on a reversed-phase column thermostated at $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ using an aqueous mobile phase containing boric acid and acetonitrile. For the column, a NUCLEODUR 100-5 C18 ec, $5\text{ }\mu\text{m}$, $125 \times 4.6\text{ mm}$ from Machery-Nagel was used. For the eluent, 20 mmol L^{-1} boronic acid and 4 mmol L^{-1} NaOH (pH-adjusted to 8) in 35% acetonitrile were used. The flow was adjusted to 1 mL min^{-1} with an injection volume of $200\text{ }\mu\text{L}$. Boronic acid and sodium hydroxide EMSURE from Merck and pentadecafluorocarpylacid (PFOA) (96%) from Thermo Scientific were used.

For ICP-MS measurements, ultrapure water ($0.055 \mu\text{S cm}^{-1}$) from a PURELAB[®] Chorus 1 ultrapure water filtration unit (Elga LabWater) was used to prepare all solutions. From the filtrates, 20 μL were taken for the Cr measurement (dilution factor: 500) and 100 μL for the Pb measurement (dilution factor: 100). A solution with 10 mg L^{-1} of Sc (1 g L^{-1} in 5% HNO_3 , Alfa[®]), Y (1 g L^{-1} in 2–3% HNO_3 , Merck CertiPUR[®]) and Ho (1 g L^{-1} in 2–3% HNO_3 , Merck CertiPUR[®]) in ultrapure water was prepared as the internal standard stock solution for all ICP-MS measurements. HNO_3 (ROTIPURAN[®] Supra 69%, Carl Roth) was used to acidify the measurement solutions. Argon 5.0 (Ar $\geq 99.999 \text{ mol\%}$, ALPHAGAZ[™] 1 Argon, Air Liquide) was used as plasma gas for ICP-MS measurements. For quantification purposes, an external calibration was prepared using Cr (1 g L^{-1} in water, Fluka) and Pb (1 g L^{-1} in 0.5 mol L^{-1} HNO_3 , Merck CertiPUR[®]) ICP-MS standard solutions. For the ICP-MS measurement, an Agilent ICP-MS system 8900 with triple quadrupole (ICP-QQQ) and SPS4 autosampler was used. ^{52}Cr and ^{208}Pb were measured in He collision gas mode, whereby ^{208}Pb was additionally measured without any cell gas.

Liquid chromatography coupled with mass spectrometry (LC-MS) was performed by using a Shimadzu LC20-AD-XR HPLC system coupled with a Bruker solariX 7T FT-ICR-MS. For MS analysis, 1 mL of each sample measured before by IC was taken and measured in the same individual concentration, avoiding any further influences on the samples. Chromatography was performed as an indicator for qualification due to the retention time. 10 μL of each sample were eluted isocratically with 50% acetonitrile/water (v/v) using a Multospher 120 RP18-AQ-3 μ column at 50°C (CS Chromatographie Service GmbH, Langewehe, Germany). The sample was measured with Electrospray-Ionization (ESI) in negative polarity. All measurements were done as triplicates. The data were processed using Bruker Compass Data Analysis software 6.0. Processing parameters: extracted ion chromatogram (EIC) width: 0.01 Da; smoothing algorithms: Gauss, 1.24s, 10 cycles.

SNIPS process

An appropriate amount of cobaltocenium containing polymer PS-*b*-(PCoEtBAEMA-*co*-PMMA) was dissolved in a respective solvent and shaken on a shaking plate for 16 h. A honey-like viscosity was targeted. The casting process was done inside a custom climate chamber made by Florian Frieß (Polymer Chemistry Group, Saarland University). The polymer solution was cast *via* a doctor blade with a gap width of 200 μm on a nonwoven polyester support and added into a room-temperature water bath after 15 to 17 seconds. Five minutes later, the membranes were removed and dried for 16 h in RT and 4 h at 40°C in a vacuum. In Table 3, the exact measurements for the respective polymer solutions are given.

Water-permeation measurements

The water permeance measurements were carried out in a flow cell with a dead-end configuration, a total volume of 400 mL, and a circular membrane with a diameter of 10 mm. The

Table 3 Exact contents of the NIPS solutions for the different polymer solutions

Sample	Polymer/g	NMP/g	DMF/g	DMAC/g	Polymer/%
P _{6.2}	0.065	0.141	—	—	31.4
P _{20.1}	0.094	0.205	—	—	31.4
P _{27.5}	0.100	0.219	—	—	31.3
P _{31.1}	0.099	0.217	—	—	31.4
P _{33.3}	0.100	0.219	—	—	31.3
P _{40.1}	0.098	0.214	—	—	31.4
P _{92.6}	0.100	0.219	—	—	31.4
P _{27.5}	0.100	—	0.147	—	40.5
P _{33.3}	0.100	—	0.165	—	37.7
P _{27.5}	0.073	—	—	0.155	32.0
P _{33.3}	0.072	—	—	0.162	30.1
P _{33.3}	0.200	—	—	0.443	31.1

pressure was generated from nitrogen gas. Pure water or PFOA spiked water, as well as chrome and lead spiked water, was directly added to the flow cell reservoir. The water used was purified by an ELGA CLASSIC UVF water purification system and exhibited a resistance of $16 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$.

Conclusions

Membranes capable of removing PFAS are of ever-growing interest due to increasing regulatory and safety standards. In this regard, we reported the first membrane preparation of cobaltocenium-containing block copolymers (BCP) *via* the self-assembly and non-solvent-induced phase separation (SNIPS) process. Here, we could identify crucial factors like cobaltocenium content, polymer size, and solvent used to influence the membrane and pore formation process. Furthermore, time-dependent permeance and PFOA retention of the optimized membrane were investigated in a dead-end flow cell. By combined analysis using ionic chromatography and liquid chromatography coupled mass spectroscopy, almost quantitative retention of $99.3 \pm 1.1\%$ and $99.94 \pm 0.04\%$, respectively, at a permeance of $48 \text{ L h}^{-1} \text{ bar}^{-1} \text{ m}^2$ could be demonstrated. Furthermore, by adjusting the measurement mode to an “inverse flow”, the water flux could be tripled with only a minor loss of retention. To further investigate the stability of chemical oxidizers and the ionic character, sodium chromate and lead nitrate retentions were investigated. Here, partial retention by 46% of sodium chromate and total lead nitrate retention of $>99\%$ could be verified by inductively coupled mass spectroscopy. Finally, the first steps towards electrochemical regeneration could be demonstrated by promising electrochemical addressability of the used polymer. In subsequent studies, our objective will be to develop this concept further and create fully electrically switchable membranes for efficient PFAS adsorption and resorption. For upcycling purposes, the membranes used were calcinated using a template-based approach under various conditions, yielding highly ordered gyroid-like cobalt ceramics that are interesting for ceramic catalysis.

Author contributions

Till Rittner: conceptualization (lead); data curation (lead); formal analysis (lead); investigation (lead); methodology (lead);

validation (lead); visualization (lead); writing – original draft (lead); writing – review and editing (lead). Sebastian Pusse: data curation (supporting); formal analysis (supporting); investigation (supporting); methodology (equal); validation (equal). Blandine Boßmann: data curation (supporting); formal analysis (supporting); methodology (equal); validation (supporting). Kevin Staudt: data curation (supporting); formal analysis (supporting); investigation (supporting); methodology (supporting); validation (supporting); writing review and editing (supporting). Aaron Haben: data curation (supporting); formal analysis (supporting); investigation (supporting); methodology (supporting); validation (supporting); visualization (supporting); writing review and editing (supporting). Ralf Kautenburger: supervision (supporting); writing review and editing (supporting). Horst P. Beck: supervision (supporting); writing review and editing (supporting). Markus Gallei: conceptualization (lead); data curation (equal); funding acquisition (lead); investigation (equal); project administration (lead); resources (lead); software (lead); supervision (lead); validation (lead); visualization (equal); writing – original draft (lead); writing – review and editing (lead).

Data availability

The data that support the findings of this study are available as ESI† or from the corresponding author upon request.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

The author thanks Jens Pieschel for his general advice. M. G. and S. P. express their gratitude for the partial financial support provided by the European Union through the European Regional Development Fund (EFRE) and the State of Saarland, Germany, in the SWIMEMSYS project. M. G. is grateful for partial funding of this work in the framework of the cooperation platform iCARE for engineering sciences (Saarland). ICP-MS instrumentation for this work was provided by the Elemental analysis group, with financial support from Saarland University and the German Science Foundation (project number INST 256/553-1).

Notes and references

- J. Gluge, M. Scheringer, I. T. Cousins, J. C. DeWitt, G. Goldenman, D. Herzke, R. Lohmann, C. A. Ng, X. Trier and Z. Wang, *Environ. Sci.: Processes Impacts*, 2020, **22**, 2345–2373.
- S. Das and A. Ronen, *Membranes*, 2022, **12**, 662.
- T. D. Appleman, C. P. Higgins, O. Quinones, B. J. Vanderford, C. Kolstad, J. C. Zeigler-Holady and E. R. Dickenson, *Water Res.*, 2014, **51**, 246–255.
- D. P. Siriwardena, R. James, K. Dasu, J. Thorn, R. D. Iery, F. Pala, D. Schumitz, S. Eastwood and N. Burkitt, *J. Environ. Manage.*, 2021, **289**, 112439.
- B. Sonmez Baghirzade, Y. Zhang, J. F. Reuther, N. B. Saleh, A. K. Venkatesan and O. G. Apul, *Environ. Sci. Technol.*, 2021, **55**, 5608–5619.
- I. M. Militao, F. A. Roddick, R. Bergamasco and L. Fan, *J. Environ. Chem. Eng.*, 2021, **9**, 105271.
- W. Chen, X. P. Zhang, M. Mamadiev and Z. H. Wang, *RSC Adv.*, 2017, **7**, 927–938.
- C. T. Vu and T. Wu, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 2020, **52**, 90–129.
- H. Guo, Y. Liu, W. Ma, L. Yan, K. Li and S. Lin, *J. Hazard. Mater.*, 2018, **348**, 29–38.
- F. Cao, L. Wang, Y. Yao, F. Wu, H. Sun and S. Lu, *Environ. Sci.: Water Res. Technol.*, 2018, **4**, 689–700.
- R. Amen, A. Ibrahim, W. Shafqat and E. B. Hassan, *Sustainability*, 2023, **15**, 16173.
- M. Ateia, M. Arifuzzaman, S. Pellizzeri, M. F. Attia, N. Tharayil, J. N. Anker and T. Karanfil, *Water Res.*, 2019, **163**, 114874.
- P. Gao, J. Cui and Y. Deng, *Chem. Eng. J.*, 2021, **405**, 126698.
- T. Lee, T. F. Speth and M. N. Nadagouda, *Chem. Eng. J.*, 2022, **431**, 134023.
- E. W. Tow, M. S. Ersan, S. Kum, T. Lee, T. F. Speth, C. Owen, C. Bellona, M. N. Nadagouda, A. M. Mikelonis, P. Westerhoff, C. Mysore, V. S. Frenkel, V. deSilva, W. S. Walker, A. K. Safulko and D. A. Ladner, *AWWA Water Sci.*, 2021, **3**, 1–23.
- W. Cai, D. A. Navarro, J. Du, G. Ying, B. Yang, M. J. McLaughlin and R. S. Kookana, *Sci. Total Environ.*, 2022, **817**, 152975.
- F. Wang and K. Shih, *Water Res.*, 2011, **45**, 2925–2930.
- X. Zhao, R. Zhang, Y. Liu, M. He, Y. Su, C. Gao and Z. Jiang, *J. Membr. Sci.*, 2018, **551**, 145–171.
- T. Jin, M. Peydayesh and R. Mezzenga, *Environ. Int.*, 2021, **157**, 106876.
- J. K. Johnson, C. M. Hoffman, Jr., D. A. Smith and Z. Xia, *ACS Omega*, 2019, **4**, 8001–8006.
- B. Kunst and S. Sourirajan, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1974, **18**, 3423–3434.
- M. Müller and V. Abetz, *Chem. Rev.*, 2021, **121**, 14189–14231.
- W.-L. Hung, D.-M. Wang, J.-Y. Lai and S.-C. Chou, *J. Membr. Sci.*, 2016, **505**, 70–81.
- K. Foroutani and S. M. Ghasemi, *Macromol. Mater. Eng.*, 2022, **307**, 2200084.
- M. Gallei, S. Rangou, V. Filiz, K. Buhr, S. Bolmer, C. Abetz and V. Abetz, *Macromol. Chem. Phys.*, 2013, **214**, 1037–1046.
- M. R. Aguilar and J. San Román, *Smart polymers and their applications*, Woodhead publishing, 2019.
- A. Kumar, A. Srivastava, I. Y. Galaev and B. Mattiasson, *Prog. Polym. Sci.*, 2007, **32**, 1205–1237.
- M. K. Purkait, M. K. Sinha, P. Mondal and R. Singh, *Stimuli responsive polymeric membranes: smart polymeric membranes*, Academic Press, 2018.
- B. Saini, M. K. Sinha and A. Dey, *Process Saf. Environ. Prot.*, 2022, **161**, 684–702.
- W. Wang, P. F. Li, R. Xie, X. J. Ju, Z. Liu and L. Y. Chu, *Adv. Mater.*, 2022, **34**, e2107877.

- 31 S. Schöttner, R. Hossain, C. Rüttiger and M. Gallei, *Polymers*, 2017, **9**, 491.
- 32 J. Elbert, F. Krohm, C. Rüttiger, S. Kienle, H. Didzoleit, B. N. Balzer, T. Hugel, B. Stühn, M. Gallei and A. Brunsen, *Adv. Funct. Mater.*, 2014, **24**, 1493.
- 33 F. Leniz-Pizarro, R. J. Vogler, P. Sandman, N. Harris, L. E. Ormsbee, C. Liu and D. Bhattacharyya, *ACS ES&T Water*, 2022, **2**, 863–872.
- 34 M. Ezazi, B. Shrestha and G. Kwon, *ACS Appl. Polym. Mater.*, 2021, **3**, 4139–4146.
- 35 P. Baldaguez Medina, V. Ardila Contreras, F. Hartmann, D. Schmitt, A. Klimek, J. Elbert, M. Gallei and X. Su, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2023, **15**, 22112–22122.
- 36 M. D. Rausch, *Can. J. Chem.*, 1963, **41**, 1289–1314.
- 37 C. U. Pittman, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, 2005, **15**, 33–55.
- 38 P. Rohland, E. Schröter, O. Nolte, G. R. Newkome, M. D. Hager and U. S. Schubert, *Prog. Polym. Sci.*, 2022, **125**, 101474.
- 39 A. Feuerstein, B. Bossmann, T. Rittner, R. Leiner, O. Janka, M. Gallei and A. Schafer, *ACS Macro Lett.*, 2023, **12**, 1019–1024.
- 40 S. M. Beladi-Mousavi, S. Sadaf, A. K. Hennecke, J. Klein, A. M. Mahmood, C. Rüttiger, M. Gallei, F. Fu, E. Fouquet, J. Ruiz, D. Astruc and L. Walder, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2021, **60**, 13554–13558.
- 41 C. Deraedt, A. Rapakousiou, Y. Wang, L. Salmon, M. Bousquet and D. Astruc, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2014, **53**, 8445–8449.
- 42 D. Schmitt, O. Janka, R. Leiner, G. Kickelbick and M. Gallei, *Mater. Adv.*, 2024, **5**, 3037–3050.
- 43 D. Schmitt and M. Gallei, *Desalination*, 2024, **583**, 117674.
- 44 J. P. Hurvois and C. Moinet, *J. Organomet. Chem.*, 2005, **690**, 1829–1839.
- 45 G. Tabbi, C. Cassino, G. Cavigiolio, D. Colangelo, A. Ghiglia, I. Viano and D. Osella, *J. Med. Chem.*, 2002, **45**, 5786–5796.
- 46 H. B. Gray, Y. S. Sohn and N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **93**, 3603–3612.
- 47 H. Li, P. Yang, J. Hwang, P. Pageni, A. W. Decho and C. Tang, *Biomater. Transl. Med.*, 2022, **3**, 162–171.
- 48 J. Hwang, Y. Cha, L. Ramos, T. Zhu, L. Buzoglu Kurnaz and C. Tang, *Chem. Mater.*, 2022, **34**, 5663–5672.
- 49 S. Gu, J. Wang, R. B. Kaspar, Q. Fang, B. Zhang, E. Bryan Coughlin and Y. Yan, *Sci. Rep.*, 2015, **5**, 11668.
- 50 Y. Wang, A. Rapakousiou, J. Ruiz and D. Astruc, *Chemistry*, 2014, **20**, 11176–11186.
- 51 Y. Wang, A. Rapakousiou and D. Astruc, *Macromolecules*, 2014, **47**, 3767–3774.
- 52 T. Rittner, K. Ghulam, M. Koch and M. Gallei, *Polym. Chem.*, 2024, **15**, 3519–3528.
- 53 W. Yang, J. Yan, P. Xu, J. Chen, Q. Fang, D. Lin, Y. Yan and Q. Zhang, *Macromolecules*, 2022, **55**, 7763–7774.
- 54 R. Zhang, X. Zhao, W. Li, H. Qian and H. Yang, *Chem. Commun.*, 2023, **59**, 5289–5292.
- 55 H. Lin, L. Ramos, J. Hwang, T. Zhu, M. W. Hossain, Q. Wang, S. Garashchuk and C. Tang, *Macromolecules*, 2023, **56**, 6375–6384.
- 56 T. Zhu, S. Xu, A. Rahman, E. Dogdibegovic, P. Yang, P. Pageni, M. P. Kabir, X. D. Zhou and C. Tang, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2018, **57**, 2388–2392.
- 57 N. Chen, H. Zhu, Y. Chu, R. Li, Y. Liu and F. Wang, *Polym. Chem.*, 2017, **8**, 1381–1392.
- 58 S. Roy, J. Moran, K. Danasekaran, K. O'Brien and S. Dakshanamurthy, *Int. J. Mol. Sci.*, 2024, **25**, 8241.
- 59 R. Chen, J. Feng, J. Jeon, T. Sheehan, C. Rüttiger, M. Gallei, D. Shukla and X. Su, *Adv. Funct. Mater.*, 2021, **31**, 2009307.
- 60 X. Su, K.-J. Tan, J. Elbert, C. Rüttiger, M. Gallei, T. F. Jamison and T. A. Hatton, *Energy Environ. Sci.*, 2017, **10**, 1272–1283.
- 61 S. R. Cotty, N. Kim and X. Su, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2023, **11**, 3975–3986.
- 62 M. A. Alkhadra, X. Su, M. E. Suss, H. Tian, E. N. Guyes, A. N. Shocron, K. M. Conforti, J. P. de Souza, N. Kim, M. Tedesco, K. Khoiruddin, I. G. Wenten, J. G. Santiago, T. A. Hatton and M. Z. Bazant, *Chem. Rev.*, 2022, **122**, 13547–13635.
- 63 X. Tan, M. Sawczyk, Y. Chang, Y. Wang, A. Usman, C. Fu, P. Král, H. Peng, C. Zhang and A. K. Whittaker, *Macromolecules*, 2022, **55**, 1077–1087.
- 64 S. Kabiri, C. L. Monaghan, D. Navarro and M. J. McLaughlin, *Environ. Sci.: Water Res. Technol.*, 2024, **10**, 420–430.
- 65 E. Gagliano, M. Sgroi, P. P. Falciglia, F. G. A. Vagliasindi and P. Roccaro, *Water Res.*, 2020, **171**, 115381.
- 66 K. V. Peinemann, V. Abetz and P. F. Simon, *Nat. Mater.*, 2007, **6**, 992–996.
- 67 M. Radjabian and V. Abetz, *Prog. Polym. Sci.*, 2020, **102**, 101219.
- 68 L. F. Villalobos, M. Karunakaran and K. V. Peinemann, *Nano Lett.*, 2015, **15**, 3166–3171.
- 69 C.-y Yang, G.-d Zhu, Z. Yi, Y. Zhou and C.-j Gao, *Chem. Eng. J.*, 2021, **424**, 128912.
- 70 H. H. Wang, J. T. Jung, J. F. Kim, S. Kim, E. Drioli and Y. M. Lee, *J. Membr. Sci.*, 2019, **574**, 44–54.
- 71 V. Abetz, *Macromol. Rapid Commun.*, 2015, **36**, 10–22.
- 72 L. Tsaor and U. B. Wiesner, *Polymers*, 2023, **15**.
- 73 X. Chen, A. Vanangamudi, J. Wang, J. Jegatheesan, V. Mishra, R. Sharma, S. R. Gray, J. Kujawa, W. Kujawski, F. Wicaksana and L. F. Dumeé, *Water Res.*, 2020, **182**, 116010.
- 74 K. M. Persson, V. Gekas and G. Trägårdh, *J. Membr. Sci.*, 1995, **100**, 155–162.
- 75 W. H. Organization, Guidelines for drinking-water quality: fourth edition incorporating the first addendum, Geneva, 2017.
- 76 J. Elbert, F. Krohm, C. Rüttiger, S. Kienle, H. Didzoleit, B. N. Balzer, T. Hugel, B. Stühn, M. Gallei and A. Brunsen, *Adv. Funct. Mater.*, 2013, **24**, 1591–1601.
- 77 P. Kulkarni and S. Kumar, *Biomass*, 2024, **4**, 243–272.
- 78 T. Rittner, J. Kim, A. Haben, R. Kautenburger, O. Janka, J. Kim and M. Gallei, *Chem. – Eur. J.*, 2024, **30**, e202402338.
- 79 L. Xu, L. Liang, C. Chen, Z.-H. Chen, Z.-B. Lv, M.-L. Fu and B. Yuan, *J. Environ. Chem. Eng.*, 2023, **11**, 111605.
- 80 I. Luisetto, F. Pepe and E. Bemporad, *J. Nanopart. Res.*, 2008, **10**, 59–67.
- 81 J. von Irmer, S. Vowinkel, D. Scheid, S. Schöttner, C. Rüttiger, M. Appold and M. Gallei, *Polymer*, 2017, **122**, 303–311.
- 82 C. Rüttiger, V. Pfeifer, V. Rittscher, D. Stock, D. Scheid, S. Vowinkel, F. Roth, H. Didzoleit, B. Stühn, J. Elbert, E. Ionescu and M. Gallei, *Polym. Chem.*, 2016, **7**, 1129–1137.

4.3 Eintopf-Funktionalisierung zur Herstellung von Cobaltocen-modifizierten, redox-adressierbaren und porösen Mikropartikeln

This work was published in Chemistry A European Journal.

One-pot Functionalization for the Preparation of Cobaltocene-Modified Redox-Responsive Porous Microparticles

T. Rittner, J. Kim, A. Haben, R. Kautenburger, O. Janka, J. Kim and M. Gallei, *Chemistry A European Journal*, 2024, **30**, e202402338, doi: 10.1002/chem.202402338.

The Supporting Information is available at: <https://doi.org/10.1002/chem.202402338>.

Recited for non-commercial use by the author.

The first author's contribution to this work is 55%.

Author contributions

Till Rittner: Concept development, Synthesis, Characterisation, Manuscript development

Jaeshin Kim: Analysis (CV-measurements), Manuscript revision

Aaron Haben: Analysis (ICPMS-measurements)

Ralf Kautenburger: Manuscript revision

Oliver Janka: Analysis (XRD-measurements), Manuscript revision

Jungtae Kim: Analysis (LSCM-measurements), Manuscript revision

Markus Gallei: Concept development, Manuscript development, Manuscript revision, Funding, and Supervision

Neben den Membranen sind Adsorbermaterialien die zweitwichtigste Methode zur Entfernung von PFAS aus der Umwelt. Besonders poröse PSDVB-Partikel besitzen ein großes Potential. Poröse organische Partikel, die Cobaltocenium enthalten, sind in der Literatur bisher kaum bekannt, jedoch zusätzlich zur PFAS-Adressierung aufgrund ihrer elektrochemischen Eigenschaften und ihrer

Wiederverwendbarkeit z.B. in der Katalyse oder in magnetischen Systemen von großem Interesse. In dieser Arbeit wurde eine skalierbare Eintopf-Strategie vorgestellt, um maßgeschneiderte Mengen an Cobaltocenium auf ein poröses Substrat zu fixieren und so die elektrochemische Schaltfähigkeit anzupassen. Dazu wurden 3-(Triethoxysilyl)propan-1-amin (APTES) und Ethynylcobaltocenium Hexafluorophosphat für eine katalysatorfreie in-situ Hydroaminierung verwendet, gefolgt von einer Siloxankondensation auf der Partikeloberfläche. Die funktionalisierten Partikel wurden mittels ATR-IR und TGA überprüft und charakterisiert. Konfokale Laser-Scanning-Mikroskopie (LSCM) und Rasterelektronenmikroskopie (REM) demonstrierten die Unversehrtheit der porösen Partikelarchitektur nach der Funktionalisierung. Mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDS) und ICP-MS konnte die Anbringung von Cobaltocenium an die Oberfläche verifiziert und quantifiziert werden. Zuletzt konnte mittels Röntgenpulverdiffraktometrie (PXRD) und Cyclischer Voltametrie (CV) eine ausgezeichnete Kontrolle des Funktionalisierungsgrades, und eine elektrische Adressierbarkeit demonstriert werden. Dabei wurden die elektrochemische Stabilität und die gute Adressierbarkeit unter Beibehaltung der porösen Struktur nachgewiesen. Durch die Verwendung eines höheren Anteils an APTES konnte die Gesamtmenge an Cobaltocenium an der Oberfläche zugunsten zusätzlicher Aminogruppen reduziert werden, was einen starken Einfluss auf das elektrochemische Verhalten hat. Des Weiteren ermöglichte diese Funktionalisierungsstrategie eine gute Plattform für weitere, zukünftige Metallpolymer-Immobilisierung und die Anbringung anderer maßgeschneiderter Funktionalisierungen. Zuletzt und im Rahmen von End-of-Life- und Upcycling-Aspekten, eröffnet die thermische Behandlung der synthetisierten Metallopolymer-Mikropartikel den Zugang zu Keramikpartikeln mit mikroporöser Architektur und magnetischen Eigenschaften.

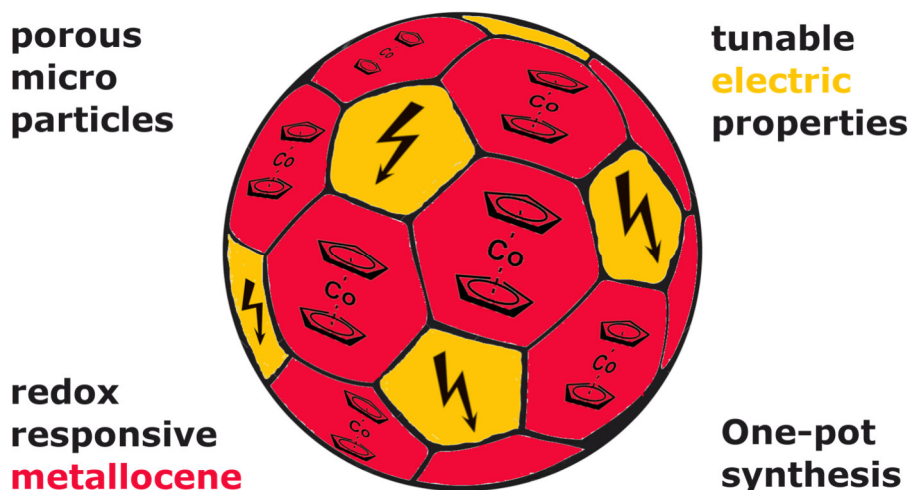


Abbildung 21: Übersichtsgrafik (TOC) der Publikation in Chemistry A European Journal.

One-pot Functionalization for the Preparation of Cobaltocene-Modified Redox-Responsive Porous Microparticles

Till Rittner,^[a] Jaeshin Kim,^[a] Aaron Haben,^[b] Ralf Kautenburger,^[b] Oliver Janka,^[b] Jungtae Kim,^[c] and Markus Gallei^{*,[a, d]}

This paper is dedicated to Ian Manners and his inspiring work on metallopolymers.

Porous organic cobaltocenium-containing particles are scarce in literature but highly interesting for their electrochemical properties and reusability in, for example, catalysis or magnetic systems. In this work, we present a scalable one-pot strategy to introduce tailorable amounts of cobaltocenium on a porous substrate, adjusting the electrochemical switching capability. For this purpose, 3-(triethoxysilyl)propan-1-amine (APTES) and ethynyl cobaltocenium hexafluorophosphate is used as functionalization agents for in-situ catalyst-free hydroamination, followed by silane condensation at the particles' surface. Functionalized particles are characterized by attenuated total reflection infrared spectroscopy (ATR-IR), thermogravimetric analysis (TGA), laser scanning confocal microscopy (LSCM), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray

spectroscopy (EDS), inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), powder X-ray diffraction (PXRD) and cyclic voltammetry (CV) showing excellent control over the degree of functionalization, i.e., the added cobaltocenium reagents. The electrochemical stability and good addressability while preserving the porous structure are shown. By utilizing higher amounts of APTES, the overall cobaltocenium amount can be reduced in favor of additional amine groups, strongly affecting the electrochemical behavior, making this functionalization strategy a good platform for metallopolymer immobilization and tailored functionalization. Additionally, thermal treatment of the synthesized metallopolymer microparticles paves the way to magnetic properties with tailorable microporous architectures for end-of-life and upcycling aspects.

Introduction

Due to the ever-growing complexity of modern materials, metallocenes have recently attracted increasing attention.^[1] This class of metal-organic compounds combines key features from both aspects of chemistry: (i) On the one hand, the coordinated metal center of the metallocene can be electronically addressed and change the oxidation state upon applying a voltage.^[2] (ii) On the other hand, these complexes are very versatile for

functionalization due to their organic ligands, reactivity, and addressability, which can be altered.^[3] One of the most prominent and well-investigated metallocenes is ferrocene.^[4] Here, the central iron atom is coordinated by two cyclopentadiene ligands in a "sandwich"-like structure and can switch from the neutral Fe⁰ to the cationic Fe^{III} state upon electrochemical oxidation.^[5] This switching process is highly reversible over numerous cycles, and ferrocene is therefore used in electrochemical analysis such as cyclic voltammetry (CV) as an internal standard or calibration agent. Besides its use in electrochemistry, ferrocene, and its derivatives may also be used as fuel enhancers and octane reduction agents in the modern petrol industry.^[6] In the field of advanced materials, the fixation of ferrocene on a surface can be useful.^[7] Here, two different strategies are commonly applied: (i) fixation via functionalization of the target material with modified ferrocene compounds^[8] and (ii) the tailored design of ferrocene-containing polymers.^[9–11] In the first approach, ferrocene is modified so moieties near the ferrocene unit can immobilize the compounds on a target surface. For the second approach, the ferrocene is added to a polymer structure by postmodification of the reactive polymer backbone, or a polymerizable ferrocene-containing monomer is utilized. Ian Manners pioneered ferrocene-containing polymers in this regard by introducing metallocenophanes as a building block.^[12] A large class of main-chain metallopolymers was established by ring-opening-polymerization (ROMP) of these ring-strained metallocenes. Com-

[a] T. Rittner, J. Kim, M. Gallei
Polymer Chemistry, Saarland University, Campus C4 2, 66123 Saarbrücken, Germany
E-mail: markus.gallei@uni-saarland.de

[b] A. Haben, R. Kautenburger, O. Janka
Inorganic Solid State Chemistry, Saarland University, Campus C4 1, 66123 Saarbrücken, Germany

[c] J. Kim
Korean Institute of Science and Technology, Campus E 7 1, 66123 Saarbrücken, Germany

[d] M. Gallei
Saarene, Saarland Center for Energy Materials and Sustainability, Campus C4 2, 66123 Saarbrücken, Germany

Supporting information for this article is available on the WWW under <https://doi.org/10.1002/chem.202402338>

© 2024 The Author(s). Chemistry - A European Journal published by Wiley-VCH GmbH. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

pared to ferrocene-based molecules, ferrocene-containing polymers provide unique features, and they have been used for control of the surface wettability,^[13] in catalysis,^[14] ion sensing,^[15] battery applications,^[16–17] or as a precursor for ceramic material.^[18] Moreover, ferrocene-containing polymers' switching capability can be used to prepare redox-responsive opal films with switchable structural colors,^[19–22] membrane gating,^[23–25] and many other applications that have been reviewed recently.^[9,26–27] One downside of ferrocene is that the less stable cationic Fe^{III} state is prone to reduce to the favored neutral Fe^{II} form. Here, the ionic state could be utilized for a vast range of applications but is limited to specific conditions where it is stable.^[28] By diverting from iron to cobalt as central atoms for the metallocene, an additional electron is introduced to the complex. The now-established cobaltocenium complex is iso-electronic to ferrocene but favored in the permanently charged state. As a result, the neutral cobaltocene complex oxidizes like alkali metals readily with an available reductant to the ionic species.^[29] It is therefore utilized in organic synthesis as one electron-reducing agent,^[30] for the synthesis of new carbon material,^[31] as a precatalyst,^[32] and in the electrochemical analysis as standard at lower voltages than ferrocene.^[33] The cobaltocene salt is very robust and withstands a vast range of reactions and conditions ferrocene cannot tolerate. On the contrary, it is more challenging to functionalize cobaltocenium to a desired valuable structure for immobilization onto different surfaces.

Nevertheless, cobaltocenium can be used in various materials like polymers and hydrogels.^[34] For example, electrochromic polymers could be synthesized by Gu et al.^[35] Recently, Feuerstein et al. prepared water-soluble main-chain cobaltocenium polymers with interesting electric and ion exchange properties.^[36] Antifouling and antimicrobial properties were reported for cobaltocenium-containing hydrogels.^[37–38] However, compared to ferrocene, examples where redox-active cobaltocenium functionalized materials can be electrochemically addressed are underrepresented in the literature. Functionalization on highly porous substrates is attractive due to its feasibility for surface-based catalytic and analytic applications.^[39] Compared to the rather lab-intensive approaches, a practical pathway for surface-functionalization strategies is needed.

This work presents a convenient approach to introduce cobaltocenium moieties to porous microparticle surfaces via a one-pot reaction. For this purpose, the 3-(triethoxysilyl)propane-1-amine (APTES) motive is used in a catalyst-free coupling reaction. By this strategy, the amount of cobaltocenium on the particle can be introduced in a controlled fashion. The resulting particles are characterized regarding the surface functionalization using attenuated total reflection infrared spectroscopy (ATR-IR), scanning electron microscopy (SEM), and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), and the cobaltocenium content by thermogravimetric analysis (TGA) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). For further applications, the electrochemical addressability is analyzed by cyclic voltammetry (CV), and the preceramic material's feasibility is shown.

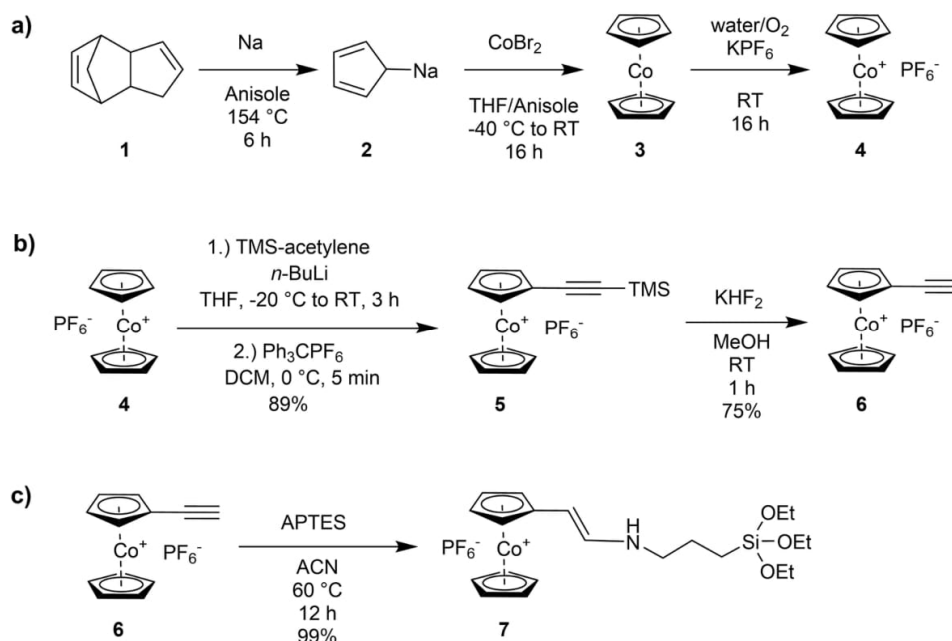
Results and Discussion

Cobaltocenium and Precursor Synthesis

First, a scalable synthesis procedure was developed compared to literature-known strategies^[40] for investigating and functionalizing redox-responsive materials with cobaltocenium. For this purpose, Cp₂Co PF₆ **4** was synthesized in a one-pot approach, starting from cyclopentadiene **1** via sodium cyclopentadiene **2** to cobaltocene **3**, followed by oxidation and anion exchange. The synthesis is given in Scheme 1.

For the initial retro Diels-Alder reaction, a solvent with a high boiling point and stability in the presence of sodium was used, and anisole was found to be suitable. At the boiling point of anisole (154 °C), the reaction **1** to cyclopentadiene and direct conversion to sodium cyclopentadiene (NaCp) **2** was possible. Here, **2** possessed only limited solubility in anisole, and after the addition of a cobalt salt and workup, **4** was acquired with a low yield of 33 %. Hence, tetrahydrofuran (THF) was added as a solubilizer (cf. experimental section). The highest conversions were achieved using a volume ratio of **1** to **2** of anisole to THF. In the next step, cobalt salts and oxidation methods were further investigated. Anhydrous cobalt bromide (CoBr₂) followed by oxidation in water in the presence of air showed the best results concerning the yield and purity of the product. In addition, potassium hexafluorophosphate (KPF₆) proved advantageous in comparison to dangerous hexafluorophosphate acid. For example, the herein-developed procedure could acquire 52 g of the desired cobaltocenium PF₆ **4** with a 72 % yield.

As presented in Scheme 1b), ethynyl cobaltocenium **6** was synthesized in a two-step reaction by a modified procedure from the literature.^[41] For this purpose, TMS-acetylene was subjected to a nucleophilic addition reaction, followed by hydride abstraction and anion exchange, to obtain the TMS-protected ethynyl cobaltocenium **5**. After desilylation of the acetylene group with potassium bifluoride (KHF₂), **6** was obtained in an overall yield of 75 %. As a note, the ¹H-NMR spectrum (Figure S3) indicated the presence of 7 % of residual **4**, which is a typical byproduct of the deprotection and is known to literature.^[41] No negative influence on further reaction steps was found for the following reactions, and the residual **4** could be removed via subsequent workup procedures. Finally, the functionalization agent APTES-cobaltocenium **7** was synthesized in analogy to literature in acetonitrile (Scheme 1c).^[42] The reaction proceeded rapidly, and the quantitative conversion of **6** to the red product **7** could be identified from the corresponding ¹H NMR spectrum (Figure S4). In our efforts to synthesize a redox-responsive material, it was crucial to characterize the oxidation-reduction profile of the functionalization agent. For this purpose, cyclic voltammetry of **7** was performed in acetonitrile with ferrocene (Fc) as the internal standard. In more detail, a platinum working and counter electrode and an Ag/AgCl reference electrode were used. As can be concluded from the obtained electrochemical results in Figure 2d, a reversible electron transfer from Co^{III} to Co^{II} could be found at $E_{1/2} = -1.56$ V (vs Fc/Fc⁺) and $\Delta E_p = 0.035$ V. Next to the primary signal, several smaller signals can be found in the



Scheme 1. a) One-pot synthesis of cobaltocenium PF₆ **4** starting from dicyclopentadiene **1** and sodium in anisole to form sodium cyclopentadiene **2**. Cobaltocene **3** formation was accomplished by CoBr₂ addition and oxidation to **4** in an overall yield of 71.5%. b) Synthesis of ethynyl cobaltocenium PF₆ **6** starting with a nucleophilic addition and hydride abstraction leading to **5** followed by desilylation of ethynyl-TMS to yield **6**. c) Formation of the 3-(aminopropyl) trimethylsilyl (APTES)-cobaltocenium derivative **7** via hydroamination addition starting from **6**.

−1.4 V to −1.2 V region. These were attributed to the conjugation of the cobaltocenium to the amine linker. Additionally, scanning rate-dependent measurements (Figure S10) further confirmed the reversible redox-active nature of this compound, thus qualifying this component for the subsequent functionalization and investigations of redox-responsive particle systems, as given in the following sections.

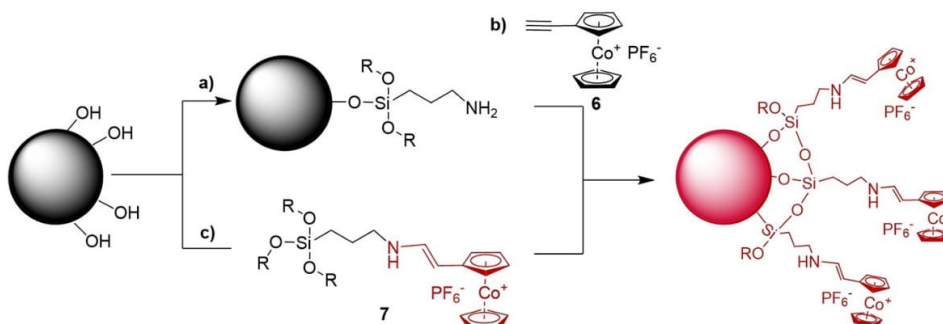
Particle Functionalization

A substrate with high stability and porosity, which can be easily separated using conventional industrial processes, was used as a template for functionalization. Hydroxy-rich polystyrene-polydivinylbenzene (PSDVB) particles^[43] were ideal substrates. Such particles possess good stability and accessibility to the porous structure and are known to be useful for catalysis systems and templates for other applications.^[44–45] Furthermore, particles of several μm in size can be easily removed from the reaction medium by centrifugation or filtration. The functionalization with the redox-responsive moiety was performed via a sol-gel condensation reaction of the siloxane group. This way, a higher degree of functionalization is obtained due to forming a condensate siloxane network rather than a monolayer. This behavior is well-known in the literature and is widely used for APTES and similar mono- and multi-functional siloxanes.^[13,46–52] In our case, two different strategies were followed, which are

displayed in Scheme 2: to verify the functionalization capability, in the first strategy (a + b), APTES was attached, the particles were purified, and in a later step, cobaltocenium was introduced. In a second approach (c), the cobaltocenium motive was attached directly via a one-pot procedure. In the following, both pathways are described and discussed for comparison.

To verify the covalent immobilization of the APTES-derived cobaltocene-motive **7**, APTES itself was first condensed to the particle surface Scheme 2a. A standard procedure in toluene with triethylamine as an auxiliary base was used.^[53] In the second step, ethynyl cobaltocenium **6** was attached in acetonitrile. ATR-IR spectroscopy was used to monitor the synthesis for initial tests, and the resulting spectra are shown in Figure 1a. As can be concluded from these results, APTES-functionalized particles (red) showed a significant resonance for ν_(C–N) in the 1150–1000 cm^{−1} region (violet signals), indicating the success of APTES functionalization (black). After functionalization with **6**, the analyzed particles display additional signals at 839 cm^{−1} (orange, ν_(PF₆)) and 559 cm^{−1} (red, ν_(cyclopentadienyl)), which could be attributed to newly introduced cobaltocene motives according to the literature.^[42] For further comparison, APTES-cobaltocenium **7** (blue) is shown additionally. As shown in the photograph in Figure S5, the particles featured a bright red color after functionalization compared to the colorless APTES-functionalized particles.

To conclude, we could show that this functionalization route successfully immobilized the redox-active cobaltocene



Scheme 2. Synthesis of cobaltocenium-functionalized microparticles via two different approaches: First, by two-step functionalization with (a) hydroxy-rich PSDVB, 3-(aminopropyl)triethylsiloxane (APTES) and triethylamine in toluene at 85 °C for 48 h; and (b): APTES-functionalized particles and ethynyl cobaltocenium PF_6^- (6) in acetonitrile at 75 °C for 2.5 d. Second by one-pot functionalization-reaction (c): hydroxy-rich PSDVB with functionalization agent 7 in acetonitrile at 80 °C for 4 d.

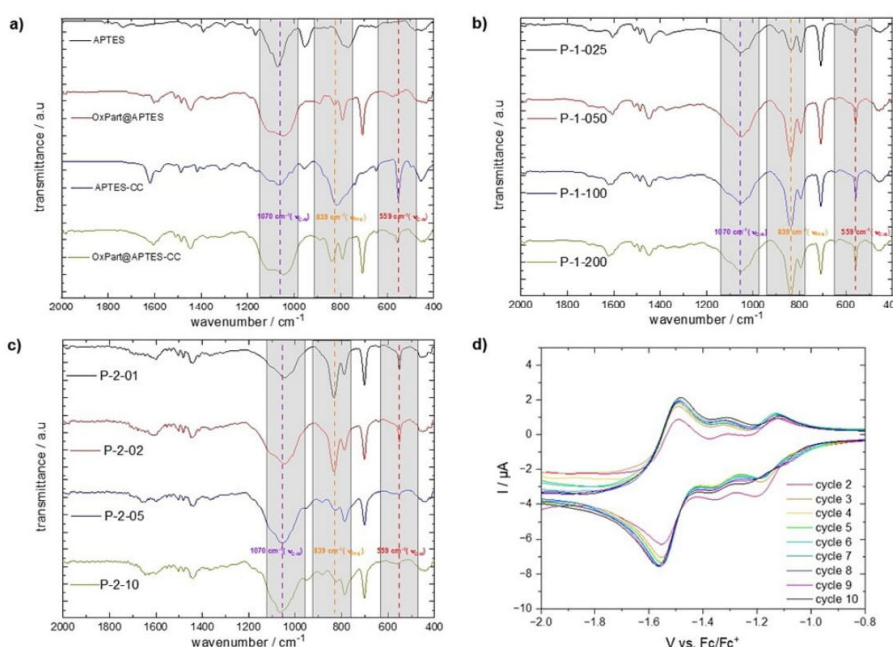


Figure 1. ATR-IR spectra of synthesized microparticles and CV data of 7; a): ATR-IR spectra of initial two-step functionalization by functionalization with 3-(aminopropyl)triethylsiloxane (APTES) to APTES functionalized PSDVB particles (OxPart@APTES) and particles after cobaltocenium functionalization (OxPart@APTES-CC), additionally compared to later used functionalization agent 7 (APTES-CC); b): P-1 series with an increasing amount of functionalization agent (P-1-XXX wt%) per 100 mg of particles used c): P-2 series with an increasing amount of APTES equivalents (P-2-XX eq.) compared to cobaltocenium; d): CV investigation of 7 in acetonitrile with 0.1 M TBAPF_6 at a scan rate of 50 mV s^{-1} , Pt working, and Ag/AgCl as a reference electrode.

moieties on the particles' surface. Different degrees of cobaltocenium modifications could be obtained by varying the amount of APTES at the particle surface. However, one particular downside of this strategy is the extensive purification necessary after each functionalization step. Due to the porous architecture and resulting high surface area, purification in a range of organic solvents and multiple repetitions were necessary to avoid the

leaching of adsorbed unreacted functionalization agents. These would otherwise interfere with the following functionalization reaction steps and affect the electrochemical addressability. Furthermore, due to the ionic character of the ethynyl cobaltocenium and the overall large surface of the porous particle, a quantitative conversion of the condensed APTES could not be guaranteed. Therefore, to further facilitate and

improve the functionalization process and to eliminate one of the required washing steps in between the reactions, a second synthesis route was developed, as described in the following. In a one-pot approach displayed in Scheme 2b, the APTES-cobaltocenium complex **7** was first formed in acetonitrile in the reactor. The solid microparticles were added in the next step, and the resulting suspension was stirred at 80 °C for 4 days. This strategy was more straightforward, as no additional auxiliary base was needed for the surface modification. After successful purification, no leaching or detaching of the cobaltocenium motive was found after storing the particles in acetonitrile for an extended period, and it could be ensured that each condensed APTES unit also contained the desired cobaltocenium unit. Furthermore, by additional equivalents of APTES, the introduced amine content could be tailored in a more controlled fashion. Therefore, two distinct series of experiments were conducted to tailor the surface properties further. In the first set, the overall amount of APTES-cobaltocenium complex was increased (P-1), and in the second, the ratio of APTES to cobaltocenium was varied (P-2). To further distinguish between the different samples in a series, and since the formed complex **7** was not investigated in detail for every reaction, the experimental values were added to form the final name. Here, the amount of used ethynyl cobaltocenium per 100 mg of starting material is given in weight percent like P-1-XXX (wt%), resulting in P-1-025 (25 wt%) to P-1-200 (200 wt%) and the APTES equivalents compared to cobaltocenium used, are shown like P-2-XX (eq.) resulting in P-2-01 to P-2-10. To assess the ceramic potential via calcination and to confirm the scalability of the reaction, the gram-scale synthesis of P-3 was performed. Synthesized particles and reaction parameters are compiled in Table 1, while the analyses of the resulting microparticles are given in the following sections.

Analyses of Microparticles Featuring Redox-Active-Moieties

To gain insights into the amount of grafted redox-active species and the microparticles' surface properties, the resulting particles were first qualitatively analyzed by attenuated total reflection infrared (ATR-IR) spectroscopy. As shown in Figure 1b, the

amount of functionalization reagent used correlates with the degree of functionalization of the resulting particles after synthesis. This dependency could be concluded from the general increase in signal intensity for the resonances at 839 cm⁻¹ (ν_{PF_6}) and 559 cm⁻¹ (ν_{CP}).^[42] The ATR-IR data revealed increased APTES-cobaltocenium resonances up to sample P-1-100. The difference in intensity to P-1-200 turned out to be marginal, indicating a similar composition and, therefore, a plateau for the degree of functionalization in the form of saturation. It is proposed that at this point, the suitable surface for functionalization was covered to a possible maximum due to steric hindrance of attached moieties or the cobaltocene-induced charge density limits further addition. On the other hand, by increasing the APTES content, less cobaltocenium complex was incorporated. This can be shown by comparing the APTES to cobaltocenium signals in Figure 1c. At ten equivalents per cobaltocenium unit (P-2-10), respective signals were only slightly visible, indicating a low cobaltocenium content. Due to the lack of calibration for cobaltocenium and APTES derivatives, and the porous structure of the particle, the IR data could not solely be used for quantification. In order to make a better statement about the degree of functionalization, the IR data had to be expanded by further characterization methods.

Another suitable analytical tool to verify the content of a metal-containing material is thermogravimetric analysis (TGA). Normally, solid carbon and gasses like oxygen and carbon dioxide (CO₂) are mainly formed for the non-functionalized particles. By introducing silica and cobalt to the carbon scaffold, both hetero atoms form ceramic materials during thermal treatment. Therefore, further insights into the particle surface and the overall composition can be made by assessing the residual weight after burning the synthesized particles. This is a suitable method for verifying the cobalt content of cobalt-containing organic compounds and polymers.^[34] The standard procedure was thermal treatment in a (i) nitrogen atmosphere (ii) up to 590 °C for all investigated functionalized microparticles. For this purpose, both particle series were compared and graphs and the residual weights are presented in Figure 2. Here, a substantial mass decrease above 350 °C could be found for all microparticles, which was attributed to the disintegration

Table 1. Overview of synthesized particles and parameters.

Sample	Ethynyl Cobaltocenium wt %	APTES mg	APTES equivalents	Ox. Particles mg
P-1-025	25	15.45	1	100
P-1-050	50	30.91	1	100
P-1-100	100	61.82	1	100
P-1-200	200	123.63	1	100
P-2-01	50	30.91	1	100
P-2-02	50	61.82	2	100
P-2-05	50	154.54	5	100
P-210	50	309.08	10	100
P-3	100	3710	1	6000

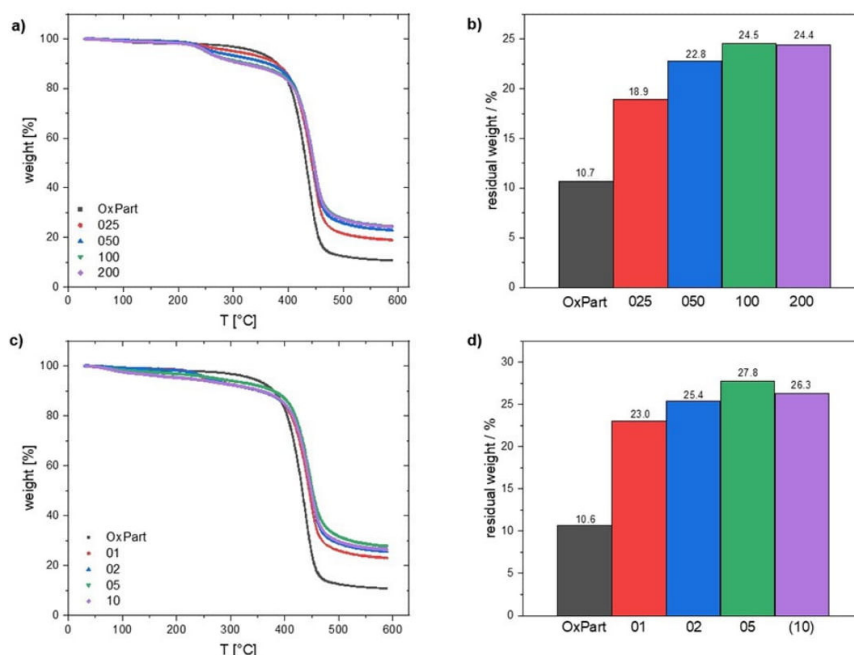


Figure 2. TGA graph of synthesized particles in nitrogen gas from 30 to 590 °C with a heating rate of 10 K min⁻¹. **a):** TGA of P-1, **b):** residual mass of P-1 **c):** TGA of P-2 **d):** residual mass of P-2.

of the carbon structure. Additionally, a different deterioration over 250 °C could be observed. This degradation step increased with increasing cobaltocenium content, indicating an additional degradation process introduced by the functional group. As indicated by the IR data, a stepwise increase in residual mass was found in the P-1 series, revealing a plateau at approximately 24.5 wt% (Figure 2b). Compared to the relatively sharp mass decrease for the cobaltocenium, a gradual decrease rather than a step could be found for the APTES series in Figure 2c. This gradual decrease was attributed to the siloxane network formation, where additional condensation reactions could happen at elevated temperatures with non-reacted ethoxy silane moieties.^[54–56] A stepwise increase of the residual mass with increasing APTES equivalents up to P-2-05 was found. The residual weight was also higher compared to P-1-100, indicating better incorporation of silica or self-condensation of APTES at the particle surface. Here, APTES was considered to be smaller concerning size and without the occurrence of an osmotic pressure, as for the charged cobaltocenium derivative, additional condensation is more likely.

To confirm that the cobaltocenium-modified particles were not damaged during the functionalization and that no undesired particle deformation occurred, laser scanning confocal microscopy (LSCM) studies were performed (Figure 3). Here, sample P-1-050 is shown exemplarily, while further images can be found in the Supporting Information section

(Figure S6). As can be concluded from these images, the microparticles appeared unharmed by the herein-described synthesis strategies. For the laser intensity (a) and color mode (b) presented in Figure 3, the particles appeared round-shaped, featuring an even size distribution of $5.16 \pm 0.22 \mu\text{m}$ (Table S1). The porous structure could be observed via 3D height imaging (Figure 3c + d) with a homogeneous distribution.

Scanning electron microscopy (SEM) and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) were performed to investigate further the particle structures, porosity, and amount of cobalt functionalization. From the corresponding photographs, the porous structure and particle integrity could again be verified (Figure S7 + S8). In addition, the particle sizes were measured to be in a range of $4.3 \pm 0.3 \mu\text{m}$ (P-1-025) for the lowest to $4.5 \pm 0.2 \mu\text{m}$ (P-2-10) for the highest degree of functionalization. A detailed list of the respecting sizes, errors, and derivation from the non-functionalized microparticles can be found in Table S2. Additionally, Figure 4d presents the size difference in percent to the original particles. An almost linear increase in particle size with modification with each series could be found. As mentioned, the P-1 series was slightly smaller than the P-2 series due to a more minor degree of functionalization.

EDS of all particles were measured, and all samples contained homogeneously distributed cobalt. In Figure 4, exemplary measurements of P-1-200 are shown as plane image (a), with silicon (b) and cobalt (c) mapping. The values found for

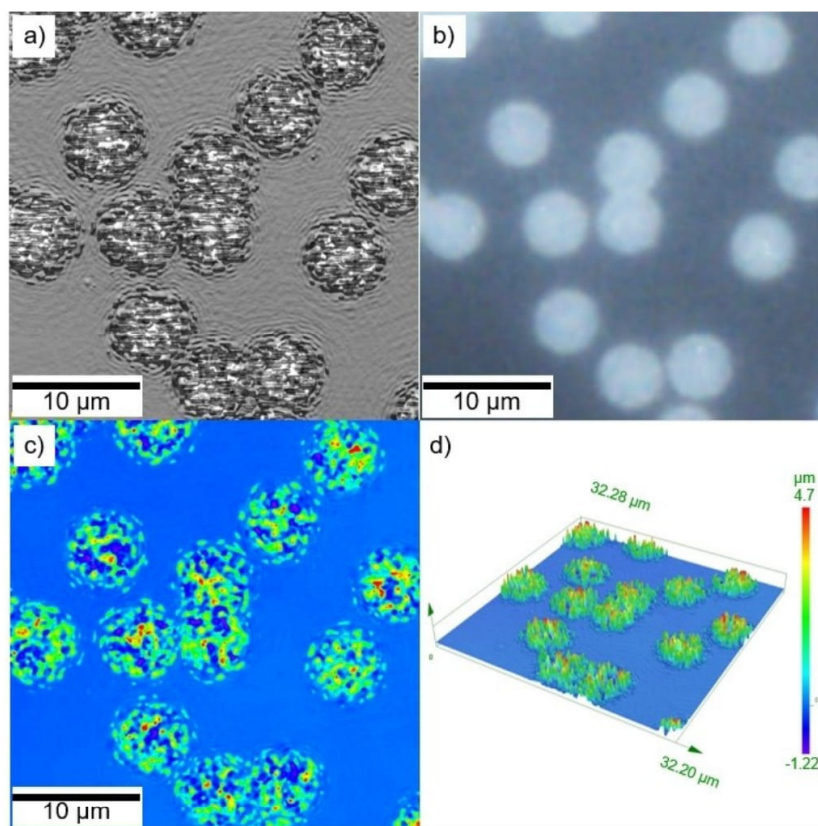


Figure 3. LSCM data of synthesized particles P-1-50. a) Laser intensity mode, b) color mode, c) height mode, d) 3D height plot.

cobalt and silicon directly correlated with the respective degree of microparticle functionalization. However, the amount of cobalt could only be roughly estimated via EDS. Still, a trend was already observable, consistent with previously discussed results on the amount of functionalization (Table 2): a steady increase with a higher degree of cobaltocenium functionaliza-

tion was observed. Again, the difference between the two most significant degrees of functionalization was only marginal, indicating a saturation of the degree of modification. In contrast, a decline in cobalt intensity with higher APTES content was found. However, as EDS in combination with the SEM was not specifically calibrated, only rough values for cobalt at the

Table 2. Overview of cobalt determination by EDS and ICP-MS.

Sample	EDS wt %	Δ EDS wt %	ICP-MS $\mu\text{g}^{[a]}$	Δ ICP-MS $\mu\text{g}^{[a]}$
P-1-025	4.77	0.60	37.99	0.04
P-1-050	9.91	2.24	75.69	0.05
P-1-100	12.26	1.53	111.92	0.03
P-1-200	14.47	0.91	132.29	0.01
P-2-01	8.99	1.01	83.18	0.02
P-2-02	7.13	0.17	89.22	0.07
P-2-05	2.91	0.32	45.58	0.05
P-2-10	2.86	0.09	40.13	0.04

[a] Value per 10 mg of analyzed particles.

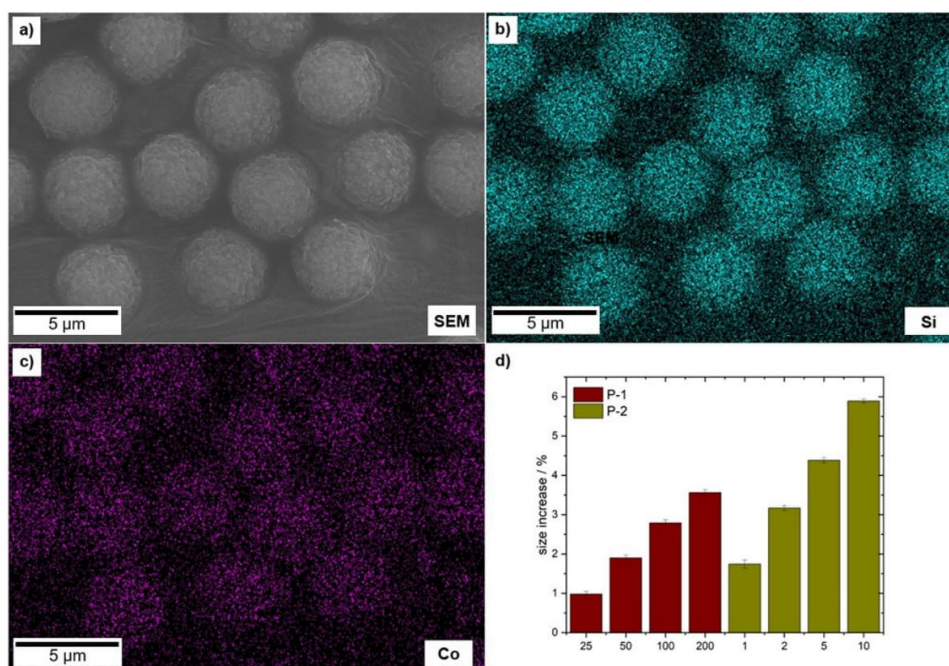


Figure 4. SEM photographs and EDS data of synthesized particles P-1-200. a): SEM image, b): silicon mapping, c): cobalt mapping, d): size difference of functionalized particles compared to the pristine particles (given in percent) with increasing amounts of cobaltocenium (P1, red) (25 to 200 wt % with respect to the particle mass) and increasing equivalents of APTES compared to cobaltocenium (P2, yellow) for the functionalization.

particles' surface could be obtained. Therefore, inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) was additionally used for the cobalt quantification.

For ICP-MS measurements, digestion of the functionalized particles with aqua regia was performed first. The resulting solution was used to analyze the cobalt amount. In Table 2, the data determined by ICP-MS and EDS cobalt were directly compared. The P-1 EDS and ICP-MS values results revealed a similar trend with saturation at around $13.23 \mu\text{g mg}^{-1}$ or 1.32 wt % cobalt. In contrast, the P-2 series showed more cobalt at higher APTES equivalents than expected by EDS and ATR-IR spectroscopy. It is presumed that the condensation rate of the silane components and the network's development strongly differ between the modified and unmodified APTES. We propose that modified APTES 7 is preferably condensed to the particle surface due to favorable (ionic) interactions with the oxidized particle. Unmodified APTES reacts later on to form the network and overgrows the cobaltocene derivative, making it less addressable for EDS and ATR-IR spectroscopy.

At the end of the product lifetime, calcination is generally a great way to upcycle used catalytic material to repurpose, extend usability, and reduce costs.^[57] As a comparison, similar approaches are performed extensively for cobalt-containing lithium-ion battery cathodes.^[58] Cobalt oxide-containing nanostructures synthesized by calcination are attractive for energy storage solutions and other applications. Furthermore, calcina-

tion is known in the literature for similar functionalized porous ferrocene-containing particles and cobaltocenium-containing polymers.^[44] For this reason, the calcination of the synthesized cobaltocenium-containing particles was investigated. Here, particles of P-3 were treated under synthetic air (P-3-ox) or nitrogen atmosphere (P-3-N₂-800) up to 800 °C. A significant difference concerning the residual weight could be found. While calcination in nitrogen resulted in a residual weight of 21 wt %, microparticles in synthetic air resulted only in 7 % due to the oxidative environment leading to carbon removal as CO₂. In addition, SEM analysis of the residual ceramic material (Figure 5) showed a significant decrease in size from an initial $4.2 \pm 0.2 \mu\text{m}$ to $1.2 \pm 0.1 \mu\text{m}$ in oxygen and $2.1 \pm 0.1 \mu\text{m}$ in nitrogen. Furthermore, the porous particle structure was still present for all thermally treated calcinated samples. When particles were exposed to an ordinary magnet, P-3-N₂-800 revealed macroscopic magnetic properties (Figure 5g). The presence of elemental cobalt was the reason for the magnetic behavior. To verify this assumption, another calcination protocol up to 970 °C was conducted (P-3-N₂-970), where cobalt metal is known to react with carbon sources.^[59–60] As presented in Figure 6h, the calcination product was not magnetic anymore. The respective calcination products were investigated further using powder X-ray diffraction (PXRD) and EDS. Additional cobalt metal domain size reduction from $10 \pm 2 \text{ nm}$ to $3 \pm 2 \text{ nm}$ was found at higher calcination temperatures in

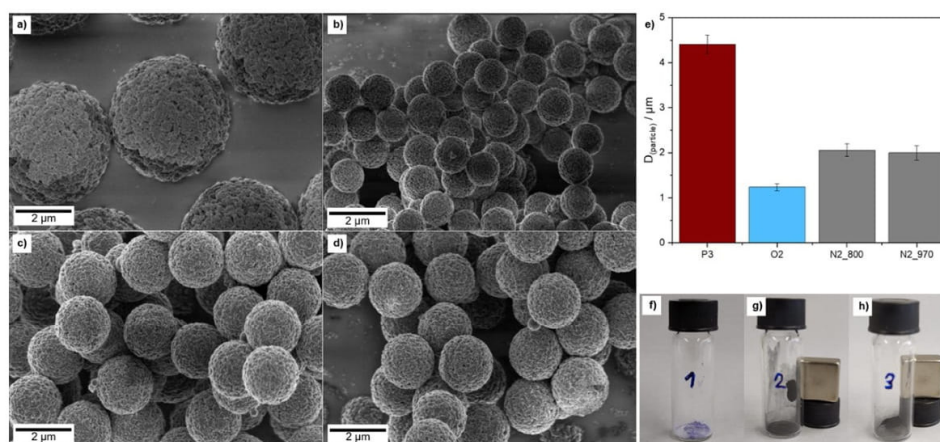


Figure 5. SEM images of particles before (P3) and after calcination in synthetic air (O₂) or nitrogen (N₂) atmosphere with a heating rate of 10 K min⁻¹ and final temperatures of 800 to 970 °C: a) P-3 starting material. b) P-3-ox. c) P-3-N₂-800. d) P-3-N₂-970; e) particle size comparison before and after different calcination procedures. Appearance and magnetic properties are presented for f) P-3-ox (purple, non-magnetic). g) P-3-N₂-800 (black, magnetic). h) P-3-N₂-970 (black, non-magnetic)

nitrogen atmosphere. This further supported the proposed magnetic properties of the obtained material. No other significant change in composition regarding the nitrogen samples was observed (Table S4). Hence, the material's magnetic properties could be altered without a substantial change in composition. Moreover, the calcination of the synthesized material displayed overall low crystallinity and a complex composition. Additional information regarding ceramic composition analysis via EDS and PXRD can be found in the supporting information. To conclude, application regarding energy materials is limited due to the overall low ceramic yields, but considerable for end-of-life or upcycling of used catalytic material featuring interesting magnetic properties.

Finally, CV measurements of the functionalized microparticles were performed to address the redox responsiveness of herein-investigated microparticle systems. An overview is given in Figure 6. Since the particles cannot form stable dispersions, the measurements in dispersion were difficult. In literature, this problem was described for ferrocene-containing microparticles.^[44–45] To still address the redox-responsiveness of the functionalized microparticles, the particles were deposited on the electrode surface. Nevertheless, stability and adhesion on the electrode surface of the coatings during measurement were difficult to achieve. The switching potentials were set at -2.5 V and -0.5 V, and acetonitrile was chosen as a stable solvent, having a wide potential window for constant CV analysis without electrolysis. All samples generally featured a reversible or quasi-reversible behavior with an $E_{1/2} = -1.428 \pm 0.027$ V and an $\Delta E_p = 0.077 \pm 0.018$ V.^[61] An overview of the CV data is given in Table S3. Due to the high sensibility towards chemical interactions, different environments, and reduced diffusion speed, the energy transfer turned out to be slower, and the signal decreased while slightly shifting to higher voltages compared to functionalizing agent 7. As for 7, an

additional oxidation peak at -1.065 ± 0.029 V can be found in some samples, attributed to the amine conjugated with the cobaltocenium. Due to the challenging preparation and the high sensitivity towards chemical and solvent interactions, a direct comparison of the samples must be taken carefully. Generally, by increasing the amount of cobaltocenium grafted onto the particle, the redox-addressability increased. For P-1-200, in addition to regular CV measurements, the electrochemical stability was investigated, showing a slight decrease in signal intensity but overall stability and reversibility over 50 cycles (Figure 6d). As expected for the P-2 samples, by increasing the APTES content on the particle surface, the addressability of the cobaltocenium decreased, and the dominance of the electric interaction of the amine (linker) increased. Multiple measuring cycles were measurable for all cases with only slight deviation, displaying reversible redox activity. It was, therefore, possible to control the material's electric properties by tailoring the cobalt and the amine amount on the particle surface.

Conclusions

Due to their electrochemical properties, highly porous organic cobaltocenium-containing particles are sought after for reusability in heterogenic catalysis systems. On the other hand, literature on synthesizing these materials and the commercial availability of the cobaltocene starting material is limited. We have shown the large-scale one-pot synthesis of cobaltocenium hexafluorophosphate starting from dicyclopentadiene and sodium in an overall yield of 72%. Furthermore, we presented the functionalization of porous oxidized polystyrene-based particles to cobaltocenium-containing material in two separate ways: First, by functionalizing with 3-(triethoxysilyl) propane-1-

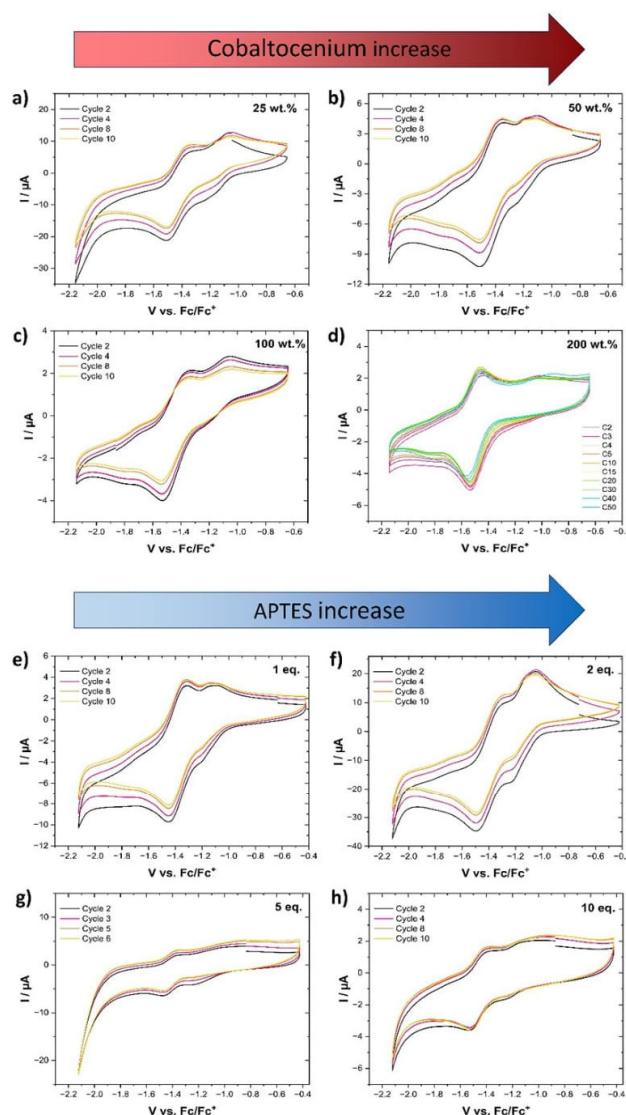


Figure 6. CV investigation of particles in acetonitrile with 0.1 M TBAPF₆ at a scan rate of 200 mV s⁻¹, Pt working, and Ag/AgCl reference electrode with increasing cobaltocenium (P-1) or APTES (P-2) amounts. a) P-1-025. b) P-1-050. c) P-1-0100. d) 50 cycles of P-1-200; e) P-2-01. f) P-2-02. g) P-2-05. h) P-2-10.

amine (APTES) and introducing cobaltocenium in a second step. On the other hand, in a one-pot approach, an APTES-cobaltocenium reagent was used directly. By this method, tunable amounts of cobaltocenium as well as APTES could be introduced to the surface and verified via attenuated total reflection infrared spectroscopy (ATR-IR), thermogravimetric analyses (TGA), and inductively coupled plasma mass spectrometry measurements (ICP-MS), in addition. Laser scanning confocal microscopy (LSCM) and scanning electron microscopy (SEM) confirmed the functionalization of the particle surface

without losing the desired porosity. Moreover, the calcination of the synthesized material displayed overall low crystallinity and a complex composition. Magnetic properties could be tailored by varying the calcination protocol. Lastly, synthesized particles were characterized by cyclic voltammetry (CV), showing redox-addressability, reversibility, and stability over high cycling numbers. It was found that by introducing an increasing amount of cobaltocenium or amine, the electrochemical profile can be tailored, which is promising for future applications.

Experimental Section

General

All solvents and reagents were purchased from Alfa Aesar (Haverhill, MA, USA), Sigma-Aldrich (St. Louis, MA, USA), Fisher Scientific (Hampton, NH, USA), ABCR (Karlsruhe, Germany) and used as received unless otherwise stated. Deuterated solvents were purchased from Deutero (Germany). PSDVB particles were donated by Metrohm. Proton nuclear magnetic resonance ($^1\text{H-NMR}$) spectra were recorded on a Bruker Avance II 500 spectrometer with a 9.4 T Ultrashield Plus Magnet and a BBFO probe and referenced using the solvent signals. For processing and evaluation of the spectra, MestReNova 14.2.0 was used. Infrared (IR) spectra were collected on a BRUKER ALPHA II FT-IR setup in attenuated total reflection mode (ATR) with spectrum output in transmittance. All spectra were processed with OPUS 8.5 (SP1) software (baseline correction) and Origin2020b (normalized). Thermogravimetric analyses (TGA) were carried out on a Netzsch TG 209 F1 Libra with a heating rate of 10 K min^{-1} and synthetic air as protective and nitrogen as purge gas with a flow rate of 20 mL min^{-1} each. For evaluation, Netzsch Proteus Thermal Analysis 8.0.1 was used. Laser scanning confocal microscopy (LSCM) images were taken from Olympus LEXT OLS5100 3D laser scanning confocal microscope. A 405 nm laser and visible light with a 0.95NA high-performance objective lens were used. A micro x-y scanner, motorized stage, and autofocus features provide a digital 3D profile with $0.12\text{ }\mu\text{m}$ lateral resolution in non-contact measurement. Images were obtained using a 50x0.95NA objective lens and dual DIC (differential interference contrast) laser with high dynamic color range (HDR) exposure controls. Multiple z-directional images were taken with 120 nm height shifts for the height data based on discrete focus positioning. The laser intensity profiles are denoted as (I=Intensity), white LED (visible) images are as (C=color), and the 3D height data are denoted as (H=height). Scanning electron microscopy (SEM) was performed on a Zeiss Sigma VP device (GeminiSEM 500) using the software SmartSEM Version 6.07. The samples were mounted on an aluminum stud using adhesive copper tape and sputter-coated with approximately 6 nm platinum using an Automatic Turbo Coater PLASMATOOL 125 SIN 2020_131 from Ingenieurbüro Peter Liebscher. Cyclic voltammetry (CV) was conducted employing a BioLogic SP-150 as the potentiostat in a voltammetry cell with a three-electrode configuration with an Ag/AgCl reference electrode in acetonitrile, a Pt-wire as the counter electrode, and a Pt working electrode with an inner diameter of 2 mm. The measurements were conducted with different scan rates between 5 and 200 mV s^{-1} in 0.1 M solution with tetrabutylammonium hexafluorophosphate([TBA][PF₆]). Ferrocene was used as a calibration agent, and the evaluation proceeded with EC-Lab V11.46. For the inductively coupled plasma mass spectrometry measurements (ICP-MS), a 7500cx ICP-MS (Agilent, Santa Clara, USA) with a CETAC ASX 500 autosampler (Agilent, Santa Clara, USA) was used. 10 mg of particles were reacted with aqua regia for 24 h at 60°C . The solutions were quantitatively transferred in 50 mL polypropylene (PP) volumetric flasks (BRAND GmbH + CO KG, Wertheim, Germany). Ultrapure water ($0.055\text{ }\mu\text{S cm}^{-2}$) from a PURELAB® Chorus 1 ultrapure water filtration unit (Elga LabWater, High Wycombe, UK) was used to prepare all solutions. From each of these solutions, 50 μL were taken and prepared as 10 mL measurement solutions (dilution factor: 200). A solution containing 10 mg L^{-1} each of Sc (1 g L^{-1} in 5% HNO_3 , Alfa®), Y (1 g L^{-1} in 2–3% HNO_3 , Merck Certipur®) and Ho (1 g L^{-1} in 2–3% HNO_3 , Merck Certipur®) in ultrapure water was prepared as an internal standard solution for all ICP-MS measurements. HNO_3 (69%, ROTIPURAN® Supra, Carl Roth) was used to acidify the measurement solutions. Argon 5.0 (Ar $\geq 99.999\text{ mol\%}$, ALPHAGAZ™ 1 Argon, Air Liquide) was used as

plasma gas for ICP-MS measurements. An external calibration was prepared using Co (1 g L^{-1} in 0.005 M HNO_3 , Fluka) ICP-MS standard solutions for quantification. For the ICP-MS measurement, a 7500cx ICP-MS (Agilent, Santa Clara, USA) with a CETAC ASX 500 autosampler (Agilent, Santa Clara, USA) was used. Powder X-ray diffraction (PXRD) patterns of the pulverized samples were recorded at room temperature on a D8-A25-Advance diffractometer (Bruker, Karlsruhe, Germany) in Bragg-Brentano θ - θ -geometry (goniometer radius 280 mm) with Cu $K\alpha$ -radiation ($\lambda = 154.0596\text{ pm}$). A $12\text{ }\mu\text{m}$ Ni foil working as a K_β filter and a variable divergence slit were mounted at the primary beam side. A LYNXEYE detector with 192 channels was used at the secondary beam side. Experiments were conducted in a 2θ range of 7 to 120° with a step size of 0.013° and a total scan time of 2 h.

(1) Metallocene Synthesis

One-pot Synthesis of Cobaltocenium Hexafluorophosphate

Sodium cyclopentadienide (2): Freshly cut sodium (10.0 g, 435 mmol, 1.00 eq) was added to dry anisole (200 mL) and dicyclopentadiene (60 mL, 443 mmol, 1.02 eq.) in a 1000 mL Schlenk flask with reflux condenser under argon. (Dicyclopentadiene may be solid until 50°C , warmed in a water bath until it is liquid). The mixture was stirred for 6 h at reflux ($T = 154^\circ\text{C}$). Here, rotation speeds of 600 + RPM are best for quicker reaction time. If sodium was still present, another 10 mL of dicyclopentadiene was added. After 8 h, the reaction is completed, and the white suspension can be directly used for further synthesis steps.

Bis(cyclopentadienyl)cobalt(III) hexafluorophosphate (4): The reaction vessel was cooled to -40°C , and precooled (0°C) dry THF (400 mL) was added. After stirring for 15 min at -40°C , dry CoBr_2 (47.0 g, 214 mmol, 0.50 eq.) was added. After reaching room temperature (RT) and stirring for 16 h, the brown solution was oxidized in water (400 mL) by passing air through the solution. After 16 h, the remaining brown solid residue was filtered off. The product was precipitated by sequentially adding KPF_6 ($\sim 4 \times 10\text{ g}$) and filtration after each addition step using a Büchner funnel. Sequential addition was performed until no precipitation was obtained upon KPF_6 addition. The taint precipitate was washed with THF (250 mL) and dried in a vacuum at 40°C . In some instances, a brown impurity was present, which can be removed by dissolving the crude product in acetonitrile and filtration. The product was obtained as a yellow powder or orange crystals with an overall yield of 52.0 g (155.6 mmol, 71.59%). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, 300 K , CD_3CN , δ in ppm): 4.67 (s, 10-H) (Figure S1).

(Trimethylsilyl)ethynylcobaltocenium hexafluorophosphate (5): A Schlenk flask with dry THF (1500 mL) and trimethylsilylacetylene (27.7 mL, 194.6 mmol, 1.3 eq) was cooled to -20°C for 30 min. Next, an $n\text{-BuLi}$ -solution in hexane (77.8 mL, 2.5 M, 194.6 mmol, 1.3 eq) was slowly added dropwise. After 45 min, solid 4 (50 g, 149.6 mmol, 1.0 eq) was added in one portion. Upon warming to RT, the suspension turns from yellow to dark red, consuming the insoluble starting material 4. After 2 h, the solution was dried in a vacuum, and the red residue was dissolved in hexane (800 mL) and filtered over anhydrous MgSO_4 . The solvent was evaporated to obtain a red residue. Dry DCM (600 mL) was added, and the solution was cooled to 0°C . After 5 min, triphenylcarbenium hexafluorophosphate (75.5 g, 194.6 mmol, 1.3 eq.) was added. After stirring for 30 min at RT, the DCM solution was poured into 2 L n -hexane. The solution was filtered via a Büchner funnel and washed with Et_2O ($3 \times 250\text{ mL}$), ice-cold water ($2 \times 250\text{ mL}$), and Et_2O . After drying in a vacuum, 5 is acquired as taint yellow to orange powder with an overall yield of 57.49 g (133.6 mmol, 89.27%). $^1\text{H-NMR}$

(500 MHz, 300 K, CD₃CN, δ in ppm): 0.27 (s, 9-H, TMS), 5.66 (s, 5-H, Cp), 5.67 (t, 2-H, CH(Cp1)), 5.84 (t, 2-H, CH(Cp2)) (Figure S2).

Ethynylcobaltocenium hexafluorophosphate (6): ((Trimethylsilyl)ethynyl)cobaltocenium hexafluorophosphate (5) (29.0 g, 67.4 mmol, 1.0 eq.) was suspended in methanol (400 mL) followed by the addition of KHF₂ (14.5 g, 185.3 mmol, 2.75 eq.). After stirring for 1 h at RT, the solution was filtered, and the solvent was reduced under vacuum to acquire a yellow/green residue. The solid was dissolved in DCM (400 mL) and extracted with saturated KPF₆ aqueous solution (3×100 mL). The DCM phase was dried over MgSO₄ and evaporated via a rotary evaporator. Product 6 was found to be a yellow powder with a yield of 75.14% (19.50 g, 50.64 mmol, 93% purity). Here, cobaltocenium PF₆ is present as an impurity (7% by proton NMR) but does not interfere with the following reactions ¹H-NMR (500 MHz, 300 K, CD₃CN, δ in ppm): 3.72 (s, 1-H, Acetylene), 5.69 (t, 2-H, CH(Cp1)), 5.70 (s, 5-H, Cp), 5.91 (t, 2-H, CH(Cp2)) (Figure S3).

3-(Triethoxysilyl)propan-1-amine ethynyl cobaltocenium PF₆ (7): Ethynylcobaltocenium hexafluorophosphate (6, 102 mg, 282.3 μ mol, 1.0 eq.) was dissolved in dry acetonitrile (2 mL) in a Schlenk tube under argon. 3-(triethoxysilyl)propan-1-amine (APTES) (130 μ L, 564.6 μ mol, 2.0 eq.) was added to the yellow solution. The solution was stirred at 50 °C for 16 h (after approximately 30 min, a shift from yellow to deep red color could be observed). The conversion was measured by proton NMR with a sample of the raw solution, which was found to be quantitative. The reaction solution was used directly without isolation of the product or purification. ¹H-NMR (500 MHz, 300 K, CD₃CN, δ in ppm): 0.60 (t, 2-H, Si-CH₂-CH₂-R), 1.18 (t, 9-H, Si-CH₂-CH₃), 1.63 (qn, 2-H, Si-CH₂-CH₂-CH₂-R), 3.03 (q, 2-H, Si-CH₂-CH₂-CH₂-R), 3.79 (t, 6-H, Si-CH₂-CH₃), 4.84 (d, 1-H, N-HC=CH-R), 5.29 (s, 5-H, Cp), 5.46 (pt, 2-H, CH(Cp1)), 5.51 (pt, 2-H, CH(Cp2)), 7.22 (m, 1-H, N-HC=CH-R) (Figure S4).

(2) Particle Functionalization

OxPart@APTES: hydroxy-rich PSDVB particles (OxPart) (1.00 g) were suspended in toluene (50 mL) in a Schott flask. In the next step, triethylamine (1.38 mL) and 3-(triethoxysilyl) propane-1-amine (APTES) (3.70 mL) were added via syringe, and the mixture was shaken at 600 RPM at 85 °C in a shaking device for 48 h. The particles were filtered and washed via dispersing, centrifugation, and decantation (toluene (3×30 mL), MeOH (2×25 mL) and THF (3×25 mL)). After purification, the product was finally dried in a vacuum at 40 °C, resulting in a yield of 1.232 g.

OxPart@APTES@cobaltocenium PF₆: OxPart@APTES (100 mg) were placed in a 50 mL Schlenk flask. Dry acetonitrile (25 mL) was added, and ethynylcobaltocenium hexafluorophosphate (7) (114 mg, 87% purity) was added. The flask was placed in a shaking device at 75 °C and stirred for 65 h. A red color was visible after 12 hours. The particles were purified by centrifugation and redispersion with the following media: acetonitrile (3×40 mL), THF (3×40 mL), and acetone (1×40 mL). The red particular product was finally dried in a vacuum at 40 °C, resulting in a yield of 103 mg.

One-Pot OxPart@APTES-cobaltocenium PF₆: Ethynylcobaltocenium hexafluorophosphate (7) (114 mg, 87% purity, 1.0 eq.) was dissolved in dry acetonitrile (15 mL) in a Schott flask. APTES (65 μ L, 1.0 eq.) was added, and the yellow solution was shaken at 50 °C and 600 RPM for 24 h. After 30 min, a deep red color could be noticed. In the next step, hydroxy-rich PSDVB particles (OxPart) (100 mg) were added. The solution was shaken at 80 °C for 4 d. The particles were purified using centrifugation-washing steps using ACN, Acetone, and THF. Finally, the particles were dried in a vacuum at 40 °C. The particles were synthesized with varying mass concerning the ethynyl cobaltocenium contents (25, 50, 100,

250 mg) at equal APTES equivalents as well as with varying equivalents of APTES (1, 2, 5, 10 eq.) at fixed 50 mg ethynyl cobaltocenium. For each reaction, the oxidized particle amount was kept at 100 mg.

Supporting Information Summary

Additional proton NMR data of synthesized molecules, SEM and LCMS images, size measurements, cyclic voltammetry of 7, and EDS and XRD studies of the ceramic material are presented.

Acknowledgements

We want to thank Prof. Dr. Volker Presser for access to the SEM. Instrumentation and technical assistance for this work were provided by the Service Center X-ray Diffraction and the Elemental Analysis group, with financial support from Saarland University and German Science Foundation (project numbers INST 256/349-1 and INST 256/553-1). We also thank Metrohm for donating the particles. Open Access funding enabled and organized by Projekt DEAL.

Conflict of Interests

The authors declare no conflict of interest.

Data Availability Statement

The data that support the findings of this study are available from the corresponding author upon reasonable request.

Keywords: Cobaltocene • Metallopolymers • Redox-responsiveness • Microparticles • Metallocene

- [1] E. Melendez, *Inorg. Chim. Acta* **2012**, *393*, 36–52.
- [2] H. B. Gray, Y. S. Sohn, N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *93*, 3603–3612.
- [3] M. Atiqullah, M. Tinkl, R. Pfaendner, M. N. Akhtar, I. Hussain, *Polymer Rev.* **2010**, *50*, 178–230.
- [4] K. Heinze, H. Lang, *Organometallics* **2013**, *32*, 5623–5625.
- [5] G. Roy, R. Gupta, S. Ranjan Sahoo, S. Saha, D. Asthana, P. Chandra Mondal, *Coord. Chem. Rev.* **2022**, *473*, 214816.
- [6] M. Kasper, K. Sattler, K. Siegmann, U. Matter, H. C. Siegmann, *J. Aerosol Sci.* **1999**, *30*, 217–225.
- [7] M. Gallei and J. Elbert in *Recent Advances in Immobilized Ferrocene-Containing Polymers*, (Eds.: J. G. Hardy, F. H. Schacher), The Royal Society of Chemistry, **2015**, pp. 120–148.
- [8] B. Fabre, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 1509–1518.
- [9] M. Gallei, C. Rüttiger, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 10006–10021.
- [10] A. S. Abd-El-Aziz, E. A. Strohm, *Polymer* **2012**, *53*, 4879–4921.
- [11] A. S. Abd-El-Aziz, C. Agatemor, N. Etkin, *Macromol. Rapid Commun.* **2014**, *35*, 513–559.
- [12] D. A. Foucher, B. Z. Tang, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *114*, 6246–6248.
- [13] J. Elbert, M. Gallei, C. Rüttiger, A. Brunsen, H. Didzoleit, B. Stühn, M. Rehahn, *Organometallics* **2013**, *32*, 5873–5878.
- [14] R. D. A. Hudson, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *637*–639, 47–69.

- [15] R. Sun, L. Wang, H. Yu, Z.-U. Abidin, Y. Chen, J. Huang, R. Tong, *Organometallics* **2014**, *33*, 4560–4573.
- [16] P. Rohland, E. Schröter, O. Nolte, G. R. Newkome, M. D. Hager, U. S. Schubert, *Progr. Polym. Sci.* **2022**, *125*, 101474.
- [17] S. M. Beladi-Mousavi, S. Sadaf, A. K. Hennecke, J. Klein, A. M. Mahmood, C. Rüttiger, M. Gallei, F. Fu, E. Fouquet, J. Ruiz, D. Astruc, L. Walder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 13554–13558.
- [18] Z. Wei, D. Wang, Y. Liu, X. Guo, Y. Zhu, Z. Meng, Z.-Q. Yu, W.-Y. Wong, *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8*, 10774–10780.
- [19] D. P. Puzzo, A. C. Arsenault, I. Manners, G. A. Ozin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 943–947.
- [20] A. C. Arsenault, H. Miguez, V. Kitaev, G. A. Ozin, I. Manners, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 503–507.
- [21] T. Winter, X. Su, T. A. Hatton, M. Gallei, *Macromol. Rapid Commun.* **2018**, *39*, e1800428.
- [22] D. Scheid, C. Lederle, S. Vowinkel, C. G. Schäfer, B. Stühn, M. Gallei, *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 2583.
- [23] S. Schöttner, R. Hossain, C. Rüttiger, M. Gallei, *Polymers* **2017**, *9*, 491.
- [24] J. Elbert, F. Krohm, C. Rüttiger, S. Kienle, H. Didzoleit, B. N. Balzer, T. Hugel, B. Stühn, M. Gallei, A. Brunsen, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 1493–1493.
- [25] R. H. Staff, M. Gallei, M. Mazurkowski, M. Rehahn, R. Berger, K. Landfester, D. Crespy, *ACS Nano* **2012**, *6*, 9042–9049.
- [26] X. Liu, A. Rapakousiou, C. Deraedt, R. Ciganda, Y. Wang, J. Ruiz, H. Gu, D. Astruc, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 11374–11385.
- [27] F. Liu, T. Abdiryim, X. Liu, *Polymer* **2024**, *305*, 127170.
- [28] J. P. Hurvois, C. Moinet, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 1829–1839.
- [29] E. V. Leonova, N. S. Kochetkova, *Rus. Chem. Rev.* **1973**, *42*, 278–292.
- [30] F. Fu, R. Ciganda, Q. Wang, A. Tabey, C. Wang, A. Escobar, A. M. Martinez-Villacorta, R. Hernández, S. Moya, E. Fouquet, J. Ruiz, D. Astruc, *ACS Catalysis* **2018**, *8*, 8100–8106.
- [31] M. V. Kharlamova, C. Kramberger, *Nanomater.* **2021**, *11*, 2984.
- [32] B. Wang, Y. Zhuang, X. Luo, S. Xu, X. Zhou, *Macromolecules* **2003**, *36*, 9684–9686.
- [33] R. S. Stojanovic, A. M. Bond, *Anal. Chem.* **2002**, *65*, 56–64.
- [34] L. Zhao, X. Liu, L. Zhang, G. Qiu, D. Astruc, H. Gu, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *337*, 34–79.
- [35] H. Gu, R. Ciganda, P. Castel, S. Moya, R. Hernandez, J. Ruiz, D. Astruc, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 2204–2208.
- [36] A. Feuerstein, B. Bossmann, T. Rittner, R. Leiner, O. Janka, M. Gallei, A. Schäfer, *ACS Macro Lett.* **2023**, *12*, 1019–1024.
- [37] H. Li, P. Yang, J. Hwang, P. Pageni, A. W. Decho, C. Tang, *Biomater. Transl.* **2022**, *3*, 162–171.
- [38] J. Hwang, Y. Cha, L. Ramos, T. Zhu, L. Buzoglu Kurnaz, C. Tang, *Chem. Mater.* **2022**, *34*, 5663–5672.
- [39] D. Astruc, F. Lu, J. R. Aranzas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7852–7872.
- [40] J. E. Sheats, M. D. Rausch, *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 3245–3249.
- [41] S. Vanicek, H. Kopacka, K. Wurst, T. Müller, H. Schottenberger, B. Bildstein, *Organometallics* **2014**, *33*, 1152–1156.
- [42] Y. Wang, A. Rapakousiou, C. Latouche, J. C. Daran, A. Singh, I. Ledoux-Rak, J. Ruiz, J. Y. Saillard, D. Astruc, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 5862–5864.
- [43] A. Seubert, J. S. Tripp, R. Aeschlimann, O. Michael, *Verfahren zur Erzeugung einer hydrophilen Oberfläche auf PS/DVB Copolymerpartikeln. EP3953034 A1* **2020**.
- [44] D. Schmitt, O. Janka, R. Leiner, G. Kickelbick, M. Gallei, *Mater. Adv.* **2024**, *5*, 3037–3050.
- [45] D. Schmitt, A. Schiesser, M. Gallei, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2024**, *6*, 2993–3002.
- [46] A. Y. Fadeev, T. J. McCarthy, *Langmuir* **2000**, *16*, 7268–7274.
- [47] S. Gauthier, J. P. Aimé, T. Bouhacina, A. J. Attias, B. Desbat, *Langmuir* **1996**, *12*, 5126–5137.
- [48] T. Gutmann, B. Kumari, L. Zhao, H. Breitzke, S. Schoettner, C. Ruettiger, M. Gallei, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 3896–3903.
- [49] R. M. Pasternack, S. Rivillon Amy, Y. J. Chabal, *Langmuir* **2008**, *24*, 12963–12971.
- [50] N. Rozlosnik, M. C. Gerstenberg, N. B. Larsen, *Langmuir* **2003**, *19*, 1182–1188.
- [51] E. T. Vandenberg, L. Bertilsson, B. Liedberg, K. Uvdal, R. Erlandsson, H. Elwing, I. Lundström, *J. Coll. Interf. Sci.* **1991**, *147*, 103–118.
- [52] K. Wen, R. Mao, H. Cohen, J. Sagiv, A. Gibaud, A. Desert, B. M. Ocko, *ACS Nano* **2008**, *2*, 579–599.
- [53] D. K. Bhowmick, S. Linden, A. Devaux, L. De Cola, H. Zacharias, *Small* **2012**, *8*, 592–601, 619.
- [54] M. Briesenick, M. Gallei, G. Kickelbick, *Macromolecules* **2022**, *55*, 4675–4691.
- [55] G. Mera, M. Gallei, S. Bernard, E. Ionescu, *Nanomaterials* **2015**, *5*, 468–540.
- [56] M. Natali, J. M. Kenny, L. Torre, *Progr. Mater. Sci.* **2016**, *84*, 192–275.
- [57] L. Xu, L. Liang, C. Chen, Z.-H. Chen, Z.-B. Lv, M.-L. Fu, B. Yuan, *J. Environ. Chem. Eng.* **2023**, *11*, 111605.
- [58] N. Zhang, Z. Xu, W. Deng, X. Wang, *Electrochem. Energy Rev.* **2022**, *5*.
- [59] I. Luisetto, F. Pepe, E. Bemporad, *J. Nanopart. Res.* **2008**, *10*, 59–67.
- [60] S. Iravani, R. S. Varma, *Green Chem.* **2020**, *22*, 2643–2661.
- [61] M. Li, S. A. Odom, A. R. Pancoast, L. A. Robertson, T. P. Vaid, G. Agarwal, H. A. Doan, Y. L. Wang, T. M. Suduwella, S. R. Bheemireddy, R. H. Ewoldt, R. S. Assary, L. Zhang, M. S. Sigman, S. D. Minteer, *ACS Energy Lett.* **2021**, *6*, 3932–3943.

Manuscript received: June 18, 2024
Accepted manuscript online: July 29, 2024
Version of record online: September 19, 2024

4.4 Polyelektrolyt-Metallopolymer-Partikel für die effiziente Bindung und Freisetzung von PFAS

This work was submitted to *Desalination*.

Polyelectrolyte Metallopolymer Particles for Efficient PFAS Capture and Release

T. Rittner, K. Staudt, B. Boßmann, R. Kautenburger, J. G. A. Ruthes, C. W.M. Kay, V. Presser, H. P. Beck, and M. Gallei, *Desalination*, 2025, **613**, 119018, doi: 10.1016/j.desal.2025.119018

The Supporting Information is available at: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2025.119018>

Recited for non-commercial use by the author.

The first author's contribution to this work is 40%.

Author contributions

Till Rittner:	Concept development, Synthesis, Characterisation, Manuscript development
Kevin Staudt:	Concept development, Method development, Analysis (LCMS measurements), Manuscript revision
Blandine Boßmann:	Method development, Analysis (IC-measurements)
Ralf Kautenburger:	Manuscript revision
Jean G. A. Ruthes:	Analysis (BET measurements), Manuscript revision
Christopher W. M. Kay:	Manuscript revision
Volker Presser:	Manuscript revision
Horst P. Beck:	Concept development, Manuscript revision
Markus Gallei:	Concept development, Manuscript development, Manuscript revision, Funding, and Supervision

Eine der größten Herausforderungen bei der Entwicklung neuer Adsorbermaterialien für Technologien zur Entfernung von PFAS besteht darin, eine hohe Adsorptionskapazität mit hervorragenden Regenerationseigenschaften zu kombinieren. In den letzten Jahren haben Materialien auf der Basis von Metallpolymeren ein vielversprechendes Potential für beide Aspekte gezeigt.

In dieser Arbeit werden zwei verschiedene Möglichkeiten vorgestellt, kommerzielle organische Mikropartikel mit geladenen funktionellen Einheiten (Cobaltocenium) zu funktionalisieren, entweder in einer Eintopfreaktion durch Siloxankondensation oder durch eine einfache Ringöffnungsreaktion von Epoxiden. Die erhaltenen neuen Adsorbermaterialien wurden mittels ATR-IR, TGA, SEM, Stickstoffsorptionsanalyse, EDS und ICPMS charakterisiert. Um das Adsorptions- und Regenerationsvermögen der Materialien für PFAS zu untersuchen, wurde die Adsorption im Gleichgewicht und bei niedrigen Konzentrationen ($20 \mu\text{g L}^{-1}$) mit LC-MS untersucht. Beide Materialien zeigten eine Adsorption von bis zu 97 % für PFOA und PFOS. Darüber hinaus wurde eine Erhöhung der Adsorption in einer ionischen Matrix aus handelsüblichem Trinkwasser und eine Präferenz des Adsorbens bei unterschiedlichen pH-Werten nachgewiesen. Die Analyse des Einflusses der Konzentration zeigt eine mehrstufige Adsorption, die am besten durch einen BRUNAUER-EMMETT-TELLER- (BET) Mechanismus beschrieben werden kann.

Unter Verwendung eines einfachen Säulenaufbaus wurde die Gesamtkapazität für PFOA analysiert, die sich nach der Funktionalisierung um den Faktor 4 bis 5 erhöhte und zu einer Adsorption von 215 mg g^{-1} bzw. 296 mg g^{-1} PFOA führte. Die säulenbasierten Adsorptionstests zeigten zudem vielversprechende Ergebnisse bei niedrigen ($20 \mu\text{g L}^{-1}$) und mittleren ($2,25 \text{ mg L}^{-1}$) PFAS-Gesamtkonzentrationen. Zuletzt zeigten Studien zur Wiederverwendbarkeit und Regeneration eine ausgezeichnete Leistung über mehrere Cyclen und eine PFAS-Elution von bis zu $88 \pm 4 \%$ unter der Verwendung von ionischem Methanol.

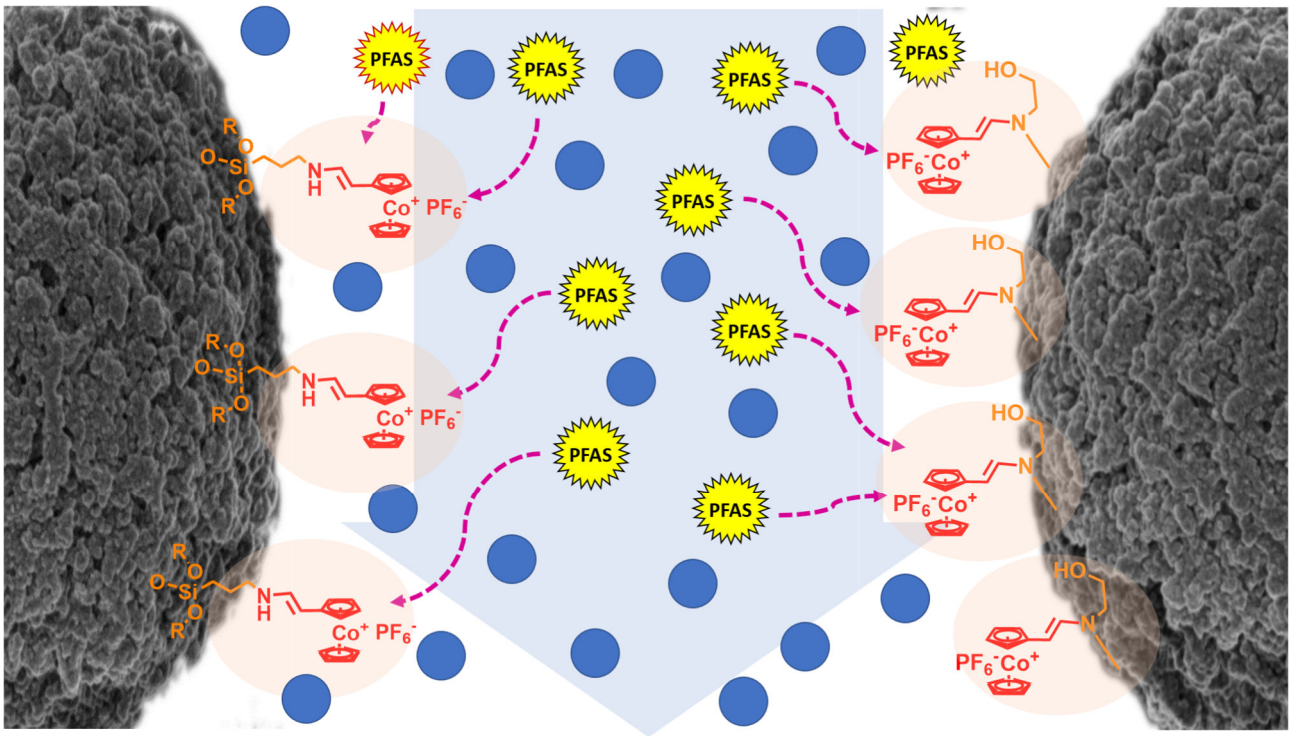


Abbildung 22: Übersichtsgrafik (TOC) der Publikation in Desalination.



Contents lists available at ScienceDirect

Desalination

journal homepage: www.elsevier.com/locate/desal


Polyelectrolyte metallopolymer particles for efficient PFAS capture and release[☆]

Till Rittner^{a,1}, Kevin Staudt^{b,1}, Blandine Boßmann^a, Ralf Kautenburger^c,
Jean G.A. Ruthes^{d,e}, Christopher W.M. Kay^{b,f}, Volker Presser^{d,e,g}, Horst P. Beck^h,
Markus Gallei^{a,g,*}

^a Polymer Chemistry, Saarland University, Campus C4 2, 66123 Saarbrücken, Germany

^b Physical Chemistry and Chemistry Education, Saarland University, Campus B2 2, 66123 Saarbrücken, Germany

^c Inorganic Solid-State Chemistry, Elemental Analysis Group, Saarland University, Campus C4 1, 66123 Saarbrücken, Germany

^d INM-Leibniz Institute for New Materials, Campus D2 2, 66123 Saarbrücken, Germany

^e Department of Materials Science and Engineering, Saarland University, Campus D2 2, 66123 Saarbrücken, Germany

^f London Centre for Nanotechnology, University College London, 17-19 Gordon Street, London WC1H 0AH, United Kingdom

^g saarene, Saarland Center for Energy Materials and Sustainability, Campus C4 2, 66123 Saarbrücken, Germany

^h Inorganic and Analytical Chemistry, Campus Dudweiler Beethovenstrasse Zeile 4, Saarland University, 66125 Saarbrücken, Germany

HIGHLIGHTS

- Two efficient approaches for the preparation of porous organic microparticles with cobaltocenium-based functionalities
- Reversible adsorption of PFOA and PFOS of up to 97 % for PFOA and PFOS at low concentrations of 20 µg L⁻¹
- Elucidating the mechanism for PFOA adsorption and confirmation of a BET mechanism

ARTICLE INFO

Keywords:

PFAS
Metallopolymer
Polyelectrolytes
Porous materials
Separation technologies

ABSTRACT

In technologies for PFAS removal, one of the biggest challenges is combining high adsorption capacity with excellent regeneration capabilities. In recent years, metallopolymer-based materials have shown promising potential in both aspects. In this work, we present two convenient ways to functionalize organic microparticles with charged, functional moieties (cobaltocenium), either through a one-pot reaction via siloxane-condensation or by straightforward ring-opening reaction of epoxides. After characterization of the novel adsorbent materials by state-of-the-art analytics to verify the successful functionalization, their performance for PFAS adsorption and regeneration was investigated. To gain insight into the adsorption mechanism, experiments were first conducted at low concentrations (20 µg L⁻¹) and in equilibrium, showing adsorption for both materials of up to 97 % for PFOA and PFOS. Furthermore, an increase in adsorption within an ionic matrix of commercial drinking water and an adsorbent preference at different pH values was demonstrated. Analysis of the influence of the concentration indicates multilayer adsorption beyond simple ion-pairing, best described by a Brunauer-Emmett-Teller mechanism. Moreover, utilizing a straightforward column setup, the total PFOA capacity is analyzed, revealing a 4–5-fold increase upon functionalization, leading to 215 mg g⁻¹ and 296 mg g⁻¹ PFOA adsorption. Overall, column-based adsorption experiments showed promising results at low (20 µg L⁻¹) and medium (2.25 mg L⁻¹) PFAS concentrations. Finally, reusability and regeneration studies further revealed an excellent desorption performance upon multiple cycles and PFAS elution of up to 88 ± 4 %.

[☆] This article is part of a special issue entitled: 'Desalination technology' published in Desalination.

^{*} Corresponding author at: Polymer Chemistry, Saarland University, Campus C4 2, 66123 Saarbrücken, Germany.

E-mail address: markus.gallei@uni-saarland.de (M. Gallei).

¹ Till Rittner and Kevin Staudt are co-first authors contributing equally to this work.

<https://doi.org/10.1016/j.desal.2025.119018>

Received 8 March 2025; Received in revised form 24 April 2025; Accepted 13 May 2025

Available online 16 May 2025

0011-9164/© 2025 The Author(s). Published by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

The presence of poly- and perfluorinated substances (PFAS) in water sources is a topic of growing scientific interest. Initially utilized for their omniphobic properties, these compounds are employed in a plethora of industrial and consumer products, including packaging, electronics, lubricants, firefighting foams, cosmetics, and water-repellent sportswear [1]. These materials chemically contain highly stable C—F bonds, which is the molecular prerequisite for their desired interesting properties. This high C—F-bond stability represents one of the greatest challenges, as the absence of perfluorinated substances produced in nature results in the inability of biological organisms to degrade them [2].

Consequently, PFAS accumulates in the environment from waste or industrial runoff and can now be found in every location on Earth [3]. One significant distribution pathway is via freshwater and irrigation technologies [4], which results in contamination of drinking water and human exposure to PFAS. As evidenced by recent literature, PFAS can accumulate in the human bloodstream and cause significant health and fertility issues [5,6]. However, due to the ubiquitous aqueous availability of these compounds in concentrations ranging from single to several hundred nanograms per liter, removal and destruction are challenging [7].

Generally, degradation of the pollutants requires energy or chemical inputs. Preconcentration has to be performed first [7,8]. As is customary in water purification, the initial stage involves the utilization of activated carbon or silicate-based materials [9,10]. Despite the high surface area of these materials, the lack of regeneration opportunities results in a significant waste of adsorption materials, which are not capable of releasing PFAS. Other carbon-based materials, including carbon nanotubes and molecularly imprinted polymers, have been investigated for PFAS sorption and regeneration capabilities [11–13]. These systems, which were focused on weak alternating effects, were superseded by more targeted methodologies. Studies documented in literature predominantly focused on the two principal components of the vast array of PFAS, namely perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctanesulfonic acid (PFOS) [14–16], as these compounds possess the typical chemical structure of the majority of perfluorinated degradation products.

In recent years, in order to develop feasible adsorption materials, there has been an emphasis on the interaction of adsorption with perfluorocarboxylic acid. A significant proportion of this research is dedicated to the selective fluorine-fluorine interaction, which is typically relatively weak but possesses a distinctive nature compared to other impurities [17]. As a result, numerous membrane and other materials have been developed [18]. In addition to this relatively weak F—F interaction, a somewhat stronger aromatic interaction is also known [19]; however, this feature receives less attention due to its non-selectivity. In direct contrast, the ionic interaction is of particular interest [20,21]. Given that a significant proportion of the compounds to be removed possess ionic characteristics, the strong Coulombic interaction enables the effective capture of PFAS [22], and ion exchange resins or gels are particularly well-suited for this purpose [23,24]. However, the disadvantages are the high cost and poor regeneration of these materials [25,26]. Another emerging class of inorganic adsorbents are metal-organic frameworks (MOFs) and MXenes, which excel due to nanostructured surfaces or layered structures [27,28].

Recently, new materials based on metallocenes were introduced, which show some significant advantages [29]. The molecular motifs, which combine an organic, aromatic backbone with a metallic, inorganic core, offer a distinctive electronic configuration that facilitates the chemical or electrical switching of the metallo-component, resulting in a change of the charged state [30]. In the literature, a huge variety of applications is known for polymers and surfaces featuring metallocenes [31–39].

In a PFAS adsorption study, the metallocene polymer-based materials demonstrated a high affinity and effective desorption following

electrical switching [29]. Materials based on cobaltocenium were particularly amenable to this purpose. Cobaltocenium, naturally existing as an aromatic cation, exhibits a very strong interaction with PFAS [29]. However, to date, immobilization, such as covalent bonding of the metallocene material onto a functional substrate, was difficult to achieve, especially for the unreactive cobaltocenium.

One step towards addressing this issue is our recent approach to attach cobaltocenium via catalyst-free hydroamination of ethynyl cobaltocenium onto an amine-containing block copolymer. By this, highly defined block copolymers with tailorable cobaltocenium content were prepared, showing self-assembly and electric addressability [40]. Based on these polymers, our group was recently able to develop a membrane with a high PFAS retention at low pressures, proving the viability of cobaltocenium-based materials for adsorption [41]. However, for this system, reusability was limited due to swelling upon interactions with different solvents, which is required for regeneration of the membrane, limiting real-life applicability. Furthermore, the adsorption process itself and the underlying interactions of the adsorption mechanism were yet to be determined.

The present study aims to gain further insight into the interaction and adsorption mechanism between cobaltocenium and PFAS. Furthermore, to emphasize reusability and regeneration, we focus on a less solvent-dependent particle-based system by functionalizing commercially available polystyrene-divinylbenzene (PSDVB) particles with cobaltocenium moieties.

The objective is to investigate the amount of cobaltocenium introduced, the type of functionalization employed, and its effect on the PFAS adsorption process. Two functionalization strategies are proposed for investigation, utilizing either siloxane-condensation reactions or epoxide ring-opening strategies at the surface of the particles. Moreover, the interaction between the synthesized materials and the two prominent representatives, PFOA and PFOS, was investigated to gain insights into the performance and capability of PFAS removal and regeneration over a range of experimental conditions comprising the water matrix, pH value, and different perfluorinated compound concentrations. By analyzing the adsorption at equilibrium, the adsorption mechanism will be determined for the first time. Finally, a flow-based setup was developed to increase the capacity and regeneration of the adsorbed PFAS from the substrate. The insights presented here pave the way for a new class of metallocene-based PFAS adsorbents with excellent adsorption and regeneration capabilities.

2. Materials and methods

2.1. Materials

All solvents and reagents were purchased from Alfa Aesar, Sigma-Aldrich, Fisher Scientific, ABCR and used as received unless otherwise stated. Ethynyl cobaltocenium was synthesized according to a literature procedure [42]. PSDVB particles were generously provided by Metrohm. Water, acetonitrile, methanol (HPLC grade), and ammonium hydroxide were obtained from VWR. Perfluorooctanoic acid (PFOA), perfluorooctanesulfonic acid (PFOS), acetic acid, and sodium hydroxide were obtained from Sigma Aldrich. $^{13}\text{C}_8$ -Perfluorooctanoic acid (^{13}C -PFOA) ($50\text{ }\mu\text{g mL}^{-1}$ in methanol) and $^{13}\text{C}_8$ -perfluorooctanesulfonic acid (^{13}C -PFOS) ($50\text{ }\mu\text{g mL}^{-1}$ in methanol) were obtained from Wellington Laboratories and distributed by Campro Scientific.

2.2. Instrumentation

2.2.1. Particle analysis

Infrared (IR) spectra were recorded on a BRUKER ALPHA II FT-IR spectroscopy setup in attenuated total reflection mode (ATR) with spectrum output in transmittance. All spectra were processed with OPUS 8.5 (SP1) software (baseline correction) and Origin2020b (normalized).

Thermogravimetric analysis (TGA) was performed using a Netzsch

TG 209 F1 Libra with a heating rate of 10 K min^{-1} , nitrogen as protective gas, and synthetic air as a purge gas with a flow rate of 20 mL min^{-1} . For evaluation, Netzsch Proteus Thermal Analysis software 8.0.1 was used.

Scanning electron microscopy (SEM) was performed on a Zeiss Sigma VP device (GeminiSEM 500) using the SmartSEM Version 6.07 software. The samples were mounted on an aluminum stud with adhesive carbon tape and sputter-coated with approximately 6 nm platinum using an Automatic Turbo Coater PLASMATOOL 125 SIN 2020_131 from Ingenieurbüro Peter Liebscher.

For ICP-MS measurements, inductively coupled plasma triple quadrupole mass spectrometry (Agilent 8900 ICP-QQQ, Santa Clara, USA) was used. For sample preparation, 10 mg of particles were reacted with aqua regia for 24 h at $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. The solutions were quantitatively transferred in 50 mL polypropylene (PP) volumetric flasks (BRAND GmbH & Co. KG). Ultrapure water ($0.055\text{ }\mu\text{S cm}^{-1}$) from a PURELAB® Chorus 1 ultrapure water filtration unit (Elga LabWater) was used to prepare all solutions. From each of these solutions, 50 μL were taken and prepared as 10 mL measurement solutions (dilution factor: 200). A solution containing 10 mg L^{-1} each of Sc (1 g L^{-1} in 5 % HNO_3 , Alfa®), Y (1 g L^{-1} in 2–3 % HNO_3 , Merck Certipur®) and Ho (1 g L^{-1} in 2–3 % HNO_3 , Merck Certipur®) in ultrapure water was prepared as an internal standard solution for all ICP-MS measurements. HNO_3 (69 %, ROTIPURAN® Supra, Carl Roth) was used to acidify the measurement solutions. Argon 5.0 (Ar $\geq 99.999\text{ mol\%}$, ALPHAGAZ™ 1 Argon, Air Liquide) was used as plasma gas for ICP-MS measurements. An external calibration was prepared using Co (1 g L^{-1} in 0.005 M HNO_3 , Fluka) ICP-MS standard solutions for quantification.

Nitrogen sorption analysis was carried out with utmost thoroughness using an Autosorb IQ system (Anton Paar) at $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$. Before each measurement, the samples were outgassed for 5 h at $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ under a vacuum, ensuring the removal of any residual gases. The Brunauer-Emmett-Teller (BET) theory was applied to determine the cumulative specific surface area.

2.2.2. PFAS analysis

Ion chromatography (IC) was performed on a Metrohm Compact IC Flex equipped with an 800 Dosino and 858 Professional Sample Processor. For PFOA analysis, the Metrohm Application 8.000.9053EN for “Trace-level detection of perfluorinated compounds in water by suppressed ion chromatography with inline suppression” was used with slight variations. In more detail, separation was achieved by isocratic elution on a reversed-phase column thermostated at $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ using an aqueous mobile phase containing boric acid and acetonitrile. For the column, a NUCLEODUR 100-5 C18 ec, $5\text{ }\mu\text{m}$, $125 \times 4.6\text{ mm}$ from Macherey-Nagel was used. For the eluent, 20 mmol L^{-1} boronic acid and 4 mmol L^{-1} NaOH (pH-adjusted to 8) in 35 % acetonitrile were used. The flow rate was set to 1 mL min^{-1} with an injection volume of 200 μL . Boronic acid and sodium hydroxide EMSURE from Merck and perfluorooctanoic acid (PFOA) (96 %) from Thermo Scientific were used.

For LC-MS measurements, samples were first prepared by solid phase extraction (SPE) using BEKOLUT PFAS WAX cartridges (6 mL, 150 mg) (CS Chromatography Service GmbH). SPE chambers were obtained from Macherey-Nagel and Varian. The Engineering Workshop of Saarland University constructed the custom-made evaporation chamber. Chromatographic separation was achieved by a Shimadzu LC20-AD-XR-system containing a degasser (DGU-20A3), 3 HPLC pumps (2 pre-column (LC20AD-XR), 1 post-column (LC40D-XR)), autosampler (SIL-20AC-XR) and a column oven (CTO-20AC). In all experiments, a Multospher 120 RP18-AQ-3 μ was used for chemical separation (CS Chromatographie Service GmbH). The HPLC was coupled with a solarix 7T FT-ICR-mass spectrometer (Bruker Daltonics GmbH & Co. KG) with ftms control 2.3.0 and Compass HyStar 5.1.8.1 software for data acquisition and Compass Data Analysis 6.0 for Data processing.

2.3. PSDVB particle modifications

2.3.1. Siloxane-based particles (PSDVB@APTES-Co)

The synthesis was accomplished according to the literature [42]. In brief, in a three-neck flask with a KPG stirrer, reflux condenser, and rubber septum, ethynyl cobaltocenium hexafluorophosphate (6.0 g, 16.5 mmol, 1.0 eq) was dissolved in 750 mL dry acetonitrile (ACN). 3-aminopropyl ethyl siloxane (APTES) (3.7 g, 16.5 mmol, 1.0 eq) was added, and the reaction was stirred at $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 24 h. After 30 min, a deep red color was noticeable. Next, the hydroxy-functionalized PSDVB (6.0 g) particles were added, and the reaction was stirred for 72 h at $80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Particle samples (2 mL of solution) were taken periodically for kinetic analysis. The functionalized particles were filtered using a $1.6\text{ }\mu\text{m}$ glass microfilter and washed via several intervals of centrifugation and redispersion in excess of ACN, acetone, and tetrahydrofuran (THF). After drying in a vacuum at $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ overnight, 6.8 g of final particles (PSDVB@APTES-Co) were obtained.

2.3.2. Epoxy-based particles (PSDV@epoxy-Co)

In a three-neck flask with a KPG stirrer, PSDVB particles (12.0 g) and 700 mL dichloromethane (DCM) were added and cooled to $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ by using an ice bath. *Meta*-chloro perbenzoic acid (mCPBA) (12.4 g, 50 mmol, 70 mass%) was added carefully. The reaction was slowly adjusted to room temperature and stirred for 4 d. The particles were removed from the reaction solution via centrifugation, followed by purification via redispersion and centrifugation utilizing excess DCM, THF, and acetone. Finally, epoxidized particles were obtained after drying in a vacuum at $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ overnight. In the next step, the epoxidized particles (5.0 g) were added to a three-neck flask with a KPG stirrer and reflux condenser. Ethanolamine (200 mL) and toluene (400 mL) were added. The reaction was stirred at reflux for 48 h, and the resulting particles were removed by centrifugation. The crude particles were purified, as noted before, by utilizing an excess ($\sim 500\text{ mL}$) of toluene, THF, and acetone. 5.07 g of aminated particles were obtained after drying in a vacuum at $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ overnight. For the final step, aminated particles (5.0 g) were added to a 500 mL three-neck flask with a KPG stirrer and reflux condenser. Dry ACN (250 mL) and ethynyl cobaltocenium hexafluorophosphate (2.5 g, 6.98 mmol) were added, and the reaction dispersion was stirred at $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 72 h. The particles were purified by filtration over a $2\text{ }\mu\text{m}$ glass filter and purified by washing with ACN and acetone. After drying in a vacuum at $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ overnight, 5.8 g of the final PSDVB@epoxy-Co was obtained.

2.4. PFAS adsorption and regeneration studies

2.4.1. PFAS detection via LC-MS

2.4.1.1. Adsorption tests. For adsorption measurement at equilibrium, 50 mL of water and ACN (95/5 by volume) per sample were filled in falcons (Sarstedt AG & Co. KG). $1\text{ }\mu\text{g}$ of either PFOS or PFOA were added to the sample, followed by 5 mg of adsorbent material. The resulting suspensions were treated with a thermo shaker (VORTEMP 1550, Nabet) for 24 h at room temperature, followed by centrifugation (Rotina 420, Hettich Zentrifugen) for 1.5 h at 4500 rpm. The clear supernatant was removed, leaving a 5 mL residue in the suspension. Furthermore, a reference sample was prepared and treated the same way without the addition of the adsorbent, allowing the determination of the sorption efficiency in comparison to the cobaltocenium-modified particle materials. The clear solutions were filled in new vials, adding $200\text{ ng }^{13}\text{C}$ -PFOS or ^{13}C -PFOA. For subsequent SPE, the WAX cartridges were activated by eluting 2 mL ammoniacal MeOH (0.1 vol%), followed by 2 mL MeOH and 2 mL water. The samples were loaded onto the cartridge with a flow rate of a maximum of 5 mL min^{-1} and washed with an additional 4 mL water. For elution, 4 mL MeOH and 4 mL ammoniacal MeOH were used. The fractions were collected in pre-weighed 20 mL vials and

evaporated under nitrogen flow at 40 °C to a volume between 250 and 500 µL. The mass of the vials determined the residual volume. The extract was transferred into an HPLC vial and adjusted to 500 µL with methanol, followed by 490 µL water and 10 µL of an L-arginine stock solution (10 µg mL⁻¹ in H₂O). Furthermore, a standard solution was prepared to determine the recovery rate.

2.4.1.2. Investigation of matrix influences. Matrix effects due to the presence of other ions were investigated by analyzing the adsorbent materials with the workflow described in section 1.0 in Milli-Q water/ACN (95/5 by volume) and Evian water (from a commercial 0.5 L polyethylene terephthalate bottle)/ACN (95/5 by volume) as a typical representative of drinking water.

2.4.1.3. Investigation of pH value and concentration effects. To explore the influence of pH on the adsorption efficiency, Milli-Q water/ACN (95/5 by volume) solutions at pH 2, 4, 6, 8, 10, 12, and 14 were prepared using sodium hydroxide and acetic acid for adjustment of the respective pH value. The provided concentrations of PFOS and PFOA and its internal standard were used for the concentration series (Table 1):

2.4.1.4. Flow experiments at low PFOS and PFOA concentrations. In this experiment, a column set-up (see Section 2.4.2.1) with 100 mg of adsorbent material was treated with 80 mL of a 20 µg L⁻¹ PFOS or PFOA solution, and an additional 20 mL was set aside as a reference sample (fraction 1). The eluate was collected in 10 mL portions, giving 8 samples (fractions 2–9). To analyze the regeneration of the adsorbent material, the loaded column was then eluted with 5 mL MeOH and 5 mL ammoniacal MeOH; fractions were collected and combined for subsequent analysis (fraction 10). To determine the respective PFOS or PFOA concentrations, an additional reference containing 2 µg of the analyte in 10 mL MeOH was prepared, matching the maximal possible PFOS or PFOA concentration per fraction (fractions 11, 12). For all fractions, 100 ng internal ¹³C standard was added after the column treatment. Fractions 1–10 were prepared by SPE (see Section 2.4.1.1) and evaporated with nitrogen at 40 °C. Fractions 11 and 12 were directly evaporated with nitrogen.

2.4.2. PFOA determination using ion chromatography (IC)

2.4.2.1. PFOA total capacity analysis. For total capacity analysis, 100 mg of subject particles were encased into an experimental column made of a HENKE-JECT syringe (3 mL, Luer, sterile) as the column casing and LABSOLUTE glas micro filters (1.6 µm) as the membrane material. A graphical demonstration of the setup used and the experimental column can be found in Supporting Information Fig. S1. For the IC measurement, a feed of 500 mg L⁻¹ PFOA in a mixture of 970 mL ultrapure water (18 MΩ cm) and 30 mL methanol (HPLC grade) was used. To verify the feed concentration without the experimental column attached, the first sample was taken after 5 min of flow equilibration (2 mL min⁻¹). Then, the column was connected, and samples were taken in intervals of 5 min into pre-weighted glass tubes. For each analysis, 15 samples were taken.

Table 1

PFOA and PFOS concentrations and their corresponding internal standards used for the concentration series.

C (PFOS; PFOA) (mg L ⁻¹)	C (¹³ C-PFOS; ¹³ C-PFOA) (mg L ⁻¹)
0.002	0.04
0.02	0.04
0.2	0.04
1	2
2	0.4
5	2
10	2
20	2

The column was then removed, and an additional feed sample was taken to verify the analyte concentration. The exact volume of the samples was determined by weight before being diluted for IC analysis. Here, 30 µL of sample solution was diluted in 10 mL of 970/30 H₂O/MeOH and measured by injection of 200 µL thereof. The resulting peak integrals were quantified against a linear standard curve. For calculation of the total PFOA capacity S_{PFOA} , the measured concentration of each sample $C_{PFOA, sample}$ was divided by the feed concentration directly before the measurement $C_{PFOA, feed, t=0}$ to get a percentage of adsorption in a set volume. The percentage was now multiplied by the volume V_{sample} and respective initial feed concentration $C_{PFOA, feed}$ (500 mg L⁻¹) to acquire the amount of PFOA adsorbed for each sample. The sum of all adsorbed PFOA was then divided by the initial particle amount (100 mg), for comparison of mg per mg $S_{PFOA, mg}$.

$$S_{PFOA} = \sum V_{sample} \cdot C_{PFOA, feed} \cdot \frac{C_{PFOA, sample}}{C_{PFOA, feed, t=0}} \quad (E1)$$

$$S_{PFOA, mg} = \frac{S_{PFOA}}{m_{particles}} \quad (E2)$$

2.4.2.2. PFOA column reusability tests. For the reusability tests, columns were prepared as described in Section 2.4.2.1, and a PFOA concentration of 2.25 mg L⁻¹ was used. After the initial setup equilibration time, a sample of the feed was first taken for every run. The column was attached, and the following four column samples were each collected after 2.5 min with a flow rate of 2 mL min⁻¹. After collecting the fourth sample, the column was detached and rinsed with 5 mL of air and 1 mL of pure water. The column was now connected to a syringe pump filled with either ammoniacal methanol (0.1 vol% of aqueous 35 % NH₃) or ionic methanol (1 mass% NaCl) and eluted with a rate of 1 mL min⁻¹. All samples were collected into preweighted IC sampling tubes, and the total volume was calculated by weight. After elution, the column was again rinsed with 5 mL of air, 1 mL of water, and 5 mL of air. During the elution process, the feed was constantly running into a waste container, so no build-up occurred. The next feed sample was taken, and the sampling process was repeated. The collected samples were homogenized and measured directly by IC with an injection volume of 10 µL. For analysis and presentation, the measured concentrations are converted to corresponding percentages of initial feed, as determined for each run.

3. Results and discussion

Metallopolymer-based particles were synthesized to assess the complex dynamics of PFAS adsorption onto the newly developed adsorbent materials. As model substances for the vast class of PFAS, PFOS and PFOA were selected, as they are the main pollutants and well-known to literature. The feasibility of PFOS or PFOA adsorption was then investigated under equilibrium and flow conditions. The structure of this study is presented in Fig. 1. For the synthesis, two different particle batches consisting of cobaltocenium moieties were prepared by either (i) a siloxane-based one-pot-synthesis, forming a multilayer siloxane network at the surface of the organic microparticles or by (ii) ring-opening reaction of epoxidized microparticles with amine-containing cobaltocenium derivatives. Both synthesis strategies were compared regarding their PFOS and PFOA adsorption, including the influences of the pH value, varying analyte concentrations, and the presence of matrix-ions in the surrounding environment. Finally, the total capacity, the elution of PFOA, and reusability were investigated.

3.1. Metallopolymer particle design

Crosslinked polystyrene-divinylbenzene (PSDVB) particles are a suitable porous substrate for the removal of perfluorinated pollutants, as they are used in a variety of surface- and interaction-based applications, including separation technologies. In brief, several structural factors,

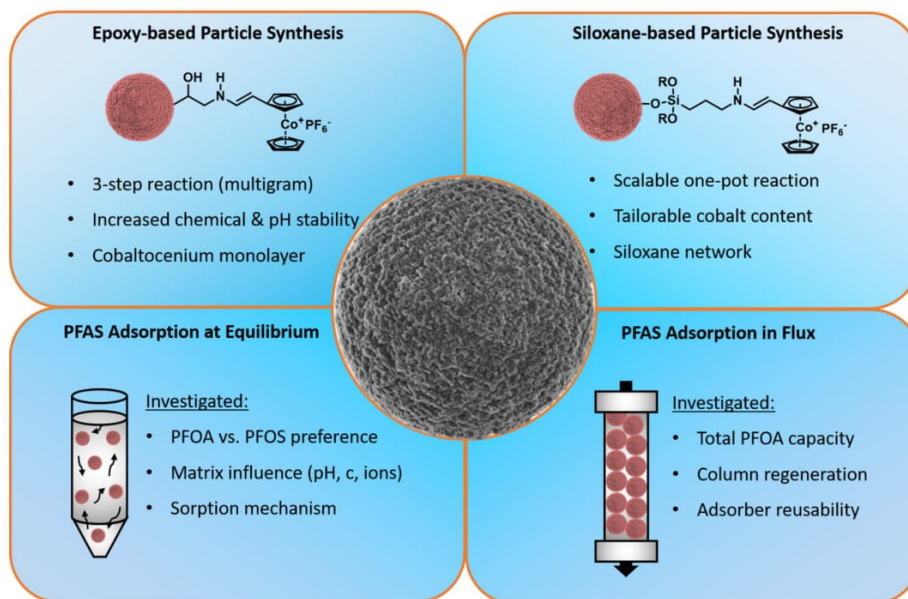


Fig. 1. Organisation and major outcomes of the present work.

such as (I) the size in the range of several μm , (II) the large surface area, and (III) the stability towards high pressures, are to be highlighted. The interfaces of such porous microparticles can be addressed chemically in a range of reactions. To demonstrate the viability of our approach, commercially available PSDVB particles were used as starting material for convenient functionalization strategies with cobaltocenium derivatives. The microparticles were either used directly or after the application of an epoxidization protocol. An overview of the used reactions is given in Fig. 2a + b. In the first attempt, oxidized precursor microparticles were used for cobaltocenium functionalization using a siloxane-based strategy [42].

3.1.1. Synthesis of siloxane-functionalized microparticles (PSDVB@APTES-Co)

Siloxane-functionalized stationary phases are widely used in a variety of analytical applications [43–45]. The ability to form a siloxane network on the interface is instrumental in trying to incorporate as much cobaltocenium as possible on the particle surface. In our preliminary work, we utilized the siloxane-based condensation of cobaltocenium-containing aminopropyl trimethoxy siloxane (CC-APTES) for particles' surface modification (Fig. 2a) [42]. We controlled the one-pot synthesis by adjusting the cobaltocenium content of the functionalized microparticle interface [42]. A summary is given to emphasize the simplicity of this procedure: The one-pot synthesis is performed by first synthesizing CC-APTES via a catalyst-free hydroamination reaction and later adding the particles for functionalization. Through this strategy, the surface properties could be tailored depending on the ratio of APTES to cobaltocenium or on the concentration of CC-APTES. After the reaction, the particles are separated from the reaction solution by either centrifugation or filtration and purified by a washing step. Thereby, we were able to obtain gram-scale batches of particles. The resulting particles were characterized by ATR-IR spectroscopy (ATR-IR), and the cobaltocenium content was verified by thermogravimetric analysis (TGA), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), and the structural integrity of the particles was validated by scanning electron microscopy (SEM). Within the present work, the siloxane-based approach for cobaltocenium-functionalized particles (PSDVB@APTES-Co) was prepared by utilizing

a 1:1 molar ratio of APTES to ethynyl cobaltocenium hexafluorophosphate. In this way, no free amine functionalities were present. Furthermore, a 1:1 mass ratio of particle precursor to ethynyl cobaltocenium was found to be optimal for rapid functionalization and was, therefore, used for this work. For a more detailed description, the reader is referred to the experimental Section 2.3.2.

3.1.2. Epoxide-functionalized microparticle modification with cobaltocenium (PSDVB@epoxy-Co)

Next, an epoxy route was established to introduce the cobaltocenium moiety by an alternative and novel modification approach. This involves three steps (Fig. 2b): First, the PSDVB particles were treated with *meta*-chloro perbenzoic acid (mCPBA) to convert the residual double bonds to epoxides. In the next step, the epoxides were converted based on the nucleophilic ring-opening reaction of the epoxides with different secondary amines. To elucidate the efficiency of microparticles post-modification by this approach, a variety of amines ranging from linear ethyl-, butyl-, and hexylamine to sterically more demanding *tert*-butyl-, cyclohexyl-, ethanolamine, and aniline were tested. CHN analysis of the corresponding particles showed that after workup, the highest nitrogen content of 1.13 mass% was found for ethanolamine (Supporting Information, Table S1). Therefore, ethanolamine was chosen for all reactions presented herein.

By introducing an additional OH-group, the hydrophilicity should also be increased compared to the other amine alternatives, which will be beneficial for water-based separation technologies, as shown later. After successful amine addition, cobaltocenium was introduced via a catalyst-free hydroamination reaction [40,41]. A graphical representation is presented in Fig. 2c, highlighting the formation of the deep red cobaltocenium complex on the particle surface. As mentioned before, an excess of ethynyl cobaltocenium was used to guarantee efficient and full amine conversion.

During the stepwise approach, each step of the synthesis was monitored by FTIR spectroscopy. The resulting spectra are shown in Fig. 3a. After the initial epoxidation with mCPBA (red), a distinct new signal can be found at 1250 cm^{-1} , which is attributed to the newly introduced epoxy group [46]. Due to the reaction with ethanolamine (blue), this sharp signal disappeared, and an efficient ring-opening reaction with the

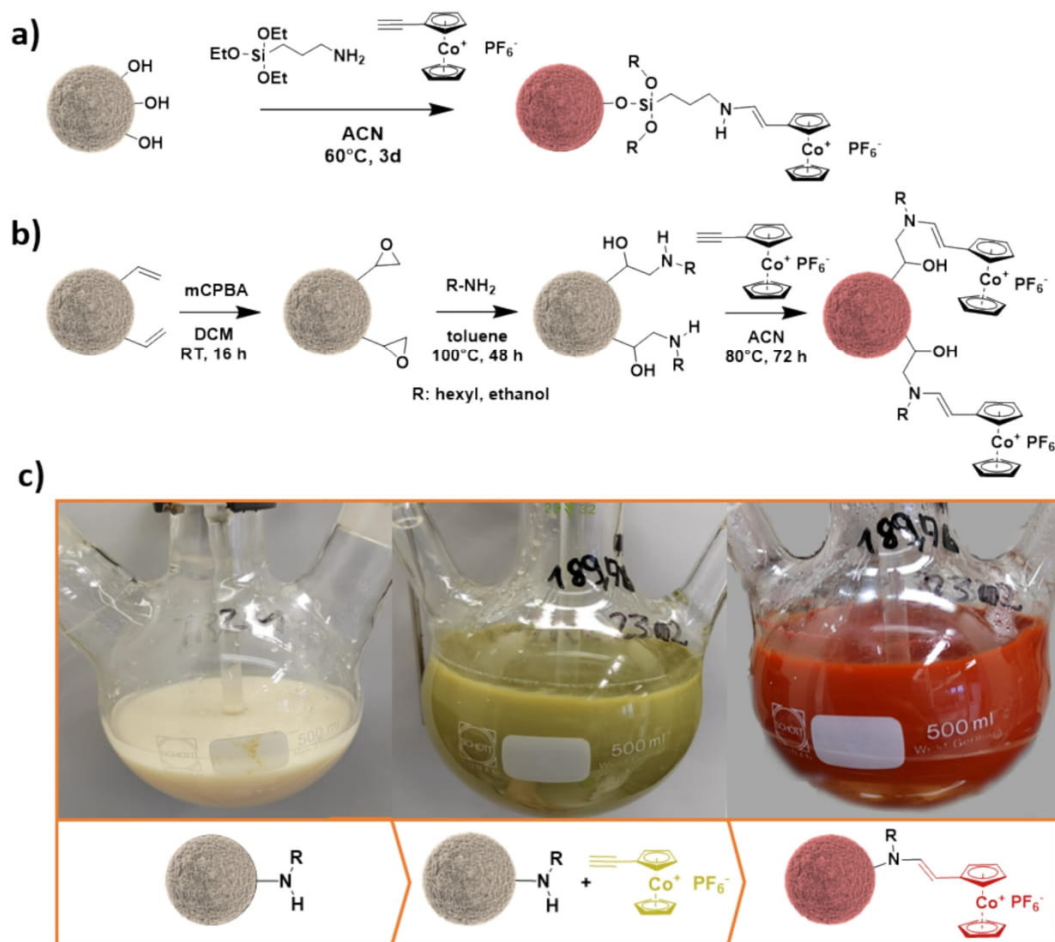


Fig. 2. Particle functionalization strategies for the introduction of cobaltocenium moieties to the microparticle surface; a) Siloxane-based approach in acetonitrile (ACN) according to the literature [42]; b) Epoxide-based approach by epoxidation in dichloromethane (DCM) using meta-chloro perbenzoic acid (mCPBA), amination in toluene, and cobaltocenium functionalization in ACN; c) Photographs of the different particle dispersion batches showing the color changes during cobaltocenium functionalization.

corresponding ethanolamine can be concluded. After the reaction of the aminated particles with ethynyl cobaltocenium hexafluorophosphate, the distinct PF_6^- signal at 840 cm^{-1} and the cobaltocenium signal at 557 cm^{-1} can be observed within the spectrum of the final product PSDVB@epoxy-Co (purple). For comparison, the spectrum of the particles synthesized by the above-described siloxane condensation strategy (golden) featured very similar resonances for the cobaltocenium and PF_6^- region. Still, it showed an additional broad resonance in the range of $1200\text{--}920\text{ cm}^{-1}$, traditionally found for siloxane functionalized materials [47].

Next, thermogravimetric analysis (TGA) was utilized to characterize the synthesized material regarding the metallocene content. By controlled heating of the metallocene-modified materials in a nitrogen atmosphere, a ceramic material can be obtained at higher temperatures [48–51]. Depending on the overall composition, the residual weight is an indicator for the introduced metal-containing moieties and other inorganic components, for example, silicon. By comparing the siloxane (gold) and epoxy-functionalized (purple) microparticles, a clear trend became visible (Fig. 3b). Here, the siloxane-based particles show a higher residual mass of 21 mass% compared to the 15 mass% of the epoxy-based ones. This was expected since residual silica is most likely present due to the introduction of the silane network [52–55]. Since the

cobaltocenium is covalently attached, a successful functionalization could be verified this way. Furthermore, in both cases, cobalt-containing ceramic material is proposed, contributing to the overall ceramic yield. This is especially the case for PSDVB@epoxy-Co, where no siloxane was used. However, due to the complexity of the ceramic material formed [42], no further quantification was possible. Instead, the high ceramic yield in both cases was used to qualitatively verify the introduction of cobaltocenium via the siloxane and epoxy approach.

We obtained scanning electron micrographs to further evaluate the integrity of the microparticle structure (Fig. 3c). In both cases, the desired porous structure could still be found after the applied functionalization strategies. Furthermore, no broken or damaged microparticles were found, indicating suitable reaction conditions for preserving the particles' porous structure. EDS was performed for both particles to verify that cobaltocenium was present (Supporting Information, Fig. S4a + b). In both cases, cobalt could be found. For the siloxane-functionalized microparticles with cobaltocenium, a higher cobalt content of $0.78 \pm 0.13\text{ mass\%}$ was determined, compared to the epoxy-functionalized ones with $0.27 \pm 0.15\text{ mass\%}$. These findings suggest a more efficient cobaltocenium modification using the described siloxane-functionalization protocol. However, since quantification is challenging with EDS, another analytical method for an adequate cobalt

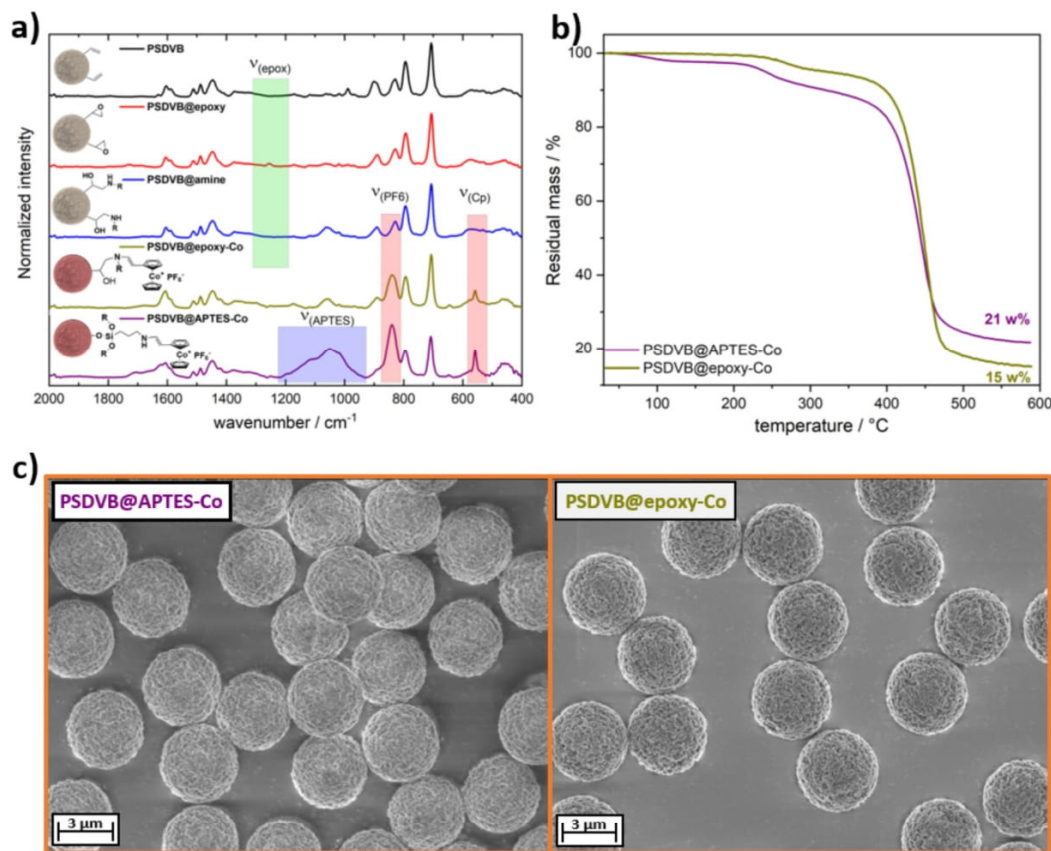


Fig. 3. Particle analysis; a) Comparison of infrared spectra of each step during epoxy-based functionalization, and PSDVB@APTES-Co in comparison; b) Thermogravimetric analysis of synthesized particles from 30 to 590 °C in a nitrogen atmosphere with a heating rate of 10 K min⁻¹; c) Scanning electron micrographs of PSDVB@APTES-Co and PSDVB@epoxy-Co.

determination had to be carried out. Therefore, inductively coupled plasma mass spectroscopy (ICP-MS) was used.

In Table 2, the resulting cobalt contents are compiled for comparison. As expected, no cobalt content was found for the pure PSDVB particles. On the other hand, with both methods, a significant difference could be found for the siloxane- and epoxy-functionalized particles after cobaltocenium immobilization. Due to the siloxane network, PSDVB@APTES-Co presented the highest cobalt content with 10.83 μg g⁻¹ in ICP-MS. For PSDVB@epoxy-Co, where only a monolayer of cobaltocenium was introduced, 5.11 μg g⁻¹ was found, which is about half as much as with the other method. This trend agrees with the previous EDS data and the underlying functionalization mechanisms. The quantitative results obtained by ICP-MS indicate that the overall molar amount of cobalt could be determined, which will play a crucial role in understanding the adsorption mechanism at a later point. Since the adsorption processes depend strongly on surface interaction, the

addressable surface was analyzed using nitrogen gas adsorption (Supporting Information, Fig. S2).

Compared to the starting materials, the surface area was reduced by siloxane-functionalization (PSDVB@APTES-Co). This is due to the formation of the siloxane network at the particles' surface, which is assumed to occupy and seal the cavities of the micropores first. In contrast to PSDVB@APTES-Co, a larger surface area was found for the PSDVB@epoxy-Co, which was only capable of forming a single surface layer upon functionalization. Furthermore, the grafting density ρ could be calculated from the surface area and the molar amount of introduced cobalt per gram particle (Table 2). Here, the siloxane network of PSDVB@APTES-Co presented a significantly higher grafting density of 2.14 μmol m⁻² compared to the monolayer functionalization of PSDVB@epoxy-Co with 0.39 μmol m⁻².

In summary, the successful microparticle modification with two different architectures was validated, and the prepared particles could be investigated in model PFAS adsorption studies, as described in the following sections.

Table 2

Summarized cobalt content measured by EDS or ICP-MS, and BET surface area.

Sample	Cobalt _(EDS) (mass%)	Cobalt _(ICP-MS) (mass%)	ρ_{Cobalt} (μmol mg ⁻¹)	BET-Surface (m ² g ⁻¹)	ρ_{Cobalt} (μmol m ⁻²)
PSDVB	nd	0.00	~0	369	~0
PSDVB@APTES-Co	0.78 ± 0.13	1.08 ± 0.01	0.18	84	2.14
PSDVB@epoxy-Co	0.27 ± 0.15	0.51 ± 0.01	0.09	233	0.39

the workflow is given in Fig. 4.

A distinct amount of particles (0.1 mg mL^{-1}) was introduced to a spiked solution (50 mL) with either PFOA or PFOS and incubated for 24 h at 25°C in a shaking device (600 RPM). After centrifugation and removal of the particles, the solution was spiked with the respective ^{13}C enriched standard for PFOS or PFOA quantification. The solution was purified and reduced by filtration over a SPE (WAX-phase), followed by elution with MeOH and ammoniacal MeOH. After evaporating, the sample solution was adjusted to a 50/50 MeOH/ H_2O mixture with a corresponding volume of 1 mL, which was used for analysis. For a more detailed description, the reader is guided towards the corresponding section in the material and methods part (see Section 2.4.1.1).

3.2.1. Quantifying the adsorption efficiency

The ratio of the standardized peak areas of the complex sample and the corresponding ^{13}C reference determined the sorption efficiency. As the values for the respective PFOS and PFOA adsorption were generally found to be very high (up to $>90\%$), so-called K_d -values, given by the quotient between mass concentrations in the sorbents and the solutions at equilibrium, were used for a better comparison of the acquired data. Such values are commonly used in sorption measurements to quantify the sorption efficiencies of clays [56]. The scale of sorption values is thereby expanded, and differences in otherwise very similar sorption efficiencies SE can then be shown more clearly. The sorption efficiency SE can be used to calculate the complex formation constant K_d :

$$SE = \frac{m_{GG}}{m_{\text{initial}}} \times 100\% \quad (1)$$

$$K_d = \frac{m_{\text{sorbed}} \times V_{\text{sample}}}{m_{GG} \times m_{\text{adsorbent}}} \quad (2)$$

where

m_{GG} mass in the liquid, m_{sorbed} mass on the solid phase, m_{initial} total mass before sorption, $m_{\text{adsorbent}}$ mass of the solid (particles), and V_{sample} volume of the liquid phase.

The results of the initial experiments are given in Fig. 5a. Here, both modified microparticle batches were compared regarding the sorptive character of PFOS and PFOA for a given spike amount. In both cases, high adsorption of both compounds could be found, and preferences could be shown depending on the material. In the case of PSDVB@APTES-Co, the sorption of PFOS was favored over PFOA. For PSDVB@epoxy-Co, higher overall adsorption and a reverse preference from PFOS to PFOA could be noticed. These results imply that the

functionalization strategy (siloxane or epoxide-based) affects the resulting sorption behavior more than expected.

3.2.2. Influence of the matrix and surrounding counter ions

Next, the influence of the matrix was analyzed since most realistic separation applications for PFAS removal occur in environments containing salts. To investigate the effect of different matrices on the adsorption behavior, PSDVB@APTES-Co and PSDVB@epoxy-Co microparticle batches were tested in Milli-Q water/ACN (95/5 by volume) and Evian (bottled) water/ACN (95/5 by volume; see Section 2.4.2.1). In our case, Evian water was used as a model matrix due to its strictly controlled pH and ion composition (Supporting Information, Table S2) and wide commercial availability. For detailed verification, the samples were tested as triplicates. The resulting adsorption and K_d -values were compiled in Fig. 5b. Based on our data, we concluded that the matrix has a distinctive effect on the PFOS and PFOA adsorption. For PSDVB@APTES-Co, an increased tendency towards adsorption of PFOS was found, indicating an interaction-based preference. Normally, one would expect a slight decrease in adsorption in the presence of an ionic matrix due to comitative interaction with other anions [57]. This way, the material preference between PFOA and PFOS in the presence of a matrix was influenced: For PSDVB@epoxy-Co, a preference inversion from a higher tendency to adsorb PFOA in pure water to a preference for PFOS in an ionic matrix was found. Here, chloride can especially influence the adsorption of PFOA for common PFAS adsorbents [25,57]. On the other hand, it was reported that divalent cations can increase the hydrophobicity of the perfluorinated compounds to a certain degree, which is beneficial for the hydrophobic cobaltocenium hexafluorophosphate (PF_6) surface [58,59]. In our specific case, ion exchange of PF_6 to other hydrophilic anions like chloride or hydroxide is difficult to achieve. It is, if necessary, generally done before forming the ion exchange material [60–62]. Incorporating perfluorinated compounds into the matrix leverages their beneficial cationic effects and enhanced hydrophobic affinity, while any adverse competitive interactions remain negligible. This increased hydrophobicity, together with the presence of additional cations, may also promote the stabilization of multilayer BET-type adsorption, ultimately resulting in enhanced overall adsorption.

The introduction of an ionic matrix positively influenced the sorption capacity, further highlighting the oleophobic behavior of PFAS in the presence of various inorganic ions. These findings demonstrate the potential of the synthesized material for general drinking water purification applications.

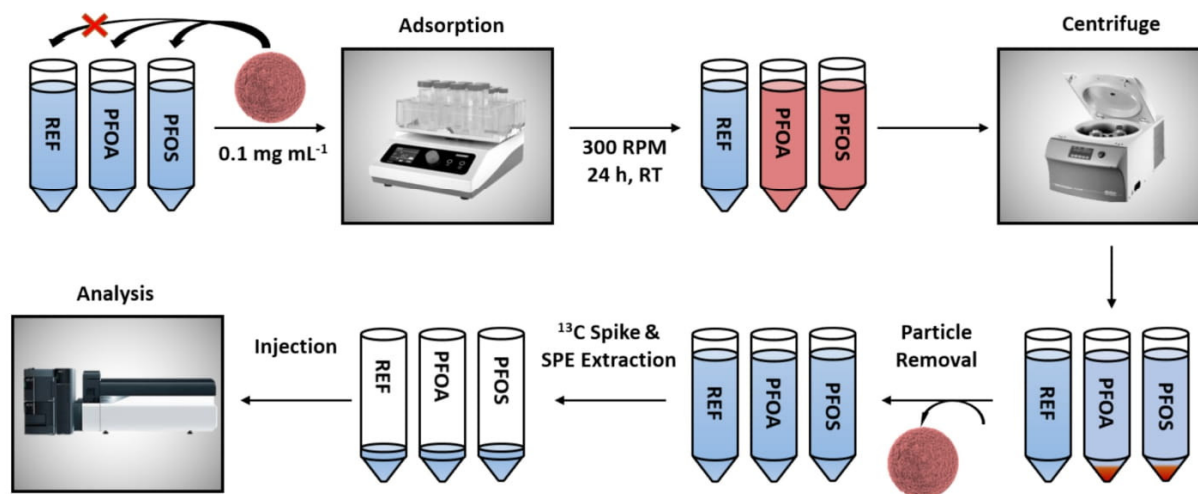


Fig. 4. Workflow for PFOS and PFOA adsorption analysis at equilibrium.

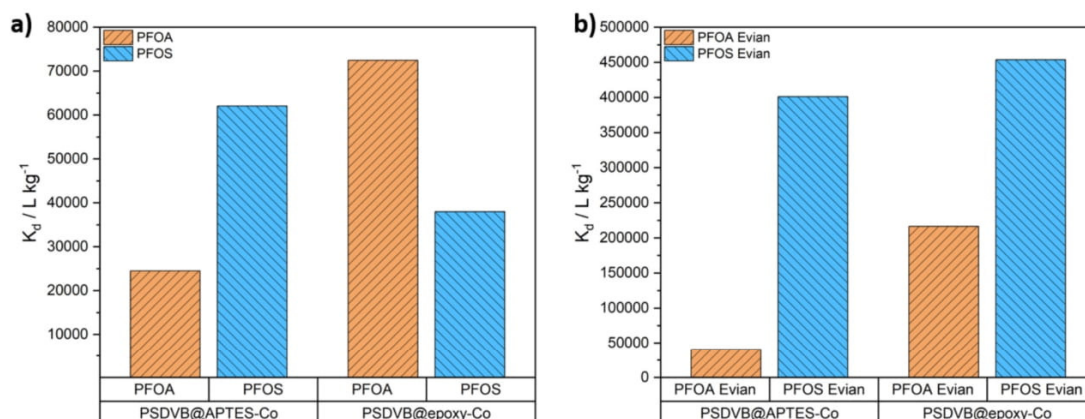


Fig. 5. K_d values of tested materials PSDVB@APTES-Co and PSDVB@epoxy-Co in different matrices; a) K_d determination of in 95/5 Milli-Q water/ACN b) K_d determination in commercially available Evian water.

3.2.3. Influence of the pH value on the PFOS and PFOA adsorption and the microparticles' stability

Besides matrix effects, the influence of varying pH values on the adsorption efficiency was investigated. For this purpose, samples with a given spike amount of perfluorinated analyte were tested at pH values ranging from 0 to 14, that is, at pH values of 0, 2, 4, 6, 8, 10, 12, and 14. The results for the two different materials on the K_d -values are given in Fig. 6.

In both cases, the results show that the best adsorption rates occur at the physiological pH range of pH 6 to pH 8. For PSDVB@APTES-Co (Fig. 6a), the K_d -values decreased at higher pH values as the complex was no longer able to adsorb both model PFAS. The effect could be observed by the change from pH 8 to 10. At a pH value of below 6–8, both analytes, but preferably PFOS, were adsorbed. In contrast, at pH 10, both K_d -values significantly decreased. This might be caused by the disintegration of the siloxane network and the resulting detachment of cobaltocenium at higher pH [63]. For acidic pH values, the adsorption was also reduced, but instead of chemical stability, ionic interactions may be the main reason, as the perfluorinated acids get increasingly protonated [64]. In comparison, for PSDVB@epoxy-Co, where the cobaltocenium motive is attached via the opening of an epoxide, the influence of pH was less pronounced. Again, optimal adsorption was found at physiological pH values, but a decrease was determined for both the highest and the lowest pH values. Additionally, a slight

preference towards PFOA was found at a lower pH and for PFOS at a higher pH.

3.2.4. Influence of PFOS and PFOA concentrations and determination of the adsorption mechanism and isotherms

In the next step, adsorption isotherms were investigated to gain additional information on the adsorption mechanism and process of the herein-prepared materials. The effect of different concentrations of PFOS and PFOA on the adsorption rates and the resulting K_d -values were measured for the two materials PSDVB@APTES-Co and PSDVB@epoxy-Co (Fig. 7).

The results showed a general increase in K_d with increasing analyte concentration resulting in higher equilibrium-concentrations β_{GG} as:

$$\beta_{\text{initial}} = \beta_{GG} + \beta_{\text{sorbed}} \quad (3)$$

The concentration β_{sorbed} is used to calculate m_{sorbed} and thus the coverage q :

$$q = \frac{m_{\text{sorbed}}}{m_{\text{adsorbent}}} \quad (4)$$

Plotting the coverage q versus β_{GG} gives the adsorption isotherms (Fig. 8).

A large variety of different adsorption isotherms are known in the literature, describing the interaction of solutes or gaseous species with

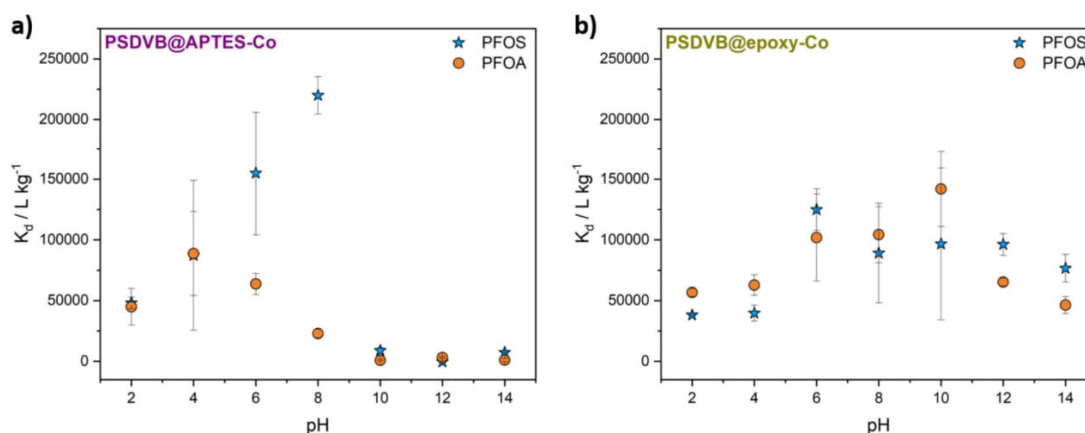


Fig. 6. Effect of the pH-value on the K_d -value of PFOA and PFOS in an average over three samples; a) pH effect on K_d -value of PSDVB@APTES-Co; b) pH effect on K_d -value of PSDVB@epoxy-Co.

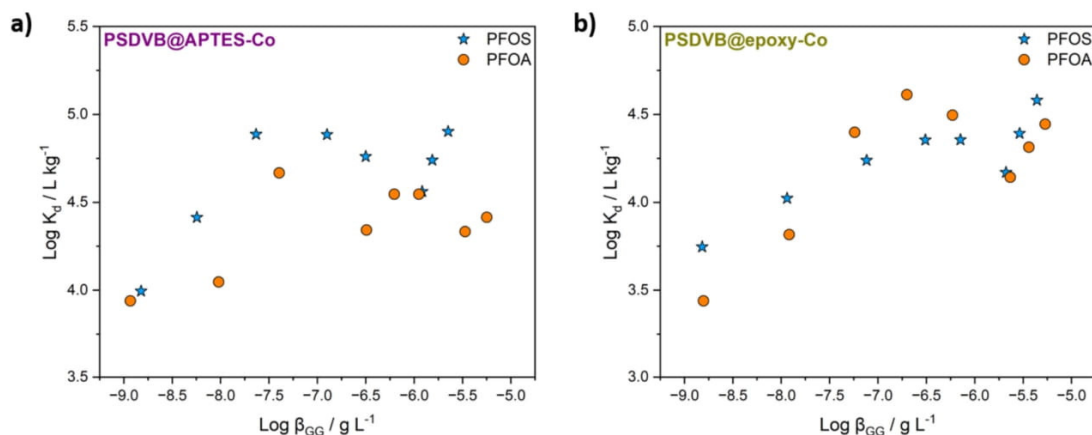


Fig. 7. Effect of the concentration on the K_d -value of PFOA and PFOS plotted as $\text{Log } K_d$ vs equilibrium concentration β_{GG} ; a) Concentration effect on K_d -value of PSDVB@APTES-Co; b) Concentration effect on K_d -value of PSDVB@epoxy-Co.

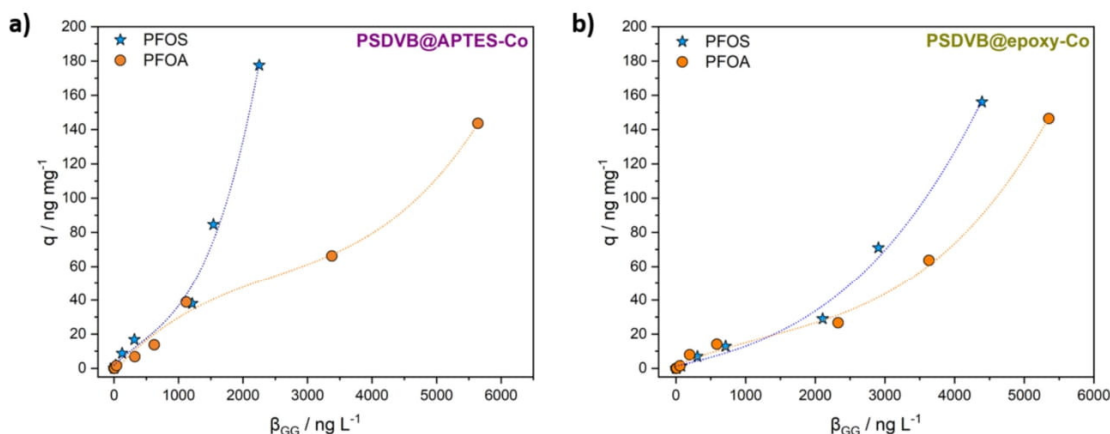


Fig. 8. Adsorption isotherms for a) PSDVB@APTES-Co and b) PSDVB@epoxy-Co for PFOA and PFOS at 25 °C.

solids [56,65–67]. With varying equilibrium concentrations in gases or liquids, different courses of the adsorption isotherms were generally found, which may be attributed to different adsorption mechanisms. The examples range from linear relationships between loads and equilibrium concentrations, mostly found for very low concentrations (Henry), to more or less concavely rising curves matched with exponential terms (Freundlich), and to systems where a kind of saturation plateau is attained as described in the Langmuir isotherm. Finally, Brunauer-Emmett-Teller (BET) isotherms show continued adsorption beyond initial saturation, indicating multilayer formation on the solid surface [68,69]. In our case, all curves in Fig. 8 can best be described with the BET theory with a very small intermediate saturation window. Within the framework of this theory, the course of the curve changes more than with other adsorption mechanisms (Langmuir, Temkin, Freundlich, Henry), which either have a linear increase of the coverage (Henry) or get close to a maximum. Additional information on the calculation of the BET and comparison to the discussed mechanisms can be found in the Supporting Information Section 5.

The obtained result also matches the development of the K_d -values with increasing concentrations, where, according to BET theory, a multilayer adsorption process occurs. An overview of our proposed interactions can be concluded from Fig. 9. Here, three kinds of interactions are proposed to play a major role in PFAS adsorption, namely (I) ionic

interactions, (II) hydrophobic interactions, and (III) secondary structure-based and further F–F interactions. Whereas the first adsorption layer is formed by strong ionic and weaker aromatic interactions, secondary layers may be formed by F–F-interactions and further structural factors. The surface modification process, which is intricate for the adsorption of perfluoroalkyl substances (PFAS), involves the introduction of a cationic nature through the incorporation of cationic, hydrophobic, and aromatic cobaltocenium hexafluorophosphate. The investigation revealed that both siloxane and epoxy modifications are suitable for this purpose, and the hydrophobic PSDVB particle can be modified to enhance its affinity for PFAS, accompanied by a slight decrease in the addressable surface area. Although a slight decrease in porosity is expected, the surface charge on the particle, and the macroporous structure lead to an adsorption beyond ionic pairing but rather in the development of secondary layering of PFOS and PFOA and increased adsorption. This effect is further increased in the presence of an ionic matrix.

3.3. PFOA analysis in flow

With insights into the adsorption mechanism under equilibrium conditions, the viability of an application in flow will be investigated in the following. The first step was to develop a flow-based method using

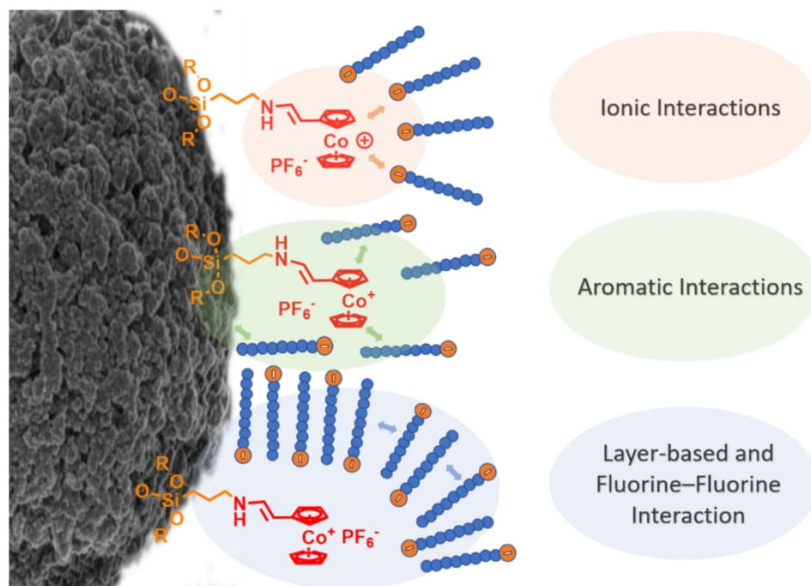


Fig. 9. Proposed interactions of PFAS and the cobaltocenium-functionalized porous particle: Initial ionic and aromatic interactions create an environment on the particle surface, where layer-based adsorption beyond ion-pairing is possible.

the synthesized material as a stationary phase. The overall capacities, as well as regeneration and reuse, were investigated in more detail.

An overview of the setup used is shown in Fig. 10a. For means of volume transport, a conventional HPLC pump was used, which was supplied from a spiked feed, allowing a controlled and continuous flow of 2 mL min^{-1} . The experimental column consisted of 100 mg of modified microparticles and was connected to the pump outlet. Further details and images of the column and packing can be found in Supporting Information Fig. S1. A single column was prepared for each measurement, except for the reusability studies, as described later. During the experiments, samples were collected in weighed vessels, the exact volumes were determined by weight, and LC-MS or IC were used to measure the analyte concentrations. In cases where subsequent elution was performed, the column was suspended and manually rinsed with air and PFAS-free eluent (Fig. 10b). After that, PFOA was eluted via a syringe pump at a flow rate of 1 mL min^{-1} with a defined amount of ammoniacal MeOH (0.1 vol% conc. NH_3) according to DIN EN 17892:2024-08 (Ref. [70]) or with ionic MeOH (1 mass% sodium

chloride).

3.3.1. Total PFOA capacity

After we demonstrated the feasibility in a low concentration regime of $20 \mu\text{g L}^{-1}$, which can only be directly detected by LC-MS, the next objective was to verify our findings utilizing a different method and concentration range. At higher concentration ranges ($2\text{--}500 \text{ mg L}^{-1}$), several crucial material properties, like the total adsorptive capacity, played a major role. In this regard, we selected ion chromatography (IC) as an established detection method for perfluorinated substances [71]. Based on this method, we were able to analyze the PFOA concentration before [41]. Within the present study, we focused on the less-adsorbing substance PFOA, as it is capable of indicating the critical threshold points for our process. In addition, the procedure was significantly more accurate with only one analyte, as interactions between the analytes were prevented.

One of the most important characteristics of adsorption media is the total capacity of the adsorbed analyte. To investigate our particles, the

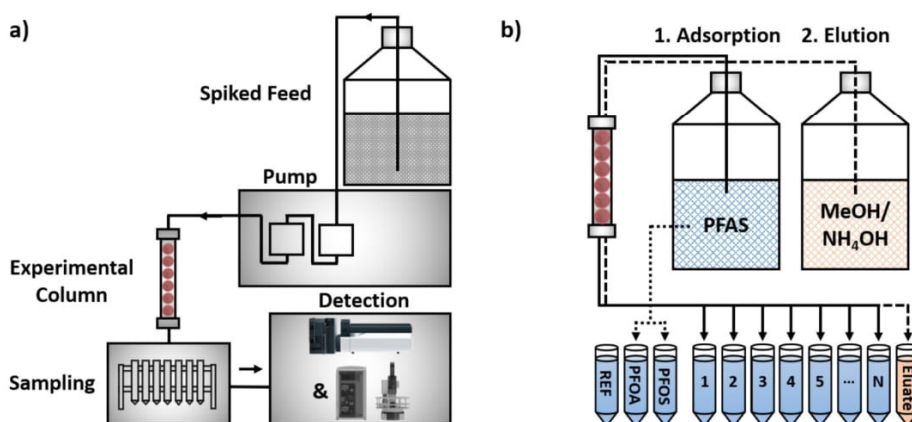


Fig. 10. Overview of setup and workflow for PFOA experiments in flow.

packed columns were treated with a highly concentrated PFOA solution (500 mg L^{-1}), and the resulting concentration of the samples was determined (Fig. 11).

The adsorption can be calculated via the ratio of concentration between the feed and the sample. The accumulated adsorbed moles of PFOA were used to calculate the total capacity $S_{\text{PFOA, mg}}$ (Section 2.4.2.1), making a comparison of the functionalized materials possible (Table 3). Every measurement was at least performed as a duplicate.

In addition to the functionalized particles, the starting material was also characterized. Here, an adsorption capacity of $55.2 \pm 0.3 \text{ } \mu\text{g mg}^{-1}$ was found. By introducing cobaltocenium to the microparticle structure, the capacity could be increased by a factor of 3.9 for PSDVB@APTES-Co and a factor of 5.3 for PSDVB@epoxy-Co. Here, the siloxane as well as the epoxy approach have proven successful. At first glance, PSDVB@APTES-Co provided a lower capacity of $215 \pm 0.6 \text{ } \mu\text{g mg}^{-1}$ compared to the $292.9 \pm 3.3 \text{ } \mu\text{g mg}^{-1}$ of PSDVB@epoxy-Co. By dividing the $S_{\text{PFOA, mg}}$ by the molar amount of cobaltocenium attached on the respective particle batch, a ratio $N_{\text{PFOA, Cobalt}}$ of PFOA molecules adsorbed per cobaltocenium unit ($n_{\text{Cobalt, sample}}$) can be calculated. To incorporate only the effect of the cobaltocenium, the adsorption based on the raw particle $S_{\text{PFOA, PSDVB}}$ was subtracted.

$$N_{\text{PFOA, Cobalt}} = \frac{S_{\text{PFOA, sample}} - S_{\text{PFOA, PSDVB}}}{n_{\text{Cobalt, sample}}} \quad (5)$$

In both cases, the resulting number is higher than otherwise expected in a pure ion exchange-based process. The higher values correlate well with the previously collected adsorption data at equilibrium and further strengthen the idea of a BET-type adsorption mechanism. Furthermore, the lower ratio of 2.1 for PSDVB@APTES-Co compared to 6.5 for PSDVB@epoxy-Co shows that although the siloxane network allows a lot of cobaltocenium to be introduced, the surface area is significantly reduced. This reduces the effectiveness of the formation of secondary structures that promote adsorption.

To calculate the effect of the particle surface on the PFOA adsorption capability, the available surface area per gram $A_{\text{BET, particle}}$ was taken into account (Table 1), and the specific surface capacity A_{PFOA} could be calculated.

$$A_{\text{PFOA}} = \frac{S_{\text{PFOA, mg}} \cdot 1000}{A_{\text{BET, particle}}} \quad (6)$$

By comparing the obtained A_{PFOA} values before and after functionalization, the trend is even more visible: The specific surface capacity is increased compared to the unfunctionalized particle by 1727 % in the case of PSDVB@APTES-Co and about 833 % by PSDVB@epoxy-Co. To correlate this surface enhancement directly to the cobaltocenium

Table 3
Summarized material properties.

Sample	$S_{\text{PFOA, mg}}$ $(\mu\text{g mg}^{-1})$	$N_{\text{PFOA, Cobalt}}$ (O)	A_{PFOA} $(\mu\text{mol m}^{-2})$	ΔA_{PFOA} (%)	$I_{A, \text{Cobalt}}$ $(\mu\text{mol m}^{-2})/(\mu\text{mol mg}^{-1})$
PSDVB	55.2 ± 0.3	0	0.36	1	
PSDVB@APTES-Co	215.4 ± 0.6	2.1	6.21	1727	33.8
PSDVB@epoxy-Co	292.9 ± 3.3	6.5	3.00	833	34.6

^a Total PFOA sorption capacity S .

^b Molar ratio of PFOA adopted per cobaltocenium unit.

^c Specific PFOA surface capacity.

^d Difference in specific surface capacity compared to PSDVB in %.

^e Impact factor to describe the influence of cobaltocenium on the surface enhancement.

amount $n_{\text{Cobalt, mg}}$, an index $I_{A, \text{cobalt}}$ can be calculated:

$$I_{A, \text{Cobalt}} = \frac{A_{\text{PFOA}}}{n_{\text{Cobalt, mg}}} \quad (7)$$

Here, a very similar value of ~ 34 in both cases shows the comparable correlation and the direct influence of the introduced cobaltocene on the surface capacity.

3.3.2. Regeneration and reusability

To simulate the low environmental concentrations, adsorption at low PFOS and PFOA concentrations of $20 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ in the feed was performed next. This ensured that the total possible adsorbed amount of PFOA is always below the sorption capacity, and predominantly, the elution and reusability can be evaluated. The results are presented in Fig. 12. For the siloxane-functionalized metallopolymer material PSDVB@APTES-Co, the measurements (Fig. 12a) showed promising results.

In general, the adsorption of PFOA and PFOS was nearly complete ($>98\%$) for the eight samples. After elution with ammoniacal methanol, almost a quantitative desorption and a target concentration very close to the expected total value were found for PFOA. For the counterpart PFOS, a slightly higher value than expected was obtained. This may be due to the experimental design and the generally difficult handling of the perfluorinated tensides. In comparison, a similar adsorption behavior for both components was also found for PSDVB@epoxy-Co (Fig. 12b). This time, the concentrations obtained after elution were slightly different from the expected values, indicating that the elution conditions were not yet optimal. However, these first experiments demonstrated the

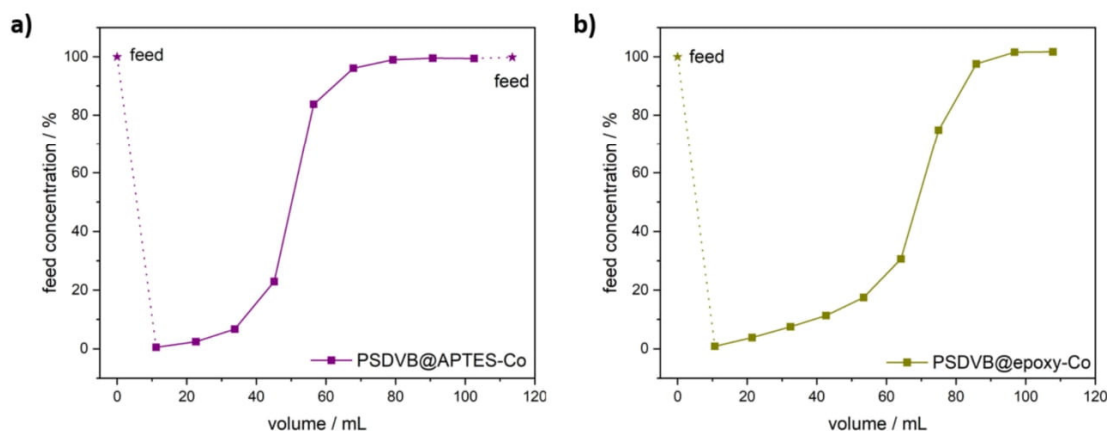


Fig. 11. Results of PFOA total capacity tests. A feed of 97/3 water/methanol with a concentration of PFOA of 500 mg L^{-1} , a flow rate of 2 mL min^{-1} , and sampling every 5 min were used. a) Adsorption profile for PSDVB@APTES-Co; b) Adsorption profile for PSDVB@epoxy-Co.

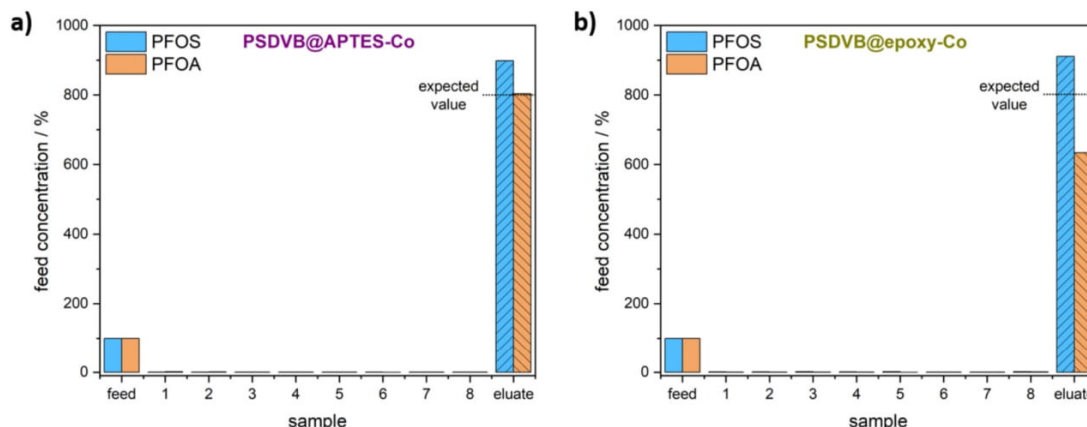


Fig. 12. Results of model PFAS adsorption and controlled desorption test with an experimental column, a feed of 95/5 water/ACN with a concentration of PFOA or PFOS with $20 \mu\text{g L}^{-1}$, a flow rate of 2 mL min^{-1} , sampling every 10 mL , and elution with 5 mL methanol and 5 mL ammoniacal methanol. The experiment is performed by first measuring the analyte concentration in the feed, followed by eight-column samples with equal volumes, and analyzing the concentration after elution. The concentrations are given as a fraction of the initial analyte concentration in the feed: a) PFOA and PFOS concentrations compared for the respective column experiment using PSDVB@APTES-Co; b) PFOA and PFOS concentrations compared for the respective column experiment using PSDVB@epoxy-Co.

feasibility of efficient PFOA and PFOS capture in flow and with limited exposure time (2 mL min^{-1}) compared to previous studies. Furthermore, the elution worked at an acceptable level to concentrate the recovered perfluorinated substances further. By balancing these cycles, continuous purification should be possible.

To further investigate the adsorption process, reusability, and recovery of PFOA, repeated experiments with the same experimental columns were performed. As we only have a setup with one pump available, no gradient method or direct eluent shift could be performed. Instead, elution was carried out using a syringe pump after brief rinsing, as described above. The synthesized materials were characterized in terms of reusability in five cycles each. Each cycle consisted of (I) checking the feed concentration, (II) four samples of column-adsorption purification, and (III) elution and detection of the desorbed PFOA. Additionally, the elution was carried out in two different ways: by ammoniacal methanol or ionic methanol.

As indicated by the previously obtained data for low concentrations (of $20 \mu\text{g L}^{-1}$), the reusability and PFOA elution could be demonstrated (Fig. 13). When ammoniacal methanol was used for elution, according to DIN EN 17892:2024-08, [70], in both cases, a similar trend was found: The first desorption cycle resulted in a higher PFOA concentration of 460% than the expected 400% . This might be caused by impurities removed by the alkaline conditions that interfere with the measurement. The following cycles result in very similar desorption of $319 \pm 60 \%$ for PSDVB@APTES-Co and $314 \pm 44 \%$ for PSDVB@epoxy-Co. In comparison to the siloxane-based particles, while measuring the column adsorption of PSDVB@epoxy-Co (Fig. 10b), after the second cycle, a sudden increase in the residue of PFOA can be found. This is most likely not attributed to the sorption capacity but rather to a different matter. We assume that the change in pressure during the detachment of the column disrupted the particle packing, leading to cracks and enabling by-flow. Further validating this idea is the reduced concentration found in run 4 and the sudden increase in run 5. If the reason was based on the material properties, a linear trend would be expected instead. However, overall, this effect can be solved by using a sophisticated packing procedure.

When ionic methanol was used for elution, better results regarding reusability and reproducibility were found (Fig. 10c + d). Here, PFOA concentrations of $350 \pm 16 \%$ for PSDVB@APTES-Co and $329 \pm 22 \%$ for PSDVB@epoxy-Co were obtained. Furthermore, only a slight disturbance of the column material was found for PSDVB@APTES-Co in run 3 and run 5 (Fig. 10c). For PSDVB@epoxy-Co, quantitative

adsorption during the column adsorption was found (Fig. 10d). Generally, the elution with ionic methanol produced better results overall. Furthermore, by not using ammonia, the physiological pH should be better for long-term column stability, especially for the siloxane-based particles, as discussed earlier.

3.3.3. Performance comparison to commercially available ion exchange resins

Because of the high environmental relevance of PFAS, it is an asset to compare the newly obtained data to standardized materials. Most recently, a series of structurally very similar and commercially available high-performance ionic resins, namely Purolite® A600E, A520E, and A532E, were investigated regarding PFAS adsorption [72]. Instead of the cationic cobaltocenium unit, these resins are modified by widely used tertiary amines of various kinds. By this total PFOA capacities of respectively $125.2 \mu\text{g mg}^{-1}$, $134.7 \mu\text{g mg}^{-1}$, and $142.1 \mu\text{g mg}^{-1}$ were obtained, which is, as expected, better in comparison to the unmodified PSDVB-particles ($55.2 \mu\text{g mg}^{-1}$) but significantly worse compared to PSDVB@APTES-Co with $215.4 \mu\text{g mg}^{-1}$ and PSDVB@epoxy-Co with $292.9 \mu\text{g mg}^{-1}$. Furthermore, regeneration was only possible by undesired dilute NH_4Cl or NH_4OH solutions, in comparison to our elution containing methanolic NaCl.

3.3.4. Recycling/upcycling of the column material

As a final step, SEM analysis was performed on the particles after the column experiments to assess their morphological stability and confirm reusability. This evaluated the overall integrity of the particle during column preparation and after the adsorption experiment. As can be seen in Supporting Information, Fig. S4c + d, the particles were not altered in this process. Furthermore, the adsorption of perfluorinated pollutants onto the particular substrate could be shown via EDS by an increase in overall fluorine content compared to the initial functionalized particle. Whereas a lower fluorine content of $2.1 \text{ mass}\%$ and $0.8 \text{ mass}\%$ was found for the respective particles before the capacity experiment, a drastic increase to $4.2 \text{ mass}\%$ for PSDVB@APTES-Co and $2.4 \text{ mass}\%$ for PSDVB@epoxy-Co were found. Because of the high vacuum required to prepare SEM samples, these values should not be used for quantification. This way, a large portion of the volatile PFOA may be evaporated. Nevertheless, the remaining PFOA demonstrates the sorption capabilities of the material in combination with structural integrity throughout the sorption process.

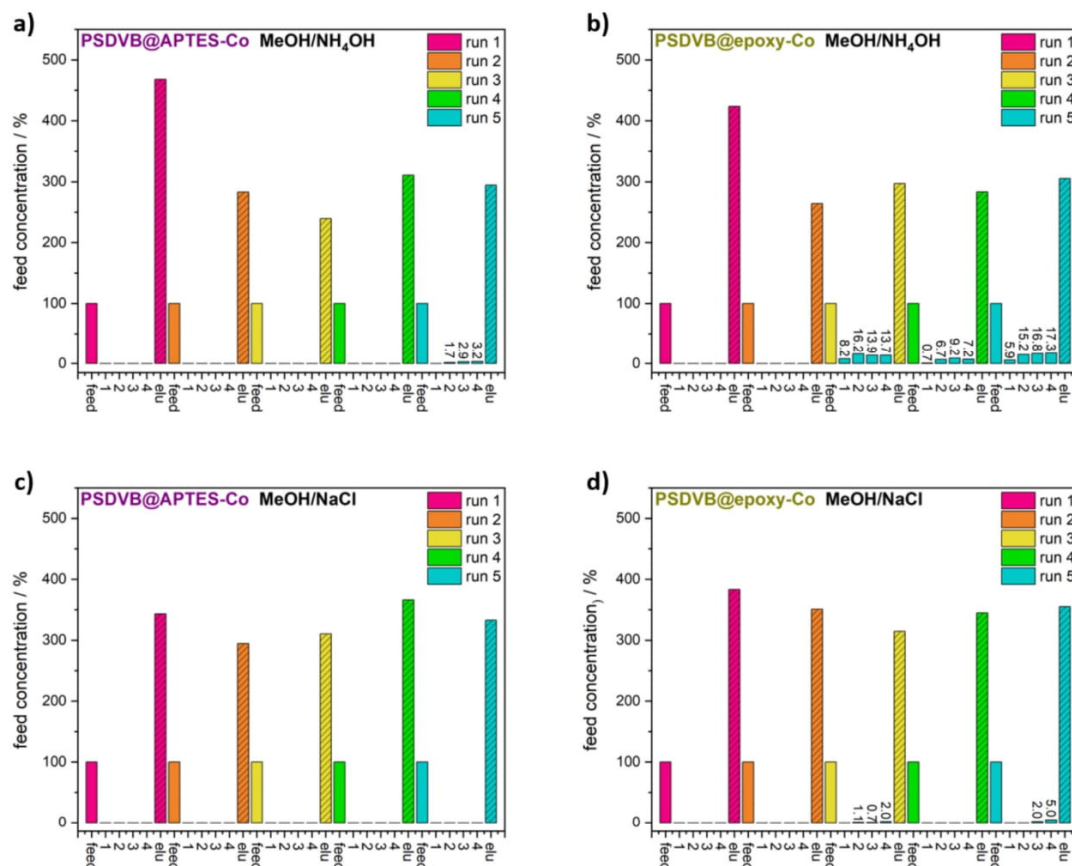


Fig. 13. Results of PFOA reusability tests with five cycles, each consisting of sampling the feed, four samples of column adsorption, and, finally, desorption from the column. A feed of 97/3 water/methanol with a concentration of 2.25 mg L^{-1} PFOA, a flow rate of 2 mL min^{-1} , and elution with 5 mL of either ammoniacal methanol or ionic methanol at a flow rate of 1 mL min^{-1} . The repeated experiment is performed by first measuring the analyte concentration in the feed, followed by four column samples with equal volumes, and analyzing the concentration after elution. The concentrations are given as a fraction of the initial analyte concentration in the feed. The experiment is repeated five times with the same column and elution method: a) PFOA concentrations compared for each subsequent column experiment of PSDVB@APTES-Co and ammoniacal methanol elution; b) PFOA concentrations compared for each subsequent column experiment of for PSDVB@epoxy-Co and ammoniacal methanol elution; c) PFOA concentrations compared for each subsequent column experiment of PSDVB@APTES-Co and ionic methanol elution; d) PFOA concentrations compared for each subsequent column experiment of PSDVB@epoxy-Co and ionic methanol elution.

4. Conclusions

In PFAS removal, one of the biggest challenges for new adsorbent material is to combine high adsorption capacity and excellent regeneration capabilities. In recent years, cobaltocenium-containing material has attracted significant attention due to its promising potential in this regard. In this work, we presented two different ways to functionalize commercially available PSDVB particles with cobaltocenium. This was done either in a one-pot reaction by siloxane condensation (PSDVB@APTES-Co) or by ring opening of an epoxide (PSDVB@epoxy-Co). The synthesized adsorbents were thoroughly analyzed using ATR-IR, TGA, and SEM. By comparing EDS data, cobalt could be verified, and the amount quantified by ICP-MS. Next, the adsorptions of PFOA and PFOS at low concentrations of $20 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ were investigated in an equilibrium state by using LC-MS. Here, both tested materials showed remarkable adsorption of up to 97 % for PFOA and PFOS. Furthermore, an increase in adsorption upon an ionic matrix of commercial drinking water and an adsorbent preference at different pH levels was demonstrated. By analyzing the influence of the concentration, resulting isotherms indicated multilayer adsorption, best described by a BET mechanism. Moreover, by measuring the total PFOA capacity by

adsorption in flow, a 4–5-fold increase was found compared to the novel material, leading to capacities of 215 mg g^{-1} for PSDVB@APTES-Co and 296 mg g^{-1} for PSDVB@epoxy-Co. By comparing the cobalt content to the adsorbed PFOA, we confirmed a BET mechanism for the adsorption of PFOA. Last, column-based adsorption experiments showed promising results at low ($20 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) and medium concentrations (2.25 mg L^{-1}). Reusability and regeneration studies found an excellent performance upon multiple cycles and best elution of up to $88 \pm 4 \%$ by using ionic methanol.

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.

Acknowledgment

We thank Metrohm (Switzerland) for the donation of the particles. M.G. expresses his gratitude for the partial financial support provided by the European Union through the European Regional Development Fund

(EFRE) and the State of Saarland, Germany, in the SWIMEMSYS project. M.G. is grateful for partial funding of this work in the framework of the cooperation platform iCARE for engineering sciences (Saarland). ICP-MS instrumentation for this work was provided by the Elemental Analysis Group, with financial support from Saarland University and the German Science Foundation (project number INST 256/553-1). The authors want to thank Aaron Haben for the ICP-MS measurements. The authors would like to thank Paul Fischer and Lukas Thörner for their excellent work on the LC-MS measurements.

Appendix A. Supplementary data

Additional data on the column setup and preparation, elemental analysis results, data of BET determination, matrix composition of Evian water, further details in the calculation end evaluation of the BET adsorption mechanism, and additional SEM and EDS analysis before and after adsorption experiments. Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.desal.2025.119018>.

Data availability

Data will be made available on request.

References

- [1] R. Dhore, G.S. Murthy, Per/polyfluoroalkyl substances production, applications and environmental impacts, *Bioresour. Technol.* 341 (2021) 125808, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125808>.
- [2] S. Verma, T. Lee, E. Sahle-Demessie, M. Ateia, M.N. Nadagouda, Recent advances on PFAS degradation via thermal and nonthermal methods, *Chem. Eng. J. Adv.* 13 (2022) 1–11, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.100421>.
- [3] K.A. Barzen-Hanson, S.C. Roberts, S. Choyke, K. Oetjen, A. McAlees, N. Riddell, R. McCrindle, P.L. Ferguson, C.P. Higgins, J.A. Field, Discovery of 40 classes of per- and polyfluoroalkyl substances in historical aqueous film-forming foams (AFFFs) and AFFF-impacted groundwater, *Environ. Sci. Technol.* 51 (4) (2017) 2047–2057, <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b05843>.
- [4] Y. Zhi, H. Lu, K.D. Grieger, G. Munoz, W. Li, X. Wang, Q. He, S. Qian, Bioaccumulation and translocation of 6:2 fluorotelomer sulfonate, GenX, and perfluoroalkyl acids by urban spontaneous plants, *ACS ES&T Engineering* 2 (2022) 1169–1178, <https://doi.org/10.1021/acsestengg.1c00423>.
- [5] M.N. Ehsan, M. Riza, M.N. Pervez, M.M.O. Khyum, Y. Liang, V. Naddeo, Environmental and health impacts of PFAS: sources, distribution and sustainable management in North Carolina (USA), *Sci. Total Environ.* 878 (2023) 163123, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.163123>.
- [6] S. Roy, J. Moran, K. Danasekaran, K. O'Brien, S. Dakshanamurthy, Large-scale screening of per- and polyfluoroalkyl substance binding interactions and their mixtures with nuclear receptors, *Int. J. Mol. Sci.* 25 (15) (2024) 8241, <https://doi.org/10.3390/ijms25158241>.
- [7] S. Das, A. Ronen, A review on removal and destruction of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) by novel membranes, *Membranes* 12 (7) (2022) 662, <https://doi.org/10.3390/membranes12070662>.
- [8] R.A. Dickman, D.S. Aga, A review of recent studies on toxicity, sequestration, and degradation of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS), *J. Hazard. Mater.* 436 (2022) 129120, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129120>.
- [9] D.P. Siriwardena, R. James, K. Dasu, J. Thorn, R.D. Iery, F. Pala, D. Schumitz, S. Eastwood, N. Burkitt, Regeneration of per- and polyfluoroalkyl substance-laden granular activated carbon using a solvent based technology, *J. Environ. Manage.* 289 (2021) 112439, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112439>.
- [10] B. Sonmez Baghizade, Y. Zhang, J.F. Reuther, N.B. Saleh, A.K. Venkatesan, O. G. Apul, Thermal regeneration of spent granular activated carbon presents an opportunity to break the forever PFAS cycle, *Environ. Sci. Technol.* 55 (9) (2021) 5608–5619, <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c08224>.
- [11] C.T. Vu, T. Wu, Recent progress in adsorptive removal of per- and poly-fluoroalkyl substances (PFAS) from water/wastewater, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 52 (1) (2020) 90–129, <https://doi.org/10.1080/10643389.2020.1816125>.
- [12] H. Guo, Y. Liu, W. Ma, L. Yan, K. Li, S. Lin, Surface molecular imprinting on carbon microspheres for fast and selective adsorption of perfluorooctanoic sulfonate, *J. Hazard. Mater.* 348 (2018) 29–38, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.01.018>.
- [13] F. Cao, L. Wang, Y. Yao, F. Wu, H. Sun, S. Lu, Synthesis and application of a highly selective molecularly imprinted adsorbent based on multi-walled carbon nanotubes for selective removal of perfluorooctanoic acid, *Environ. Sci.: Water Res. Technol.* 4 (5) (2018) 689–700, <https://doi.org/10.1039/c7ew00443e>.
- [14] G.B. Post, P.D. Cohn, K.R. Cooper, Perfluorooctanoic acid (PFOA), an emerging drinking water contaminant: a critical review of recent literature, *Environ. Res.* 116 (2012) 93–117, <https://doi.org/10.1016/j.envres.2012.03.007>.
- [15] S. Tsuda, Les jeunes et les écrans: données récentes, *J. Toxicol. Sci.* 41 (2016) SP27–SP36, <https://doi.org/10.2131/jts.41.SP27>.
- [16] S. Saikat, I. Kreis, B. Davies, S. Bridgman, R. Kamanyire, The impact of PFOS on health in the general population: a review, *Environ. Sci. Process. Impacts* 15 (2) (2013) 329–335, <https://doi.org/10.1039/c2em30698k>.
- [17] K. Fu, J. Huang, F. Luo, Z. Fang, D. Yu, X. Zhang, D. Wang, M. Xing, J. Luo, Understanding the selective removal of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances via fluorine-fluorine interactions: a critical review, *Environ. Sci. & Technology* 58 (2024) 16669–16689, <https://doi.org/10.1021/acs.est.4c06519>.
- [18] A. Yousefi, K. Moradi, P. Karami, M.D. Firouzjaei, M. Elliott, A. Rahimpour, M. Sadrzadeh, Evaluating the efficiency of modified hydrophobic PVDF membrane for the removal of PFOA substances from water by direct contact membrane distillation, *Desalination* 579 (2024) 117509, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2024.117509>.
- [19] W.A. Sheppard, The electronic properties of fluoroalkyl groups. Fluorine p- π interaction 1, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (11) (2002) 2410–2420, <https://doi.org/10.1021/ja01089a020>.
- [20] W. Cai, D.A. Navarro, J. Du, P. Srivastava, Z. Cao, G. Ying, R.S. Kookana, Effect of heavy metal co-contaminants on the sorption of thirteen anionic per- and poly-fluoroalkyl substances (PFAS) in soil, *Sci. Total Environ.* 905 (2023) 167188, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.167188>.
- [21] J.A. Sleep, S.J. Miklavic, A.L. Juhasz, Modelling of PFAS-surface interactions: effect of surface charge and solution ions, *Chemosphere* 319 (2023) 137910, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.137910>.
- [22] Y. Gao, S.T. Le, T.C.G. Kibbey, W. Glamore, D.M. O'Carroll, A fundamental model for calculating interfacial adsorption of complex ionic and nonionic PFAS mixtures in the presence of mixed salts, *Environ. Sci. Process. Impacts* 25 (11) (2023) 1830–1838, <https://doi.org/10.1039/d2em00466f>.
- [23] F. Dixit, R. Dutta, B. Barbeau, P. Berube, M. Mohseni, PFAS removal by ion exchange resins: a review, *Chemosphere* 272 (2021) 129777, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129777>.
- [24] S. Woodard, J. Berry, B. Newman, Ion exchange resin for PFAS removal and pilot test comparison to GAC, *Remediat. J.* 27 (3) (2017) 19–27, <https://doi.org/10.1002/rem.21515>.
- [25] E. Gagliano, M. Sgroi, P.P. Falciglia, F.G.A. Vagliasindi, P. Roccaro, Removal of poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS) from water by adsorption: role of PFAS chain length, effect of organic matter and challenges in adsorbent regeneration, *Water Res.* 171 (2020) 115381, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.115381>.
- [26] F.A. Zeidabadi, E.B. Eshfahani, S.T. McBeath, M. Mohseni, Managing PFAS exhausted ion-exchange resins through effective regeneration/electrochemical process, *Water Res.* 255 (2024) 121529, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2024.121529>.
- [27] H. Alyasi, S. Wahib, T.A. Gomez, K. Rasool, K.A. Mahmoud, The power of MXene-based materials for emerging contaminant removal from water - a review, *Desalination* 586 (2024) 117913, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2024.117913>.
- [28] L.I. FitzGerald, J.F. Olorunoyi, R. Singh, C.M. Doherty, Towards solving the PFAS problem: the potential role of metal-organic frameworks, *Chemistry-Sustainability-Energy-Materials* 15 (19) (2022) e202201136, <https://doi.org/10.1002/essc.202201136>.
- [29] 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. Interfaces* 15 (18) (2023) 22112–22122, <https://doi.org/10.1021/acsami.3c01670>.
- [30] H.B. Gray, Y.S. Sohn, N. Hendrickson, Electronic structure of metallocenes, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (15) (2002) 3603–3612, <https://doi.org/10.1021/ja00744a011>.
- [31] X. Su, K.-J. Tan, J. Elbert, C. Rüttiger, M. Gallei, T.F. Jamison, T.A. Hatten, Asymmetric faradaic systems for selective electrochemical separations, *Energy Environ. Sci.* 10 (5) (2017) 1272–1283, <https://doi.org/10.1039/c7ee00066a>.
- [32] S. Schöttner, R. Hossain, C. Rüttiger, M. Gallei, Ferrocene-modified block copolymers for the preparation of smart porous membranes, *Polymers (Basel)* 9 (10) (2017) 491, <https://doi.org/10.3390/polym9100491>.
- [33] D. Schmitt, A. Schiesser, M. Gallei, Balance of hydrophilicity and hydrophobicity of stimuli-responsive metallopolymer-decorated organic particles, *ACS Appl. Polym. Mater.* 6 (5) (2024) 2993–3002, <https://doi.org/10.1021/acscpm.4c00060>.
- [34] D. Schmitt, M. Gallei, Redox-mediated ion separation and exchange by tailored design of immobilized metallopolymer, *Desalination* 583 (2024) 117674, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2024.117674>.
- [35] C. Rüttiger, S. Mehlhase, S. Vowinkel, G. Cherkashinin, N. Liu, C. Dietz, R.W. Stark, M. Biesalski, M. Gallei, Redox-mediated flux control in functional paper, *Polymer* 98 (2016) 429–436, <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.01.065>.
- [36] 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 (5) (2009) 943–947, <https://doi.org/10.1002/anie.200804391>.
- [37] M. Gallei, C. Rüttiger, Recent trends in metallopolymer design: redox-controlled surfaces, porous membranes, and switchable optical materials using ferrocene-containing polymers, *Chemistry* 24 (40) (2018) 10006–10021, <https://doi.org/10.1002/chem.201800412>.
- [38] J. Elbert, M. Gallei, C. Rüttiger, A. Brunen, H. Didzoleit, B. Stühn, M. Rehahn, Ferrocene polymers for switchable surface wettability, *Organometallics* 32 (2013) 5873–5878, <https://doi.org/10.1021/om400468p>.
- [39] N.L. Abbott, G.M. Whitesides, Potential-dependent wetting of aqueous solutions on self-assembled monolayers formed from 15-(ferrocenylcarbonyl)pentadecanethiol on gold, *Langmuir* 10 (5) (2002) 1493–1497, <https://doi.org/10.1021/la00017a029>.
- [40] T. Rittner, K. Ghulam, M. Koch, M. Gallei, Amine-containing block copolymers for efficient catalyst-free hydroamination and preparation of functional

- metallopolymers, *Polym. Chem.* 15 (35) (2024) 3519–3528, <https://doi.org/10.1039/d4py00780h>.
- [41] T. Rittner, S. Pusse, B. Boßmann, K. Staudt, A. Haben, R. Kautenburger, H.P. Beck, M. Gallei, Metallopolymer-based block copolymers for perfluorinated substances (PFAS) and ion removal, *J. Mater. Chem. C* 12 (47) (2024) 19116–19129, <https://doi.org/10.1039/d4tc03546a>.
- [42] T. Rittner, J. Kim, A. Haben, R. Kautenburger, O. Janka, J. Kim, M. Gallei, One-pot functionalization for the preparation of cobaltocene-modified redox-responsive porous microparticles, *Chem. Eur. J.* 30 (2024) e202402338, <https://doi.org/10.1002/chem.202402338>.
- [43] F. Ahangaran, A.H. Navarchian, Recent advances in chemical surface modification of metal oxide nanoparticles with silane coupling agents: a review, *Adv. Colloid Interface Sci.* 286 (2020) 102298, <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102298>.
- [44] S.P. Pujari, L. Scheres, A.T. Marcellis, H. Zuillhof, Covalent surface modification of oxide surfaces, *Angewandte Chemie International Edition* 53 (25) (2014) 6322–6356, <https://doi.org/10.1002/anie.201306709>.
- [45] W. Zhang, E.P.C. Lai, Chemical functionalities of 3-aminopropyltriethoxy-silane for surface modification of metal oxide nanoparticles, *Silicon* 14 (2021) 6535–6545, <https://doi.org/10.1007/s12633-021-01477-7>.
- [46] H.M.M. Hesse, B. Zeeh, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*, 4 edn, John Wiley & Sons, 2004.
- [47] N. Majoul, S. Aouida, B. Bessais, Progress of porous silicon APTES-functionalization by FTIR investigations, *Appl. Surf. Sci.* 331 (2015) 388–391, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.01.107>.
- [48] 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 (17) (2023) 7086–7101, <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.3c01257>.
- [49] C. Rüttiger, V. Pfeifer, V. Rittscher, D. Stock, D. Scheid, S. Vowinkel, F. Roth, H. Didzoleit, B. Stühn, J. Elbert, E. Ionescu, M. Gallei, One for all: cobalt-containing polymethacrylates for magnetic ceramics, block copolymerization, unexpected electrochemistry, and stimuli-responsiveness, *Polym. Chem.* 7 (5) (2016) 1129–1137, <https://doi.org/10.1039/c5py01845e>.
- [50] V. Rittscher, M. Gallei, A convenient synthesis strategy for microphase-separating functional copolymers: the cyclohydrocarbosilane tool box, *Polym. Chem.* 6 (31) (2015) 5653–5662, <https://doi.org/10.1039/c5py00065c>.
- [51] 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 preceramic materials, *Macromol. Rapid Commun.* 36 (7) (2015) 597–603, <https://doi.org/10.1002/marc.201400581>.
- [52] E. Ionescu, H.J. Kleebe, R. Riedel, Silicon-containing polymer-derived ceramic nanocomposites (PDC-NCs): preparative approaches and properties, *Chem. Soc. Rev.* 41 (15) (2012) 5032–5052, <https://doi.org/10.1039/c2cs15319j>.
- [53] M. Briesenick, M. Gallei, G. Kickelbick, High-refractive-index polysiloxanes containing naphthyl and phenanthrenyl groups and their thermally cross-linked resins, *Macromolecules* 55 (11) (2022) 4675–4691, <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.2c00265>.
- [54] 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, *Mater. Adv.* 5 (7) (2024) 3037–3050, <https://doi.org/10.1039/d3ma01131c>.
- [55] G. Mera, M. Gallei, S. Bernard, E. Ionescu, Ceramic nanocomposites from tailor-made preceramic polymers, *Nanomaterials (Basel)* 5 (2015) 468–540, <https://doi.org/10.3390/nano5020468>.
- [56] R. Kautenburger, H.P. Beck, Influence of geochemical parameters on the sorption and desorption behaviour of europium and gadolinium onto kaolinite, *J. Environ. Monit.* 12 (6) (2010) 1295–1301, <https://doi.org/10.1039/b914861b>.
- [57] A.C. Umeh, M. Hassan, M. Egbuatu, Z. Zeng, M. Al Amin, C. Samarasinghe, R. Naidu, Multicomponent PFAS sorption and desorption in common commercial adsorbents: kinetics, isotherm, adsorbent dose, pH, and index ion and ionic strength effects, *Sci. Total Environ.* 904 (2023) 166568, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.166568>.
- [58] W. Cai, D.A. Navarro, J. Du, G. Ying, B. Yang, M.J. McLaughlin, R.S. Kookana, Increasing ionic strength and valency of cations enhance sorption through hydrophobic interactions of PFAS with soil surfaces, *Sci. Total Environ.* 817 (2022) 152975, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.152975>.
- [59] C. You, C. Jia, G. Pan, Effect of salinity and sediment characteristics on the sorption and desorption of perfluorooctane sulfonate at sediment-water interface, *Environ. Pollut.* 158 (5) (2010) 1343–1347, <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.01.009>.
- [60] T. Zhu, S. Xu, A. Rahman, E. Dogdibegovic, P. Yang, P. Pageni, M.P. Kabir, X. D. Zhou, C. Tang, Cationic metallo-polyelectrolytes for robust alkaline anion-exchange membranes, *Angewandte Chemie International Edition* 57 (9) (2018) 2388–2392, <https://doi.org/10.1002/anie.201712387>.
- [61] J. Zhang, J. Yan, P. Pageni, Y. Yan, A. Wirth, Y.P. Chen, Y. Qiao, Q. Wang, A. W. Decho, C. Tang, Anion-responsive metallopolymer hydrogels for healthcare applications, *Sci. Rep.* 5 (2015) 11914, <https://doi.org/10.1038/srep11914>.
- [62] T. Ito, T. Kenjo, Ion-exchange properties of anion-exchanger containing cobalticinium cations, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 41 (7) (1968) 1600–1605, <https://doi.org/10.1246/bcsj.41.1600>.
- [63] E.A. Smith, W. Chen, How to prevent the loss of surface functionality derived from aminosilanes, *Langmuir* 24 (21) (2008) 12405–12409, <https://doi.org/10.1021/la802234x>.
- [64] K.U. Goss, The p Ka values of PFOA and other highly fluorinated carboxylic acids, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2) (2008) 456–458, <https://doi.org/10.1021/es702192c>.
- [65] I. Langmuir, *Surface chemistry, Nobel Lecture* (1932).
- [66] H. Freundlich, Über die adsorption in Lösungen, *Z. Phys. Chem.* 57U (1907) 385–470, <https://doi.org/10.1515/zpch-1907-5723>.
- [67] M.K. Beyer, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*. 6. Auflage, mit Arbeitsbuch von Gerd Wedler und Hans-Joachim Freund, *Angew. Chem.* 125 (2013) 3893, <https://doi.org/10.1002/ange.201300430>.
- [68] A. Ebadi, J.S. Soltan Mohammadzadeh, A. Khudiev, What is the correct form of BET isotherm for modeling liquid phase adsorption? *Adsorption* 15 (1) (2009) 65–73, <https://doi.org/10.1007/s10450-009-9151-3>.
- [69] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (2) (2002) 309–319, <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>.
- [70] Water Quality - Determination Of Selected Per- And Polyfluoroalkyl Substances In Drinking Water - Method Using Liquid Chromatography/Tandem-mass Spectrometry (LC-MS/MS), DIN EN 17892, 2024-08, [10.31030/3547211](https://doi.org/10.31030/3547211).
- [71] J. Gandhi, N.H. Subramanian, Trace-level determination of perfluorinated compounds in water by suppressed ion chromatography with inline matrix elimination, *Metrohm*, 8.000.6053EN, <https://www.metrohm.com/content/dam/metrohm/shared/documents/technical-posters/80006053EN.pdf>.
- [72] A. Zaggia, L. Conte, L. Falletti, M. Fant, A. Chiorboli, Use of strong anion exchange resins for the removal of perfluoroalkylated substances from contaminated drinking water in batch and continuous pilot plants, *Water Res.* 91 (2016) 137–146, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.12.039>.

4.5 Polycobaltoceniumylmethylen - ein wasserlösliches Polyelektrolyt, hergestellt durch ringöffnende Transmetallierungspolymerisation

This work was submitted to ACS Macro Letters.

Polycobaltoceniumylmethylene - A Water-Soluble Polyelectrolyte Prepared by Ring-Opening Transmetalation Polymerization

A. Feuerstein, B. Boßmann, T. Rittner, R. Leiner, O. Janka, M. Gallei and A. Schäfer, *ACS Macro Letters*, 2023, **12**, 1019-1024, doi: 10.1021/acsmacrolett.3c00336

The Supporting Information is available at: <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.3c00336>.

Recited for non-commercial use by the author.

The author's contribution to this work is 10%.

Neben Materialien mit Cobaltocenium in der Seitenkette bieten Materialien mit Hauptketten-Cobaltocenium ein enormes Potential. Jedoch ist im Gegensatz zum Ferrocen noch fast kein Material bekannt. Mit der Synthese und Charakterisierung dieses vielversprechenden Materials befasst sich der nächste Abschnitt.

In dieser Arbeit wird die Synthese eines wasserlöslichen Polycobaltoceniumylmethylenchlorids (PCM-Cl) durch ringöffnende Transmetallierungspolymerisation vorgestellt. Ausgehend von Carba[1]magnesocenophan und Cobalt(II)-chlorid führt diese Reaktion zu einem Polymer mit methylenverbrückten Cobaltocenium-Einheiten in der Polymerhauptkette. Das Polymer wurde durch $^{13}\text{C}[1\text{H}]$ -NMR-Spektroskopie, Elementaranalyse, TGA, DSC, XRD, CV-Messungen und UV-Vis-Spektroskopie charakterisiert. Ferner wurden GPC-Messungen in einem wässrigen Eluenten gegen Pullulan-Standards durchgeführt, welches eine Molmasse von bis zu $M_n = 9800 \text{ g mol}^{-1}$ mit einer Dispersität von $\bar{D} = 1,94$ lieferten. Zusätzlich wurde die ionenabhängige Löslichkeit durch Anionenaustausch demonstriert, wodurch die hydrophoben/hydrophilen Eigenschaften dieses redoxempfindlichen Materials eingestellt werden konnten.

Polycobaltoceniumylmethylene – A Water-Soluble Polyelectrolyte Prepared by Ring-Opening Transmetalation Polymerization

Aylin Feuerstein, Blandine Boßmann, Till Rittner, Regina Leiner, Oliver Janka, Markus Gallei,* and André Schäfer*



Cite This: *ACS Macro Lett.* 2023, 12, 1019–1024



Read Online

ACCESS |



Metrics & More

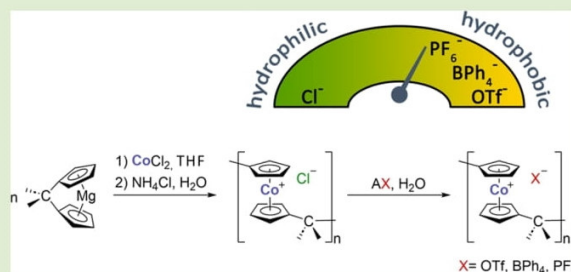


Article Recommendations



Supporting Information

ABSTRACT: The synthesis of a water-soluble polycobaltoceniumylmethylene chloride (PCM-Cl) via ring-opening transmetalation polymerization is presented. Starting from a carba[1]-magnocenophane and cobalt(II) chloride, this route gives access to a polymer with methylene-bridged cobaltocenium moieties within the polymers' main-chain. The polymer was characterized by NMR spectroscopy, elemental analysis, TGA, DSC, XRD, and CV measurements, as well as UV–vis spectroscopy. Furthermore, GPC measurements in an aqueous eluent versus pullulan standards were conducted to gain insight into the obtained molar masses and distributions. In addition, the ion-dependent solubility was demonstrated by anion exchange, tuning the hydrophobic/hydrophilic properties of this redox-responsive material.



Since the first report of a high molecular weight main-chain ferrocene-based polymer via thermal ring-opening polymerization (ROP) in 1992,^{1,2} the field of metallocene-based polymers gained growing interest due to their outstanding features, like redox-responsiveness, (opto)electronic and catalytic properties, their high thermal stability, as well as their crystallinity and ability to self-assemble. In general, metallocene-based polymers can be classified into main-chain and side-chain metallocene-containing polymers, whereby both types have been widely investigated and reported for a variety of applications ranging from biomedical applications to usage in catalysis, electronics, sensing or smart materials, and as precursors for nanostructured ceramics.^{1–13} In contrast to the well-known ferrocene-based polymers, the corresponding isoelectronic, yet positively charged cobaltocenium-based polymers are underinvestigated.¹⁷ Nevertheless, cobaltocenium-based polymers have already demonstrated potential in different areas, like self-assembly, antimicrobial applications, and energy storage, as well as in mechanochemistry and bioconjugation, due to the valuable properties of the air stable cobaltocenium moiety featuring counterion-dependent solubility, high chemical stability, and robustness against oxidizing agents, as well as its antimicrobial properties.^{4,14–32} The incorporation of cobaltocenium into the main-chain of a polymer gives rise to a cationic polyelectrolyte. However, the inertness of cobaltocenium salts and the convenient oxidation of the corresponding neutral 19-electron cobaltocene complicates the synthesis of cobaltocenium-based polyelectrolytes.^{33,34}

In 1968, the first oligomeric cobaltoceniumylalkylidene was reported by Kenjo et al., whereby the molecular weight was not determined.³⁵ The synthesis followed the route of the related

oligoferrocenylmethylene via transmetalation of the corresponding disodium compound.³⁶

In the following years, Sheats et al. reported the synthesis of oligomeric cobaltocenium-based materials ($M_n \approx 2.7 \times 10^3$ to $4.5 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}$) via polycondensation and transesterification, while attempts to synthesize the related polyamides were unsuccessful.^{37,38} The first high molecular weight main-chain cobaltocenium-containing polymer was reported by Manners et al. in 2009 (Figure 1).³⁹ Here, thermal ROP of a 19-electron carba[2]cobaltocenophane, followed by oxidation, yielded high molecular weight polycobaltoceniumylethylene of $5.5 \times 10^4 \text{ g mol}^{-1}$, which was determined by DLS. The material was shown to be water-soluble and redox active. In a follow-up work, the Manners group was able to induce a chiral structure into this polymer using DNA as a template.⁴⁰ Attempts to prepare the polymer from the 19-electron carba[2]cobaltocenophane via an anionic ROP route merely resulted in oligomeric species.³⁹ More recently, Tang et al. reported a ring-opening metathesis polymerization of cyclic cobaltocenium olefins copolymerizing with different cyclooctenes to give polymers with molecular weights in a range of $M_n = 8.7 \times 10^3$ to $17.6 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}$ ($\bar{D}$ from 1.47 to 2.35).⁴¹ Interestingly, attempts to polymerize

Received: May 30, 2023

Accepted: July 5, 2023

Published: July 10, 2023



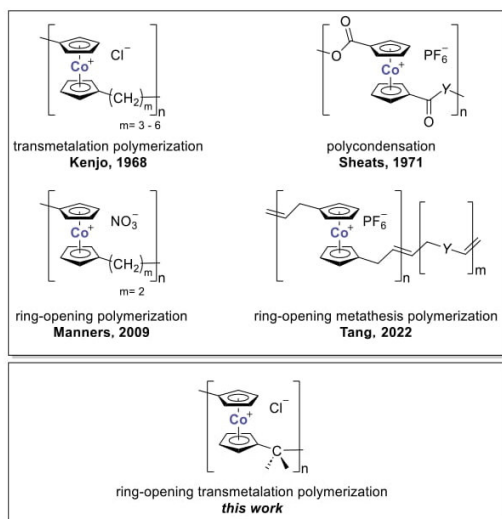
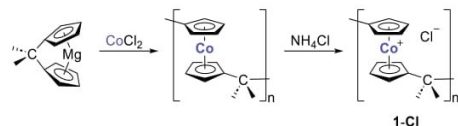


Figure 1. Overview of the main-chain containing cobaltocenium-based polymers.

cyclic cobaltocenium olefin monomers in the absence of cyclooctenes were unsuccessful. This, in combination with the low molecular weights obtained in the anionic ROP by Manners et al., further underline the difficulties to access high molecular weight main-chain cobaltocenium-based polymers.^{39,41} In the case of carba[*n*]cobaltocenophanes, only species of *n* = 2 and *n* = 3 are described in the literature.^{42–44} Similar to the unknown carba[1]ferrocenophanes, carba[1]-cobaltocenophanes are also expected to be unstable due to high ring-strain.⁴⁵ Thus, methylene-bridged cobaltocenium moieties within a polymer chain are unknown as of yet. However, in 2021 we reported the synthesis of polyferrocenylmethylene (PFM) via the reaction of a carba[1]-magnocenophane with FeBr₂.⁴⁶

Herein, we present the synthesis of the first polycobaltoceniumylmethylene chloride (PCM-Cl) by the reaction of Me₂C[1]magnocenophane with CoCl₂ in a ring-opening transmetalation polymerization (ROTP), followed by oxidation, to give **1-Cl** in the form of a water-soluble green colored solid (Scheme 1).

Scheme 1. Synthesis of Polycobaltoceniumylmethylene Chloride PCM-Cl (**1-Cl**) via Ring-Opening Transmetalation Polymerization of Me₂C[1]magnocenophane with CoCl₂ and Subsequent Oxidation with NH₄Cl



The obtained material was characterized by ¹H and ¹³C NMR spectroscopy, gel permeation chromatography (GPC), elemental analysis, thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), powder X-ray diffraction (PXRD), cyclic voltammetry (CV), and UV–vis spectroscopy.

In situ ¹H NMR spectroscopy of the reaction mixture revealed resonances at characteristically high field ($\delta^1\text{H} = -45$

to -61), originating from the paramagnetic 19-electron cobaltocenyl intermediate (Figure S2), which are similar to the resonances reported for paramagnetic cobaltocene ($\delta^1\text{H} = -50.93$).⁴⁷ The ¹H NMR spectrum of **1-Cl** (in D₂O) revealed two broad resonances at 5.60 and 5.66 ppm for the cyclopentadienyl (Cp) protons and a singlet at 1.54 ppm corresponding to the methyl groups attached to the bridging carbon atom (Figure S3). Compared to the related polyferrocenyldimethylsilane (PFS)¹ and PFM⁴⁶ systems, the resonances of the Cp protons are low-field shifted due to the positively charged metal center. Compared to the cobaltocenium-based system reported by Manners et al.³⁹ (5.43 ppm; 5.50 ppm), the resonances of **1-Cl** are slightly low-field shifted, indicating a higher interaction of the cobaltocenium moieties due to the shortened bridging motif. The ¹³C{¹H} NMR spectrum is consistent with the expected structure, exhibiting two resonances for the aliphatic carbon atoms at 28.7 and 33.8 ppm and three resonances at 81.8, 84.3, and 116.4 ppm for the aromatic carbon atoms of the Cp groups (Figure S4). In accordance with the ¹H NMR spectrum, the resonance at 116.4 ppm is low-field shifted compared to the related cobaltocenium-based system³⁹ ($\delta^{13}\text{C} = 105.1$), as well as PFM⁴⁶ ($\delta^{13}\text{C} = 101.2$). **1-Cl** was further characterized by GPC measurements (Figure 2).

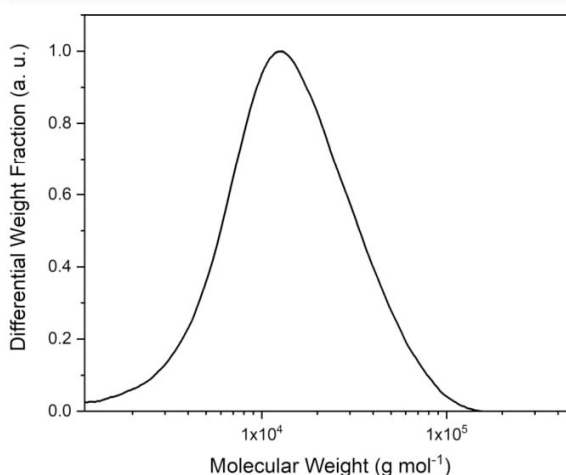


Figure 2. Molecular weight distribution of **1-Cl** obtained by GPC measurements vs pullulan standards.

GPC measurements of **1-Cl** in an aqueous eluent versus pullulan standards revealed molecular weights of $M_n = 9.8 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}$ and $M_w = 1.9 \times 10^4 \text{ g mol}^{-1}$ ($D = 1.94$). The molar mass M_n corresponds to a degree of polymerization (DP) of 37. Based on the reported results of MALDI-ToF measurements of the corresponding PFM system revealing polymers of cyclic and linear species, we also expect a mixture of linear and cyclic species in case for the synthesis of **1-Cl** due to the same underlying polymerization process.⁴⁶ Investigations of the reaction time of the ROTP step (10 min, 20 min, 1 h, 3 h, 24 h) have shown no influence on the molecular weight distribution of **1-Cl**, indicating that the process of ROTP is most likely very fast. However, the molecular weight distribution could be influenced depending on the workup (Table S1 and Figure S1 in the Supporting Information). Annealing of **1-Cl** at 130 °C for 24 h showed no influence on

its molecular weight distribution, demonstrating the high thermal stability of **1-Cl**. The results were in the same range as the reported molecular weights obtained for the corresponding PFM system ($M_n = 8.3 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}$, $M_w = 11.7 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}$).⁴⁶ PXRD measurements indicate that the obtained product is amorphous; however, a strong X-ray fluorescence is observed, originating from the Co atoms (Figure S18).

Regarding the application of metal-containing polymers as preceramic materials,^{4,46,48} the thermal properties of **1-Cl** were analyzed by TGA under a nitrogen atmosphere and under synthetic air (20.5% O₂, 79.5% N₂; Figure S15). Interestingly, **1-Cl** shows the same thermal behavior under both conditions up to 160 °C. Above 160 °C, **1-Cl** shows different behavior. Under nitrogen, degradation starts at 185 °C, while a second decomposition step was observed at 260 °C. At 540 °C, the residual weight was constant, with a comparably high ceramic yield of ca. 56 wt %.⁴⁶ In the presence of oxygen, degradation also starts at 185 °C, while two additional decomposition steps were observed at 290 and 440 °C. The residual weight did not reach a constant level at the end of the measurement. The obtained final residue of ca. 35 wt % is in accordance with the reported ceramic yield of PFM treated under synthetic air.⁴⁶ In both cases, the green colored **1-Cl** turned into a black solid, but only the product obtained under a nitrogen atmosphere showed macroscopic magnetic properties. The residues after thermal treatment by TGA were characterized by PXRD measurements (Figures S19 and S20, Supporting Information).

The PXRD pattern of the oxygen-treated sample indicates the transformation into a single phase Co₃O₄ (Fe₃O₄-type, *Fd3m*, *a* = 808.53(2) pm). The sample treated under a nitrogen atmosphere leads to the carbothermic reduction of the Co atoms of the polymer to elemental Co (Mg type, *P6₃/mmc*, *a* = 250.78(1), *c* = 407.08(1) pm, 94.5(2) wt %; Cu type, *Fm3m*, *a* = 354.47(2) pm, 5.5(2) wt %). This finding, in combination with the rather high ceramic yield, could pave the way to a convenient route for metallopolymer-templated ceramic materials.

The thermal behavior of compounds **1-Cl** was further analyzed by DSC measurements. Here, no glass transition temperature *T_g* in the range of −80 to 180 °C was found (Figure S16). This indicates that either the *T_g* is not detectable in this range or higher than the decomposition temperature. TG-FTIR measurements (under N₂) of different **1-Cl** samples stored under atmospheric conditions for a certain period revealed the release of adsorbed water (*T_{des}* ≈ 65 °C; Figure S15). Here, the amount of released water increased if **1-Cl** was exposed to an ambient atmosphere for prolonged periods of time, indicating hygroscopic properties (see Supporting Information).

Elemental analysis of **1-Cl** revealed 48.11% of carbon and 4.72% of hydrogen, which is clearly below the calculated values of **1-Cl** (C: 59%; H: 5.33%). This is, however, to be expected due to the afore discussed high ceramic yields of **1-Cl**, and was also reported for PFM and PFS systems.^{46,48} In combination with the results of the PXRD measurements of the sample treated in a nitrogen atmosphere (formation of elemental Co), we expect an amorphous carbon layer to be captured on the surface of elemental Co.

Cobaltocenium-based polymers show characteristic UV–vis absorption spectra. Therefore, **1-Cl** was characterized by UV–vis spectroscopy (Figure S17). **1-Cl** exhibits a strong absorption peak at 287 nm and weak absorption peaks at 330 and 417 nm. The peak at 417 nm results from the d–d*

transition of cobaltocenium, while the peaks at 287 and 330 nm are in the range reported for π – π^* and n – π^* transitions of cobaltocenium.^{39,49,50}

The electrochemical behavior of **1-Cl** was studied by cyclic voltametric measurements (CV) due to the cationic cobaltocenium center exhibiting redox-mediated switching capabilities (Figure 3) and potential applications of such

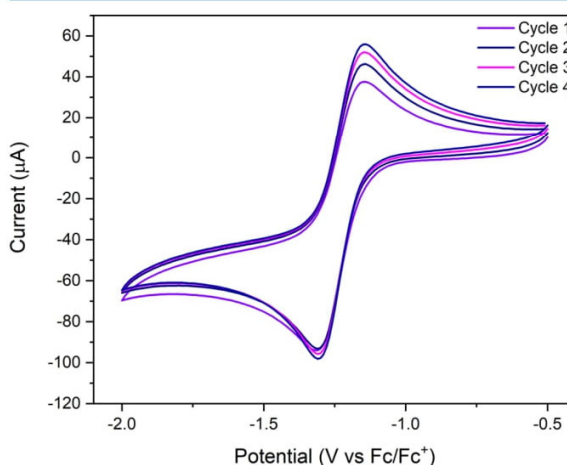


Figure 3. Cyclic voltammetry measurements of **1-Cl** in a potential range of −0.5 to −2.0 V vs Fc/Fc⁺ and a scan rate of 100 mV s^{−1} using tetrabutylammonium hexafluorophosphate in acetonitrile.

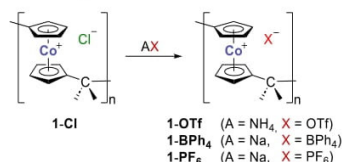
materials for switching the surface wettability or selective and redox-mediated interaction with ions or molecules, which will be investigated in the future.^{14,16,21,44,46,51–53}

CV measurements display a reversible oxidation and reduction peak over eight cycles at −1.14 and −1.32 V (vs Fc/Fc⁺). The reduction wave can be assigned to the one-electron reduction of the cobaltocenium moiety (Co(III)/Co(II)). In accordance to the literature-reported redox properties of different substituted cobaltocenium chloride species, a second reduction from Co(II) to Co(I) is not observed.^{34,52–54} In addition, the peaks are in the same range reported for methyl-substituted cobaltocenium chloride (−0.8 to −1.3 V).³⁴ However, the reduction potential of **1-Cl** is lower than the potential of unsubstituted cobaltocenium chloride (−0.7 V), which can be explained by the inductive donation of electrons from the dimethyl-carbon-bridge.^{34,44} Compared with the analogues PFM system, a communication between cobaltocene/cobaltocenium moieties is not observed, which might be due to the fact that the cobaltocenium-containing polymer features a different, more localized electronic situation impeding an electron hopping along the polymer main-chain.⁴⁶

Inspired by the known ion-dependent solubility of cobaltocenium-based polymers, **1-Cl** was treated with NH₄OTf, NaBPh₄, and NaPF₆ in water to induce an anion exchange (Scheme 2).^{21,32,39}

PCM-OTf (**1-OTf**), PCM-BPh₄ (**1-BPh₄**), and PCM-PF₆ (**1-PF₆**) were characterized by ¹H, ¹³C{¹H}, and the related heterogeneous nucleus NMR spectroscopy (Figures S5–S14, Supporting Information). The obtained polymers **1-OTf**, **1-BPh₄**, and **1-PF₆** show hydrophobic behavior and were only soluble in polar organic solvents like dimethyl sulfoxide and acetonitrile and marginally in acetone. Thus, the hydrophobic/

Scheme 2. Anion Exchange of 1-Cl with NH_4OTf , NaBPh_4 , and 1- NaPF_6 , Giving 1-OTf, 1-BPh₄, and 1-PF₆



hydrophilic properties of the PCM material could be tuned by anion exchange.^{21,32,39}

In summary, we presented the first synthesis route of ROTP, giving access to the water-soluble main-chain containing cobaltocenium-based polymer PCM-Cl, whereby the cobaltocenium moieties are linked over a single carbon atom. The therefore highly charged polyelectrolyte could be synthesized with molecular weights M_n of $9.8 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}$ and M_w of $1.9 \times 10^4 \text{ g mol}^{-1}$, showing a reversible redox behavior and high thermal stability in combination with high ceramic yields. In addition, the solubility of PCM-Cl could be changed by anion exchange, giving hydrophobic PCM-BPh₄, PCM-PF₆, and PCM-OTf, which were only soluble in strong polar solvents like dimethyl sulfoxide and acetonitrile and weakly soluble in acetone. Based on the outstanding features of PCM-Cl in combination with the antimicrobial properties,^{26,31} PCMs could be promising materials for a variety of applications comprising redox-mediated change of surface wettability of substrates, but also selective and reversible ion interactions, which will be the focus of future work.

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsmacrolett.3c00336>.

Instrumentation, materials, synthesis procedures, NMR spectra, GPC traces, TGA curves, DSC thermogram, UV–vis spectrum, and PXRD patterns (PDF)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Authors

André Schäfer – Inorganic Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Natural Sciences and Technology, Saarland University, 66123 Saarbrücken, Germany; orcid.org/0000-0002-5969-6618; Email: andre.schaefer@uni-saarland.de

Markus Gallei – Polymer Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Natural Sciences and Technology, Saarland University, 66123 Saarbrücken, Germany; Saarene, Saarland Center for Energy Materials and Sustainability, 66123 Saarbrücken, Germany; orcid.org/0000-0002-3740-5197; Email: markus.gallei@uni-saarland.de

Authors

Aylin Feuerstein – Inorganic Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Natural Sciences and Technology, Saarland University, 66123 Saarbrücken, Germany; orcid.org/0000-0003-1930-6264

Blandine Boßmann – Polymer Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Natural Sciences and Technology, Saarland University, 66123 Saarbrücken, Germany

Till Rittner – Polymer Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Natural Sciences and Technology, Saarland University, 66123 Saarbrücken, Germany; orcid.org/0009-0006-2606-6907

Regina Leiner – Polymer Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Natural Sciences and Technology, Saarland University, 66123 Saarbrücken, Germany; orcid.org/0009-0004-2071-9335

Oliver Janka – Inorganic Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Natural Sciences and Technology, Saarland University, 66123 Saarbrücken, Germany; orcid.org/0000-0002-9480-3888

Complete contact information is available at: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsmacrolett.3c00336>

Author Contributions

A.F.: data curation (lead), investigation (lead), writing original draft (lead); B.B.: GPC analysis (lead); R.L.: CV measurements (support); T.R.: TGA and DSC measurements and analysis (lead); O.J.: XRD analysis (lead); M.G.: conceptualization (equal), project administration (support), supervision (support), writing-review and editing (support); A.S.: conceptualization (equal), project administration (lead), supervision (lead), writing-review and editing (lead).

Funding

Deutsche Forschungsgemeinschaft, DFG: (Emmy Noether Program) SCHA1915/3-1/2.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

Elias C. J. Gießelmann is thanked for the performance of the PXRD measurements. Susanne Harling is thanked for elemental analysis. Instrumentation and technical assistance for this work were provided by the Service Center X-ray Diffraction, with financial support from Saarland University and the Deutsche Forschungsgemeinschaft (INST 256/S06-1)

■ REFERENCES

- (1) Foucher, D. A.; Tang, B.-Z.; Manners, I. Ring-Opening Polymerization of Strained, Ring-Tilted Ferrocenophanes: A Route to High Molecular Weight Poly(ferrocenylsilanes). *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114* (15), 6246–6248.
- (2) Jäkle, F.; Gallei, M.; Qiu, H. 30 Year anniversary of polyferrocenylsilanes: An inspiration for new advances in main group and transition metal-containing polymers. *Polymer* **2022**, *254*, 125062.
- (3) Hailes, R. L. N.; Oliver, A. M.; Gwyther, J.; Whittell, G. R.; Manners, I. Polyferrocenylsilanes: synthesis, properties, and applications. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 5358–5407.
- (4) Schäfer, A. *Comp. Organomet. Chem. IV*; Elsevier, 2022; Vol. 14, pp 3–22.
- (5) Bellas, V.; Rehahn, M. Polyferrocenylsilane-Based Polymer Systems. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, S082–S10.
- (6) Gu, H.; Ciganda, R.; Hernandez, R.; Castel, P.; Zhao, P.; Ruiz, J.; Astruc, D. ROMP Synthesis and Redox Properties of Polycationic Metallopolymers Containing the Electron-Reservoir Complex $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)][\text{PF}_6]$. *Macromolecules* **2015**, *48* (17), 6071–6076.
- (7) Rüttiger, C.; Hübner, H.; Schöttner, S.; Winter, T.; Cherkashinin, G.; Kuttich, B.; Stühn, B.; Gallei, M. Metallopolymer-Based Block Copolymers for the Preparation of Porous and Redox-Responsive Materials. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10* (4), 4018–4030.

- (8) 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.
- (9) Yan, Y.; Zhang, J.; Ren, L.; Tang, C. Metal-containing and related polymers for biomedical applications. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45* (19), 5232–5263.
- (10) Zhou, J.; Whittell, G. R.; Manners, I. Metalloblock Copolymers: New Functional Nanomaterials. *Macromolecules* **2014**, *47* (11), 3529–3543.
- (11) Whittell, G. R.; Hager, M. D.; Schubert, U. S.; Manners, I. Functional soft materials from metallopolymers and metallosupramolecular polymers. *Nat. Mater.* **2011**, *10* (3), 176–188.
- (12) Di Giannantonio, M.; Ayer, M. A.; Verde-Sesto, E.; Lattuada, M.; Weder, C.; Fromm, K. M. Triggered metal ion release and oxidation: ferrocene as a mechanophore in polymers. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57* (35), 11445–11450.
- (13) 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.
- (14) 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 PFAS by iron- and cobalt-based redox-metallopolymer sorbents. *ACS Applied Interfaces and Materials* **2023**, *15* (18), 22112–22122.
- (15) Rüttiger, C.; Pfeifer, V.; Rittscher, V.; Stock, D.; Scheid, D.; Vowinkel, S.; Roth, F.; Didzoleit, H.; Stühn, B.; Elbert, J.; Ionescu, E.; Gallei, M. One for all: cobalt-containing polymethacrylates for magnetic ceramics, block copolymerization, unexpected electrochemistry, and stimuli-responsiveness. *Polym. Chem.* **2016**, *7*, 1129–1137.
- (16) von Irmner, J.; Vowinkel, S.; Scheid, D.; Schottner, S.; Rüttiger, C.; Appold, M.; Gallei, M. Surface-initiated atom transfer radical polymerization of electrochemically responsive cobalt-methacrylates. *Polymer* **2017**, *122*, 303–311.
- (17) Nguyen, P.; Gómez-Elipe, P.; Manners, I. Organometallic Polymers with Transition Metals in the Main Chain. *Chem. Rev.* **1999**, *99* (6), 1515–1548.
- (18) Zhao, L.; Liu, X.; Zhang, L.; Qiu, G.; Astruc, D.; Gu, H. Metallomacromolecules containing cobalt sandwich complexes: Synthesis and functional materials properties. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *337*, 34–79.
- (19) Hadadpour, M.; Gwyther, J.; Manners, I.; Ragogna, P. J. Multifunctional Block Copolymer: Where Polymetallic and Polyelectrolyte Blocks Meet. *Chem. Mater.* **2015**, *27* (9), 3430–3440.
- (20) 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.
- (21) 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* (22), 9304–9310.
- (22) Zhu, T.; Zhang, J.; Tang, C. Metallo-Polyelectrolytes: Correlating Macromolecular Architectures with Properties and Applications. *Trends Chem.* **2020**, *2* (3), 227–240.
- (23) Zhu, T.; Sha, Y.; Yan, J.; Pageni, P.; Rahman, M. A.; Yan, Y.; Tang, C. Metallo-polyelectrolytes as a class of ionic macromolecules for functional materials. *Nat. Commun.* **2018**, *9* (1), 4329.
- (24) Musgrave, R. A.; Choi, P.; Harniman, R. L.; Richardson, R. M.; Shen, C.; Whittell, G. R.; Crassous, J.; Qiu, H.; Manners, I. Chiral Transmission to Cationic Polycobaltocenes over Multiple Length Scales Using Anionic Surfactants. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140* (23), 7222–7231.
- (25) Zhu, T.; Xu, S.; Rahman, A.; Dogdibegovic, E.; Yang, P.; Pageni, P.; Kabir, M. P.; Zhou, X.-d.; Tang, C. Cationic Metallo-Polyelectrolytes for Robust Alkaline Anion-Exchange. *Membranes. Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57* (9), 2388–2392.
- (26) Zhang, J.; Chen, Y. P.; Miller, K. P.; Ganewatta, M. S.; Bam, M.; Yan, Y.; Nagarkatti, M.; Decho, A. W.; Tang, C. Antimicrobial Metallopolymers and Their Bioconjugates with Conventional Antibiotics against Multidrug-Resistant Bacteria. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (13), 4873–4876.
- (27) Noor, F.; Wüstholtz, A.; Kinscherf, R.; Metzler-Nolte, N. A Cobaltocenium–Peptide Bioconjugate Shows Enhanced Cellular Uptake and Directed Nuclear Delivery. *Angew. Chem. Ed.* **2005**, *44* (16), 2429–2432.
- (28) Cha, Y.; Zhu, T.; Sha, Y.; Lin, H.; Hwang, J.; Seraydarian, M.; Craig, S. L.; Tang, C. Mechanochemistry of Cationic Cobaltocenium Mechanophore. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143* (30), 11871–11878.
- (29) Ren, L.; Zhang, J.; Bai, X.; Hardy, C. G.; Shimizu, K. D.; Tang, C. Preparation of cationic cobaltocenium polymers and block copolymers by “living” ring-opening metathesis polymerization. *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 580–583.
- (30) Cha, Y.; Jarrett-Wilkins, C.; Rahman, M. A.; Zhu, T.; Sha, Y.; Manners, I.; Tang, C. Crystallization-Driven Self-Assembly of Metallo-Polyelectrolyte Block Copolymers with a Polycaprolactone Core-Forming Segment. *ACS Macro Lett.* **2019**, *8* (7), 835–840.
- (31) Li, H.; Yang, P.; Hwang, J.; Pageni, P.; Decho, A. W.; Tang, C. Antifouling and antimicrobial cobaltocenium-containing metallopolymer double-network hydrogels. *Biomater. Transl.* **2022**, *3* (2), 162–171.
- (32) (a) Ren, L.; Hardy, C. G.; Tang, C. Synthesis and Solution Self-Assembly of Side-Chain Cobaltocenium-Containing Block Copolymers. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (26), 8874–8875. (b) Hardy, C. G.; Ren, L.; Zhang, J.; Tang, C. Side-Chain Metallocene-Containing Polymers by Living and Controlled Polymerizations. *J. Chem.* **2012**, *52*, 230–245.
- (33) Sheats, J. E.; Rausch, M. D. Synthesis and Properties of Cobaltocenium Salts. I. Synthesis of Monosubstituted Cobaltocenium Salts. *J. Org. Chem.* **1970**, *35* (10), 3245–3249.
- (34) Zhu, T.; Sha, Y.; Firouzjaie, H. A.; Peng, X.; Cha, Y.; Dissanayake, D. M. M. M.; Smith, M. D.; Vannucci, A. K.; Mustain, W. E.; Tang, C. Rational Synthesis of Metallo-Cations Toward Redox- and Alkaline-Stable Metallo-Polyelectrolytes. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142* (2), 1083–1089.
- (35) Ito, T.; Kenjo, T. A New Anion Exchanger Containing Cobaltocenium Cation. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1968**, *41* (3), 614–619.
- (36) Lüttringhaus, V. A.; Kullick, W. Oligomethylenferrocene Monomere („Ansa-Ferrocene”), Dimere und höhere Polymere. *Makromol. Chem.* **1961**, *44* (1), 669–681.
- (37) Pittman, C. U., Jr.; Ayers, O. E.; McManus, S. P.; Sheats, J. E.; Whitten, C. E. Organometallic Polymers. IX. Polyesters of 1,1'-Bis(chlorocarbonyl)cobaltocenium Hexafluorophosphate. *Macromolecules* **1971**, *4* (3), 360–362.
- (38) (a) Pittman, C. U., Jr.; Ayers, O. E.; Suryanarayanan, B.; McManus, S. P.; Sheats, J. E. Organometallic polymers, 28 Condensation polymerization of cobaltocenium salts. *Makromol. Chem.* **1974**, *175* (5), 1427–1437. (b) Carraher, C. E., Jr.; Peterson, G. F.; Sheats, J. E.; Kirsch, T. Production of Organometallic Polymers by Interfacial Technique, 33 Synthesis of Oligomeric Cobaltocenium Containing Dialkylstannanedyl Polyesters. *Makromol. Chem.* **1974**, *175* (11), 3089–3096.
- (39) Mayer, U. F. J.; Gilroy, J. B.; O'Hare, D.; Manners, I. Ring-Opening Polymerization of 19-Electron [2]Cobaltocenophanes: A Route to High-Molecular-Weight, Water-Soluble Polycobaltocenium Polyelectrolytes. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10382–10383.
- (40) Qiu, H.; Gilroy, J. B.; Manners, I. DNA-induced chirality in water-soluble poly(cobaltoceniummethylene). *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 42–44.
- (41) Cha, Y.; Hwang, J.; Ramos, L.; Lin, H.; Zhu, T.; Tang, C. Synthesis of cationic cobaltocenophane monomers: Isomerization and ring-opening metathesis polymerization. *Polymer* **2022**, *242*, No. 124544.
- (42) Drewitt, M. J.; Barlow, A.; O'Hare, D.; Nelson, J. M.; Nguyen, P.; Manners, I. The first [2]cobaltocenophane and [2]-metallocenophanium salts. *Chem. Commun.* **1996**, 2153–2154.

- (43) Fox, S.; Dunne, J. P.; Tacke, M.; Schmitz, D.; Dronsowski, R. Synthesis and Structural Characterisation of a Novel Chiral ansa-Cobaltocenium Hexafluorophosphate. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2002, 3039–3046.
- (44) Mayer, U. F. J.; Charmant, J. P. H.; Rae, J.; Manners, I. Synthesis and Structures of Strained, Neutral [d7] and Cationic [d6] Hydrocarbon-Bridged [n]Cobaltocenophanes (n = 2, 3). *Organometallics* **2008**, 27 (7), 1524–1533.
- (45) Musgrave, R. A.; Russell, A. D.; Manners, I. Strained Ferrocenophanes. *Organometallics* **2013**, 32 (20), 5654–5667.
- (46) Winter, T.; Haider, W.; Schießler, A.; Presser, V.; Gallei, M.; Schäfer, A. Rings and Chains: Synthesis and Characterization of Polyferrocenylmethylene. *Macromol. Rapid Commun.* **2021**, 42 (9), No. 2000738.
- (47) Choi, J.; Kim, S. H.; Lee, Y. Axial Redox Tuning at a Tetragonal Cobalt Center. *Inorg. Chem.* **2021**, 60 (8), 5647–5659.
- (48) (a) Foucher, D. A.; Ziembinski, H.; Tang, B.-Z.; Macdonald, P. M.; Massey, J.; Jaeger, C. R.; Vancso, G. J.; Manners, I. Synthesis, Characterization, Glass Transition Behavior, and the Electronic Structure of High Molecular Weight, Symmetrically Substituted Poly(ferrocenylsilanes) with Alkyl or Aryl Side Groups. *Macromolecules* **1993**, 26 (11), 2878–2884. (b) Finckh, W.; Tang, B.-Z.; Foucher, D. A.; Zamble, D. B.; Ziembinski, H.; Lough, A.; Manners, I. 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. (c) Tang, B.-Z.; Petersen, R.; Foucher, D. A.; Lough, A.; Coombs, N.; Sodhi, R.; Manners, I. Novel Ceramic and Organometallic Depolymerization Products from Poly(ferrocenylsilanes) via Pyrolysis. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 6, 523–525.
- (49) Ren, L.; Zhang, J.; Hardy, C. G.; Doxie, D.; Fleming, B.; Tang, C. Preparation of Cobaltocenium-Labeled Polymers by Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules* **2012**, 45 (5), 2267–2275.
- (50) Richer, G.; Sandorfy, C. The Far-Ultraviolet Absorption Spectra of Ferrocene, Cobaltocene, And Nickelocene. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1985**, 123, 317–327.
- (51) del Peso, I.; Alonso, B.; Lobete, F.; Casado, C. M.; Cuadrado, I.; Losada del Barrio, J. A polymerizable pyrrole–cobaltocenium receptor for the electrochemical recognition of anions in solution and immobilised onto electrode surfaces. *Inorg. Chem. Commun.* **2002**, 5 (4), 288–291.
- (52) Cuadrado, I.; Casado, C. M.; Lobete, F.; Alonso, B.; González, B.; Losada, J.; Amador, U. Preparation and Redox Properties of Novel Polymerizable Pyrrole- and Allyl-Functionalized Cobaltocenium Monomers and Siloxane-Based Cobaltocenium Polymers. *Organometallics* **1999**, 18 (24), 4960–4969.
- (53) Casado, C. M.; González, B.; Cuadrado, I.; Alonso, B.; Morán, M.; Losada, J. Mixed Ferrocene–Cobaltocenium Dendrimers: The Most Stable Organometallic Redox Systems Combined in a Dendritic Molecule. *Angew. Chem.* **2000**, 112 (12), 2219–2222.
- (54) Geiger, W. E. Electroreduction of cobaltocene. Evidence for a metallocene anion. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96 (8), 2632–2634.

4.6 Synthese und Eigenschaften von symmetrischen und asymmetrischen Polyferrocenylmethylenen

This work was submitted to Chemistry A European Journal.

Synthesis and Properties of Symmetrical and Asymmetrical Polyferrocenylmethylenes

A. Feuerstein, T. Rittner, B. Boßmann, E. C. J. Giesselmann, J. Schu, B. Morgenstern, M. Gallei and A. Schäfer, *Chemistry A European Journal*, 2025, 31, e202404283, doi: 10.1002/chem.202404283

The Supporting Information is available at: <https://doi.org/10.1002/chem.202404283>

Recited for non-commercial use by the author.

The author's contribution to this work is 10%.

Hauptkettenmaterialien auf Basis von Ferrocen sind über das Sila[1]ferrocen schon seit geraumer Zeit bekannt und besitzen eine sehr gute Löslichkeit, thermische Stabilität und wünschenswerte Präkursoreigenschaften für Keramiken. Im Gegensatz dazu sind rein kohlenstoffverbrückte Sandwichkomplexe des carba[1]ferrocenophan bisher unbekannt. Besonders interessant für Hauptgruppenpolymere ist neben der Ferrocen-Funktionalität die Substitution des überbrückenden Kohlenstoffs.

In dieser Arbeit wird die Synthese von verschiedenen substituierten Polyferrocenylmethylenen (PFM) durch ringöffnende Transmetallierungspolymerisation (ROTP) präsentiert. Eine Reihe neuer symmetrisch und asymmetrisch substituierter Carba[1]magnesocenophane wurde hergestellt und als Vorstufe verwendet, um den Einfluss verschiedener Substitutionsmuster auf die Polymereigenschaften von PFM zu untersuchen. Die neuen Carba[1]magnesocenophane wurden mittels ^1H - und $^{13}\text{C}[1\text{H}]$ -NMR-Spektroskopie vollständig charakterisiert und durch Röntgen-Einkristalldiffraktometrie (SC-XRD) strukturell bestätigt. Die entsprechenden PFMs wurden mit Molekulargewichten im Bereich von $M_w=1900\text{ g mol}^{-1}$ bis 15100 g mol^{-1} und entsprechenden Dispersitäten von $\bar{D}=1,48$ bis 1,81 erhalten. Alle PFMs wurden mittels ^1H - und $^{13}\text{C}[1\text{H}]$ -NMR-Spektroskopie sowie durch Gelpermeationschromatographie (GPC), TGA und Matrixassistierte Laserdesorption-Massenspektrometrie mit Flugzeitanalyse (MALDI-ToF) charakterisiert. Die Pyrolyse von spiroCyclisch substituiertem PFM führte zu einer keramischen Ausbeute von über 50 %, während der erhaltene Rückstand durch Pulver-Röntgenbeugung (PXRD) charakterisiert wurde.

Chemistry A European Journal

**Chemistry
Europe**

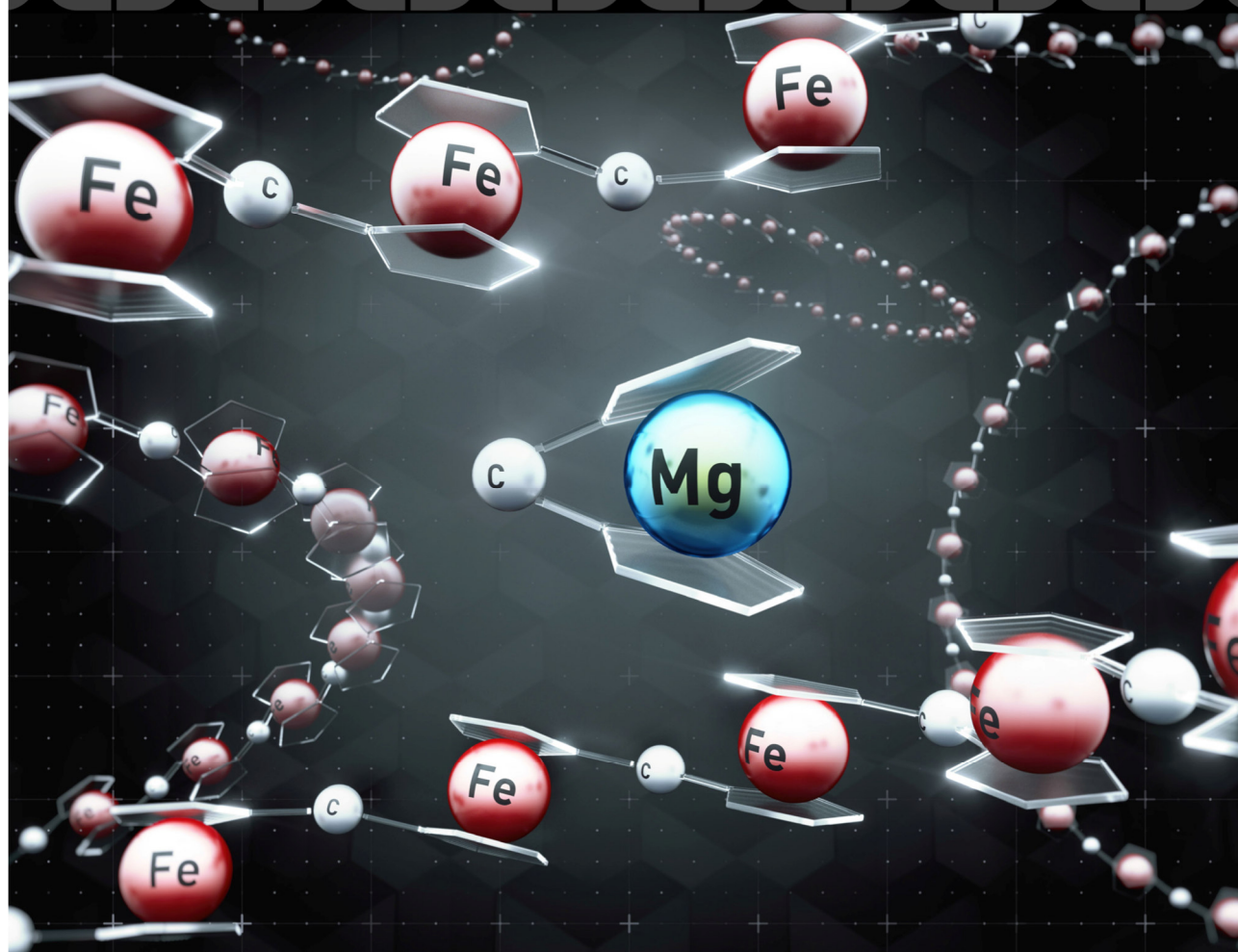
European Chemical
Societies Publishing

Celebrating
30 Years


Front Cover:

M. Gallej, A. Schäfer and co-workers

Synthesis and Properties of Symmetrical and Asymmetrical Polyferrocenylmethylenes



WILEY-VCH

14/2025

Abbildung 23: Cover der Publikation in Chemistry A European Journal.



Synthesis and Properties of Symmetrical and Asymmetrical Polyferrocenylmethylenes

Aylin Feuerstein,^[a] Till Rittner,^[b] Blandine Boßmann,^[b] Elias C. J. Gießelmann,^[a] Justin Schu,^[a] Bernd Morgenstern,^[a] Markus Gallei,^{*,[b, c]} and André Schäfer^{*,[a]}

This work is dedicated to Prof. Dr. Ian Manners, acknowledging his pioneering work in the field of metallocene-based polymers.

The synthesis of differently substituted polyferrocenylmethylenes (PFM) via ring-opening transmetalation polymerization (ROTP) is reported. A number of novel, symmetrically and asymmetrically substituted carba[1]magnosocenophanes have been prepared, which were used as precursors and allowed investigations of the influence of different substitution patterns on the PFM polymer properties. The novel carba[1]magnosocenophanes have been fully characterized by ¹H and ¹³C{¹H} NMR spectroscopy, and structurally authenticated by single-crystal X-ray diffraction (SC-XRD). The corresponding

PFMs were obtained with molecular weights in a range of $M_w = 1900 \text{ g mol}^{-1}$ up to 15100 g mol^{-1} and corresponding dispersities of $\bar{D} = 1.48$ to 1.81 . All PFMs have been fully characterized by ¹H and ¹³C{¹H} NMR spectroscopy, as well as by gel permeation chromatography (GPC), thermal gravimetric analysis (TGA) and matrix assisted laser desorption/ionization-time-of-flight (MALDI-ToF) mass spectrometry. Pyrolysis of spirocyclic substituted PFM resulted in a ceramic yield above 50%, while the obtained residue was characterized by powder X-ray diffraction (PXRD).

Introduction

In 1992, the group of Ian Manners laid the foundation for main-chain metallocene-based polymers by introducing the concept of ring-opening polymerization (ROP) of strained sila[1]ferrocenophanes, which gave access to high molecular weight polyferrocenylsilanes (PFS) ($M_n > 10^5 \text{ g mol}^{-1}$).^[1] Since then, metallocene-based polymers have attracted growing interest due to their outstanding properties as a result of the combination of polymer characteristics with metallocene centers, resulting in a broad series of possible applications, like for example as precursors for nanostructured ceramics, as sensing or smart materials or in biomedical applications.^[2–13]

Especially ferrocene-based polymers gained broad interest, among other things, due to their thermal and chemical stability, crystallinity, reversible oxidation behavior as well as reactivity as superaromatic electrophile, originating from the ferrocene moieties.^[2,8,14–19] Through the years, a variety of different bridging motifs have been reported for [1]ferrocenophanes and resulting main-chain ferrocene-based polymers. Beside the iconic sila[1]ferrocenophanes,^[1,2,20,21] examples for group 13 to 16 element bridged [1]ferrocenophanes are known, with the elements boron,^[22] aluminium,^[23] gallium,^[24] germanium,^[21,25–28] tin,^[26,29,30] phosphorus,^[31–35] sulfur^[36,37] and selenium.^[36,38–40] Furthermore, different methods for the ROP of these strained [1]ferrocenophanes have been reported, which include thermal, (living) anionic, photolytic living anionic and the catalytic ROP.^[2,8,31,41–43] Interestingly, carba[1]ferrocenophanes are unknown, presumably due to their high ring-strain and resulting instability. Thus, no synthetic access for main-chain ferrocene-based polymers with a single carbon atom as bridging motif, “polyferrocenylmethylenes” (PFM), was known until 2021, when the groups of Gallei and Schäfer reported the reaction of symmetrically substituted (dimethyl)carba[1]-magnosocenophane with iron(II) bromide to give PFM with molecular weights of $M_n = 8300 \text{ g mol}^{-1}$ and a polydispersity index of $\bar{D} = 1.40$.^[40,44] In recent works, this polymerization reaction type has been referred to as ring-opening transmetalation polymerization (ROTP) as the carba[1]magnosocenophane undergoes both a ring-opening and a transmetalation process.^[45] Unlike in the case of [1]ferrocenophanes, the carba[1] bridging motif in [1]magnosocenophanes is known since 1997.^[46] Compared to ferrocene, where the Fe–Cp bonds exhibit a high covalent character, Mg–Cp bonds possess a much more ionic character,

[a] A. Feuerstein, E. C. J. Gießelmann, J. Schu, B. Morgenstern, A. Schäfer
Inorganic Chemistry, Faculty of Natural Sciences and Technology, Department of Chemistry, Saarland University, Campus Saarbrücken, 66123 Saarbrücken, Germany
E-mail: andre.schaefer@uni-saarland.de

[b] T. Rittner, B. Boßmann, M. Gallei
Polymer Chemistry, Faculty of Natural Sciences and Technology, Department of Chemistry, Saarland University, Campus Saarbrücken, 66123 Saarbrücken, Germany
E-mail: markus.gallei@uni-saarland.de

[c] M. Gallei
Saarland Center for Energy Materials and Sustainability – Saarene, Campus Saarbrücken, 66123 Saarbrücken, Germany

Supporting information for this article is available on the WWW under <https://doi.org/10.1002/chem.202404283>

© 2024 The Author(s). Chemistry – A European Journal published by Wiley-VCH GmbH. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

resulting in a more flexible metal-Cp bond and therefore in a decrease of ring strain.^[16,17,47,48]

In the past, the Manners group demonstrated the influence of the substitution patterns at the bridging atom and at the Cp ring on the polymer properties.^[2,3,49] In case of PFS systems, they could show a direct correlation between the glass transition temperatures T_g and the length of the alkyl substituents located at the bridging silicon atom. A decrease of T_g was observed with an increase in length of the alkyl chains.^[3] In contrast, substitution of the Cp ring caused a large increase in glass transition temperatures T_g as well as a loss of crystallinity, and resulted in higher solubility of the polymer in alkane solvents.^[2,49] In addition, incorporation of functional groups, like for example double bonds, enabling post-polymerization functionalization of the polymer, was demonstrated.^[2,50–53]

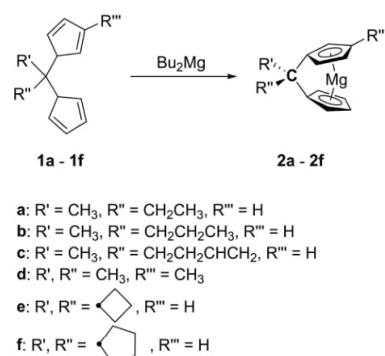
Following our previous report of PFM,^[44] we have synthesized a number of novel carba[1]magnesocenophanes with various symmetrical and asymmetrical substitution patterns and explored their application as precursors in ROTP, as well as the thermal and solubility properties of the resulting PFM polymers. The investigations also revealed some further insights into the polymerization mechanism of ROTP.

Results and Discussion

Carba[1]magnesocenophanes

We started our investigation with the preparation of new carba[1]magnesocenophanes as precursors for the ROTP reactions. Firstly, cyclic and acyclic alkyl groups at the bridging carbon atom with different lengths were introduced, and secondly, a carba[1]magnesocenophane with a methyl substituted Cp ring was synthesized.^[2,49,54,55] Following the general synthesis route of magnesocenophanes, the neutral *ansa*-ligands 2,2'-bis(cyclopentadienyl)butane **1a**, 2,2'-bis(cyclopentadienyl)pentane **1b**, 2,2'-bis(cyclopentadienyl)hex-5-ene **1c**, 2,2'-(cyclopentadienyl)(methylcyclopentadienyl)propane **1d**, 1,1'-bis(cyclopentadienyl)cyclobutane **1e** and 1,1'-bis(cyclopentadienyl)cyclopentane **1f** were reacted with dibutyl-magnesium in hexane (Scheme 1).^[46–48,56,57] The resulting carba[1]magnesocenophanes **2a–2f** were obtained as highly air-sensitive colorless solids and were characterized by ^1H and $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectroscopy.

In accordance with other carba[1]magnesocenophanes, the ^1H NMR spectra displayed in principle two signal groups, one in the aromatic range for the Cp protons and one high field shifted signal group in the aliphatic range, corresponding to the alkyl moieties. In case of the symmetric substituted **2e** and **2f**, two pseudo triplets are observed at 5.77 ppm and 5.53 ppm for **2e**, respectively 5.71 ppm and 5.54 ppm for **2f**, for the Cp protons in accordance to literature.^[47,48,56] In contrast, the asymmetric substitution pattern of **2b** and **2c** caused a signal splitting of the Cp protons into four broad signals, respectively seven for **2d**. The two terminal sp^2 carbon atoms of **2c** gave two multiplets in a range of 4.79 ppm to 4.82 ppm and 4.92 to 4.96 ppm. The remaining sp^2 carbon atom is low field shifted in



Scheme 1. Synthesis of carba[1]magnesocenophanes **2a–2f** via deprotonation of the neutral *ansa*-ligands **1a–1f** with dibutylmagnesium.

a range of 5.86 to 5.92 ppm. The $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra are consistent with the ^1H NMR spectra and in accordance with the expected structures of **2a–2f**. Furthermore, **2a–2d** and **2f** could be crystallized in form of their dme-complexes **2a–2d**·dme, **2f**·dme and **2e** in form of its bis(thf)-complex **2e**·(thf)₂, which allowed for a structural characterization in the solid state by single-crystal X-ray diffraction (SC-XRD) (Figure 1).^[58] **2a**·dme, **2f**·dme and **2e**·(thf)₂ crystallize in the monoclinic space group $P2_1/n$, **2b**·dme and **2c**·dme crystallize both in the monoclinic space group $P2_1/c$, while **2d**·dme crystallizes in the orthorhombic space group $Fddd$. The fact that **2a–2f** could only be crystallized in form of their donor-solvent adducts is a common phenomenon for Mg–Cp compounds,

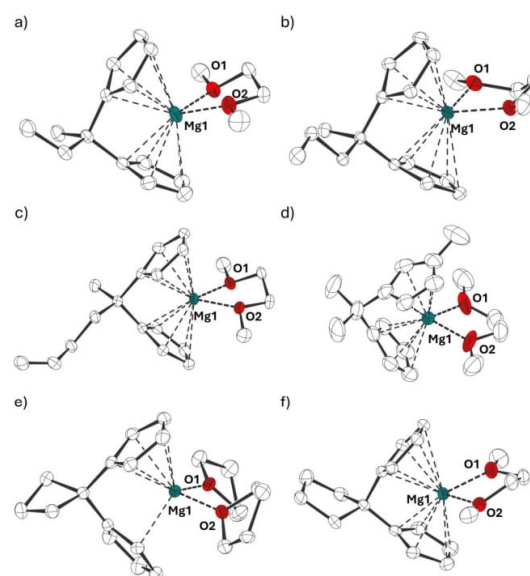


Figure 1. Molecular structures in the crystal of a) **2a**·dme, b) **2b**·dme, c) **2c**·dme, d) **2d**·dme, e) **2e**·(thf)₂, f) **2f**·dme (ellipsoids drawn at 50% probability level, H-atoms omitted for clarity).

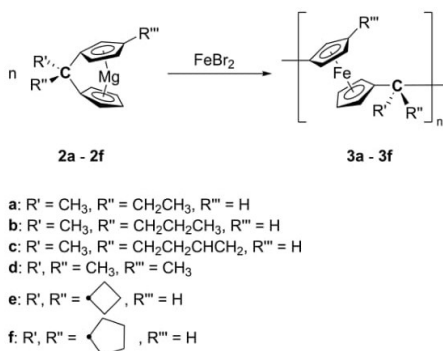
and is a consequence of their very low solubility in non-polar solvents and the Lewis-acidity of the magnesium center.^[47,48,56]

The solid-state structures of **2a–2d**·dme and **2f**·dme show η^5/η^5 coordination modes of the Cp rings, which is reported for most magnesocenophane dme adducts (Figure 1).^[47,48,56] In case of **2e**, the thf coordination causes a ring slippage to an η^1/η^5 coordination mode. This ring slippage is also a common phenomenon described for several thf adducts of magnesocenophanes.^[47,48,56] Selected bond lengths and angles of **2a–2d**·, **2f**·dme and **2e**·(thf)₂ are listed in Table 1.

The solid state structures of **2a–2d**·, **2f**·dme and **2e**·(thf)₂ are similar to that of other reported dme and thf complexes, demonstrating that neither the functionalization of the ligands backbone nor a functionalization of the Cp ring has a significant influence on the geometry of the carba[1]-magnesocenophanes.^[47,48,56]

	Cp hapticity	Mg–Cp ^[a,b] [pm]	Mg–O ^[a] [pm]	α ^[c,d] [deg]	δ ^[c,e] [deg]
2a ·dme	η^5/η^5	230.33(4); 221.23(4)	204.85(9); 207.26(11)	76.2	119.9
2b ·dme	η^5/η^5	223.21(6); 220.21(5)	209.23(12); 208.04(12)	74.1	120.9
2c ·dme	η^5/η^5	228.08(7); 222.99(6)	205.65(14); 207.42(13)	78.0	121.6
2d ·dme	η^5/η^5	223.66(4);	202.72(13); 206.77(13)	77.9	123.1
2e ·(thf) ₂	η^1/η^5	228.85(12); 212.44(3)	203.77(9); 202.41(9)	–	–
2f ·dme	η^5/η^5	224.07(5); 222.16(4)	206.50(13); 206.72(10)	74.8	120.3

[a] Multiple values are given because the bond is found more than once in the molecule. [b] Corresponding to the bonding mode of the Cp ligand. [c] Only given in case of two η^5 -bonded Cp groups. [d] Dihedral angle of η^5 -Cp planes. [e] Cp^{cent}-Mg-Cp^{cent} angle.



Scheme 2. Synthesis of polyferrocenylmethylenes **3a–3f** via ring-opening transmetalation polymerization (ROTP) of carba[1]magnesocenophanes **2a–2f**.

Polyferrocenylmethylenes (PFM)

Carba[1]magnesocenophanes **2a–2f** were reacted with iron(III) bromide in thf at room temperature (Scheme 2). After work-up, the corresponding PFMs **3a–3f** were obtained as orange colored air-stable powders. Analogously to the previously reported PFM and related PFS systems, **3a–3f** were soluble in thf, toluene and chloroform, and demonstrated a hydrophobic character.^[1,2,20,21,44] It is worth noting that in contrast related polyferrocenylethylenes (PFE) demonstrated lower solubility in common organic solvents.^[59–63]

Compounds **3a–3f** have been characterized by ¹H and ¹³C {¹H} NMR spectroscopy. In the case of the symmetrically substituted PFMs **3e** and **3f**, two signals for the Cp protons were observed at 4.10 ppm and 3.95 ppm for **3e**, and at 3.95 ppm and 3.84 ppm for **3f**. This is in accordance with the previously reported dimethyl substituted PFM.^[44] In case of the asymmetric substituted PFMs **3a–3d**, only one broad signal for the Cp protons was observed at 3.91 ppm to 3.90 ppm. For **3d**, a small high field shift for the Cp protons is observed ($\delta(^1\text{H}) = 3.82$ ppm) due to the inductive effect of the methyl group bound to the Cp ring.^[1,2,20,21,44]

To determine the molecular weights of PFMs **3a–3f**, gel permeation chromatography (GPC) in thf versus polystyrene standards was performed (Figure S34, supporting information). The molecular weights M_n and M_w with the corresponding polydispersity indices $\bar{D}$ are summarized in Table 2. The molecular weights of the asymmetrically substituted compounds **3a–3d** were in the same range as previously reported for poly(ferrocenyldimethylmethylene) ($M_n = 8300$ g mol^{−1}, $M_w = 11700$ g mol^{−1}, $\bar{D} = 1.40$).^[44] However, in case of **3e** and **3f**, only oligomeric species in a range of 1300 and 4900 g mol^{−1} could be isolated. One reason might be sterical hindrance of the chain propagation. Another reason could be a result of the symmetric substitution pattern on the bridging carbon atom causing a decrease in solubility of the higher molecular weight polymers. Such a phenomenon was also described in case of the ROP of symmetrically substituted carba[2] systems.^[40,59–63] In order to increase the molecular weights, different conditions have been varied (temperature, solvent) without success. Likewise, the addition of LiCl or MgBr₂ showed no influence on the molecular weights.^[64–66]

Table 2. Molar masses and dispersity indices of polyferrocenylmethylenes **3a–3f**.

PFM	M_n ^[a] [g mol ^{−1}]	M_w ^[a] [g mol ^{−1}]	$\bar{D}$
3a	5100	8000	1.56
3b	8000	12100	1.52
3c	9400	15100	1.61
3d	7600	13900	1.81
3e	4900	7500	1.54
3f	1300	1900	1.48

[a] Determined by gel permeation chromatography (GPC) in thf versus polystyrene standards.

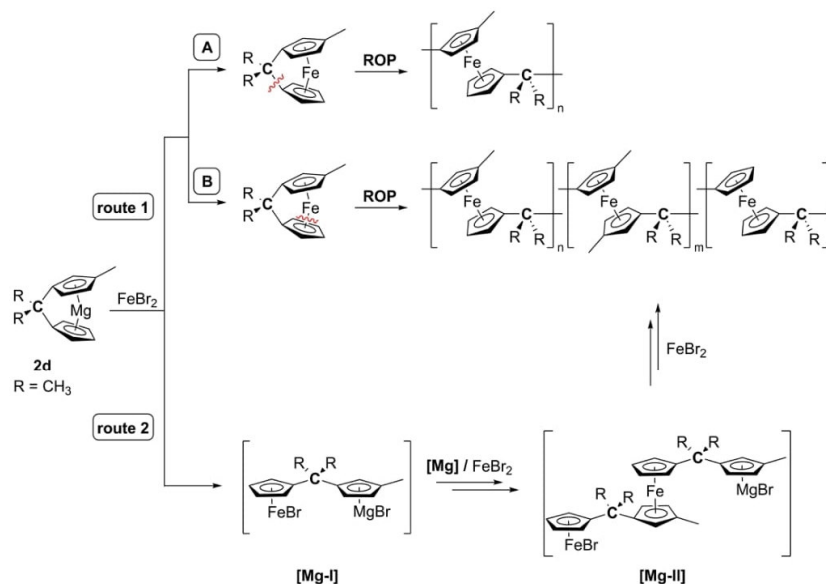
As the mechanism of the ROTP reaction is unclear, MALDI-ToF mass spectrometry measurements of the asymmetrically Cp substituted **3d** were performed to gain some insights into the polymer structure (Figure S35–36, supporting information). In principle, there are two possible polymerization routes (Scheme 3). **Route 1** follows the formation of a carba[1]ferrocenophane, which would most likely undergo instant thermal ROP at room temperature due to its high ring strain. In this case, the thermal ROP could proceed via a C–Cp bond cleavage (**route 1-A**), analog to the Si–Cp bond cleavage of sila[1]ferrocenophanes during thermal ROP, or a Fe–Cp bond cleavage (**route 1-B**), analog to the thermal ROP of carba[2]ferrocenophanes.^[54,67] If the thermal ROP proceeds via C–Cp bond cleavage, the polymeric structure of **3d** would only contain one repeat unit, while the Fe–Cp bond cleavage would cause three different repeat units. **Route 2** follows a polycondensation-type reaction. As the carba[1]magnocenophane **2d** can be considered a Grignard-like reagent, formation of the open structure [Mg-I], which can react with further equivalents of FeBr₂ or **2d** to form [Mg-II], respectively PFM, is plausible.

MALDI-ToF mass spectrometry measurements revealed linear and cyclic PFM species analog to the report of poly(ferrocenyldimethyl-methylene).^[44] The cyclic PFM species are a result of backbiting which was also reported in the thermal ROP of carba[2]ferrocenophanes, where it was postulated to be a result of the heterolytic Fe–Cp bond cleavage, indicating **route 1-B** might be the predominant reaction pathway.^[67] In addition, a C–Cp bond cleavage (**route 1-A**) would be highly improbable as the C(sp²)–C(sp³) carbon bonds are expected to be substantially stronger than the Fe–Cp bonds.^[40,67–69] However, the backbiting could also occur in the Grignard-like intermediates [Mg-I], respectively [Mg-II]. A closer

look at the ¹³C{¹H} NMR spectrum of **3d** reveals various signals for the Cp protons in the range of 101.1 to 102.4 ppm (Figure S20), indicating different ferrocene environments (Cp–Fe–Cp/Cp–Fe–Cp^{Me}/Cp^{Me}–Fe–Cp^{Me}), while there is only one signal for the methylene carbon atom at $\delta^{13}\text{C} = 33.4$ ppm, indicating that the C–Cp bonds stay intact and that there is only a Cp–C–Cp^{Me} framework. In sum, a differentiation between **route 1-B** and **route 2** is not possible on the basis of the MALDI-ToF and ¹³C{¹H} NMR data, but **route 1-A** can most likely be ruled out. The molecular weights obtained for **3d** are significantly lower than the ones reported for thermal ROP of sila[1]ferrocenophanes and carba[2]ferrocenophanes ($M_n \approx 10^3 \text{ g mol}^{-1}$), which, in combination with the fact that we could not observe or isolate a carba[1]ferrocenophane even at low temperatures, strongly suggests that the ROTP of **2d** follows **route 2** and is a polycondensation-type reaction involving Grignard-like intermediates.^[1,36,40,59]

As metal-containing polymers can be used as preceramic materials, we were interested to study the thermal behavior of **3a–3f** by thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC).^[44,70–72] The corresponding TGA curves under a nitrogen atmosphere in a temperature range of 30 to 600 °C, as well as the DSC thermograms are given in Figure S32 and S33 in the supporting information. The observed glass transition temperatures T_g and the corresponding ceramic yields are summarized in Table 3.

Similarly to poly(ferrocenyldimethylmethylene), for **3a–3d** and **3f**, degradation starts at around 110 °C, while a distinct weight loss is observed at around 350 °C up to 460 °C for **3a**, up to 430 °C for **3b**, up to 400 °C for **3c** and up to 390 °C for **3d**.^[44] Only in case of **3e**, degradation takes place in three steps from 100 °C to 180 °C, the second up to 380 °C and the last one up to



Scheme 3. Overview of possible reaction routes of the ring-opening transmetalation polymerization (ROTP) of **2d** with FeBr₂.

Table 3. Glass transition temperatures T_g and ceramic yields of **3a–3e**.

PFM	Ceramic yield (N ₂) [wt%]	T_g [°C]
3a	29.2	100.4
3b	24.3	105.1
3c	43.5	87.0
3d	17.6	94.2
3e	51.0	62.0
3f	28.9	95.7

520 °C. After the treatment under nitrogen, the samples turned into a black material, exhibiting macroscopic ferromagnetic properties.

As mentioned above, the Manners group had already reported a strong influence of the substitution pattern in PFS systems on the polymers T_g and we had demonstrated that substitution of the silicon atom by a carbon atom has a profound impact on the T_g . For instance, the symmetrically dimethyl-substituted PFM system exhibits a T_g of 60.5 °C, which is well above the T_g reported for the analogues PFS system (33 °C).^[13,44] This is explained by the more rigid nature of the Cp–C–Cp bond compared to the Cp–Si–Cp bond. In case of PFS, an increase of the alkyl chain length leads to a decrease in T_g .^[3] This is however not observed for the PFM systems **3a–3f**, which exhibit T_g s of 62.0 to 105.1 °C. Interestingly, **3e** has by far the lowest T_g of this series, but also a remarkably high ceramic yield of 51 % compared to other linear ferrocene-containing polymers.^[44,55,73–76] Similarly, **3c** shows the second lowest T_g along with the second highest ceramic yield, which could be a result of cross-linking due to the double bond in the polymers backbone, respectively the four membered ring system. Due to the high ceramic yield of **3e**, further investigations have been performed by elemental analysis of **3e** and powder X-ray diffraction (PXRD) of its pyrolysis residue (Figure S31, supporting information). The elemental analysis of **3e** revealed 69.33 % carbon and 5.76 % hydrogen, which is in a good agreement with the calculated values (C: 70.62 %, H: 5.93 %). The PXRD pattern of the ceramic obtained by pyrolysis revealed a mainly amorphous compound with nanocrystalline domains of elemental iron, further explaining the powders ferromagnetic behavior. However, the poor quality of the PXRD data obtained is a result of the residue's low crystallinity.

Conclusions

In conclusion, we synthesized novel symmetrically and asymmetrically substituted carba[1]magnesocenophanes, which were fully characterized by ¹H and ¹³C{¹H} spectroscopy, as well as SC-XRD. Furthermore, they were applied as precursors in ROTP reactions with iron(II) bromide. The obtained PFM polymers have been fully characterized by ¹H and ¹³C{¹H} NMR spectroscopy, as well as GPC, TGA and DSC measurements. The polymers' T_g values are much higher than what has been

reported before for analogues silicon systems (PFS) and the introduction of groups enabling cross-linking caused a substantial increase of the ceramic yields, of up to 51 %. Investigations into the underlying reaction mechanism of ROTP suggest a polycondensation-type reaction of a Grignard-like reagent. Furthermore, a C=C double bond moiety was introduced in the backbone, which might allow post-functionalization of the PFM polymer in future work.

Acknowledgements

The authors thank Dr. Alexander Schießler (Department of Chemistry, Mass Spectrometry, Technische Universität Darmstadt) for the MALDI-ToF mass spectrometry measurements (INST 163/445-1 FUGG). Susanne Harling is thanked for elemental analysis. Open Access funding enabled and organized by Projekt DEAL.

Conflict of Interests

The authors declare no conflict of interest.

Data Availability Statement

The data that support the findings of this study are available in the supplementary material of this article.

Keywords: Polyferrocenylmethylenes • Polymerization • Metallopolymers • Magnesocenophane • Iron

- [1] D. A. Foucher, B.-Z. Tang, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6246–6248.
- [2] R. L. N. Hailes, A. M. Oliver, J. Gwyther, G. R. Whittell, I. Manners, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 5358–5407.
- [3] K. Kulbaba, I. Manners, *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 711–724.
- [4] a) X. Wang, H. Wang, D. J. Frankowski, P. G. Lam, P. M. Welch, M. A. Winnik, J. Hartmann, I. Manners, R. J. Spontak, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 2279–2285; b) D. J. Frankowski, J. Raez, I. Manners, M. A. Winnik, S. A. Khan, R. J. Spontak, *Langmuir* **2004**, *20*, 9304–9314; c) K. Temple, K. Kulbaba, I. Power-Billard, K. N. Manners, K. A. Leach, T. Xu, T. P. Russell, C. J. Hawker, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 297–300.
- [5] Y. Yan, J. Zhang, L. Rend, C. Tang, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 5232–5263.
- [6] S. Basak, A. Bandyopadhyay, *J. Organomet. Chem.* **2021**, *956*, 122129.
- [7] J. Zhou, G. R. Whittell, I. Manners, *Macromolecules* **2014**, *47*, 3529–3543.
- [8] V. Bellas, M. Rehahn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5082–5104.
- [9] C. Rüttiger, H. Hübner, S. Schöttner, T. Winter, G. Cherkashinin, B. Kuttich, B. Stühn, M. Gallei, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 4018–4030.
- [10] R. Pietschnig, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 5216–5231.
- [11] Y. Gao, J. M. Shreeve, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2007**, *17*, 19–36.
- [12] A. S. Abd-El-Aziz, I. Manners, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2005**, *15*, 157–195.
- [13] A. Schäfer, in *Comprehensive Organometallic Chemistry IV*, Vol. 14 (Eds.: G. Parkin, K. Meyer, D. O'hare), Elsevier, **2022**, 3–22.
- [14] J. Rasburn, R. Petersen, T. Jahr, R. Rulkens, I. Manners, G. J. Vancso, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 871–877.
- [15] T. Chuard, R. Deschenaux, *Chimia* **1998**, *52*, 547.
- [16] K. E. Lewis, G. P. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4650–4651.

- [17] Y. Sha, Y. Zhang, E. Xu, Z. Wang, T. Zhu, S. L. Craig, C. Tang, *ACS Macro Lett.* **2018**, *7*, 1174–1179.
- [18] D. Astruc, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 2017, 6–29.
- [19] a) C. G. Hardy, L. Ren, J. Zhang, C. Tang, *Isr. J. Chem.* **2012**, *52*, 230–245; b) C. G. Hardy, J. Zhang, Y. Yan, L. Ren, C. Tang, *Prog. Polym. Sci.* **2014**, *39*, 1742–1796.
- [20] I. Manners, *Polyhedron* **1996**, *15*, 4311–4329.
- [21] N. P. Reddy, H. Yamashita, M. Tanaka, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 2263–2264.
- [22] H. Braunschweig, R. Dirk, M. Müller, P. Nguyen, R. Resendes, D. P. Gates, I. Manners, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2433–2435.
- [23] J. A. Schachner, C. L. Lund, J. W. Quail, J. Müller, *Organometallics* **2005**, *24*, 785–787.
- [24] B. Bagh, J. B. Gilroy, A. Staubitz, J. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1794–1795.
- [25] D. A. Foucher, M. Edwards, R. A. Burrow, A. J. Lough, I. Manners, *Organometallics* **1994**, *13*, 4959–4966.
- [26] F. Jäkle, R. Rulkens, G. Zech, J. A. Massey, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4231–4232.
- [27] S. Zürcher, V. Gramlich, A. Togni, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *291*, 355–364.
- [28] N. S. Jeong, I. Manners, *Macromol. Chem. Phys.* **2009**, *210*, 1080–1086.
- [29] F. Jäkle, R. Rulkens, G. Zech, D. A. Foucher, A. J. Lough, I. Manners, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2117–2128.
- [30] R. Rulkens, A. J. Lough, I. Manners, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 1805–1807.
- [31] T. Mizuta, Y. Imamura, K. Miyoshi, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2068–2069.
- [32] T. J. Peckham, A. J. Lough, I. Manners, *Organometallics* **1999**, *18*, 1030–1040.
- [33] T. Mizuta, M. Onishi, K. Miyoshi, *Organometallics* **2000**, *19*, 5005–5009.
- [34] E. K. Sarbisheh, J. C. Green, J. Müller, *Organometallics* **2014**, *33*, 3508–3513.
- [35] C. H. Honeyman, D. A. Foucher, F. Y. Dahmen, R. Rulkens, A. J. Lough, I. Manners, *Organometallics* **1995**, *14*, 5503–5512.
- [36] R. Rulkens, D. P. Gates, D. Balaishis, J. K. Pudelski, D. F. McIntosh, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10976–10986.
- [37] J. K. Pudelski, D. P. Gates, R. Rulkens, A. J. Lough, I. Manners, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1633–1635.
- [38] I. Manners, *Adv. Organomet. Chem.* **1995**, *37*, 131–168.
- [39] H. Bhattacharjee, J. Müller, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *314*, 114–133.
- [40] D. E. Herbert, U. F. J. Mayer, I. Manners, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5060–5081.
- [41] U. F. J. Mayer, J. B. Gilroy, D. O'Hare, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10382–10383.
- [42] J.-J. Wang, L. Wang, X.-J. Wang, T. Chen, H.-J. Yu, W. Wang, C.-L. Wang, *Mater. Lett.* **2006**, *60*, 1416–1419.
- [43] M. Tanabe, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11434–11435.
- [44] T. Winter, W. Haider, A. Schießer, V. Presser, M. Gallei, A. Schäfer, *Macromol. Rapid Commun.* **2021**, *42*, 2000738.
- [45] A. Feuerstein, B. Boßmann, T. Rittner, R. Leiner, O. Janka, M. Gallei, A. Schäfer, *ACS Macro Lett.* **2023**, *12*, 1019–1024.
- [46] C. Cremer, H. Jacobsen, P. Burger, *Chimia* **1997**, *51*, 650–653.
- [47] L. Wirtz, A. Schäfer, *Chem. A Eur. J.* **2021**, *27*, 1219–1230.
- [48] L. Wirtz, W. Haider, V. Huch, M. Zimmer, A. Schäfer, *Chem. A Eur. J.* **2020**, *26*, 6176–6184.
- [49] A. Presa Soto, L. Chabanne, J. Zhou, J. B. Gilroy, I. Manners, *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, *33*, 592–596.
- [50] L. Chabanne, S. Pfirrmann, D. J. Lunn, I. Manners, *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 2353–2360.
- [51] D. J. Lunn, C. E. Boott, K. E. Bass, T. A. Shuttleworth, N. G. McCreanor, S. Papadoulis, I. Manners, *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, *214*, 2813–2820.
- [52] W. Y. Chan, A. Y. Cheng, S. B. Clendinning, I. Manners, *Macromol. Symp.* **2004**, *209*, 163–176.
- [53] F. Wurm, S. Hilf, H. Frey, *Chem. A Eur. J.* **2009**, *15*, 9068–9077.
- [54] J. K. Pudelski, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7265–7266.
- [55] M. J. MacLachlan, A. J. Lough, I. Manners, *Macromolecules* **1996**, *29*, 8562–8564.
- [56] L. Wirtz, J. Lambert, B. Morgenstern, A. Schäfer, *Organometallics* **2021**, *40*, 2108–2117.
- [57] P. Perrotin, P. J. Shapiro, M. Williams, B. Twamley, *Organometallics* **2007**, *26*, 1823–1826.
- [58] Deposition numbers 2403055 (for **2a** dme), 2403057 (for **2b** dme), 2403054 (for **2c** dme), 2403056 (for **2d** dme), 2403051 (**2e** (thf)₂), 2403052 (for **2f** dme) contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data are provided free of charge by the joint Cambridge Crystallographic Data Centre and Fachinformationszentrum Karlsruhe Access Structures service.
- [59] J. M. Nelson, P. Nguyen, R. Petersen, H. Rengel, P. M. MacDonald, A. J. Lough, I. Manners, D. O'Hare, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 573–584.
- [60] D. E. Herbert, U. F. J. Mayer, J. B. Gilroy, M. J. López-Gómez, A. J. Lough, J. P. H. Charmant, I. Manners, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12234–12246.
- [61] J. M. Nelson, H. Rengel, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7035–7036.
- [62] G. Masson, A. J. Lough, I. Manners, *Macromolecules* **2008**, *41*, 539–547.
- [63] R. W. Heo, F. B. Somoza, T. R. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1621–1622.
- [64] C. Kloninger, M. Rehahn, *Macromolecules* **2004**, *37*, 1720–1727.
- [65] H. Wang, M. A. Winnik, I. Manners, *Macromolecules* **2007**, *40*, 3784–3789.
- [66] D. E. Herbert, J. B. Gilroy, Y. C. Wing, L. Chabanne, A. Staubitz, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14958–14968.
- [67] J. B. Gilroy, A. D. Russell, A. J. Stonor, L. Chabanne, S. Baljak, Mairi F. Haddow, I. Manners, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 830–841.
- [68] M. B. Smith, J. March, *Advanced Organic Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, **2001**.
- [69] H. J. Bernstein, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1962**, *58*, 2285–2306.
- [70] C. Rüttiger, V. Pfeifer, V. Rittscher, D. Stock, D. Scheid, S. Vowinkel, F. Roth, H. Didzoleit, B. Stühn, J. Elbert, E. Ionescu, M. Gallei, *Polym. Chem.* **2016**, *7*, 1129–1137.
- [71] D. Scheid, G. Cherkashin, E. Ionescu, M. Gallei, *Langmuir* **2014**, *30*, 1204–1209.
- [72] G. Mera, M. Gallei, S. Bernard, E. Ionescu, *Nanomaterials (Basel)* **2015**, *5*, 468–540.
- [73] M. A. Hempenius, C. Cirmi, F. Lo Savio, J. Song, G. J. Vancso, *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31*, 772–783.
- [74] A. G. Osborne, R. H. J. Whiteley, *Organomet. Chem.* **1975**, *101*, C27.
- [75] A. G. Osborne, R. H. Whiteley, R. E. J. Meads, *Organomet. Chem.* **1980**, *193*, 345.
- [76] R. Petersen, D. A. Foucher, B.-Z. Tang, A. Lough, N. P. Raju, J. E. Greedan, I. Manners, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 2045–2053.
- [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, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176–2179.
- [78] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2015**, *A71*, 3–8.
- [79] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2015**, *C71*, 3–8.
- [80] C. B. Hübschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1281–1284.
- [81] *Topas* (version 5); Bruker AXS Inc.: Karlsruhe (Germany), **2014**.
- [82] I. E. Nifant'ev, V. L. Yamykh, M. V. Borzov, B. A. Mazurchik, V. I. Mstyslavsky, V. A. Roznyatovsky, Y. A. Ustynyuk, *Organometallics* **1991**, *10*, 3739–3745.
- [83] B. Wang, B. Mu, X. Deng, H. Cui, S. Xu, X. Zhou, F. Zou, Y. Li, L. Yang, Y. Li, Y. Hu, *Chem. A Eur. J.* **2005**, *11*, 669–679.
- [84] L. Sha, L. Li, F. Yuan, *Chin. J. Chem.* **2014**, *32*, 1214–1216.
- [85] J. Paradies, G. Erker, R. Fröhlich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3079–3082.

Manuscript received: November 21, 2024
 Accepted manuscript online: December 23, 2024
 Version of record online: January 15, 2025

5 Zusammenfassung und Ausblick

Perfluorierte organische Substanzen stellen aufgrund ihrer Persistenz in der Umwelt, ihrer gesundheitsschädlichen Wirkungen und ihres Vorkommens im Trinkwasser ein erhebliches Problem dar. Im Rahmen dieser Arbeit sollten Cobaltocenium-basierte Materialien hergestellt und charakterisiert werden, um deren Anwendungsmöglichkeit in der gezielten Adsorption von PFAS zu zeigen. Dabei lassen sich die Resultate dieser Arbeit in drei Abschnitte einteilen, welche nachfolgend aufgeführt werden.

(I) Zu Beginn wurde die polymeranaloge Umsetzung von Cobaltocenium zur Synthese hochdefinierter Polymerblockarchitekturen behandelt, welche essenziell für die Herstellung selbstanordnender Strukturen sind. Dafür wurde die katalysatorfreie Hydroaminierung von Ethynylcobaltocenium ausgenutzt, um Cobaltocenium kovalent an der Seitengruppe des *tert*-Butylaminoethyl Methacrylats zu binden. Auf diesem Weg können zuerst Blockcopolymere mittels lebender anionischer Polymerisation hergestellt und später Cobaltocenium gezielt in einem Block eingefügt werden. Zur Demonstration wurden eine Reihe BCPs aus einem Polystyrol, gefolgt auf einen gemischten Methacrylat-basierten Blocksegemnt, hergestellt, bei denen die Länge des Methacrylatblocks bestehend aus Methyl Methacrylat und *t*BAEMA variiert wurde. Die quantitative Inkorporation von Cobaltocenium nach der Funktionalisierung konnte mittels verschiedener Analysemethoden eindeutig nachgewiesen und die Selbstanordnung zu einer lamellaren Mikrostruktur gezeigt werden.

In der folgenden Arbeit wurde die hervorragende Selbstanordnung ausgenutzt, um aus den Cobaltocenium-haltigen BCP mittels des *self-assembly and non-solvent induced phase-separation* -Verfahrens Membranen herzustellen. Dafür wurden die Prozessparameter dieses empfindlichen Prozesses optimiert, um eine Membranoberfläche mit einer möglichst engverteilten Porenstruktur und eine gute Permeabilität zu erhalten. Nach vollständiger Charakterisierung der Membranarchitektur und Oberfläche wurden erste Wasserfluss- und Rückhaltungsexperimente in einer *dead-end*-Messzelle durchgeführt. Dabei konnte gezeigt werden, dass PFAS durch die Membran zu einem sehr hohen Grad (99,8 % bis 96,6 %) und über eine ausgedehnte Zeitspanne rückgehalten werden konnte. Zudem konnte die Flussrate durch die Konfiguration der Membran und, mit nur einem geringen Verlust an Rückhaltung, deutlich verbessert werden. Zusätzliche konnte der (kat-)ionische Charakter der Membran dadurch demonstriert werden, dass Blei-Ionen quantitativ und Chromationen signifikant zurückgehalten wurden. Als Ausblick und im Rahmen von Recycling und von *Up-Cycling*-Aspekten wurde eine Calcinierung der benutzten Membranen durchgeführt, welche hochgeordnete Cobalt-Keramiken lieferte.

Zusammenfassend konnte in diesem ersten Teil die generelle Anwendbarkeit von Cobaltocenium-basierten Materialien im Rahmen einer Filtrationsmembran erfolgreich demonstriert werden. Auch wenn noch viel Optimierungsbedarf, wie die Verbesserung der Permeabilität, der Stabilität sowie der Schaltbarkeit und Regeneration bestehen bleibt, ist mit der vorgelegten Arbeit ein wichtiger Grundstein gelegt.

(2) Der zweite Abschnitt dieser Arbeit befasst sich mit der zweiten, wichtigen und vielversprechenden Klasse der Adsorptionsmaterialien. In diesem Kontext wurden, zusammen mit dem Industriepartner Metrohm, partikuläre Architekturen als Basis für Cobaltocenium-haltige Adsorbermaterialien ausgewählt. Die dafür bereitgestellten porösen Polystyrol-Divinylbenzol-Partikel (PSDVB) sollten an der Oberfläche möglichst kontrolliert, effizient und skalierbar mit Cobaltocenium funktionalisiert werden.

In der ersten Arbeit in diesem Bereich wurde erneut die Hydroaminierung mit Aminen ausgenutzt, um mit dem Oberflächenmodifikator Aminopropyl Triethoxysiloxan (APTES) das Funktionalisierungs-Reagenz herzustellen. Mittels Siloxan-Kondensation konnten nun, unter Variation der Konzentration, verschiedene Grade an Cobaltocenium an die Partikeloberfläche funktionalisiert werden. Die essenzielle, poröse Partikelarchitektur bleibt auf diese Weise jedoch erhalten, wie mittels verschiedener Analysemethoden gezeigt werden konnte. Aufgrund der Effizienz der einzelnen Syntheseschritte ist die Reaktionsführung im Rahmen einer Eintopfreaktion möglich, welche eine hohe Skalierbarkeit verspricht. Zusätzlich lässt sich der Grad an aminhaltiger Oberfläche einstellen, der für weitere Funktionalisierungen essenziell ist und einen großen Einfluss auf die elektrische Schaltbarkeit des Cobaltoceniums auf der Oberfläche der Partikel hat. Mit steigendem Cobaltocenium-Gehalt konnten hierbei auch eine deutlich bessere Adressierbarkeit und Stabilität im Rahmen der elektrochemischen Untersuchungen gezeigt werden, welche sich für die selektive PFAS-Interaktion aber auch für mögliche katalytische Anwendungen eignen. Zuletzt wurden, wie zuvor bei den Membranen, Kalzinierungsexperimente durchgeführt, welche entweder magnetische oder oxidierte poröse Keramikpartikel mit interessanter Zusammensetzung lieferten.

In der folgenden Arbeit wurde die Interaktion mit PFAS thematisiert. Neben den Siloxan-basierten Partikeln wurden zusätzlich Partikel über ein zweites, Epoxid-basiertes Verfahren hergestellt. Diese zeichneten sich durch eine monolagige Funktionalisierung im Gegensatz zu der netzwerkartigen der Siloxan-Methode aus, welche aber auch geringere Mengen an Cobaltocenium an die Oberfläche einführte. Die Art der Funktionalisierung zeigte sich ausschlaggebend in mehreren Aspekten, wie der Stabilität und Adsorptionskapazität. Die Interaktion mit den zwei PFAS Modellverbindungen Perfluorooctansäure und Perfluorooctansulfonsäure wurde zunächst durch Adsorptionsexperimente im Equilibrium analysiert. Der Effekt verschiedener Kriterien wie des pH-Werts, der Konzentration und der Matrix, auf die sehr hohe Adsorption der zwei Verbindungen an die funktionalisierten Materialien wurde untersucht. Dabei zeichnete sich ein Adsorptionsmechanismus nach BET ab, welcher eine Adsorption über ionische Wechselwirkungen hinaus und eine Formierung von

sekundären Adsorptionsstrukturen bekräftigt. Zuletzt wurden mithilfe von Säulenexperimenten wichtige Charakteristika, wie die maximale Aufnahmekapazität von PFOA bestimmt. Zusätzlich wurde die Anwendbarkeit sowohl der Adsorption, als auch der gezielten Desorption im Rahmen der Regeneration für einen großen Konzentrationsbereich, sowie die wiederholte Nutzbarkeit durch mehrere Adsorptions-Regenerations-Cyclen demonstriert.

Im Rahmen dieser zwei Arbeiten konnten damit sowohl effiziente Strategien zur Funktionalisierung als auch fundamentale Erkenntnisse zur Interaktion des synthetisierten Materials mit PFAS und eine prinzipielle Anwendbarkeit zur Entfernung von PFAS gezeigt werden.

(3) Im dritten und letzten Abschnitt sollte im Rahmen der universitären Kooperation bei der Synthese neuer Metallocen-basierter Hauptkettenpolymere assistiert werden. Im Zeitraum dieser Doktorarbeit konnten aufgrund der exzellenten Kooperation mit dem Arbeitskreis von *PD Dr. André Schäfer* zwei Publikationen auf diese Weise veröffentlicht werden. Beiden Arbeiten zugrundeliegend ist die Synthese und die Ringöffnungs- und Transmetallierungspolymerisation kohlenstoffverbrückter Magnesozenophane. Je nach Wahl des Transmetallierungsreagenz konnten auf diese Weise Polycobaltoceniumylmethylene oder Polyferrocenylmethylene hergestellt werden. Im Falle des Polyferrocenylmethylene konnten hierbei, je nach Präkursor, symmetrische und asymmetrische substituierte Polymere erhalten werden. Während die Cobalt-basierten Polymere eine adressierbare Wasserlöslichkeit in Abhängigkeit des Gegenions, sowie hervorragende elektrochemische Eigenschaften zeigten, konnten bei den Ferrocen-basierten Polymeren, je nach Substitution, sehr hohe keramische Ausbeuten erzielt werden.

Zusammenfassend sollte die Anwendbarkeit von Cobaltocenium-basiertem Material für die Adsorption und damit Entfernung von PFAS aus dem Trinkwasser etabliert werden. Essenziell für kontinuierliche Systeme ist dabei eine kovalente Anbindung von Cobaltocenium an Membran- und Partikel-Architekturen. Im Rahmen der Fragestellung sollte die Interaktion mit PFAS, sowie die Adsorption und die Desorption mittels der Zielarchitekturen untersucht werden. Diesbezüglich konnten im Rahmen dieser Arbeit für beide Architekturen mehrere effiziente und skalierbare Methoden zur Cobaltocenium-Modifikation entwickelt werden, welche maßgeblich auf der Katalysator-freie Hydroaminierung von Ethynylcobaltocenium basieren. Nach der sorgfältigen Charakterisierung dieser Materialien konnten grundlegende Erkenntnisse über die Adsorption und Regeneration der Zielarchitekturen erlangt werden. So konnte die effiziente Entfernung von PFAS mittels Cobaltocenium funktionalisierter Membranen demonstriert werden, welche sich zusätzlich für die Entfernung von Schwermetallionen eigneten. Des Weiteren konnte die PFAS-Adsorption von Partikel-basierten Systemen untersucht und die generelle Anwendbarkeit in einer Trinkwasser-Matrix, sowie die Regeneration über mehrere Zyklen demonstriert werden. Abschließend konnte damit der Weg für eine Anwendung von Cobaltocenium-basierten Materialien zur PFAS-Adsorption geebnet und die Aufgabenstellung erfolgreich und ausführlich beantwortet werden.

Ein möglicher nächster Schritt zur Verbesserung der Kapazität der hergestellten Partikel, wären die Verwendung von Cobaltocenium-Polymeren zur Funktionalisierung der Oberfläche. Dabei könnten verschieden Pfropf-Polymerisationen und -Methoden in Betracht gezogen werden, wie in unsere Arbeitsgruppe in ähnlichen Systemen schon demonstriert wurde.^[435]

Zur Verbesserung der Regenerationseigenschaften wäre die Implementierung von vollständig elektrisch-schaltbaren Systemen ein logischer nächster Schritt. Dies könnte über die Fixierung von Cobaltocenium auf elektrisch leitfähigen Materialien oder durch die Überwindung der intrinsischen Nicht-Leitfähigkeit der bisher verwendeten Materialien vollzogen werden, wie in der Literatur für andere Systeme kürzlich beschrieben wurde.^[436]

6 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Übersicht der verschiedenen Klassen an per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS).....	6
Abbildung 2: Anwendungsbereiche für PFAS. *.....	8
Abbildung 3: PFAS- Kontamination in der Umwelt. A) Länge der Alkylkette, ^[58] B) Ursprung der Kontamination, ^[58] C) Bekannte und vermutete Orte der Kontamination in den USA; Abwandlung aus Originaldaten der „PFAS Sites and Community Resources“-map, entwickelt vom Northeastern University's PFAS Project Lab, dem Silent Spring Institute, und dem PFAS-REACH Team, D) bekannte und vermutete Orte der Kontamination in Europa aus Originaldaten des „Forever Pollution Project“.	10
Abbildung 4: „PFAS Eisberg“ zur Verdeutlichung der regulatorischen Herausforderungen in Anlehnung an Literatur ^[18]	12
Abbildung 5: Bisherige Methoden zur Abtrennung von PFAS aus dem Trinkwasser mit Vor und Nachteilen. [‡]	13
Abbildung 6: Überblick zu den Herstellungsarten, dem Aufbau und der Verwendung von Membranen.	17
Abbildung 7: Verschiedene Methoden zur Schaltung des Porendurchmessers im Rahmen der <i>smarten</i> Membranen.	20
Abbildung 8: Schematische Darstellung der einzelnen Schritte des „self-assembly and non-solvent induced phaseseparation“ (SNIPS) Prozesses (A), sowie das Phasendiagramm für die Selbstanordnung von Blockcopolymeren in der Schmelze in Anlehnung an Literatur ^[185] (B).	23
Abbildung 9: Grundlagen der lebenden anionischen Polymerisation.....	26
Abbildung 10: Verschieden Arten an Metallopolymeren basierend auf der Metallposition im Polymer.	30
Abbildung 11: Sandwich-Struktur der Metallocene (links) und Molekülorbitalschema von Ferrocen (rechts). [§]	32
Abbildung 12: Synthese und Derivatisierung von Cobaltocenium; a) Na/THF/CoBr ₂ , H ₂ O/KPF ₆ , b) Pyrrolidine/CoBr ₂ , H ₂ O/KPF ₆ , c) <i>n</i> -BuLi/TMS-Acetylen/THF/Hexan, Ph ₃ C ⁺ PF ₆ ⁻ /DCM/Hexan, d) KMnO ₄ /H ₂ O/Acetonitril, e) KMnO ₄ /NaF/H ₂ O/Acetonitril, f) SOCl ₂ , g) NaF/MeOH oder K ₂ CO ₃ /MeOH, h) SOCl ₂ , i) RN ₃ /CuSO ₄ /NaAscorbat/THF/H ₂ O, j) NaN ₃ /H ₂ SO ₄ , k) CuX/KX/Kugelmühle, l) NaN ₃ /CH ₃ NO ₂ , m) RNH ₂ /Acetonitril, n) R-OH oder R-NH ₂ /NEt ₃ /DCM, o) [(Ph) ₃ P] ₂ CuBH ₄ /Ph ₃ P/CH ₂ Cl ₂ , p) DESS-MARTIN-Periodinan/TFA.	34
Abbildung 13: Verschiedene literaturbekannte Monomere mit Cobaltocenium in der Seitenkette, gruppiert nach der Polymerisationsart.....	36

Abbildung 14: Auswahl an literaturbekannten Polymeren mit Cobaltocenium in der Haupt- oder Seitenkette.....	37
Abbildung 15: Literaturbekannte Eigenschaften und Anwendungen für Cobaltocenium-haltige Polymere.....	40
Abbildung 16: Synthese von porösen Polystyrol Divinylbenzol (PSDVB) Partikeln.....	44
Abbildung 17: Verschiedene Methoden zur Hydrophilisierung von PSDVB-Partikel Oberflächen.....	46
Abbildung 18: Anwendungsmöglichkeiten von Polystyrol-basierten Partikeln mit steigendem Vernetzungsgrad von links nach rechts. **	48
Abbildung 19: Übersichtsgrafik (TOC) der Publikation in Polymer Chemistry.....	54
Abbildung 20: Übersichtsgrafik (TOC) der Publikation in Journal of Material Chemistry C.....	67
Abbildung 21: Übersichtsgrafik (TOC) der Publikation in Chemistry A European Journal.	83
Abbildung 22: Übersichtsgrafik (TOC) der Publikation in Desalination.....	99
Abbildung 23: Cover der Publikation in Chemistry A European Journal.....	124

7 Literaturverzeichnis

- [1]. J. W. Erisman, M. A. Sutton, J. Galloway, Z. Klimont and W. Winiwarter, *Nature Geoscience*, 2008, **1**, 636-639, <https://doi.org/10.1038/ngeo325>.
- [2]. N. Cherkasov, A. O. Ibhaden and P. Fitzpatrick, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2015, **90**, 24-33, <https://doi.org/10.1016/j.cep.2015.02.004>.
- [3]. V. Smil, *Ambio*, 2002, **31**, 126-131, <https://doi.org/10.1579/0044-7447-31.2.126>.
- [4]. N. Kardos and A. L. Demain, *Appl Microbiol Biotechnol*, 2011, **92**, 677-687, <https://doi.org/10.1007/s00253-011-3587-6>.
- [5]. L. Sattlegger, T. Haider, C. Völker, H. Kerber, J. Kramm, L. Zimmermann and F. R. Wurm, *Chemie in unserer Zeit*, 2019, **54**, 14-20, <https://doi.org/10.1002/ciuz.201900875>.
- [6]. O. Bozkurt and M. İslamoğlu, *International Journal of Polymer Science*, 2013, **2013**, 1-6, <https://doi.org/10.1155/2013/921076>.
- [7]. V. Krivtsov, P. A. Wäger, P. Dacombe, P. W. Gilgen, S. Heaven, L. M. Hilty and C. J. Banks, *Ecological Modelling*, 2004, **174**, 175-189, <https://doi.org/10.1016/j.ecolmodel.2004.01.007>.
- [8]. S. A. Alrumman, A. F. El-kott, S. M. A. S. Keshk, *American Journal of Environmental Engineering*, 2016, **3**, 88-98, <https://doi.org/10.5923/j.ajee.20160603.02>.
- [9]. F. N. Chaudhry and M. F. Malik, *Journal of Ecosystem & Ecography*, 2017, **07**, <https://doi.org/10.4172/2157-7625.1000225>.
- [10]. E. R. Christensen, Y. Wang, J. Huo and A. Li, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, **10**, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107201>.
- [11]. D. Carullo and S. Farris, in *Microplastics in Agriculture and Food Science*, eds. P. Avino, C. Di Fiore and S. Farris, Academic Press, 2025, DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-443-22210-8.00019-5>, pp. 251-260.
- [12]. U. Gliaudelytė, M. Persson and V. Daukantienė, *Textile Research Journal*, 2024, **95**, 220-232, <https://doi.org/10.1177/00405175241260066>.
- [13]. Y. Gao, F. Ning, H. Wang, J. Han and E. Lichtfouse, *Environmental Chemistry Letters*, 2025, <https://doi.org/10.1007/s10311-024-01796-2>.
- [14]. B. Giechaskiel, T. Grigoratos, M. Mathissen, J. Quik, P. Tromp, M. Gustafsson, V. Franco and P. Dilara, *Sustainability*, 2024, **16**, <https://doi.org/10.3390/su16020522>.
- [15]. Y. Wada, M. Flörke, N. Hanasaki, S. Eisner, G. Fischer, S. Tramberend, Y. Satoh, M. T. H. van Vliet, P. Yillia, C. Ringler, P. Burek and D. Wiberg, *Geoscientific Model Development*, 2016, **9**, 175-222, <https://doi.org/10.5194/gmd-9-175-2016>.
- [16]. Q. Wang, X. Wang and R. Li, *Sustainable Development*, 2023, **32**, 755-776, <https://doi.org/10.1002/sd.2696>.
- [17]. E. Commission and D.-G. f. Environment, *The EU Water Framework Directive*, Publications Office, 2014.
- [18]. A. Pivato, G. Beggio, S. Maggi, F. Marrone, T. Bonato, F. Peres, W. Peng and M. C. Lavagnolo, *Detritus*, 2024, **26**, 89-105, <https://doi.org/10.31025/2611-4135/2024.18352>.
- [19]. L. G. T. Gaines, *American Journal of Industrial Medicine*, 2023, **66**, 353-378, <https://doi.org/10.1002/ajim.23362>.
- [20]. S. P. Lenka, M. Kah and L. P. Padhye, *Water Res*, 2021, **199**, 117187, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117187>.

- [21]. L. P. Wackett, *Microb Biotechnol*, 2024, **17**, e14463, <https://doi.org/10.1111/1751-7915.14463>.
- [22]. H. Brunn, G. Arnold, W. Körner, G. Rippen, K. G. Steinhäuser and I. Valentin, *Environmental Sciences Europe*, 2023, **35**, <https://doi.org/10.1186/s12302-023-00721-8>.
- [23]. 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 and K. H. M. Siddique, *Sci Total Environ*, 2022, **822**, 153555, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153555>.
- [24]. A. G. Fane, R. Wang and M. X. Hu, *Angew Chem Int Ed Engl*, 2015, **54**, 3368-3386, <https://doi.org/10.1002/anie.201409783>.
- [25]. S. Das and A. Ronen, *Membranes (Basel)*, 2022, **12**, <https://doi.org/10.3390/membranes12070662>.
- [26]. N. Belkouteb, V. Franke, P. McCleaf, S. Kohler and L. Ahrens, *Water Res*, 2020, **182**, 115913, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115913>.
- [27]. M. Vakili, G. Cagnetta, S. Deng, W. Wang, Z. Gholami, F. Gholami, W. Dastyar, A. Mojiri and L. Blaney, *J Hazard Mater*, 2024, **471**, 134429, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2024.134429>.
- [28]. Y. Zhang, A. Thomas, O. Apul and A. K. Venkatesan, *J Hazard Mater*, 2023, **460**, 132378, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.132378>.
- [29]. W. Chen, M. Liu, M. Ding, L. Zhang and S. Dai, *Process Safety and Environmental Protection*, 2023, **169**, 493-503, <https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.11.036>.
- [30]. S. Ali, R. Wang, H. Huang, S. Yin and X. Feng, *Environmental Science: Water Research & Technology*, 2024, **10**, 1994-2012, <https://doi.org/10.1039/D4EW00066H>.
- [31]. Q. Chen, J. Wang, Z. Su, L. Tian, F. Huang, T. Liu, N. Graham, G. Li and W. Yu, *Environ Pollut*, 2024, **363**, 125201, <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2024.125201>.
- [32]. K. Wieszczycka, K. Staszak, M. J. Woźniak-Budych, J. Litowczenko, B. M. Maciejewska and S. Jurga, *Coordination Chemistry Reviews*, 2021, **436**, <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.213846>.
- [33]. J. A. McCune, S. Mommer, C. C. Parkins and O. A. Scherman, *Adv Mater*, 2020, **32**, e1906890, <https://doi.org/10.1002/adma.201906890>.
- [34]. Y. J. Kim and Y. T. Matsunaga, *J Mater Chem B*, 2017, **5**, 4307-4321, <https://doi.org/10.1039/c7tb00157f>.
- [35]. F. V. Frieß, F. Hartmann, L. Gemmer, J. Pieschel, B. J. Niebuur, M. Faust, T. Kraus, V. Presser and M. Gallei, *Macromolecular Materials and Engineering*, 2023, **308**, <https://doi.org/10.1002/mame.202300113>.
- [36]. M. Yang, L. Y. Chu, H. D. Wang, R. Xie, H. Song and C. H. Niu, *Advanced Functional Materials*, 2008, **18**, 652-663, <https://doi.org/10.1002/adfm.200700534>.
- [37]. D. P. Puzzo, A. C. Arsenault, I. Manners and G. A. Ozin, *Angew Chem Int Ed Engl*, 2009, **48**, 943-947, <https://doi.org/10.1002/anie.200804391>.
- [38]. T. Fukino, H. Yamagishi and T. Aida, *Advanced Materials* 2017, **29**, <https://doi.org/10.1002/adma.201603888>.
- [39]. F. A. Plamper, in *Porous Carbons – Hyperbranched Polymers – Polymer Solvation*, 2014, Chapter 284, pp. 125-212, DOI: 10.1007/12_2014_284.
- [40]. H. B. Gray, Y. S. Sohn and N. Hendrickson, *Journal of the American Chemical Society*, 2002, **93**, 3603-3612, <https://doi.org/10.1021/ja00744a011>.

- [41]. D. Schmitt, A. Schiesser and M. Gallei, *ACS Applied Polymer Materials*, 2024, **6**, 2993-3002, <https://doi.org/10.1021/acsapm.4c00060>.
- [42]. C. Rüttiger, S. Mehlhase, S. Vowinkel, G. Cherkashinin, N. Liu, C. Dietz, R. W. Stark, M. Biesalski and M. Gallei, *Polymer*, 2016, **98**, 429-436, <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.01.065>.
- [43]. J. Elbert, M. Gallei, C. Rüttiger, A. Brunsen, H. Didzoleit, B. Stühn and M. Rehahn, *Organometallics*, 2013, **32**, 5873-5878, <https://doi.org/10.1021/om400468p>.
- [44]. S. M. Beladi-Mousavi, S. Sadaf, A. K. Hennecke, J. Klein, A. M. Mahmood, C. Rüttiger, M. Gallei, F. Fu, E. Fouquet, J. Ruiz, D. Astruc and L. Walder, *Angewante Chemie International Edition* 2021, **60**, 13554-13558, <https://doi.org/10.1002/anie.202100174>.
- [45]. B. Hwang, M. S. Park and K. Kim, *ChemSusChem*, 2015, **8**, 310-314, <https://doi.org/10.1002/cssc.201403021>.
- [46]. D. Schmitt, O. Janka, R. Leiner, G. Kickelbick and M. Gallei, *Materials Advances*, 2024, **5**, 3037-3050, <https://doi.org/10.1039/d3ma01131c>.
- [47]. C. Rüttiger, V. Pfeifer, V. Rittscher, D. Stock, D. Scheid, S. Vowinkel, F. Roth, H. Didzoleit, B. Stühn, J. Elbert, E. Ionescu and M. Gallei, *Polymer Chemistry*, 2016, **7**, 1129-1137, <https://doi.org/10.1039/c5py01845e>.
- [48]. S. Heinz, L. Gemmer, O. Janka and M. Gallei, *Polymers (Basel)*, 2024, **16**, 2142, <https://doi.org/https://doi.org/10.3390/polym16152142>.
- [49]. V. S. V. Satyanarayana, V. Singh, V. Kalyani, C. P. Pradeep, S. Sharma, S. Ghosh and K. E. Gonsalves, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 59817-59820, <https://doi.org/10.1039/c4ra10648b>.
- [50]. P. Baldaguez Medina, V. Ardila Contreras, F. Hartmann, D. Schmitt, A. Klimek, J. Elbert, M. Gallei and X. Su, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, **15**, 22112-22122, <https://doi.org/10.1021/acsami.3c01670>.
- [51]. E. V. Leonova and N. S. Kochetkova, *Russian Chemical Reviews*, 1973, **42**, 278-292, <https://doi.org/10.1070/RC1973v042n04ABEH002581>.
- [52]. J. A. Sleep, S. J. Miklavcic and A. L. Juhasz, *Chemosphere*, 2023, **319**, 137910, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.137910>.
- [53]. S. P. Gubin, S. A. Smirnova and L. I. Denisovich, *Journal of Organometallic Chemistry*, 1971, **30**, 257-265, [https://doi.org/10.1016/s0022-328x\(00\)90205-5](https://doi.org/10.1016/s0022-328x(00)90205-5).
- [54]. R. E. Banks, B. E. Smart and J. Tatlow, *Organofluorine chemistry: principles and commercial applications*, Springer Science & Business Media, 2013, <https://doi.org/10.1007/978-1-4899-1202-2>.
- [55]. C. Slessor, *Preparation, properties, and Technology of Fluorine and Organic Fluoro Compounds*, MCGRAW HILL, 1951.
- [56]. B. Ameduri and H. Sawada, *Fluorinated polymers: volume 1: synthesis, properties, Processing and Simulation*, Royal Society of Chemistry, 2016, <https://doi.org/10.1039/9781782626718>.
- [57]. H. J. Lehmler, *Chemosphere*, 2005, **58**, 1471-1496, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.11.078>.
- [58]. K. Prevedouros, I. T. Cousins, R. C. Buck and S. H. Korzeniowski, *Environ Sci Technol*, 2006, **40**, 32-44, <https://doi.org/10.1021/es0512475>.
- [59]. G. J. Puts, P. Crouse and B. M. Ameduri, *Chem Rev*, 2019, **119**, 1763-1805, <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00458>.

- [60]. M. P. Krafft and J. G. Riess, *Chemosphere*, 2015, **129**, 4-19, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.08.039>.
- [61]. M. Hudlický, *Organic Fluorine Chemistry*, Springer US, 1971, DOI: 10.1007/978-1-4615-8642-5
- [62]. M. P. Krafft and J. G. Riess, *Chem Rev*, 2009, **109**, 1714-1792, <https://doi.org/10.1021/cr800260k>.
- [63]. F. G. Tournilhac, P. Bassoul and R. Cortès, *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2006, **362**, 45-65, <https://doi.org/10.1080/10587250108025759>.
- [64]. N. L. Stock, F. K. Lau, D. A. Ellis, J. W. Martin, D. C. Muir and S. A. Mabury, *Environ Sci Technol*, 2004, **38**, 991-996, <https://doi.org/10.1021/es034644t>.
- [65]. J. Schneider, H. Ringsdorf and J. F. Rabolt, *Macromolecules*, 2002, **22**, 205-210, <https://doi.org/10.1021/ma00191a039>.
- [66]. C. P. Higgins and R. G. Luthy, *Environ Sci Technol*, 2006, **40**, 7251-7256, <https://doi.org/10.1021/es061000n>.
- [67]. G. Ding and W. J. G. M. Peijnenburg, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2013, **43**, 598-678, <https://doi.org/10.1080/10643389.2011.627016>.
- [68]. I. J. Lin, *The Journal of Physical Chemistry*, 2002, **76**, 2019-2023, <https://doi.org/10.1021/j100658a020>.
- [69]. P. Mukerjee and T. Handa, *The Journal of Physical Chemistry*, 2002, **85**, 2298-2303, <https://doi.org/10.1021/j150615a032>.
- [70]. E. Kissa, *Fluorinated Surfactants and Repellents: Second Edition, Revised and Expanded Surfactant Science Series*, CRC Press, 2001, **97**,
- [71]. V. Glöckner, K. Lunkwitz and D. Prescher, *Tenside Surfactants Detergents*, 1989, **26**, 376-380, <https://doi.org/10.1515/tsd-1989-260609>.
- [72]. J. Gluge, M. Scheringer, I. T. Cousins, J. C. DeWitt, G. Goldenman, D. Herzke, R. Lohmann, C. A. Ng, X. Trier and Z. Wang, *Environ Sci Process Impacts*, 2020, **22**, 2345-2373, <https://doi.org/10.1039/d0em00291g>.
- [73]. A. P. Kharitonov, R. Taege, G. Ferrier, V. V. Teplyakov, D. A. Syrtsova and G. H. Koops, *Journal of Fluorine Chemistry*, 2005, **126**, 251-263, <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2005.01.016>.
- [74]. A. Tressaud, E. Durand, C. Labrugère, A. P. Kharitonov and L. N. Kharitonova, *Journal of Fluorine Chemistry*, 2007, **128**, 378-391, <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2006.12.015>.
- [75]. X. Dauchy, V. Boiteux, C. Bach, C. Rosin and J. F. Munoz, *Chemosphere*, 2017, **183**, 53-61, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.05.056>.
- [76]. Y. H. Kim, J. O. Lee, H. S. Jeong, J. H. Kim, E. K. Yoon, D. K. Yoon, J. B. Yoon and H. T. Jung, *Advanced Materials*, 2010, **22**, 2416-2420, <https://doi.org/10.1002/adma.200903728>.
- [77]. C. Tschierske, *Topics in Current Chemistry*, 2012, **318**, 1-108, https://doi.org/10.1007/128_2011_267.
- [78]. K. Morohoshi and T. Hayashi, *Polymers*, 2013, **5**, 56-76, <https://doi.org/10.3390/polym5010056>.
- [79]. R. Jagani, H. Patel, J. Chovatiya and S. S. Andra, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2025, **7**, 2217-2220, <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.4c12827>.

- [80]. B. M. Johnson, Y. Z. Shu, X. Zhuo and N. A. Meanwell, *Journal of Medicinal Chemistry*, 2020, **63**, 6315-6386, <https://doi.org/10.1021/acs.jmedchem.9b01877>.
- [81]. Y. Wang, X. X. Ming and C. P. Zhang, *Current Medicinal Chemistry*, 2020, **27**, 5599-5652, <https://doi.org/10.2174/0929867326666191003155703>.
- [82]. C. Jacoby, S. Temme, F. Mayenfels, N. Benoit, M. P. Krafft, R. Schubert, J. Schrader and U. Flogel, *NMR Biomed*, 2014, **27**, 261-271, <https://doi.org/10.1002/nbm.3059>.
- [83]. G. Mees, R. Dierckx, C. Vangestel and C. Van de Wiele, *Eur J Nucl Med Mol Imaging*, 2009, **36**, 1674-1686, <https://doi.org/10.1007/s00259-009-1195-9>.
- [84]. M. J. Ernsting, G. C. Bonin, M. Yang, R. S. Labow and J. P. Santerre, *Biomaterials*, 2005, **26**, 6536-6546, <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.04.047>.
- [85]. C. C. Larsen, F. Kligman, K. Kottke-Marchant and R. E. Marchant, *Biomaterials*, 2006, **27**, 4846-4855, <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2006.05.009>.
- [86]. S. P. Lenka, M. Kah and L. P. Padhye, *Water Research*, 2021, **199**, 117187, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117187>.
- [87]. A. Cordner, P. Brown, I. T. Cousins, M. Scheringer, L. Martinon, G. Dagorn, R. Aubert, L. Hosea, R. Salvidge, C. Felke, N. Tausche, D. Drepper, G. Liva, A. Tudela, A. Delgado, D. Salvatore, S. Pilz and S. Horel, *Environ Sci Technol*, 2024, **58**, 6616-6627, <https://doi.org/10.1021/acs.est.3c09746>.
- [88]. N. H. Lam, C. R. Cho, K. Kannan and H. S. Cho, *Journal of Hazardous Materials*, 2017, **323**, 116-127, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.04.010>.
- [89]. Y. Wang, W. Chang, L. Wang, Y. Zhang, Y. Zhang, M. Wang, Y. Wang and P. Li, *Ecotoxicol Environ Saf*, 2019, **182**, 109402, <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.109402>.
- [90]. R. C. Buck, J. Franklin, U. Berger, J. M. Conder, I. T. Cousins, P. de Voogt, A. A. Jensen, K. Kannan, S. A. Mabury and S. P. van Leeuwen, *Integr Environ Assess Manag*, 2011, **7**, 513-541, <https://doi.org/10.1002/ieam.258>.
- [91]. M. P. Krafft and J. G. Riess, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2015, **20**, 192-212, <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2015.07.004>.
- [92]. C. E. Schumm, N. Loganathan and A. K. Wilson, *ACS ES&T Water*, 2023, **3**, 2659-2670, <https://doi.org/10.1021/acsestwater.3c00171>.
- [93]. Y. Zhi, H. Lu, K. D. Grieger, G. Munoz, W. Li, X. Wang, Q. He and S. Qian, *ACS ES&T Engineering*, 2022, **2**, 1169-1178, <https://doi.org/10.1021/acsestengg.1c00423>.
- [94]. S. E. Fenton, A. Ducatman, A. Boobis, J. C. DeWitt, C. Lau, C. Ng, J. S. Smith and S. M. Roberts, *Environ Toxicol Chem*, 2021, **40**, 606-630, <https://doi.org/10.1002/etc.4890>.
- [95]. M. Bonato, F. Corra, M. Bellio, L. Guidolin, L. Tallandini, P. Irato and G. Santovito, *Int J Environ Res Public Health*, 2020, **17**, <https://doi.org/10.3390/ijerph17218020>.
- [96]. D. Trudel, L. Horowitz, M. Wormuth, M. Scheringer, I. T. Cousins and K. Hungerbuhler, *Risk Anal*, 2008, **28**, 251-269, <https://doi.org/10.1111/j.1539-6924.2008.01017.x>.
- [97]. C. Dassuncao, X. C. Hu, F. Nielsen, P. Weihe, P. Grandjean and E. M. Sunderland, *Environ Sci Technol*, 2018, **52**, 3738-3747, <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b06044>.
- [98]. L. S. Haug, S. Huber, G. Becher and C. Thomsen, *Environ Int*, 2011, **37**, 687-693, <https://doi.org/10.1016/j.envint.2011.01.011>.

- [99]. U. Pabel, T. Buhrke, K. Abraham, T. Nolke, M. Gehling, A. Lampen, M. Lahrssen-Wiederholt and R. Wittkowski, *Bundesgesundheitsblatt Gesundheitsforschung Gesundheitsschutz*, 2017, **60**, 697-706, <https://doi.org/10.1007/s00103-017-2563-4>.
- [100]. E. M. Sunderland, X. C. Hu, C. Dassuncao, A. K. Tokranov, C. C. Wagner and J. G. Allen, *J Expo Sci Environ Epidemiol*, 2019, **29**, 131-147, <https://doi.org/10.1038/s41370-018-0094-1>.
- [101]. M. F. Rahman, S. Peldszus and W. B. Anderson, *Water Res*, 2014, **50**, 318-340, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.10.045>.
- [102]. M. G. Kibambe, M. N. B. Momba, A. P. Daso and M. A. A. Coetzee, *J Environ Manage*, 2020, **255**, 109945, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109945>.
- [103]. M. Rodriguez-Varela, J. C. Duran-Alvarez, B. Jimenez-Cisneros, O. Zamora and B. Prado, *Sci Total Environ*, 2021, **774**, 145060, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145060>.
- [104]. H. Hamid, L. Y. Li and J. R. Grace, *Sci Total Environ*, 2020, **713**, 136547, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136547>.
- [105]. F. Li, J. Duan, S. Tian, H. Ji, Y. Zhu, Z. Wei and D. Zhao, *Chemical Engineering Journal*, 2020, **380**, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122506>.
- [106]. M. Ateia, A. Maroli, N. Tharayil and T. Karanfil, *Chemosphere*, 2019, **220**, 866-882, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.12.186>.
- [107]. I. M. Militao, F. A. Roddick, R. Bergamasco and L. Fan, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, **9**, 105271, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105271>.
- [108]. E. Gagliano, P. P. Falciglia, Y. Zaker, N. C. Birben, T. Karanfil and P. Roccaro, *Current Opinion in Chemical Engineering*, 2023, **42**, <https://doi.org/10.1016/j.coche.2023.100955>.
- [109]. G. K. Longendyke, S. Katel and Y. Wang, *Environmental Science: Processes & Impact*, 2022, **24**, 196-208, <https://doi.org/10.1039/D1EM00465D>.
- [110]. J. Wang, Z. Lin, X. He, M. Song, P. Westerhoff, K. Doudrick and D. Hanigan, *Environ Sci Technol*, 2022, **56**, 5355-5370, <https://doi.org/10.1021/acs.est.2c02251>.
- [111]. K. H. Kucharzyk, R. Darlington, M. Benotti, R. Deeb and E. Hawley, *J Environ Manage*, 2017, **204**, 757-764, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.08.016>.
- [112]. G. K. Longendyke, S. Katel and Y. Wang, *Environ Sci Process Impacts*, 2022, **24**, 196-208, <https://doi.org/10.1039/d1em00465d>.
- [113]. J. D. McNamara, R. Franco, R. Mimna and L. Zappa, *Journal AWWA*, 2018, **110**, <https://doi.org/10.5942/jawwa.2018.110.0003>.
- [114]. C. C. Murray, R. E. Marshall, C. J. Liu, H. Vatankhah and C. L. Bellona, *Journal of Water Process Engineering*, 2021, **44**, <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102342>.
- [115]. M. Park, S. Wu, I. J. Lopez, J. Y. Chang, T. Karanfil and S. A. Snyder, *Water Res*, 2020, **170**, 115364, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.115364>.
- [116]. F. Dixit, R. Dutta, B. Barbeau, P. Berube and M. Mohseni, *Chemosphere*, 2021, **272**, 129777, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129777>.
- [117]. E. Gagliano, M. Sgroi, P. P. Falciglia, F. G. A. Vagliasindi and P. Roccaro, *Water Res*, 2020, **171**, 115381, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.115381>.
- [118]. B. Bolto, D. Dixon, R. Eldridge, S. King and K. Linge, *Water Res*, 2002, **36**, 5057-5065, [https://doi.org/10.1016/s0043-1354\(02\)00231-2](https://doi.org/10.1016/s0043-1354(02)00231-2).
- [119]. M. Zhang, A. Li, Q. Zhou, C. Shuang, W. Zhou and M. Wang, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2014, **184**, 105-111, <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.10.010>.

- [120]. F. Dixit, B. Barbeau, S. G. Mostafavi and M. Mohseni, *Sci Total Environ*, 2021, **754**, 142107, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142107>.
- [121]. M. Park, K. D. Daniels, S. Wu, A. D. Ziska and S. A. Snyder, *Water Res*, 2020, **181**, 115897, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115897>.
- [122]. R. Wang, C. S. Ching, W. R. Dichtel and D. E. Helbling, *Environmental Science & Technology Letters*, 2020, **7**, 954-960, <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.0c00736>.
- [123]. P. McCleaf, S. Englund, A. Ostlund, K. Lindegren, K. Wiberg and L. Ahrens, *Water Res*, 2017, **120**, 77-87, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.057>.
- [124]. F. Xiao, B. Jin, S. A. Golovko, M. Y. Golovko and B. Xing, *Environ Sci Technol*, 2019, **53**, 11818-11827, <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b05379>.
- [125]. Z. Du, S. Deng, Y. Bei, Q. Huang, B. Wang, J. Huang and G. Yu, *J Hazard Mater*, 2014, **274**, 443-454, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.04.038>.
- [126]. C. Coyle, R. Ghosh, A. Leeson and T. Thompson, *Environ Toxicol Chem*, 2021, **40**, 44-56, <https://doi.org/10.1002/etc.4836>.
- [127]. A. Zaggia, L. Conte, L. Falletti, M. Fant and A. Chiorboli, *Water Res*, 2016, **91**, 137-146, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.12.039>.
- [128]. T. D. Appleman, C. P. Higgins, O. Quinones, B. J. Vanderford, C. Kolstad, J. C. Zeigler-Holady and E. R. Dickenson, *Water Res*, 2014, **51**, 246-255, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.10.067>.
- [129]. T. Lee, T. F. Speth and M. N. Nadagouda, *Chemical Engineering Journal*, 2022, **431**, 134023, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.134023>.
- [130]. B. K. Pramanik, S. K. Pramanik, D. C. Sarker and F. Suja, *Environ Technol*, 2017, **38**, 1937-1942, <https://doi.org/10.1080/09593330.2016.1240716>.
- [131]. T. Lee, A. Rahardianto and Y. Cohen, *Desalination*, 2019, **452**, 123-131, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2018.10.022>.
- [132]. C. C. Murray, H. Vatankhah, C. A. McDonough, A. Nickerson, T. T. Hedtke, T. Y. Cath, C. P. Higgins and C. L. Bellona, *J Hazard Mater*, 2019, **366**, 160-168, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.11.050>.
- [133]. A. Soriano, D. Gorri and A. Urriaga, *Water Res*, 2017, **112**, 147-156, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.01.043>.
- [134]. X. Hang, X. Chen, J. Luo, W. Cao and Y. Wan, *Separation and Purification Technology*, 2015, **145**, 120-129, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.03.013>.
- [135]. A. R. Verliefde, S. G. Heijman, E. R. Cornelissen, G. Amy, B. Van der Bruggen and J. C. van Dijk, *Water Res*, 2007, **41**, 3227-3240, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.05.022>.
- [136]. Á. Soriano, D. Gorri and A. Urriaga, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, **58**, 3329-3338, <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b05506>.
- [137]. E. Steinle-Darling and M. Reinhard, *Environ Sci Technol*, 2008, **42**, 5292-5297, <https://doi.org/10.1021/es703207s>.
- [138]. S. Huang, J. A. McDonald, R. P. Kuchel, S. J. Khan, G. Leslie, C. Y. Tang, J. Mansouri and A. G. Fane, *Water Res*, 2021, **203**, 117520, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117520>.
- [139]. B. Zhu, M. Duke, L. F. Dumeé, A. Merenda, E. des Ligneris, L. Kong, P. D. Hodgson and S. Gray, *Membranes (Basel)*, 2018, **8**, <https://doi.org/10.3390/membranes8030083>.

- [140]. S. S. Shenvi, A. M. Isloor and A. F. Ismail, *Desalination*, 2015, **368**, 10-26, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.12.042>.
- [141]. M. Paul and S. D. Jons, *Polymer*, 2016, **103**, 417-456, <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.07.085>.
- [142]. R. V. Levy and M. W. Jornitz, *Adv Biochem Eng Biotechnol*, 2006, **98**, 1-26, <https://doi.org/10.1007/b104242>.
- [143]. D. M. Warsinger, S. Chakraborty, E. W. Tow, M. H. Plumlee, C. Bellona, S. Loutatidou, L. Karimi, A. M. Mikelonis, A. Achilli, A. Ghassemi, L. P. Padhye, S. A. Snyder, S. Curcio, C. Vecitis, H. A. Arafat and J. H. t. Lienhard, *Progress in Polymer Science*, 2016, **81**, 209-237, <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.01.004>.
- [144]. C. Li, W. Sun, Z. Lu, X. Ao and S. Li, *Water Res*, 2020, **175**, 115674, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115674>.
- [145]. H. Xu, S. Chen, Y. F. Zhao, F. Wang and F. Guo, *Chempluschem*, 2024, **89**, e202400027, <https://doi.org/10.1002/cplu.202400027>.
- [146]. H. Singh, P. Saxena and Y. M. Puri, *CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology*, 2021, **33**, 339-368, <https://doi.org/10.1016/j.cirpj.2021.03.014>.
- [147]. M. J. Raseala, M. M. Motsa, R. A. Sigwadi and R. M. Moutloali, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2024, **145**, 596-609 <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2024.10.053>.
- [148]. M. Bassyouni, M. H. Abdel-Aziz, M. S. Zoromba, S. M. S. Abdel-Hamid and E. Drioli, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2019, **73**, 19-46, <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.01.045>.
- [149]. M. F. Vaughan, *Nature*, 1959, **183**, 43-44, <https://doi.org/10.1038/183043b0>.
- [150]. V. Vatanpour, M. E. Pasaoglu, H. Barzegar, O. O. Teber, R. Kaya, M. Bastug, A. Khataee and I. Koyuncu, *Chemosphere*, 2022, **295**, 133914, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133914>.
- [151]. A. M. Pandele, O. S. Serbanescu and S. I. Voicu, *Coatings*, 2020, **10**, <https://doi.org/10.3390/coatings10070609>.
- [152]. M. D. Islam, F. J. Uddin, T. U. Rashid and M. Shahruzzaman, *Materials Advances*, 2023, **4**, 4054-4102, <https://doi.org/10.1039/d3ma00255a>.
- [153]. N. A. Alenazi, M. A. Hussein, K. A. Alamry and A. M. Asiri, *Des Monomers Polym*, 2017, **20**, 532-546, <https://doi.org/10.1080/15685551.2017.1398208>.
- [154]. S. Varun, N. M. George, A. M. Chandran, L. A. Varghese and P. K. S. Mural, *Journal of Fluorine Chemistry*, 2023, **265**, <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2022.110064>.
- [155]. F. Liu, N. A. Hashim, Y. Liu, M. R. M. Abed and K. Li, *Journal of Membrane Science*, 2011, **375**, 1-27, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.03.014>.
- [156]. B. S. Lalia, V. Kochkodan, R. Hashaikh and N. Hilal, *Desalination*, 2013, **326**, 77-95, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2013.06.016>.
- [157]. F. E. Ahmed, B. S. Lalia and R. Hashaikh, *Desalination*, 2015, **356**, 15-30, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.09.033>.
- [158]. D. Yu, X. Xiao, C. Shokoohi, Y. Wang, L. Sun, Z. Juan, M. J. Kipper, J. Tang, L. Huang, G. S. Han, H. S. Jung and J. Chen, *Advanced Functional Materials*, 2022, **33**, <https://doi.org/10.1002/adfm.202211983>.

- [159]. S. Darvishmanesh, X. Qian and S. R. Wickramasinghe, *Current Opinion in Chemical Engineering*, 2015, **8**, 98-104, <https://doi.org/10.1016/j.coche.2015.04.002>.
- [160]. M. Al-Shaeli, S. Benkhaya, R. A. Al-Juboori, I. Koyuncu and V. Vatanpour, *Sci Total Environ*, 2024, **946**, 173865, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.173865>.
- [161]. Y. He, X. Chen, S. Bi, W. Fu, C. Shi and L. Chen, *Reactive and Functional Polymers*, 2014, **74**, 58-66, <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2013.10.012>.
- [162]. O. Setiawan, Y.-H. Huang, Z. G. Abdi, W.-S. Hung and T.-S. Chung, *Journal of Membrane Science*, 2023, **668**, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2022.121269>.
- [163]. R. Shevate, M. Karunakaran, M. Kumar and K.-V. Peinemann, *Journal of Membrane Science*, 2016, **501**, 161-168, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.11.038>.
- [164]. T. Huang, Z. Su, K. Hou, J. Zeng, H. Zhou, L. Zhang and S. P. Nunes, *Chem Soc Rev*, 2023, **52**, 4173-4207, <https://doi.org/10.1039/d2cs00911k>.
- [165]. C. J. Pedersen, *Journal of the American Chemical Society*, 2002, **89**, 7017-7036, <https://doi.org/10.1021/ja01002a035>.
- [166]. Y. Wang, Z. Liu, F. Luo, H.-Y. Peng, S.-G. Zhang, R. Xie, X.-J. Ju, W. Wang, Y. Faraj and L.-Y. Chu, *Journal of Membrane Science*, 2019, **575**, 28-37, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.01.002>.
- [167]. H. Zhai, R. Qu, X. Li, Y. Liu, Y. Wei and L. Feng, *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, **8**, 2684-2690, <https://doi.org/10.1039/c9ta12418g>.
- [168]. F. P. Nicoletta, D. Cupelli, P. Formoso, G. De Filipo, V. Colella and A. Gugliuzza, *Membranes (Basel)*, 2012, **2**, 134-197, <https://doi.org/10.3390/membranes2010134>.
- [169]. E. Pantuso, G. De Filipo and F. P. Nicoletta, *Advanced Optical Materials*, 2019, **7**, <https://doi.org/10.1002/adom.201900252>.
- [170]. Z. Mahimwalla, K. G. Yager, J.-i. Mamiya, A. Shishido, A. Priimagi and C. J. Barrett, *Polymer Bulletin*, 2012, **69**, 967-1006, <https://doi.org/10.1007/s00289-012-0792-0>.
- [171]. Z. Zhou, I. C. Chen, L. M. Rehman, A. M. Aboalsaud, D. B. Shinde, L. Cao, Y. Zhang and Z. Lai, *Sci Adv*, 2022, **8**, eabo2929, <https://doi.org/10.1126/sciadv.abo2929>.
- [172]. Y. Wang, Z. Zhang, T. Li, P. Ma, H. Zhang, M. Chen, M. Du and W. Dong, *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, **11**, 44886-44893, <https://doi.org/10.1021/acsami.9b15988>.
- [173]. H. Musarurwa and N. T. Tavengwa, *Microchemical Journal*, 2022, **179**, <https://doi.org/10.1016/j.microc.2022.107554>.
- [174]. J. F. Lutz, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2008, **46**, 3459-3470, <https://doi.org/10.1002/pola.22706>.
- [175]. H. G. Schild, *Progress in Polymer Science*, 1992, **17**, 163-249, [https://doi.org/10.1016/0079-6700\(92\)90023-r](https://doi.org/10.1016/0079-6700(92)90023-r).
- [176]. A. Ronen, S. L. Walker and D. Jassby, *Reviews in Chemical Engineering*, 2016, **32**, 533-550, <https://doi.org/10.1515/revce-2015-0060>.
- [177]. Q. Xiao, J. Ma, L. Xu, K. Zuo, H. Guo and C. Y. Tang, *Journal of Membrane Science*, 2024, **699**, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2024.122650>.
- [178]. A. K. Poddar, S. S. Patel and H. D. Patel, *Polymers for Advanced Technologies*, 2021, **32**, 4616-4641, <https://doi.org/10.1002/pat.5483>.
- [179]. L. L. Xu, S. Shahid, D. A. Patterson and E. A. C. Emanuelsson, *Journal of Membrane Science*, 2019, **578**, 263-272, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.09.070>.

- [180]. W.-S. Hung, S.-Y. Ho, Y.-H. Chiao, C.-C. Chan, W.-Y. Woon, M.-J. Yin, C.-Y. Chang, Y. M. Lee and Q.-F. An, *Chemistry of Materials*, 2020, **32**, 5750-5758, <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c01547>.
- [181]. S. P. Nunes, *Macromolecules*, 2016, **49**, 2905-2916, <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b02579>.
- [182]. K. V. Peinemann, V. Abetz and P. F. Simon, *Nat Mater*, 2007, **6**, 992-996, <https://doi.org/10.1038/nmat2038>.
- [183]. S. Loeb and S. Sourirajan, in *Saline Water Conversion—II*, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 1963, vol. 38, ch. 9, pp. 117-132.
- [184]. M. W. Matsen and F. S. Bates, *Macromolecules*, 1996, **29**, 7641-7644, <https://doi.org/10.1021/ma960744q>.
- [185]. L. Leibler, *Macromolecules*, 2002, **13**, 1602-1617, <https://doi.org/10.1021/ma60078a047>.
- [186]. I. W. Hamley, *Progress in Polymer Science*, 2009, **34**, 1161-1210, <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.06.003>.
- [187]. F. S. Bates and G. H. Fredrickson, *Annu Rev Phys Chem*, 1990, **41**, 525-557, <https://doi.org/10.1146/annurev.pc.41.100190.002521>.
- [188]. Y. Mai and A. Eisenberg, *Chem Soc Rev*, 2012, **41**, 5969-5985, <https://doi.org/10.1039/c2cs35115c>.
- [189]. M. W. Matsen and F. S. Bates, *Macromolecules*, 1996, **29**, 1091-1098, <https://doi.org/10.1021/ma951138i>.
- [190]. E. L. Thomas, D. M. Anderson, C. S. Henkee and D. Hoffman, *Nature*, 1988, **334**, 598-601, <https://doi.org/10.1038/334598a0>.
- [191]. K. I. Winey, E. L. Thomas and L. J. Fetters, *Macromolecules*, 2002, **25**, 422-428, <https://doi.org/10.1021/ma00027a065>.
- [192]. L. Li, L. Schulte, L. D. Clausen, K. M. Hansen, G. E. Jonsson and S. Ndoni, *ACS Nano*, 2011, **5**, 7754-7766, <https://doi.org/10.1021/nn200610r>.
- [193]. J. Park, S. Jang and J. Kon Kim, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2014, **53**, 1-21, <https://doi.org/10.1002/polb.23604>.
- [194]. D. B. Alward, D. J. Kinning, E. L. Thomas and L. J. Fetters, *Macromolecules*, 2002, **19**, 215-224, <https://doi.org/10.1021/ma00155a034>.
- [195]. L. Li, P. Szewczykowski, L. D. Clausen, K. M. Hansen, G. E. Jonsson and S. Ndoni, *Journal of Membrane Science*, 2011, **384**, 126-135, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.09.012>.
- [196]. Y. Mogi, M. Nomura, H. Kotsuji, K. Ohnishi, Y. Matsushita and I. Noda, *Macromolecules*, 2002, **27**, 6755-6760, <https://doi.org/10.1021/ma00101a013>.
- [197]. A. Avgeropoulos, B. J. Dair, N. Hadjichristidis and E. L. Thomas, *Macromolecules*, 1997, **30**, 5634-5642, <https://doi.org/10.1021/ma970266z>.
- [198]. J. N. L. Albert and T. H. Epps, *Materials Today*, 2010, **13**, 24-33, [https://doi.org/10.1016/s1369-7021\(10\)70106-1](https://doi.org/10.1016/s1369-7021(10)70106-1).
- [199]. S. P. Nunes and K.-V. Peinemann, in *Membrane Technology*, 2006, DOI: <https://doi.org/10.1002/3527608788.ch3>, pp. 9-14.
- [200]. C. M. Hansen, *Journal of Oaint Technology*, 1967, **505**, 104

- [201]. A. Blanz, S. P. Armes and A. J. Ryan, *Macromol Rapid Commun*, 2009, **30**, 267-277, <https://doi.org/10.1002/marc.200800713>.
- [202]. T. L. Lodge, J. Bang, Z. Li, M. A. Hillmyer and Y. Talmon, *Faraday Discuss*, 2005, **128**, 1-12; discussion 87-101, <https://doi.org/10.1039/b412755m>.
- [203]. S. P. Nunes, R. Sougrat, B. Hooghan, D. H. Anjum, A. R. Behzad, L. Zhao, N. Pradeep, I. Pinnau, U. Vainio and K.-V. Peinemann, *Macromolecules*, 2010, **43**, 8079-8085, <https://doi.org/10.1021/ma101531k>.
- [204]. S. P. Nunes and T. Inoue, *Journal of Membrane Science*, 1996, **111**, 93-103, [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(95\)00281-2](https://doi.org/10.1016/0376-7388(95)00281-2).
- [205]. H. P. Huinink, J. C. M. Brokken-Zijp, M. A. van Dijk and G. J. A. Sevink, *The Journal of Chemical Physics*, 2000, **112**, 2452-2462, <https://doi.org/10.1063/1.480811>.
- [206]. K. Foroutani and S. M. Ghasemi, *Macromolecular Materials and Engineering*, 2022, **307**, <https://doi.org/10.1002/mame.202200084>.
- [207]. M. Mocan, H. Wahdat, H. M. van der Kooij, W. M. de Vos and M. Kamperman, *Journal of Membrane Science*, 2018, **548**, 502-509, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.11.047>.
- [208]. J. Wang, M. M. Rahman, C. Abetz, S. Rangou, Z. Zhang and V. Abetz, *Macromol Rapid Commun*, 2018, **39**, e1800435, <https://doi.org/10.1002/marc.201800435>.
- [209]. C. Stegelmeier, V. Filiz, V. Abetz, J. Perlich, A. Fery, P. Ruckdeschel, S. Rosenfeldt and S. Förster, *Macromolecules*, 2014, **47**, 5566-5577, <https://doi.org/10.1021/ma5004908>.
- [210]. M. Gallei, S. Rangou, V. Filiz, K. Buhr, S. Bolmer, C. Abetz and V. Abetz, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2013, **214**, 1037-1046, <https://doi.org/10.1002/macp.201200708>.
- [211]. C.-y. Yang, G.-d. Zhu, Z. Yi, Y. Zhou and C.-j. Gao, *Chemical Engineering Journal*, 2021, **424**, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128912>.
- [212]. N. Blagojevic, S. Das, J. Xie, O. Dreyer, M. Radjabian, M. Held, V. Abetz and M. Muller, *Adv Mater*, 2024, **36**, e2404560, <https://doi.org/10.1002/adma.202404560>.
- [213]. A. Hirao, R. Goseki and T. Ishizone, *Macromolecules*, 2014, **47**, 1883-1905, <https://doi.org/10.1021/ma401175m>.
- [214]. W. Schlenk, J. Appenrodt, A. Michael and A. Thal, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1914, **47**, 473-490, <https://doi.org/10.1002/cber.19140470177>.
- [215]. A. Hirao and K. Takenaka, in *Anionic Polymerization: Principles, Practice, Strength, Consequences and Applications*, eds. N. Hadjichristidis and A. Hirao, Springer Japan, Tokyo, 2015, pp. 61-126, DOI: 10.1007/978-4-431-54186-8_3
- [216]. W. H. Glaze and H. L. Hsieh, *Rubber Chemistry and Technology*, 1970, **43**, 22-73, <https://doi.org/10.5254/1.3547243>.
- [217]. A. Guyot and J. Vialle, *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry*, 1970, **4**, 107-125, <https://doi.org/10.1080/00222337008060968>.
- [218]. W. Cooper and G. Vaughan, *Progress in Polymer Science*, 1967, **1**, 91-160, [https://doi.org/10.1016/0079-6700\(67\)90003-2](https://doi.org/10.1016/0079-6700(67)90003-2).
- [219]. M. Szwarc, *Nature*, 1956, **178**, 1168-1169, <https://doi.org/10.1038/1781168a0>.
- [220]. M. Szwarc, M. Levy and R. Milkovich, *Journal of the American Chemical Society*, 2002, **78**, 2656-2657, <https://doi.org/10.1021/ja01592a101>.
- [221]. S. Bywater, P. Lachance and D. J. Worsfold, *The Journal of Physical Chemistry*, 2002, **79**, 2148-2153, <https://doi.org/10.1021/j100587a018>.

- [222]. H. L. Lewis and T. L. Brown, *Journal of the American Chemical Society*, 2002, **92**, 4664-4670, <https://doi.org/10.1021/ja00718a032>.
- [223]. D. J. Worsfold and S. Bywater, *Macromolecules*, 2002, **5**, 393-397, <https://doi.org/10.1021/ma60028a012>.
- [224]. K. Fumino, P. Stange, V. Fossog, R. Hempelmann and R. Ludwig, *Angew Chem Int Ed Engl*, 2013, **52**, 12439-12442, <https://doi.org/10.1002/anie.201303944>.
- [225]. C. A. Ogle, F. H. Strickler and B. Gordon, *Macromolecules*, 2002, **26**, 5803-5805, <https://doi.org/10.1021/ma00073a039>.
- [226]. F. J. Welch, *Journal of the American Chemical Society*, 2002, **81**, 1345-1348, <https://doi.org/10.1021/ja01515a020>.
- [227]. P. Stanetty and M. D. Mihovilovic, *Journal of organic chemistry*, 1997, **62**, 1514-1515, <https://doi.org/10.1021/jo961701a>.
- [228]. R. B. Bates, L. M. Kroposki and D. E. Potter, *The Journal of Organic Chemistry*, 2002, **37**, 560-562, <https://doi.org/10.1021/jo00969a007>.
- [229]. G. Köbrich and A. Baumann, *Angewandte Chemie*, 2006, **85**, 916-918, <https://doi.org/10.1002/ange.19730852012>.
- [230]. S. Carlotti and F. Peruch, in *Anionic Polymerization: Principles, Practice, Strength, Consequences and Applications*, eds. N. Hadjichristidis and A. Hirao, Springer Japan, Tokyo, 2015, DOI: 10.1007/978-4-431-54186-8_5, pp. 191-305.
- [231]. T. Ishizone, Y. Kosaka and R. Goseki, in *Anionic Polymerization: Principles, Practice, Strength, Consequences and Applications*, eds. N. Hadjichristidis and A. Hirao, Springer Japan, Tokyo, 2015, DOI: 10.1007/978-4-431-54186-8_4, pp. 127-189.
- [232]. B. Schmitt, H. Schlaad and A. H. E. Müller, *Macromolecules*, 1998, **31**, 1705-1709, <https://doi.org/10.1021/ma971582g>.
- [233]. A. Hirao, H. Kato, K. Yamaguchi and S. Nakahama, *Macromolecules*, 2002, **19**, 1294-1299, <https://doi.org/10.1021/ma00159a002>.
- [234]. S. Schöttner, R. Hossain, C. Rüttiger and M. Gallei, *Polymers (Basel)*, 2017, **9**, <https://doi.org/10.3390/polym9100491>.
- [235]. S. Creutz, P. Teyssié and R. Jérôme, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1997, **35**, 2035-2040, [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1099-0518\(19970730\)35:10<2035::Aid-pola18>3.0.Co;2-h](https://doi.org/10.1002/(sici)1099-0518(19970730)35:10<2035::Aid-pola18>3.0.Co;2-h).
- [236]. J. M. Yu, P. Dubois and R. Jérôme, *Macromolecules*, 1997, **30**, 6536-6543, <https://doi.org/10.1021/ma961849w>.
- [237]. R. P. Quirk and B. Lee, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2003, **204**, 1719-1737, <https://doi.org/10.1002/macp.200350039>.
- [238]. J. Zhang, H. Huang, D.-F. Wei, Y. Guan, F.-Z. Hu, A. Zheng and H. Xiao, *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 2010, **47**, 626-632, <https://doi.org/10.1080/10601321003659515>.
- [239]. D. Kunkel, A. H. E. Müller, M. Janata and L. Lochmann, *Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia*, 2011, **60**, 315-326, <https://doi.org/10.1002/masy.19920600128>.
- [240]. D. Baskaran, *Progress in Polymer Science*, 2003, **28**, 521-581, [https://doi.org/10.1016/s0079-6700\(02\)00083-7](https://doi.org/10.1016/s0079-6700(02)00083-7).

- [241]. S. K. Varshney, J. P. Hautekeer, R. Fayt, R. Jerome and P. Teyssie, *Macromolecules*, 2002, **23**, 2618-2622, <https://doi.org/10.1021/ma00212a004>.
- [242]. I. Manners, *Canadian Journal of Chemistry*, 1998, **76**, 371-381, <https://doi.org/10.1139/cjc-76-4-371>.
- [243]. F. S. Arimoto and A. C. Haven, *Journal of the American Chemical Society*, 2002, **77**, 6295-6297, <https://doi.org/10.1021/ja01628a068>.
- [244]. M. Gallei and C. Rüttiger, *Chemistry*, 2018, **24**, 10006-10021, <https://doi.org/10.1002/chem.201800412>.
- [245]. S. Y. Zheng, H. Ding, J. Qian, J. Yin, Z. L. Wu, Y. Song and Q. Zheng, *Macromolecules*, 2016, **49**, 9637-9646, <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b02150>.
- [246]. Y. Yan, J. Zhang, L. Ren and C. Tang, *Chem Soc Rev*, 2016, **45**, 5232-5263, <https://doi.org/10.1039/c6cs00026f>.
- [247]. F. Liu, T. Abdiryim and X. Liu, *Polymer*, 2024, **305**, 127170, <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2024.127170>.
- [248]. C. Deraedt, A. Rapakousiou, Y. Wang, L. Salmon, M. Bousquet and D. Astruc, *Angew Chem Int Ed Engl*, 2014, **53**, 8445-8449, <https://doi.org/10.1002/anie.201403062>.
- [249]. M. Biswas and A. Mukherjee, in *Photoconducting Polymers/Metal-Containing Polymers*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1994, DOI: 10.1007/BFb0026088, pp. 89-123.
- [250]. A. S. Abd-El-Aziz, C. Agatemor and N. Etkin, *Macromol Rapid Commun*, 2014, **35**, 513-559, <https://doi.org/10.1002/marc.201300826>.
- [251]. H. Li, P. Yang, P. Pageni and C. Tang, *Macromol Rapid Commun*, 2017, **38**, <https://doi.org/10.1002/marc.201700109>.
- [252]. International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), 5.0.0 edn., 2025, DOI: doi:10.1351/goldbook.08881.
- [253]. S. V. Wegner, F. C. Schenk, S. Witzel, F. Bialas and J. P. Spatz, *Macromolecules*, 2016, **49**, 4229-4235, <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b00574>.
- [254]. W. Chan, *Coordination Chemistry Reviews*, 2007, **251**, 2104-2118, <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2007.03.002>.
- [255]. W. K. Chan, X. Gong and W. Y. Ng, *Applied Physics Letters*, 1997, **71**, 2919-2921, <https://doi.org/10.1063/1.120548>.
- [256]. R. Vinoth, S. G. Babu, V. Bharti, V. Gupta, M. Navaneethan, S. V. Bhat, C. Muthamizhchelvan, P. C. Ramamurthy, C. Sharma, D. K. Aswal, Y. Hayakawa and B. Neppolian, *Sci Rep*, 2017, **7**, 43133, <https://doi.org/10.1038/srep43133>.
- [257]. W. Y. Ng and W. K. Chan, *Advanced Materials*, 2004, **9**, 716-719, <https://doi.org/10.1002/adma.19970090907>.
- [258]. R. P. Kingsborough and T. M. Swager, in *Progress in Inorganic Chemistry*, 1999, DOI: <https://doi.org/10.1002/9780470166499.ch2>, pp. 123-231.
- [259]. K. Sonogashira, *Journal of Organometallic Chemistry*, 2002, **653**, 46-49, [https://doi.org/10.1016/s0022-328x\(02\)01158-0](https://doi.org/10.1016/s0022-328x(02)01158-0).
- [260]. N. Miyauro and A. Suzuki, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1979, DOI: 10.1039/c39790000866, <https://doi.org/10.1039/c39790000866>.
- [261]. T. J. Kealy and P. L. Pauson, *Nature*, 1951, **168**, 1039-1040, <https://doi.org/10.1038/1681039b0>.

- [262]. S. A. Miller, J. A. Tebbboth and J. F. Tremaine, *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 1952, **0**, 632-635, <https://doi.org/10.1039/jr9520000632>.
- [263]. F. A. Cotton, *Journal of Organometallic Chemistry*, 2001, **637-639**, 18-26, [https://doi.org/10.1016/s0022-328x\(01\)01130-5](https://doi.org/10.1016/s0022-328x(01)01130-5).
- [264]. M. D. Rausch, *Canadian Journal of Chemistry*, 1963, **41**, 1289-1314, <https://doi.org/10.1139/v63-182>.
- [265]. R. B. Woodward, M. Rosenblum and M. C. Whiting, *Journal of the American Chemical Society*, 2002, **74**, 3458-3459, <https://doi.org/10.1021/ja01133a543>.
- [266]. G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting and R. B. Woodward, *Journal of the American Chemical Society*, 2002, **74**, 2125-2126, <https://doi.org/10.1021/ja01128a527>.
- [267]. E. O. Fischer and W. Pfab, *Zeitschrift für Naturforschung B*, 1952, **7**, 377-379, <https://doi.org/10.1515/znb-1952-0701>.
- [268]. W. Pfab and E. O. Fischer, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 2004, **274**, 316-322, <https://doi.org/10.1002/zaac.19532740603>.
- [269]. R. Riemschneider and W. Wucherpfennig, *Zeitschrift für Naturforschung B*, 1966, **21**, 929-933, <https://doi.org/10.1515/znb-1966-1005>.
- [270]. J. Derosa, P. Garrido-Barros and J. C. Peters, *J Am Chem Soc*, 2021, **143**, 9303-9307, <https://doi.org/10.1021/jacs.1c03335>.
- [271]. F. Fu, R. Ciganda, Q. Wang, A. Tabey, C. Wang, A. Escobar, A. M. Martinez-Villacorta, R. Hernández, S. Moya, E. Fouquet, J. Ruiz and D. Astruc, *ACS Catalysis*, 2018, **8**, 8100-8106, <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b02338>.
- [272]. N. G. Connelly and W. E. Geiger, *Chem Rev*, 1996, **96**, 877-910, <https://doi.org/10.1021/cr940053x>.
- [273]. R. S. Stojanovic and A. M. Bond, *Analytical Chemistry*, 2002, **65**, 56-64, <https://doi.org/10.1021/ac00049a012>.
- [274]. T. Fukumaru, T. Fujigaya and N. Nakashima, *Sci Rep*, 2015, **5**, 7951, <https://doi.org/10.1038/srep07951>.
- [275]. X. Liu, A. Rapakousiou, C. Deraedt, R. Ciganda, Y. Wang, J. Ruiz, H. Gu and D. Astruc, *Chem Commun (Camb)*, 2020, **56**, 11374-11385, <https://doi.org/10.1039/d0cc04586a>.
- [276]. U. T. Mueller-Westerhoff, *Angewandte Chemie*, 1986, **98**, 700-716, <https://doi.org/10.1002/ange.19860980805>.
- [277]. I. Manners, *Journal of Organometallic Chemistry*, 2011, **696**, 1146-1149, <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2010.11.048>.
- [278]. L. Wirtz, J. Lambert, B. Morgenstern and A. Schäfer, *Organometallics*, 2021, **40**, 2108-2117, <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.1c00245>.
- [279]. G. Wilkinson, *Journal of the American Chemical Society*, 2002, **74**, 6146-6147, <https://doi.org/10.1021/ja01143a538>.
- [280]. G. Wilkinson, *Journal of the American Chemical Society*, 2002, **74**, 6148-6149, <https://doi.org/10.1021/ja01143a539>.
- [281]. G. Wilkinson, *Journal of the American Chemical Society*, 2002, **76**, 209-211, <https://doi.org/10.1021/ja01630a053>.
- [282]. G. Wilkinson, P. L. Pauson, J. M. Birmingham and F. A. Cotton, *Journal of the American Chemical Society*, 2002, **75**, 1011-1012, <https://doi.org/10.1021/ja01100a527>.

- [283]. F. A. Cotton, R. O. Whipple and G. Wilkinson, *Journal of the American Chemical Society*, 2002, **75**, 3586-3587, <https://doi.org/10.1021/ja01110a504>.
- [284]. G. Wilkinson and F. A. Cotton, *CYCLOPENTADIENYL COMPOUNDS OF MANGANESE AND MAGNESIUM*, United States, 1954, <https://www.osti.gov/biblio/4371627>
- [285]. F. A. Cotton and G. Wilkinson, *Zeitschrift für Naturforschung B*, 1954, **9**, 417-418, <https://doi.org/10.1515/znb-1954-0608>.
- [286]. G. Wilkinson and J. M. Birmingham, *Journal of the American Chemical Society*, 2002, **76**, 4281-4284, <https://doi.org/10.1021/ja01646a008>.
- [287]. G. Wilkinson and J. M. Birmingham, *Journal of the American Chemical Society*, 2002, **76**, 6210-6210, <https://doi.org/10.1021/ja01652a114>.
- [288]. E. O. Fischer and H. P. Hofmann, *Chemische Berichte*, 2006, **92**, 482-486, <https://doi.org/10.1002/cber.19590920233>.
- [289]. F. Hein, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, 2006, **52**, 195-196, <https://doi.org/10.1002/cber.19190520126>.
- [290]. E. O. Fischer and W. Hafner, *Zeitschrift für Naturforschung B*, 1954, **9**, 503-505, <https://doi.org/10.1515/znb-1954-0722>.
- [291]. T. S. Piper, F. A. Cotton and G. Wilkinson, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 1955, **1**, 165-174, [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(55\)80053-x](https://doi.org/10.1016/0022-1902(55)80053-x).
- [292]. L. Wirtz, K. Y. Ghulam, B. Morgenstern and A. Schäfer, *ChemCatChem*, 2022, **14**, <https://doi.org/10.1002/cctc.202201007>.
- [293]. P. L. Pauson, *Journal of the American Chemical Society*, 2002, **76**, 2187-2191, <https://doi.org/10.1021/ja01637a046>.
- [294]. P. L. Pauson and G. Wilkinson, *Journal of the American Chemical Society*, 2002, **76**, 2024-2026, <https://doi.org/10.1021/ja01636a098>.
- [295]. M. D. Rausch and R. A. Genetti, *Journal of the American Chemical Society*, 1962, **89**, 5502-5503, <https://doi.org/10.1021/ja00997a064>.
- [296]. M. D. Rausch and R. A. Genetti, *The Journal of Organic Chemistry*, 1970, **35**, 3888-3897, <https://doi.org/10.1021/jo00836a067>.
- [297]. C. Furlani and I. Collmati, *Chemische Berichte*, 1962, **95**, 2928-2933, <https://doi.org/10.1002/cber.19620951214>.
- [298]. J. E. Sheats and M. D. Rausch, *The Journal of Organic Chemistry*, 1970, **35**, 3245-3249, <https://doi.org/10.1021/jo00835a014>.
- [299]. P. L. Pauson, *Journal of Organometallic Chemistry*, 1980, **200**, 207-221, [https://doi.org/10.1016/s0022-328x\(00\)88647-7](https://doi.org/10.1016/s0022-328x(00)88647-7).
- [300]. D. Menia, M. Pittracher, H. Kopacka, K. Wurst, F. R. Neururer, D. Leitner, S. Hohloch, M. Podewitz and B. Bildstein, *Organometallics*, 2023, **42**, 377-383, <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.2c00613>.
- [301]. S. Vanicek, H. Kopacka, K. Wurst, T. Müller, H. Schottenberger and B. Bildstein, *Organometallics*, 2014, **33**, 1152-1156, <https://doi.org/10.1021/om401120h>.
- [302]. S. Vanicek, H. Kopacka, K. Wurst, T. Müller, C. Hassenrück, R. F. Winter and B. Bildstein, *Organometallics*, 2016, **35**, 2101-2109, <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.6b00329>.
- [303]. A. Rapakousiou, Y. Wang, J. Ruiz and D. Astruc, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2013, **24**, 107-113, <https://doi.org/10.1007/s10904-013-9958-y>.

- [304]. A. Rapakousiou, Y. Wang, C. Belin, N. Pinaud, J. Ruiz and D. Astruc, *Inorg Chem*, 2013, **52**, 6685-6693, <https://doi.org/10.1021/ic400747y>.
- [305]. Y. Yan, J. Zhang, Y. Qiao and C. Tang, *Macromol Rapid Commun*, 2014, **35**, 254-259, <https://doi.org/10.1002/marc.201300558>.
- [306]. Y. Wang, A. Rapakousiou, C. Latouche, J. C. Daran, A. Singh, I. Ledoux-Rak, J. Ruiz, J. Y. Saillard and D. Astruc, *Chem Commun (Camb)*, 2013, **49**, 5862-5864, <https://doi.org/10.1039/c3cc42211a>.
- [307]. T. Ito and T. Kenjo, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1968, **41**, 614-619, <https://doi.org/10.1246/bcsj.41.614>.
- [308]. T. Ito and T. Kenjo, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1968, **41**, 1600-1605, <https://doi.org/10.1246/bcsj.41.1600>.
- [309]. C. U. Pittman, O. E. Ayers, S. P. McManus, J. E. Sheats and C. E. Whitten, *Macromolecules*, 2002, **4**, 360-362, <https://doi.org/10.1021/ma60021a025>.
- [310]. I. Cuadrado, C. M. Casado, F. Lobete, B. Alonso, B. González, J. Losada and U. Amador, *Organometallics*, 1999, **18**, 4960-4969, <https://doi.org/10.1021/om990527o>.
- [311]. C. M. Casado, I. Cuadrado, M. Morán, B. Alonso, B. García, B. González and J. Losada, *Coordination Chemistry Reviews*, 1999, **185-186**, 53-80, [https://doi.org/10.1016/s0010-8545\(98\)00252-5](https://doi.org/10.1016/s0010-8545(98)00252-5).
- [312]. C. U. Pittman, O. E. Ayers, B. Suryanarayanan, S. P. McManus and J. E. Sheats, *Die Makromolekulare Chemie*, 2003, **175**, 1427-1437, <https://doi.org/10.1002/macp.1974.021750507>.
- [313]. C. E. Carraher and J. E. Sheats, *Die Makromolekulare Chemie*, 2003, **166**, 23-29, <https://doi.org/10.1002/macp.1973.021660103>.
- [314]. C. E. Carraher, G. F. Peterson, J. E. Sheats and T. Kirsch, *Die Makromolekulare Chemie*, 2003, **175**, 3089-3096, <https://doi.org/10.1002/macp.1974.021751105>.
- [315]. G. R. Whittell and I. Manners, *Advanced Materials*, 2007, **19**, 3439-3468, <https://doi.org/10.1002/adma.200702876>.
- [316]. P. Nguyen, P. Gomez-Elipe and I. Manners, *Chem Rev*, 1999, **99**, 1515-1548, <https://doi.org/10.1021/cr960113u>.
- [317]. U. F. Mayer, J. B. Gilroy, D. O'Hare and I. Manners, *J Am Chem Soc*, 2009, **131**, 10382-10383, <https://doi.org/10.1021/ja903513e>.
- [318]. J. B. Gilroy, S. K. Patra, J. M. Mitchels, M. A. Winnik and I. Manners, *Angew Chem Int Ed Engl*, 2011, **50**, 5851-5855, <https://doi.org/10.1002/anie.201008184>.
- [319]. M. Altmann and U. H. F. Bunz, *Angewandte Chemie International Edition in English*, 2003, **34**, 569-571, <https://doi.org/10.1002/anie.199505691>.
- [320]. B. C. Englert, S. Scholz, P. J. Leech, M. Srinivasarao and U. H. Bunz, *Chemistry*, 2005, **11**, 995-1000, <https://doi.org/10.1002/chem.200400921>.
- [321]. M. Altmann, J. Friedrich, F. Beer, R. Reuter, V. Enkelmann and U. H. F. Bunz, *Journal of the American Chemical Society*, 1997, **119**, 1472-1473, <https://doi.org/10.1021/ja962147p>.
- [322]. U. H. F. Bunz, G. Roidl, M. Altmann, V. Enkelmann and K. D. Shimizu, *Journal of the American Chemical Society*, 1999, **121**, 10719-10726, <https://doi.org/10.1021/ja992262a>.
- [323]. U. H. F. Bunz, *Journal of Organometallic Chemistry*, 2003, **683**, 269-287, <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2003.07.024>.

- [324]. I. Tomita, A. Nishio, T. Igarashi and T. Endo, *Polymer Bulletin*, 1993, **30**, 179-186, <https://doi.org/10.1007/bf00296847>.
- [325]. Y. Sawada, I. Tomita and T. Endo, *Polymer Bulletin*, 1999, **43**, 165-170, <https://doi.org/10.1007/s002890050548>.
- [326]. P. D. Byrne, D. Lee, P. Müller and T. M. Swager, *Synthetic Metals*, 2006, **156**, 784-791, <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2006.03.014>.
- [327]. L. Ren, C. G. Hardy and C. Tang, *J Am Chem Soc*, 2010, **132**, 8874-8875, <https://doi.org/10.1021/ja1037726>.
- [328]. Y. Wang, A. Rapakousiou and D. Astruc, *Macromolecules*, 2014, **47**, 3767-3774, <https://doi.org/10.1021/ma5007864>.
- [329]. S. Gu, J. Wang, R. B. Kaspar, Q. Fang, B. Zhang, E. Bryan Coughlin and Y. Yan, *Sci Rep*, 2015, **5**, 11668, <https://doi.org/10.1038/srep11668>.
- [330]. A. Rapakousiou, L. Herrero Jimenez, Y. Wang, C. Mouche and D. Astruc, *Organometallics*, 2014, **33**, 1259-1265, <https://doi.org/10.1021/om500028e>.
- [331]. S. Gatard, C. Deraedt, A. Rapakousiou, D. Sonet, L. Salmon, J. Ruiz and D. Astruc, *Organometallics*, 2015, **34**, 1643-1650, <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.5b00035>.
- [332]. B. González, C. M. Casado, B. Alonso, I. Cuadrado, M. Morán, Y. Wang and A. E. Kaifer, *Chemical Communications*, 1998, DOI: 10.1039/a805877f, 2569-2570, <https://doi.org/10.1039/a805877f>.
- [333]. Y. Wang, A. Rapakousiou, J. Ruiz and D. Astruc, *Chemistry*, 2014, **20**, 11176-11186, <https://doi.org/10.1002/chem.201403085>.
- [334]. L. Ren, C. G. Hardy, S. Tang, D. B. Doxie, N. Hamidi and C. Tang, *Macromolecules*, 2010, **43**, 9304-9310, <https://doi.org/10.1021/ma101935a>.
- [335]. J. Chiefari, Y. K. Chong, F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, T. P. T. Le, R. T. A. Mayadunne, G. F. Meijs, C. L. Moad, G. Moad, E. Rizzardo and S. H. Thang, *Macromolecules*, 1998, **31**, 5559-5562, <https://doi.org/10.1021/ma9804951>.
- [336]. J. Zhang, L. Ren, C. G. Hardy and C. Tang, *Macromolecules*, 2012, **45**, 6857-6863, <https://doi.org/10.1021/ma3012784>.
- [337]. L. Ren, J. Zhang, C. G. Hardy, S. Ma and C. Tang, *Macromol Rapid Commun*, 2012, **33**, 510-516, <https://doi.org/10.1002/marc.201100732>.
- [338]. L. Ren, J. Zhang, X. Bai, C. G. Hardy, K. D. Shimizu and C. Tang, *Chem. Sci.*, 2012, **3**, 580-583, <https://doi.org/10.1039/c1sc00783a>.
- [339]. R. Ciganda, H. Gu, P. Castel, P. Zhao, J. Ruiz, R. Hernandez and D. Astruc, *Macromol Rapid Commun*, 2016, **37**, 105-111, <https://doi.org/10.1002/marc.201500566>.
- [340]. H. Gu, R. Ciganda, R. Hernandez, P. Castel, P. Zhao, J. Ruiz and D. Astruc, *Macromol Rapid Commun*, 2016, **37**, 630-636, <https://doi.org/10.1002/marc.201500679>.
- [341]. H. Gu, R. Ciganda, P. Castel, J. Ruiz and D. Astruc, *Macromolecules*, 2016, **49**, 4763-4773, <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b01046>.
- [342]. C. G. Hardy, J. Zhang, Y. Yan, L. Ren and C. Tang, *Progress in Polymer Science*, 2014, **39**, 1742-1796, <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2014.03.002>.
- [343]. M. Hadadpour and P. J. Ragogna, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2015, **53**, 2747-2754, <https://doi.org/10.1002/pola.27745>.

- [344]. Y. Zha, R. R. Maddikeri, S. P. Gido and G. N. Tew, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2012, **23**, 89-94, <https://doi.org/10.1007/s10904-012-9744-2>.
- [345]. Z. M. Al-Badri, R. R. Maddikeri, Y. Zha, H. D. Thaker, P. Dobriyal, R. Shunmugam, T. P. Russell and G. N. Tew, *Nat Commun*, 2011, **2**, 482, <https://doi.org/10.1038/ncomms1485>.
- [346]. J. Zhang, Y. Yan, J. Chen, W. M. Chance, J. Hayat, Z. Gai and C. Tang, *Chemistry of Materials*, 2014, **26**, 3185-3190, <https://doi.org/10.1021/cm5007058>.
- [347]. J. Zhang, Y. P. Chen, K. P. Miller, M. S. Ganewatta, M. Bam, Y. Yan, M. Nagarkatti, A. W. Decho and C. Tang, *J Am Chem Soc*, 2014, **136**, 4873-4876, <https://doi.org/10.1021/ja5011338>.
- [348]. J. Zhang, J. Yan, P. Pageni, Y. Yan, A. Wirth, Y. P. Chen, Y. Qiao, Q. Wang, A. W. Decho and C. Tang, *Sci Rep*, 2015, **5**, 11914, <https://doi.org/10.1038/srep11914>.
- [349]. H. Li, P. Yang, J. Hwang, P. Pageni, A. W. Decho and C. Tang, *Biomaterials Translational*, 2022, **3**, 162-171, <https://doi.org/10.12336/biomatertransl.2022.02.008>.
- [350]. J. Hwang, Y. Cha, L. Ramos, T. Zhu, L. Buzoglu Kurnaz and C. Tang, *Chemistry of Materials*, 2022, **34**, 5663-5672, <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.2c00996>.
- [351]. T. Zhu, S. Xu, A. Rahman, E. Dogdibegovic, P. Yang, P. Pageni, M. P. Kabir, X. D. Zhou and C. Tang, *Angewante Chemie International Edition* 2018, **57**, 2388-2392, <https://doi.org/10.1002/anie.201712387>.
- [352]. H. Yuan, Y. Liu, T.-H. Tsai, X. Liu, S. B. Kim, R. Gupta, W. Zhang, S. P. Ertem, S. Seifert, A. M. Herring and E. B. Coughlin, *Polyhedron*, 2020, **181**, <https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114462>.
- [353]. S. Gu, J. Wang, R. B. Kaspar, Q. Fang, B. Zhang, E. Bryan Coughlin and Y. Yan, *Scientific Reports*, 2015, **5**, 11668, <https://doi.org/10.1038/srep11668>.
- [354]. A. A. Loshin, A. D. Smolenkov and O. A. Shpigun, *Moscow University Chemistry Bulletin*, 2022, **77**, 68-89, <https://doi.org/10.3103/s0027131422020031>.
- [355]. C. W. Huck and G. K. Bonn, *Chemical Engineering & Technology*, 2005, **28**, 1457-1472, <https://doi.org/10.1002/ceat.200500265>.
- [356]. J. Ning, F. Kong, D. Li and Y. Du, *Journal of Chromatography A*, 1998, **793**, 193-197, [https://doi.org/10.1016/s0021-9673\(97\)00889-3](https://doi.org/10.1016/s0021-9673(97)00889-3).
- [357]. X. Liu, Y. Wang, H. Cong, Y. Shen and B. Yu, *J Chromatogr A*, 2021, **1653**, 462313, <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2021.462313>.
- [358]. E. Erbay and O. u. Okay, *Journal of Applied Polymer Science*, 1999, **71**, 1055-1062, [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1097-4628\(19990214\)71:7<1055::Aid-app3>3.0.Co;2-8](https://doi.org/10.1002/(sici)1097-4628(19990214)71:7<1055::Aid-app3>3.0.Co;2-8).
- [359]. O. Okay, *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, **32**, 5533-5542, <https://doi.org/10.1002/app.1986.070320621>.
- [360]. B. Yu, C. Tian, H. Cong and T. Xu, *Journal of Materials Science*, 2016, **51**, 5240-5251, <https://doi.org/10.1007/s10853-016-9826-6>.
- [361]. S. Wouters, J. L. Does-Sousa, Y. Liu, C. A. Pohl and S. Eeltink, *Anal Chem*, 2019, **91**, 13824-13830, <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.9b03283>.
- [362]. J. C. Giddings, *Nature*, 1959, **184**, 357-358, <https://doi.org/10.1038/184357a0>.
- [363]. N. Tanaka, K. Hashidzume, M. Araki, H. Tsuchiya, A. Okuno, K. Iwaguchi, S. Ohnishi and N. Takai, *Journal of Chromatography A*, 1988, **448**, 95-108, [https://doi.org/10.1016/s0021-9673\(01\)84568-4](https://doi.org/10.1016/s0021-9673(01)84568-4).

- [364]. N. A. Penner, P. N. Nesterenko, M. M. Ilyin, M. P. Tsyurupa and V. A. Davankov, *Chromatographia*, 1999, **50**, 611-620, <https://doi.org/10.1007/bf02493669>.
- [365]. K. S. W. Sing, *Pure and Applied Chemistry*, 1985, **57**, 603-619, <https://doi.org/10.1351/pac198557040603>.
- [366]. J. C. Moore, *Journal of Polymer Science Part A: General Papers*, 2003, **2**, 835-843, <https://doi.org/10.1002/pol.1964.100020220>.
- [367]. R. Arshady and A. Ledwith, *Reactive Polymers, Ion Exchangers, Sorbents*, 1983, **1**, 159-174, [https://doi.org/10.1016/0167-6989\(83\)90015-6](https://doi.org/10.1016/0167-6989(83)90015-6).
- [368]. R. Arshady, *Colloid & Polymer Science*, 1992, **270**, 717-732, <https://doi.org/10.1007/bf00776142>.
- [369]. B. Thomson, A. Rudin and G. Lajoie, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2003, **33**, 345-357, <https://doi.org/10.1002/pola.1995.080330301>.
- [370]. A. Koolivand, M. Shahrokhi and H. Farahzadi, *Iranian Polymer Journal*, 2019, **28**, 735-745, <https://doi.org/10.1007/s13726-019-00737-z>.
- [371]. C. M. Cheng, J. W. Vanderhoff and M. S. El-Aasser, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2003, **30**, 245-256, <https://doi.org/10.1002/pola.1992.080300209>.
- [372]. D. Kim, D. Y. Lee, K. Lee and S. Choe, *Macromolecular Research*, 2009, **17**, 250-258, <https://doi.org/10.1007/bf03218688>.
- [373]. A. Nagai, Y. Matsushita, N. Ono and Y. Takechi, *Chem Abstr*, 1992, **117**, 212485.
- [374]. K. A. Kun and R. Kunin, *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*, 2003, **6**, 2689-2701, <https://doi.org/10.1002/pol.1968.150061001>.
- [375]. D. Y. D. Chung, M. Bartholin and A. Guyot, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 2003, **103**, 109-123, <https://doi.org/10.1002/apmc.1982.051030110>.
- [376]. G. J. Howard and C. A. Midgley, *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, **26**, 3845-3870, <https://doi.org/10.1002/app.1981.070261131>.
- [377]. J. Seidl, J. Malinský, K. Dušek and W. Heitz, *Adv Poly Sci*, 1967, **5**, 113-213, <https://doi.org/10.1007/BFb0051281>.
- [378]. W. L. Sederel and G. J. De Jong, *Journal of Applied Polymer Science*, 1973, **17**, 2835-2846, <https://doi.org/10.1002/app.1973.070170920>.
- [379]. R. Fussler, H. Schafer and A. Seubert, *Anal Bioanal Chem*, 2002, **372**, 705-711, <https://doi.org/10.1007/s00216-001-1217-3>.
- [380]. C. M. Cheng, F. J. Micale, J. W. Vanderhoff and M. S. El-Aasser, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2003, **30**, 235-244, <https://doi.org/10.1002/pola.1992.080300208>.
- [381]. H. Cong, J. Xing, X. Ding, S. Zhang, Y. Shen and B. Yu, *Talanta*, 2020, **210**, 120586, <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.120586>.
- [382]. Q. Liu, Y. Li, S. Shen, Q. Xiao, L. Chen, B. Liao, B. Ou and Y. Ding, *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, **121**, 654-659, <https://doi.org/10.1002/app.33704>.
- [383]. J. Y. He, Z. L. Zhang, M. Midttun, G. Fonnum, G. I. Modahl, H. Kristiansen and K. Redford, *Polymer*, 2008, **49**, 3993-3999, <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.07.015>.
- [384]. J. W. Kim, J. H. Ryu and K. D. Suh, *Colloid & Polymer Science*, 2001, **279**, 146-152, <https://doi.org/10.1007/s003960000406>.

- [385]. A. V. Zatirakha, A. D. Smolenkov and O. A. Shpigun, *Anal Chim Acta*, 2016, **904**, 33-50, <https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.11.012>.
- [386]. J. S. Fritz, *J Chromatogr A*, 2005, **1085**, 8-17, <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2004.12.087>.
- [387]. P. R. Haddad, P. N. Nesterenko and W. Buchberger, *J Chromatogr A*, 2008, **1184**, 456-473, <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2007.10.022>.
- [388]. J. Weiss and D. Jensen, *Anal Bioanal Chem*, 2003, **375**, 81-98, <https://doi.org/10.1007/s00216-002-1646-7>.
- [389]. C. Liang and C. A. Lucy, *J Chromatogr A*, 2010, **1217**, 8154-8160, <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2010.10.065>.
- [390]. J. Weiss, *Handbook of Ion Chromatography, 3 Volume Set*, John Wiley & Sons, 2016.
- [391]. T. Okada, M. Harada and T. Ohki, *Anal Sci*, 2009, **25**, 167-175, <https://doi.org/10.2116/analsci.25.167>.
- [392]. D. T. Gjerde and J. S. Fritz, *Journal of Chromatography A*, 1979, **176**, 199-206, [https://doi.org/10.1016/s0021-9673\(00\)85651-4](https://doi.org/10.1016/s0021-9673(00)85651-4).
- [393]. T. N. Kasiyanova, A. D. Smolenkov, A. V. Pirogov and O. A. Shpigun, *Journal of Analytical Chemistry*, 2011, **63**, 41-45, <https://doi.org/10.1134/s1061934808010085>.
- [394]. R. E. Barron and J. S. Fritz, *Journal of Chromatography A*, 1984, **284**, 13-25, [https://doi.org/10.1016/s0021-9673\(01\)87798-0](https://doi.org/10.1016/s0021-9673(01)87798-0).
- [395]. W. T. Ford and S. A. Yacoub, *The Journal of Organic Chemistry*, 2002, **46**, 819-821, <https://doi.org/10.1021/jo00317a038>.
- [396]. M. Tomoi, E. Ogawa, Y. Hosokama and H. Kakiuchi, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 2003, **20**, 3421-3429, <https://doi.org/10.1002/pol.1982.170201214>.
- [397]. M. Nowak and A. Seubert, *Fresenius J Anal Chem*, 2000, **366**, 341-345, <https://doi.org/10.1007/s002160050069>.
- [398]. H. Xu and X. Hu, *Reactive and Functional Polymers*, 1999, **42**, 235-242, [https://doi.org/10.1016/s1381-5148\(98\)00078-9](https://doi.org/10.1016/s1381-5148(98)00078-9).
- [399]. O. I. Shchukina, A. V. Zatirakha, A. D. Smolenkov and O. A. Shpigun, *Moscow University Chemistry Bulletin*, 2014, **69**, 168-174, <https://doi.org/10.3103/s0027131414040105>.
- [400]. C. Zikos, G. Alexiou and N. Ferderigos, *Tetrahedron Letters*, 2006, **47**, 8711-8715, <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2006.10.033>.
- [401]. B. Gao, L. Wang and R. Du, *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 2010, **47**, 927-934, <https://doi.org/10.1080/10601325.2010.501677>.
- [402]. A. V. Zatirakha, A. D. Smolenkov and O. A. Shpigun, *Сорбционные и хроматографические процессы*, 2011, **11**, 4.
- [403]. R. A. Scheuerman and D. Tumelty, *Tetrahedron Letters*, 2000, **41**, 6531-6535, [https://doi.org/10.1016/s0040-4039\(00\)00959-x](https://doi.org/10.1016/s0040-4039(00)00959-x).
- [404]. EP3721998A1, 2020.
- [405]. EP4019126A1, 2022.
- [406]. EP4316645A1, 2024.
- [407]. T. Arfin, F. Mohammad and N. A. Yusof, *Polystyrene: synthesis, characteristics and applications*, Nova Science Publishers, 2015, 269-280,

- [408]. EPS Packaging Group, *Expanded Polystyrene (EPS) and the Environment*, 2011, https://www.eps.co.uk/pdfs/eps_and_the_environment.pdf
- [409]. F. Mullier, N. Bailly, C. Chatelain, J. M. Dogne and B. Chatelain, *J Thromb Haemost*, 2011, **9**, 1679-1681; author reply 1681-1672, <https://doi.org/10.1111/j.1538-7836.2011.04386.x>.
- [410]. Y. Li and S. M. Lindsay, *Review of Scientific Instruments*, 1991, **62**, 2630-2633, <https://doi.org/10.1063/1.1142243>.
- [411]. J. Zhang, Y. Li, X. Zhang and B. Yang, *Adv Mater*, 2010, **22**, 4249-4269, <https://doi.org/10.1002/adma.201000755>.
- [412]. H. Cong, B. Yu, J. Tang, Z. Li and X. Liu, *Chem Soc Rev*, 2013, **42**, 7774-7800, <https://doi.org/10.1039/c3cs60078e>.
- [413]. A. Emoto, E. Uchida and T. Fukuda, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2012, **396**, 189-194, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.12.070>.
- [414]. M. Himmelhaus and H. Takei, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2000, **63**, 24-30, [https://doi.org/10.1016/s0925-4005\(99\)00393-7](https://doi.org/10.1016/s0925-4005(99)00393-7).
- [415]. K. E. Shafer-Peltier, C. L. Haynes, M. R. Glucksberg and R. P. Van Duyne, *J Am Chem Soc*, 2003, **125**, 588-593, <https://doi.org/10.1021/ja028255v>.
- [416]. A. Emoto, N. Noguchi and T. Fukuda, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2013, **429**, 106-111, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.04.008>.
- [417]. A. Emoto, N. Noguchi, T. Kobayashi and T. Fukuda, *Langmuir*, 2013, **29**, 12601-12607, <https://doi.org/10.1021/la4022068>.
- [418]. A. B. D. Nandiyanto, N. Hagura, F. Iskandar and K. Okuyama, *Acta Materialia*, 2010, **58**, 282-289, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2009.09.004>.
- [419]. A. B. D. Nandiyanto and K. Okuyama, *Advanced Powder Technology*, 2011, **22**, 1-19, <https://doi.org/10.1016/j.appt.2010.09.011>.
- [420]. A. B. Nandiyanto, A. Suhendi, O. Arutanti, T. Ogi and K. Okuyama, *Langmuir*, 2013, **29**, 6262-6270, <https://doi.org/10.1021/la401094u>.
- [421]. A. Suhendi, A. B. Nandiyanto, M. M. Munir, T. Ogi, L. Gradon and K. Okuyama, *Langmuir*, 2013, **29**, 13152-13161, <https://doi.org/10.1021/la403127e>.
- [422]. D. P. Lee, *Journal of Chromatographic Science*, 1982, **20**, 203-208, <https://doi.org/10.1093/chromsci/20.5.203>.
- [423]. X. Huang, S. Zhang, G. A. Schultz and J. Henion, *Anal Chem*, 2002, **74**, 2336-2344, <https://doi.org/10.1021/ac011202w>.
- [424]. M. Rendueles de la Vega, C. Chenou, J. M. Loureiro and A. E. Rodrigues, *Biochemical Engineering Journal*, 1998, **1**, 11-23, [https://doi.org/10.1016/s1369-703x\(97\)00003-x](https://doi.org/10.1016/s1369-703x(97)00003-x).
- [425]. J. B. Qu, W. Q. Zhou, W. Wei, Z. G. Su and G. H. Ma, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2008, **46**, 5794-5804, <https://doi.org/10.1002/pola.22893>.
- [426]. J.-B. Qu, H.-H. Shao, J. Li, G.-L. Jing, J.-G. Liu and W.-Q. Zhou, *Reactive and Functional Polymers*, 2012, **72**, 606-612, <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2012.06.004>.
- [427]. J. B. Qu, X. Z. Wan, Y. Q. Zhai, W. Q. Zhou, Z. G. Su and G. H. Ma, *J Chromatogr A*, 2009, **1216**, 6511-6516, <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2009.07.059>.
- [428]. V. Davankov and M. P. Tsyurupa, *Hypercrosslinked Polymeric Networks and Adsorbing Materials: Synthesis, Properties, Structure, and Applications*, Elsevier Science, 2010.

- [429]. N. Masqué, M. Galià, R. M. Marcé and F. Borrull, *Journal of Chromatography A*, 1997, **771**, 55-61, [https://doi.org/10.1016/s0021-9673\(97\)00125-8](https://doi.org/10.1016/s0021-9673(97)00125-8).
- [430]. C. Chilla, D. A. Guillén, C. G. Barroso and J. A. Pérez-Bustamante, *Journal of Chromatography A*, 1996, **750**, 209-214, [https://doi.org/10.1016/0021-9673\(96\)00557-2](https://doi.org/10.1016/0021-9673(96)00557-2).
- [431]. R. Stringfield, H. Goltz, S. Norman, U. Bharwada and R. LaBrie, 1990, US4950332A
- [432]. Z. Saleh, R. Carle and D. R. Kammerer, *Bioactives in Fruit: Health Benefits and Functional Foods*, 2013, 429-465, <https://doi.org/10.1002/9781118635551.ch19>
- [433]. C. International Ion Exchange, J. A. Greig and I. Society of Chemical, *Ion exchange at the millennium : proceedings of IEX 2000*, Published on behalf of SCI by Imperial College Press, London, 2000.
- [434]. N. Aleksienko, A. Pastukhov, V. Davankov, L. Belyakova and A. Voloshchuk, *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2004, **78**, 1992-1998,
- [435]. D. Schmitt and M. Gallei, *Desalination*, 2024, **583**, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2024.117674>.
- [436]. A. Román Santiago, A. Dutta, J. C. Wu, S. Yin, Y. W. Lee, C. H. Hou, D. Shukla and X. Su, *Advanced Functional Materials*, 2025, <https://doi.org/10.1002/adfm.202502317>.