

„Hooked for Decay“ mit hydrophob beschichteten magnetischen Nanopartikeln zum Fangen und Abbauen von Nanoplastik

Dong Wang⁺, Maochao Mao⁺, Maximilian Lorberg, Julian Luka, Marian Bienstein, Jun Okuda, und Ulrich Schwaneberg*

Zusammenfassung: Der Abbau synthetischer Polymere führt unweigerlich zur Bildung von Nanoplastik (NP), und aktuelle Studien bringen NP mit Gesundheitsrisiken in Verbindung. Daher ist die Entfernung und der Abbau von NP wichtig, um Umwelt- und Gesundheitsrisiken zu minimieren. In dieser Arbeit haben wir ein biohybrides Katalysatorsystem mit zwei Funktionen entwickelt, Adsorption („Hook“) und Abbau („Decay“) von NP. Der biohybride Katalysator besteht aus einem Grubbs–Hoveyda (GH)-Cofaktor, der an das Material-bindende Peptid LCI_F16C konjugiert ist. Dieses Peptid immobilisiert den GH-Cofaktor an superparamagnetischen Eisenoxid-Nanopartikeln (SPIONs). Der verankerte Katalysator initiiert eine Ringöffnungsmetathesepolymerisation zur Bildung eines hydrophoben Polynorbornenfilms um die Fe₃O₄-Nanopartikel. Dieser Film ermöglicht eine effiziente Adsorption und Entfernung eines breiten Spektrums an hydrophobe NP wie Polypropylen, Polyethylen, Polystyrol (PS), Polyethylenterephthalat, Polymethylmethacrylat und Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR) aufgrund hydrophober Wechselwirkungen als Haupttriebkraft. Diese hydrophobe Beschichtung fördert eine rasche Adsorption von PS-COOH_{500 nm}-NP innerhalb von zehn Minuten und erreicht eine ausgezeichnete Adsorptionskapazität von 5.53 ± 0.29 g/g. Zudem zeigt diese Beschichtung eine hohe Rückgewinnungseffizienz von 99 % für SBR-NP. Insbesondere behält der eingebettete GH-Cofaktor seine Ethenolyse-Aktivität bei, spaltet interne C=C-Bindungen im SBR und führt zu einem 6.5 %igen Abbau, wodurch das Konzept der gleichzeitigen Adsorption und des katalytischen Abbaus von Nanoplastik demonstriert wird.

Die Plastikverschmutzung hat sich zu einem bedeutenden Umweltproblem entwickelt, wobei Mikro- und Nanoplastik (MP/NP) besondere Herausforderungen darstellen, die effektive Managementstrategien für den Schutz von Umwelt und menschlicher Gesundheit erfordern.^[1–7] MP/NP-freie Wassersysteme sind oft nur schwer zu erhalten, da herkömmliche Behandlungsverfahren wie Koagulation, Sedimentation, Filtration und Desinfektion nicht ausreichen, um MP/NP effektiv zu entfernen.^[8–10] Viele gängige Polyolefine wie Polyethylen, Polystyrol und synthetische Kautschuke sind

aufgrund ihrer chemischen Trägheit und des Fehlens effizienter Biokatalysatoren in der Natur kaum biologisch abbaubar.^[11–13] Elastomere wie Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR) spielen eine wichtige Rolle bei der Umweltkontamination. SBR, ein Hauptbestandteil von Reifen, zerfällt wie andere Elastomere durch Abrieb und Verwitterung in mikro- und nanoskopische Fragmente.^[14] SBR-Partikel mit einer Größe von Nanometern bis Millimetern gelten als bedeutende Quelle für Mikroplastikverschmutzung.^[15] Von Reifen ausgehende Partikel werden mit Raten von 0,2 bis 5,5 kg pro Einwohner pro Jahr in die Umwelt freigesetzt, was aufgrund ihrer Beständigkeit Besorgnis hinsichtlich möglicher Auswirkungen auf Ökosysteme hervorruft.^[16]

Kürzlich haben superparamagnetische Eisenoxid-Nanopartikel (SPIONs) als Adsorbentien zur Anreicherung organischer Moleküle aus wässrigen Suspensionen Aufmerksamkeit erlangt. SPIONs besitzen eine hohe spezifische Oberfläche, bieten einfache magnetische Rückgewinnung aus Wasser und sind in großen Mengen kostengünstig erhältlich. So wurde beispielsweise berichtet, dass unmodifizierte SPIONs Glyphosat effektiv aus Wasser entfernen, während speziell funktionalisierte Kern-Schale- oder Doppelschalen-SPIONs eine hohe Effizienz bei der Extraktion von Kohlenwasserstoffen und Rohöl sowie bei der Entfernung toxischer organischer Verbindungen zeigten.^[17–23] Durch die Funktionalisierung von SPIONs wurde die Adsorption von Plastiknanopartikeln mittels elektrostatischer und van-der-Waals-Wechselwirkungen ermöglicht, wobei diese Partikel anschließend durch Anlegen eines externen Magnetfelds gesammelt werden konnten.^[24–34]

[*] Dr. D. Wang⁺, M. Mao⁺, J. Luka, Dr. M. Bienstein, Prof. Dr. U. Schwaneberg
Institut für Biotechnologie, RWTH Aachen University, Worringerweg 3,, Aachen, Deutschland
E-mail: u.schwaneberg@biotec.rwth-aachen.de

M. Lorberg
Institut für Technische und Makromolekulare Chemie, RWTH Aachen University, Worringerweg 2, 52074 Aachen, Deutschland
Prof. Dr. J. Okuda
Institut für Anorganische Chemie, RWTH Aachen University, Landoltweg 1, 52074 Aachen, Deutschland

[+] Diese Autoren haben gleichermaßen beigetragen.

Additional supporting information can be found online in the Supporting Information section

© 2025 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der [Creative Commons Attribution License](#), die jede Nutzung des Beitrages in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert wird.

Besonders erreichten die chemisch modifizierten SPION-Systeme maximale Adsorptionskapazitäten von bis zu 1 g/g für MP/NP und zeigten eine Wiederverwendbarkeit über mindestens drei Zyklen hinweg.^[26,29,34]

Material-bindende Peptide (MBP) sind vielseitige Peptide, die mit einer Vielzahl von Oberflächen, einschließlich Edelstahl^[35–37] und Polymeren,^[38] über elektrostatische, polare, hydrophobe und Wasserstoffbrücken interagieren können.^[39–41] MBP sind mit standardisierten und skalierbaren Applikationsverfahren wie Sprühen oder Tauchbeschichtung kompatibel.^[42] Ein wichtiges Beispiel ist das Material-bindende Peptid LCI (Liquid Chromatography Peak I, 47 Aminosäuren) aus *Bacillus subtilis*, das mit hoher Oberflächenbedeckung an viele Polymeroberflächen wie Polystyrol^[43,44] und Polypropylen^[42,45] bindet. MBP-Beschichtungen werden üblicherweise aus wässrigen Lösungen bei Raumtemperatur hergestellt, und ein Gramm LCI kann als dichte Monolage mehr als 600 m² einer Oberfläche beschichten, was auf eine kosteneffektive Funktionalisierungsmethode hinweist.^[46–48] Ein auf LCI basierender biohybrider Katalysator mit einem GH-Cofaktor wurde beschrieben, der Ringöffnungsmetathesepolymerisation (ROMP) eines Oxanorbornen-Derivats katalysiert und so einen hydrophilen Polynorbornenfilm auf Siliziumwafer- und PP-Oberflächen bildet.^[49] Kürzlich wurde ein biohybrider Katalysator mit einem Co(TACD)-Cofaktor (TACD = 1,4,7,11-Tetraazacyclododecan) beschrieben, der die Hydroxylierung von Polystyrol-Mikropartikeln unter Verwendung von Oxon als Oxidationsmittel katalysiert, indem der Cofaktor direkt über LCI an PS-Partikeln immobilisiert wird.^[50]

In dieser Arbeit berichten wir über eine hydrophobe Beschichtung von Fe₃O₄-Nanopartikeln durch einen biohybriden Katalysator. Dieser basiert auf dem Material-bindenden Peptid LCI_F16C zur Immobilisierung des Grubbs-Hoveyda (GH)-Cofaktors an Fe₃O₄-Nanopartikeln und katalysiert die ROMP-Reaktion eines modifizierten hydrophoben Norbornen-Derivats (**Nor-C18**). Die hydrophobe Film-beschichteten Fe₃O₄-Nanopartikel wurden anschließend darauf untersucht, wie effektiv sie verschiedene Nanopartikel (NP) aus wässriger Suspension anreichern können, darunter Polypropylen (PP), Polyethylen (PE), Polystyrol (PS), Poly(methylmethacrylat) (PMMA), Poly(ethylenterephthalat) (PET) und Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR). Die NP-Fe₃O₄-Aggregate wurden durch Anlegen eines externen Magnetfelds gesammelt und aus dem Wasser entfernt, um danach die Rückgewinnungsraten und Entfernungseffizienz zu bestimmen. Dabei wurden GH-Cofaktoren mit unterschiedlichen Spacer-Längen (C3–C10) untersucht, um zu klären, ob die Länge des Linkers die Wirksamkeit der hydrophoben Beschichtung bei der Adsorption von MP/NP beeinflusst. Die adsorbierten SBR-NP wurden in einem weiteren Ethenolyse-Schritt zur Spaltung der internen C=C-Bindungen der 1,4-Butadieneinheiten in organischen Lösungsmitteln unter Ethylengas und ohne zusätzlichen Katalysator abgebaut. Dieser als „Hooked for Decay“ bezeichnete Prozess stellt das erste Beispiel für den in situ-Abbau unbehandelter SBR-Nanopartikel mittels Ethenolyse dar.

Die Grubbs-Hoveyda-Cofaktoren **GH-C3**, **GH-C5** und **GH-C10** mit unterschiedlich langen Maleimid-Linkern wurden synthetisiert und durch eine Michael-Additionsreaktion kovalent über den Cysteinrest an Position 16 der LCI_F16C-Variante in Tris-HCl-Puffer (20 mM, pH 7.5, 150 mM NaCl) mit 5 % DMSO gebunden (Abbildung 1). Die Bildung von Disulfidbrücken zwischen LCI_F16C-Peptiden wurde durch Zugabe von Dithiothreitol (DTT) vor der Konjugation mit GH-Cofaktoren unterbunden. Die Struktur der biohybriden Katalysatoren (**GH-Cn@LCI_F16C**, n = 3, 5, 10) wurde basierend auf der gelösten Struktur von LCI (PDB-ID: 2B9K^[51]) mit der YASARA-Software simuliert (Abbildung 1b). Die Konjugationseffizienzen der GH-Cofaktoren für alle drei Linkerlängen in LCI_F16C wurden mittels induktiv gekoppelter Plasma-Optischer Emissionsspektroskopie (ICP-OES) bestimmt und erreichten >90 %, was darauf hinweist, dass pro LCI_F16C-Peptid jeweils ein GH-Cofaktor gebunden ist (Tabelle S1). Die Biokonjugationsausbeute wurde zusätzlich durch Cystein-Titration mit dem Maleimid-tragenden Fluoreszenzindikator ThioGlo-1 ermittelt, da GH-Cofaktoren auch unspezifisch durch nicht-kovalente Bindung oder andere Wechselwirkungen an der Peptidoberfläche binden könnten (Abbildung 1c).^[52,53] Nach Zugabe von ThioGlo-1 zu einer Lösung mit freiem LCI_F16C stieg die Fluoreszenzintensität deutlich im Vergleich zur Kontrolle ohne Peptid an. Im Gegensatz dazu zeigten die Proben **GH-C3@LCI_F16C**, **GH-C5@LCI_F16C** und **GH-C10@LCI_F16C** nur geringfügig höhere Fluoreszenzintensität als die Negativkontrolle, was auf eine Kopplungseffizienz von etwa 90 % hinweist und mit den ICP-OES-Ergebnissen übereinstimmt. Die strukturelle Integrität der biohybriden Katalysatoren wurde anschließend durch Circular-Dichroismus (CD)-Spektroskopie am charakteristischen Minimum bei $\lambda = 210$ nm (Abbildung 1d) von LCI_F16C in Tris-HCl-Puffer (50 mM, pH 8.0; 25 °C) bestätigt.

In Abbildung 2a ist die hydrophobe Filmbeschichtung der SPIONs schematisch dargestellt. Der biohybride Katalysator **GH-C3@LCI_F16C** wird über die Bindefähigkeit des LCI_F16C-Peptids an die Fe₃O₄-Oberfläche immobilisiert, während der konjugierte GH-Cofaktor die ROMP-Reaktion initiiert und einen hydrophoben Polynorbornenfilm bildet. Der erfolgreiche Einbau des Katalysators und die Polymerfilmbildung wurden mittels Fluoreszenzmikroskopie verifiziert. Das Signal durch die Bindung des fluoreszenten Streptavidins (Strep-Tactin DY549) am Strep-Tag in LCI_F16C wurde beobachtet (Abbildung 2b, links), und die Polymerfilmbildung auf der Fe₃O₄-Oberfläche durch den Einsatz eines SH-haltigen Monomers (**Nor-SH**) und anschließender Konjugation mit dem Fluoreszenzfarbstoff ThioGlo-1 wurde bestätigt (Abbildung 2b, rechts; Schema S1). Thermogravimetrische Analysen (TGA) zeigten einen deutlichen stufenweisen Anstieg des Massenverlusts mit den Modifikationsstufen (6.5 % bei unbeschichtetem Fe₃O₄, 16.3 % bei **GH-C3@LCI_F16C@Fe₃O₄** und 47.1 % bei film-beschichtetem Fe₃O₄), was die erfolgreiche Immobilisierung von **GH-C3@LCI_F16C** und die nachfolgende Polymerfilmbildung belegt. Die in den abgeleiteten differentialthermogravimetrischen (DTG) Kurven auftretenden

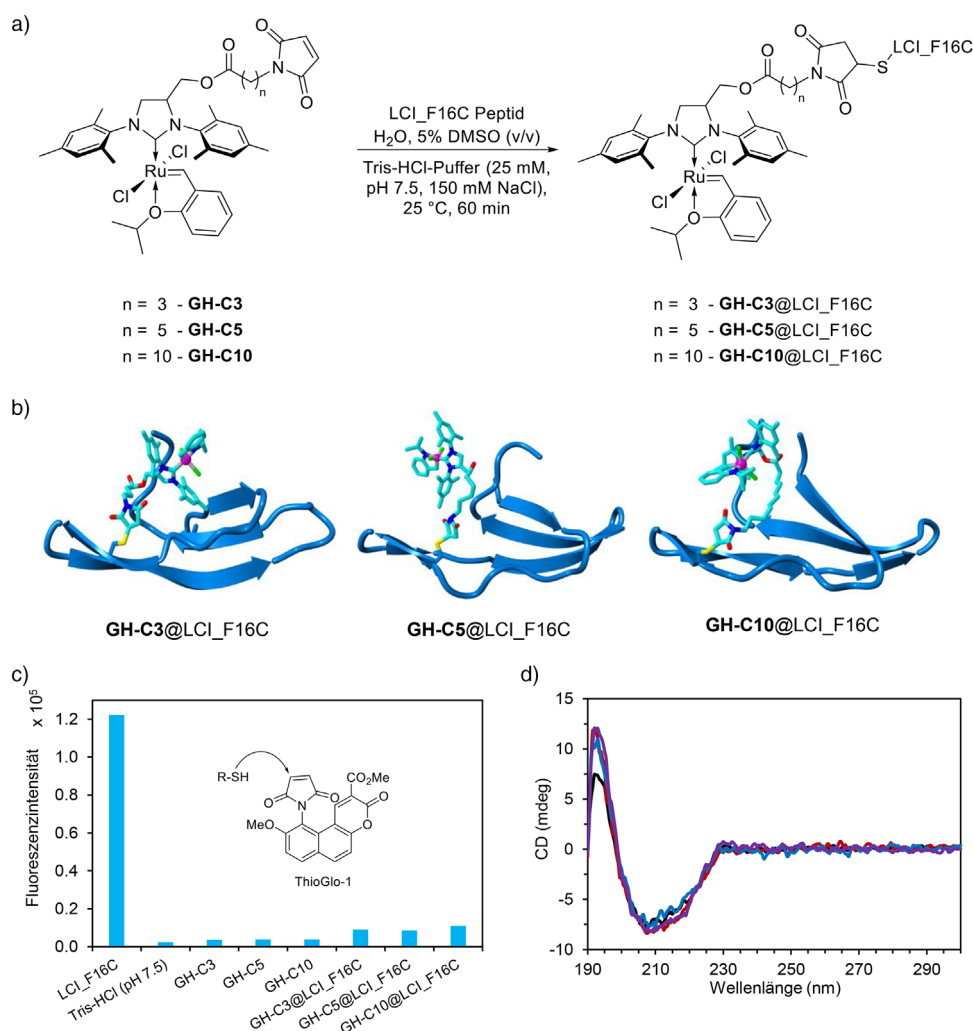


Abbildung 1. a) Konjugation von GH-Cofaktoren an LCI_F16C. b) Struktur von **GH-C3@LCI_F16C**, **GH-C5@LCI_F16C** und **GH-C10@LCI_F16C**. c) Kopplung des Fluoreszenzindikators ThioGlo-1 an die biohybriden Katalysatoren zur Bestimmung des Anteils an nicht-reagierten Thiolgruppen in LCI_F16C. Bedingungen: 10 μ M LCI_F16C, 50 μ M Cofaktor, Tris-HCl-Puffer (20 mM, pH 7.5, 150 mM NaCl), 5 % DMSO (v/v), 25 °C, 1 h, dann Addition von 20 μ M ThioGlo-1. d) CD-Spektren von LCI_F16C (schwarz), **GH-C3@LCI_F16C** (rot), **GH-C5@LCI_F16C** (blau) und **GH-C10@LCI_F16C** (violett) in Tris-HCl-Puffer (20 mM, pH 7.5, 150 mM NaCl), die darauf hinweisen, dass die Konjugation des GH-Cofaktors die Gesamtstruktur von LCI_F16C nicht beeinflusst hat.

charakteristischen Peaks bestätigten zudem die Einführung organischer Komponenten an den Fe₃O₄-Oberflächen (Abbildung 2c). Die mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) erhaltenen Spektren lieferten Aufschluss über die chemische Zusammensetzung. Das Auftreten eines N 1s-Peaks bei **GH-C3@LCI_F16C@Fe₃O₄** weist auf die Peptidbindung hin, während der verstärkte C 1s-Peak bei film-beschichtetem Fe₃O₄ die Polymerfilmbildung widerspiegelt (Abbildung 2d). Die Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FT-IR) lieferte Einblicke in die Oberflächenfunktionalisierung der SPIONs. Die Probe von **GH-C3@LCI_F16C@Fe₃O₄** zeigte neue Signale bei 1248, 1539 und 1643 cm⁻¹, die den Amid-III-, II- und I-Signalen entsprechen und auf die Peptidbindung hinweisen. Schwache Signale bei 2909 und 2982 cm⁻¹ wurden der C-H-Streckschwingung aliphatischer Seitenketten des Peptids zugeordnet. Bei film-beschichtetem Fe₃O₄ ließen sich ausgeprägte Signale bei 2848 und 2915 cm⁻¹ den

aliphatischen C₁₈-Kohlenwasserstoffketten des Monomers zuordnen, während das Signal bei 1697 cm⁻¹ die C=O-Streckschwingung der Norbornen-Einheit zeigt, wodurch die erfolgreiche Bildung einer hydrophoben Polymerfilm um das Fe₃O₄-Nanopartikel bestätigt wird (Abbildung 2e). Der Polymerfilm (**poly-Nor-C18**) wurde durch ¹H-NMR charakterisiert, wobei charakteristische olefinische Wasserstoffsignale zwischen δ 5.4 und 5.6 ppm nachgewiesen wurden (Abbildung S5). Messungen mit dem Vibrating Sample Magnetometer (VSM) zeigten, dass magnetisches Moment und superparamagnetisches Verhalten der SPIONs durch die Filmbeschichtung praktisch unbeeinflusst bleiben (Abbildung S6). Rasterelektronenmikroskopie (REM) ergab eine glattere Oberflächenmorphologie nach der Filmbeschichtung im Vergleich zum unbeschichteten Fe₃O₄, wobei die beschichteten Partikel eine Größe von etwa 500 nm aufwiesen (Abbildung 2f und 2g).

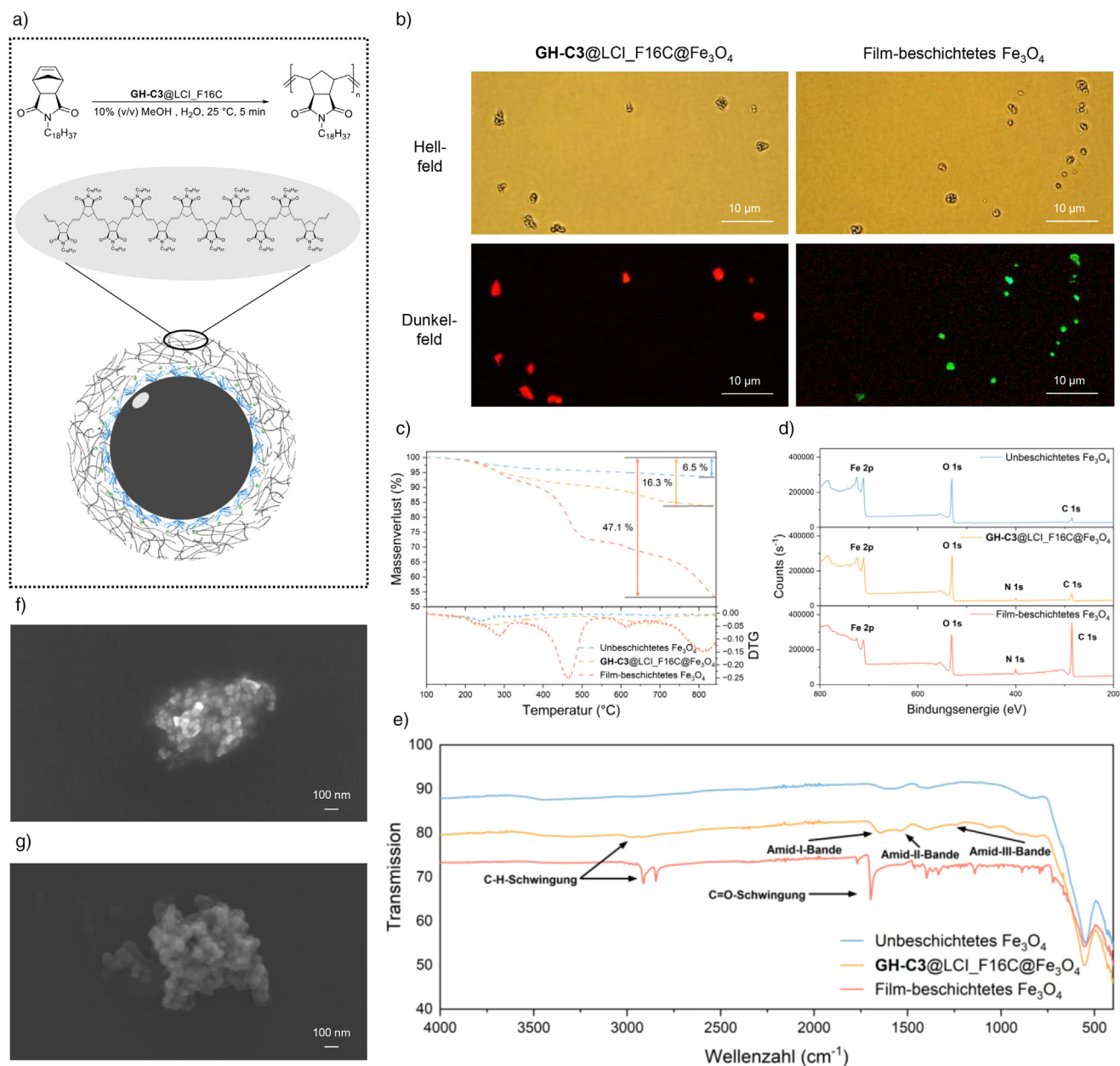


Abbildung 2. a) Schema zur Beschichtung eines Fe_3O_4 -Nanopartikels mit einem hydrophoben Polynorbornenfilm. Dies wird erreicht, indem der GH-Cofaktor, der eine ROMP-Reaktion initiiert, über das Material-bindende Peptid LCI_F16C auf der Oberfläche von Fe_3O_4 immobilisiert wird. b) Fluoreszenzbilder, die die Funktionalisierung von SPIONs mit dem biohybriden Katalysator **GH-C3@LCI_F16C** (links) und mit dem gebildeten hydrophoben Polymerfilm (rechts) zeigen. c) TGA-Messungen von unbeschichtetem Fe_3O_4 (blau), **GH-C3@LCI_F16C@Fe₃O₄** (orange) und film-beschichtetem Fe_3O_4 (rot). d) XPS-Spektren von unbeschichtetem Fe_3O_4 (oben), **GH-C3@LCI_F16C@Fe₃O₄** (mitte) und film-beschichtetem Fe_3O_4 (unten). e) FT-IR-Spektren von unbeschichtetem Fe_3O_4 (blau), **GH-C3@LCI_F16C@Fe₃O₄** (orange) und film-beschichtetem Fe_3O_4 (rot). SEM-Bilder von f) unbeschichteten und g) film-beschichteten Fe_3O_4 -Nanopartikeln. Die Proteinmodelle wurden mit Chimarrax 1.4 visualisiert und eingefärbt.^[54]

Um die Adsorptionsleistung der film-beschichteten Fe_3O_4 -Nanopartikel zu evaluieren, wurden Anreicherungsversuche mit $\text{PS-COOH}_{500\text{ nm}}$ NP im 200- μL -Maßstab durchgeführt. Wie in Abbildung 3a dargestellt, wurde dafür ein sechsstufiger Workflow etabliert, der auch eine Absorption-basierte Quantifizierung der NP umfasst. Die optimale Peptidkonzentration zur Funktionalisierung der Fe_3O_4 -Nanopartikel wurde mittels Fluoreszenzmessungen bestimmt. Das LCI_F16C-Peptid (nach DTT-Reduktion)

wurde mit unbeschichteten Fe_3O_4 -Nanopartikeln inkubiert, und die Anbindung an die Oberfläche wurde mit ThioGlo-1 als Farbstoff quantifiziert. Eine LCI_F16C-Konzentration von 3 μM reichte aus, um 0.075 g/L Fe_3O_4 -Nanopartikel innerhalb von einer Minute Schütteln in Puffer bei Raumtemperatur vollständig zu bedecken (Abbildung S7). Zur Bestimmung von Monomerkonzentration, Polymerisationsdauer und Linkerlänge zwischen GH-Cofaktor und LCI_F16C wurden Anreicherungsversuche mit 0.075 g/L Fe_3O_4 -Nanopartikeln

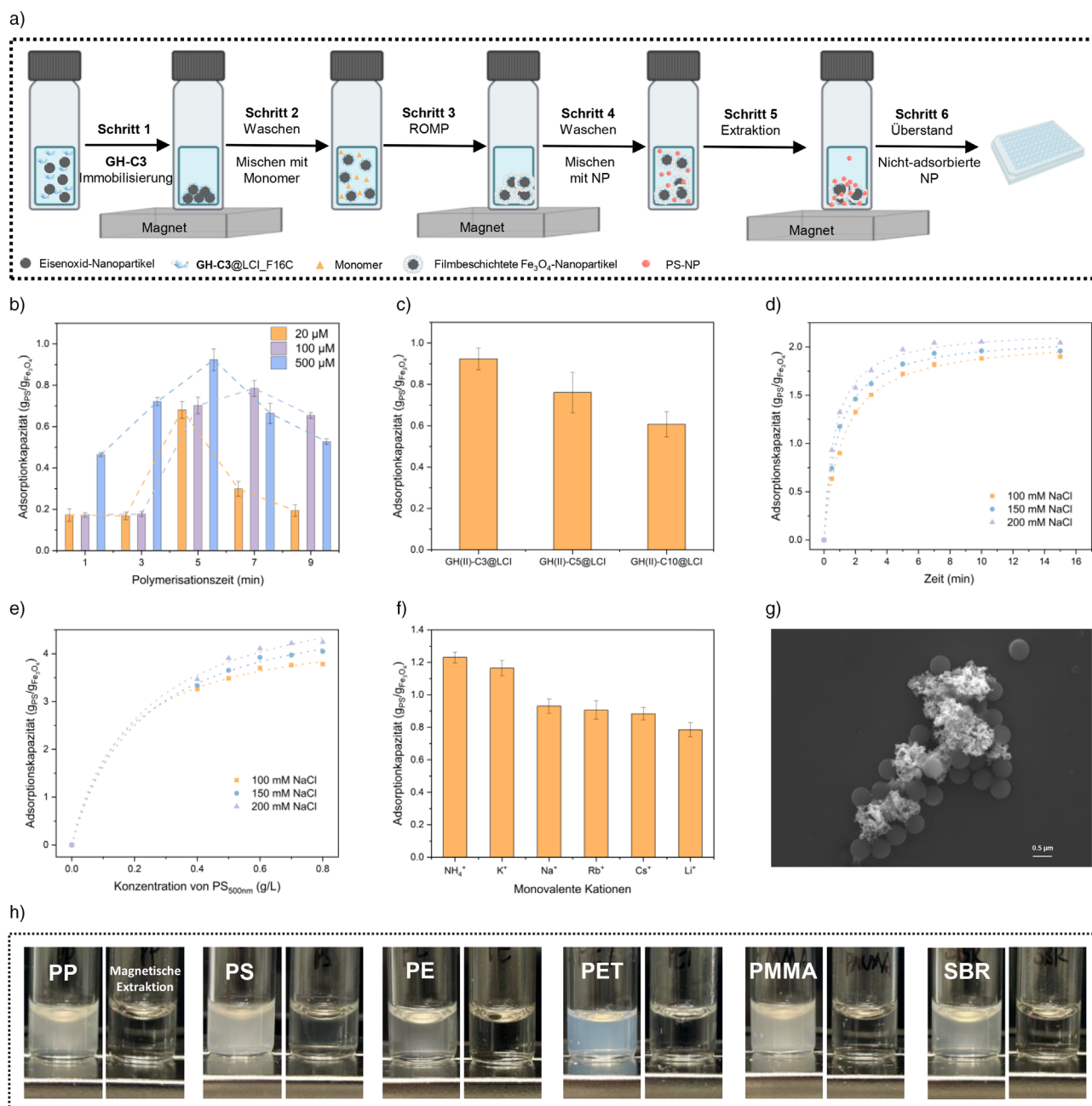


Abbildung 3. a) Schematische Darstellung des sechsstufigen Workflows zur Evaluierung der Anreicherungsleistung der „Hooked for Decay“-Plattform im 200-μL-Maßstab. In Schritt 1 wurden SPIONs in 50 mM Tris-Puffer, pH 8, mit GH-C3@LCL-F16C funktionalisiert; in Schritt 2 erfolgten ein Waschschriff mit Wasser mit anschließender Inkubation mit dem Monomer (Nor-C18) in Wasser; in Schritt 3 wurden die film-beschichteten Fe₃O₄-Nanopartikel mit Wasser gewaschen; in Schritt 4 wurden die film-beschichteten Fe₃O₄-Nanopartikel in Anwesenheit von NaCl mit Polymer-NP gemischt; in Schritt 5 wurde der Mikroaggregate aus Fe₃O₄ und Polymer-NP magnetisch separiert; und in Schritt 6 wurde der Überstand, der nicht-adsorbierte NP enthält, zur Absorptionsmessung entnommen. Die Adsorptionsleistung wurde bestimmt durch: b) Variation der Monomerkonzentration und der Polymerisationszeit; sowie c) Variation der Linkerlänge zwischen GH-Cofaktor und LCL-Peptid. d) Adsorptionskinetik zur Bestimmung der Anreicherung von PS-COOH_{500 nm}-NP bei unterschiedlichen Salzkonzentrationen (100, 150 und 200 mM), was mit dem Modell pseudo-zweiter Ordnung übereinstimmt. e) Adsorptionsisotherm zur Bestimmung der Anreicherung von PS-COOH_{500 nm}-NP bei unterschiedlichen Salzkonzentrationen (100, 150 und 200 mM), was mit dem Langmuir-Modell übereinstimmt. f) Adsorptionskapazität von PS-COOH_{500 nm}-NP mit film-beschichteten Fe₃O₄-Nanopartikeln in Anwesenheit von 100 mM einwertiger Kationen (Li⁺, Na⁺, Cs⁺, Rb⁺, K⁺, and NH₄⁺). g) SEM-Bild von Mikroaggregaten aus film-beschichteten Fe₃O₄-Nanopartikeln und PS-NP. h) Visualisierung von 0.2 g/L disperser PP-, PS-, PE-, PET-, PMMA- und SBR-NP vor (links) und nach (rechts) der magnetischen Extraktion beim Einsetzen von film-beschichteten Fe₃O₄-Nanopartikeln.

und 0.2 g/L PS-COOH_{500 nm}-NP in 100 mM NaCl bei 30 s Schüttelzeit durchgeführt. Wie Abbildung 3b zeigt, wurde bei der Verwendung von **GH-C3@LCI_F16C** die beste Adsorptionskapazität bei 500 μ M Monomer und 5 Minuten Polymerisationszeit erreicht, was eine deutlich schnellere Funktionalisierung als bei zuvor beschriebenen SPION-Systemen hervorhebt.^[26,29,34] Abbildung 3c zeigt, dass der biohybride Katalysator mit dem kürzeren Linker **GH-C3@LCI_F16C** eine bessere Anreicherungsleistung aufweist als mit C5 bzw. C10. Die höhere Adsorptionskapazität bei kürzerer Linkerlänge lässt sich vermutlich dadurch erklären, dass das Rutheniumzentrum des Cofaktors **GH-C3** durch den kürzeren Linker näher an der Oberfläche von LCI_F16C lokalisiert ist und somit eine höhere katalytische Aktivität besitzt.^[55] Insgesamt konnte mit den film-beschichteten Fe₃O₄-Nanopartikeln eine Rückgewinnung von 99 % der PS-COOH_{500 nm}-NP erzielt werden, während unmodifizierte Fe₃O₄-Nanopartikel nur 3 % erreichten (Abbildung S9).

Da bekannt ist, dass die Salzkonzentration hydrophobe Wechselwirkungen beeinflusst,^[56] wurde der Aussalzeffekt von NaCl auf die Anreicherungsleistung der hydrophob film-beschichteten Fe₃O₄-Nanopartikel gegenüber PS-COOH_{500 nm}-NP systematisch untersucht. Hohe Ionenstärken der NaCl-Ionen führen zu weniger häufigen Wechselwirkungen der Filmbeschichtung mit Wasser, wodurch hydrophobe Wechselwirkungen zwischen film-beschichteten Fe₃O₄-Nanopartikeln und den hydrophoben Polymer-NP als Haupttriebkraft wirken.^[57] Zur Analyse des NaCl-Effekts wurden Adsorptionskinetiken und -isothermen herangezogen. Kinetische Untersuchungen zeigten, dass die film-beschichteten Fe₃O₄-Nanopartikel PS-COOH_{500 nm}-NP bereits in Anwesenheit von 100 mM NaCl rasch adsorbieren und innerhalb von zehn Minuten Sättigung erreichen (Abbildung 3d). Die Adsorption folgte einem Modell pseudo-zweiter Ordnung, bei dem die Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Adsorbent geschwindigkeitsbestimmend ist.^[58] Auffällig war, dass die Adsorptionsgeschwindigkeitskonstante k_2 mit steigender NaCl-Konzentration von 0.39 ± 0.02 g/(g·min) bei 100 mM auf 0.67 ± 0.05 g/(g·min) bei 200 mM anstieg und damit nahezu eine Verdopplung der Adsorptionskinetik bewirkte. Die Gleichgewichtskapazität q_e blieb hingegen stabil: 2.10 ± 0.03 g/g bei 100 mM, 2.12 ± 0.03 g/g bei 150 mM und 2.19 ± 0.03 g/g bei 200 mM NaCl (Tabelle S3). Isothermenstudien wurden sowohl nach dem Langmuir- als auch dem Freundlich-Modell durchgeführt, um Änderungen der Adsorptionskapazität zu bestimmen.^[59] Die Daten folgten dem Langmuir-Modell sehr genau ($R^2 > 0.99$), was auf eine monomolekulare Adsorption auf einer homogenen Oberfläche hinweist (Abbildung 3e). Die berechneten maximalen Adsorptionskapazitäten q_m stiegen mit der NaCl-Konzentration an und erreichten 5.53 ± 0.29 g/g bei 200 mM NaCl. Diese Werte übertrafen viele zuvor beschriebene Systeme, wie SPIONs-PAC18 für PS-NP (0.69 g/g)^[29] und Fe₃O₄-Nanoblüten für PE-Mikropartikel (1 g/g).^[60] Das „Hooked for Decay“-System ist dank der Zugabe hoher Salzkonzentrationen allgemein anwendbar für Wasserproben, da hydrophobe Wechselwirkungen als Haupttriebkraft für die Adsorption von Polymer-NP mit film-beschichteten Fe₃O₄-Nanopartikeln fungieren. Nach Untersuchung der Anreiche-

rungsleistung in Anwesenheit von 100 mM verschiedener monovalenter Kationen zeigte sich eine klare Reihenfolge gemäß der Hofmeister-Serie: $\text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+ > \text{Li}^+$ (Abbildung 3f).^[61] Das SEM-Bild bestätigte zudem die Bildung von Mikroaggregaten zwischen film-beschichteten Fe₃O₄-Nanopartikeln und PS-COOH_{500 nm}-NP (Abbildung 3g). Zur Validierung der Anwendbarkeit der film-beschichteten Fe₃O₄-Nanopartikel wurden außer PS fünf weitere Polymer-NP (PP, PE, PET, PMMA und SBR; Abbildung S10), die mittels Emulsionslösungsmittelverdampfung^[62] und Nanopräzipitationstechniken^[63] hergestellt wurden, in destilliertem Wasser sowie PS-NP in vier verschiedenen Umweltwasserproben (Abwasser, See-, Fluss- und Meerwasser) getestet. Alle NP-Suspensionen wurden innerhalb von zehn Minuten nach Zugabe der film-beschichteten Fe₃O₄-Nanopartikel klar (Abbildung 3h und Abbildung S11), was auf eine effiziente Entfernung und die breite Anwendbarkeit der „Hooked for Decay“-Plattform hindeutet.

Die SBR-NP wurden nach der Anreicherung aufgrund ihrer internen C=C-Bindungen zusätzlich mittels Ethenolyse abgebaut, die durch den biohybriden Katalysator **GH-C3@LCI_F16C** katalysiert wurde (Abbildung 4a). In diesem Prozess wurden die durch Anreicherung gebildeten Mikroaggregate, die aus film-beschichteten Fe₃O₄-Nanopartikeln und SBR-NP bestehen, direkt einer Lösung aus *p*-Xylol/THF (1:1) zugegeben, um sowohl die angereicherten SBR-NP als auch den Polynorbornenfilm aufzulösen (Details siehe Hintergrundinformation). Beim Auflösen der SBR-NP und des Polynorbornenfilms wird der biohybride Katalysator (**GH-C3@LCI_F16C**) exponiert, wodurch er sich an das SBR-Polymer als Substrat binden kann. Der Anfangsdruck von Ethylen wurde auf 25 bar eingestellt, um eine ausreichende Konzentration während der Reaktion sicherzustellen. Der Ethylenruck zeigte eine leichte Abnahme, was auf den Verbrauch von Ethylen hindeutet (Abbildung 4b). Nach Abschluss der Ethenolyse wurde der an Fe₃O₄-Nanopartikeln immobilisierte Katalysator durch einfaches Anlegen eines externen Magnetfelds effizient entfernt. Die Abbauprodukte wurden anschließend mittels ¹H-NMR-Spektroskopie quantifiziert (Abbildung 4c). Im Vergleich zum unbehandelten SBR-Polymer traten neue Signale für Protonen terminaler C=C-Bindungen im Bereich von δ 4.9 bis 4.5 ppm auf, was auf die Bildung terminaler Doppelbindungen hinweist. Die aus den ¹H-NMR-Spektren berechnete Abbaueffizienz der SBR-NP lag bei 4.1 % bzw. 6.5 % für Katalysatorbelastungen von 0.1 mol% und 0.2 mol% bezogen auf die 1,4-Butadieneinheiten. Der biohybride Katalysator behält seine Ethenolyse-Aktivität bei, was auf den Schutz des GH-Cofaktors durch den hydrophoben Polymerfilm zur Minimierung des Kontakts mit Salzionen zurückzuführen ist.^[64–67] Diese Ergebnisse demonstrieren die Robustheit des biohybriden Katalysators **GH-C3@LCI_F16C** sowie seine doppelte katalytische Funktionalität für die Anreicherung (Hook) und den Abbau (Decay).

Zusammenfassend wurde festgestellt, dass der bifunktionale biohybride „Hooked for Decay“-Katalysator (**GH-C3@LCI_F16C**), der aus einem Grubbs-Hoveyda-Cofaktor und einer material-bindenden Peptidvariante von LCI besteht, für die effiziente Adsorption und Entfernung eines

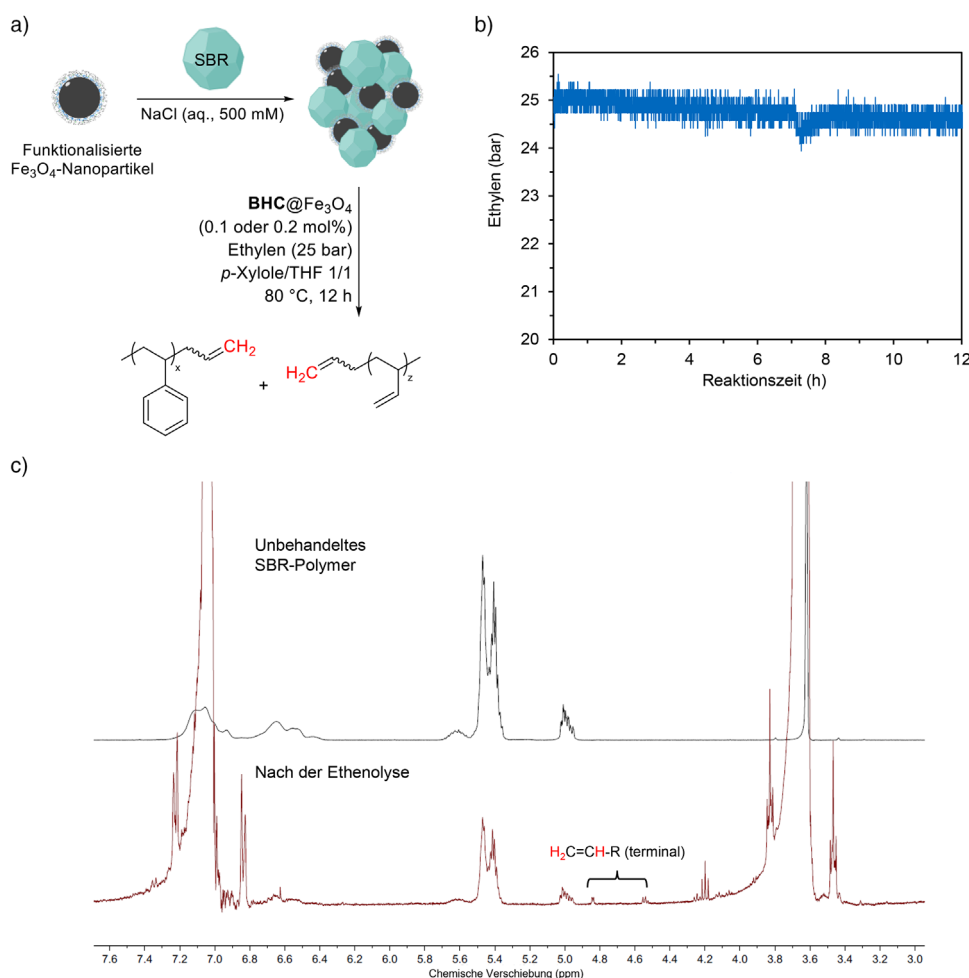


Abbildung 4. a) Anreicherung von SBR-NP mittels film-beschichteter Fe_3O_4 -Partikel mit anschließender Ethenolyse-Reaktion, die durch **GH-C3@LCI_F16C** katalysiert wird, zur Spaltung der internen $\text{C}=\text{C}$ -Bindungen. b) Drucküberwachung während des Ethenolyse-Prozesses. c) ^1H -NMR-Spektren des SBR-Polymers vor (oben) und nach (unten) der Ethenolyse, die die Bildung terminaler $\text{C}=\text{C}$ -Bindungen bestätigen.

breiten Spektrums hydrophober NP wie PP, PE, PS, PET, PMMA und SBR geeignet ist. Die mit dem hydrophoben Polynorbornenfilm beschichteten Fe_3O_4 -Nanopartikel ermöglichen eine rasche Adsorption von PS-NP innerhalb von 10 Minuten und zeigten eine hohe Adsorptionskapazität von 5.53 ± 0.29 g/g für $\text{PS-COOH}_{500\text{ nm}}$, wodurch sie andere bekannte Fe_3O_4 -basierte Materialien übertreffen. Die 99 %ige Rückgewinnung der Polymer NP wurde in Anwesenheit von 100 mM NaCl mit hydrophoben Wechselwirkungen als Haupttriebkraft für die Bindung zwischen den film-beschichteten Fe_3O_4 -Nanopartikeln und den Polymer NP erreicht, wodurch diese Plattform anwendbar für die Entfernung von NP aus allen Arten wässriger Lösungen einsetzbar ist. Die Doppelfunktionalität des Grubbs-Hoveyda-Cofaktors für die Polymerfilmbildung und die anschließende Ethenolyse (6.5 % Abbau) von SBR-NP zeigt das Potenzial zur Entfernung und zum Abbau von synthetischen Kautschuk-MP/NP. Die film-beschichteten Fe_3O_4 -Nanopartikel stellen ein neuartiges Konzept zur Entfernung hydrophober NP-Verunreinigungen aus wässrigen Lösungen dar. Wir sind überzeugt, dass die Nutzung eines breiten Spektrums modifizierter Monomere und material-bindender

Peptide eine wertvolle Technologieplattform bietet, um die Herausforderungen der Plastikverschmutzung in Umwelt und Gesundheit anzugehen.

Hintergrundinformationen

In den Hintergrundinformationen geben die Autoren zusätzliche Literaturstellen an.^[68–77]

Danksagung

Wir danken dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) für die finanzielle Unterstützung. Modellregion BioRevierPLUS: Bioökonomie-REVIEW Innovationscluster Biotechnologie & Kunststofftechnik (PlastiQuant und ProtLab, FKZ 031B1134C). Einige Abbildungen wurden mit <https://Biorender.com> erstellt. Die Protein-Molekulargrafiken wurden mit UCSF ChimeraX 1.4 erstellt, entwickelt von Resource for Biocomputing, Visualization, and Informatics an der University of California, San

Francisco, mit Unterstützung des National Institute of Health (R01-GM129325) und Office of Cyber Infrastructure and Computational Biology des National Institute of Allergy and Infectious Diseases. Wir danken Petra Esser, Dr. Michael Noyong und Dr. Rostislav Vinokur sowie Dr. Oleg Petravic für ihre Unterstützung bei der Materialcharakterisierung.

Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Erklärung zur Datenverfügbarkeit

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

Schlüsselwörter: biohybrider Katalysator • Nanoplastik • SBR-Abbau • SPIONs • Wassersanierung

- [1] M. Revel, A. Châtel, C. Mouneyrac, *Curr. Opin. Environ. Sci. Health*. **2018**, *1*, 17–23.
- [2] M. Russo, M. Oliva, M. I. Hussain, A. Muscolo, *J. Agric. Food Res.* **2023**, *14*, 100870.
- [3] S. S. Sana, L. K. Dogiparthi, L. Gangadhar, A. Chakravorty, N. Abhishek, *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2020**, *27*, 44743–44756.
- [4] D. Subramanian, G. Ponnusamy Manogaran, D. Dharmadurai, *Chemosphere*. **2024**, *363*, 142986.
- [5] J.-L. Xu, X. Lin, J. J. Wang, A. A. Gowen, *Sci. Total Environ.* **2022**, *851*, 158111.
- [6] Q. Chen, G. Shi, L. E. Revell, J. Zhang, C. Zuo, D. Wang, E. C. Le Ru, G. Wu, D. M. Mitrano, *Nat. Commun.* **2023**, *14*, 7898.
- [7] A. C. Morales, J. M. Tomlin, C. P. West, F. A. Rivera-Adorno, B. N. Peterson, S. A. L. Sharpe, Y. Noh, S. M. T. Sendesi, B. E. Boor, J. A. Howarter, R. C. Moffet, S. China, B. T. O'Callahan, P. Z. El-Khoury, A. J. Whelton, A. Laskin, *Nat. Nanotechnol.* **2022**, *17*, 1171–1177.
- [8] B. Belete, B. Desye, A. Ambelu, C. Yenew, *Environ. Health Insights*. **2023**, *17*, 11786302231195158.
- [9] J. Ianes, S. Piraldi, B. Cantoni, M. Antonelli, *Water Res. X*. **2025**, *29*, 100334.
- [10] S.-W. Nam, Y. Yoon, S. Chae, J.-H. Kang, K.-D. Zoh, *Environ. Eng. Sci.* **2017**, *34*, 752–761.
- [11] S. Ghatge, Y. Yang, J.-H. Ahn, H.-G. Hur, *Appl. Biol. Chem.* **2020**, *63*, 27.
- [12] B. T. Ho, T. K. Roberts, S. Lucas, *Crit. Rev. Biotechnol.* **2018**, *38*, 308–320.
- [13] M. Yikmis, A. Steinbüchel, *Appl. Environ. Microbiol.* **2012**, *78*, 4543–4551.
- [14] F. Sommer, V. Dietze, A. Baum, J. Sauer, S. Gilge, C. Maschowski, R. Gieré, *Aerosol Air Qual. Res.* **2018**, *18*, 2014–2028.
- [15] C. Halsband, L. Sørensen, F. R. Khan, D. Herzke, S. Wagner, *Front. Environ. Sci.* **2024**, *11*, 1355263.
- [16] B. Baensch-Baltruschat, B. Kocher, F. Stock, G. Reifferscheid, *Sci. Total Environ.* **2020**, *733*, 137823.
- [17] H. Park, A. May, L. Portilla, H. Dietrich, F. Münch, T. Rejek, M. Sarcletti, L. Banspach, D. Zahn, M. Halik, *Nat. Sustain.* **2020**, *3*, 129–135.
- [18] T. Luchs, M. Sarcletti, L. Zeininger, L. Portilla, C. Fischer, S. Harder, M. Halik, A. Hirsch, *Chem. - Eur. J.* **2018**, *24*, 13589–13595.
- [19] P. Elumalai, R. Rajamohan, A. Thashbin Vayal Purayil, V. Menon, R. Pranav Srivatsan, A. Santhosh Kumar, S. Lakshminarayanan, S. Mainupriya, S. Nandi, X. Gao, J. Cui, P. Parthipan, *Chem. Eng. J.* **2024**, *497*, 154677.
- [20] H. Singh, N. Bhardwaj, S. K. Arya, M. Khatri, *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.* **2020**, *14*, 100305.
- [21] B. I. Kharisov, H. V. R. Dias, O. V. Kharissova, *J. Pet. Sci. Eng.* **2014**, *122*, 705–718.
- [22] D. Garcia-Osorio, H. P. Nogueira, J. M. Gonçalves, S. H. Toma, S. Garcia-Segura, K. Araki, *Mater. Adv.* **2021**, *2*, 963–973.
- [23] B. Singh, S. Kumar, B. Kishore, T. N. Narayanan, *Environ. Sci.: Water Res. Technol.* **2020**, *6*, 436–463.
- [24] M. Urso, M. Ussia, F. Novotný, M. Pumera, *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 3573.
- [25] W. Li, C. Wu, Z. Xiong, C. Liang, Z. Li, B. Liu, Q. Cao, J. Wang, J. Tang, D. Li, *Sci. Adv.* **2022**, *8*, 1731.
- [26] A. Misra, C. Zambrzycki, G. Kloker, A. Kotyryba, M. H. Anjass, I. Franco Castillo, S. G. Mitchell, R. Güttel, C. Streb, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 1601–1605.
- [27] F. Pasanen, R. O. Fuller, F. Maya, *Chem. Eng. J.* **2023**, *455*, 140405.
- [28] M. Haris, M. W. Khan, A. Zavabeti, N. Mahmood, N. Eshtiaghi, *Chem. Eng. J.* **2023**, *455*, 140390.
- [29] M. Sarcletti, H. Park, J. Wirth, S. Englisch, A. Eigen, D. Drobek, D. Vivod, B. Friedrich, R. Tietze, C. Alexiou, D. Zahn, B. Apeleo Zubiri, E. Spiecker, M. Halik, *Mater. Today*. **2021**, *48*, 38–46.
- [30] R.-P. Zhang, F. Wu, W.-C. Li, T.-J. Zhang, X. Wang, Z. Liu, L. Hou, A.-H. Lu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2025**, *64*, e202501973.
- [31] M. Zandieh, J. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202212013.
- [32] M. Urso, M. Ussia, X. Peng, C. M. Oral, M. Pumera, *Nat. Commun.* **2023**, *14*, 6969.
- [33] M. Sarcletti, D. Vivod, T. Luchs, T. Rejek, L. Portilla, L. Müller, H. Dietrich, A. Hirsch, D. Zahn, M. Halik, *Adv. Funct. Mater.* **2019**, *29*, 1805742.
- [34] H. Gaß, M. Sarcletti, L. Müller, S. Hübner, T. Yokosawa, H. Park, T. Przybilla, E. Spiecker, M. Halik, *Adv. Sci.* **2023**, *10*, 2302495.
- [35] Y. Lu, F. Bourdeaux, B. Nian, P. Manimaran, B. Verma, M. Rommelskirchen, S. Bold, L. Zhu, Y. Ji, J. H. Schleifenbaum, U. Schwaneberg, *Chem.* **2025**, 102395.
- [36] L. Apitius, S. Buschmann, C. Bergs, D. Schöner, F. Jakob, A. Pich, U. Schwaneberg, *Macromol. Biosci.* **2019**, *19*, 1900125.
- [37] S. Dedisch, A. Wiens, M. D. Davari, D. Söder, C. Rodriguez-Emmenegger, F. Jakob, U. Schwaneberg, *Biotechnol. Bioeng.* **2020**, *117*, 49–61.
- [38] Y. Ruan, M. Sohail, J. Zhao, F. Hu, Y. Li, P. Wang, L. Zhang, *ACS Biomater. Sci. Eng.* **2022**, *8*, 4738–4750.
- [39] U. O. S. Seker, H. V. Demir, *Molecules*. **2011**, *16*, 1426–1451.
- [40] C. Liu, D. L. Steer, H. Song, L. He, *J. Phys. Chem. Lett.* **2022**, *13*, 1609–1616.
- [41] A. Care, P. L. Bergquist, A. Sunna, *Trends Biotechnol.* **2015**, *33*, 259–268.
- [42] K. Rübsam, B. Stomps, A. Böker, F. Jakob, U. Schwaneberg, *Polymer*. **2017**, *116*, 124–132.
- [43] W. Bauten, M. Nöth, T. Kurkina, F. Contreras, Y. Ji, C. Desmet, M.-Á. Serra, D. Gilliland, U. Schwaneberg, *Sci. Total Environ.* **2023**, *860*, 160450.
- [44] K. Rübsam, L. Weber, F. Jakob, U. Schwaneberg, *Biotechnol. Bioeng.* **2018**, *115*, 321–330.
- [45] L. Apitius, K. Rübsam, C. Jakesch, F. Jakob, U. Schwaneberg, *Biotechnol. Bioeng.* **2019**, *116*, 1856–1867.

- [46] M. Mao, L. Ahrens, J. Luka, F. Contreras, T. Kurkina, M. Bienstein, M. Sárria Pereira de Passos, G. Schirinzi, D. Mehn, A. Valsesia, C. Desmet, M.-Á. Serra, D. Gilliland, U. Schwaneberg, *Chem. Soc. Rev.* **2024**, *53*, 6445–6510.
- [47] G. M. Rodriguez, J. Bowen, D. Grossin, B. Ben-Nissan, A. Stamboulis, *Colloids Surf. B* **2017**, *160*, 154–160.
- [48] T. Wasilewski, B. Szulczyński, W. Kamysz, J. Gębicki, J. Namieśnik, *Sensors* **2018**, *18*, 3942.
- [49] A. R. Grimm, D. F. Sauer, T. Mirzaei Garakani, K. Rübsam, T. Polen, M. D. Davari, F. Jakob, J. Schiffels, J. Okuda, U. Schwaneberg, *Bioconjugate Chem.* **2019**, *30*, 714–720.
- [50] D. Wang, A. A. Ingram, J. Luka, M. Mao, L. Ahrens, M. Bienstein, T. P. Spaniol, U. Schwaneberg, J. Okuda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, *63*, e202317419.
- [51] W. Gong, J. Wang, Z. Chen, B. Xia, G. Lu, *Biochem.* **2011**, *50*, 3621–3627.
- [52] D. Wang, A. A. Ingram, A. Okumura, T. P. Spaniol, U. Schwaneberg, J. Okuda, *Chem. - Eur. J.* **2023**, *30*, e202303066.
- [53] T. Mirzaei Garakani, D. F. Sauer, M. A. S. Mertens, J. Lazar, J. Gehrmann, M. Arlt, J. Schiffels, U. Schnakenberg, J. Okuda, U. Schwaneberg, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 10946–10953.
- [54] T. D. Goddard, C. C. Huang, E. C. Meng, E. F. Pettersen, G. S. Couch, J. H. Morris, T. E. Ferrin, *Protein Sci.* **2018**, *27*, 14–25.
- [55] J. Serrano-Plana, C. Rumo, J. G. Rebelein, R. L. Peterson, M. Barnet, T. R. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 10617–10623.
- [56] B. K. Nfor, N. N. Hylkema, K. R. Wiedhaup, P. D. E. M. Verhaert, L. A. M. van der Wielen, M. Ottens, *J. Chromatogr. A* **2011**, *1218*, 8958–8973.
- [57] N. A. Moringo, L. D. C. Bishop, H. Shen, A. Misiura, N. C. Carrejo, R. Baiyasi, W. Wang, F. Ye, J. T. Robinson, C. F. Landes, *PNAS* **2019**, *116*, 22938–22945.
- [58] J. Wang, X. Guo, *J. Hazard. Mater.* **2020**, *390*, 122156.
- [59] M. A. Al-Ghouti, D. A. Da'ana, *J. Hazard. Mater.* **2020**, *393*, 122383.
- [60] A. Gallo-Cordova, B. Corrales-Pérez, P. Cabrero, C. Force, S. Veintemillas-Verdaguer, J. G. Ovejero, M. d. P. Morales, *Chem. Eng. J.* **2024**, *490*, 151725.
- [61] V. Mazzini, V. S. J. Craig, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2016**, *23*, 82–93.
- [62] F. H. Zokaei, S. Gharavi, E. Asgarani, M. Zarrabi, M. Soudi, Z. Moosavi-nejad, *Biologia* **2023**, *78*, 179–186.
- [63] K. Vogel, R. Wei, L. Pfaff, D. Breite, H. Al-Fathi, C. Ortmann, I. Estrela-Lopis, T. Venus, A. Schulze, H. Harms, U. T. Bornscheuer, T. Maskow, *Sci. Total Environ.* **2021**, *773*, 145111.
- [64] A. A. Ingram, D. Wang, U. Schwaneberg, J. Okuda, *J. Inorg. Biochem.* **2024**, *258*, 112616.
- [65] M. Jawiczuk, A. Marczyk, B. Trzaskowski, *Catalysts* **2020**, *10*, 887.
- [66] T. Matsuo, T. Yoshida, A. Fujii, K. Kawahara, S. Hirota, *Organometallics* **2013**, *32*, 5313–5319.
- [67] D. C. Church, L. Takiguchi, J. K. Pokorski, *Polym. Chem.* **2020**, *11*, 4492–4499.
- [68] F. Philippart, M. Arlt, S. Gotzen, S.-J. Tenne, M. Bocola, H.-H. Chen, L. Zhu, U. Schwaneberg, J. Okuda, *Chem. - Eur. J.* **2013**, *19*, 13865–13871.
- [69] L. Ding, J. Qiu, Z. Zhu, *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, *34*, 1635–1641.
- [70] L. Chen, S. Li, Y. Ding, C. Wang, S. Zhang, R. Xu, Y. Chen, H. Li, M. Gao, Y. Qi, Y. Xu, X. Ma, L. Li, *ACS Med. Chem. Lett.* **2021**, *12*, 1589–1595.
- [71] E. Krieger, G. Vriend, *Bioinformatics* **2014**, *30*, 2981–2982.
- [72] Y. Duan, C. Wu, S. Chowdhury, M. C. Lee, G. Xiong, W. Zhang, R. Yang, P. Cieplak, R. Luo, T. Lee, J. Caldwell, J. Wang, P. Kollman, *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 1999–2012.
- [73] A. Onoda, K. Fukumoto, M. Arlt, M. Bocola, U. Schwaneberg, T. Hayashi, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9756–9758.
- [74] K. Fukumoto, A. Onoda, E. Mizohata, M. Bocola, T. Inoue, U. Schwaneberg, T. Hayashi, *ChemCatChem* **2014**, *6*, 1229–1235.
- [75] J. Wang, R. M. Wolf, J. W. Caldwell, P. A. Kollman, D. A. Case, *J. Comput. Chem.* **2004**, *25*, 1157–1174.
- [76] S. B. Garber, J. S. Kingsbury, B. L. Gray, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8168–8179.
- [77] A. Jakalian, D. B. Jack, C. I. Bayly, *J. Comput. Chem.* **2002**, *23*, 1623–1641.

Manuskript erhalten: 12. Mai 2025

Überarbeitetes Manuskript erhalten: 16. Juli 2025

Akzeptierte Fassung online: 29. Juli 2025

Endgültige Fassung online: 19. August 2025