

Immobilisierung von Metallkomplexen und
Enzymen in Metall-Organischen
Gerüstverbindungen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Tim-Oliver Knedel

aus Leverkusen

Düsseldorf, Januar 2020

Aus dem Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie I

Bioanorganische Chemie und Katalyse

der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Gedruckt mit der Genehmigung der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der

Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Berichtersteller: 1. Prof. Dr. Christoph Janiak

2. Prof. Dr. Christian Ganter

Tag der mündlichen Prüfung: 21.02.2020

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, Tim-Oliver Knedel, an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation von mir selbständig unter Beachtung der „Grundsätze zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf“ und nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt habe. Diese Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland einer anderen Prüfungsbehörde in gleicher oder ähnlicher Form vorgelegt. Es wurden keine früheren erfolglosen Promotionsversuche unternommen.

Ort, Datum

Unterschrift

Der Fortgang der wissenschaftlichen Entwicklung ist im Endeffekt eine ständige Flucht vor dem Staunen.

Albert Einstein

Danksagung

Zunächst möchte ich Herrn Prof. Dr. *Christoph Janiak* für die freundliche Aufnahme im Arbeitskreis, die Bereitstellung mehrerer interessanter Themen und für die Unterstützung danken, die letztendlich zum Abschluss dieser Arbeit geführt hat. Bei Fragen standen Sie immer zur Seite und haben mir mit Ihren Anregungen und Ideen sehr weiter geholfen. Für die Möglichkeit, im Rahmen einer Kooperation auch mit anderen Universitäten zusammenarbeiten zu können, möchte ich mich besonders bedanken.

Herrn Prof Dr. *Christian Ganter* möchte ich für die Übernahme des Koreferats und für die hilfreichen Anregungen im Rahmen des Mitarbeiterseminars danken.

Frau Prof. Dr. *Vlada B. Urlacher* und Herrn Prof. Dr. *Christian A. Strassert* möchte ich für die Hilfe und Unterstützung bei der Anfertigung der beiden Erstautorschaften bedanken.

Außerdem Danke ich Dr. *Esther Ricklefs*, *Stefan Buss* und Dr. *Iván Maisuls* für die angenehme Zusammenarbeit im Rahmen der beiden veröffentlichten Projekte.

Mein Dank gilt den festangestellten Mitarbeitern des AK Janiak, namentlich *Birgit Tommes*, *Annette Ricken*, *Jutta Bourgeois*, *Marcell Demandt*, *Beate Rau*, *Ralf Bürgel*, sowie den Mitarbeitern aus anderen Arbeitskreisen *Sebastian Hölzel*, *Linda Kronenberg*, *Maria Breuer* und Dr. *Peter Tommes*, für die Hilfe bei technischen Problemen, die Durchführung von Messungen, Einweisung in Geräte und die Unterstützung bei allgemeinen Fragen. Außerdem möchte ich den ehemaligen Mitarbeitern *Claudia Schäfer* und *Dietmar Frunzke* danken, die mir auch für einen Teil meiner Promotion mit Rat und Tat zur Seite standen.

Mein besonderer Dank gilt *Birgit Tommes* und *Annette Ricken* auch als meine Bürokolleginnen. Ich habe mich immer sehr über die alltäglichen Gespräche und den gemeinsamen morgendlichen Tee gefreut.

Ich danke dem gesamten Arbeitskreis Janiak, besonders zu nennen *Carsten Schüsener*, Dr. *Laura Schmolke*, *Simon-Patrick Höfert*, *Bastian Moll*, *Philipp Brandt*, *Alexa Schmitz*, *Moritz Steinert*, Dr. *Dennis Dietrich*, Dr. *Sandra Nießing*, *Anna Kautz*, *Simon Millan*, *Alexander Nuhnen*, *Alex Spieß*, *Christian Jansen* und Dr. *Karsten*

Klauke für die freundliche Aufnahme im Arbeitskreis, die nette Arbeitsatmosphäre, die hilfreichen Gespräche und die Grillfeste, Feiern, Dartspiele und Bierabende.

Meinem Bürokollegen *Moritz Steinert* möchte ich für die meist nette Arbeitsatmosphäre danken.

Meinen ehemaligen Bürokollegen *Carsten Schlüsener*, *Bastian Moll* und Dr. *Tobie Matemb Ma Nteb* sowie *Philipp Brandt* möchte ich für die angenehme Stimmung auch nach meinem Auszug aus dem Büro danken.

Meiner Bachelorstudentin *Annette Vollrath* möchte ich für die gute Zusammenarbeit und die Mitarbeit an einer erfolgreichen Publikation danken.

Meinen Mädels aus dem „Arbeitskreis der nicht genannt werden darf“ *Angie Trappen*, *Nadine Hannig* und *Chantal Siemes* möchte ich für die lustigen Tage und Abende innerhalb und außerhalb der Uni danken.

Ich möchte mich besonders bei Dr. *Laura Schmolke* bedanken, für die hilfreichen Diskussionen, netten Weinabende und für die gute Freundschaft.

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern *Alfred* und *Klaudia Knedel*. Eure Ermutigung hat mir in der Zeit meiner Promotion sehr geholfen. Ich danke euch für die stetige Unterstützung die ihr mir entgegengebracht habt.

Zuletzt und gleichzeitig am meisten möchte ich meiner Verlobten Dr. *Daniela Obels* danken. Die Unterstützung, die du mir in den letzten drei Jahren entgegengebracht hast, ist unersetzlich. Deine Hilfe, Freude, Zuneigung und Liebe hat mir auch durch schwere Zeiten geholfen. Ich liebe Dich mein Schatz.

Inhaltsverzeichnis

I.	Kurzzusammenfassung	I
II.	Abstract	II
III.	Publikationen	III
IV.	Abkürzungsverzeichnis	VIII
1.	Einleitung	1
1.1.	Metall-Organische Gerüstverbindungen	2
1.2.	Einlagerungen in Metall-Organische Gerüstverbindungen	7
1.3.	Fluoreszenz und Quenching	9
2.	Motivation	12
3.	Kumulativer Teil	14
3.1.	Laccase Encapsulation in ZIF-8 Metal-Organic Framework Shows Stability Enhancement and Substrate Selectivity	15
3.2.	Encapsulation of phosphorescent Pt(II) complexes in Zn based metal-organic frameworks towards oxygen sensing porous materials	47
3.3.	Weitere Veröffentlichungen	154
3.3.1.	Synthesis of oxime-based CO-releasing molecules, CORMs and their immobilization on maghemite nanoparticles for magnetic-field induced CO release	156
3.3.2.	Metabolites from the endophytic fungus <i>Cylindrocarpon</i> sp. isolated from tropical plant <i>Sapium ellipticum</i>	157
3.3.3.	Silver, Gold, Palladium, and Platinum N-heterocyclic Carbene Complexes Containing a Selenoether-Functionalized Imidazol-2-ylidene Moiety	158
3.3.4.	Thermodynamic properties of selenoetherfunctionalized ionic liquids and their use for the synthesis of zinc selenide nanoparticles	159
3.3.5.	Synthesis of Water-Soluble Blue-Emissive Tricyclic 2-Amino-pyridinium Salts by Three-Component Coupling-(3+3)-Anellation	160

3.3.6.	Fabrication of blue organic light-emitting diodes from novel uranium complexes: Synthesis, characterization, and electroluminescence studies of uranium anthracene-9-carboxylate	161
3.3.7.	Indole Diterpenoids from an Endophytic Penicillium sp.....	162
4.	Unveröffentlichte Ergebnisse.....	163
4.1.	Einlagerung von Organozinn und Organosilizium-Sulfidclustern in Metall-Organische Netzwerke	164
4.1.1.	Cluster@MOF-5.....	165
4.1.2.	Cluster@MOF-74.....	169
4.1.3.	Cluster@UiO-66 und Cluster@UiO-67.....	171
5.	Zusammenfassung.....	176
6.	Experimentalteil.....	183
6.1.	Allgemeine Hinweise	184
6.2.	Chemikalien.....	184
6.3.	Lösemittel.....	185
6.4.	Geräte	185
6.5.	Präparativer Teil.....	187
7.	Literaturverzeichnis	198

I. Kurzzusammenfassung

Durch ihre poröse Struktur bieten Metall-Organische Netzwerke (MOFs) die Möglichkeit, Moleküle in ihren Poren einzulagern. Im Rahmen dieser Arbeit wurde diese besondere Fähigkeit der MOFs genutzt, um ein Enzym und zwei lumineszente Metallkomplexe in verschiedene MOFs einzulagern. Die Eigenschaften der erhaltenen Komposite wurden mit verschiedensten Analysemethoden untersucht.

Für Enzyme, die häufig thermisch und chemisch instabil sind, ergibt sich durch die Einlagerung eine gute Möglichkeit, die Stabilität zu erhöhen. Durch eine schützende MOF-Hülle um das Enzym werden Synthesen in organischen Lösemitteln sowie bei erhöhter Temperatur möglich. Im ersten Teil dieser Arbeit wurde die bakterielle Laccase CgL1 aus *corynebacterium glutamicum* in einer enzymfreundlichen Synthese in Wasser und bei Raumtemperatur in das MOF ZIF-8 eingelagert. Das erhaltene Komposit zeigte eine besonders hohe thermische und chemische Stabilität im Vergleich zum freien Enzym. Selbst nach 6 Stunden Inkubation bei 70 °C weist es noch katalytische Aktivität, wohingegen das freie Enzym bereits nach 3 Stunden keine Aktivität mehr aufwies. In Dimethylformamid (DMF) zeigte das Komposit ebenfalls eine erhöhte Stabilität. Die Enzymaktivität konnte nach einer Stunde Inkubation nahezu vollständig erhalten werden, wohingegen das freie Enzym annähernd keine Aktivität mehr aufwies.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurden zwei lumineszente Platin(II)-Komplexe in MOF-5 und ZIF-8 eingelagert. Die erzeugten Komposite wiesen stark veränderte Phosphoreszenzlebensdauern auf. Beide Komplexe phosphoreszieren bei Raumtemperatur an Luft nur schwach, weisen aber starke Phosphoreszenz und Phosphoreszenzlebensdauern im Mikrosekundenbereich auf, wenn sie auf 77 K gekühlt werden. Die hergestellten Komposite konnten diese hohen Phosphoreszenzlebensdauern bereits bei Raumtemperatur erreichen. Außerdem zeigte sich ein abschirmender Effekt der MOFs, wodurch der quenchende Einfluss von Sauerstoff minimiert werden konnte.

In beiden Arbeiten wurden, neben vielen anderen Analysemethoden, Atomabsorptionsmessungen durchgeführt, um die Metallkonzentration in den Kompositen präzise bestimmen zu können und damit eine Aussage zu den Anteilen der eingelagerten Verbindungen im MOF treffen zu können.

II. Abstract

Due to the porous structure of metal-organic frameworks, molecules can be encapsulated in the metal organic framework (MOF) pores. In this work I use this special ability to encapsulate an enzyme and two luminescent metal complexes. The properties of the obtained composites were analysed by different analytics.

Enzymes are often chemically and thermally instable. By encapsulating the enzyme in a MOF, the stability could be enhanced, especially against temperature and chemical influences. In the first part of this work we have encapsulated the bacterial laccase cgl1 from *corynebacterium glutamicum* in ZIF-8 using an enzyme friendly water based, room temperature synthesis. The obtained composite showed strongly enhanced chemical and thermal stability compared to the free enzyme. The encapsulated enzyme could retain its catalytic activity after incubation at 70 °C for 6 hours, whereas the free enzyme lost all its activity after 3 hours. In dimethylformamide (DMF) the composite strongly enhanced stability as well. After one hour of incubation the composite retained nearly all of its activity, whereas the free enzyme did not show any activity at all.

In the second part of this work two luminescent platinum(II)-complexes were encapsulated in MOF-5 and ZIF-8. The obtained composites showed strongly extended phosphorescence lifetimes. Both complexes show only weak phosphorescence at room temperature and under air, but strong phosphorescence and long lifetimes at 77 K. The composites showed these long phosphorescence lifetimes already at room temperature and under air. Additionally, the protective MOF shell reduced the influence of quenching oxygen on the phosphorescence.

In both works atomic absorption spectroscopy was carried out along with other analytics. By atomic absorption spectroscopy metal concentrations in the composites could be determined precisely and by this the amount of encapsulated complex or enzyme could be calculated.

III. Publikationen

Erstautorschaften

T.-O. Knedel, E. Ricklefs, C. Schlüsener, V. B. Urlacher, C. Janiak: “*Laccase Encapsulation in ZIF-8 Metal-Organic Framework Shows Stability Enhancement and Substrate Selectivity*”

ChemistryOpen, **2019**, 8, 1337-1344. DOI: 10.1002/open.201900146

Anteile an der Publikation:

- Synthese des ZIF-8-Komposits und des reinen MOFs; Charakterisierung aller Komposite und des Enzyms über Atomabsorptionsspektroskopie (AAS), N₂-Gassorption und Röntgenpulverdiffraktometrie (PXRD), Auswertung und Darstellung der Ergebnisse.
- Entwicklung einer geeigneten UV/Vis-Messmethode für Suspensionen, teilweise in Zusammenarbeit mit Frau Dr. *Esther Ricklefs*, Durchführung der UV/Vis-Messungen für Aktivität, Leaching, Temperatur- und Lösemittelstabilität sowie Selektivität. Auswertung und Darstellung der Ergebnisse
- Zusammenfassen und Verschriftlichung der experimentellen Ergebnisse in Form einer wissenschaftlichen Publikation. Eigenständige Literaturrecherche. Überarbeitung des Manuskripts vor dem Einreichen und Bearbeitung der Durchsicht der Gutachter (Revision). Anfertigung des Revisionsscheins
- Anfertigung des Graphical Abstracts und des Journal Covers in Zusammenarbeit mit Herrn Prof. Dr. *Christoph Janiak*
- Kommunikation und Abstimmung des Manuskripts mit den Kooperationspartnern aus dem Arbeitskreis Frau Prof. Dr. *Vlada B. Urlacher*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf
- Entwicklung der Expressionsmethode des Enzyms CgL1 und Bereitstellung des Enzyms durch Frau Dr. *Esther Ricklefs*
- REM-Aufnahmen durch Herrn *Carsten Schlüsener*
- Korrektur des Manuskripts durch Frau Prof. Dr. *Vlada B. Urlacher* und Herrn Prof. Dr. *Christoph Janiak*
- Einreichen des Manuskripts durch Herrn Prof. Dr. *Christoph Janiak*
- Korrektur der Endversion der Veröffentlichung durch alle Co-Autoren

T.-O. Knedel, S. Buss, I. Maisuls, C. G. Daniliuc, C. Schlüsener, P. Brandt, O. Weingart, A. Vollrath, C. Janiak, C. A. Strassert: „*Encapsulation of phosphorescent Pt(II) complexes in Zn based metal-organic frameworks towards oxygen sensing porous materials*“

Inorg. Chem., **2020**, *submitted*

Anteile an der Publikation:

- Synthese der ZIF-8 und MOF-5 Komposite und Charakterisierung über AAS, N₂-Gassorption, PXRD und Fluoreszenzmikroskopie
- Auswertung der REM-Bilder und Bestimmung der Partikelgröße
- Zusammenfassen und Verschriftlichung der experimentellen Ergebnisse in Form einer wissenschaftlichen Publikation in Zusammenarbeit mit *Stefan Buss*. Eigenständige Literaturrecherche. Überarbeitung des Manuskripts vor dem Einreichen
- Kommunikation und Abstimmung des Manuskripts mit den Kooperationspartnern im Arbeitskreis Herr Prof. Dr. *Christian A. Strassert*
- Synthese und Charakterisierung der Metallkomplexe [PtCN(L)] und [PtCl(L)], durch Herrn *Stefan Buss*
- Messung der Fluoreszenzspektren und Fluoreszenzlebensdauern und Bestimmung der Quantenausbeuten durch Herrn *Stefan Buss* in Zusammenarbeit mit Herrn Dr. *Iván Maisuls*
- Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen durch Herrn *Carsten Schlüsener*
- Ar-Gassorption durch Herrn *Philipp Brandt*
- Messung der Einkristallstrukturen der Metallkomplexe [PtCN(L)] und [PtCl(L)] durch Herrn Dr. *Constantin G. Daniliuc*
- Dichtefunktionaltheorie (DFT)-Rechnungen durch Herrn Priv. Doz. Dr. *Oliver Weingart*
- Vorarbeiten zur Einlagerung der Metallkomplexe im Rahmen einer Bachelorarbeit von *Annette Vollrath*
- Korrektur des Manuskripts durch Herrn Prof. Dr. *Christoph Janiak*
- Korrektur und Einreichen des Manuskripts durch Herrn Prof. Dr. *Christian A. Strassert*

Co-Autorschaften

H. Meyer, M. Brenner, S.-P. Höfert, T.-O. Knedel, P. C. Kunz, A. M. Schmidt, A. Hamacher, M. U. Kassack, C. Janiak: *“Synthesis of oxime-based CO-releasing molecules, CORMs and their immobilization on maghemite nanoparticles for magnetic-field induced CO release”*

Dalton Trans. **2016**, 45, 7605–7615. DOI: 10.1039/C5DT04888E

Eigenanteil an der Publikation:

- Durchführung der Myoglobin-Assays in Zusammenarbeit mit Dr. *Hajo Meyer*
- Experimentelle Bearbeitung der Durchsicht der Gutachter
- Durchsicht und Korrektur des finalen Manuskripts als Co-Autor

R. S. T. Kamdem, W. Pascal, N. Rehberg, L. van Geelen, S.-P. Höfert, T.-O. Knedel, C. Janiak, P. Sureechatchaiyan, M. U. Kassack, W. Lin R. Kalscheuer, Z. Liu, P. Proksch: *“Metabolites from the endophytic fungus *Cylindrocarpon* sp. isolated from tropical plant *Sapium ellipticum*”*

Fitoterapia **2018**, 128, 175–179. DOI: 10.1016/j.fitote.2018.05.020

Eigenanteil an der Publikation:

- Selektion und Vorbereitung eines geeigneten Einkristalls für die Kristallstrukturanalyse. Aufnahme, Lösung, Verfeinerung und Darstellung der Kristallstruktur (Abb. 3 der Publikation) in Zusammenarbeit mit Herrn *Simon-Patrick Höfert* und Herrn Prof. Dr. *Christoph Janiak*
- Zusammenstellung der Kristalldaten in Tabellenform in Zusammenarbeit mit Herrn *Simon-Patrick Höfert*

K. Klauke, D. H. Zaitsau, M. Bülow, L. He, M. Klotowski, T.-O. Knedel, J. Barthel, C. Held, S. P. Verevkin, C. Janiak: *“Thermodynamic properties of selenoetherfunctionalized ionic liquids and their use for the synthesis of zinc selenide nanoparticles”*

Dalton Trans. **2018**, 47, 5083–5097. DOI: 10.1039/C8DT00233A

Eigenanteil an der Publikation:

- Selektion und Vorbereitung eines geeigneten Einkristalls für die Kristallstrukturanalyse. Aufnahme, Lösung, und Verfeinerung einer Kristallstruktur (Abb. 2 der Publikation)
- Durchsicht und Korrektur des finalen Manuskripts als Co-Autor

K. Klauke, D. H. Zaitsau, M. Bülow, L. He, M. Klopotoski, T.-O. Knedel, J. Barthel, C. Held, S. P. Verevkin, C. Janiak: “*Thermodynamic properties of selenoetherfunctionalized ionic liquids and their use for the synthesis of zinc selenide nanoparticles*”

Dalton Trans. **2018**, 47, 5083–5097. DOI: 10.1039/C8DT00233A

Eigenanteil an der Publikation:

- Selektion und Vorbereitung eines geeigneten Einkristalls für die Kristallstrukturanalyse. Aufnahme, Lösung, und Verfeinerung zweier Kristallstrukturen (Abb. 2 der Publikation)
- Durchsicht und Korrektur des finalen Manuskripts als Co-Autor

O. Bakulina, F. K. Merkt, T.-O. Knedel, C. Janiak, T. J. J. Müller: “*Synthesis of Water-Soluble Blue-Emissive Tricyclic 2-Amino-pyridinium Salts by Three-Component Coupling-(3+3)-Anellation*”

Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **2018**, 57, 17240–17244. DOI: 10.1002/anie.201808665

Eigenanteil an der Publikation:

- Selektion und Vorbereitung eines geeigneten Einkristalls für die Kristallstrukturanalyse. Aufnahme, Lösung, Verfeinerung und Darstellung der Kristallstruktur (Abb. 1 der Publikation)
- Verschriftlichung der Kristalldaten und der Atomparameter in Tabellenform
- Durchsicht und Korrektur des finalen Manuskripts als Co-Autor

K. Darzinezhad, M. M. Amini, E. Mohajerani, M. Armaghan, T. O. Knedel, A. Abareghi, C. Janiak: “*Fabrication of blue organic light-emitting diodes from novel uranium complexes: synthesis, characterization, and electroluminescence studies of uranium anthracene-9-carboxylate complexes*”

Dalton Trans. **2019**, 48, 3695–3703. DOI: 10.1039/C8DT04981E

Eigenanteil an der Publikation:

- Selektion und Vorbereitung eines geeigneten Einkristalls für die Kristallstrukturanalyse. Aufnahme, Lösung und Verfeinerung der Kristallstruktur (Abb. 1 in der Publikation)
- Durchsicht und Korrektur des finalen Manuskripts als Co-Autor

N. P. Ariantari, E. Ancheeva, C. Wang, A. Mándi, T.-O. Knedel, T. Kurtán, C. Chaidir, W. E. G. Müller, M. U. Kassack, C. Janiak, G. Daletos, P. Proksch: “*Indole Diterpenoids from an Endophytic Penicillium sp.*“

J. Nat. Prod. **2019**, *82*, 1412-1423. DOI: 10.1021/acs.jnatprod.8b00723

Eigenanteil an der Publikation:

- Selektion und Vorbereitung eines geeigneten Einkristalls für die Kristallstrukturanalyse. Aufnahme, Lösung, Verfeinerung und Darstellung der Kristallstruktur (Abb. S74 in den ESI der Publikation)
- Verschriftlichung der Kristalldaten und der Atomparameter in Tabellenform.
- Durchsicht und Korrektur des finalen Manuskripts als Co-Autor

IV. Abkürzungsverzeichnis

1D	Eindimensional
2D	Zweidimensional
3D	Dreidimensional
AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
Abb.	Abbildung
BASF	Badische Anilin und Soda Fabrik
BET	Brunauer-Emmett-Teller
DFT	Dichtefunktionaltheorie
% d.Th.	Prozent der theoretischen Ausbeute
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (<i>energy dispersive X-ray spectroscopy</i>)
ESI	<i>electronic supplementary information</i>
Fa.	Firma
GFAAS	Graphitrohr-Atomabsorptionsspektroskopie (<i>graphite furnace atomic absorption spectroscopy</i>)
HKUST	Hong Kong University of Science and Technology
HRESIMS	Hochauflösende Elektronensprayionisationsmassenspektroskopie (<i>high resolution electron spray ionisation mass spectroscopy</i>)
i.Vak.	Im Vakuum
IRMOF	Isoretikuläres Metall-Organisches Netzwerk
MIL	Material des Instituts Lavoisier
min.	mindestens
MOF	Metall-Organisches Netzwerk
NMR	Kernspinresonanz (<i>nuclear spin resonance</i>)
Priv. Doz.	Privatdozent
PXRD	Röntgenpulverdiffraktometrie
QCM	Quartzkristall Microwaage (<i>quartz crystal microbalance</i>)
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RT	Raumtemperatur

SBU	Sekundäre Baueinheit (<i>secondary building unit</i>)
SCXRD	Einkristallröntgendiffraktometrie
SHG	<i>second harmonic generation</i>
TDDFT-ECD	<i>time-dependent density functional theory electronic circular dichroism</i>
UiO	Universität Oslo (<i>Universitetet i Oslo</i>)
UV/Vis	Ultraviolettes und sichtbares Licht
WLE	Weißlichtemitter
ZIF	<i>Zeolitic Imidazolate Framework</i>

Physikalische Einheiten

°C	Grad Celsius
Å	Angström (10^{-10} m)
cm	Centimeter (10^{-2} m)
g	Gramm
Gew%	Gewichtsprozent
h	Stunden
K	Kelvin
keV	Kiloelektronenvolt
kV	Kilovolt (10^3 Volt)
m	Meter
mA	Milliampere (10^{-3} Ampere)
mg	Milligramm (10^{-3} Gramm)
MHz	Megahertz (10^6 Hertz)
min	Minuten
mL	Milliliter (10^{-3} Liter)
mmol	Millimol (10^{-3} mol)
nm	Nanometer (10^{-9} Meter)
ppm	Teile pro Million (<i>parts per million</i>)
s	Sekunden
W	Watt
Θ	Theta
λ	Wellenlänge

Chemische Abkürzungen

[(PhSn) ₄ S ₆]	1,3,5,7-tetraphenyl-2,4,6,8,9,10-hexathia-1,3,5,7-tetrastannaadamantan
[(PtCl(L))]	Chlorido-(κ ³ CNN-N-(6-phenylpyridin-2-yl)-N-propylthiazol-2-amino)-platinum(II)
[(PtCN(L))]	Cyanido-(κ ³ CNN-N-(6-phenylpyridin-2-yl)-N-propylthiazol-2-amino)-platinum(II)
[AgCl(L)]	<i>N</i> -[(phenylseleno)-methylen]- <i>N'</i> -methylimidazolium-chlorido-argentat
[AuCl(L)]	<i>N</i> -[(phenylseleno)-methylen]- <i>N'</i> -methylimidazolium-chlorido-aurat
[BPh ₄]	Tetraphenylboran
[NTf ₂]	Bis(trifluormethan)sulfonimid
[PdCl ₂ (L)]	<i>N</i> -[(phenylseleno)-methylen]- <i>N'</i> -methylimidazolium-chlorido-palladat
[PtCl ₂ (L)]	<i>N</i> -[(phenylseleno)-methylen]- <i>N'</i> -methylimidazolium-chlorido-platinat
2,6-DMP	2,6-Dimethoxyphenol
ABTS	2,2'-Azino-di(3-ethylbenzthiazolin-6-sulfonsäure)
CgL1	Laccase aus <i>corynebactetium glutamicum</i>
CORM	Kohlenmonoxidfreisetzende Moleküle (<i>CO-releasing molecules</i>)
DCM	Dichlormethan
DMF	<i>N,N'</i> -Dimethylformamid
IL	Ionische Flüssigkeit (<i>ionic liquid</i>)
IONPs	Eisenoxidnanopartikel (<i>iron oxide nanoparticles</i>)
NP	Nanopartikel
oximCORMs	Oximbasiertes CORM
PF ₆	Hexafluorophosphat
THF	Tetrahydrofuran

NMR spezifische Abkürzungen

d	Tripplett
DMSO-d ₆	Deuteriertes Dimethylsulfoxid
s	Singulett
δ	chemische Verschiebung

Einleitung

1.1. Metall-Organische Gerüstverbindungen

Der Begriff Metall-Organische Gerüstverbindung (metall-organic framework, MOF) beschreibt laut IUPAC-Definition ein Koordinationsnetzwerk mit organischen Liganden und potenziell porösen Hohlräumen.¹ Obwohl der Begriff MOF erst 1995 von *Yaghi* et al. erstmals verwendet wurde,² wird an porösen Netzwerken bereits seit Ende der 1980er Jahre geforscht.³ Ebenfalls beschrieb *Yaghi* 1995 erstmals die Fähigkeit eines MOFs, Gastmoleküle aufnehmen, speichern und wieder abgeben zu können.⁴

Durch die Zusammensetzung eines Metall-Organischen Netzwerks aus Metallzentren oder -clustern (secondary building unit, SBU) und definierten Liganden ergeben sich eine Vielzahl von Kombinationsmöglichkeiten.⁵ Je nach Art der Bausteine können eindimensionale Ketten, zweidimensionale Schichten oder dreidimensionale Netzwerke ausgebildet werden (Abb. 1).⁵

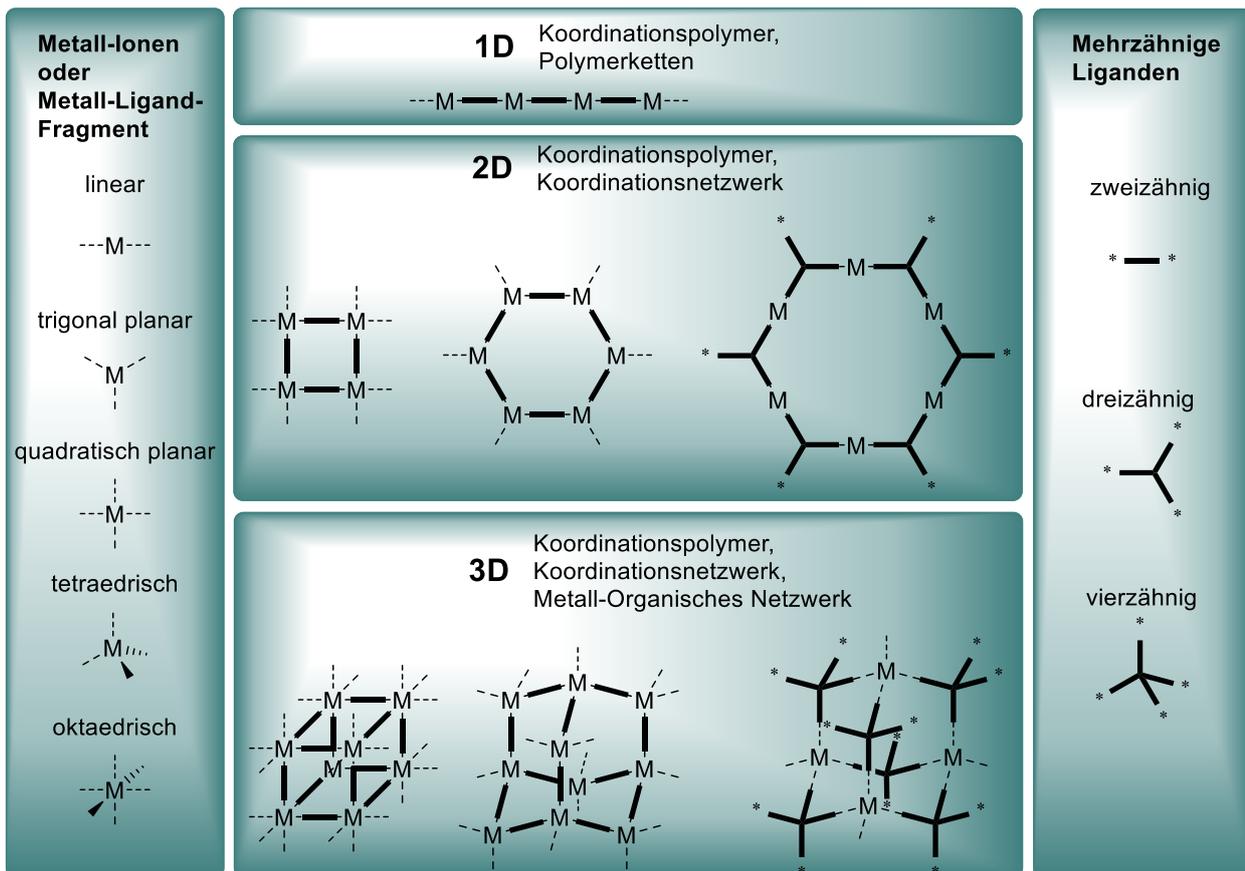


Abb. 1 Schematische Darstellung einiger Kombinationsmöglichkeiten von Liganden und Metall-Ionen bzw. Metall-Ligand Fragmenten, adaptiert aus Quelle 5 mit Erlaubnis des Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) und der Royal Society of Chemistry (RSC), ©2010.

1. Einleitung

Als Metall können viele Halb- beziehungsweise Übergangsmetalle gewählt werden. Dabei sind die bekanntesten Aluminium,⁶ Titan,⁷ Chrom,⁸ Eisen,⁹ Cobalt,¹⁰ Kupfer,¹¹ Zink^{12,13} und Zirkonium.^{14,15} Auch Metalle höherer Ordnungszahl wie zum Beispiel Hafnium¹⁶ oder das Lanthanoid Cer werden eingesetzt.^{7,17} Bedingt durch die Koordinationsgeometrie der Metalle ergeben sich für gewöhnlich 2-, 3-, 4-, oder 6-fache Koordinationen an die Metallzentren.¹⁸ Des Weiteren können sich die Metallatome zu sogenannten SBUs organisieren. Dabei besteht eine SBU für gewöhnlich aus mehreren Metallatomen, die über Teile der Linker oder einzelne Atome wie Sauerstoff miteinander verbrückt sind. Einige mögliche SBUs sind in Abb. 2 gezeigt.¹⁸

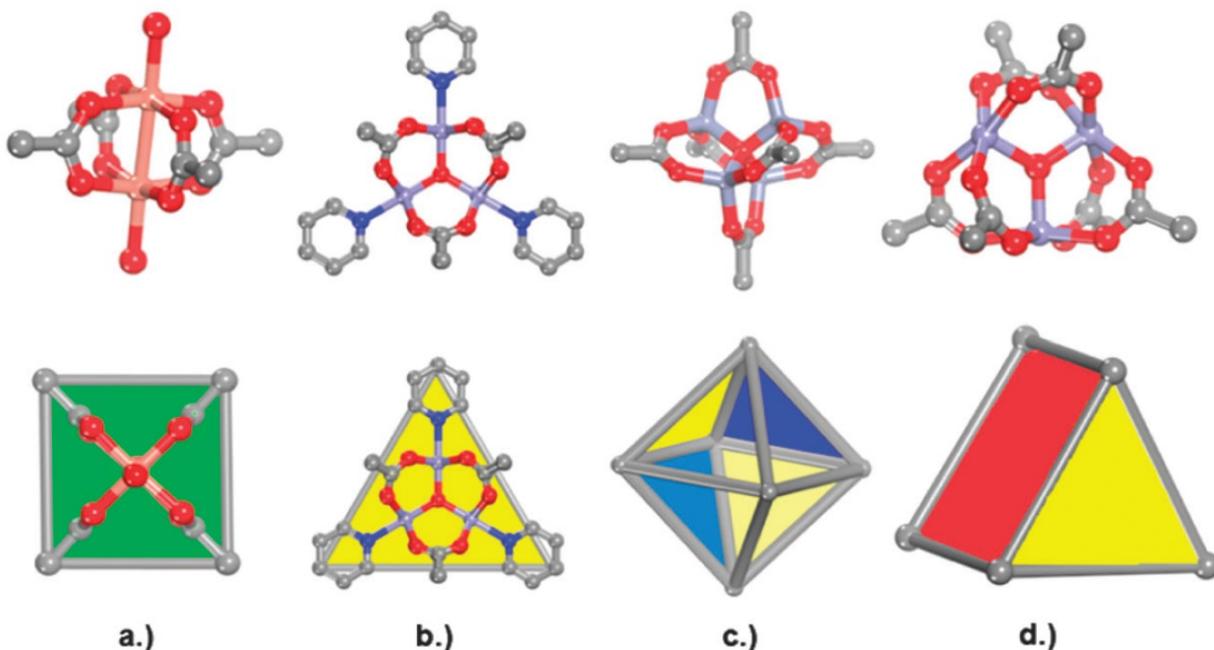


Abb. 2 Darstellung von häufig auftretenden SBUs. (a.) Zweikerniges Kupferacetat "paddlewheel" (z.B. in HKUST-1), (b.) Dreikerniges prismatisches Triacetatcluster, (c.) vierkerniges Hexacarboxylatcluster (so z.B. in MOF-5), (d.) Dreikerniges prismatisches Chromacetat (z.B. in MIL-101(Cr)). Abbildung entnommen aus Quelle 18 mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry (RSC), ©2009.

Als Linker werden häufig starre, organische Verbindungen mit 2, 3 oder 4 endständigen Carbonsäure- oder Stickstoffgruppen gewählt, wobei die Gruppen linear oder gewinkelt angeordnet werden können.¹⁹ Daraus ergeben sich lineare Linker wie Terephthalsäure und 4,4'-Bipyridin oder gewinkelte Linker wie Isophthalsäure und 2,2'-Bipyridin.^{20,21}

1. Einleitung

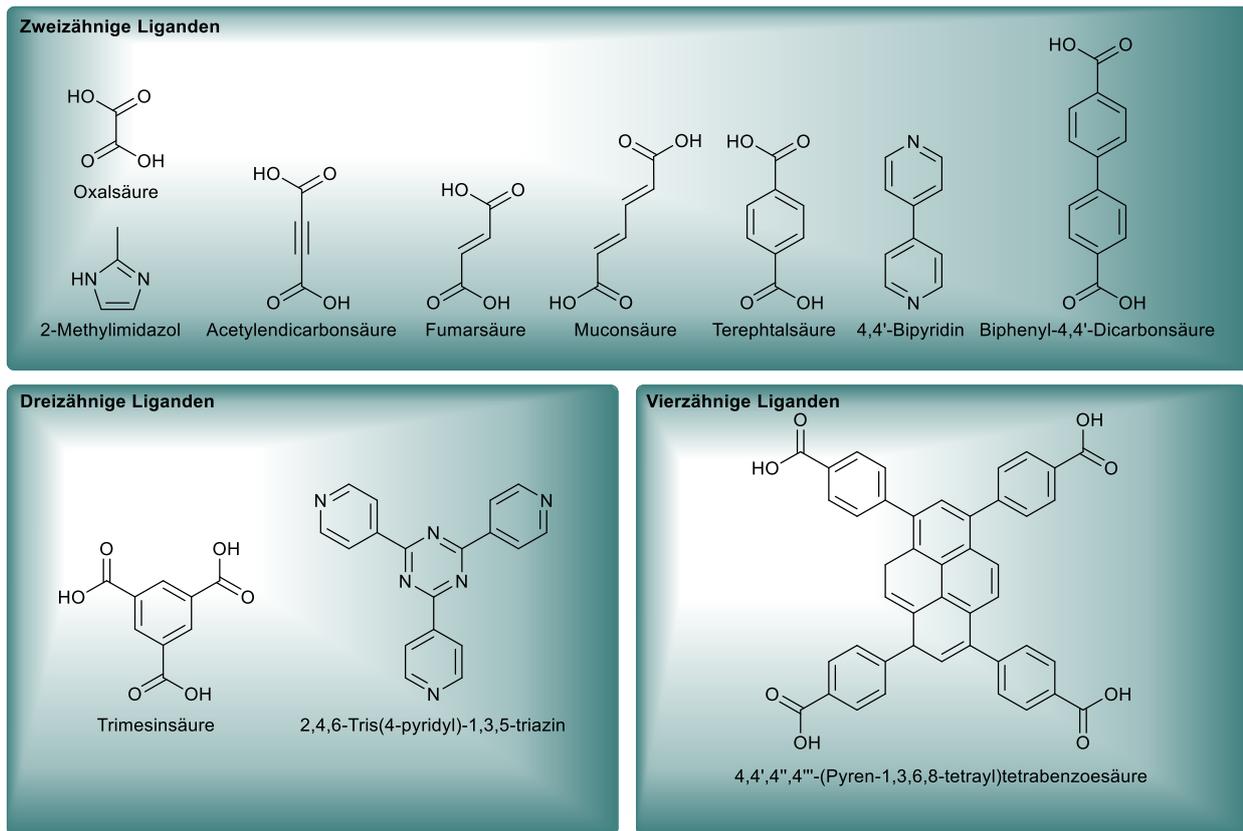


Abb. 3 Auswahl von möglichen Carbonsäure- und stickstoffhaltigen MOF-Liganden, unterteilt in zwei-, drei- und vierzählige Liganden.

Da MOFs per Definition porös sind,¹ lassen sie sich besonders über Gasadsorption charakterisieren.²² Über reversible Physisorption eines geeigneten Gases, wie Stickstoff oder Argon, kann eine Isotherme erhalten werden, die sich je nach Material unterscheidet.²³ Aus der Isotherme lässt sich mithilfe der BET-Theorie die Oberfläche des MOFs berechnen.²⁴ Die Theorie ist benannt nach Stephen Brunauer, Paul H. Emmet und Edward Teller, die das Modell 1938 entwickelten. Diese so berechneten Oberflächen liegen für gewöhnlich zwischen 500 und 5000 m²g⁻¹. Die höchste gemessene Oberfläche besitzt das MOF NU-110E, mit 7140 m²g⁻¹, so publiziert von Farha *et al.*²⁵ Theoretisch sind Oberflächen von über 14000 m²g⁻¹ möglich.²⁵

Durch die Vielzahl an möglichen Metall- und Ligandenquellen für die MOF-Synthese ergibt sich ein breites Spektrum an Synthesemethoden (Abb. 4).²⁶ Oft werden dabei Niedrigtemperatursynthesen, durchgeführt.²⁷⁻²⁹ Bei dieser Art von Synthese werden Temperaturen zwischen Raumtemperatur und dem Siedepunkt des eingesetzten Lösemittels genutzt. Die Synthese kann in offenen Systemen mit Rückflussapparaturen oder Bechergläsern erfolgen. In allen Fällen werden Lösungen aus Liganden und

1. Einleitung

Metallsalzen zusammengegeben und für einige Minuten bis Stunden gerührt. So können bekannte MOFs wie zum Beispiel MOF-5,²⁸ MOF-74,²⁸ MOF-177,²⁸ HKUST-1,³⁰ einige UiO-66 Derivate³¹ und ZIF-8³² auf diesem Weg synthetisiert werden. Werden Synthesetemperaturen über dem Siedepunkt des verwendeten Lösemittels genutzt, spricht man von Hydro- (im Fall von Wasser als Lösemittel) oder Solvothermalsynthese.^{33,34} Die Edukte werden in einem Autoklaven oder einem anderen geeigneten, verschließbaren Gefäß zusammen mit dem Lösemittel erhitzt. Auf diesem Weg können sowohl einkristalline MOFs als auch MOF-Pulver erhalten werden. Beispiele hierfür sind HKUST-1,³⁵ ZIF-8,¹² MOF-5,³⁶ UiO-66 und UiO-67 sowie deren Derivate.³⁷

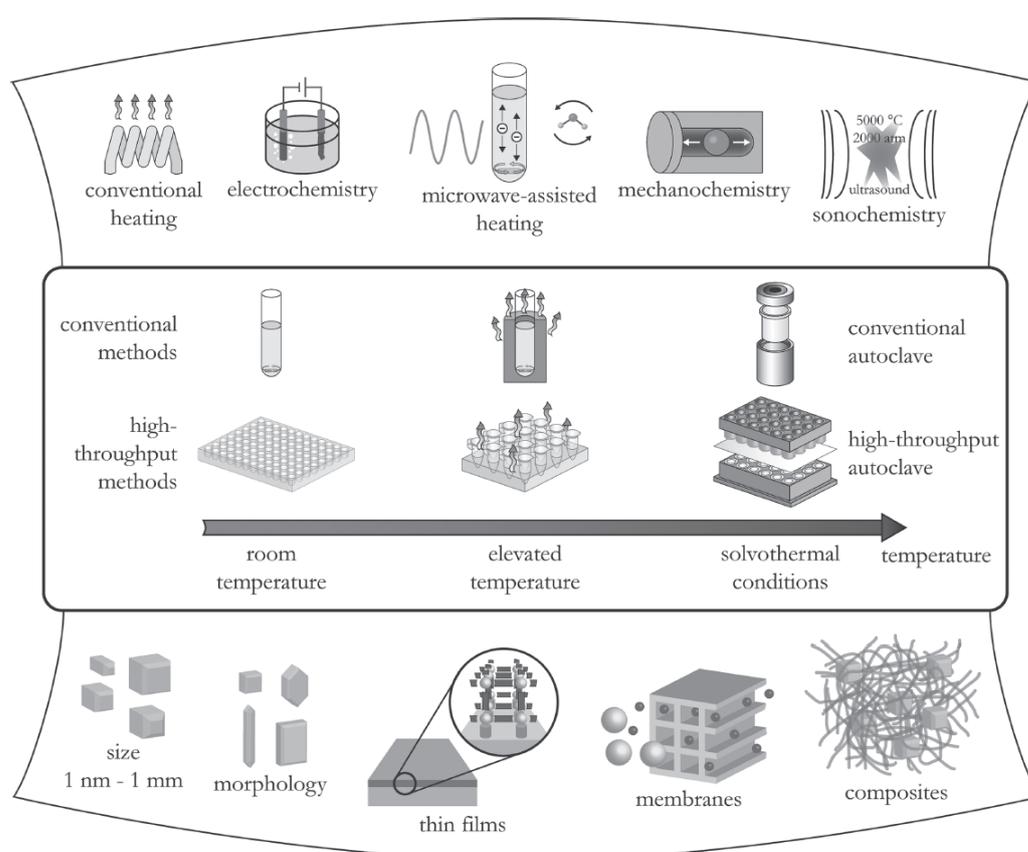


Abb. 4 Übersicht der häufigsten Synthesemethoden für Metall-Organische Gerüstverbindungen, mögliche Reaktionstemperaturen sowie mögliche Reaktionsprodukte. Abbildung verändert entnommen aus Quelle 26 mit Erlaubnis der American Chemical Society (ACS), ©2011.

Solvo- beziehungsweise Hydrothermalsynthese und Niedrigtemperatursynthese sind neben der Mikrowellensynthese, bei der die Edukte in einem Lösemittel mittels Mikrowellenstrahlung zur Reaktion gebracht werden, die am häufigsten verwendeten Synthesemethoden.^{36,38-40,57} Letztere bietet vor allem den Vorteil, dass die Synthesen meist in deutlich kürzerer Zeit ablaufen als die entsprechenden Solvothermal- oder

1. Einleitung

Raumtemperatursynthesen.^{28,40} So kann MOF-5 in einer Mikrowellensynthese in ca. 15 Minuten hergestellt werden, wohingegen die entsprechende Raumtemperatursynthese 2.5 Stunden dauert.^{28,40}

Seltener verwendet wird die mechanochemische und sonochemische Synthese. Die mechanochemische Synthese wird in Kugelmøhlen (Schwingmøhlen oder Planetenmøhlen) durchgeföhrt, wobei der Vorteil darin liegt, dass je nach Synthese auf das Lösemittel verzichtet werden kann.⁴¹ Die sonochemische Synthese beschreibt den Einsatz von Ultraschall, um das gewünschte MOF herzustellen. Ein Beispiel für beide Methoden ist MOF-5.^{42,43}

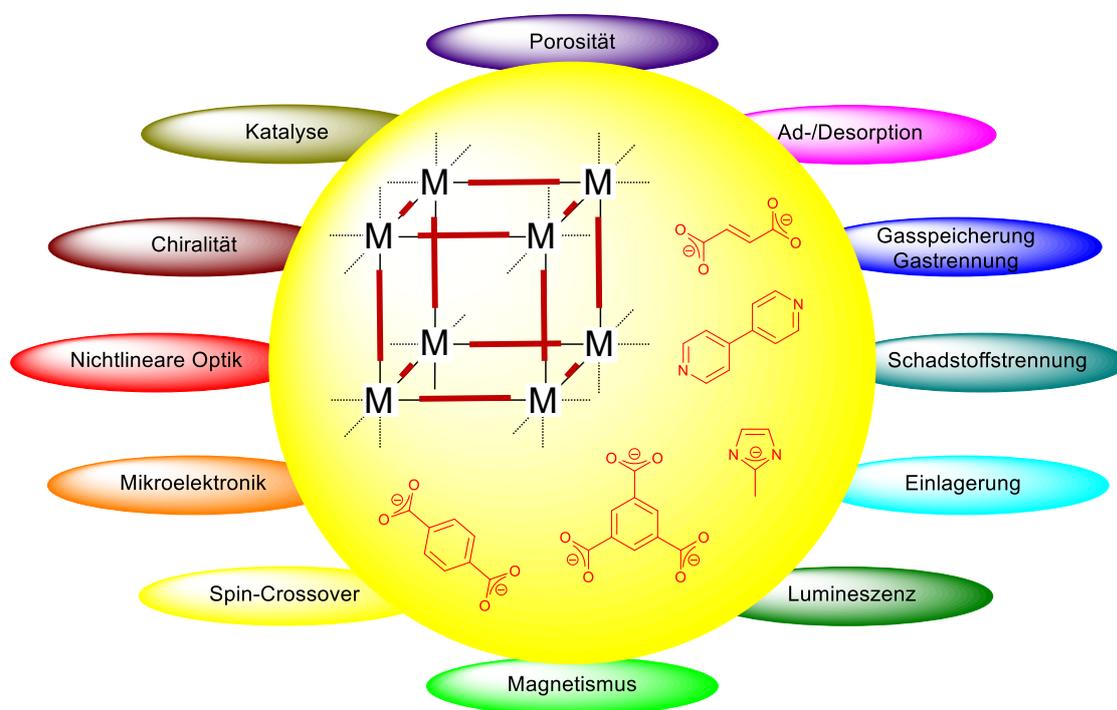


Abb. 5 Schematische Darstellung eines MOF-Gerüsts und verschiedener MOF-Liganden (innen) und potenzielle Anwendungsgebiete für Metall-Organische Gerüstverbindungen (außen). Abbildung adaptiert aus Quelle 44 mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry (RSC), ©2012.

Durch die große Auswahl an Metallen und Liganden (vgl. Kapitel 1.1) sind Metall-Organische Gerüstverbindungen in ihren Eigenschaften sehr variabel. Dabei spielt die Anpassung der Liganden eine besonders wichtige Rolle. Durch Änderung der Länge des Liganden, der Substituenten oder der Form, können Eigenschaften, wie zum Beispiel die Porengröße, Hydrophilie oder innere Oberfläche variiert werden.^{45,46} Ein besonderes Beispiel hierfür ist die IRMOF-Reihe.⁴⁷ IRMOF steht für isoretikuläres MOF, welche MOFs mit der gleichen strukturellen Topologie beschreiben.⁴⁷ Durch Änderung der Länge

des Liganden können die Porengrößen von 14 Å für IRMOF-1 auf bis zu 85 Å für IRMOF-74 vergrößert werden.⁴⁷ Die BET-Oberfläche kann für die ZIF-Reihe durch Austausch des Liganden von Benzimidazol über Methylimidazol bis zu Imidazol von 230 m²g⁻¹ bis auf fast 2000 m²g⁻¹ gesteigert werden.⁴⁸⁻⁵⁰

Durch die beschriebene Flexibilität ergeben sich eine Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten (Abb. 5).⁴⁴ Bedingt durch die Porosität können Gase ad- und desorbiert werden.^{51,52} Durch Variation der Liganden können bestimmte Gase, wie beispielsweise Schwefeldioxid oder Kohlenstoffdioxid, besser absorbiert werden, wodurch eine Gastrennung ermöglicht wird.⁵³ Bereits 2006 wurden MOFs von BASF als potentiell Material für die Gasspeicherung und -aufreinigung erkannt.⁵⁴⁻⁵⁶ Weiterhin bieten die Poren die Möglichkeit der Einlagerung verschiedenster Moleküle, wie Medikamente, Enzyme oder Luminophore, um deren Eigenschaften zu verändern oder zu verstärken.^{57,58} Auch das MOF selbst kann durch definierte Linker oder Metalle katalytisch aktiv sein und Lumineszenz aufweisen.^{59,60}

1.2. Einlagerungen in Metall-Organische Gerüstverbindungen

Wie bereits in Abschnitt 1.1 beschrieben eignen sich Metall-Organische Gerüstverbindungen durch ihre permanente Porosität besonders gut für die Einlagerung von Molekülen in die Porenstruktur.^{57,58} Grundsätzlich gibt es zwei mögliche Ansätze: *in situ* und postsynthetisch.⁶¹

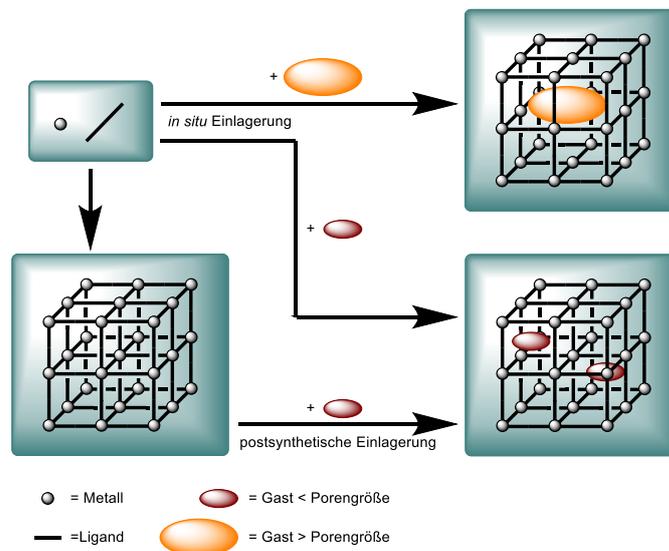


Abb. 6 Schematische Darstellung von *in situ* und postsynthetischer Einlagerung.

1. Einleitung

Bei der *in situ* Einlagerung wird das einzulagernde Molekül während der MOF-Synthese zugegeben. Das MOF kann sich um das Molekül bilden, wodurch eine Einlagerung von Molekülen erzielt wird, die nicht durch die Porenfenster des verwendeten MOFs passen. So können zum Beispiel Laccasen, die häufig einen Durchmesser von mehr als 40 Å aufweisen, in ZIF-8 eingelagert werden, welches Porenfenster von 3 Å und Porendurchmesser von 11 Å aufweist.⁶²⁻⁶⁴ Durch fehlende Cluster oder Linker entstehen Defekte, wodurch deutlich größere Hohlräume im MOF auftreten.⁶⁵⁻⁶⁷ Ein Nachteil der *in situ* Einlagerung ist die meist niedrige Stabilität der einzulagernden Moleküle.⁵⁸ Daher müssen die Reaktionsbedingungen soweit angepasst werden, dass das Molekül während der MOF-Synthese nicht zersetzt wird.^{58,62-64} Bei der postsynthetischen Einlagerung gibt es diese Einschränkung nicht. Zunächst wird das MOF synthetisiert. Anschließend wird das MOF zusammen mit dem einzulagernden Molekül in einem geeigneten Lösemittel dispergiert und für mehrere Stunden bis Tage stehen gelassen.^{68,69} Dabei kann die Lösemittelmenge entweder konstant gehalten werden oder das Lösemittel wird langsam verdunstet, um eine Konzentrationserhöhung des Gastmoleküls zu erreichen.^{70,71} Voraussetzung für die postsynthetische Einlagerung ist, dass das Molekül durch die Porenfenster des MOFs passt.⁵⁸

Seit einigen Jahren ist die Einlagerung von Enzymen in MOFs im Fokus.⁷² Durch ihre hohe Selektivität sind Enzyme in der organischen Synthese gefragt.⁷³ Allerdings sind viele Enzyme thermisch und chemisch instabil, wodurch Synthesen in den meisten Lösemitteln und bei höheren Temperaturen industriell unpraktikabel sind.⁷² Durch die Einlagerung der Enzyme in ein geeignetes MOF kann diese Stabilität stark erhöht werden.⁶¹ So haben *Falcaro* et al. gezeigt, dass die thermische Stabilität von Urease stark gesteigert werden kann, wenn sie in ZIF-8 eingelagert wird.⁷⁴ Das Komposit zeigt nach 30 Minuten bei 80 °C eine verbleibende Aktivität von fast 40%, während das reine Enzym keine Aktivität mehr aufweist.⁷⁴ Viele weitere MOF/Enzym Kombinationen ergaben eine teils starke Erhöhung der thermischen Stabilität.^{69,75-77} Ebenso konnten einige Arbeitsgruppen die chemische Stabilität soweit erhöhen, dass Katalysen in Lösemitteln oder bei pH-Werten durchgeführt werden konnten, die das reine Enzym ansonsten sofort denaturieren.^{76,75} Neben der thermischen und chemischen Stabilität spielt die Heterogenität der Komposite eine große Rolle.⁷² Sind Enzyme meist homogene Katalysatoren, die sich nur aufwändig vom Reaktionsgemisch abtrennen lassen, können durch Einlagerung in ein MOF Komposite entstehen, die in den meisten Lösemitteln

unlöslich und somit leicht abzutrennen sind.⁷⁸ Durch Wechselwirkungen des MOFs mit den eingelagerten Enzymen wird außerdem ein *leaching* des Enzyms verhindert.⁷⁹ Dadurch können zum einen ohne aufwändige Aufreinigung enzymfreie Produkte erhalten werden,⁷⁹ zum anderen können die katalytisch aktiven Komposite wiederverwendet werden.⁸⁰

Luminophore, das sind Verbindungen, die durch Anregung Licht emittieren, können ebenfalls in MOFs eingelagert werden.⁸¹ Die so erhaltenen Komposite können als Sauerstoffsensoren,^{82,83} Weißlichtemitter,⁸⁴ oder zur Frequenzverdoppelung (second harmonic generation, SHG)⁸⁵ sowie in der Photokatalyse^{86,87} verwendet werden. Dabei werden sowohl Metallkomplexe als auch rein organische Moleküle als Gast eingesetzt.^{88,89}

Häufig wird die Quantenausbeute der genutzten Gastmoleküle durch Quenching stark verringert.⁹⁰ Ursache dafür können sowohl quenchende Moleküle wie Sauerstoff, als auch das sogenannte *aggregation induced quenching*, welches das Quenchen durch den Gast selbst bedeutet.^{90,91} Durch Einlagerung der Luminophore in ein MOF können diese Effekte unterdrückt werden.^{92,93} Die Porenstruktur des MOFs schirmt die Luminophore gegen Sauerstoff ab, wodurch der quenchende Effekt geschwächt wird. Weiterhin bewirkt die definierte Größe der Poren, dass sich nur wenige Fluorophore in einer Pore sammeln können, wodurch das Quenching durch Aggregation verhindert wird.⁹⁴

1.3. Fluoreszenz und Quenching

Fluoreszenz bezeichnet im Allgemeinen die Emission von Licht kurz nachdem das Fluorophor mit Licht angeregt wurde, für gewöhnlich im Bereich von 10^{-7} – 10^{-9} s.^{95,96} Durch die Anregung wird das Molekül in einen hohen Schwingungszustand des angeregten Singulettzustands S_1 versetzt (Abb. 7). Von dort wird Energie vom Fluorophor durch Stöße auf Moleküle in seiner Umgebung übertragen, wodurch es der *Kasha*-Regel folgend in den Singulett-Grundzustand des S_1 fällt.^{95,97} Von dort kann die Energie über vier Mechanismen emittiert werden. Bei der Dissoziation und der inneren Umwandlung (*internal conversion*, 10^{-10} – 10^{-12} s)⁹⁶ wird die Energie genutzt, um Bindungen aufzubrechen oder um den Zustand des Moleküls ohne Änderung seiner Multiplizität zu verändern.⁹⁵ Beide Mechanismen sind strahlungslose Übergänge in den Singulettgrundzustand S_0 .⁹⁵ Der dritte Mechanismus ist die Fluoreszenz. Durch eine spontane Energieabgabe in Form von Licht fällt das Molekül direkt in seinen

1. Einleitung

Singulettgrundzustand S_0 zurück.⁹⁵ Da dieser Mechanismus keinen weiteren Zwischenschritt benötigt, findet er unmittelbar nach der Anregung statt.⁹⁵

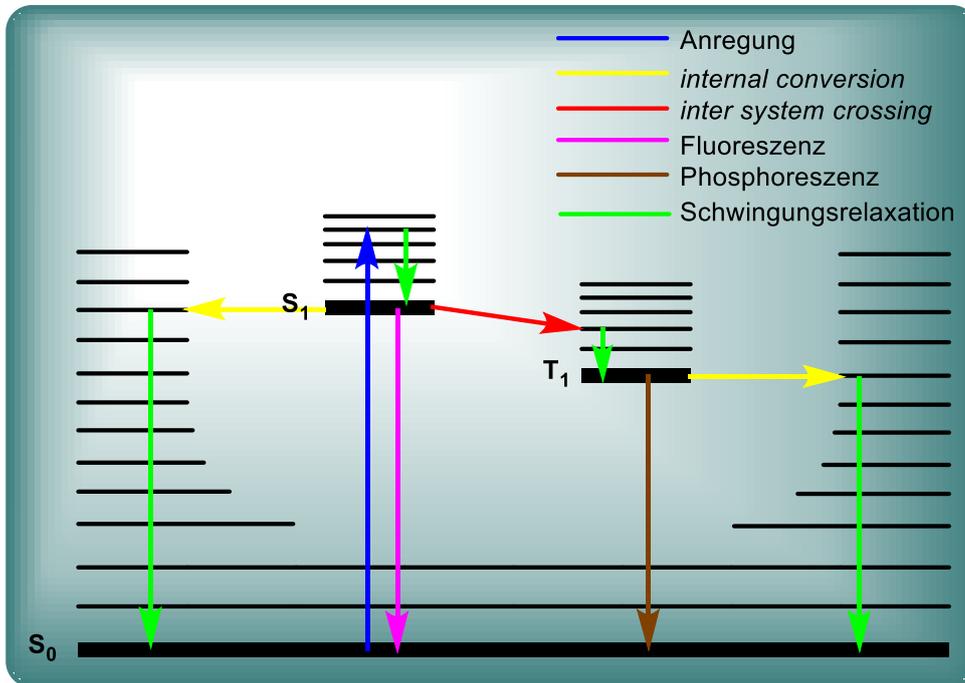


Abb. 7 Schematische Darstellung der Schwingungszustände eines angeregten Moleküls in einem Jablonski-Diagramm.

Der letzte Mechanismus ist das *intersystem crossing* ($10^{-10} - 10^{-12}$ s).^{95,96} Ähnlich wie bei der internen Umwandlung wird der Zustand des Moleküls verändert, diesmal mit Spinumkehr, wodurch das Molekül in den angeregten Triplettzustand T_1 versetzt wird.⁹⁵ Nun wird erneut Energie durch Stöße an die Umgebung abgegeben. Im erreichten Schwingungsgrundzustand des angeregten Triplettzustands besitzt das Molekül nicht genug Energie, um in den angeregten S_1 zurückzukehren.⁹⁵ Daher gibt es zwei mögliche Mechanismen, um in den Singulettgrundzustand S_0 zu gelangen. Zum einen kann durch erneute Spinumkehr der Singulettzustand wiederhergestellt werden.⁹⁵ Durch die dabei verbrauchte Energie befindet sich das Molekül danach im S_0 . Zum anderen kann die Energie in Form von Licht abgegeben werden. Diesen strahlenden Übergang nennt man Phosphoreszenz.^{95,96} Da der Übergang nur schwach erlaubt ist, sind die Lebenszeiten der Phosphoreszenz deutlich länger als die Lebenszeiten der Fluoreszenz, mit 10^{-6} s bis zu mehreren Stunden.^{95,96}

Sauerstoff hat einen quenchenden Effekt auf viele Luminophore.⁹⁸ Der quenchende Effekt von Sauerstoff kann in dynamisches und statisches Quenching unterteilt werden.⁹⁵

1. Einleitung

Beim dynamischen Quenching, oder auch Stoßquenching, kollidiert der Quencher mit dem Fluorophor.⁹⁵ Befindet sich Letzteres dabei im angeregten Zustand, wird die Energie auf der Quencher übertragen.⁹⁵ Von dort kann die Energie wie oben beschrieben abgegeben werden. Beim statischen Quenching bildet das Fluorophor mit dem Quencher einen Komplex, welcher weniger oder gar nicht fluoresziert.⁹⁵ Dadurch wird die Konzentration der Fluorophore verringert, was wiederum die Quantenausbeute verringert.⁹⁵

Motivation

Aufgrund ihrer porösen Struktur eignen sich Metall-Organische Netzwerke besonders gut für eine Einlagerung von Molekülen.^{58,61,78} Das MOF kann dabei eine Vielzahl von Funktionen erfüllen, beispielsweise den Schutz des Gastmoleküls vor thermischen oder chemischen Veränderungen, Verstärkung oder Hemmung der katalytischen Eigenschaften oder Veränderung der photochemischen Eigenschaften.⁷⁴⁻⁷⁶ Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse resultieren aus dieser besonderen Eigenschaft der MOFs. Das allgemeine Ziel dieser Arbeit ist die Einlagerung eines Gastmoleküls in ein Metall-Organisches Netzwerk zur Erhöhung der Stabilität und Veränderung der katalytischen beziehungsweise photochemischen Eigenschaften des Gasts.

Konkret soll im ersten Teil ein Enzym, Laccase aus *Corynebacterium glutamicum*, in ZIF-8 eingelagert werden. Die verwendete Laccase besitzt eine hohe katalytische Aktivität gegenüber vielen Substraten, ist jedoch thermisch und chemisch sehr instabil. So verliert die Laccase ihre katalytischen Eigenschaften in vielen organischen Lösemitteln bereits nach wenigen Minuten, sowie bei erhöhter Temperatur nach einigen Stunden. Durch die Einlagerung in ZIF-8 soll die Stabilität erhöht werden. ZIF-8 eignet sich dafür, da die Porenfenster mit einem Durchmesser von ca. 3 Å sehr klein sind und einerseits einen guten sterischen Schutz bieten, andererseits die ungewollte Freisetzung des Enzyms verhindern können. Des Weiteren kann durch die kleinen Porenfenster die Substratselektivität erhöht werden. Kleine Substratmoleküle, wie zum Beispiel 2,6-Dimethoxyphenol, können durch die Poren des MOFs zum eingelagerten Enzym gelangen, während größere Moleküle wie 2,2'-Azino-di(3-ethylbenzthiazolin-6-sulfonsäure) (ABTS) nicht in das MOF eindringen können und daher nicht umgesetzt werden können.

Der zweite Teil dieser Arbeit untersucht die Einlagerung einiger lumineszenter Metallkomplexe in MOFs. Auch hier ist die Porenstruktur der MOFs entscheidend, da sie die Komplexe gegen quenchenden Sauerstoff abschirmen sollen und damit die Phosphoreszenzlebensdauer an Luft erhöhen können. Außerdem könnte durch Wechselwirkungen des MOFs mit den Gastmolekülen eine Stabilisierung der Komplexe erfolgen, wodurch die Phosphoreszenzlebensdauer bei Raumtemperatur signifikant erhöht werden kann. Konkret sollen zwei Platin(II)-Komplexe in die zinkbasierten MOFs ZIF-8 und MOF-5 eingelagert werden, da die Porengröße der MOFs mit 11 beziehungsweise 13 Å ungefähr der Komplexgröße (8 x 12 Å) entspricht. Dadurch können die Komplexe sowohl postsynthetisch als auch *in situ* eingelagert werden.

Kumulativer Teil

Die folgenden Kapitel 3.1 und 3.2 zeigen in internationalen Journalen publizierte oder dafür vorbereitete Ergebnisse. Die Publikationen stehen mit ihren Aufzählungen von Tabellen und Abbildungen für sich. Die Nummerierungen folgen der Nummerierung der jeweiligen Publikation und nicht der Nummerierung des Haupttextes und führen ein eigenes Literaturverzeichnis.

Die Kapitel beginnen mit dem Profil der Arbeit, welches die Namen der Autoren, den Namen des Journals, Veröffentlichungsjahr, Ausgabe und Seitenzahl sowie eine Kurzzusammenfassung der Ergebnisse beinhaltet. Es folgt eine Auflistung der Anteile an der jeweiligen Publikation.

Die Publikationen werden in chronologischer Reihenfolge beschrieben.

3.1. Laccase Encapsulation in ZIF-8 Metal-Organic Framework Shows Stability Enhancement and Substrate Selectivity

T.-O. Knedel, E. Ricklefs, C. Schlüsener, V. B. Urlacher, C. Janiak
ChemistryOpen, **2019**, 8, 1337-1344. DOI: 10.1002/open.201900146

Kurzzusammenfassung:

Die Laccase CgL1, exprimiert aus *corynebacterium glutamicum*, wurde in das Metall-Organische Netzwerk ZIF-8 *in situ* eingelagert. Dabei wurde die Synthesebedingungen enzymfreundlich (Raumtemperatur und in Wasser) gewählt. Die berichtete Synthese ist zu diesem Zeitpunkt die schnellste je publizierte Synthese zur *in situ* Einlagerung einer Laccase. Das erhaltene MOF-Enzym-Komposit, Laccase@ZIF-8, zeigte erhöhte Stabilität gegenüber organischen Lösemitteln sowie teilweise stark erhöhte Temperaturstabilität bis zu 70 °C. Demnach wurde ein heterogener Katalysator synthetisiert, der in Hochtemperatursynthesen in organischen Lösemitteln eingesetzt werden kann. Des Weiteren wurde das Komposit auf Substratselektivität getestet, wobei eine größenabhängige Selektivität festgestellt wurde. Kleine Substrate, wie 2,6-Dimethoxyphenol und Syringaldazin werden vom Komposit akzeptiert, wohingegen große Substrate wie ABTS nicht in die Poren des MOFs diffundieren können und damit nicht akzeptiert werden. Da das Komposit mit ABTS keinerlei Aktivität zeigte, konnte auf diesem Weg auch festgestellt werden, dass die Laccase im Inneren des MOFs und nicht

auf der Oberfläche immobilisiert ist. Zur genaueren Charakterisierung des Komposits wurden AAS-Messungen durchgeführt, wodurch ein Enzymanteil von 2.1 Gew% bestimmt werden konnte.

Anteile an der Publikation:

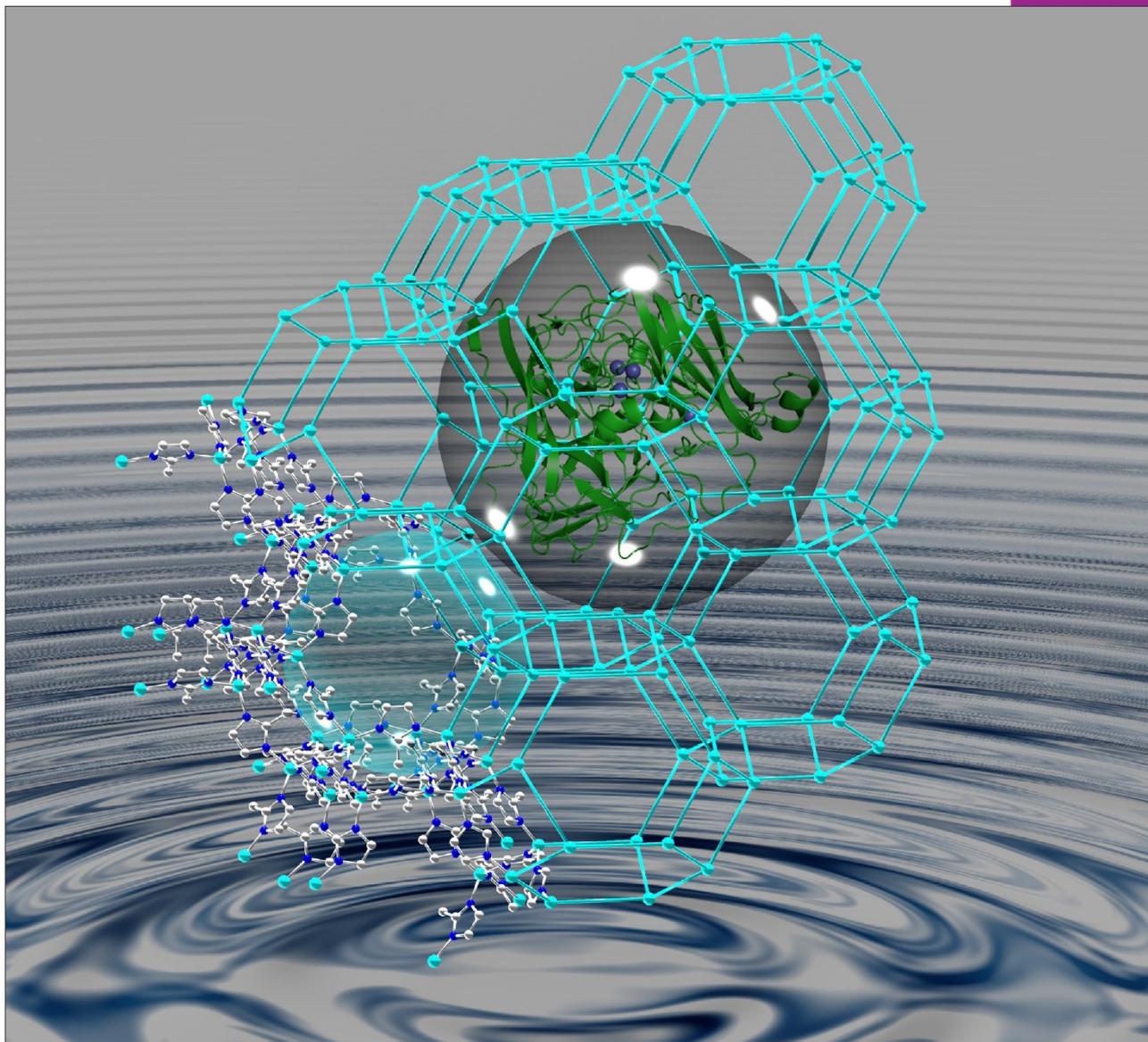
- Synthese des ZIF-8-Komposits und des reinen MOFs; Charakterisierung aller Komposite über AAS, N₂-Gassorption und PXRD, Charakterisierung des Enzyms mittels AAS sowie Auswertung und Darstellung der Ergebnisse
- Entwicklung einer geeigneten UV/Vis-Messmethode für Suspensionen, teilweise in Zusammenarbeit mit Frau Dr. *Esther Ricklefs*, Durchführung der UV/Vis-Messungen für Aktivität, Leaching, Temperatur- und Lösemittelstabilität sowie Selektivität und Auswertung und Darstellung der Ergebnisse
- Zusammenfassen und Verschriftlichung der experimentellen Ergebnisse in Form einer wissenschaftlichen Publikation. Eigenständige Literaturrecherche. Überarbeitung des Manuskripts vor dem Einreichen und Bearbeitung der Durchsicht der Gutachter (Revision). Anfertigung des Revisionssscheins
- Anfertigung des Graphical Abstracts und des Journal Covers in Zusammenarbeit mit Herrn Prof. Dr. *Christoph Janiak*
- Kommunikation und Abstimmung des Manuskripts mit den Kooperationspartnern aus dem Arbeitskreis Frau Prof. Dr. *Vlada B. Urlacher*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf
- Entwicklung der Expressionsmethode des Enzyms CgL1 und Bereitstellung des Enzyms durch Frau Dr. *Esther Ricklefs*
- REM-Aufnahmen durch Herrn *Carsten Schlüsener*
- Korrektur des Manuskripts durch Frau Prof. Dr. *Vlada B. Urlacher* und Herrn Prof. Dr. *Christoph Janiak*
- Einreichen des Manuskripts durch Herrn Prof. Dr. *Christoph Janiak*
- Korrektur der Endversion der Veröffentlichung durch alle Co-Autoren



Chemistry **OPEN**

11/2019

Open Access



Cover Feature:

T.-O. Knedel et al.

Laccase Encapsulation in ZIF-8 Metal-Organic Framework Shows Stability Enhancement and Substrate Selectivity

Wiley Open Access

WILEY-VCH

A Journal of



Laccase Encapsulation in ZIF-8 Metal-Organic Framework Shows Stability Enhancement and Substrate Selectivity

Tim-Oliver Knedel,^[a] Esther Ricklefs,^[b] Carsten Schlüsener,^[a] Vlada B. Urlacher,^[b] and Christoph Janiak*^[a]

Cg1 laccase from *Corynebacterium glutamicum* was encapsulated into the metal-organic framework (MOF) ZIF-8 which was synthesized in a rapid enzyme friendly aqueous synthesis, the fastest in situ encapsulation of laccases reported to date. The obtained enzyme/MOF, i.e. laccase@ZIF-8 composite showed enhanced thermal (up to 70 °C) and chemical (N,N-dimethylformamide) stability, resulting in a stable heterogeneous catalyst, suitable for high temperature reactions in organic

solvents. Furthermore, the defined structure of ZIF-8 produced a size selective substrate specificity, so that substrates larger than the pore size were not accepted. Thereby, 2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulphonic acid) (ABTS) was used to verify that the enzyme is immobilized inside the MOF versus the outside surface. The enzyme@MOF composite was analyzed by atomic absorption spectroscopy (ASS) to precisely determine the enzyme loading to 2.1 wt%.

1. Introduction

Enzyme catalysis has been exploited in industrial processes, such as the synthesis of flavors, pharmaceutical ingredients and fine chemicals.^[1] Compared to chemical catalysts, enzymes are regio-, stereo- and chemo-selective.^[2,3] Moreover, they catalyze numerous reactions with high turnover rates.^[4,5] However, biocatalytic processes often suffer from the poor robustness of enzymes.^[6] One option to enhance enzyme stability is their encapsulation in porous materials.^[7] Recently, metal-organic frameworks (MOFs) have been suggested as alternative carriers for enzyme immobilization.^[8,9] Due to the wide spectrum of organic linkers with varying size and structure the properties and architecture of MOFs can easily be controlled and thereby provide perfect carrier materials for various enzymes.^[10] The encapsulation should result in enzyme@MOF composites with size dependent substrate specificity, improved thermal and process stability and prolonged retention of catalytic ability.^[11–15] Additionally, enzyme@MOF materials can easily be retrieved by centrifugation or filtration and are thereby usable as heterogeneous catalysts, preventing protein contamination of the samples.^[16]

Enzymes, although providing highly regio-, stereo- and chemo-selective catalytic reactions, can still accept a wide spectrum of possible substrates.^[17,18] Therefore enhancing the substrate specificity is a desirable property.^[19,20] By providing an ordered network of defined pore and canal sizes, MOFs may present an excellent carrier for size selection of substrates.

Enhanced stability is one of the major properties achieved by encapsulation. Biocatalytic processes often involve organic solvents as reactant or product and require temperatures higher than room temperature. Thus, solvent and thermal stability is one of the most important properties for enzymes.^[21,22] Beside the thermal and chemical stability, a biocatalyst must be well separable without great effort. Moreover, one of the disadvantages of many immobilized enzymes is their leaching during reaction in solution.^[23] Falcaro et al. have shown that thermal stability of urease could be enhanced by encapsulation in ZIF-8. They were able to encapsulate 15% of the deployed free enzyme, resulting in a composite that retained nearly 40% remaining enzymatic activity after 30 min incubation at 80 °C. By comparison, the free enzyme could barely keep any activity under these conditions.^[7] In addition, the encapsulation of horseradish peroxidase (HRP) in ZIF-8 resulted in a significant higher stability of the enzyme against boiling solvents. In both, boiling water and boiling DMF, nearly 90% of the substrate was converted, whereas the unprotected enzyme completely lost its activity.^[24] Encapsulation in MOFs can also be used for the co-immobilization of several enzymes. Wu et al. could create multiple enzyme-embedded MOFs by encapsulating glucose oxidase and horseradish peroxidase in ZIF-8, which resulted in a composite with enhanced thermal stability.^[25] This composite retained more than 80% of its activity after 7 days, whereas free enzymes only kept around 50% of their activity. Lyu et al. showed, that enzyme encapsulation in MOFs can not only enhance thermal stability, but also enzyme activity. They embedded cytochrome c in ZIF-8, resulting in a composite with a 10-fold higher activity compared to the free enzyme.^[26]

[a] T.-O. Knedel, C. Schlüsener, Prof. Dr. C. Janiak
Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie,
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf
40204 Düsseldorf
E-mail: janiak@uni-duesseldorf.de

[b] Dr. E. Ricklefs, Prof. Dr. V. B. Urlacher
Institut für Biochemie
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf
40204 Düsseldorf

Supporting information for this article is available on the WWW under <https://doi.org/10.1002/open.201900146>

© 2019 The Authors. Published by Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial NoDerivs License, which permits use and distribution in any medium, provided the original work is properly cited, the use is non-commercial and no modifications or adaptations are made.

Laccases (EC 1.10.3.2) belong to the group of multicopper oxidases.^[27] They contain four copper ions, which are responsible for the catalytic activity.^[28,29] Laccases are widespread in nature and found in plants, fungi, insects, yeast and bacteria.^[30–32] Laccases catalyze oxidation of a broad range of substrates, including mono-, di- and polyphenols, aromatic and aliphatic amines, benzenethiols as well as organic and inorganic metal compounds coupled to the four electron reduction of molecular oxygen to water.^[17]

Due to their broad substrate scope and ability to produce water as the only coproduct laccases are considered potential biocatalysts for industrial processes in the food and textile industry, synthetic chemistry and bioremediation.^[33] Their application is, however, inhibited by chelating agents like azides, high halide anion and metal cation concentrations as well as some organic solvents.^[34,35] Significant efforts have been undertaken to stabilize laccases and protect them from inhibiting agents by immobilization via adsorption, covalent binding and encapsulation.^[36,37] Recently, nanocrystalline MOFs were used for the immobilization of laccases. Thereby, in the most successful cases post-synthesis immobilization (PSI) was applied.^[38,39,40,41] An exception to PSI was the work by Patil et al. and Naseri et al., presenting a novel method for the *in situ* encapsulation of laccases in ZIF-8.^[42,43]

Here we demonstrate the *in situ* encapsulation of the Cg1 laccase from *Corynebacterium glutamicum* in ZIF-8. Different to the previously used MOFs for post-synthetic immobilization, the pores and windows (aperture diameter 3.4 Å) of ZIF-8 are too small for laccases, making it impossible to immobilize the enzyme by PSI.^[44] Nevertheless ZIF-8 is very well suited for immobilizing enzymes, because it can be synthesized under enzyme-friendly conditions with water as a solvent, at room temperature and during a short reaction time.^[45] Different to the work of Patil et al. and Naseri et al., the reaction time was cut from 20 min and 12 h, respectively, to only 5 min in our work.^[42,43] Therefore, we provide the fastest *in situ* encapsulation of laccase in ZIF-8 to this day, resulting in a composite with enhanced solvent and temperature stability and novel size selective specificity against large substrates.

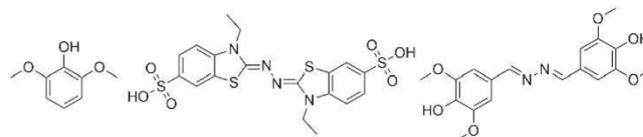
2. Results and Discussion

For laccase@ZIF-8 preparation, a portion of 250 µL laccase solution (15 mg/mL) in potassium phosphate buffer, pH 7.5, was added to a solution of 2-methylimidazole in purified water. Then zinc nitrate hexahydrate in water were added to the mixture, which was stirred for 5 min at 500 rpm. The resulting suspension was centrifuged for 10 minutes at 10000 rpm and the solid residue was washed two times with 10 mL of purified water. The resulting solid composite was dried overnight at 40 °C and gave a reproducible yield of 100 ± 10 mg of enzyme@MOF composite.

Laccases contain copper ions, whose quantification by atomic absorption spectroscopy (AAS) was used as a first proof for the successful *in situ* laccase encapsulation in ZIF-8. As shown in Table S1, the AAS measurements of free purified

laccase gave a copper content of 1.9 ± 0.1 wt%. The measurements of laccase@ZIF-8 yielded 0.040 ± 0.002 wt% Cu (corrected for the copper blind value of ZIF-8). This implies a laccase content of 2.1 wt% in the laccase@ZIF-8 composite or that 55% of the offered laccase was encapsulated in the MOF. Cross check of the solvent solutions which were retrieved after the encapsulation procedure gave a copper content of 30 ± 3 µg, meaning that 43% of the used laccase were not encapsulated (Table S1).

The activity of the free and encapsulated laccase was evaluated using 2,6-dimethoxyphenol (2,6-DMP) as substrate (Scheme 1 and S1). Remarkably, on average, laccase@ZIF-8



Scheme 1. Structure of the three used substrates 2,6-dimethoxyphenol (2,6-DMP) (left), 2,2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulphonic acid) (ABTS) (middle) and syringaldazine (SGZ) (right).

showed an activity of 4 ± 1 mU, which corresponds to about 7% of the activity of a 15 mg/mL laccase solution (61 ± 5 mU). Considering the laccase immobilization efficiency of 55% which was determined by atomic absorption spectroscopy, only 13% of the encapsulated laccase was active towards 2,6-DMP. This means that either most of the laccase was deactivated during the *in situ* encapsulation, or the substrate 2,6-DMP cannot access the encapsulated laccase inside the MOF particles. Experiments with 2,2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulphonic acid) (ABTS) (Scheme 1), a substrate much larger than 2,6-DMP, showed no activity at all. Since ABTS with its dimensions of 9 by 18 Å is clearly too bulky to enter the pore windows of 3.4 Å diameter of ZIF-8 (even assuming some flexibility and pore widening^[46]), this is a good indication that the enzyme is encapsulated inside the MOF and not only immobilized on the surface.

The powder X-ray diffractogram (PXRD) of laccase@ZIF-8 matches the experimental and simulated diffractogram of ZIF-8 (Figure 1). The encapsulation of the enzyme has little effect on the crystallinity of ZIF-8 but the PXRD by itself is no verification of enzyme encapsulation.

The scanning electron microscopy (SEM) image of laccase@ZIF-8 (Figure 2, top) shows spherical ZIF-8 particles of approximately 115 nm ± 20 nm (see histogram Figure 3). The neat ZIF-8 particles (Figure 2, bottom) are slightly smaller, with 105 ± 16 nm (see histogram Figure 3) but the sizes are still within the same range, when considering the one-sigma standard deviation values of ± 20 and ± 16 nm. Due to the fast preparation method no well-shaped ZIF-8 crystals were obtained. As already concluded from PXRD, the encapsulation of the enzyme seems to have no effect on the shape of the MOF particles and due to its small size, laccase cannot be recognized by SEM at this resolution. Also, the copper concentration in the particles is too

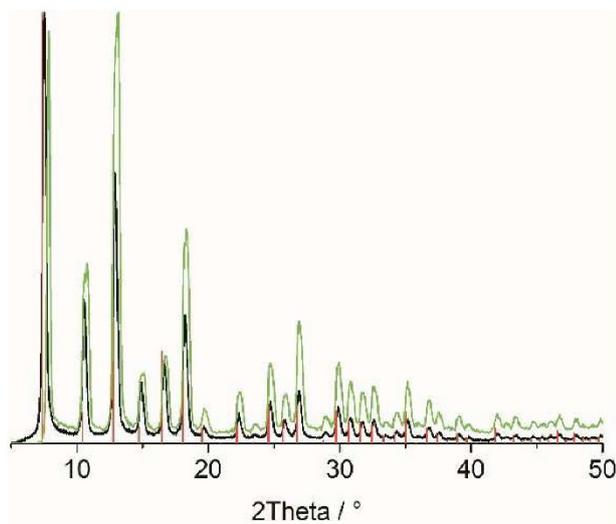


Figure 1. Powder X-ray diffractograms (PXRD) of laccase@ZIF-8 (green), pure ZIF-8 (black) and simulated ZIF-8 (red).

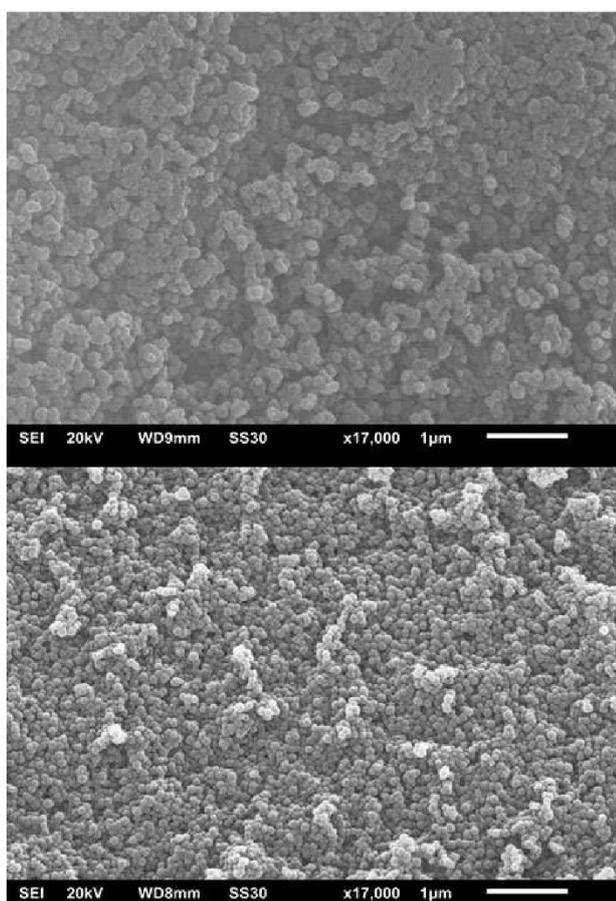


Figure 2. Scanning electron microscopy (SEM) images of laccase@ZIF-8 (top) and neat ZIF-8 (bottom).

low to be detected by energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX).

For porosity determination N_2 - and Ar-sorption measurements were performed at 77 K and 87 K respectively (Figure 4

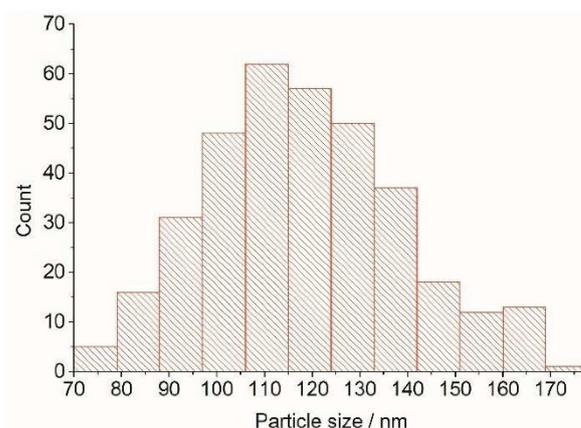
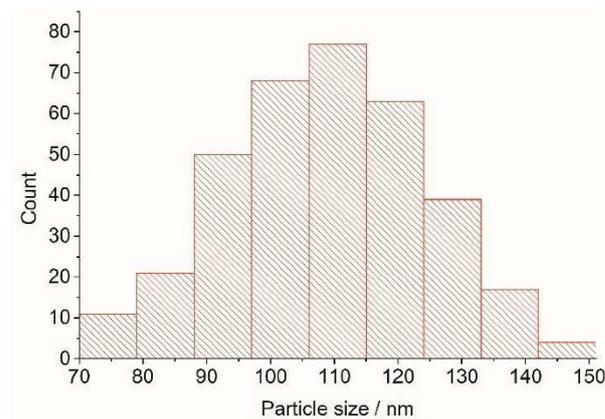


Figure 3. Particle size distribution of 115 ± 20 nm for laccase@ZIF-8 (top) and of 105 ± 16 nm for ZIF-8 (bottom) particles based on evaluation of the SEM images.

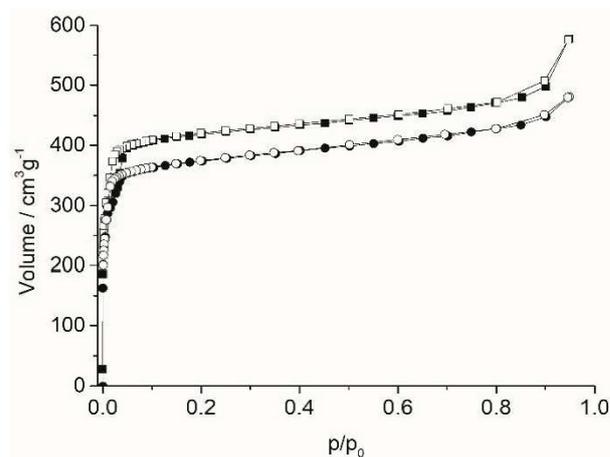


Figure 4. N_2 -sorption isotherms of laccase@ZIF-8 (circles) and of neat ZIF-8 (squares). Filled symbols: adsorption, open symbols: desorption.

and Figure S1). The N_2 -sorption isotherms show an approximate Type I shape which is typical for microporous materials and yield a BET-surface-area of $1536 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and a total pore volume of $0.817 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ for neat ZIF-8, in good agreement with the literature surface-areas of 1000 to $1600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and pore

volumes of 0.3 to 1.3 cm³g⁻¹.^[44,47,48,49,50,51] For laccase@ZIF-8 a BET-surface area of 1387 m²g⁻¹ and a total pore volume of 0.687 cm³g⁻¹ was obtained, meaning that the encapsulation of laccase in ZIF-8 results in a slightly lower surface-area and pore volume when compared to the synthesis without laccase under otherwise unchanged conditions. Compared to other works, a reduction of the surface area when encapsulating a substrate into ZIF-8 is a result to be expected.^[52,53] The reduction of the total pore volume is also expected due to the enzyme likely blocking some of the pores. The micropore volume was calculated from the V-t-plot according to DeBoer to 0.568 cm³g⁻¹ with a micropore surface area of 1355 m²g⁻¹ for ZIF-8 and to 0.490 cm³g⁻¹ with a micropore surface area of 1186 m²g⁻¹ for laccase@ZIF-8. The lower total pore volume and micropore volume for laccase@ZIF-8 compared to pure ZIF-8 both indicate, that the enzyme is encapsulated in the pores of ZIF-8.

Substrate specificity of laccase@ZIF-8 was tested using 2,6-DMP, syringaldazine (SGZ, Scheme 1) and ABTS as substrate with free laccase and the composite (Table 1).

Substrate	Activity laccase [mU]	Activity laccase@ZIF-8 [mU]	Relative activity [%] ^a
2,6-DMP	32 ± 2	2 ± 0.1	5 ± 0.1
SGZ	30 ± 1	3 ± 0.4	11 ± 1
ABTS	116 ± 2	0 ± 0.1	0 ± 0.1

^a Relative activity: (Activity laccase@ZIF-8):(Activity laccase) × 100%.

The free laccase was able to convert all substrates. The relative activity of 5% of laccase@ZIF-8 against 2,6-DMP is comparable with the results mentioned before. Although SGZ is considerably larger than 2,6-DMP (approximately 4 × 14 and 4 × 5 Å respectively), laccase@ZIF-8 can convert SGZ, resulting in a relative activity of 10%. Against ABTS the composite shows no activity at all. Considering the pore window size of ZIF-8 (3.4 Å diameter), SGZ marks the limiting size above which a substrate is not able to enter the pores and being converted by the encapsulated laccase.

To evaluate a possible leaching, laccase@ZIF-8 was incubated for a set time in the reaction mixture and then separated by centrifugation. The remaining 2 mL reaction solution was continued to be measured with the activity assay. The average activity of laccase@ZIF-8 samples before separation was 3.3 ± 0.4 mU. After separation, the activity in the filtrate increased to 5.9 ± 0.7 mU. Additionally, AAS measurements of the filtrate showed that about 20% of the laccase from laccase@ZIF-8 had leached into the reaction mixture (Table S2). This indicates that the encapsulated laccase features a significantly lower activity due to diffusion-controlled access, but the activity of the free laccase is recovered upon leaching.

We determined the stability of laccase@ZIF-8 in the two solvents ethanol and N,N-dimethylformamide (DMF) in compar-

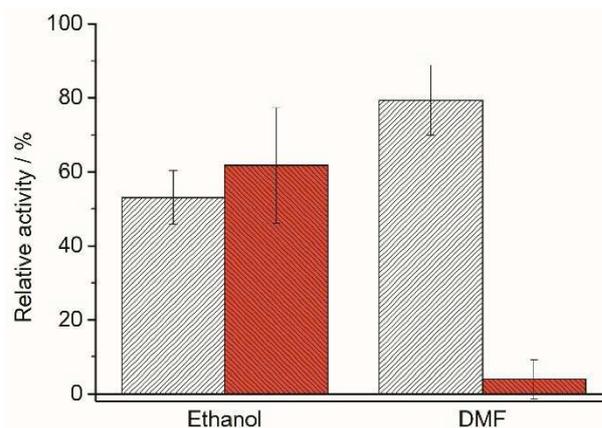


Figure 5. Residual activity towards 2,6-DMP in KPI-buffer of immobilized (white) and free laccase (red) after incubation for 1 h in DMF and ethanol followed by separation (for laccase@ZIF-8) and activity testing. Relative activity: The activity of immobilized and free laccase, respectively, in KPI-buffer before incubation was set to 100%. Hence relative activity = (Activity in solvent):(Activity in KPI-buffer) × 100%. The absolute activities are given in Table S4 in the Supp. Info.

ison to the stability of free laccase which was assessed under the same conditions (Figure 5).

After incubation in ethanol or DMF and separation by centrifugation laccase@ZIF-8 retained between 50% (in ethanol) and 80% (in DMF) of its initial activity towards 2,6-DMP. A possible explanation for the different relative activities could be the size of the solvents. DMF is a larger molecule compared to ethanol. Therefore, ethanol molecules can enter the pores of ZIF-8 and reach the encapsulated enzyme, resulting in damaging the laccase. Stabilities of the free and encapsulated laccases in ethanol are comparable, which supports this explanation. Compared to the free enzyme, laccase@ZIF-8 shows much higher stability in DMF. Free laccase lost almost all its activity towards 2,6-DMP, whereas the composite retained about 80% of the initial activity.

For temperature stability determination the enzyme activity was measured after incubation of laccase@ZIF-8 (Figure 6, top) and free laccase (Figure 6, bottom) at different temperatures for up to 6 hours. The results demonstrate that after one hour of incubation, the laccase loses nearly no activity at room temperature. The laccase@ZIF-8 samples at 40 and 60 °C show a loss of activity of 40 and 20% respectively. The 70 °C sample shows also no loss of activity, but with a very high uncertainty, indicating that the sample probably lost at least a bit of activity compared to the 25 °C reference. After 4 h and 6 h incubation nearly all samples lost around 40% activity. But compared to the free laccase this is a massive stability enhancement especially for higher temperatures of 60 and 70 °C (Figure 2) Free laccase shows no activity at all after only 3 h at 70 °C and only about 10% activity at 60 °C. The increase in activity for laccase@ZIF-8 after incubation for 6 h is explained by the disaggregation of the ZIF-8 aggregates which sets the smaller primary particles free. During the incubation of laccase@ZIF-8 for 6 h the larger MOF particle aggregates, consisting of multiple primary 115 nm crystallites (Figure 2), may disaggre-

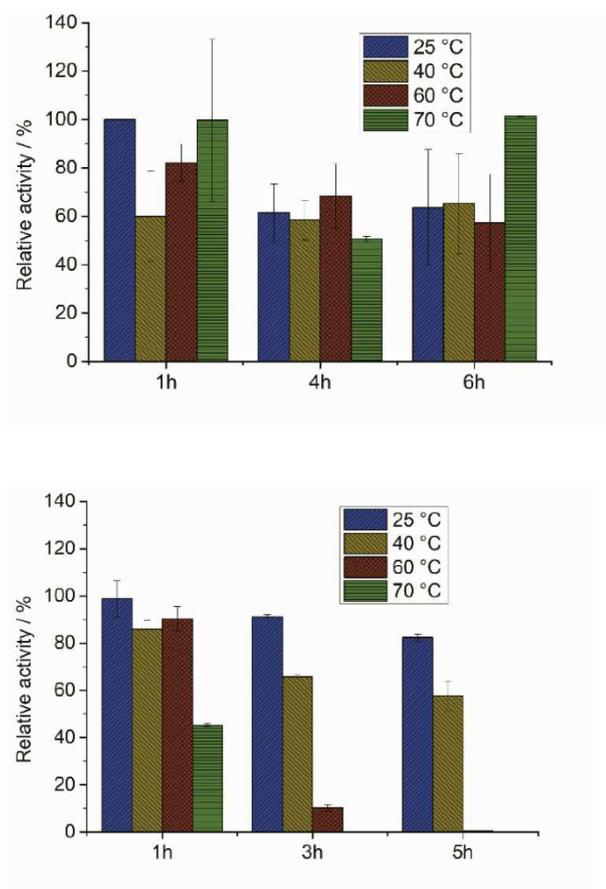


Figure 6. Residual activity towards 2,6-DMP in KPI-buffer of immobilized laccase (top) after incubation for 1 h, 4 h and 6 h and free laccase (bottom) for 1 h, 3 h and 5 h at 25 °C, 40 °C, 60 °C and 70 °C in potassium phosphate buffer. Relative activity: The activity after 1 h incubation at 25 °C was set to 100% as reference; hence relative activity = (Activity at given temperature, T and incubation time, t):(Activity at T = 25 °C, t = 1 h). The absolute activities are given in Table S5 in the Supp. Info. Results for free laccase were adapted from ref. 17. See the note in the Experimental Section on the large error bars in Figure 6 top.

gate to the primary crystallites, resulting in a higher accessible surface area. This would mean that some laccase molecules, that were inaccessible in the beginning, could now be reached by the substrate molecules, yielding a higher activity.

To ensure that the enhanced activity is not a result of concomitant decomposition of the MOF itself, SEM images and PXRD measurements were compared for the sample which was left for 1 h at 25 °C and which had been incubated for 6 h at 70 °C (Figure 7 and Figure 8).

The size and shape of the primary particles remained unchanged, indicating that no decomposition, but some disaggregation had occurred. PXRD measurements of laccase@ZIF-8 without treatment and after 6 h at 70 °C also indicate that the ZIF-8 remained unchanged (Figure 8). For comparison SEM images were taken also of neat ZIF-8 under the same conditions where again some disaggregation became apparent (see Figure S27).

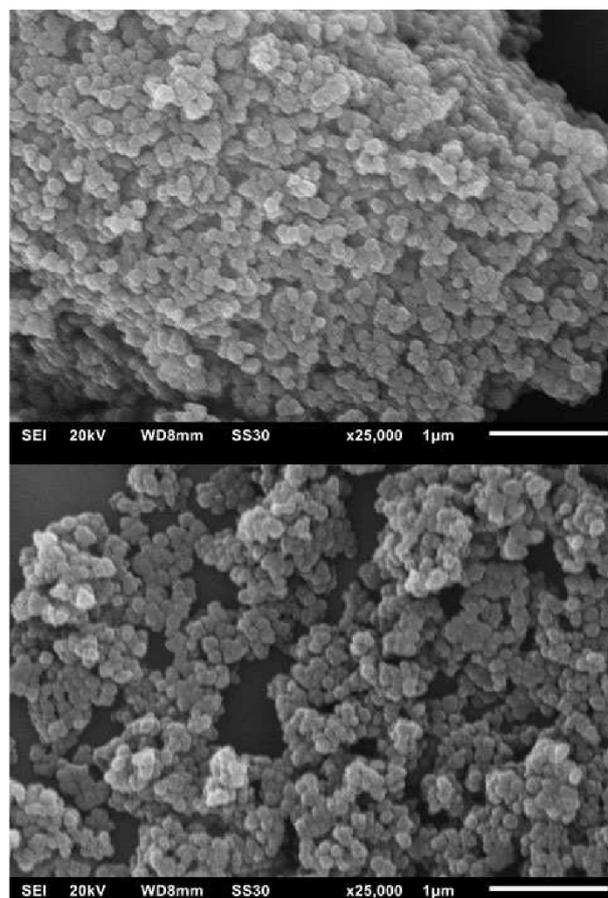


Figure 7. Scanning electron microscopy (SEM) images of laccase@ZIF-8 after 1 h in water 25 °C (top) and after 6 h in water at 70 °C (bottom).

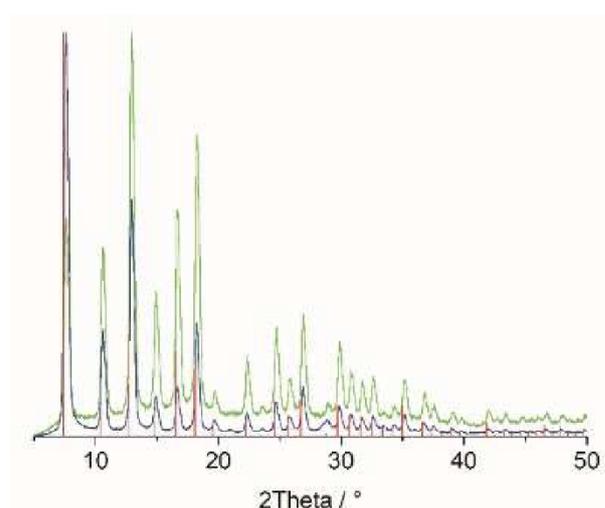


Figure 8. Powder X-ray diffractograms (PXRDs) of laccase@ZIF-8 (green), laccase@ZIF-8 after 6 h at 70 °C (blue) and simulated ZIF-8 (red).

3. Conclusions

In conclusion, this work describes an easy and fast way to immobilize laccase. With the modified synthesis of ZIF-8 an

enzyme-friendly reaction environment was created where nearly 60% of the used enzyme could be encapsulated within only 5 min of reaction time. The received product showed better stability against solvents and temperature than the free enzyme, meaning that the ZIF-8-shell works as a protection against environmental influences. Additionally, the laccase@ZIF-8 is insoluble in organic solvents resulting in a potential application of the product as heterogenous catalyst. Due to the defined pore size of ZIF-8 the composite shows size selective substrate specificity, only accepting substrates smaller than the pore diameter of ZIF-8.

Experimental Section

All reagents were used as purchased. 2-Methylimidazole was obtained from Acros, zinc nitrate hexahydrate and dipotassium hydrogen phosphate from Carl-Roth, 2,6-dimethoxyphenol (2,6-DMP) from Sigma-Aldrich, syringaldazine from SAFC Pharma, ABTS from Sigma-Aldrich, potassium dihydrogen phosphate from Fisher Scientific. Purified water was derived from a Synergy® water preparation system with SynergyPak® processing cartridge from Merck Millipore, with a conductivity of 0.05 $\mu\text{S}/\text{cm}$ at 25 °C, and from a GenPure ultrapure water system with UV-photooxidation and ultrafiltration module from TKA, with a conductivity of 0.05 $\mu\text{S}/\text{cm}$ at 25 °C.

Enzymes for cloning were obtained from Thermo Fisher Scientific. *E. coli* strain DH5 α (F- supE44 $\Delta\text{lacU169}$ ($\phi\text{80lacZ}\Delta\text{M15}$) hsdR17 recA1 endA1 gyrA96 thi-1relA1) was purchased from Clontech (Saint-Germain-en-Laye, France), *E. coli* strain BL21 (DE3) (F- ompT hsdSB (rB- mB-) gal dcm (DE3)) and the pET-16b vector from Novagen (Madison, USA).

Atomic absorption spectroscopy (AAS) was carried out on an AAnalyst 100 from Perkin-Elmer with a one element copper hollow cathode in an acetylene/air-flame. Powder X-Ray diffraction (PXRD) patterns were obtained on a Bruker D2 phaser (300 W, 30 kV, 10 mA) using Cu-K α radiation ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) at ambient temperature with a scanning rate of 0.0125 °/s. The diffractograms were collected with a flat, low-background sample holder, on which the beam spot is strongly broadened at low angle so that only a fraction of the reflected radiation reaches the detector, so that intensities measured at $2\theta < 7$ have low intensity. SEM images were obtained on a Joel JSM 6510 electron microscope with a LaB $_6$ -cathode at 5–20 keV. Samples for SEM images were prepared on a 120 μm carbon-coated copper grid, by dripping a composite/water suspension onto the grid and removing the solvent from below by placing the grid on a soft tissue. Nitrogen physisorption isotherms were measured on a Nova 4200e S/N from Quantachrome at 77 K. Before the gas sorption experiment, the sample was placed into a pre-weighted glass tube capped with a septum. The tube was connected to the degassing port of the sorption analyzer, degassed under dynamic vacuum of $1 \cdot 10^{-2}$ mbar at 130 °C for 3 h, weighed again and then transferred to the analysis port of the sorption analyzer. The Brunauer-Emmett-Teller, BET surface areas were calculated from the nitrogen adsorption isotherms in the p/p_0 range from 0.017 to 0.07. Total pore volumes were calculated from the nitrogen sorption isotherm at $p/p_0 = 0.95$. DFT calculations for the pore size distribution curves were done with the native 'NovaWin 11.03' software using the 'N $_2$ at 77 K on carbon, slit pore, NLDFT equilibrium' model. UV/Vis absorption curves were obtained from a GE Healthcare Ultrospec 7000 with 8-fold sample changer (activity of laccase and laccase@ZIF-8) and from a Tecan infinite M200pro with 96 and 384-well-microtiterplate reader for absorption- and

fluorescence spectrometrics including an injection system. The measurements were carried out at a wavelength of 468 nm for 20 min to detect the absorption of the reaction product of 2,6-DMP. Measurements at the Ultrospec device were done with 2 s intervals and a bandwidth of 2 nm. Measurements at the Tecan device were done with a bandwidth of 9 nm and a settle time of 150 ms. Each well was read multiple times in a 3 \times 3 pattern with 25 flashes each.

To enable protein purification by immobilized metal ion affinity chromatography (IMAC) the already described protein Cg11 was attached to an N-terminal histidine-tag. The previously cloned plasmid pET-16b_cgl1 gene was used as template DNA.^[17] The gene Cg11 was amplified by polymerase chain reaction (PCR) with the primer 5'-GGAATTCcatatgGGTCCCTCCCTTCGC-3' and 5'-CGgatccTCCTTACTCGTAGCGAAGCGAG-3'. Recognition sites for *Nde*I and *Bam*HI are underlined. The plasmid containing 10X histidine sequence was used for adding the N-terminal His-tag. The PCR was performed with *Pfu* DNA polymerase under the following conditions: 98 °C for 30 sec, 25 cycles of (98 °C for 10 sec, 66 °C for 20 sec, 72 °C for 45 sec), 72 °C for 5 min. The PCR product was purified, digested with *Nde*I and *Bam*HI and ligated into corresponding sites of the linearized pET-16b vector, resulting in pET-16b_His10-cgl1. The correct insertion was verified by automated DNA sequencing (GATC Biotech, Cologne, Germany).

Expression of Cg11 laccase was performed as previously described.^[17] For purification, the supernatant after cell disruption and centrifugation was incubated at 50 °C for 10 min and denatured proteins were removed by centrifugation (48,000 \times g, 30 min, 4 °C). Immobilized metal affinity chromatography (IMAC) was performed on the ÄKTA purifier 100 (GE Healthcare Life Science, Freiburg, Germany) and monitored at 290 nm and 600 nm. The protein sample was applied on a 2 \times 5 ml HisTrap FF Crude column (GE Healthcare Life Science), pre-equilibrated with 50 mM potassium phosphate buffer + 500 mM NaCl, pH 7.5. Proteins were eluted from the column stepwise. Proteins bound with low affinity were washed out by two washing steps (10 mM imidazole and 40 mM imidazole). The target protein was eluted with 125 mM imidazole. Fractions containing laccase activity (measured with 2,2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulphonic acid as substrate (so called ABTS assay, see below)) were pooled and concentrated by ultrafiltration (membrane cut-off 10 kDa).

The protein solution was incubated with 2 mM CuSO $_4$ for 2 h and desalted by gel filtration using a PD MidiTrap G-25 column (GE Healthcare Life Science). Total protein concentrations were determined using the Bradford assay and bovine serum albumin as standard.

Following a modified procedure reported in reference [54] 2-methylimidazole (2.874 g, 35 mmol) and Zn(NO $_3$) $_2$ ·6H $_2$ O (149 mg, 0.5 mmol) were dissolved in 10 mL and 1 mL of purified water, respectively, and mixed together while stirring. After 5 minutes, the solvent was removed and the solid residue was washed two times with purified H $_2$ O. The product was dried overnight at 100 °C and resulted in a yield of 73 \pm 12 mg (52% based on zinc nitrate). For sorption measurements the composite was activated for 24 h at 120 °C in vacuum and analyzed as described in the analytical methods section. Analysis was done by PXRD (Figure 1), AAS (Table S1), N $_2$ -sorption (Figure 4), Ar-sorption (Figure S1) and SEM (Figure 2).

For laccase@ZIF-8 preparation, a portion of 0.25 mL of laccase (15 mg/mL) in 50 mM potassium phosphate buffer, pH 7.5, was added to a solution of 2.874 g (35 mmol) 2-methylimidazole in 10 mL of purified water. Then 149 mg (0.5 mmol) zinc nitrate hexahydrate in 1 mL of purified water were added to the mixture

and stirred for 5 minutes at 500 rpm. The resulting suspension was centrifuged for 10 minutes at 10000 rpm and the solid residue was washed two times with 10 mL of purified water. The resulting solid composite was dried overnight at 40 °C and gave a reproducible yield of 100 ± 10 mg. For sorption measurements the composite was activated for 24 h at 120 °C in vacuum and analyzed as described in the analytical methods section. Analysis was done by PXRD (Figure 1), AAS (Table S1), N₂-sorption (Figure 4), Ar-sorption (Figure S1) and SEM (Figure 2).

To determine the copper concentration in laccase@ZIF-8, 103 ± 6 mg of the composite was dissolved in 1 mL of concentrated (37%) hydrochloric acid and diluted with purified water to a total volume of 20 mL. For comparison and reference, a dissolved sample from neat ZIF-8 was prepared the same way as the composite. Also, 250 µL of a 15 mg/mL laccase solution was diluted in purified water to a total of 20 mL volume. The solutions were then analyzed with atomic absorption spectroscopy to determine the copper concentration and subsequently the mass% Cu relative to mass laccase, composite or ZIF-8 (Table S1).

Enzyme activity was determined in 2 mL volume in a 12-multiwell-plate reader (Tecan infinite M200 PRO) at room temperature if not stated otherwise. Reactions were performed in 50 mM potassium phosphate buffer, pH 7.5, with 5 mM 2,6-dimethoxyphenol (2,6-DMP) and 15 mg laccase@ZIF-8 or 2 µL of 15 mg/mL free laccase. The increase of absorbance resulting from 2,6-DMP oxidation was monitored at 468 nm ($\epsilon = 49,600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Measurements were done using a bandwidth of 9 nm at a settle time of 150 ms. Each well was read multiple times in a 3 × 3 pattern with 25 flashes each. One unit of activity (U) is defined as the amount of enzyme/composite that converts 1 µmol 2,6-DMP per minute.

For laccase stability determination, 15 mg of laccase@ZIF-8 were added to 50 mM potassium phosphate buffer, pH 7.5 (2000 µL), containing 5 mM 2,6-DMP. The increase of absorbance was monitored at 468 nm in a well on a 12-multiwell-plate.

To determine solvent stability of encapsulated laccase, 15 mg of laccase@ZIF-8 were suspended in 1 mL of a chosen solvent (DMF, ethanol) and incubated for 1 h at room temperature. The solvent was removed by centrifugation at 30000 rpm for 5 min. The activity of the residue was determined as described above.

For thermal stability, multiple samples of 15 mg of laccase@ZIF-8 were suspended in 1 mL of potassium phosphate buffer (50 mM, pH 7.5). The samples were incubated at different temperatures (room temperature, 40, 60, 70 °C) for 1 h, 4 h and 6 h. Afterwards the enzyme activity was determined as described above. The large error bars in Figure 6 are an artefact from the increase in absorption due to the movement of the TECAN-multiwell reader during the measurement. Due to a lack of better procedures, the measurements were done with a method not completely optimized for dispersions. The activity was measured with a dispersion, in which the particles were kept in motion during the measurement only by the movement of the multiwell plate in the Tecan reader (see Figure S2 and S3 in Supp. Info.). Yet, this movement caused larger MOF particles to move into the beam, causing a decrease of transmission, that is, an artefact-increase in absorption. These artefacts did only occur in the temperature stability tests, causing the very large error bars at some points. All measurements were done from at least two independent experiments with three replicates each.

To evaluate leaching of laccase from the laccase@ZIF-8 composite, the reaction with 2,6-DMP was carried out as described in the previous section. Activity measurements were stopped after 8 minutes, the solid was removed by centrifugation at 30000 rpm for

15 min. 2,6-DMP was again added to the remaining solution and absorbance change was followed at 468 nm.

For substrate specificity, multiple samples of laccase@ZIF-8 were prepared depending on the used substrate. For 2,6-DMP and syringaldazine, the composite was suspended in 1800 µL potassium phosphate buffer, pH 7.5, and 200 µL of 50 mM 2,6-DMP or syringaldazine were added. The increase of absorbance was monitored at 468 and 525 nm, respectively. For ABTS the composite was suspended in 1800 µL sodium acetate buffer, pH 5.0, and 200 µL of 50 mM ABTS. The increase of absorbance was monitored at 405 nm.

Additionally, atomic absorption spectroscopy was carried out with the reaction solution and the solid residue. Both samples were dissolved in 1 mL of concentrated HCl and diluted with purified water to a total volume of 20 mL.

Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

Keywords: laccase · metal-organic frameworks · ZIF-8 · enzyme encapsulation · enzyme stabilization · substrate specificity

- [1] H. Griengl, H. Schwab, M. Fechter, *Trends Biotechnol.* **2000**, *18*, 252–256.
- [2] L. Martínková, V. Křen, *Biocatal. Biotransform.* **2009**, *20*, 73–93.
- [3] J. F. Kennedy, H. Kumar, P. S. Panesar, S. S. Marwaha, R. Goyal, A. Parmar, S. Kaur, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2006**, *81*, 866–876.
- [4] U. T. Bornscheuer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3336–3337.
- [5] S. F. M. van Dongen, J. A. A. W. Elemans, A. E. Rowan, R. J. M. Nolte, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2014**, *53*, 11420–11428.
- [6] M. Hartmann, D. Jung, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 844–857.
- [7] K. Liang, C. J. Coghlan, S. G. Bell, C. Doonan, P. Falcaro, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 473–476.
- [8] Y. Chen, S. Han, X. Li, Z. Zhang, S. Ma, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 10006–10008.
- [9] X. Wu, M. Hou, J. Ge, *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5*, 5077–5085.
- [10] J. Mehta, N. Bhardwaj, S. K. Bhardwaj, K.-H. Kim, A. Deep, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *322*, 30–40.
- [11] S. Pang, Y. Wu, X. Zhang, B. Li, J. Ouyang, M. Ding, *Process Biochem.* **2016**, *51*, 229–239.
- [12] J. Huo, J. Aguilera-Sigalat, S. El-Hankari, D. Bradshaw, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 1938–1943.
- [13] Y. Chen, V. Lykourinou, T. Hoang, L.-J. Ming, S. Ma, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 9156–9158.
- [14] F.-K. Shieh, S.-C. Wang, C.-I. Yen, C.-C. Wu, S. Dutta, L.-Y. Chou, J. V. Morabito, P. Hu, M.-H. Hsu, K. C.-W. Wu, *JACS* **2015**, *137*, 4276–4279.
- [15] W. Chen, W. Yang, Y. Lu, W. Zhu, X. Chen, *Anal. Methods* **2017**, *9*, 3213–3220.
- [16] A. U. Czaja, N. Trukhan, U. Muller, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1284–1293.
- [17] E. Ricklefs, N. Winkler, K. Koschorreck, V. B. Urlacher, *J. Biotechnol.* **2014**, *191*, 46–53.
- [18] R. Reiss, J. Ihssen, L. Thöny-Meyer, *BMC Biotechnol.* **2011**, *11*, 9.
- [19] Z. Zhang, X. Zhang, B. Liu, J. Liu, *JACS* **2017**, *139*, 5412–5419.
- [20] J. S. Chen, Y. S. Dagdas, B. P. Kleinstiver, M. M. Welch, A. A. Sousa, L. B. Harrington, S. H. Sternberg, J. K. Joung, A. Yildiz, J. A. Doudna, *Nature* **2017**, *550*, 407–410.
- [21] J. M. Bolivar, L. Wilson, S. A. Ferrarotti, J. M. Guisán, R. Fernández-Lafuente, C. Mateo, *J. Biotechnol.* **2006**, *125*, 85–94.
- [22] G. Irazoqui, C. Giacomini, F. Batista-Viera, B. M. Brena, *J. Mol. Catal. B* **2007**, *46*, 43–51.
- [23] U. Hanefeld, L. Gardossi, E. Magner, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 453–468.
- [24] K. Liang, R. Ricco, C. M. Doherty, M. J. Styles, S. Bell, N. Kirby, S. Mudie, D. Haylock, A. J. Hill, C. J. Doonan, P. Falcaro, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 7240–7247.
- [25] X. Wu, J. Ge, C. Yang, M. Hou, Z. Liu, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 13408–13411.

- [26] F. Lyu, Y. Zhang, R. N. Zare, J. Ge, Z. Liu, *Nano Lett.* **2014**, *14*, 5761–5765.
- [27] P. Baldrian, *FEMS Microbiol. Rev.* **2006**, *30*, 215–242.
- [28] H. Claus, *Micron* **2004**, *35*, 93–96.
- [29] E. I. Solomon, P. Chen, M. Metz, S.-K. Lee, A. E. Palmer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4570–4590; *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4702–4724.
- [30] A. M. Mayer, R. C. Staples, *Phytochem. Lett.* **2002**, *60*, 551–565.
- [31] L. Munk, A. K. Sitarz, D. C. Kalyani, J. D. Mikkelsen, A. S. Meyer, *Biotechnol. Adv.* **2015**, *33*, 13–24.
- [32] U. N. Dwivedi, P. Singh, V. P. Pandey, A. Kumar, *J. Mol. Catal. B: Enzym.* **2011**, *68*, 117–128.
- [33] S. Rodriguez Couto, J. L. Toca Herrera, *Biotechnol. Adv.* **2006**, *24*, 500–513.
- [34] J.-M. Bollag, A. Leonowicz, *Appl. Environ. Microbiol.* **1984**, *48*, 849–854.
- [35] V. Madhavi, S. S. Lele, *BioResources* **2009**, *4*, 1694–1717.
- [36] S. Ba, A. Arsenault, T. Hassani, J. P. Jones, H. Cabana, *Crit. Rev. Biotechnol.* **2013**, *33*, 404–418.
- [37] M. Fernández-Fernández, M. Á. Sanromán, D. Moldes, *Biotechnol. Adv.* **2013**, *31*, 1808–1825.
- [38] V. Gascón, E. Castro-Miguel, M. Diaz-García, R. M. Blanco, M. Sanchez-Sanchez, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2017**, *92*, 2583–2593.
- [39] V. Gascón, M. B. Jiménez, R. M. Blanco, M. Sanchez-Sanchez, *Catal. Today* **2018**, *304*, 119–126.
- [40] S. Pang, Y. Wu, X. Zhang, B. Li, J. Ouyang, M. Ding, *Process Biochem.* **2016**, *51*, 229–239.
- [41] S. Patra, S. Sene, C. Mousty, C. Serre, A. Chaussé, L. Legrand, N. Steunou, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 20012–20022.
- [42] P. D. Patil, G. D. Yadav, *ChemistrySelect* **2018**, *3*, 4669–4675.
- [43] M. Naseri, F. Pitzalis, C. Carucci, L. Medda, L. Fotouhi, E. Magner, A. Salis, *ChemCatChem* **2018**, *10*, 5425–5433.
- [44] K. S. Park, Z. Ni, A. P. Cote, J. Y. Choi, R. Huang, F. J. Uribe-Romo, H. K. Chae, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *PNAS* **2006**, *103*, 10186–10191.
- [45] Y. Pan, Y. Liu, G. Zeng, L. Zhao, Z. Lai, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 2071–2073.
- [46] S. B. Novaković, G. A. Bogdanović, C. Heering, G. Makhloufi, D. Francuski, C. Janiak, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 2660–2670.
- [47] J. Cravillon, S. Münzer, S.-J. Lohmeier, A. Feldhoff, K. Huber, M. Wiebcke, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 1410–1412.
- [48] Y. Pan, D. Heryadi, F. Zhou, L. Zhao, G. Lestari, H. Su, Z. Lai, *CrystEngComm* **2011**, *13*, 6937–6940.
- [49] N. L. Torad, M. Hu, Y. Kamachi, K. Takai, M. Imura, M. Naito, Y. Yamauchi, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 2521–2523.
- [50] X.-C. Huang, Y.-Y. Lin, J.-P. Zhang, X.-M. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1587–1589.
- [51] C.-W. Tsai, E. H. Langner, *Microporous Mesoporous Mater.* **2016**, *221*, 8–13.
- [52] K. Liang, R. Ricco, C. M. Doherty, M. J. Styles, S. Bell, N. Kirby, S. Mudie, D. Haylock, A. J. Hill, C. J. Doonan, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 7240–7247.
- [53] F. Lyu, Y. Zhang, R. N. Zare, J. Ge, Z. Liu, *Nano Lett.* **2014**, *14*, 5761–5765.
- [54] Y. Pan, Y. Liu, G. Zeng, L. Zhao, Z. Lai, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 2071–2073.

Manuscript received: April 26, 2019
Revised manuscript received: June 29, 2019



Supporting Information

© Copyright Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 69451 Weinheim, 2019

Laccase Encapsulation in ZIF-8 Metal-Organic Framework Shows Stability Enhancement and Substrate Selectivity

Tim-Oliver Knedel, Esther Ricklefs, Carsten Schlüsener, Vlada B. Urlacher, and Christoph Janiak*© 2019 The Authors. Published by Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial NoDerivs License, which permits use and distribution in any medium, provided the original work is properly cited, the use is non-commercial and no modifications or adaptations are made.

Table of Contents

Section S1: Atomic absorption spectroscopy

Section S2: Sorption measurements

Section S3: Substrates and activity calculation

Section S4: UV-Vis measurements for leaching experiments

Section S5: UV-Vis measurements for substrate specificity

Section S6: UV-Vis measurements for solvent stability

Section S7: UV-Vis and SEM investigations for temperature stability

Section S8: References

Section S1: Atomic absorption spectroscopy

Table S1 Copper concentrations and mass fractions in neat laccase, laccase@ZIF-8, neat ZIF-8 and the washing solution determined by atomic absorption spectroscopy.^a

	c(Cu) [μg/mL] in AAS solution	V(Sample) [mL] (AAS solution)	m(Cu) [μg]	medium value m(Cu) [μg] and range	sample mass [mg]	mass% Cu ^b
neat laccase (250 μL of a 15 mg/mL laccase solution, diluted to 20 mL)	3.69	20	73.8	71 ± 2.8	3.75 (laccase)	1.9 ± 0.1
	3.41	20	68.2			
laccase@ZIF-8	2.07	20	41.4	39.8 ± 1.6 ^c	109	0.039 ± 0.002
	1.91	20	38.2		97	
neat ZIF-8	0.01	20	0.2	0.3 ± 0.1	61	0.00042 ± 0.0001
	0.02	20	0.4		84	
supernatant solvent after laccase@ZIF-8 separation	1.11	30	33.3	30.2 ± 3.1 ^d	n.a. ^e	n.a. ^e
	0.90	30	27.0			

^a Atomic absorption spectroscopy (AAS) was carried out on an AAnalyst 100 from Perkin-Elmer with a one element copper hollow cathode in an acetylene/air-flame. The solid samples were dissolved in XX mL of concentrated (YY %) hydrochloric acid and diluted with purified water to a total volume of 20 mL.

^b Based on mass of laccase, composite or ZIF-8.

^c Corrected for the blind value of neat ZIF-8 of 0.3 ± 0.1 μg Cu. The amount of Cu of 39.8 μg corresponds to $(39.2/71) \cdot 100\% = 55\%$ of the offered laccase having been incorporated into the composite.

^d The amount of Cu of 30 μg corresponds to $(30.2/71) \cdot 100\% = 43\%$ of the offered laccase having remained in the reaction solution.

^e Not applicable.

Table S2 Copper concentrations and mass fractions for the leaching tests in laccase@ZIF-8 and in the reaction solution.

	c(Cu) [µg/mL] in AAS solution	V(Sample) [mL] (AAS solution)	m(Cu) [µg]	medium value m(Cu) [µg] and range	sample mass [mg]	mass% Cu ^a
laccase@ZIF-8 (three samples of 15 mg each)	0.53	20	10.6	10.4 ± 0.4	14.9	0.069 ± 0.004
	0.49	20	9.9		15.1	
	0.54	20	10.9		15.6	
Solid residue (laccase@ZIF-8)	0.46	20	9.2	8.3 ± 0.6	14.9	0.054 ± 0.004
	0.40	20	7.8		15.1	
	0.39	20	7.8		15.6	
Reaction solution	0.11	20	2.2	2.1 ± 0.08	n.a. ^a	0.136 ± 0.004 ^c
	0.10	20	2,1		n.a. ^a	
	0.10	20	2		n.a. ^a	

^a Based on mass.

^b Not applicable.

^c Based on the mass of the solid residue of laccase@ZIF-8.

Section S2: Sorption measurements

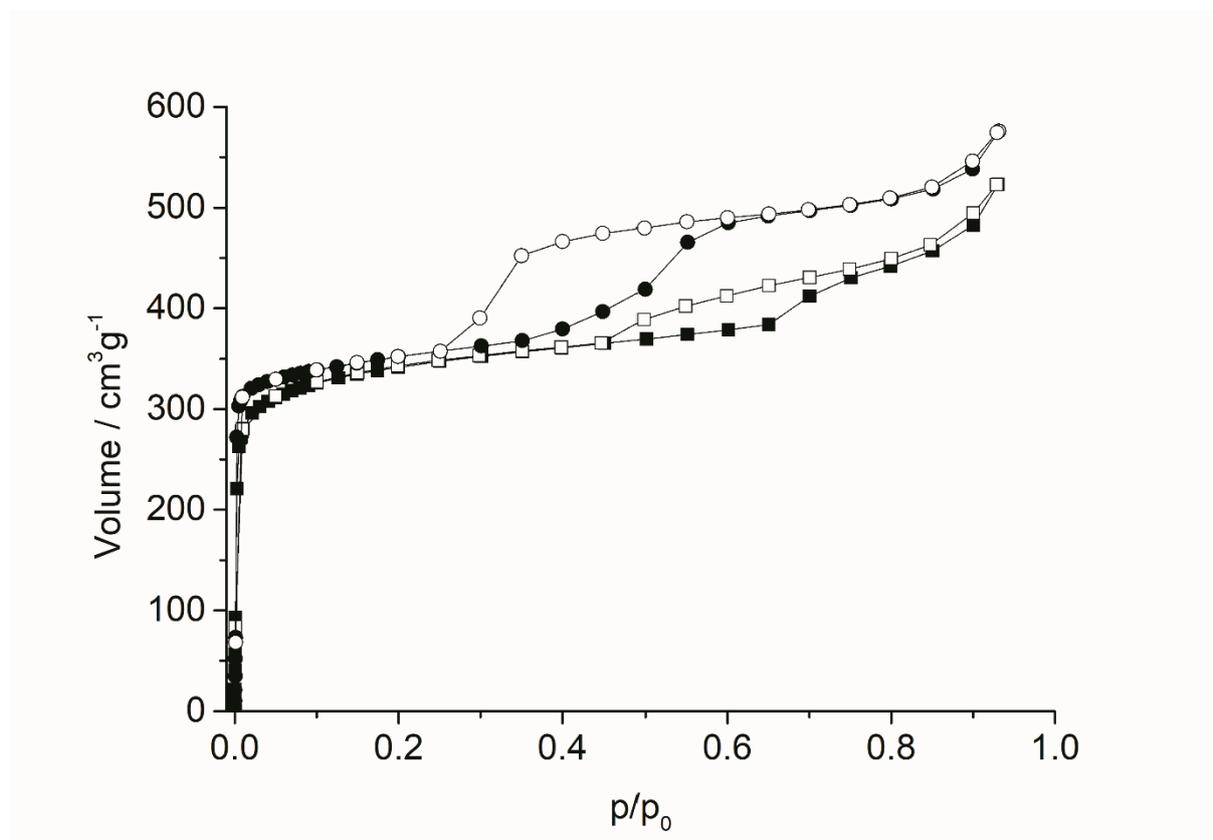
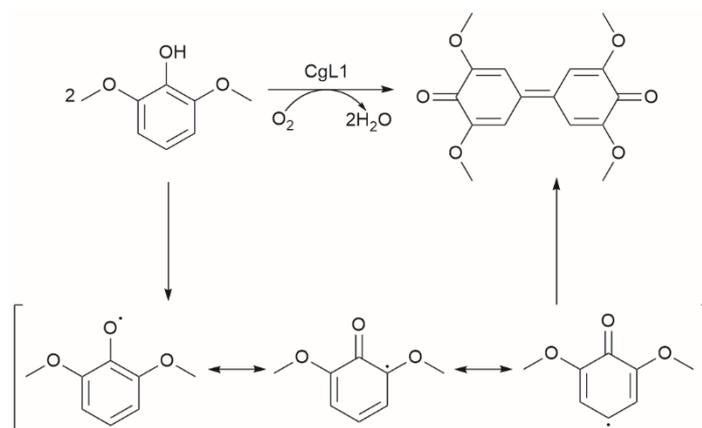


Fig. S1. Argon-sorption isotherm of laccase@ZIF-8 (circles) and pure ZIF-8 (squares). Filled symbols: adsorption, open symbols: desorption.

Section S3: Substrates and activity calculation



Scheme S1. Conversion of the substrate 2,6-dimethoxyphenol (2,6-DMP) by laccase (CgL1).^{1,2}

For each measurement a set of 5 measuring points in one measuring chamber is taken and averaged. The reading pattern is shown in Fig. S2.

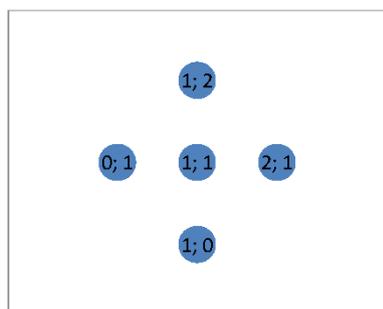


Fig. S2. Reading pattern of the TECAN reader in one sample chamber. The reader moves the multiwell plate from one point to another, thereby measuring the UV-Vis transmission in the five spots and calculating an average transmission.



Fig. S3. Multiwell plate with 12 measuring chambers. The reader moves the plate in order to measure five points in each well.

For activity calculations, the slope of a measured UV/Vis-absorbance over time is used with the following equations.

Starting from Lambert-Beer's law

$$E = \varepsilon * c * d \quad (1)$$

the equation is converted to

$$\Delta c = \frac{\Delta E}{\varepsilon * d} \quad (2)$$

and normalized to the mass

$$\Delta c = \frac{\Delta E}{\varepsilon * d * m} * [DF] \quad (3)$$

with extinction E , absorption coefficient ε , concentration c , layer thickness d , mass m and dilution factor $[DF]$.

The extinction coefficient for 2,6-dimethoxyphenol is $49.6 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Section S4: UV-Vis measurements for leaching experiments

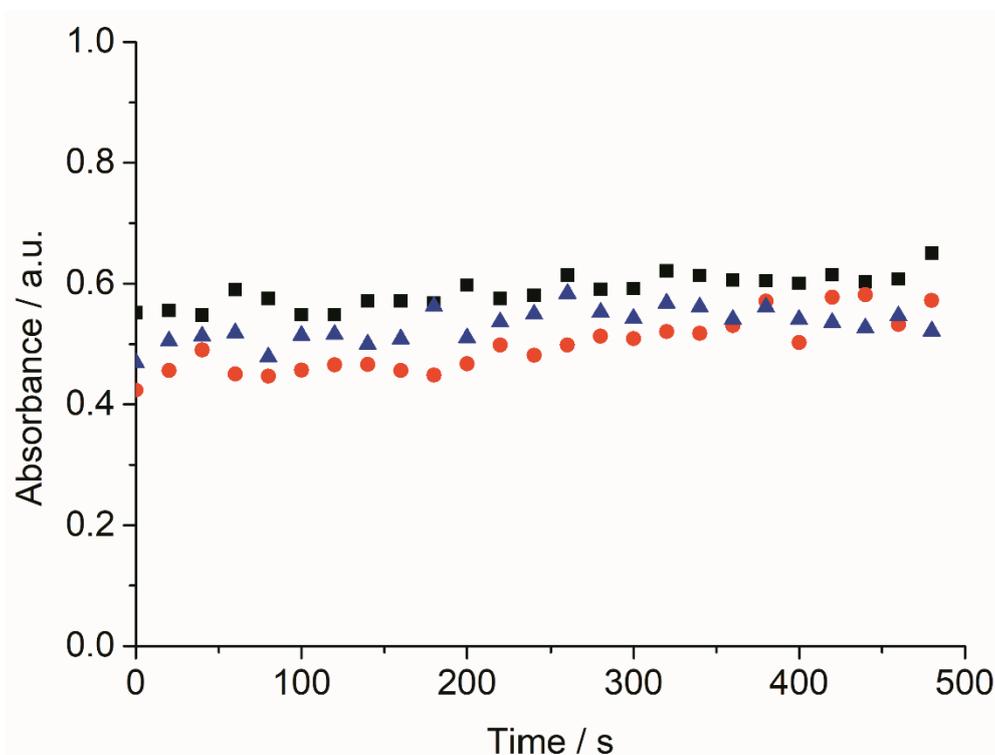


Fig. S4. Time-dependent visible absorption spectra of 2,6-dimethoxyphenol at 468 nm with laccase@ZIF-8.

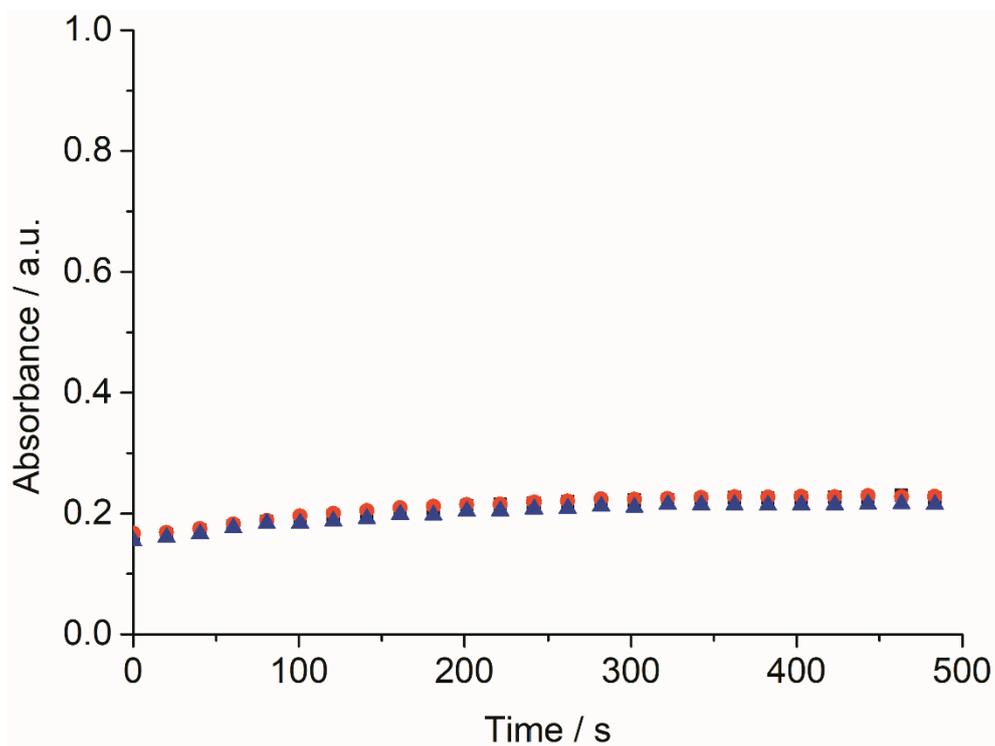


Fig. S5. Time-dependent visible absorption spectra of 2,6-dimethoxyphenol at 468 nm after separation of laccase@ZIF-8.

Table S3. Calculated activities (mU) for separation experiments.

Sample	Before separation	After separation
1	2.76	5.83
2	3.49	6.54
3	3.45	4.77

Section S5: UV-Vis measurements for substrate specificity

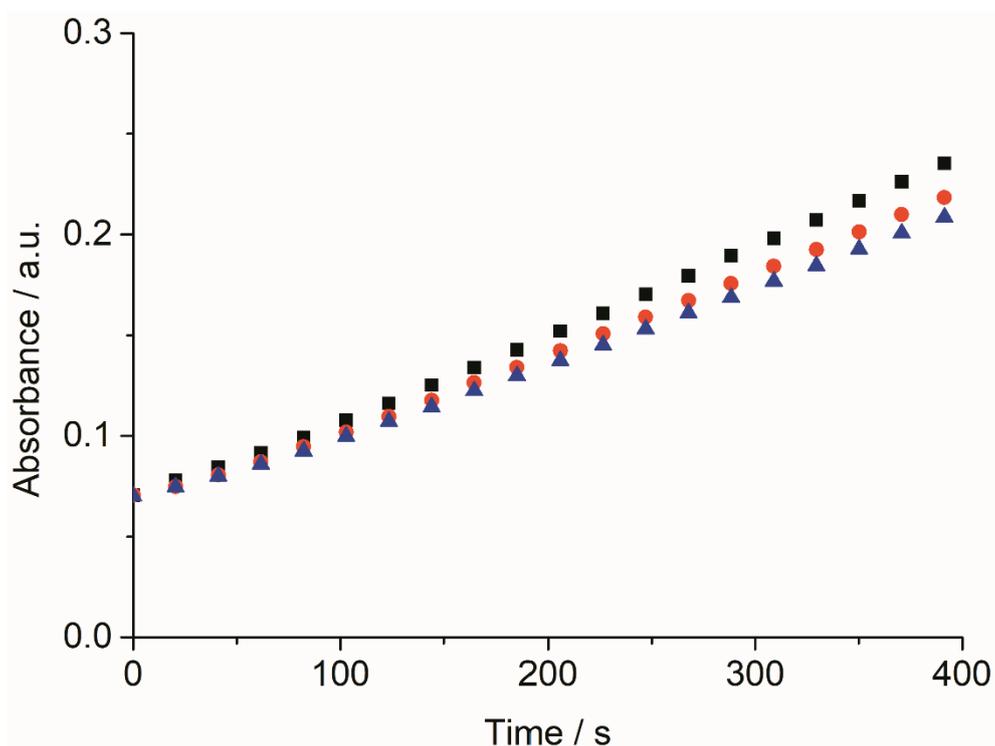


Fig. S6. Time-dependent visible absorption spectra of 2,6-dimethoxyphenol conversion by laccase at 468 nm for substrate specificity test. Slope was calculated from 0-200 s.

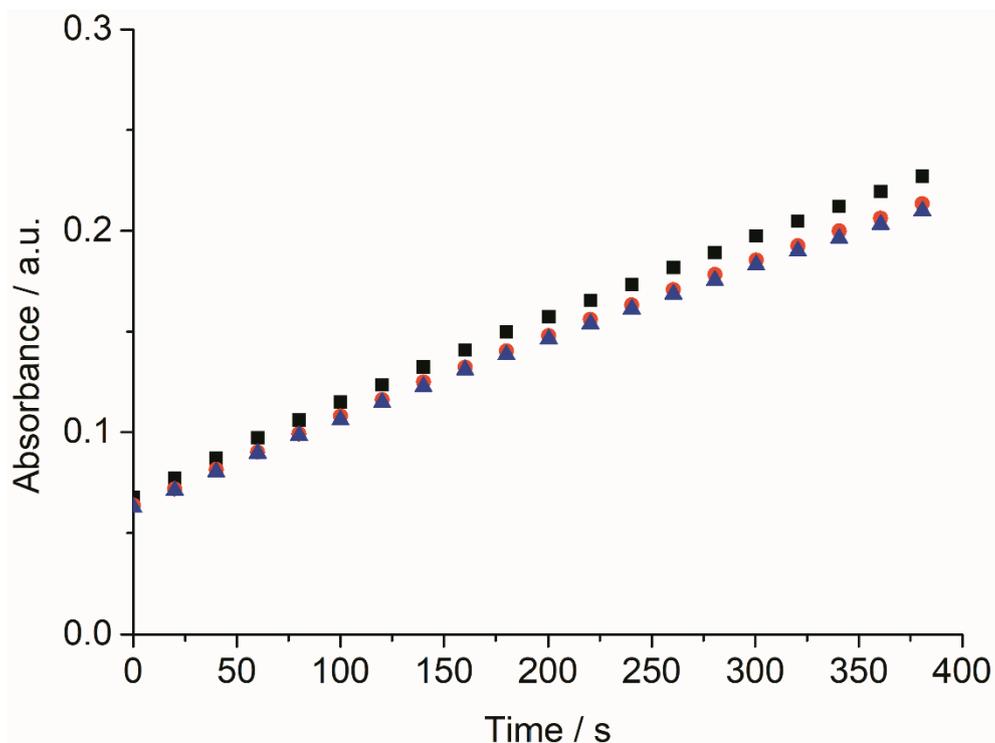


Fig. S7. Time-dependent visible absorption spectra of syringaldazine conversion by laccase at 525 nm for substrate specificity test. Slope was calculated from 0-200 s.

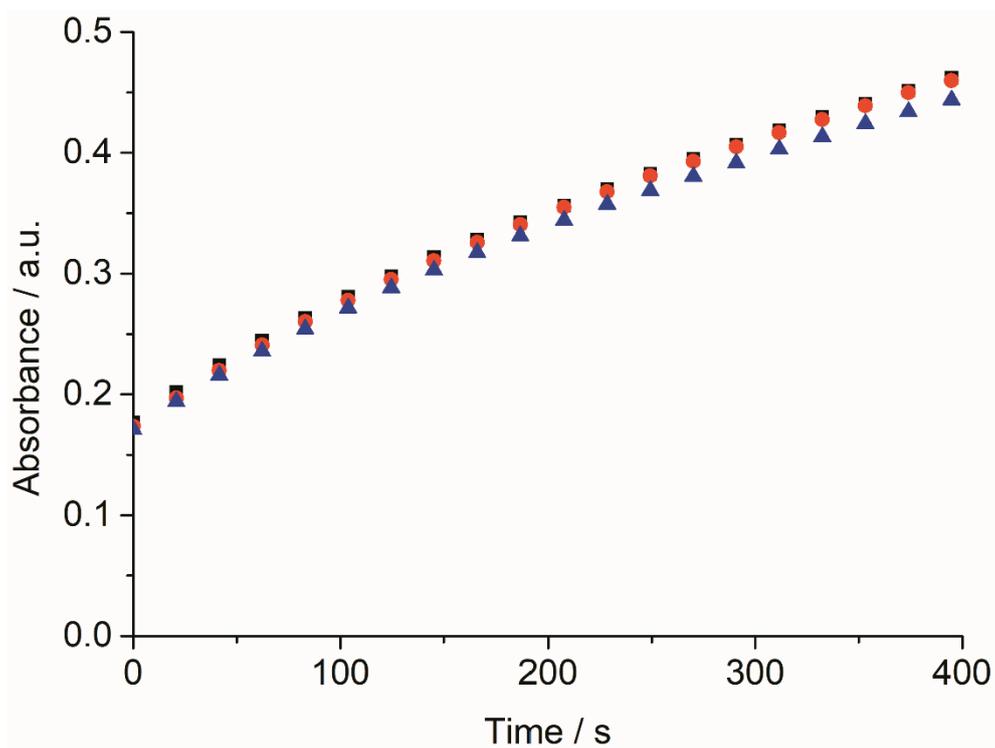


Fig. S8. Time-dependent visible absorption spectra ABTS conversion by laccase at 420 nm for substrate specificity test. Slope was calculated from 0-200 s.

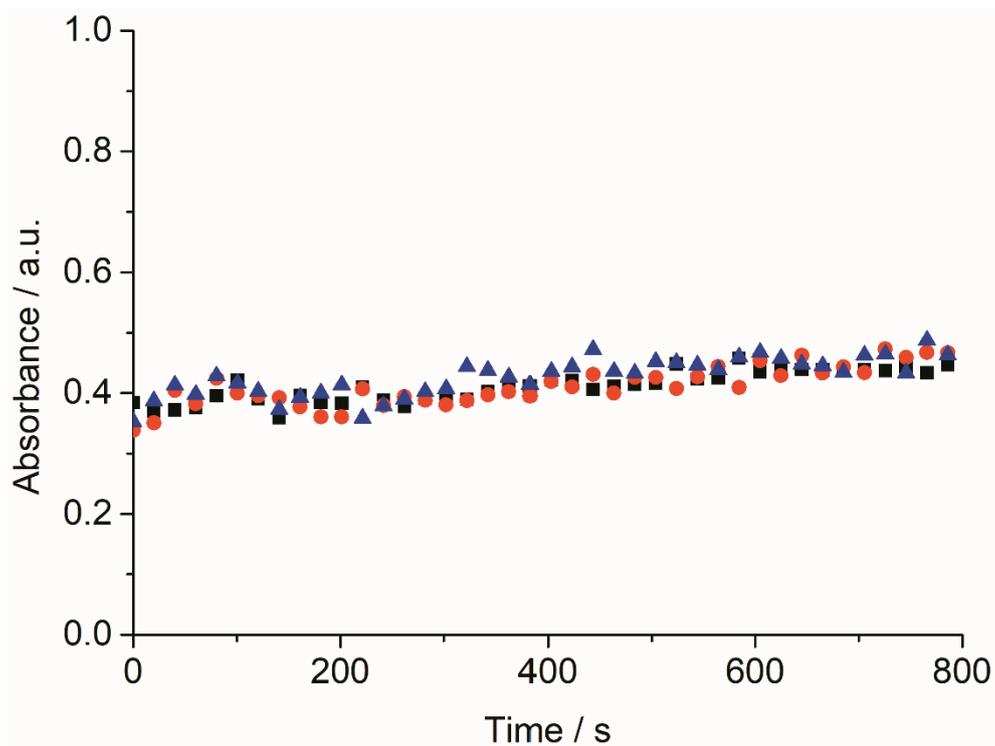


Fig. S9. Time-dependent visible absorption spectra of 2,6-dimethoxyphenol conversion by laccase@ZIF-8 at 468 nm for substrate specificity test. Slope was calculated from 0-400 s.

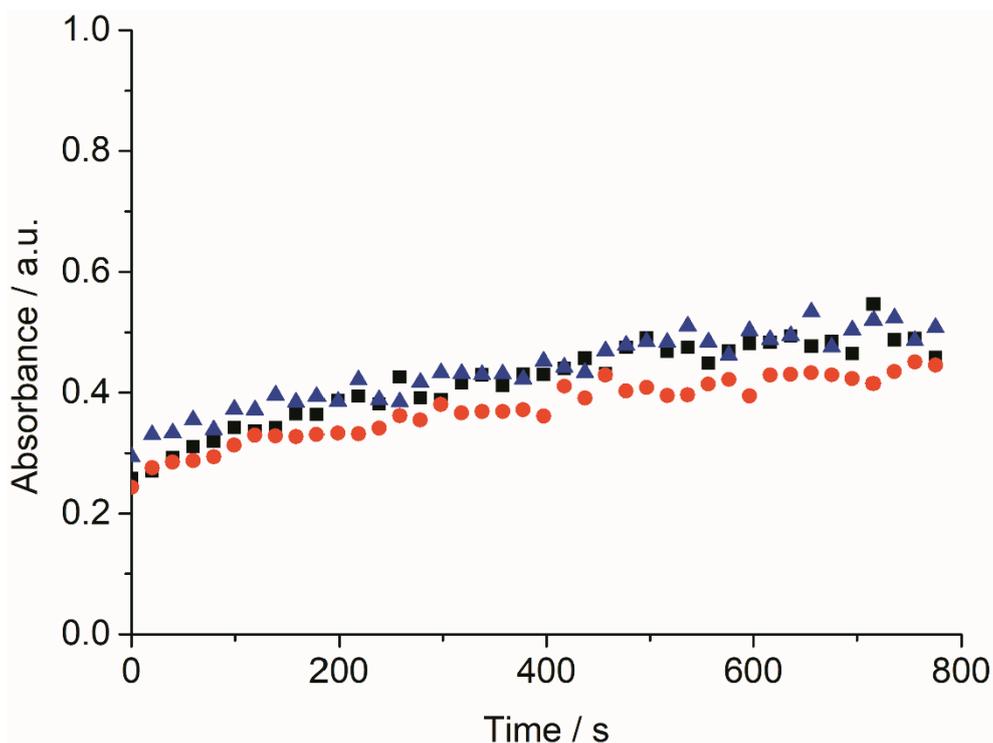


Fig. S10. Time-dependent visible absorption spectra of syringaldazine conversion by laccase@ZIF-8 at 525 nm for substrate specificity test. Slope was calculated from 0-400 s.

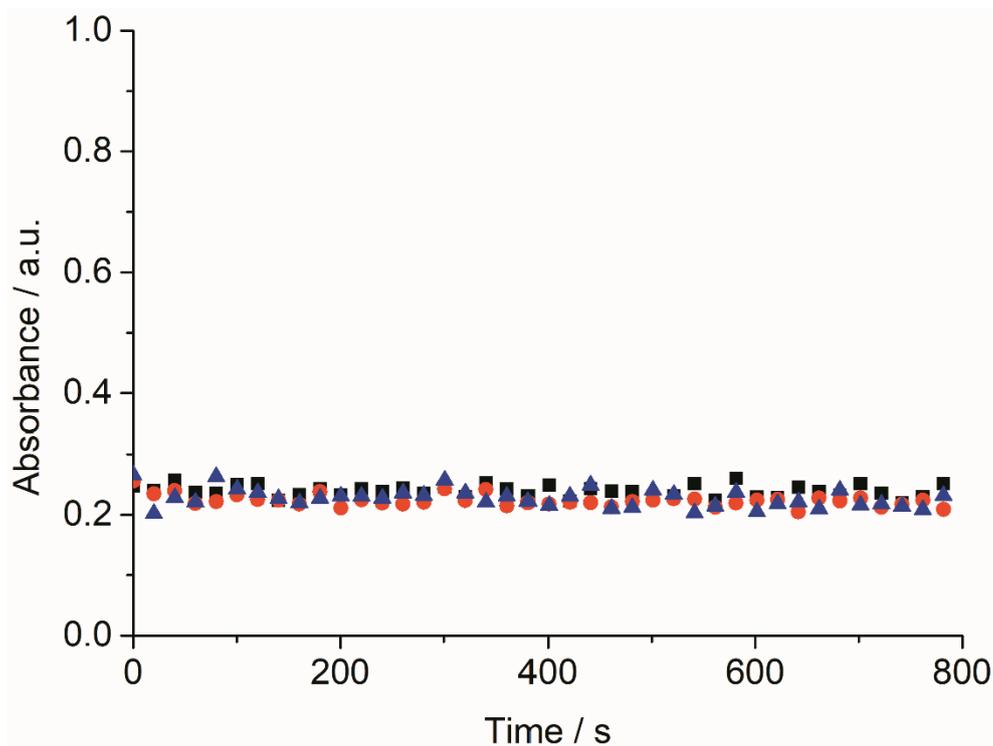


Fig. S11. Time-dependent visible absorption spectra of ABTS conversion by laccase@ZIF-8 at 420 nm for substrate specificity test. Slope was calculated from 0-400 s.

Section S6: UV-Vis measurements for solvent stability

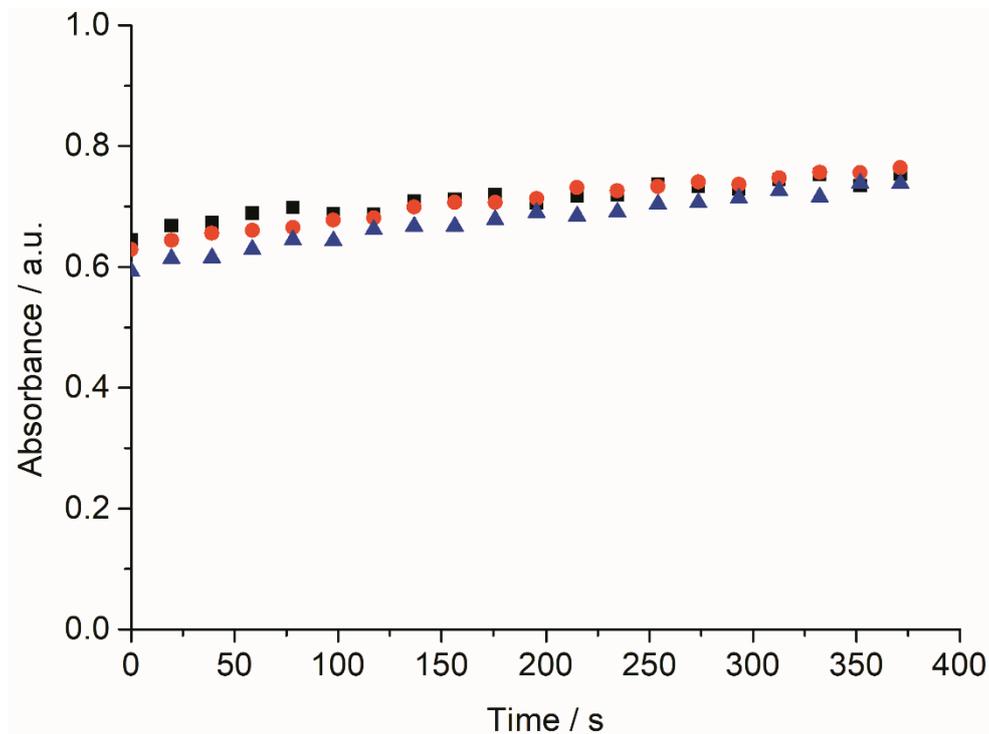


Fig. S12. Time-dependent visible absorption spectra of 2,6-dimethoxyphenol at 468 nm as reference for solvent stability test. Slope was calculated from 0-400 s.

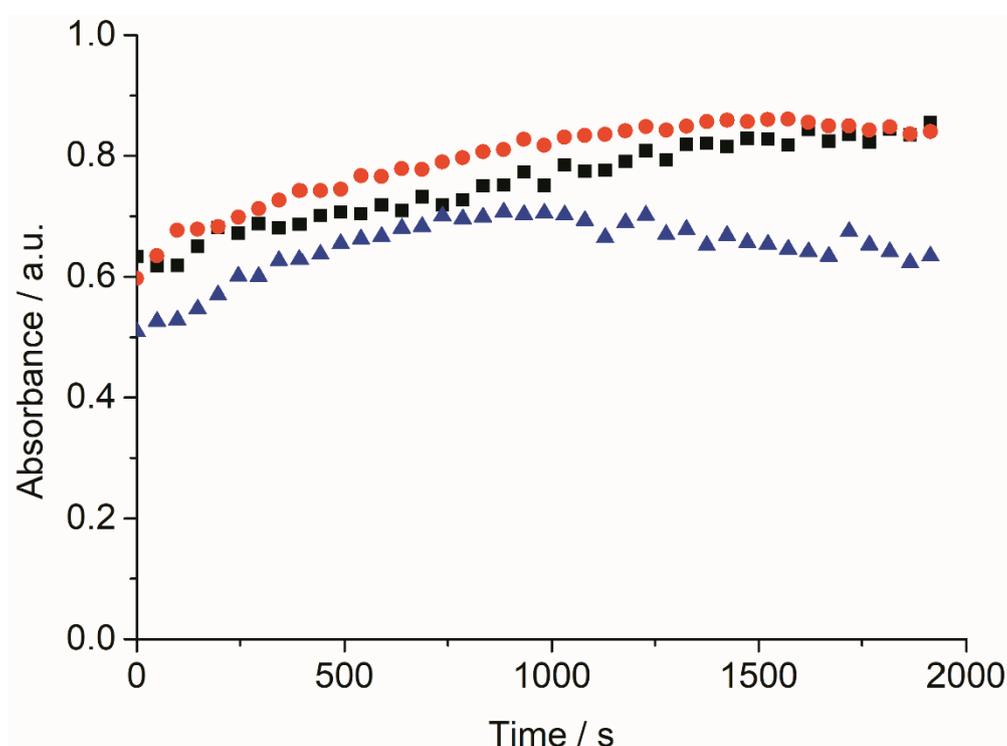


Fig. S13. Time-dependent visible absorption spectra of 2,6-dimethoxyphenol at 468 nm after incubation in DMF for 1 h. Slope was calculated from 0-800 s.

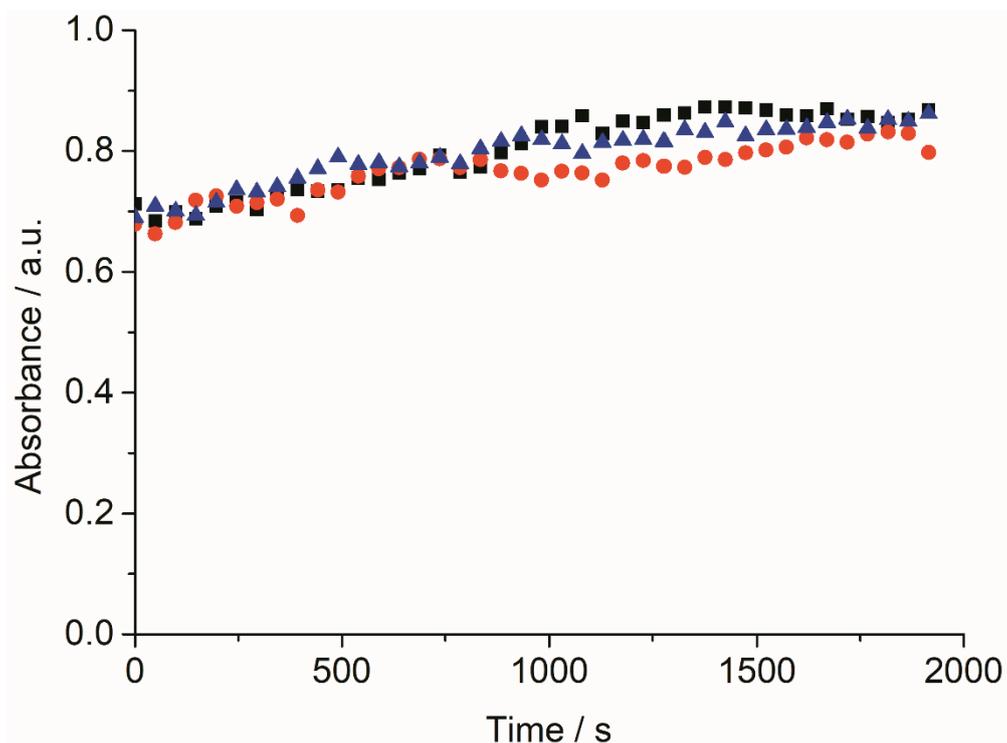


Fig. S14. Time-dependent visible absorption spectra of 2,6-dimethoxyphenol at 468 nm after incubation in EtOH for 1 h. Slope was calculated from 0-800 s.

Table S4. Calculated activities ($\text{mU}\cdot\text{mg}^{-1}$) for solvent stability.

Sample	Reference	DMF	EtOH
1	$7.30 \cdot 10^{-2}$	$5.08 \cdot 10^{-2}$	$4.49 \cdot 10^{-2}$
2	$1.06 \cdot 10^{-1}$	$8.50 \cdot 10^{-2}$	$5.15 \cdot 10^{-2}$
3	$1.07 \cdot 10^{-1}$	$9.49 \cdot 10^{-2}$	$5.25 \cdot 10^{-2}$

Section S7: UV-Vis and SEM investigations for temperature stability

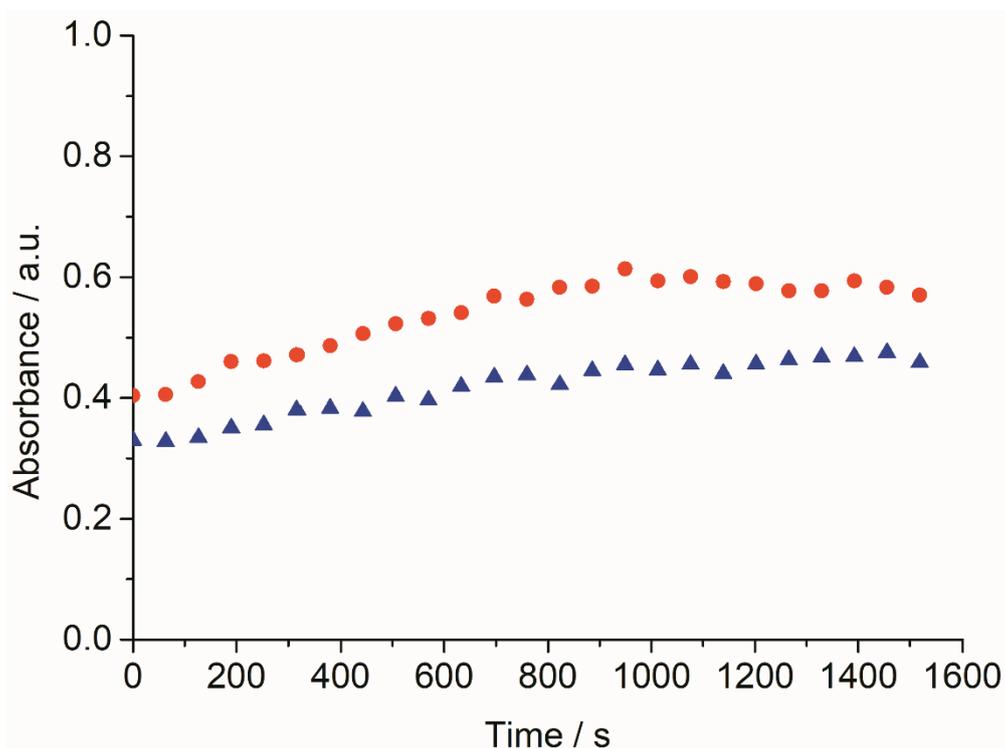


Fig. S15. Time-dependent visible absorption spectra of 2,6-dimethoxyphenol at 468 nm after incubation for 1 h at ambient temperature. Slope was calculated from 0-800 s.

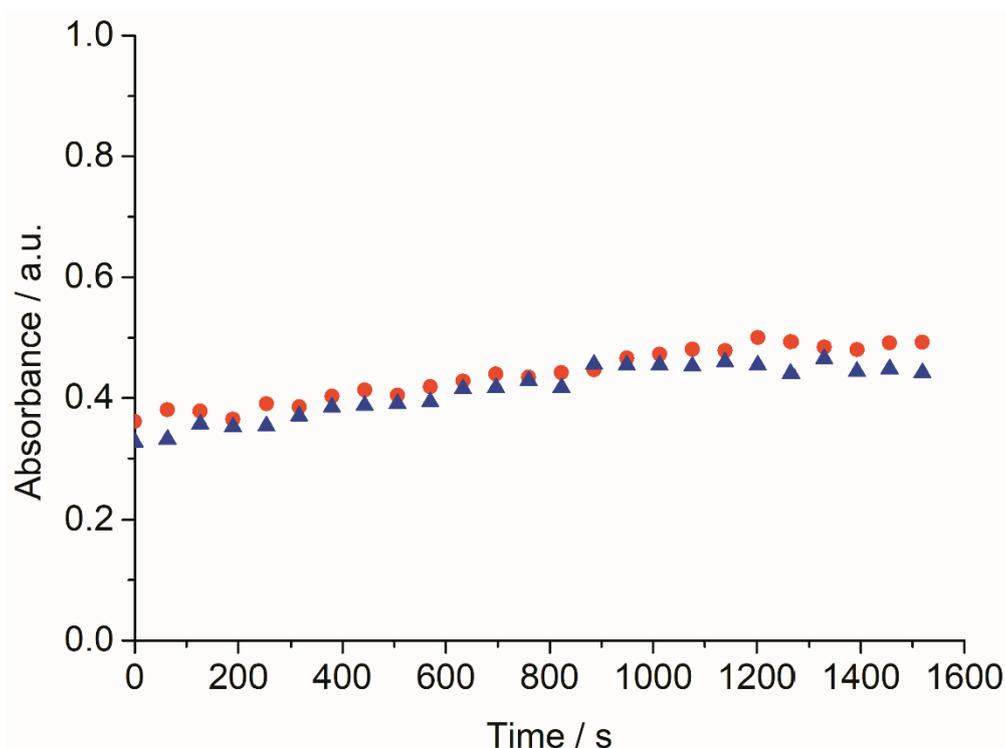


Fig. S16. Time-dependent visible absorption spectra of 2,6-dimethoxyphenol at 468 nm after incubation for 1 h at 40 °C. Slope was calculated from 0-800 s.

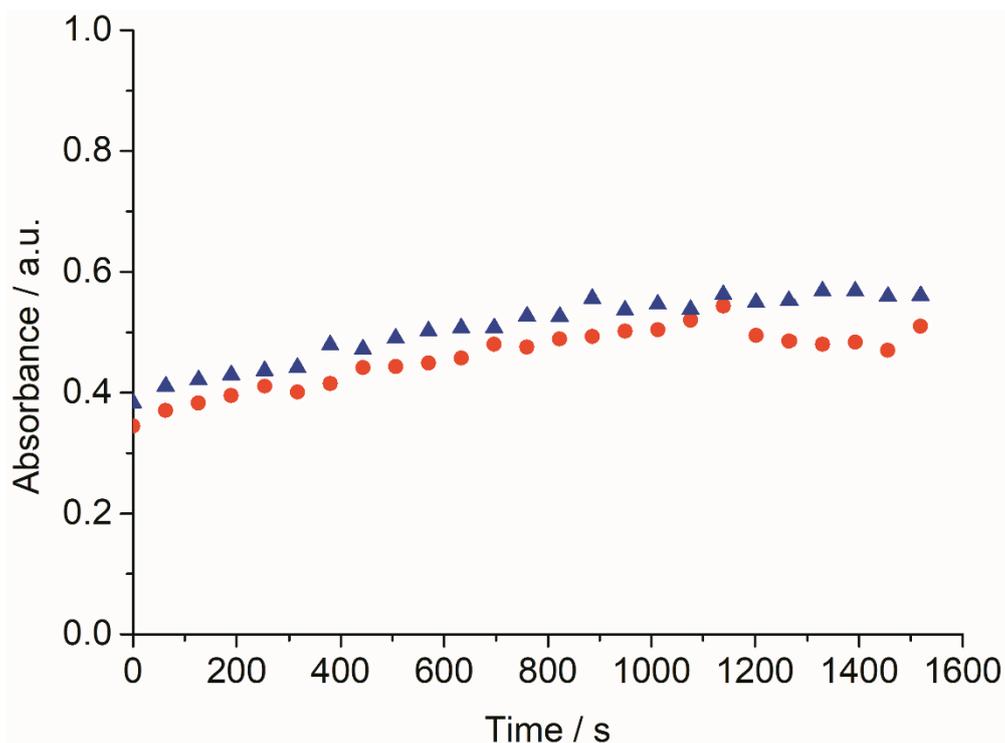


Fig. S17. Time-dependent visible absorption spectra of 2,6-dimethoxyphenol at 468 nm after incubation for 1 h at 60 °C. Slope was calculated from 0-800 s.

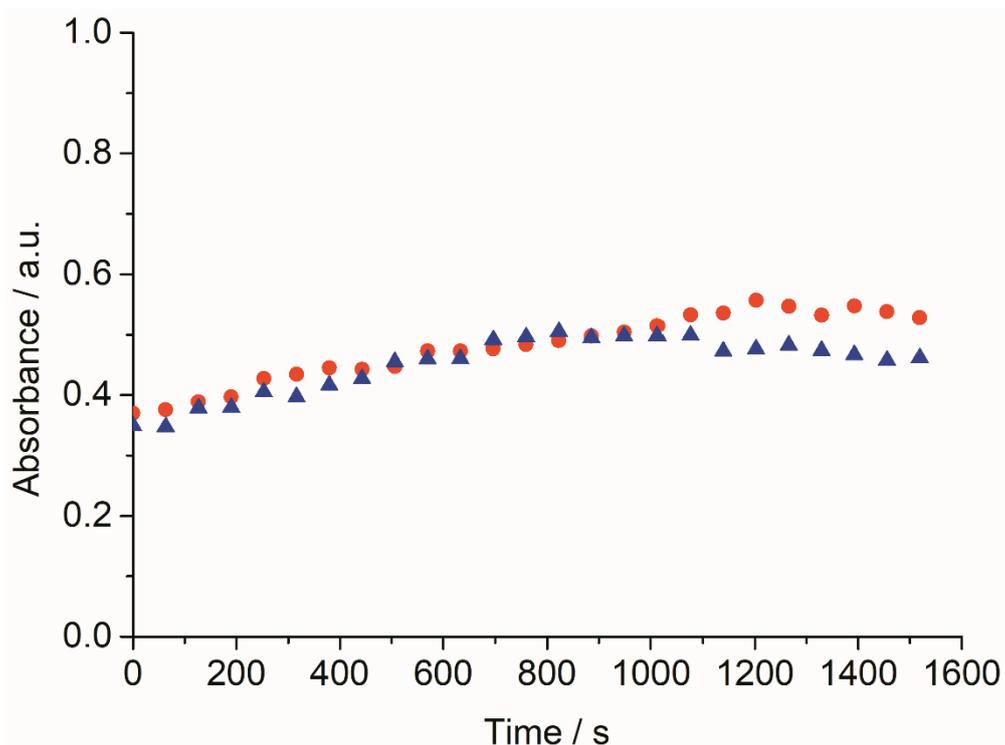


Fig. S18. Time-dependent visible absorption spectra of 2,6-dimethoxyphenol at 468 nm after incubation for 1 h at 70 °C. Slope was calculated from 0-800 s.

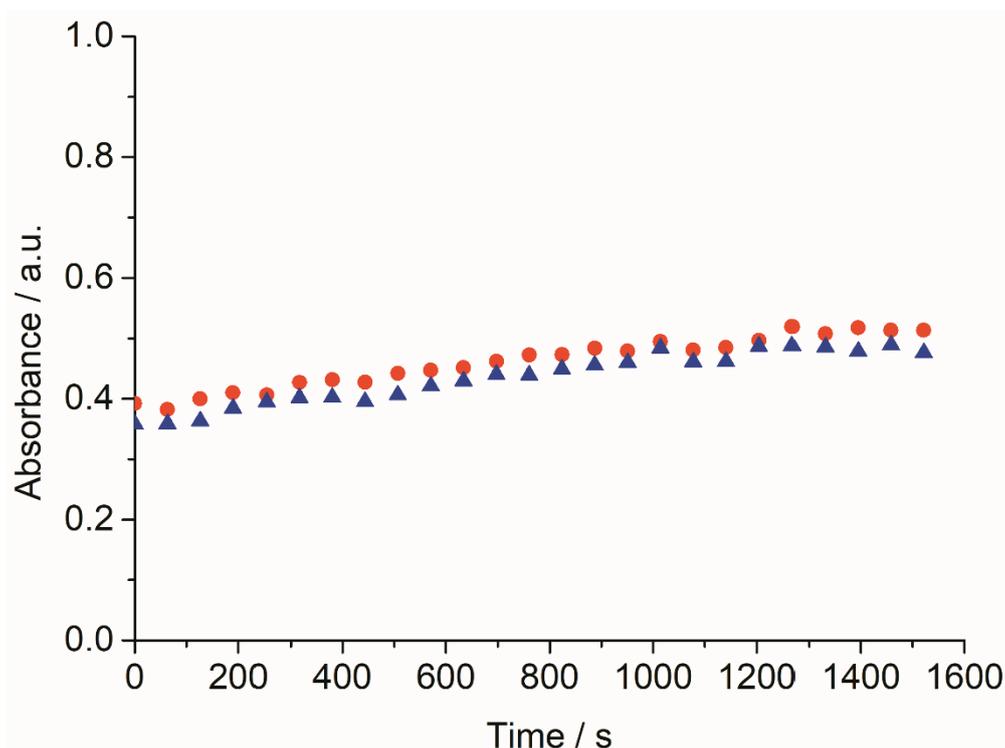


Fig. S19. Time-dependent visible absorption spectra of 2,6-dimethoxyphenol at 468 nm after incubation for 4 h at ambient temperature. Slope was calculated from 0-800 s.

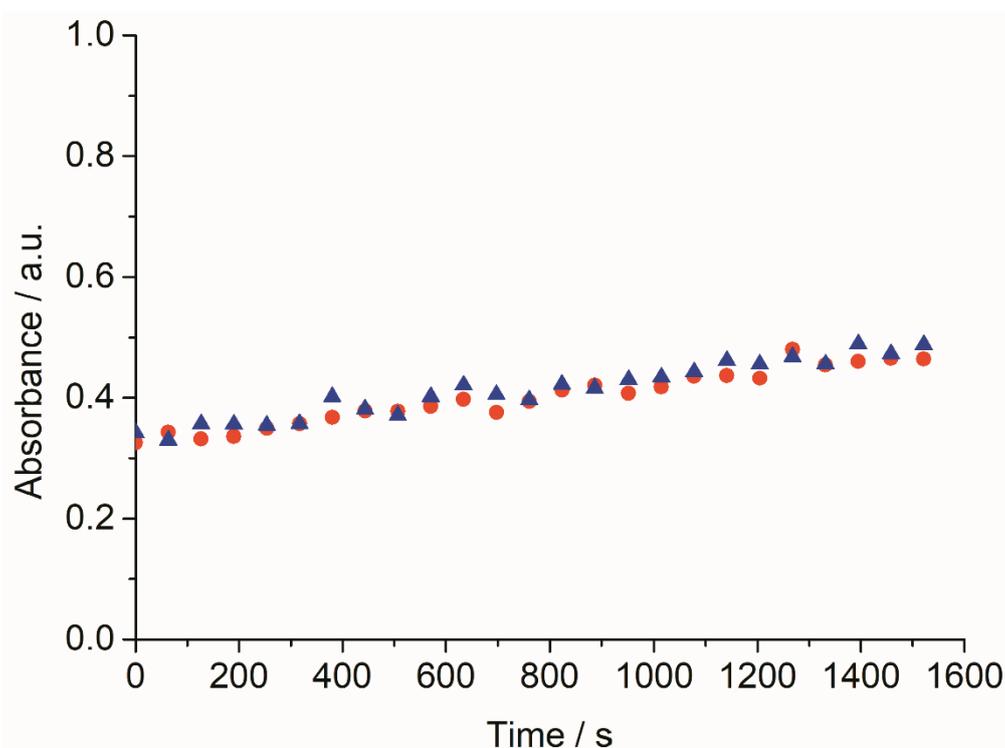


Fig. S20. Time-dependent visible absorption spectra of 2,6-dimethoxyphenol at 468 nm after incubation for 4 h at 40 °C. Slope was calculated from 0-800 s.

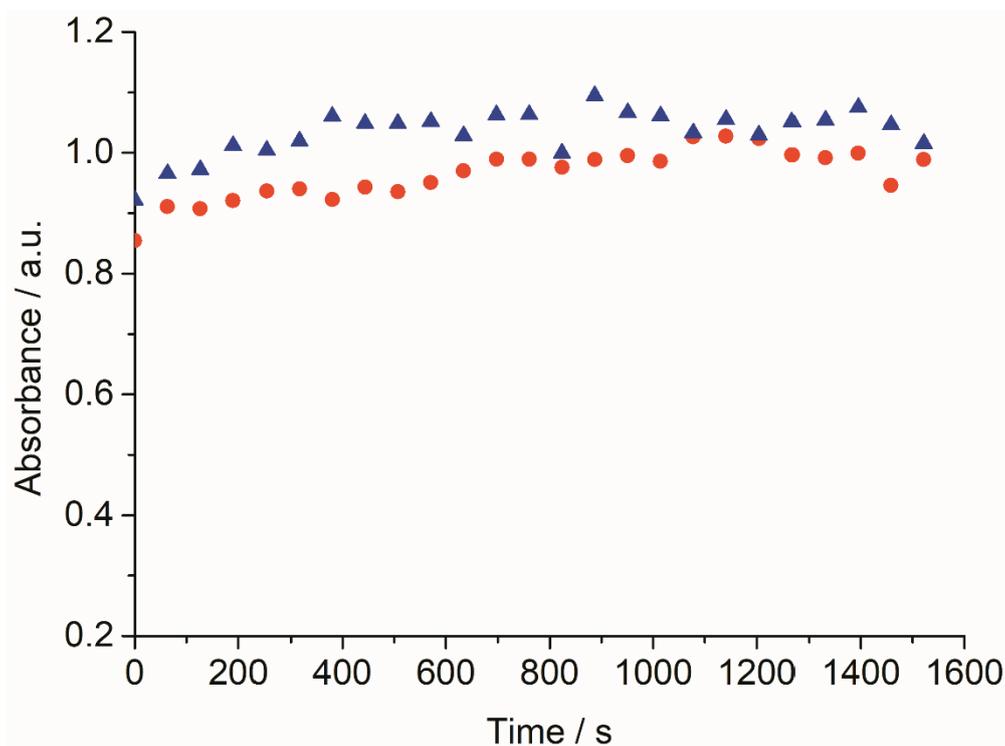


Fig. S21. Time-dependent visible absorption spectra of 2,6-dimethoxyphenol at 468 nm after incubation for 4 h at 60 °C. Slope was calculated from 0-800 s.

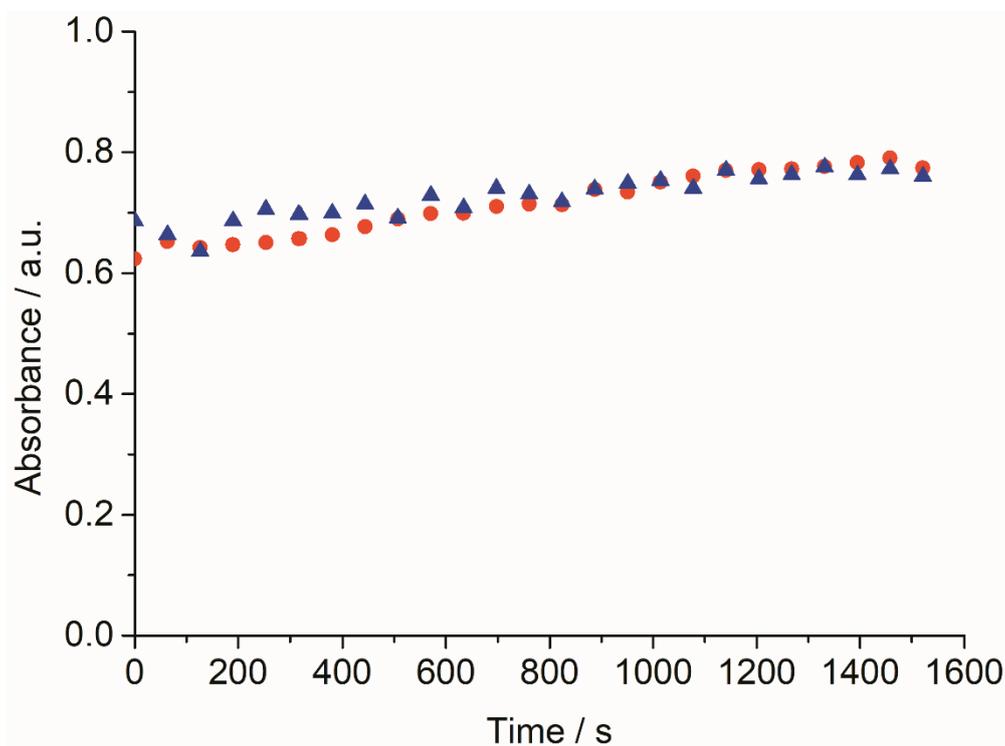


Fig. S22. Time-dependent visible absorption spectra of 2,6-dimethoxyphenol at 468 nm after incubation for 4 h at 70 °C. Slope was calculated from 0-800 s.

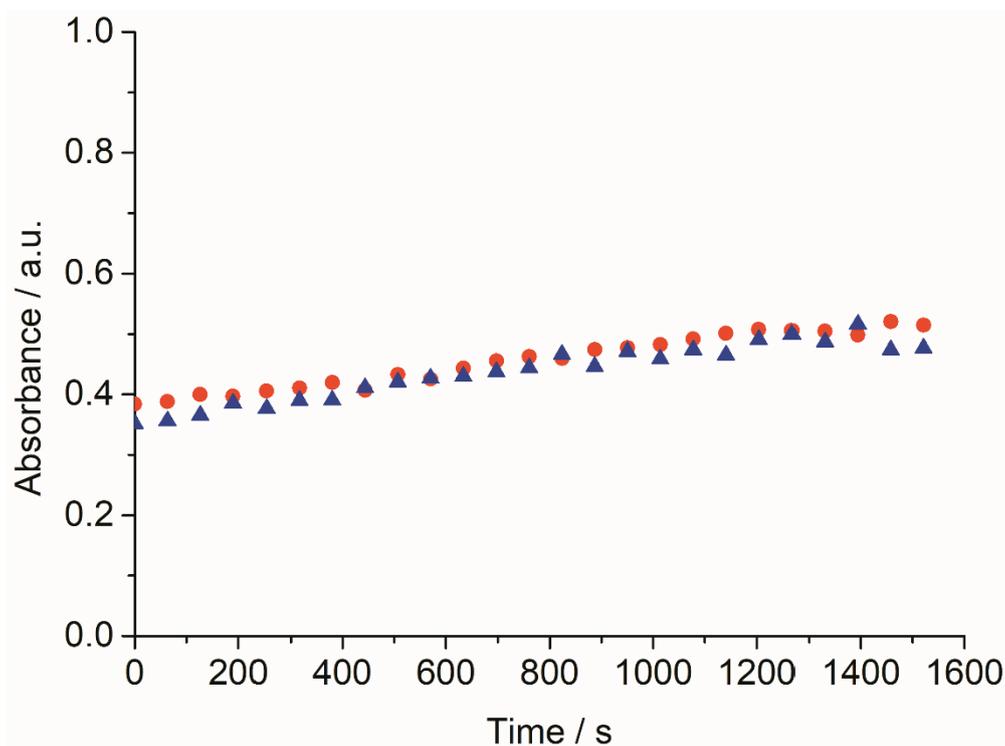


Fig. S23. Time-dependent visible absorption spectra of 2,6-dimethoxyphenol at 468 nm after incubation for 6 h at ambient temperature. Slope was calculated from 0-800 s.

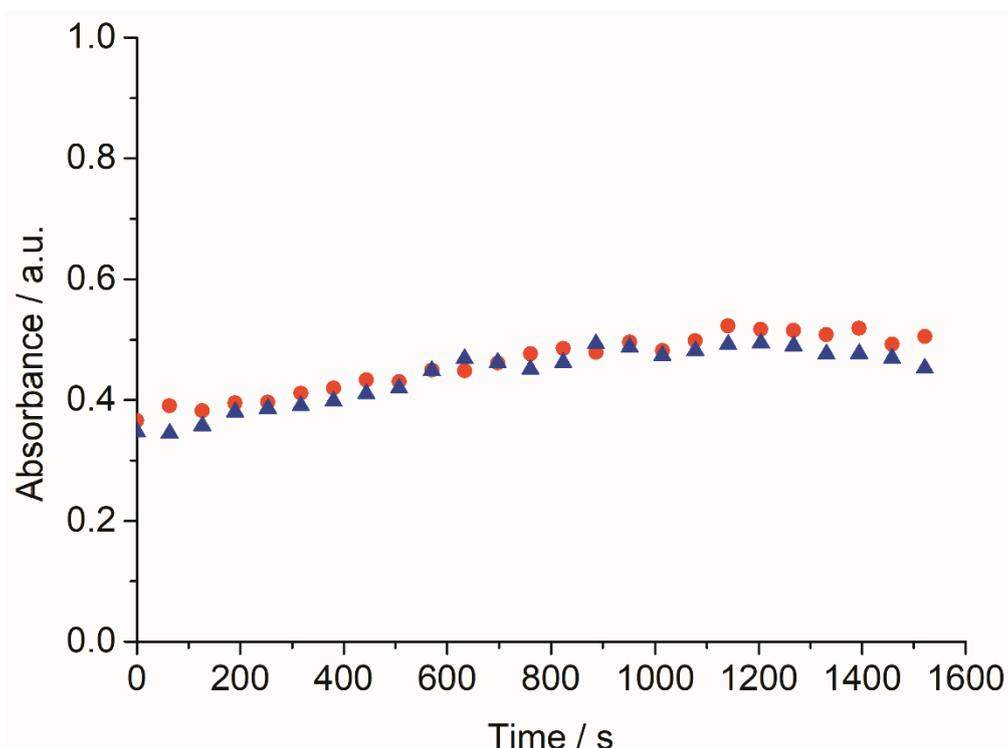


Fig. S24. Time-dependent visible absorption spectra of 2,6-dimethoxyphenol at 468 nm after incubation for 6 h at 40 °C. Slope was calculated from 0-800 s.

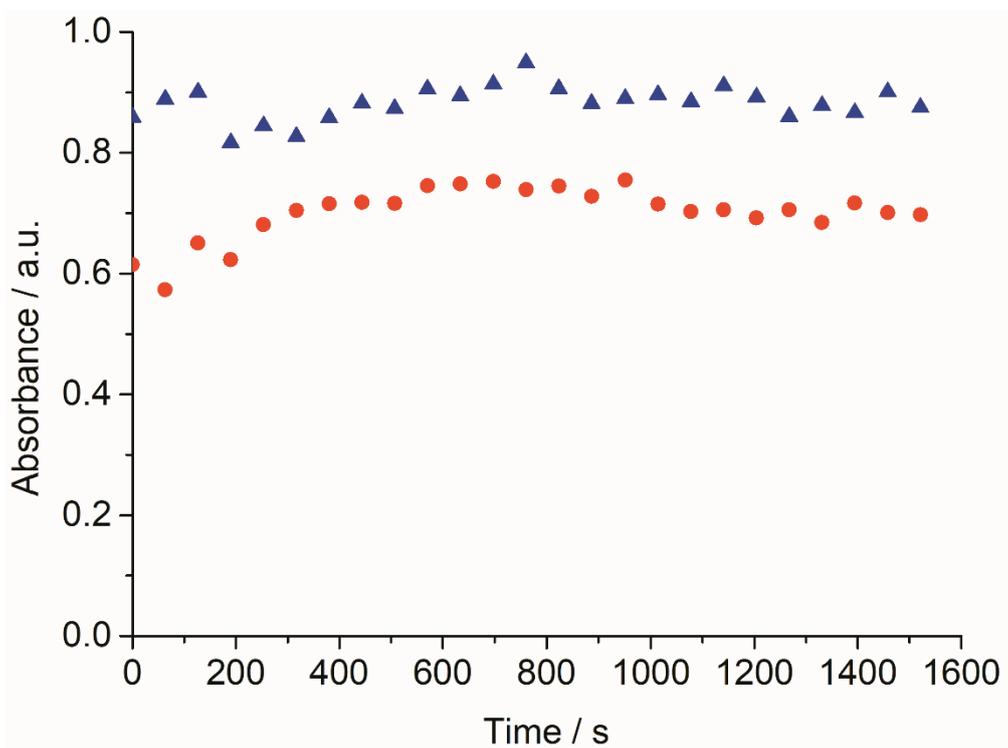


Fig. S25. Time-dependent visible absorption spectra of 2,6-dimethoxyphenol at 468 nm after incubation for 6 h at 60 °C. Slope was calculated from 0-800 s.

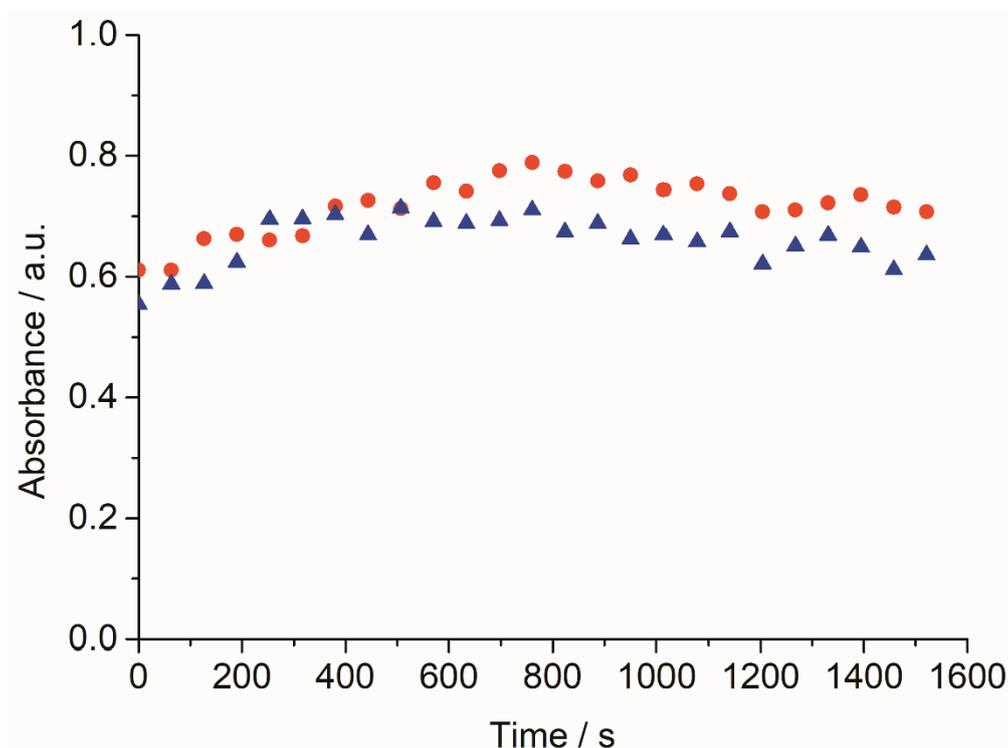


Fig. S26. Time-dependent visible absorption spectra of 2,6-dimethoxyphenol at 468 nm after incubation for 6 h at 70 °C. Slope was calculated from 0-800 s.

Table S5. Calculated activities (mU*mg⁻¹) for temperature stability.

Temperature	Sample	1 h	4 h	6 h
Ambient	1	$8.83 \cdot 10^{-2}$	$4.36 \cdot 10^{-2}$	$3.53 \cdot 10^{-2}$
	2	$6.00 \cdot 10^{-2}$	$4.40 \cdot 10^{-2}$	$5.25 \cdot 10^{-2}$
40 °C	1	$3.65 \cdot 10^{-2}$	$4.44 \cdot 10^{-2}$	$3.94 \cdot 10^{-2}$
	2	$4.72 \cdot 10^{-2}$	$3.99 \cdot 10^{-2}$	$5.15 \cdot 10^{-2}$
60 °C	1	$6.57 \cdot 10^{-2}$	$4.86 \cdot 10^{-2}$	$3.29 \cdot 10^{-2}$
	2	$5.38 \cdot 10^{-2}$	$4.90 \cdot 10^{-2}$	$4.63 \cdot 10^{-2}$
70 °C	1	$5.84 \cdot 10^{-2}$	$4.37 \cdot 10^{-2}$	$8.94 \cdot 10^{-2}$
	2	$7.99 \cdot 10^{-2}$	$3.10 \cdot 10^{-2}$	$6.10 \cdot 10^{-2}$

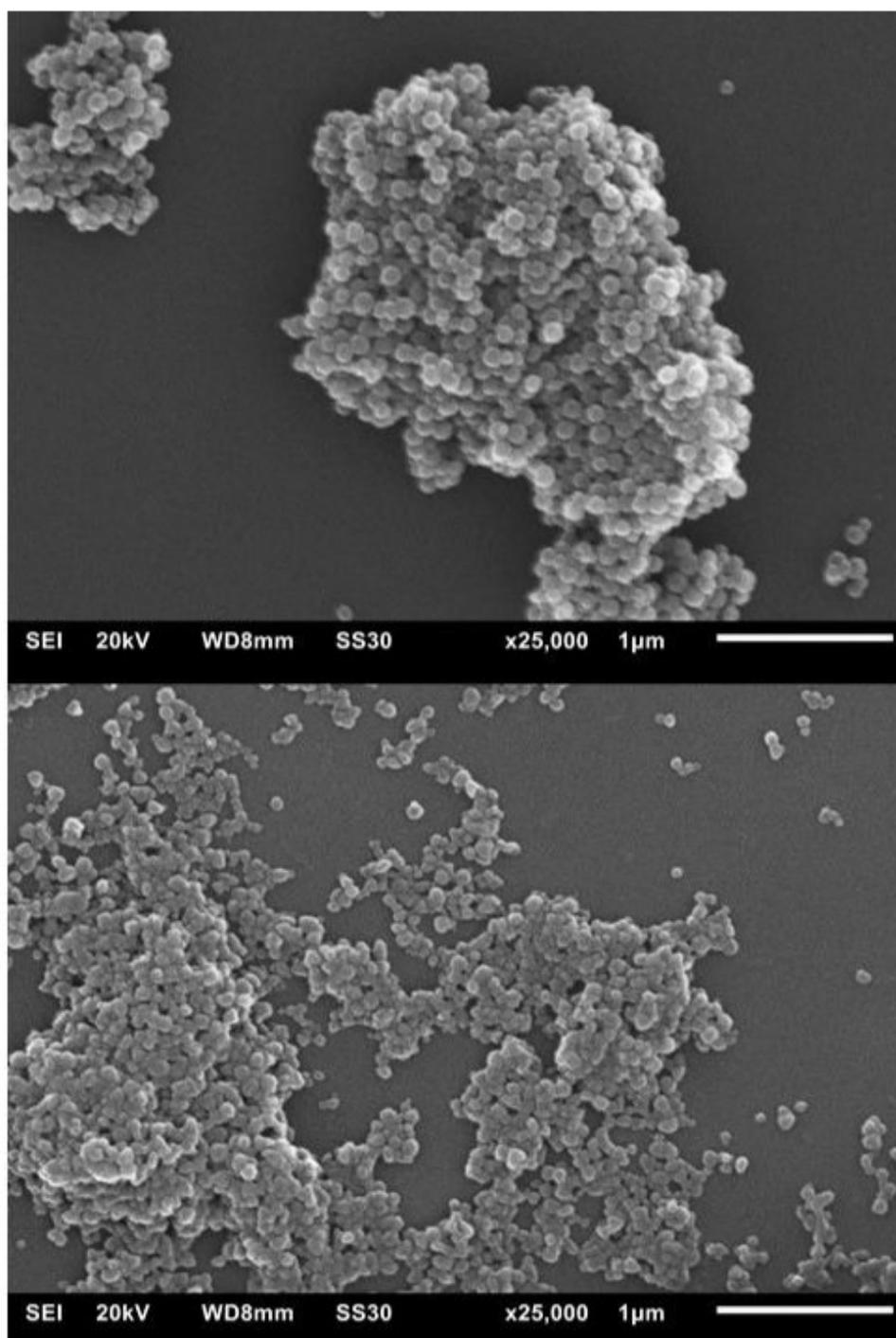


Fig. S27. SEM images of pure ZIF-8 after 1h at 25 °C (top) and 6h at 70 °C (bottom).

Section S8: References

¹ O. E. Adedokun, T. Kudanga, I. R. Green, M. Le Roes-Hill, S. G. Burton, *Process Biochem.* **2012**, *47*, 1926–1932.

² N. G. Schmidt, E. Eger, W. Kroutil, *ACS Catal.*, **2016**, *6*, 4286–4311.

3.2. Encapsulation of phosphorescent Pt(II) complexes in Zn based metal-organic frameworks towards oxygen sensing porous materials

T.-O. Knedel, S. Buss, I. Maisuls, C. G. Daniliuc, C. Schlüsener, P. Brandt, O. Weingart, A. Vollrath, C. Janiak, C. A. Strassert
Inorg. Chem., 2020, submitted

Kurzzusammenfassung:

In dieser Arbeit wurden zwei lumineszente Platin(II)-Komplexe, [PtCl(L)] aus Kaliumtetrachloroplatinat und dem Liganden *N*-(2-phenylpyridin)-*N*-propyl-thiazol und [PtCN(L)] aus [PtCl(L)] und Silbercyanid, hergestellt. Beide Komplexe zeigen starke ligandenzentrierte Emission und [PtCN(L)] weist hohe Quantenausbeuten auf. Weiterhin zeigt [PtCN(L)] starke Sensitivität gegenüber Sauerstoff. Durch die postsynthetische Einlagerung in Einkristalle von bis zu 1 mm³ Größe und Pulverproben des Metall-Organischen Netzwerks MOF-5 sowie die *in situ* Einlagerung in ZIF-8, konnten Komposite mit einem Komplexanteil von bis zu 3.7 Gew% erhalten werden. Die Komposite wurden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie (PXRD), N₂- und Ar-Gassorption, Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Graphitrohratomabsorptionsspektroskopie (GFAAS) sowie Flammenatomabsorptionsspektroskopie untersucht. Durch konfokale Lasermikroskopie und Fluoreszenzmessungen konnten die photochemischen Eigenschaften der Komposite untersucht werden. Dabei konnte zum einen gezeigt werden, dass der Komplex nicht auf der Oberfläche der Einkristalle, sondern im Inneren eingelagert ist. Zum anderen konnte für alle Komposite beider Komplexe eine teils stark erhöhte Phosphoreszenzlebensdauer von bis zu 18 µs gemessen werden. Diese Lebensdauer ist vergleichbar mit den Lebensdauern der Komplexe bei 77 K. Durch die weiterhin bestehende Sensitivität gegen Sauerstoff besteht eine potenzielle Anwendbarkeit als Sauerstoffsensoren.

Anteile an der Publikation:

- Synthese der ZIF-8 und MOF-5 Komposite und Charakterisierung über AAS, N₂-Gassorption, PXRD und Fluoreszenzmikroskopie
- Auswertung der REM-Bilder und Bestimmung der Partikelgröße

- Zusammenfassen und Verschriftlichung der experimentellen Ergebnisse in Form einer wissenschaftlichen Publikation in Zusammenarbeit mit Herrn *Stefan Buss*. Eigenständige Literaturrecherche. Überarbeitung des Manuskripts vor dem Einreichen
- Kommunikation und Abstimmung des Manuskripts mit den Kooperationspartnern im Arbeitskreis Herr Prof. Dr. *Christian A. Strassert*
- Synthese und Charakterisierung der Metallkomplexe [PtCN(L)] und [PtCl(L)], durch Herrn *Stefan Buss*
- Messung der Fluoreszenzspektren und Fluoreszenzlebensdauern und Bestimmung der Quantenausbeuten durch Herrn *Stefan Buss* in Zusammenarbeit mit Herrn Dr. *Iván Maisuls*
- REM-Aufnahmen durch Herrn *Carsten Schlüsener*
- Ar-Gassorption durch Herrn *Philipp Brandt*
- Messung der Einkristallstrukturen der Metallkomplexe [PtCN(L)] und [PtCl(L)] durch Herrn Dr. *Constantin G. Daniliuc*
- DFT-Rechnungen durch Herrn Priv. Doz. Dr. *Oliver Weingart*
- Vorarbeiten zur Einlagerung der Metallkomplexe im Rahmen einer Bachelorarbeit von *Annette Vollrath*
- Korrektur des Manuskripts durch Herrn Prof. Dr. *Christoph Janiak*
- Korrektur und Einreichen des Manuskripts durch Herrn Prof. Dr. *Christian A. Strassert*

Encapsulation of phosphorescent Pt(II) complexes in Zn-based metal-organic frameworks towards oxygen-sensing porous materials

Tim-Oliver Knedel,^[a] Stefan Buss,^{‡, [b,c]} Ivan Maisuls,^[b,c] Constantin G. Daniliuc,^[d] Carsten Schlüsener,^[a] Philipp Brandt,^[a] Oliver Weingart,^[e] Annette Vollrath,^[a] Christoph Janiak^[a],
Cristian A. Strasser*^[b,c]*

[a] Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Heinrich-Heine-Universität
Düsseldorf - Universitätsstraße 1, 40225 Düsseldorf, Germany.

E-Mail: janiak@uni-duesseldorf.de

[b] CiMIC, SoN, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Westfälische Wilhelms-Universität Münster - Corrensstraße 28/30, 48149 Münster, Germany. E-Mail: ca.s@wwu.de

[c] CeNTech, Westfälische Wilhelms-Universität Münster - Heisenbergstraße 11, 48149
Münster, Germany

[d] Organisch-Chemisches Institut, Westfälische Wilhelms-Universität Münster -
Correnstraße 40, 48149 Münster, Germany

[e] Institut für Theoretische Chemie und Computerchemie, Heinrich-Heine-Universität
Düsseldorf - Universitätsstraße 1, 40225 Düsseldorf, Germany

[‡]These authors contributed equally to this work

Abstract

In this work we synthesized two tailored phosphorescent Pt(II) complexes bearing a cyclometallating tridentate thiazole-based C[^]N*N pincer luminophore (**L**) and exchangeable chlorido (**[PtCl(L)]**) or cyanido (**[PtCN(L)]**) co-ligands. While both complexes showed photoluminescence from metal-perturbed ligand-centered triplet states (³MP-LC), **[PtCN(L)]** reached the highest phosphorescence quantum yields and displayed a significant sensitivity towards quenching by ³O₂. We encapsulated them into two Zn-based metal-organic frameworks, namely **MOF-5** and **ZIF-8**. The incorporation of the organometallic compounds in the resulting composites **[PtCl(L)]@ZIF-8**, **[PtCN(L)]@ZIF-8**, **[PtCl(L)]@MOF-5** and **[PtCN(L)]@MOF-5** was verified by powder X-ray diffractometry, scanning electron microscopy, time-resolved photoluminescence spectroscopy and microscopy as well as N₂- and Ar-gas sorption studies. The amount of encapsulated complex was determined by graphite furnace atomic absorption spectroscopy, showing a maximum loading of 3.7 wt%. If compared with their liquid solutions, the solid-solution composites showed prolonged ³O₂-sensitive excited state lifetimes for the complexes at room temperature, reaching up to 18.4 μs under Ar atmosphere, which is comparable with the behavior of the complex in frozen glassy matrices at 77 K.

Introduction

Platinum(II)-based luminescent coordination compounds featuring a *d*⁸ electronic configuration have been in the focus of research efforts due to their excited state properties and the applications derived from their phosphorescence.^{1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11} Intersystem crossing into the triplet manifold and radiative relaxation from the lowest triplet state is facilitated by the significant spin-orbit-coupling associated with the participation of late transition elements in the electronic excited

states, which constitutes a largely relativistic metal-based perturbation. The research fields span from catalysis,^{1,2} bioimaging^{3,4,5} and biomedical applications^{6,7} to uses in organic light emitting devices (OLEDs).^{8,9,10,11}

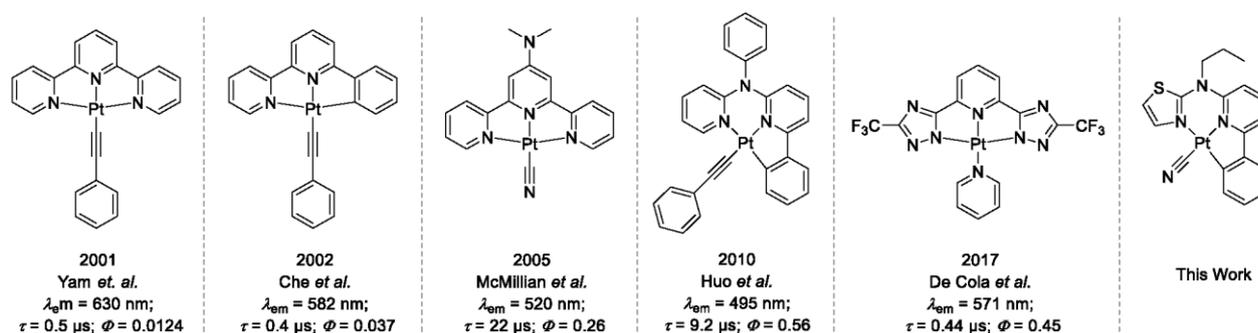
Due to their strong sigma-donating effect, cyclometallating luminophores greatly improve the photophysical properties (prolonged excited state lifetimes τ and increased photoluminescence quantum yields Φ_L) by enhancing the ligand field splitting between occupied and empty *d*-orbitals. Thus, the activation barrier for the thermal occupation of dissociative metal-centered excited states is enhanced, which in turn diminishes the population of electronic states that otherwise lead to radiationless relaxation favored by conical intersections with the ground state.¹¹ In this sense, significant advancements have been made in the design of improved coordination compounds.^{12,13} Hou *et al.* showed that the change from a five-five-membered metallacycle system C[^]N[^]N to a six-five membered metallacycle C[^]N*N system leads to higher Φ_L due to better coordination geometries and orbital overlap.¹⁴ These effects are further enhanced by removal of π -donating ancillary ligands and insertion of strong π -acceptors, *e.g.* exchange of chlorido by cyanido units. For luminescent metal complexes with tridentate luminophoric ligands, the co-ligand can influence the solubility and also the tendency towards aggregation can be modulated.^{15,10} The ancillary ligand can also facilitate the covalent embedment into supramolecular assemblies for biomedical applications, as we have recently reported in collaboration with Gianneschi *et al.* regarding the use of a norbornene-substituted pyridine lead to biocompatible micelles for multimodal bioimaging with dual orthogonal readouts.¹⁶

The excited state properties are significantly affected by the environment, including solvents, aggregation state (*e.g.* amorphous solids *vs.* crystals or solutions),^{17,18} frozen glassy matrices *vs.* polymers as well as the presence of ³O₂^{19,20} and other dynamic or static quenchers.^{21,22} Among

others, the differences in dielectric constants of solvents can lead to a shift in the emission maxima (solvatochromic effect) and in the charge-transfer character of the emissive excited triplet states where an enhanced participation of the metal center increases the radiative rate constant by favoring spin-orbit-coupling and mixing of states with different spin multiplicities. If the emitter is restricted from vibronic relaxation at low temperatures or in confined (or rigid) environments, the radiative relaxation is relatively favored. Intermolecular interactions can differ depending on aggregation at higher concentrations, in condensed phases or in glassy matrices. In liquid solution, aggregation can be controlled by varying the concentration and the bulk of the co-ligand. In addition, the strategy of a “solid-solution” environment²³ can be used, as recently reported by Che *et al.* for a Pt(II) complex embedded in a metal-organic-framework (MOF).²⁴ In his work, the MOFs were used as concentrators for the Pt(II) complexes to induce aggregation inside them and leading to ³MMLCT emission.²⁴ Otherwise and to the best of our knowledge, the behavior of monomeric Pt(II)-based triplet emitters in MOFs has been rarely explored,²⁵ despite their potential uses as (photo)catalysts or sensors.²⁴

MOFs are suitable scaffolds for the encapsulation of various molecular species including metal complexes, nanoparticles, dyes or enzymes.^{26,27,28,29,30} Their defined pore structure and variable linkers make MOFs tunable for various applications including catalysis,^{31,32,33} drug delivery³⁴ or molecular sensing.^{35,36} Porous luminescent MOFs including the encapsulation of photo functional complexes play an important role in photocatalysis or as sensors for quenching species such as ³O₂.^{37,38} For example, Xu *et al.* and Matsuoka *et al.* both functionalized a metal-organic framework (**MOF-253** and **Zr-MOF-bpy**, respectively) with PtCl₂ to form a Pt(II) complexes where the MOF-linker acted as a ligand for potential applications in photocatalytic hydrogen production.^{39,40} By modification of the linker, Shi *et al.* bound a Ru(II) complex to the MOF scaffold, producing

a composite that is suitable for photocatalysis.⁴¹ Another post-synthetic approach was used by Gao *et al.* to encapsulate an Ir(III) complex into UiO-66, which is also relevant for photocatalysis.⁴² Metal complex incorporation into MOFs is generally carried out by post-synthetic encapsulation with or without linker modification. To the best of our knowledge, the *in situ* encapsulation of small-molecule coordination compounds into a MOF has been rarely explored,²⁴ despite being a common strategy for enzymes.⁴³⁻⁴⁷



Scheme 1. Previously described Pt(II) complexes bearing tridentate luminophores and comparison with the herein reported design pattern.^{11,14,15,48,49}

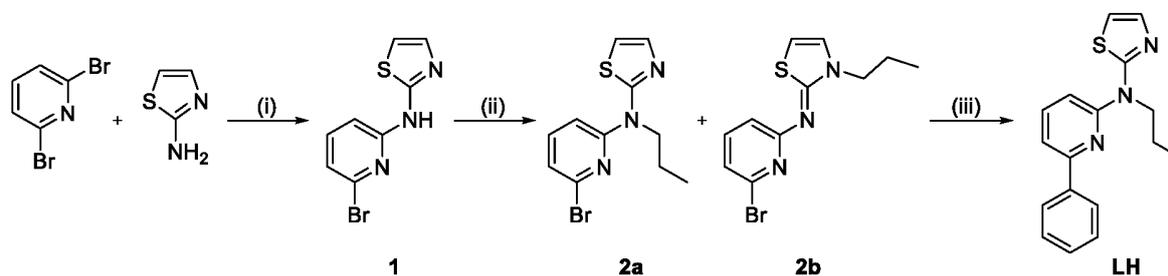
In this work, we synthesized and encapsulated two photoluminescent Pt(II) complexes with long excited state lifetimes in the well-established Zn(II)-based scaffolds **MOF-5**⁵⁰ and **ZIF-8**⁵¹ while exploring an *in situ* and *ex situ* approach in order to investigate the behavior of the entrapped d^8 -configured triplet emitters. The tridentate ligand precursor *N*-(2-phenylpyridine)-*N*-propylthiazole-2-amine (Scheme 1) was designed to provide a mostly planar coordination plane and a side-group favoring processability in organic solvents without major steric constraints. A cyano co-ligand provided an enhanced ligand-field splitting with nearly no additional steric demand. The metal complexes were fully characterized, including time-resolved photoluminescence spectroscopy, whereas the encapsulated amount of complex inside MOFs was determined by graphite furnace atomic absorption spectroscopy. The resulting composites were analyzed by X-

ray diffractometry, electron microscopy, N₂- and Ar-sorption measurements, time-resolved photoluminescence spectroscopy and microscopy.

Results and discussion

We designed and realized a new thiazole-based C^NN-type luminophore as a suitable pincer ligand precursor (**LH**) in a three-step synthetic procedure, paying attention to a minimized bulk to favor encapsulation in a MOF matrix while providing a strong ligand field splitting owing to cyclometallation and a close-to-ideal coordination geometry. Hence, we obtained the corresponding Pt(II) chlorido complex [**PtCl(L)**] *via* an ortho-directed cyclometallation, as well as the corresponding cyanido coordination compound [**PtCN(L)**] upon exchange of the co-ligand, thus maximizing the thermal activation barrier towards metal-centered dissociative states that might potentially quench the emissive triplet state. Each new intermediate and complex was characterized by one- and two-dimensional nuclear magnetic resonance (NMR, Figures S1-S30) spectroscopy as well as mass spectrometry (EM-ESI-MS). The metal complexes were further analyzed by infrared (IR; Figures S31-S32), single crystal X-ray diffractometry and time-resolved photoluminescence spectroscopy. Subsequently, the Pt(II) complexes were embedded in the MOFs **ZIF-8** and **MOF-5** by *in situ* encapsulation or post-synthetic incorporation, respectively. The obtained **complex@MOF** composites were analyzed by powder X-ray diffractometry (PXRD), N₂ sorption, Ar sorption, graphite furnace and flame atomic absorption spectroscopy (GFAAS and FAAS) and scanning electron microscopy (SEM). Time-resolved photoluminescence spectroscopy measurements were carried out in air and under Ar. The detailed procedures, additional structural and spectroscopic data can be found in the Supporting Information (SI).

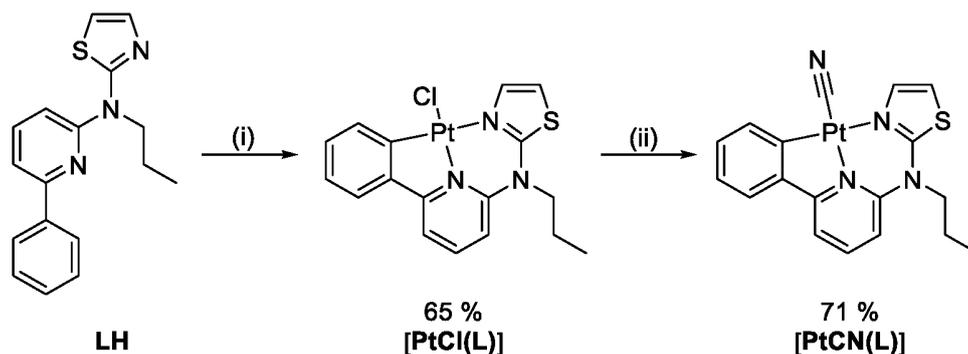
Synthesis of [PtCl(L)] and [PtCN(L)]



Scheme 2. Three-step-synthesis of the ligand precursor **LH**. (i) Buchwald-Hartwig cross-coupling: Na_2CO_3 , Xantphos, $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, toluene, $t\text{BuOH}$, H_2O , $130\text{ }^\circ\text{C}$, 72 h, 49 % yield; (ii) alkylation: 1-bromopropane, Cs_2CO_3 , THF, $80\text{ }^\circ\text{C}$, 16 h, 40 % yield for **2a**, 51 % yield for **2b**; (iii) Suzuki cross-coupling: phenylboronic acid, Na_2CO_3 , $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, THF, H_2O , $80\text{ }^\circ\text{C}$, 16 h, 83 % yield.

The intermediate compound **1** (Scheme 2) was obtained by a Buchwald-Hartwig-cross coupling reaction. As expected, alkylation of **1** yielded to two possible products, due to the tautomeric behavior of amino-thiazoles leading to the exo- (**2a**) as well as to the endocyclic (**2b**) products. Mihovilovic *et al.* previously investigated the substitution reaction of amino-thiazoles for synthetic purpose.⁵² Using their optimized conditions (DMF, NaH, room temperature) to obtain the amine-derivative⁵³ led in our case to a product ratio of 1/1.8 (**2a/2b**). Switching to Cs_2CO_3 in refluxing THF overnight resulted in a slightly better ratio of 1/1.3 with a yield enhancement from roughly 30% to nearly 40% for **2a**. The $^3J_{\text{HH}}$ -coupling constant of the thiazole gives a good indication for the substitution pattern as previously reported in the literature.^{52,53} For the amine-derivatives (**2a**), these values are found around $^3J_{\text{HH}} = 3.6\text{ Hz}$, whereas the imine (**2b**) shifts to $^3J_{\text{HH}} = 4.8\text{ Hz}$. The last step towards the ligand precursor **LH** was realized by means of a Suzuki-cross-coupling reaction. After obtaining the ligand precursor **LH**, the Pt(II) complex was obtained using cyclometalation reaction conditions ($\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$, $n\text{Bu}_4\text{NCl}$, AcOH, $130\text{ }^\circ\text{C}$) to yield the chlorido complex **[PtCl(L)]**. As previously observed upon alkylation on the thiazole ring, coordination of

the metal center shifts the coupling constants to roughly ${}^3J_{\text{HH}} = 4.0$ Hz. The ancillary ligand exchange was carried out using AgCN, yielding the corresponding cyanido complex **[PtCN(L)]**. The herein described synthetic route is summarized in Schemes 2 and 3.



Scheme 3. Cyclometallation and ligand exchange towards the desired Pt(II) complexes: (i) $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$, ${}^n\text{Bu}_4\text{NCl}$, glacial acetic acid, 130 °C, 16 h, 65 % yield; (ii) AgCN, MeCN, CHCl_3 , 80 °C, 71 % yield.

Molecular structures in single crystals as obtained by X-ray diffractometry

For **1**, **2b** and **[PtCl(L)]**, the structural data is given in the SI (Table S1-S3; Figures S33-S35). The crystal structures of **[PtCl(L)]** and **[PtCN(L)]** are isomorphous to each other with the trigonal space group of *R*-3. Pt(II) shows the expected square coordination geometry in an almost planar environment (compare Figures 1 and S35). Selected bond lengths and angles can be found in the deposited .cif files and in Tables S3-S4. The largest deviation from the perfect quadratic coordination around the Pt(II) centers involves the angle encompassing the five-membered metallacycle. For **[PtCN(L)]**, this angle corresponds to 82.25 ° (N3-Pt1-C31), while the overall angle sum adds up to 359.50 °. In general, the characteristic values for these C^N*N-type complexes agree with the literature for comparable compounds.¹⁴ The main intermolecular interaction in both complexes can be described as π - π -⁵⁴ and CH- π -interactions (Tables S3-S4).⁵⁵ A special feature is the dimer formation involving two molecular units. For **[PtCl(L)]** and

[PtCN(L)], the nearest centroid-centroid distances (3.400 Å and 3.426 Å, respectively) suggest a dimer interaction between two adjacent molecules (Figure 1 right, Figures S35 B and S36 B), while the relatively long Pt-Pt distances 5.905 Å for **[PtCl(L)]** and 5.860 Å for **[PtCN(L)]** indicate that this interaction is purely π - π in nature.⁵⁴ Slightly extended but more strongly slipped π - π interactions between the dimeric pairs lead to the formation of linear chains (Figures S35 C and S36 C).

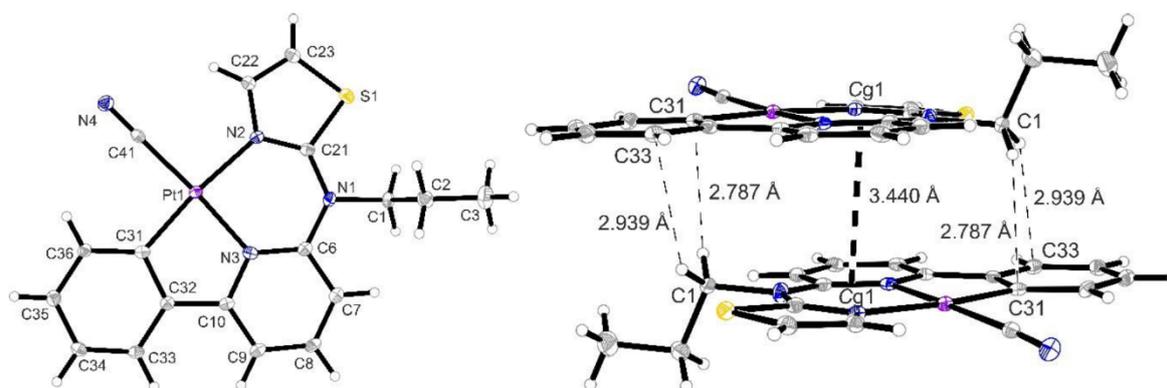


Figure 1. Molecular structure of **[PtCN(L)]** (left) as obtained by X-ray diffractometry on a single crystal. Dimer type formation involving π - π and C-H \cdots π interactions (right). Thermal ellipsoids are shown at 30% probability.

Time-resolved photoluminescence spectroscopy of [PtCl(L)] and [PtCN(L)]

Figure 2 shows the absorption and photoluminescence spectra of **[PtCl(L)]** and **[PtCN(L)]**, their photophysical properties are summarized in Table 1 (the complete set of spectra, photoluminescence decay plots and photoluminescence micrographs are shown in Figures S37 – S57). The maxima in the UV/Vis-absorption spectra (Figure 2 A) show the typical vibrational progressions that can be assigned by comparison with related compounds.^{14,18} The bands at short wavelengths associated with high molar absorption coefficients can be attributed to transitions into excited singlet states possessing ligand-centered character (1LC / $^1\pi\pi^*$). The bands at lower energies (325 nm - 425 nm) can be described as transitions into singlet excited states with mixed ligand-centered and metal-to-ligand charge-transfer character (1LC and 1MLCT , respectively). The

absorption band at 395 nm for **[PtCN(L)]** can be assigned to a transition into a mainly pure ¹MLCT state, due to the correspondingly low molar absorption coefficient ($1.5 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

The excitation spectra of both complexes resemble the absorption spectra. The emission spectra (Figures 2 B and 2 C) shows the typical vibrational progressions associated to the emission from MP-LC states. The differences between the spectra of the chlorido and cyanido complexes in fluid solution and frozen glassy matrices are marginal, which shows that the co-ligand only has a very small influence on the energy of the emissive excited states. The excited state properties are mainly dominated by the tridentate luminophore **L** with a perturbation from the Pt(II) center. On the other hand, the co-ligand change has a significant impact on Φ_L and τ . Overall, the radiative process is relatively more efficient for the cyanido complex **[PtCN(L)]**, due to the enhanced ligand field-splitting that suppresses radiationless deactivation pathways, thus prolonging τ and enhancing Φ_L . The τ in solution for **[PtCl(L)]** is rather short (17.50 ns) and thus insensitive to diffusional quenching by dissolved ³O₂, which is also true for the rather low Φ_L (< 0.02). On the other hand, the cyanido complex **[PtCN(L)]** displays a $\tau = 0.69 \mu\text{s}$ and a low Φ_L (< 0.02) that both rise drastically upon deaeration to reach values of $\tau = 6.30 \mu\text{s}$ and $\Phi_L = 0.46$. In frozen glassy matrices at 77 K, both compounds show even longer τ values (31.2 μs for **[PtCl(L)]** and 42.3 μs for **[PtCN(L)]**) and nearly unitary Φ_L .

In solid phases, the behavior differs quite strongly from the solutions and glassy matrices. The powder of **[PtCl(L)]** shows a different vibrational progression where the second maximum at $\lambda = 536 \text{ nm}$ is the most prominent band. This is due to the restriction of vibrational modes in the solid environment, but no excimeric emission band can be traced beyond 600 nm. On the other hand, the emission spectrum of **[PtCN(L)]** as a powder is dominated by broad red-shifted band peaking at $\lambda = 560 \text{ nm}$, which can be assigned to an excimeric state without significant

intermetallic interaction. The X-ray diffractometric analysis actually showed a dimer formation with a π - π -interaction of 3.440 Å, which might lead to excimers but without significant Pt-Pt interaction. The lack of excimeric emission by **[PtCl(L)]** in the solid state may be related to difference in the overlap of the coordination planes and lead to a weaker influence on the emission.

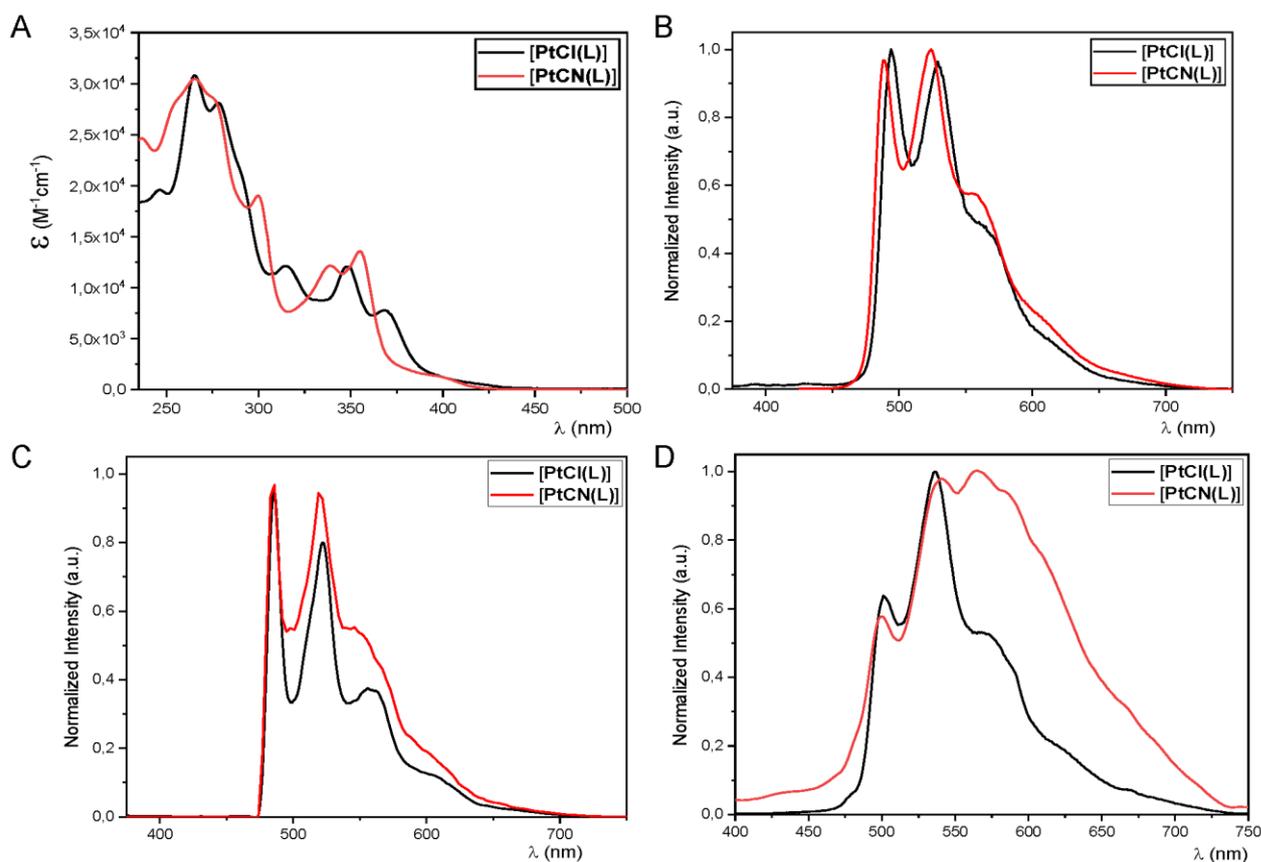


Figure 2. **A)** UV/Vis-absorption spectra of **[PtCl(L)]** (black) and **[PtCN(L)]** (red) in DCM at 298 K; **B)** photoluminescence spectra ($\lambda_{exc} = 350$ nm) of **[PtCl(L)]** (black) and **[PtCN(L)]** (red) in fluid DCM at 298 K; **C)** photoluminescence spectra ($\lambda_{exc} = 350$ nm) of **[PtCl(L)]** (black) and **[PtCN(L)]** (red) in a frozen glassy matrix (DCM/MeOH 1:1) at 77 K; **D)** photoluminescence spectra ($\lambda_{exc} = 350$ nm) of **[PtCl(L)]** (black) and **[PtCN(L)]** (red) as neat solids.

Table 1. Photophysical data for the complexes [PtCl(L)] and [PtCN(L)].

		[PtCl(L)]		[PtCN(L)]		
Fluid solution (DCM, 298 K)	$\lambda_{\text{abs}} / \text{nm}$ ($\epsilon / 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	265 (30.8), 277 (28.0), 313 (12.0), 348 (12.1), 368 (7.8)		255 (28.2), 265 (30.5), 275 (28.7), 300 (19.0), 339 (12.2), 355 (13.6), 395 (1.5)		
	$\lambda_{\text{exc}} / \text{nm}$	352, 370		311, 360, 390 (shoulder)		
	$\lambda_{\text{em}} / \text{nm}$	494, 530, 555 (shoulder)		489, 524, 555 (shoulder)		
	$\tau / \mu\text{s}^{\text{c}}$	$17.50 \times 10^{-3} \pm 0.13 \times 10^{-3} \text{ }^{\text{a}}$	$17.9 \times 10^{-3} \pm 0.7 \times 10^{-3} [24 \times 10^{-3} \pm 2 \times 10^{-3} (6); 17.50 \times 10^{-3} \pm 0.18 \times 10^{-3} (94)]^{\text{b}}$	$0.686 \pm 0.005^{\text{a}}$	$6.30 \pm 0.04^{\text{b}}$	
	$\Phi \pm 0.02$	$< 0.02^{\text{a}}$	$< 0.02^{\text{b}}$	$< 0.02^{\text{a}}$	0.46^{b}	
Frozen glassy matrix (DCM/MeOH 1:1, 77 K)	$\lambda_{\text{exc}} / \text{nm}$	318, 348, 367		310, 371, 400 (shoulder)		
	$\lambda_{\text{em}} / \text{nm}$	484, 522, 556		486, 522, 549 (shoulder)		
	$\tau / \mu\text{s}^{\text{c}}$	$31.2 \pm 1.0 [38.9 \pm 0.5 (40); 26.0 \pm 0.4 (60)]$		$42 \pm 2 [65.8 \pm 0.9 (37); 33.7 \pm 0.9 (51); 8 \pm 3 (13)]$		
	$\Phi \pm 0.02$	0.98		0.98		
Powders (298 K)	$\lambda_{\text{em}} / \text{nm}$	501, 536, 570 (shoulder)		501, 545, 566		
	$\tau / \mu\text{s}^{\text{c}}$	$0.75 \pm 0.04 [1.47 \pm 0.05 (28); 0.627 \pm 0.014 (72)]^{\text{a}}$	$0.79 \pm 0.04 [1.44 \pm 0.04 (18); 0.652 \pm 0.013 (82)]^{\text{b}}$	$1.30 \pm 0.17 [8.7 \pm 0.4 (4); 2.21 \pm 0.13 (21); 0.63 \pm 0.04 (75)]^{\text{a}}$	$2.02 \pm 0.28 [12.0 \pm 0.7 (5); 3.6 \pm 0.2 (24); 0.82 \pm 0.07 (71)]^{\text{b}}$	
	$\Phi \pm 0.02$	0.04 ^a		0.02 ^a	0.02 ^b	
Crystals (298 K)	$\lambda_{\text{em}} / \text{nm}$	560, 610		525 (shoulder), 560		
	$\tau / \mu\text{s}^{\text{c}}$	$1.44 \pm 0.14 [4.8 \pm 0.1 (38); 1.26 \pm 0.04 (53); 0.18 \pm 0.08 (10)]^{\text{a}}$		$2.04 \pm 0.14 [5.6 \pm 0.4 (22); 1.45 \pm 0.12 (43); 0.40 \pm 0.04 (35)]^{\text{a}}$		

^aAerated sample. ^bDeaerated sample. ^cPhotoluminescence decays measured detecting at 530 nm. For multiexponential decays the amplitude-weighted average lifetime are given as well as the different components in square brackets with relative amplitudes as percentages in parentheses. $\lambda_{\text{exc}} = 350 \text{ nm}$ was used for the emission- and Φ_{L} measurements, $\lambda_{\text{em}} = 530 \text{ nm}$ for excitation measurements, and $\lambda_{\text{exc}} = 376.7 \text{ nm}$ and $\lambda_{\text{em}} = 530 \text{ nm}$ were used for the lifetime measurements.

Similar results were obtained if powders of the complexes or crystals thereof were investigated by using time-resolved spectroscopy or time- and spectrally resolved confocal microscopy (Figures S44-S57). In any case, the solid-state photoluminescence of both complexes is not significantly influenced by $^3\text{O}_2$, which is true for Φ_L as well as for τ . We assume that the packing in the crystal hinders the interaction of the luminophores with $^3\text{O}_2$. In fact, we observe the formation of potential canals along the three-fold rotation/rotoinversion axes with the alkyl chains for **[PtCN(L)]** and the hydrogens of the phenyl ring for **[PtCL(L)]** oriented into these canals (Figures S35 D and S36 D).

Synthesis of complex@MOF composites

For the complex encapsulation, two Zn-based MOFs, namely **ZIF-8** and **MOF-5**, were selected, as their pore sizes fitted the dimension of the coordination compounds (complex size roughly 8 Å x 12 Å, pore diameter 11 Å for **ZIF-8**⁵⁶ and 13 Å for **MOF-5**).⁵⁷ The **complex@MOF** composites were prepared in two different ways (see SI for further details): The *in situ* procedure was performed for the encapsulation of the Pt(II) complexes in **ZIF-8** by adding the coordination compounds to the MOF precursor and then preparing the MOF following a synthesis route described in the literature. For **[PtCN(L)]**, the amount of complex used in the synthesis was varied to determine the optimal amount of encapsulated complex. A post synthetic approach was not used due to the very small pore windows of **ZIF-8** with only ~3 Å in diameter. For the post-synthetic procedure, **MOF-5** was prepared as single crystals or powder samples. The complex was then encapsulated by adding the single crystals or powders to a solution of the complex in DCM. After 24 h, the MOF samples were washed until the solution did not show any residual

photoluminescence. The synthesis of **MOF-5** was carried out in DMF, but since complexes are poorly soluble in this solvent, the *in situ* approach was not tried for **MOF-5**.

PXRD of the complex@MOF composites

The experimental powder X-ray diffractograms of the **complex@MOF** composites match the simulations (Figures S58 and S59). The absence of additional reflections or reflections for **[PtCN(L)]** and **[PtCl(L)]** in the PXRDs indicates the lack of crystalline order for the embedded complex in the MOFs and rules out crystallization of the complexes at the outer MOF surface, respectively.

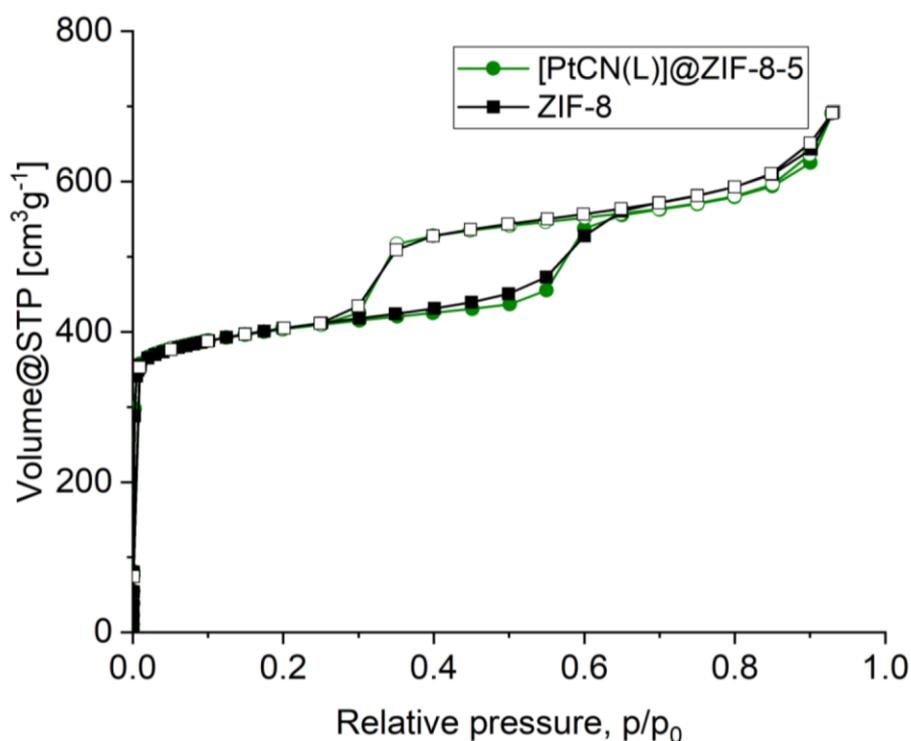


Figure 3. Ar sorption isotherms of **[PtCN(L)]@ZIF-8-5** (green circles; “5” indicates the amount of Pt complex used in the composite synthesis) and neat **ZIF-8** (black squares). Filled symbols: adsorption, empty symbols: desorption.

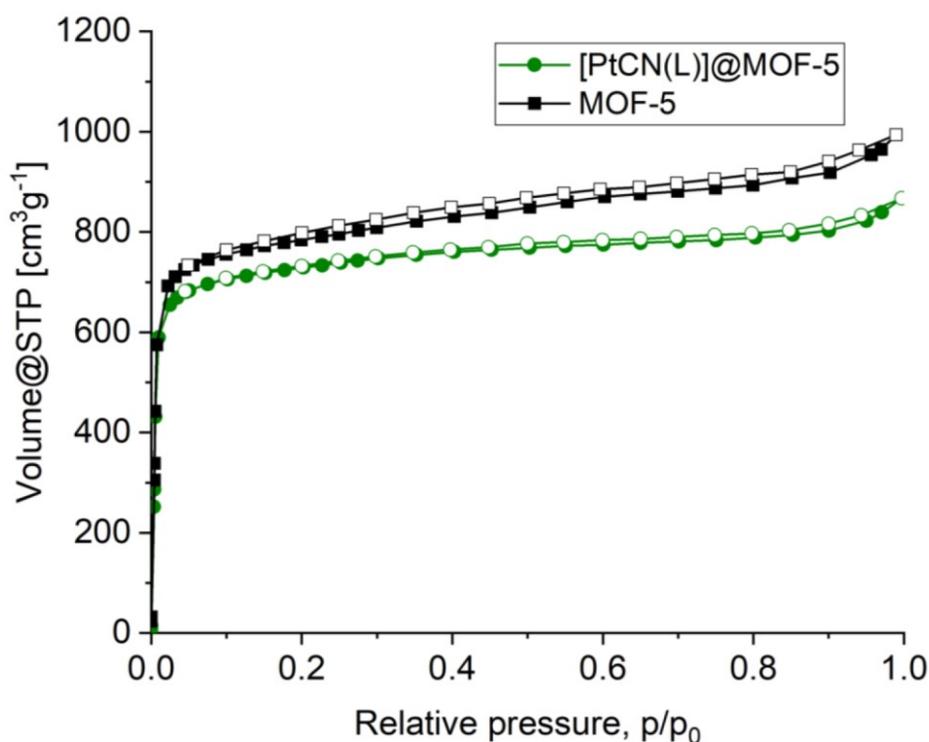


Figure 4. N₂ sorption isotherms of [PtCN(L)]@MOF-5 (green circles; from MOF-5 powders) and neat MOF-5 (black squares). Filled symbols: adsorption, open symbols: desorption.

Sorption measurements on the complex@MOF composites

For porosity determination and as an indication of encapsulated complex in the pores of the MOFs, comparative N₂ (ZIF-8 and MOF-5) and Ar gas sorption (ZIF-8) measurements were performed for neat MOFs and their composites (Figures 3 and 4 and Figures S60 – S63, Table 2).

The ZIF-8 samples show an N₂ adsorption step in the relative pressure range of 0.03 to 0.05 (Figure S62). This early sorption step is known from literature and related to a reorganization of the methylimidazolate linker, resulting in a slight pore window widening and additional gas adsorption.^{58,59} At the same time, this early adsorption step makes a BET surface area determination for this microporous material difficult (see SI, Section S7, for further details). Hence, we resorted to Ar sorption for ZIF-8 and its composites, where this early step is absent

(Figure 3). Also, Ar sorption is advocated for BET surface area determination of microporous materials,⁶⁰ since N₂ sorption often overestimates BET areas of micro- to mesoporous MOFs.^{61,62}

Up to $p/p_0 \approx 0.2$, the Ar sorption isotherm of **ZIF-8** corresponds to a type I isotherm. The Ar sorption isotherm has a pronounced adsorption step at $p/p_0 \approx 0.55$ with a hysteresis loop in the in the range of 0.3 to 0.6. Again, this second step is due to the reorganization of the linker, causing additional adsorption.⁶³

Table 2. Porosity characteristics of the **complex@MOF** composites and neat MOFs.

	Sample ^a	BET [m ² g ⁻¹]	Maximum uptake ^b [cm ³ g ⁻¹]	Micropore volume ^c [cm ³ g ⁻¹]	Total pore volume ^d [cm ³ g ⁻¹]
Ar-sorption	[PtCN(L)]@ZIF-8-5	1387	555	0.4	0.74
	[PtCl(L)]@ZIF-8	1368	538	0.4	0.71
	ZIF-8	1384 (Lit.: 989 - 1200) ^{64,65}	560	0.4	0.75
N ₂ -sorption	[PtCN(L)]@MOF-5	2894	788	0.9	1.2
	[PtCl(L)]@MOF-5	2877	773	0.9	1.2
	MOF-5	3060 (Lit.: 2900) ⁶⁶	893	1.0	1.4

^a“5” indicates the amount of Pt(II) complex used in the **ZIF-8** composite synthesis; **MOF-5** composites from **MOF-5** powder sample. ^b Determined at $p/p_0 = 0.65$ for **ZIF-8** and 0.8 for **MOF-5**. ^c Determined at a $p/p_0 = 0.1 - 0.2$ for pores < 12 nm for **ZIF-8** and < 15 nm for **MOF-5**. ^d Determined at a $p/p_0 = 0.8$ for pores < 12 nm for **ZIF-8** and $p/p_0 = 0.85$ for pores < 15 nm for **MOF-5**.

However, the Ar adsorption isotherms and porosity characteristic for neat **ZIF-8** and its composites are nearly the same within experimental uncertainty (Figure 3, Table 2). This seems at first counter-intuitive to a successful encapsulation of the complex; however other analytical

methods including atomic absorption spectroscopy (Table S7) and photoluminescence spectroscopy (Figure 8) clearly show that the complexes are encapsulated up to ~2.3 wt% in all **ZIF-8** samples. However, neat **ZIF-8** porosity data from Ar sorption spans a range from 989 m²g⁻¹ -1200 m²g⁻¹ for the specific BET surface area depending *inter alia* on the synthesis conditions. At the same, the *in situ* synthesized composites require slightly inherent differences in the synthesis conditions from the neat **ZIF-8** which makes a direct comparison between neat **ZIF-8** and its composite difficult. The more so, as variances in surface area can be estimated at ± 50 m²g⁻¹. Thus, we conclude that the small amount of ~2.1 wt% of complex (Table S7) does not affect the surface area.

For **MOF-5**, a porosity comparison was possible by using a sample from the same batch for the neat MOF and its post-synthetically derived composites. For the **MOF-5** samples, all measurements gave a type I isotherm typical for microporous materials. The BET-surface area of neat **MOF-5** was determined as 3060 m²g⁻¹ from N₂ adsorption (Figure 4), which is in good agreement with the literature values (2200 m²g⁻¹ – 2900 m²g⁻¹).^{66,67,68} As expected, the BET-surface areas of the composites derived from **MOF-5** are slightly lower than the BET-surface area of neat **MOF-5** (Table 2). Despite the somewhat larger amount of complex encapsulated post synthetically for **MOF-5** (as compared to the **ZIF-8** composites and reaching up to ~3.7 wt%, see Table S8), only slightly lower BET surface area and pore volumes are observed for the **complex@MOF-5** composites (Table 2).

Scanning electron microscopy of complex@MOF composites

Scanning electron micrographs of **[PtCN(L)]@ZIF-8-5** (Figure 5, top) and **[PtCl(L)]@ZIF-8** as well as neat **ZIF-8** (Figures S64 and S65) show small spherical particles with an approximate

diameter of $83 \text{ nm} \pm 14 \text{ nm}$ and $90 \text{ nm} \pm 14 \text{ nm}$, respectively (histograms shown in Figures S66-S67). Within the range of the standard deviation, the particles have the same size as neat **ZIF-8** corresponding to $92 \text{ nm} \pm 14 \text{ nm}$ (Figures S65 and S67). Thus, the *in situ* encapsulation has no measurable effect on the crystal growth or size, supporting the results from the PXRD measurement. For **MOF-5**, the SEM images and the particle size distribution of $2 \text{ }\mu\text{m} \pm 1 \text{ }\mu\text{m}$ derived therefrom agree between neat **MOF-5** and its composites (Figure 5, bottom, and Figures S69-S73). All SEM images show a small number of particles that are significantly larger than the average.

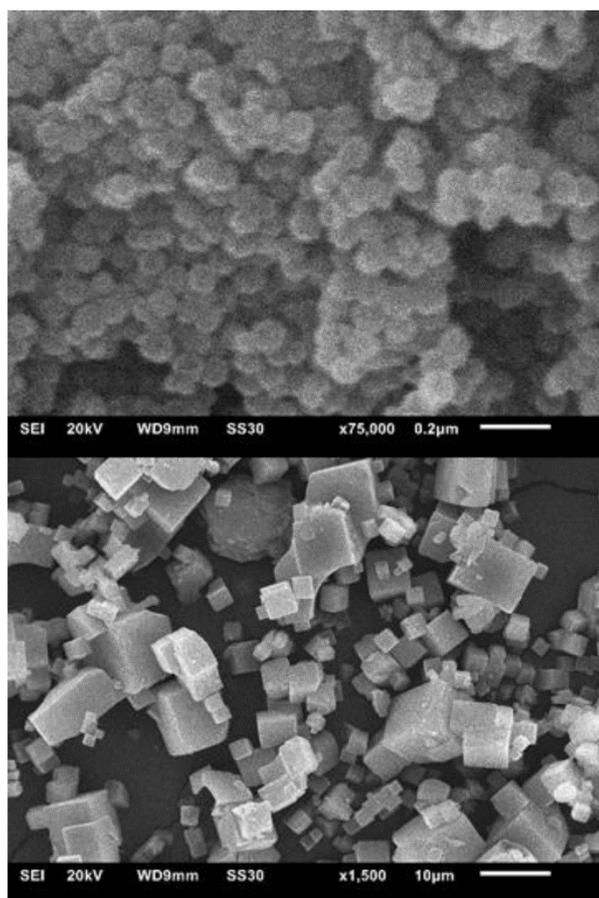


Figure 5. SEM image of **[PtCN(L)]@ZIF-8-5** (top; prepared from 5 mg of Pt(II) complex) and **[PtCN(L)]@MOF-5** (bottom).

Quantification of metals in the complex@MOF composites

The amount of the encapsulated Pt(II) complexes in **ZIF-8** and **MOF-5** was determined by Pt and Zn quantification using a graphite furnace and flame atomic absorption spectroscopy (GFAAS and FAAS), respectively (Table S7 and S8). For small amounts (below 1 wt%), the AAS determination of Pt showed that the loading can vary significantly between batches, indicating a less reproducible incorporation but possibly also sample inhomogeneities or larger uncertainties in the AAS sample preparation.

The Pt quantification becomes reproducible at about 2 and 3 wt% of **[PtCN(L)]** complex in **ZIF-8** (prepared with 5 mg and 10 mg of complex, respectively, during the *in situ* encapsulation). This corresponds to a maximum loading of 1 Pt atom per 70 Zn atoms for **ZIF-8** while starting from a molar Pt to Zn ratio corresponding to 5:70. In comparison, the **[PtCl(L)]@ZIF-8** sample contains significantly less complex (< 1 wt%) than the **[PtCN(L)]@ZIF-8-5** sample (2 wt%) if the same amount of complex (5 mg) is used in the synthesis. Therefore, **[PtCN(L)]** seems to be more suitable for encapsulation into **ZIF-8**, possibly due to interactions between the cyanido ligand and methylimidazole, or due to slightly better solubility of **[PtCN(L)]** in methanol. If the amount of complex used in the synthesis is increased, also the mass fraction of complex in the product increases, albeit not proportionally. With only 1 or 2 mg of **[PtCN(L)]** during the synthesis, the composite loading was less than 1 wt%. For 5 mg of **[PtCN(L)]** during the synthesis, a composite loading of ~2 wt% and for 10 mg a loading of ~3 wt% was achieved.

In **MOF-5**, Pt was detected in significant amounts for all composite samples. Again, **[PtCN(L)]** seems to be more suitable for encapsulation in **MOF-5** than **[PtCl(L)]**, possibly due to interactions between the cyanido unit and Zn²⁺ or the structural MOF-ligand, or even due to the slightly better solubility of **[PtCN(L)]** in methanol. The amount of **[PtCN(L)]** (roughly 3.7 wt% ± 0.5 wt%) in

the composites obtained from **MOF-5** powders is more than 10 times higher than for **[PtCl(L)]** (approximately $0.30 \text{ wt}\% \pm 0.03 \text{ wt}\%$) using the same loading conditions. For the **complex@MOF-5** composites derived from single crystals of **MOF-5**, the amount of encapsulated **[PtCN(L)]** in the 3-4 preselected crystals is significantly lower (only $0.37 \text{ wt}\% \pm 0.05 \text{ wt}\%$) if compared to about the same mass of powder. This can be traced to the longer diffusion paths of the larger cubic single crystals (edge length 0.5 mm to 1 mm) if compared to the smaller powder particles. For **[PtCl(L)]**, this effect is even stronger, with only $0.003 \text{ wt}\% \pm 0.001 \text{ wt}\%$ effectively encapsulated. The longer diffusion path in the single crystals can be blocked by complexes that become immobilized near the pore mouths (*vide infra*).

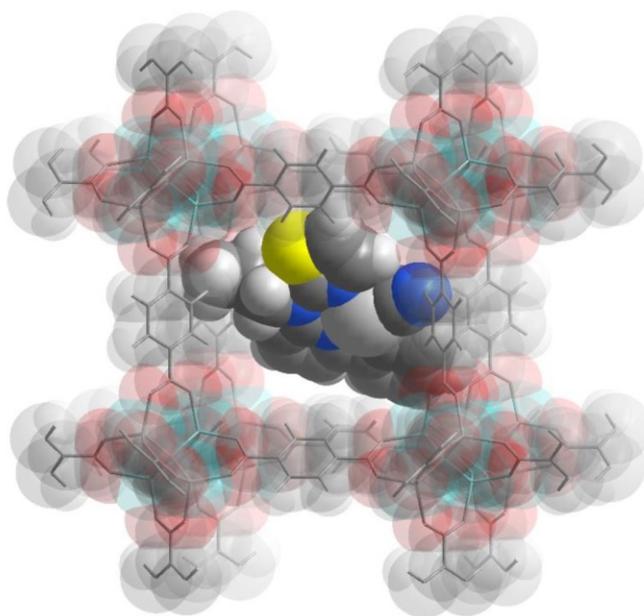


Figure 6. Visualization of one possible structure of **[PtCN(L)]@MOF-5**. Positioning of the complex was calculated with DFT methods. The binding energy between complex and **MOF-5** is $76.54 \text{ kJ mol}^{-1}$.

DFT calculations on [PtCN(L)]@MOF-5 composites

For a visualization of the complex in a MOF matrix, the complex was placed in the middle of the pore and the system was allowed to fully relax, resulting in the structure shown in Figure 6. It

is evident upon visual inspection that only a monomeric entity of the complex can fit approximately along the room diagonal of the cubic pore in **MOF-5**. The binding energy of **[PtCN(L)]** to **MOF-5** was obtained as the difference between the sum of energies of **MOF-5** and **[PtCN(L)]** alone and the energy of the composite, where the energy of **[PtCN(L)]** alone was obtained by placing the complex structure in a cell of the same size as found in **MOF-5**. The method resulted in a binding energy of $76.54 \text{ kJ mol}^{-1}$.

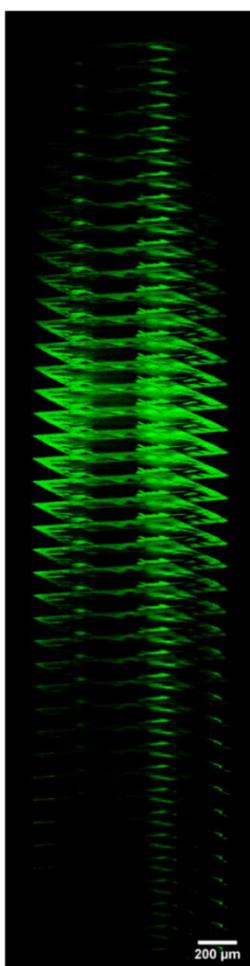


Figure 7. CLSM image of a single crystal of **[PtCN(L)]@MOF-5**. The crystal was scanned in the top-to-bottom (z-) direction in steps of $0.1 \mu\text{m}$. The obtained images were stacked to visualize the 3D-scan (see Figure S99, SI for the individual images in an on-top view). $\lambda_{\text{exc}} = 405 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 550 \text{ nm}$. The laser power of 5% did not cause a significant MOF background photoluminescence.

Confocal laser scanning microscopy of the complex@MOF-5 composites

To visualize and thereby prove the encapsulation of the complexes in the **MOF-5** single crystals, **[PtCN(L)]@MOF-5** and **[PtCl(L)]@MOF-5** were imaged with confocal laser scanning microscopy (CLSM). For **[PtCN(L)]@MOF-5**, the encapsulation of the complex at the outer regions of the crystal can be verified (Figure 7). The inner region of the crystal gives no luminescence, supporting the hypothesis that the complexes become immobilized near the pore mouths. The bright luminescence spots extend up to 200 μm into the crystal, indicating that the complex has penetrated by diffusion and is encapsulated in the pores. Due to the small amount of **[PtCl(L)]** complex encapsulated in the single crystals of **MOF-5** (see AAS results, Table S8), the CLSM images show only a weak luminescence intensity from the complex, and fluorescence of the MOF itself can be detected in the background as well (Figures S97, left and S98). Therefore, these images give no information about internal or external immobilization of the complex.

Photophysical characterization of the complex@MOF composites

The photophysical data of the composites are summarized in Table 3 and the corresponding photoluminescence spectra are depicted in Figure 8 and Figures S74-S96. The **ZIF-8** composite prepared with 5 mg of **[PtCl(L)]** has the lowest Pt loading, the resulting emission spectrum is shown in Figure 8 A. The emission and excitation spectra resemble those in solution, whereas the $\tau = 5.4 \mu\text{s}$ is closer to the neat solid-state form of the complex. In fact, these values neither correspond to the solid state nor to glassy matrices of the complex alone. The low Φ_L in air (≤ 0.04) resembles the neat solid complex. In an Ar atmosphere, the Φ_L rises to 0.07, proving that unlike the pure complex, the emission of the composite is significantly quenched by $^3\text{O}_2$.

Table 3. Photophysical data for the complexes **[PtCl(L)]** and **[PtCN(L)]** in the composites.

Composite ^a	$\tau / \mu\text{s}^b$		$\Phi \pm 0.02^c$	
	Air	Ar	Air	Ar
[PtCl(L)]@ZIF-8	5.2 ± 0.8 [22.7 \pm 1.1 (9); 6.2 ± 0.3 (40); $1.64 \pm$ 0.25 (52)]	5.4 ± 0.5 [17.3 \pm 0.5 (12); 6.26 ± 0.22 (40); 1.52 ± 0.17 (48)]	< 0.02	0.07
[PtCN(L)]@ZIF-8-1	4.9 ± 0.8 [18.7 \pm 0.5 (10); 5.78 ± 0.18 (38); 1.62 ± 0.13 (52)]	17.7 ± 1.4 [40.7 \pm 0.9 (17); 17.1 ± 0.5 (54); 4.6 ± 0.8 (29)]	< 0.02	0.08
[PtCN(L)]@ZIF-8-2	3.4 ± 0.5 [21.6 \pm 1.0 (6); 5.04 ± 0.26 (31); $1.01 \pm$ 0.12 (64)]	18.3 ± 1.3 [51.2 \pm 1.0 (15); 18.9 ± 0.5 (45); 5.3 ± 0.6 (40)]	< 0.02	0.29
[PtCN(L)]@ZIF-8-5	3.8 ± 0.6 [17.5 \pm 0.4 (8); 4.63 ± 0.13 (38); $1.08 \pm$ 0.09 (54)]	8.5 ± 1.1 [32.7 \pm 1.2 (11); 9.6 ± 0.5 (39); 2.5 ± 0.4 (50)]	< 0.02	0.16
[PtCN(L)]@ZIF-8-10	2.8 ± 0.5 [17.0 \pm 1.2 (5); 4.11 ± 0.14 (31); $1.0 \pm$ 0.3 (63)]	7.9 ± 0.8 [28.8 \pm 0.9 (10); 9.3 ± 0.4 (41); 2.5 ± 0.3 (49)]	< 0.02	0.06
[PtCl(L)]@MOF-5 (as powder)	n.d.	11.1 ± 1.3 [57.8 \pm 2.4 (6); 17.4 ± 0.8 (30); 3.9 ± 0.4 (64)]	n.d.	0.02
[PtCN(L)]@MOF-5 (as powder)	n.d.	10.5 ± 1.0 [30.4 \pm 0.8 (14); 10.4 ± 0.4 (49); 3.2 ± 0.5 (37)]	n.d.	0.08
[PtCl(L)]@MOF-5 (as single crystals)	n.d.	4.7 ± 0.4 [8.6 \pm 0.7 (50); 1.33 ± 0.16 (31); $0.10 \pm$ 0.02 (19)]	n.d.	n.d.
[PtCl(L)]@MOF-5 (as single crystals)	n.d.	4.04 ± 0.16 [11.7 \pm 0.4 (19); 3.29 ± 0.16 (45); 0.83 ± 0.04 (36)]	n.d.	n.d.

^a“-1” to “-10” in **ZIF-8** composites denote the amount of complex in mg (*i.e.* 1 mg - 10 mg) used in the encapsulation process. ^{b,c}For multiexponential decays, the amplitude-weighted average lifetime is given as well as the different components in square brackets with their relative amplitudes in parentheses. Humidity-sensitive samples were not measured in air-equilibrated environments (n.d.); single crystal samples of **MOF-5** composites were not measurable with our equipment (n.d.). $\lambda_{\text{exc}} = 350$ nm was used for the Φ_L measurement, and $\lambda_{\text{exc}} = 376.7$ nm and $\lambda_{\text{em}} = 530$ nm were used for the time-resolved photoluminescence decay measurements.

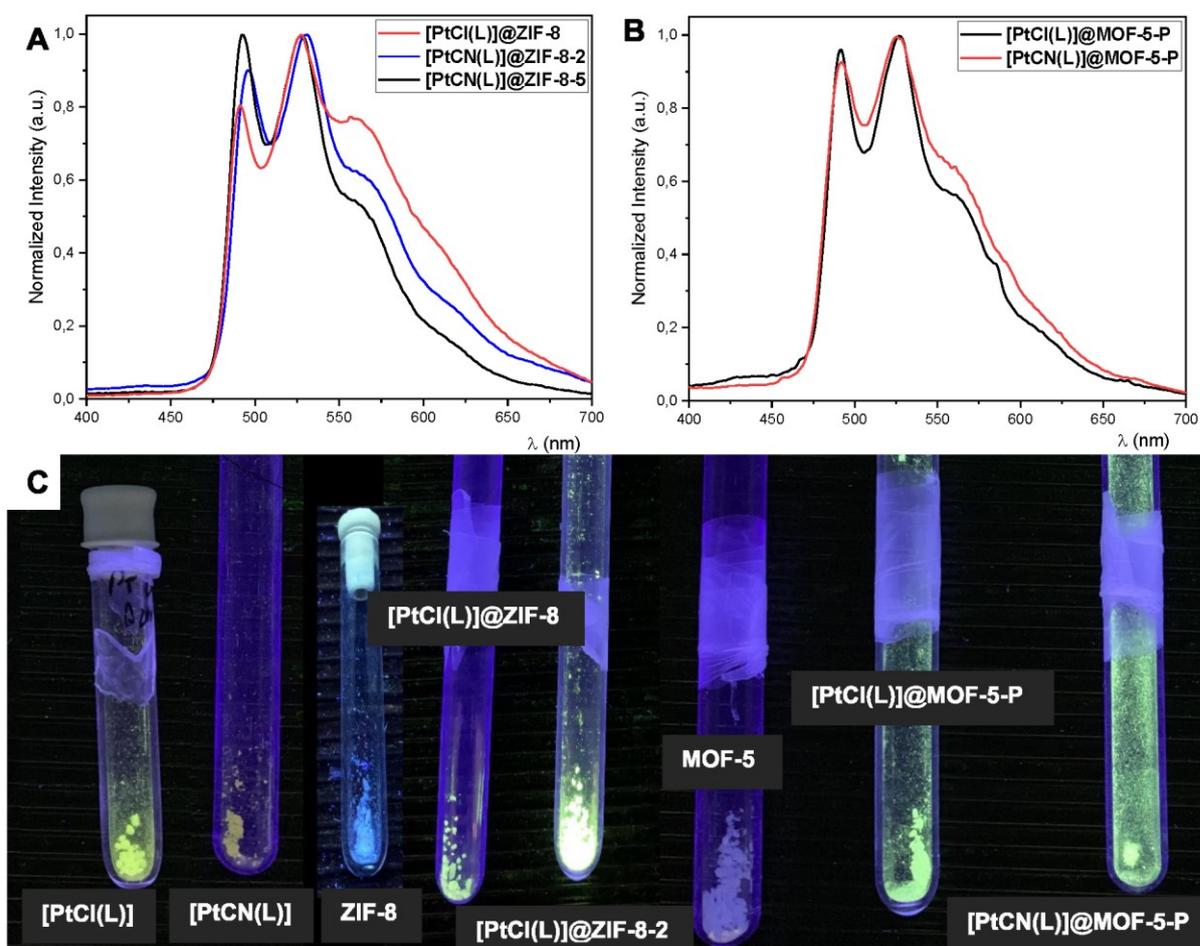


Figure 8. A) Emission spectra ($\lambda_{\text{exc}} = 350$ nm) of [PtCl(L)]@ZIF-8 (blue), [PtCN(L)]@ZIF-8-2 (black) and [PtCN(L)]@ZIF-8-5 (red) at room temperature (“-2” and “-5” in ZIF-8-2, ZIF-8-5 indicate the amount of Pt complex in mg which was used in the composite synthesis); B) emission spectra ($\lambda_{\text{exc}} = 350$ nm) of [PtCl(L)]@MOF-5-P (Powder, black) and [PtCN(L)]@MOF-5-P (Powder, red), (“P” denotes powder sample); C) picture ($\lambda_{\text{exc}} = 366$ nm) of the pure solid complexes (left), pure ZIF-8 and its composites with complexes (middle) as well as pure MOF-5 and its composites with both complexes (right) (samples under Ar-atmosphere).

Even though [PtCN(L)]@ZIF-8 gave the highest loading efficiency when 5 mg of the complex were present during the encapsulation and yielding [PtCN(L)]@ZIF-8-5, the best photophysical performance was observed for the composite resulting from 2 mg of complex ([PtCN(L)]@ZIF-8-2). This is most likely related to intermolecular quenching at higher concentrations, whereas at

the lowest loadings the uncertainty is higher when the Φ_L is determined, mostly due to a poorer signal-to-noise-ratio associated with weaker photoluminescence intensities. For the lower loadings, the emission clearly originates from purely monomeric species (Figure 8 B). In fact, the *in situ* synthesis towards **complex@ZIF-8** can potentially lead to the encapsulation of aggregates into defect regions with enlarged pores. Nonetheless, MOFs and related structures are known for the prevention of the aggregation of fluorescent organic dyes.^{69,70} Due to the consistent shape of the emission spectra, we conclude that there is no significant interaction of the complexes with the MOF components. For **[PtCN(L)]@ZIF-8-2**, the lower loading leads to an enhanced lifetime ($\tau = 18.3 \mu\text{s}$) and to a boost of Φ_L reaching 0.29 in an Ar atmosphere, if compared with the solid state of the pure complex. It is worth to mention that both the Φ_L and the τ are strongly dependent on the presence of $^3\text{O}_2$. In fact, the air-equilibrated sample of the composite shows significantly shortened τ and lowered Φ_L ($\tau = 3.4 \mu\text{s}$ and $\Phi_L < 0.02$, respectively). These values are comparable to those of the neat complex in solid state at room temperature. Higher loadings in the **ZIF-8** composites (prepared by using 5 mg - 10 mg of complex) lead to drops in Φ_L and shortened τ , with a shift in the vibronic progression and an enhancement in the intensity of the emission band at $\lambda = 560 \text{ nm}$ (Figure 8 A), which was previously assigned to the excimeric luminescence from dimeric species.

Due to the sensitivity of **MOF-5** to humidity, the photophysical measurements were carried out in a dry Ar atmosphere (for the powders in the spectrometer) or in n-hexane and emulsion oil (for the single crystals on the confocal time-resolved microscope with spectral resolution). The vibrational progression observed in the emission spectra suggests a monomer-based photoluminescence (Figure 8 B). This observation is in good agreement with the results from DFT calculations showing that only monomeric species can fit into **MOF-5** cavities approximately

along the pore diagonal (Figure 6). Compared to the complexes as pure solids, the composites show similarly long τ values. For the **[PtCl(L)]@MOF-5** composite as a powder, the Φ_L is actually lower (≤ 0.04) than in the solid state ($\Phi_L = 0.04$), but still higher than in fluid DCM solution at room temperature ($\Phi_L < 0.02$). The composite **[PtCN(L)]@MOF-5** shows a better Φ_L (0.08) than the pure solid complex ($\Phi_L \leq 0.04$), which is most likely due to the monomeric nature and the lack of intermolecular quenching in **MOF-5**, but still inferior to the complex in fluid deaerated DCM solution at room temperature ($\Phi_L = 0.46$). For both complexes, the single crystals of **MOF-5** show very low loadings (see Table S8), and also the τ values (4.7 μs and 4.04 μs) are shorter than for **MOF-5** composites obtained from powders (11.1 μs and 10.5 μs).

In general, the photoluminescence decays of the composites are tri-exponential. The two longer components resemble the τ of the pure complexes in frozen glassy matrices at 77 K, where vibrational relaxation is restricted leading to longer decays and enhanced Φ_L . In contrast, the shorter components are closer to the τ in pure solids. The **[PtCN(L)]**-based composites show that higher loadings favor shorter decays, thus suggesting intermolecular quenching.

Conclusion

The synthesis of two tailored cyclometallated Pt(II) complexes bearing a new monoanionic C^N*N pincer luminophore was achieved, showing that exchange of the monodentate anionic co-ligand can prolong the τ while boosting the Φ_L . Furthermore, these complexes were encapsulated in two different MOF scaffolds providing a rigid “solid-solution” environment that enhances their phosphorescence and suppresses intermolecular quenching. Due to the porous structure and the long-lived phosphorescence from the excited triplet states, the emission of these composites shows sensitivity to $^3\text{O}_2$. The best results were obtained by *in situ* encapsulation of the cyanido complex

into the highly stable **ZIF-8** at lower loadings, thus precluding intermolecular quenching. On the other hand, **MOF-5** is sensitive to humidity and the post-synthetic encapsulation of the complexes led to worse photoluminescence efficiencies. These results provide an elegant approach to increase the efficiency of weakly emissive coordination compounds able to perform as triplet emitters at room temperature thanks to a rigid confined environment resembling frozen glassy matrices. The sensitivity to $^3\text{O}_2$ and the fact that the **ZIF-8** composites are stable and easier to handle than solutions or frozen matrices could lead to potential applications as robust $^3\text{O}_2$ sensors or as catalysts for $^1\text{O}_2$ -mediated photooxidations.

Acknowledgements

The work of OW and CJ was supported by the graduate college ModISC (GRK 2482/1, project C3). CAS would like to gratefully acknowledge the Deutsche Forschungsgemeinschaft for generous financial support (DFG: EXC1003 “Cells in Motion”; TRR61 - project STR 1186/7-1; Priority Program LCRMC - project STR 1186/6-1). IM acknowledges the WWU and the Alexander von Humboldt Foundation for the postdoctoral fellowships.

References

¹ Zhong J.-J.; Meng Q.-Y.; Wang, G.-X.; Liu, Q.; Chen, B.; Feng, K.; Tung, C.-H.; Wu, L.-Z. A Highly Efficient and Selective Aerobic Cross-Dehydrogenative-Coupling Reaction Photocatalyzed by a Platinum(II) Terpyridyl Complex. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 6443–6450.

² Chow, P.-K.; Cheng, G.; Tong, G. S. M.; To, W.-P.; Kwong, W.-L.; Low, K.-H.; Kwonk, C.-C.; Ma, C.; Che, C.-M. Luminescent Pincer Platinum(II) Complexes with Emission Quantum Yields up to Almost Unity: Photophysics, Photoreductive C-C Bond Formation, and Materials Applications. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 2084–2089.

³ Wu, P.; Wong, E. L.-M.; Ma D.-L.; Tong, G. S.-M.; Ng, K.-M.; Che, C.-M. Cyclometalated Platinum(II) Complexes as Highly Sensitive Luminescent Switch-On Probes for Practical Application in Protein Staining and Cell Imaging. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3652–3656.

⁴ Chung, C. Y.-S.; Li, S. P.-Y.; Louie, M.-W.; Lo, K. K.-W.; Yam, V. W.-W. Induced Self-Assembly and Disassembly of Water-Soluble Alkynylplatinum(II) Terpyridyl Complexes with „Switchable“ Near-Infrared (NIR) Emission Modulated by Metal-Metal Interaction over Physiological pH: Demonstration of pH-Responsive NIR Luminescent Probes in Cell-Imaging Studies. *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 2453–2462.

⁵ Baggaley, E.; Botchway, S. W.; Haycock, J. W.; Morris, H.; Sazanovich, I. V.; Williams, J. A. G.; Weinstein, J. A. Long-Lived Metal Complexes open up Microsecond Lifetime Imaging Microscopy under Multiphoton Excitation: from FLIM to PLIM and beyond. *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 879–886.

⁶ Zou, T.; Liu, J.; Lum, C. T.; Ma, C.; Chan, R. C.-T.; Lok, C.-N.; Kwon, W.-M.; Che, C.-M. Luminescent Cyclometalated Platinum(II) Complex Forms Emissive Intercalating Adducts with Double-Stranded DNA and RNA: Differential Emissions and Anticancer Activities. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 10119–10123.

⁷ Ma, D.-L.; Shum, T. Y.-T.; Zhang, F.; Che, C.-M.; Yang, M. Water Soluble Luminescent Platinum Terpyridine Complexes with Glycosylated Acetylde and Arylacetylde Ligands: Photoluminescent Properties and Cytotoxicities. *Chem. Commun.* **2005**, 4675–4677.

⁸ Nisic, F.; Colombo, A.; Dragonetti, C.; Roberto, D.; Valore, A.; Malicka, J. M.; Cocchi, M.; Freeman, G. R.; Williams, J. A. G. Platinum(II) Complexes with Cyclometallated 5- π -delocalized-donor-1,3-di(2-pyridyl)benzene Ligands as Efficient Phosphors for NIR-OLEDs. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 1791–1800.

⁹ Tam, A. Y.-Y.; Tsang, D. P.-K.; Chan, M.-Y.; Zhu, N.; Yam, V. W.-W. A Luminescent Cyclometalated Platinum(II) Complex and its Green Organic Light Emitting Device with High Device Performance. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 3383–3385.

¹⁰ Sanning, J.; Stegemann, L.; Ewen, P., E.; Schwermann, C.; Daniliuc, C. G.; Zhang, D.; Lin, N.; Wegener, D.; Doltsinins, N. L.; Strassert, C. A. Colour-Tunable Asymmetric Cyclometalated Pt(II) Complexes and STM-Assisted Stability Assessment of Ancillary Ligands for OLEDs. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 2560–2565.

¹¹ Lu, W.; Mi, B.-X.; Chan, M. C. W.; Hui, Z.; Zhu, N.; Lee, S.-T.; Che, C.-M. $[(C^{\wedge}N^{\wedge}N)Pt(C\equiv C)_nR]$ ($HC^{\wedge}N^{\wedge}N$ = 6-aryl-2,2'-bipyridine, $n = 1-4$, $R = \text{aryl}, \text{SiMe}_3$) as a New Class of Light-Emitting Materials and their Applications in Electrophosphorescent Devices. *Chem. Commun.* **2002**, 206–207.

¹² Haque, A.; Xu, L.; Al-Balushi, R. A.; Al-Suti, M. K.; Ilmi, R.; Guo, Z.; Khan, M. S.; Wong, W.-Y.; Raithby, P. R. Cyclometallated Tridentate Platinum(II) Arylacetylde Complexes: Old Wine in New Bottles. *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48*, 5547-5563.

¹³ Krause, M.; Kourkoulos, D.; González-Abradelo, D.; Meerholz, K.; Strassert, C. A.; Klein, A. Luminescent Pt(II) Complexes of Tridentate Cyclometalating 2,5-Bis(aryl)-pyridine Ligands. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 5215–5223.

¹⁴ Ravindranathan, D.; Vezzu, D. A. K.; Bartolotti, L.; Boyle, P. D.; Hou, S. Improvement in Phosphorescence Efficiency through Tuning of Coordination Geometry of Tridentate Cyclometalated Platinum(II) Complexes. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 8922–8928.

¹⁵ Sinn, S.; Biedermann, F.; De Cola, L.; Platinum Complex Assemblies as Luminescent Probes and Tags for Drugs and Toxins in Water. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 1965–1971.

¹⁶ Proetto, M. T.; Sanning, J.; Peterlechner, M.; Thunemann, M.; Stegemann, L.; Sadegh, S.; Devor, A.; Gianneschi, N. C.; Strassert, C. A. Phosphorescent Pt(II) Complexes Spatially Arrayed in Micellar Polymeric Nanoparticles Providing Dual Readout for Multimodal Imaging. *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 501–504.

¹⁷ Aliprandi, A.; Mauro, M.; De Cola, L.; Controlling and Imaging Biomimetic Self-Assembly. *Nat. Chem.* **2015**, *8*, 10–15.

¹⁸ Wilde, S.; Ma, D.; Koch, T.; Bakker, A.; Gonzalez-Abradelo, D.; Stegemann, L.; Daniliuc, C. G.; Fuchs, H.; Gao, H.; Doltinis, N. L.; Duan, L.; Strassert, C. A. Toward Tunable Electroluminescent Devices by Correlating Function and Submolecular Structure in 3D Crystal, 2D-Confined Monolayers, and Dimers. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 22460–22473.

¹⁹ Demas, J. N.; Harris, E. W.; McBride, R. P. Energy Transfer from Luminescent Transition Metal Complexes to Oxygen. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3547–3551.

²⁰ Wang, X.-D.; Wolfbeis, O. S. Optical Methods for Sensing and Imaging Oxygen: Materials, Spectroscopies and Applications. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 3666–3761.

²¹ Baldo, M. A.; Forrest, S. R.; Transient Analysis of Organic Electrophosphorescence: I. Transient Analysis of Triplet Energy Transfer. *Phys. Rev.* **2000**, *62*, 10958–10966.

²² Kalinowski, J.; Stampor, W.; Mężyk, J.; Cocchi, M.; Virgili, D.; Fattori, V.; Di Marco, P. Quenching Effects in Organic Electrophosphorescence. *Phys. Rev. B* **2002**, *66*, 235321-1–235321-15.

²³ Matthes, P. R.; Höller, C. J.; Mai, M.; Heck, J.; Sedlmaier, S. J.; Schmiechen, S.; Feldmann, C.; Schnick, W.; Müller-Buschbaum, K. Luminescence Tuning of MOFs via Ligand to Metal and Metal to Metal Energy Transfer by Co-Doping of $^2_{\infty}[\text{Gd}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3]\cdot 2\text{bipy}$ with Europium and Terbium. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 10179-10187.

²⁴ Sun, C.-Y.; To, W.-P.; Hung, F.-F.; Wang, X.-L.; Su, Z.-M.; Che, C.-M. Metal-Organic Framework Composites with Luminescent Pincer Platinum(II) Complexes: $^3\text{MMLCT}$ Emission and Photoinduced Dehydrogenation Catalysis. *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 2357-2364.

²⁵ Müller, M.; Devaux, A.; Yang, C.-H.; De Cola, L.; Fischer, R. A. Highly Emissive Metal-Organic Framework Composites by Host-Guest Chemistry. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2010**, *9*, 846–853.

²⁶ Sun, C.-Y.; Wang, X.-L.; Zhang, X.; Qin, C.; Li, P.; Su, Z.-M.; Zhu, D.-X.; Shan, G.-G.; Shao, K.-Z.; Wu, H.; Li, J. Efficient and Tunable White-Light Emission of Metal-Organic Frameworks by Iridium-Complex Encapsulation. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2717-2724.

²⁷ Wang, Q.; Astruc, D. State of the Art and Prospects in Metal-Organic Framework (MOF)-Based and MOF-Derived Nanocatalysis. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 2, 1438-1511.

-
- ²⁸ Cui, Y.; Song, T.; Yu, J.; Yang, Y.; Wang, Z.; Qian, G. Dye Encapsulated Metal-Organic Framework for Warm-White LED with High Color-Rendering Index. *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25*, 4796–4802.
- ²⁹ Liang, K.; Coghlan, C. J.; Bell, S. G.; Doonan, C.; Falcaro, P. Enzyme Encapsulation in Zeolitic Imidazolate Frameworks: a Comparison between Controlled Co-Precipitation and Biomimetic Mineralisation. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 473–476.
- ³⁰ Cui, Y.; Li, B.; He, H.; Zhou, W.; Chen, B.; Qian, G. Metal-Organic Frameworks as Platforms for Functional Materials. *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 483–493.
- ³¹ Luz, I.; Rösler, C.; Epp, K.; Llabrés i Xamena, F. X.; Fischer, R. A. Pd@UiO-66-Type MOFs Prepared by Chemical Vapor Infiltration as Shape-Selective Hydrogenation Catalysts. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, *23*, 3904–3912.
- ³² Dalapati, R.; Sakthivel, B.; Dhakshinamoorthy, A.; Buragohain, A.; Bhunia, A.; Janiak, C.; Biswas, S. A Highly Stable Dimethyl-Functionalized Ce(IV)-Based UiO-66 Metal–Organic Framework Material for Gas Sorption and Redox Catalysis. *CrystEngComm* **2016**, *18*, 7855–7864.
- ³³ Ding, L.-G.; Yao, B.-J.; Jiang, W.-L.; Li, J.-T.; Fu, Q.-J.; Li, Y.-A.; Liu, Z.-H.; Ma, J.-P.; Dong, Y.-B. Bifunctional Imidazolium-Based Ionic Liquid Decorated UiO-67 Type MOF for Selective CO₂ Adsorption and Catalytic Property for CO₂ Cycloaddition with Epoxides. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 2337–2344.
- ³⁴ Dong, Z.; Sun, Y.; Chu, J.; Zhang, X.; Deng, H. Multivariate Metal-Organic Frameworks for Dialing-in the Binding and Programming the Release of Drug Molecules. *JACS* **2017**, *139*, 14209–14216.

-
- ³⁵ Achmann, S.; Hagen, G.; Kita, J.; Malkowsky, I. M.; Kiener, C.; Moos, R. Metal-Organic Frameworks for Sensing Applications in the Gas Phase. *Sensors* **2009**, *9*, 1574–1589.
- ³⁶ Lu, G.; Hupp, J. T. Metal-organic frameworks as sensors: A ZIF-8 Based Fabry-Pérot Device as a Selective Sensor for Chemical Vapors and Gases. *JACS* **2010**, *132*, 7832–7833.
- ³⁷ Dou, Z.; Yu, J.; Cui, Y.; Yang, Y.; Wang, Z.; Yang, D.; Qian, G. Luminescent Metal-Organic Framework Films as Highly Sensitive and Fast-Response Oxygen Sensors. *JACS* **2014**, *136*, 5527–5530.
- ³⁸ Ye, J.-W.; Zhou, H.-L.; Liu, S.-Y.; Cheng, X.-N.; Lin, R.-B.; Qi, X.-L.; Zhang, J.-P.; Chen, X.-M. Encapsulating Pyrene in a Metal–Organic Zeolite for Optical Sensing of Molecular Oxygen. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 8255–8260.
- ³⁹ Zhou, T.; Du, Y.; Borgna, A.; Hong, J.; Wang, Y.; Han, J.; Zhang, W.; Xu, R. Post-Synthesis Modification of a Metal–Organic Framework to Construct a Bifunctional Photocatalyst for Hydrogen Production. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 3229.
- ⁴⁰ Toyao, T.; Saito, M.; Dohshi, S.; Mochizuki, K.; Iwata, M.; Higashimura, H.; Horiuchi, Y.; Matsuoka, M. Construction of Pt Complex within Zr-based MOF and its Application for Hydrogen Production under Visible-Light Irradiation. *Res Chem Intermed* **2016**, *42*, 7679–7688.
- ⁴¹ Hu, X.; Lu, Y.; Dong, C.; Zhao, W.; Wu, X.; Zhou, L.; Chen, L.; Yao, T.; Shi, S. A Ru(II) Polypyridyl Alkyne Complex Based Metal-Organic Frameworks for Combined Photodynamic/Photothermal/Chemo-Therapy. *Chemistry* **2019**, DOI:10.1002/chem.201904704.

⁴² Zhang, Y.; Fu, H.; Chen, S.; Liu, B.; Sun, W.; Gao, H. Construction of Iridium(III)-Complex-Loaded MOF Nanoplatform Mediated with a Dual-Responsive Polycationic Polymer for Photodynamic Therapy and Cell Imaging. *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 762–765.

⁴³ Knedel, T.; Ricklefs, E.; Schlüsener, C.; Urlacher, V. B.; Janiak, C. Laccase Encapsulation in ZIF-8 Metal-Organic Framework Shows Stability Enhancement and Substrate Selectivity. *ChemistryOpen* **2019**, *8*, 1337–1344.

⁴⁴ Gascón, V.; Castro-Miguel, E.; Díaz-García, M.; Blanco, R. M.; Sanchez-Sanchez, M. In Situ and Post-Synthesis Immobilization of Enzymes on Nanocrystalline MOF Platforms to Yield Active Biocatalysts. *J. Chem. Technol. Biotechnol* **2017**, *92*, 2583–2593.

⁴⁵ Gascón, V.; Jiménez, M. B.; Blanco, R. M.; Sanchez-Sanchez, M. Semi-Crystalline Fe-BTC MOF Material as an Efficient Support for Enzyme Immobilization. *Catal. Today* **2018**, *304*, 119–126.

⁴⁶ Patil, P. D.; Yadav, G. D. Rapid In Situ Encapsulation of Laccase into Metal-Organic Framework Support (ZIF-8) under Biocompatible Conditions. *ChemistrySelect* **2018**, *3*, 4669–4675.

⁴⁷ Naseri, M.; Pitzalis, F.; Carucci, C.; Medda, L.; Fotouhi, L.; Magner, E.; Salis, A. Lipase and Laccase Encapsulated on Zeolite Imidazolate Framework: Enzyme Activity and Stability from Voltammetric Measurements. *ChemCatChem* **2018**, *10*, 5425–5433.

⁴⁸ Tang, R. P.-L.; Wong, K., M.-C.; Cheung, K.-K.; Yam, V. W.-W. Synthesis, Luminescence, Electrochemistry, and Ion-Binding Studies of Platinum(II) Terpyridyl Acetylide Complexes. *Organometallics* **2001**, *20*, 4476–4482.

⁴⁹ Wilson, M. H.; Ledwaba, L. P.; Field, J. S.; McMillin, D. R.; Push-Pull Effects and Emission from Ternary Complexes of Platinum(II), Substituted Terpyridines, and the Strong-Field Cyanide Ion. *Dalton Trans.* **2005**, 2754–5759.

⁵⁰ Li, H.; Eddaoudi, M.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Design and Synthesis of an Exceptionally Stable and Highly Porous Metal-Organic Framework. *Nature* **1999**, *402*, 276–279.

⁵¹ Huang, X.-C.; Lin, Y.-Y.; Zhang, J.-P.; Chen, X.-M. Ligand-Directed Strategy for Zeolite-Type Metal-Organic Frameworks: Zinc(II) Imidazoles with Unusual Zeolitic Topologies. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1557–1559.

⁵² Schnürch, M.; Waldner, B.; Hilber, K.; Mihovilovic, M. D. Synthesis of 5-arylated *N*-arylthiazole-2-amines as Potential Skeletal Muscle Cell Differentiation Promoters. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2011**, *21*, 2149–2154.

⁵³ Dao-Huy, T.; Waldner, B.; Wimmer, L.; Schnürch, M.; Mihovilovic, M. D. Synthesis of *endo*- and *exo-N*-Protected 5-Arylated 2-Aminothiazols through Direct Arylation: An Efficient Route to Cell Differentiation Accelerators. *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, 4765–4771.

⁵⁴ Janiak, C. A critical Account on pi-pi Stacking in Metal Complexes with Aromatic Nitrogen-containing Ligands *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3885–3896.

⁵⁵ (a) Nishio, M., The CH/π Hydrogen Bond in Chemistry. Conformation, Supramolecules, Optical Resolution and Interactions Involving Carbohydrates. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*,

13873–13900. (b) Nishio, M.; Umezawa, Y.; Honda, K.; Tsuboyama, S.; Suezawa, H., CH/ π Hydrogen Bonds in Organic and Organometallic Chemistry. *CrystEngComm* **2009**, *11*, 1757–1788. (c) Nishio, M., CH/ π Hydrogen Bonds in Crystals. *CrystEngComm* **2004**, *6*, 130–158. (d) Janiak, C.; Temizdemir, S.; Dechert, S.; Deck, W.; Girgsdies, F.; Heinze, J.; Kolm, Mario J.; Scharmann, Tobias G.; Zipffel, Oliver M., Binary [Hydrotris(indazol-1-yl)borato]metal Complexes, $M(\text{Tp}_4^{\text{Bo}})_2^{[\text{I}]}$ with $M = \text{Fe, Co, Ni, Cu, and Zn}$: Electronic Properties and Solvent-Dependent Framework Structures through $\text{C-H}\cdots\pi$ Interactions. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, *2000*, 1229–1241. (e) Umezawa, Y.; Tsuboyama, S.; Honda, K.; Uzawa, J.; Nishio, M., CH/ π Interaction in the Crystal Structure of Organic Compounds. A Database Study. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, *71*, 1207–1213. (f) Nishio, M. H.; Hirota, M.; Umezawa, Y. *The CH/ π interaction (evidence, nature and consequences)*; Wiley-VCH, New York, **1998**.

⁵⁶ Park, K. S.; Ni, Z.; Cote, A. P.; Choi, J. Y.; Huang, R.; Uribe-Romo, F. J.; Chae, H. K.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Exceptional Chemical and Thermal Stability of Zeolitic Imidazolate Frameworks. *PNAS* **2006**, *103*, 10186–10191.

⁵⁷ Lock, N.; Wu, Y.; Christensen, M.; Cameron, L. J.; Peterson, V. K.; Bridgeman, A. J.; Kepert, C. J.; Iversen, B. B. Elucidating Negative Thermal Expansion in MOF-5. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 16181–16186.

⁵⁸ Tsoufis, T.; Tampaxis, C.; Spanopoulos, I.; Steriotis, T.; Katsaros, F.; Charalambopoulou, G.; Trikalitis, P. N. High-Quality Graphene Sheets Decorated with ZIF-8 Nanocrystals. *Microporous Mesoporous Mater.* **2018**, *262*, 68–76.

⁵⁹ Fairen-Jimenez, D.; Moggach, S. A.; Wharmby, M. T.; Wright, P. A.; Parsons, S.; Düren, T. Opening the Gate: Framework Flexibility in ZIF-8 Explored by Experiments and Simulations. *JACS*, **2011**, *133*, 8900–8902.

⁶⁰ Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87*, 160.

⁶¹ Gómez-Gualdrón, D. A.; Moghadam, P. Z.; Hupp, J. T.; Farha, O. K.; Snurr, R. Q. Application of Consistency Criteria to Calculate BET Areas of Micro- and Mesoporous Metal-Organic Frameworks. *JACS* **2016**, *138*, 215–224.

⁶² Wang, T. C.; Bury, W.; Gómez-Gualdrón, D. A.; Vermeulen, N. A.; Mondloch, J. E.; Deria, P.; Zhang, K.; Moghadam, P. Z.; Sarjeant, A. A.; Snurr, R. Q.; Stoddar, J. F.; Hupp, J. T.; Farha, O. K. Ultrahigh Surface Area Zirconium MOFs and Insights into the Applicability of the BET Theory. *JACS* **2015**, *137*, 3585–3591.

⁶³ Tanaka, H.; Ohsaki, S.; Hiraide, S.; Yamamoto, D.; Watanabe, S.; Miyahara, M. T. Adsorption-Induced Structural Transition of ZIF-8: A Combined Experimental and Simulation Study. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 8445–8454.

⁶⁴ Cravillon, J.; Münzer, S.; Lohmeier, S.-J.; Feldhoff, A.; Huber, K.; Wiebcke, M. Rapid Room-Temperature Synthesis and Characterization of Nanocrystals of a Prototypical Zeolitic Imidazolate Framework. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 1410–1412.

⁶⁵ Ordoñez, M. J. C.; Balkus, K. J.; Ferraris, J. P.; Musselman, I. H. Molecular Sieving realized with ZIF-8/Matrimid® Mixed-Matrix Membranes. *J. Membr. Sci.* **2010**, *361*, 28–37.

-
- ⁶⁶ Sabo, M.; Henschel, A.; Fröde, H.; Klemm, E.; Kaskel, S. Solution Infiltration of Palladium into MOF-5: Synthesis, Physisorption and Catalytic Properties. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 3827.
- ⁶⁷ Liu, D.; Purewal, J. J.; Yang, J.; Sudik, A.; Maurer, S.; Mueller, U.; Ni, J.; Siegel, D. J. MOF-5 Composites Exhibiting improved Thermal Conductivity. *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 6109–6117.
- ⁶⁸ Britt, D.; Tranchemontagne, D.; Yaghi, O. M. Metal-Organic Frameworks with High Capacity and Selectivity for Harmful Gases. *PNAS* 2008, *105*, 11623–11627.
- ⁶⁹ Pauchard, M.; Huber, S.; Méallet-Renault, R.; Maas, H.; Pansu, R.; Calzaferri, G. Time- and Space-Resolved Luminescence of Photonic Dye-Zeolite Antenna. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 15, 2839–2842.
- ⁷⁰ Zhang, Z.; Wei, Z.; Meng, F.; Su, J.; Chen, D.; Guo, Z.; Xing, H. RhB-Embedded Zirconium-Naphthalene Based Metal-Organic Framework Composite as Luminescent Self-Calibrating Platform for Selective Detection of Inorganic Ions. *Chem. Eur. J.* 10.1002/chem.201904448.

Encapsulation of phosphorescent Pt(II) complexes in Zn-based metal-organic frameworks towards oxygen-sensing porous materials

Tim-Oliver Knedel^{‡,[a]} Stefan Buss^{‡,[b,c]} Ivan Maisuls,^[b,c] Constantin G. Daniliuc,^[d] Carsten Schlüsener,^[a] Philipp Brandt,^[a] Oliver Weingart,^[e] Annette Vollrath,^[a] Christoph Janiak*^[a], Cristian A. Strasser*^[b,c]

[a] Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf - Universitätsstraße 1, 40225 Düsseldorf, Germany

[b] CiMIC, SoN, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Westfälische Wilhelms-Universität Münster - Corrensstraße 28/30, 48149 Münster, Germany

[c] CeNTech, Westfälische Wilhelms-Universität Münster - Heisenbergstraße 11, 48149 Münster, Germany

[d] Organisch-Chemisches Institut, Westfälische Wilhelms-Universität Münster - Corrensstraße 40, 48149 Münster, Germany

[e] Institut für Theoretische Chemie und Computerchemie, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf - Universitätsstraße 1, 40225 Düsseldorf, Germany

[‡]These authors contributed equally to this work.

E-Mail: ca.s@wwu.de, janiak@uni-duesseldorf.de

Section S1: Materials and methods

Section S2: Synthesis and characterization of [PtCl(L)] and [PtCN(L)]

Section S3: NMR spectra of 1, 2a, 2b, LH, [PtCl(L)] and [PtCN(L)]

Section S4: IR spectra of [PtCl(L)] and [PtCN(L)]

Section S5: Single crystal X-ray diffraction analysis of [PtCl(L)] and [PtCN(L)]

Section S6: Photophysical characterization of [PtCl(L)] and [PtCN(L)]

Section S7: Synthesis and characterization of LPtCl@MOF and LPtCN@MOF

Section S8: Atomic absorption spectroscopy of [PtCN(L)]@MOF and [PtCl(L)]@MOF

Section S9: Photophysical characterization of LPtCl@MOF and LPtCN@MOF

Section S10: Confocal laser scanning microscopy of [PtCN(L)]@MOF-5, [PtCl(L)]@MOF-5 and MOF-5 (single crystals)

Section S1: Materials and methods

Commercially available reagents were used without further purification. Silica gel 60 (0.063 – 0.200 mm) for column chromatography was purchased from Merck (mentioned as silica) and aluminium oxide 90 standardized for column chromatography adsorption analysis acc. to Brockmann from Merck (mentioned as alumina) were used for column chromatography, if not otherwise stated.

NMR spectra were obtained at the Organisch-Chemisches Institut Münster (WWU), using an Agilent DD2 500 / Agilent DD2 600 or a Bruker Avance II 400. All measurements were performed at room temperature unless mentioned otherwise. The ^1H -NMR and ^{13}C -NMR chemical shifts (δ) of the signals are given in parts per million and are referenced to the residual proton signal in the deuterated solvent methylene chloride- d_2 (^1H : 5.32 ppm / ^{13}C : 54.0 ppm) or dimethylformamide- d_7 (^1H : 8.03 ppm, 2.92 ppm, 2.75 ppm / ^{13}C : 163.2 ppm, 34.9 ppm, 29.8 ppm). The signal multiplicities are abbreviated as follows: s, singlet; d, doublet; t, triplet; q, quartet; m, multiplet.

Exact mass (EM) determination by mass spectrometry (MS) was carried out at the Organisch-Chemisches Institut in Münster (WWU) using a LTQ Orbitrap LTQ XL (Thermo-Fisher Scientific, Bremen) with electron spray injection (ESI).

IR spectra were obtained on a Bruker Tensor 37 FT-IR spectrometer equipped with a A225 Platinum ATR diamond unit, measured from 4000-550 cm^{-1} .

Atomic absorption spectroscopy (AAS) was carried out on a PinAAcle 900T spectrometer from Perkin Elmer equipped with an AS900 autosampler and a single element platinum hollow cathode lamp. Measurements were performed in a stabilized temperature platform furnace (STPF) with Zeeman correction. For all samples, approx. 0.5 to 1.5 mg of the sample was dissolved in 1, 2, 8, 16 or 32 mL, of 5% HCl in DMSO, depending on the amount of platinum in the sample. **MOF-5** samples were previously dried at 80 °C in vacuum for 1 h. Zinc concentrations were determined with a 10 cm acetylene-air burner and a multielement Al, Cu, Fe, Cr, Zn hollow cathode lamp. From the samples prepared for Pt-analysis, 0.1 μL was taken and diluted to 50 mL.

Powder X-ray diffraction (PXRD) was measured on a Bruker D2 phaser (300 W, 30kV, 10mA) using Cu-K α radiation ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) at ambient temperature with a scanning rate of 0.0125 °/s. A flat, low background sample holder was used, on which the beam spot is strongly broadened at low angle so that only a fraction of the reflected radiation reaches the detector, resulting in low intensities for reflections $2\theta < 7^\circ$.

Scanning electron microscopy (SEM) images were obtained on a Jeol JSM 6510 electron microscope at 5 – 20 keV with a LaB $_6$ -cathode.

N $_2$ -sorption isotherms were measured on a Quantachrome Autosorb-6 at 77 K and Ar-sorptions on a Quantachrome Autosorb IQ MP at 87 K. Samples were placed in pre-weighted glass tubes capped with a septum. The sample was degassed on a Quantachrome degasser (N $_2$ -sorptions) or on the Quantachrome Autosorb IQ MP (Ar-sorptions) in a dynamic vacuum of 10^{-2} mbar for 3 h at 120 °C (**MOF-5**) or 130 °C (**ZIF-8**), weighted again and transferred to the measurements port.

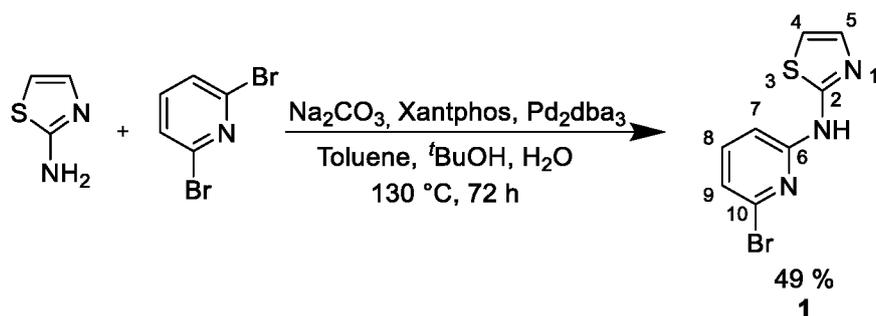
Density functional theory (DFT) calculations for the pore size distribution were done with the 'ASWin 2.03' software for N₂-sorptions using the 'N₂ at 77K on carbon, slit pore, NLDFT equilibrium model' and for Ar-sorptions with the 'ASiQwin' software using the 'Ar at 87K zeolites/silica, spherical/cylindrical pores, NLDFT ads. Model'.

DFT calculations were performed for **MOF-5** and **[PtCN(L)]** alone as well as **MOF-5** with one adsorbed **[PtCN(L)]** per unit cell using the Quantum-Espresso software.¹

Confocal fluorescence microscopy images were collected on an Olympus Fluoview 1000 inverse confocal microscope system with an internal 405 nm laser and a 6-channel single photon detector.

The crystal structure of **MOF-5** (CCDC 256965) served as starting geometry. Structure and cell parameters were optimized using the Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) scheme, ultrasoft Rappe Rabe Kaxiras Joannopoulos (rrkjus) pseudopotentials for C, N, O and H atoms, ultrasoft Vanderbilt-type pseudopotentials for Zn, S and Pt and the generalized gradient approximation (GGA) with Perdew-Burke-Enzerhof (PBE) exchange correlation. The semi-empirical Grimme D2-correction scheme was applied to account for dispersion effects.² Calculations were restricted to the Γ -point with an energy cutoff of 65 Rydberg and a charge cutoff of 650 Rydberg. After geometry optimization of the **MOF-5** structure, a **[PtCN(L)]** molecule was manually placed at the center of the unit cell and both, geometry and cell were allowed to fully relax. To compute the binding energy of **[PtCN(L)]**, we optimized a single **[PtCN(L)]** molecule in an empty cell of the same size as the **MOF-5** structure and under the same conditions stated before. The binding energy was then obtained as the difference between the sum of energies of **MOF-5** and **[PtCN(L)]** and the energy of **MOF-5** including the adsorbed **[PtCN(L)]** molecule.

Section S2: Synthesis and characterization of [PtCN(L)] and [PtCl(L)]

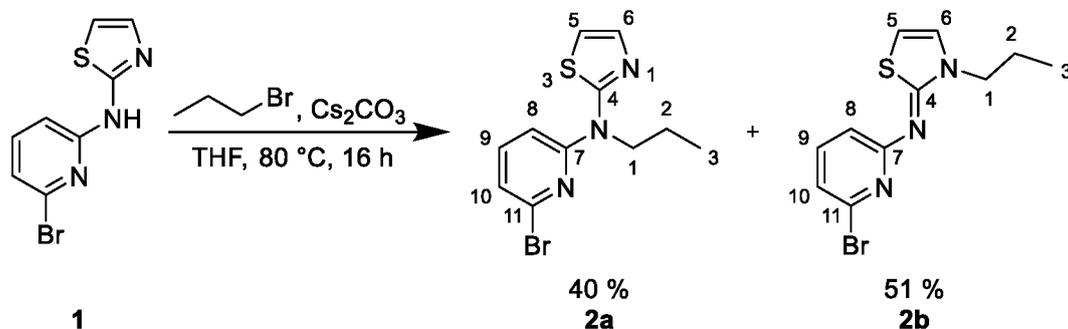


***N*-(6-bromopyridin-2-yl)-thiazol-2-amine (1).** 2-Aminothiazole (400 mg, 4.0 mmol, 1.0 eq), 2,6-dibromopyridine (2.83 g, 12.0 mmol, 3.0 eq.), Na₂CO₃ (1.43 g, 12.0 mmol, 3.0 eq.) and Xantphos (100 mg, 0.32 mmol, 0.08 eq.) were dissolved in toluene (40 mL), ^tBuOH (5 mL) and H₂O (0.1 mL). The mixture was degassed for 5 min. Afterwards, Pd₂(dba)₃ (120.9 mg, 0.132 mmol, 0.033 eq.) was added and the mixture was again degassed for 5 min and heated to reflux for 72 h. After reaching room temperature, the mixture was filtered and the residue was washed with DCM (100 mL). The combined solutions were washed with des. H₂O (100 mL) and brine (100 mL). The solvent was removed under reduced pressure and after purification via column chromatography over silica eluting with a mixture of EtOAc/cyclohexane (V:V = 3:7), the product (**1**) was obtained as a white solid. Yield: 505 mg, 1.96 mmol, 49%. Colorless crystals of **1** were obtained as needles from slow evaporation of a EtOAc/cyclohexane-mixture (60/40).

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂), δ (ppm) = 7.56 – 7.46 (m, 2H, H₅₊₈), 7.08 (dd, ³J_{HH} = 7.6 Hz, ⁴J_{HH} = 0.6 Hz, 1H, H_{7/9}), 6.95 (d, ³J_{HH} = 3.6 Hz, 1H, H₄), 6.91 (dd, ³J_{HH} = 8.1 Hz, ⁴J_{HH} = 0.7 Hz, 1H, H_{7/9}).

¹³C-{¹H}-NMR (101 MHz, CD₂Cl₂), δ (ppm) = 161.7 (C₂), 152.1 (C_{6/10}), 140.4 (C₈), 139.3 (C_{6/10}), 137.0 (C₅), 120.1 (C_{7/9}), 112.3 (C₄), 109.5 (C_{7/9}).

EM-MS-ESI (MeOH/CHCl₃, C₈H₆N₃SBr) *m/z* = 279.93350 (found for [M+Na]⁺), 279.93369 (calcd. for [M+Na]⁺); 534.88024 (found for [2M+Na]⁺), 534.88031 (calcd. for [2M+Na]⁺).



***N*-(6-bromopyridin-2-yl)-*N*-propyl-thiazol-2-amine (2a).** **1** (1.0 g, 3.90 mmol, 1.0 eq) and Cs₂CO₃ (2.5 g, 11.70 mmol, 3.0 eq) were suspended in THF (25 mL). After addition of 1-bromopropane (1.0 mL, 7.80 mmol, 2.0 eq), the mixture was heated 16 h to reflux. The reaction mixture was poured on dest. H₂O (50 mL) and the aqueous

phase was extracted with EtOAc (3x30 mL). The collected organic phases were washed with brine (50 mL), dried over Na₂SO₄ and the solvent was removed under reduced pressure. After purification *via* column chromatography over silica eluting with a mixture of THF/cyclohexane (V:V = 1:19), the desired product (**2a**) was obtained as a colorless oil (466 mg, 1.56 mmol, 40 %), whereas the undesired product (**2b**) eluted second also as a white (low melting) solid/colorless oil (596 mg, 2.00 mmol, 51 %). For crystallization, **2b** was dissolved in hot cyclohexane and allowed to cool to 4 °C overnight to get colorless prism-like crystals.

Analysis 2a:

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂), δ (ppm) = 7.52 (dd, ³J_{HH} = 8.4 Hz, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 1H, H₉), 7.46 (d, ³J_{HH} = 3.7 Hz, 1H, H₆), 7.06 (dd, ³J_{HH} = 7.6 Hz, ⁴J_{HH} = 0.5 Hz, 1H, H₈), 6.97 (dd, ³J_{HH} = 8.4 Hz, ⁴J_{HH} = 0.5 Hz, 1H, H₁₀), 6.92 (d, ³J_{HH} = 3.7 Hz, 1H, H₅), 4.31 – 4.25 (m, 2H, H₁), 1.89 – 1.72 (m, 2H, H₂), 1.01 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 3H, H₃).

¹³C-¹H-NMR (101 MHz, CD₂Cl₂), δ (ppm) = 161.5 (C₄), 152.9 (C₇), 140.5 (C₉), 138.3 (C₁₁), 137.5 (C₆), 119.8 (C₈), 113.6 (C₅), 108.0 (C₁₀), 50.1 (C₁), 20.5 (C₂), 11.5 (C₃).

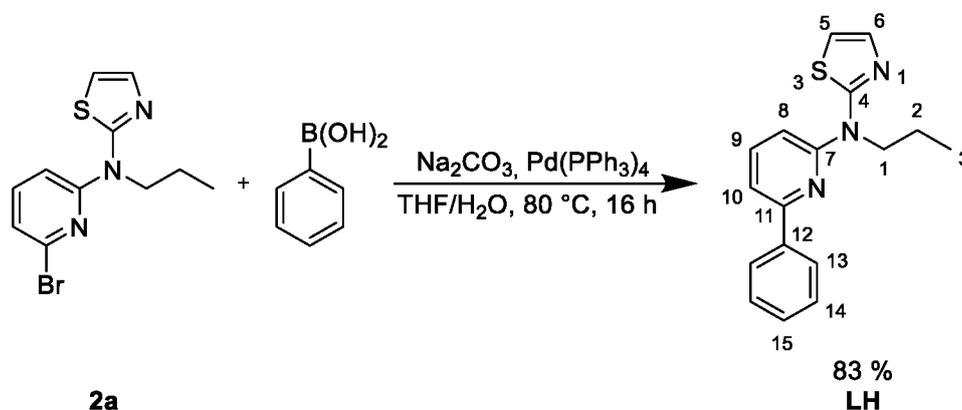
EM-MS-ESI (MeOH/CHCl₃, C₁₁H₁₂N₃SBr) *m/z* = 299.99859 (found for [M+H]⁺), 299.99873 (calcd. for [M+H]⁺); 321.98055 (found for [M+Na]⁺), 321.98067 (calcd. for [M+Na]⁺); 618.97478 (found for [2M+Na]⁺), 618.97427 (calcd. for [2M+Na]⁺).

Analysis 2b:

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂), δ (ppm) = 7.41 (dd, ³J_{HH} = 8.0 Hz, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 1H, H₉), 6.96 (dd, ³J_{HH} = 8.0 Hz, ⁴J_{HH} = 0.8 Hz, 1H, H_{8/10}), 6.94 (dd, ³J_{HH} = 7.5 Hz, ⁴J_{HH} = 0.8 Hz, 1H, H_{8/10}), 6.88 (d, ³J_{HH} = 4.8 Hz, 1H), 6.41 (d, ³J_{HH} = 4.8 Hz, 1H), 4.10 – 4.02 (m, 2H, H₁), 1.87 – 1.75 (m, 2H, H₂), 0.96 (t, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 3H, H₃).

¹³C-¹H-NMR (101 MHz, CD₂Cl₂), δ (ppm) = 160.5 (C₄), 159.4 (C₇), 139.5 (C₉), 138.2 (C₁₁), 126.6 (C₆), 118.9 (C_{8/10}), 117.9 (C_{8/10}), 105.4 (C₅), 49.9 (C₃), 22.7 (C₂), 11.5 (C₁).

EM-MS-ESI (MeOH/CHCl₃, C₁₁H₁₂N₃SBr) *m/z* = 299.99804 (found for [M+H]⁺), 299.99873 (calcd. for [M+H]⁺); 321.98007 (found for [M+Na]⁺), 321.98067 (calcd. for [M+Na]⁺); 618.97356 (found for [2M+Na]⁺), 618.97427 (calcd. for [2M+Na]⁺).



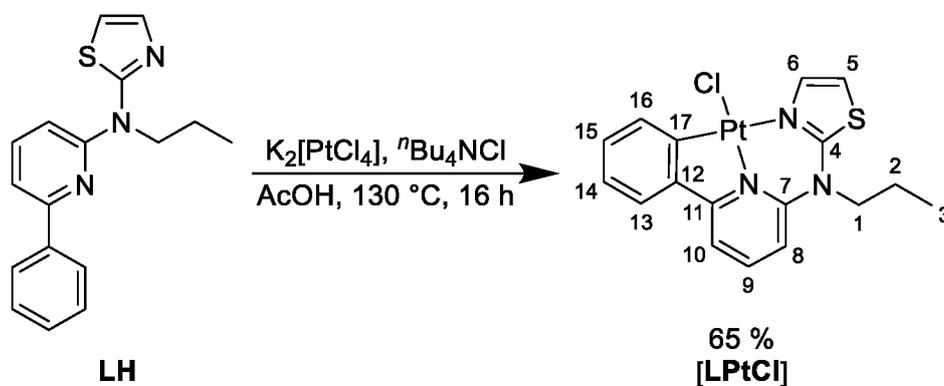
***N*-(6-phenylpyridin-2-yl)-*N*-propylthiazol-2-amine (LH).** **2a** (157 mg; 0.52 mmol; 1.0 eq), 2-cyanophenylboronic-acid (96.0 mg; 0.79 mmol; 1.5 eq), Pd(PPh₃)₄ (57.8 mg; 0.052 mmol; 0.1 eq) were dissolved in THF (15 mL) and degassed for 5 min.

A 2M solution of aqueous K_2CO_3 (2 mL; 4 mmol) was added and the mixture was again degassed for 5 min. The reaction mixture was heated to reflux for 16 h and after reaching room temperature, water was added (25 mL) and the mixture was extracted with EtOAc (3x30 mL). The collected organic phases were dried over Na_2SO_4 and the solvent was removed under reduced pressure. After purification *via* column chromatography over silica, with an eluent of EtOAc/cyclohexane (V:V = 1:19), the product was obtained as a white (low melting) solid/colourless oil (127 mg, 0.43 mmol, 83 %).

1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2), δ (ppm) = 8.21 – 8.11 (m, 2H, H₁₃), 7.77 (dd, $^3J_{HH}$ = 8.5 Hz, $^3J_{HH}$ = 7.5 Hz, 1H, H₉), 7.53 (ddd, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz, $^3J_{HH}$ = 6.9 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.2 Hz, 2H, H₁₄), 7.49 – 7.43 (m, 2H, H₆₊₁₅), 7.37 (dd, $^3J_{HH}$ = 7.5 Hz, $^4J_{HH}$ = 0.6 Hz, 1H, H₁₀), 7.04 (dd, $^3J_{HH}$ = 8.5 Hz, $^4J_{HH}$ = 0.6 Hz, 1H, H₈), 6.87 (d, $^3J_{HH}$ = 3.7 Hz, 1H, H₅), 4.44 – 4.32 (m, 2H, H₁), 2.09 – 1.77 (m, 2H, H₂), 1.07 (t, $^3J_{HH}$ = 7.5 Hz, 3H, H₃).

^{13}C - $\{^1H\}$ -NMR (126 MHz, CD_2Cl_2), δ (ppm) = 162.0 (C₄), 156.3 (C₁₁), 153.4 (C₇), 139.7 (C₁₂), 139.2 (C₉), 137.5 (C₆), 129.5 (C₁₅), 129.2 (C₁₄), 128.2 (C₁₃), 113.8 (C₁₀), 112.6 (C₅), 108.5 (C₈), 50.5 (C₁), 20.7 (C₂), 11.6 (C₃).

EM-MS-ESI (MeOH/ $CHCl_3$, $C_{17}H_{17}N_3S$) m/z = 296.12193 (found for $[M+H]^+$), 296.12159 (calcd. for $[M+H]^+$); found. 319.10723 (found for $[M+Na]^+$), calcd. 319.10643 (calcd. for $[M+Na]^+$); found. 334.07791 (found for $[M+K]^+$), calcd. 334.07748 (calcd. for $[M+K]^+$); found. 613.21877 (found for $[2M+Na]^+$), calcd. 613.21786 (calcd. for $[2M+Na]^+$).



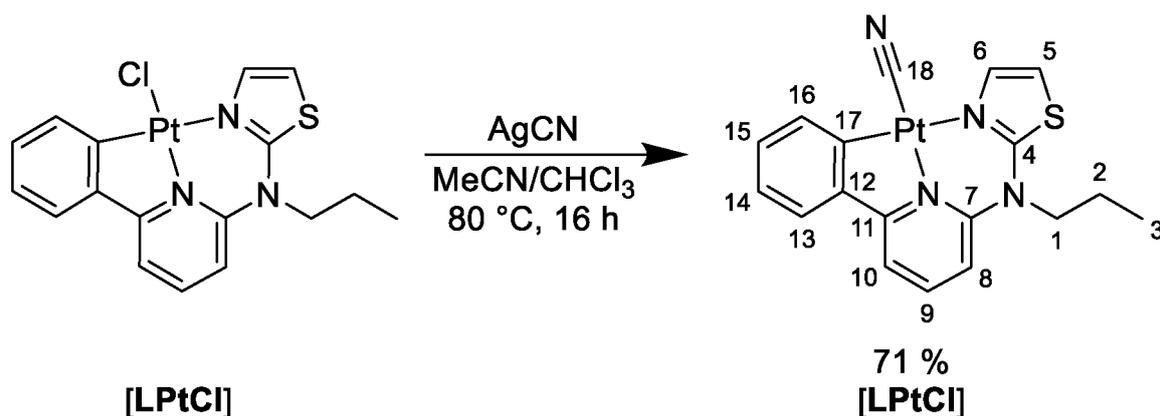
Chlorido-(κ^3 _{CNN}-*N*-(6-phenylpyridin-2-yl)-*N*-propyl-thiazol-2-amino)-platinum(II) [PtCl(L)]. LH (1.00 eq, 0.54 mmol, 160.0 mg), $K_2[PtCl_4]$ (1.00 eq, 0.54 mmol, 176.8 mg) and nBu_4NCl (catalytic amount) were added to glacial acetic acid (15 mL) and the mixture was heated to reflux for 16 h. The solvent was then removed under reduced pressure. The residue was purified *via* filtration over silica with DCM. The yellow spot was collected, and the solvent was removed under reduced pressure. The product was obtained as a yellow-greenish solid (182 mg, 0.35 mmol, 65 %). Yellow plate-like crystals were obtained from slow evaporation of a DCM solution.

1H -NMR (500 MHz, $DMF-d_7$), δ (ppm) = 8.55 (d, $^3J_{HH}$ = 4.1 Hz, 1H, H₆), 8.30 (dd, $^3J_{HH}$ = 8.6 Hz, $^3J_{HH}$ = 7.8 Hz, 1H, H₉), 8.09 (ddd, $^3J_{HH}$ = 7.7 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.3 Hz, $^4J_{HH}$ = 0.5 Hz, 1H, H₁₆), 7.97 (dd, $^3J_{HH}$ = 8.0 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.0 Hz, 1H, H₁₀), 7.78 (dd, $^3J_{HH}$ = 7.8 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.4 Hz, 1H, H₁₃), 7.67 (dd, $^3J_{HH}$ = 8.6 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.0 Hz, 1H, H₈),

7.60 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.1$ Hz, 1H, H₅), 7.19 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz, 1H, H₁₅), 7.11 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz, 1H, H₁₄), 4.42 – 4.37 (m, 2H, H₁), 2.13 – 1.94 (m, 2H, H₂), 1.05 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 3H, H₃).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, DMF-*d*₇), δ (ppm) = 166.7 (C₁₁), 161.1 (C₄), 148.6 (C₇), 145.5 (C₁₂), 144.3 (C₁₇), 139.2 (C₉), 138.0 (C₆), 134.9 (C₁₆), 128.9 (C₁₅), 123.9 (C₁₃), 123.6 (C₁₄), 114.4 (C₁₀), 113.6 (C₈), 112.8 (C₅), 59.0 (C₁), 20.3 (C₂), 10.4 (C₃).

EM-MS-ESI (MeOH/CHCl₃, C₁₇H₁₆N₃SPtCl) m/z = 525.04757 (found for [M+H]⁺), 525.04752 (calcd. for [M+H]⁺); 547.02938 (found for [M+Na]⁺), 547.02946 (calcd. for [M+Na]⁺); 1050.08681 (found for [2M+H]⁺), 1050.08611 (calcd. for [2M+H]⁺); 1072.06887 (found for [2M+Na]⁺), 1072.06805 (calcd. for [2M+Na]⁺).



Cyano-($\kappa^3_{\text{CNN}}\text{-N}$ -(6-phenylpyridin-2-yl)-*N*-propyl-thiazol-2-amino)-platinum(II) [PtCN(L)]. [PtCl(L)] (1.0 eq; 60 mg; 0.11 mmol) and AgCN (1.8 eq; 28 mg; 0.21 mmol) were suspended and 5 min degassed in a mixture of CHCl₃ (10 mL) and MeCN (10 mL) and then heated 16 h at 80 °C. After reaching room temperature, the solvent was removed under reduced pressure and the residue was purified *via* column chromatography over silica eluting with a mixture of DCM/MeOH (V:V = 1:39 to 1:19), [PtCN(L)] was obtained as greenish-yellow solid (40 mg; 0.078 mmol; 71 %). Pale yellow needle-like crystals were obtained from slow evaporation of a DCM solution.

^1H -NMR (500 MHz, DMF-*d*₇), δ (ppm) = 8.33 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, 1H, H₉), 8.28 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.1$ Hz, 1H, H₆), 8.13 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, 1H, H₁₆), 8.07 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, 1H, H₁₀), 7.88 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, 1H, H₁₃), 7.81 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.6$ Hz, 1H, H₈), 7.69 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.1$ Hz, 1H, H₅), 7.20 (td, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, 1H, H₁₄), 7.15 (td, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, 1H, H₁₅), 4.56 – 4.26 (m, 2H, H₁), 2.20 – 1.95 (m, 2H, H₂), 1.09 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 3H, H₃).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, DMF-*d*₇), δ (ppm) = 165.9 (C₁₁), 161.7 (C₄), 148.5 (C₇), 145.1 (C₁₇), 143.4 (C₁₂), 142.3 (C₆), 140.9 (C₉), 138.8 (C₁₆), 130.2 (C₁₄), 124.5 (C₁₃), 123.9 (C₁₅), 114.5 (C₁₀), 114.3 (C₅), 113.1 (C₈), 59.0 (C₁), 20.0 (C₂), 10.4 (C₃). Quaternary carbon signals missing in the $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (1D) and taken from 2D-spectra/experiments, C₁₈≡N missing.

EM-MS-ESI (MeOH/CHCl₃, C₁₈H₁₆N₄SPT) m/z = 516.08190 (found for [M+H]⁺), (calcd. for 516.08174 [M+H]⁺); 538.06387 (found for [M+Na]⁺), 538.06356 (calcd. for [M+Na]⁺).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2120 (C≡N).

Section S3: NMR spectra of 1, 2a, 2b, LH, [PtCl(L)] and [PtCN(L)]

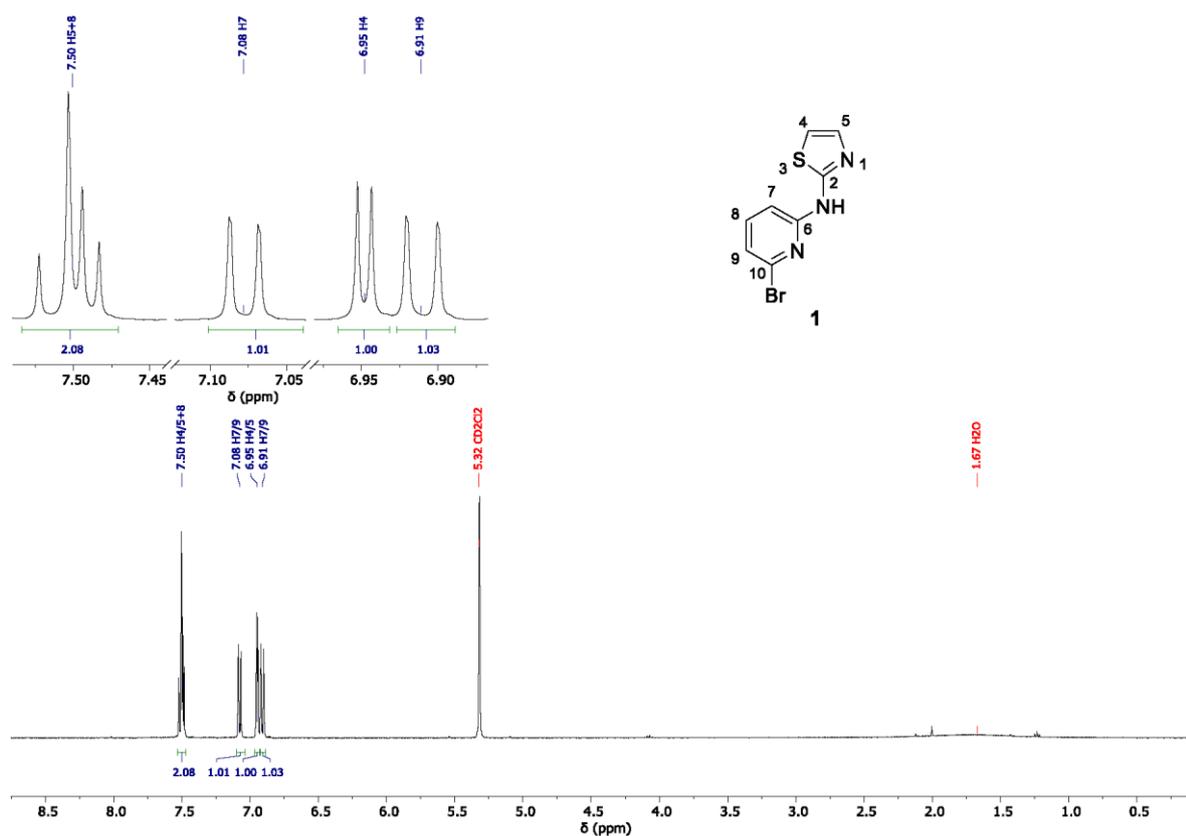


Figure S1. ^1H -NMR spectrum (400 MHz, DCM-d_2) of **1**.

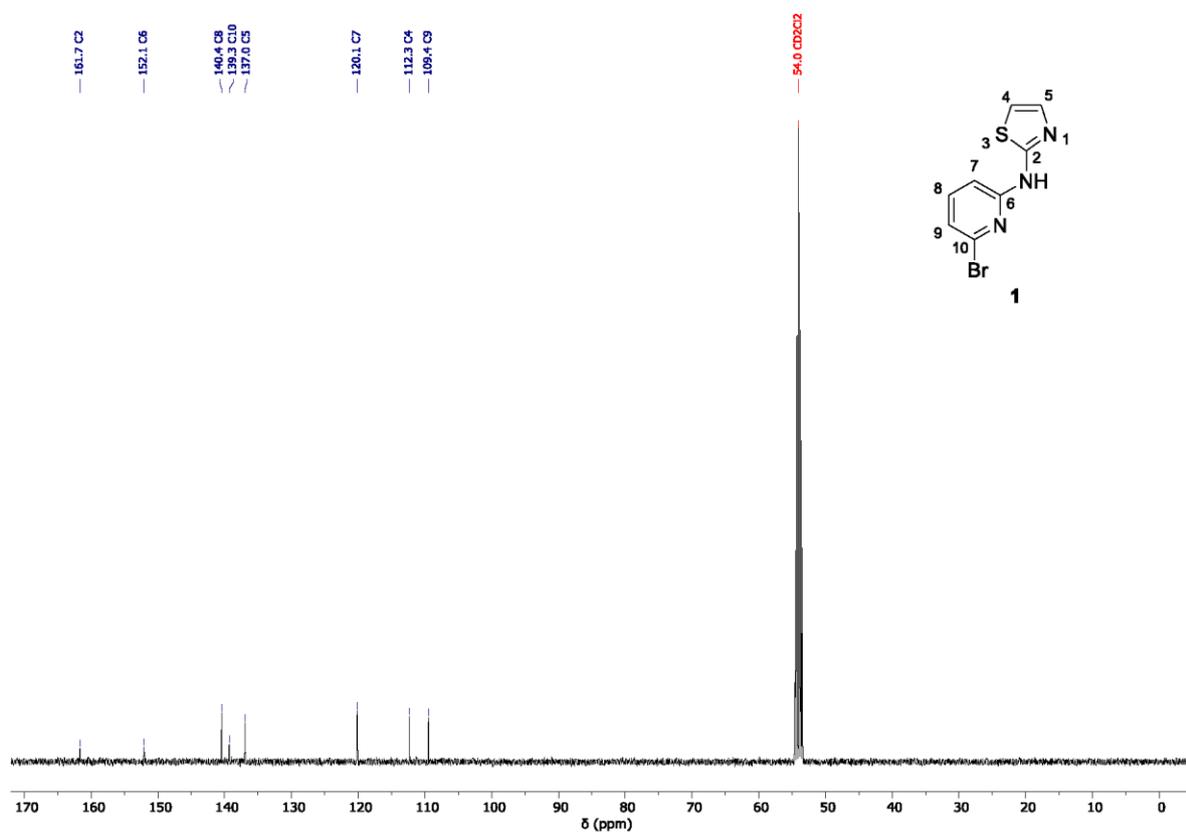


Figure S2. $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR spectrum (101 MHz, DCM-d_2) of **1**.

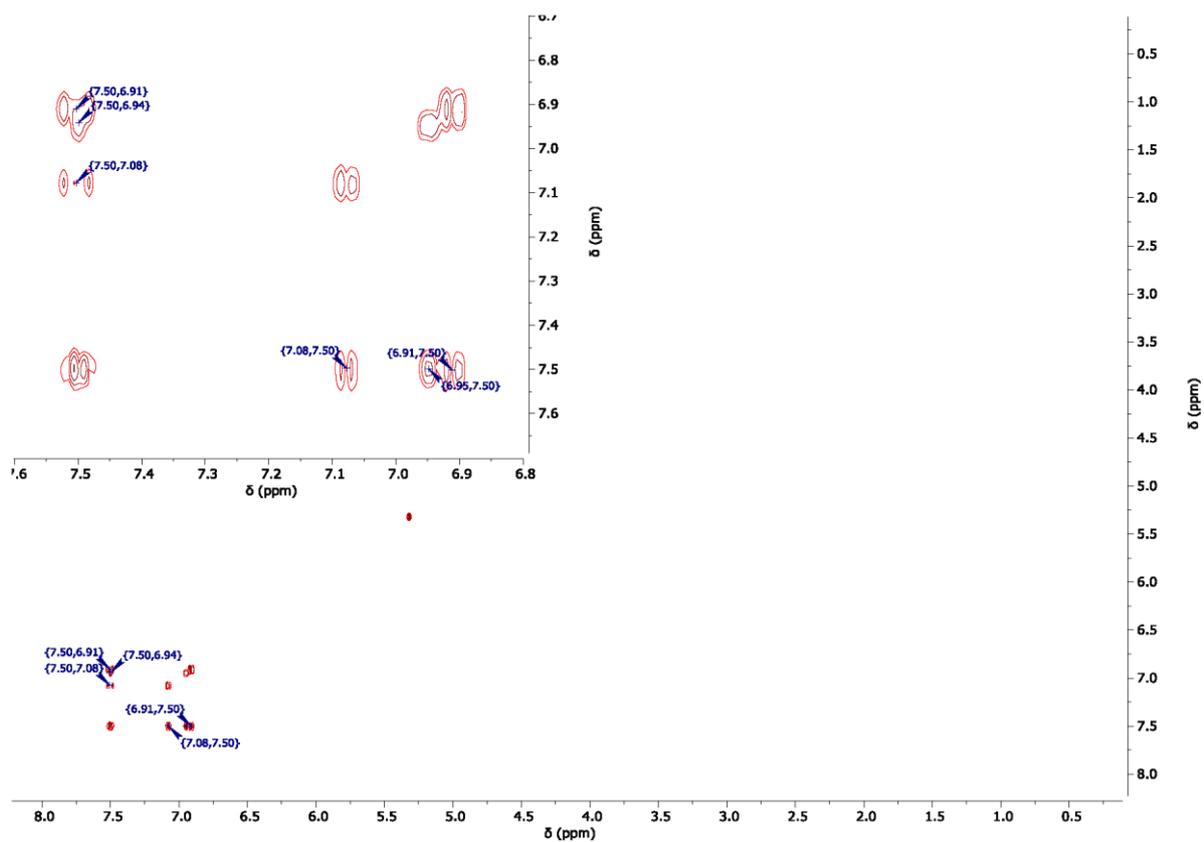


Figure S3. $^1\text{H}/^1\text{H}$ -COSY-NMR spectrum (400 MHz/400 MHz, DCM-d_2) of **1**.

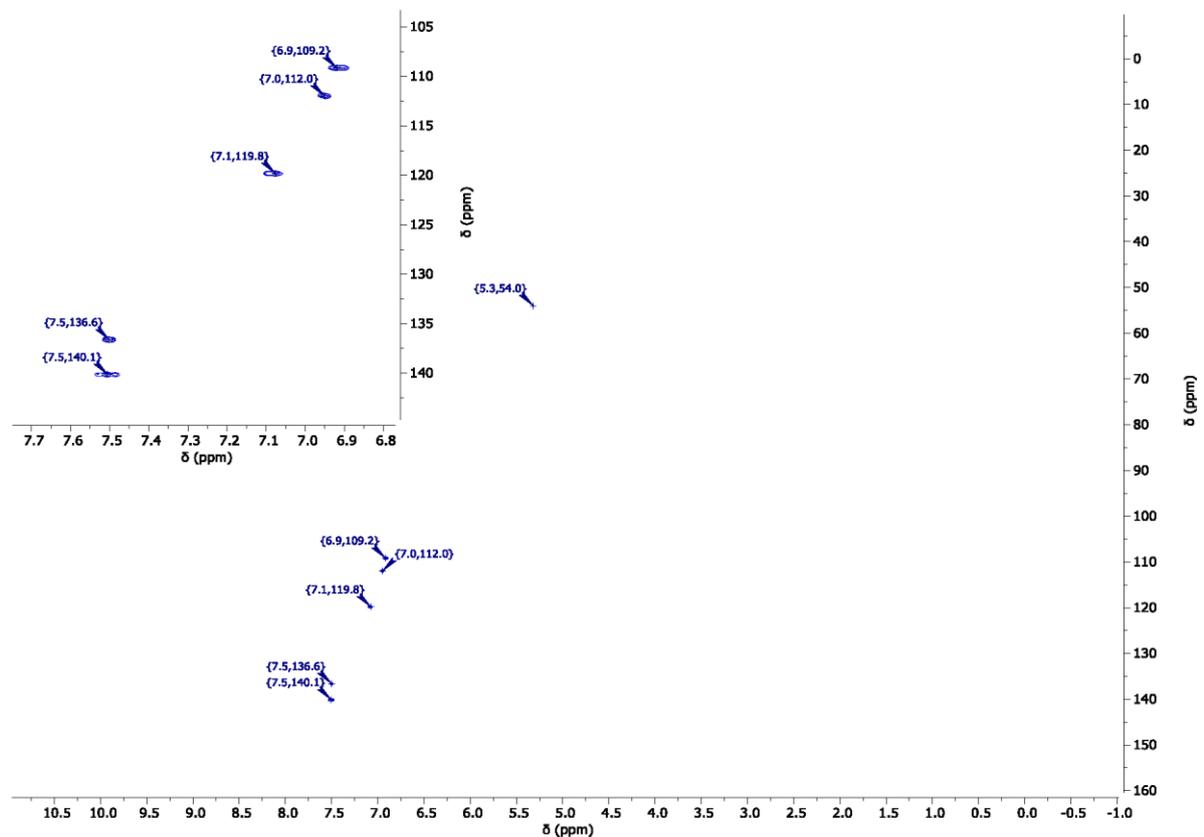


Figure S4. $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -gHSQC-NMR spectrum (400 MHz/101 MHz, DCM-d_2) of **1**.

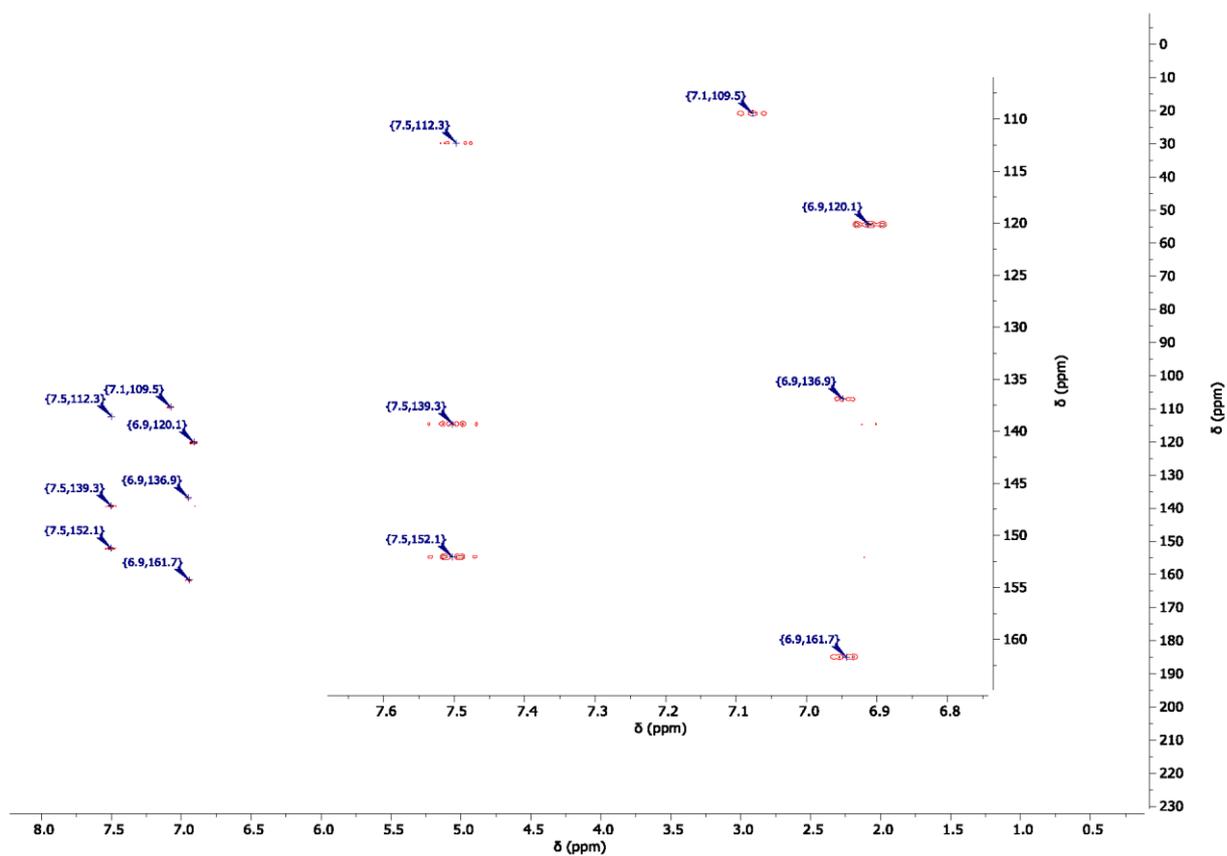


Figure S5. $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -gHMBC-NMR spectrum (400 MHz/101 MHz, DCM-d_2) of **1**.

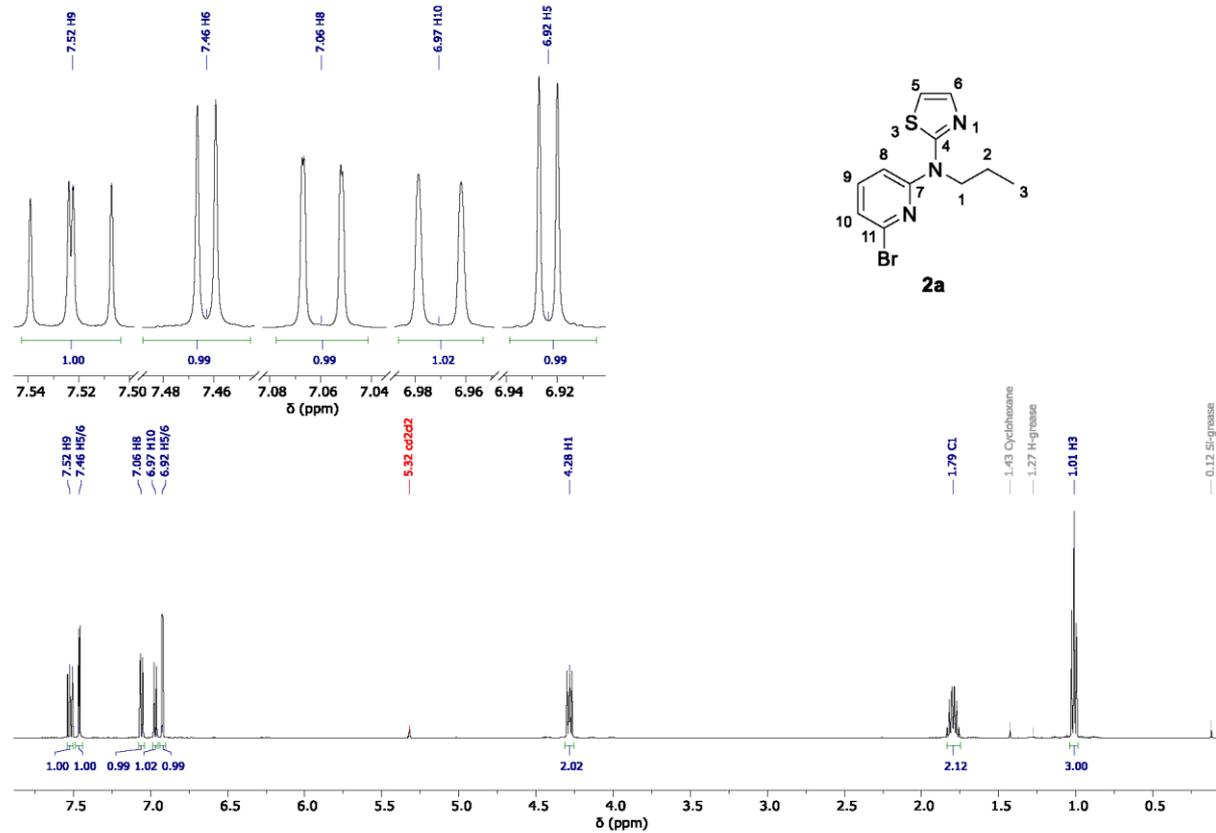


Figure S6. ^1H -NMR spectrum (400 MHz, DCM-d_2) of **2a**.

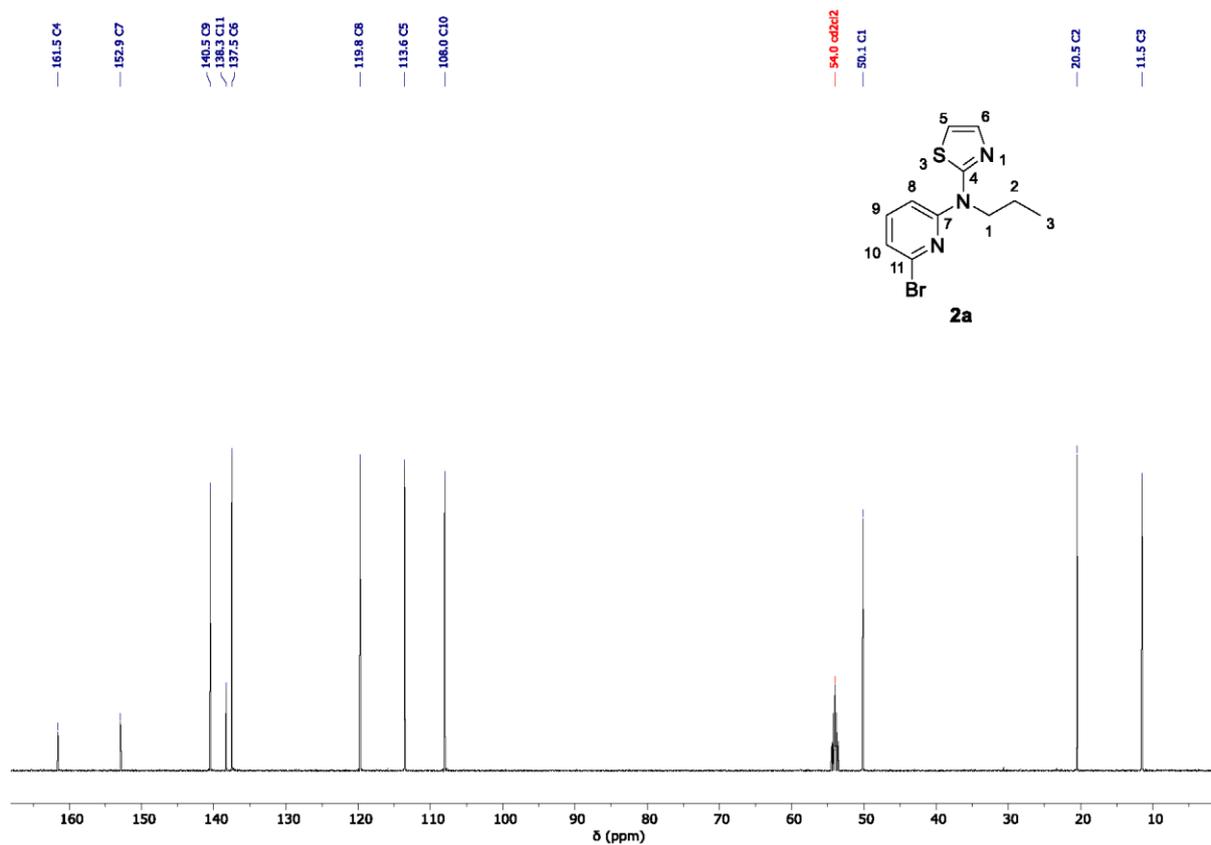


Figure S7. ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR spectrum (101 MHz, DCM-d_2) of **2a**.

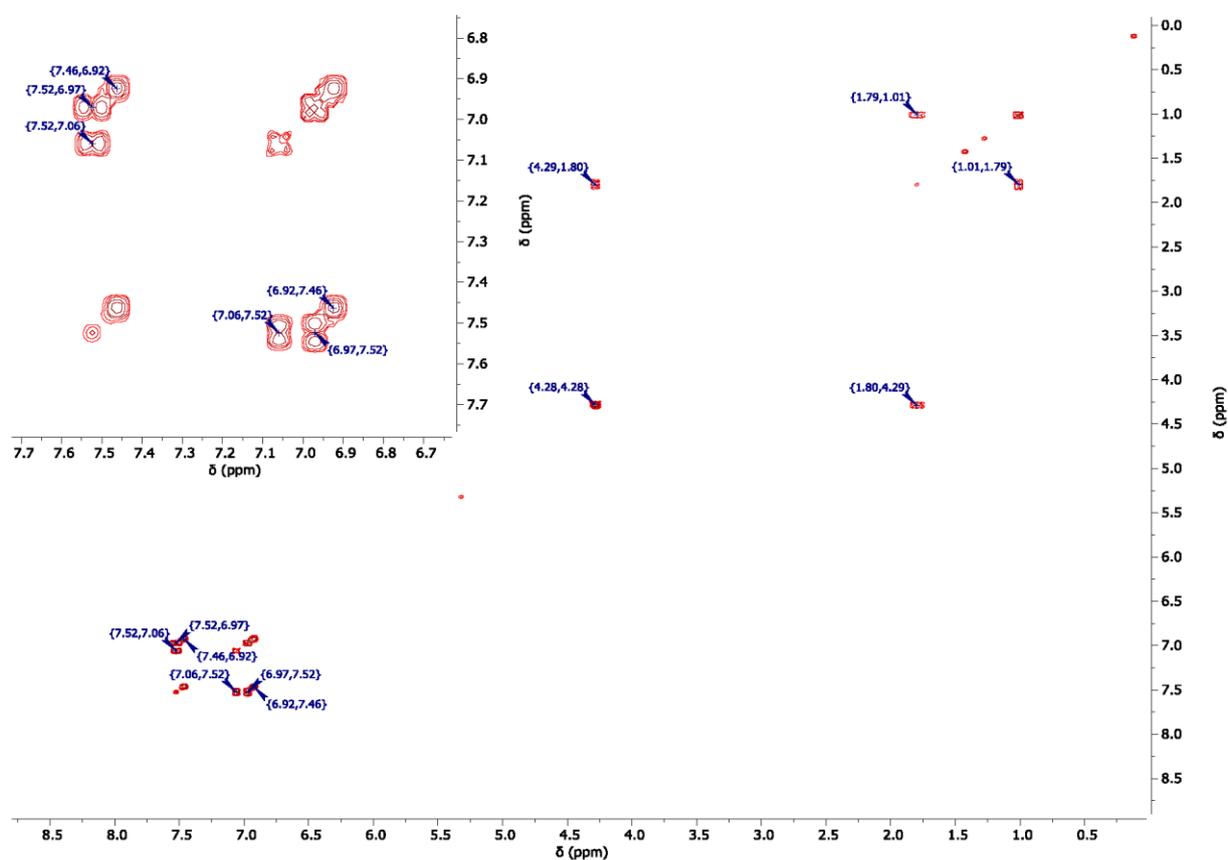


Figure S8. $^1\text{H}/^1\text{H}$ -COSY-NMR spectrum (400 MHz/400 MHz, DCM-d_2) of **2a**.

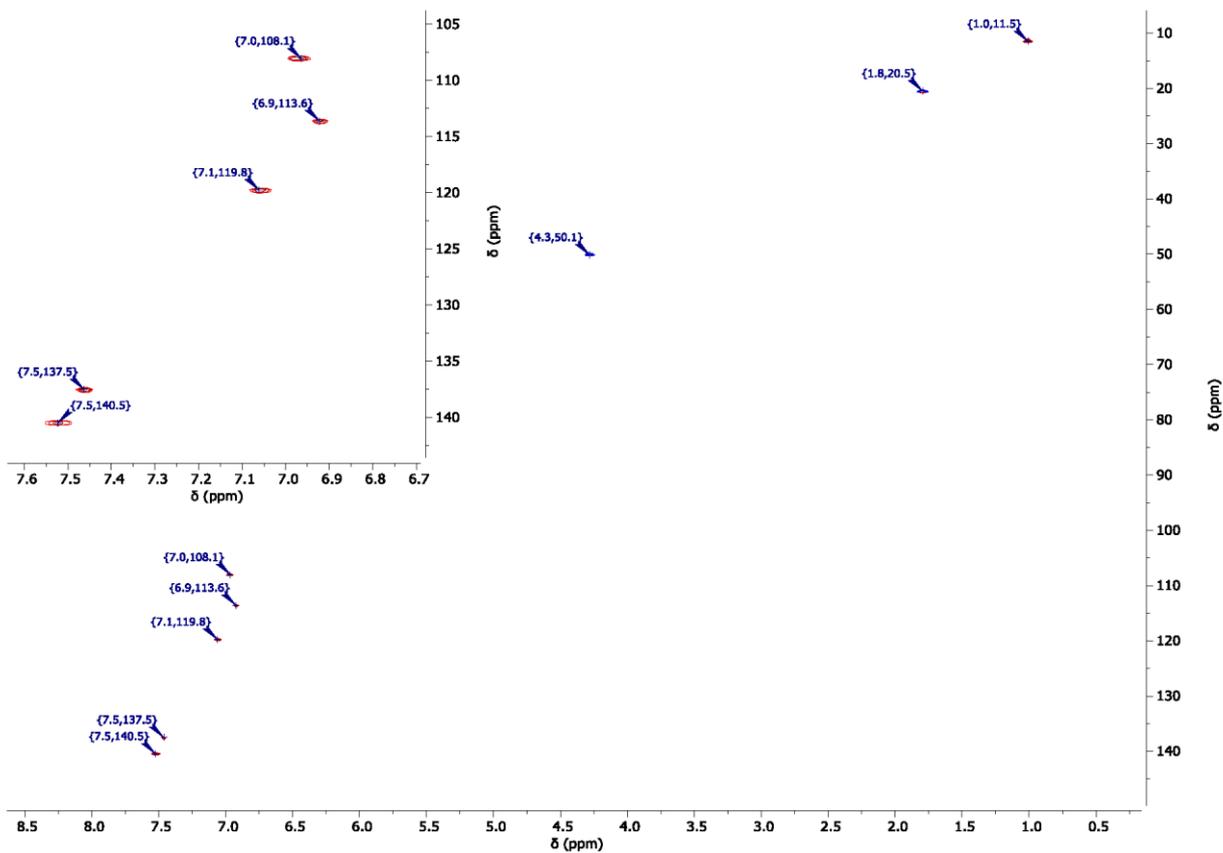


Figure S9. $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -gHSQC-NMR spectrum (400 MHz/101 MHz, DCM-d_2) of **2a**.

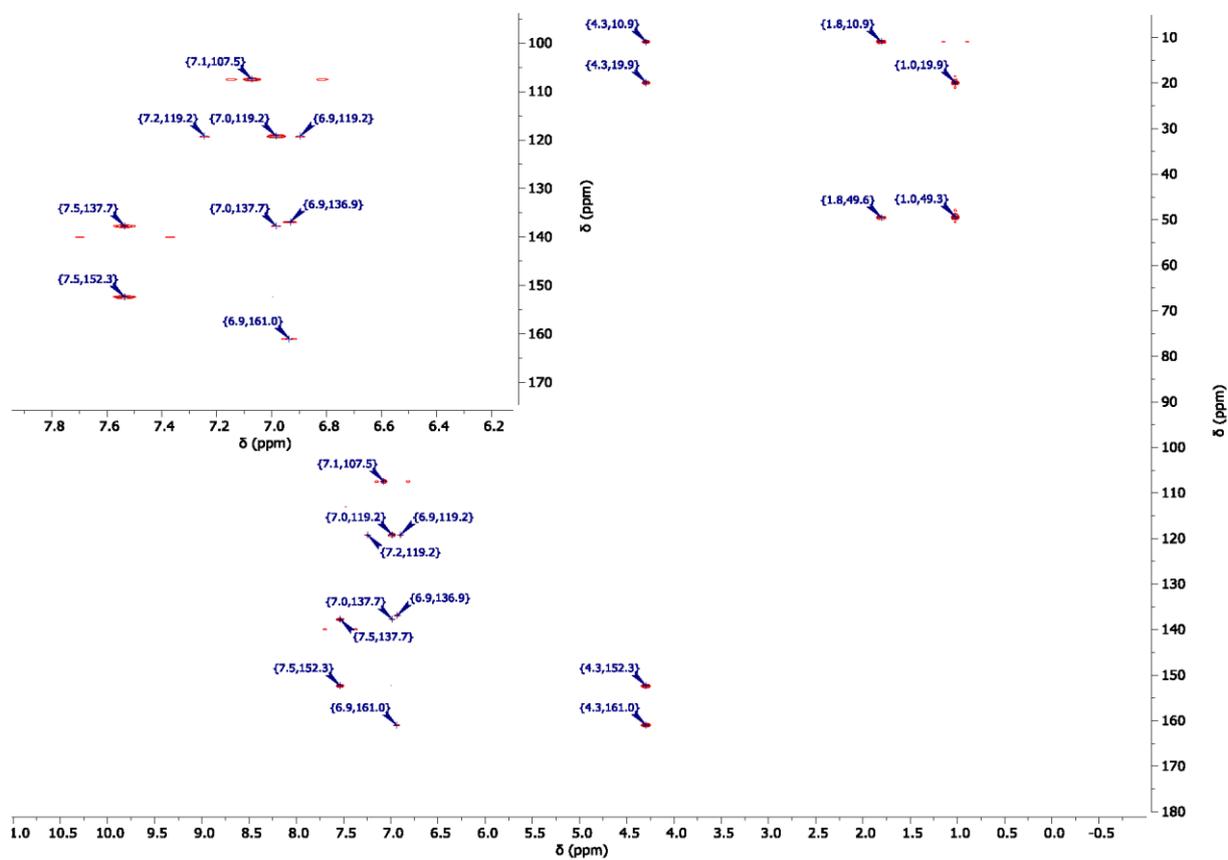
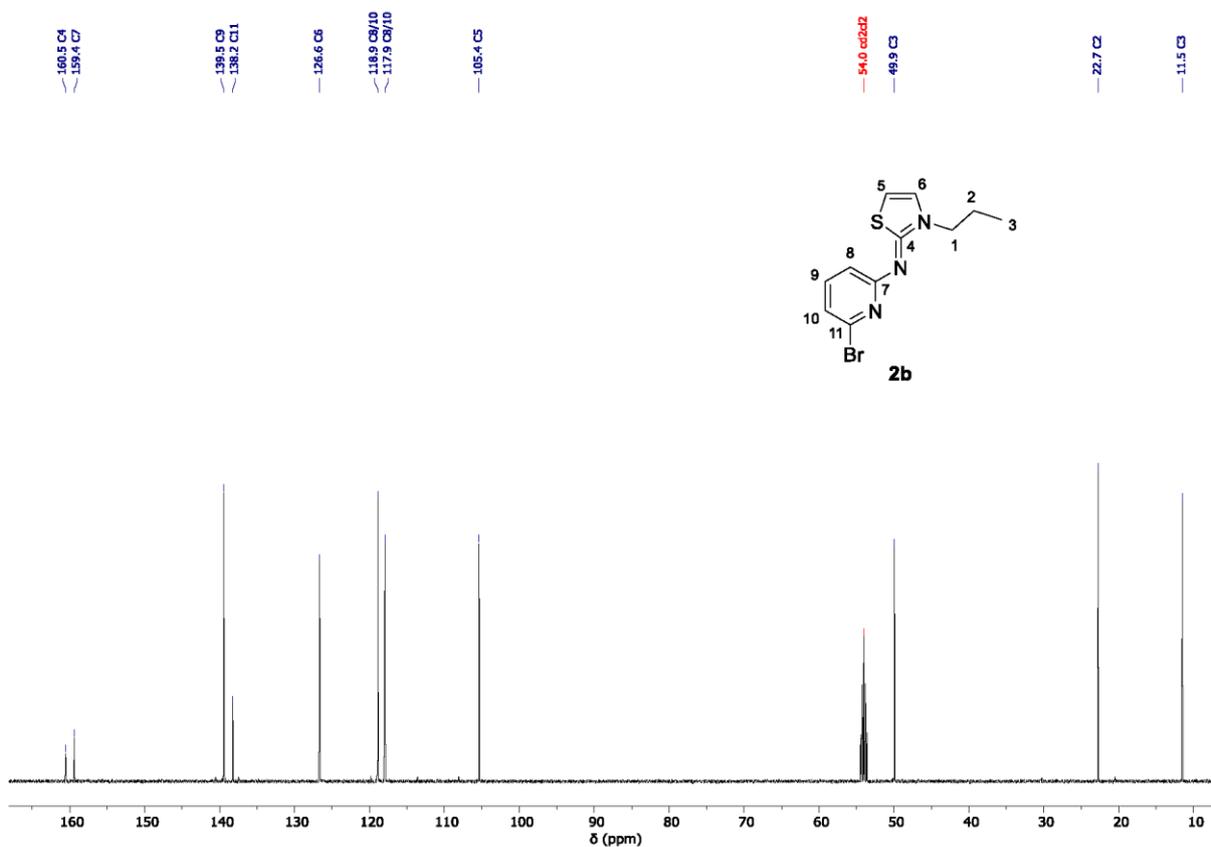
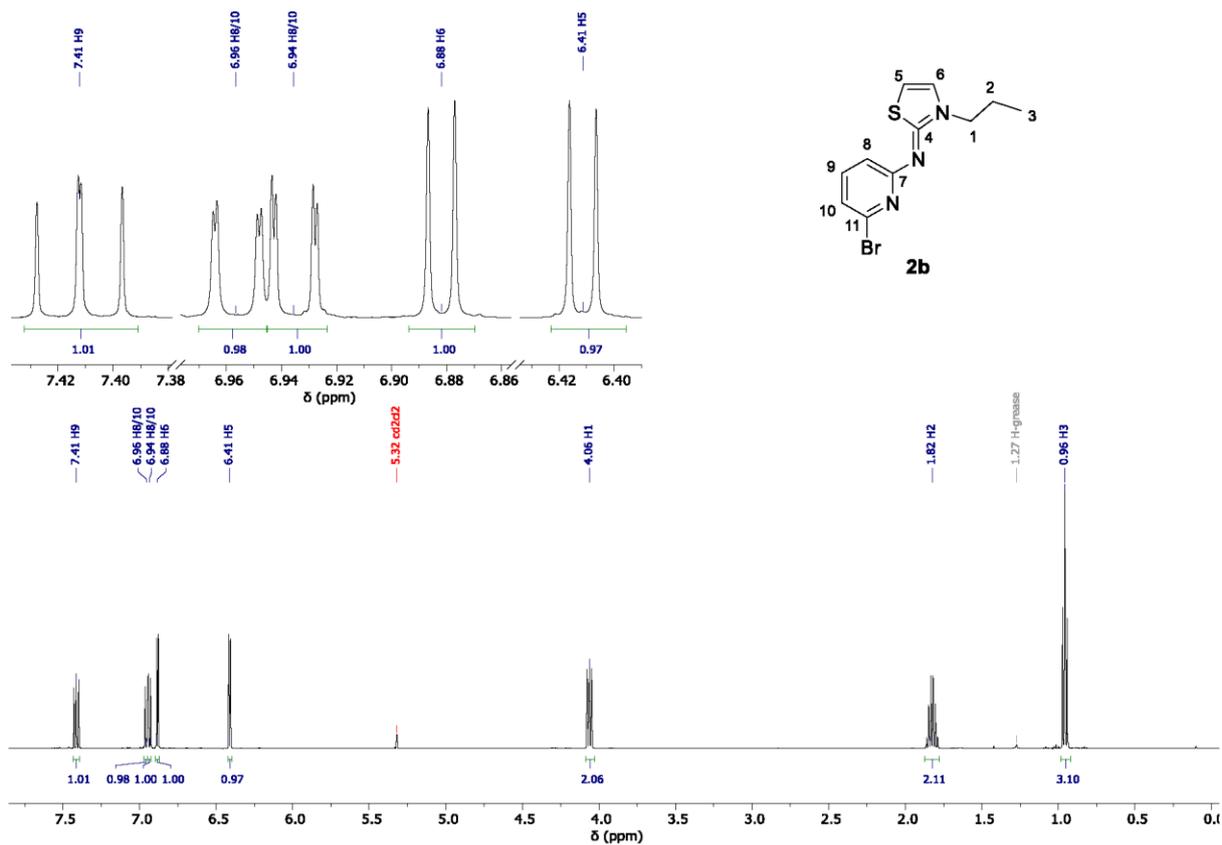


Figure S10. $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -gHMBC-NMR spectrum (400 MHz/101 MHz, DCM-d_2) of **2a**.



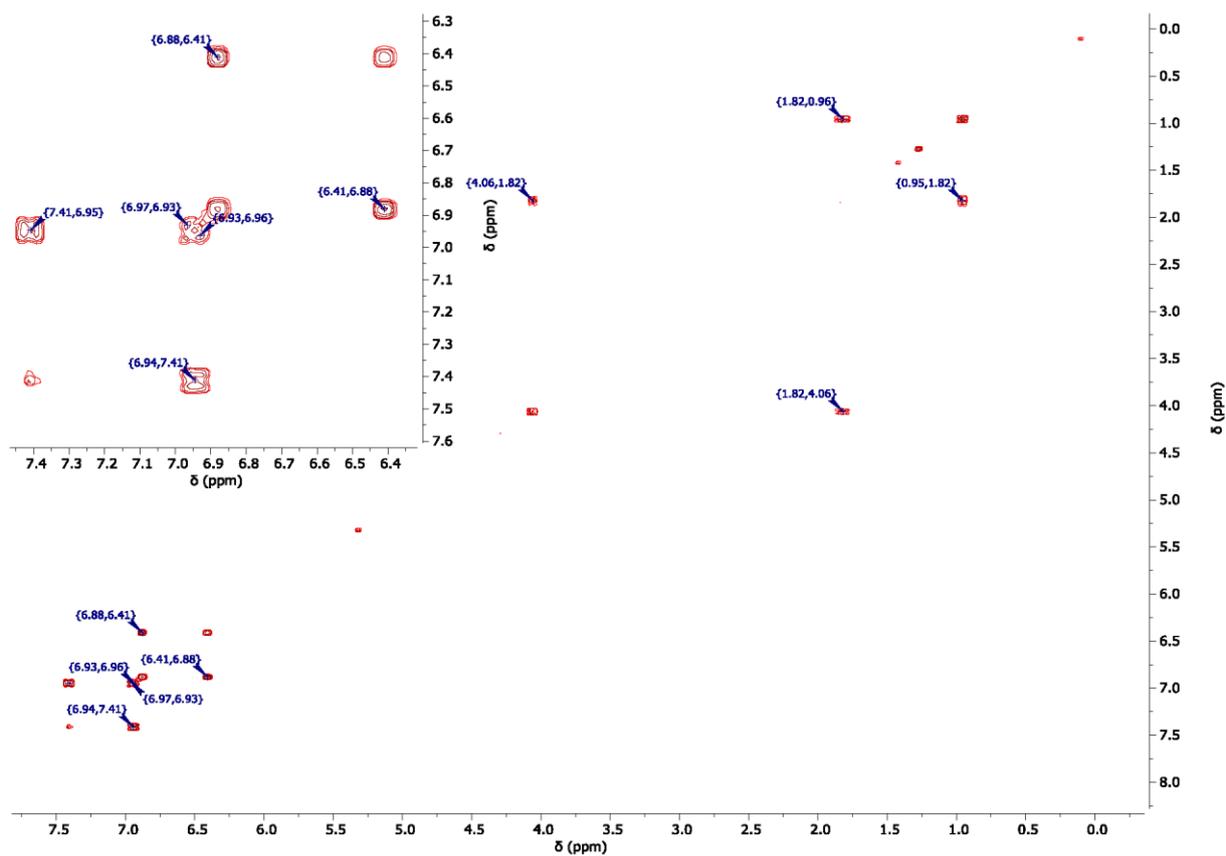


Figure S13. $^1\text{H}/^1\text{H}$ -COSY-NMR spectrum (400 MHz/400 MHz, DCM-d_2) of **2b**.

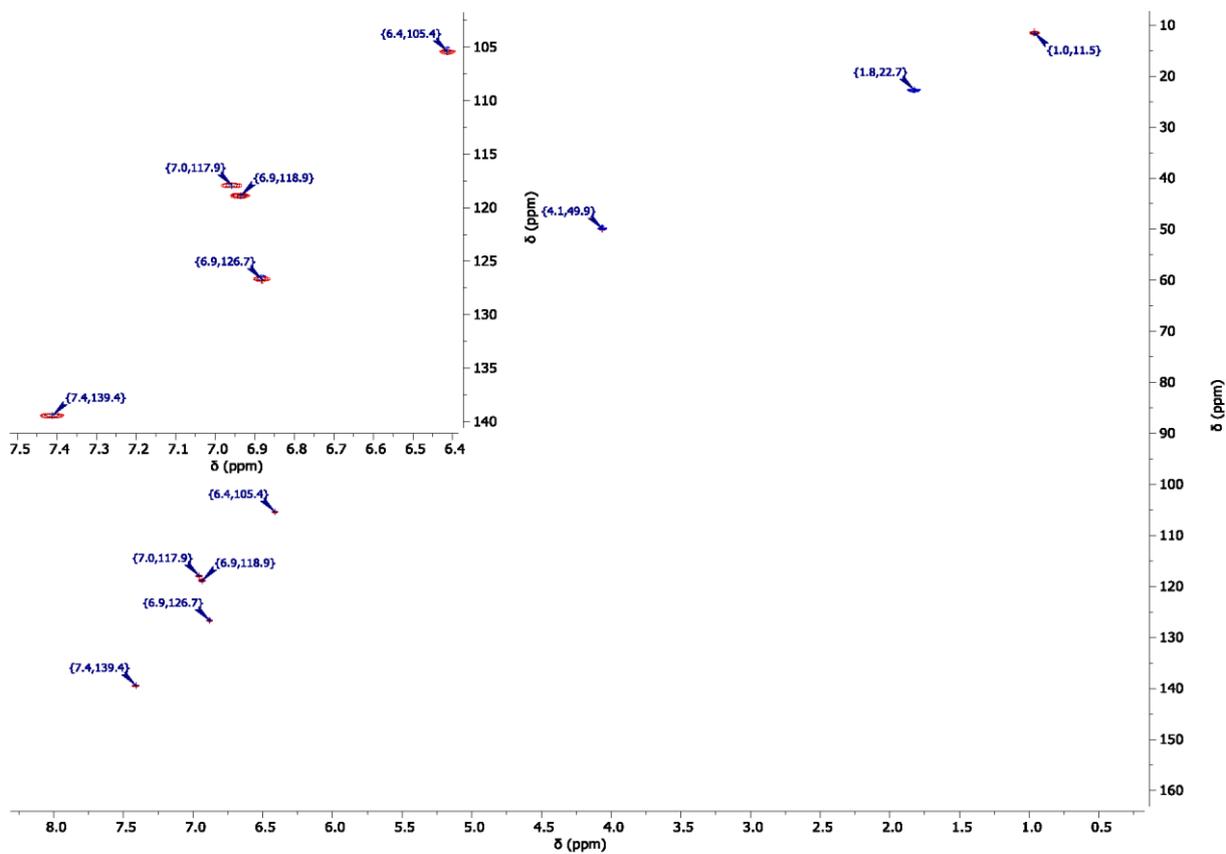


Figure S14. $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -gHSQC-NMR spectrum (400 MHz/101 MHz, DCM-d_2) of **2b**.

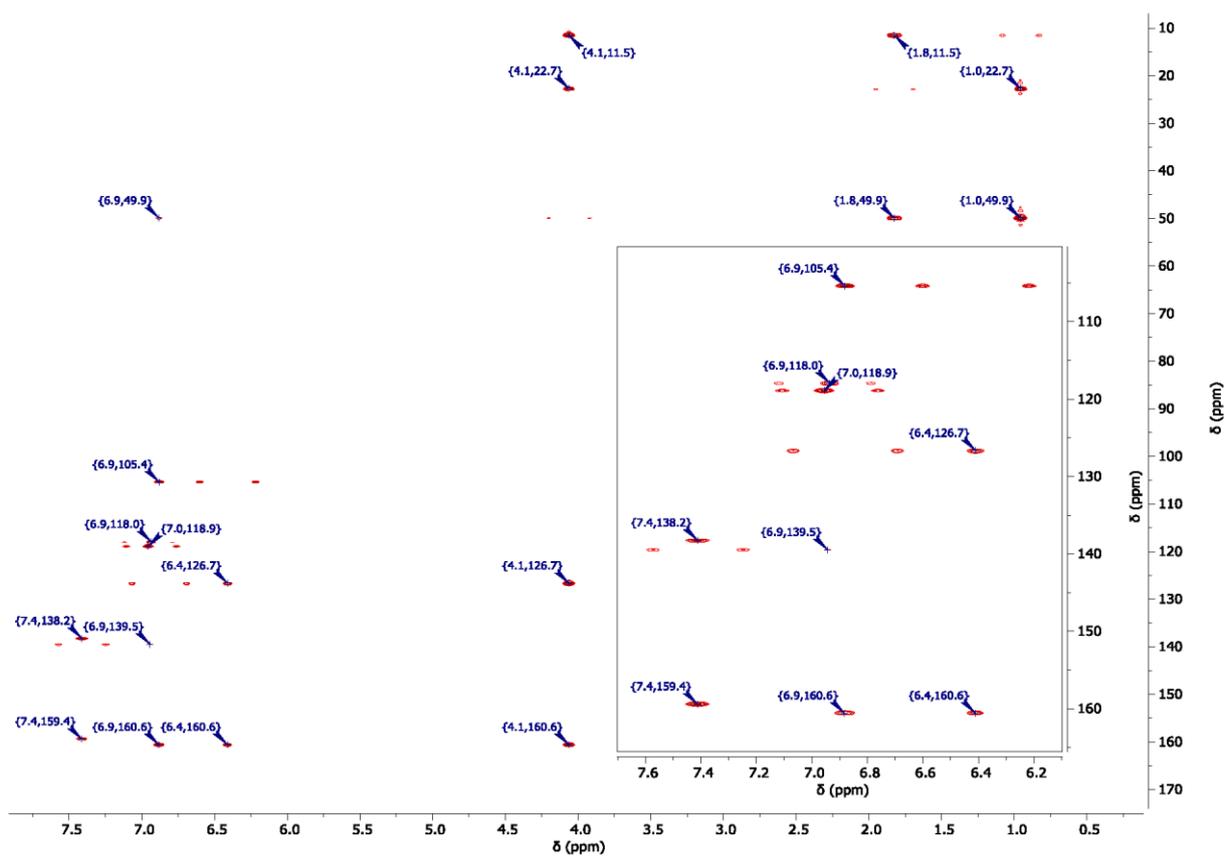


Figure S15. $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -gHMBC-NMR spectrum (400 MHz/101 MHz, DCM-d_2) of **2b**.

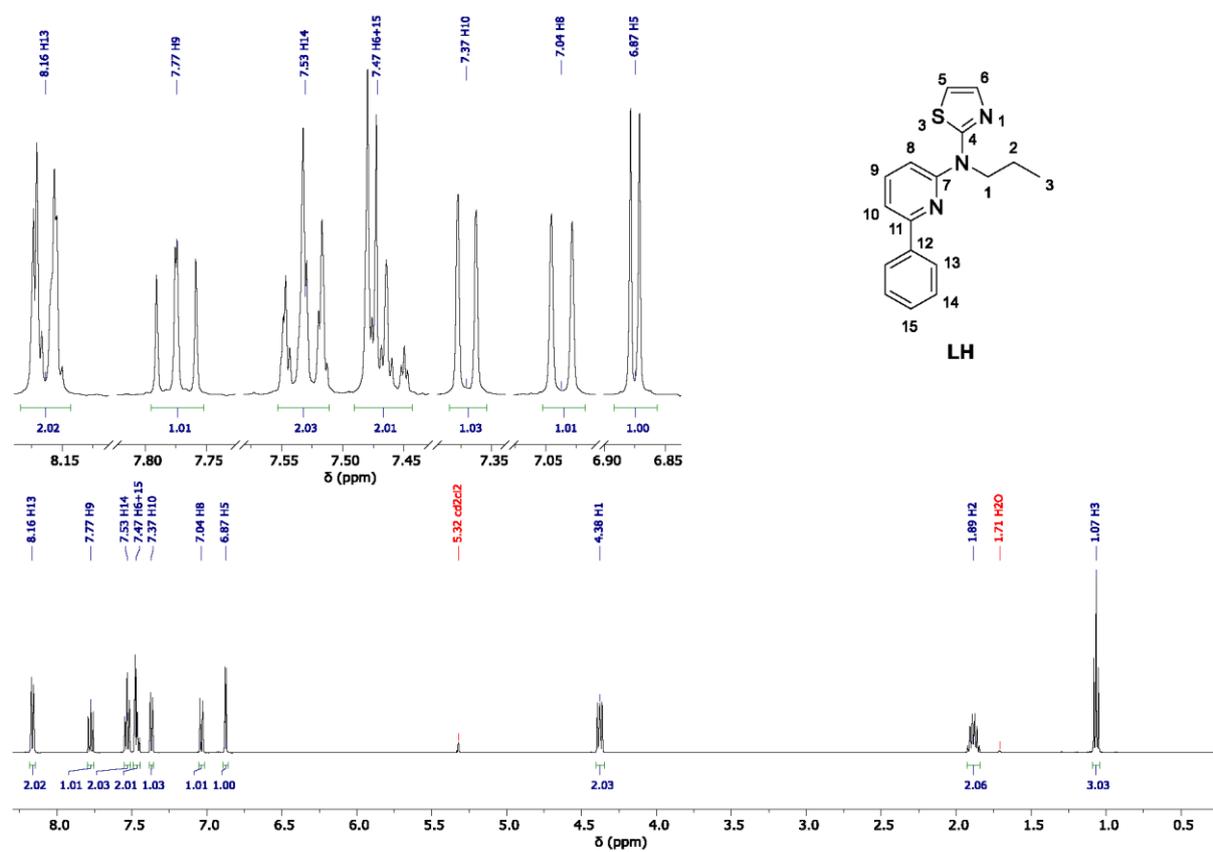


Figure S16. ^1H -NMR spectrum (500 MHz, DCM-d_2) of the ligand precursor **LH**.

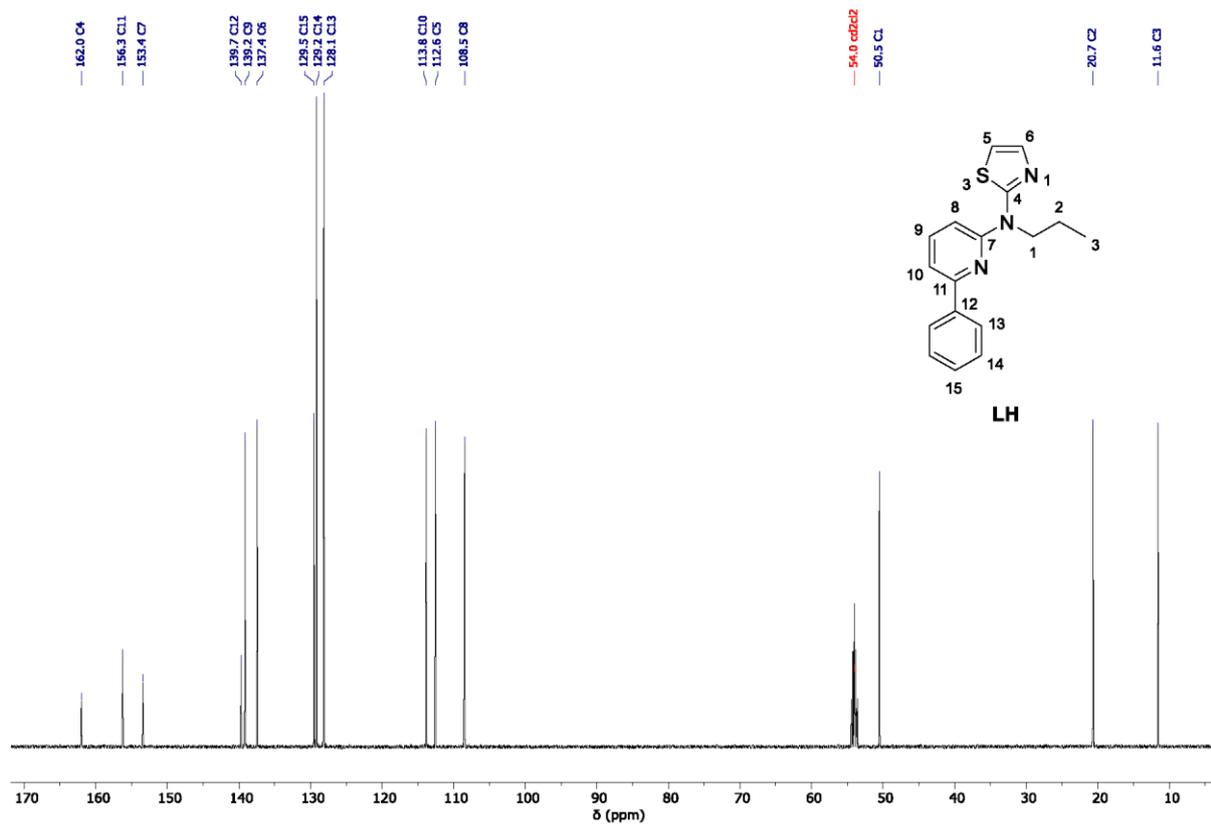


Figure S17. $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR spectrum (126 MHz, DCM-d_2) of the ligand precursor LH.

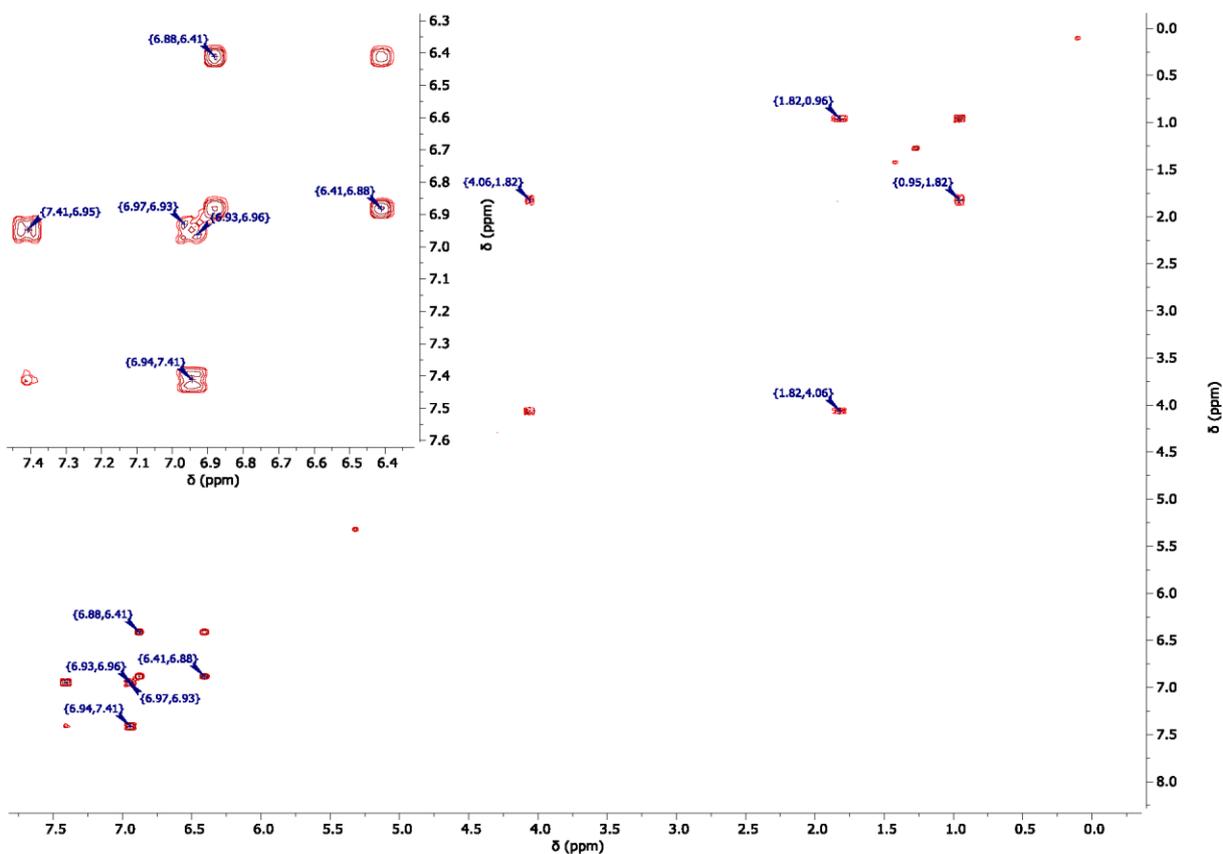


Figure S18. $^1\text{H}/^1\text{H}$ -COSY-NMR spectrum (500 MHz/500 MHz, DCM-d_2) of the ligand precursor LH.

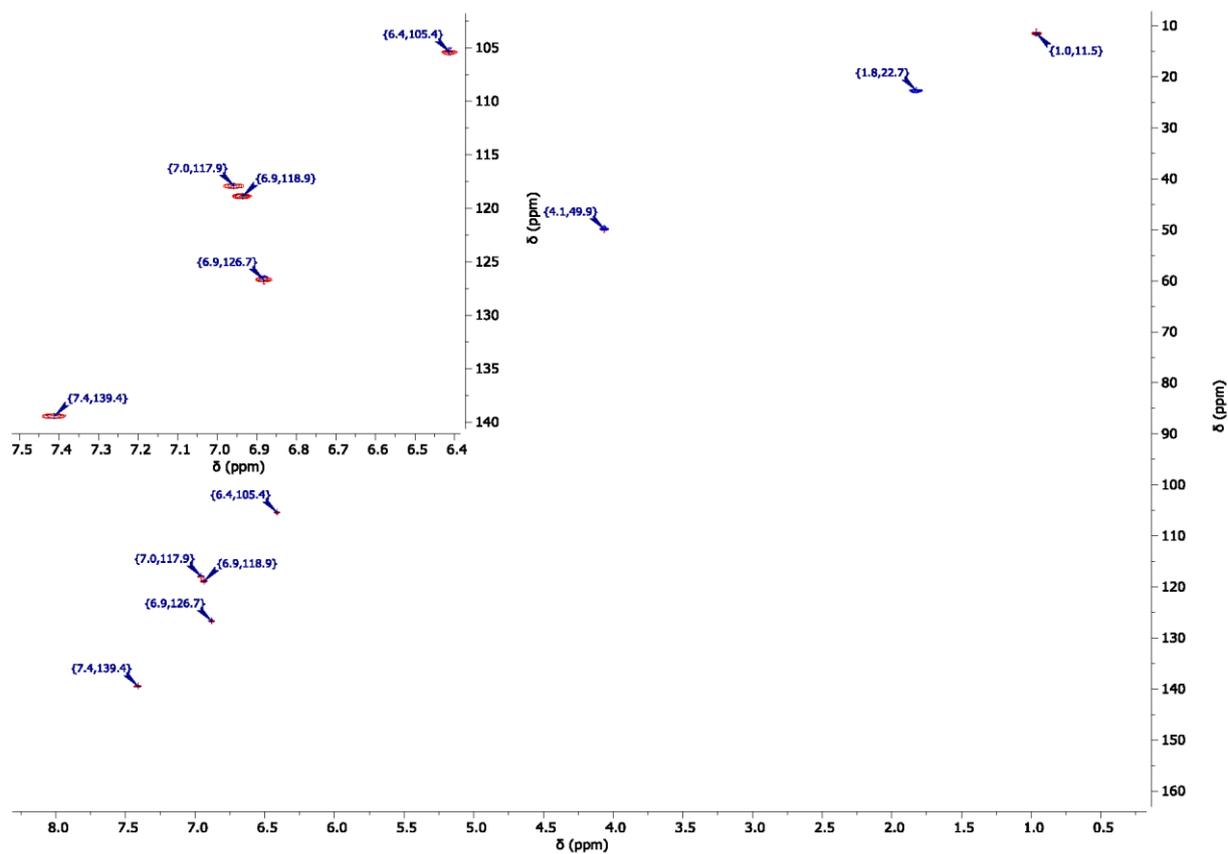


Figure S19. $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -gHSQC-NMR spectrum (500 MHz/126 MHz, DCM-d_2) of the ligand precursor LH.

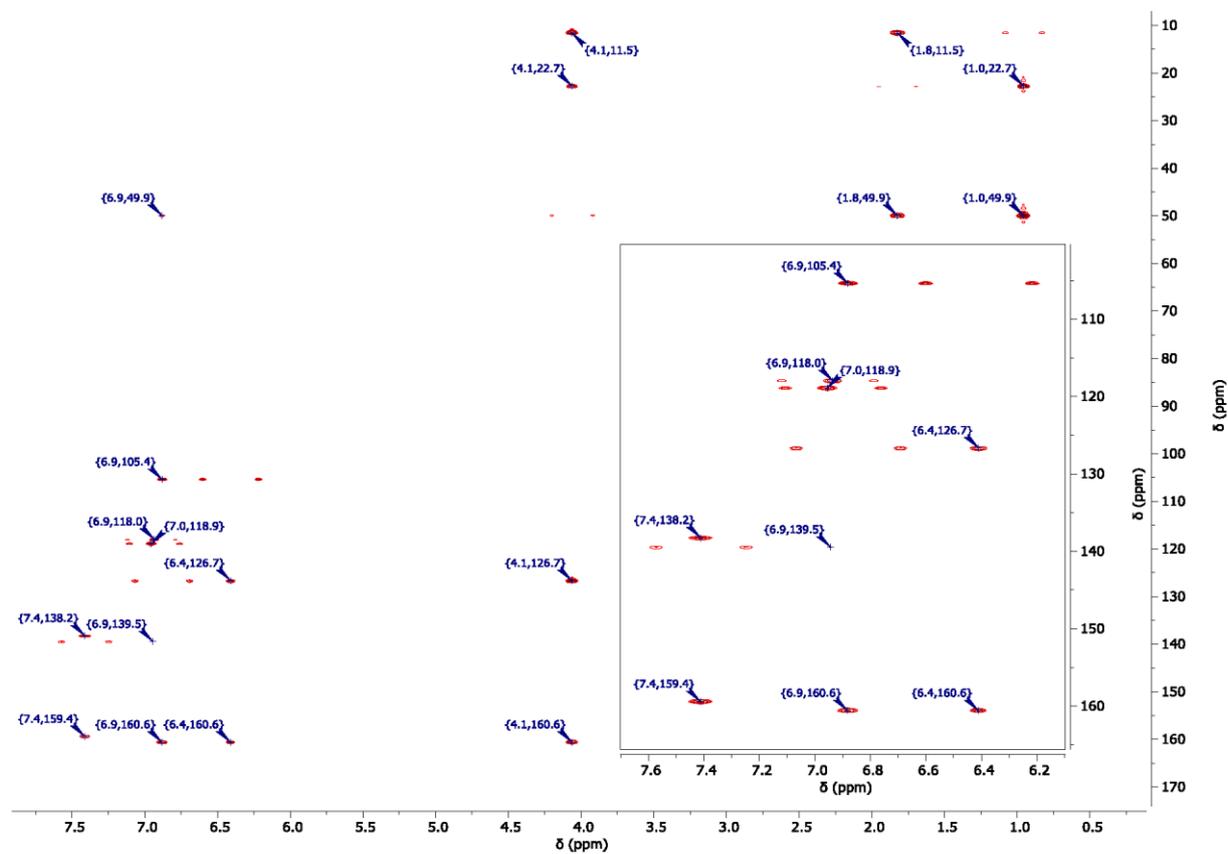


Figure S20. $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -gHMBC-NMR spectrum (500 MHz/126 MHz, DCM-d_2) of the ligand precursor LH.

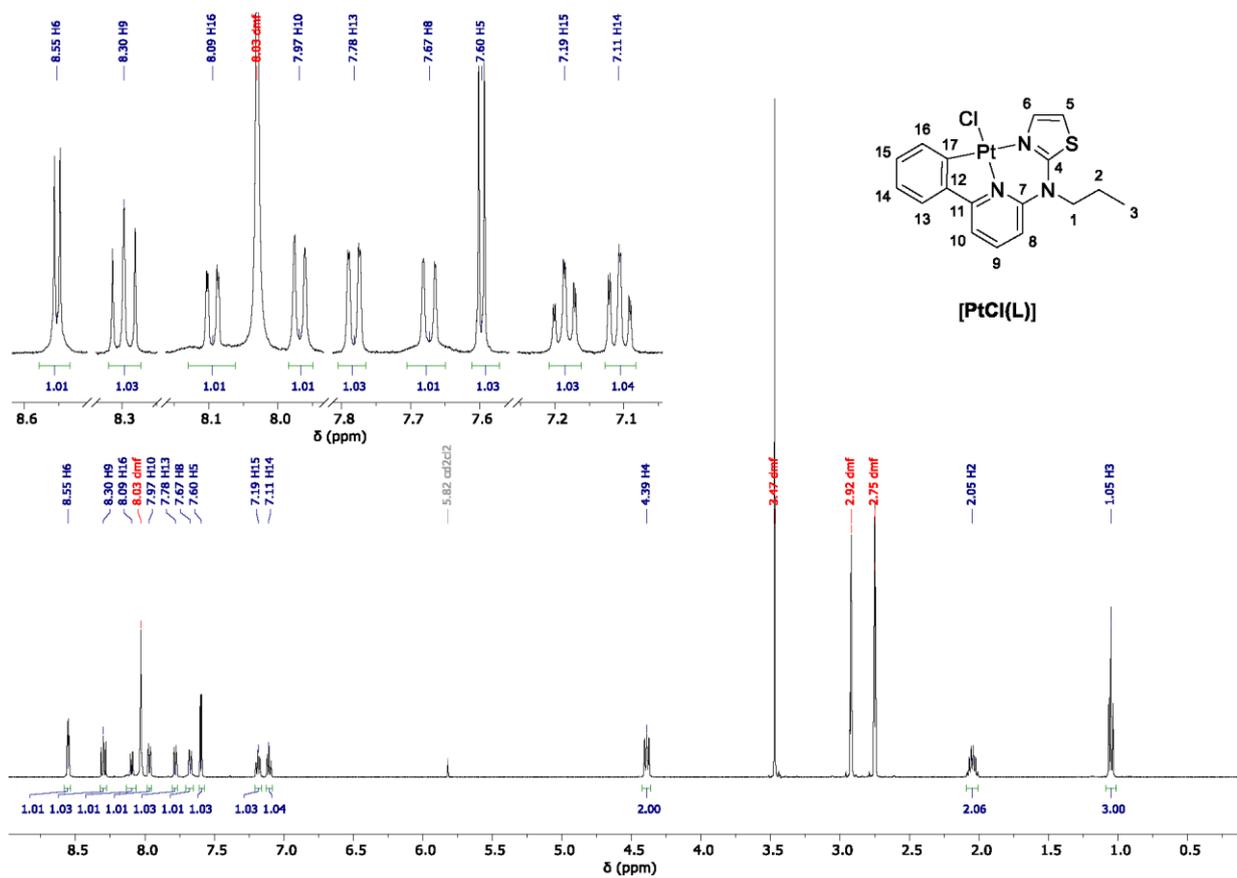


Figure S21. $^1\text{H-NMR}$ spectrum (500 MHz, DMF-d_7) of the complex $[\text{PtCl(L)}]$.

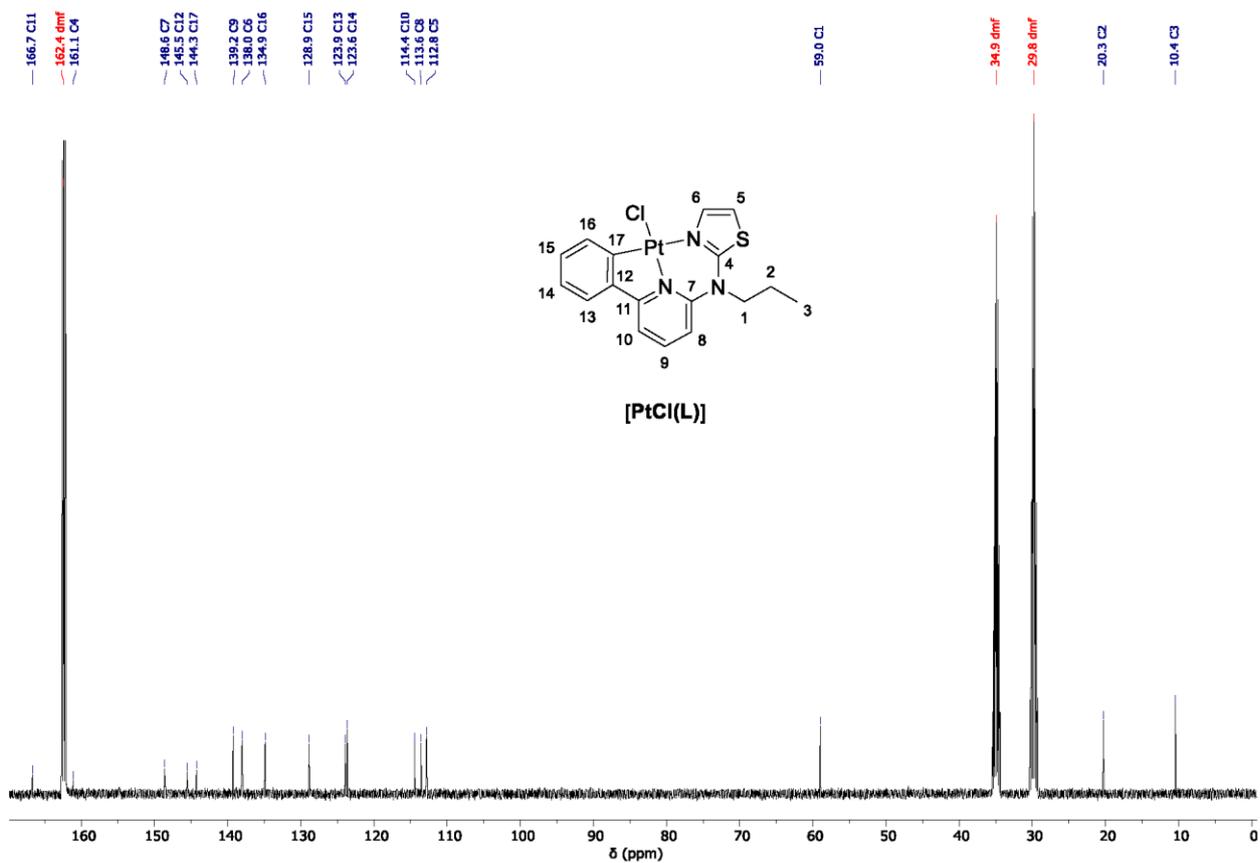


Figure S22. $^{13}\text{C-}\{^1\text{H}\}$ -NMR spectrum (126 MHz, DMF-d_7) of the complex $[\text{PtCl(L)}]$.

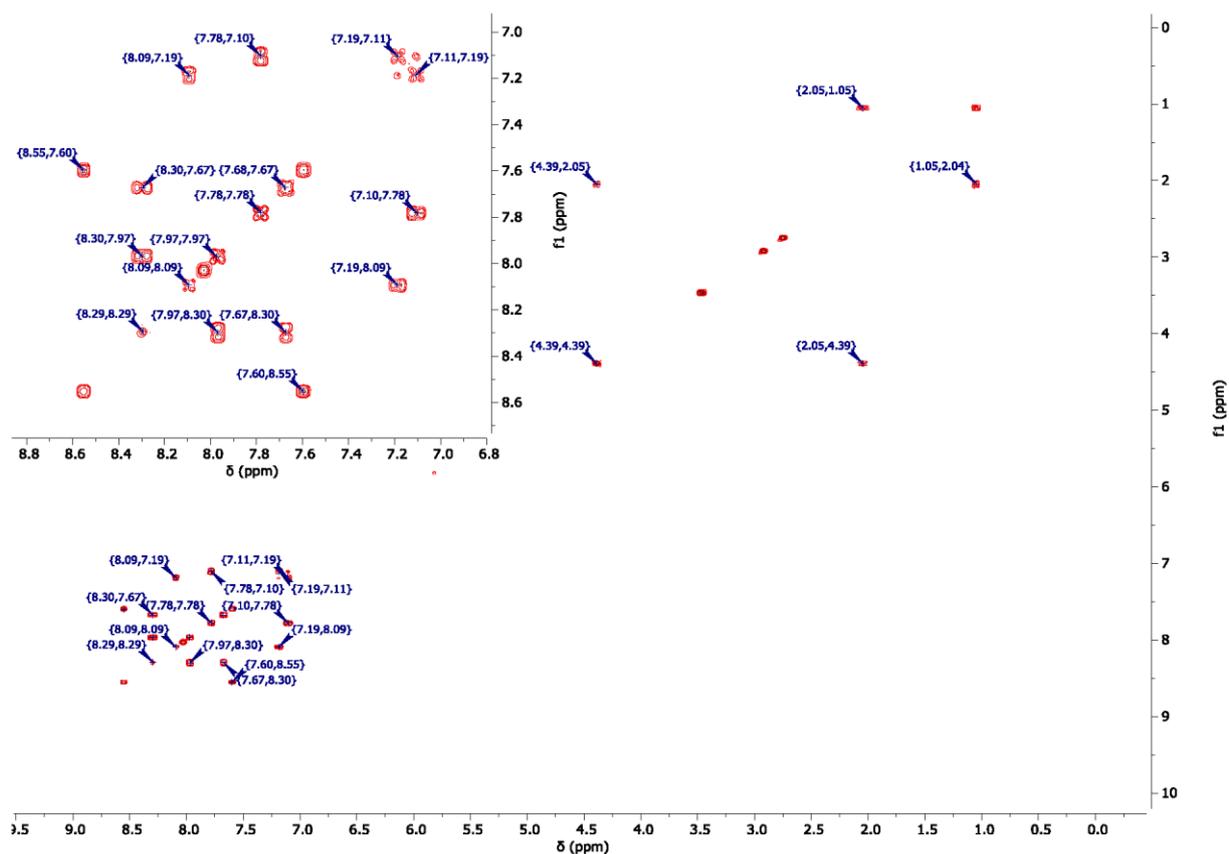


Figure S23. $^1\text{H}/^1\text{H}$ -COSY-NMR spectrum (500 MHz/500 MHz, DMF-d_7) of the complex $[\text{PtCl}(\text{L})]$.

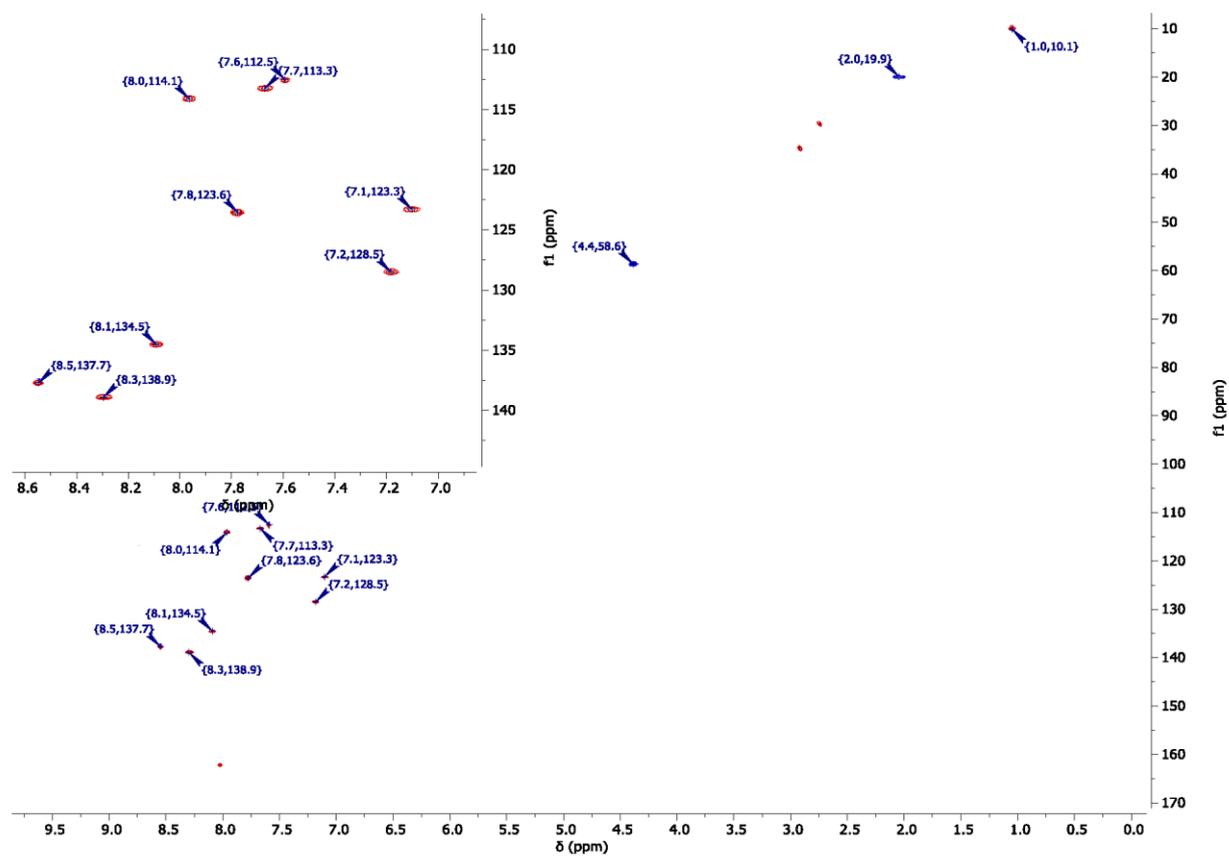


Figure S24. $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -gHSQC-NMR spectrum (500 MHz/126 MHz, DMF-d_7) of the complex $[\text{PtCl}(\text{L})]$.

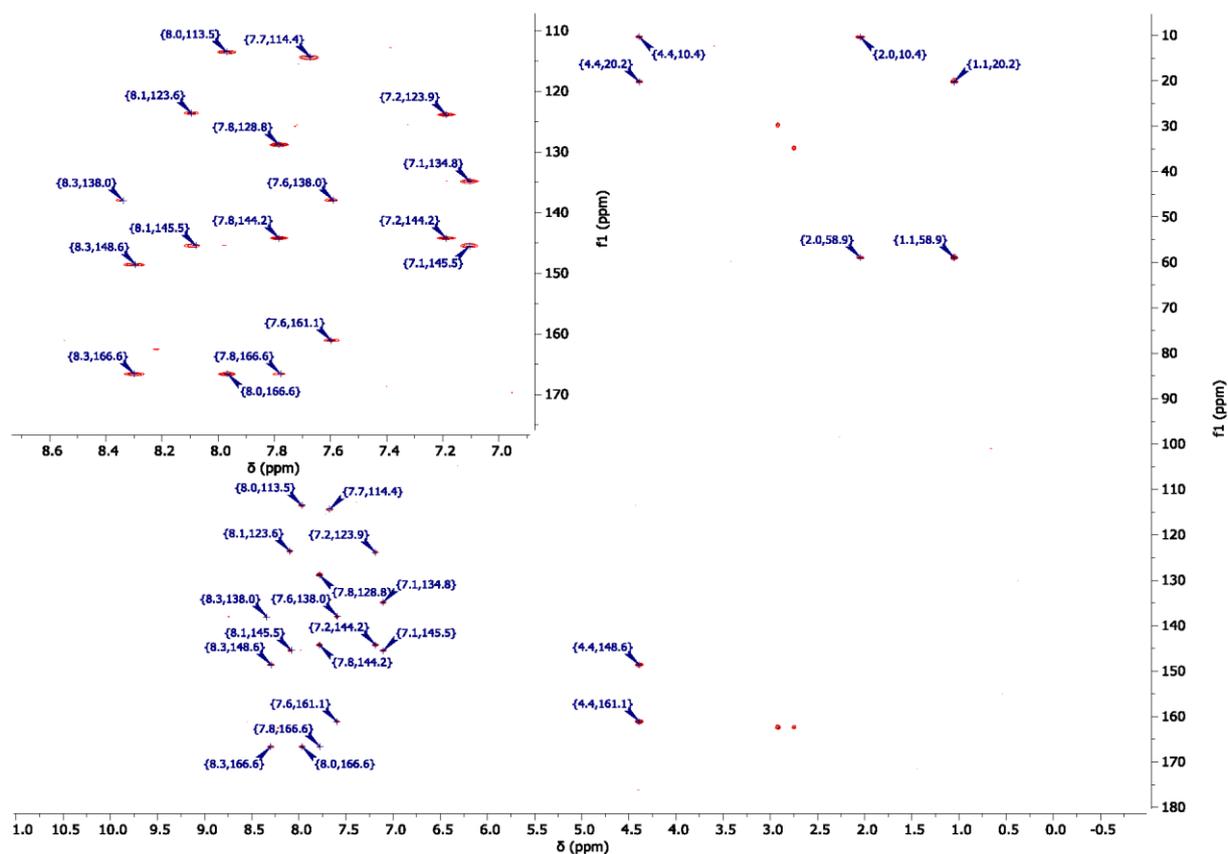


Figure S25. $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -gHMBC-NMR spectrum (500 MHz/ ^{13}C 126 MHz, DMF-d_7) of the complex $[\text{PtC}(\text{L})]$.

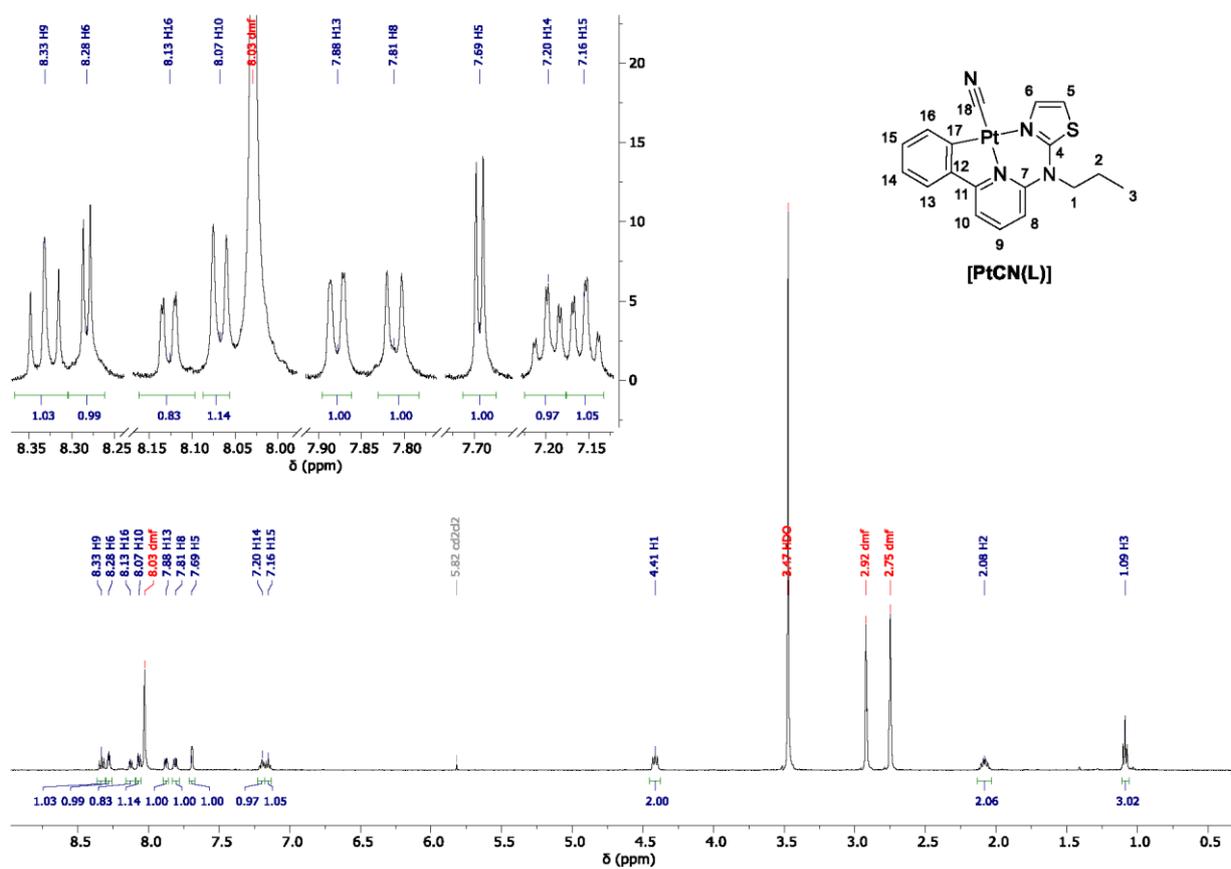


Figure S26. ^1H -NMR spectrum (500 MHz, DMF-d_7) of the complex $[\text{PtC}(\text{L})]$.

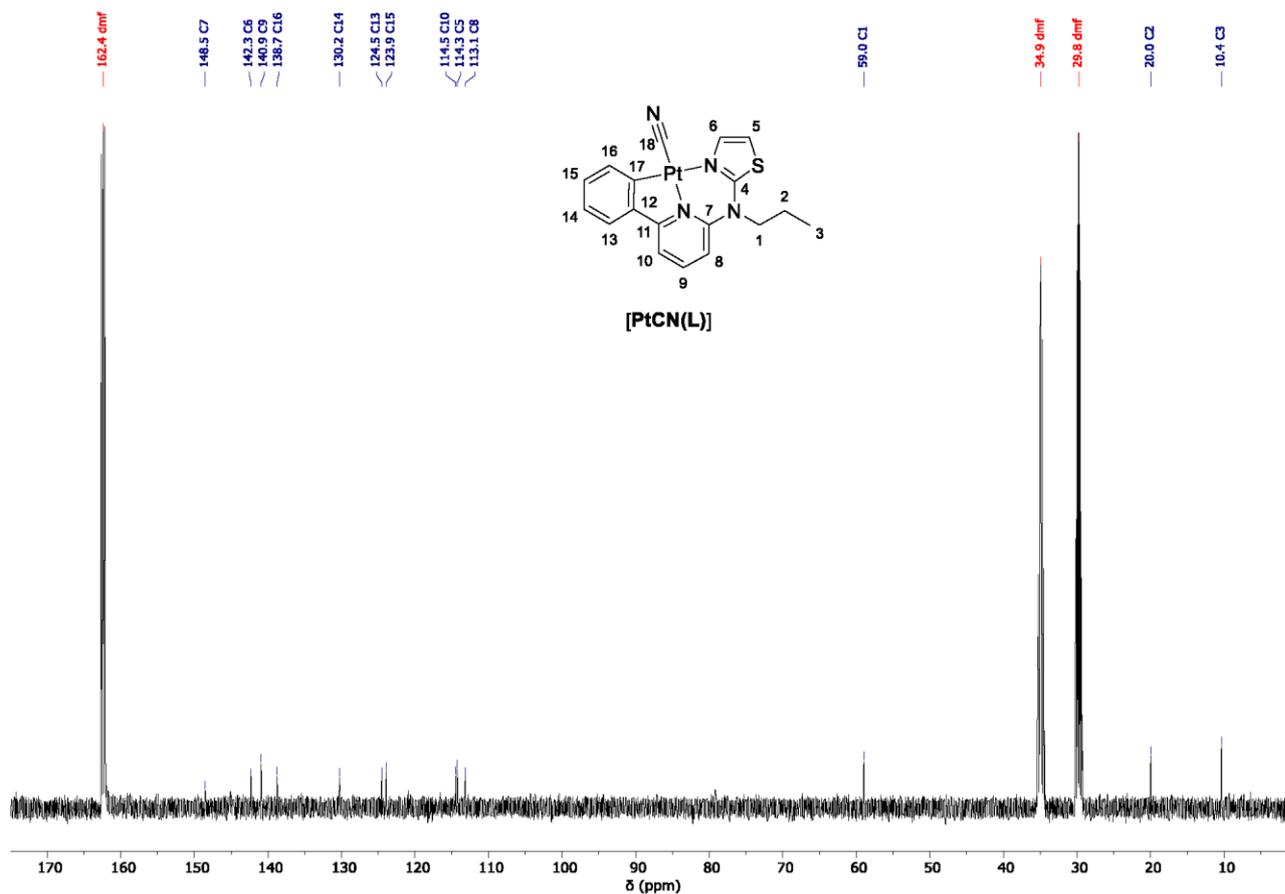


Figure S27. $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR spectrum (126 MHz, DMF-d_7) of the complex **[PtCN(L)]**.

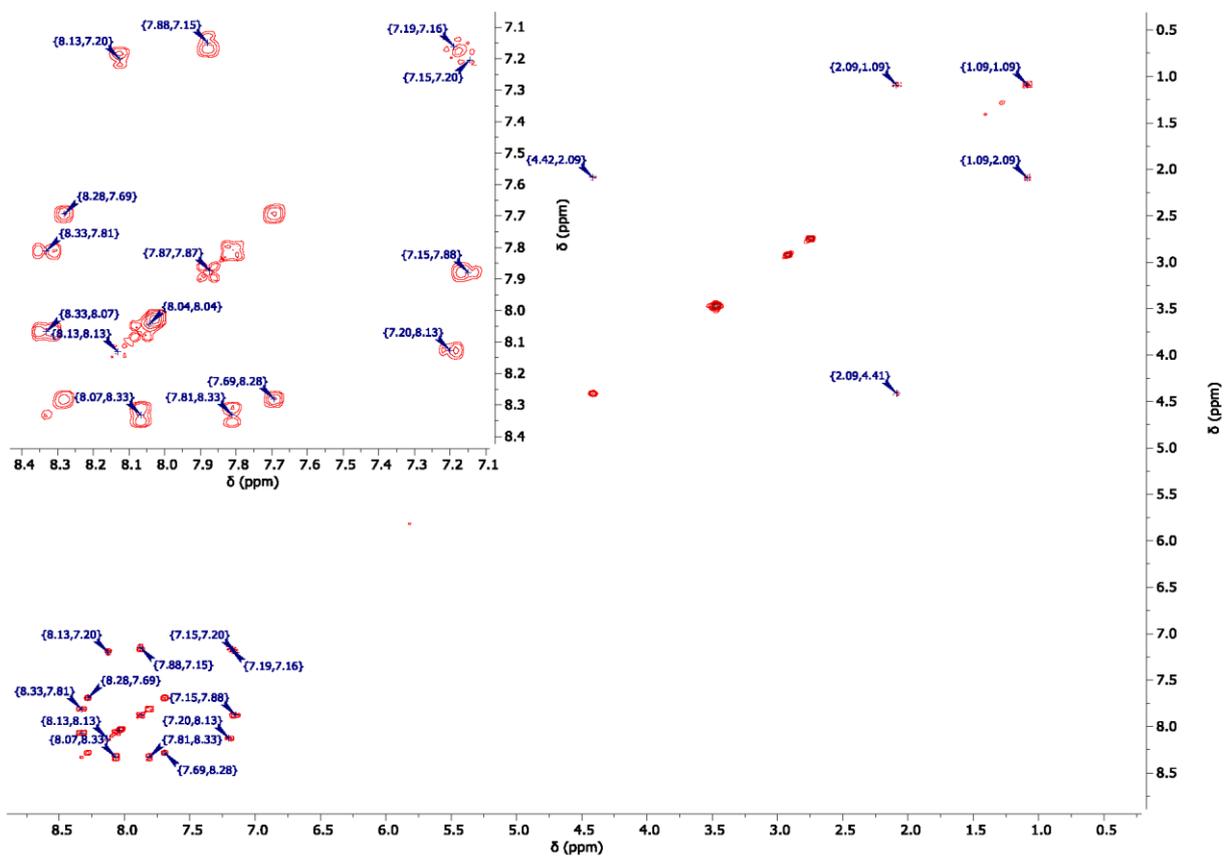


Figure S28. $^1\text{H}/^1\text{H}$ -COSY-NMR spectrum (500 MHz/500 MHz, DMF-d_7) of the complex **[PtCN(L)]**.

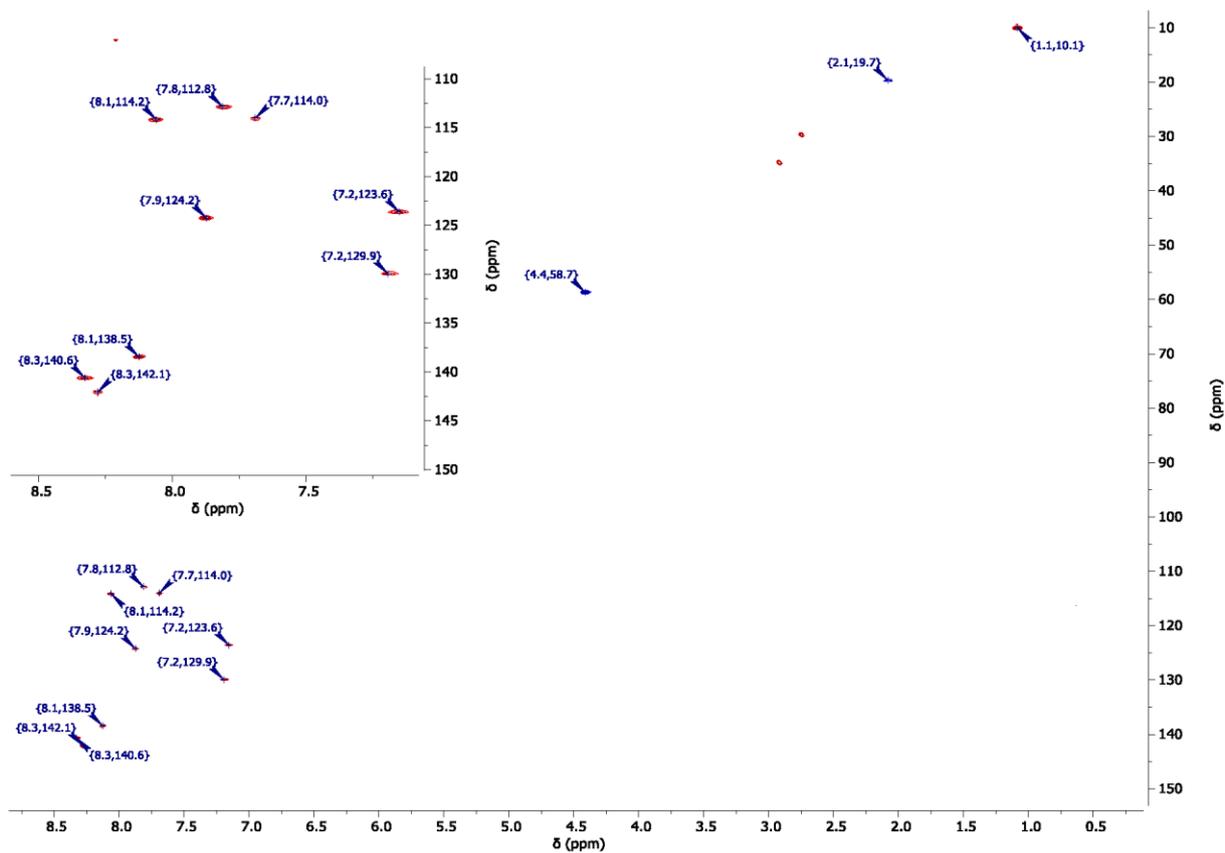


Figure S29. $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -gHSQC-NMR spectrum (500 MHz/126 MHz, DMF-d_7) of the complex $[\text{PtCN}(\text{L})]$.

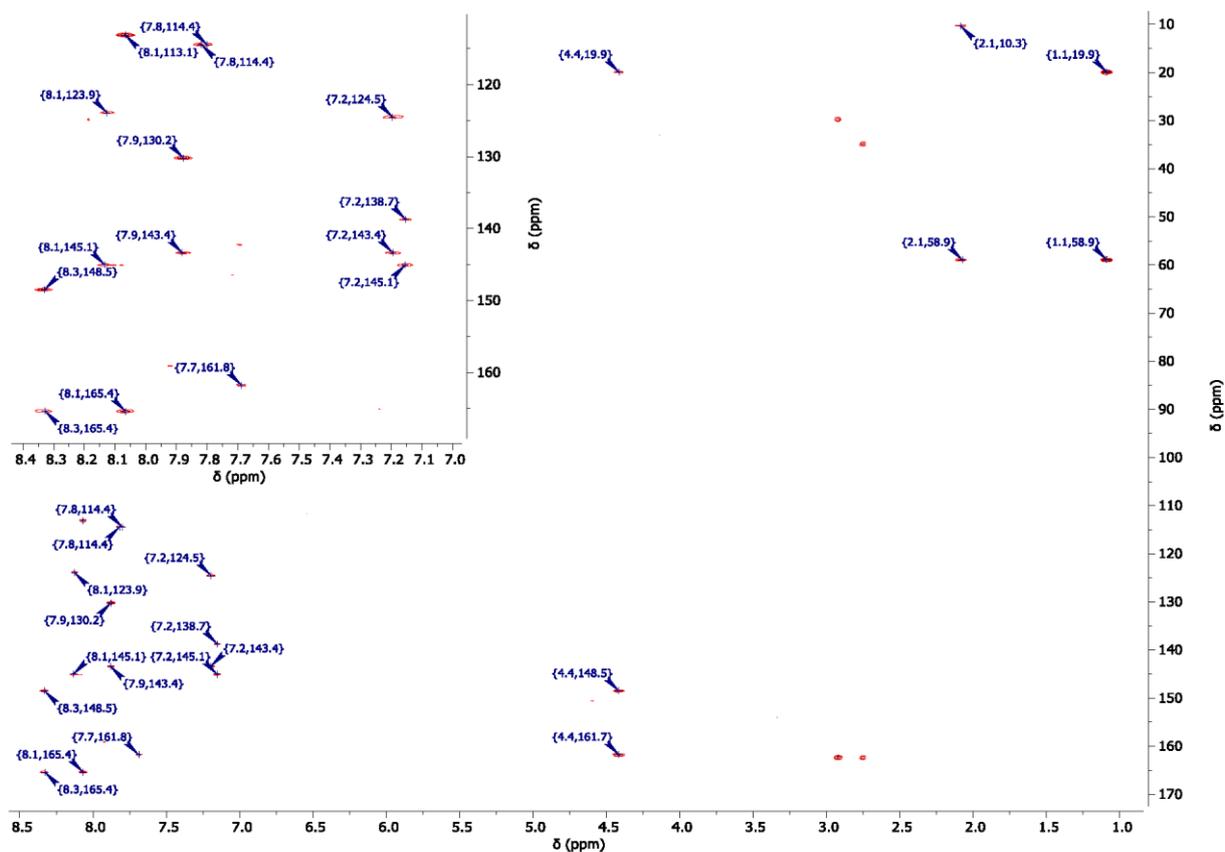


Figure S30. $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -gHMBC-NMR spectrum (500 MHz/126 MHz, DMF-d_7) of the complex $[\text{PtCN}(\text{L})]$.

Section S4: IR spectra of [PtCl(L)] and [PtCN(L)]

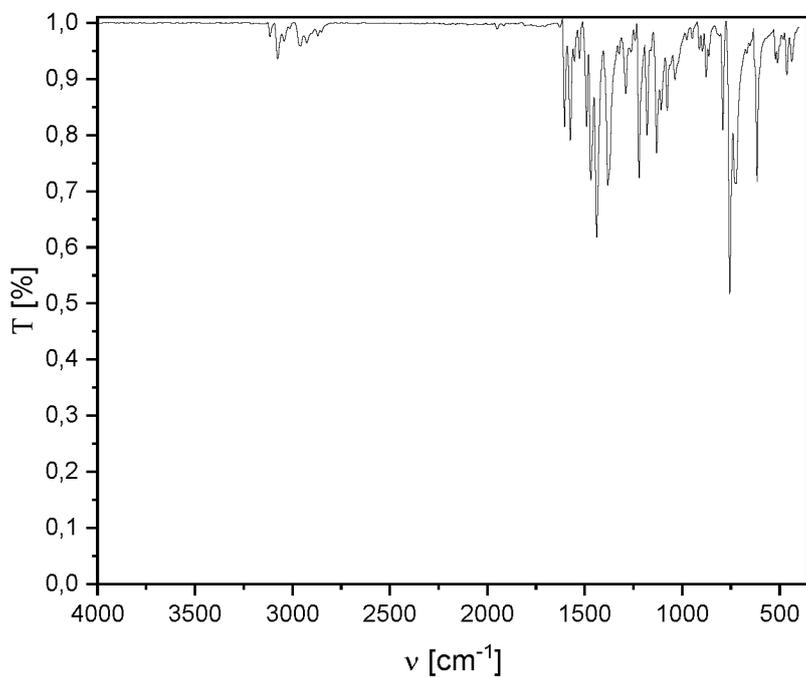


Figure S31. IR spectrum of [PtCl(L)].

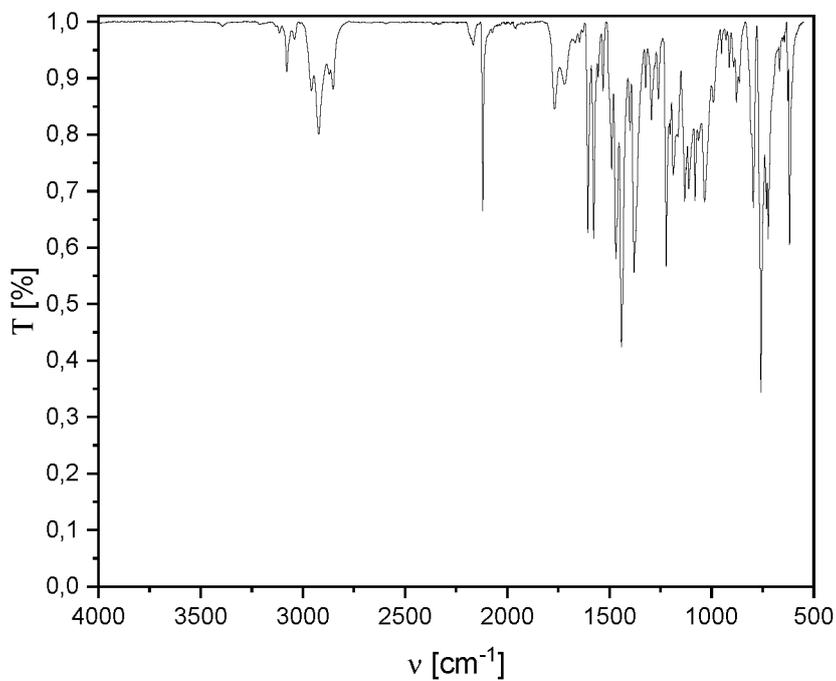


Figure S32. IR-spectrum of [PtCN(L)], the peak at 2120 cm^{-1} corresponds to the CN-stretching.

Section S5: Single crystal X-ray diffraction analysis of [PtCl(L)] and [PtCN(L)]

X-Ray diffraction: Data sets for compound [PtCN(L)] were collected with a Bruker D8 Venture CMOS diffractometer. For compounds **2b** and [PtCl(L)], data sets were collected with a Bruker APEX II CCD diffractometer. Programs used: data collection: APEX3 V2016.1-0³ (Bruker AXS Inc., **2016**); cell refinement: SAINT V8.37A³ (Bruker AXS Inc., **2015**); data reduction: SAINT V8.37A³ (Bruker AXS Inc., **2015**); absorption correction, SADABS V2014/7³ (Bruker AXS Inc., **2014**); structure solution SHELXT-2015;⁴ structure refinement SHELXL-2015.⁵ For compound **1** data sets were collected with a Nonius Kappa CCD diffractometer. Programs used: data collection, COLLECT (R. W. W. Hooft, Bruker AXS, **2008**, Delft, The Netherlands);⁶ data reduction Denzo-SMN;⁷ absorption correction, Denzo;⁸ structure solution SHELXT-2015;⁴ structure refinement SHELXL-2015⁵ and graphics, XP.⁹ *R*-values are given for observed reflections, and *wR*² values are given for all reflections.

Exceptions and special features: For compounds [PtCl(L)] and [PtCN(L)] the propyl group is disordered over two positions. Several restraints (SADI, SAME, ISOR and SIMU) were used in order to improve refinement stability. Additionally, for compound [PtCl(L)] a badly disordered half dichloromethane molecule and for compound [PtCN(L)] a disordered third cyclohexane molecule were found in the asymmetrical unit and could not be satisfactorily refined. The program SQUEEZE (Spek, A.L. (**2015**). Acta Cryst. C71, 9-18.) was therefore used to remove mathematically the effect of the solvent. The quoted formula and derived parameters are not included the squeezed solvent molecules.

CCDC-1978467 (**1**), CCDC-1978468 (**2b**), CCDC-1978469 ([PtCl(L)]) and CCDC-1978470 ([PtCN(L)]) contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

X-ray crystal structure analysis of 1 (dan8679): A colorless plate-like specimen of C₈H₆BrN₃S, approximate dimensions 0.020 mm x 0.200 mm x 0.360 mm, was used for the X-ray crystallographic analysis. The X-ray intensity data were measured. The integration of the data using a triclinic unit cell yielded a total of 3113 reflections to a maximum θ angle of 25.00° (0.84 Å resolution), of which 3113 were independent (average redundancy 1.000, completeness = 95.6%, *R*_{sig} = 3.06%) and 2768 (88.92%) were greater than 2 σ (*F*²). The final cell constants of *a* = 7.8419(2) Å, *b* = 9.9837(3) Å, *c* = 12.3491(4) Å, α = 94.368(2)°, β = 98.427(2)°, γ = 103.6570(10)°, volume = 923.16(5) Å³, are based upon the refinement of the XYZ-centroids of reflections above 20 σ (*I*). Data were corrected for absorption effects using the multi-scan method (SADABS). The calculated minimum and maximum transmission coefficients (based on crystal size) are 0.2860 and 0.9130. The structure was solved and refined using the Bruker SHELXTL Software Package, using the space group *P*-1, with *Z* = 4 for the formula unit, C₈H₆BrN₃S. The final anisotropic full-matrix least-squares refinement on *F*² with 243 variables converged at *R*1 = 4.60%, for the observed data and *wR*2 = 12.33% for all data. The goodness-of-fit was 1.105. The largest peak in the final difference electron density synthesis was 0.585 e⁻/Å³ and the largest hole was -0.404

$e/\text{\AA}^3$ with an RMS deviation of $0.078 e/\text{\AA}^3$. On the basis of the final model, the calculated density was 1.843 g/cm^3 and $F(000)$, $504 e^-$. The hydrogen atoms at N6 and N6A were refined freely, but with N-H restrained distance for N6 atom (DFIX). CCDC number: 1978467.

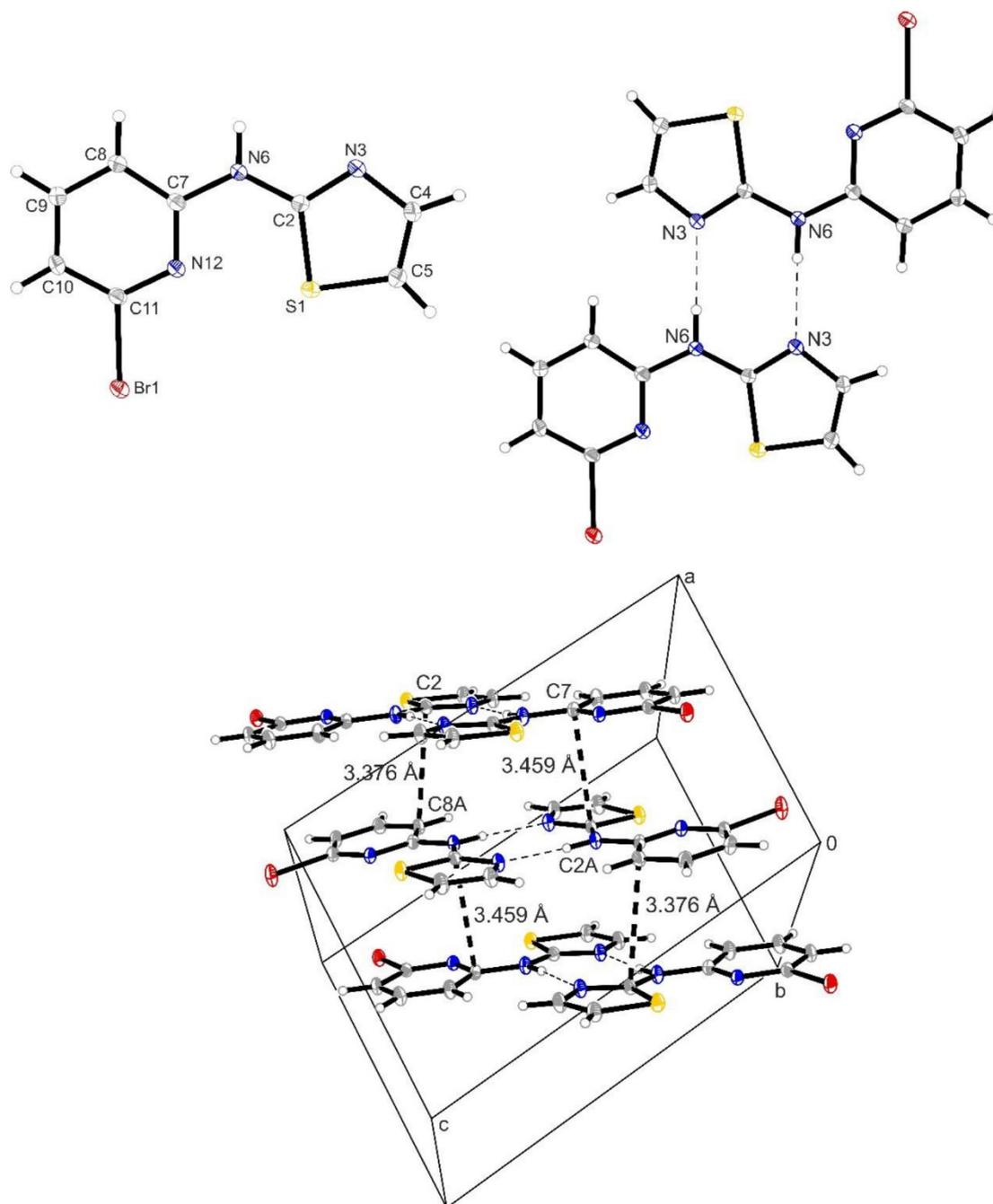


Figure S33. **A)** Molecular structure of **1** in the crystal. **B)** Dimer formation involving the N-H...N hydrogen bonds interactions. **C)** Linear chain along the *ab*-diagonal involving $\pi \cdots \pi$ interactions between dimeric units of **1** orientated 90° . Thermal ellipsoids are set at 15% probability.

Table S1. Non-covalent intermolecular interactions in compound **1** (Å and deg).

<i>D</i> -H... <i>A</i>	<i>d</i> (<i>D</i> -H)	<i>d</i> (H... <i>A</i>)	<i>d</i> (<i>D</i> ... <i>A</i>)	∠(<i>DHA</i>)
N6-H6...N3 ^{#1}	0.89(2)	2.05(2)	2.942(6)	176(6)
N6A-H6A...N3A ^{#2}	0.90(6)	2.05(6)	2.948(6)	176(5)
C2...C8A ^{#3}			3.376	
C7...C2A ^{#3}			3.459	

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: ^{#1} -x-1, -y+1, -z; ^{#2} -x-2, -y+1, -z; ^{#3} -x-2, -y+1, -z.

X-ray crystal structure analysis of 2b (dan9627): A colorless prism-like specimen of C₁₁H₁₂BrN₃S, approximate dimensions 0.040 mm x 0.080 mm x 0.160 mm, was used for the X-ray crystallographic analysis. The X-ray intensity data were measured. A total of 1569 frames were collected. The total exposure time was 16.45 hours. The frames were integrated with the Bruker SAINT software package using a wide-frame algorithm. The integration of the data using an orthorhombic unit cell yielded a total of 17703 reflections to a maximum θ angle of 66.76° (0.84 Å resolution), of which 2109 were independent (average redundancy 8.394, completeness = 99.9%, $R_{\text{int}} = 3.52\%$, $R_{\text{sig}} = 1.93\%$) and 1935 (91.75%) were greater than $2\sigma(F^2)$. The final cell constants of $a = 13.3701(3)$ Å, $b = 8.1413(2)$ Å, $c = 21.9260(5)$ Å, volume = 2386.64(10) Å³, are based upon the refinement of the XYZ-centroids of 7270 reflections above $20\sigma(I)$ with $10.43^\circ < 2\theta < 133.3^\circ$. Data were corrected for absorption effects using the multi-scan method (SADABS). The ratio of minimum to maximum apparent transmission was 0.841. The calculated minimum and maximum transmission coefficients (based on crystal size) are 0.4400 and 0.7920. The structure was solved and refined using the Bruker SHELXTL Software Package, using the space group *Pbca*, with $Z = 8$ for the formula unit, C₁₁H₁₂BrN₃S. The final anisotropic full-matrix least-squares refinement on F^2 with 146 variables converged at $R1 = 2.25\%$, for the observed data and $wR2 = 5.85\%$ for all data. The goodness-of-fit was 1.070. The largest peak in the final difference electron density synthesis was 0.290 e⁻/Å³ and the largest hole was -0.536 e⁻/Å³ with an RMS deviation of 0.064 e⁻/Å³. On the basis of the final model, the calculated density was 1.660 g/cm³ and $F(000)$, 1200 e⁻. CCDC number: 1978468.

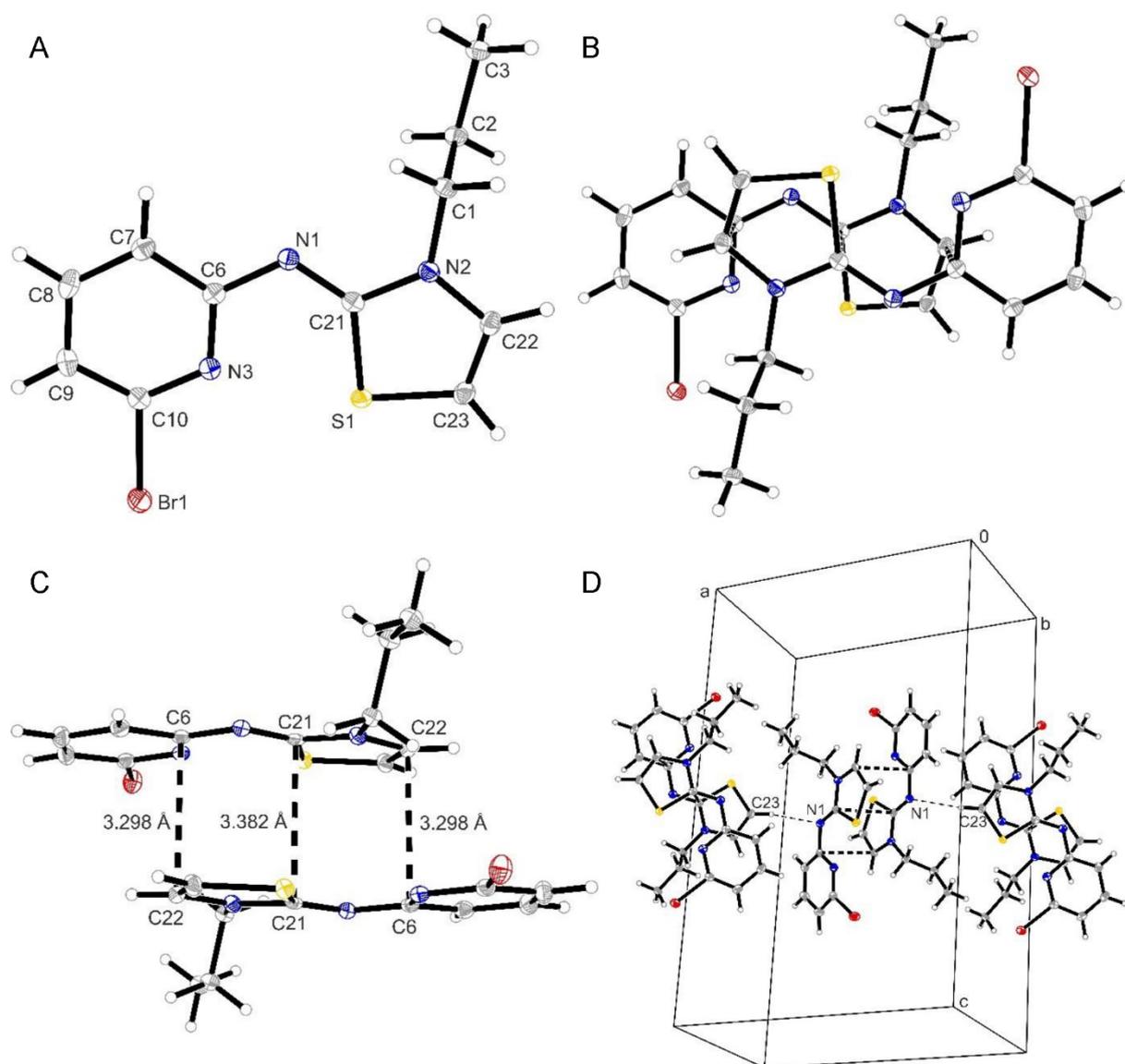


Figure S34. **A)** Molecular structure of **2b** in the crystal. **B)** Dimer formation involving $\pi\cdots\pi$ interactions: side view and perpendicular view. **C/D)** Excerpt of the 2D network involving the C-H \cdots N hydrogen bonds interactions between dimeric units of **2b** (angle between these dimeric units is 54°). Thermal ellipsoids are set at 50% probability.

Table S2. Non-covalent intermolecular interactions in compound **2b** (Å and deg).

<i>D</i> -H \cdots <i>A</i>	<i>d</i> (<i>D</i> -H)	<i>d</i> (H \cdots <i>A</i>)	<i>d</i> (<i>D</i> \cdots <i>A</i>)	\angle (<i>DHA</i>)
C23-H23 \cdots N1 ^{#1}	0.95	2.66(2)	3.531(3)	152.2(3)
C21 \cdots C21 ^{#2}			3.382	
C6 \cdots C22 ^{#2}			3.298	

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: ^{#1} $x-0.5, -y+1.5, -z+1$; ^{#2} $-x+1, -y+1, -z+1$.

X-ray crystal structure analysis of [PtCl(L)] (dan9312): A yellow plate-like specimen of $C_{17}H_{16}ClN_3PtS$, approximate dimensions 0.040 mm x 0.070 mm x 0.120 mm, was used for the X-ray crystallographic analysis. The X-ray intensity data were measured. A total of 1621 frames were collected. The total exposure time was 15.30 hours. The frames were integrated with the Bruker SAINT software package using a wide-frame algorithm. The integration of the data using a trigonal unit cell yielded a total of 32146 reflections to a maximum θ angle of 66.78° (0.84 Å resolution), of which 3052 were independent (average redundancy 10.533, completeness = 99.4%, $R_{int} = 7.49\%$, $R_{sig} = 3.20\%$) and 2673 (87.58%) were greater than $2\sigma(F^2)$. The final cell constants of $a = 32.5075(9)$ Å, $b = 32.5075(9)$ Å, $c = 8.5066(2)$ Å, volume = $7784.9(5)$ Å³, are based upon the refinement of the XYZ-centroids of 8984 reflections above $20\sigma(I)$ with $10.88^\circ < 2\theta < 133.3^\circ$. Data were corrected for absorption effects using the multi-scan method (SADABS). The ratio of minimum to maximum apparent transmission was 0.613. The calculated minimum and maximum transmission coefficients (based on crystal size) are 0.2250 and 0.5370. The final anisotropic full-matrix least-squares refinement on F^2 with 238 variables converged at $R1 = 2.31\%$, for the observed data and $wR2 = 5.45\%$ for all data. The goodness-of-fit was 0.976. The largest peak in the final difference electron density synthesis was $0.627 e^-/\text{Å}^3$ and the largest hole was $-0.703 e^-/\text{Å}^3$ with an RMS deviation of $0.106 e^-/\text{Å}^3$. On the basis of the final model, the calculated density was 2.015 g/cm^3 and $F(000)$, 4500 e^- . CCDC number: 1978469.

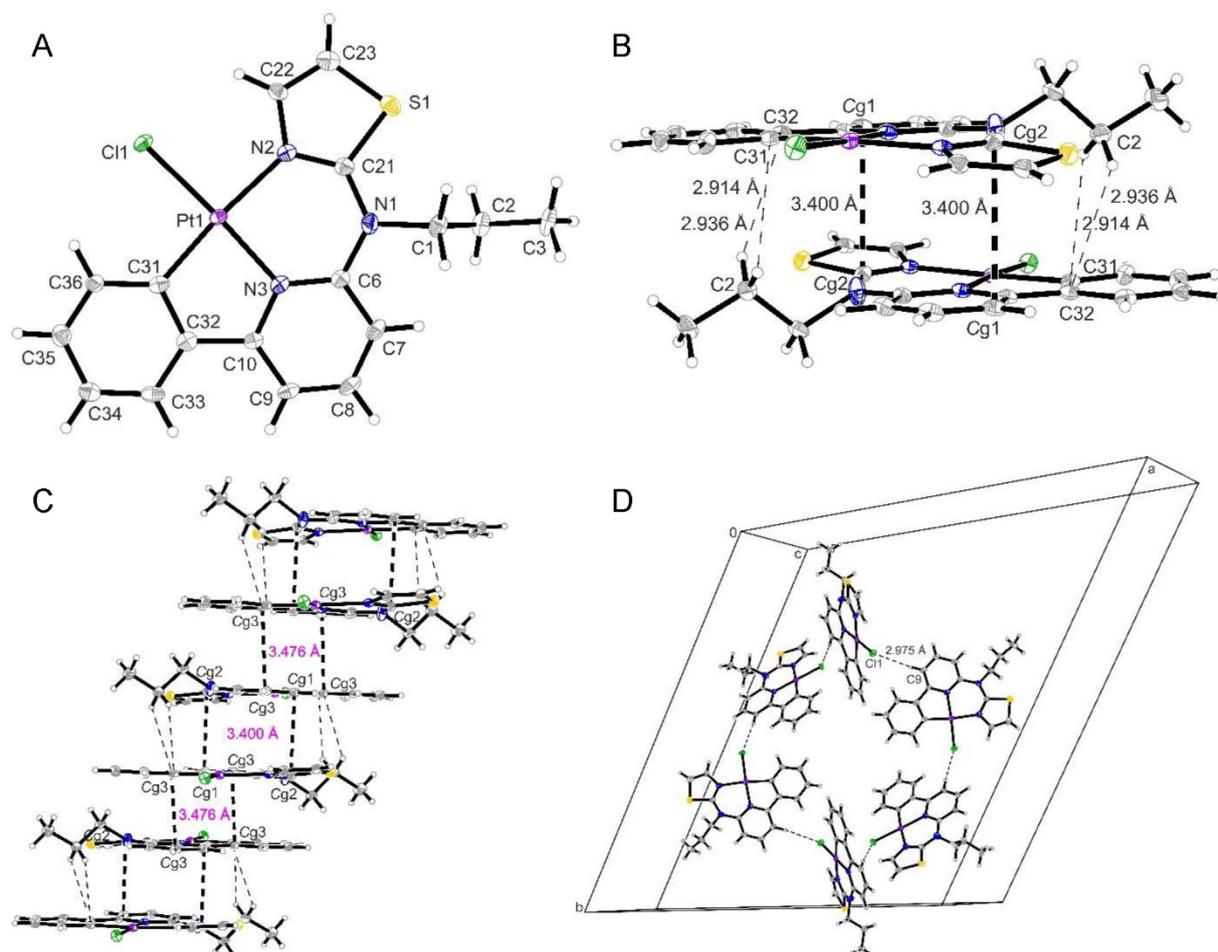


Figure S35. **A)** Molecular structure of **[PtCl(L)]** in the crystal. **B)** Dimer type formation involving $\pi \cdots \pi$ and C-H $\cdots\pi$ interactions. **C)** Linear chain formation trough $\pi \cdots \pi$ interactions between dimeric units. **D)** Excerpt of the packing diagram of **[PtCl(L)]** presenting the hexagonal arrangement of molecules trough C-H \cdots Cl interactions. The angle between the complex molecules (linear chains, respectively) is 63°. Thermal ellipsoids are set at 30% probability.

Table S3. Non-covalent intermolecular interactions in compound **[PtCl(L)]** (Å and deg).

<i>D-H...A</i>	<i>d(D-H)</i>	<i>d(H...A)</i>	<i>d(D...A)</i>	$\angle(DHA)$
C2-H2A...C32 ^{#1}	0.98	2.94(4)	3.607(4)	125.9(4)
C2-H2B...C31 ^{#1}	0.98	2.91(5)	3.497(4)	118.6(4)
Cg1...Cg2 ^{#1}			3.400	
Cg3...Cg3 ^{#2}			3.476	
Cg4...S1 ^{#3}			3.358	
C8-H8...S1 ^{#4}	0.95	2.88(4)	3.804(4)	162.8(3)
C23-H23...Pt1 ^{#3}	0.95	2.94(4)	3.753(4)	143.5(3)
C9-H9...Cl1 ^{#5}	0.95	2.97(4)	3.919(4)	173.1(3)
Pt1...Pt2 ^{#1}			5.905	

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: ^{#1} -x+1, -y+1, -z+1; ^{#2} -x+1, -y+1, -z+2; ^{#3} -y+0.66, +x-y+0.33, z-0.66; ^{#4} y-0.33, -x+y+0.33, -z+1.33; ^{#5} y+0.33, -x+y+0.66, -z+1.66. Cg1 is the centroid involving the atoms C8 and C9; Cg2 is the centroid involving the atoms C21/N2/C22/C23/S1; Cg3 is the centroid involving the atoms C7/C8/C9/C10/C32/C33; Cg4 is the centroid involving the atoms C31 and C36.

X-ray crystal structure analysis of [PtCN(L)] (dan9661): A pale yellow needle-like specimen of C₁₈H₁₆N₄PtS, approximate dimensions 0.043 mm x 0.048 mm x 0.131 mm, was used for the X-ray crystallographic analysis. The X-ray intensity data were measured. A total of 1490 frames were collected. The total exposure time was 22.13 hours. The frames were integrated with the Bruker SAINT software package using a wide-frame algorithm. The integration of the data using a trigonal unit cell yielded a total of 32565 reflections to a maximum θ angle of 68.58° (0.83 Å resolution), of which 3236 were independent (average redundancy 10.063, completeness = 100.0%, $R_{\text{int}} = 7.64\%$, $R_{\text{sig}} = 3.35\%$) and 2844 (87.89%) were greater than $2\sigma(F^2)$. The final cell constants of $a = 32.7023(5)$ Å, $b = 32.7023(5)$ Å, $c = 8.5173(2)$ Å, volume = 7888.4(3) Å³, are based upon the refinement of the XYZ-centroids of 9962 reflections above $20\sigma(I)$ with $5.404^\circ < 2\theta < 137.1^\circ$. Data were corrected for absorption effects using the multi-scan method (SADABS). The ratio of minimum to maximum apparent transmission was 0.749. The calculated minimum and maximum transmission coefficients (based on crystal size) are 0.2260 and 0.5440. The structure was solved and refined using the Bruker SHELXTL Software Package, using the space group *R*-3, with *Z* = 18 for the formula unit, C₁₈H₁₆N₄PtS. The final anisotropic full-matrix least-squares refinement on F^2 with 245 variables converged at $R1 = 3.24\%$, for the observed data and $wR2 = 6.95\%$ for all data. The goodness-of-fit was 1.107. The largest peak in the final difference electron density synthesis was 0.993 e-/Å³ and the largest hole was -0.674 e-/Å³ with an RMS deviation of 0.132 e-/Å³. On the basis of the final model, the calculated density was 1.953 g/cm³ and $F(000)$, 4428 e⁻. CCDC number: 1978470.

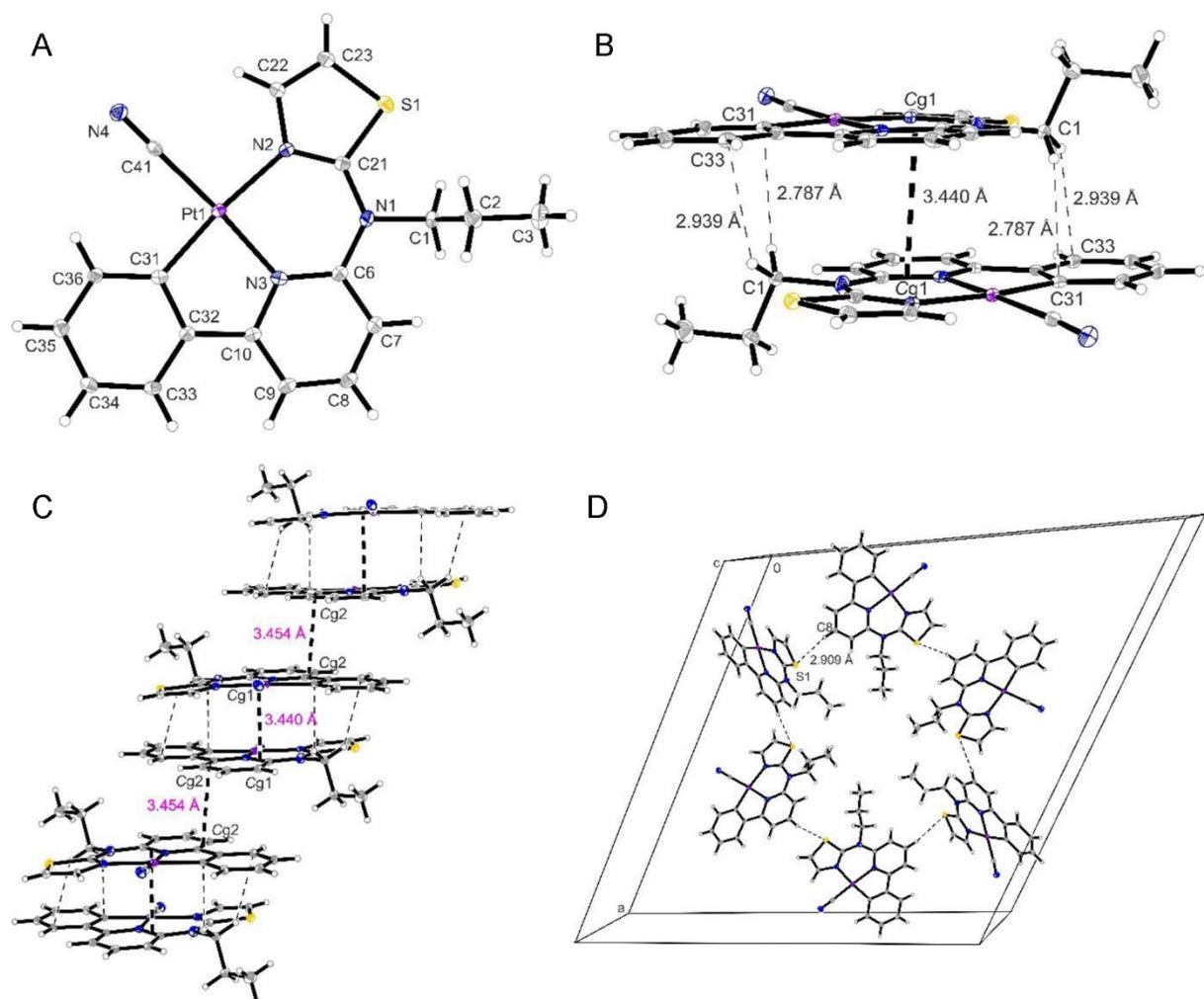


Figure S36. A) Molecular structure of [PtCN(L)] in the crystal. **B)** Dimer type formation involving $\pi \cdots \pi$ and C-H $\cdots\pi$ interactions. **C)** Linear chain formation through $\pi \cdots \pi$ interactions between dimeric units. **D)** Excerpt of the packing diagram of [PtCN(L)] compound presenting the hexagonal arrangement of molecules through C-H \cdots S interactions. The angle between the complex molecules (linear chains, respectively) is 65° . Thermal ellipsoids are set at 15% probability.

Table S4. Non-covalent intermolecular interactions in compound **[PtCN(L)]** (Å and deg).

<i>D-H...A</i>	<i>d(D-H)</i>	<i>d(H...A)</i>	<i>d(D...A)</i>	$\angle(DHA)$
C1-H1A...C33 ^{#1}	0.98	2.94(3)	3.717(3)	136.2(3)
C1-H1B...C31 ^{#1}	0.98	2.79(3)	3.425(3)	122.7(3)
Cg1...Cg1 ^{#1}			3.440	
Cg2...Cg2 ^{#2}			3.454	
C36...S1 ^{#3}			3.307	
C8-H8...S1 ^{#5}	0.95	2.91(3)	3.843(3)	168.1(3)
C23-H23...Pt1 ^{#3}	0.95	3.01(2)	3.784(2)	139.7(3)
Cg3...N4 ^{#4}			3.103	
Pt1...Pt2 ^{#1}			5.860	

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: ^{#1} -x+0.33, -y+0.66, -z+0.66; ^{#2} -x+0.33, -y+0.66, -z+1.66; ^{#3} -y+0.66, +x-y+0.33, z-0.33; ^{#4} -x+y+0.33, -x+0.66, z-0.66; ^{#5} x-y, x, -z+1. Cg1 is the centroid involving the atoms N2/C21/N1/C6/N3/C10/C9/C8; Cg2 is the centroid involving the atoms C8/C9/C10/C32; Cg3 is the centroid involving the atoms C6 and N1.

Section S6: Photophysical characterization of [PtCl(L)] and [PtCN(L)]

Absorption spectra were measured on a Varian Cary 100 double-beam UV-Vis-NIR spectrometer and baseline-corrected. Steady-state excitation and emission spectra were recorded on a FluoTime300 spectrometer from PicoQuant equipped with a 300 W ozone-free Xe lamp (250-900 nm), a 10 W Xe flash-lamp (250-900 nm, pulse width < 10 μ s) with repetition rates of 0.1 – 300 Hz, an excitation monochromator (Czerny-Turner 2.7 nm/mm dispersion, 1200 grooves/mm, blazed at 300 nm), diode lasers (pulse width < 80 ps) operated by a computer-controlled laser driver PDL-820 (repetition rate up to 80 MHz, burst mode for slow and weak decays), two emission monochromators (Czerny-Turner, selectable gratings blazed at 500 nm with 2.7 nm/mm dispersion and 1200 grooves/mm, or blazed at 1250 nm with 5.4 nm/mm dispersion and 600 grooves/mm), Glan-Thompson polarizers for excitation (Xe-lamps) and emission, a Peltier-thermostatized sample holder from Quantum Northwest (-40 °C – 105 °C), and two detectors, namely a PMA Hybrid 40 (transit time spread FWHM < 120 ps, 300 – 720 nm) and a R5509-42 NIR-photomultiplier tube (transit time spread FWHM 1.5 ns, 300-1400 nm) with external cooling (-80 °C) from Hamamatsu. Steady-state and fluorescence lifetimes were recorded in TCSPC mode by a PicoHarp 300 (minimum base resolution 4 ps). Emission and excitation spectra were corrected for source intensity (lamp and grating) by standard correction curves. Lifetime analysis was performed using the commercial FluoFit software. The quality of the fit was assessed by minimizing the reduced chi squared function (χ^2) and visual inspection of the weighted residuals and their autocorrelation. Luminescence quantum yields were measured with a Hamamatsu Photonics absolute PL quantum yield measurement system (C9920-02) equipped with a L9799-01 CW Xenon light source (150 W), monochromator, C7473 photonic multi-channel analyzer, integrating sphere and employing U6039-05 PLQY measurement software (Hamamatsu Photonics, Ltd., Shizuoka, Japan). All solvents used were of spectrometric grade (Uvasol®).

Phosphorescence Lifetime Imaging Microscopy (PLIM) Measurements and photoluminescence images were acquired using a Time-resolved confocal Fluorescence Microscopy (MicroTime 200, Picoquant®), using as excitation source a $\lambda = 375$ nm laser (for PLIM) and a Xe lamp with BP360-370 and BA520IF filters (fluorescence images). A Single Photon Avalanche Diode (SPAD) and a Hybrid-Photomultiplier Tubes (HPT) were used as detectors. A TimeHarp 260

(Picoquant®) was used as Time-Correlated Single Photon Counting (TCSPC). Sepia II® software was used for data acquisition. Calculations were done using Origin 2018® software.

The pure complexes were dissolved in DCM (Uvasol®) and measured in Suprasil® quartz tubes with septa. The composites were measured in Suprasil® quartz tubes with septa. Single crystals of **MOF-5** composites were washed with DCM (Uvasol®) and measured under *n*-hexane (Uvasol®) in Suprasil® quartz cuvettes with septa. Deaerated samples were measured upon flushing with argon for 20 min (using the septa with a cannula). Crystals were measured in emulsion oil under the microscope.

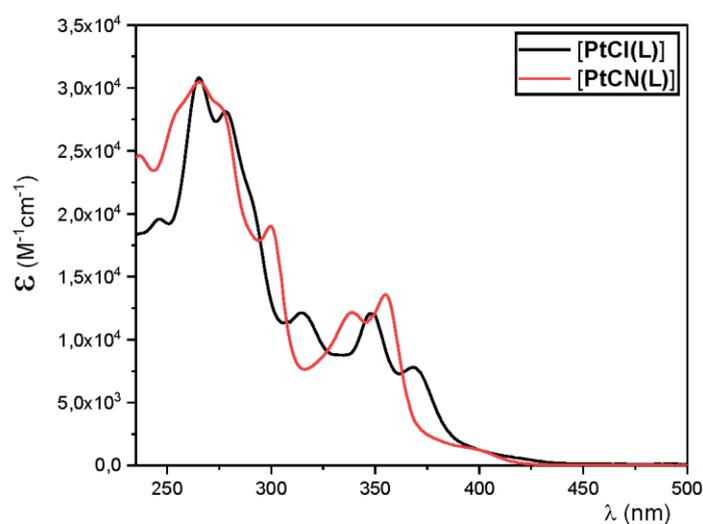


Figure S37. Molar absorption coefficient of **[PtCl(L)]** and **[PtCN(L)]** (validity range: $c = 1 \times 10^{-4} - 1 \times 10^{-6}$ M in DCM at 298 K).

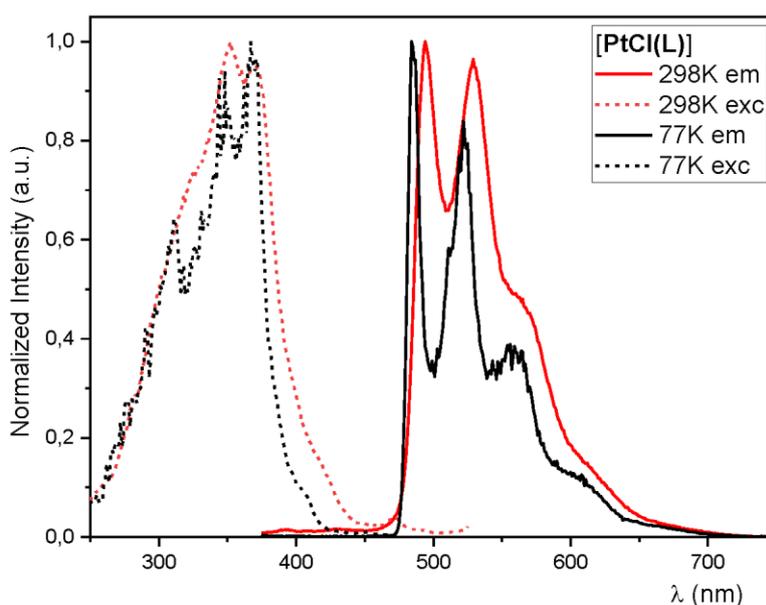


Figure S38. Excitation (dotted) and emission spectra (bold) of **[PtCl(L)]** ($\lambda_{exc} = 350$ nm, $\lambda_{em} = 530$ nm) at 298 K (red) and at 77 K (black) in DCM. All solutions were optically diluted ($A < 0.1$). Normalized to the highest intensity.

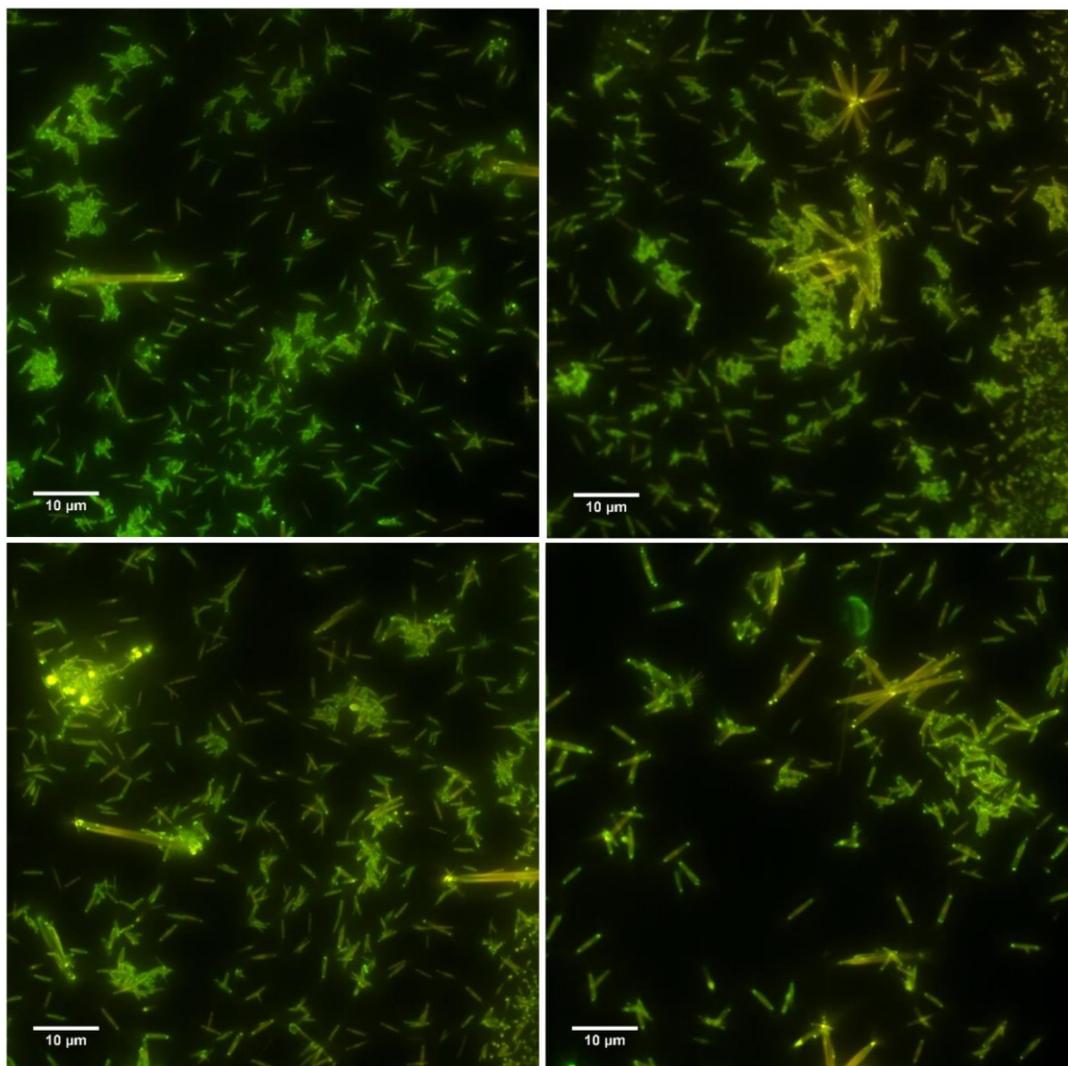


Figure S39. Luminescence micrographs of $[\text{PtCl}(\text{L})]$ crystals ($\lambda_{\text{exc}} = 350 \text{ nm}$).

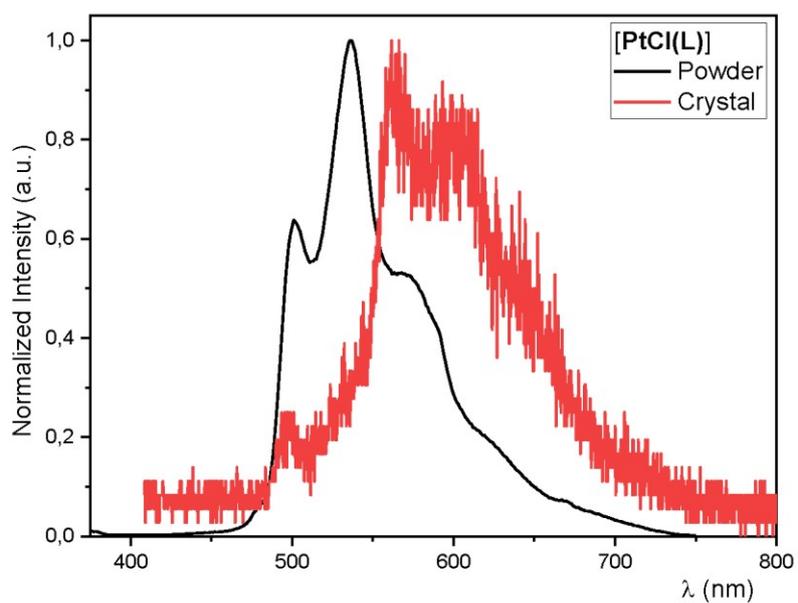


Figure S40. Emission spectra of $[\text{PtCl}(\text{L})]$ ($\lambda_{\text{exc}} = 350 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 530 \text{ nm}$) at 298 K as powder (black, spectrometer) and as crystal (red, microscope). Normalized to the highest intensity.

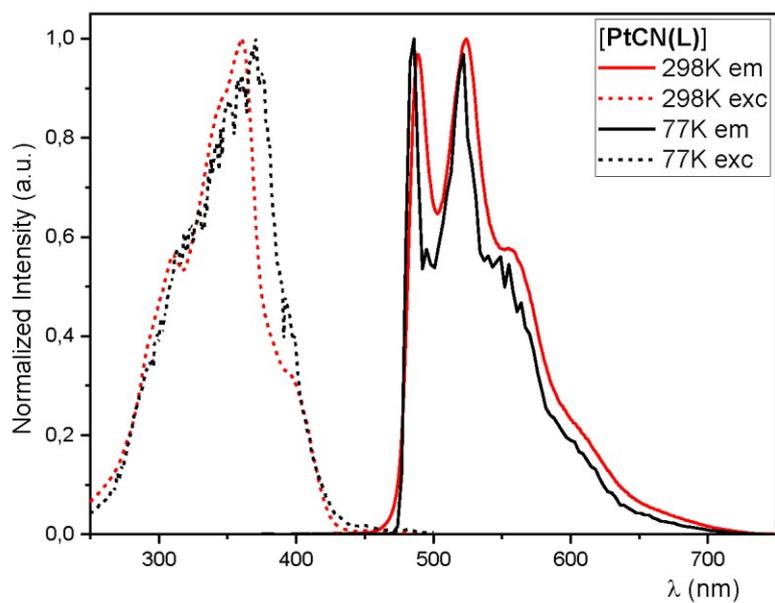


Figure S41. Excitation (dotted) and emission spectra (bold) of **[PtCN(L)]** ($\lambda_{exc} = 350$ nm, $\lambda_{em} = 530$ nm) at 298 K (red) and at 77 K (black) in DCM. All solutions were optically diluted ($A < 0.1$). Normalized to the highest intensity.

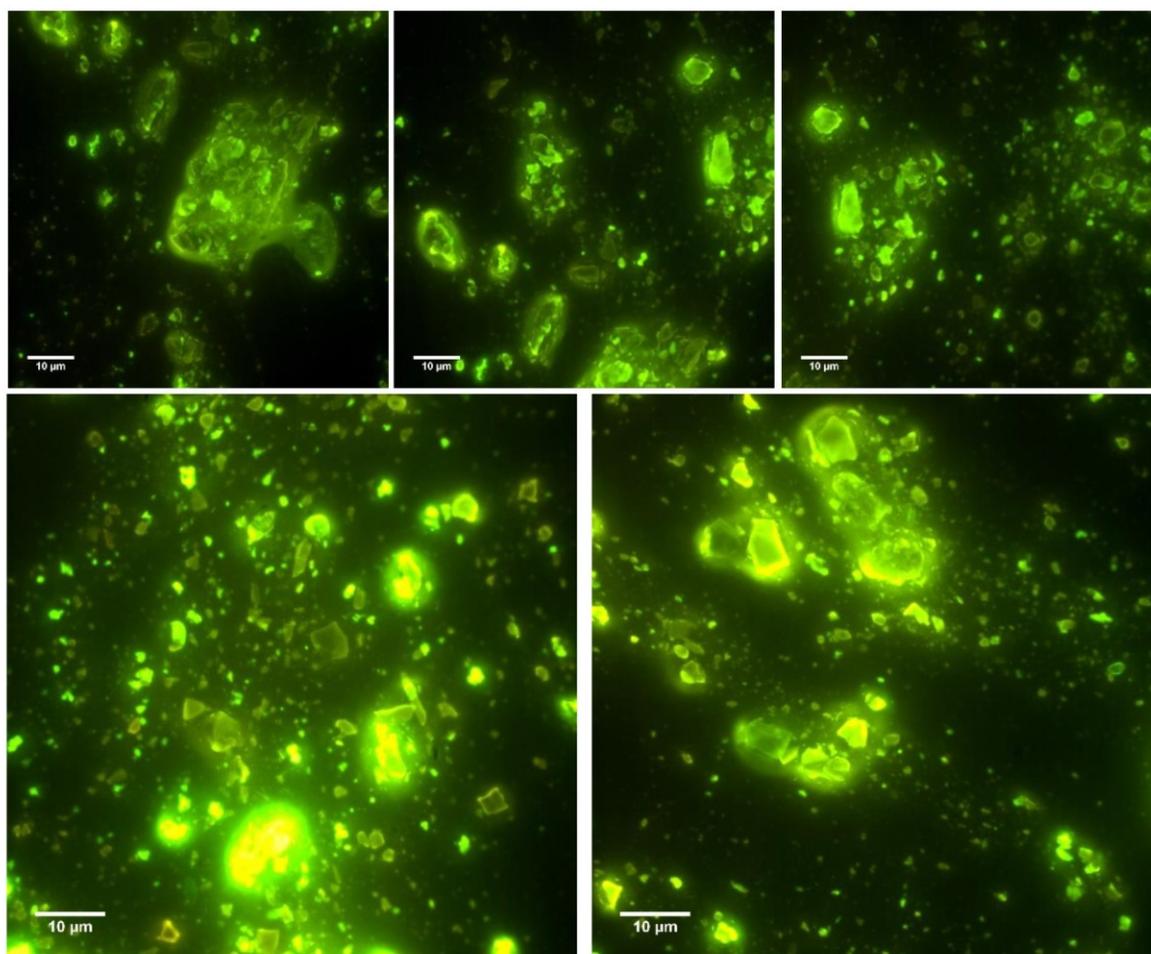


Figure S42. Luminescence micrographs of **[PtCN(L)]** crystals ($\lambda_{exc} = 350$ nm).

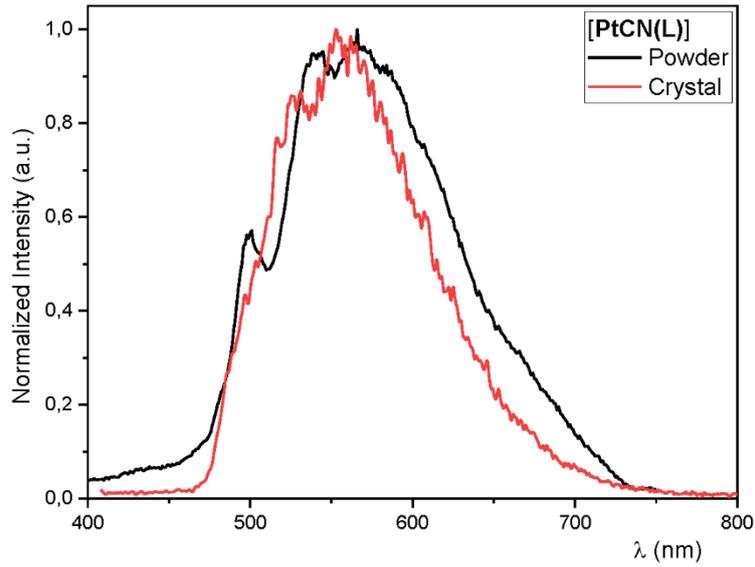


Figure S43. Emission spectra of **[PtCN(L)]** ($\lambda_{\text{exc}} = 350 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 530 \text{ nm}$) at 298 K as powder (black, spectrometer) and as crystal (red, microscope). Normalized to the highest intensity.

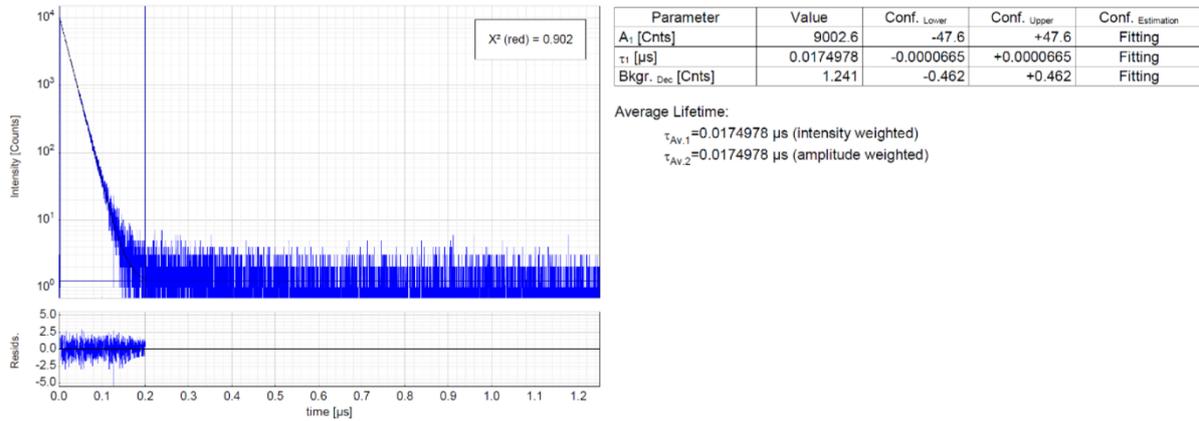


Figure S44. Left: Time-resolved luminescence decay of **[PtCl(L)]** in aerated DCM at 298 K, including the residuals ($\lambda_{\text{exc}} = 376.7 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 530 \text{ nm}$). Right: Fitting parameters including pre-exponential factors and confidence limits.

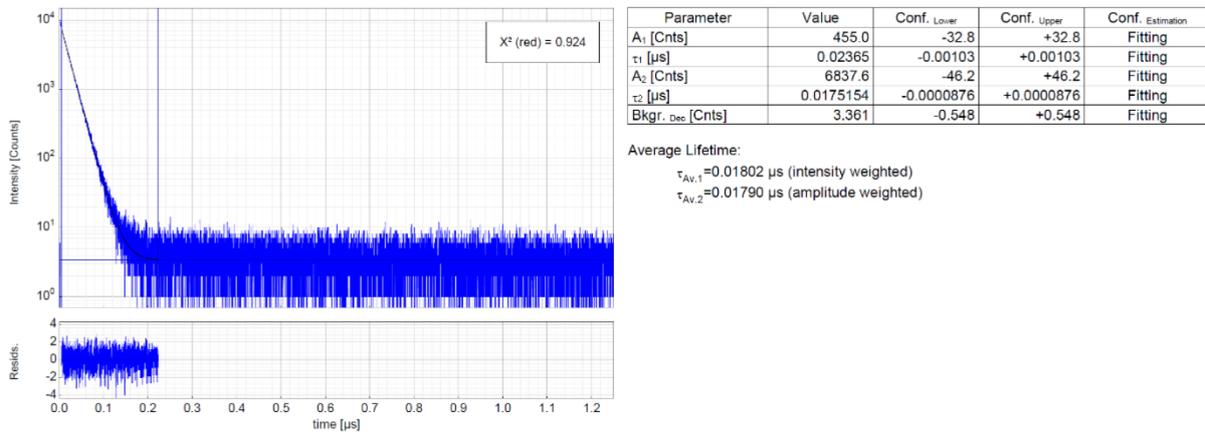


Figure S45. Left: Time-resolved luminescence decay of **[PtCl(L)]** in deaerated DCM at 298 K, including the residuals ($\lambda_{\text{exc}} = 376.7 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 530 \text{ nm}$). Right: Fitting parameters including pre-exponential factors and confidence limits.

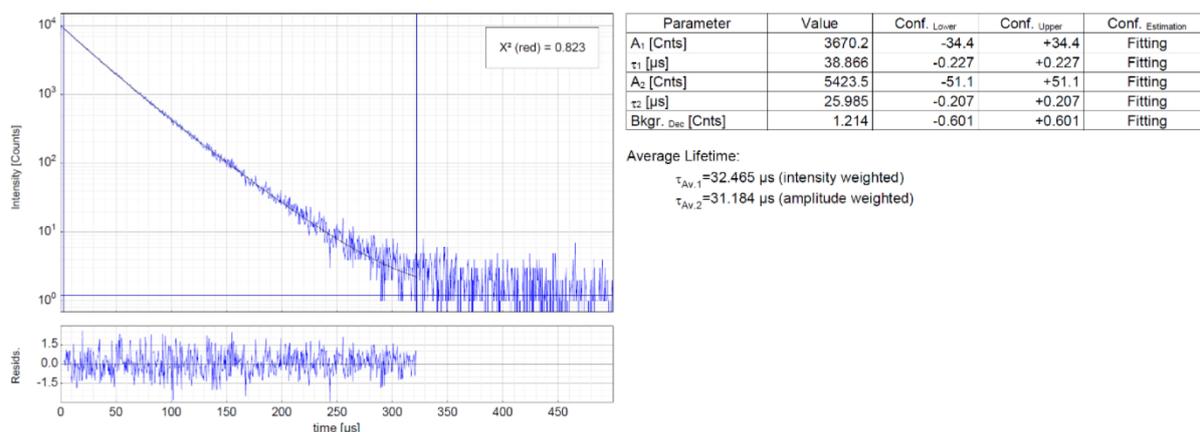


Figure S46. Left: Time-resolved luminescence decay of **[PtCl(L)]** in a frozen glassy matrix of DCM/MeOH (V:V = 1:1) at 77 K, including the residuals ($\lambda_{exc} = 376.7$ nm, $\lambda_{em} = 530$ nm). Right: Fitting parameters including pre-exponential factors and confidence limits.

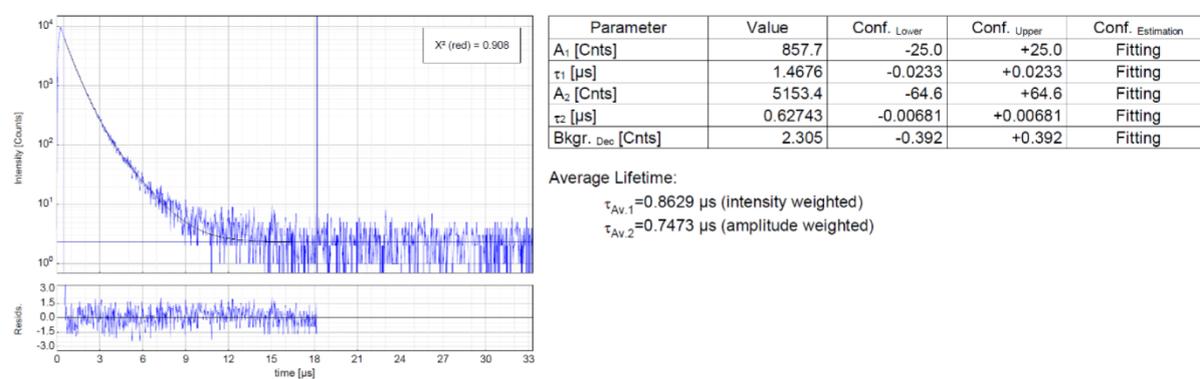


Figure S47. Left: Time-resolved luminescence decay of **[PtCl(L)]** as a solid powder at 298 K (air equilibrated), including the residuals ($\lambda_{exc} = 376.7$ nm, $\lambda_{em} = 530$ nm). Right: Fitting parameters including pre-exponential factors and confidence limits.

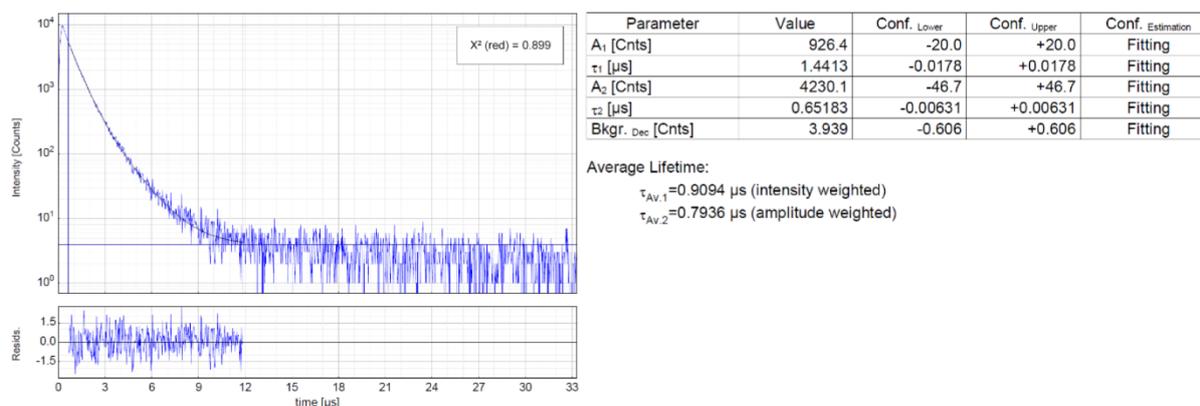
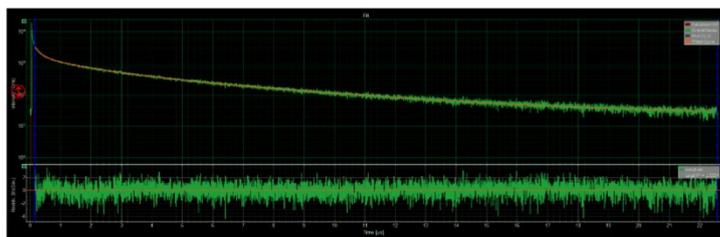


Figure S48. Left: Time-resolved luminescence decay of **[PtCl(L)]** as a solid powder at 298 K (argon atmosphere), including the residuals ($\lambda_{exc} = 376.7$ nm, $\lambda_{em} = 530$ nm). Right: Fitting parameters including pre-exponential factors and confidence limits.



$$\begin{aligned} \tau_1 &= 4820 \pm 100 \text{ ns (38 \%)} \\ \tau_2 &= 1255 \pm 40 \text{ ns (52 \%)} \\ \tau_3 &= 179 \pm 80 \text{ ns (10 \%)} \\ \tau_{av} \text{ (Amplitude weighted)} &= 1440 \pm 140 \text{ ns} \end{aligned}$$

Figure S49. Left: Time-resolved luminescence decay of **[PtCl(L)]** as crystals at 298 K (argon atmosphere), including the residuals ($\lambda_{exc} = 375 \text{ nm}$, $\lambda_{em} = 530 \text{ nm}$). Right: Fitting parameters including pre-exponential factors and confidence limits.

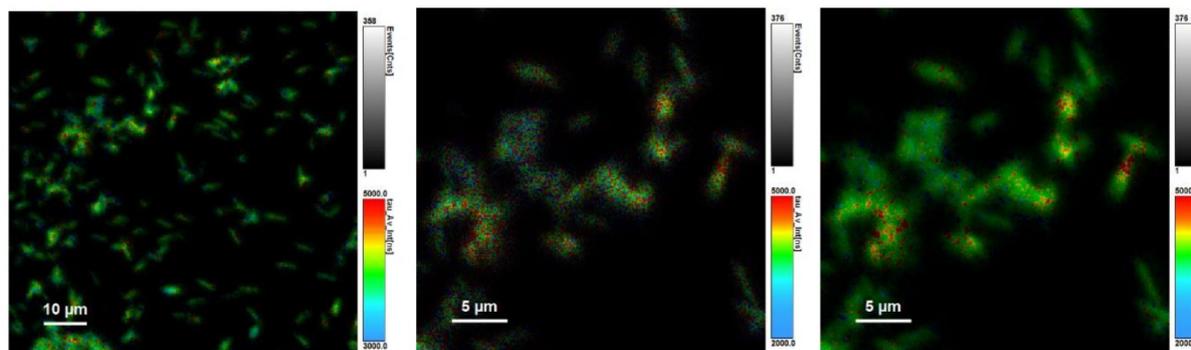


Figure S50. Phosphorescence lifetime maps obtained by time-resolved photoluminescence confocal microscopy of **[PtCl(L)]** as a crystal at room temperature ($\lambda_{exc} = 375 \text{ nm}$, $\lambda_{em} = 530 \text{ nm}$).

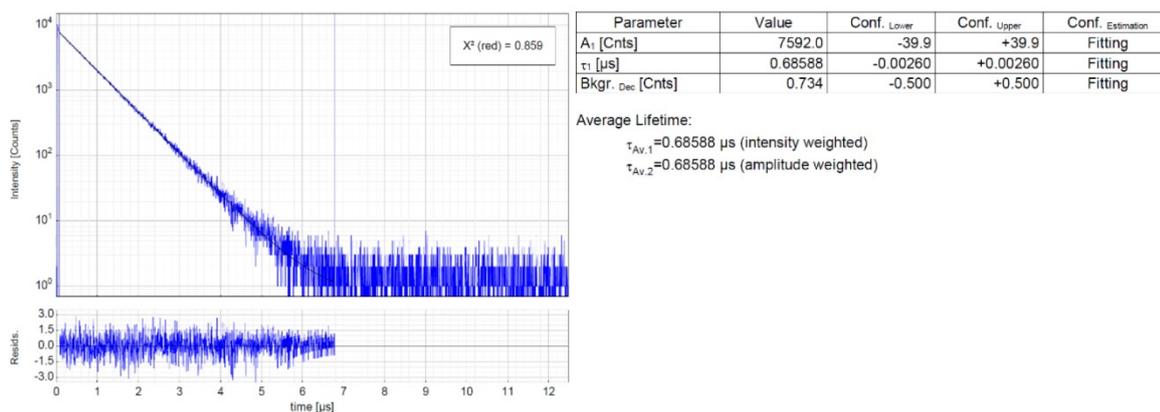


Figure S51. Left: Time-resolved luminescence decay of **[PtCN(L)]** in aerated DCM at 298 K, including the residuals ($\lambda_{exc} = 376.7 \text{ nm}$, $\lambda_{em} = 530 \text{ nm}$). Right: Fitting parameters including pre-exponential factors and confidence limits.

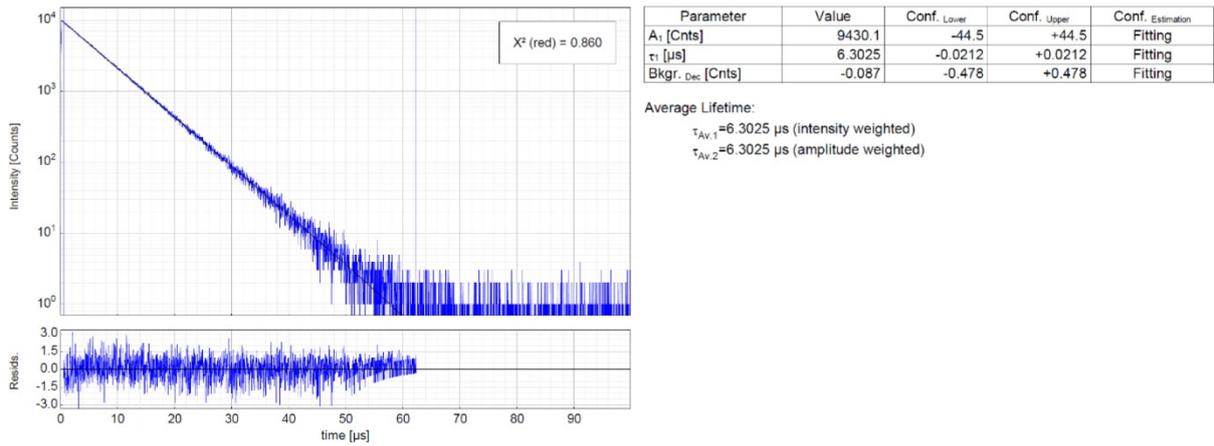


Figure S52. Left: Time-resolved luminescence decay of **[PtCN(L)]** in deaerated DCM at 298 K, including the residuals ($\lambda_{exc} = 376.7$ nm, $\lambda_{em} = 530$ nm). Right: Fitting parameters including pre-exponential factors and confidence limits.

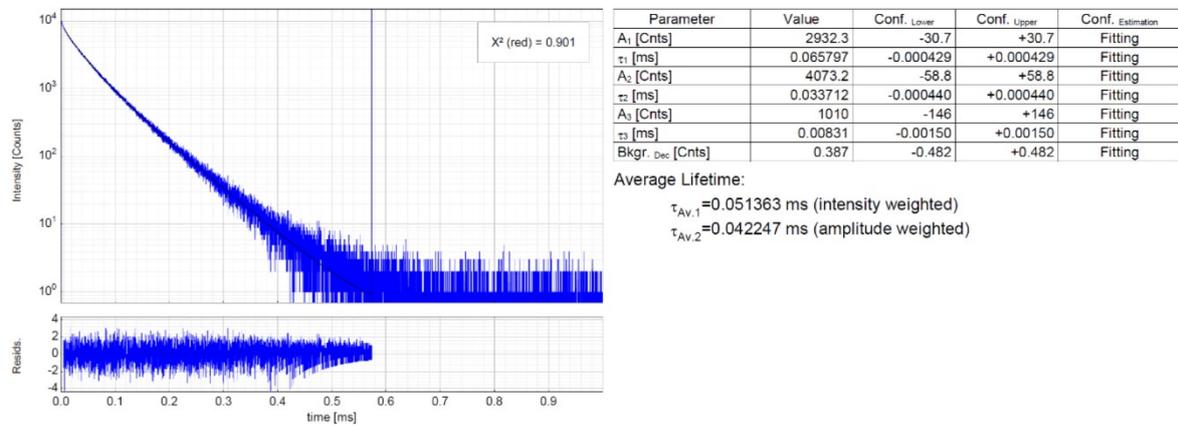


Figure S53. Left: Time-resolved luminescence decay of **[PtCN(L)]** in a frozen glassy matrix of DCM/MeOH (V:V = 1:1) at 77 K, including the residuals ($\lambda_{exc} = 376.7$ nm, $\lambda_{em} = 530$ nm). Right: Fitting parameters including pre-exponential factors and confidence limits.

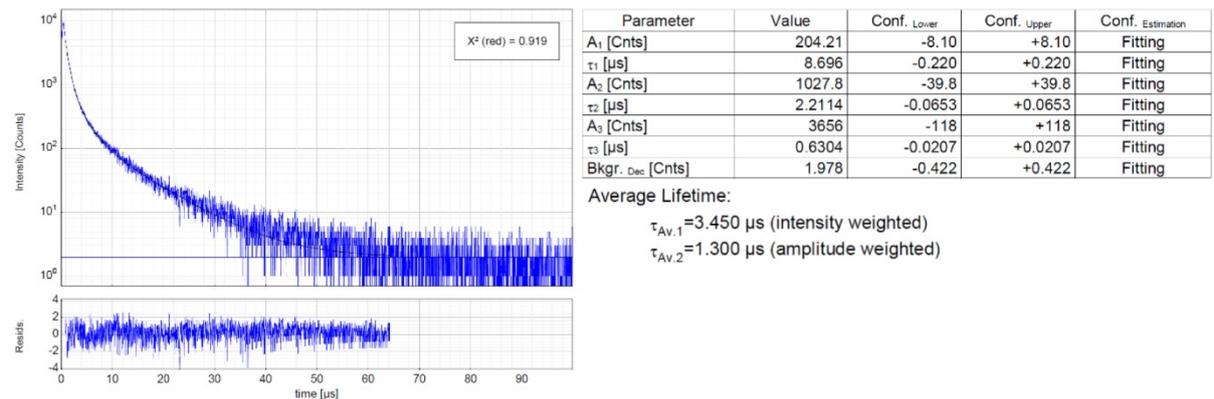


Figure S54. Left: Time-resolved luminescence decay of **[PtCN(L)]** as a solid powder at 298 K (air equilibrated), including the residuals ($\lambda_{exc} = 376.7$ nm, $\lambda_{em} = 530$ nm). Right: Fitting parameters including pre-exponential factors and confidence limits.

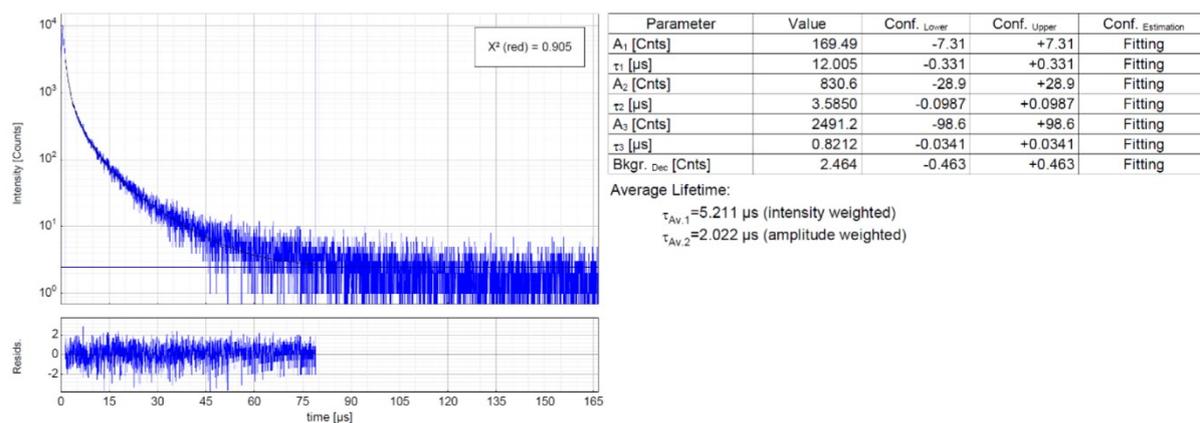


Figure S55. Left: Time-resolved luminescence decay of **[PtCN(L)]** as a solid powder at 298 K (argon atmosphere), including the residuals ($\lambda_{\text{exc}} = 376.7 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 530 \text{ nm}$). Right: Fitting parameters including pre-exponential factors and confidence limits.

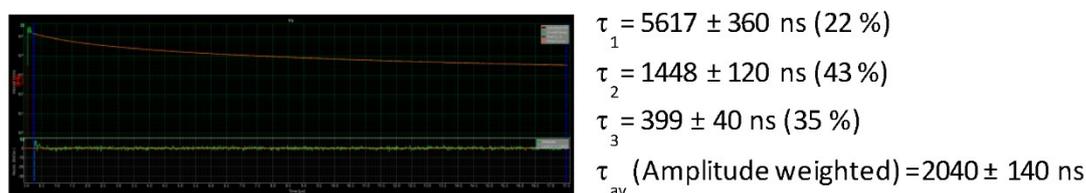


Figure S56. Left: Time-resolved luminescence decay of **[PtCN(L)]** as crystals at 298 K (argon atmosphere), including the residuals ($\lambda_{\text{exc}} = 375 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 530 \text{ nm}$). Right: Fitting parameters including pre-exponential factors and confidence limits.

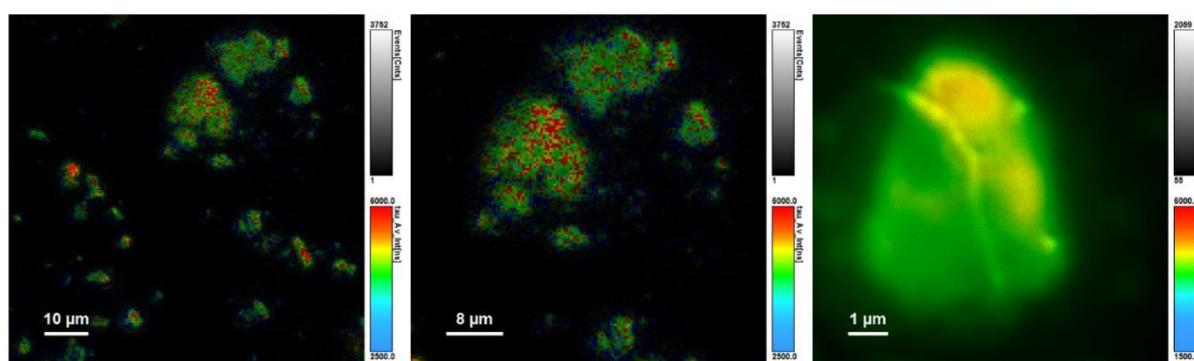


Figure S57. Phosphorescence lifetime maps obtained by time-resolved photoluminescence confocal microscopy **[PtCN(L)]** as crystals at 298 K ($\lambda_{\text{exc}} = 375 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 530 \text{ nm}$).

Section S7: Synthesis and characterization of [PtCl(L)]@MOF and [PtCN(L)]@MOF

ZIF-8 was synthesized following a procedure of Wiebcke *et al.*¹⁰ 79 mg (0.266 mmol) of Zn(NO₃)₂·6 H₂O and 130 mg (1.584 mmol) of 2-methylimidazole in 20 mL methanol each were rapidly mixed and stirred for 1 h. The resulting turbid solution was centrifuged for 10 min and the solid residue was washed with fresh methanol twice and with DCM once. The solid was dried at 40 °C in air overnight. Yield: 10.3 ± 0.2 mg (13%), PXRD: Figure S58, N₂ sorption: Figure S60, SEM: Figure S65.

MOF-5 was prepared following a procedure described by Yaghi *et al.*¹¹ All steps were performed under N₂-atmosphere. 1799 mg (7.74 mmol) of Zn(OAc)₂·2 H₂O were dissolved in 50 mL of DMF. Over a period of 15 min the solution was added to a solution of 506 mg (3.05 mmol) of terephthalic acid and 0.85 mL of triethylamine in 40 mL of DMF. The mixture was stirred for 2.5 h, centrifuged for 10 min, the supernatant decanted, 10 mL DMF were added let stand overnight. After centrifugation again, the solid residue was washed with DCM over 8 days. The solvent volume of 10 mL was replaced with fresh solvent (10 mL) after 2, 3 and last 7 days. The product was dried overnight at room temperature under vacuum and stored under Ar atmosphere. Yield: 105 ± 5 mg (33%), PXRD: Figure S59, N₂-sorption: Figure S63, SEM: Figure S70.

MOF-5 single crystals were prepared following a procedure described by Grzybowski *et al.*¹² In a 50 mL Erlenmeyer flask, 308 mg (1.035 mmol) of Zn(NO₃)₂·6H₂O and 58 mg (0.348 mmol) of terephthalic acid were dissolved in 8.8 mL of DEF. After 20 minutes the solution was transferred to two 10 mL Pyrex[®] flasks through a syringe filter. The flasks were kept at 85 °C for 72 h and cooled to room temperature over 24 h. The obtained single crystals were washed with 8.8 mL of DMF for 1 h once and thrice with 8.8 mL of DCM for 1 h each and kept in DCM for further use.

ZIF-8 composites ([PtCN(L)]@ZIF-8, [PtCl(L)]@ZIF-8) were obtained by dissolving a chosen amount of complex (1, 2, 5 or 10 mg for [PtCN(L)] with 10 mg = 0.019 mmol) and 5 mg for [PtCl(L)] and 79.1 mg (0.266 mmol) of Zn(NO₃)₂·6H₂O in 4 mL of methanol. The solution was rapidly mixed with 130 mg (1.584 mmol) of 2-methylimidazole in 4 mL of methanol and stirred for 1 h. The resulting turbid solution was centrifuged for 10 min and the solid residue was washed thrice with fresh methanol (20 mL and 10 min each) and once with DCM (20 mL, 10 min) and dried at 40 °C in air overnight. Yield: 11 ± 2 mg, PXRD: Figure S58; N₂-sorption: Figure S60; SEM: Fig. 5 ([PtCN(L)]@ZIF-8); Figure S64 ([PtCl(L)]@ZIF-8).

MOF-5 composites ([PtCN(L)]@MOF-5, [PtCl(L)]@MOF-5) were obtained by postsynthetic encapsulation. All steps were performed under N₂-atmosphere. 5 mg of **MOF-5** were mixed with 1 mg of complex and kept in 2 mL of DCM. After 24 h the suspension was centrifuged for 15 min and the supernatant solvent was removed. The solid residue was washed thrice with fresh DCM (2 mL and 10 min each) and dried at room temperature for 3 hours. Yield: 4.4 ± 0.2 mg, PXRD: Figure S59; N₂-sorption: Fig. 4 ([PtCN(L)]@MOF-5); Figure S63 ([PtCl(L)]@MOF-5); SEM: Fig. 5 ([PtCN(L)]@MOF-5); Figure S69 ([PtCl(L)]@MOF-5).

MOF-5 single crystal composites (**[PtCN(L)]@MOF-5**, **[PtCl(L)]@MOF-5**) were obtained by incubating several single crystals (size approx. 0.5 -1 mm³) in a solution of 1 mg of complex in 3 mL of DCM. After 24 h the solution was replaced thrice with fresh DCM (3 mL each). The single crystal composites were kept in DCM for further use.

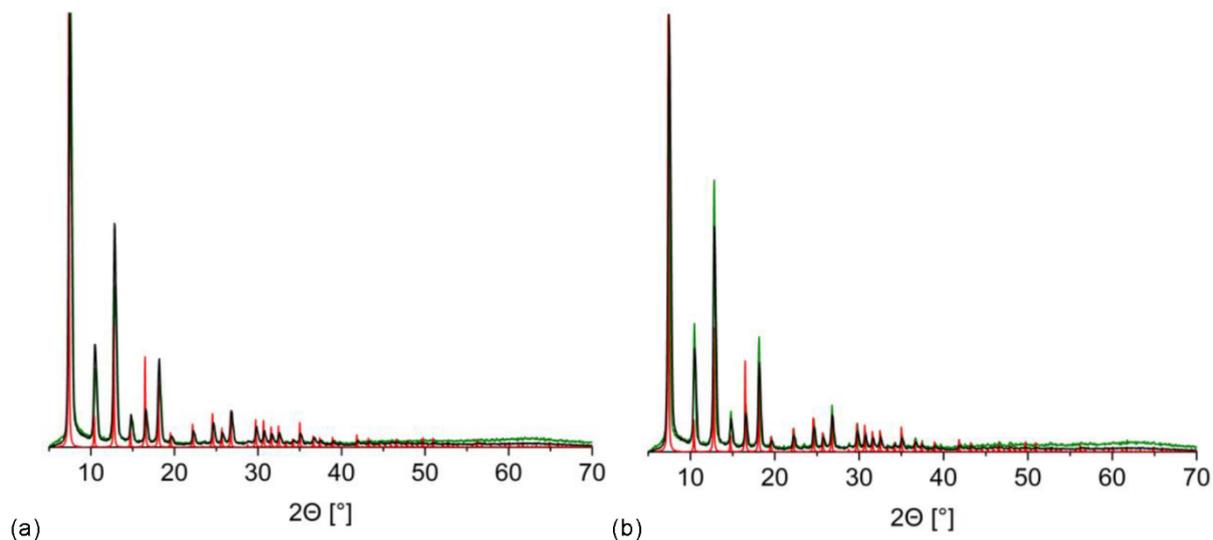


Figure S58. PXRD of (a) **[PtCl(L)]@ZIF-8** (green) and (b) **[PtCN(L)]@ZIF-8-5** (green; “5” indicates the amount of Pt complex used in the composite synthesis), compared with pure ZIF-8 (black) and simulated ZIF-8 (red).¹³

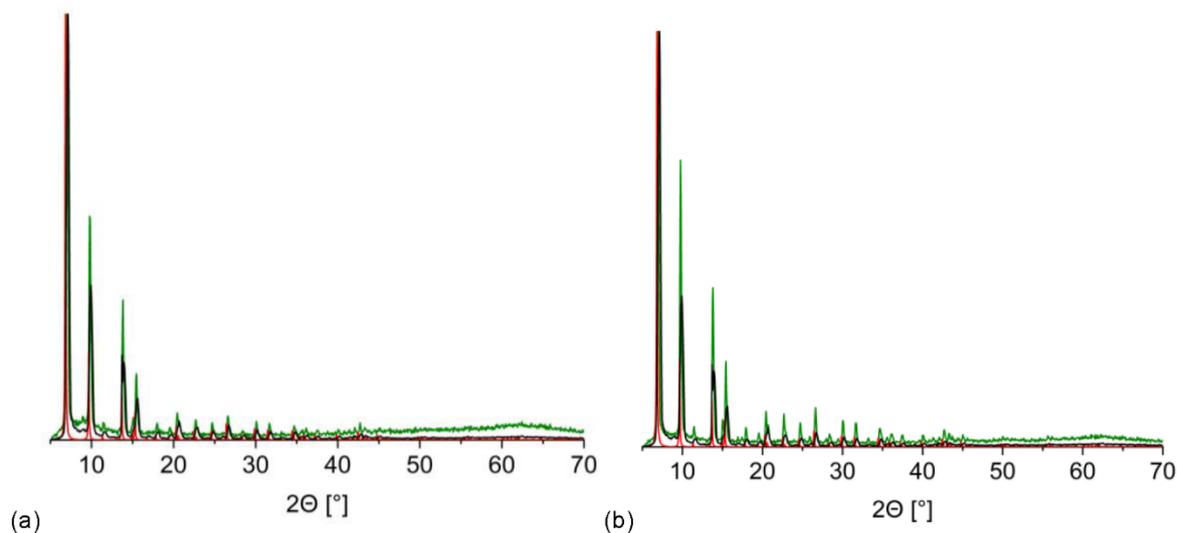


Figure S59. PXRD of (a) **[PtCl(L)]@MOF-5** (green) and (b) **[PtCN(L)]@MOF-5** (green; powder sample), compared with pure MOF-5 (black) and simulated MOF-5 (red).¹⁴

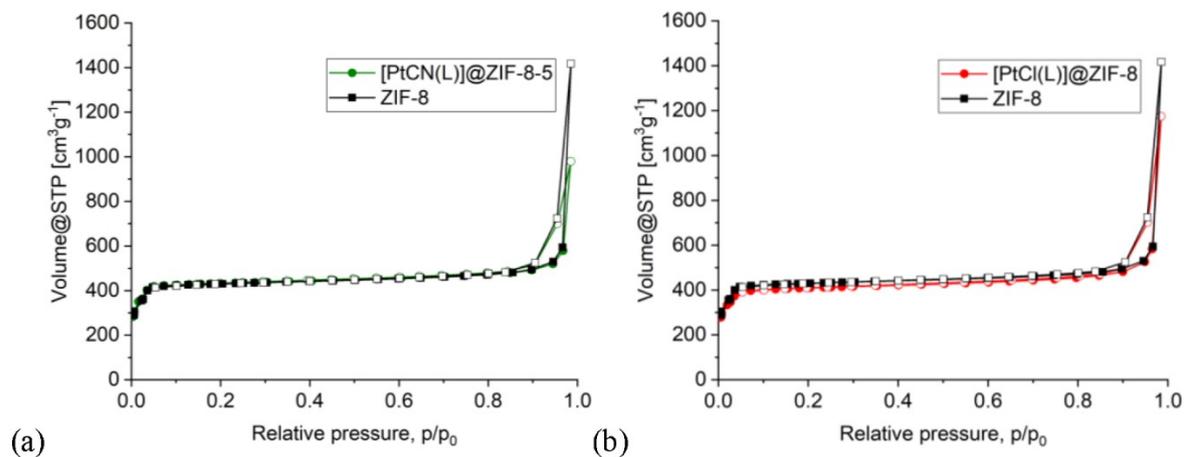


Figure S60. (a) N₂-Sorption isotherms of [PtCN(L)]@ZIF-8 (green circles) and (b) [PtCl(L)]@ZIF-8 (red circles) and neat ZIF-8 (black squares). Filled symbols: adsorption, open symbols: desorption.

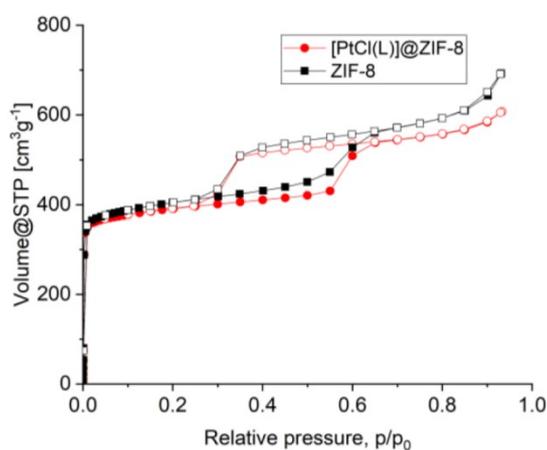


Figure S61. Ar-Sorption of [PtCl(L)]@ZIF-8 (red circles) and neat ZIF-8 (black squares). Filled symbols: adsorption, open symbols: desorption.

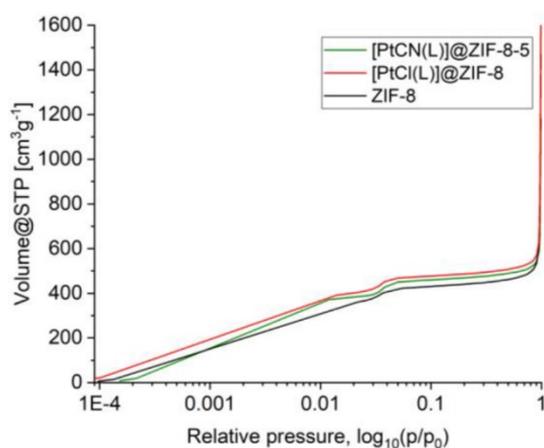


Figure S62. Logarithmic plot of the N₂-adsorption of [PtCN(L)]@ZIF-8 (green), [PtCl(L)]@ZIF-8 (red) and ZIF-8 (black) to emphasize the two steps in the isotherm.

The early step in N₂ sorption is literature-known and referred to a structural change in the MOF, leading to higher uptakes.¹⁵ However, this step makes it complicated to determine a reliable BET-surface area. Düren *et al.* further investigated the step, resulting in very different BET-surfaces depending on whether the BET-equation was fit to before the step or in a broad range including the step.¹⁶ We also determined the BET-surface in two regions and also obtained two very different BET-surface areas for all samples.

Table S5. BET-surfaces determined for two pressure ranges, one before the adsorption step, the other including the adsorption step.

	before step ^a		including step ^b	
	C-constant	BET	C-constant	BET
ZIF-8	1693	1405	336	1789
[PtCN(L)]@ZIF-8	2579	1378	410	1757
[PtCl(L)]@ZIF-8	682	1526	343	1682

^a Determined in a pressure range of $p/p_0 = 0.005 - 0.02$. ^b Determined in a pressure range of $p/p_0 = 0.06 - 0.05$.

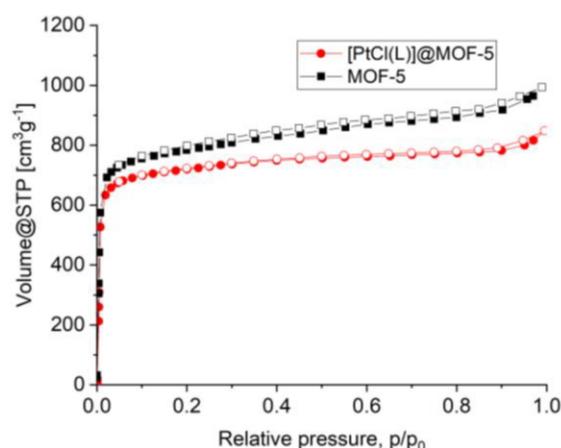


Figure S63. N₂-Sorption of [PtCl(L)]@MOF-5 (red circles) and neat MOF-5 (black squares). Filled symbols: adsorption, open symbols: desorption.

Table S6. BET surface areas of the ZIF-8 composites and neat MOF.

Sample	BET [m ² g ⁻¹]	maximum uptake ^a [cm ³ g ⁻¹]	micropore volume ^b [cm ³ g ⁻¹]	total pore volume ^c [cm ³ g ⁻¹]
[PtCN(L)]@ZIF-8-5*	1757	443	0.6	0.73
[PtCl(L)]@ZIF-8	1682	421	0.6	0.72
ZIF-8	1789 (Lit. 962-1800) ¹⁷⁻²⁰	441	0.6	0.74

* “-5” in **ZIF-8-5** indicates the amount of Pt complex in mg, which was used in the composite synthesis. ^a Determined at $p/p_0 = 0.4$. ^b Determined at a $p/p_0 = 0.1 - 0.2$ for pores <15 nm; ^c Determined at a $p/p_0 = 0.85$ for pores <15 nm.

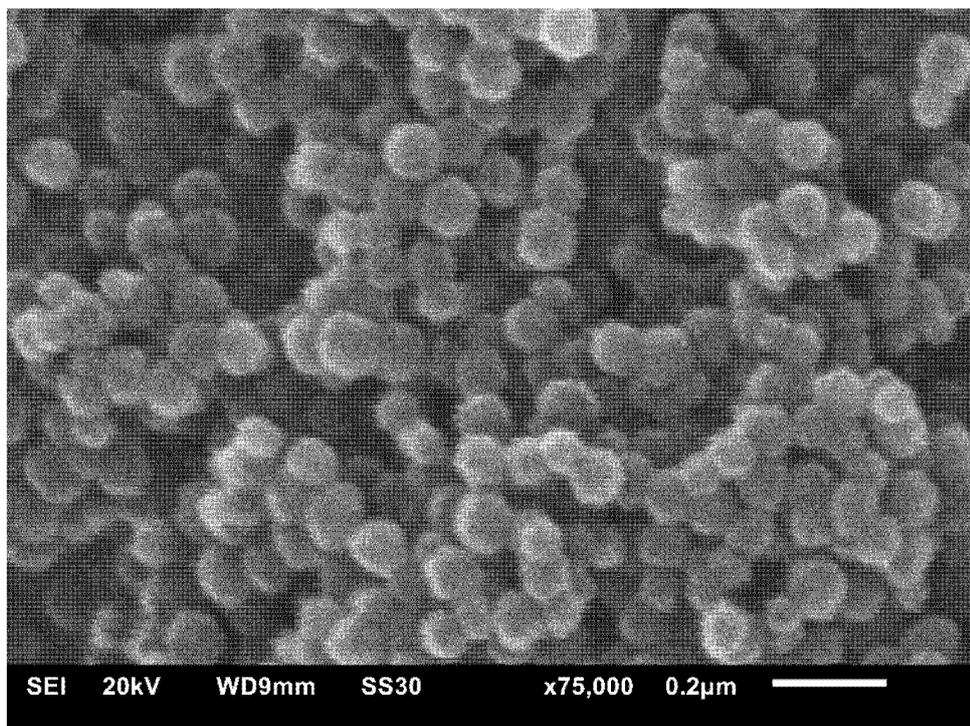


Figure S64. SEM image of [PtCl(L)]@ZIF-8.

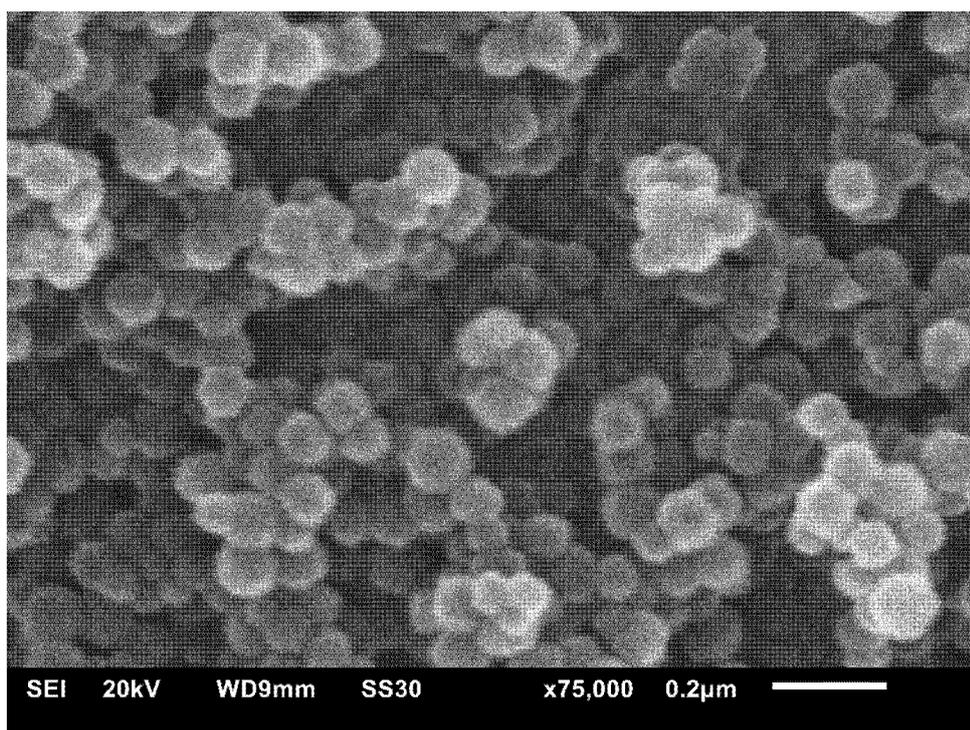


Figure S65. SEM image of neat ZIF-8.

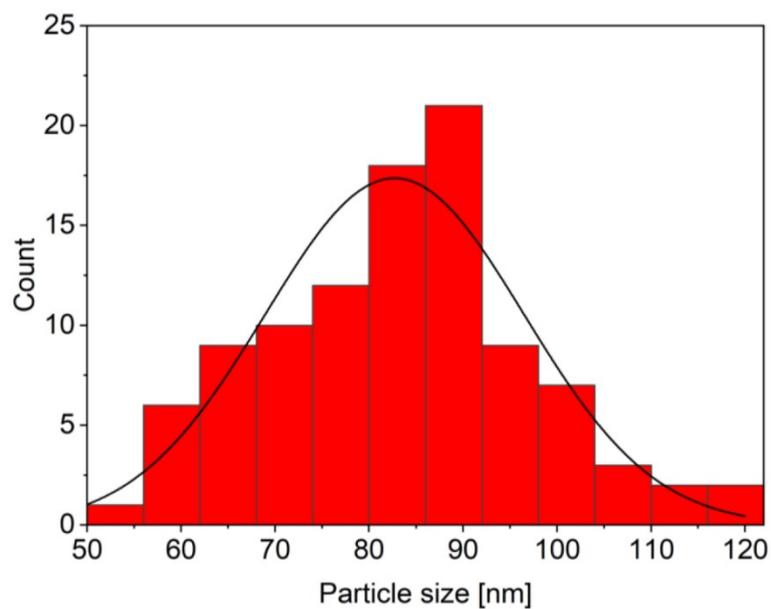


Figure S66. Particle size distribution histogram and normal distribution of 83 ± 14 for **[PtCN(L)]@ZIF-8**.

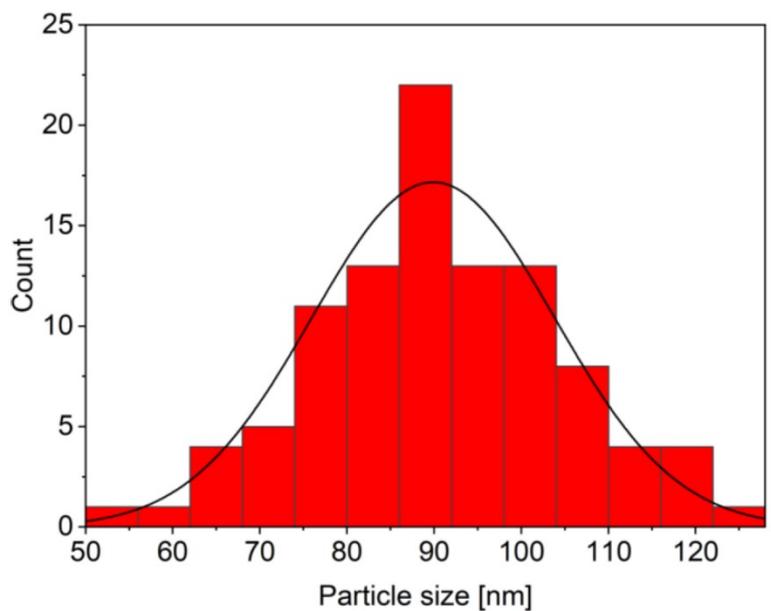


Figure S67. Particle size distribution histogram and normal distribution of 90 ± 14 for **[PtCl(L)]@ZIF-8**.

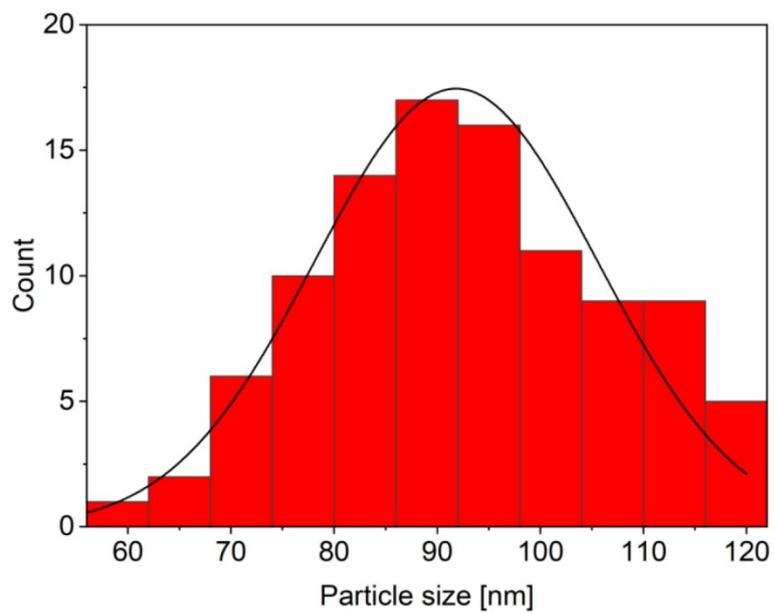


Figure S68. Particle size distribution histogram and normal distribution of 92 ± 14 for neat ZIF-8.

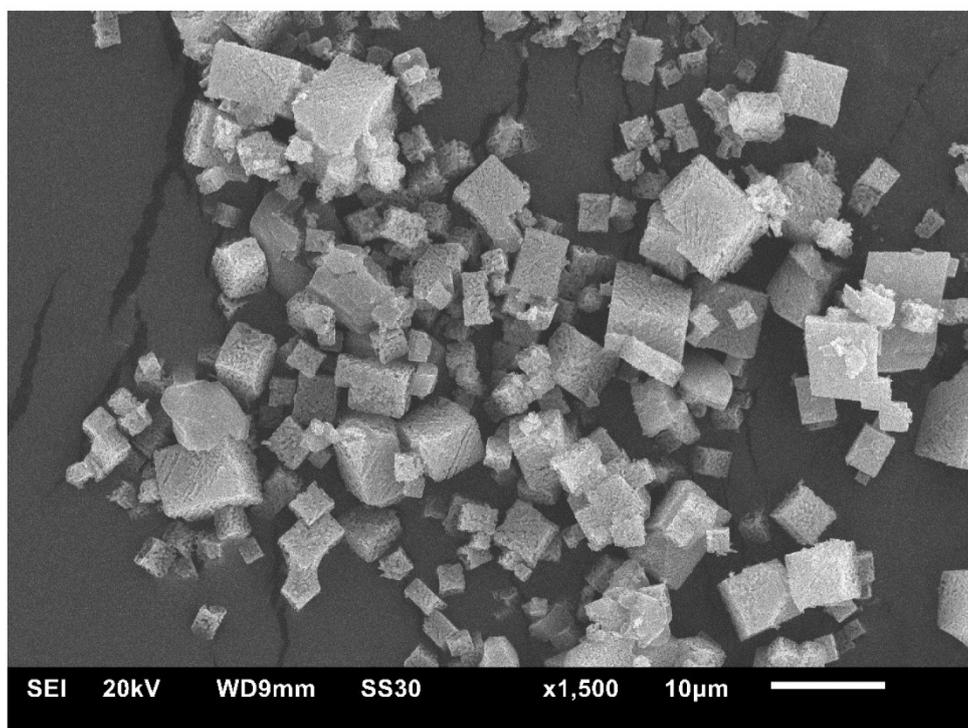


Figure S69. SEM image of [PtCl(L)]@MOF-5.

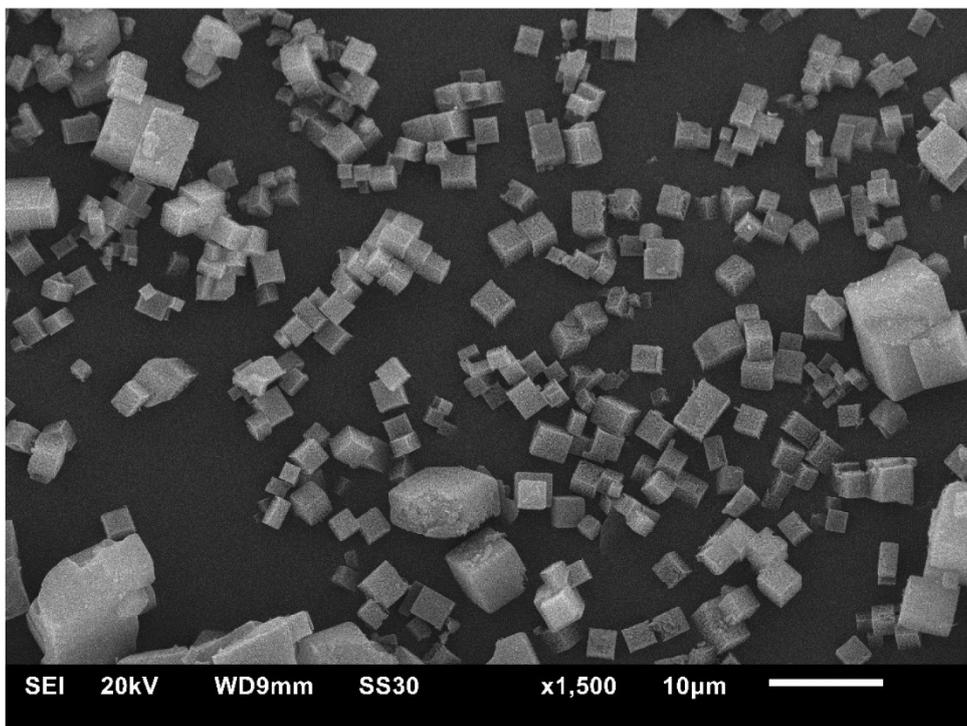


Figure S70. SEM image of neat MOF-5.

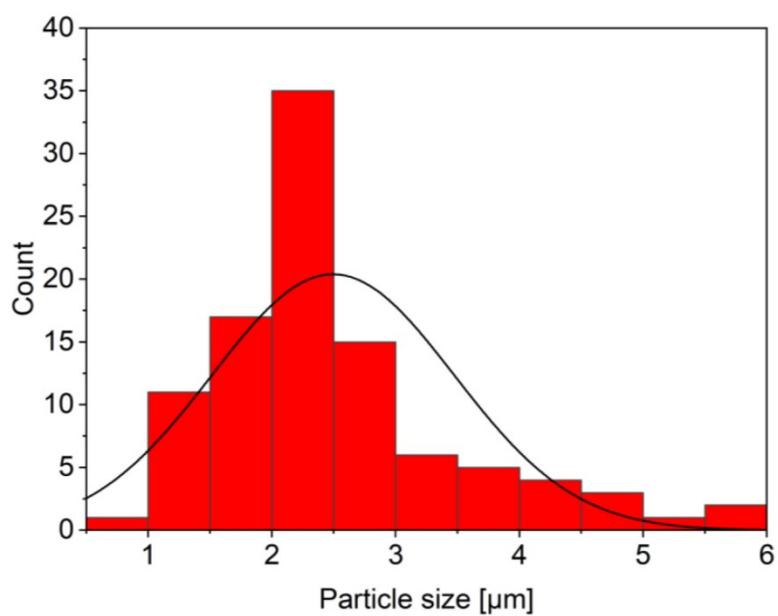


Figure S71. Particle size distribution histogram and normal distribution of $2 \pm 1 \mu\text{m}$ for [PtCN(L)]@MOF-5.

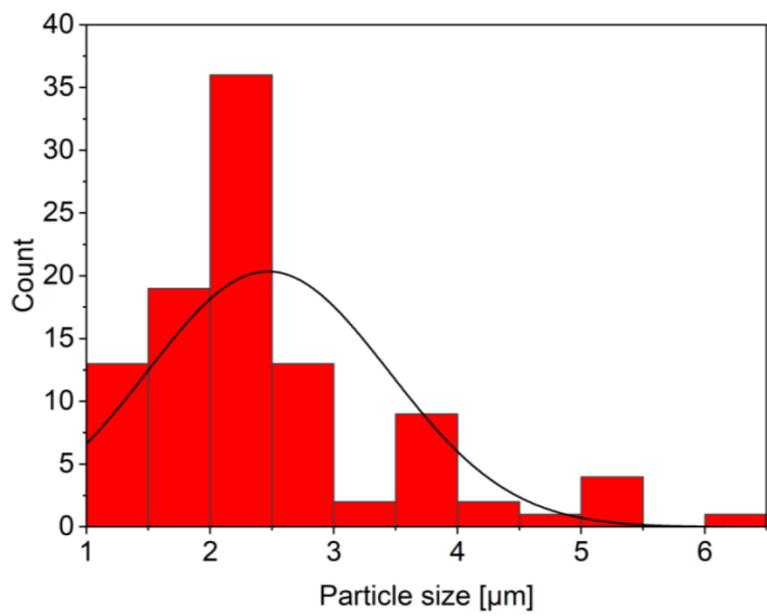


Figure S72. Particle size distribution histogram and normal distribution of $2 \pm 1 \mu\text{m}$ for $[\text{PtCl}(\text{L})]@\text{MOF-5}$.

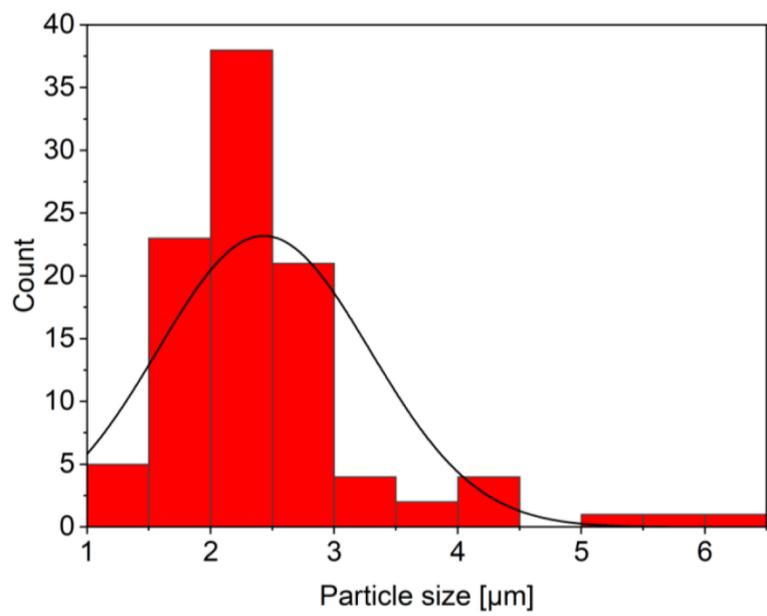


Figure S73. Particle size distribution histogram and normal distribution of $2 \pm 1 \mu\text{m}$ for neat **MOF-5**.

Section S8: Atomic absorption spectroscopy of [PtCN(L)]@MOF and [PtCl(L)]@MOF

Table S7. Platinum and zinc amounts from AAS in ZIF-8 composites and neat MOF.

Sample *	Sample mass [mg]	V(Sample) for GFAAS [mL] ^{a,b}	V(Sample) for FAAS [mL] ^a	c(Pt) in GFAAS solution ^c [$\mu\text{g L}^{-1}$] ^c	c(Zn) in FAAS solution ^c [$\mu\text{g L}^{-1}$] ^c	m(Pt) [μg] and range	m(Zn) [μg] and range	mass% Pt-complex and range ^{d,e}	mass% Zn in sample and range ^{e,f}	molar ratio Pt : Zn
ZIF-8 ^g	1.31	2	1000	0 ^h	380 ± 2	0	380 ± 2	0	29.0 ± 0.4	n.a. ⁱ
	1.3	2	1000	0 ^h	368 ± 1	0	368 ± 1	0	28.3 ± 0.3	n.a. ⁱ
[PtCN(L)]@ZIF-8-1	1.29	2	1000	306 ± 5	368.7 ± 0.4	0.61 ± 0.01	368.7 ± 0.4	0.126 ± 0.003	28.6 ± 0.3	1 : 1795
	0.93	2	1000	74 ± 7	265.7 ± 0.4	0.15 ± 0.01	265.7 ± 0.4	0.042 ± 0.004	28.6 ± 0.4	1 : 5337
[PtCN(L)]@ZIF-8-2	1.19	2	1000	616 ± 12	307 ± 2	1.23 ± 0.02	307 ± 2	0.27 ± 0.01	25.8 ± 0.4	1 : 744
	0.95	2	1000	200 ± 13	274 ± 1	0.40 ± 0.3	274 ± 1	0.11 ± 0.01	28.8 ± 0.4	1 : 2043
[PtCN(L)]@ZIF-8-5	0.83	8	1000	785 ± 14	194.7 ± 0.4	6.3 ± 0.1	194.7 ± 0.4	2.0 ± 0.1	23.5 ± 0.3	1 : 92
	1.19	16	1000	646 ± 17	352 ± 2	10.3 ± 0.3	352 ± 2	2.3 ± 0.1	29.5 ± 0.4	1 : 101
[PtCN(L)]@ZIF-8-10	1.18	16	1000	805 ± 24	298 ± 1	12.9 ± 0.4	298 ± 1	2.9 ± 0.1	25.2 ± 0.3	1 : 68
	1.13	16	1000	716 ± 37	338.3 ± 0.4	11.5 ± 0.6	338.3 ± 0.4	2.7 ± 0.1	29.9 ± 0.3	1 : 88
[PtCl(L)]@ZIF-8 (5 mg)	1.05	8	1000	19 ± 9	303.5 ± 0.5	0.15 ± 0.07	303.5 ± 0.5	0.08 ± 0.05	27.8 ± 0.9	1 : 2899
	0.93	2	1000	57 ± 5	276 ± 1	0.11 ± 0.01	276 ± 1	0.033 ± 0.003	29.7 ± 0.4	1 : 7238

*"-1" to "-10" in ZIF-8-1, ZIF-8-10 etc. indicate the amount of Pt complex in mg (i.e. 1 mg, 10 mg), which was used in the composite synthesis. ^aVolume in which the sample mass was dissolved. ^bFor each measurement 16 μL of this solution was dispensed in the furnace. ^cFor all samples two independent measurements with three replicates each were performed. ^dBased on the molar mass of the corresponding complex ([PtCN(L)], $M = 515.00$ g/mol with 37.88 wt% Pt) or [PtCl(L)], $M = 524.04$ g/mol with 37.23 wt% Pt) and mass of the composite. ^eDeviation was estimated by taking the deviation of the used balance ($d = 0.01$ mg) into account: $d = d_{\text{Mass\%(Pt/Zn)}} + (0.01/m_{\text{Sample}} * \text{mass\%}_{\text{Pt/Zn}})$. ^fTo be compared with 28.73 wt% Zn based on the formula mass of ZIF-8 ([Zn(Mim)₂], C₈H₁₀N₄Zn, $M = 227.58$ g/mol). ^gThe measured Pt-concentrations are significantly negative, indicating that the amount of platinum is either below detection limit or zero. To exclude negative matrix effects, 2% [PtCN(L)] and 98% ZIF-8 were mixed and measured. $m(\text{Pt})_{\text{expected}} = 7.5$ μg , $m(\text{Pt})_{\text{measured}} = 7.6 \pm 0.1$ μg . Therefore, the value for blind correction of the corresponding composites was set to 0 $\mu\text{g L}^{-1}$. ^hSlightly negative value which was set to 0. ⁱNot applicable.

Table S8. Platinum and zinc amounts from AAS in **MOF-5** composites and neat MOF.

	Sample mass [mg]	V(Sample) GFAAS [mL] ^{a,b}	V(Sample) FAAS [mL] ^a	c(Pt) in AAS solution [μgL^{-1}] ^a	c(Zn) in FAAS solution [μgL^{-1}]	m(Pt) [μg] and range	m(Zn) [μg] and range	Mass% Pt-complex and range ^{d,e}	mass% Zn in sample and range ^{e,f}	molar ratio Pt : Zn
MOF-5 (single crystal)	0.69	2	1000	0 ^h	210 ± 1	0	210 ± 1	0	30.4 ± 0.5	n.a. ⁱ
	0.71	2	1000	0 ^h	256.7 ± 0.4	0	256.7 ± 0.4	0	29.7 ± 0.6	n.a. ⁱ
MOF-5 (powder)	1.02	2	1000	13.05 ± 0.5	342 ± 2	0.026 ± 0.001	342 ± 2	0.007 ± 0.001	33.6 ± 0.5	n.a. ⁱ
	0.97	2	1000	2.5 ± 0.3	297 ± 1	0.0050 ± 0.007	297 ± 1	0.0014 ± 0.0003	30.6 ± 0.4	n.a. ⁱ
[PtCN(L)]@MOF-5 (single crystal)	0.78	2	1000	565 ± 10	256.7 ± 0.4	1.13 ± 0.2	256.7 ± 0.4	0.37 ± 0.05	31.3 ± 0.4	1 : 677
	0.58	2	1000	423 ± 2	181.3 ± 0.4	0.847 ± 0.005	181.3 ± 0.4	0.37 ± 0.06	30.2 ± 0.6	1 : 638
[PtCN(L)]@MOF-5 (powder) ^j	0.67	16	1000	543 ± 9	226 ± 1	8.7 ± 0.1	226 ± 1	3.4 ± 0.6	33.8 ± 0.6	1 : 77
	0.71	16	1000	612 ± 3	239 ± 1	9.78 ± 0.05	239 ± 1	3.7 ± 0.5	33.6 ± 0.6	1 : 72
[PtCl(L)]@MOF-5 (single crystal)	1.10	1	1000	13 ± 2	340.3 ± 0.4	0.013 ± 0.002	340.3 ± 0.4	0.003 ± 0.001	30.9 ± 0.3	n.a. ⁱ
	0.91	1	1000	5 ± 1	266 ± 2	0.005 ± 0.001	266 ± 2	0.0015 ± 0.0004	29.2 ± 0.5	n.a. ⁱ
[PtCl(L)]@MOF-5 (powder) ^j	1.10	2	1000	620 ± 5	364.3 ± 0.4	1.23 ± 0.01	364.3 ± 0.4	0.30 ± 0.03	33.1 ± 0.3	1 : 875
	0.96	2	1000	341 ± 1	317 ± 1	0.666 ± 0.001	317 ± 1	0.19 ± 0.02	30.9 ± 0.5	1 : 1386

^aVolume in which the sample mass was dissolved. ^bFor each measurement 16 μL of this solution was dispensed in the furnace. ^cFor all samples two independent measurements with three replicates each were performed. ^dBased on the molar mass of the corresponding complex (**[PtCN(L)]**, $M = 515.00$ g/mol with 37.88 wt% Pt) or **[PtCl(L)]**, $M = 524.04$ g/mol with 37.23 wt% Pt) and mass of the composite. ^eDeviation was estimated by taking the deviation of the used balance ($d = 0.01$ mg) into account $d = d_{\text{Mass\%(Pt/Zn)}} + (0.01/m_{\text{Sample}} * \text{mass\%Pt/Zn})$. ^fTo be compared with 33.97 wt% Zn based on the formula mass of **MOF-5** ($[\text{Zn}_4\text{O}(\text{bdc})_3]$, $\text{C}_{24}\text{H}_{12}\text{O}_{13}\text{Zn}_4$, $M = 769.87$ g/mol). ^gThe measured Pt-concentrations are slightly negative, indicating that the amount of platinum is either below detection limit or zero. Therefore, the value for blind correction of the corresponding composites was set to $0 \mu\text{gL}^{-1}$. ^hSlightly negative value which was set to 0. ⁱNot applicable. ^jcorrected for the blind value for **MOF-5** powder.

Section S9: Photophysical characterization of [PtCl(L)]@MOF and [PtCN(L)]@MOF

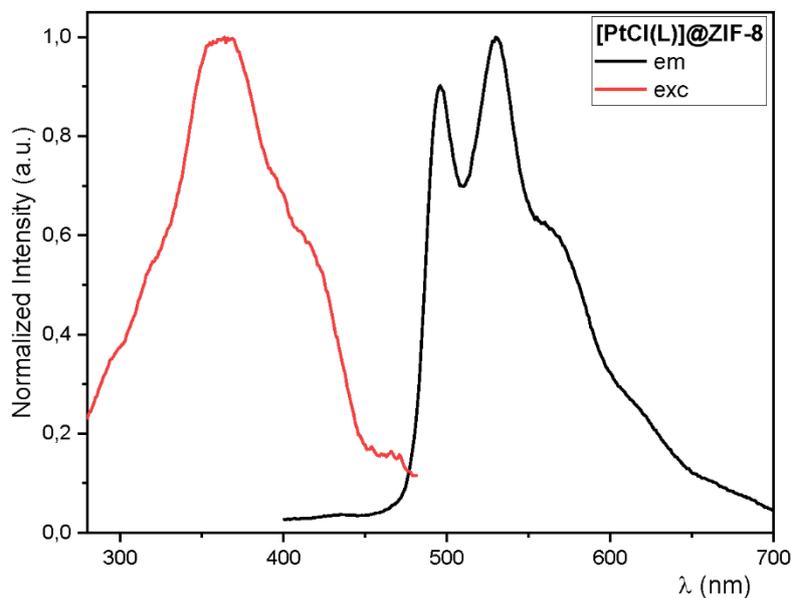


Figure S74. Excitation (red) and emission spectra (black) of [PtCl(L)]@ZIF-8 ($\lambda_{\text{exc}} = 350 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 530 \text{ nm}$) at 298 K. Normalized at the highest intensity.

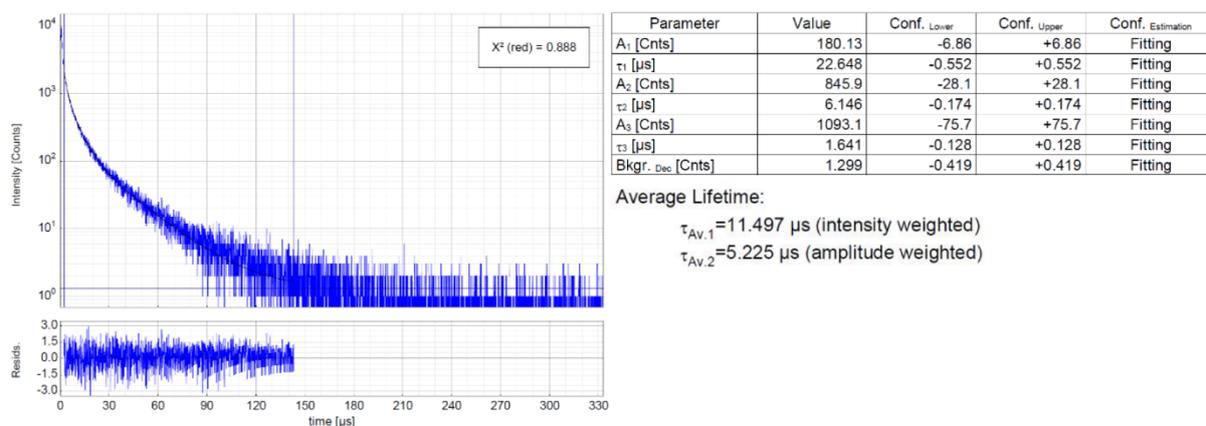


Figure S75. Left: Time-resolved luminescence decay of [PtCl(L)]@ZIF-8 at 298 K (air equilibrated), including the residuals ($\lambda_{\text{exc}} = 376.7 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 530 \text{ nm}$). Right: Fitting parameters including pre-exponential factors and confidence limits.

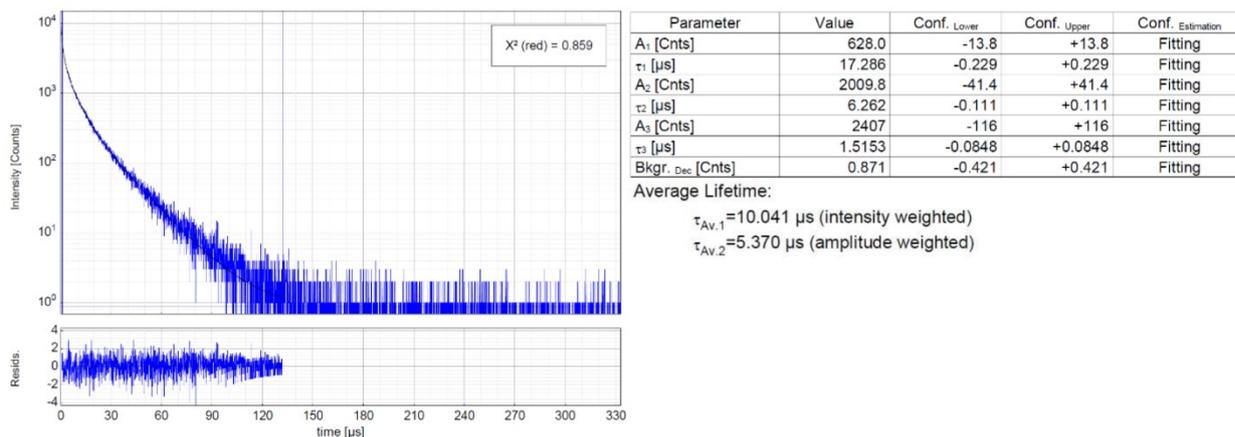


Figure S76. Time-resolved luminescence decay of [PtCl(L)]@ZIF-8 at 298 K (argon atmosphere), including the residuals ($\lambda_{exc} = 376.7$ nm, $\lambda_{em} = 530$ nm). Right: Fitting parameters including pre-exponential factors and confidence limits.

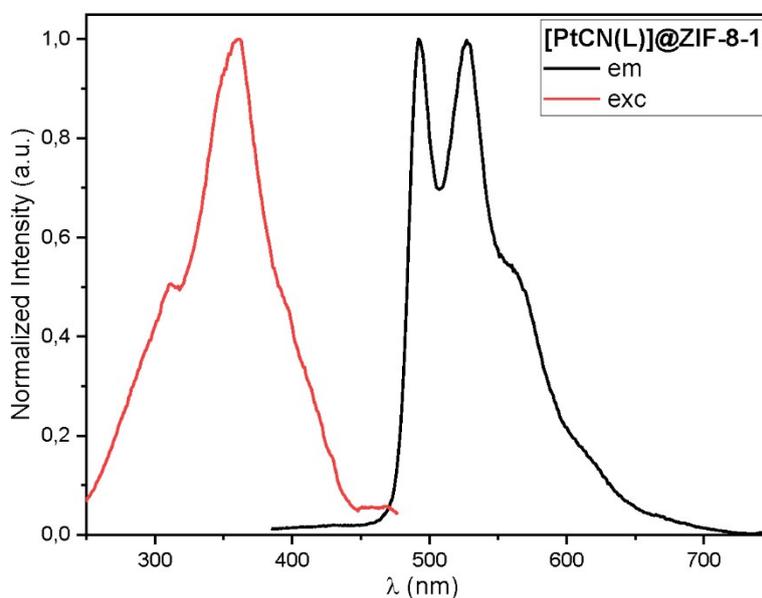


Figure S77. Excitation (red) and emission spectra (black) of [PtCN(L)]@ZIF-8-1 ($\lambda_{exc} = 350$ nm, $\lambda_{em} = 530$ nm) at 298 K. Normalized at the highest intensity.

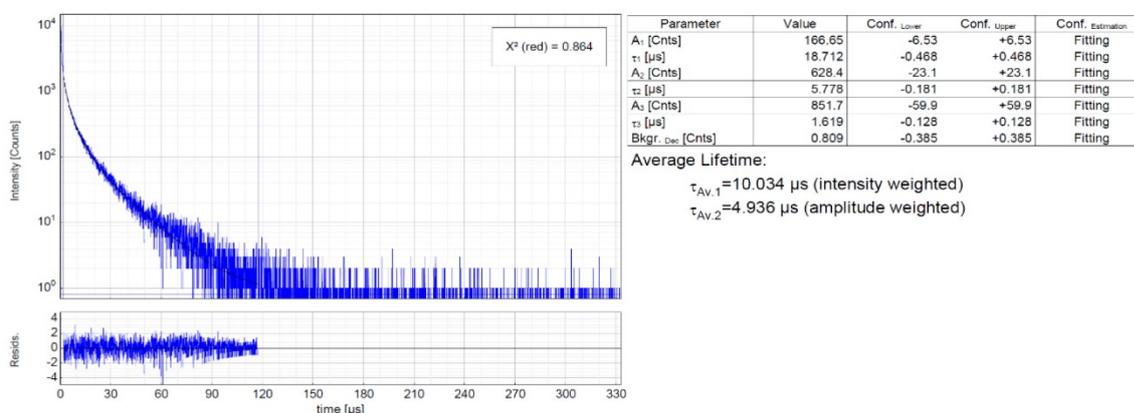


Figure S78. Left: Time-resolved luminescence decay of [PtCN(L)]@ZIF-8-1 at 298 K (air equilibrated), including the residuals ($\lambda_{exc} = 376.7$ nm, $\lambda_{em} = 530$ nm). Right: Fitting parameters including pre-exponential factors and confidence limits.

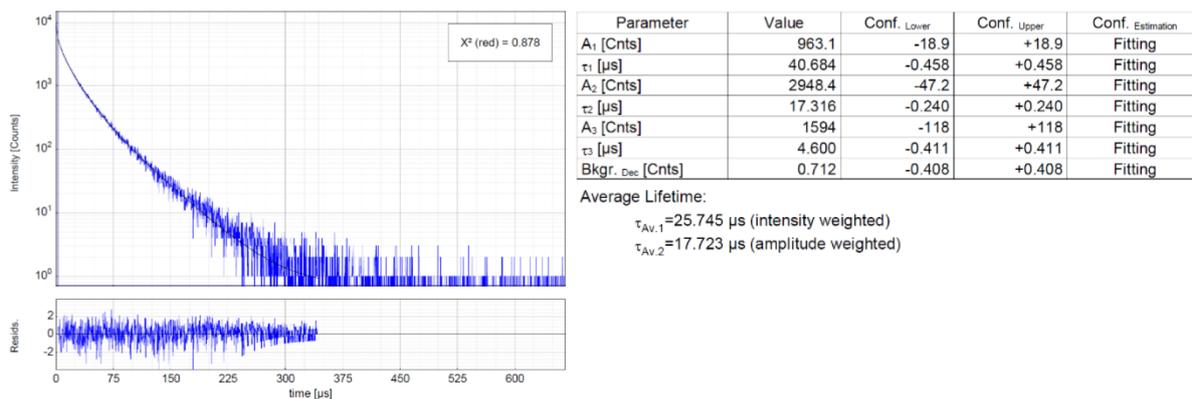


Figure S79. Left: Time-resolved luminescence decay of **[PtCN(L)]@ZIF-8-1** at 298 K (argon atmosphere), including the residuals ($\lambda_{exc} = 376.7$ nm, $\lambda_{em} = 530$ nm). Right: Fitting parameters including pre-exponential factors and confidence limits.

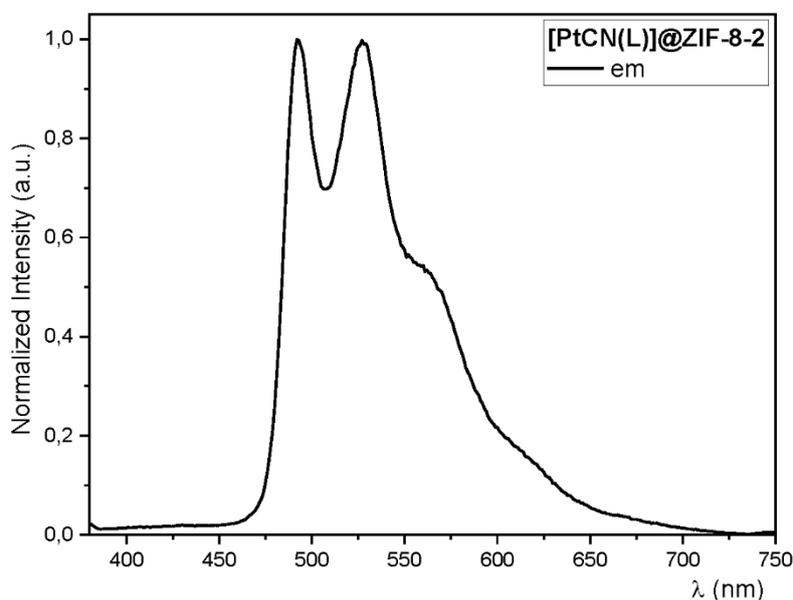


Figure S80. Emission spectrum (black) of **[PtCN(L)]@ZIF-8-2** ($\lambda_{exc} = 350$ nm) at 298 K. Normalized at the highest intensity.

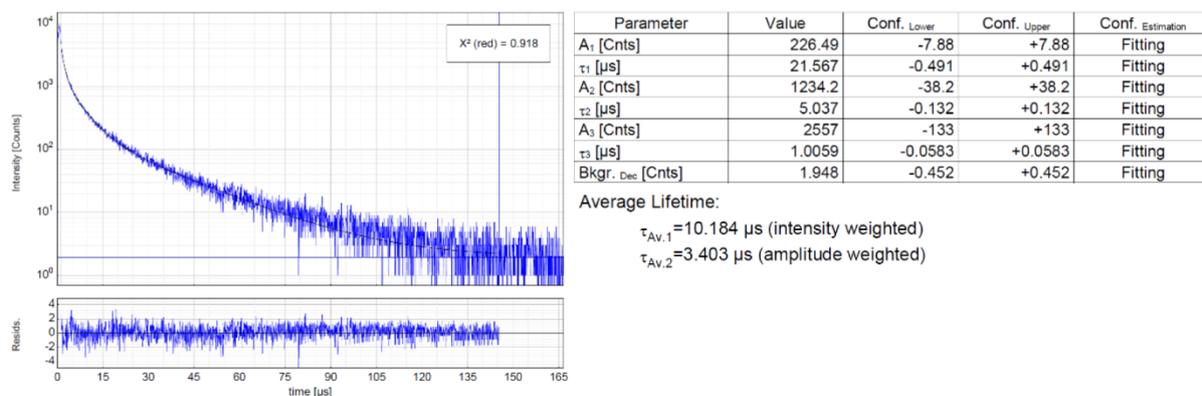


Figure S81. Left: Time-resolved luminescence decay of **[PtCN(L)]@ZIF-8-2** at 298 K (air equilibrated), including the residuals ($\lambda_{exc} = 376.7$ nm, $\lambda_{em} = 530$ nm). Right: Fitting parameters including pre-exponential factors and confidence limits.

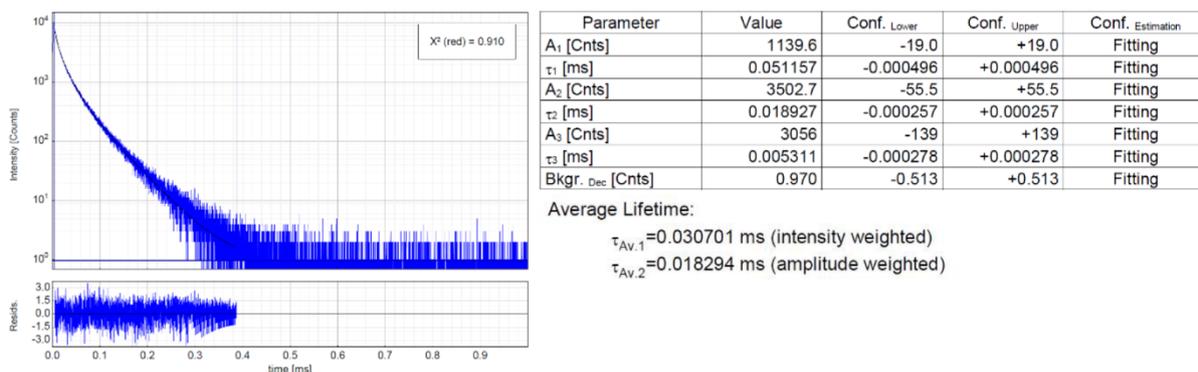


Figure S82. Left: Time-resolved luminescence decay of [PtCN(L)]@ZIF-8-2 at 298 K (argon atmosphere), including the residuals ($\lambda_{exc} = 376.7$ nm, $\lambda_{em} = 530$ nm). Right: Fitting parameters including pre-exponential factors and confidence limits.

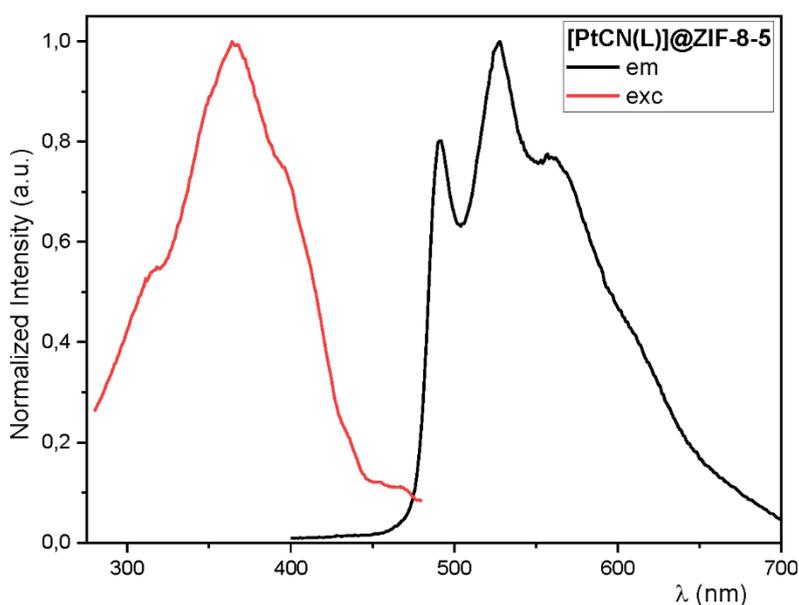


Figure S83. Excitation (red) and emission spectra (black) of [PtCN(L)]@ZIF-8-5 ($\lambda_{exc} = 350$ nm, $\lambda_{em} = 530$ nm) at 298 K. Normalized at the highest intensity.

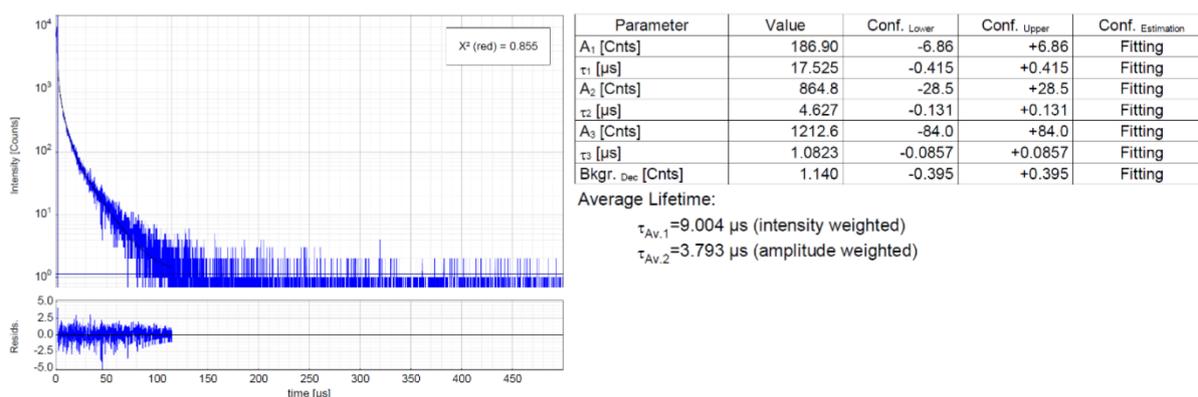


Figure S84. Left: Time-resolved luminescence decay of [PtCN(L)]@ZIF-8-5 at 298 K (air equilibrated), including the residuals ($\lambda_{exc} = 376.7$ nm, $\lambda_{em} = 530$ nm). Right: Fitting parameters including pre-exponential factors and confidence limits.

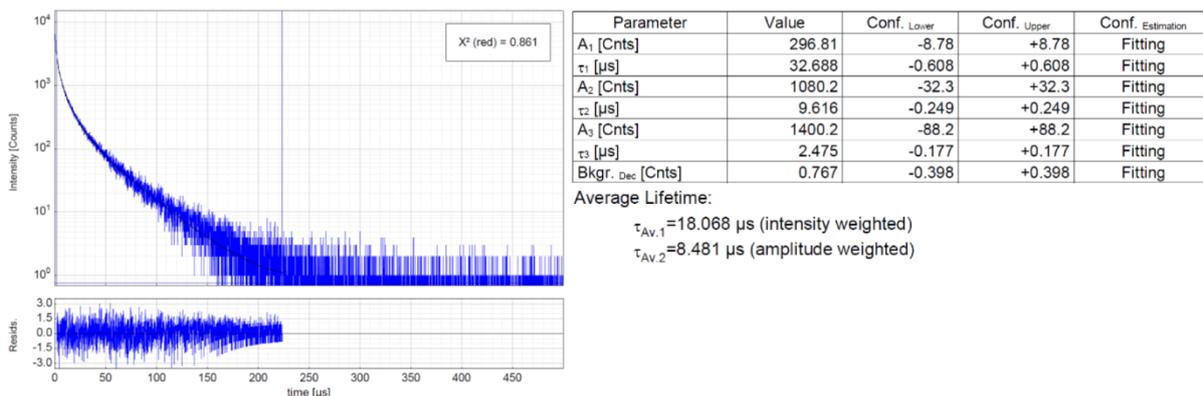


Figure S85. Left: Time-resolved luminescence decay of [PtCN(L)]@ZIF-8-5 at 298 K (argon atmosphere), including the residuals ($\lambda_{exc} = 376.7$ nm, $\lambda_{em} = 530$ nm). Right: Fitting parameters including pre-exponential factors and confidence limits.

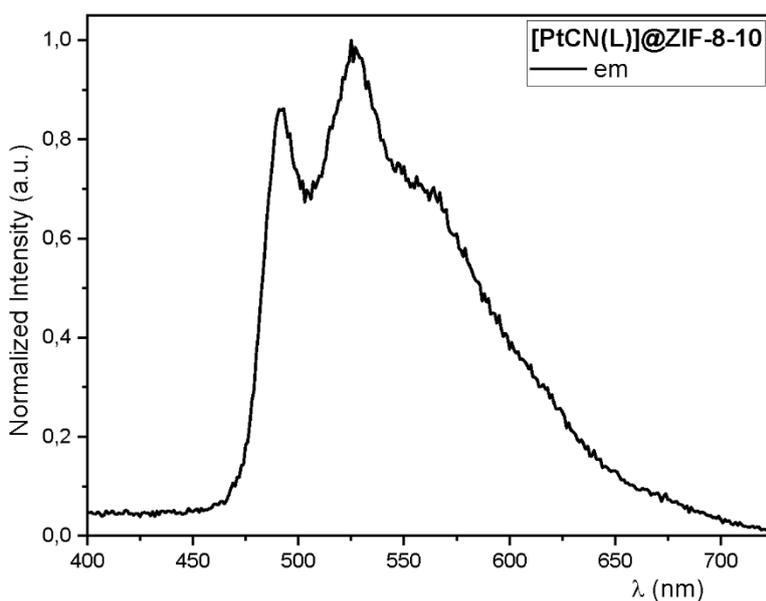


Figure S86. Emission spectrum (black) of [PtCN(L)]@ZIF-8-10 ($\lambda_{exc} = 350$ nm) at room temperature. Normalized at the highest intensity.

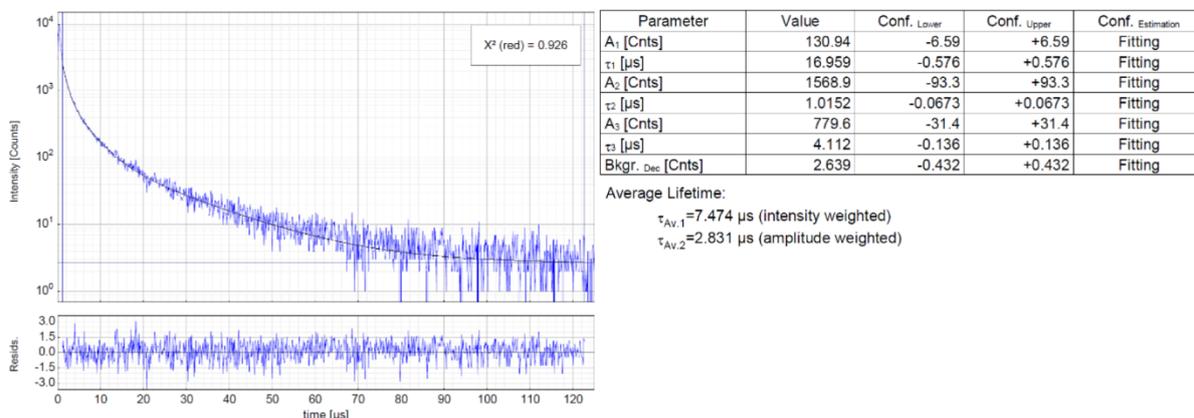


Figure S87. Left: Time-resolved luminescence decay of [PtCN(L)]@ZIF-8-10 at 298 K (air equilibrated), including the residuals ($\lambda_{exc} = 376.7$ nm, $\lambda_{em} = 530$ nm). Right: Fitting parameters including pre-exponential factors and confidence limits.

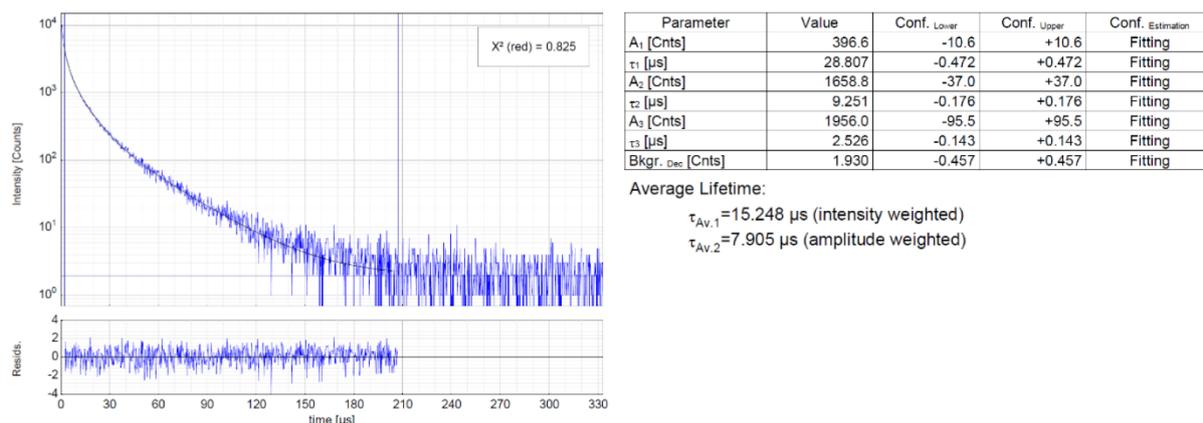


Figure S88. Left: Time-resolved luminescence decay of **[PtCN(L)]@ZIF-8-10** at 298 K (argon atmosphere), including the residuals ($\lambda_{exc} = 376.7$ nm, $\lambda_{em} = 530$ nm). Right: Fitting parameters including pre-exponential factors and confidence limits.

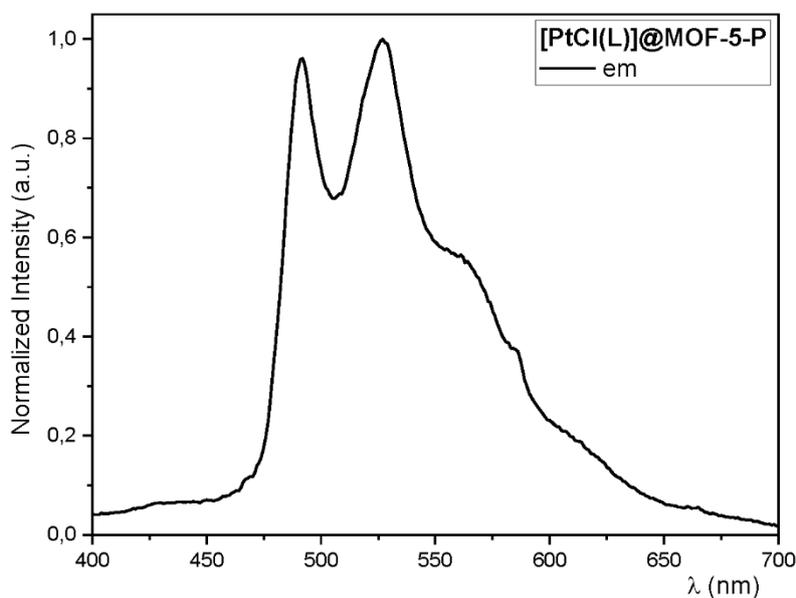


Figure S89. Emission spectrum (black) of **[PtCl(L)]@MOF-5** (powder) at 298 K ($\lambda_{exc} = 350$ nm). Normalized at the highest intensity.

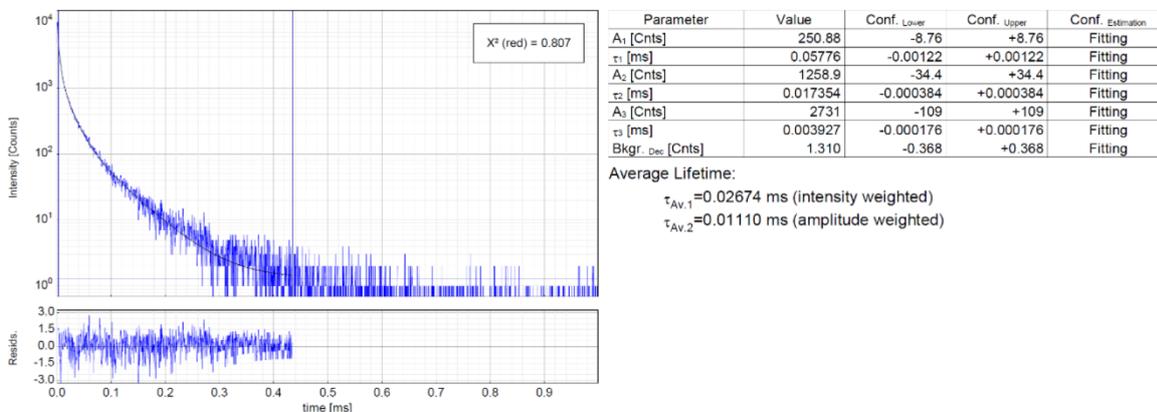


Figure S90. Left: Time-resolved luminescence decay of **[PtCl(L)]@MOF-5** (powder) at 298 K (argon atmosphere), including the residuals ($\lambda_{exc} = 376.7$ nm, $\lambda_{em} = 530$ nm). Right: Fitting parameters including pre-exponential factors and confidence limits.

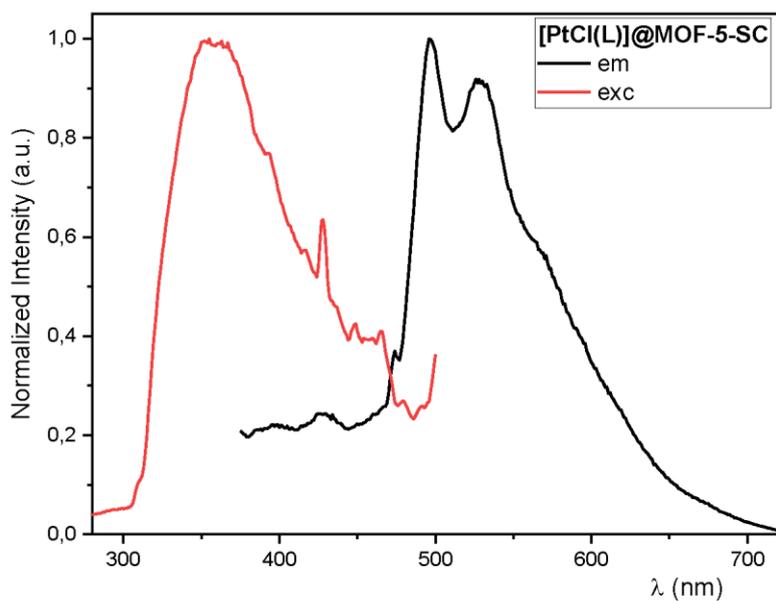


Figure S91. Excitation (red) and emission spectra (black) of **[PtCl(L)]@MOF-5** (single crystals) in *n*-hexane ($\lambda_{\text{exc}} = 350$ nm) at room temperature. Normalized at the highest intensity.

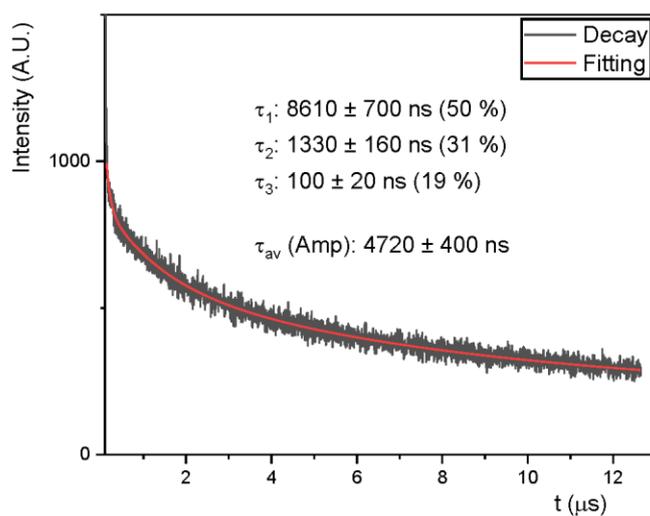


Figure S92. Time-resolved luminescence decay of **[PtCl(L)]@MOF-5** (single crystals) at 298 K (argon atmosphere), including the residuals ($\lambda_{\text{exc}} = 376.7$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 530$ nm). Middle: Fitting parameters including pre-exponential factors and confidence limits.

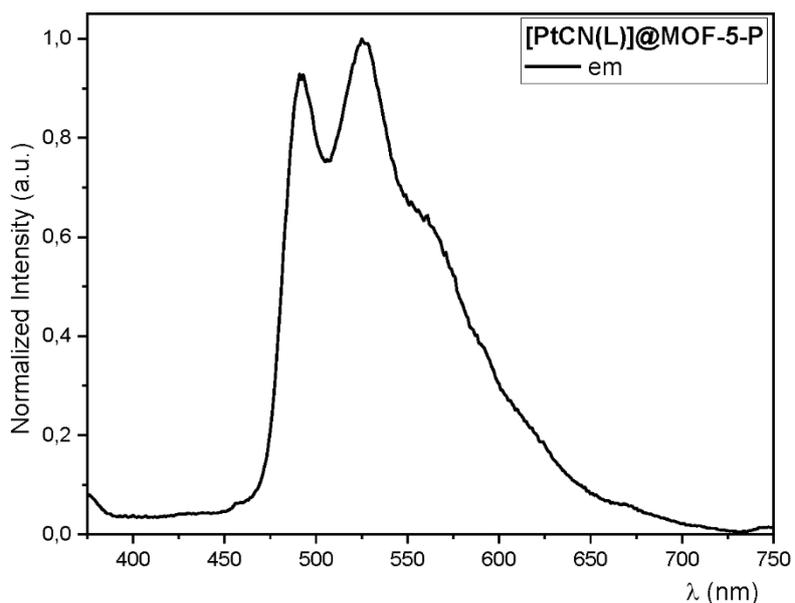


Figure S93. Emission spectrum (black) of **[PtCN(L)]@MOF-5** (powder) at room temperature ($\lambda_{exc} = 350$ nm). Normalized at the highest intensity.

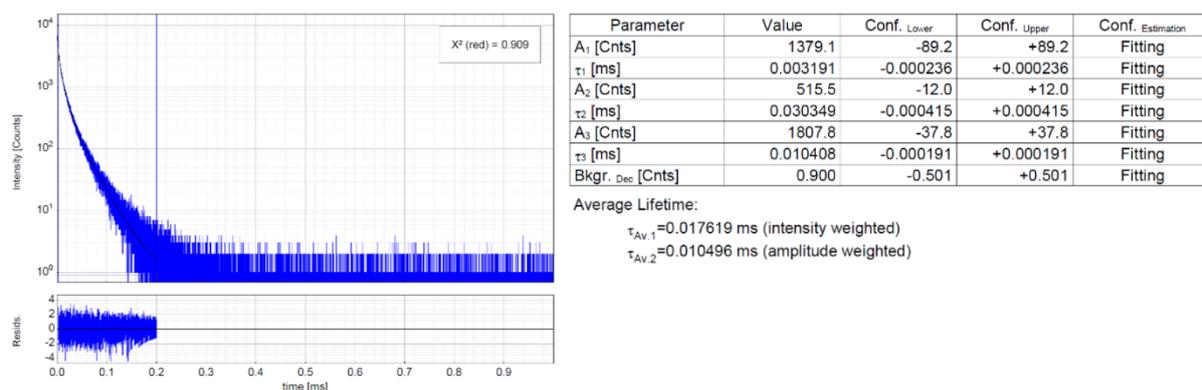


Figure S94. Left: Time-resolved luminescence decay of **[PtCN(L)]@MOF-5** (powder) at 298 K (argon atmosphere), including the residuals ($\lambda_{exc} = 376.7$ nm, $\lambda_{em} = 530$ nm). Right: Fitting parameters including pre-exponential factors and confidence limits.

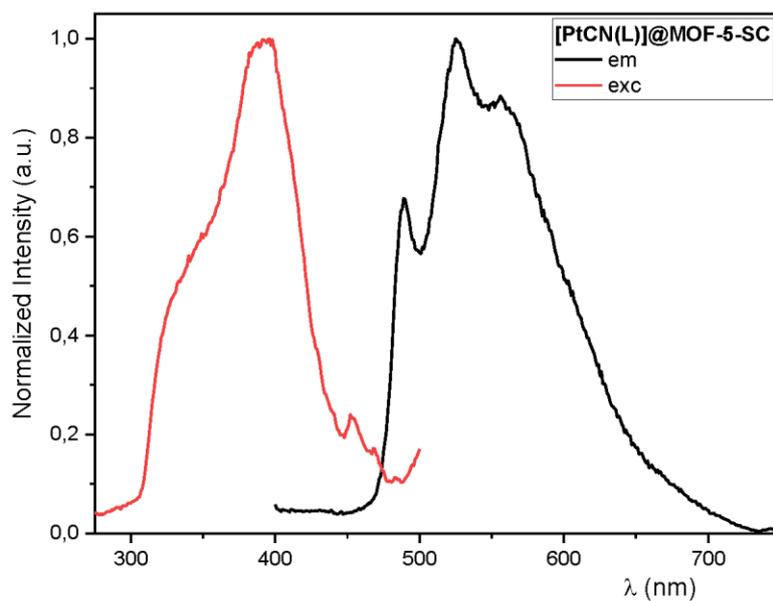


Figure S95. Excitation (red) and emission spectra (black) of **[PtCN(L)]@MOF-5** (single crystals) in *n*-hexane ($\lambda_{\text{exc}} = 350$ nm) at room temperature. Normalized at the highest intensity.

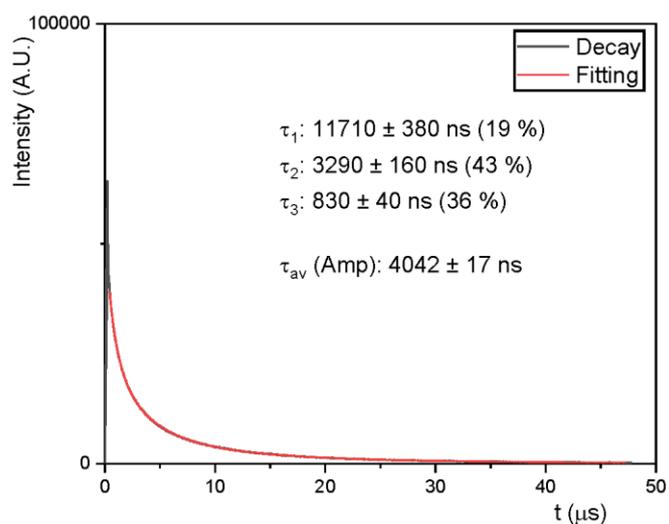


Figure S96. Time-resolved luminescence decay of **[PtCN(L)]@MOF-5** (single crystals) at 298 K (argon atmosphere), including the residuals ($\lambda_{\text{exc}} = 376.7$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 530$ nm). Middle: Fitting parameters including pre-exponential factors and confidence limits.

Section S10: Confocal laser scanning microscopy of [PtCN(L)]@MOF-5, [PtCl(L)]@MOF-5 and MOF-5 (single crystals)

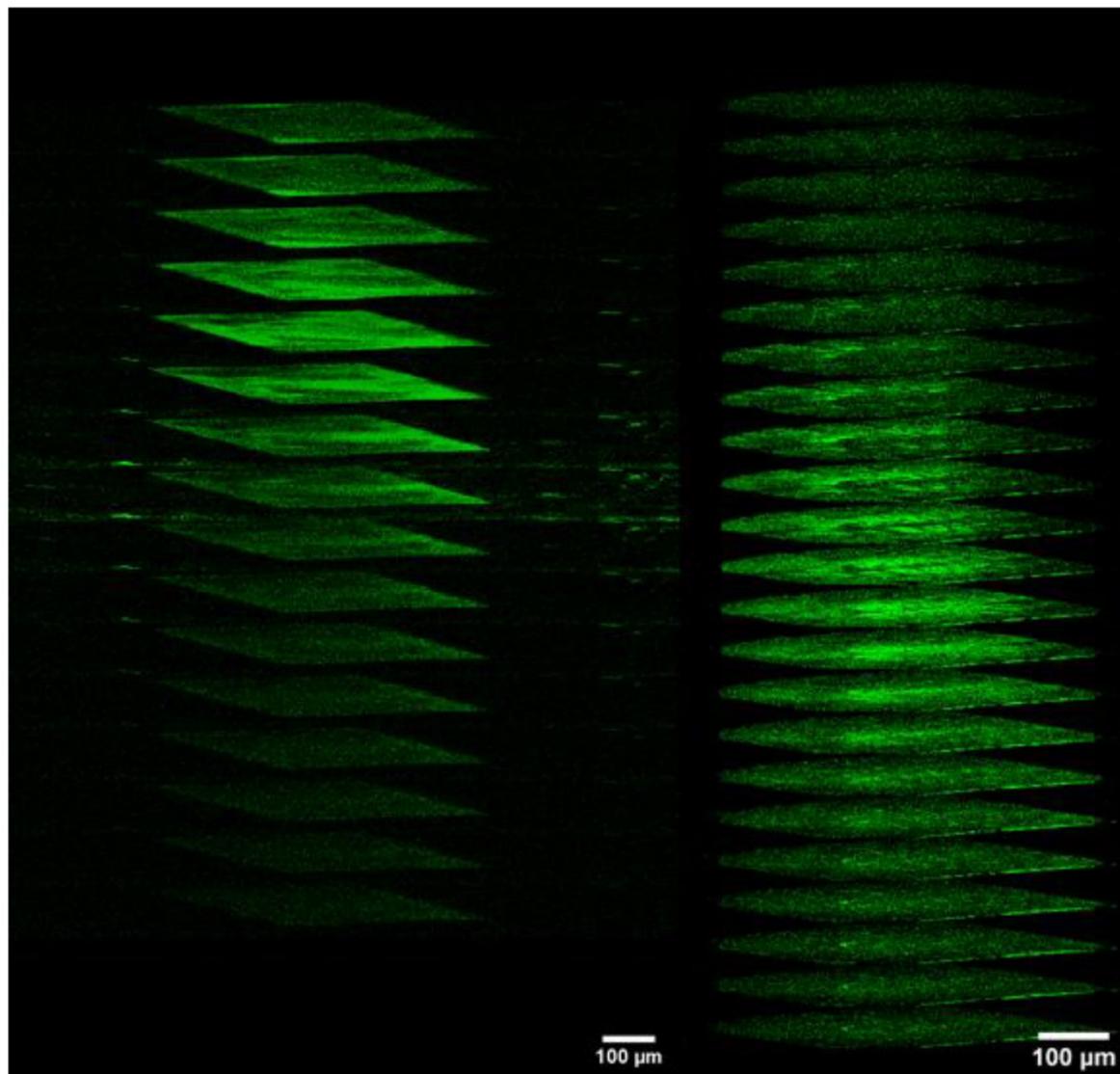


Figure S97. CLSM image of [PtCl(L)]@MOF-5 (left) and neat MOF-5 (right). For the laser power of 15% for [PtCl(L)]@MOF-5 (left) the visible fluorescence originates significantly from MOF-5, to be compared with the right image. $\lambda_{exc} = 405 \text{ nm}$, $\lambda_{em} = 550 \text{ nm}$

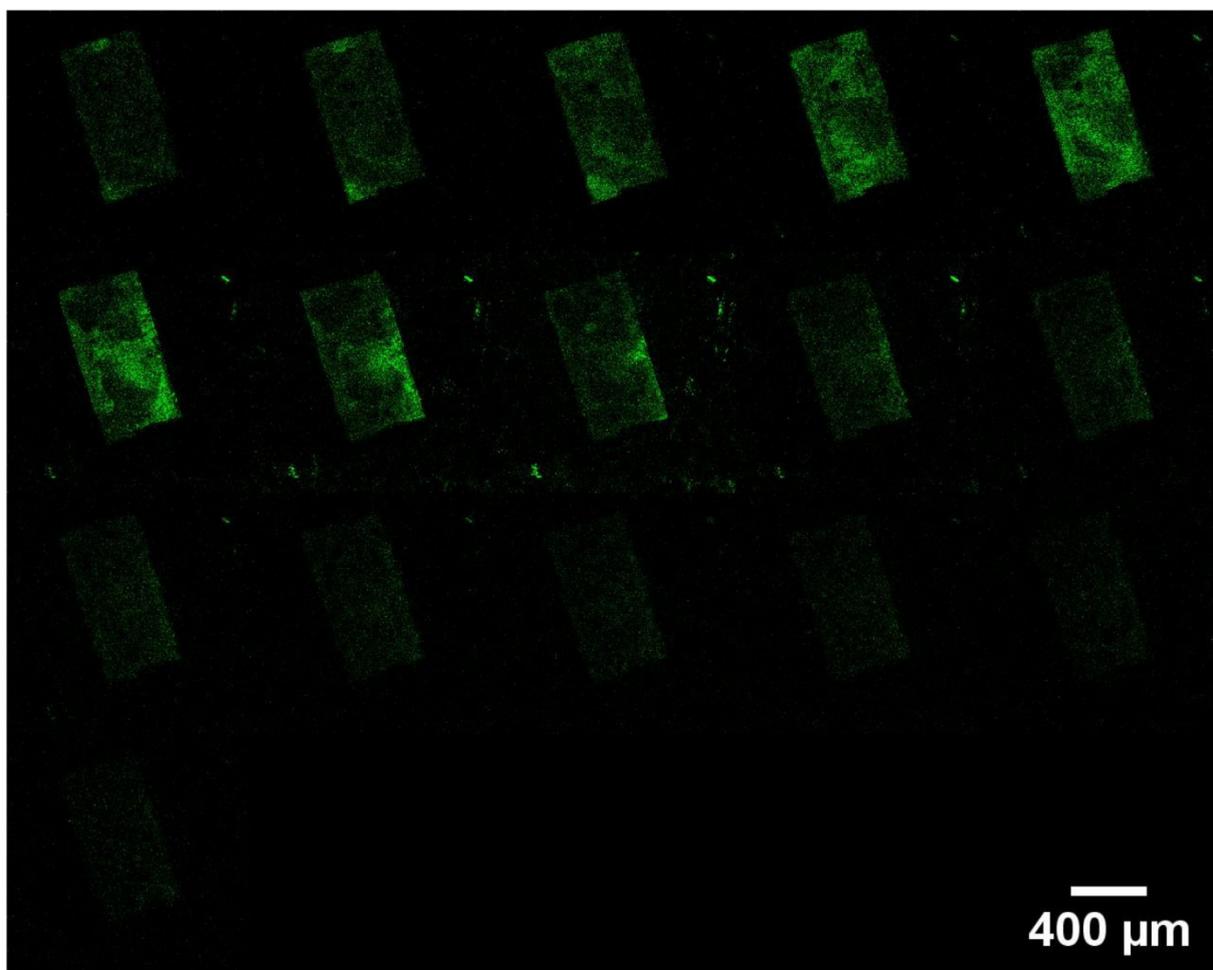


Figure S98. CLSM image of MOF-5. The crystal was scanned in z-direction in steps of 0.1 μm . The obtained images are shown from the top of the crystal (top left picture) to the middle of the crystal (bottom right picture). $\lambda_{\text{exc}} = 405 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 550 \text{ nm}$

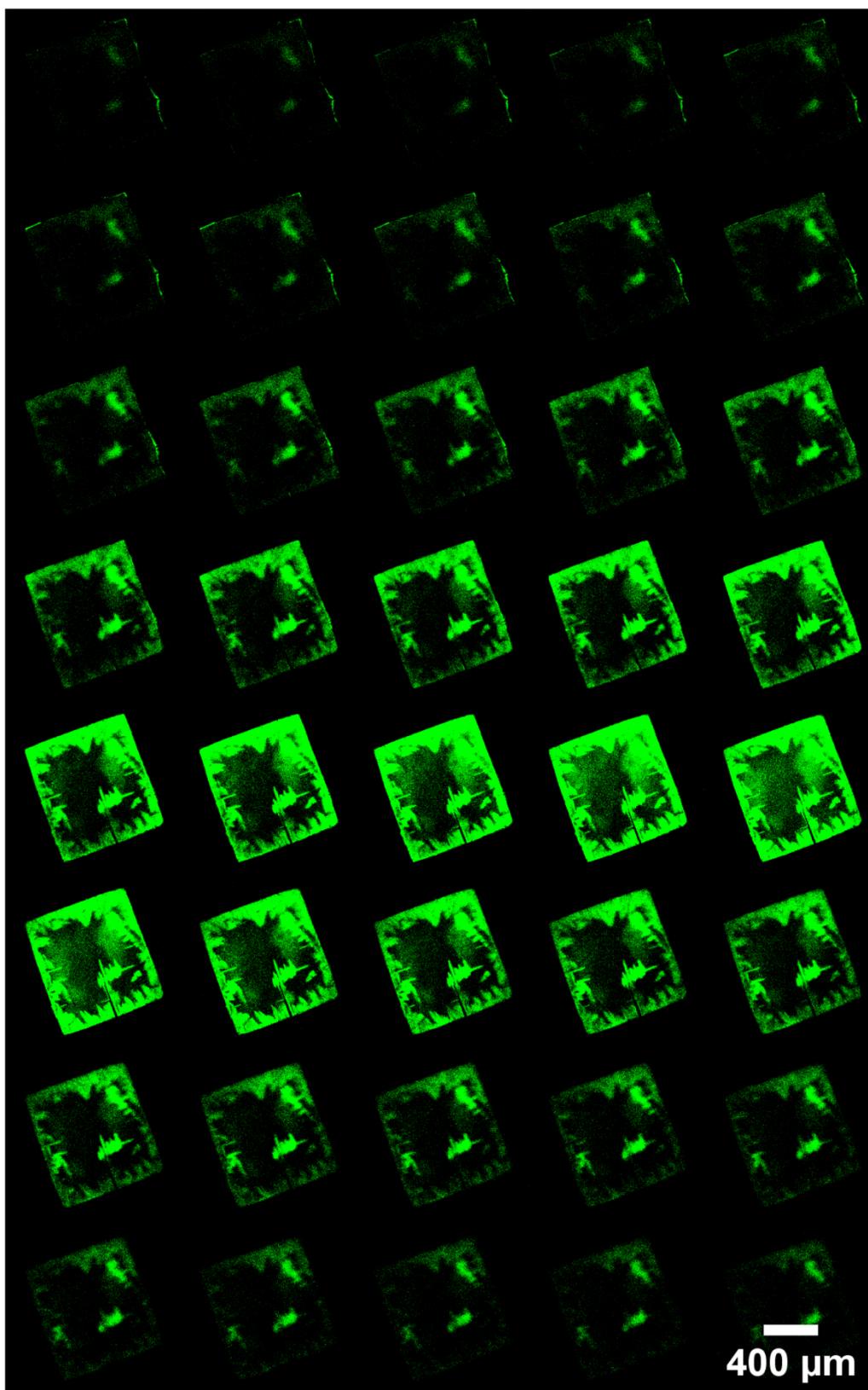


Figure S99. CLSM image of **[PtCN(L)]@MOF-5**. The crystal was scanned in z-direction in steps of 0.1 μm . The obtained images are shown from the top of the crystal (top left picture) to the middle of the crystal (bottom right picture) (cf. Fig. 7 in main manuscript for the stack view). $\lambda_{\text{exc}} = 405 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 550 \text{ nm}$

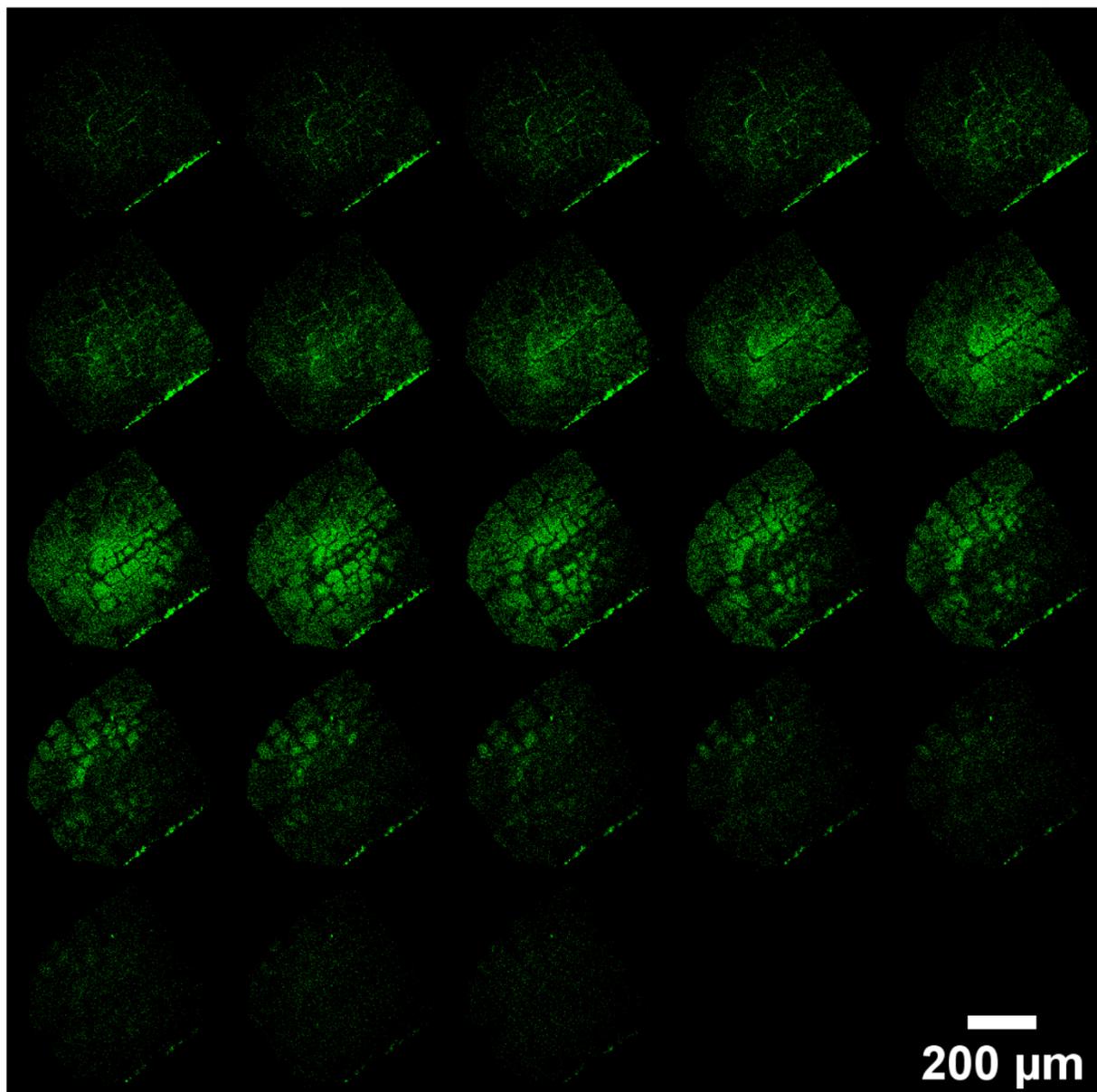


Figure S100. CLSM image of $[\text{PtCl}(\text{L})]@\text{MOF-5}$. The crystal was scanned in z-direction in steps of $0.1 \mu\text{m}$. The obtained images are shown from the top of the crystal (top left picture) to the middle of the crystal (bottom right picture). $\lambda_{\text{exc}} = 405 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 550 \text{ nm}$

References

- ¹ Giannozzi, P.; Baroni, S.; Bonini, N.; Calandra, M.; Car, R.; Cavazzoni, C.; Ceresoli, D.; Chiarotti, G. L.; Cococcioni, M.; Dabo, I.; Dal Corso, A.; de Gironcoli, S.; Fabris, S.; Fratesi, G.; Gebauer, R.; Gerstmann, U.; Gougoussis, C.; Kokalj, A.; Lazzeri, M.; Martin-Samos, L.; Marzari, N.; Mauri, F.; Mazzarello, R.; Paolini, S.; Pasquarello, A.; Paulatto, L.; Sbraccia, C.; Scandolo, S.; Sclauzero, G.; Seitsonen, A. P.; Smogunov, A.; Umari, P.; Wentzcovitch, R. M. QUANTUM ESPRESSO: A Modular and Open-Source Software Project for Quantum Simulations of Materials. *J. Phys.: Condens. Matter* **2009**, *21*, 395502.
- ² Grimme, S. Semiempirical GGA-Type Density Functional Constructed with a Long-Range Dispersion Correction. *J Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787–1799.
- ³ APEX3 (2016), SAINT (2015) and SADABS (2015), Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- ⁴ Sheldrick, G. M., *SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination*, *Acta Cryst.* **2015**, *A71*, 3-8.
- ⁵ Sheldrick, G.M., *Crystal structure refinement with SHELXL*, *Acta Cryst.* **2015**, *C71* (1), 3-8.
- ⁶ Hooft, R. W. W., Nonius B. V., *COLLECT, Program for Collecting Data on CCD Area Detectors* **1998**, Delft, The Netherlands.
- ⁷ Z. Otwinowski, W. Minor, *Methods Enzymol.* **1997**, *276*, 307 – 326.
- ⁸ Z. Otwinowski, D. Borek, W. Majewski, W. Minor, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2003**, *59*, 228 – 234.
- ⁹ Hooft, R. W. W., Nonius B. V., *COLLECT, Program for Collecting Data on CCD Area Detectors*, **1998**, Delft, The Netherlands.
- ¹⁰ Cravillon, J.; Münzer, S.; Lohmeier, S.-J.; Feldhoff, A.; Huber, K.; Wiebcke, M. Rapid Room-Temperature Synthesis and Characterization of Nanocrystals of a Prototypical Zeolitic Imidazolate Framework. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 1410–1412.
- ¹¹ Tranchemontagne, D. J.; Hunt, J. R.; Yaghi, O. M. Room temperature synthesis of metal-organic frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0. *Tetrahedron* **2008**, *64*, 8553–8557.
- ¹² Han, S.; Wei, Y.; Valente, C.; Lagzi, I.; Gassensmith, J. J.; Coskun, A.; Stoddart, J. F.; Grzybowski, B. A. Chromatography in a single metal-organic framework (MOF) crystal. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16358–16361.
- ¹³ Park, K. S.; Ni, Z.; Cote, A. P.; Choi, J. Y.; Huang, R.; Uribe-Romo, F. J.; Chae, H. K.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. *Proc. Nat. Acad. Sci.* **2006**, *103*, 10186–10191.

-
- ¹⁴ Lock, N.; Wu, Y.; Christensen, M.; Cameron, L. J.; Peterson, V. K.; Bridgeman, A. J.; Kepert, C. J.; Iversen, B. B. Elucidating Negative Thermal Expansion in MOF-5. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 16181–16186.
- ¹⁵ Tsoufis, T.; Tampaxis, C.; Spanopoulos, I.; Steriotis, T.; Katsaros, F.; Charalambopoulou, G.; Trikalitis, P. N. High-quality graphene sheets decorated with ZIF-8 nanocrystals. *Microporous Mesoporous Mater.* **2018**, *262*, 68–76.
- ¹⁶ Fairen-Jimenez, D.; Moggach, S. A.; Wharmby, M. T.; Wright, P. A.; Parsons, S.; Düren, T. Opening the gate: Framework flexibility in ZIF-8 explored by experiments and simulations. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8900–8902.
- ¹⁷ Pan, Y.; Liu, Y.; Zeng, G.; Zhao, L.; Lai, Z. Rapid synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) nanocrystals in an aqueous system. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 2071–2073.
- ¹⁸ Huang, X.-C.; Lin, Y.-Y.; Zhang, J.-P.; Chen, X.-M. Ligand-directed strategy for zeolite-type metal-organic frameworks: Zinc(II) imidazolates with unusual zeolitic topologies. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1557–1559.
- ¹⁹ Novaković, S. B.; Bogdanović, G. A.; Heering, C.; Makhoulfi, G.; Francuski, D.; Janiak, C. Charge-density distribution and electrostatic flexibility of ZIF-8 based on high-resolution X-ray diffraction data and periodic calculations. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 2660–2670.
- ²⁰ Tanaka, S.; Fujita, K.; Miyake, Y.; Miyamoto, M.; Hasegawa, Y.; Makino, T.; van der Perre, S.; Cousin Saint Remi, J.; van Assche, T.; Baron, G. V. *et al.* Adsorption and Diffusion Phenomena in Crystal Size Engineered ZIF-8 MOF. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 28430–28439.

3.3. Weitere Veröffentlichungen

Für die in den folgenden Kapiteln 3.3.1 - 3.3.7 gelisteten Publikationen wurde ein Beitrag als Co-Autor geleistet. Die in den jeweiligen Kapiteln angegebenen Verbindungsbezeichnungen und Abbildungsverweise entsprechen den Bezeichnungen und Abbildungen der Verbindungen in der jeweiligen Veröffentlichung und folgen nicht der Nummerierung oder dem Schema dieser Arbeit.

Für die Publikationen in den folgenden Kapiteln 3.3.2 - 3.3.7 wurden Kristallstrukturen angefertigt. Dabei diente die Kristallstrukturanalyse teils zur Aufklärung der Absolutstruktur der Moleküle, die in der Kristallographie mit verschiedenen Methoden bestimmt werden kann. Dabei basieren alle Methoden auf dem Effekt der anomalen Dispersion.⁹⁹⁻¹⁰² Ist die Energie der verwendeten Röntgenstrahlung etwas größer als die Anregungsenergie einer Atomsorte des Kristalls führt die eintreffende Strahlung zu einer Ionisation des Atoms.¹⁰⁰ Durch diese verstärkte Wechselwirkung zwischen Röntgenstrahlung und Atom wird die Phase und die Amplitude der gestreuten Strahlung leicht geändert. Dadurch ergeben sich leicht unterschiedliche Intensitäten für die Strukturformeln $F(h, k, l)$ und $F(-h, -k, -l)$.¹⁰⁰ Für die Bestimmung der Absolutkonfiguration wurde für alle Strukturen zunächst der Flack-Parameter verwendet, welcher erstmals von H. D. Flack 1983 beschrieben wurde.⁹⁹ Der Flack-Parameter wird mit Formel (1) berechnet:

$$|F(h, x)|^2 = (1 - x)|F(h)|^2 + x|F(-h)|^2 \quad (1)$$

mit $F(h, x)$ = beobachtete Strukturformeln, $F(h)$ und $F(-h)$ = berechnete Strukturformeln und x = Flack-Parameter.

Durch den Effekt der anomalen Dispersion sind die Werte für $F(h)$ und $F(-h)$ unterschiedlich. In diesem Fall gilt das Friedelsche Gesetz (2) nicht mehr.

$$|F(h, k, l)|^2 = |F(-h, -k, -l)|^2 \quad (2)$$

mit $F(h, k, l)$ = gemessene Strukturformeln und $F(-h, -k, -l)$ = gemessene Strukturformeln der zu (h, k, l) zentrosymmetrisch liegenden Reflexe.

Für eine korrekte Kristallstrukturbestimmung kann x dabei einen Wert zwischen 0 und 1 annehmen. Ist der Wert nahe 0 ist die Absolutstruktur mit einer sehr hohen Wahrscheinlichkeit korrekt, ist er nahe 1 ist die inverse Struktur vermutlich korrekt. Für einen Wert von 0.5 ist der Kristall entweder verzwillingt oder racemisch. Der Flack-

3. Kumulativer Teil

Parameter basiert dabei rein auf der durch die anomale Dispersion verursachten Unterschied der Reflexintensitäten eines Friedel-Paars. Die anomale Dispersion ist dabei umso stärker, je schwerer die Atome in der gemessenen Struktur sind. Für einige der Publikationen aus Kapitel 3.3.2 - 3.3.7 wurde die Absolutstruktur auch für Moleküle ohne Schweratome bestimmt. Hierbei ergibt sich das Problem, dass der Effekt der anomalen Dispersion sehr klein ist. Dadurch kann x unrealistische Werte annehmen, die entweder unter 0 oder über 1 liegen. In diesem Fall kann zur Bestimmung der Absolutstruktur eine Bijvoet-Analyse, benannt nach Johannes Martin Bijvoet, durchgeführt werden.^{101,102} Dabei wird die *bijvoet-difference*, das heißt die Differenz der Intensitäten eines Friedel-Paars ((3) und (4)) als Grundlage genommen.

$$\Delta F_c^2(h) = F_c^2(h) - F_c^2(-h) \quad (3)$$

$$\Delta F_o^2(h) = F_o^2(h) - F_o^2(-h) \quad (4)$$

Mit F_o = beobachtete Intensitäten und F_c = berechnete Intensitäten.

Hooft *et al.* haben daraus einen Faktor G (Hooft-Parameter) berechnen (5):¹⁰²

$$G = \frac{\int \gamma p_u(\gamma) d\gamma}{\int p_u(\gamma) d\gamma} \quad (5)$$

Mit γ = Generalisierte Absolutstruktur (Werte zwischen -1 (Struktur inkorrekt) und 1 (Struktur korrekt) und $p_u(\gamma)$ = Teilmenge der Wahrscheinlichkeitsfunktion für γ .

Dieser Faktor G basiert nun nicht mehr rein auf der Differenz der Intensitäten des Friedel-Paars, sondern auf der Wahrscheinlichkeit dieser Differenz für den Fall einer korrekt angegebenen Absolutstruktur. Da dies für alle gemessenen Friedepaare durchgeführt wird, ergibt sich ein Wert mit deutlich geringerer Standardabweichung als der Flack-Parameter. Zur besseren Vergleichbarkeit wurde zudem der Faktor y eingeführt (6):

$$y = (1 - G)/2 \quad (6)$$

y ist nun mit x vergleichbar. Korrekte Strukturen ergeben einen Wert von 0, inverse Strukturen ergeben 1.

Mit der Methode nach Hooft *et al.* kann somit auch die Absolutstruktur von Molekülen mit einer sehr kleinen anomalen Dispersion, zum Beispiel mit Sauerstoff als schwerstem Atom, bestimmt werden.

Die gemessenen Kristallstrukturen sind in einer Abbildung im jeweiligen Kapitel gezeigt.

3.3.1. Synthesis of oxime-based CO-releasing molecules, CORMs and their immobilization on maghemite nanoparticles for magnetic-field induced CO release

H. Meyer, M. Brenner, S.-P. Höfert, T.-O. Knedel, P. C. Kunz, A. M. Schmidt, A. Hamacher, M. U. Kassack, C. Janiak

Dalton Trans. **2016**, 45, 7605–7615. DOI: 10.1039/C5DT04888E

Zusammenfassung:

Oximbasierte Kohlenstoffmonoxid-freisetzende Moleküle (oximCORMs) wurden über ein Catechol auf Maghemit Eisenoxidnanopartikeln (IONPs) immobilisiert. Die erhaltenen Komposite wurden in eine Alginathülle eingebettet, um die CO-Freisetzung mittels UV/Vis Spektroskopie untersuchen zu können. Daraus konnten Halbwertszeiten von 814 ± 23 Minuten bei Raumtemperatur und 73 ± 1 Minuten bei 50 °C für die Freisetzung des CO bestimmt werden. Des Weiteren wurde die Freisetzung der CO-Moleküle mittels externen Magnetfelds untersucht.

Eigenanteil an der Publikation:

- Durchführung der Myoglobin-Assays in Zusammenarbeit mit Dr. *Hajo Meyer*
- Experimentelle Bearbeitung der Durchsicht der Gutachter
- Durchsicht und Korrektur des finalen Manuskripts als Co-Autor

3.3.2. Metabolites from the endophytic fungus *Cylindrocarpon* sp. isolated from tropical plant *Sapium ellipticum*

R. S. T. Kamdem, W. Pascal, N. Rehberg, L. van Geelen, S.-P. Höfert, T.-O. Knedel, C. Janiak, P. Sureechatchaiyan, M. U. Kassack, W. Lin et al.

Fitoterapia **2018**, *128*, 175–179. DOI: 10.1016/j.fitote.2018.05.020

Zusammenfassung:

Aus *Sapium ellipticum* konnten drei neue Polyketide und zwei neue Pyridonalkaloide zusammen mit 11 weiteren Verbindungen extrahiert werden. Die Strukturen der neuen Verbindungen wurden mittels 1D und 2D NMR und hochauflösende Elektronensprayionisationsmassenspektroskopie (HRESIMS) aufgeklärt. Zusätzlich konnte die Absolutstruktur von 19-O-Methylpyrrocidin B mittels Einkristallstrukturanalyse mit einem Flack Parameter von 0.08(3) bestätigt werden.

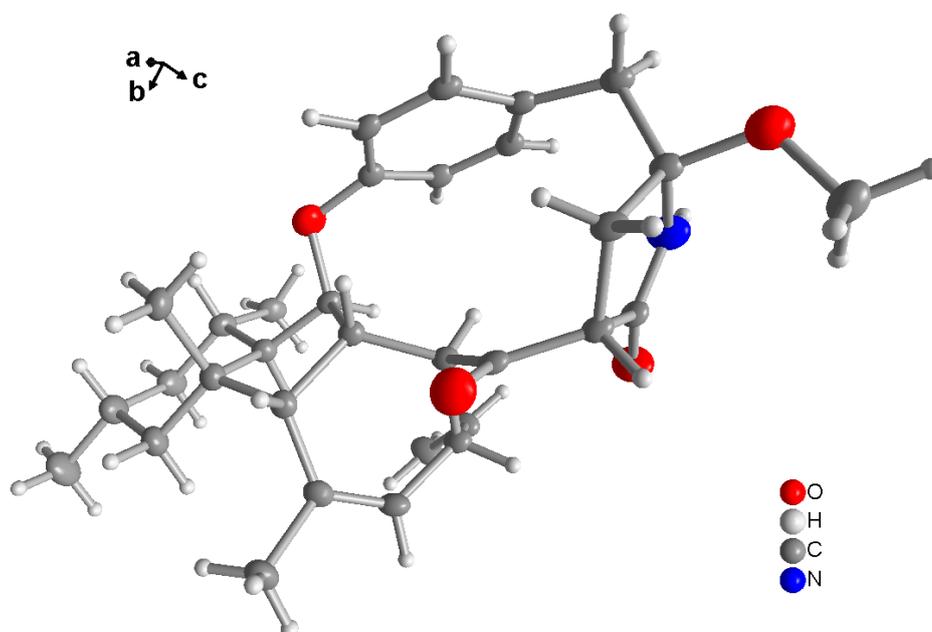


Abb. 8 Asymmetrische Einheit von 19-O-Methylpyrrocidin B mit 50% thermischen Ellipsoiden.

Eigenanteil an der Publikation:

- Selektion und Vorbereitung eines geeigneten Einkristalls für die Kristallstrukturanalyse. Aufnahme, Lösung, Verfeinerung und Darstellung der Kristallstruktur (Abb. 3 der Publikation) in Zusammenarbeit mit Herrn *Simon Höfert* und Herrn Prof. Dr. *Christoph Janiak*
- Zusammenstellung der Kristalldaten in Tabellenform in Zusammenarbeit mit Herrn *Simon Höfert*

3.3.3. Silver, Gold, Palladium, and Platinum N-heterocyclic Carbene Complexes Containing a Selenoether-Functionalized Imidazol-2-ylidene Moiety

K. Klauke, I. Gruber, T.-O. Knedel, L. Schmolke, J. Barthel, H. Breitzke, G. Buntkowsky, C. Janiak

Organometallics **2018**, 37, 298–308. DOI: 10.1021/acs.organomet.7b00678

Zusammenfassung:

Aus einem selenoetherfunktionalisierten Imidazoliumsalz wurden mittels Reaktion mit Ag_2O und anschließender Transmetallierung die Metallcarbenkomplexe $[\text{AgCl}(\text{L})]$, $[\text{AuCl}(\text{L})]$, $[\text{PdCl}_2(\text{L})]$ und $[\text{PtCl}_2(\text{L})]$ hergestellt. Aus zwei der erhaltenen bimetallicen Präkursoren konnten mittels Mikrowellensynthese $\text{Pd}_{17}\text{Se}_{15}$ Nanopartikel und Pt Nanopartikel hergestellt werden. Von allen vier Imidazoliumsalzen konnten Einkristalle erhalten werden mit denen mittels Einkristallstrukturanalyse die Struktur der Salze bestätigt werden konnte.

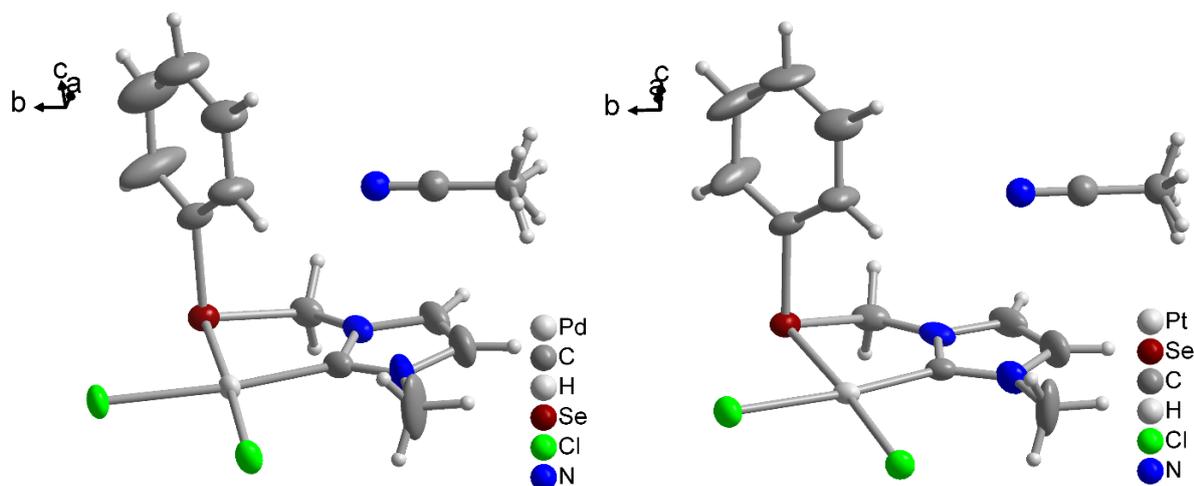


Abb. 9 Kristallstruktur von Verbindung **4** (links) und Verbindung **5** (rechts). Gezeigt sind die Moleküle in der asymmetrischen Einheit mit 50% thermischen Ellipsoiden und ein Acetonitril.

Eigenanteil an der Publikation:

- Selektion und Vorbereitung eines geeigneten Einkristalls für die Kristallstrukturanalyse. Aufnahme, Lösung, und Verfeinerung einer Kristallstruktur (Abb. 2 der Publikation)
- Durchsicht und Korrektur des finalen Manuskripts als Co-Autor

3.3.4. Thermodynamic properties of selenoetherfunctionalized ionic liquids and their use for the synthesis of zinc selenide nanoparticles

K. Klauke, D. H. Zaitsau, M. Bülow, L. He, M. Klopotoski, T.-O. Knedel, J. Barthel, C. Held, S. P. Verevkin, C. Janiak

Dalton Trans. **2018**, 47, 5083–5097. DOI: 10.1039/C8DT00233A

Zusammenfassung:

Es wurden drei selenoetherfunktionalisierte ionische Flüssigkeiten (Se-ILs) mit bis(trifluormethansulfonyl)imide Anionen ($[\text{NTf}_2]$) hergestellt. Die Verdampfungsenthalpie der erhaltenen ILs wurden mittels Quarzkristall Microwaage (QCM) bestimmt. Durch Mikrowellenzersetzung konnten aus den ILs ZnSe Nanopartikel hergestellt werden. Durch Ionenaustausch des $[\text{NTf}_2]$ Anions durch Tetraphenylborat ($[\text{BPh}_4]$) beziehungsweise Bromid konnten Einkristalle erhalten werden, wodurch mittels Einkristallstrukturanalyse die Struktur des IL-Kations bestätigt werden konnte.

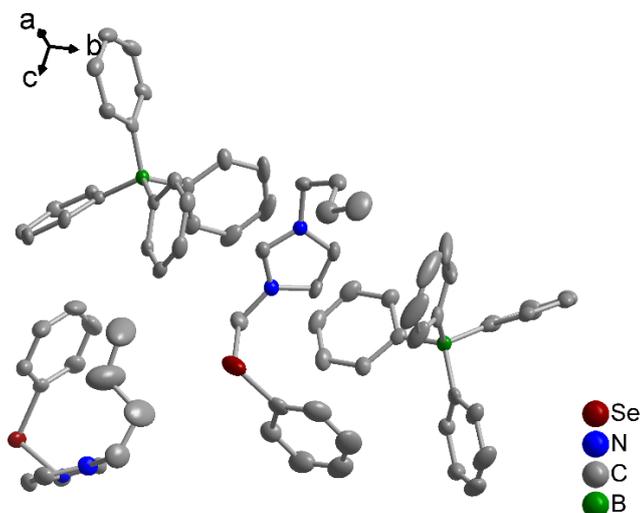


Abb. 10 Kristallstruktur von Verbindung **2-BPh₄**. Gezeigt sind beide Moleküle in der asymmetrischen Einheit mit BPh₄-Gegenion mit 50% thermischen Ellipsoiden. Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht ausgeblendet.

Eigenanteil an der Publikation:

- Selektion und Vorbereitung eines geeigneten Einkristalls für die Kristallstrukturanalyse. Aufnahme, Lösung, und Verfeinerung einer Kristallstruktur (Abb. 2 der Publikation)
- Durchsicht und Korrektur des finalen Manuskripts als Co-Autor

3.3.5. Synthesis of Water-Soluble Blue-Emissive Tricyclic 2-Aminopyridinium Salts by Three-Component Coupling-(3+3)-Anellation

O. Bakulina, F. K. Merkt, T.-O. Knedel, C. Janiak, T. J. J. Müller

Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **2018**, *57*, 17240–17244. DOI: 10.1002/anie.201808665

Zusammenfassung:

Aus einem cyclischem Amidin wurde mittels (3+3)-Anellierung mit Alkinonen ein intensiv blafluoreszierendes, tricyclisches 2-Aminopyridinsalz hergestellt. Dieses Salz zeigt eine sehr hohe Quantenausbeute von bis zu 63% in Wasser. Einige ausgewählte Derivate zeigen Fluoreszenz im Festkörper, wodurch eine potenzielle Anwendung als Blaulichtemitter erreicht werden kann. Die erhaltenen Verbindungen wurden mittels ^1H - und ^{13}C -NMR sowie UV-Spektroskopie charakterisiert. Die Struktur von Verbindung **3t-PF₆** wurde mittels Einkristallstrukturanalyse aufgeklärt.

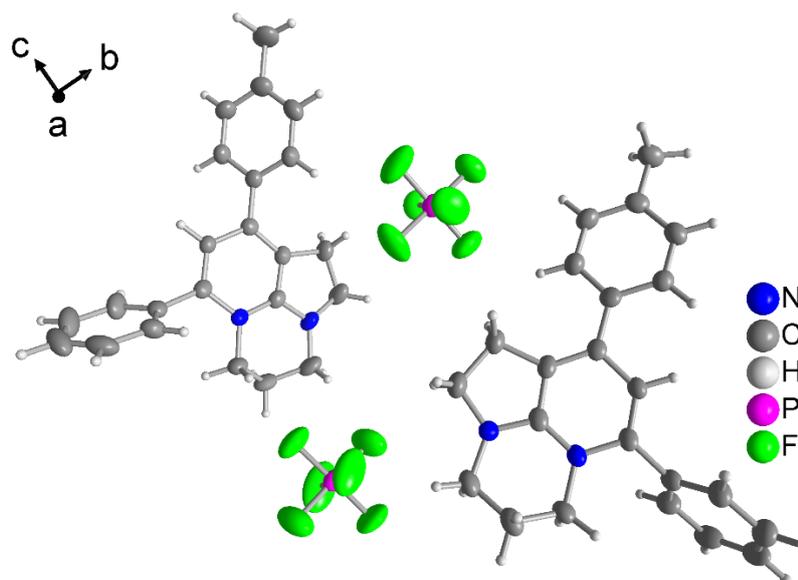


Abb. 11 Kristallstruktur von Verbindung **3t-PF₆**. Gezeigt sind die beiden symmetrieunabhängigen Moleküle der asymmetrischen Einheit mit PF₆-Gegenionen, mit 50% thermischen Ellipsoiden.

Eigenanteil an der Publikation:

- Selektion und Vorbereitung eines geeigneten Einkristalls für die Kristallstrukturanalyse. Aufnahme, Lösung, Verfeinerung und Darstellung der Kristallstruktur (Abb. 1 der Publikation)
- Verschriftlichung der Kristalldaten und der Atomparameter in Tabellenform.
- Durchsicht und Korrektur des finalen Manuskripts als Co-Autor

3.3.6. Fabrication of blue organic light-emitting diodes from novel uranium complexes: Synthesis, characterization, and electroluminescence studies of uranium anthracene-9-carboxylate

K. Darzinezhad, M. M. Amini, E. Mohajerani, M. Armaghan, T.-O. Knedel, A. Abareghi, C. Janiak

Dalton Trans. **2019**, *48*, 3695–3703. DOI: 10.1039/C8DT04981E

Zusammenfassung:

Ausgehend von Uranylacetat-Dihydrat und Anthracene-9-Carbonsäure und durch Variation der molaren Verhältnisse der Edukte wurde ein einkerniger (**1**) und zwei zweikernige (**2** und **3**) Uran(IV)komplexe synthetisiert. Durch Einkristallstrukturanalyse konnte eine hexagonal-bipyramidale Geometrie für Verbindung **1** und pentagonale Geometrien für die Verbindungen **2** und **3** festgestellt werden. Verbindung **1** wies eine starke blaue Fluoreszenz, mit einer maximalen Emission bei 270 nm, auf und ist damit potenziell als blaue OLED interessant.

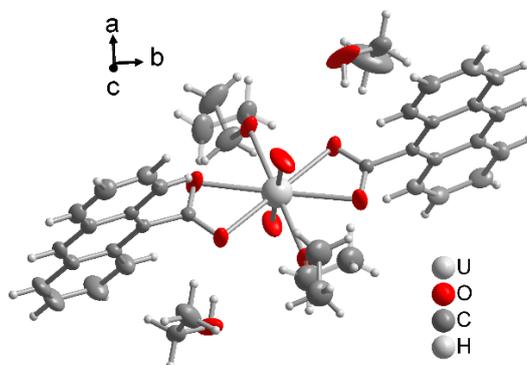


Abb. 12 Kristallstruktur der Uran(IV)komplex **1**. Gezeigt ist das Molekül und zwei Lösemittelmoleküle in der asymmetrischen Einheit mit 50% thermischen Ellipsoiden.

Eigenanteil an der Publikation:

- Selektion und Vorbereitung eines geeigneten Einkristalls für die Kristallstrukturanalyse. Aufnahme, Lösung und Verfeinerung der Kristallstruktur von Verbindung **1** (Abb. 1 in der Publikation)
- Durchsicht und Korrektur des finalen Manuskripts als Co-Autor

3.3.7. Indole Diterpenoids from an Endophytic *Penicillium* sp.

N. P. Ariantari, E. Ancheeva, C. Wang, A. Mándi, T.-O. Knedel, T. Kurtán, C. Chaidir, W. E. G. Müller, M. U. Kassack, C. Janiak, G. Daletos, P. Proksch

Journal of natural products **2019**, 82, 1412–1423 DOI: 10.1021/acs.jnatprod.8b00723

Zusammenfassung:

Aus den Wurzeln der Ingwer-Pflanze (*Zingiber officinale*) konnten insgesamt 22 Diterpene, davon neun neue Indolditerpene (**1-9**), isoliert werden. Die Publikation beschäftigt sich mit der Charakterisierung dieser neun neuen Diterpene. Die Strukturen wurden durch 1D und 2D NMR Untersuchungen kombiniert mit HRESIMS bestätigt. Von Verbindung **1**, **3** und **7** wurde die Absolutstrukturen theoretisch mittels *time-dependent density functional theory electronic circular dichroism* (TDDFT-ECD) berechnet. Die Absolutstruktur von Verbindung **1** konnte mittels Einkristallstrukturanalyse mit einem Flack-Parameter von -0.01(7) bestätigt werden.

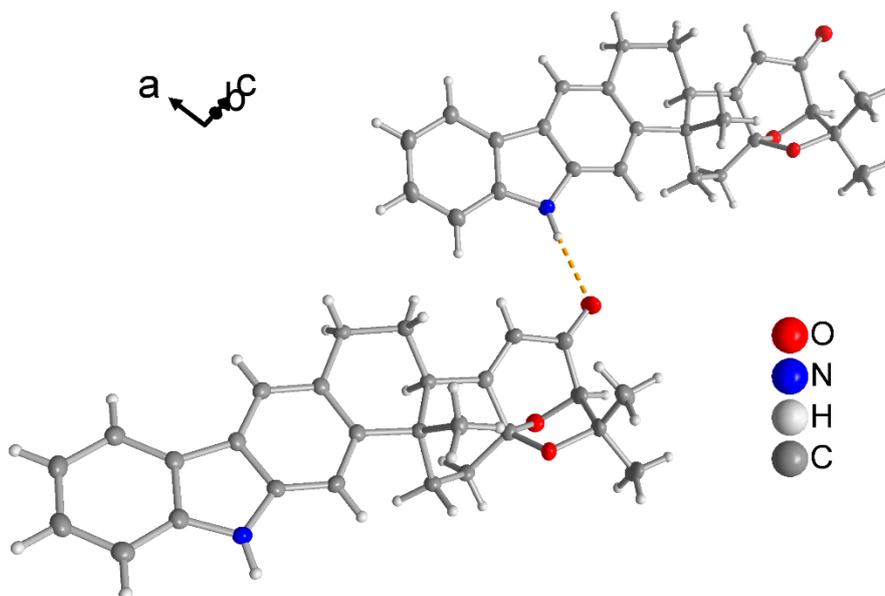


Abb. 13 Kristallstruktur von Verbindung **1**. Gezeigt sind die beiden symmetrieunabhängigen Moleküle der asymmetrischen Einheit, mit 50% thermischen Ellipsoiden.

Eigenanteil an der Publikation:

- Selektion und Vorbereitung eines geeigneten Einkristalls für die Kristallstrukturanalyse. Aufnahme, Lösung, Verfeinerung und Darstellung der Kristallstruktur (Abb. S74 in den ESI der Publikation)
- Verschriftlichung der Kristalldaten und der Atomparameter in Tabellenform
- Durchsicht und Korrektur des finalen Manuskripts als Co-Autor

Unveröffentlichte Ergebnisse

Der folgende Abschnitt befasst sich mit bisher unveröffentlichten Ergebnissen, die im Rahmen von Projekten und Kooperationen erzielt wurden.

4.1. Einlagerung von Organozinn und Organosilizium-Sulfidclustern in Metall-Organische Netzwerke

Die vom Arbeitskreis von Frau Prof. Dr. *Dehnen* zur Verfügung gestellten Organozinn-Sulfidcluster (Abb. 14) und ein ähnliches siliziumbasiertes Cluster sollen in ein MOF eingelagert werden, um die photochemischen Eigenschaften der Cluster zu verändern. $[(\text{PhSn})_4\text{S}_6]$ ist bereits von Dehnen *et al.* publiziert und zeigt eine intensive Weißlichtemission bei einer Anregung bei 980 nm.¹⁰³ Das siliziumbasierte Cluster ist noch nicht weiter charakterisiert.

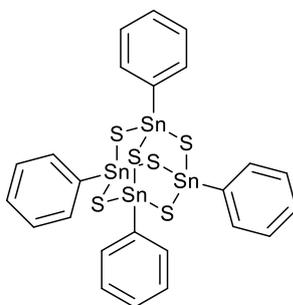


Abb. 14 Organozinn-Sulfidcluster $[(\text{PhSn})_4\text{S}_6]$.

Die beiden Komplexe sollten *in situ* in verschiedene MOFs eingelagert werden. Dabei wurden zunächst mehrere MOFs ausgewählt, die durch ihre Reaktionsbedingungen für die Synthese geeignet waren. Wichtigster Punkt war der Ausschluss von Wasser aus der Reaktion, da der siliziumbasierte Cluster hydrolyseempfindlich ist. Des Weiteren mussten alle Reaktionen unter Luftausschluss durchgeführt werden, da der Organozincluster luftempfindlich ist. Weiterhin sollten die Reaktionstemperaturen möglichst niedrig, optimaler Weise Raumtemperatur, gewählt werden, um eine Zersetzung der Komplexe zu verhindern. Dafür eignete sich MOF-5, dessen Synthese bei Raumtemperatur durchgeführt werden kann, sowie UiO-66 und UiO-67, deren Synthesen bei 80 °C durchgeführt werden können. Für $[(\text{PhSn})_4\text{S}_6]$ wurden zusätzlich MOF-74, ebenfalls bei Raumtemperatur synthetisierbar, und UiO-66-NH₂ verwendet. Generell wurden die Komplexe zusammen mit dem verwendeten Metallsalz gelöst und anschließend der Literatur folgend zur Linkerlösung gegeben.^{28,104}

4.1.1. Cluster@MOF-5

Zunächst wurde $[(\text{PhSn})_4\text{S}_6]$ wie zuvor beschrieben zum Komposit umgesetzt. Das erhaltene Produkt wurde mittels PXRD untersucht (Abb. 15). Hier sind keine Reflexe für MOF-5 zu erkennen. Der Reflex bei ca. $10^\circ 2\theta$ wird durch den verwendeten Siliziumträger erzeugt.

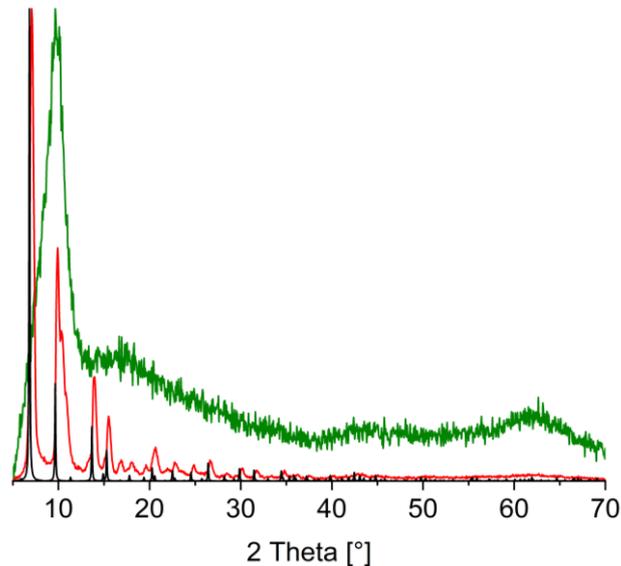


Abb. 15 PXRD von $[(\text{PhSn})_4\text{S}_6]$ @MOF-5 (grün), MOF-5 (rot) und simuliertem MOF-5 (schwarz).¹⁰⁵

Es wurde vermutet, dass die Zugabe von Triethylamin, welches bei der Reaktion als Protonenfänger fungiert, in Kombination mit dem Zinncluster die Bildung von MOF-5 verhindert. Die erneute Synthese erfolgte daher ohne Zugabe von Triethylamin. Wie in Abb. 16 zu sehen, konnte MOF-5 erhalten werden. Die Synthese wurde ebenfalls mit dem siliziumbasierten Cluster durchgeführt.

4. Unveröffentlichte Ergebnisse

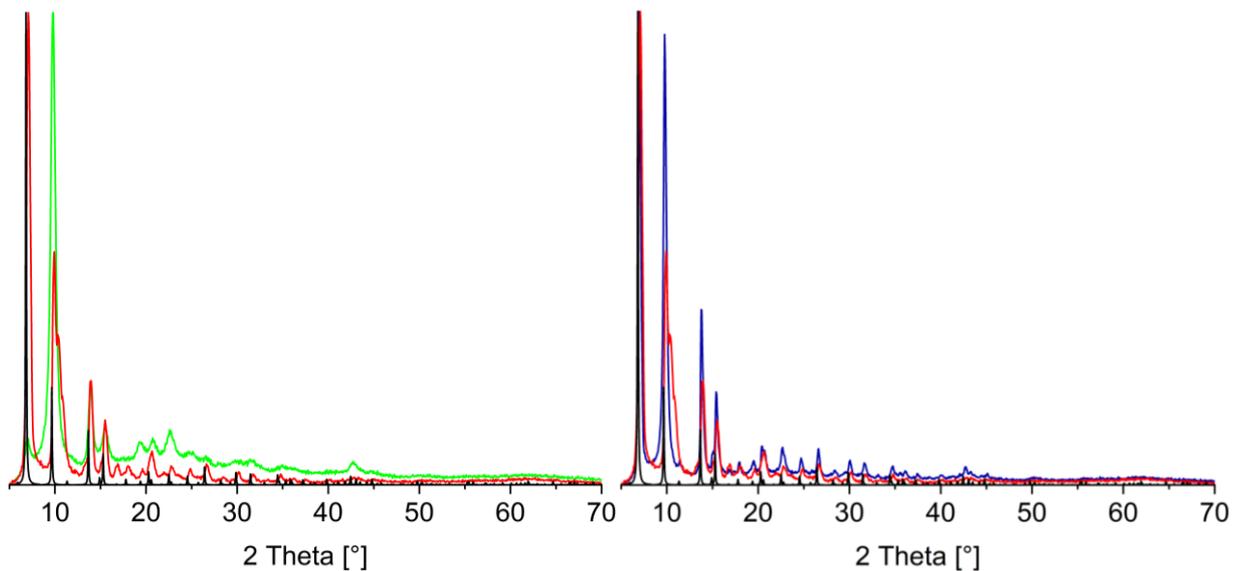


Abb. 16 PXRD von $[(\text{PhSn})_4\text{S}_6]@\text{MOF-5}$ (grün, links), Siliziumcluster@MOF-5 (blau, rechts), MOF-5 (rot) und simuliertem MOF-5 (schwarz).¹⁰⁵

Beide Diffraktogramme stimmen mit der Literatur überein. Zusätzliche Reflexe durch die eingelagerten Cluster konnten nicht beobachtet werden.

Im nächsten Schritt wurden die Komposite mittels N_2 -Sorption untersucht. Die Isothermen sind in Abb. 17 zu sehen.

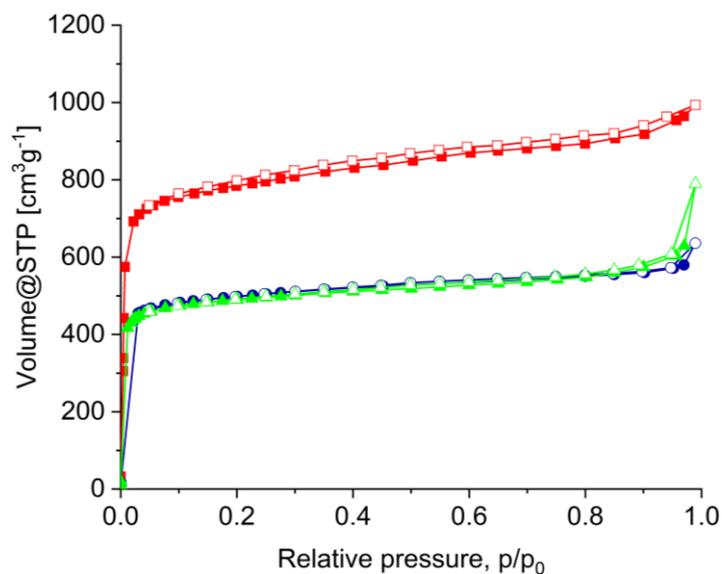


Abb. 17 N_2 -Isothermen von $[(\text{PhSn})_4\text{S}_6]@\text{MOF-5}$ (grün, Dreieck), Siliziumcluster@MOF-5 (blau, Kreis) und MOF-5 (rot, Viereck). Gefüllte Symbole: Adsorption, leere Symbole: Desorption.

Mit einer BET-Oberfläche von $1919 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ für $[(\text{PhSn})_4\text{S}_6]@\text{MOF-5}$ und $1947 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ für das Siliziumcluster@MOF-5 zeigt sich eine deutliche Abnahme im Vergleich zum reinen MOF

4. Unveröffentlichte Ergebnisse

mit $3060 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ und zur Literatur mit $\text{ca. } 2900 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.¹⁰⁶ Da die Einlagerung von sterisch anspruchsvollen Clustern die Poren des MOFs blockiert und damit die BET-Oberfläche verringert, ist eine Abnahme der BET-Oberfläche ein klares Indiz für eine erfolgreiche Einlagerung beider Cluster. Als weiterer möglicher Nachweis wurden der Zinn- beziehungsweise Siliziumanteil und die Schwefelatome über REM/EDX-Mapping untersucht (Abb. 18 und Abb. 19). Als Referenz für das MOF wurde das Metallzentrum Zink detektiert.

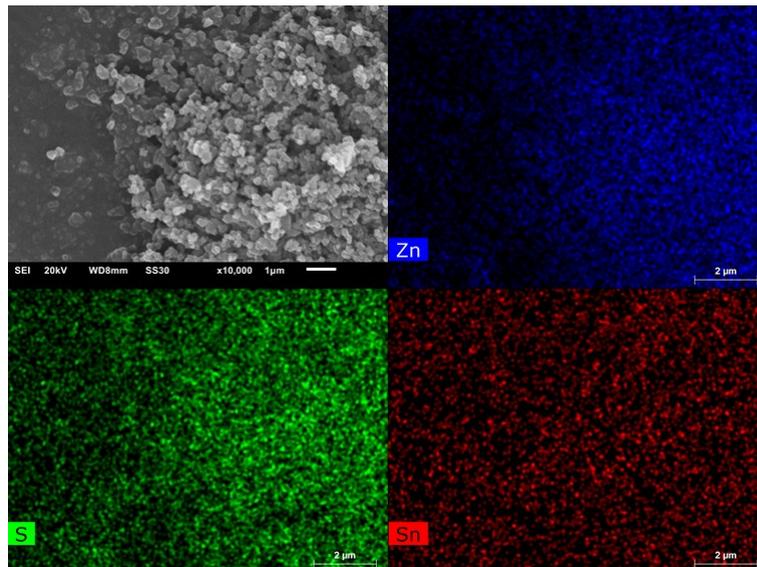


Abb. 18 REM/EDX von $[(\text{PhSn})_4\text{S}_6]@\text{MOF-5}$. REM-Aufnahme (oben links), Zn-EDX (oben rechts), S-EDX (unten links), Sn-EDX (unten rechts).

Wie zu erwarten ist der Zinkanteil auf den Partikeln im Vergleich zur freien Fläche neben den Partikeln erhöht. Für Schwefel ist die Bestimmung nicht eindeutig, da die Energie für Schwefel mit 2.307 keV direkt unter der Energie für Gold (2.120 keV) liegt. Gold wird für den Sputterprozess bei der Probenvorbereitung verwendet und. Zinn zeigt eine homogene Verteilung über das gesamte Bild. Es kann davon ausgegangen werden, dass hier nur Untergrundrauschen detektiert wurde. Die Probe scheint keinen Komplex zu enthalten.

4. Unveröffentlichte Ergebnisse

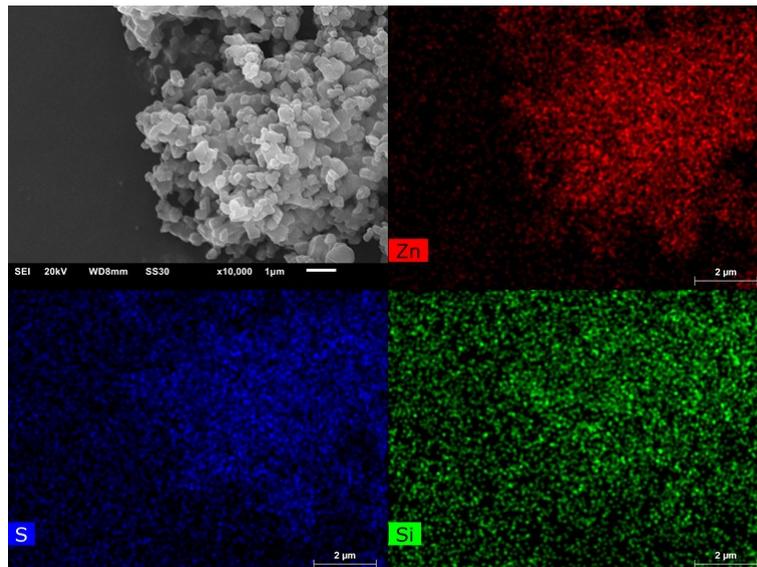


Abb. 19 REM/EDX des Siliziumcluster@MOF-5. REM-Aufnahme (oben links), Zn-EDX (oben rechts), S-EDX (unten links), Si-EDX (unten rechts).

Für das Siliziumcluster@MOF-5 zeigt sich ein ähnliches Bild. Zink ist deutlich auf den Partikeln sichtbar, wohingegen für Schwefel und Silizium kein eindeutiger Nachweis möglich ist. Für beide Proben kann mittels REM/EDX-Mapping keine Aussage getroffen werden, ob der Cluster eingelagert wurde.

Einen weiteren möglichen Anhaltspunkt kann die Ramanspektroskopie geben. Es wurde vom Siliziumcluster@MOF-5 ein Ramanspektrum aufgenommen und mit dem reinen MOF sowie dem Ramanspektrum des Komplexes verglichen (Abb. 20).

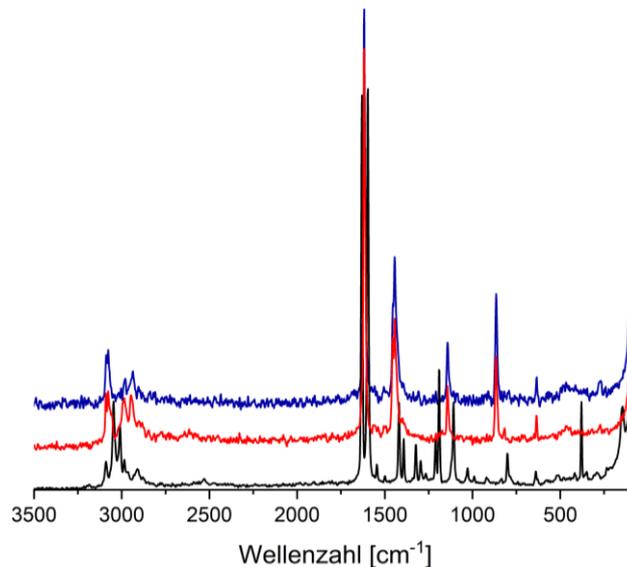


Abb. 20 Ramanspektren des Siliziumcluster@MOF-5 (blau), MOF-5 (rot) und das reine Siliziumcluster (schwarz).

Das Ramanspektrum des Siliziumcluster@MOF-5 zeigt hohe Übereinstimmung mit dem reinen MOF. Die für Therephtalsäure typischen Banden der C=O Valenzschwingung bei ca. 1450 cm^{-1} und die aromatische C=C Valenzschwingung bei 1620 cm^{-1} stimmen vollständig überein. Es sind keine Schwingungen erkennbar, die sonst nur im Komplex zu finden sind. Damit gibt auch das Raman keinen sicheren Anhaltspunkt für eine erfolgreiche Einlagerung. Somit bleibt der einzige Anhaltspunkt für eine erfolgreiche Einlagerung die verringerte BET-Oberfläche. Weitere Charakterisierungen sind notwendig.

4.1.2. Cluster@MOF-74

Ähnlich wie MOF-5 wurde die Synthese der Komposite mit MOF-74 durchgeführt, da auch dieses MOF bei Raumtemperatur synthetisiert werden kann. Hier allerdings nur mit $[(\text{PhSn})_4\text{S}_6]$. Das erhaltene Komposit $[(\text{PhSn})_4\text{S}_6]@\text{MOF-74}$ wurde ebenfalls mittels PXRD untersucht, wie zu erwarten sind aber auch hier keine zusätzlichen Reflexe zu beobachten (Abb. 21).

4. Unveröffentlichte Ergebnisse

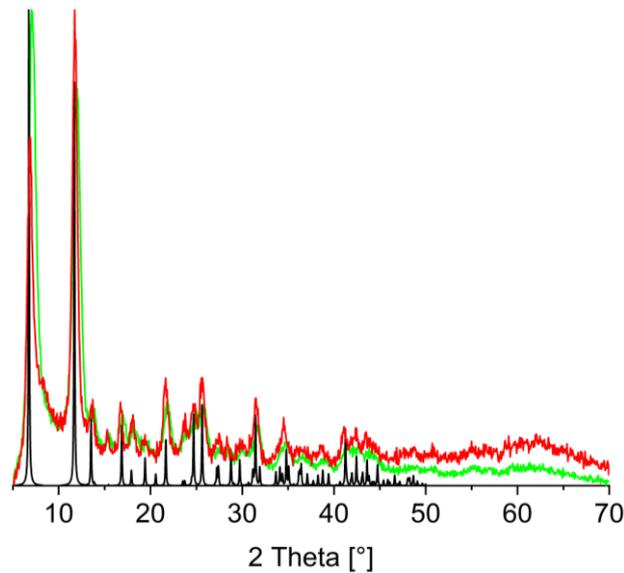


Abb. 21 PXRD von [(PhSn)₄S₆]@MOF-74 (grün), MOF-74 (rot) und simuliertem MOF-74 (schwarz).¹⁰⁷

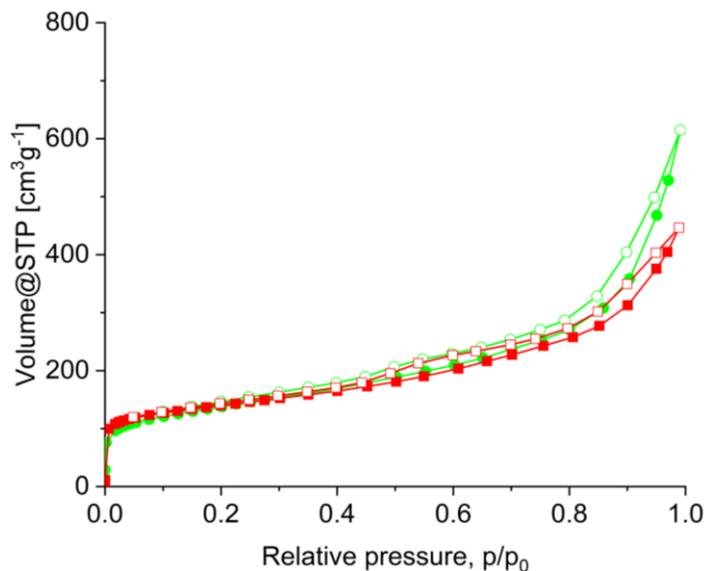


Abb. 22 N₂-Isothermen von [(PhSn)₄S₆]@MOF-74 (grün, Kreis) und MOF-74 (rot, Viereck). Gefüllte Symbole: Adsorption, leere Symbole: Desorption.

Die N₂-Sorption (Abb. 22) zeigt keine Änderung der BET-Oberfläche. MOF-74 besitzt eine Oberfläche von 505 m²g⁻¹ in guter Übereinstimmung mit der Literatur (496 m²g⁻¹).¹⁰⁸ Das erhaltene Komposit zeigt eine Oberfläche von 491 m²g⁻¹, welche innerhalb des Gerätefehlers als gleich angesehen werden kann. Daher gibt es für MOF-74 keinen Anhaltspunkt für eine erfolgreiche Einlagerung.

4.1.3. Cluster@UiO-66 und Cluster@UiO-67

Für beide Cluster wurden Komposite mit UiO-66 und UiO-67 hergestellt.¹⁰⁴ UiO-66 besitzt den gleichen Linker wie MOF-5, bietet aber ein anderes Metall. UiO-67 bietet zusätzlich durch den längeren 4-4'-Biphenyldicarbonsäurelinker größere Poren an. Für [(PhSn)₄S₆] wurde zusätzlich ein Ansatz zur Synthese mit UiO-66-NH₂ getestet. Wie zu erwarten gleichen auch hier die Diffraktogramme der Literatur und zeigen keine zusätzlichen Reflexe (Abb. 23 bis 25).

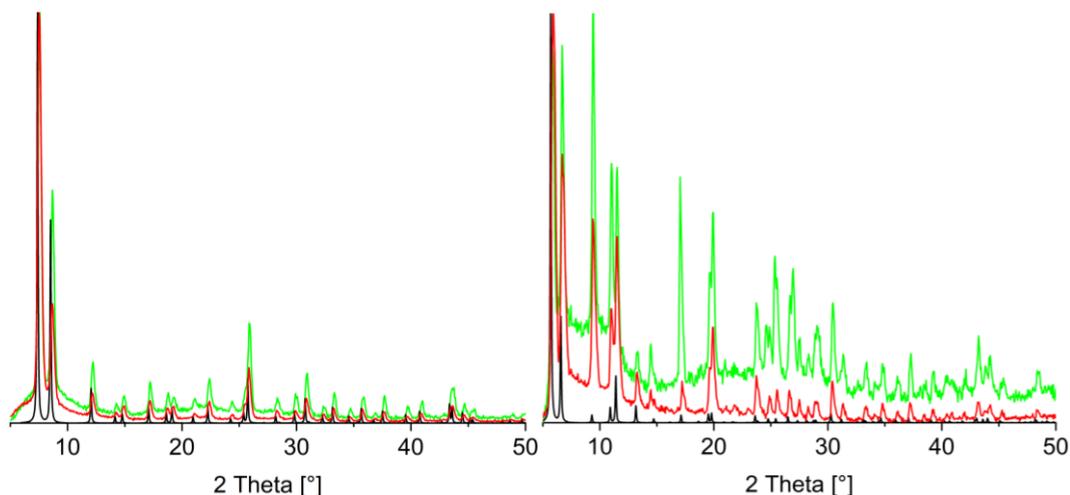


Abb. 23 PXRD von [(PhSn)₄S₆]@UiO-66 (grün, links), [(PhSn)₄S₆]@UiO-67 (grün, rechts), UiO-66 (rot, links), UiO-67 (rot, rechts), simuliertem UiO-66 (schwarz, links) und simuliertem UiO-67 (schwarz, rechts).¹⁰⁹

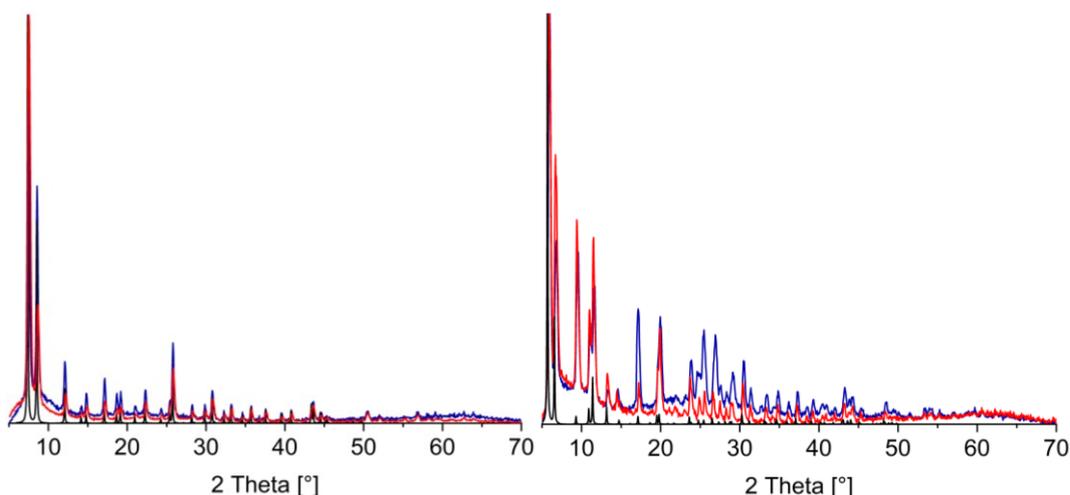


Abb. 24 PXRD des Siliziumcluster@UiO-66 (blau, links), Siliziumcluster@UiO-67 (blau, rechts), UiO-66 (rot, links), UiO-67 (rot, rechts), simuliertem UiO-66 (schwarz, links) und simuliertem UiO-67 (schwarz, rechts).¹⁰⁹

4. Unveröffentlichte Ergebnisse

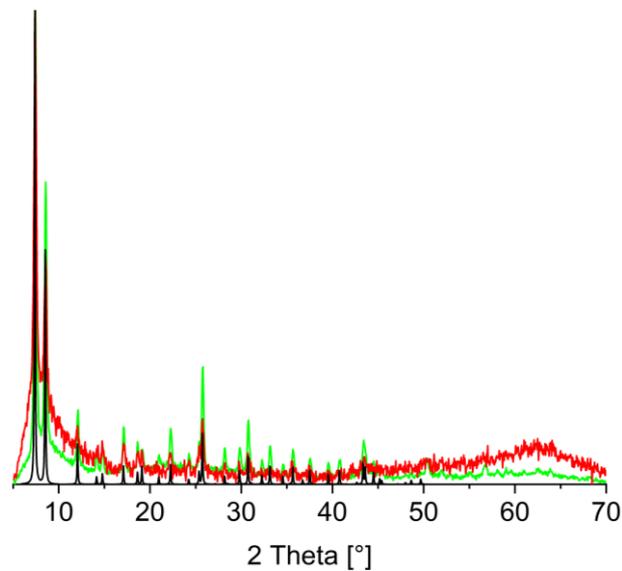


Abb. 25 PXRD von $[(\text{PhSn})_4\text{S}_6]@\text{UiO-66-NH}_2$ (grün), UiO-66 (rot), simuliertem UiO-66 (schwarz).¹⁰⁹

Die N_2 -Sorptions wurde ebenfalls von allen Kompositen bestimmt (Abb. 26 und 27). Hier zeigen sich deutliche Unterschiede je nach MOF und Cluster.

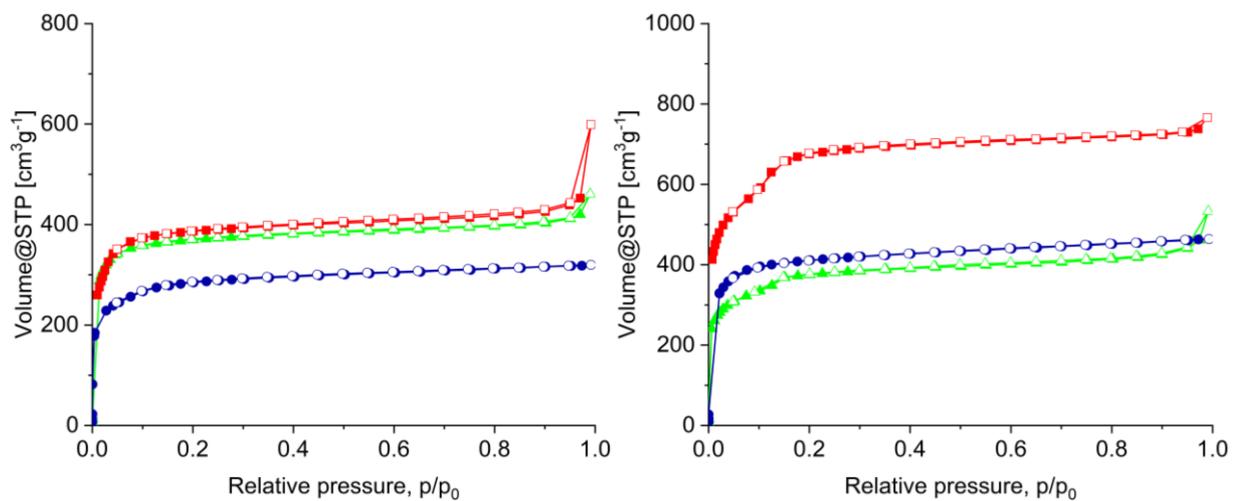


Abb. 26 N_2 -Isothermen von $[(\text{PhSn})_4\text{S}_6]@\text{UiO-66}$ (grün, Dreieck, links), Siliziumcluster@UiO-66 (blau, Kreis, links), UiO-66 (rot, Viereck, links), $[(\text{PhSn})_4\text{S}_6]@\text{UiO-67}$ (grün, Dreieck, rechts), Siliziumcluster@UiO-67 (blau, Kreis, rechts) und UiO-67 (rot, Viereck, links). Gefüllte Symbole: Adsorption, leere Symbole: Desorption.

4. Unveröffentlichte Ergebnisse

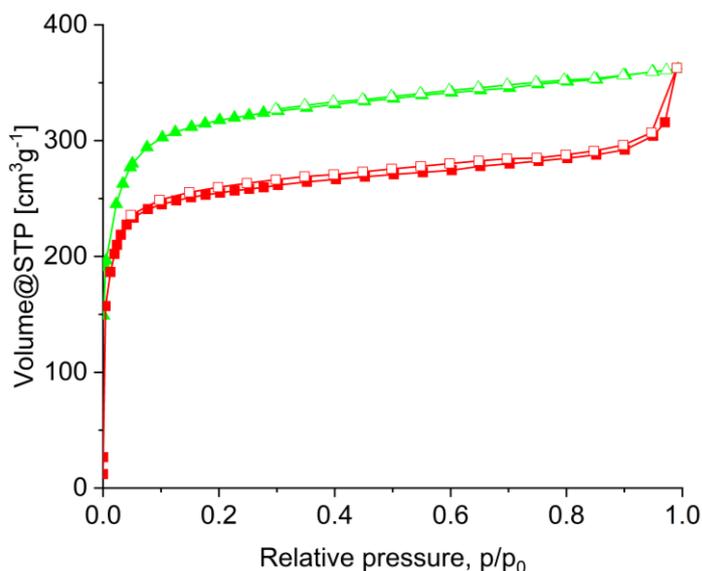


Abb. 27 N₂-Isothermen von [(PhSn)₄S₆]@uiO-66-NH₂ (grün, Dreieck) und UiO-66-NH₂ (rot, Viereck). Gefüllte Symbole: Adsorption, leere Symbole: Desorption.

Die BET-Oberfläche von [(PhSn)₄S₆]@UiO-66-NH₂ stimmt mit 1252 m²g⁻¹ innerhalb des Gerätefehlers mit der Literatur von 1200 m²g⁻¹ überein.¹⁰⁴ Es ist zu vermuten, dass eine Einlagerung mit dem aminofunktionalisierten Linker nicht möglich ist. Daher wurde auf eine weitere Synthese mit diesem Linker verzichtet. Für die Komposite [(PhSn)₄S₆]@UiO-66 und [(PhSn)₄S₆]@UiO-67 ergeben sich BET-Oberflächen von 1529 m²g⁻¹ und 1344 m²g⁻¹. Damit stimmt das UiO-66 Komposit wie auch schon UiO-66-NH₂ mit der Literatur von 1580 m²g⁻¹ überein.¹⁰⁴ Daher scheint UiO-66 und dessen Derivate für die Einlagerung von [(PhSn)₄S₆] nicht geeignet zu sein. Für das UiO-67 Komposit ergibt sich eine deutlich niedrigere Oberfläche. Das reine MOF und auch die Literatur zeigen Oberflächen von 2384 m²g⁻¹ beziehungsweise 2500 m²g⁻¹,¹⁰⁴ womit das Komposit knapp 1000 m²g⁻¹ weniger Oberfläche aufweist. Diese deutliche Abnahme weist auf eine erfolgreiche Einlagerung hin. Für das entsprechende Komposit mit dem siliziumbasierten Cluster (Siliziumcluster@UiO-67) zeigt sich ein ähnlicher Trend (1622 m²g⁻¹) für das Komposit. Ebenso zeigt sich für Siliziumcluster@UiO-66 eine deutliche Abnahme der Oberfläche. Diese beträgt mit 1074 m²g⁻¹ ca. 500 m²g⁻¹ weniger als das reine MOF. Somit scheint der organische Teil der Cluster einen starken Einfluss auf die Einlagerung zu haben, eventuell durch den veränderten sterischen Anspruch oder andere Wechselwirkungen des Clusters.

Von Siliziumcluster@UiO-66, [(PhSn)₄S₆]@UiO-67 und Siliziumcluster@UiO-67 wurden REM-Aufnahmen angefertigt. Wie schon für die MOF-5 Komposite wurde ein

4. Unveröffentlichte Ergebnisse

EDX-Mapping für Zirkonium, Schwefel und Zinn beziehungsweise Silizium durchgeführt (Abb. 28 und 29).

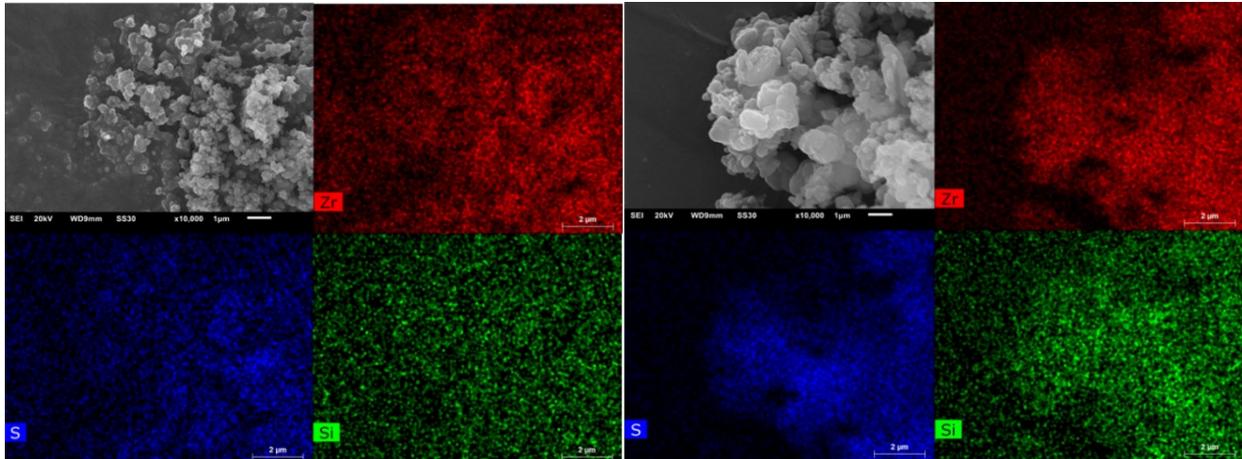


Abb. 28 REM/EDX des Siliziumcluster@UiO-66 (links) und Siliziumcluster@UiO-67 (links), jeweils mit REM-Aufnahme (oben links), Zr-EDX (oben rechts), S-EDX (unten links) und Si-EDX (unten rechts).

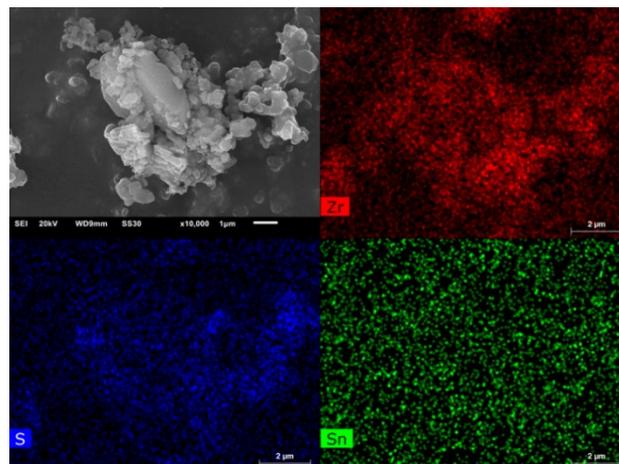


Abb. 29 REM/EDX von [(PhSn)₄S₆]@UiO-67 mit REM-Aufnahme (oben links), Zr-EDX (oben rechts), S-EDX (unten links) und Si-EDX (unten rechts).

Für Siliziumcluster@UiO-66 lässt sich wie bei MOF-5 beobachten, dass nur homogenes Rauschen für die EDX-Aufnahmen von Schwefel und Silizium zu sehen ist. Ähnlich ist es für [(PhSn)₄S₆]@UiO-67. Für Siliziumcluster@UiO-67 zeigt sich eine leichte Änderung der Intensität in den Bildern. Damit gibt das REM ein Indiz dafür, dass die Einlagerung beider Komplexe in UiO-67 funktioniert haben könnte. Für genauere Untersuchungen wurden für beide Komposite Ramanspektren aufgenommen. Wie erwähnt bietet sie eine

4. Unveröffentlichte Ergebnisse

gute Möglichkeit, um festzustellen ob Fragmente des Komplexes im Komposit enthalten sind. Die Spektren sind in Abb. 30 gezeigt.

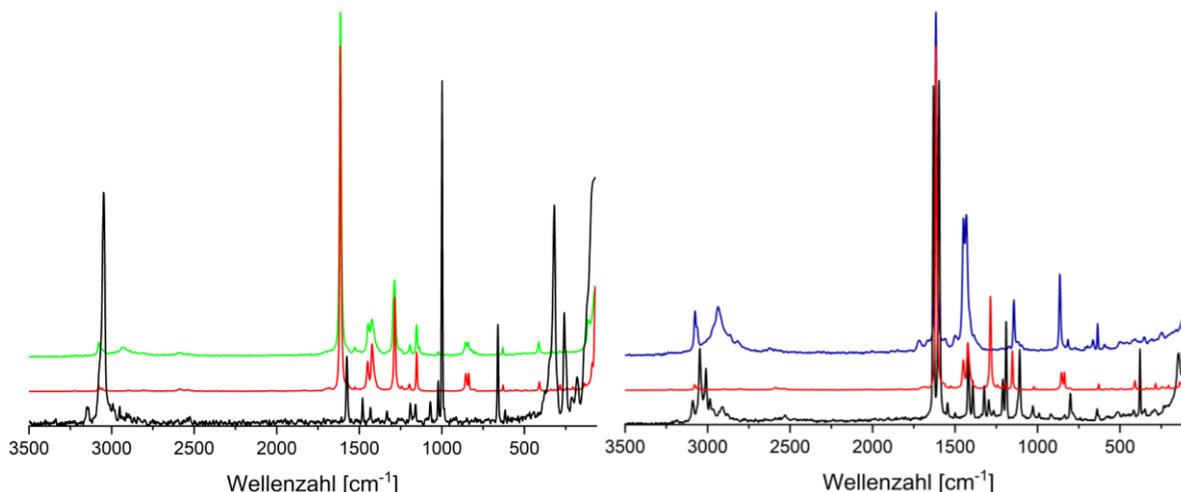


Abb. 30 Ramanspektren von $[(\text{PhSn})_4\text{S}_6]@\text{UiO-67}$ (grün, links), Siliziumcluster@UiO-67 (blau, rechts), UiO-67 (rot), $[(\text{PhSn})_4\text{S}_6]$ (schwarz, links) und des reinen Siliziumclusters (schwarz, rechts).

Für $[(\text{PhSn})_4\text{S}_6]@\text{UiO-67}$ sind keine zusätzlichen Banden zu erkennen. Ähnlich wie bei MOF-5 kann das Ramanspektrum hier keinen Anhaltspunkt einer erfolgreichen Einlagerung liefern. Für Siliziumcluster@UiO-67 gibt es deutliche Änderungen im Spektrum. Im Bereich von $3100\text{-}2700\text{ cm}^{-1}$ sind mehrere Banden zu erkennen, die im reinen UiO-67 nicht erscheinen. Im Komplex gibt es im selben Bereich mehrere Schwingungsbanden, die sich einer aromatischen C-H Schwingung zuordnen lassen. Im reinen MOF sind diese Schwingungen nur sehr schwach zu sehen. Um 1500 cm^{-1} sind ebenfalls zusätzliche Schwingungen zu erkennen. Weiterhin bildet sich an der Bande bei 1142 cm^{-1} eine Schulter, die im reinen MOF nicht zu erkennen ist. Insgesamt lassen sich hier Fragmente des Komplexes nachweisen. Durch das Fehlen einiger Schwingungen lässt sich keine Aussage zur erfolgreichen Einlagerung treffen. Die Ramanspektroskopie und die N_2 -Sorptions geben aber klare Hinweise darauf. Zur genaueren Charakterisierung könnte im nächsten Schritt die Photophysik der Komplexe untersucht werden. Damit könnte festgestellt werden, ob der Cluster im MOF noch intakt ist.

Zusammenfassung

5. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich allgemein mit der Einlagerung von lumineszenten Metallkomplexen und Enzymen in Metall-Organische Gerüstverbindungen.

Im ersten Teil der Arbeit wurde die Laccase CgL1 aus *Corynebacterium glutamicum* in das Metall-Organische Netzwerk ZIF-8 *in situ* eingelagert. Die Synthesebedingungen wurden hierbei enzymfreundlich gewählt. Das bedeutet, dass die Synthese in Wasser und bei Raumtemperatur durchgeführt und die Reaktionszeit sehr kurz gewählt wurde. Dabei wurde basierend auf der Synthese von Pan *et al.* die schnellste bis zu diesem Zeitpunkt publizierte *in situ* Synthese für ein Laccase@MOF Komposit entwickelt.^{32,64}

Das Laccase@ZIF-8 Komposit wurde zunächst mittels AAS untersucht, der Kupfergehalt im Komposit bestimmt und mit dem Gehalt der reinen Laccase verglichen. Dabei konnte für die reine Laccase ein Kupfergehalt von $71 \pm 3 \mu\text{g}$ Kupfer in einer Probe, die der Einwaage der Kompositsynthese entspricht, berechnet werden. Verglichen mit dem Ergebnis des Komposits, $39.8 \pm 1.6 \mu\text{g}$ Kupfer, ergibt dies einen Kupfergehalt und damit Laccasegehalt von 55% der Einwaage. Dies wurde durch die Gegenprobe der Waschlösung bestätigt. Hier wurden $30 \pm 3 \mu\text{g}$ Kupfer, also 43% der Einwaage, gefunden. Verglichen mit dem Gesamtgewicht des erhaltenen Komposits konnte ein Laccasegehalt von 2.1 Gew% berechnet werden. Das Komposit wurde weiterhin mit PXRD, REM und N₂-Sorption untersucht. PXRD-Messung und REM-Aufnahmen zeigten keine Änderung der Struktur des MOFs. Auch die Partikelgrößenbestimmung wies innerhalb des Messfehlers mit $115 \pm 20 \text{ nm}$ für das Komposit und $105 \pm 16 \text{ nm}$ für das reine MOF keinen Unterschied auf. Die N₂-Sorption ließ eine leichte Verringerung der BET-Oberfläche für das Komposit um ca $200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ erkennen. Dadurch konnte gezeigt werden, dass das Enzym einen Teil der inneren Oberfläche belegt und damit die BET-Oberfläche verringert.

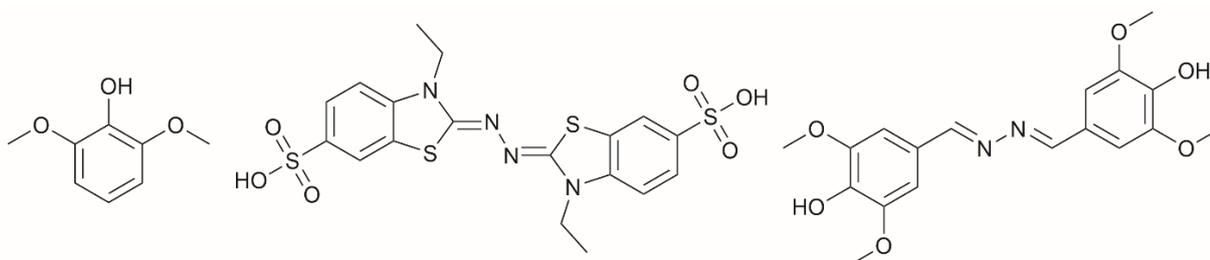


Abb. 31 Struktur der drei Verwendeten Substrate 2,6-Dimethoxyphenol (2,6-DMP, links), 2,2'-Azino-bis(3-ethylbenzothiazolino-6-sulfonsäure (ABTS, mitte) und Syringaldazin (SGZ, rechts).

Ricklefs *et al.* haben gezeigt, dass die Aktivität der verwendeten Laccase über UV/Vis-Spektroskopie bestimmt werden kann.¹¹⁰ Da die Laccase in der Messlösung, ein Kaliumphosphatpuffer, pH = 7.5, gut löslich ist, wird das Assay normalerweise mit klaren Lösungen durchgeführt. Für das Komposit kam diese Methode nicht in Frage, da ZIF-8 in diesem System unlöslich ist. Es wurde eine veränderte UV/Vis-Messmethode verwendet. Mit einem speziellen UV/Vis-Spektrometer, bei dem der Strahlengang von oben nach unten durch die Probe führt, konnte der Einfluss der MOF-Partikel auf das Messergebnis minimiert werden. In einer gewöhnlichen Messung sedimentieren die MOF-Partikel mit der Zeit, wodurch die Absorption im Strahlengang sinkt. Durch den veränderten Messaufbau sedimentieren die Partikel im Strahlengang, wodurch der Absorptionsbeitrag der Partikel annähernd konstant bleibt. So war es möglich die UV/Vis-Spektroskopie zur Bestimmung der Enzymaktivität zu verwenden. Es konnte festgestellt werden, dass die eingelagerte Laccase eine verbleibende Aktivität von ca. 13% der Ausgangsaktivität gegenüber 2,6-Dimethoxyphenol (2,6-DMP) aufwies. Als Grund hierfür sei die Unzugänglichkeit des Enzyms an einigen Stellen im inneren des MOFs zu nennen. Zusätzlich wurden Aktivitäten gegenüber ABTS und Syringaldazin (SGZ) bestimmt. Die Wahl der Substrate ist mit ihrer Größe begründet. SGZ ist mit einer Größe von 4 x 14 Å klein genug für die Porenfenster von ZIF-8 (ca. 3.4 Å). ABTS überschreitet die Größe der Porenfenster mit ca. 9 x 18 Å deutlich. Da das Komposit nur Aktivität gegenüber 2,6-DMP und SGZ zeigte, konnte zum einen festgestellt werden, dass das Enzym vollständig im MOF und nicht auf dessen Oberfläche immobilisiert ist, da die Laccase sonst auch gegenüber ABTS aktiv wäre. Zum anderen konnte auf diesem Weg gezeigt werden, dass durch die Einlagerung des Enzyms in ZIF-8 ein Komposit hergestellt wurde, das größenspezifische Substratselektivität aufweist. Neben der Aktivität des Komposits wurde ebenfalls dessen Stabilität bestimmt. Das Komposit wurde in reinem Ethanol oder DMF für eine Stunde inkubiert. Anschließend wurde die Aktivität bestimmt. Dabei konnte festgestellt werden, dass die Aktivität des Komposits in DMF weitgehend erhalten blieb. Nach einer Stunde zeigte das Komposit eine Aktivität von ca. 80% verglichen mit der Referenz, während die reine Laccase weniger als 10% ihrer Ausgangsaktivität aufweisen konnte. Für Ethanol zeigten sich vergleichbare Werte von 50–60% der Ausgangsaktivität sowohl für die freie Laccase als auch für das Komposit.

5. Zusammenfassung

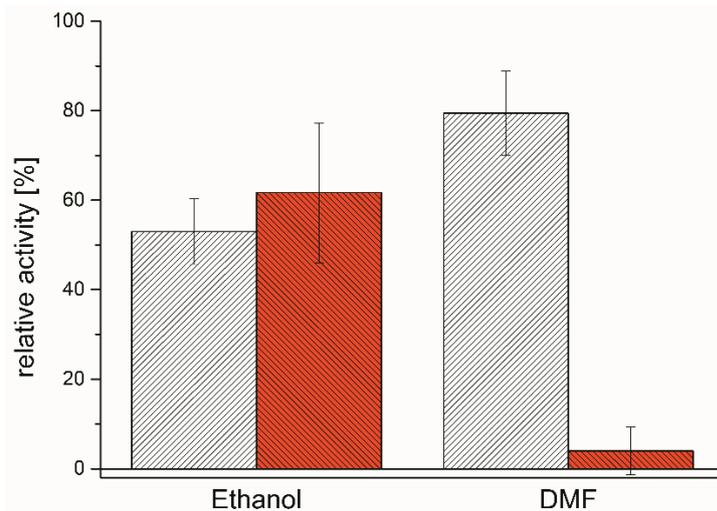


Abb. 32 Verbleibende relative Aktivität von Laccase (rot) und Laccase@ZIF-8 (weiß) gegenüber 2,6-DMP nach einstündiger Inkubation in Ethanol oder DMF. Abbildung entnommen aus Quelle 64 mit Erlaubnis des Wiley-VCH Verlags, ©2019

Auch hier konnte, ähnlich wie bei den Substraten, über die Größe der Lösemittelmoleküle argumentiert werden. Da Ethanol deutlich kleiner ist als DMF, kann es besser durch die Poren des MOFs zur Laccase diffundieren. DMF kann nur schwer durch die Poren diffundieren, wodurch die Laccase besser abgeschirmt ist. Die hohe verbleibende Aktivität der freien Laccase nach der Inkubation in Ethanol konnte bereits von Ricklefs *et al.* gezeigt werden.¹¹⁰

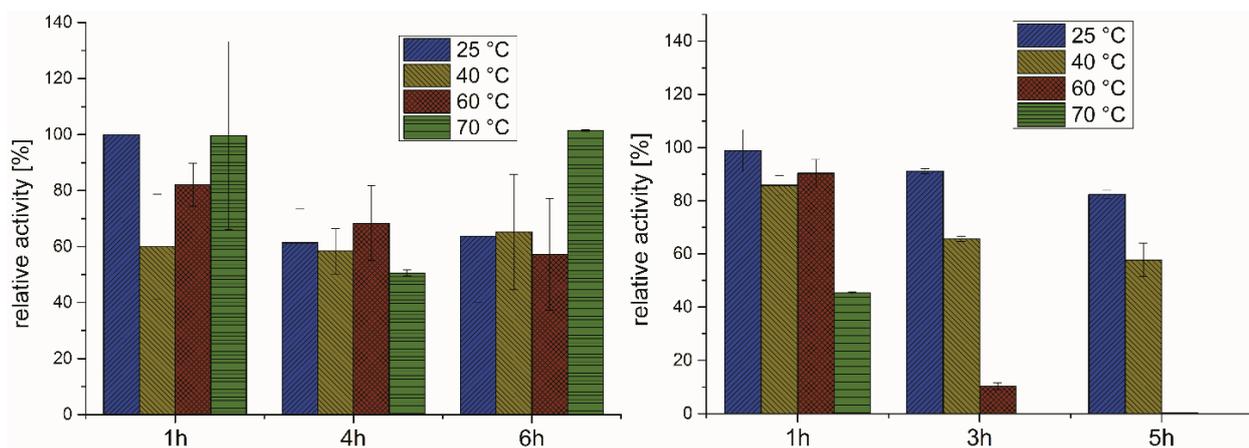


Abb. 33 Verbleibende relative Aktivität von Laccase@ZIF-8 in Kaliumphosphatpuffer gegenüber 2,6-DMP nach Inkubation für 1, 4 und 6 Stunden bei 25, 40, 60 und 70 °C (links) und von reiner Laccase nach 1, 3 und 5 Stunden (rechts). Abbildung entnommen aus Quelle 64 mit Erlaubnis des Wiley-VCH Verlags, ©2019

Die thermische Stabilität wurde ebenfalls getestet. Das Komposit wurde in Kaliumphosphatpuffer für 1, 4 und 6 Stunden bei verschiedenen Temperaturen inkubiert.

5. Zusammenfassung

Besonders interessant war hier der Aktivitätsverlust des Enzyms von ca. 40% gegenüber 2,6-DMP nach vier Stunden Inkubation bei allen Temperaturen. Zwar ist dies ein starker Aktivitätsverlust bei 25 °C verglichen mit der freien Laccase, welche noch ca. 90% Restaktivität aufwies, doch die 40 °C Probe zeigte bereits vergleichbare Aktivitäten. Für höhere Temperaturen (60 °C und 70 °C) wurde die Aktivität deutlich erhöht. Die freie Laccase wies bei diesen Temperaturen bereits nach drei Stunden annähernd keine Aktivität mehr auf. Auch nach sechs Stunden Inkubation konnte die verbleibende Aktivität von ca. 40% beibehalten werden. Für die 70 °C Probe erhöht sich die relative Aktivität. Dies ist durch die Dispersion der MOF-Partikel zu erklären. Die Laccase@ZIF-8 Partikel (115 ± 20 nm) sind zu Beginn der Inkubation noch agglomeriert. Nach 6 Stunden wurden diese Partikel zu kleineren Agglomeraten dispergiert, wodurch die zugängliche Oberfläche, damit die zugängliche Laccase und dadurch die relative Aktivität erhöht wurde. Damit konnte in dieser Arbeit ein Enzymkomposit hergestellt werden, dass die thermische und chemische Stabilität des Enzyms deutlich erhöhen kann.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurden zwei lumineszente Platin(II)-Komplexe, [PtCN(L)] und [PtCl(L)] von der Arbeitsgruppe *Strassert* an der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster synthetisiert und charakterisiert.

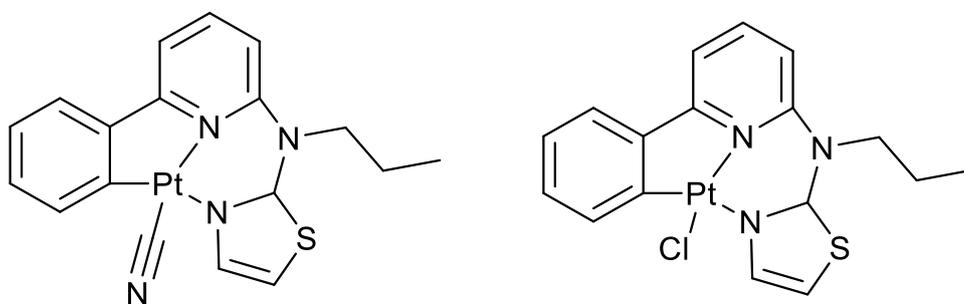


Abb. 34 Struktur der Platin(II)-Komplexe [PtCN(L)] (links) und [PtCl(L)] (rechts).

Im Arbeitskreis von Prof. Dr. *Christian A. Strassert* wurde aus dem dreizähligen Liganden *N*-(2-Phenylpyridin)-*N*-propylthiazol-2-amin durch eine orthodirigierende Cyclometallation der Komplex [PtCl(L)] erhalten. Aus diesem konnte durch einen Ligandenaustausch der Komplex [PtCN(L)] hergestellt werden. *Stefan Buss* und *Ivan Maisuls* konnten durch Fluoreszenzmessungen zeigen, dass der Ligandenaustausch einen starken Einfluss auf die Quantenausbeute und die Phosphoreszenzlebensdauern der Komplexe hat. Für [PtCl(L)] konnten Lebenszeiten von ca. 18 ns und eine Quantenausbeute von 0.002 erhalten werden. Unter Argonatmosphäre bleiben diese

5. Zusammenfassung

Werte annähernd unverändert. Für [PtCN(L)] ergeben sich deutlich höhere Lebensdauern von bis zu 6.3 μs unter Argon, sowie Quantenausbeuten von 0.46 unter Argon. Damit zeigte sich, dass allein durch die Einbringung eines CN-Liganden und die daraus resultierende höhere Ligandenfeldaufspaltung die Lebenszeiten und Quantenausbeuten deutlich erhöht werden können.

Tab. 1 Fluoreszenzlebensdauern und Quantenausbeuten von [PtCl(L)] und [PtCN(L)]. In Klammern sind die entsprechenden Werte unter Argonatmosphäre angegeben.

	FL- Lebensdauer (RT)	Quantenausbeute (RT)	FL- Lebensdauer (77K)	Quantenausbeute (77K)
[PtCl(L)]	17.54 ns (17.9 ns)	0.002 (0.004)	31.2 μs	>0.98
[PtCN(L)]	0.685 μs (6.3 μs)	0.01 (0.46)	43.87 μs	>0.98

Die beiden Komplexe wurden anschließend in die Metall-Organischen Netzwerke MOF-5 und ZIF-8 eingelagert. Für MOF-5 wurden sowohl Pulverproben als auch Einkristalle verwendet, um die Komplexe postsynthetisch einzulagern. Für ZIF-8 wurde eine *in situ* Synthese verwendet, da die Porenfenster des MOFs mit ca. 3 Å zu klein für die Komplexe sind. Auf diese Weise konnten 6 verschiedene Komplex@MOF Komposite synthetisiert werden. Der Platingehalt der Komposite wurden mittels GFAAS untersucht, um die genaue Beladung der MOFs berechnen zu können. Dabei konnten Beladungen bis zu 3.7 Gew% Komplex in [PtCN(L)]@MOF-5 Pulver berechnet werden. Besonders interessant hierbei war, dass die Beladung mit [PtCl(L)] für jede Probe deutlich niedriger war als für die entsprechende [PtCN(L)] Probe. Daraus kann geschlossen werden, dass der Austausch des Liganden auch einen signifikanten Einfluss auf die Einlagerung in die beiden MOFs hat.

Neben der AAS wurden die Komposite mittels PXRD, REM und N₂- beziehungsweise Ar-Sorption untersucht. PXRD und REM ergaben dabei keine Veränderung der Komposite im Vergleich zu den reinen MOFs. Auch die Partikelgrößenverteilung zeigte mit 83 ± 14 nm, 92 ± 14 nm und 90 ± 14 nm für ZIF-8 und die beiden Komposite sowie 2 ± 1 μm für alle MOF-5 Pulverproben keine signifikante Änderung. Die Ar-Sorption für

ZIF-8 und die N₂-Sorptions für MOF-5 zeigten leichte Änderungen der BET-Oberfläche. Bei den MOF-5 Proben zeigte sich für die Komposite eine Abnahme von ca. 100 m²g⁻¹. Bei ZIF-8 war die Änderung deutlich geringer und konnte im Rahmen des Fehlers sogar als gleich angesehen werden. Als Grund hierfür sei die Synthese genannt. Durch die *in situ* Synthese ergeben sich in jeder Synthese minimale Änderungen der inneren Oberfläche, wodurch der Einfluss des Komplexes in der Pore, der durch die niedrige Beladung nur sehr gering ist, überdeckt wird. Daher ist hier durch die BET-Oberfläche keine Aussage über die Einlagerung zu treffen. Da mithilfe der AAS-Messungen Komplex in den Proben nachgewiesen werden konnte, konnte die Synthese als erfolgreich angesehen werden.

Mittels konfokaler Lasermikroskopie konnte in den Einkristallkompositen von MOF-5 nachgewiesen werden, dass der Komplex sich in den Poren und nicht auf der Oberfläche des MOFs befindet. Ein Indiz dafür brachte die photophysikalische Untersuchung der Komposite, die von *Stefan Buss* und *Ivan Maisuls* durchgeführt wurden. Hier konnte ein deutlicher Einfluss des MOFs auf die Komplexe gezeigt werden. Für das ZIF-8 Komposit mit [PtCl(L)] konnten bei Raumtemperatur Lebenszeiten von 5.4 µs bestimmt werden. Für die [PtCN(L)] Komposite wurden Lebenszeiten zwischen 2.8 und 6 µs unter Luft und bis zu 18.4 µs unter Argon gemessen. Interessant war, dass für alle Komposite drei Lebenszeiten bestimmt werden konnten, die durch unterschiedliche Wechselwirkungen zum MOF oder zu anderen Komplexmolekülen erzeugt wurden. Dadurch ergaben sich für beide Komplexe Lebenszeiten und Quantenausbeuten, die mit denen der reinen Komplexe bei 77 K vergleichbar sind. Somit konnten in dieser zweiten Arbeit mehrere Komposite hergestellt werden, die erhöhte Phosphoreszenzlebensdauern im Vergleich zum reinen Komplex zeigten. Durch die veränderten Lebenszeiten unter Luft und unter Argon sind die Komposite potenziell als Sauerstoffsensoren anwendbar.

Neben den beiden Hauptprojekten konnten in einem weiteren Projekt Grundlagen für die Einlagerung von Organozinn- und Organosiliziumclustern in MOFs erarbeitet werden. Die Analyse der Komposite mittels Ramanspektroskopie und N₂-Sorptions gab Anhaltspunkte für eine erfolgreiche Einlagerung der Komplexe in einige verwendete MOFs. So konnten für beide Cluster in UiO-67 mittels Ramanspektroskopie zusätzliche Banden gezeigt werden, die den Komplexen zugeordnet werden können. Für diese Arbeit müssen noch weitere Untersuchungen bezüglich der Photophysik der Komplexe durchgeführt werden. Die bisherigen Ergebnisse sind jedoch vielversprechend für eine Einlagerung.

Experimentaleil

Im folgenden Abschnitt werden verwendete Chemikalien, Synthesen und Geräte für die in Abschnitt 4 beschriebenen Ergebnisse dargestellt.

6.1. Allgemeine Hinweise

Falls nicht anders angegeben wurden alle Synthesen unter Stickstoff-Atmosphäre mit Standard Schlenktechniken oder unter Argon-Atmosphäre in der Glovebox durchgeführt. Alle verwendeten Glasgeräte wurden in einem KOH/Isopropanol-Bad für mindestens 24 Stunden gereinigt und anschließend in einem HCl-Bad (ca. 0.1 mol/L) für 2-3 Stunden neutralisiert. Anschließend wurden alle Glasgeräte mit entionisiertem Wasser gewaschen und bei 70 °C im Trockenofen getrocknet.

6.2. Chemikalien

Falls nicht anders angegeben wurden alle kommerziell erworbenen Chemikalien ohne weitere Aufbereitung verwendet.

Chemikalie	Reinheit [%]	Hersteller
2,5-Dihydroxyterephthalsäure	98	Fa. Sigma Aldrich
2-Aminoterephthalsäure	99	Fa. Acros Organics
4,4'-Biphenyldicarboxylat-Dimethylester	>98.0	Fa. TCI
Natriumhydroxid	99.4	Fa. Fisher Chemical
Salzsäure (>=37%)	p.a	Fa. Sigma Aldrich
Terephthalsäure	≥99	Fa. Acros Organics
Triethylamin	min. 99	Fa. Applichem
Zinkacetat Dihydrat	≥99.9	Fa. Sigma Aldrich
Zirkoniumchlorid	98	Fa. Chempur

6.3. Lösemittel

Alle verwendeten Lösemittel müssen frei von Sauerstoff und Wasser sein. Alle verwendeten Lösemittel wurden frisch destilliert und zur Entfernung von gelöstem Sauerstoff mittels *pump and freeze* Methode entgast.¹¹¹ Die Lösemittel wurden über ausgeheiztem Molsieb (400 °C, 2 d) unter N₂-Schutzgas aufbewahrt.

Chemikalie	Reinheit [%]	Hersteller
Aceton	≥ 99.9	Fa. Sigma Aldrich
Dichlormethan	99.99	Fa. Fisher Chemical
<i>N,N'</i> -Dimethylformamid	≥ 99.8	Fa. Sigma Aldrich
Tetrahydrofuran	≥ 99.9	Fa. Sigma Aldrich

6.4. Geräte

6.4.1. Perfusor

Zur Probenzugabe wurde ein Perfusor der Firma Landgraf Laborsysteme mit folgenden Einstellungen verwendet:

Einstellung für MOF-5: Durchmesser (20 mL Spritze): 21 mm, Pumprate: 1.33 mLmin⁻¹

Einstellung für MOF-74: Durchmesser (20 mL Spritze): 21 mm, Pumprate: 2 mLmin⁻¹

6.4.2. Pulverröntgendiffraktometer (PXRD)

Es wurde das Pulverröntgendiffraktometer D2 Phaser von Bruker (300 W, 30kV, 10 mA) mit CuK α -Strahlung ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) verwendet. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur mit einer Scanrate von 0.0125 °s⁻¹ durchgeführt. Es wurde ein flacher Probenhalter mit niedrigem Untergrund genutzt, auf dem der Primärstrahl bei niedrigen Winkeln stark verbreitert wird. Dadurch erreicht nur ein kleiner Teil der reflektierten Strahlung den Detektor, wodurch sich nur geringe Intensitäten bei $2\theta < 7^\circ$ ergeben.

6.4.3. N₂-Gassorption

N₂-Gassorption wurde mit dem Autosorb-6 von Quantachrome bei 77 K bestimmt. Alle Proben wurden zunächst gewogen und für definierte Zeiten und bei definierten

Temperaturen entgast (genauer in Abschnitt 6.5). Anschließend wurden die Proben erneut gewogen.

6.4.4. Ramanspektroskopie

Ramanspektren wurden an einem MultiRAM-FT Raman Spektrometer der Firma Bruker durchgeführt. Es wurde ein Nd:YAK-Laser ($\lambda = 1064 \text{ nm}$) verwendet. Alle Spektren wurden von Feststoffen mit je 2500 Scans und einer Laserleistung zwischen 25 und 50 mW aufgenommen.

6.4.5. Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Für die Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen wurde ein JSM 6510 Elektronenmikroskop der Firma Joel verwendet. Die Bilder wurden mithilfe einer LaB₆-Kathode bei 5–20 keV erhalten.

6.4.6. Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Energiedispersive Röntgenspektroskopie wurde mithilfe eines Joel Q SEM der Firma Bruker mit Si(Li)-Halbleiter-Detektor durchgeführt.

6.5. Präparativer Teil

6.5.1. Synthese von MOF-5

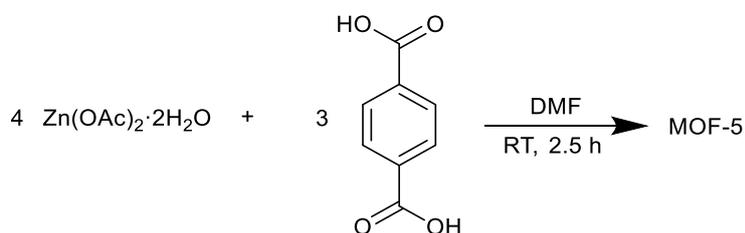


Abb. 35 Synthese von MOF-5.

In einem 100 mL Zweihalskolben wurden 202.6 mg (1.2 mmol) Terephthalsäure, 0.4 mL Triethylamin und 16 mL Dimethylformamid (DMF) vorgelegt. Eine Lösung aus 679 mg (3.1 mmol) $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 20 mL DMF wurde mithilfe eines Perfusors über 15 min zugegeben. Anschließend wurde die Suspension für 2.5 h bei RT gerührt. Die Suspension wurde zentrifugiert und der Feststoff über Nacht mit 8 mL DMF gewaschen. Das Lösemittel wurde mittels Zentrifugation entfernt und durch Dichlormethan (DCM) ersetzt. Nach 2, 3 und 7 d wurde das Lösemittel jeweils durch 8 mL frisches DCM ersetzt. Nach 8 d wurde die Suspension zentrifugiert und der Rückstand für 12 h i. Vak. bei RT getrocknet.

Ausbeute: 105 mg (0.1 mmol, 34% d. Th.)

PXRD: $2\Theta = 6.90$ (6.83), 9.82 (9.66), 11.49 (11.33), 13.76 (13.68), 15.48 (15.40), 20.44 (20.29), 20.75 (20.58), 22.64 (22.52), 24.55 (24.56) °.

BET(N₂): 3066 m²g⁻¹

Raman: $\tilde{\nu} = 1617$ (C=C_{Ar}), 1443 (C=O) cm⁻¹.

6.5.2. Synthese von $[(\text{PhSn})_4\text{S}_6]@\text{MOF-5}$ und Siliziumcluster@MOF-5

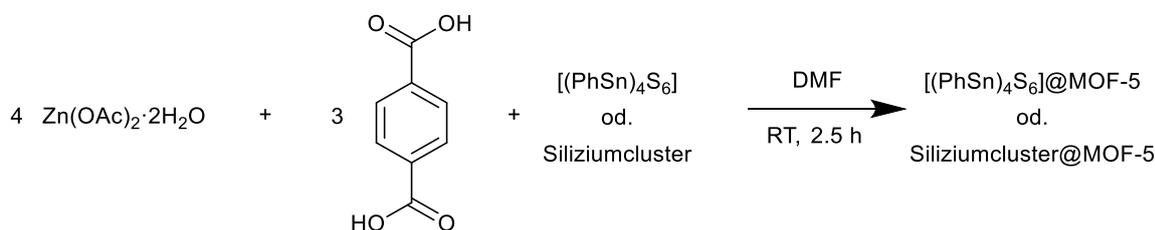


Abb. 36 Synthese von $[(\text{PhSn})_4\text{S}_6]@\text{MOF-5}$ und Siliziumcluster@MOF-5.

In einem 100 mL Zweihalskolben wurden 202.6 mg (1.2 mmol) Terephthalsäure und 16 mL DMF vorgelegt. Eine Lösung aus 679 mg (3.1 mmol) $\text{Zn(OAc)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und 20 mg $[(\text{PhSn})_4\text{S}_6]$ (0.02 mmol) oder des Siliziumclusters (0.03 mmol) in 20 mL DMF wurde mithilfe eines Perfusors über 15 min zugegeben. Anschließend wurde die Suspension für 2.5 h bei RT gerührt. Die Suspension wurde zentrifugiert und der Feststoff über Nacht mit 8 mL DMF gewaschen. Das Lösemittel wurde mittels Zentrifugation entfernt und durch DCM ersetzt. Nach 2, 3 und 7 d wurde das Lösemittel jeweils durch 8 mL frisches DCM ersetzt. Nach 8 d wurde die Suspension zentrifugiert und der Rückstand für 12 h i. Vak. bei RT getrocknet.

Ausbeute: 103 mg $[(\text{PhSn})_4\text{S}_6]@\text{MOF-5}$; 99 mg Siliziumcluster@MOF-5

PXRD: $[(\text{PhSn})_4\text{S}_6]@\text{MOF-5}$: $2\Theta = 7.08 (6.83), 9.76 (9.66), 13.87 (13.68), 15.45 (15.40), 19.39 (20.29), 20.71 (20.58), 22.74 (22.52), 22.45 (22.48)^\circ$.

Siliziumcluster@MOF-5: $2\Theta = 7.08 (6.83), 9.76 (9.66), 13.86 (13.68), 15.40 (15.40), 20.43 (20.29), 22.68 (22.52), 24.71 (24.48)^\circ$.

BET(N₂): 1919 m²g⁻¹ ($[(\text{PhSn})_4\text{S}_6]@\text{MOF-5}$); 1947 m²g⁻¹ (Siliziumcluster@MOF-5)

6.5.3. Synthese von MOF-74

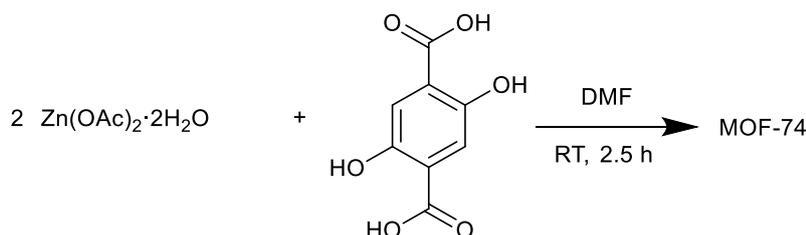


Abb. 37 Synthese von MOF-74.

In einem 100 mL Zweihalskolben wurden 686 mg (3.1 mmol) Zn(OAc)₂·2H₂O in 20 mL DMF vorgelegt. Eine Lösung aus 239 mg (1.2 mmol) 2,5-Dihydroxyterephthalsäure und 15 mg (0.2 mmol) [(PhSn)₄S₆] in 20 mL DMF wurde mithilfe eines Perfusors über 10 min zugegeben. Anschließend wurde die Suspension für 18 h bei RT gerührt. Die Suspension wurde zentrifugiert, das Lösemittel entfernt und 3 mal mit je 20 mL DMF gewaschen. Anschließend wurde über 3 d insgesamt 3 mal mit je 20 mL Aceton gewaschen. Anschließend wurde der Feststoff für 12 h bei 90 °C getrocknet. Es wurde ein gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 279.8 mg (0.8 mmol, 65% d. Th.)

PXRD: 2 θ = 7.02 (6.74), 11.62 (11.78), 13.70 (13.50), 16.71 (16.82), 20.62 (21.64), 24.64 (25.53) °.

BET(N₂): 505 m²g⁻¹

6.5.4. Synthese von $[(\text{PhSn})_4\text{S}_6]@\text{MOF-74}$

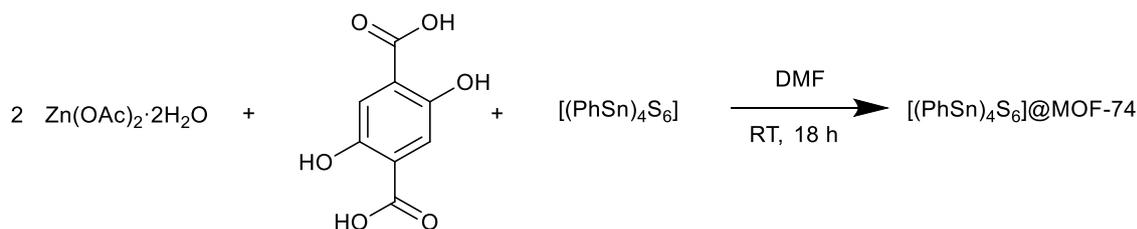


Abb. 38 Synthese von $[(\text{PhSn})_4\text{S}_6]@\text{MOF-74}$.

In einem 100 mL Zweihalskolben wurden 686 mg (3.1 mmol) $\text{Zn(OAc)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 20 mL DMF vorgelegt. Eine Lösung aus 239 mg (1.2 mmol) 2,5-Dihydroxyterephthalsäure und 15 mg (0.2 mmol) $[(\text{PhSn})_4\text{S}_6]$ in 20 mL DMF wurde mithilfe eines Perfusors über 10 min zugegeben. Anschließend wurde die Suspension für 18 h bei RT gerührt. Die Suspension wurde zentrifugiert, das Lösemittel entfernt und 3 mal mit je 20 mL DMF gewaschen. Anschließend wurde über 3 d insgesamt 3 mal mit je 20 mL Aceton gewaschen. Anschließend wurde der Feststoff für 12 h i. Vak. getrocknet. Es wurde ein gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 258 mg

PXRD: $2\Theta = 7.03 (6.74), 11.52 (11.78), 13.60 (13.50), 16.65 (16.82), 20.67 (21.64), 24.80 (25.53)^\circ$.

BET(N₂): 491 m²g⁻¹

6.5.5. Synthese von UiO-66

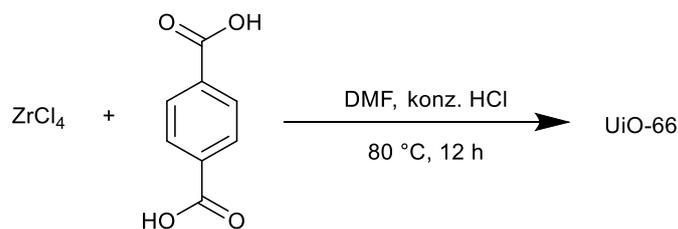


Abb. 39 Synthese von UiO-66.

In einem Schlenk-Rohr wurde eine Suspension aus 125 mg (0.5 mmol) ZrCl_4 in 5 mL DMF mit 1 mL HCl für 20 min im Ultraschallbad gelöst. Anschließend wurden 123 mg (0.8 mmol) Terephtalsäure und 5 mL DMF zugegeben und erneut für 20 min im Ultraschallbad gelöst. Die klare Lösung wurde für 12 h bei 80 °C inkubiert. Die entstandene Suspension wurde zentrifugiert und der Überstand abgenommen. Der erhaltene weiße Feststoff wurde 2 mal mit je 15 mL DMF und 2 mal mit je 15 mL Aceton gewaschen und für 4 h bei 90 °C i. Vak. getrocknet. Es wurde ein weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 102 mg (0.06 mmol, 73% d. Th.)

PXRD: $2\theta = 7.45 (7.37), 8.52 (8.51), 12.12 (12.05), 14.98 (14.78), 17.05 (17.08), 18.80 (18.62), 19.20 (19.11), 22.28 (22.24), 25.44 (25.37), 25.79 (25.74)^\circ$.

BET(N₂): 1620 m²g⁻¹

6.5.6. Synthese von $[(\text{PhSn})_4\text{S}_6]@\text{UiO-66}$ und Siliziumcluster@UiO-66

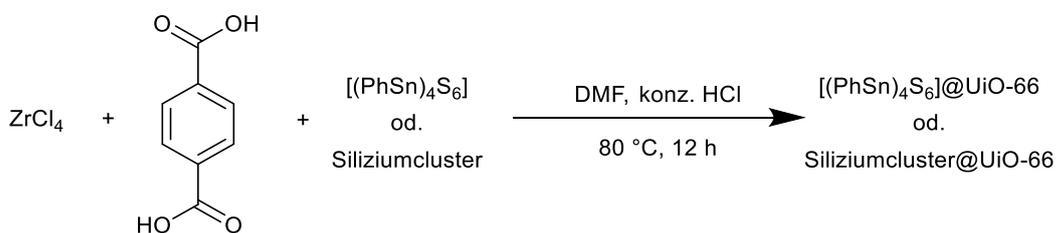


Abb. 40 Synthese von $[(\text{PhSn})_4\text{S}_6]@\text{UiO-66}$ und Siliziumcluster@UiO-66.

In einem Schlenk-Rohr wurde eine Suspension aus 125 mg (0.5 mmol) ZrCl_4 in 5 mL DMF mit 1 mL HCl für 20 min im Ultraschallbad gelöst. Anschließend wurden 123 mg (0.8 mmol) Terephthalsäure, 20 mg $[(\text{PhSn})_4\text{S}_6]$ (0.02 mmol) oder des Siliziumclusters (0.03 mmol) und 5 mL DMF zugegeben und erneut für 20 min im Ultraschallbad gelöst. Die klare Lösung wurde für 12 h bei 80 °C inkubiert. Die entstandene Suspension wurde zentrifugiert und der Überstand abgenommen. Der erhaltene weiße Feststoff wurde 2 mal mit je 15 mL DMF und 2 mal mit je 15 mL Aceton gewaschen und für 4 h bei 40 °C i. Vak. getrocknet. Es wurde ein weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 142 mg $[(\text{PhSn})_4\text{S}_6]@\text{UiO-66}$; 132 mg Siliziumcluster@UiO-66

PXRD: $[(\text{PhSn})_4\text{S}_6]@\text{UiO-66}$: $2\Theta = 7.51$ (7.37), 8.51 (8.51), 12.04 (12.05), 14.91 (14.78), 17.07 (17.08), 18.75 (18.62), 19.12 (19.11), 22.34 (22.24), 25.45 (25.37), 25.81 (25.74) °.

Siliziumcluster@UiO-66 $2\Theta = 7.51$ (7.37), 8.42 (8.51), 12.20 (12.05), 15.02 (14.78), 17.01 (17.08), 18.69 (18.62), 19.10 (19.11), 22.30 (22.24), 25.50 (25.37), 25.75 (25.74) °.

BET(N₂): 1528 m²g⁻¹ ($[(\text{PhSn})_4\text{S}_6]@\text{UiO-66}$); 1074 m²g⁻¹ (Siliziumcluster@UiO-66)

6.5.7. Synthese von 4,4'-Biphenyldicarbonsäure (H₂BPDC)¹¹²

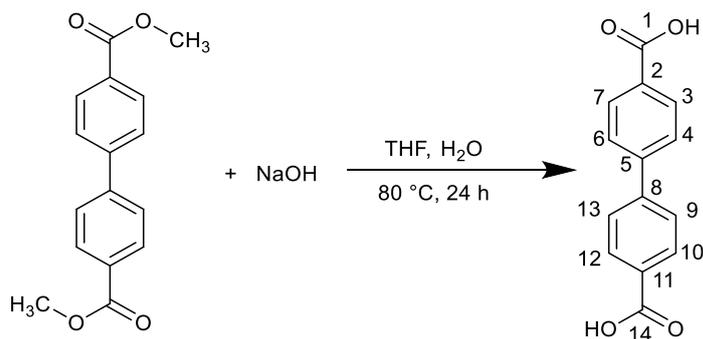


Abb. 41 Synthese von 4,4'-Biphenyldicarbonsäure (H₂BPDC).

In einem 100 mL Weithalsrundkolben wurden 4.5 g (20 mmol) 4,4'-Biphenyldicarbonsäure-Dimethylester, 1.88 g (47 mmol) NaOH, 50 mL THF und 50 mL dest. H₂O vorgelegt und für 24 h bei 80 °C unter Luft zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wurden 3 mL konz. HCl zur erkalteten Suspension zugegeben. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit 150 mL dest. H₂O gewaschen und bei 70 °C für 24 h unter Luft getrocknet. Es wurde ein weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 3.377 g (13.9 mmol, 70% d. Th.)

¹H-NMR: (300 MHz, DMSO-d₆): δ = 13.05 (s, 2 H, COO-H), 8.07 (d, 4 H, Ar-3,7,10,12-H), 7.89 (d, 4 H, Ar-4,6,9,13-H) ppm.

¹³C-NMR: (75 MHz, DMSO-d₆): δ = 167.01 (s, C-1,14), 143.07 (s, Ar-2,11-C), 130.34 (s, Ar-5,8-C), 130.00 (s, Ar-3,7,10,12-C), 127.13 (s, Ar-4,6,9,13-C) ppm.

MS: (EI, 70 eV) *m/z* = 242 [M]⁺, 225 [M-OH]⁺, 197 [M-COOH]⁺, 152 [M-COOH-COOH]⁺, 151 [M-COOH-COOH-H]⁺, 76 [M-COOH-COOH-C₆H₄]⁺

6.5.8. Synthese von UiO-67

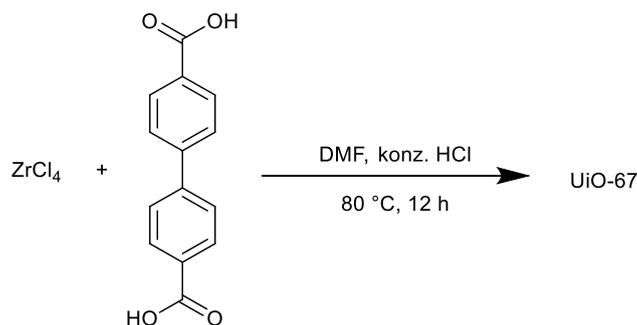


Abb. 42 Synthese von UiO-67.

In einem Schlenk-Rohr wurde eine Suspension aus 67 mg (0.2 mmol) ZrCl_4 in 5 mL DMF mit 0.5 mL HCl für 20 min im Ultraschallbad gelöst. Anschließend wurden 90 mg (0.4 mmol) H_2BPDC und 5 mL DMF zugegeben und erneut für 20 min im Ultraschallbad gelöst. Die klare Lösung wurde für 12 h bei 80 °C inkubiert. Die entstandene Suspension wurde zentrifugiert und der Überstand abgenommen. Der erhaltene weiße Feststoff wurde 2 mal mit je 15 mL DMF und 2 mal mit je 15 mL Aceton gewaschen und für 4 h bei 90 °C i. Vak. getrocknet. Es wurde ein weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 59 mg (0.06 mmol, 83% d. Th.)

PXRD: $2\Theta = 5.86$ (5.71), 6.76 (6.59), 9.50 (9.33), 11.02 (10.94), 11.53 (11.43), 13.24 (13.21), 17.25 (17.19), 19.70 (19.59), 19.97 (19.87), 23.74 (23.70), 24.91 (24.85), 25.64 (25.52) °.

BET(N₂): 2384 m^2g^{-1}

Raman: $\tilde{\nu} = 1608$ ($\text{C}=\text{C}_{\text{Ar}}$), 1434 ($\text{C}=\text{O}$) cm^{-1} .

6.5.9. Synthese von $[(\text{PhSn})_4\text{S}_6]@\text{UiO}-67$ und Siliziumcluster@UiO-67

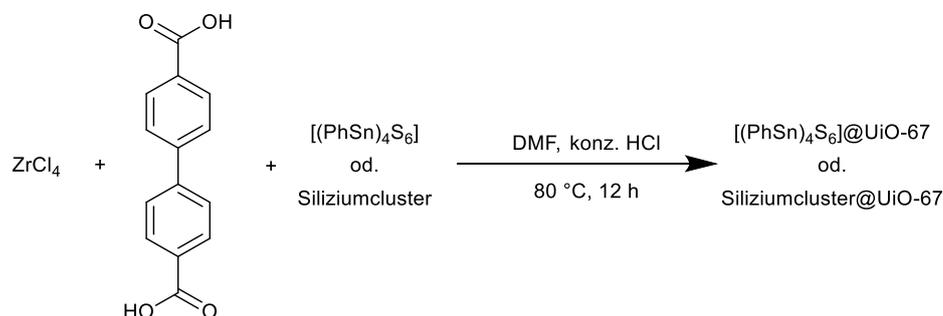


Abb. 43 Synthese von $[(\text{PhSn})_4\text{S}_6]@\text{UiO}-67$ und Siliziumcluster@UiO-67.

In einem Schlenk-Rohr wurde eine Suspension aus 67 mg (0.2 mmol) ZrCl_4 in 5 mL DMF mit 0.5 mL HCl für 20 min im Ultraschallbad gelöst. Anschließend wurden 90 mg (0.4 mmol) H_2BPDC , 20 mg $[(\text{PhSn})_4\text{S}_6]$ (0.02 mmol) oder Siliziumcluster (0.03 mmol) und 5 mL DMF zugegeben und erneut für 20 min im Ultraschallbad gelöst. Die klare Lösung wurde für 12 h bei 80 °C inkubiert. Die entstandene Suspension wurde zentrifugiert und der Überstand abgenommen. Der erhaltene weiße Feststoff wurde 2 mal mit je 15 mL DMF und 2 mal mit je 15 mL Aceton gewaschen und für 4 h bei 40 °C i. Vak. getrocknet. Es wurde ein weißer Feststoff erhalten.

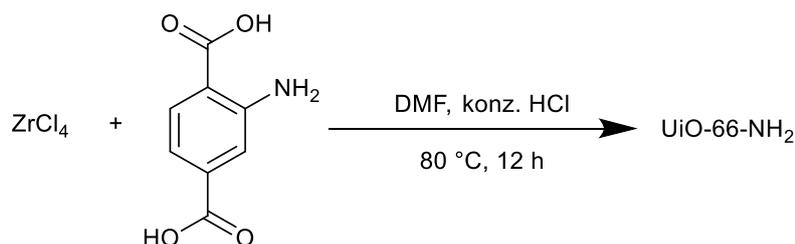
Ausbeute: 83 mg $[(\text{PhSn})_4\text{S}_6]@\text{UiO}-67$; 92 mg Siliziumcluster@UiO-67

PXRD: $[(\text{PhSn})_4\text{S}_6]@\text{UiO}-67$: $2\theta = 5.70$ (5.71), 6.79 (6.59), 9.43 (9.33), 11.00 (10.94), 11.51 (11.43), 13.35 (13.21), 17.27 (17.19), 19.66 (19.59), 19.96 (19.87), 23.71 (23.70), 24.82 (24.85), 25.60 (25.52) °.

Siliziumcluster@UiO-67: $2\theta = 5.90$ (5.71), 6.72 (6.59), 9.51 (9.33), 10.99 (10.94), 11.51 (11.43), 13.19 (13.21), 17.19 (17.19), 19.81 (19.59), 20.01 (19.87), 23.75 (23.70), 24.92 (24.85), 25.66 (25.52) °.

BET(N₂): 1622 m²g⁻¹ ($[(\text{PhSn})_4\text{S}_6]@\text{UiO}-67$); 1622 m²g⁻¹ Siliziumcluster@UiO-67)

Raman: $\tilde{\nu} = 3074$ (C-H_{Ar}) 1608 (C=C_{Ar}), 1434 (C=O) cm⁻¹.

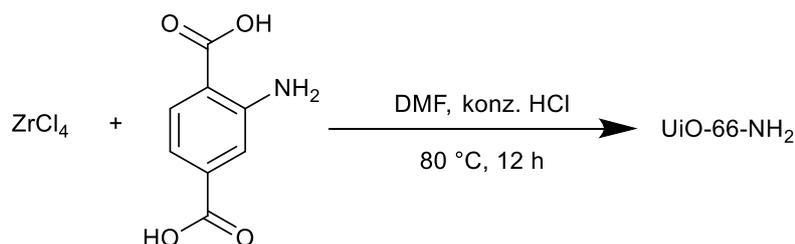
6.5.10. Synthese von UiO-66-NH₂Abb. 44 Synthese von UiO-66 NH₂.

In einem Schlenk-Rohr wurde eine Suspension aus 125 mg (0.5 mmol) ZrCl₄ in 5 mL DMF mit 1 mL HCl für 20 min im Ultraschallbad gelöst. Anschließend wurden 134 mg (0.8 mmol) 2-Aminoterephthalsäure und 5 mL DMF zugegeben und erneut für 20 min im Ultraschallbad gelöst. Die klare Lösung wurde für 12 h bei 80 °C inkubiert. Die entstandene Suspension wurde zentrifugiert und der Überstand abgenommen. Der erhaltene weiße Feststoff wurde 2 mal mit je 15 mL DMF und 2 mal mit je 15 mL Aceton gewaschen und für 4 h bei 90 °C i. Vak. getrocknet. Es wurde ein weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 105 mg (0.4 mmol, 78% d.Th.)

PXRD: 2 θ = 7.36 (7.35), 8.59 (8.49), 12.80 (12.02), 14.13 (14.11), 14.75 (14.74), 17.10 (17.03), 22.28 (22.19), 25.39 (25.31), 25.81 (25.67) °.

BET(N₂): 1028 m²g⁻¹

6.5.11. Synthese von [(PhSn)₄S₆]@UiO-66-NH₂Abb. 45 Synthese von [(PhSn)₄S₆]@UiO-66-NH₂.

In einem Schlenk-Rohr wurde eine Suspension aus 125 mg (0.5 mmol) ZrCl₄ in 5 mL DMF mit 1 mL HCl für 20 min im Ultraschallbad gelöst. Anschließend wurden 134 mg (0.8 mmol) H₂BPDC, 20 mg [(PhSn)₄S₆] (0.02 mmol) und 5 mL DMF zugegeben und erneut für 20 min im Ultraschallbad gelöst. Die klare Lösung wurde für 12 h bei 80 °C inkubiert. Die entstandene Suspension wurde zentrifugiert und der Überstand abgenommen. Der erhaltene weiße Feststoff wurde 2 mal mit je 15 mL DMF und 2 mal mit je 15 mL Aceton gewaschen und für 4 h bei 40 °C i. Vak. getrocknet. Es wurde ein weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 135 mg

PXRD: 2 θ = 7.37 (7.35), 8.20 (8.49), 12.79 (12.02), 14.20 (14.11), 14.80 (14.74), 17.13 (17.03), 22.20 (22.19), 25.45 (25.31), 25.70 (25.67) °.

BET(N₂): 1252 m²g⁻¹

Literaturverzeichnis

- ¹ S. R. Batten, N. R. Champness, X.-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O'Keeffe, M. Paik Suh, J. Reedijk, *Pure Appl. Chem.* **2013**, *85*, 1715–1724.
- ² O. M. Yaghi, H. Li, *JACS.* **1995**, *117*, 10401–10402.
- ³ B. F. Hoskins, R. Robson, *JACS* **1989**, *111*, 5962–5964.
- ⁴ O. M. Yaghi, G. Li, H. Li, *Nature* **1995**, *378*, 703–706.
- ⁵ C. Janiak, J. K. Vieth, *New J. Chem.* **2010**, *34*, 2366–2388.
- ⁶ T. J. Matemb Ma Ntep, H. Reinsch, P. P. C. Hügenell, S.-J. Ernst, E. Hastürk, C. Janiak, *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 24973–24981.
- ⁷ Y. Zhang, H. Chen, Y. Pan, X. Zeng, X. Jiang, Z. Long, X. Hou, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 13959–13962.
- ⁸ O. I. Lebedev, F. Millange, C. Serre, G. van Tendeloo, G. Férey, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 6525–6527.
- ⁹ M. Riou-Cavellec, C. Lesaint, M. Noguès, J.-M. Grenèche, G. Férey, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 5669–5674.
- ¹⁰ Q. Shi, Z. Chen, Z. Song, J. Li, J. Dong, *Angew. Chem.* **2011**, *50*, 672–675.
- ¹¹ S. S.-Y. Chui, S. M.-F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen, I. D. Williams, *Science* **1999**, *283*, 1148–1150.
- ¹² K. S. Park, Z. Ni, A. P. Cote, J. Y. Choi, R. Huang, F. J. Uribe-Romo, H. K. Chae, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *PNAS* **2006**, *103*, 10186–10191.
- ¹³ S. Tanaka, K. Fujita, Y. Miyake, M. Miyamoto, Y. Hasegawa, T. Makino, S. van der Perre, J. Cousin Saint Remi, T. van Assche, G. V. Baron et al., *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 28430–28439.
- ¹⁴ J. H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga, K. P. Lillerud, *JACS* **2008**, *130*, 13850–13851.
- ¹⁵ T. Matemb Ma Ntep, H. Breitzke, L. Schmolke, C. Schlüsener, B. Moll, S. Millan, N. Tannert, I. El Aita, G. Buntkowsky, C. Janiak, *Chem. Mater.* **2019**, *31*, 8629–8638.

- ¹⁶ T. J. Matemb Ma Ntep, H. Reinsch, C. Schlüsener, A. Goldman, H. Breitzke, B. Moll, L. Schmolke, G. Buntkowsky, C. Janiak, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 10965–10973.
- ¹⁷ T. J. Matemb Ma Ntep, H. Reinsch, J. Liang, C. Janiak, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 15849–15855.
- ¹⁸ J. J. Perry, J. A. Perman, M. J. Zaworotko, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1400–1417.
- ¹⁹ W. Lu, Z. Wei, Z.-Y. Gu, T.-F. Liu, J. Park, J. Park, J. Tian, M. Zhang, Q. Zhang, T. Gentle et al., *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5561–5593.
- ²⁰ R. L. LaDuca, *Coordin. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 1759–1792.
- ²¹ B. Ye, M. Tong, X. Chen, *Coordin. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 545–565.
- ²² T. Düren, F. Millange, G. Férey, K. S. Walton, R. Q. Snurr, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 15350–15356.
- ²³ M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. Sing, *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87*, 1051–1069.
- ²⁴ S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *JACS* **1938**, *60*, 309–319.
- ²⁵ O. K. Farha, I. Eryazici, N. C. Jeong, B. G. Hauser, C. E. Wilmer, A. A. Sarjeant, R. Q. Snurr, S. T. Nguyen, A. Ö. Yazaydin, J. T. Hupp, *JACS* **2012**, *134*, 15016–15021.
- ²⁶ N. Stock, S. Biswas, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 933–969.
- ²⁷ B. F. Hoskins, R. Robson, *JACS* **1990**, *112*, 1546.
- ²⁸ D. J. Tranchemontagne, J. R. Hunt, O. M. Yaghi, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 8553–8557.
- ²⁹ J. Cravillon, S. Münzer, S.-J. Lohmeier, A. Feldhoff, K. Huber, M. Wiebcke, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 1410–1412.
- ³⁰ J.-L. Zhuang, D. Ceglarek, S. Pethuraj, A. Terfort, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 1442–1447.
- ³¹ Z. Chen, X. Wang, H. Noh, G. Ayoub, G. W. Peterson, C. T. Buru, T. Islamoglu, O. K. Farha, *CrystEngComm* **2019**, *21*, 2409–2415.
- ³² Y. Pan, Y. Liu, G. Zeng, L. Zhao, Z. Lai, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 2071–2073.

- ³³ A. Rabenau, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 1026–1040.
- ³⁴ Y.-R. Lee, J. Kim, W.-S. Ahn, *Korean J. Chem. Eng.* **2013**, *30*, 1667–1680.
- ³⁵ L. D. O'Neill, H. Zhang, D. Bradshaw, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 5720.
- ³⁶ S. Han, Y. Wei, C. Valente, I. Lagzi, J. J. Gassensmith, A. Coskun, J. F. Stoddart, B. A. Grzybowski, *JACS* **2010**, *132*, 16358–16361.
- ³⁷ S. Øien, D. Wragg, H. Reinsch, S. Svelle, S. Bordiga, C. Lamberti, K. P. Lillerud, *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14*, 5370–5372.
- ³⁸ C. Serre, F. Millange, S. Surblé, G. Férey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6285–6289.
- ³⁹ O. I. Lebedev, F. Millange, C. Serre, G. van Tendeloo, G. Férey, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 6525–6527.
- ⁴⁰ Z. Ni, R. I. Masel, *JACS.* **2006**, *128*, 12394–12395.
- ⁴¹ A. Pichon, A. Lazuen-Garay, S. L. James, *CrystEngComm* **2006**, *8*, 211.
- ⁴² W.-J. Son, J. Kim, J. Kim, W.-S. Ahn, *Chem. Commun.* **2008**, 6336–6338.
- ⁴³ D. Lv, Y. Chen, Y. Li, R. Shi, H. Wu, X. Sun, J. Xiao, H. Xi, Q. Xia, Z. Li, *J. Chem. Eng. Data* **2017**, *62*, 2030–2036.
- ⁴⁴ H. B. Tanh Jeazet, C. Staudt, C. Janiak, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 14003–14027.
- ⁴⁵ K. Roztocki, M. Szufła, M. Hodorowicz, I. Senkovska, S. Kaskel, D. Matoga, *Cryst. Growth Des.* **2019**, *19*, 7160–7169.
- ⁴⁶ K. Markey, M. Krüger, T. Seidler, H. Reinsch, T. Verbiest, D. E. de Vos, B. Champagne, N. Stock, M. A. van der Veen, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 25509–25519.
- ⁴⁷ H. Deng, S. Grunder, K. E. Cordova, C. Valente, H. Furukawa, M. Hmadeh, F. Gandara, A. C. Whalley, Z. Liu, S. Asahina, H. Kazumori, M. O'Keeffe, O. Terasaki, J. F. Stoddart, O. M. Yaghi *Science* **2012**, *336*, 1018–1023.
- ⁴⁸ W. Ma, Q. Jiang, P. Yu, L. Yang, L. Mao, *Anal. Chem.* **2013**, *85*, 7550–7557.

- ⁴⁹ S. B. Novaković, G. A. Bogdanović, C. Heering, G. Makhloufi, D. Francuski, C. Janiak, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 2660–2670.
- ⁵⁰ J. R. Ramirez, H. Yang, C. M. Kane, A. N. Ley, K. T. Holman, *JACS* **2016**, *138*, 12017–12020.
- ⁵¹ Z. Wang, K. K. Tanabe, S. M. Cohen, *Chemistry* **2010**, *16*, 212–217.
- ⁵² E. Hastürk, S.-J. Ernst, C. Janiak, *Curr. Opin. Chem. Eng.* **2019**, *24*, 26–36.
- ⁵³ X.-D. Song, S. Wang, C. Hao, J.-S. Qiu, *Inorg. Chem. Commun.* **2014**, *46*, 277–281.
- ⁵⁴ U. Mueller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt, J. Pastré, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 626–636.
- ⁵⁵ D.-X. Xue, A. J. Cairns, Y. Belmabkhout, L. Wojtas, Y. Liu, M. H. Alkordi, M. Eddaoudi, *JACS* **2013**, *135*, 7660–7667.
- ⁵⁶ P. Brandt, A. Nuhnen, M. Lange, J. Möllmer, O. Weingart, C. Janiak, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 17350–17358.
- ⁵⁷ P. Horcajada, T. Chalati, C. Serre, B. Gillet, C. Sebrie, T. Baati, J. F. Eubank, D. Heurtaux, P. Clayette, C. Kreuz et al., *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 172–178.
- ⁵⁸ E. Gkaniatsou, C. Sicard, R. Ricoux, J.-P. Mahy, N. Steunou, C. Serre, *Mater. Horiz.* **2017**, *4*, 55–63.
- ⁵⁹ J. Kim, S.-N. Kim, H.-G. Jang, G. Seo, W.-S. Ahn, *Appl. Catal A: General* **2013**, *453*, 175–180.
- ⁶⁰ P. Verma, U. P. Singh, R. J. Butcher, *CrystEngComm* **2019**, *21*, 5470–5481.
- ⁶¹ M. B. Majewski, A. J. Howarth, P. Li, M. R. Wasielewski, J. T. Hupp, O. K. Farha, *CrystEngComm* **2017**, *19*, 4082–4091.
- ⁶² P. D. Patil, G. D. Yadav, *ChemistrySelect* **2018**, *3*, 4669–4675.
- ⁶³ M. Naseri, F. Pitzalis, C. Carucci, L. Medda, L. Fotouhi, E. Magner, A. Salis, *ChemCatChem* **2018**, *10*, 5425–5433.

- ⁶⁴ T. Knedel, E. Ricklefs, C. Schlüsener, V. B. Urlacher, C. Janiak, *ChemistryOpen* **2019**, *8*, 1337–1344.
- ⁶⁵ C. Atzori, G. C. Shearer, L. Maschio, B. Civalleri, F. Bonino, C. Lamberti, S. Svelle, K. P. Lillerud, S. Bordiga, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 9312–9324.
- ⁶⁶ S. Dissegna, K. Epp, W. R. Heinz, G. Kieslich, R. A. Fischer, *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1–23.
- ⁶⁷ Y. Liu, R. C. Klet, J. T. Hupp, O. Farha, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 7806–7809.
- ⁶⁸ C.-Y. Sun, W.-P. To, F.-F. Hung, X.-L. Wang, Z.-M. Su, C.-M. Che, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 2357–2364.
- ⁶⁹ W. Chen, W. Yang, Y. Lu, W. Zhu, X. Chen, *Anal. Methods* **2017**, *9*, 3213–3220.
- ⁷⁰ P. Li, J. A. Modica, A. J. Howarth, E. Vargas L., P. Z. Moghadam, R. Q. Snurr, M. Mrksich, J. T. Hupp, O. K. Farha, *Chem* **2016**, *1*, 154–169.
- ⁷¹ A. B. Cuenca, N. Zigon, V. Duplan, M. Hoshino, M. Fujita, E. Fernandez, *Chemistry* **2016**, *22*, 4723–4726.
- ⁷² U. T. Bornscheuer, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3458–3459.
- ⁷³ A. Schmid, J. S. Dordick, B. Hauer, A. Kiener, et al., *Nature* **2001**, *409*, 258–268.
- ⁷⁴ K. Liang, C. J. Coghlan, S. G. Bell, C. Doonan, P. Falcaro, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 473–476.
- ⁷⁵ S. Pang, Y. Wu, X. Zhang, B. Li, J. Ouyang, M. Ding, *Process Biochem.* **2016**, *51*, 229–239.
- ⁷⁶ K. Liang, R. Ricco, C. M. Doherty, M. J. Styles, S. Bell, N. Kirby, S. Mudie, D. Haylock, A. J. Hill, C. J. Doonan et al., *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 7240–7247.
- ⁷⁷ X. Wang, J. Shi, S. Zhang, H. Wu, Z. Jiang, C. Yang, Y. Wang, L. Tang, A. Yan, *J. Mater. Chem. B.* **2015**, *3*, 6587–6598.
- ⁷⁸ J. Mehta, N. Bhardwaj, S. K. Bhardwaj, K.-H. Kim, A. Deep, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *322*, 30–40.

- ⁷⁹ Y. Chen, S. Han, X. Li, Z. Zhang, S. Ma, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 10006–10008.
- ⁸⁰ X. Wang, J. Shi, S. Zhang, H. Wu, Z. Jiang, C. Yang, Y. Wang, L. Tang, A. Yan, *J. Mater. Chem. B.* **2015**, *3*, 6587–6598.
- ⁸¹ Y. Cui, B. Li, H. He, W. Zhou, B. Chen, G. Qian, *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 483–493.
- ⁸² Z. Dou, J. Yu, Y. Cui, Y. Yang, Z. Wang, D. Yang, G. Qian, *JACS* **2014**, *136*, 5527–5530.
- ⁸³ J.-W. Ye, H.-L. Zhou, S.-Y. Liu, X.-N. Cheng, R.-B. Lin, X.-L. Qi, J.-P. Zhang, X.-M. Chen, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 8255–8260.
- ⁸⁴ Y. Cui, T. Song, J. Yu, Y. Yang, Z. Wang, G. Qian, *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25*, 4796–4802.
- ⁸⁵ J. Yu, Y. Cui, C. Wu, Y. Yang, Z. Wang, M. O'Keeffe, B. Chen, G. Qian, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2012**, *51*, 10542–10545.
- ⁸⁶ Q. Wang, D. Astruc, *Chem. Rev.* **2019**.
- ⁸⁷ C.-Y. Sun, W.-P. To, F.-F. Hung, X.-L. Wang, Z.-M. Su, C.-M. Che, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 2357–2364.
- ⁸⁸ M. Li, Z. Zheng, Y. Zheng, C. Cui, C. Li, Z. Li, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 2899–2905.
- ⁸⁹ T. Toyao, M. Saito, S. Dohshi, K. Mochizuki, M. Iwata, H. Higashimura, Y. Horiuchi, M. Matsuoka, *Res Chem Intermed* **2016**, *42*, 7679–7688.
- ⁹⁰ P. I. Djurovich, D. Murphy, M. E. Thompson, B. Hernandez, R. Gao, P. L. Hunt, M. Selke, *Dalton Trans.* **2007**, 3763–3770.
- ⁹¹ U. Ryu, H. S. Lee, K. S. Park, K. M. Choi, *Polyhedron* **2018**, *154*, 275–294.
- ⁹² R. Song, L. Hou, Y. Wang, Y. Li, X. Wang, Y. Zang, Y. Zang, X. Wang, S. Yan, *Anal. Methods* **2017**, *9*, 3914–3919.
- ⁹³ J.-P. Zheng, S. Ou, M. Zhao, C.-D. Wu, *ChemPlusChem* **2016**, *81*, 758–763.
- ⁹⁴ S. Let, P. Samanta, S. Dutta, S. K. Ghosh, *Inorg. Chim. Acta* **2020**, *500*, 119205.

- ⁹⁵ P. W. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH, 4. Auflage, Vicenza, **2006**.
- ⁹⁶ H. P. Latscha, U. Kazmaier, H. A. Klein, *Organische Chemie*, Springer Verlag, 6. Auflage, Leipzig, **2008**.
- ⁹⁷ S. E. Braslavsky, *Pure Appl. Chem.* **2007**, *79*, 293–465.
- ⁹⁸ L. Luer, *Org. Electron.* **2004**, *5*, 83–89.
- ⁹⁹ H. D. Flack, *Acta Cryst.* **1983**, *39*, 876–881.
- ¹⁰⁰ W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, SpringerSpektrum, 8. Auflage, Wiesbaden, **2015**.
- ¹⁰¹ J. M. Bijvoet, *Nature* **1954**, *173*, 888–891.
- ¹⁰² R. W. W. Hooft, L. H. Straver, A. L. Spek, *J. Appl. Crystallogr.* **2008**, *41*, 96–103.
- ¹⁰³ N. W. Rosemann, J. P. Eußner, E. Dornsiepen, S. Chatterjee, S. Dehnen, *JACS* **2016**, *138*, 16224–16227.
- ¹⁰⁴ M. J. Katz, Z. J. Brown, Y. J. Colón, P. W. Siu, K. A. Scheidt, R. Q. Snurr, J. T. Hupp, O. K. Farha, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 9449–9451.
- ¹⁰⁵ N. Lock, Y. Wu, M. Christensen, L. J. Cameron, V. K. Peterson, A. J. Bridgeman, C. J. Kepert, B. B. Iversen, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 16181–16186.
- ¹⁰⁶ M. Sabo, A. Henschel, H. Fröde, E. Klemm, S. Kaskel, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 3827.
- ¹⁰⁷ W. Wong-Ng, J. A. Kaduk, H. Wu, M. Suchomel, *Powder Diffr.* **2012**, *27*, 256–262.
- ¹⁰⁸ T. Grant Glover, G. W. Peterson, B. J. Schindler, D. Britt, O. Yaghi, *Chem. Eng. Sci.* **2011**, *66*, 163–170.
- ¹⁰⁹ S. Øien, D. Wragg, H. Reinsch, S. Svelle, S. Bordiga, C. Lamberti, K. P. Lillerud, *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14*, 5370–5372.
- ¹¹⁰ E. Ricklefs, N. Winkler, K. Koschorreck, V. B. Urlacher, *J. Biotechnol.* **2014**, *191*, 46–53.

¹¹¹ W. L. F. Armarego, C. Li Lin Chai, *Purification of Laboratory Chemicals*, Elsevir, Oxford **2009**.

¹¹² M. Lammert, M. T. Wharmby, S. Smolders, B. Bueken, A. Lieb, K. A. Lomachenko; D. De Vos, N. Stock, *Chem. Commun.*, **2015**, 51, 12578-12581.